SÜPERKAPASİTÖR UYGULAMALARI İÇİN MN-OKSİT FİLMLERİN ÜRETİLMESİ

İlknur ORHAN

T.C.
BURSA ULUDAĞ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

SÜPERKAPASİTÖR UYGULAMALARI İÇİN MN-OKSİT FİLMLERİN ÜRETİLMESİ

İlknur ORHAN
0000-0001-6366-1779

Doç. Dr. Mürşide HACIİSMAİLOĞLU
(Danışman)
0000-0001-5648-3230

YÜKSEK LİSANS TEZİ
FİZİK ANABİLİM DALI

BURSA – 2023
Her Hakkı Saklıdır

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

SÜPERKAPASİTÖR UYGULAMALARI İÇİN MN-OKSİT FİLMLERİN ÜRETİLMESİ

İlknur ORHAN

Bursa Uludağ Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Fizik Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Mürşide HACIİSMAİLOĞLU

MnO_2 elektrotlar, metal, metal oksit ve karbon alttabakalar üzerine elektrodepozisyon yöntemi ile üretildi. Burada metal alttabaka direnç davranışını, metal oksit alttabaka direnç-kapasitif davranışını ve karbon alttabaka kapasitif davranışı baskın olarak sergilediğinden özellikle tercih edildi. Bunun yanında metal alttabaka üzerine MnO_2 büyütülmeden önce çeşitli yüzey işlemleri yapıldı. Bu yüzey işlemleri zımparalama, ultrasonifikasyon, asite daldırma ve pasivasyon olarak özetlenebilir. Ayrıca depozisyon potansiyeli ve yük miktarı değiştirilerek metal alttabaka üzerine MnO_2 üretildi. Elektrotların yapısal ve kimyasal özellikleri Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FT-IR), X-ışını Kırınımı (XRD), X-ışını Fotoelektron Spektroskopisi (XPS), Temas Açısı tayini, Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM), Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM) ve Enerji Dağılımlı X-ışını Spektroskopisi (EDX) ile incelendi. Elektrokimyasal davranışları, Empedans Spektroskopisi (EİS), Mott-Schottky (M-S) tekniği ile karakterize edildi. Kapasitif davranışları Dönüşümlü Voltametri (CV) ve Galvanostatik Şarj-Deşarj (GCD) teknikleri ile araştırıldı. Elde edilen yapısal ve kimyasal özelliklerin kapasitif davranışlara nasıl etki ettiği araştırıldı. Buna göre karbon alttabaka üzerine üretilen MnO_2 elektrotun spesifik kapasitans değeri 1049 F/g bulundu. Bu değer, literatürde bulunan en yüksek değerlerden biridir. Metal ve metal oksit üzerine üretilen elektrotlardan elde edilen spesifik kapasitans değeri daha düşüktür. Buradan karbon alttabakanın MnO_2' nin kapasitif davranışına katkı sağladığı sonucu çıkarılabilir. Metal, metal-oksit ve karbon alttabaka üzerine üretilen MnO_2 elektrotlarda 1000 döngü sonrasında spesifik kapasitans değerlerinde sırasıyla %182, %156 ve %110'luk artış gözlendi. Bu durum literatürde kendi kendine iyileşme olarak adlandırılır ve cihazların kullanım ömrünü uzatır.

MnO_2 elektrotlar kullanılarak simetrik süperkapasitör cihazlar üretildi. Elektrotlardakine benzer şekilde elektrokimyasal ve kapasitif davranışları araştırıldı. Süperkapasitörün kırmızı LED'i 1 dk kadar çalıştırdığı görüldü. Sonuç olarak bu süperkapasitörler düşük ve orta güç gerektiren sistemlerde enerji depolama cihazı olarak kullanılabilir.

Anahtar Kelimeler: Elektrodepozisyon, mangan-oksit, spesifik kapasitans, süperkapasitör, metal oksit

2023, xii + 111 sayfa.

ABSTRACT

MSc Thesis

PRODUCTION OF MN-OXIDE FILMS FOR SUPERCAPACITOR APPLICATIONS

İlknur ORHAN

Bursa Uludağ University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Physics

Supervisor: Doç. Dr. Mürşide HACIİSMAİLOĞLU

MnO_2 electrodes were electrodeposited on metal, metal oxide and carbon substrates. Here, the metal substrate was particulary chosen because of its resistance behaviour, metal oxide for resistance-capacitance and the carbon for capacitance behaviour. Moreover some surface treatments such as sanding, ultrasonification, acid immersin and passivation were applied to the metal surface before the MnO_2 electrodeposition. The effects of the deposition potential and the charge density of MnO_2 on metal substrates were also investigated. The structural and chemical properties were analyzed by Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR), X-ray Diffraction (XRD), X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS), Contact Angle, Scanning Electron Microscopy (SEM), Atomic Force Microscopy (AFM) and Energy Separation X-ray Spectrometer (EDX). The electrochemical behaviours were characterized by Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) and Mott Schottky (M-S). The capacitive behaviour was studied by Cyclic Voltammetry (CV) and Galvanostatic Charge/Discharge (GCD). The correlation between the capacitive behavior and the structural-chemical behaviour was explained.
The specific capacitance of 1049 F/g was calculated for the MnO_2 electrrode on the carbon substrate, which is one of the highest results found in the literature. The values calculated for the electrodes deposited on metal and metal oxide are lower than that. It seems the carbon electrode contributes to the capacitive behaviour. After 1000 cycles, the specific capacitance increases to %182, %156 ve %110 of the first value for the metal, metal oxide and carbon substrates respectively. This is self healing effect and extends the life cycle of the device.

Symmetrical supercapacitors were fabricated with these MnO_2 electrodes. The electrochemical and the capacitive behaviour was studied as the same of the electrodes. The device light up an LED over 1 min. Consequently, these symmetrical supercapacitors can be employed in the devices requiring low-medium power density.

Key words: Electrodeposition, manganese oxide, specific capacitance, supercapacitor, metal oxide

2023, xii + 111 pages.

TEŞEKKÜR

Çalışmalarım sırasında bana yol gösteren, destek ve emeklerini esirgemeyen, bilgileriyle yoluma ışık tutup yolumu aydınlatan danışman hocam Doç. Dr. Mürşide HACIİSMAİLOĞLU'na destekleri için teşekkür ederim.

Ders içinde ve dışındaki anlatımlarıyla derin bilgisini paylaşan ve farklı açıdan bakmamı sağlayan Prof. Dr. Mürsel ALPER'e ufuk açan sözleri için teşekkürlerimi sunarım.

FTIR ve temas açısı ölçümlerimde yardımcı olan, teknik destek ve bilgisini esirgemeyen Bursa Uludağ Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü öğretim üyesi Prof. Dr. Bilgen OSMAN' a teşekkür ederim.

Tez çalışmalarımı, Bursa Uludağ Üniversitesi Bilimsel Araştırmalar Birimi (BAP) tarafından desteklenen FYL-2022-1198 nolu proje kapsamında yürüttüm. Bu vesile ile BAP birimine teşekkürü bir borç bilirim.

Yaşadığı süre boyunca desteğini ve sevgisini esirgemeyen, hala hayatıma ışık olan rahmetli babam Süleyman ORHAN'a, beni her zaman destekleyen, sabırla ve tüm kalbiyle yanımda olan annem Muzaffer ORHAN'a, eşim İbrahim ÜSTÜNDAĞ'a ve manevi kız kardeşim Kadriye GÜLEÇYÜZ'e teşekkür ederim. Deneyimleri ile ilk labarotuvar tecrübemde yardımcı olan Mine DURMUŞ'a ve diğer laboratuvar arkadaşlarıma teşekkür ederim.

İlknur ORHAN
23/06/2023

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET i
ABSTRACT ii
TEŞEKKÜR iii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ vi
ŞEKİLLER DİZİNİ viii
ÇİZELGELER DİZİNİ xi
1. GİRİŞ 1
2. KURAMSAL TEMELLER 6
2.1. Elektrodepozisyon 6
2.2. İkili Tabaka Modelleri 9
2.3. Kapasitörler 11
2.4. Süperkapasitörler (Elektrokimyasal Kapasitörler) 16
2.4.1. Elektrokimyasal Çift Katmanlı Kapasitörler (EDLC) 17
2.4.2. Psödokapasitörler 18
2.4.3. Hibrit Kapasitörler 19
2.5. Metal oksitler 21
2.5.1. Mn-Oksit 21
3. MATERYAL ve YÖNTEM 27
3.1. MnO_2 Elektrotların Hazırlanması 27
3.2. Alttabakaların Hazırlanması 27
3.3. Elektrotların Üretilmesi 29
3.4. Elektrokimyasal Karakterizasyon 30
3.4.1. Dönüşümlü Voltametri Tekniği (CV) 30
3.4.2. Galvanostatik Şarj – Deşarj Tekniği (GCD) 32
3.4.3. Empedans Spektroskopisi (EIS) Tekniği 34
3.4.4. Mott-Schottky (MS) Ölçümleri 36
3.5. Yapısal Analiz 37
3.5.1. Temas Açısı Ölçümü 37
3.5.2. Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FT-IR) 38
3.5.3. X-Işınları Kırınımı (XRD) 39
3.5.4. X- ışını Fotoelektron Spektroskopisi (XPS) 41
3.5.5. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) 42
3.5.6. Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM) 44
3.6. Kimyasal Analiz: Enerji Dağılımlı X-Işını Spektroskopisi (EDX) 45
4. BULGULAR ve TARTIŞMA 47
4.1. Giriş 47
4.2. Metal, Metal-oksit ve Karbon Alttabakalar Üzerine Üretilen MnO_2 Elektrotlar 47
4.2.1. Mn çözeltisinin CV'si 47
4.2.2. Elektrotların Üretilmesi ve Akım-Zaman Geçişleri 48
4.2.3. Yapısal Özellikler 49
4.2.4. Morfolojik Özellikler ve Kimyasal Analiz 52
4.2.5. Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi (EIS) 55
4.2.6. Mott-Schottky Analizi (M-S) 57
4.2.7. Kapasitif Davranış 59
4.3. Çelik Alttabakaya Uygulanan Yüzey İşlemlerinin MnO_2 Elektrotlara Etkisi 63

4.3.1. Elektrotların Üretilmesi 63
4.3.2. Yapısal Özellik 64
4.3.3. Morfolojik Özellikler ve Kimyasal Analiz 66
4.3.4. Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi (EIS) 70
4.3.5. Mott-Schottky Analizi (M-S) 74
4.3.6. Kapasitif Davranış 77
4.4. Farklı Yük Yoğunluğu ve Depozisyon Potansiyelinin MnO_2 Elektrotlara Etkisi ... 80
4.4.1. Elektrotların Üretilmesi 80
4.4.2. Yapısal Özellik 81
4.4.3. Morfolojik Özellikler ve Kimyasal Analiz 83
4.4.4. Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi (EIS) 85
4.4.5. Mott-Schottky Analizi (M-S) 87
4.4.6. Kapasitif Davranış 88
4.5. Simetrik Süperkapasitörler 90
5. SONUÇ 93
KAYNAKLAR 95
ÖZGEÇMİŞ 111

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler	Açıklama
°	Derece
A	Alan
A/g	Amper/gram
C	Spesifik kapasitans
C_{dl}	İkili tabaka kapasitansı
cm^{-1}	1/santimetre
D	Kristal boyutu
d	Düzlemler arası mesafe
e	Elektron yükü
E	Enerji
E_{fb}	Düz bant potansiyeli
E_{fb}	Düz bant potansiyeli
ε_0	Boş alan geçirgenliği
ε_r	Dielektrik sabiti
F	Faraday sabiti
F/g	Farad/gram
I	Akım
K	Boltzmann sabiti
Ƙ	Şekil faktörü
kOhm	Kiloohm
m	Kütle
M	Molarite
M_a	Elektrotun bağıl atomik kütlesi
mA/cm^2	mili Amper/santimetrekare
mF/cm^2	miliFarad/santimetrakare
mV/s	Milivolt/saniye
n	Değerlik elektron sayısı
N	Mol sayısı
N_A	Taşıyıcı yük yoğunluğu
N_a	Taşıyıcı yük yoğunluğu
nm	nanometre
Ɵ	Faz açısı
q	Yük
Q	Elektrik yükü
Q_{dl}	İkili tabaka kapasitansı
R	Direnç
R_{ct}	Yük transfer direnci
R_f	elektrot direnci
R_s	Çözelti direnci
s	Saniye
S_a	Yüzey pürüzlülüğü
S_p	Pik yüksekliği
S_q	Yüksekliklerin standart ortalaması

t	Kalınlık
T	Sıcaklık
t	Elektrot kalınlığı
V	Volt
w	Frekans
W/kg	Watt/kilogram
Wh/kg	Watt-saat/kilogram
ʎ	Dalgaboyu
Z	Empedans
µm	Mikrometre
ρ	Yoğunluk
ν	Tarama hızı

Kısaltmalar	**Açıklama**
AFM	Atomik Kuvvet Mikroskobu
AK	Aktif karbon
CNT	Karbon nanotüp
CV	Dönüşümlü Voltammetri
ÇE	Çalışma elektrodu
Dald	Daldırma
DC	Doğru akım
EDLC	Elektrokimyasal çift katmanlı kapasitörler
EDX	Enerji Ayırmalı X-ışını Spektroskopisi
EIS	Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi
FTIR	Fourier Dönüşüm Kızılötesi Spektroskopisi
GCD	Galvanostatik Şarj-Deşarj
GO	Grafen oksit
HA	Hidroklorik asit
İTO	İndinyum kalay oksit
KE	Kinetik enerji
Mn-oksit	Mangan-oksit
M-S	Mott-Schottky
NA	Nitrik asit
OCP	Açık devre potansiyeli
Pas	Pasivasyon
RE	Referans elektrot
S	Standart
SA	Sülfürik asit
SCE	Doymuş kalomel elektrot
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
SHE	Standart hidrojen elektrot
UB	Ultrasonifikasyon
XPS	X-ışını Fotoelektron Spektroskopisi
XRD	X-ışını Difraksiyonu
YE	Yardımcı elektrot

ŞEKİLLER DİZİNİ

		Sayfa
Şekil 2.1.	Üç elektrotlu elektrodepozisyon hücresi	8
Şekil 2.2.	Pozitif yüklü bir yüzeyde ikili tabaka modelleri: a)Helmholtz, b)Gouy-Chapman, c)Stern, d) Grahame, e) Bockris, Devanathan ve Muller	11
Şekil 2.3.	Kapasitör Modelleri	12
Şekil 2.4.	Kondansatörün çalışma prensibi	13
Şekil 2.5.	Depolama cihazlarının Ragone grafiği	15
Şekil 2.6.	Süperkapasitörlerin sınıflandırılması	16
Şekil 2.7.	EDLC kapasitör	18
Şekil 2.8.	a) Psödokapasitör b)Hibrit Kapasitör	20
Şekil 2.9.	EDLC, psödokapasitör ve hibrit kapasitörlerin spesifik kapasitans değerleri	20
Şekil 2.10.	Manganın a) fazları, b) kristal yapıları	22
Şekil 2.11.	Mangan Pourbaix grafiği	24
Şekil 3.1.	Potansiyostat/Galvanostat cihazı ve bilgisayar	30
Şekil 3.2.	CV'de potansiyel- zaman ve potansiyel-akım eğrileri	31
Şekil 3.3.	CV eğrileri a) İdeal bir kondansatörün b) Gerçek bir kapasitörün	31
Şekil 3.4.	GCD'de şarj-deşarj, potansiyel-zaman ve IR_d değerleri	33
Şekil 3.5.	Randles devresinin basit şematik gösterimi	34
Şekil 3.6.	EIS grafikleri a)Nyquist b)Bode	35
Şekil 3.7.	M-S grafikleri a) n tipi b) p tipi	37
Şekil 3.8.	Temas açısı ve yüzey gerilimi ölçüm cihazı	38
Şekil 3.9.	FTIR cihazının çalışma prensibi	39
Şekil 3.10.	XRD cihazının çalışma prensibi	40
Şekil 3.11.	XPS cihazının çalışma prensibi	42
Şekil 3.12.	TEM cihazının çalışma prensibi	43
Şekil 3.13.	AFM cihazı	44
Şekil 3.14.	AFM cihazının çalışma prensibi	45
Şekil 4.1.	Depozisyon çözeltisinin CV'si	48
Şekil 4.2.	Metal, metal-oksit ve karbon alttabakalarda üzerine üretilen MnO_2 elektrotların akım yoğunluğu-zaman grafiği	49
Şekil 4.3.	a)Metal/MnO_2, b)Metal-oksit/MnO_2, c)Karbon/MnO_2 elektrotların XRD grafikleri	49
Şekil 4.4.	Elektrotların için Mn2p ve O1s'nin genel tarama spektrumları; (a-b)Metal/MnO_2, (c-d) Metaloksit/MnO_2, (e-f)Karbon/MnO_2	51
Şekil 4.5.	a) Metal/MnO_2, b) Metal-oksit/MnO_2, c) Karbon/MnO_2 elektrotların SEM görüntüleri	52
Şekil 4.6.	a)Metal/MnO_2, b)Metal-oksit/MnO_2, c)Karbon/MnO_2 elektrotların EDX sonuçları	53
Şekil 4.7.	a)Metal/MnO_2, b)Metal-oksit/MnO_2, c)Karbon/MnO_2 elektrotların AFM görüntüleri	54
Şekil 4.8.	(a-b)Metal/MnO_2,(c-d)Metal-oksit/MnO_2,(e-f)Karbon/MnO_2 elektrotların deneysel/hesaplanan Nyquist ve Bode diyagramları; g) Eşdeğer devre	56
Şekil 4.9.	Elektrot ve alttabakaların M-S grafikleri; (a-c-e) Metal/MnO_2 Metaloksit/MnO_2, Karbon/MnO_2; (b-d-f)Metal,Metaloksit,Karbon	58

Şekil 4.10. Alttabakaların CV'si; a) Metal, b) Metal-Oksit, c) Karbon 59
Şekil 4.11. Metal/MnO_2 elektrotun grafikleri; a)CV, b)GCD; Metal, metaloksit, karbon/MnO_2 elektrotların c)10mV/s de CV, d)1,5 A/g da GCD; e) CV, f)GCD; g)50 mV/s de 1000 döngü 62
Şekil 4.12. Standart, ikili ve üçlü yüzey işlemleri ile 25 mC/cm^2 yük yoğunluğunda 1,0V potansiyelde üretilen MnO_2 elektrotların grafikleri; a)Akım yoğunluğu-zaman b) Geçişlerin ilk akım yoğunluk değerlerini gösteren çubuk 63
Şekil 4.13. a)Mn2p b)O1s Standart işlemden sonra üretilen MnO_2 elektrotun genel tarama XPS spektrumu..... 64
Şekil 4.14. Standart işlem uygulanan alttabaka üzerine 500 nm kalınlıkta üretilen MnO_2elektrotun; a) FTIR spektrumu b) spektrumun 525-700 cm^{-1} yakınlaştırılan hali..... 65
Şekil 4.15. İşlem yapılan alttabakaların temas açıları: a) Standart; 2'li işlem pasivasyon b) Nitrik asit, c) Hidroklorik asit 66
Şekil 4.16. Yüzey işlemi yapılan alttabakalar üzerine üretilen MnO_2 elektrotların SEM görüntüleri:a)Standart; 2'li işlem asit pasivasyon b)Sülfürik c)Nitrik..... 67
Şekil 4.17. Yüzey işlemleri nitrik asit ile yapılan alttabakalar üzerine üretilen MnO_2 elektrotların SEM görüntüleri: 2'li işlem a) daldırma; 3'lü işlem b) daldırma c) pasivasyon 68
Şekil 4.18. Yüzey işlemleri nitrik asit ile yapılan alttabakalar üzerine üretilen MnO_2 elektrotların EDX sonuçları: 2'li işlem a) daldırma, b)pasivasyon; 3'lü işlem c) daldırma d) pasivasyon..... 68
Şekil 4.19. Yüzey işlemleri nitrik asit ile yapılan alttabakalar üzerine üretilen MnO_2 elektrotların AFM grafikleri: 2'li işlemler a) daldırma, b) pasivasyon; 3'lü işlemler c) daldırma d) pasivasyon..... 69
Şekil 4.20. Standart ve nitrik asit ile ikili/üçlü yüzey işlemleri yapılan alttabakalar üzerine üretilen MnO_2 elektrotların deneysel ve hesaplanan Nyquist ve Bode grafikleri: (a,b) standart (S); 2'li işlemler (c,d) Ultrasonifikasyon (UB), (e,f) daldırma, (g,h) pasivasyon; 3'lü işlemler (ı,i) daldırma ve (j,k) pasivasyon 71
Şekil 4.21. a) Üçlü yüzey işlemi sülfürik/nitrik asit ile yapılan alttabakalar Üzerine üretilen MnO_2 elektrotların Nyquist grafikleri; (b) Eşdeğer devre 73
Şekil 4.22. Yüzey işlemleri yapılan alttabakalar üzerine üretilen MnO_2 elektrotların M-Sgrafikleri; a) Standart, İkili işlemler b) ultrasonifikasyon, c)sülfürik asit daldırma, d) nitrik asit daldırma, e) hidroklorik asit daldırma, f) sülfürik asit pasivasyon, g) nitrik asit pasivasyon, h) hidroklorik asit pasivasyon; Üçlü işlemler ı) sülfürik asit daldırma, i) nitrik asit daldırma, j) sülfürik asit pasivasyon, k) nitrik asit pasivasyon 75
Şekil 4.23. Yüzey işlemleri yapılan alttabakalar üzerine üretilen MnO_2 elektrotların; a)nitrik asit pasivasyonlu ikili işlem CV eğrileri, b)standart işlem GCD eğrileri; 50mV/s tarama hızında CV eğrileri: c)standart ve ikili işlem, d) üçlü işlem; 1,5 A/g akım yoğunluğunda GCD eğrileri; e)standart ve asit pasivasyon, f) nitrik asit ikili ve üçlü işlem etkisi; g)standart ve

ikili işlem CV, h) üçlü işlem CV, ı)standart, sülfürik ve nitrik asit pasivasyonlu ikili işlemlerinin döngü sayısına bağlı spesifik kapasitans 79
Şekil 4.24. 25 mC/cm^2 yük yoğunluğunda farklı depozisyon potansiyellerinde üretilen MnO_2 elektrotların akımyoğunluğu-zaman grafiği 81
Şekil 4.25. (a-b)125 mC/cm^2, (c-d)250 mC/cm^2, (e-f) 0,6 V, (g-h)1,5 V MnO_2 elektrotun Mn2p ve O1s'nin genel tarama XPS spektrumu 82
Şekil 4.26. 1,0 V depozisyon potansiyelinde yük yoğunlukları, a) 25 mC/cm^2 b) 125 mC/cm^2 c) 250 mC/cm^2; 25 mC/cm^2 yük yoğunluğunda depozisyon potansiyelleri d) 0,6 V e)1,5 V üretilen MnO_2 elektrotların SEM görüntüleri 84
Şekil 4.27. Deneysel ve hesaplanan Bode ve Nyquist grafikleri; (a-b)25 mC/cm^2, (c-d) 250 mC/cm^2, (e-f) 1,5 V 86
Şekil 4.28. a)125 mC/cm^2, b)250 mC/cm^{2}yük yoğunluğu; c) 0,6 V, d)1,5 V depozisyon potansiyeli ile üretilen MnO_2 elektrotların MS grafikleri 88
Şekil 4.29. 25,75,125,175 ve 250 mC/cm^2 yük yoğunlukları a)2 mV/S tarama hızında CV, b) 1 A/g akım yoğunluğunda GCD; Spesifik kapasitans c) CV, d) GCD; 0,6-0,8-1-1,3 ve 1,5V depozisyon potansiyelleri e) 2 mV/s tarama hızında CV, f) 1A/g akım yoğunluğunda GCD; Spesfik kapasitans c) CV d) GCD 89
Şekil 4.30. Simetrik süperkapasitör; Karbon a) Cihaz resmi, b) CV, (c-d) Bode ve Nyquist grafikleri; Seri 1 çelik e)CV, (f-g) Bode ve Nyquist grafikleri; Seri 2 çelik h)CV, (ı-i) Bode ve Nyquist grafikleri 92

ÇİZELGELER DİZİNİ

Sayfa

Çizelge 2.1. Süperkapasitör, elektrostatik kapasitör ve batarya değerlendirmesi ... 15
Çizelge 2.2. Manganın özellikleri 23
Çizelge 2.3. Mangan formlarının özellikleri 23
Çizelge 2.4. Farklı alttabakalarda MnO_2 elektrotların spesifik kapasitans değerleri 25
Çizelge 3.1. Standart, ikili ve üçlü yüzey işlemleri 29
Çizelge 4.1. Metal/MnO_2, Metal-oksit/MnO_2, Karbon/MnO_2 elektrotların Elektrotların Mn2p ve O1s'nin genel tarama spektrumundan elde edilen sonuçlar 52
Çizelge 4.2. a)Metal/MnO_2, b)Metal-oksit/MnO_2, c)Karbon/MnO_2 elektrotların AFM sonuçları 54
Çizelge 4.3. Metal/MnO_2, Metal-oksit/MnO_2, Karbon/MnO_2 elektrotların eşdeğer devre parametreleri 57
Çizelge 4.4. Metal/MnO_2, Metal-oksit/MnO_2, Karbon/MnO_2 elektrotların taşıyıcı yük yoğunluğu, düz bant potansiyeli ve yarıiletkenlik tipleri 58
Çizelge 4.5. Metal,metaloksit,karbon/MnO_2 elektrotların 2mV/s tarama hızında CV'den; 1A/g akım yoğunluğunda GCD'den hesaplanan enerji ve güç yoğunlukları 62
Çizelge 4.6. Standart işlemden sonra üretilen MnO_2 elektrotun Mn2p ve O1s'nin XPS genel tarama spektrumundan elde edilen sonuçlar 64
Çizelge 4.7. Çelik alttabaka, standart ve ikili yüzey işlemi sülfürik/nitrik asit pasivasyonu ile yapılan alttabakalar üzerine üretilen MnO_2 elektrotların EDX sonuçları 67
Çizelge 4.8. Nitrik asit ile ikili ve üçlü yüzey işlemi yapılan alttabakalar üzerine üretilen MnO_2 elektrotların AFM sonuçları 70
Çizelge 4.9. Standart, ikili ve üçlü yüzey işlemleri yapılan alttabakalar üzerine üretilen MnO_2 elektrotların eşdeğer devre parametreleri 73
Çizelge 4.10. Standart, ikili ve üçlü yüzey işlemleri yapılan alttabaka üzerine Üretilen MnO_2 elektrotların taşıyıcı yük yoğunluğu, düz bant potansiyeli ve yarıiletkenlik tipleri 76
Çizelge 4.11. 25, 125 ve 250 mC/cm^2 yük yoğunluklarında üretilen MnO_2 Elektrotların Mn2p ve O1s'nin XPS genel tarama spektrumundan elde edilen sonuçlar 83
Çizelge 4.12. 0,6 V ve 1,5 V depozisyon potansiyelinde üretilen elektrotların Mn2p ve O1s'nin XPS genel tarama spektrumundan elde edilen sonuçlar 83
Çizelge 4.13. 1,0 V depozisyon potansiyelinde 25 mC/cm^2, 125 mC/cm^2 ve 250mC/cm^2 yük yoğunluğunda; 25 mC/cm^2 yük yoğunluğunda 0,6 V ve 1,5 V depozisyon potansiyelinde üretilen MnO_2 elektrotların EDX sonuçları 85
Çizelge 4.14. 25 mC/cm^2, 125 mC/cm^2, 250 mC/cm^2yük yoğunlukları ve 0,6 V-1,5 V depozisyon potansiyellerinde üretilen MnO_2

elektrotların eşdeğer devre parametreleri 87
Çizelge 4.15. 25 mC/cm², 125 mC/cm², 250 mC/cm²yük yoğunlukları ve 0,6V-1,5V depozisyon potansiyellerinde üretilen MnO_2 yoğunluğu, düz bant potansiyeli ve yarıiletkenlik tipleri 87

1. GİRİŞ

Modern dünyada enerji, insanlar için en önemli önceliklerden biridir. Sanayi devriminden bu yana kullanılmaya başlanan fosil yakıtlar, günümüzün en büyük çevre sorunu olan 'küresel ısınmaya' neden olmaktadır. Sera gazlarını artırır ve ayrıca çevreyi kirleten zehirli gazlar salar (Lukatskaya ve ark.2016, Chu ve Majumdar 2012, Liu ve ark. 2020). Bu olumsuzlukların yanı sıra rezervleri sınırlı ve sürdürülemez durumdadır. Bu nedenle dünya çapında yenilenebilir ve temiz enerji kaynakları ile ilgili çalışmalar yapılmaktadır. Yenilenebilir enerji kaynakları olan güneş, rüzgâr ve jeotermal enerjilerin verimli kullanımı; ekonomi, çevre ve toplum için son derece önemlidir (Simon ve Gogotsi 2008, Xu ve ark. 2010, Yüksek ve Saka 2020, Sahin 2020, Zhong ve ark. 2017). Bu enerji kaynaklarının kullanımında her zaman süreklilik ve kesinlik söz konusu değildir. Ayrıca modern dünyada artan kullanımı ve üretilen gücün kesintiye uğraması; elektrik şebekesinde kararlılık, güvenilirlik ve güç kalitesinde sorunlara neden olmaktadır. Bu duruma alternatif olarak enerjinin devamlılığının sağlanması için verimli bir şekilde depolanması gerekmektedir (Sun ve ark. 2019, Kundu ve ark. 2015, Li ve Dai 2014, Gogotsi ve Simon 2011). Enerjinin doğrudan elektrik enerjisi olarak depolanması elektrokimyasal depolama cihazları ile mümkündür (Zhang ve Sun 2021). Diğer enerji depolama cihazları olan batarya ve elektrostatik kapasitörlerin, kullanım ömürleri kısa ve döngü ayısının azlığı, şarj süresi uzunluğu gibi teknik sorunları bulunmaktadır. Demir içeren bataryalarda ise kullanım süresi daha uzun ve çevre dostu olmasına rağmen daha düşük enerji yoğunluğuna sahiptir (Zhang ve Sun 2021). Bu nedenlerden dolayı uzun kullanım ömrüne sahip, çevre dostu, ekonomik ve yüksek kapasiteli depolama cihazlarına ihtiyaç vardı ve 19. yüzyılda keşfedilen süperkapasitörler sahneye çıktı (Liu ve Wang 2020).

İlk olarak 1950 lerin başlarında General Elektrik (GE) şirketinde çalışan mühendisler ikili tabakası olmayan kapasitör tasarımını gerçekleştirdi. 1966 yılında SOHIO şirketi elektrolitik kondansatör ile süperkapasitörlerin başka bir türünü karbon yapılar kullanarak keşfetti ve patentledi. 1982 yılında askeri amaçlar için kullanılmak üzere Pinnacle Araştırma Enstitüsü (PRI) süperkapasitörleri geliştirmeyi başardı. 1980 lerin sonunda şarj deşarj verimliliği sağlanmış, yüksek kapasiteli ve düşük dirençli cihazlar

bilinmekteydi. 1992 yılında Maxwell Laboratuvarı, güç gerektiren cihazlarda kullanmak için 'Boost Caps' adıyla bu gelişmeleri kullanmaya başladı. 1994 yılında Evans, yine askeri amaçlarla kullanmak üzere elektrolitik ve elektrokimyasal kapasitörleri birleştirerek yüksek kapasiteli elektrolitik kapasitör geliştirdi. Günümüzde süperkapasitör çalışmaları; iyileştirme, performans arttırma ve üretim maliyetlerini düşürmek amaçlar ile devam etmektedir (Schindall 2007, Boos 1970, Namisnyk 2003, Naoi ve Simon 2008, Evans 2007).

Süperkapasitörler 2016 yılından beri dünya çapında yaklaşık 400 milyon $ satışı yapılmıştır. Pil piyasa değeri ise aynı yıldan itibaren 95 milyar $ olarak belirlenmiştir. Pil piyasasına kıyasla süperkapasitörlerin küçük pazar alanı olmasına rağmen 2026 yılına kadar yaklaşık 2 milyar $'a çıkacağı düşünülmektedir. 2030 yılında ise piyasasının 2,5 milyar $nin üzerinde olacağı hesaplanmaktadır. Süperkapasitör maliyetlerinin azalması ve özelliklerinin gelişmesi piyasa artışı için önemli bir etkendir (Zogbi 2013, Harrop 2016, Ahern 2009).

Süperkapasitörlerin yüksek güç yoğunluğu, hızlı şarj deşarj, tamamen şarj olduğunda güç akışını kesmesi, düşük iç direnç (ESR), uzun raf/ kullanım ömrü ve gaz emisyonunun olmayıp çevre açısından güvenli olması gibi avantajlarının yanında; seri bağlantılarda dengeleme devresine ihtiyacının olmaması, şarj durumu ve uçlar arasındaki voltajın doğru orantılı olmaması, güç kaynağı olarak süresinin kısa olması ile fiyat ve piyasada yaşanan teslimat zorlukları gibi dezavantajları vardır. Ancak avantaj ve dezavantajları karşılaştırılıp diğer depolama cihazların olan batarya ve elektrostatik kapasitörlerden üstünlükleri gözönüne alındığında; ömürlerini uzatmak ve enerji ile güç yoğunluklarını arttırmak için farklı tipte malzemeleri birleştirerek yeni cihazlar üretmeyi ve üretilen bu cihazların teknoloji de kullanılması amacıyla çalışmalara başlandı (Glavin ve Hurley 2012, Pandolfo ve ark. 2013, Sahin ve Blaabjerg 2020, Jing ve ark. 2017).

Süperkapasitörler genel olarak düşük güçten yüksek güce daha kısa sürelerde çıkmak içindir ve alternatif akımlarda kullanılamazlar. Ana güç kaynağına bağlanarak olası olumsuz durumlarda yeterli güç üreterek akımda dengeleme yapabilme özelliğine sahip

mikro şebekelerde; dizüstü bilgisayarları gibi taşınabilir elektronik aletlerde; kalbi çalıştırmak için kullanılan elektroşok ile tıbbi uygulamalarda; radar sistemlerinde, elektromanyetik silahlarda ile torpidolarda, GPS ve füzeler gibi yüksek güç gerektiren sistemler başlıca uygulama alanlarıdır (Stepanov 2007, Naoi ve Simon 2008, Genuth 2008, Kularatna ve Fernando 2009, Jaafar ve ark. 2010). Elektrikli ve hibrit araçlarının şarj istasyonlarında şebeke akım dalgalanmalarını önlemek için şebeke ile araç arasında bir arayüz olarak, Toyoto Yaris hibrit-R ile Peugeot ve Citroen araçların performansını arttırmak için, hibrit şanzımanlı dizel demiryolu lokomotiflerinin marş sistemlerinde kullanılmaktadır (Jaafar ve ark. 2010). 2003 yılında Mannheim 'da fren enerjisinden tasarruf etmek için üst kısmına süperkapasitör monte edilmiş hafif yaygı araç prototipi ile 2013 yılında aktarma organların verimliliğini arttırmak ve yine fren enerjisini depolamak için daha gelişmiş bir prototip geliştirildi (Toyota Corporation 1.17). 2012 yılında Paris T3 hattı ile Cenevre'de bulunan toplu taşıma tramvayı frenleme sırasında enerjiyi geri depolamak için kullanıldı. 2001 'de Almayanın Nuremberg şehrinde, ilk hibrit otobüs 'Ultracap Bus', 2002 'de İsviçrenin Luzern şehrinde 3-4 dakikada şarj edilebilen elektrikli otobüs filosu ve 2005 yılında 'Capabus' adı ile Şangayda yine elektrikli otobüs test edildi (Fröhlich ve ark. 2003, Hamilton 2003, Harri ve ark. 2003). Japonyanın Nigata Eyaletinde Sado şehrinde, sokak lambalarında enerji depolama sistemlerinde; yenilenebilir enerji kaynakları olan rüzgar tribünleri ve güneş enerji sistemlerinde yedek güç kaynağı ve dalgalanmaları önlemek için sönümleyici olarak kullanılmaktadır (Nippon 2010, Ridden 2013, Farhadi ve Mohammed 2015).

Süperkapasitör araştırmalarının dünyada ve Türkiye'deki araştırma sonuçları ise geleceğinin anlaşılması için oldukça önemlidir. Dünya da son 5 yıl için süperkapasitör alanında yapılan araştırmaların anahtar kelime ile haritalanmasının ardından ortaya çıkan 964 sonuçtan grafen, nano yapı ve nikel köpüğünü içerdiği belirtilmektedir (Maksoud ve ark. 2021).

T.C Cumhurbaşkanlığı Bilim, Teknoloji ve Yenilik Politikaları kurulunun Temmuz 2021 'de yayınladığı rapora göre ise, SciVal veri tabanında 2015-2019 yılları arasında dünyada genel malzeme alanında grafit, grafen oksit ve elektrokimyasal kapasitör

araştırmalarının öne çıktığı ve 638 binden fazla yayının yapıldığı, yüzeyler, kaplamalar ve filmler konusunda ise 218 binden fazla yayın sayısının olduğu bildirildi. Türkiye'de ise bu durumun 2015-2020 yıllarında genel malzeme kısmında 7836 yayının, yüzeyler, kaplamalar ve filmler kısmında ise 3457 yayının bulunduğu şeklindedir. Yine SciVal veritabanınan alınan 2015-2020 yılları arasındaki genel malzeme ile ilgili yayın sayısına göre Çin, ABD, Hindistan, Almanya ve Japonya ilk 5 ülke olurken %36,8 yayın artış oranıyla Türkiye 19. Sırada yer aldı (Anonim 2021).

Bu tez kapsamında süperkapasitörlerde elektrot malzemesi olarak kullanılan Mn-oksit elektrotlar üç seri şeklinde üretildi. İlk seri de, direnç davranışı gösteren metal (çelik), direnç- kapasitif gösteren metal oksit (İTO) ve karbon (grafit) alttabakalar üzerine Mn-oksit elektrotlar üretildi. İkinci seride çelik alttabaka üzerine ultrasonifikasyon, asite daldırma ve pasivasyon işlemleri yapılarak Mn-oksit elektrotlar üretildi. Üçüncü seride, çelik alttabaka üzerine farklı elektrot potansiyelleri uygulanarak farklı kalınlıklarda Mn-oksit elektrotlar üretildi. Bu elektrotların yapısal, kimyasal, elektrokimyasal ve kapasitif davranışları incelendi. Elektrot malzemelerinin elektrokimyasal, yapısal ve kimyasal karakterizasyonları kapasitif davranışları ile ilişkilendirildi.

Bu araştırmanın önce çıkan tarafı; ilk seride farklı alttabakalardaki elektrotların kapasiteye etkisi ve özellikle karbon alttabakadaki elektrotun yüksek bir kapasite değerine sahip olması; ikinci seride yüzey temizleme işlemlerine bağlı bu kadar detaylı bir çalışmanın henüz yapılmamış olması; üçüncü seride ise yük özellikle voltaj miktarına bağlı değişimlerdir. Ayrıca Mn-oksit elektrot kullanılarak simetrik bir süperkapasitör üretildi ve karakterize edildi.

Tez; Giriş, Kuramsal Temeller, Materyal ve Yöntem, Bulgular ve Tartışma ile Sonuçlar bölümlerinden oluşmaktadır. Tezin ilk bölümü olan bu bölümde süperkapasitörlerin genel tarihçesi, kullanım alanları, şimdi/gelecekteki piyasa durumu ile dünyada ve Türkiye'de bu konu üzerinde yazılan makale sayıları anlatıldı. Kuramsal Temeller bölümünde elektrodepozisyon, ikili tabaka modelleri, kapasitörler, süperkapasitörler ve Mn-oksit literatürü hakkında bilgi verildi. Materyal ve Yöntem kısmında Mn-oksit

elektrotların alttabaka ve çözeltilerin hazırlanma ile depozisyon sistemi anlatıldı. Ayrıca karakterizasyon yöntemleri olan Dönüşümlü Voltametri (CV), Galvanostatik şarj-deşarj (GCD), Empedans spektroskopisi (EİS), Mott-Schottky (MS) metotları; yapısal analiz de Temas açısı, Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FT-IR), X-ışını Kırınımı (XRD), X-ışını Fotoelektron Spektroskopisi (XPS), Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM), Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM) ve kimyasal analizde ise Enerji Dağılımlı X-ışını Spektroskopisi (EDX) hakkında bilgi verildi. Bulgular ve Tartışma kısmında ise elektrotların analiz verileri yorumlandı ve Sonuçlar bölümünde geniş bir özet ile bitirildi.

2.KURAMSAL TEMELLER

2.1 Elektrodepozisyon

Elektrokimyasal biriktirme yöntemine dayanan elektrodepozisyon, 1800'lü yıllarda L. Brugnatelli'nin altın ve gümüş kaplaması ile başladı. 1850 lerde malzemeleri korozyondan korumak için ön plana çıktı ve ticari amaçlarla kullanılmaya başlandı. 1900 lerde kaplamanın iç yapısındaki kimyasal, kinetik ve termodinamik olayları anlamaya çalışmak ile başlayan süreç, günümüzde son halini alarak malzeme üretmek için kullanılan bir yöntem haline geldi (Andricos 1999, Schwarzacher 2006, Paunovic ve Schlesinger 2006).

Elektrodepozisyon, elektrokimyasal hücre adı verilen anot ve katottan oluşan; yükseltgenme ve indirgenme tepkimelerinin olduğu bir hücrede gerçekleşir. Hücre elektrolit olarak adlandırılan çözeltiden ve kimyasal tepkimelerin gerçekleştiği elektrotlardan oluşur. Elektrotlar ise bir devre ile bağlanır. Hücreye uygulanan potansiyel ile çözelti içerisindeki iyonlar katotta elektron alarak indirgenirken eş zamanlı olarak anotta elektron vererek yükseltgenme tepkimesi gerçekleşir. Sonuç olarak elektrik akımı oluşur (Skoog ve ark. 1998, Schwarzacher 2004).

Üç elektrotlu sistem, anot ve katot elektrotlarının bulunduğu hücreye referans elektrot eklenmesiyle oluşur. Referans elektrot, çözelti ile metal arasındaki potansiyel farkın doğru bir şekilde ölçülmesinde kullanılır. Bu elektrotlar, içine daldırıldığı çözelti ile reaksiyona girmezler ve küçük akımlarda sabit potansiyele sahiptirler. Birden fazla çeşitleri vardır. Standart Hidrojen Elektrot (SHE), potansiyeli tüm sıcaklıklarda sıfır olarak kabul edilen bir gaz elektrottur. Pratik olarak hazırlanması zordur. Bu nedenle hazırlanması daha kolay olan ve metal-çözünmeyen tuz elektrotlar, referans elektrot olarak tercihe edilmektedir. Gümüş klorür (Ag/AgCl), gümüş sülfat (Ag/AgSO4), susuz ortam elektrotları, kalomel (Hg/Hg2Cl2) bunlardan bazılarıdır. Her bir elektrodun kullanım amacına uygun olarak avantaj ve dezavantajları bulunmaktadır. Doymuş kalomel elektrot (SCE) ise 0-100° arasında rahatça çalışılabilir, hazırlanması basit ve kolaydır. 3 M KCI çözeltisinden oluşur ve 25°'de SHE'ye karşı yarı hücre potansiyeli

0,244V'tur (Kılıç ve ark.1998, Skoog ve ark. 1998, Atkins 1998, Paunovic ve Schlesinger 2006).

Bir elektrotun standart elektrot potansiyeli Eşitlik (2.1)' deki gibi verilir.

$$E = E^0 + \frac{RT}{\mathrm{nF}} \ln \frac{a_{Red}}{a_{Ox}} \qquad (2.1)$$

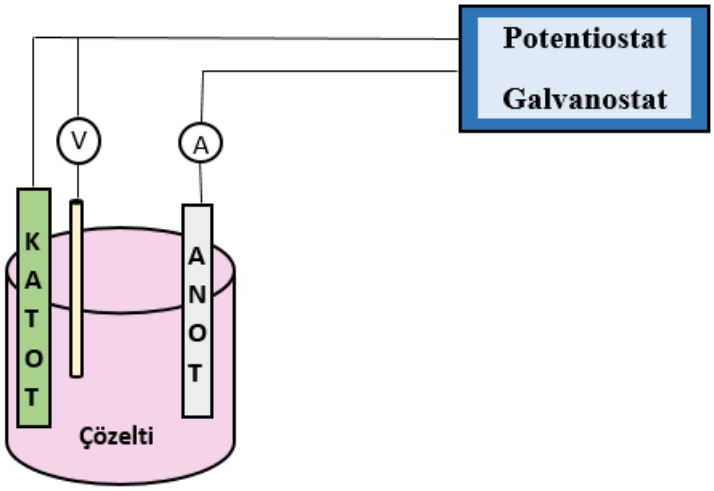
Eşitlikde *E, E^0, R, T, n, F ve* a_{iyon} değerleri sırasıyla metalin denge potansiyeli, standart elektrot potansiyeli, ideal gaz sabiti (8,3145 $JK^{-1}mol^{-1}$), Kelvin cinsinden mutlak sıcaklık, değerlik elektron sayısı, Faraday sabiti (96500 $C.mol^{-1}$) ve metal iyonunun aktiflik (reaksiyon) katsayısıdır. İyon aktivitesi çözeltideki iyon yoğunluğuna bağlıdır. Düşük yoğunluklu çözeltilerde iyon yoğunluğu kullanılabilir. Yüksek yoğunluklarda ise iyon-iyon etkileşimleri nedeniyle aktivitesinde sapma meydana gelir (Paunovic ve Schlesinger 2006).

Faraday yasası ile elektrodepozisyon sırasında elektrot üzerine biriken madde miktarı bulunur (Eşitlik 2.2). Yasaya göre hücreden geçen yük miktarı ile elektrotta biriken madde miktarı orantılıdır.

$$q = n\,N\,F \qquad (2.2)$$

Burada *q, n, N ve F* sırasıyla devreden geçen yük miktarı, elektrot üzerine üretilen metalin değerliği, üretilen maddenin mol sayısı ve Faraday sabitidir.

Sabit potansiyel sağlayan referans elektrot (RE) katot elektrotun yakınına yerleştirilir. Referans elektrot çok az akım çekerken aynı zamanda deney boyunca sabit bir potansiyelde kalır. Üç elektrotlu elektrodepozisyon hücresinde (Şekil 2.1), güç kaynağı potensiostat/galvanostattır. Depozisyonun gerçekleştiği çalışma elektrodu (ÇE) ile yardımcı elektrot arasında (YE), ÇE ile RE arasındaki potansiyeli sabit tutacak şekilde potansiyel uygulanır (Alper 1995, Kılıç ve ark. 1998, Barthelemy ve ark. 2002).



Şekil 2.1: Üç elektrotlu elektrodepozisyon hücresi

Büyütmek istediğimiz filmin kalınlığını bulmak için Faraday yasasından faydalanılır. Film kalınlığı, filmin hacmi ile yüzey alanından yararlanılarak (Eşitlik 2.3) hesaplanır.

$$t = \frac{qM_a}{A\rho Fn} \qquad (2.3)$$

Burada t, M_a, A *ve* ρ sırasıyla elektrot film kalınlığı, filmin bağıl atomik kütlesi, filmin yüzey alanı ve depozit edilen metalin (Mn-oksit) yoğunluğudur (Schlesinger 2000, Alper 1995).

Elektrodepozisyon yöntemi ile üretilen elektrotların özellikleri; depozisyon potansiyeli, akım yoğunluğu, çözelti içerisindeki katkı maddeleri, çözeltinin yoğunluğu, pH, çözelti sıcaklığı, alttabaka ve alttabaka temizlenme yöntemlerine bağlı olarak değişmektedir (Brenner 1963).

Bu tez çalışmasında; yüksek depozisyon hızına ulaşılabilen, uygun maliyetli, vakum gerektirmeyen ve oda sıcaklığında çalışma imkânı sağlayan bir yöntem olan elektrokimyasal depozisyon yöntemi kullanıldı.

2.2 İkili Tabaka Modelleri

Çözelti içine bir elektrot daldırıldığında elektrot yüzeyindeki atomlar ile elektrot yüzeyine yakın çözelti içindeki iyonlar bir metal-çözelti arayüzeyi oluşturur. Oluşan arayüzey depozisyonun elektrokimyasal kinetiği hakkında önemli bilgiler verebilir. Bu arayüzey yapısı ile ilgili en basit model 1879 yılında Helmholtz tarafından geliştirilen "kompakt ikili tabaka modeli" dir. Daha sonraki yıllarda farklı bilim adamları tarafından bu model geliştirilmiştir.

Helmholtz Modeli: Elektrot ile çözelti ara yüzeyindeki yüklerin, d gibi bir uzaklıkta elektrot üzerine depolandığını anlatır (Pandolfo 2013). Karşıt yükler çözeltiden elektrot yüzeyine doğru hareket ederek, birkaç nm kalınlığında yoğun bir tabaka oluşturur ve çift tabaka olarak adlandırılır. Elektrot ve iyonlar arasında oluşan d mesafesi arttıkça elektrot çevresindeki potansiyel azalır (Beguin ve Frackowiak 2013). Şekil 2.2a da gösterilen bu model; iyonların difüzyonunu, çözelti yoğunluğunu, yüzeyin absorpsiyonunu ve absorblanan türlerin elektrot ile etkileşimini ihmal ettiği için eksik bulunmaktadır (Yang 2013). Ayrıca elektrotlara uzak noktalardan gelen etkileşimlerini de kapsamamaktadır (Helmholtz 1879, Endo ve ark. 2001).

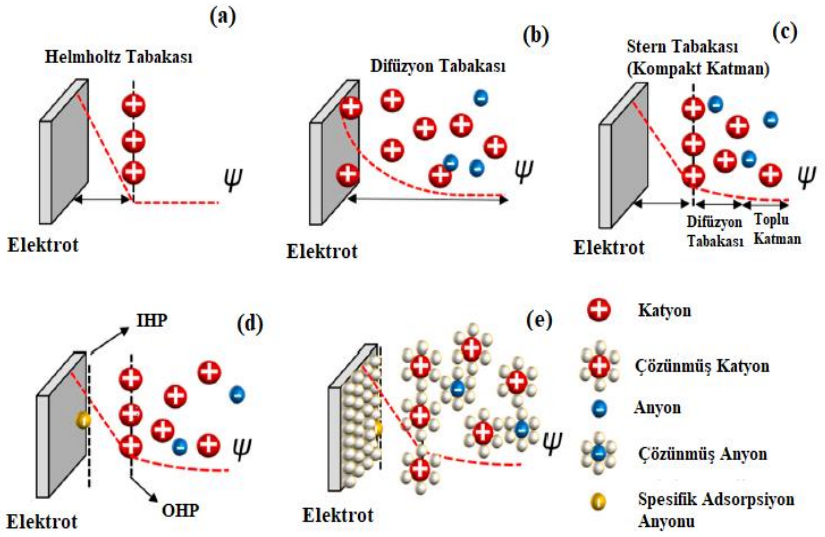
Gouy-Chapman Modeli: Şekil 2.2.b de gösterilen bu modelde iyonlar nokta yük gibi davranır. Çözeltideki negatif yükler çift tabakanın oluşmasını sağlarken pozitif yükler negatif yükleri dengelemeye çalışır (Balakrishnan ve Subramanian 2014). Çözeltinin yoğunluğunu dikkate alınarak yüklerin çözeltideki difüzyonu, elektrot ve çözücünün dipol momenti arasındaki etkileşimin önemini vurgular. Burada uygulanan potansiyelde önemlidir. İkili tabaka için, elektrot yüzeyinde oluşan yoğun tabakaya doğru üstel olarak azalan bir potansiyel düşmesi önerir (Beguin ve Frackowiak 2013). Elektrotun kalınlığı, sıcaklığa, çözeltinin yoğunluğuna ve dielektrik sabitine bağlı olarak değişir (Yu 2013).

Stern Modeli: Bu model Helmholtz ile Gouy-Chapman modellerinin geliştirilmesinin sonucudur. İyonların sonlu bir boyutta olup yüzeye birkaç nanometreden fazla yaklaşamayacaklarını söyleyerek, Şekil 2.2.c de gösterildiği gibi, bu kısım kompakt

katman olarak adlandırılır. Difüzyon tabakasını toplu katmana kadar genişletir (Balakrishnan ve Subramanian 2014, Endo ve ark. 2001, Uvarov 2008). Helmholtz tabakasını, iyonların yoğun olarak bulunduğu kısmına iç Helmholtz (IHP) ve elektrot yüzeyinden uzak olup daha az yoğun olduğu kısmına ise dış Helmholtz (OHP) şeklinde ikiye ayırarak açıkladı (Conway 1999, Uvarov 2008).

Grahame Modeli: Stern'in modelini geliştirerek yeni bir model üretti. Şekil 2.2.d de gösterilen bu model atom, iyon veya moleküllerin yüzeye tutunmak için gerekli olan enerjilerinin çözelti içine homojen olarak dağılması (dispersiyon) ve itme kuvvetlerinin yanında Coulombik katkıların da etkili olmasının gerektiğini söyleyen spesifik adsorpsiyon teorisi ile açıkladı. Stern modeli arasındaki fark spesifik adsorpsiyondur. Spesifik olarak adsorbe edilmiş bir iyon, elektrot yüzeyine yaklaşarak çözünmesini kaybeder ve elektrotla aynı/zıt yüke sahiptir. Negatif iyonların (anyonların) yükü ne olursa olsun elektrot yüzeyine kimyasal etkileşimlerle tutunur, tutunmayan iyonlar ise yalancı kapasitif parçacıklar gibi davranır. Pozitif iyonlar (katyonların) çok nadir elektrota tutunurken elektrotun yüzeyinde oluşan bağ güçlüdür. (Grahame 1947,Endo ve ark. 2001).

Bockris, Devanathan ve Muller'in modeli: Su gibi dipol çözücülerde, çözücü yoğunluğu çözünen yoğunluğundan çok daha yüksek olduğundan elektrot ile dipol arasında etkileşim oluşur. Şekil 2.2.e de gösterilen bu modelde arayüz çevresinde çözücü molekülleri baskındır. Difüzon katmanları ve dipol moment dikkate alınarak çözünmüş moleküller, anyonlar, katyonlar ve elektrotlar önerildi. Ancak model, gözenekli yapıya sahip karbon elektrotları açıklamak için yetersiz kaldı (Endo ve ark. 2001, Chan ve ark. 2006).



Şekil 2.2: Pozitif yüklü bir yüzeyde ikili tabaka modelleri: (a) Helmholtz, (b) Gouy-Chapman, (c) Stern, (d) Grahame, (e) Bockris, Devanathan ve Muller (Grahame 1947,1954, Endo ve ark. 2001, Zhang ve ark. 2009)

2.3 Kapasitörler

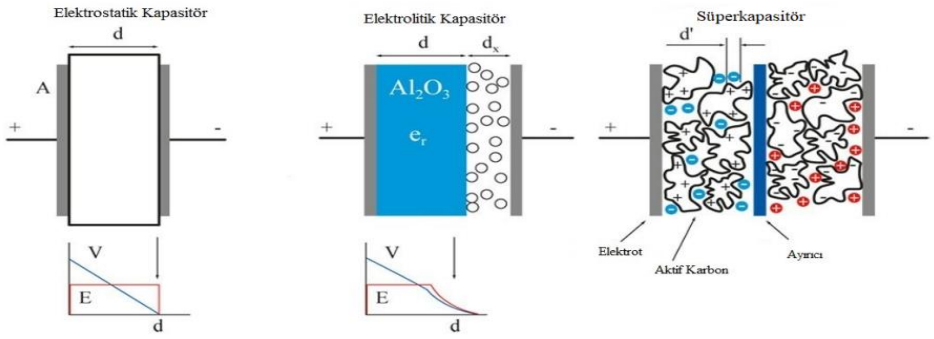
1745 yılında elektrostatik alanda çalışma yapan Hollandalı bilim insanı Pieter Van Musschenbroek tarafından ilk kapasitör bulundu. Kapasitöre ise çalıştığı üniversite ile ilişkili olarak 'Leyden Şişesi' adı verildi. Bir cam şişenin içine daldırılan metal bir çubuk ve yarısına kadar civa ve su ile doldurularak oluşturuldu. İlk olan bu kapasitör, elektriğin depolanabilebileceğini ve kullanılabileceğini gösterdi. 1957 yılında Becker tarafından enerji depolamada kullanılmak için patent alındı. 1966 yılında yakıt hücrelerinde ve 1978 yılında ise NEC tarafından bilgisayar belleklerini korumak için kullanıldı (Conway 1999).

Kapasitör modelleri elektrostatik, elektrolitik ve elektrokimyasal olarak üç gruba ayrılırlar (Şekil2.3).

Elektrostatik Kapasitör: En basit yapılardır. İki plakanın arasında kullanılan yalıtkan ile elektriksel yükü depolamayı sağlar.

Elektrolitik Kapasitör: Elektrostatiklerden farklı olarak iletkenlikleri, elektrolit tuzlarının metal plaka ile direk temas etmesiyle sağlanır. Daha fazla yük kapasitesine ve iletim olarak daha güçlü özelliğe sahiptir. Örneğin, alüminyum (Al) kapasitörde, çok ince oksit ve yalıtkan bir tabaka ile iki plaka kaplanır. Yükler artı ve eksi olacak şekilde kutuplanırken oksit tabaka iletimi sağlar.

Elektrokimyasal Kapasitör: Süperkapasitör ya da ultrakapasitör olarak adlandırılmaktadır (Zhang, ve ark. 2009). Terim olarak "süperkapasitör" kullanımı yaygın olduğunda tez metni içinde bu isimlendirmeyle bahsedilmiştir. Bölüm 2.4' de ayrıntılı olarak anlatılmaktadır.

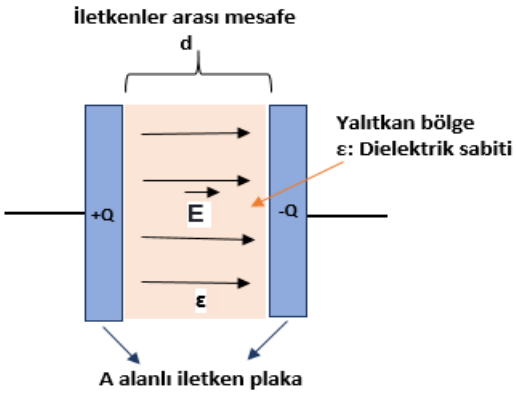


Şekil 2.3: Kapasitör Modelleri (Arslan, 2012)

Kondansatör olarak da adlandırılan kapasitörler enerjiyi elektrostatik bir şekilde depolayan sistemlerdir. Şekil 2.4'te gösterildiği gibi iki iletken plaka arasında d gibi mesafe olacak şekilde paralel olarak yerleştirilir. Plakalar arasındaki potansiyel farktan nedeniyle plakalar zıt yükler ile yüklenir. Plakaların arasında yük akışı olmaz. Yük akışı sadece konsandatörün iki ucunun bağlı olduğu devre üzerinden gerçekleşir.

Bir kapasitörün kapasitans değeri (C), elektrotlar üzerindeki elektrik yükünün (Q) elektrotlar arasındaki potansiyel farkına (ΔE) eşittir. Plakalar arasındaki elektrik yükün birimi Coulomb, plakalar arasında oluşan gerilim Volt olmak üzere kapasitans değerinin birimi (Eşitlik (2.4) de gösterildiği gibi) Farad (Coulomb/Volt)'tır

$$C = \frac{Q}{V} \qquad (2.4)$$



Şekil 2.4: Kondansatörün çalışma prensibi

Plakaların paralel olarak konumlanan bir kapasitörde kapasitans değeri, plakalar arasındaki mesafe ile ters orantılıdır.

Yine bir paralel plakalı kapasitör için *C* değeri, elektrot alanı (*A*) ve dielektrik sabiti (ε) ile doğru orantılı iken plakalar arası uzaklık olan (*d*) ile ters orantılıdır.

$$\mathrm{C} = \frac{\varepsilon_0 \varepsilon_r \mathrm{A}}{\mathrm{d}} \qquad (2.5)$$

Burada ε_0 boşluğun geçirgenliği, ε_r iletkenler arasındaki malzemenin dielektrik sabiti, A elektrot alanı ve d plakalar arasındaki uzaklıktır. Eşitlik (2.4) ve (2.5) deki denklemlere göre; kapasitörün kapasitesini etkileyen 3 önemli etki vardır. Bunlar: Plakanın alanı, plakalar arasındaki uzaklık ve kullanılan malzemenin dielektrik sabitidir.

Enerji depolama sistemi olarak kullanılan kondansatörler için enerji ve güç yoğunluğu önemli iki parametredir. Enerji yoğunluğu, elektrot üzerinde birim hacim başına depolanan enerji miktarıdır ve birimi W.saat/kg dır. Depolanan enerji, kapasite ile orantılıdır. Enerji yoğunluğu Eşitlik (2.6) ile hesaplanır. C ve V sırasıyla spesifik kapasitans ve potansiyel pencere aralığıdır.

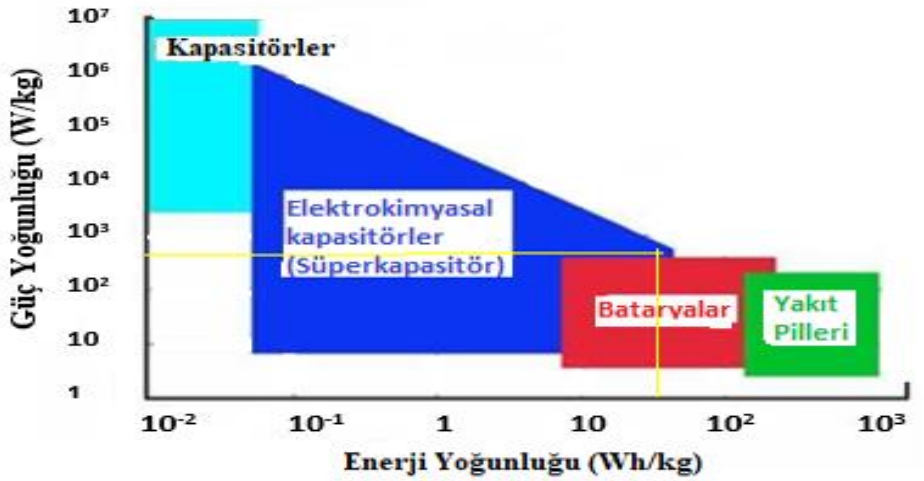
$$E = \frac{1}{2} C V^2 = \frac{Q^2}{2C} \quad (2.6)$$

Güç yoğunluğu ise, elektrotun birim zamanda harcadığı enerji miktarıdır ve birimi W/kg' dır. Güç ifadesinde elektrotlardaki gibi kapasitörün iç bileşenlerinin belirlenmesi önemlidir. Kapasitör çalışırken bazı kayıplar meydana gelir. Bu kayıplar eşdeğer seri direnç (ESR) olarak adlandırılır. ESR, kapasitörün boşalması sırasında maksimum potansiyeli belirler. Bu da maksimum enerji ve güç değerlerinin sınırlandırır (Pandolfo ve ark. 2013).

$$Pmax = \frac{V^2}{4ESR} \quad (2.7)$$

Şekil 2.5'te, depolama cihazlarının spesifik güç ve enerji depolama yeteneklerini gösteren Ragone grafiği verildi. Yakıt hücreleri ve bataryalar daha yüksek enerji depolama yeteneğine sahip olmasına rağmen daha düşük güç depolama yeteneğine sahiptir. Süperkapasitörler ise daha yüksek güç depolama yeteneğine sahiptir. Bu durum süperkapasitörlerin enerji depolamada popüler olmasının nedeni olarak gösterilebilir. Çizelge 2.1 de ise depolama cihazlarının enerji, güç, şarj-deşarj süreleri ve çevrim ömürleri detaylı olarak özetlenmektedir (Pandalfo ve Holenkamp 2006). Bu farklılıklar depolama cihazlarının elektrokimyasal davranışlarının farklı olmasına sebep olmaktadır. Süperkapasitörlerin enerji yoğunluğu elektrostatik kapasitörlerden 10 kat fazladır. Bataryalara göre daha kısa sürede yükleme-boşaltma yaparken aynı zamanda daha yüksek güç yoğunluğu ve uzun döngü sayısına sahip olma gibi avantajlarına sahiptir (Zhang ve ark. 2009).

Bu üstünlük özelliğine rağmen enerji depolama yetenekleri yakıt hücreleri ve bataryalara göre düşük kaldığından araştırılmaya ve geliştirilmeye ihtiyaçları vardır (Zhang ve ark. 2009, Wang ve ark. 2012, Moniruzzaman 2016).



Şekil 2.5: Depolama cihazlarının Ragone grafiği (Kotz 1999).

Çizelge 2.1: Süperkapasitör, elektrostatik kapasitör ve batarya değerlendirmesi (Maxwell Technologies 2005, Pandalfo ve Hollenkamp 2006).

	Süperkapasitör	**Elektrostatik Kapasitör**	**Batarya**
Güç Yoğunluğu (W/kg)	≈1000	>10,000	50-200
Enerji Yoğunluğu (Wh/kg)	1-10	<0,1	10-100
Şarj süresi (s)	0,3-30	10^{6}-10^{-3}	1-5
Deşarj Süresi (s)	0,3-30	10^{6}-10^{-3}	0,3-3
Şarj-Deşarj Verimliliği	0,85-0,98	≈1	0,7-0,85
Döngü Sayısı	>100 000	>500 000	500-2000

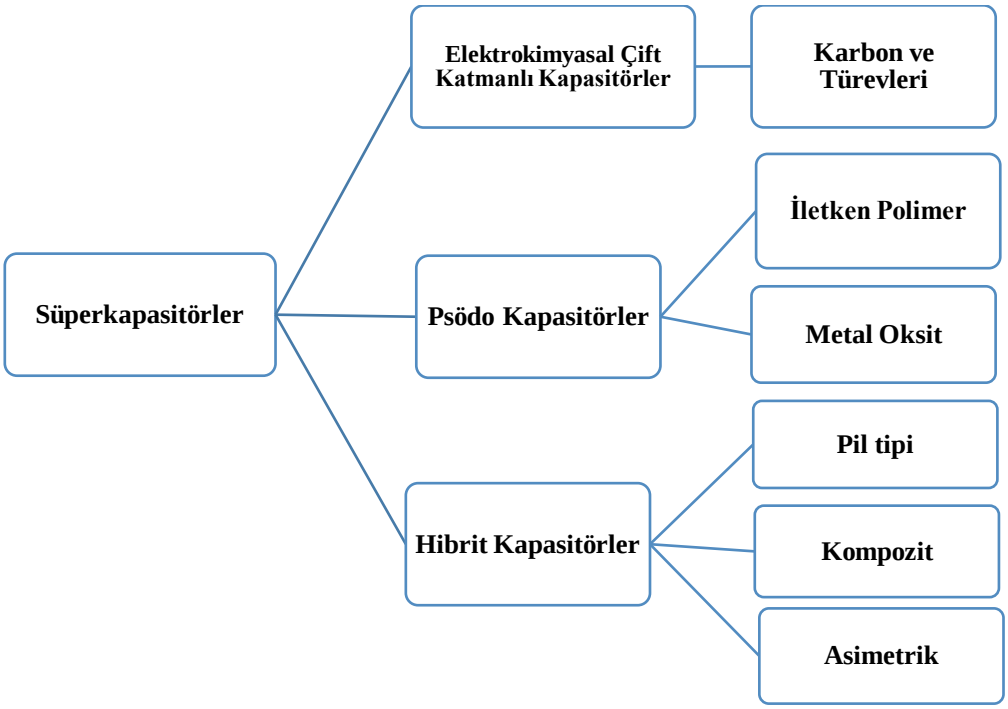
Enerji depolama yük biriktirilmesi ve yük transferi olmak üzere iki şekilde gerçekleşir. Yük birikmesi Faraday yasasına uymadığından Faradaik olmayan süreç olarak adlandırılır. Yük transferi ise Faraday yasasına uyar ve redoks tepkimeleri ile desteklenir. Faradaik süreç olarak adlandırılır. Bu durum enerji depolama cihazlarının farklılığına neden olmaktadır. Örneğin dielektrik ve elektrik çift tabaka kapasitörlerde faradaik olmayan sürece sahipken psödokapasitörlerde hem faradaik ve hem de faradaik olmayan süreç etkindir (Dehghanpour H. 2015, Kırçiçek, Y. 2016).

2.4 Süperkapasitörler (Elektrokimyasal Kapasitörler)

Karbon ve türevlerinin kullanıldığı bu kapasitörler elektrolitik ve elektrostatik kapasitörlere göre daha geniş yüzey alanına sahiptir. Geniş yüzey alanı onlara yüksek enerji depolama kapasitesi verir.

Kapasitörlerin üçe ayrıldığını Bölüm 2.3'de bahsetmiştik. Bunlardan birisi de süperkapasitörlerdir. Süperkapasitörler (Şekil 2.6), hücre tasarımları, elektrot malzemesi ve temel çalışma prensiplerinin farklılıkları nedeniyle kendi içinde elektrokimyasal çift katmanlı (EDCL), psödo ve hibrit olmak üzere 3'e ayrılmaktadır (Conte ve ark. 2010).

Süperkapasitörler, elektrostatik kapasitörlerin çok daha gelişmiş versiyonlarıdır (Kalafat 2010). Bir süperkapasitör, hem faradaik hem de faradaik olmayan süreçleri içerir. Cihaz uygulamalarında kullanılan enerji depolama sistemlerinden ilkidir.

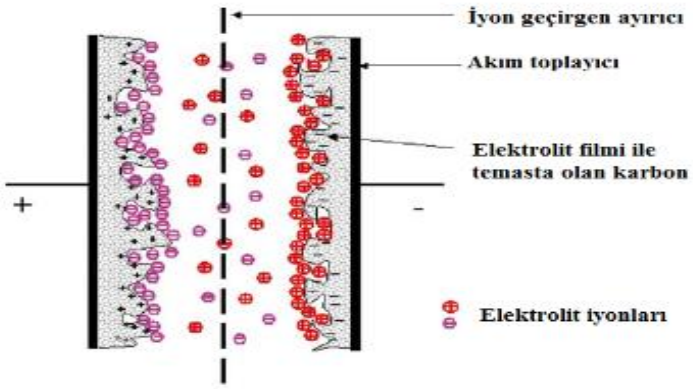


Şekil 2.6: Süperkapasitörlerin sınıflandırılması (Halper ve Ellenbogen 2006).

2.4.1 Elektrokimyasal Çift Katmanlı Kapasitörler (EDLC)

Karbon ve benzerlerinin elektrot olarak kullanıldığı kapasitörlerdir. Enerji, elektrot ile çözelti ara yüzünde oluşan ve bölgeyi ikiye ayıran Helmholtz tabakasında elektrostatik olarak depolanır (Shi 1996). Şekil 2.7'de EDLC kapasitörün yapısı gösterilmektedir. Pozitif elektrotta bulunan pozitif yükler Coulomb kuvveti sayesinde elektrolitteki zıt yükleri elektrot yüzeyine doğru çeker. Bu sırada elektrolitte ısı dalgalanması oluşur. Isı dalgalanması taşınan yüklerin saçılmasına neden olarak elektrot yakınındaki bölgelerde negatif yüklerin artmasına neden olur. Elektrot ile çözelti arasındaki yük dengesi elektriksel çift tabakayı oluşturur. Aynı durumun benzeri negatif tarafta da meydana gelerek orada da başka bir tabaka oluşturur. Sonuç olarak kapasitörün performansını etkileyen iki elektrikli çift katman oluşur (Yu 2013).

Karbon ve türevlerinin kullanıldığı kapasitörlerdir. Grafit tabakasının çeşitli formları olan grafen ve karbon nanotüpler (CNT) tek atomlu karbon tabakaları olarak adlandırılabilir. CNT'ler süper iletken özellik sergiler. CNT ler grafitlere benzer özelliklere sahiptir bu sebeple bir karbon nanotüp açılarak grafen tabakası oluşturabilir (Gogotsi ve Presser 2013). Karbon aerojeller iletken karbon nanoparçacıkların sürekli bir ağ yapı oluşturduğu ve dağınık mezogözenek yapısına sahip malzemelerdir (Arico 2005, Frackowiak ve Beguin 2001, Wang ve ark. 2001). Aktif karbon (AK), geniş bir yüzey alanına sahiptir ve geleneksel fakat çağdaş sentetik bir malzemedir. Yapısı, sabit olmayan altı halkalı bir karbondan meydana gelmiştir. Üç tip gözenek hacmi vardır: (I) Mikro gözenekler (boyutları 2 nm' den küçük), (II) Mezo gözenekler (boyutları 2 nm' den büyük) ve (III) Makro gözenekler (boyutları 50 nm' den büyük). Yüzey gözeneklilik analizi ile ağırlıklı gözenek boyutu belirlenerek ona uygun iyon çapına sahip çözelti seçimi yapılmaktadır (Mohammad ve Ansari 2009).



Şekil 2.7: EDLC kapasitör

2.4.2 Psödokapasitörler

Kapasitans değeri, çift katmanda yüklerin ayrılması ve elektrot yüzeyindeki iyonların yükseltgenip indirgenmesiyle oluşur. Kapasitans değeri sisteme uygulanan akım ile değişir (Arbizzani ve ark. 1996).

Pseudokapasitörlerin elektrotlarında üç çeşit faradik süreç oluşur: 1. Geri dönüşümlü adsorpsiyon (örneğin, platin veya altın yüzeyinde hidrojenin adsorbe edilmesi), 2. Geçiş metali oksitlerinin redoks reaksiyonları (örneğin RuO_2), 3. İletken polimer esaslı elektrotlarda, iletkenliği sağlayan katkı iyonlarının polimer zincirinden ayrılıp yeniden zincire birleşmesi (undoping-doping) tersinir elektrokimyasal reaksiyonu (Yu ve ark. 2012). Burada gerçekleşen faradaik süreçler çalışma voltajını ve spesifik kapasitansı da arttırmaktadır (Zhang ve ark. 2009). Psödokapasitörlerde faradaik reaksiyonlar faradaik olmayan reaksiyonlara göre daha yavaş olduğundan EDLC'lere göre düşük güç yoğunluğuna sahiptir (Chuang ve ark. 2010). Pseudokapasitörlerde iletken polimerler ve metal oksitler olmak üzere iki çeşit elektrot malzemesi bulunur.

İletken Polimerler ilk defa Mac Diarmid ve ark. tarafından keşfedilmiştir. Bu kavram adını polimer içindeki elektronların iletkenliğe yardımcı olmasından almaktadır. İletkenlikleri zincirlerinde bulunan tek ve çift bağlarından kaynaklanmaktadır. Yüksek iletkenlik ve spesifik kapasitansa sahip, düşük maliyetli, çevre dostu, katkılanmasıyla yüksek iletkenliğe sahip olan ve geniş voltaj aralığında çalışılabilen elektrot

malzemelerdir (Yoshida ve 1991). Polimer ve metallerin kendilerine özgü güçlü özelliklerinin bir araya getirilmesiyle oluşturulurlar (Coşkun 2009). Konjuge polimer olarak da adlandırılmaktadır (Saçak 2004, Wang ve ark. 2012).

Metal oksitler: Bölüm 2.5.1'de detaylı olarak anlatıldı.

2.4.3 Hibrit Kapasitörler

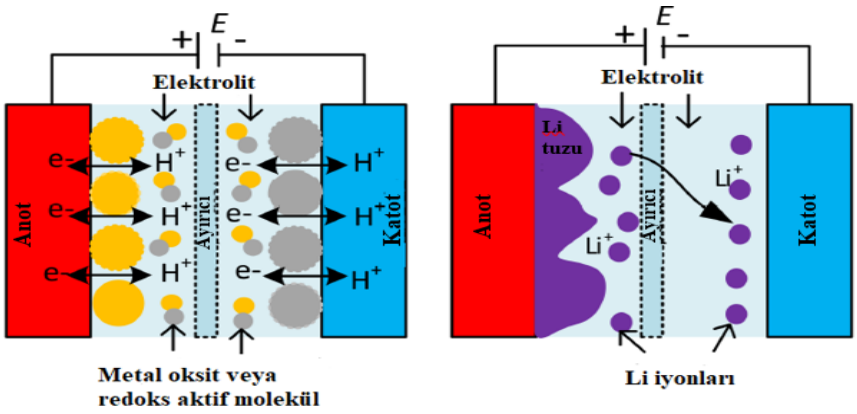
Pil benzeri bir elektrotun enerji kaynağı ve kapasitör benzeri bir elektrotun güç kaynağı olarak birleştirildiği elektrotlardır (Burke 2007, Iro ve ark. 2016). Karbon (polarize olabilen) ve metal oksit/iletken polimer (polarize olmayan) malzemeler ile kullanılan, elektrotların çift katmanlı kapasitansı ile pseudokapasitans (anot malzeme) özelliklerinin gösterildiği kapasitörlerdir (Halper ve ark. 2006, Ho ve ark. 2014, Najib ve ar. 2019). Faradaik ve faradaik olmayan süreçler yüksek enerji depolamada kullanılır. Yükleme sırasında anotta, elektrotlara uygulanan potansiyel ile serbest negatif yükler pozitif elektrota doğru çekilir, deşarj sırasında ise işlem tersine döner (Beguin ve ark. 2013). Süreçlerin tamamı pozitif elektrotta gerçekleşir ve kullanım ömrü de yine bu elektrot tarafından belirlenir (Kılıç, 2014). Farklı malzemelerin güçlü yönlerinin birleştirilmesiyle oluşturulan bu kapasitörler, uzun döngü süresine, yüksek enerji ve güç yoğunluğuna, güçlü iyonik iletkenliğe sahiptir (Yu ve ark. 2013).

Kullanılan elektrotlara ve reaksiyonların yönüne göre simetrik ve asimetrik olarak ikiye ayrılırlar. Elektrotların ve reaksiyon türlerinin aynı olduğu fakat zıt reaksiyonların gerçekleştiği kapasitörler simetrik; anotta redoks (faradaik) ve katotta çift katman oluşturulan kapasitörler ise asimetrik olarak adlandırılır (Tao ve Li 2014). Şekil 2.8'de psödokapasitörler ile hibrit kapasitörlerin çalışma mekanizması şematik olarak gösterildi. Hibrit süperkapasitörler, pil tipi, kompozit ve asimetrik hibrit olmak üzere üçe ayrılırlar.

Pil tipi hibrit süperkapasitörler bir pil ile süperkapasitör elektrot malzemelerinden oluşur. Süperkapasitörlerden gelen hızlı şarj deşarj, yüksek güç ve uzun ömür, bataryalardan gelen yüksek enerji ile birleştirilir(Halper ve ark. 2006).

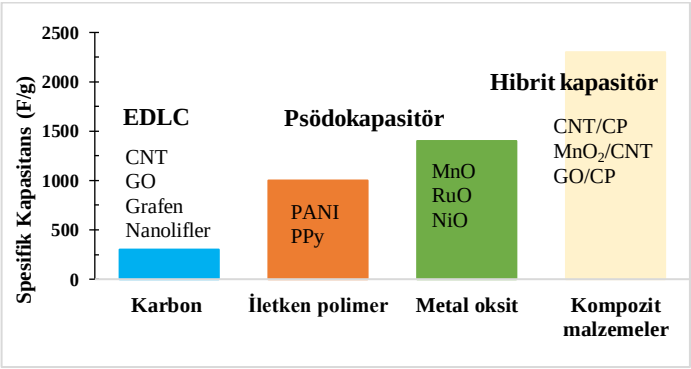
Kompozit süperkapasitörler karbon, metal oksit veya iletken polimer elektrotlardan oluşur. İletkenliği ve yüzey alanı yüksek olan karbon ile kapasitif çift katman yükü, pseudokapasitif malzemeler ile faradaik reaksiyonlar ile yüksek kapasite sağlanır (Frackowiak ve Khomenko 2005).

Asimetrik hibrit süperkapasitörler faradaik (pseudokapasitans) ve faradaik olmayan (EDCL) süreçlerin birleştirilmesiyle oluşur (Arbizzani ve Mastragostino 2001).



Şekil 2.8: a) Psödokapasitör b)Hibrit Kapasitör (Mancera ve ark. 2020)

Şekil 2.9'da EDLC, psödokapasitör ve hibrit kapasitörün spesifik kapasitans değerleri verilmiştir. EDLC'den hibrit kapasitöre doğru gidildikçe kapasite değerlerinde artış gözlenmektedir. Bu durum reaksiyonların sırasıyla faradaik olmayan, faradaik ve faradaik olmayan+faradaik şeklinde giden mekanizmalarından kaynaklanmaktadır.



Şekil 2.9: EDLC, psödokapasitör ve hibrit kapasitörlerin spesifik kapasitans değerleri (Shown 2015)

2.5 Metal oksitler

Bir metal katyonu ile bir oksit anyonu içeren kristal yapılardır. Su ile reaksiyonu bazları, asitlerle reaksiyonu bazları oluşturur. Süperkapasitör uygulamalarında karbon malzemelerden daha yüksek enerji yoğunluğuna ve polimer malzemelerden çok daha iyi elektrokimyasal kararlılığa sahiptir. Elektrot olarak üretimlerinde iyi bir iletkenlik ve kolay $O^{-2} \leftrightarrow OH^{-}$ değişimleri sağlandığında yüksek enerji ve güç yoğunluğu gösterirler (Wang 2010, Sharma 2010, Wang ve ark. 2012). Enerjiyi elektrostatik olarak depolarken aynı zamanda elektrot ile çözelti arasında faradaik süreçlerde oluşabilir. Mangan (MnO_2), Demir (Fe_3O_4), İridyum (IrO_2), Rutenyum (RuO_2) dahil olmak üzere geçiş metallerinin oksitleri, düşük direnci ile birlikte güçlü bir faradaik elektron transferi reaksiyonları oluştururlar. Mevcut metal oksitler arasında RuO_2, 1.4 V'luk potansiyel penceresi ile yüksek kapasitans gösterir. Ancak doğada az bulunur, elde edilmesi zordur, toksiktir ve çok pahalıdır (Toupin ve ark. 2002, Wang ve ark. 2008, Reddy ve ark. 2009). RuO_2 nin sahip olduğu bu dezavantajlar nedeniyle araştırmalar mangan oksit üzerine yoğunlaşmıştır. MnO_2; kolay bulunabilirliği, düşük maliyeti, toksik olmayan özelliği ve geniş voltaj penceresine sahip olması nedenleriyle süperkapasitör tasarımları için iyi bir malzemedir (Jeonh ve Manthhiram 2002, Reddy 2004). Sonraki bölümde Mangan ve mangan-oksit detaylı şekilde anlatılmıştır.

2.5.1 Mn-Oksit

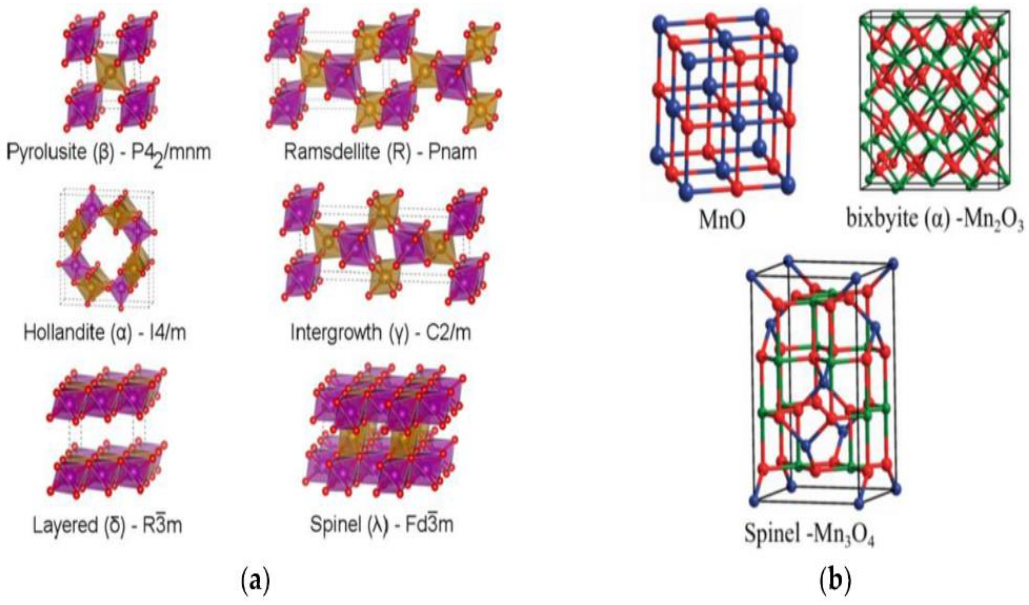
Asya'da magnezyumda bulunduğu tahmin edilen mangan cevheri 1826 yılında Pirolusit ismiyle türetildi. Antik Mısır'da ve Romalılar tarafından cam süsleme amacıyla kullanıldı (Habashi 1997, Othmer 2005). 1400 lere gelindiğinde Brounstein mangan cevherini bütün olarak kullandı ve 1700 lerde Gahn manganı metal olarak izole etmeyi başardı. 1808 li yıllarda ise Buttman tarafından ilk defa Mangan ismi ile kullanıldı. 17. Yüzyılda ise kimyacı Glauber tarafından permanganat ismi ile mangan bileşiği bulundu (Othmer 2005).

1841 de Pourcel tarafından 'Ferromangan' endüstriyel olarak ilk kez Fransa'da pota adı verilen özel bir kapta üretilen 'pota çeliği' yapımında kullanıldı (Habashi 1997).

1975'de Pourcel %65'lik ferromangan üretmeyi başarırken, 1888 yılında Hadfield mangan içeren çelik üreterek çeliğin direncini arttırdı (Habashi 1997, Othmer 2005). 1868 yılında ise Leclanche kuru pil sistemlerinde MnO_2 ilk kez kullandı (Othmer 2005). Kapasitif davranışı ise ilk kez 1999'da Lee ve Goodenough tarafından bildirildi (Lee ve Goodenough 1999, Lee ve ark. 1999).

Mangan, gümüş renkli bir metal olup çok sert olmasına rağmen aynı zamanda kırılgandır (Demir 1996). Mangan ve alaşımları; piller, gemi pervaneleri, cam, oto boyaları, petrokimya ürünleri, çimento, ilaçlar, fotoğrafçılık, elektronik cihazlar, raylar, suni gübre, içecek kutuları da dahil olmak üzere birçok alanda kullanılmaktadır (Süren 2020).

Periyodik tabloda 7. grup ve 4. periyotta yer alırken atom numarası: 25, atom kütlesi: 54,938044 gram/mol'dur. Elektron dağılımı [Ar] 3d54s2 şeklinde olup oksidasyon durumlarında -3 ve +7 arasında değerlik alır. Düşük değerlikteki Mn, krom ya da demire benzemeye çalışır. Mn^{+2}, Mn^{+4} ve Mn^{+7} ticari olarak önemli değerlikleridir. İki değerlikli mangan bileşikleri asidik durumlara karşı dayanıklıdır ve hafif pembe renklidir. Şekil 2.10b gösterilen kristal yapılarına aittir.



Şekil 2.10: Manganın a) fazları (Kitchaev ve ark. 2016), b) kristal yapıları (Menezes ve ark. 2014)

Çizelge 2.2'de erime, kaynama noktası, yoğunluk ve genleşme katsayısı gibi çeşitli özellikleri verildi.

Çizelge 2.2: Manganın özellikleri (Demir 1996, Othmer 2005).

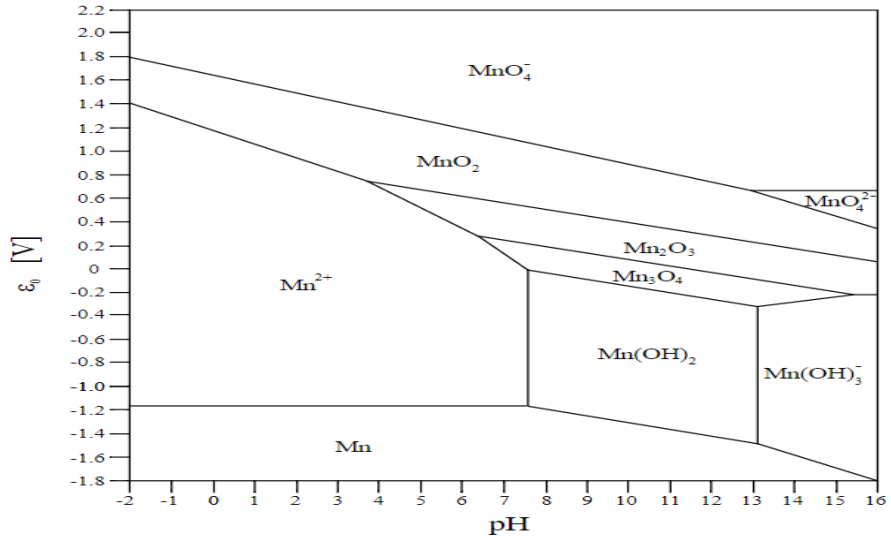
Manganın Özellikleri	
Erime noktası, [°C]	1244
Kaynama noktası, [°C]	2150
Yoğunluk, [g/cm3@20°C]	7,43
Özgül ısı, [cal/g@25,2°C]	0,115
Lineer genleşme katsayısı, [0- 100°C]	22×10^{-6}
Sertlik, [mohs]	5,0
Sıkıştırılabilme	$8{,}4 \times 10^{-7}$
Buharlaşma gizli ısısı, [cal/g-at]	53700
Standart elektrot potansiyeli, [V]	1,134
Manyetik hassasiyeti, [cgs]	8×10^{-6}

Mangan, temel oktahedral (sekizyüzlü) (MnO_6) birimlerinin bağlanmasına bağlı olarak birçok kristalografik yapıya sahip olur (Thackeray 1997, Suib 2008). α ve β fazları kırılgan yapıda iken γ fazı şekil verilebilir ve kararsızdır. Bu kararsızlık dondurulmuş olarak tutulmaz ise δ fazına dönüşür. δ formu ise nikel ve bakır ilaveleri ile kararlı hale getirilebilmektedir. Çizelge 2.3'te α, β ve γ fazlarına ait kristal yapı, birim küpteki atom sayısı, örgü parametresi, elektrik iletkenliği, dönüşüm sıcaklığı ve özgül ısısı verildi. Şekil 2.10a'da fazları gösterildi.

Çizelge 2.3: Mangan formlarının özellikleri (Demir 1996).

Fazlar	**α**	**β**	**γ**
Kristal yapısı	Kübik	Kübik	Tetragonal
Birim küpteki atom sayısı	58	20	-
Örgü parametresi	8.894	6.305	3.774
Dönüşüm sıcaklığı, [°C]	678a	1000b	1138c
Elektriksel iletkenlik, [μΩ-cm@20 °C]	185	91	45.1
Özgül ısısı, [cal/g@25.2°C]	0.115	-	0.12

Manganın oksidasyon durumu arttığında yani MnO'dan Mn_2O_7 ye geçerken, bazik özelliği de artmaktadır. Şekil (2.11) de verilen dikey eksenin potansiyel ve yatay eksenin pH olduğu Pourbaix diyagramı bu durumu açıklamak için yeterlidir.



Şekil 2.11: Mangan Pourbaix grafiği (Anonim 2013)

Mangan ayrıca farklı katalizör özelliklere sahip nanotel (tek boyutlu), nanotüp (iki boyutlu) ve nanoçiçek (üç boyutlu) olmak üzere çeşitli morfolojilere de sahiptir (Luo ve ark. 2008, Fu ve ark. 2010, Zhang ve ark. 2014).

Tüm bu özelliklerin yanında MnO_2 ana dezavantajı elektriksel iletkenliğidir. Ancak karbon, karbon nanatüpler, grafen vb. gibi yüksek iletkenliğe sahip malzemeler ile kullanılır. Bu durumda simetrik ve asimetrik süper kapasitörler için aktif elektrot malzemesi olarak bilimsel ve endüstriyel olarak ilgi görmektedir (Pinero ve ark. 2005, Chan ve ark. 2012, Aldama ve ark. 2016).

Lee ve Goodenough 1999 yılında, $KMnO_4$'ü su ile $Mn(CH_3COO)_2$ ile reaksiyona sokarak amorf hidratlı manganez dioksit hazırladılar ve MnO_2 bazlı kompozit malzemeleri KCl, NaCl ve LiCl sulu çözeltilerinde neredeyse ideale yakın kapasitif davranış sergilediğini buldular. İlk olan bu çalışmayı; daldırma kaplama, anodik biriktirme ve elektrokimyasal oksidasyon ile hazırlanan Mn elektrotların kapasitif özelliklerini bildiren çalışmalar takip etti (Pang ve ark. 2000, Chin ve ark. 2002, Jiang ve Kucernak 2002, Hu ve Tson 2002, Hu ve Wang 2003, Chang ve Tsai 2003,2004, Hu ve Tsou 2003, Chen ve ark. 2004, Wu ve Chiang 2004, Chang ve ark. 2004, Wu ve ark. 2004, Prasad ve Miura 2004, Wu ve Hu 2004, Broughton ve Brett 2005, Chuang ve Hu

2005). MnO_2'nin teorik kapasitesi 1370 F/g dır. (Fusalba ve ark. 2000, Lin ve ark. 2002). MnO_2 için karbon temelli alt tabakalarda önce 150-250 F/g aralığında spesifik kapasitans değerleri bildirildi (Subramanian ve ark. 2006, Xu ve ark. 2010, Patel ve ark. 2012). Ardından He ve ark. karbon alttabaka üzerinde MnO_2 yi nanolevha olarak hazırladı ve elektrot malzemesi 425 F/g gibi yüksek özgül kapasite gösterdi (He ve ark. 2013). Zhang ve ark. üç boyutlu, katmanlı ve gözenekli yapıya sahip karbonun dahil olduğu bir MnO_2 kompozit elektrotun spesifik kapasitesi 356,5 F/g kadar yüksekti (Zhang ve ark. 2017). Bu çalışmalar hariç MnO_2 için farklı alttabakalarda bildirilen spesifik kapasitans değerleri Çizelge 2.4'te verildi. Literatürde karbon türevlerinin kullanıldığı alttabakalarda spesifik kapasitans değerlerinin daha yüksek olduğu gözlendi. Bu nedenle ITO ve çelik alttabalarda literatürde bulabildiğim en yüksek spesifik kapasitanslı araştırmaya yer verildi.

Çizelge 2.4: Farklı alttabakalarda MnO_2 elektrotların spesifik kapasitans değerleri

Elektrot	Çözelti	Spesifik kapasitans (F/g)	Tarama hızı(mV/s)	Referans
Grafit/MnO_2 film	0.1 M Na_2SO_4	181	2	Toupin ve ark. 2002
	1 M Na_2SO_4	210	5	Kim ve Popov 2002
	0.2 M Na_2SO_4	642	10	Amade ve ark. 2011
	1M Na_2SO_4	740	10	Fan ve ark. 2008a
	1M Na_2SO_4	521	2	Jadhav ve ark. 2019
ITO/ MnO_2 film		508	5	Jiao ve ark. 2022
Çelik/ MnO_2 film	1M Na_2SO_4	521	5	Feng ve ark. 2009

Song ve ark. 200 mV/s tarama hızında 618 mF/cm^2 değrinde spesifik kapasitans veren bir MnO_2 elektrot hazırlamak için iki adımlı bir yöntem kullandı (Song ve ark. 2017). Nagaraju ve ark. 0,5 A/g da 244,5 F/g spesifik kapasitansa sahip bir çekirdek-kabuk MnO_2 nano yapıları hazırladılar (Nagaraju 2016). Ancak bu yöntemlerin çoğu çok adımlı işlemler gerektiren, yüksek maliyetli, uzun süreli ve karmaşık işlemler gibi dezavantajlara sahipti. Yine bu makaleler ve elektrot malzemelerinin performası arttırması üzerine yapılan araştırmalarda nanoyapıların önemi keşfedildi (Li ve ark. 2008, Zhang ve Cao 2011). Bu nanoyapılı elektrot yapılarında daha fazla aktif bölgeler

ile hızlı elektron transferine yardımcı olduğu bildirildi (Chang ve ark. 2009, Song ve ark.2017). Coates, mekanik ve kimyasal (pasivasyon/dekabaj) işlemlerinin paslanmaz çelik yüzeyindeki pürüzlülüğü iyileştirdiğini (coates 1990), Sclar ve Mao ise ultrasonik banyonun elektrokimyasal reaksiyonlarda kütle taşıma süreçlerini etkilediğini bildirdirler (Sclar ve ark. 2012, Mao ve ark. 2018). Liu ve ark. nanotelli kümelerden oluşan MnO_2 elektrodun ultrasonik destekli elektrodepozisyon yöntemiyle üretti ve spesifik kapasitansını 369 F/g olarak elde etti (Liu ve ark. 2019). Zhang ise üç boyutlu gözenekli alttabakalar üzerinde ultrasonik işlem ve NH^{4+} yardımı ile elektrodepozisyon ile 810 F/g spesifik kapasitanslı nano yapılı MnO_2 bildirdi (Zhang ve ark. 2020).

3. MATERYAL ve YÖNTEM

3.1. MnO_2 Elektrotların Hazırlanması

İlk seride, 0.5 M $MnSO_4.H_2O$ (Manganese (II) sulfate monohydrate (Sigma-Aldrich)) çözeltisi alttabakalar üzerine MnO_2 elektrotları üretmek ve 1 M Na_2SO_4 (sodyum sülfat) çözeltisi elektrotların kapasitif davranışını incelemek amacıyla hazırlandı. Tüm çözeltilerde saf su (Elga Felix sistemi ile 18.2 MΩ) kullanıldı. İkinci seride; elektrotları üretmek için 0,5 M $MnSO_4.H_2O$, çelik alttabakayı temizlemek için her biri %10 'luk olmak üzere H_2SO_4, HNO_3 ve HCI asit çözeltileri saf su kullanılarak hazırlandı. Üçüncü seride; ilk serideki ile aynı çözeltiler kullanıldı.

3.2 Alttabakaların Hazırlanması

Elektrodepozisyon yöntemi kullanılarak üretilen elektrotlarda, alttabakanın seçilmesi ve hazırlanması elektrotların özellikleri açısından oldukça önemlidir. Bu durum filmlerin yapısal ve elektronik özelliklerini büyük ölçüde etkiler. İlk seride MnO_2 elektrotların kapasitif özellikleri araştırıldığından direnç ve kapasitif davranış göstermesi muhtemel çeşitli alttabakalar ile çalışıldı. Metal (direnç davranışı) alttabaka olarak çelik, metal-oksit (direnç-kapasitif davranışı) alttabaka olarak indiyum kalay oksit (İTO) ve karbon (kapasitif davranışı) alttabaka olarak grafit kullanıldı. Bu alttabakalar dikkatli bir şekilde aşağıda verilen temizleme işlemlerine uygun olarak temizlendi. Bu tez çalışmasında 2,5 cmx2,5 cm çeliğin yüzey alanı 0,36 cm^2, 1cmx1cm İTO nun yüzey alanı 0,25 cm^2 ve yarıçapı 0,3 cm olan grafitin yüzey alanı 0,28 cm^2 olmak üzere toplamda 3 adet alttabaka kullanıldı.

Çelik alttabakalar, 1500 ve 2000 dereceli zımpara ile mekaniksel olarak temizlendi. Saf su ile durulanıp hava pompası ile kurutuldu. Elektrotun üretileceği yüzey hariç özel yalıtkan bir bant ile kaplandı ve iletkenlik için arka yüzeyinde bakır tel kullanıldı. Alttabakalar son kez saf su ile durulanıp kurutuldu.

İTO alttabaka için aşağıdaki gibi bir yüzey temizleme işlemi uygulandı. Pamuklu çubuk kullanılarak tolüen ile temizlendi. Sırasıyla detarjanlı su, saf su, aseton, tolüen ve izopropil alkol ile 15 dakika oda sıcaklığında ultrasonifikasyon yaptırıldı. Her bir işlem sonunda saf su ile durulandı. Bu işlemlerden sonra alttabaka izopropil alkolden çıkarıldı, saf su ile durulandı ve hava pompasıyla kurutuldu. İletken yüzey, depozit edilecek alan hariç özel yalıtkan bir bant ile kaplandı. İletkenliği sağlamak için bakır tel kullanıldı. Kaplama işleminin ardından alttabakada oluşabilecek muhtemel kirliliği önlemek amacıyla saf su ile durulanıp kurutularak elektrodepozisyon için hazır hale getirildi.

Grafit alttabaka; 1200, 1500 ve 2000 dereceli zımparalar ile mekaniksel olarak temizlendi. Alttabaka üzerindeki kirler kalın zımpara ile temizlenirken, ince zımpara ile kalın zımparanın alttabaka üzerinde bıraktığı derin çizikler giderilmeye çalışıldı. Ardından saf su ile yıkanıp hava pompası ile kurutuldu. Yalıtkan özel bir bant ile ince film üretilecek olan kısım hariç kaplama işlemi yapıldı. İletkenlik, bakır tel ile sağlandı. Bantlama işleminin ardından tekrar saf su ile yıkanıp kurutuldu.

İkinci seride, çelik alttabakaya standart, ultrasonifikasyon (UB), asite daldırma ve pasivasyon gibi yüzey işlemleri ikili ve üçlü şekilde uygulandı. Yüzey işlemlerine bağlı olarak üretilen MnO_2 elektrotların kapasitif davranışları incelendi. Yüzeylere, Çizelge 3.1'de gösterildiği gibi standart, ikili ve üçlü işlemler uygulandı. Standart işlem ilk seri de anlatıldığı şekli ile aynı olup zımparalamadır. Daha sonra her bir tabakadaki çalışmaya göre ultrasonifikasyon, asite daldırma ve asit pasivasyonu uygulandı. Ultrasonifikasyon 50°'de 15 dakika, asite daldırma 10 s dir. Asit pasivasyonu ise 1/-0.5 V potansiyel aralığında 10 döngü şeklinde dönüşümlü voltametri ile gerçekleştirildi. Üçüncü seride; çelik alttabaka birinci seride açıklandığı şekliyle mekaniksel olarak temizlendi.

Çizelge 3.1: Standart, ikili ve üçlü yüzey işlemleri

Yüzey İşlemleri	Standart (zımparalama)	UB	Asite daldırma	Asit pasivasyon
Standart	X			
İkili	X	X		
	X		X	
	X			X
Üçlü	X	X	X	
	X	X		X

3.3 Elektrotların Üretilmesi

Her üç çalışmada da elektrot üretmek için kullanılan elektrodepozisyon yönteminin şeması Şekil 2.1'de gösterildiği gibidir. Depozisyon işlemi üç elektrotlu elektrokimyasal hücre ile yapıldı. Bu hücrede 3x3 cm^2 olan platin levha yardımcı elektrot (Y.E) olarak, doymuş kalomel referans elektrot olarak (R.E) ve çelik, İTO ve grafit alttabakalar çalışma elektrotu (Ç.E) olarak kullanıldı. Depozisyon sırasında homojen akım ve potansiyel dağılımı için yardımcı elektrot, çalışma elektrodunun tam karşısına yerleştirildi. Referans elektrot ise potansiyel düşmesini önlemek için çalışma elektrodunun yakınında konumlandırıldı. Yapılan deneyler sırasında R.E ile Ç.E arasındaki mesafe ~1.5 cm iken Y.E ile Ç.E arasındaki mesafe ~5 cm'dir.

Şekil 3.1 'de verilen Verstat4 cihazı ile çözeltinin sıcaklığı ve pH değerleri kontrol edilerek depozisyon başlatıldı. Depozisyon işlemi bittiğinde bilgisayar destekli program kendiliğinden durdu ve vakit kaybetmeden alttabaka çözeltiden çıkartıldı. Saf su ile durulandı, hava pompası ile kurutuldu ve elektrotun kapasitif davranışını incelemek için hazırlanmış olan çözeltinin içine yerleştirildi. Bu sıralama her bir alttabaka için tekrarlandı.

Cihaz elektrodepozisyonu kontrol ederken Ç.E ile Y.E arasındaki akım değerlerini toplayarak istenilen yük miktarına ulaştı. Yük miktarı Eşitlik 2.3'de yerine yazılarak elektrotların kalınlıkları hesaplandı. Eşitlikten beklenen (nominal) elektrot kalınlığı %100 akım verimliliğine göre hesaplandığından bu değer beklenen (nominal) elektrot kalınlığıdır. Akım verimliliği; hidrojen çıkışı, ara reaksiyonların oluşumu ve depozisyon

sırasında uygulanan potansiyel gibi durumlardan etkilenerek düşer. Bu ise hesaplanan değerin beklenen elektrot kalınlığı değeri olmamasına neden olur. Gerçek elektrot kalınlığı ise akım verimliliği ile beklenen elektrot kalınlığının çarpılmasından hesaplanır.



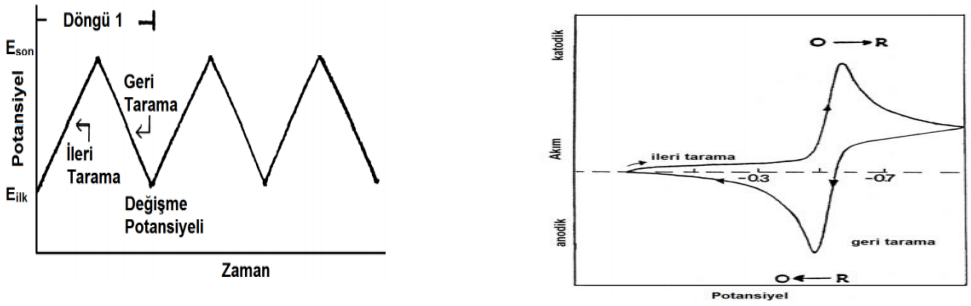
Şekil 3.1: Potansiyostat/Galvanostat cihazı ve bilgisayar

3.4 Elektrokimyasal Karakterizasyon

Süperkapasitörlerin karakterizasyonu için 4 farklı elektrokimyasal teknik vardır.

3.4.1 Dönüşümlü Voltametri Tekniği (CV)

Akımdaki değişimin uygulanan gerilimin bir fonksiyonu olarak kaydedildiği, programlanabilir ve kontrol edilebilen bir voltajın çalışma elektroduna uygulandığı elektrokimyasal karakterizasyon için kullanılan bir tekniktir (Ombaba 2009). Potansiyel ayarlanıp belirlenen aralıkta ileri-geri hareket ederek istenilen tarama hızında tarama gerçekleştirilir. Tarama düşük potansiyelden yüksek potansiyele, yüksek potansiyelden ise düşük potansiyele şeklindedir. İleri geri şeklinde olan taramaların toplamı döngü olarak adlandırılır (Tang 2009).

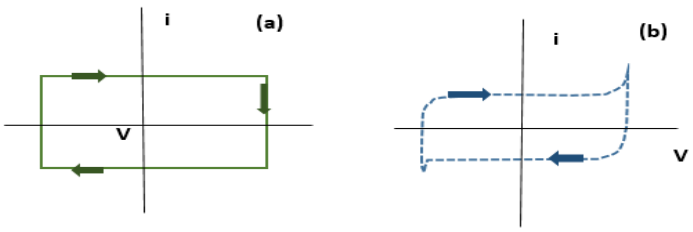


Şekil 3.2: CV'de potansiyel- zaman ve potansiyel-akım eğrileri (Tang 2009)

CV ile yükseltgenme ve indirgenme tepkimelerine ait bilgiler elde edilir. Bu bilgiler sayesinde moleküllerin yükseltgenme ve indirgenmelerine ait gerilim aralıklarının belirlenmesi, elektrokimyasal tepkimenin tersinir olup olmadığı, aktarılan elektron sayısı, elektrokimyasal tepkimeyi kimyasal bir tepkimenin izleyip izlemediği gibi durumları belirlenebilir (Özcan 2010).

Tez çalışmaları kapsamın bu teknik hem çözeltilerin elektrokimyasal davranışlarını hem de üretilen MnO_2 elektrotların kapasitif davranışlarını araştırmak için kullanıldı. 1 M Na_2SO_4 çözeltisi içinde, metallerde 0,0 V/0,7 V; metal-oksit ve karbonlarda 0,0 V/0,8 V potansiyel aralığında 2 mV/s, 5 mV/s, 10 mV/s, 30 mV/s, 50 mV/s ve 100 mV/s tarama hızlarında ölçümler alındı. Bu nedenle aşağıda CV ile belli bir potansiyel aralığında ölçülen ve kapasitif davranış gösteren voltammogramlar hakkında da bilgi verildi.

Şekil 3.3 de ideal ve gerçek kapasitörlere ait CV eğrileri verildi. Direncin ihmal edilebildiği ideal kapasitörlerde CV grafiği dikdörtgen şeklindedir. Ancak gerçekte durum böyle değildir. Bu durumda CV eğrisinin uçları arasında aşağıya ve yukarıya doğru kaymalar gözlenir.



Şekil 3.3: CV eğrileri a) İdeal bir kondansatörün b) Gerçek bir kapasitörün

Bu teknik ile elde edilen spesifik kapasitans değerleri Eşitlik 3.1 ile hesaplandı.

$$C = \frac{\int I \mathrm{d}v}{2\, v\, m\, \Delta V} \qquad (3.1)$$

Eşitlik 3.1 de *I, ΔV, ν ve m* değerleri sırasıyla akım, potansiyel aralığı, tarama hızı ve depozit edilen filmin Faraday yasasından hesaplanan kütlesidir.

3.4.2.Galvanostatik Şarj–Deşarj Tekniği (GCD, Akım Kontrollü Yükleme – Boşaltma)

Akım kontrol edilerek voltajın ölçüldüğü galvanostatik şarj-deşarj, kapasitansın ve kullanım ömrünün değerlendirilebildiği güvenilir tekniklerden bir diğeridir. Kronopotansiyometri olarak da adlandırılır (Balbaşı ve Şahin 2015).

Elektrotların kapasitif davranışının ölçülmesi için düzenlenmesi gereken parametreler bulunur. Bunlar:

a) Akım şarj-deşarj: Kütleye ve alana göre belirlenebilir. Kütleye göre: Aktif elektrot miktarına göre akım hesaplanır. Örneğin; 10mg kütle için 1 A/g da gerekli akım 10 mA ‘dır. Alana göre: Aktif elektrot miktarının alanına bağlı olarakta kütle hesaplanabilir.
b) Şarj için uygulanan akım pozitifken, deşarj için akım aynı değerin negatifi olmalıdır.
c) Şarj ve deşarj belirlenen voltaja ulaşana kadar devam eder.
Şekil 3.4 te GCD’de, potansiyel-zaman ve IR_d değerleri gösterildi. IR_d düşmesi akım çıkışını doğrudan etkiler. Şarj-deşarj sırasında enerjinin kaybolmaması için IR_d değeri mümkün olduğunca küçük olmalıdır (Min ve ark. 2014, Jian ve ark. 2013, Li ve ark.2013).

Bu metot ile kapasitans değeri ‘*C*’ [Eşitlik (3.2)] , enerji yoğunluğu ‘*E*’ (Wsaat/kg) [Eşitlik (3.3)], eşdeğer seri direnç ‘*ESR’ (Ω)* [Eşitlik (3.4)], güç yoğunluğu ‘*P*’ (W/kg) [Eşitlik (3.5)] ve kulombik verim ‘η’ [Eşitlik (3.6)] değerlerini hesaplamak için sırası ile aşağıdaki eşitlikler kullanılabilir.

$$C = \frac{I\,\Delta t}{m\,\Delta V} \qquad (3.2)$$

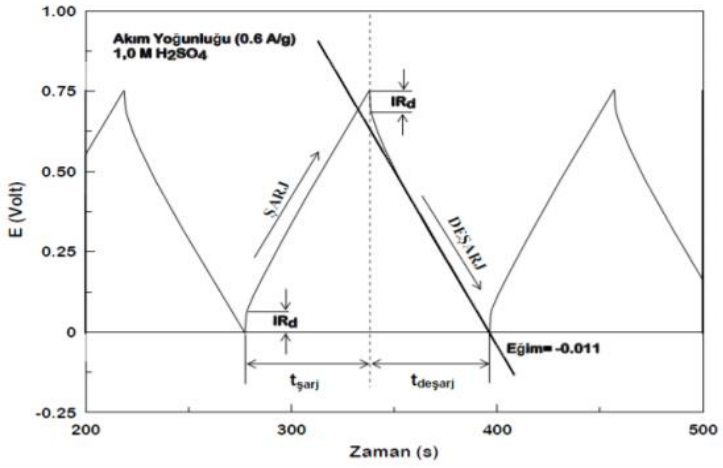
$$E = \frac{C\,\Delta V}{2} \qquad (3.3)$$

$$ESR = \frac{IRd}{2\,I} \qquad (3.4)$$

$$P = \frac{E}{td} \qquad (3.5)$$

$$\eta = \frac{td}{t_{\text{ş}}} \qquad (3.6)$$

Eşitlik (3.2 -3.6) arasında verilen *I, Δt, m, ΔV,* t_d ve $t_ş$ değerleri sırasıyla amper cinsinden uygulanan akım, deşarj süresi, gram cinsinden aktif kütle miktarı, potansiyel pencere voltaj farkı, deşarj süresi ve şarj süreleridir (Balbaşı ve Şahin 2015).



Şekil 3.4: GCD'de şarj-deşarj, potansiyel-zaman ve IR_d değerleri (Balbaşı ve Şahin 2015)

Bu çalışmada, 1 M Na_2SO_4 çözeltisi içinde, metallerde 0,0 V/0,7 V; metal-oksit ve karbonlarda 0,0 V/0,8 V potansiyel aralığında 1,0 A/g -1,5 A/g -2,0 A/g -5,0 A/g -10,0 A/g -15,0 A/g ve 20 A/g akım yoğunluklarında ölçümler alındı.

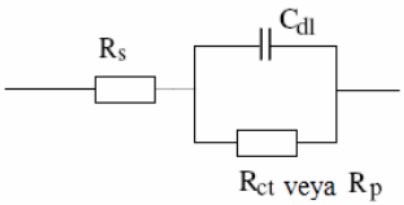
3.4.3-Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi (EIS) Tekniği

Elektrokimyasal hücrelerdeki farklı frekanslarda gerçekleşen süreçleri araştırmak için kullanılan bir tekniktir (Chan 2009). Elektrokimyasal olay elektrot ile elektrotun ara yüzeyinde gerçekleşir. Empedans ölçümü ile elektrot yüzeyinde meydana gelen yükseltgenme ve indirgenme tepkimelerindeki serbest kinetiği ile mekanizması hakkında önemli bilgiler verir (Yanardağ 2019).

Empedans ölçümlerinde amaç, elektrokimyasal sistemi doğrulamak ve ona uygun eşdeğer devre modelini oluşturmaktır. Karakteristik frekans aralığı 0,01 ile 100 kHz'dir. Bu frekans aralığında uygulanan alternatif akıma karşılık sistemin empedansı ölçülür. Veriler Bode ve Nyquist grafikleri olarak verilir. EIS numuneye zarar vermeyen bir tekniktir.

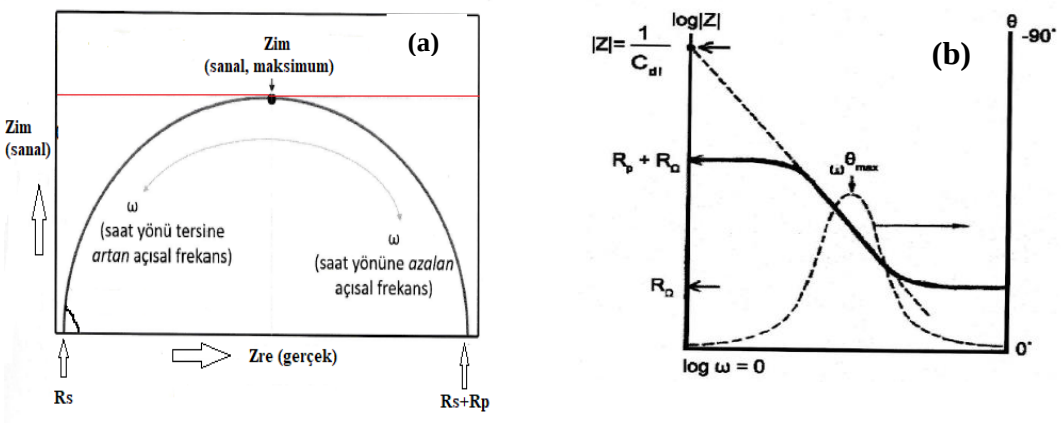
Elektrokimyasal empedans spektroskopisinin avantajları şunlardır:
Hem elektrot kapasitesi hem de yük transferi makanizması ile ilgili önemli bilgiler verir.
Potansiyel taraması yapmaz dolayısıyla, doğru akım (DC) tekniklerinde potansiyel hataların olduğu yerde ve iletkenliğin düşük çözeltilerde uygulanabilir.
Kaplamalarda reaksiyonun frekansı değiştirilebilir (Yanardağ 2019).

Modellenmiş devrelerde en çok kullanılan devre elemanları dirençler, indüktörler ve kapasitörlerdir. Tekniğin en basit devresi ise Randles devresidir. Bu devre içerisinde R_s çözelti direnci, C_{dl} ikili tabaka kapasitörü ve R_{ct} ve R_p ise sırasıyla yük transfer direnci ve polarizasyon direncidir. Şekil 3.5'te Randles devresinin basit şematik gösterimi verilmiştir.



Şekil 3.5: Randles devresinin basit şematik gösterimi

Şekil 3.6'da bir EIS verisine ait Nyquist ve Bode grafikleri verildi. Nyquist grafiği, empedansın sanal ve gerçek eksenlerinin koordinat düzlemine göre yerleştiği grafiklerdir. Yarım dairenin başlangıcındaki ilk sıfır olmayan değer R_s hacimsel çözelti direnci, C_{dl} ikili tabaka kapasitansıdır ve Q_{dl} ile de gösterilir. Yüzeyde oluşan elektrotun sağlamlığı ile ilgilidir. Değerinin yüksek olması elektrotlardaki yerel kusurlardan kaynaklanan homojen olmayan yapıya da bağlanabilir. Burada n olarak bahsedilen bir parametre bulunur. n değeri 1'e yaklaştığında kapasitör davranışı çok belirgindir. R_{ct}, faradaik yük transfer direncini temsil eder, tepkime mekanizmasına bağlı olarak değişir, elektrot stabilitesinden kaynaklı farklılık gösterir. Bode grafiğinde empedansın, geniş bir şekilde logaritmik frekansa bağlılığı verilir. Frekans elektrotun davranışına bağlıdır. Yüksek frekanslarda, ohmik direnci, düşük frekanslarda ise polarizasyon direncini (R_p ve R_Ω) verir. logIZI-logw eğrileri sırasıyla R_p ve R_Ω değerleridir. Bode grafiğinde aynı zamanda faz açısı da gösterilir. Direncin olduğu yüksek ve düşük frekanlarda dirençten kaynaklı faz açısı (θ) sıfır olur. Ara değerlerde ise sanal bileşenin artmasına bağlı olarak artar. θ, log w'ye karşı çizdirildiğinde açısal frekansın maksimum olduğu değerde pik oluşur. Burası çift tabaka kapasitansının maksimum olduğu yerdir. Bode grafiğinde, düşük frekanslarda R_p belirlenebilir. Veriler dağınık olduğunda Bode, tam yarım daire şeklinde olduğunda Nyquist grafiği verilir (Yanardağ 2019).



Şekil 3.6: EIS grafikleri a)Nyquist b)Bode (Yanardağ 2019)

Bu çalışmanın bütün serilerinde deneyler 10^{-1} ile 10^{4} Hz frekans aralığında, 5 mV genlik potansiyeli ile açık devre potansiyelinde (OCP) yapıldı. Deneysel ve ZSimpWin 3.60 programı ile fit edilerek hesaplanan değerlerin Bode ve Nyquist grafikleri verildi.

3.4.4. Mott-Schottky (MS) Ölçümleri

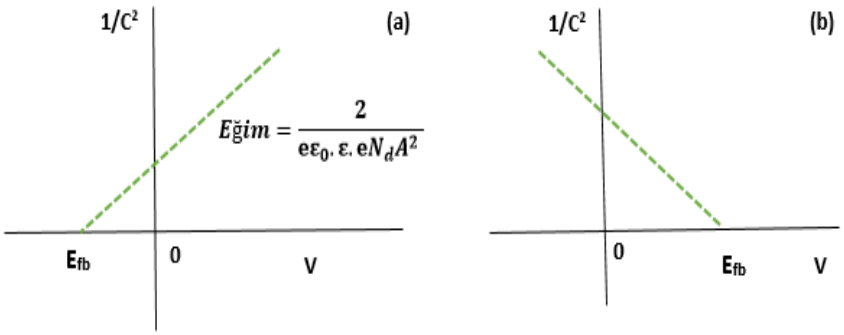
Mott ve Schottky, 1938 yılında birbirlerinden habersiz olarak elektronların potansiyel engeli üzerinden difüzyon yolu ile geçtiğini ve sürüklendiğini bildirdi (Schottky1938). DC voltajındaki değişimlerin elektrotlarda meydana getirdiği değişikleri ölçmeye yarayan bir tekniktir. Yarı iletken tipleri için Denklem 3.7 ve 3.8 ile sırasıyla n ve p tipi yarı iletkenlerin; düz bant potansiyeli, kapasitans değeri ve taşıyıcı yük yoğunluğu hesaplanabilir (Chatman 2009).

$$\frac{1}{C^2} = \left(\frac{2}{\varepsilon_0.\varepsilon.e.A^2.N_d}\right).\left(E - E_{fb} - \frac{kT}{e}\right) \quad \text{n tipi yarıiletken (3.7)}$$

$$\frac{1}{C^2} = \left(\frac{2}{-\varepsilon_0.\varepsilon.e.A^2.N_d}\right).\left(E - E_{fb} - \frac{kT}{e}\right) \quad \text{p tipi yariletken} \quad (3.8)$$

Denklemde, *C, ε_0, ε, e, A, Nd, E, E_{fb}, k ve T* sırasıyla elektrotun kapasitansı, boşluğun dielektrik sabiti ($8.85\text{x}10^{-12}$ F/m), yarıiletkenin dielektrik sabiti, elektron yükü ($1.602\text{x}10^{-19}$ C), alanı, taşıyıcı yük yoğunluğu, uygulanan potansiyel, düz bant potansiyeli, Boltzman sabiti ($1.38\text{x}10^{-23}$ J/K) ve mutlak sıcaklık (298 K) tır.

M-S'de $1/C^2$'ye karşılık uygulanan potansiyel grafiği çizdirilir. Bu grafiğin eğimi, çalışma elektrotunun n ve ya p tipi olmasına göre farklılık gösterir. Voltaj ekseninin kestiği nokta E_{fb} değerini verir. Şekil 3.7'de n ve p tipi yarı iletkene ait MS grafiği verildi. n tipi yarıiletkenlerde elektrot/elektrolit arayüzey reaksiyonlarında elektron veya negatif yük taşıyıcılarının yoğunluğunun, p tipi yarıiletkenlerde ise boşlukların veya pozitif yük taşıyıcılarının daha fazla olduğu bilinir. İki tipte de grafiğin eğimi farklıdır (Messaoudi ve ark. 2016, Bengas ve ark. 2019).



Şekil 3.7: M-S grafikleri a) n tipi b) p tipi

Bu tezin tüm serilerinde M-S ölçümleri, 1 M Na_2SO_4 çözeltisi içinde -0,6 V/0,2 V potansiyel aralığında alındı. Analiz, 100 kHz'lik frekans ve 10 mV genlikte gerçekleştirildi.

3.5 Yapısal Analiz

3.5.1 Temas Açısı Ölçümü

Katı bir yüzey üzerine bilinen bir sıvı damlatıldığında yüzey ile sıvı arasındaki çekimden kaynaklanan bir açı oluşur. Temas açısı olarak bilinen bu açı, yüzeyin hidrofobik (suyu sevmeyen) ya da hidrofilik (suyu seven) olduğunu gösterir. Hidrofobik yüzeylerde, sıvı yüzeyden itilir ve küre formunda olurken, hidrofilik yüzeylerde su yüzeye tutunur ve yayılmış olur. Sıvı ile yüzeyin yaptığı açı 0°-90° olduğunda hidrofilik, 90°-180° olduğunda hidrofobik olarak adlandırılır (Yaminsky 2000).

Temas açısı ve yüzey gerilim ölçüm cihazı kamera, ışık, damlatmak için bir damlatıcı ve bilgisayardan oluşur. Malzeme kameranın altına dikkatlice yerleştirilir, damlatıcı ile üzerine sıvı damlatılır. Kamera ile fotoğrafı çekilip bilgisayar aracılığıyla programdan gerekli düzenleme ve hesaplamalar yapılır.

Şekil 3.8'de Bursa Uludağ Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya bölümünde bulunan ve ölçüm almak için kullandığımız cihazın fotoğrafı verildi.



Temas Açısı ve Yüzey Gerilimi Ölçüm Cihazı
(KSV Instrument, Attention)

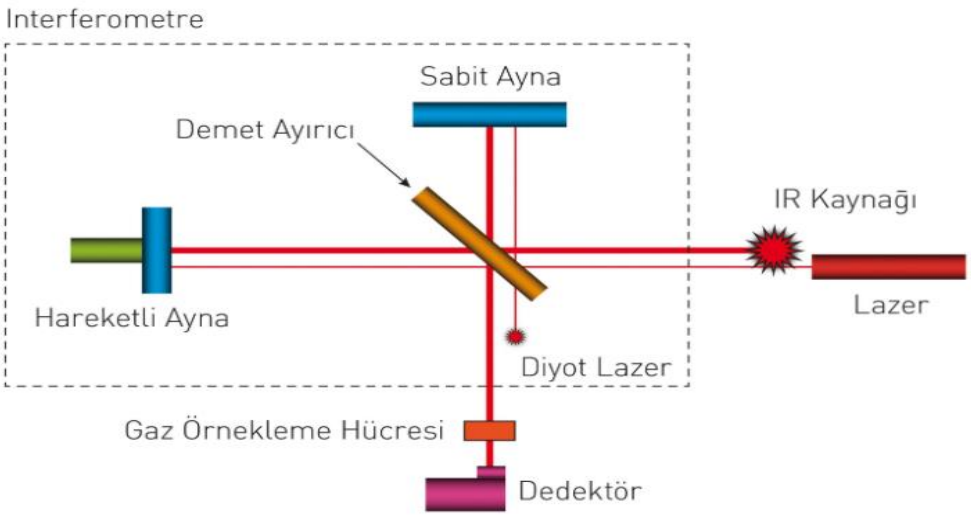
Şekil 3.8: Temas açısı ve yüzey gerilimi ölçüm cihazı

3.5.2 Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FT-IR)

Organik veya inorganik malzemelerin karakterizasyonunda kullanılan, ışığın kızılötesi yoğunluğuna karşılık dalga sayısının ölçüldüğü analitik tekniktir (Skoog ve ark. 1998,Ono ve ark. 2011). FTIR spektrumu, maddeyi oluşturan atomlar arasındaki bağların titreşiminden meydana gelen frekanslarının soğurma piklerini gösterir (Lin ve Wang 2011). Elektromanyetik spektrumun kızıl ötesi bölgesi 14 000 cm^{-1} ile 10 cm^{-1} arasındadır. Kızıl ötesi spektrumu üç ana bölgeye ayrılır. Bunlar, yakın dalga boylu (NIR; 4000~14000 cm^{-1}), orta dalga boylu (MIR; 400~4000 cm^{-1}) ve uzak dalga boylu (FT-IR; 4~400 cm^{-1})dur (Gündüz 2001, Ono ve ark. 2011).

Şekil 3.9'da FTIR'ın şematik görüntüsü verildi. Cihaz, ışık (IR) kaynağı, interferometre ve algılayıcı (dedektör) olmak üzere üç kısımdan oluşur. Ölçüm almak için IR ışığı malzeme üzerine gönderilir. Molekülün IR ışığını soğurabilmesi için, titreşim sonunda dipol momentinde bir değişikliğin olması gerekmektedir. Büyük dipol momenti ise şiddetli pik demektir. Malzemede iletilen ışığın ne kadarının belirli bir enerjide soğrulduğuna bakılır. Soğurma spektrumunda bir bandın elde edildiği enerji,

malzemenin titreşim frekansını verir (Toyran 2008). Katı, sıvı ve gaz numunelerin analizinde kullanılmaktadır.



Şekil 3.9: FTIR cihazının çalışma prensibi (Anonim 2019)

3.5.3 X-Işınları Kırınımı (XRD)

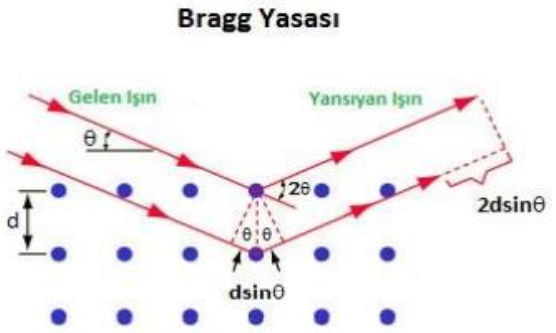
1985 yılında Alman fizikçi Wilhelm Condrad Röntgen tarafından keşfedilen X-ışınları, 1912 yılında Röntgen'e Nobel Fizik ödülü getirdi (Smart ve Moore 2005, Nikl 2006). X-ışınları, elektromanyetik spektrumda 0,125 keV ile 125 keV enerji ve 10 nm ile 0,01 nm dalgaboyu aralığında olan foton demetidir. Gama ışınları ile mor ötesi ışınlar arasında bulunmaktadır. Dalgaboyları, görünür ışığın dalgaboylarından çok küçük olduğundan foton enerjileri çok büyüktür (Çetin ve ark. 1988, Durlu T. 1997). X-ışınları ilk kez Alman fizikçi Max Von Laue tarafından kristal üzerine düşürülerek kristalin incelenmesinde kullanıldı. Laue ve arkadaşları kırınıma uğramış olan ışınların, film üzerinde noktalar bıraktığını keşfetti ancak hangi atom düzleminden geldiğini ve dalga boyunu anlayamadılar. Bu soruna ise İngiliz fizikçi Lawrance Bragg çözüm getirdi. Kristallerdeki atom düzlemleri arasındaki uzaklık ile bu düzlemlerden yansımalarını sağlayan geliş açıları arasındaki açıyı keşfederek Bragg Yasasını keşfetti (Cullity 1967).

XRD ile numunelerin kristal özellikleri ve fazları hasarsız bir şekilde incelenir. Numunede tahribata neden olmaz. Toz numunelerde tercihli yönlenme ve tanecik boyutu da bulunabilir. Fazların belirlenememe durumunda veritabanlarından karşılaştırma yapılır. Ayrıca Rietveld analizi ile numune içerisinde bulunan bileşiklerin miktar olarak oranları belirlenebilir (Anonymous 2019, Skoog ve ark. 2019).

Şekil 3.10, X-ışınının kırınımına ait şematik gösterimdir. İki elektrot arasına yüksek voltaj uygulandığında, kinetik enerji kazanan elektronlar, katottan anoda geçer ve anot üzerinde aniden yavaşlayarak kinetik enerjilerini kaybeder. Numune de değişen elektronlar olduğundan farklı dalgaboylarında ve sürekli olarak X-ışınları üretirler (Shamsuldden 2017). X-ışınları paralel düzlemlerden yansıyarak dedektörde pikler şeklinde toplanır. Yansımaların hangi düzlemden kaynaklandığı pik şiddetine bakılarak öğrenilebilir ve böylece kristal hakkında bilgi elde edilir. Eşitlik 3.9 Bragg yasasına aittir (Suryanarayana 1999).

$$n\lambda = 2\,d\sin(\theta) \qquad (3.9)$$

burada *n, λ, d ve θ* ifadeleri sırasıyla pozitif tam sayı, gelen dalganın dalga boyu, düzlemler arasındaki mesafe ve kırınım açısıdır.



Şekil 3.10:XRD cihazının çalışma prensibi (Suryanarayana 1999)

XRD ile farklı yapılara sahip numunelerin kristal yapısına ilave olarak kantitatif, kalitatif analizler ile elektrotlarda faz ve filmin kalınlığını öğrenmek mümkündür.

Yapılan faz analizi sonucunda numunenin tanecik boyutu, örgü sabiti, stres ve kusur yoğunluğu gibi değerler hesaplanabilir (Yıldırımcan 2016).

Eşitlik 3.10 da verilen Debye-Sherrer formülü ile tanecik boyutu hesaplanır (Suryanarayana 1999).

$$d = \frac{\mathrm{K}\ \lambda}{\beta \cos(\theta)} \qquad (3.10)$$

burada *κ, λ, β ve θ* sırasıyla; şekil faktör sabiti, XRD cihazında kullanılan Cu K_α'nın dalgaboyu (1.54 Å), yarı maksimum genişliği ve maksimum pik değerine karşılık gelen 2θ değerinin yarısıdır (Suryanarayana 1999).

XRD deseninde üçten az pik gözleniyorsa filmin örgü sabiti Eşitlik 3.11 ile hesaplanabilir (Cullity 1978).

$$a = d\sqrt{h^2 + k^2 + l^2} \qquad (3.11)$$

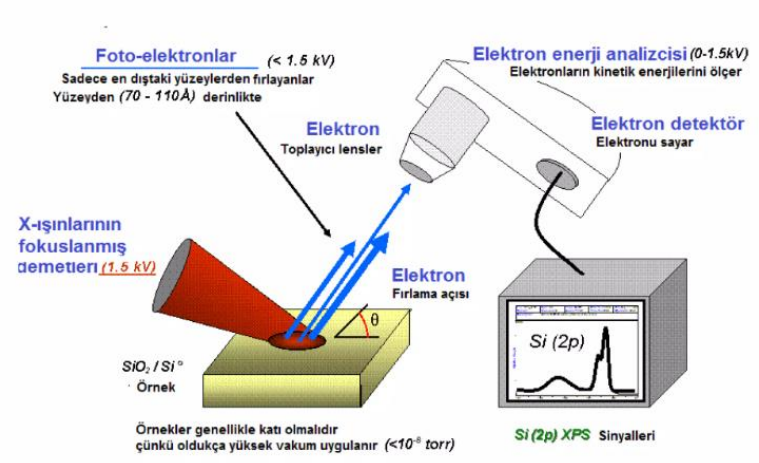
3.5.4 X-ışını Fotoelektron Spektroskopisi (XPS)

Elektrotların atomik yüzdelerinin ve oranlarının incelenmesi için önemli bir tekniktir. Bu metodu keşfeden Kai Siegbahn ve arkadaşları 1981 yılında Nobel ödülü almıştır (Uslu 2019). Şekil 3.11 de XPS çalışma şemasına aittir. Bağlanma enerjisi her atom için farklıdır ve kimyasal ortam ile ilişkilidir. Malzeme bilinen bir enerjiye sahip olan Al K_α (1486,6 eV) veya Mg K_α (1253,6 eV) ışınları ile uyarılması ile oluşan fotoelektronlar parçacık dedektörü tarafından tespit edilerek kinetik enerjileri (KE) belirlenir. Fotoelektronların bağlanma enerjileri Einstein'in $E_b = h\nu - KE - \phi$ denklemi kullanılarak hesaplanır. Denklemde hv, KE ve ϕ sırayla x ışını fotonların enerjisi, ışının kinetik enerjisi ve numune/spektrometre iş fonksiyonudur.

Giden ışınlar malzeme ile güçlü bir etkileşim halinde olduğundan numune yüzeyinin birkaç nm derinliğine ulaşabilir ve buradan fırlatılan elektronlar esnek olmayan

saçılmalar ile enerji kaybetmeden dedektörde yakalanır. Karakteristik tepe noktaları, yüzeyden enerji kaybı olmadan ayrılan elektronlardan kaynaklanır. Esnek olmayacak şekilde saçılan diğer elektronlar ise spektrumun arka planında gözlenir. Bu nedenle malzemelerin kimyasal ve fiziksel özellikleri en dıştaki birkaç nanometrelik katmanlardan toplanır (Dringgs ve ark. 1995).

Pozitif yüklü atomlar güçlü elektronlara sahip olduğundan bağlanma enerjileri daha yüksek değerlere sahipken, negatif yüklü atomlarda daha düşük bağlanma enerjisine sahiptir. Bu nedenle XPS ile bağ yapıları ve enerjilerine ilave olarak kimyasal ortam hakkında da bilgi edinilir. Teta açısı değiştirilerek analiz derinliği kısaltılabilir ve dış yüzey hakkında daha fazla bilgi edinilir (Dringgs ve ark. 1995, Seah ve Spencer 2002, Watts ve Wolstenholme 2003).



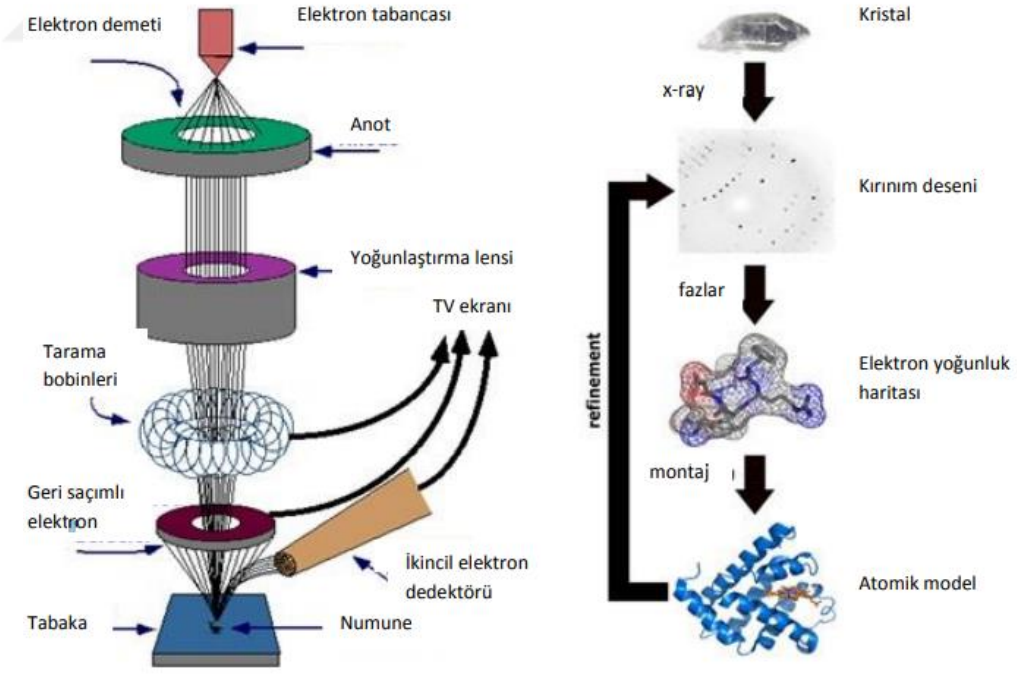
Şekil 3.11: XPS cihazının çalışma prensibi (Uslu 2019)

3.5.5 Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)

Mikroskop, küçük boyuttaki herşeyin incelenmesinde kullanılan bir cihazdır. İlk başta numune hakkında genel bir bilgi verse de numune üzerine odaklanmak istenildiğinde yetersiz kalır. Daha detaylı ölçüm yapılmak istendiğinde ise SEM ve 'Geçirmeli Elektron Mikroskobu (Transmission electron microscope - TEM) kullanılır (Brundle, ve ark. 1992). SEM'den önce yüzeyde iletkenlik sağlanması için numune vakum ortamında Au-Pd kaplanır.

SEM' de sadece numune yüzeylerinin görüntüsü değil aynı zamanda farklı yüzey derinlikleri için de görüntü alınması mümkündür. Ayrıca görüntü alınırken büyütme de yapılabilir (Fahlman 2007). SEM için kullanılacak numune vakuma girdiğinde miktarının az ya da çok olmasının önemi yoktur ancak vakum ortamında kaplama yapılırken dağılmaması gerekir (Brundle ve ark. 1992).

Şekil 3.12 SEM cihazına ait şematik gösterimdir. Numunenin üzerine gönderilen elektron demetiyle numunenin yüzeyi arasında gerçekleşen fiziksel etkileşmelerin oluşturduğu sinyaller toplanır ve incelenir. Bunlardan ilki numune üzerindeki atomlar ile gelen elektron demetindeki elektronların yapmış olduğu esnek olmayan çarpışma sonucunda oluşan ikincil elektronlardır. İkincil elektronlar foto çoğaltıcı tarafından toplanıp yüzeyin görüntüsünü verir. Yüzeyin derin bölgelerinden gelen daha yüksek enerjili elektronlar ise geri saçılan elektronlardır ve numunenin element olarak içeriği hakkında bilgi vermektedir (Elgin, 2011).



Şekil 3.12: SEM cihazının çalışma prensibi (Yılmaz 2019).

3.5.6 Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM)

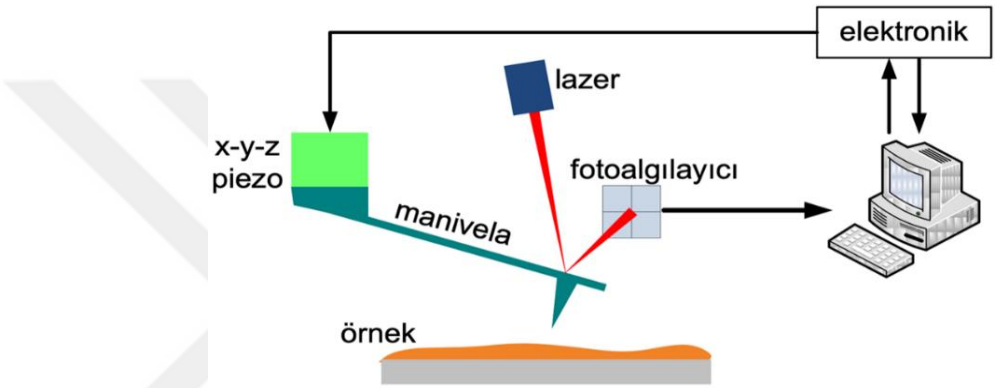
IBM bilim insanları olan Gerd ve Heinrich 1980'lerde icat ettikleri atomik kuvvet mikroskobu ile 1986'da Nobel Fizik Ödülünü aldılar. Şekil 3.13'te AFM cihazının tasarımına aittir. Tasarım bir masaya sığacak kadar küçük, kompakt, yüksek çözünürlüklü ve hassastır. AFM, taramalı tünelleme mikroskobu ile prob uçlu profilometrenin birleşiminden oluşur. Görüntü elektromanyetik radyasyon ve büyütme ile oluşturulur. Diğer mikroskoplardan farklı olarak yüzey topolojisi oluşturmak için bir prop kullanılır. Bu prop, numune ile ilişkili kuvvet alanları ile etkileşime girecek şekilde numuneye yeterince yakın hizalanır ve sabit bir kuvvet ile yüzey taranarak görüntü oluşturulur. Taramalar, taranan alana bağlı olarak saniyelerden 10 dakikaya kadar sürebilir. Büyütmeler 100 X ile 100 kX arasında değişebilir.

AFM ölçümlerinde veri analizi üç ana bileşenle yapılır. İlki verileri işleme adımıdır. Bu adımda filtreleme yapılarak prop ile yüzey arasındaki sapmadan ya da tarayıcıdan kaynaklanan arka plandaki eğimi ve eğrilerin çıkarılması yapılır. İkincisi görüntülemedir. Alınan görüntülerden numune yüzeyi 2 veya 3 boyutlu olarak görüntülenir. Yükseklik değişiklikleri renkleri ve yoğunluğu değiştirilebilir. Son adım analizdir. Burada görüntü kalitesine bağlı olarak kantitatif analizi yapılır. Yükseklik analizi, partikül veya tane analizi, çizgi profilleri ve yüzey pürüzlülüğü gibi analizler yapılabilir. Yüzey pürüzlülüğü Sa, Sq, Sr ve Sm olarak adlandırılan 4 temel denklem ile hesaplanır (Binning 1986, West 2006, McDonough 2020).



Şekil 3.13: AFM cihazı (Anonim 2023)

Şekil 3.14 de AFM'nin çalışma prensibinin şematik gösterimi verildi. Manivela denilen kol nanometre boyutunda eğrilik çapı olan bir sivri uç ile örnek yüzeyine yakın bir mesafeye getirilir. Uç ile yüzey arasındaki kuvvetler Hooke kanunu ile manivelanın bükülmesine yol açar. Maniveladaki bükülme, manivelanın bir ucundan detektöre yansıtılan lazer ışını ile ölçülür. Ucun yüzeye çarpıp hasar almaması için uç ile yüzey arasındaki kuvvet negatif geri besleme mekanizması ile sabit tutulur. Yüzey 'z' yönünde yüksekliği ayarlayan, 'x ve y' yönlerindeki hareket ile de taramayı sağlayan piezoelektrik düzenek ile taranır (Anonim 2021).



Şekil 3.14 AFM cihazının çalışma prensibi (Torun 2020)

3.6. Kimyasal Analiz: Enerji Dağılımlı X-Işını Spektroskopisi (EDX)

SEM aracılığıyla görüntüsü alınan numunenin kimyasal bileşimi hakkında bilgi edinmek için kullanılan metottur. Numune üzerine gönderilen elektron demetindeki fotonlar yüzeydeki atomlarla etkileşime girer. Enerjisinin 10 keV ile 20 keV civarında olması nedeniyle yüzeyden X-ışını fotonlarının dağılmasına neden olur. Dağılan bu fotonların dedeksiyonu enerji dağılımlı spektrometre yardımıyla gerçekleşir. Enerjinin bir fonksiyonu olarak alınan ölçüm sayesinde kimyasal bileşim belirlenir. Analiz edilecek yüzey numunenin tamamı veya bir kısmı olabilir. X-ışını fotonlarının enerjisi ölçüm alınacak numunenin özelliklerine göre değişiklik gösterir. Gönderilen X-ışınları numunenin yüzeyinden daha derinlere ulaştığı için tamamen yüzey özellikleri hakkında bilgi vermez. Ayrıca EDX ile düşük atom numaralı elementlerden yayılan X-ışını şiddeti düşük olduğundan bu atomlarda sağlıklı sonuçlar alınamaz. EDX ile SEM aynı

anda alınabildiği için numune üzerinde başka bir işlem yapmaya gerek kalmaz (Atzeni 2014, Chan 2014, El-Sayed 2014).

4. BULGULAR ve TARTIŞMA

4.1. Giriş

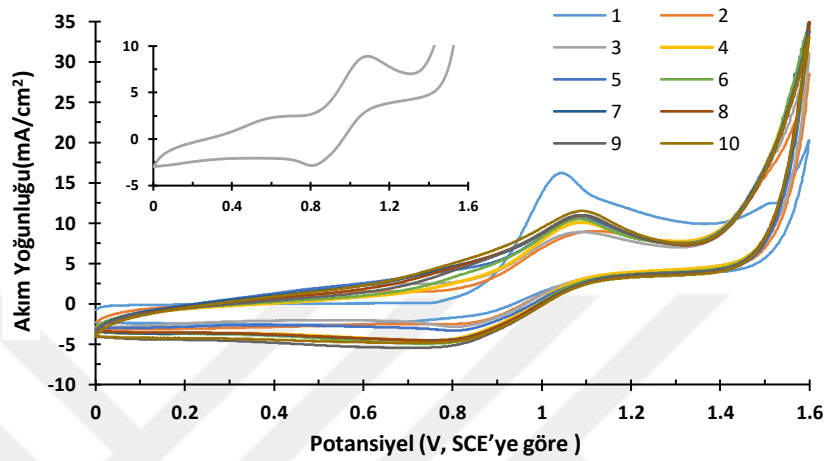
Ru-oksitten sonra spesifik kapasitans özelliği ile öne çıkan metal oksitlerden bir tanesi de Mn-oksittir. Mn-oksitler çeşitli bileşimlerde (MnO_2, Mn_3O_4, Mn_2O_3, vb), çeşitli fazlarda (α, β, γ vb.) ve farklı formlarda (nanoçubuk, nanoçiçek, nanoiğne ve küresel vb) bulunabilir. Ayrıca düşük maliyetlidir, doğaya ve insan vücuduna zarasızdır, geniş voltaj penceresine sahiptir ve teorik spesifik kapasitans değeri 1370 F/g gibi yüksek bir değerdedir. Ancak gerçekte Mn-oksitin yapısal ve iletkenlik davranışı nedeniyle teorik spesifik kapasitans değerine henüz tam olarak ulaşılamamıştır. Bu tez kapsamında farklı alttabakaların, alttabakaya uygulanan işlemlerin, Mn-oksit depozisyonu için kullanılan potansiyel değerinin ve Mn-oksit kalınlığının kapasitif özelliklere etkisi araştırıldı. Yapısal, elektokimyasal ve kimyasal özellikler ile kapasitif davranışlar arasındaki ilişki incelendi.

4.2 Metal, Metal-oksit ve Karbon Alttabakalar Üzerine Üretilen MnO_2 Elektrotlar

4.2.1 Mn çözeltisinin CV'si

Şekil 4.1'de, 0.5 M Mn $MnSO_4.H_2O$ içeren depozisyon çözeltisi içinde gerçekleşmesi muhtemel redoks tepkimeleri ve özellikle Mn^{+2} iyonunun yükseltgenme ve indirgenme potansiyel aralıkları CV ile araştırıldı. Ölçümler oda sıcaklığında ve 5.2 pH değerinde alındı. Potansiyel 0,0 V/1,6 V aralığında; 50 mV/s tarama hızı ile gerçekleştirildi. Çalışma elektrodu olarak inert olması sebebiyle 0.5 mm çapında platin tel tercih edildi. Şekilden görüldüğü gibi 0,0 V/0,8 V aralığında herhangi bir redoks reaksiyonu olmadığından akım yoğunluğu ölçülemedi. 0,8 V'tan sonra akım yoğunluğu arttı ve 1 V potansiyelde geniş bir tepe noktası gözlendi. Bu durum Mn^{2+} iyonlarının Mn^{3+} veya Mn^{4+} yükseltgenmesinden kaynaklanır. 1,4 V'tan sonra artan akım nedeniyle yüzeyde bir MnO_2 tabakası oluştu. Tarama terslendirildiğinde Mn^{+4} iyonları Mn^{+3} ye 1,4 V potansiyelde, Mn^{+3} iyonları 1,4 V ile 1,0 V aralığında Mn^{+2}'ye indirgendi. Daha düşük potansiyel değerlerinde çalışma reaksiyonları azalır ve MnOOH oluşur (Suhasini 2013).

Birinci döngüden sonra anodik yöndeki tepe noktasının pozitif değere doğru kaydığı görüldü. Üçüncü döngüde ise reaksiyon süreçleri sabitlendi ve diğer döngülerde hemen hemen aynı potansiyel değerleri elde edildi. Şeklin içerisindeki grafik CV'nin 3. döngüsüne aittir.

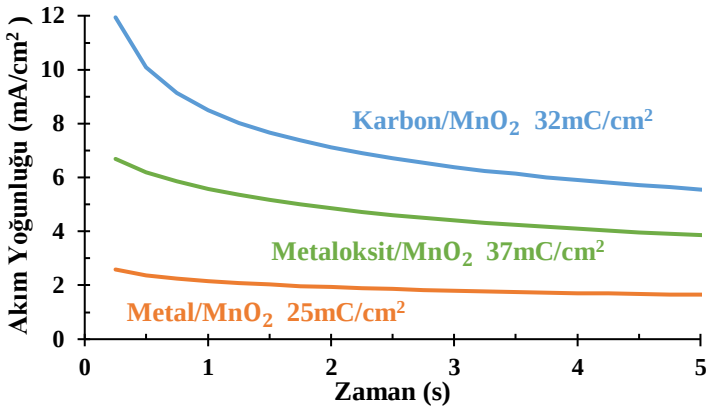


Şekil 4.1: Depozisyon çözeltisinin CV'si

4.2.2 Elektrotların Üretilmesi ve Akım-Zaman Geçişleri

Metal, metal-oksit ve karbon alttabakalar Bölüm 3.2 de anlatıldığı şekilde temizlendi. Bölüm 2.6, Şekil 2.13'te anlatıldığı gibi deney düzeneği hazırlandı. Elektrot alanlarının farklı olması nedeniyle metal, metal-oksit ve karbon alttabakalarda üretilen MnO_2 elektrotlar sırasıyla 25 mC/cm^2, 37 mC/cm^2 ve 32 mC/cm^2 yük yoğunluklarına sahiptir. Elektrotların kalınlıkları Faraday yasasından (Eşitlik 2.3); metal (çelik) için 24,85 nm, metal-oksit (ito) için 35,78 nm ve karbon (grafit) için 31,95 nm olarak hesaplandı.

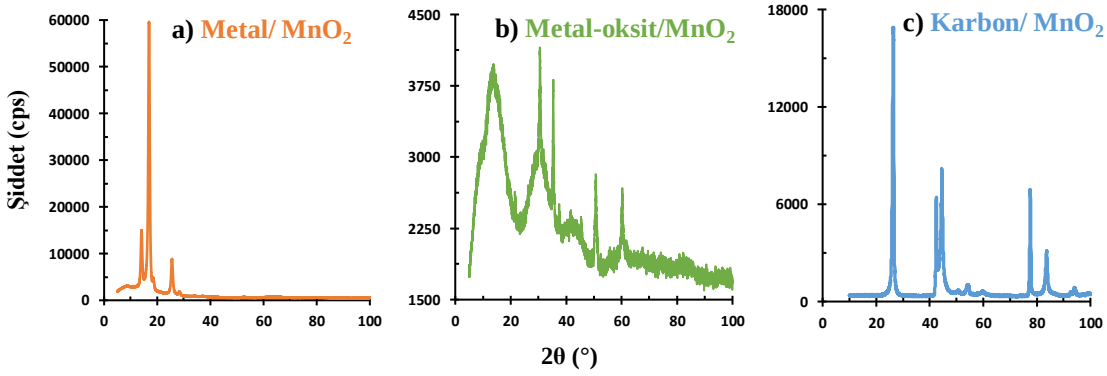
Şekil 4.2'te metal, metal-oksit ve karbon alttabakalar üzerinde üretilen MnO_2 elektrotların akım yoğunluğu-zaman grafikleri verildi. En yüksek akım yoğunluğu 11,9 mA/cm^2 ile karbon alttabaka üzerine üretilen MnO_2 elektrotta olup süre olarak en kısa olandır. Metal-oksit ve metal üzerinde üretilen MnO_2 elektrotların akım yoğunlukları ise sırasıyla 6,7 mA/ cm^2 ve 2,6 mA/ cm^2 dir. Bu durumda karbon alttabakanın direnci, metal-oksit ve metal alttabakaların direncinden çok daha düşük olup elektrodepozisyon için daha uygundur.



Şekil 4.2: Metal, metal-oksit ve karbon alttabakalarda üzerine üretilen MnO_2 elektrotların akım yoğunluğu-zaman grafiği

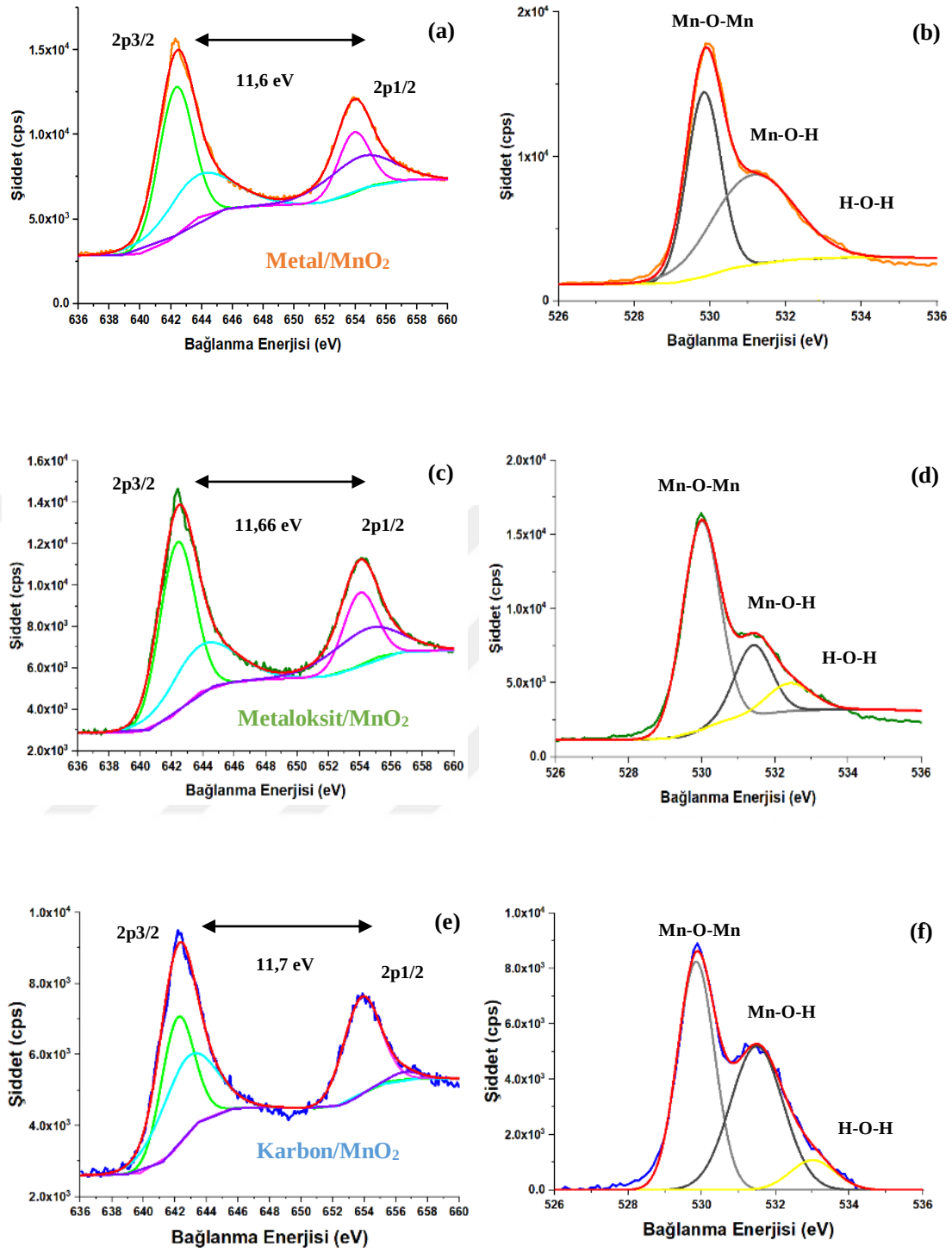
4.2.3 Yapısal Özellikler

Şekil 4.3'te alttabakalar üzerinde 1,0 V depozisyon potansiyelinde üretilen MnO_2 elektrotların XRD grafikleri verildi. XRD desenlerinde gözlenen tepe noktalarının her biri alttabakanın kendisine ait olup MnO_2 elektrota ait pikler gözlenmedi. Bu durum, elektrotun amorf MnO_2 parçacıklarından oluştuğu anlamına gelir. Şekil 4.5 de verilen SEM görüntüleri de amorf yapıyı doğrulamaktadır. Ayrıca bu çalışma şartlarında üretilen MnO_2 elektrotların depozisyon potansiyeli ve film kalınlığından etkilenmeyerek amorf yapıyı koruduğu sonucu hem XRD desenlerinden hem de SEM görüntülerinden elde edildi. Bu durum literatür ile de uyumludur (Brousse ve ark. 2006, Hassan ve ark. 2012).



Şekil 4.3: a)Metal/MnO_2, b)Metal-oksit/MnO_2, c)Karbon/MnO_2 elektrotların XRD grafikleri

Şekil 4.4'te verilen XPS analizleri yüzeylerin kimyasal yapısı hakkında bilgi sağlar. Şekil 4.4 (a ve b) de metal alttabaka üzerinde üretilen MnO_2 elektrotların Mn2p ve O1s 'in genel tarama spektrumları verildi. Şekil 4.4 a'da MnO_2 elektrotları Mn2p spektrumunun her iki tarafında sırasıyla 642,29 eV ve 653,87 merkezli iki tepe noktası gözlenir. Bunlar Mn2p3/2 ve Mn2p1/2'nin bağlanma enerjilerine bağlanabilir. İki tepe noktası arasında gözlenen 11,6 eV'luk enerji farkı da MnO_2 için bildirilen değerler ile uyumludur (Wagner ve ark. 1995, Subramanian ve ark. 2005, Xie ve ark. 2017). 642,29 eV ve 653,87 eV'de bulunan ana tepe noktaları Mn^{4+}'nın, 643,69 ve 654,10 eV'de bulunan küçük tepe noktaları ise Mn^{3+} nın varlığını gösterir. Şekil 4.4b'de O1s spektrumunun üç tepe noktasına ayrıştırılan grafikleri verildi. Sırasıyla, 529.84 eV tepe noktası Mn-O-Mn bağına, 531.15 eV da gözlenen tepe noktası (hidroksil grubu) Mn-O-H bağına ve 532.87 eV emilen suya H-O-H bağına karşılık gelir (Babakhani ve Ivey 2010, Li ve ark. 2013). XPS sonuçları çelik alttabaka üzerinde MnO_2 yapının üretildiğini doğrular. Şekil 4.4 (c ve d) de metal-oksit alttabaka üzerinde üretilen MnO_2 elektrotun Mn2p ve O1s genel tarama spektrumları verildi. Mn2p3/2 ve Mn2p1/2 tepeleri arasında 11,66 eV'luk enerji farkı gözlendi. Şekil (e ve f)'de karbon alttabaka üzerinde üretilen MnO_2 elektrotun Mn2p ve O1s genel tarama spektrumları verildi. İki ana tepe arasındaki 11,7 eV'luk enerji farkı korundu. Çizelge 4.1 de bağlanma enerjisi, maksimum yarıda tam genişlik (FWHM), yoğunluk değerleri ve piklerin atamaları verildi. Tüm alttabakalar üzerine MnO_2 elektrotların üretildiği doğrulandı. Bütün alttabakalarda üzerine üretilen MnO_2 elektrotlarda Mn2p nin bağlanma enerjilerinin aynı değer etrafında ufak dalgalanmalar yaptığı gözlendi. Bu durum alttabakaların farklı özelliklerinden kaynaklanabilir. Ayrıca O1s spektrumunda H-O-H bağının % lerine bakıldığında çok düşük oranlarda olması yapının Mn-hidroksi olmadığını doğrular.



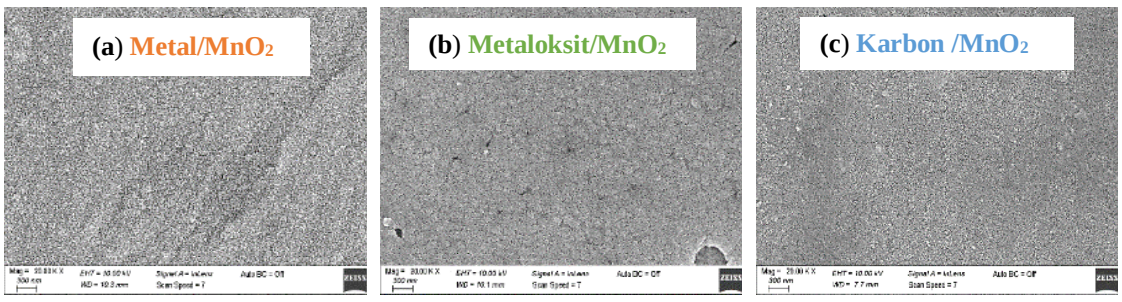
Şekil 4.4: Elektrotlar için Mn2p ve O1s'nin genel tarama XPS spektrumları; (a-b) Metal/MnO_2, (c-d) Metaloksit/MnO_2, (e-f) Karbon/MnO_2

Çizelge 4.1: Metal/MnO_2, Metal-oksit/MnO_2, Karbon/MnO_2 elektrotların elektrotların Mn2p ve O1s'nin XPS genel tarama spektrumundan elde edilen sonuçlar

	Metal/MnO_2			Metaloksit/MnO_2			Karbon/MnO_2			
	B.E (eV)	**FWHM (eV)**	**%**	**B.E (eV)**	**FWHM (eV)**	**%**	**B.E (eV)**	**FWHM (eV)**	**%**	**Atama**
Mn2p	642,29	2,64	41,03	642,32	2,64	42,59	642,12	2,43	34,23	Mn+4
	643,69	5,59	25,11	643,92	5,16	22,98	642,69	4,19	34,82	Mn+3
	653,87	2,42	15,44	653,98	2,50	17,30	653,82	2,76	29,49	Mn+4
	654,10	5,26	18,40	654,16	5,45	17,13	656,71	1,86	1,45	Mn+3
01s	529,84	1,06	46,20	529,98	1,20	66,98	529,85	1,18	48,55	Mn-O-Mn
	531,15	2,54	53,79	531,40	1,18	22,19	531,49	1,68	43,74	Mn-O-H
	532,87	5E − 4	0	532,40	1,46	10,82	533,01	1,43	7,70	H-O-H

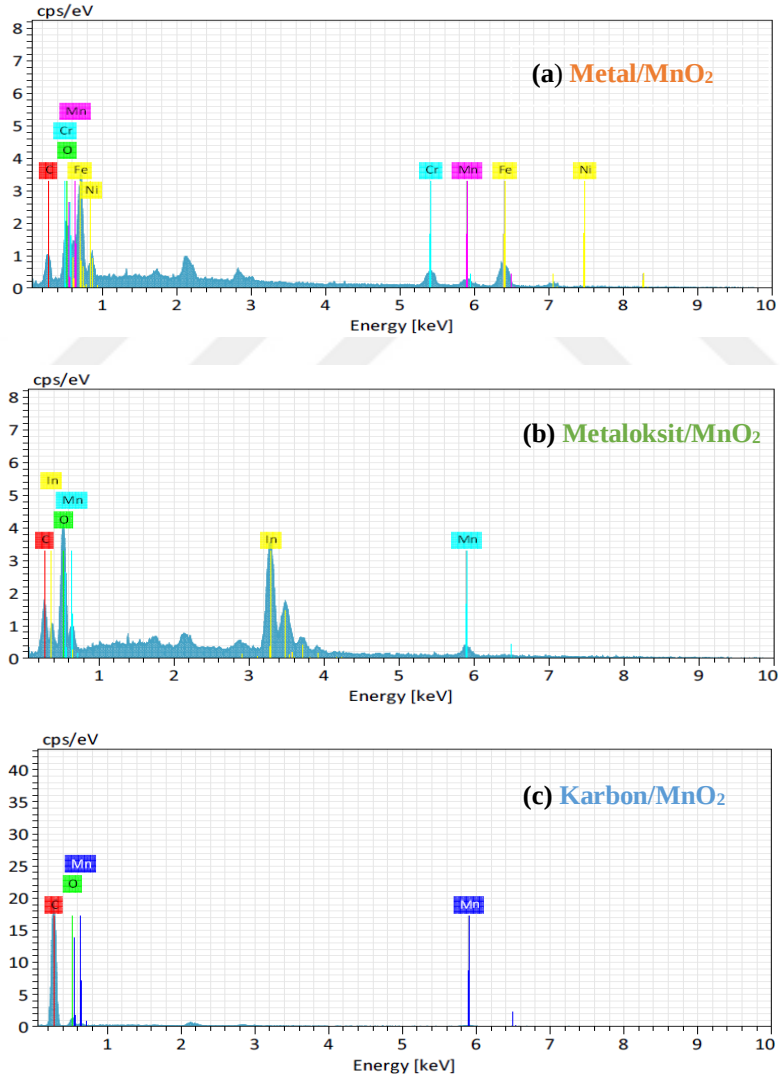
4.2.4 Morfolojik Özellikler ve Kimyasal Analiz

MnO_2 elektrotların yüzey yapısı 20 kX büyütmede alınan SEM görüntüleri kullanılarak araştırıldı. Kimyasal analizleri 5 kX büyütmede SEM görüntüleri üzerinden EDX ile yapıldı. SEM ve EDX için elektrotlar altın-paladyum (Au-Pd) ile kaplandı. Şekil 4.5 te sırasıyla metal, metal-oksit ve karbon alttabakalar üzerinde üretilen MnO_2 elektrotlar verildi. Metal alttabaka üzerine üretilen MnO_2 elektrotta büyük tanecikler ve alttabakanın temizlenme sırasında oluşan yarıklar gözlendi. Metal-oksit alttabaka üzerine üretilen MnO_2 elektrotların bazı yerlerinde kaplanmamış yüzeylerden kaynaklanan çukurlar görüldü. Karbon alttabaka üzerine üretilen MnO_2 elektrotların ise yüzeyinin daha küçük kum taneleri şeklinde olduğu gözlendi.



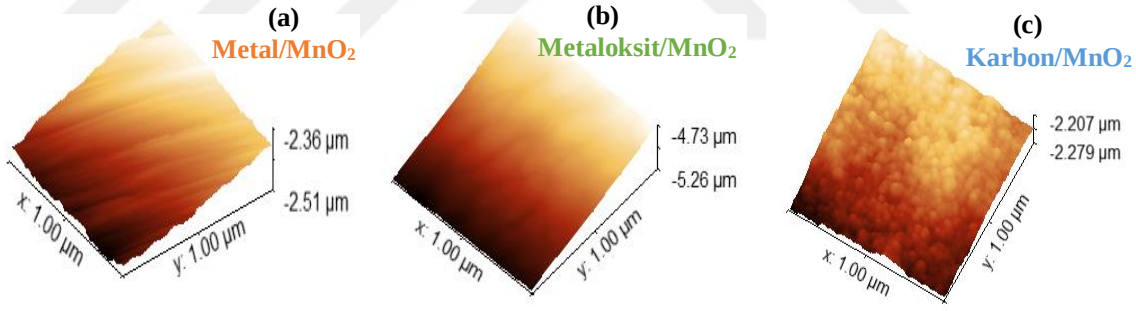
Şekil 4.5: a) Metal/MnO_2, b) Metal-oksit/MnO_2, c) Karbon/MnO_2 elektrotların SEM görüntüleri

Şekil 4.6 (a, b ve c) de sırasıyla metal, metal-oksit ve karbon alttabakalar üzerine üretilen MnO_2 elektrotların EDX sonuçları verildi. Metal alttabaka üzerine üretilen MnO_2 elektrotta (Şekil 4.6a) Fe, Ni ve Cr pikleri, metal-oksit alttabaka üzerine üretilen MnO_2 elektrotta (Şekil 4.6b) In (indiyum kalay oksit) ve karbon alttabaka üzerine üretilen MnO_2 elektrotta (Şekil 4.6) C alttabakaların kendisinden kaynaklanır. Tüm elektrotlarda Mn ve O olması üretimi doğrular. En yüksek Mn miktarı %14,6 ile metal-oksit alttabaka üzerine üretilen MnO_2 elektrotta iken onu sırasıyla %10,9 ile karbon ve %8,4 ile metal alttabaka üzerine üretilen MnO_2 elektrotlar takip eder. Au ve Pd pikleri yüzey kaplamasından kaynaklanır.



Şekil 4.6: a)Metal/MnO_2, b)Metal-oksit/MnO_2, c)Karbon/MnO_2 elektrotların EDX sonuçları

Şekil 4.7 (a, b ve c)'de sırasıyla metal, metal-oksit ve karbon alttabakalar üzerine üretilen MnO_2 elektrotların AFM görüntüleri verildi. Metal/MnO_2 elektrotta temizleme yönteminden kaynaklanan yüzey çiziklerine rağmen homojene yakın bir yüzey gözlendi. Metal-oksit alttabaka üzerine üretilen MnO_2 elektrotta yüzey daha homojen ve pürüzsüzdür. Yüzey pürüzlülüğünün en fazla olduğu elektrot ise karbon/MnO_2' dir. AFM parametreleri ise Çizelge 4.2'de verildi. Burada; Sa yüzey pürüzlülüğü, Sp en yüksek tepe noktası yüksekliği ve Sq yüzeydeki yükseklilerin standart ortalamasıdır. Karbon alttabaka üzerine üretilen MnO_2 elektrotun Sa değeri, metal ve metal-oksit alttabakalar üzerine üretilen elektrotlardan daha yüksektir. Bu yüzeyin daha pürüzlü ve tanelerin daha kaba olduğu anlamına gelir. Sa değerinin en düşük değeri metal-oksit alttabaka üzerine üretilen MnO_2 elektrottadır. Bu yüzeyin daha düzgün ve homojen olmasının sonucudur. Sp değeri, en yüksek karbon alttabaka üzerine üretilen MnO_2 elektrotta iken en düşük metal alttabaka üzerine üretilen MnO_2 elektrottadır. Sq değeri ise en yüksek karbon alttabaka üzerine üretilen MnO_2 elektrotta iken en düşük metal-oksit alttabaka üzerine üretilen MnO_2 elektrottadır.



Şekil 4.7: a)Metal/MnO_2, b)Metal-oksit/MnO_2, c)Karbon/MnO_2 elektrotların AFM görüntüleri

Çizelge 4.2: a)Metal/MnO_2, b)Metal-oksit/MnO_2, c)Karbon/MnO_2 elektrotların AFM sonuçları

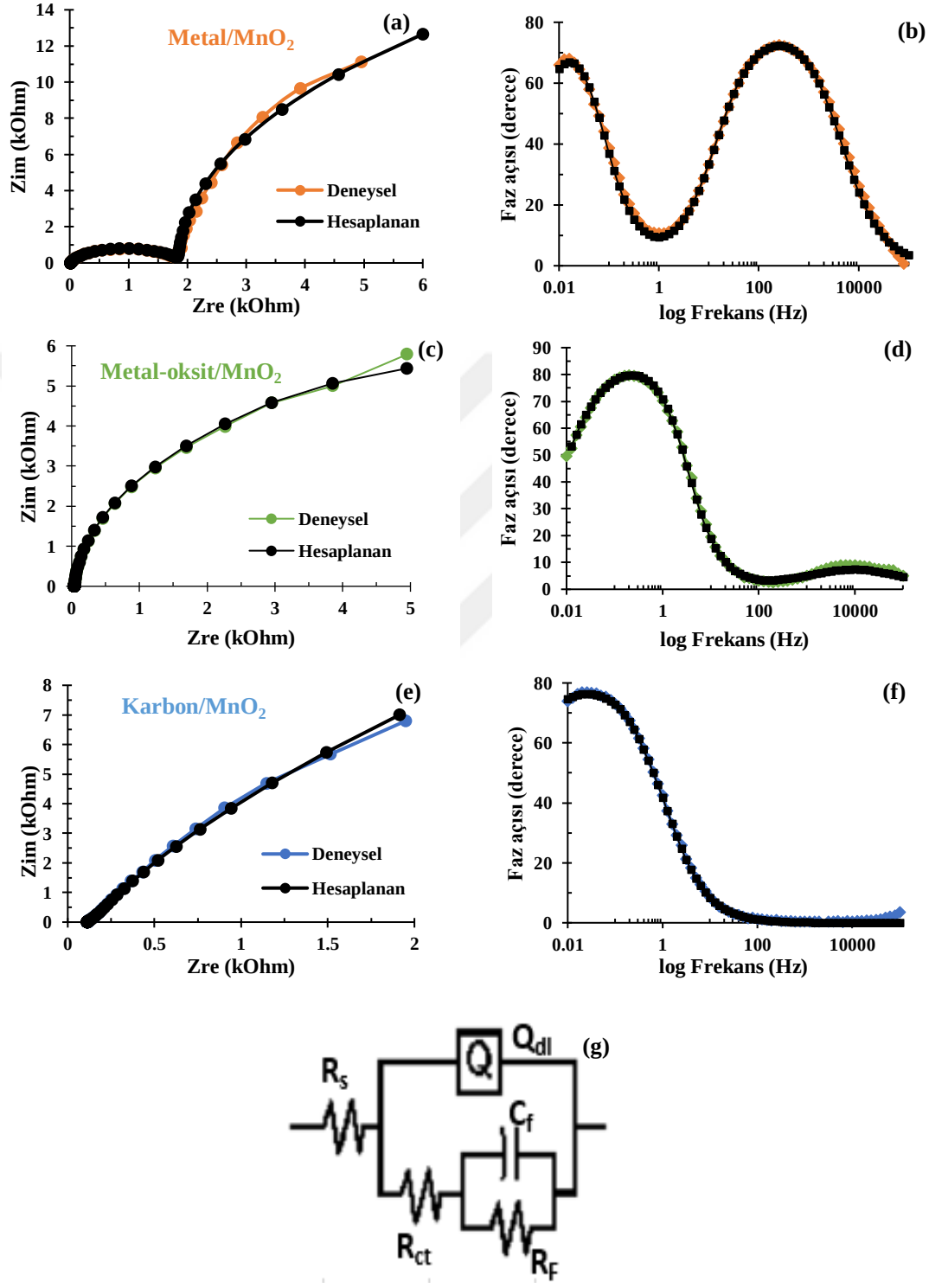
Elektrot	Sa (nm)	Sp (nm)	Sq(nm)
Metal/ MnO_2	14,93	105,71	19,86
Metal-oksit/ MnO_2	7,45	111,5	9,52
Karbon/ MnO_2	27,6	126,27	32,53

4.2.5 Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi (EIS)

Elektrot/çözelti arayüzeyinde meydana gelen reaksiyonlar, EIS yöntemi ile incelendi. Bode ve Nyquist diyagramları Şekil 4.8'de verildi. Sırasıyla (a,b) metal/MnO_2, (c,d) metal-oksit/MnO_2 ve (e,f) karbon/MnO_2 elektrotların grafikleri ile (g) eşdeğer devresi verildi. Elektrotlar kendi renklerinde, hesaplanan değerler ise siyah renk ile gösterildi. Şekil 4.8 (b-d-f)'de, gözlenen tepe noktaları; metal, metal-oksit ve karbon alttabakalar üzerine üretilen MnO_2 elektrotlar için sırasıyla 68 °/72 °, 79,5°' ve 76,5°'de faz açılarına karşılık geldi. Bu tepe noktaları elektrotların kapasitif davranışını gösterir. Çizelge 4.3 de tüm elektrotların program aracılığıyla hesaplanan değerleri verildi.

Çizelge 4.3'de, aynı devre için hesaplanan X^2 değerleri 10^{-3}'ten küçük ve hata oranları kabul edilebilir büyüklüktedir. Burada; R_s çözelti direnci, Q_{dl} ikili tabaka kapasitansı, R_{ct} yük transfer direnci, C_f MnO_2 elektrot kapasitansı ve R_f MnO_2 elektrot direncidir. Karbon alttabaka üzerine üretilen MnO_2 elektrotta R_s değeri en yüksek, metal alttabaka üzerine üretilen MnO_2 elektrotta ise en düşük değerdedir. Q_{dl} değeri elektrotlardaki yerel kusurlar ve gözeneklilik nedeniyle homojen olmayan ikili tabaka yapısına bağlıdır. Bir parametresi olan n değeri 0,8 den yüksek olduğunda kapasitans özelliğinden bahsedilir. Q_{dl} değeri, karbon alttabaka üzerine üretilen MnO_2 elektrotlarda, metal alttabaka üzerine üretilen MnO_2 elektrotlara göre 100 kat fazladır. Bu durum karbon alttabaka üzerine üretilen MnO_2 elektrotların daha gözenekli olduğu anlamına gelir. Şekil 4.7 AFM görüntüleri bu sonucu doğrular. Karbon ve metal alttabaka üzerine üretilen MnO_2 elektrotlardaki n değerlerinin 0,8 ve üzerinde olması kapasitans davranışına yatkınlığı açıklar. Metal-oksit alttabaka üzerine üretilen MnO_2 elektrotta ise n değerinin 0,55 olması homojenliğin bozulduğunu gösterir. R_{ct} değerleri karbon ve metal alttabaka üzerine üretilen MnO_2 elektrotlarda yakın değerdedir. Bu değerlerin yakın olması iletkenliklerinin benzer olduğunu anlamına gelir. Ancak gerçekte durum böyle değildir ve metal alttabaka üzerine üretilen MnO_2 elektrottaki oksit tabakasından kaynaklanır. Çizelge 4.1 bu durumu doğrular. C_f, metal oksit alttabaka üzerine üretilen MnO_2 elektrotta en yüksek iken, karbon alttabaka üzerine üretilen MnO_2 elektrotta en düşük değerdedir. R_f'nin ise en yüksek değeri karbon alttabaka üzerine üretilen MnO_2

elektrotta, en düşük değeri metal alttabaka üzerine üretilen MnO_2 elektrottadır. Bu durum kapasitans ile elektrot direncinin ters orantılı olduğu anlamına gelir.



Şekil 4.8: (a-b)Metal/MnO_2, (c-d)Metal-oksit/MnO_2, (e-f)Karbon/MnO_2 elektrotların deneysel/hesaplanan Nyquist ve Bode diyagramları; g) Eşdeğer devre

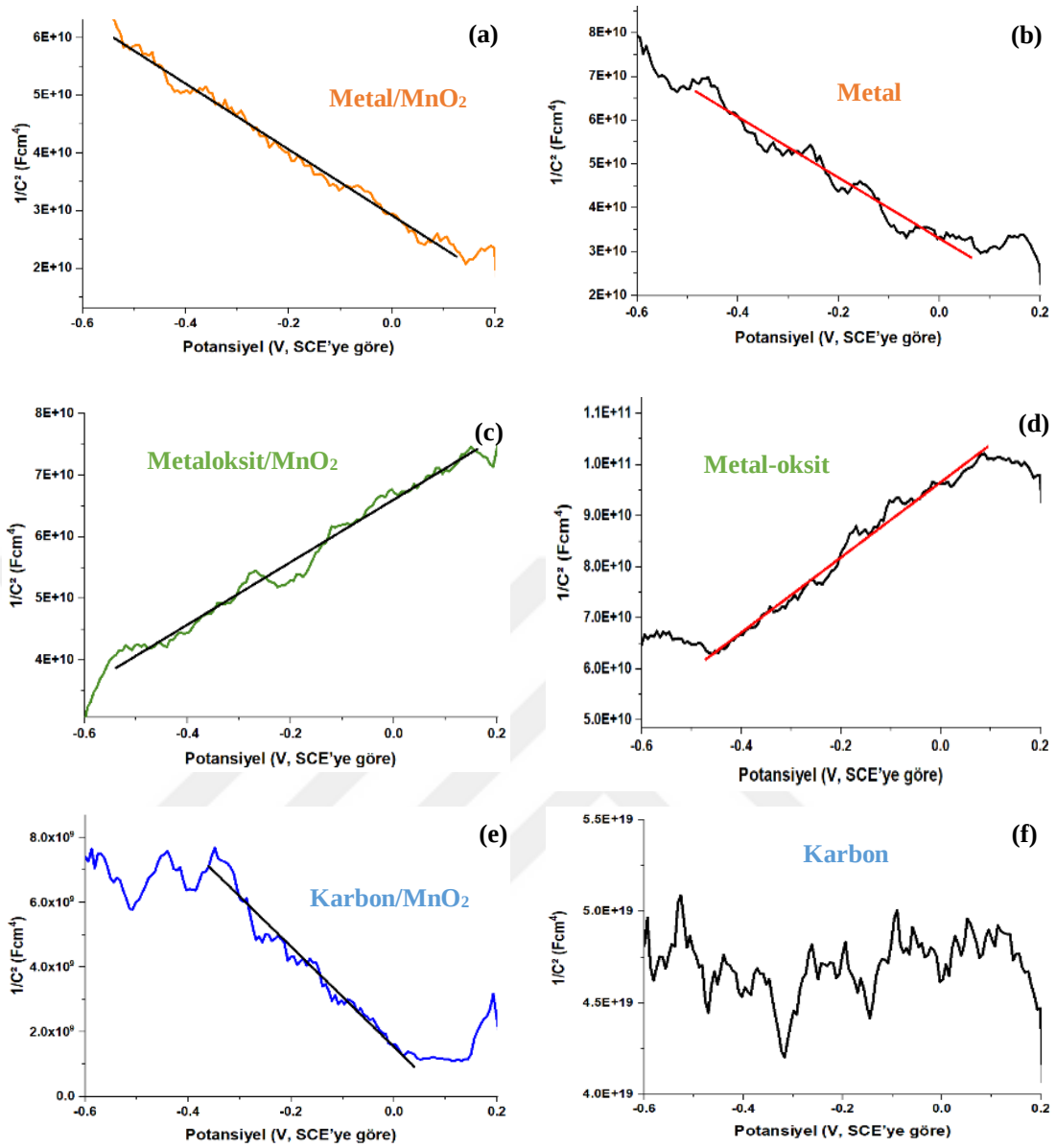
Çizelge 4.3: Metal/MnO_2, Metal-oksit/MnO_2, Karbon/MnO_2 elektrotların eşdeğer devre parametreleri

Elektrot	O.C (V)	X^2 $x10^{-4}$	R_s (ohm)	Q_{dl} $(x10^{-3})/n$	R_{ct} (ohm)	C_f (F) $(x10^{-3})$	R_f (ohm)
Metal/ MnO_2	0,46	32,7	10,43	9,8E-3/0,89	1870	1.12	42.88
Metal-Oksit/ MnO_2	0,34	7,26	22,75	18,2/0,55	1,679	1.18	1.52E4
Karbon/ MnO_2	0,50	2,66	110,7	1,48/0,8	1800	0,15	8.05E5

4.2.6 Mott-Schottky Analizi (M-S)

Elektrotların iletkenlik özelliği, E_{fb} düz bant potansiyeli ve Na taşıyıcı yük yoğunluğu değerlerini belirleyebilmek için M-S analizi yapıldı. Metal ve karbon (Şekil 4.9 a ve e) alttabaka üzerine üretilen MnO_2 elektrotlar p-tipi yarıiletken özellik gösterdi. Bu durum pozitif yük taşıyıcıların baskın olmasından kaynaklanır. Metal-oksit alttabaka üzerine üretilen MnO_2 elektrot (Şekil 4.9c) ise n tipi yarıiletken özellik gösterdi. Literatürde n tipi olarak bildirilen MnO_2'nin p tipi olarak bildirildiği makalelerde bulunmaktadır (Yue 2017, Forghani 2021). Bu durum iki malzeme arasındaki farktan, OC potansiyelinin üzerindeki potansiyellerde ölçüm alınmasından ya da elektrot kalınlığının ince olup alttabaka etkisinin bastırılamamasından kaynaklanabilir. Şekil 4.9(b, c ve f) sırasıyla metal, metal-oksit ve karbon alttabakaların M-S grafikleridir. Taranan aralıkta metal alttabaka p tipi, metal-oksit alttabaka n tipi iletkenlik gösterirken karbon alttabaka herhangi bir tip göstermedi.

Denklem 3.7 de verilen eşitlikten yarıiletkenlerin taşıyıcı yük yoğunluğu ve X-eksenini kestiği noktadan düz bant potansiyelleri hesaplandı. Çizelge 4.4'te taşıyıcı yük yoğunluğu, düz bant potansiyeli ve iletkenlik tipleri verildi. E_{fb} 'nin en yüksek değeri metal-oksit alttabaka üzerine üretilen MnO_2 elektrotta iken en düşük değeri karbon alttabaka üzerine üretilen MnO_2 elektrotta elde edildi. N_a 'nın en yüksek değeri karbon alttabaka üzerine üretilen MnO_2 elektrotta, en düşük değeri metal-oksit alttabaka üzerine üretilen MnO_2 elektrotta bulundu.



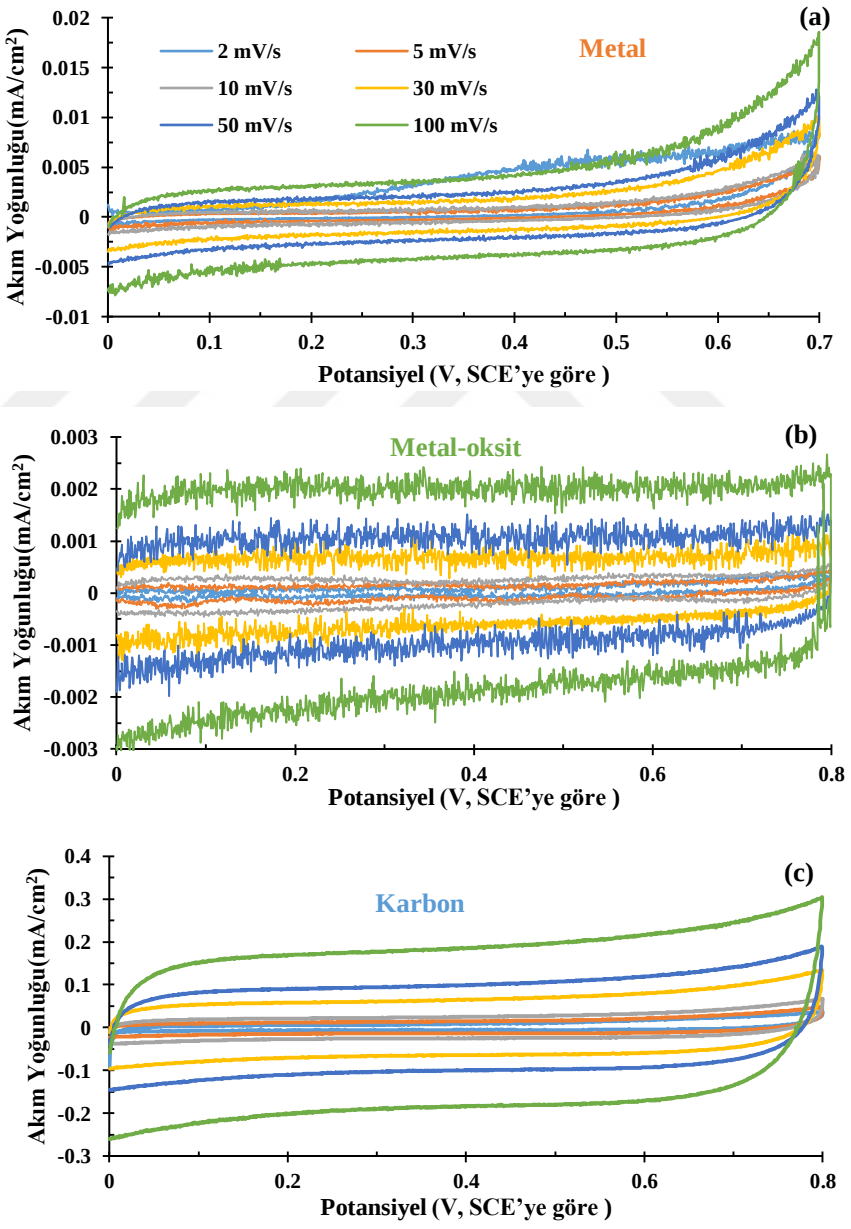
Şekil 4.9: Elektrot ve alttabakaların M-S grafikleri; (a-c-e) Metal/MnO_2, Metal-oksit/MnO_2, Karbon/MnO_2; (b-d-f) Metal, Metal-oksit, Karbon

Çizelge 4.4: Metal/MnO_2, Metal-oksit/MnO_2, Karbon/MnO_2 elektrotların taşıyıcı yük yoğunluğu, düz bant potansiyeli ve yarıiletkenlik tipleri

Elektrot	E_{fb} (V)	Na(1/cm^3)x10^{16}	Yarıiletkenlik
Metal/MnO_2	0,54	4,64	p
Metal-oksit/MnO_2	1,25	2,44	n
Karbon/MnO_2	0,12	11,5	p

4.2.7 Kapasitif Davranış

Metal, metal-oksit ve karbon alttabakaların spesifik kapasitansa katkısını belirlemek için CV'leri alındı. Alttabakaların kapasitif davranışları çok düşük olduğundan değerler mF/g cinsinden hesaplandı. Her bir alttabaka üzerine üretilen MnO_2 elektrotlar ile yapılan ölçümler, alttabaka ölçümleri ile karşılaştırıldığında alttabakalardan gelen katkının %5 den az olup ihmal edilebilecek düzeyde olduğu belirlendi.

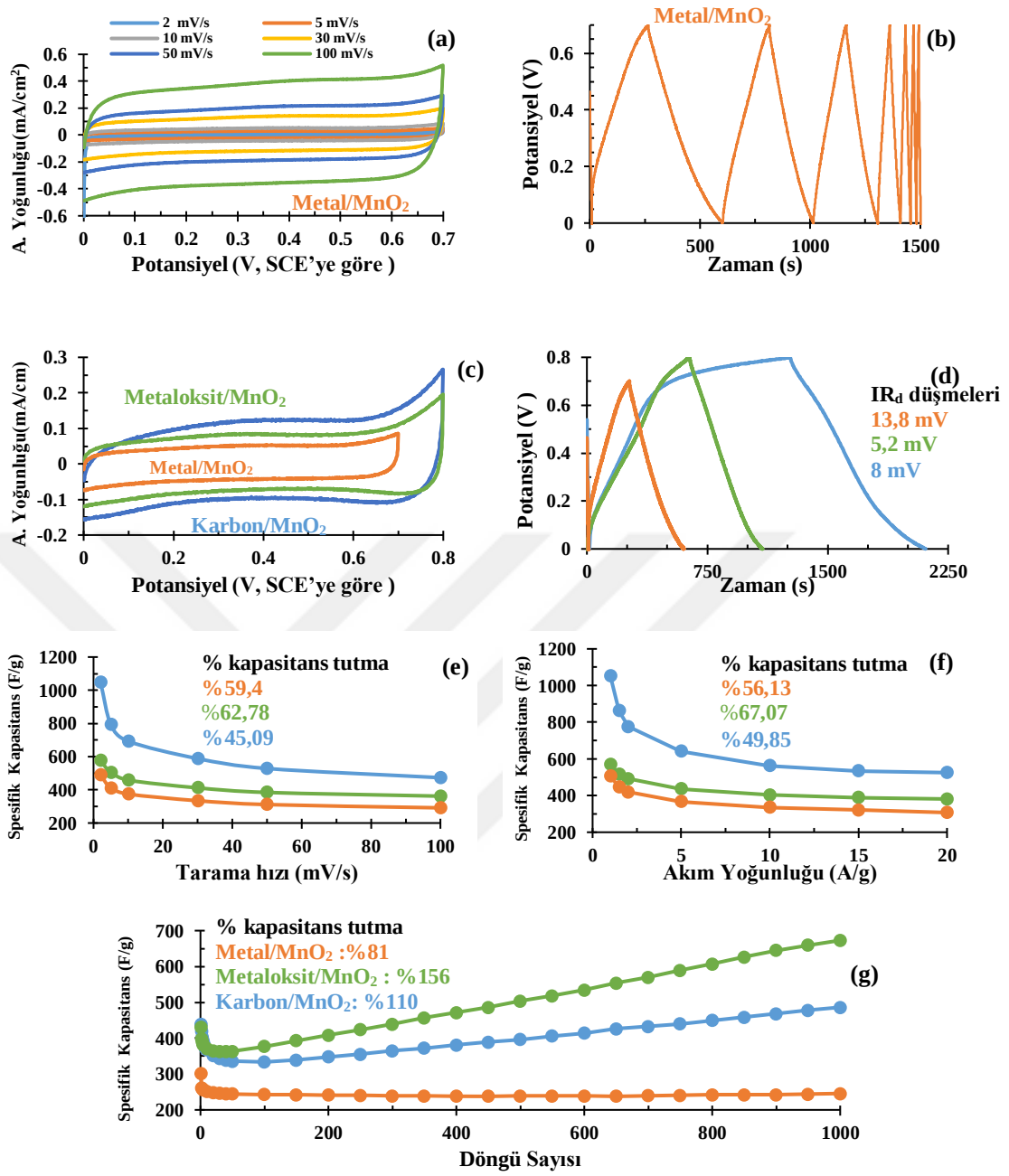


Şekil 4.10: Alttabakaların CV'si; a) Metal, b) Metal-Oksit, c) Karbon

Her elektrot için en yüksek ve en düşük kapasitans değerlerinden yüzde kapasitans tutma oranı hesaplandı. 2 mV/s tarama hızı ile CV'den ve 1 A/g akım değeri ile GCD'den enerji ve güç yoğunlukları (Eşitlik 3.3 ve 3.5 ten) hesaplandı. Sonuçlar Çizelge 4.5'te verildi. Şekil 4.11(a-b) Metal/MnO_2 elektrotun CV ve GCD grafikleridir. Şekil 11a'da verilen CV eğrisi dikdörtgene yakın bir şekle sahip olup simetrik anodik katodik yarım daireler gözlendi. Bu durum MnO_2 elektrotların kapasitif davranışa sahip olduğunu gösterir. İdeal davranıştan kaynaklanan bozulma, Na^+ iyonlarının malzemenin daha derinine girmek için karşılaştığı difüzyon zorluğundan ve elektrotun empedansından kaynaklanıyor olabilir. Bu durum, redoks kapasitörleri için tipiktir. Şekil 11b aynı elektrotun GCD eğrisine aittir. Akım yoğunlukları doğrusal ve yarı simetriktir, bu durum elektrotların yapısını doğrular. Şekil 11c, metal, metaloksit ve karbon alttabakalar üzerine üretilen MnO_2 elektrotların 10 mV/s tarama hızındaki CV grafikleridir. Tüm elektrotlarda dirençlerin göstergesi olan genel bir yukarı eğilme vardır. Bu eğilme alttabaka direncinden ve elektrotta gerçekleşen redoks işlemlerinden kaynaklanır. Şekil 11d, metal, metaloksit ve karbon alttabakalar üzerine üretilen MnO_2 elektrotların 1,5 A/g akım yoğunluğundaki GCD grafiğidir. Her bir elektrot için simetriktir. Şarj ve deşarj için geçen süre daha yüksek güç ve enerji yoğunluğu demektir. Karbon/MnO_2 elektrot en uzun süreye sahipken onu metal oksit ve metal alttabakalar üzerine üretilen MnO_2 takip eder. GCD'den hesaplanan IR_d düşmeleri ani dirençten kaynaklanan voltaj düşmeleridir. IR_d düşmeleri metal, metal oksit ve karbon alttabakalar üzerine üretilen MnO_2 elektrotlar için sırasıyla 13,8 mV, 5,2 mV ve 8 mV olarak hesaplandı. En dirençli metal/MnO_2 elektrot olup bu durumu karbon ve metal-oksit alttabakalar üzerine üretilen MnO_2 elektrotlar takip etti. Sonuçlar Çizelge 4.3 ile uyumludur.

Şekil 4.11 (e ve f) de metal, metal oksit ve karbon alttabakalar üzerine üretilen MnO_2 elektrotların CV ile GCD grafikleridir. CV ve GCD hesaplanan spesifik kapasitans değerleri birbirine yakındır. Spesifik kapasitanstaki ufak değişimler ölçüm tekniklerinin farklılığından kaynaklanır. En yüksek spesifik kapasitans değeri 1049 F/g ile Karbon/MnO_2 elektrota aittir. Her elektrot için tarama hızı arttıkça spesifik kapasitans değerinde azalma görülür. Bu durum Na^+ iyonlarının düşük tarama hızlarında oksitin hem iç hem de dış yüzey iyonlarına erişim sağlayabileceği yeterli zamana sahip

olmasından, yüksek tarama hızlarında ise sadece dış yüzeyde birikerek, faradaik reaksiyonların engellenerek, iyonlar ve elektrot arasındaki etkileşimin azalmasından kaynaklanmaktadır. Şekil 4.11e'nin içinde elektrotların kendi renginde kapasitans tutma %'leri verildi. En yüksek kapasitans tutma metal-oksit alttabaka üzerine üretilen MnO_2 elektrotta gözlenirken onu metal ve karbon alttabakalar üzerine üretilen MnO_2 elektrotlar takip etti. Şekil 4.11g'de metal, metaloksit ve karbon alttabakalar üzerine üretilen MnO_2 elektrotların 50mV/s tarama hızında 1000 döngü sonrasında hesaplanan spesifik kapasitans değerleri verildi. Karbon ve metal-oksit alttabakalar üzerine üretilen MnO_2 elektrotların son kapasitelerinde %110 ve %156'lık bir artış gözlendi. Bu etki literatürde kendi kendine iyileşme (self-healing) etkisi olarak bilinir ve süperkapasitörlerde kullanılan elektrotların daha uzun ömürlü olmasını sağlar. Döngü sırasında yüzey ıslanabilirliği artar, bu da elektrolit iyonlarının elektrot yapısına daha iyi ulaşabilen, daha iyi yollara sahip sürekli difüzyonunu kolaylaştırır. Bu difüzyon artışı, döngü sırasında aktivasyon enerjisine yol açar, bu durum son olarak döngü sırasında kapasitenin sürekli artmasına neden olur. Metal alttabaka üzerine üretilen MnO_2 elektrotta ise %81'lik azalma meydana geldi. Döngü sayısı arttıkça gözlenen azalma, zayıf olarak bağlanmış MnO_2 nin şarj/deşarj sırasındaki hacim değişimi nedeniyle yüzeyden ayrılmasıdır. Çizelge 4.5'te metal, metal oksit ve karbon alttabakalar üzerine üretilen MnO_2 elektrotların CV ve GCD'den hesaplanan enerji-güç yoğunlukları verildi. En yüksek güç yoğunluğu Karbon/MnO_2 elektrotta gözlendi, onu metal-oksit ve metal alttabakalar üzerine üretilen MnO_2 elektrotlar takip etti. Bu durum Şekil 11d'de verilen GCD'de süre uzunluğu ile enerji-güç yoğunluğunun arttığını doğrular.



Şekil 4.11: Metal/MnO_2 elektrotun grafikleri; a)CV, b)GCD; Metal,metaloksit,karbon/MnO_2 elektrotların c)10mV/s de CV, d)1,5 A/g da GCD; e) CV, f)GCD; g)50 mV/s de 1000 döngü

Çizelge 4.5: Metal, metaloksit, karbon/MnO_2 elektrotların 2mV/s tarama hızında CV'den, 1A/g akım yoğunluğunda GCD'den hesaplanan enerji ve güç yoğunlukları

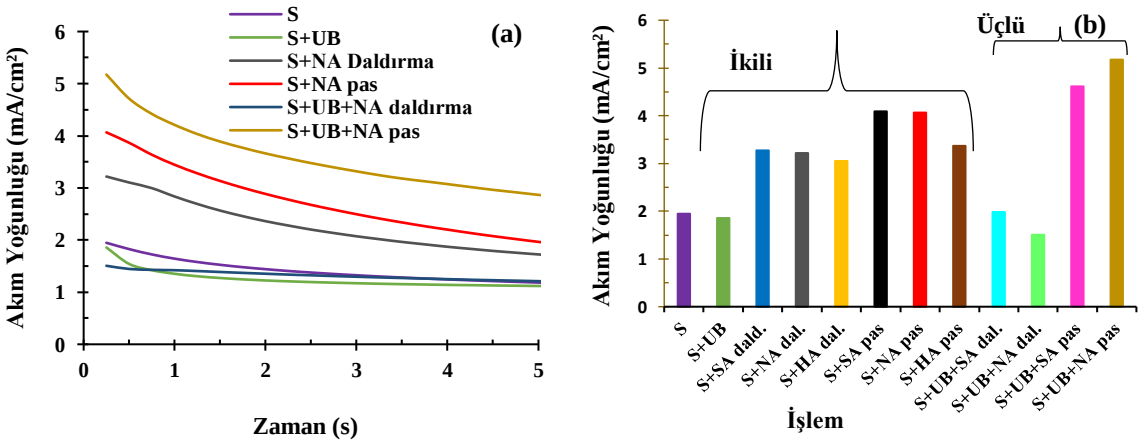
	CV		GCD	
Elektrot	**Enerji (Wh/kg)**	**Güç (W/kg)**	**Enerji (Wh/kg)**	**Güç (W/kg)**
Metal/MnO_2	34,56	350	33,36	343
Metaloksit/MnO_2	50,53	400	51	461
Karbon/MnO_2	93,60	400	93	419

4.3 Çelik Alttabakaya Uygulanan Yüzey İşlemlerinin MnO_2 Elektrotlara Etkisi

4.3.1 Elektrotların Üretilmesi

Alttabakaya ultrasonifikasyon, asite daldırma ve pasivasyon işlemleri uygulandı. Bu işlemlerin detayları Bölüm 3.2' de geniş şekilde anlatılarak Çizelge 3.1'de özetlendi. İşlem görmüş alttabakanın 0,36 cm^2 alanı üzerine oda sıcaklığında, pH değeri 5,2 olan 0,5 M'lık $MnSO_4.H_2O$ çözeltisinden MnO_2 üretildi. Deney; 1,0 V potansiyel uygulanarak yük yoğunluğu 25 mC/cm^2' ye ulaşana kadar devam ettirildi.

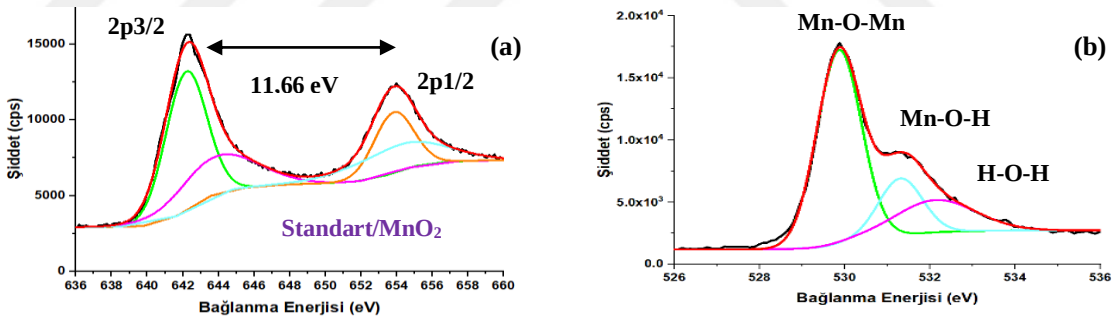
Şekil 4.12a' da ikili ve üçlü yüzey işlemleri uygulanan çelik alttabakalar üzerine üretilen MnO_2 'nin, depozisyonu sırasındaki akım yoğunluğu-zaman geçişleri verildi. Şekil 4.12b'de ise geçişlerin ilk akım yoğunluk değerlerini gösteren çubuk grafiği verildi. Standart ve standart işlem sonrasındaki ultrasonifikasyon ile ikili işlemin yapıldığı elektrotlarda başlangıçtaki akım yoğunlukları birbirine yakındır. İkili işlemlerde, pasivasyon yapılan alttabakadan üretilen elektrotun akım yoğunluğu, asite daldırma ile üretilen elektrottan daha yüksektir. Üçlü işlemlerde bu fark daha fazladır.



Şekil 4.12: Standart, ikili ve üçlü yüzey işlemleri ile 25 mC/cm^2 yük yoğunluğunda 1,0 V potansiyelinde üretilen MnO_2 elektrotların grafikleri; a) Akım yoğunluğu-zaman b) Geçişlerin ilk akım yoğunluk değerlerini gösteren çubuk

4.3.2 Yapısal Özellik

Yüzey analizi, XPS ile yapıldı. Standart, ikili ve üçlü yüzey işlemlerinden sonra üretilen MnO_2 elektrotlaarın, Mn2p ve O1s'lerin genel tarama spektrumları Şekil 2.13'te verildi. Şekil 2.13a'da standart işlemden sonra üretilen MnO_2 elektrotların, Mn2p spektrumunun her iki tarafında sırasıyla 642,1 eV ve 653,8 eV merkezli iki tepe noktası gözlendi. Bunlar Mn2p3/2 ve Mn2p1/2'nin bağlanma enerjilerine bağlanabilir. İki tepe noktası arasında gözlenen 11.66 eV'luk enerji farkı da MnO_2 için bildirilen değerler ile uyumludur. (Wagner ve ark. 1995, Subramanian ve ark. 2005, Xie ve ark. 2017). 642,1 eV ve 653,8 eV'de bulunan ana tepe noktaları ana tepe noktaları Mn^{4+}'nın oksidasyonunu, 643,9 eV ve 654,1 eV'de bulunan küçük tepe noktaları ise Mn^{3+} nın varlığını gösterir. Bu değerler MnO_2 için bildirilen değerler ile Şekil 4.4' de sunulan veriler ve buna dair yapılan açıklamalar ile uyumudur. Şekil 4.13b' de MnO_2 'nin O1s spektrumları verildi. Mn-O-Mn bağı 529,86 eV, Mn-O-H bağı 531,31eV ve H-O-H bağı 532,17 eV dir. Çizelge 4.6 da bağlanma enerjisi, maksimum yarıda tam genişlik (FWHM),yoğunluk değerleri ve atamaları verildi.

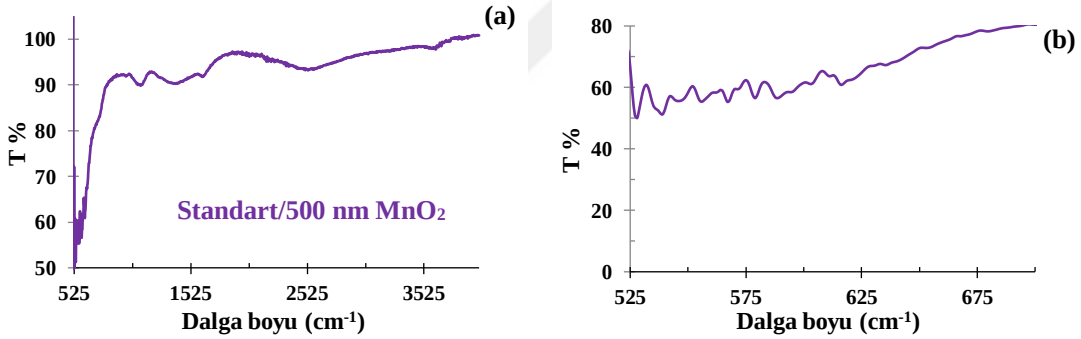


Şekil 4.13: a)Mn2p b)O1s, Standart işlemden sonra üretilen MnO_2 elektrotun genel tarama XPS spektrumu

Çizelge 4.6: Standart işlemden sonra üretilen MnO_2 elektrotun Mn2p ve O1s'nin XPS genel tarama spektrumundan elde edilen sonuçlar

	B. E (eV)	FWHM (eV)	%	Atama
Mn2p	642,16	2,71	42,00	Mn+4
	643,92	5,37	22,57	Mn+3
	653,82	2,62	17,71	Mn+4
	654,10	6,18	17,72	Mn+3
01s	529,86	1,23	62,97	Mn-O-Mn
	531,31	1,21	18,09	Mn-O-H
	532,17	2,21	18,93	H-O-H

Şekil 4.14 (a ve b)'de standart işlem uygulanan alttabakanın üzerine 500 nm kalınlıkta üretilen MnO_2 elektrotun FTIR grafiği verildi. Burada MnO_2' nin piklerini daha iyi gözlemek ve kapasitif davranışlarını araştırmak için üretilen elektrotlardan daha kalın bir MnO_2 elektrot kullanıldı. 525-700 cm^{-1} dalga sayısı arasında yoğun geçirgenliğin olduğu gözlendi. Şekil 4.14b spektrumun 525-700 cm^{-1} dalga boylarının yakınlaştırılmış halidir. 525-700 cm^{-1} arasında gözlenen pikler Mn-O kafes titreşimine aittir. Düşük şiddetli çok pik olması amorf yapıdan kaynaklandığı düşünülmektedir. 1400 cm^{-1} ve 1638 cm^{-1} de gözlenen pikler Mn atomları ile birleşen O-H bükülmesine bağlanabilir. 1101 cm^{-1} deki bant ise Mn–OH titreşimleriyle ilişkilidir. Spektrumda O-H titreşimlerinin gözlemlenmesi, MnO_2 yapısı arasında emilmiş su moleküllerinin varlığını düşündürür. 3400 cm^{-1} gözlenmesi beklenen O-H esnemesine ait pik gözlenemediğinden düşük dalga sayılarında gözlenen piklerin Mn-hidroksit yapısından ziyade yapı içine hapsolmuş O-H iyonlarından kaynaklanabilir. Şekil 4.13 XPS sonuçları bu durumu doğrular.



Şekil 4.14: Standart işlem uygulanan alttabaka üzerine 500 nm kalınlıkta üretilen MnO_2 elektrotun; a) FTIR spektrumu b) spektrumun 525-700 cm^{-1} yakınlaştırılan hali

Şekil 4.15 de standart ve pasivasyon ile ikili işlem yapılan alttabakaların temas açısı görüntüleri verildi. Şekil 4.15 a standart, (b ve c) nitrik asit (NA) ve hidroklorik asit (HA) pasivasyonu ile ikili işlem yapılan alttabakalara aittir. Alttabakaların üzerine su damlatılarak ölçülen temas açıları sırasıyla; 52.8°, 53.7° ve 62.7° dir. Sülfürik asit (SA) pasivasyonu ile ikili işlem yapılan alttabakada ise açı ölçülemedi. Standart ve nitrik asit pasivasyonu ile ikili işlem yapılan alttabakalarda temas açıları birbirine oldukça yakındır. Hidroklorik asit pasivasyonu yapılan alttabaka da ise yüzey daha hidrofobiktir. Bu da suyun yüzeyde daha az yayılma göstermesini açıklar. Temas açılarının farklılığı

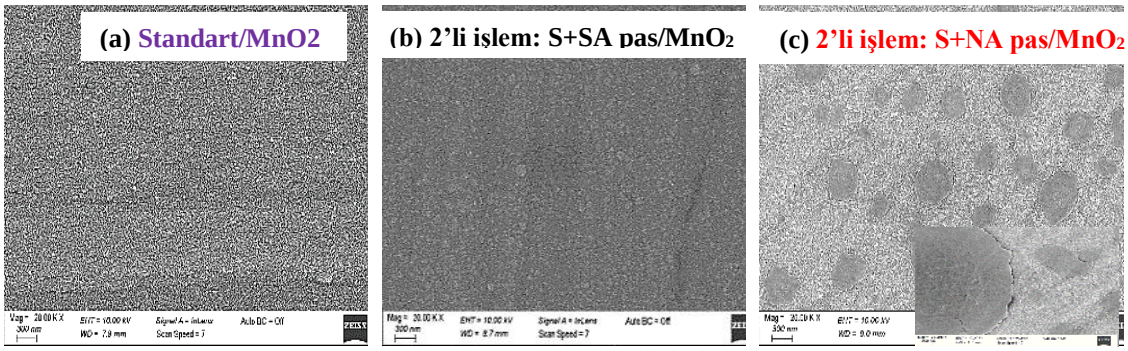
pasivasyon yapılan asitlerin yüzey gerilimlerinin ve yüzeyde oluşturdukları kimyasal reaksiyonların farklı olmasından kaynaklanır.



Şekil 4.15: İşlem yapılan alttabakaların temas açıları: a) Standart; 2'li işlem pasivasyon b) Nitrik asit, c) Hidroklorik asit

4.3.3 Morfolojik Özellikler ve Kimyasal Analiz

MnO_2 elektrotların yüzey yapısı 20 kX büyütmede alınan SEM görüntüleri kullanılarak araştırıldı. Kimyasal analizleri 5 kX büyütmede SEM görüntüleri üzerinden EDX ile yapıldı. SEM ve EDX için MnO_2 elektrotlar altın-paladyum (Au-Pd) ile kaplandı. Şekil 4.16 a standart işlemli, (b ve c) sülfürik asit ve nitrik asit pasivasyonu ile ikili yüzey işlemi yapılan alttabakalar üzerine üretilen MnO_2 elektrotların SEM görüntüleridir. Standart işlem yapılan alttabaka üzerine üretilen MnO_2 elektrotta kum tanesi şeklinde yapılar görüldü. Sülfürik asit pasivasyonu ile ikili yüzey işlemi yapılan alttabakada üretilen MnO_2 elektrotta kum taneleri şeklindeki yapılar daha homojendir. Nitrik asit pasivasyonu ile ikili yüzey işlemi yapılan alttabakada üretilen MnO_2 elektrot ise 150-600 nm arasında değişen yuvarlak yapılara sahiptir. Çizelge 4.7 SEM görüntülerinin EDX sonuçlarıdır. Buna göre, Fe, Ni, Cr ve C pikleri çelik alttabakanın kendisinden kaynaklanır. Grafiklerdeki 2,2 keV ve 2,8 keV civarında gözelenen pikler sırasıyla Au ve Pd kaplamaya aittir. En yüksek Mn miktarı %12,21 ile standart işlem yapılan alttabaka üzerine üretilen MnO_2 elektrotta gözlendi. Onu %8,32 ile nitrik asit pasivasyonu yapılan alttabaka üzerine üretilen MnO_2 elektrot takip etti. Mn miktarının nitrik asit pasivasyonlu MnO_2 elektrotta, sülfürik asit pasivasyonlu elektrottan fazla çıkmasının nedeni 150-600 nm arasında değişen yuvarlak yapılardan kaynaklanır. Şekil 4.16 c de yuvarlak yapıların içindeki Mn miktarı %21,55 iken diğer kısımdaki Mn miktarı %5,27 bulundu. Bu durum Mn miktarındaki fazlalığı doğrular.

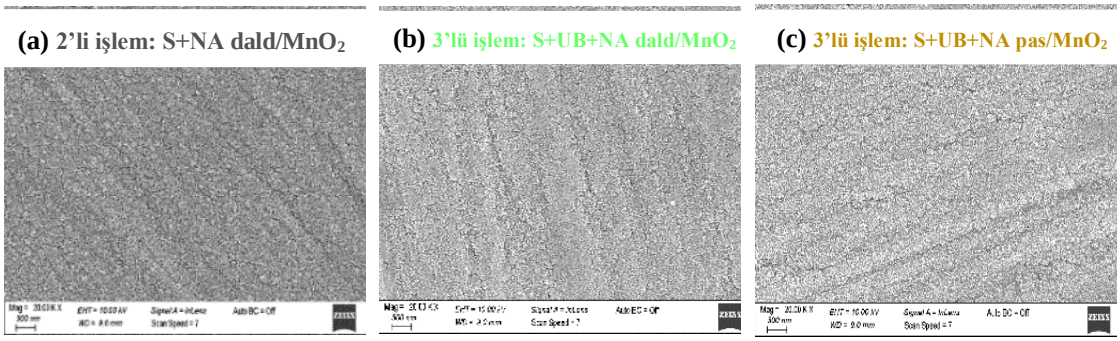


Şekil 4.16: Yüzey işlemi yapılan alttabakalar üzerine üretilen MnO_2 elektrotların SEM görüntüleri: a) Standart; 2'li işlem pasivasyon b) Sülfürik asit c) Nitrik asit

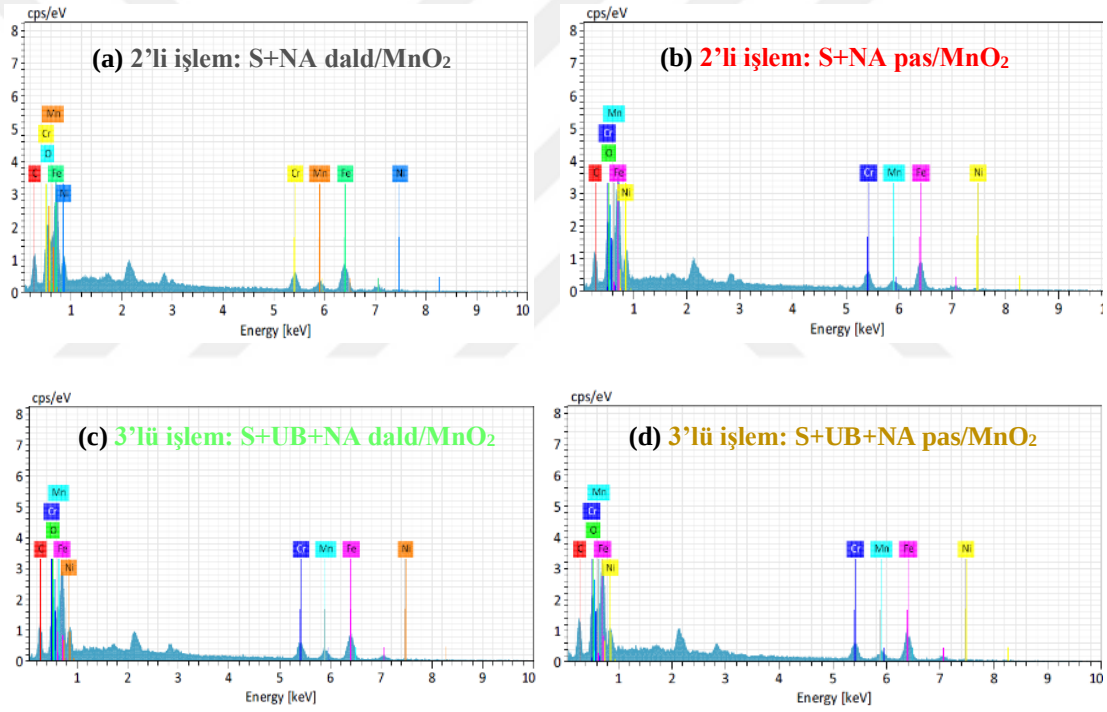
Çizelge 4.7: Çelik alttabaka, standart ve ikili yüzey işlemi sülfürik/nitrik asit pasivasyonuyla yapılan alttabakalar üzerine üretilen MnO_2 elektrotların EDX sonuçları

5 kX	%C	%O	%Cr	%Mn	%Fe	%Ni
Çelik	1,29	0	20,21	1,83	71,04	5,64
S	4,47	3,01	17,42	12,21	59,16	3,74
S+SA pas	2,77	1,14	18,81	6,23	66,32	4,72
S+NA pas	3,89	3,03	17,21	8,32	63,21	4,33

Şekil 4.17 de nitrik asit ile ikili ve üçlü yüzey işlemlerinden sonra üretilen MnO_2 elektrotların SEM görüntüleri verildi. Şekil 4.17a ikili işlemli nitrik asit daldırma, b ve c ise sırasıyla üçlü yüzey işlemi nitrik asit daldırma ve pasivasyonla yapılan alttabakalar üzerine üretilen MnO_2 elektrotlara aittir. İkili işlemi nitrik asit pasivasyonuyla yapılan alttabaka üzerine üretilen MnO_2 elektrotun SEM görüntüsü Şekil 4.16c' de verilmişti. Nitrik asit daldırma ile ikili işlem, nitrik asit daldırma ve pasivasyonla üçlü işlemi yapılan alttabakalar üzerine üretilen MnO_2 elektrotlarda yüzey çizikleri hariç belirgin bir fark gözlenmedi. Yüzey çizikleri ise standart işlem olan zımparalamadan kaynaklandı. Ultrasonifikasyon ile elektrotların özelliklerinin değiştiği (Şekil 4.16c ve 4.17c) belirlendi. Şekil 4.18 de ikili ve üçlü yüzey işlemleri sırayla daldırma/pasivasyon olan alttabakalar üzerine üretilen MnO_2 elektrotların SEM görüntülerinden 5kX de alınan EDX leri verildi. Nitrik asit daldırma ile üçlü yüzey işlemi yapılan alttabaka üzerine üretilen MnO_2 elektrotta Mn miktarı %10,78 ile en yüksek değerdedir. Bunu %9,08 ve %8,32 ile ikili yüzey işlemleri daldırma ve pasivasyonla yapılan alttabakalar üzerine üretilen MnO_2 elektrotlar takip etti.



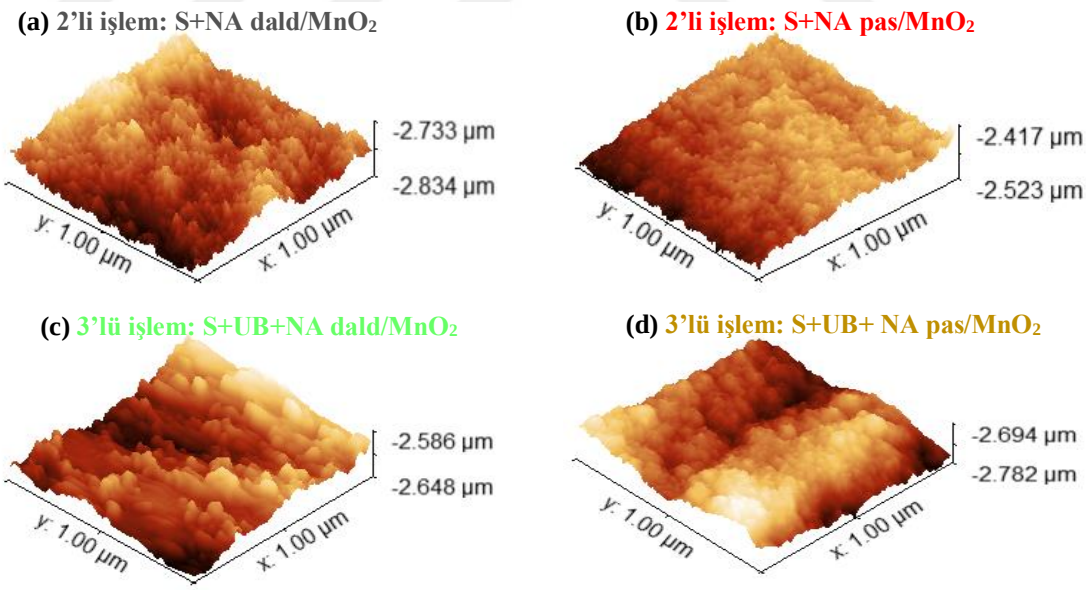
Şekil 4.17: Yüzey işlemleri nitrik asit ile yapılan alttabakalar üzerine üretilen MnO_2 elektrotların SEM görüntüleri: 2'li işlem a)daldırma; 3'lü işlem b)daldırma c)pasivasyon



Şekil 4.18: Yüzey işlemleri nitrik asit ile yapılan alttabakalar üzerine üretilen MnO_2 elektrotların EDX sonuçları: 2'li işlem a) daldırma, b)pasivasyon; 3'lü işlem c) daldırma d) pasivasyon

Şekil 4.19 de nitrik asit ile ikili ve üçlü yüzey işlemleri yapılan alttabakalar üzerine üretilen MnO_2 elektrotların AFM grafiği verildi. Şekil4.19 a ve b de ikili yüzey işlemi sırayla daldırma ve pasivasyon ile yapılan alttabakalar üzerine üretilen MnO_2 elektrotların grafiğidir. Daldırma ile ikili yüzey işlemi yapılan alttabaka üzerine üretilen MnO_2 elektrot, pasivasyon ile yüzey işlemi yapılan alttabaka üzerine üretilen MnO_2

elektrota göre daha pürüzlü, yüzeyindeki dalgalanmalar ve buna bağlı olarak pik yüksekliği daha fazladır. Bu durum elektrot yüzeyindeki çözünme veya aşınmadan kaynaklanabilir. Daldırma ve pasivasyon ile üçlü yüzey işlemi yapılan alttabakalar üzerine üretilen MnO_2 elektrotlar Şekil 4.19 (c ve d) 'de verildi. Ultrasonifikasyondan sonra asite daldırma işlemi yapılan alttabaka üzerine üretilen MnO_2 elektrot, pasivasyon yapılan alttabaka üzerine üretilen MnO_2 elektrota göre daha pürüzlü ve daha keskin yüzey özelliklerine sahiptir. Ultrasonifikasyon, yüzeyde kirliliğe neden olan etmenlerin temizlenmesinde etkilidir. Nitrik asit pasivasyon ile ikili ve üçlü yüzey işlemleri yapılan alttabakalar üzerine üretilen MnO_2 elektrotlar (Şekil 4.19 b ve d) karşılaştırıldığında, ultrasonifikasyonun homojen ve daha az pürüzlü yüzeye etkisi olduğu söylenir. Bu sonuçlar SEM ile uyumludur. Çizelge 4.8 de nitrik asit ile ikili ve üçlü yüzey işlemi yapılan alttabakalar üzerine üretilen MnO_2 elektrotların AFM sonuçları verildi. Sa yüzey pürüzlülüğü, Sp en yüksek tepe noktası yüksekliği ve Sq yüzeydeki yükseklilerin standart ortalamasıdır. Nitrik asit daldırma ile ikili ve üçlü yüzey işlemleri yapılan alttabakalar üzerine üretilen MnO_2 elektrotların Sa, Sp ve Sp değerleri daha yüksektir.



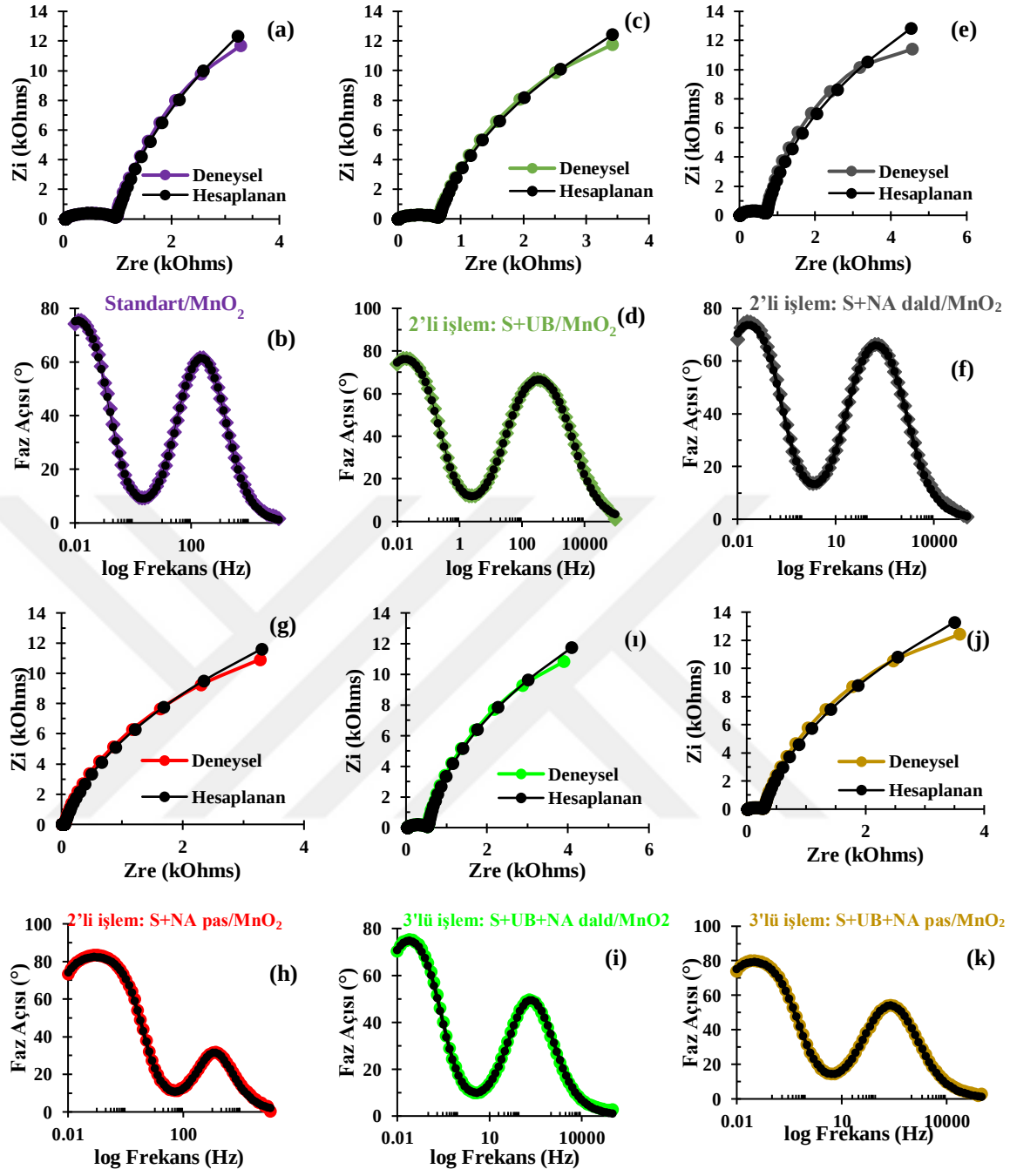
Şekil 4.19: Yüzey işlemleri nitrik asit ile yapılan alttabakalar üzerine üretilen MnO_2 elektrotların AFM grafikleri: 2'li işlemler a) daldırma, b) pasivasyon; 3'lü işlemler c) daldırma d) pasivasyon

Çizelge 4.8: Nitrik asit ile ikili ve üçlü yüzey işlemi yapılan alttabakalar üzerine üretilen MnO_2 elektrotların AFM sonuçları

İşlem	Sa (nm)	Sp (nm)	Sq (nm)
S+NA dal.	8,18	41,35	10,26
S+NA pas	6,62	27,97	8,14
S+UB+NA dal	6,78	31,99	8,53
S+UB+NA pas	4,95	20,40	6,24

4.3.4 Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi (EIS)

İkili ve üçlü yüzey işlemleri uygulanan alttabakalar üzerine üretilen MnO_2 elektrot ile çözelti arayüzeyinin Bode ve Nyquist grafikleri Şekil 4.20'de verildi. MnO_2 elektrotların üretilmesi için alttabakanın işlemleri sırasıyla (a,b) standart işlem(S); ikili yüzey işlemleri: (c,d) ultrasonifikasyon (UB), (e,f) nitrik asit daldırma, (g,h) nitrik asit pasivasyon; üçlü yüzey işlemleri: (ı,i) nitrik asit daldırma ve (j,k) nitrik asit pasivasyondur. Yüzey işlemleri uygulanan alttabakalar üzerine üretilen MnO_2 elektrot verileri kendi renklerinde, program ile hesaplanan veriler ise siyah renk ile gösterildi. Her bir devre için X^2 değeri $10^{-4'}$ ten küçük bulundu. Deneysel ile hesaplanan veriler arasında iyi bir uyum gözlendi. Sülfürik asit ile ikili/üçlü yüzey işlemleri ve hidroklorik asit ile ikili yüzey işlemi yapılan alttabakalar üzerine üretilen MnO_2 elektrotlar da benzer şekilde uyumlu olduğundan grafik olarak verilmedi ancak Çizelge 4.9 de karşılaştırma için sunuldu.

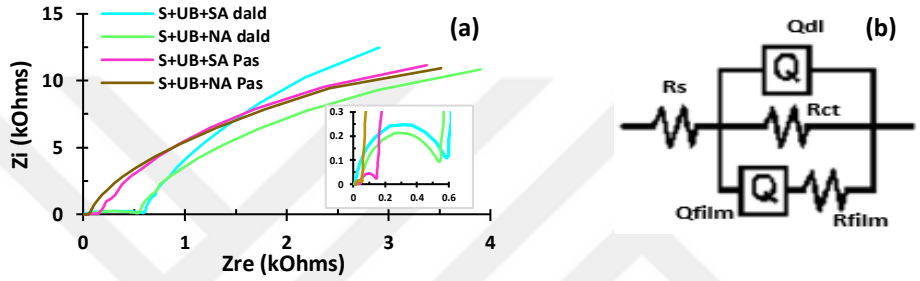


Şekil 4.20: Standart ve nitrik asit ile ikili/üçlü yüzey işlemleri yapılan alttabakalar üzerine üretilen MnO_2 elektrotların deneysel ve hesaplanan Nyquist ve Bode grafikleri: (a,b) standart (S); 2'li işlemler (c,d) Ultrasonifikasyon (UB), (e,f) daldırma, (g,h) pasivasyon; 3'lü işlemler (ı,i) daldırma ve (j,k) pasivasyon

Şekil 4.21a da sülfürik ve nitrik asit ile üçlü yüzey işlemleri uygulanan alttabakalar üzerine üretilen MnO_2 elektrotların EIS grafikleri verildi. Sülfürik ve nitrik asit daldırma ile yüzey işlemi yapılan alttabakalar üzerine üüretilen MnO_2 elektrotların

yarım daire çapı çok daha büyüktür. Şekil 4.21b de verilen uygun eşdeğer devrenin sonuçları Çizelge 4.9 da verildi. Standart, ikili ve üçlü yüzey işlemleri yapılan alttabakalar üzerine üretilen MnO_2 elektrotların başlangıç potansiyel değeri olan OCP'ler de belirgin bir fark gözlenmedi. Çözelti direnci olan R_s'nin en düşük değeri standart işlem uygulanan alttabaka üzerine üretilen MnO_2 elektrottadır. Alttabakaların yüzey işlemlerinin ikili daldırma ile yapıldığı MnO_2 elektrotlarda en yüksek değer sülfürik asit işleminde iken nitrik ve hidroklorik asitlerde sonuçlar benzerdir. Pasivasyon ile ikili yüzey işlemlerinin uygulandığı alttabakalar üzerine üretilen MnO_2 elektrotlarda en yüksek R_s değeri hidroklorik asite ait iken ondan yaklaşık 10 kat küçük olan nitrik asitte en düşük değerdedir. Üçlü yüzey işlemlerinde sülfürik asit daldırma ve nitrik asit pasivasyonu yapılan alttabakalar üzerine üretilen MnO_2 elektrotlar yakın değerdedir. Nitrik asit daldırma ve sülfürik asit pasivasyonu yapılan alttabakalar üzerine üretilen MnO_2 elektrotlar ise 4 kat daha büyük değere sahiptir. İkili tabaka kapasitansı olan Q_{dl}, ikili yüzey işlemi pasivasyon ile yapılan alttabakalar üzerine üretilen MnO_2 elektrotlarda hidroklorik asit hariç yüksek değerdedir. En düşük değer standart yüzey işlemi yapılan alttabaka üzerine üretilen MnO_2 elektrota ait iken daldırma ile yüzey işlemi yapılan alttabakalar üzerine üretilen MnO_2 elektrotlar ara değerlerde yer aldı. Üçlü yüzey işlemleri pasivasyonla yapılan alttabakalar üzerine üretilen MnO_2 elektrotlar, daldırma işlemi uygulanan alttabakalar üzerine üretilen MnO_2 elektrotlara göre daha yüksek değerdedir. İkili/üçlü pasivasyon ile yüzey işlemleri uygulanan alttabakalar üzerine üretilen MnO_2 elektrotlar karşılaştırıldığında, ikili işlemli alttabakalar üzerine üretilen MnO_2 elektrotlar daha yüksek değerdedir. Bu ultrasonifikasyonun etkisinden kaynaklanır. Tüm yüzey işlemlerinde Q_{dl} nin bir parametresi olan n değeri 0,8 değerinden büyük olduğu için kapasitif davranıştan söz edilir. Yük transfer direnci olan R_{ct}, standart ve sülfürik asit pasivasyonu ile ikili yüzey işlemi yapılan alttabakalar üzerine üretilen MnO_2 elektrotlarda belirgin şekilde yüksek bulundu. En düşük değeri ise nitrik asit pasivasyonu ile ikili yüzey işlemi yapılan alttabaka üzerine üretilen MnO_2 elektrotta gözlendi. Sülfürik asit ile üçlü yüzey işlemleri yapılan alttabakalar üzerine üretilen MnO_2 elektrotlar yüksek değerdedir. Ancak aralarında ikili yüzey işlemlerinde olduğu gibi büyük farklar gözlenmedi. Film kapasitansı olan Q_f, standart, ikili ve üçlü yüzey işlemleri yapılan alttabakalar üzerine üretilen MnO_2 elekrotlarda benzer değerde olup n değerleri 0,8 ve üzerindeki değerlerde

olduğundan kapasitans davranıştan söz edilir. Elektrot direnci R_f, ikili yüzey işlemi hidroklorik asit daldırma ile yapılan alttabaka üzerine üretilen MnO_2 elektrotta en yüksek değerdedir. Standart ve ikili yüzey işlemleri daldırmalar ile yapılan alttabakalar üzerine üretilen MnO_2 elektrotlarda orta değerlerde iken en düşük değer nitrik asit pasivasyonu ile ikili yüzey işlemi yapılan alttabaka üzerine üretilen MnO_2 elektrottadır. Üçlü yüzey işlemlerinin gerçekleştirildiği alttabakalar üzerine üretilen MnO_2 elektrotlarda pasivasyonlular daha düşük değerdedir. Daldırma yapılan alttabakalar üzerine üretilen MnO_2 elektrotlar ise 3 kat daha yüksek değerdedir.



Şekil 4.21: a) Üçlü yüzey işlemi sülfürik/nitrik asit ile yapılan alttabakalar üzerine üretilen MnO_2 elektrotların Nyquist grafikleri; (b) Eşdeğer devre

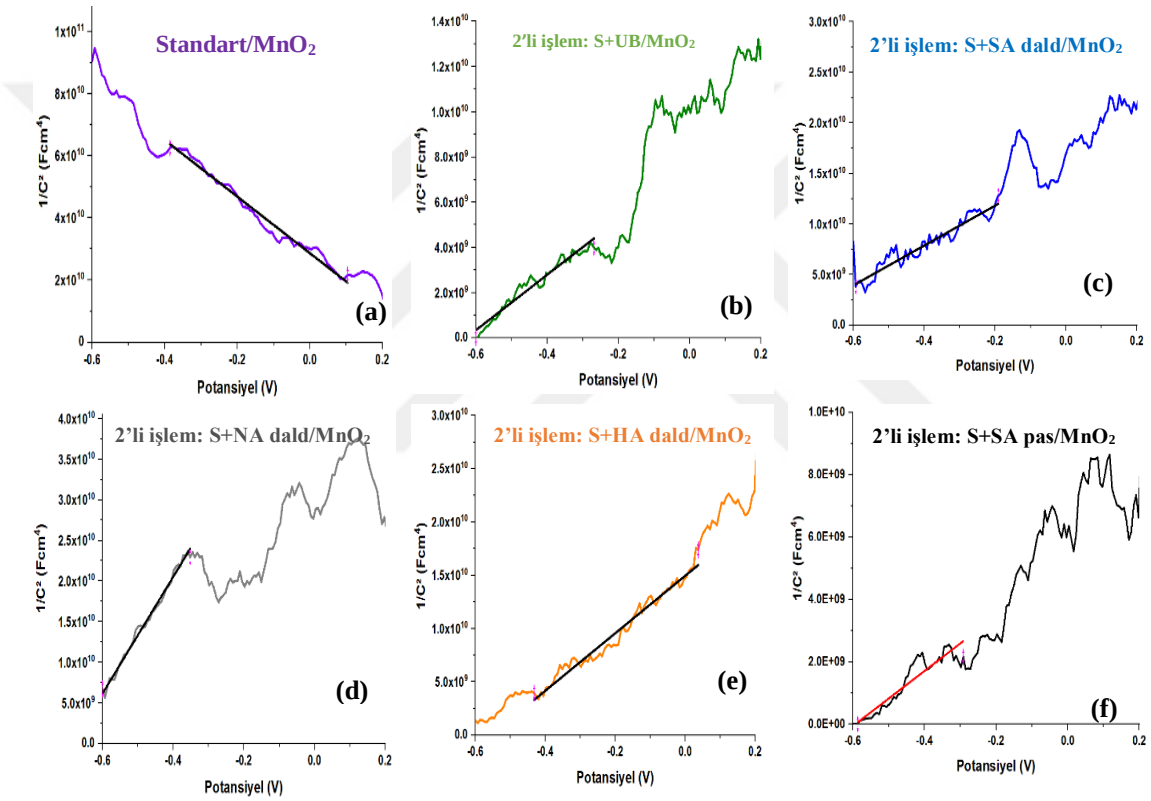
Çizelge 4.9: Standart, ikili ve üçlü yüzey işlemleri yapılan alttabakalar üzerine üretilen MnO_2 elektrotların eşdeğer devre parametreleri

2'li -3'lü İşlem		OCP (mV)	X^2 ($x10^{-4}$)	Rs (Ω)	Qdl ($x10^{-5}$)/n	Rct (Ω)	Qfilm ($x10^{-3}$)/n	Rfilm (Ω)
Standart	**S**	447,79	2,59	31,87	0,86//0,90	1,20E+06	1,07//0,95	960,9
İkili	**S+UB**	460,67	9,75	8,471	1,60//0,8	8,40E+04	1,06//0,8	674,4
	S+SA dald	474,17	3,42	21,82	1,46//0,90	9,00E+03	1,01//0,96	641,2
	S+NA dald	458,22	7,02	15,18	1,65//0,8	6,35E+04	0,96//0,8	725,8
	S+HA dald	520,17	5,03	15,28	1,14//0,89	6,68E+03	0,99//0,95	1446
	S+SA Pas	528,76	7,15	12,12	3,20//0,8	6,64E+06	0,99//0,8	131
	S+NA Pas	522,32	8,50	9,926	3,18//0,8	6,41E+02	1,07//0,8	34,4
	S+HA Pas	555,45	4,52	93,45	2,57//0,8	4,63E+04	0,71//0,8	839,8
Üçlü	**S+UB+SA dald**	467,11	6,31	10,95	1,24//0,88	1,13E+06	1,05//0,96	602,7
	S+UB+NA dald	531,22	4,60	41,38	1,37//0,86	5,63E+05	1,06//0,96	523,8
	S+UB+SA pas	522,63	2,59	41,31	2,17//0,86	7,04E+06	1,05//0,95	109,6
	S+UB+NA pas	483,98	4,88	16,05	2,51//0,87	8,35E+03	0,97//0,96	282,4

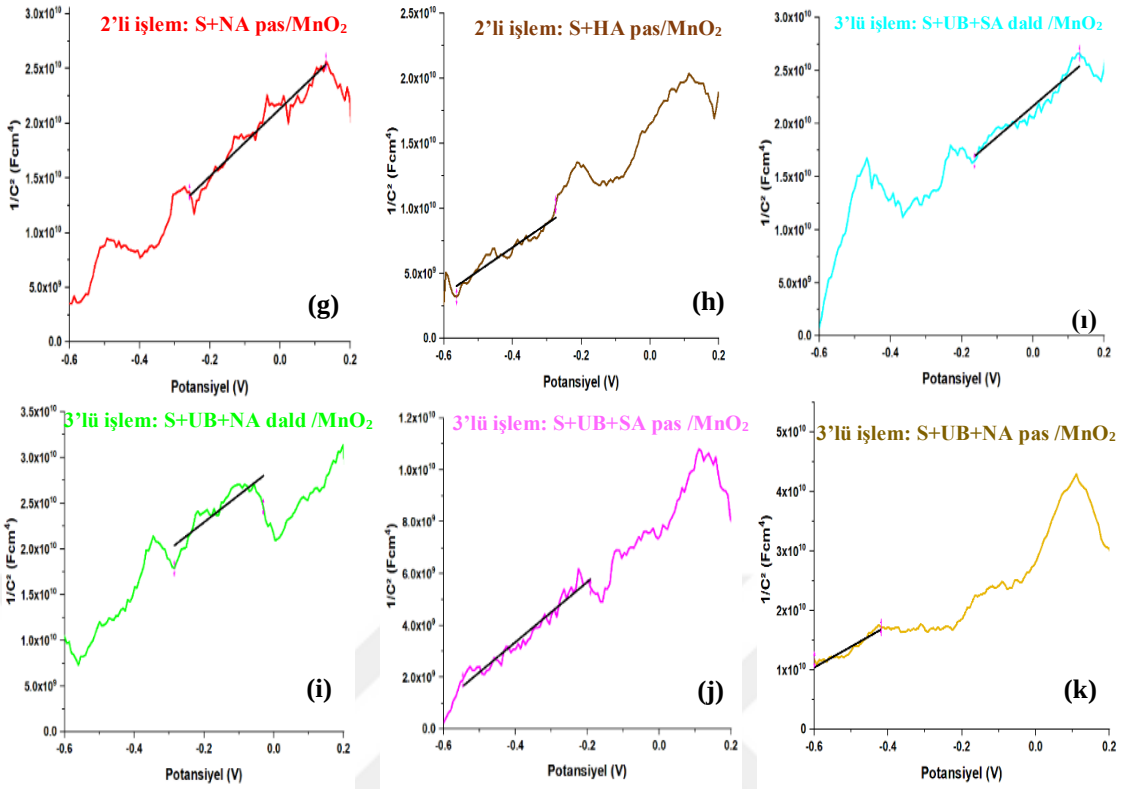
4.3.5 Mott-Schottky Analizi (M-S)

Standart, ikili ve üçlü yüzey işlemleri yapılan alttabakalar üzerine üretilen MnO_2 elektrotların yarı iletken özelliği, E_{fb} düz bant potansiyeli ve N_a taşıyıcı yük yoğunluğu ile bunların arasındaki ilişkiyi belirleyebilmek için M-S analizi gerçekleştirildi. Şekil 4.22 de $1/C^2$ ve potansiyel grafiği çizdirildi. Şekil 4.22a standart işlem uygulanan alttabaka üzerine üretilen MnO_2 elektrot p tipi yarı iletken özelliğe sahiptir. Bu durum pozitif yük taşıyıcıların baskın olduğu anlamına gelir. Şekil 4.9a ile benzer bir duruma sahiptir. Şekil 4.22 b standart ve ultrasonifikasyon ile yüzey işlemi uygulanan alttabaka üzerine üretilen MnO_2 elektrota ait grafiktir. Ultrasonifikasyon ile temizlenen alttabaka üzerine üretilen MnO_2 elektrotta tipi davranış baskındır. Şekil 4.22 (c-h) de ikili yüzey işlemleri sırasıyla daldırma ve pasivasyon yapılan alttabakalar üzerine üretilen MnO_2 elektrotların grafiğidir. Şekil 4.22 (c-d) sülfürik asit, (e-f) nitrik asit ve (g-h) hidroklorik asit ile yüzey işlemi uygulanan alttabakanın üzerine üretilen MnO_2 elektrotların grafiğidir. Şekil 4.22 (ı-k) sırasıyla sülfürik asit ve nitrik asit daldırma /pasivasyon ile yüzey işlemi yapılan alttabakalar üzerine üretilen MnO_2 elektrotların grafikleridir. Standart işlem (p tipi) hariç ikili ve üçlü yüzey işlemleri uygulanan alttabakalar üzerine üretilen MnO_2 elektrotlarda n tipi yarı iletkenlik gözlenmesi pozitif yük taşıyıcıların baskın olduğunu anlamına gelir. Pasif filmlerin hem n hemde p tipi yarı özellik sunması literatür ile uyumludur (Yue ve ark. 2017). Bu duruma oksit filmlerin büyüme ve çözünmesinin, oksit içindeki Schottky tipi nokta kusurları olan boşlukların, anyonik ve katyonik taşınması yoluyla meydana geldiği kabul edilir. Ayrıca düşük değerlikli katyonlar, yüzey durumları, yük taşıyıcıların homojen olmayan dağılımları ve dielektrik gevşeme de bu davranışa neden olabilmektedir. Çizelge 4.10 da standart, ikili ve üçlü yüzey işlemleri yapılan alttabakalar üzerine üretilen MnO_2 elektrotların başlangıç potansiyeli, düz bant potansiyeli, taşıyıcı yük yoğunluğu ve yarıiletkenlik tipleri verildi. Başlangıç potansiyelleri hepsinde benzer değerdedir. Standart yüzey işlemi yapılan alttabaka üzerine üretilen MnO_2 elektrotta düz bant potansiyeli en düşük değerdedir. İkili yüzey işlemleri daldırma ile yapılan alttabakalar üzerine üretilen MnO_2 elektrotlar, pasivasyonla ikili yüzey işlemi yapılan alttabakalar üzerine üretilen MnO_2 elektrotlardan (hidroklorik asit hariç) daha düşük değerdedir. Üçlü yüzey işlemlerinde ise pasivasyon yapılan alttabakalar üzerine üretilen MnO_2 elektrotlar daha düşük

değerdedir. İkili ve üçlü yüzey işlemleri karşılaştırıldığında, üçlü işlemler uygulanan alttabakalar üzerine üretilen MnO_2 elektrotlar değere sahiptir. Yük taşıyıcı yoğunlukları ikili yüzey işlemleri yapılan alttabakalar üzerine üretilen MnO_2 elektrotlarda en yüksek sülfürik asit pasivasyon, ultrasonifikasyon ve sülfürik asit daldırma işlemlerine aittir. Üçlü yüzey işlemleri yapılan alttabaka üzerine üretilen MnO_2 elektrotlarda taşıyıcı yük yoğunlukları daha fazladır. Standart, ikili ve üçlü yüzey işlemleri yapılan alttabakalar üzerine üretilen MnO_2 elektrotların M-S eğimlerinin büyüklükleri benzerdir. Gözlenen değişiklikler MnO_2 elektrotundaki taşıyıcıların sayısındaki değişikliklerin göstergesidir.



Şekil 4.22: Yüzey işlemleri yapılan alttabakalar üzerine üretilen MnO_2 elektrotların MS grafikleri; a) Standart, İkili işlemler b) ultrasonifikasyon, c)sülfürik asit daldırma, d) nitrik asit daldırma, e) hidroklorik asit daldırma, f) sülfürik asit pasivasyon, g) nitrik asit pasivasyon, h) hidroklorik asit pasivasyon; Üçlü işlemler ı) sülfürik asit daldırma, i) nitrik asit daldırma, j) sülfürik asit pasivasyon, k) nitrik asit pasivasyon



Şekil 4.22: Yüzey işlemleri yapılan alttabakalar üzerine üretilen MnO_2 elektrotların MS grafikleri; a) Standart, İkili işlemler b) ultrasonifikasyon, c)sülfürik asit daldırma, d) nitrik asit daldırma, e) hidroklorik asit daldırma, f) sülfürik asit pasivasyon, g) nitrik asit pasivasyon, h) hidroklorik asit pasivasyon; Üçlü işlemler ı) sülfürik asit daldırma, i) nitrik asit daldırma, j) sülfürik asit pasivasyon, k) nitrik asit pasivasyon (devam)

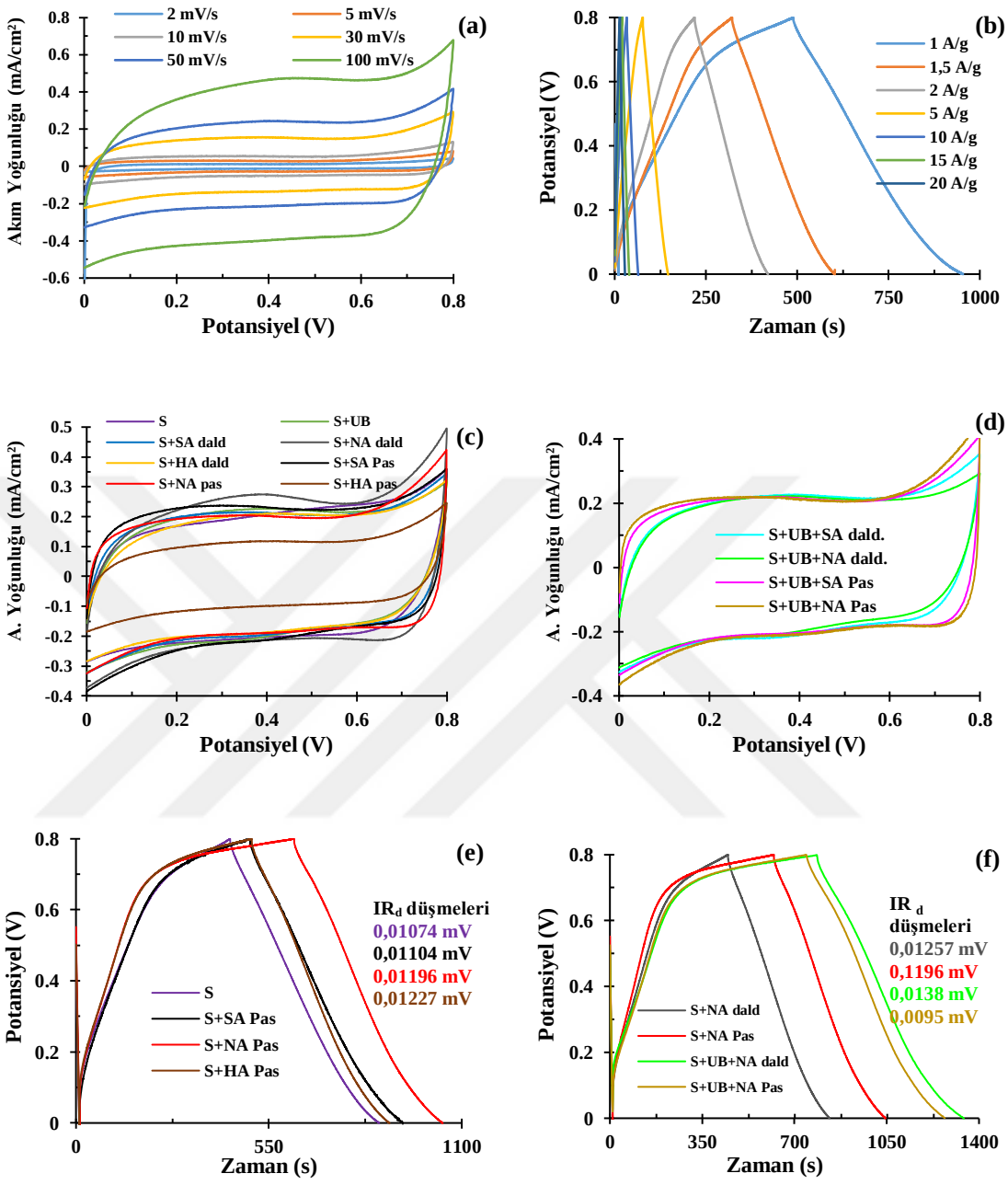
Çizelge 4.10: Standart, ikili ve üçlü yüzey işlemleri yapılan alttabaka üzerine üretilen MnO_2 elektrotların taşıyıcı yük yoğunluğu, düz bant potansiyeli ve yarıiletkenlik tipleri

Yüzey İşlemleri		E_{fb} (V)	Na ($1/cm^3$)($x10^{20}$)	Yarıiletken tipi
Standart	**S**	0.32	3,16	p
İkili	**S+UB**	-0,55	16,8	n
	S+SA dald.	-0,71	11,4	n
	S+NA dald.	-0,95	8,79	n
	S+HA dald.	-0,53	9,16	n
	S+SA pas.	-0,43	18,9	n
	S+NA pas.	-0,69	9,08	n
	S+HA pas.	-0,73	13,2	n
Üçlü	**S+UB+SA dald.**	-0,87	11,4	n
	S+UB+NA dald.	-1,27	13,8	n
	S+UB+SA pas.	-0,58	20,1	n
	S+UB+NA pas.	-0,71	6,45	n

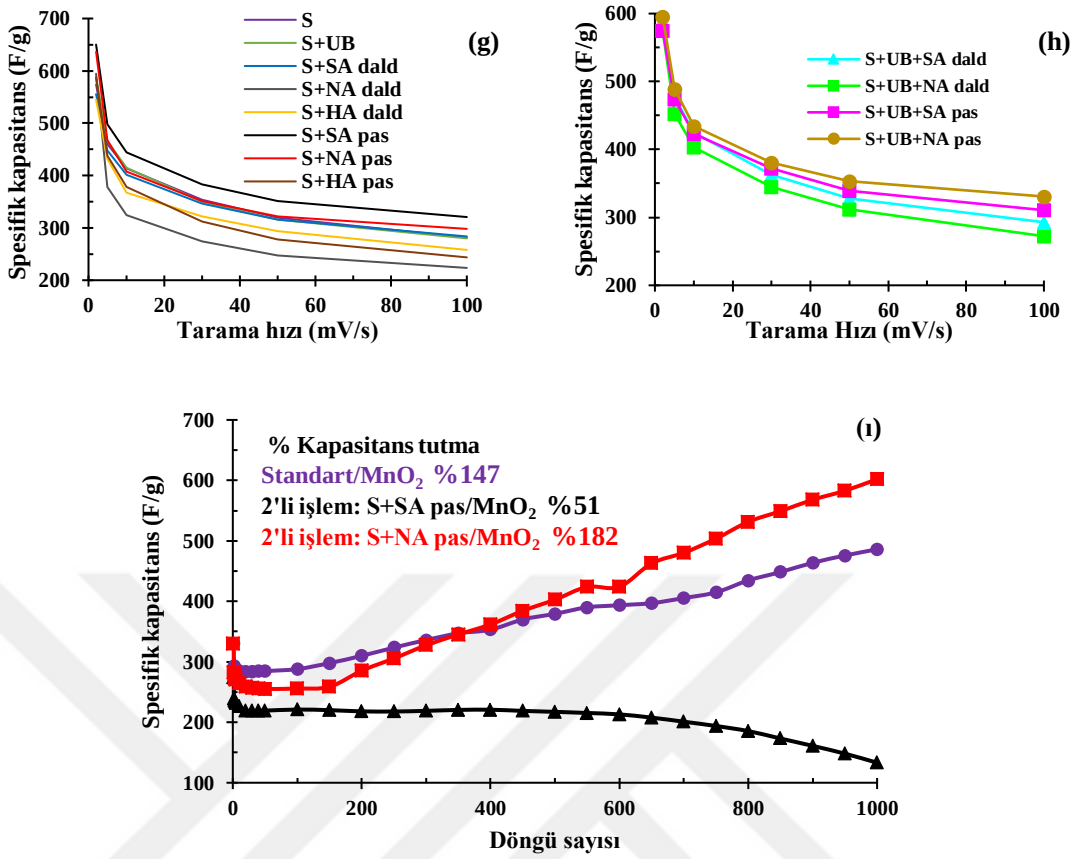
4.3.6 Kapasitif Davranış

Standart, ikili ve üçlü yüzey işlemleri yapılan alttabakalar üzerine üretilen MnO_2 elektrotların spesifik kapasitans grafikleri Şekil 4.23 de verildi. Şekil 4.23a nitrik asit pasivasyonu ile ikili yüzey işlemi yapılan alttabaka üzerine üretilen MnO_2 elektrotun CV grafiğidir. Tarama hızı arttıkça dikdörtgen şeklin uç noktalarında akımın artan büyüklüğü belirgindir. Bu duruma reaksiyona katılan katyon ve elektronlar neden olmaktadır. Şekil 4.23b standart işlem yapılan alttabaka üzerine üretilen MnO_2 elektrotun GCD grafiğidir. Akım yoğunluklarının doğrusal ve yarı simetrik olması kapasitans yapısını doğrular. Şekil 4.23 (c ve d) de sırasıyla standart, ikili ve üçlü yüzey işlemleri yapılan alttabaka üzerine üretilen MnO_2 elektrotların 50 mV/s tarama hızındaki CV grafikleridir. Şekil 4.23(a ve b) ile benzer yorumlara sahiptir. Şekil 4.23e standart işlem ve sülfürik/nitrik/hidroklorik asit pasivasyonları ile ikili yüzey işlemleri yapılan alttabakalar üzerine üretilen MnO_2 elektrotların 1,5 A/g akım yoğunluğundaki GCD grafiğidir. Elektrotun iç direncinden kaynaklanan IR_d düşmeleri grafik içerisinde kendi renklerinde verildi. IR_d düşmeleri yüzey işlemi pasivasyonla yapılan alttabakalar üzerinde üretilen MnO_2 elektrotlarda daha yüksektir. En büyük düşme hidroklorik asit ile yüzey işlemi yapılan alttabaka üzerine üretilen MnO_2 elektrotta iken en az sülfürik asit ile yüzey işlemi yapılan alttabaka üzerine üretilen MnO_2 elektrottadır. Ayrıca şarj ve deşarj için geçen süre nitrik asit ile yüzey işlemi yapılan alttabaka üzerine üretilen MnO_2 elektrotta daha fazladır. Bu durum daha yüksek güç ve enerji yoğunluğu demektir. Standar ve ikili yüzey işlemleri yapılan alttabakalar üzerine üretilen MnO_2 elektrotlarda CV ve GCD'den hesaplanan enerji yoğunlukları 48 Wh/kg ile 58 Wh/kg arasındadır. Güç yoğunlukları ise 400 W/kg civarındadır. Şekil 4.23f nitrik asit ile ikili ve üçlü yüzey işlemleri yapılan alttabakalar üzerine üretilen MnO_2 elektrotların GCD grafiğidir. IR_d düşmeleri grafik içinde kendi renklerinde verildi. IR_d düşmesi pasivasyon ile üçlü yüzey işlemi yapılan alttabaka üzerine üretilen MnO_2 elektrotta en az, ikili yüzey işlemi yapılan alttabaka üzerine üretilen MnO_2 elektrotta ise en fazladır. Bu durum ultrasonifikasyonun elektrot direncine etkisi olduğunu doğrular. MnO_2 elektrotlar arasında en uzun süre daldırma ile üçlü yüzey işlemi yapılan alttabaka üzerine üretilen MnO_2 elektrotta, en kısa süre ise yine daldırma ile ikili yüzey işlemi yapılan alttabaka üzerine üretilen MnO_2 elektrottadır. Şekil 4.23g de standart ve ikili

yüzey işlemleri yapılan alttabakalar üzerine üretilen MnO_2 elektrotların spesifik kapasitans-tarama hızı grafiğidir. Her bir numune için tarama hızı arttıkça spesifik kapasitans değeri azalmaktadır. Bu durum Na^+ iyonlarının düşük tarama hızlarında oksitin hem iç hem de dış yüzey iyonlarına erişim sağlayabileceği yeterli zamana sahip olmasından, yüksek tarama hızlarında ise sadece dış yüzeyde birikerek, faradaik reaksiyonların engellenerek, iyonlar ve elektrot arasındaki etkileşimin azalmasından kaynaklanmaktadır. 2 mV/s tarama hızında 650 F/g olan en yüksek spesifik kapasitans değeri sülfürik asit pasivasyonu ile yüzey işlemi yapılan alttabaka üzerine üretilen MnO_2 elektrottadır. Bu değeri nitrik asit pasivasyonu ile ikili yüzey işlemi yapılan alttabaka üzerine üretilen MnO_2 elektrot takip etmektedir. Pasivasyon yapılan numunelerdeki oksit-hidroksit katmanı spesifik kapasitansa katkı sağlayabilir. Ancak bu katkı sınırlıdır ve ihmal edilebilecek kadar düşüktür. Spesifik kapasitans değerinde tarama hızına bağlı azalma her bir numune için %45 civarındadır. Şekil 4.23 h üçlü yüzey işlemleri yapılan alttabakalar üzerine üretilen MnO_2 elektrotların CV grafiğidir. Şekil 4.23g ile benzer sonuçlara sahiptir. Fakat bu sefer en yüksek spesifik kapasitans değeri yüzey işlemi nitrik asit pasivasyonu ile yapılan alttabaka üzerine üretilen MnO_2 elektrota aittir. İkili yüzey işlemlerinden farklı olarak hesaplanan kapasitif tutma oranları daha yüksektir. Üçlü yüzey işlemleri yapılan alttabakalar üzerine üretilen MnO_2 elektrotlarda enerji yoğunluğu 51 Wh/kg ile 53 Wh/kg arasındadır. Güç yoğunlukları ise 400 W/kg civarında olup aralarında belirgin farklar bulunmamaktadır. Şekil 4.23ı standart ve sülfürik/ nitrik asit pasivasyon ile ikili yüzey işlemleri yapılan alttabakalar üzerine üretilen MnO_2 elektrotların 1000 döngü sonrasındaki spesifik kapasitans değerleridir. Standart ve nitrik asit pasivasyonuyla ikili yüzey işlemi yapılan alttabakalar üzerine üretilen MnO_2 elektrotların 1000 döngü sonrasında kapasitelerinde %147 ve %182 lik bir artış gözlendi. Bu durum Şekil 4.11g de bahsedilen kendi kendine iyileşme etkisidir ve elektrotların daha uzun ömürlü olmasını sağlar. 100. döngüden sonra artmaya başlayan kapasite Na^+ iyonlarının MnO_2 elektrot ile etkileşime girmesine bağlanabilir. Yüzey işlemi sülfürik asit pasivasyonu ile yapılan alttabaka üzerine üretilen MnO_2 elektrotta ise 500 döngüden sonra başlayan %51 lik bir azalma meydana geldi. Döngü sayısı arttıkça azalması, zayıf olarak bağlanmış MnO_2 nin şarj/deşarj sırasında hacim değişimindeki farktan kaynaklanıp yüzeyden ayrılmasının sonucu olabilir.



Şekil 4.23: Yüzey işlemleri yapılan alttabakalar üzerine üretilen MnO_2 elektrotların; a) nitrik asit pasivasyonlu ikili işlem CV eğrileri, b) standart işlem GCD eğrileri; 50mV/s tarama hızında CV eğrileri: c) standart ve ikili işlem, d) üçlü işlem; 1,5 A/g akım yoğunluğunda GCD eğrileri; e) standart ve asit pasivasyon, f) nitrik asit ikili ve üçlü işlem etkisi; g) standart ve ikili işlem CV, h) üçlü işlem CV, ı)standart, sülfürik ve nitrik asit pasivasyonlu ikili işlemlerinin döngü sayısına bağlı spesifik kapasitans

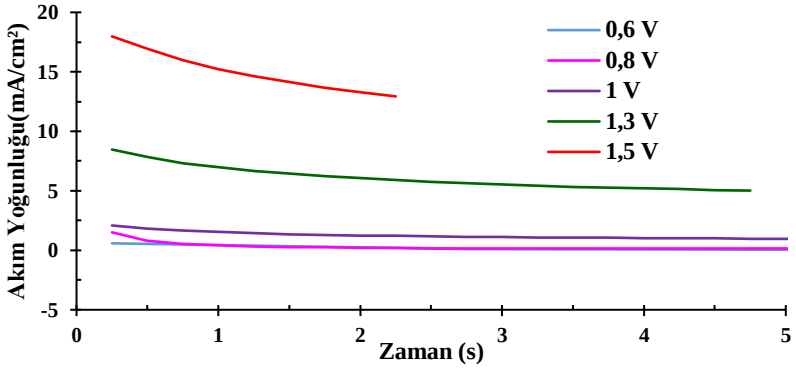


Şekil 4.23: Yüzey işlemleri yapılan alttabakalar üzerine üretilen MnO_2 elektrotların; a) nitrik asit pasivasyonlu ikili işlem CV eğrileri, b) standart işlem GCD eğrileri; 50mV/s tarama hızında CV eğrileri: c) standart ve ikili işlem, d) üçlü işlem; 1,5 A/g akım yoğunluğunda GCD eğrileri; e) standart ve asit pasivasyon, f) nitrik asit ikili ve üçlü işlem etkisi; g) standart ve ikili işlem CV, h) üçlü işlem CV, ı)standart, sülfürik ve nitrik asit pasivasyonlu ikili işlemlerinin döngü sayısına bağlı spesifik kapasitans (devam)

4.4 Farklı Yük Yoğunluğu ve Depozisyon Potansiyelinin MnO_2 Elektrotlara Etkisi

4.4.1 Elektrotların Üretilmesi

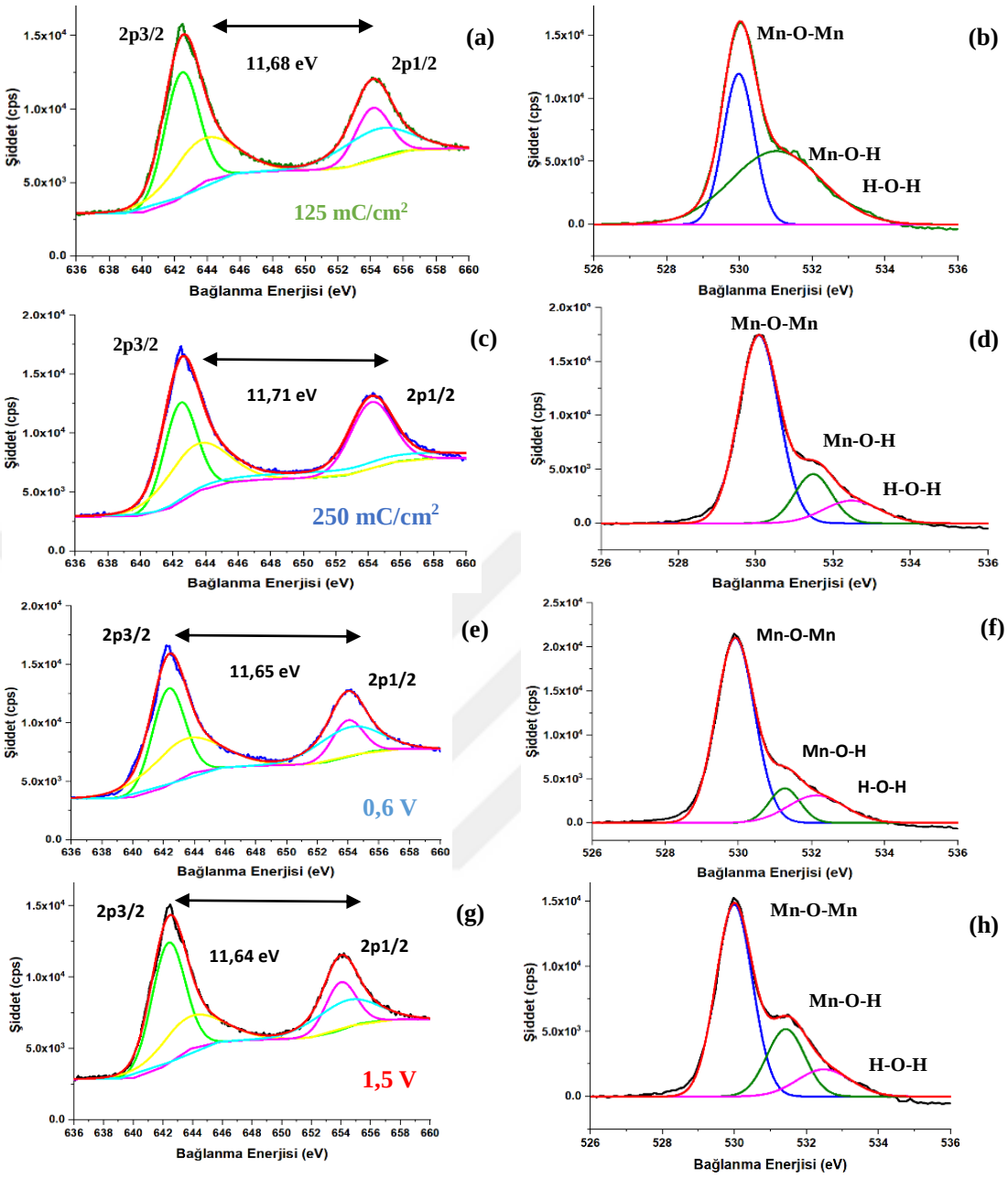
Şekil 4.24 de 25mC/cm^2 yük yoğunluğunda 0,6 V-0,8 V-1,0 V-1,3 V ve 1,5 V depozisyon potansiyellerinde üretilen MnO_2 elektrotların ilk 5 s'deki akım yoğunluğu-zaman grafikleri verildi. Beklenildiği gibi depozisyon potansiyeli arttıkça süre kısalırken, akım yoğunluğu artar. Bu durum anot ile katot arasındaki potansiyel farkın artmasına bağlı olarak iyonların daha hızlı hareket etmesinden kaynaklanır.



Şekil 4.24: 25 mC/cm^2 yük yoğunluğunda farklı depozisyon potansiyellerinde üretilen MnO_2 elektrotların akım yoğunluğu-zaman grafiği

4.4.2 Yapısal Özellik

Şekil 4.25 de 1,0 V depozisyon potansiyelinde farklı yük yoğunluklarında ve 25 mC/cm^2 yük yoğunluğunda farklı depozisyon potansiyellerinde üretilen MnO_2 elektrotların XPS grafikleri verildi. Şekil 4.25 (a ve b) 125 mC/cm^2, (c ve d) 250 mC/cm^2 yük yoğunluğunda üretilen MnO_2 elektrotların Mn2p ve O1s'lerinin genel tarama spektrumlarıdır. 25 mC/cm^2 yük yoğunluğundaki elektrotun spektrumları Şekil 4.13' te verildiği için burada tekrarlanmadı. Yük yoğunluğu arttıkça Mn2p1/2 tepe noktasının pozitif tarafa hafif kayma ve O1s spektrumunda Mn-O-H bağında hafif düzleşme gözlendi. Bu durum elektrottaki Mn atomlarının O atomlarını baskılamasından kaynaklanır. Sonuçlar çok hafif kaymaların gözlenmesine rağmen 25 mC/cm^2 yük yoğunluğunda XPS sonuçlarının verildiği Şekil 4.13 ile uyumludur. Şekil 4.25 (e ve f) de 0,6 V, Şekil 4.25 (g ve h) 1,5 V depozisyon potansiyellerinde 25 mC/cm^2 yük yoğunluğunda üretilen elektrotların Mn2p ve O1s spektrumlarının grafiğidir. Spektrumlarda gözlenen iki tepe noktası arasındaki enerji farkı da MnO_2 için bildirilen değerler ile uyumludur. Ana tepe noktaları Mn^{4+}'nın oksidasyonunu, küçük tepe noktaları ise Mn^{3+} nın varlığını gösterir. O1s spektrumunun üç tepe noktasına ayrıştırılan grafikleri ise tüm elektrotlarda gözlendi.



Şekil 4.25: (a-b) 125 mC/cm^2, (c-d) 250 mC/cm^2, (e-f) 0,6 V, (g-h) 1,5 V MnO_2 elektrotun Mn2p ve O1s'nin genel tarama XPS spektrumu

Çizelge 4.11 yük yoğunluklarının, Şekil 4.12 de depozisyon potansiyellerinin bağlanma enerjileri, maksimum yarıda tam genişlikleri (FWHM), yoğunluk değerleri ve atamaları verildi. Tüm elektrotlarda MnO_2 üretildiği doğrulandı. Çizelge 4.11 de yük yoğunluğu arttıkça Mn^{+4} ve H-O-H bağının FWHM değerleri azaldı. Çizelge 4.12 de depozisyon potansiyeli arttıkça Mn2p spektrumundaki Mn^{+4} için FWHM , % ve Mn-O-H bağındaki

değerler artarken, O1s spektrumundaki Mn-O-Mn ve H-O-H bağlarında azalma gözlendi.

Çizelge 4.11: 25 mC/cm^2, 125 mC/cm^2 ve 250 mC/cm^2 yük yoğunluklarında üretilen MnO_2 elektrotların Mn2p ve O1s'nin XPS genel tarama spektrumundan elde edilen sonuçlar

	25 mC/cm^2			125 mC/cm^2			250 mC/cm^2			
	B. E (eV)	FWHM (eV)	%	B. E (eV)	FWHM (eV)	%	B. E (eV)	FWHM (eV)	%	Atama
Mn2p	642,16	2,71	42,00	642,39	2,47	38,37	642,44	2,35	31,29	Mn+4
	643,92	5,37	22,57	643,64	4,98	27,19	643,38	4,54	29,00	Mn+3
	653,82	2,62	17,71	654,07	2,45	15,87	654,15	3,05	27,06	Mn+4
	654,10	6,18	17,72	654,12	5,10	18,56	654,15	19,9	12,79	Mn+3
01s	529,86	1,23	62,97	529,98	1,00	40,700	530,08	1,23	71,07	Mn-O-Mn
	531,31	1,21	18,09	531,02	2,93	57,98	531,48	1,12	16,99	Mn-O-H
	532,17	2,21	18,93	543,53	2,06	1,30	532,47	1,71	11,92	H-O-H

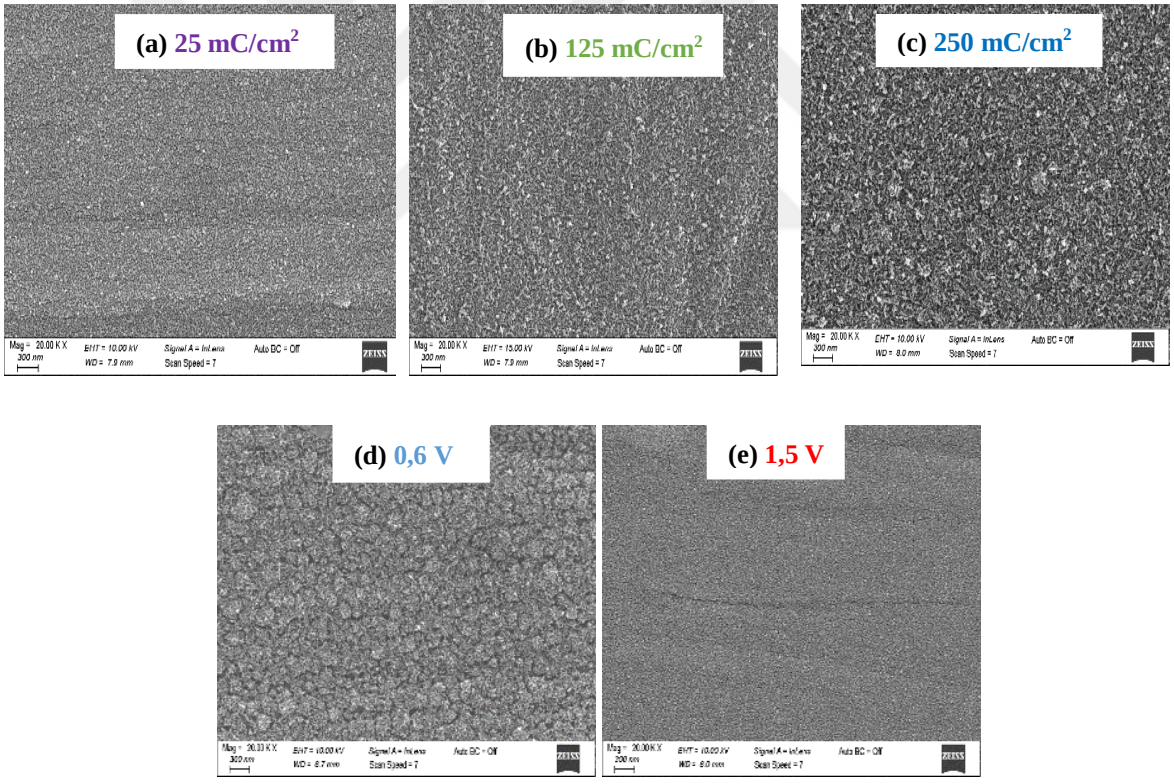
Çizelge 4.12: 0,6 V ve 1,5 V depozisyon potansiyelinde üretilen elektrotların Mn2p ve O1s'nin XPS genel tarama spektrumundan elde edilen sonuçlar

	0,6 V			1,5 V			
	B. E(eV)	FWHM (eV)	%	B. E(eV)	FWHM (eV)	%	Atama
Mn2p	642,29	2,47	35,19	642,32	2,64	42,55	Mn+4
	643,23	5,78	31,44	643,80	5,37	23,42	Mn+3
	653,94	2,32	12,60	653,96	2,41	15,38	Mn+4
	653,94	4,81	20,77	654,17	5,11	18,6	Mn+3
O1s	529,92	1,24	73,27	529,99	1,19	63,51	Mn-O-Mn
	531,26	0,98	10,85	531,42	1,24	23,27	Mn-O-H
	532,14	1,82	15,88	532,49	1,75	13,21	H-O-H

4.4.3 Morfolojik Özellikler ve Kimyasal Analiz

MnO_2 elektrotların yüzey yapısı 20 kX büyütmede alınan SEM görüntüleri kullanılarak araştırıldı. Kimyasal analizleri 5 kX büyütmede SEM görüntüleri üzerinden EDX ile yapıldı. SEM ve EDX için elektrotlar altın-paladyum (Au- Pd) ile kaplandı. Şekil 4.26 a, b ve c de sırasıyla 1,0 V depozisyon potansiyelinde 25 mC/cm^2, 125 mC/cm^2 ve 250 mC/cm^2 yük yoğunluklarında üretilen MnO_2 elektrotların SEM görüntüleridir. Yük yoğunluğu arttıkça film kalınlığı artar. Buna bağlı olarak amorf yapı daha düzensiz ve

daha büyük hale gelir. Bu durum bir noktadan sonra doğrusal olmayan birikimin tane artış hızını yavaşlatmasından ve depozisyon süresinin uzamasından kaynaklanıyor olabilir. Şekil 4.25 (d ve e) 25 mC/cm^2 yük yoğunluğunda 0,6 V ve 1,5 V depozisyon potansiyelinde üretilen elektrotların SEM görüntüleridir. Depozisyon potansiyeli arttıkça elektrotların yapı boyutunda küçülme ve daha düzenli hale geldiği gözlendi. Bu durumda akım yoğunluğu artarken depozisyon süresi kısalır. Sonuç olarak depozisyon hızının ve indirgenme reaksiyonlarının hızlanması tane boyutunu küçültebilir. Çizelge 4.13 de 25 mC/cm^2, 125 mC/cm^2, 250 mC/cm^2 yük yoğunlukları ve 0,6 V, 1,5 V depozisyon potansiyellerinde üretilen elektrotların EDX sonuçları verildi. Yük yoğunluğu arttıkça Mn miktarının artması daha kalın bir elektrot üretildiğini gösterir. 25 mC/cm^2 yük yoğunluğunda farklı potansiyellerde üretilen elektrotlarda ise depozisyon potansiyeli arttıkça %Mn miktarının artması daha kalın elektrot üretilmesine neden olur.



Şekil 4.26: 1,0 V depozisyon potansiyelinde yük yoğunlukları, a) 25 mC/cm^2 b) 125 mC/cm^2 c) 250 mC/cm^2; 25 mC/cm^2 yük yoğunluğunda depozisyon potansiyelleri d) 0,6 V e)1,5 V üretilen MnO_2 elektrotların SEM görüntüleri

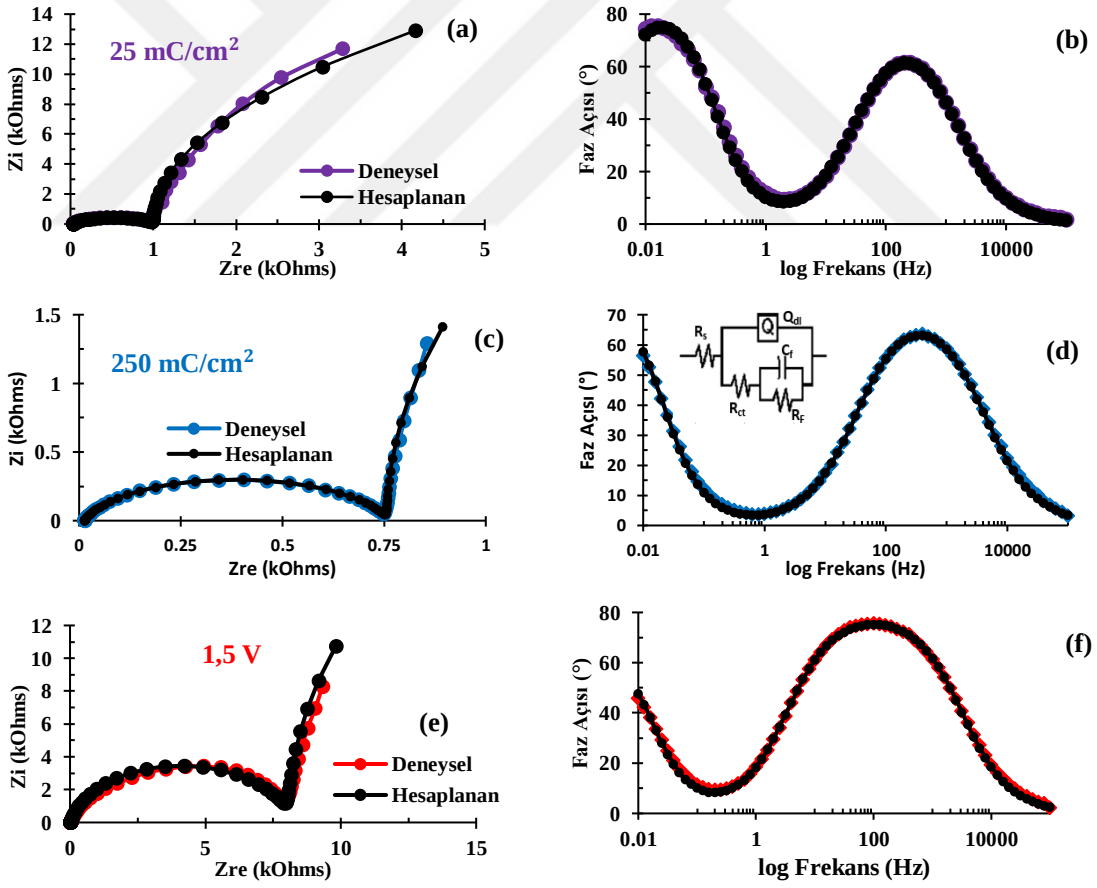
Çizelge 4.13: 1,0 V depozisyon potansiyelinde 25 mC/cm^2, 125 mC/cm^2 ve 250 mC/cm^2 yük yoğunluğunda; 25 mC/cm^2 yük yoğunluğunda 0,6 V ve 1,5 V depozisyon potansiyelinde üretilen MnO_2 elektrotların EDX sonuçları

5 kX		%C	%O	%Cr	%Mn	%Fe	%Ni
	Alttabaka	1,58	0	20,52	1,98	70,22	5,7
1V	**25 mC/cm^2**	4,6	2,5	17,51	12,09	59,86	3,44
	125 mC/cm^2	4,67	14,15	9,17	44,07	26,77	1,16
	250mC/cm^2	5,26	22,55	1,81	63,7	6,62	0,06
25 mC/cm^2	**0.6 V**	3,35	1,88	118,7	6,25	65,56	4,25
	1.5 V	3,98	2,75	18,38	13,17	58,3	3,43

4.4.4 Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi (EIS)

Yük yoğunluğu ve depozisyon potansiyelinin arayüzeye etkisi incelendi. Bode ve Nyquist grafikleri Şekil 4.27 de verildi. Şekil 4.27 (a-b) 25 mC/cm^2, (c-d) 250 mC/cm^2, yük yoğunluğunda üretilen MnO_2 elektrotların deneysel ve hesaplanan değerler grafiğidir. Deneysel ve hesaplanan değerler arasında iyi bir uyum gözlendi. Şekil 4.27 (e-f) 25 mC/cm^2, 125 mC/cm^2 ve 250 mC/cm^2 yük yoğunluklarınnda üretilen elektrotların grafikleridir. Şekil 4.27 (g-h) 1,5 V depozisyon potansiyelinde üretilen MnO_2 elektrotun deneysel ve hesaplanan Bode ve Nyquist grafikleridir. Eşdeğer devre ile veriler arasında iyi bir uyum gözlenir. Faz açılarına karşılık gelen tepe noktaları elektrotların kapasitif davranışını gösterdi. Şekil 4.27 (ı-i) 0,6 V- 1,0 V ve 1,5 V depozisyon potasiyellerinde üretilen elektrotların grafiğidir. Şekil 4.27j uygun eşdeğer devre görüntüsüdür. Tüm elektrotların eşdeğer devre parametreleri Çizelge 4.14'te verildi. Aynı devre için hesaplanan X^2 değerleri 10^{-4}'ten küçük ve hata oranları kabul edilebilir büyüklüktedir. Yük yoğunluğu arttıkça OCP değeri artar. OCP iki elektrot arasındaki potansiyel farktır. Bu durum elektrot oluşum hızının ve elektrot kalınlıklarının farklı olduğunun gösterir. Çözelti direnci R_s'nin en yüksek değeri 25 mC/cm^2 yük yoğunluğundadır. Çift katman kapasitansı Q_{dl} değeri yük yoğunluğu arttıkça azalır. Q_{dl}'nin bir parametresi olan n değeri tüm elektrotlarda 0,8 den büyük olduğu için kapasitans özellik gösterir. Yük transfer direnci R_{ct}'nin en düşük değeri 250 mC/cm^2 yük yoğunluğunda olup diğer iki elektrotta benzer değerdedir. Elektrot kapasitansı C_f'nin en yüksek değeri 250 mC/cm^2 yük yoğunluğun iken en düşük değeri 125 mC/cm^2 yük yoğunluğundadır. Elektrot direnci R_f yük yoğunluğu arttıkça azalır.

Amorf MnO_2 miktarı artarken, filmin yapısındaki boşluklar ve büyük tane boyutunın elektrot direncini etkileyerek elektriksel özelliklerin azalmasına neden olabilir. Depozisyon potansiyeline baktığımızda, potansiyel arttıkça OCP değeri artar. Bu durum elektrot oluşum hızının ve kalınlığının farklı olmasından kaynaklanır. Rs hacimsel çözelti en yüksek 1,0 V depozisyon potansiyelinde iken diğer iki elektrotta belirgin bir fark gözlenmedi. Q_{dl} değeri depozisyon potansiyelinin arttırılmasıyla artar. n parametresi ise 0,8 in üzerinde olduğundan kapasitans özelliği doğrulandı. R_{ct} yük transfer direnci depozisyon voltajı arttıkça belirgin bir şekilde artış gösterdi. Bu durum daha hızlı depozisyon geçekleşmesine bağlı olarak reaksiyon mekanizmasının değişmesinin sonucu olabilir. C_f elektrot kapasitansı en yüksek 0,6 V depozisyon potansiyelinde iken en düşük 1,0 V potansiyeldedir. R_f elektrot direnci en düşük 1,0 V elektrodepozisyon potansyelindedir.



Şekil 4.27: Deneysel ve hesaplanan Bode ve Nyquist grafikleri;(a-b) 25 mC/cm^2, (c-d) 250 mC/cm^2, (e-f) 1,5 V

Çizelge 4.14: 25 mC/cm^2, 125 mC/cm^2, 250 mC/cm^{2}yük yoğunlukları ve 0,6 V -1,5 V depozisyon potansiyellerinde üretilen MnO_2 elektrotların eşdeğer devre parametreleri

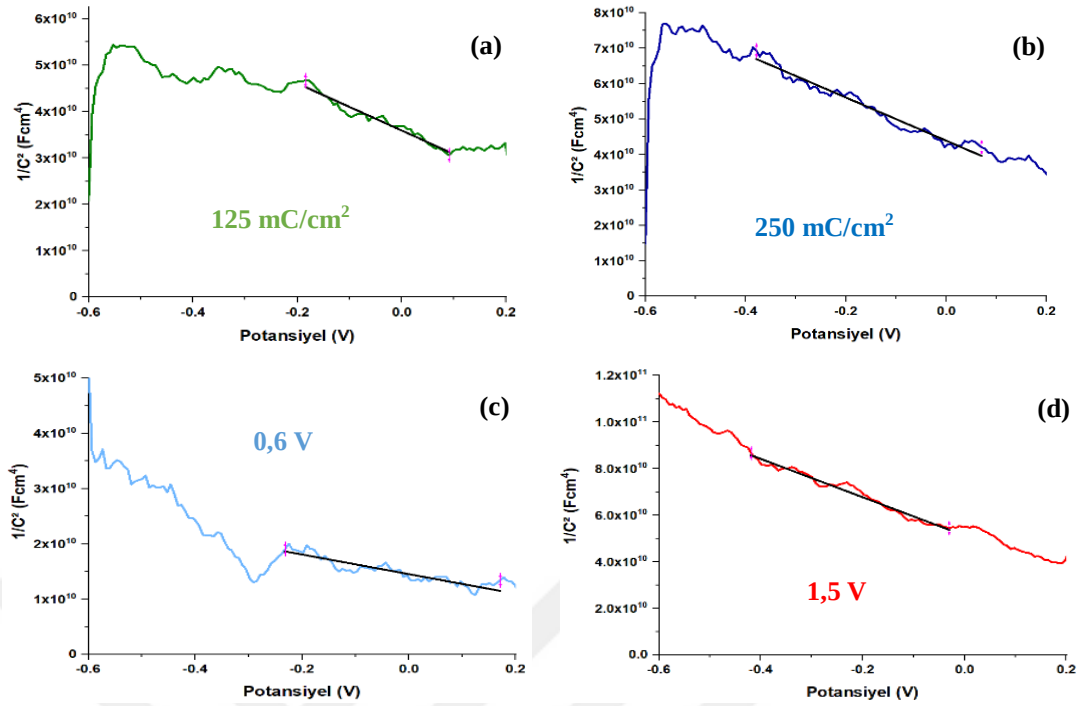
		OCP (mV)	X^2 ($x10^{-4}$)	Rs (Ω)	Qdl ($x10^{-5}$)/n	Rct (Ω)	Cfilm (F)	Rfilm (Ω)
Yük Yoğunluğu (mC/cm^2)	**25**	447,791	9,08	31,78	89,7//0,8	974,7	1,15E-03	56060
	125	585,502	9,60	11,75	1,13// 0,8	970.1	5,57E-05	16180
	250	645,616	5,88	12,65	1,36//0,86	746.4	1,12E-02	14,64
Depozisyon potansiyeli (V)	**0,6**	302,72	79	19,48	2,08//0,84	371.7	7,56E-04	64100
	1,5	474,47	5,73	17,63	81,7//0,8	8160	1,44E-03	66900

4.4.5 Mott-Schottky Analizi (M-S)

Şekil 4.28 de 1/C^2 ve potansiyel grafiği çizdirildi. Şekil 4.28a 125 mC/cm^2, Şekil 4.28b 250 mC/cm^2 yük yoğunluğunda 1,0 V depozisyon potansiyelinde üretilen elektrotların MS grafiğidir. 25 mC/cm^2 yük yoğunluğundaki elektrot Şekil 4.22a da verildi. Tüm elektrotlar p tipi yarıiletkenlik özelliği gösterdi. Çizelge 4.15 ile beraber incelendiğinde düz bant potansiyeli E_{fb} ve taşıyıcı yük yoğunluğu N_a, 25 mC/cm^2 yük yoğunluğundan 250mC/cm^2 yük yoğunluğuna doğru arttı. Şekil 4.28 (c ve d) sırayla 0,6 V ve1,5 V depozisyon potansiyelinde 25 mC/cm^2 yük yoğunluğunda üretilen MnO_2 elektrotların MS grafiğidir. Elektrotlar p tipi yarıiletken özelliğe sahiptir. Depozisyon potansiyeli arttıkça elektrot yüzeyindeki yük yoğunluğu değiştiğinden E_{fb} de artışa neden olur. EDX sonuçları ile OCP değerleri bu sonuçları doğrular.

Çizelge 4.15: 25 mC/cm^2, 125 mC/cm^2,250 mC/cm^{2}yük yoğunlukları ve 0,6 V 1,5 V depozisyon potansiyellerinde üretilen MnO_2 elektrotların taşıyıcı yük yoğunluğu, düz bant potansiyeli ve yarıiletkenlik tipleri

		E_{fb} (V)	Na(1/cm^3)($x10^{20}$)	Yarıiletken tipi
Yük Yoğunluğu (mC/cm^2)	**25**	0.32	3.16	p
	125	0.58	4.77	p
	250	0.79	4.97	p
Depozisyon Potansiyeli (V)	**0,6**	0.23	4.39	p
	1,5	0.61	3.32	p

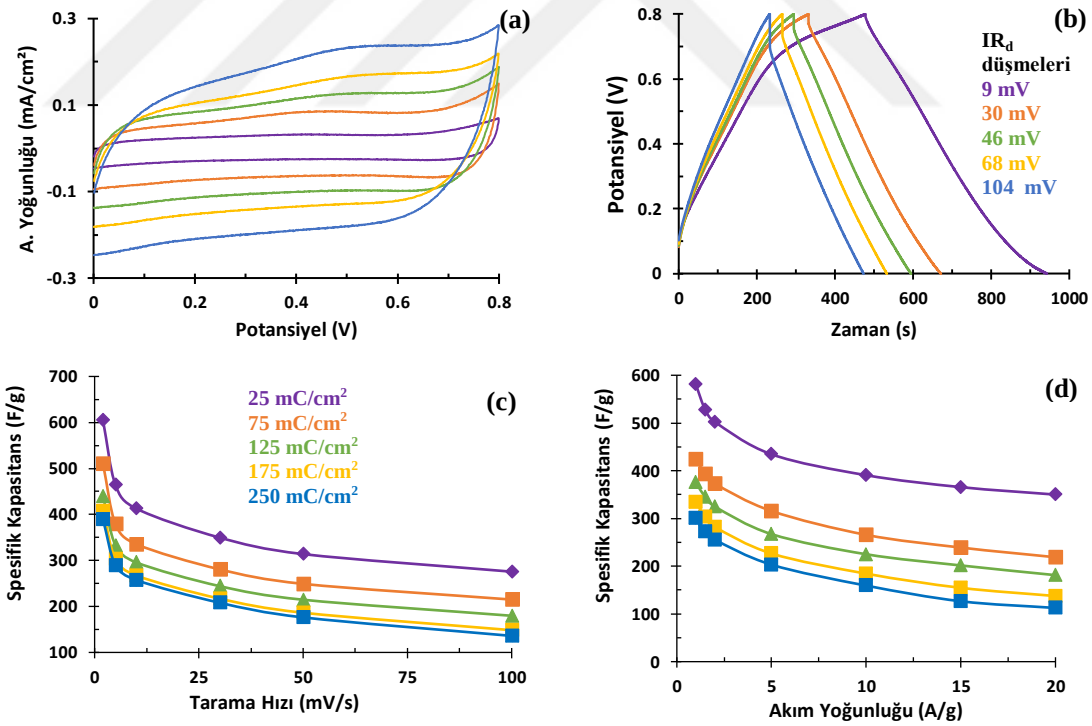


Şekil 4.28: a) 125 mC/cm^2, b)250 mC/cm^{2}yük yoğunluğu; c) 0,6 V, d)1,5 V depozisyon potansiyeli ile üretilen MnO_2 elektrotların MS grafikleri

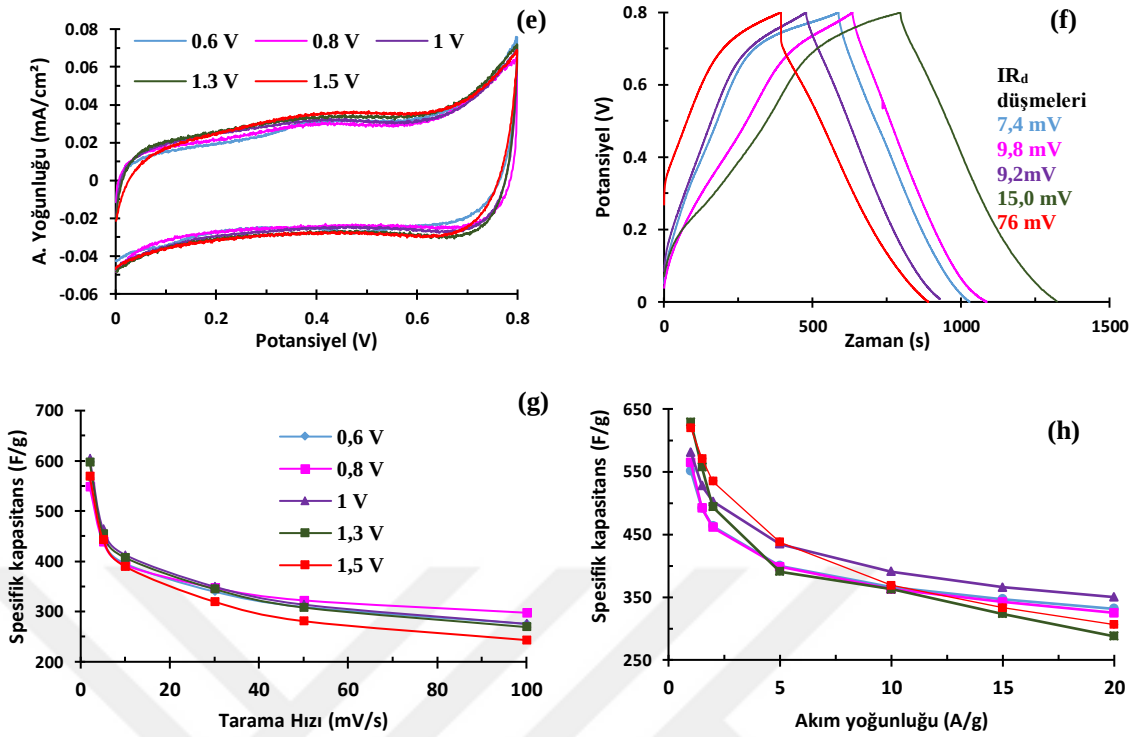
4.4.6 Kapasitif Davranış

Şekil 4.29 da farklı yük yoğunluklarında ve depozisyon potansiyellerinde üretilen MnO_2 elektrotların grafikleri verildi. Şekil 4.29a 25 mC/cm^2, 75 mC/cm^2, 125 mC/cm^2, 175 mC/cm^2 ve 250 mC/cm^2 yük yoğunluklarında üretilen elektrotların 2 mV/s tarama hızındaki CV grafiğidir. Her bir elektrot kendi renginde verildi. CV eğrileri dikdörtgene yakın bir şekil olması elektrotların kapasitif davranışa sahip olduklarını gösterir. Şekil 4.29b 25 mC/cm^2, 75 mC/cm^2, 125 mC/cm^2, 175 mC/cm^2 ve 250 mC/cm^{2}yük yoğunluklarında üretilen elektrotların 1 A/g akım yoğunluğundaki GCD grafiğidir. Akım yoğunlukları doğrusal ve yarısimetriktir. GCD'den hesaplanan IR düşmeleri ani dirençten kaynaklanır. Yük yoğunluğu arttıkça düşme değerinde bir artış gözlenir. Bu durum MnO_2 elektrotun kalınlığından kaynaklanır. Şekil 4.29(c-d) 'de sırasıyla CV ve GCD grafikleridir. En yüksek spesifik kapasitans değeri 604 F/g ile 25 mC/cm^{2}yük yoğunluğunda üretilen elektrottadır. Yük yoğunluğu arttıkça spesifik kapasitans değerinde azalma gözlendi. CV ve GCD hesaplanan spesifik kapasitans değerleri birbirine yakındır. Spesifik kapasitanstaki ufak değişimler ölçüm tekniklerinin

farklılığından kaynaklanır. Tarama hızına göre % kapasitans tutma oranları CV ve GCD'de benzerdir. En yüksek kapasitans tutma % 60 ile 25 mC/cm^2 yük yoğunluğunda üretilen MnO_2 elektrottadır. Yük yoğunluğu arttıkça MnO_2'nin yüzeyden uzaklaşması nedeniyle %40 lara kadar azalma gösterdi. Şekil 4.29e; 0,6 V-0,8 V-1 V-1,3 V ve 1,5 V depozisyon potansiyellerinde üretilen elektrotların 2 mV/s tarama hızındaki akım CV grafiğidir. Her bir elektrot kendi renginde verildi. Şekil 4.29a ile benzer yorumlar yapılabilir. Burada dirençlerin göstergesi olan genel yukarı eğilme daha belirgindir. Şekil 4.29f 0,6 V-0,8 V-1 V-1,3 V ve 1,5 V depozisyon potansiyellerinde üretilen MnO_2 elektrotların 1 A/g akım yoğunluğundaki GCD grafiğidir. Grafiğin içinde IR_d düşmeleri kendi renginde verildi. IR_d düşmesi depozisyon potansiyeli arttıkça artar. Ancak 0,8 V ve 1,0 V depozisyon potansiyelleri ile üretilen elektrotlarda yakın değerdedir. Şekil 4.29 (g-h) bu elektrotların CV ve GCD değerlerinden hesaplanan spesifik kapasitans değerleridir. Birbirleri ile uyumludur. Kapasitans tutma oranları birbirilerine yakın değerlerdedir.



Şekil 4.29: 25,75,125,175 ve 250 mC/cm^2 yük yoğunlukları a) 2 mV/S tarama hızında CV, b) 1 A/g akım yoğunluğunda GCD; Spesifik kapasitans c) CV, d) GCD; 0,6-0,8-1-1,3 ve 1,5V depozisyon potansiyelleri e) 2 mV/s tarama hızında CV, f) 1A/g akım yoğunluğunda GCD; Spesfik kapasitans c) CV d) GCD



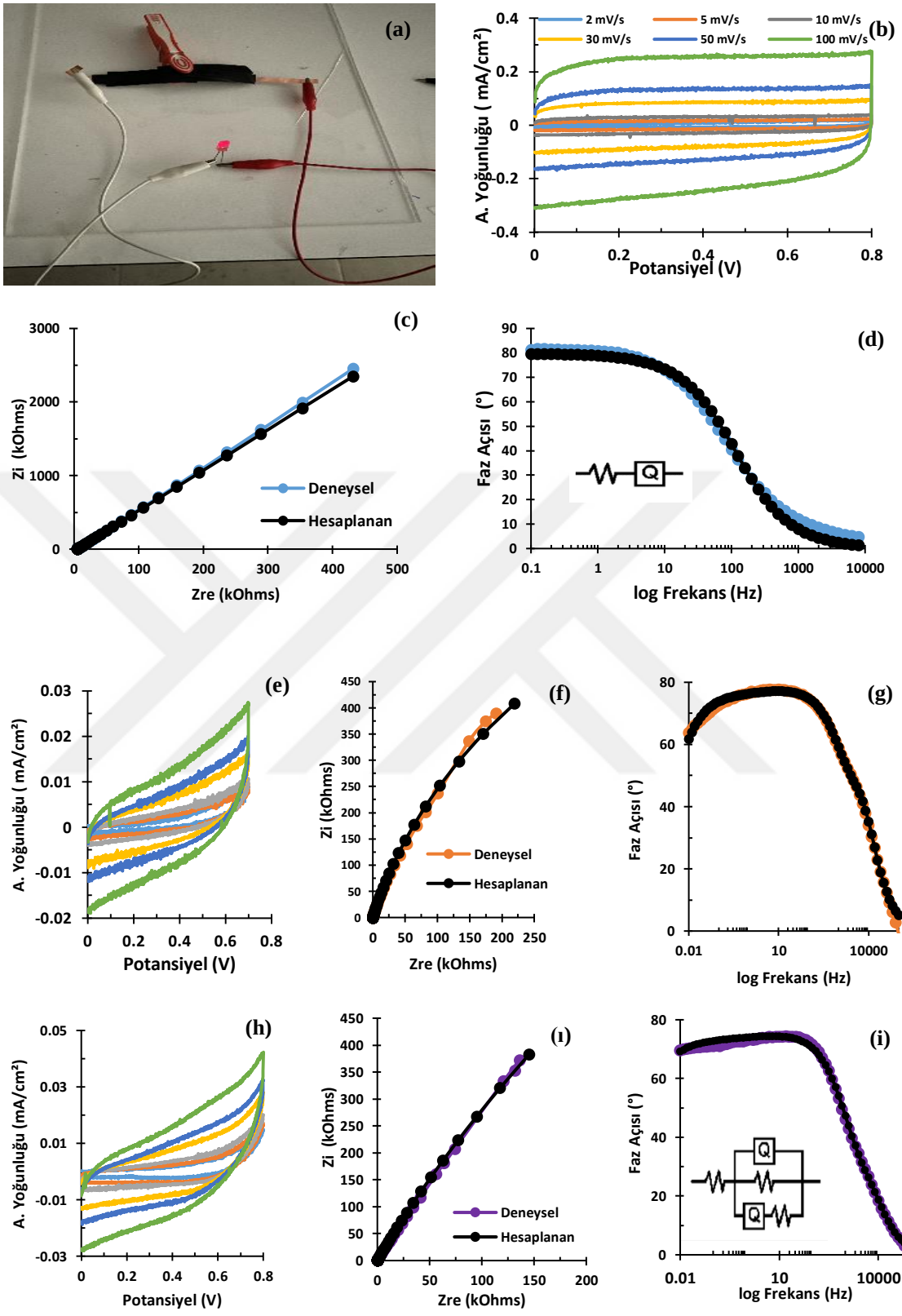
Şekil 4.29: 25,75,125,175 ve 250 mC/cm^2 yük yoğunlukları a) 2 mV/S tarama hızında CV, b) 1 A/g akım yoğunluğunda GCD; Spesifik kapasitans c) CV, d) GCD; 0,6-0,8-1-1,3 ve 1,5V depozisyon potansiyelleri e) 2 mV/s tarama hızında CV, f) 1A/g akım yoğunluğunda GCD; Spesfik kapasitans c) CV d) GCD (devam)

4.5 Simetrik Süperkapasitörler

Standart işlemli (Seri 1 ve 2) çelik alttabakalar ve grafit üzerine, 1,0 V depozisyon potansiyelinde, 25 mC/cm^2 yük yoğunluğuna sahip elektrotlar elektrodepozisyon ile 2' şer adet üretildi. Diğer taraftan 6 gr H_2SO_4 ve 60 ml distile su karışımına 6 gr polivinil alkol (PVA) tozu ilave edilerek PVA jeli hazırlandı. Berrak jel oluncaya kadar 85°'de karıştırıldı. Elektrotlar oda sıcaklığında hazırlanan jel ile kaplandı ve 10 saat kurumaya bırakıldı. Daha sonra aralarına süzgeç kağıdı konularak birbirine yapıştırıldı ve 10 saat daha kurumaya bırakıldı. Böylece süperkapasitörler hazırlanmış oldu. Bu süperkapasitörlerin elektrotlara benzer deneysel şartlarda EIS ve kapasitif ölçümleri alındı.

Şekil 4.30 da 25 mC/cm^2 yük yoğunluğunda 1,0 V depozisyon potansiyelinde grafit ve iki adet farklı çelik alttabaka üzerine üretilen MnO_2 elektrotlar verildi. Şekil 4.30a grafitin alttabaka olarak kullanıldığı süperkapasitördür. Şekil 4.30 b de süperkapasitörün akım CV verildi. CV'den 2 mV/s tarama hızında hesaplanan spesifik kapasitans değeri 950 F/g dır. Şekil 4.30(c-d) karbon süperkapasitörün deneysel ve hesaplanan Bode ve Nyquist grafikleridir. Faz açısı 80° de olup kapasitif davranış gösterir. Eşdeğer devre Şekil 4.30d grafiği içerisinde verildi. □2 değeri 10^{-3}'ten küçüktür. Karbon süperkapasitör kırmızı led lambayı 1 dakika kadar yaktı. Şekil 4.30 e de Seri1 de kullanılan ve Mn içermeyen çelik ile üretilen süperkapasitörün akım yoğunluğu-zaman grafiği verildi. CV'den spesifik kapasitans değeri 335 F/g olarak bulundu. Şekil 4.30 (f-g) de deneysel/hesaplanan Bode ve Nyquist grafikleri ile eşdeğer devre verildi. X^2 değeri 10^{-3}'ten küçüktür. Deneysel ve hesaplanan değerler arasında iyi bir uyum gözlendi. Şekil 4.20 h de Seri2 de kullanılan ve Mn içeren çelik ile üretilen süperkapsitörün CV grafiği verildi. CV'den 2mV/s tarama hızında hesaplanan spesifik kapasitans değeri 482 F/g dır. Şekil 4.30 (ı-i) de deneysel/hesaplanan Bode ve Nyquist grafikleri ile eşdeğer devre verildi. X^2 değeri 10^{-3}'ten küçüktür.

Tüm GCD grafikleri normal grafiklere göre daha zikzaklıdır. Bu durum elektrotlar arasındaki mesafenin eşit olmaması nedeniyle bir elektrotun daha hızlı boşalmasından, PVA'nın veriminin düşük olmasından veya PVA'dan gelen direncin fazla olmasından kaynaklanıyor olabilir.



Şekil 4.30: Simetrik süperkapasitör; Karbon a) Cihaz resmi, b) CV, (c-d) Bode ve Nyquist grafikleri; Seri 1 çelik e)CV, (f-g) Bode ve Nyquist grafikleri; Seri 2 çelik h) CV, (ı-i) Bode ve Nyquist grafikleri

5. SONUÇ

Bu tez kapsamında MnO_2 elektrotlar üç seri şeklinde çalışıldı. Elektrodepozisyon yöntemi ile üretilen elektrotlarda kapasitif davranış detaylı şekilde incelendi. İlk seride elektrotlar direnç ve kapasitif davranış göstermesi beklenilen çeşitli alttabakaların üzerine üretildi. Metal (direnç davranışı) alttabaka olarak çelik, metal-oksit (direnç-kapasitif davranışı) alttabaka olarak indiyum kalay oksit (İTO) ve karbon (direnç-kapasitif davranışı) alttabaka olarak grafit kullanıldı. En yüksek spesifik kapasitans değeri 1049 F/g ile karbon alttabaka üzerine üretilen MnO_2 elektrotta, en düşük spesifik kapasitans değeri ise 500 F/g ile metal/MnO_2 elektrotta gözlendi. metal, metal-oksit ve karbon/MnO_2 elektrotların 50 mV/s tarama hızında 1000 döngü sonrasında hesaplanan spesifik kapasitans değerleri hesaplandı. Karbon ve metal-oksit alttabakaların üzerine üretilen MnO_2 elektrotların son kapasitelerinde %110 ve %156'lık bir artış ile kendi kendine iyileşme (self-healing) etkisi gözlendi. Metal alttabaka üzerine üretilen elektrotta ise %81'lik azalma meydana geldi. CV ve GCD'den hesaplanan spesifik kapasitans, enerji ve güç yoğunlukları birbirileriyle uyumluydu. En yüksek güç yoğunluğu karbon/MnO_2 elektrotta gözlenirken onu metal-oksit ve metal elektrotlar takip etti. Metal, metal-oksit ve karbon alttabakalar üzerine üretilen MnO_2 elektrotlardan simetrik süperkapasitör yapıldı. Sadece karbon/MnO_2 ile kırmızı LED lamba 1 dakika boyunca aydınlatıldı. Karbon alttabaka üzerine üretilen MnO_2 elektrotun süperkapasitör uygulamalarında daha uygun olduğu anlaşıldı. İkinci seride çelik alttabakada üzerine üretilen MnO_2 elektrotların spesifik kapasitans değerini arttırmak amacıyla alttabakaya yüzey işlemleri yapıldı. Çelik alttabaka ultrasonifikasyon, asite daldırma ve pasivasyon işlemleri ile temizlendi. Sülfürik asit, nitrik asit ve hidroklorik asit ile yüzey işlemleri ikili ve üçlü olacak şekilde detaylandırıldı. Standart ve ikili yüzey işlemleri yapılan alttabaka üzerine üretilen MnO_2 elektrotlar 2mV/s tarama hızında en yüksek spesifik kapasitans değeri 650 F/g ile sülfürik asit pasivasyonu ile yüzey temizleme işleminin yapıldığı elektrottadır. Tüm elektrotlarda spesifik kapasitans değerinin tarama hızına bağlı azalması %45 civarındadır. Sülfürik asit ve nitrik asit kullanılarak yapılan üçlü yüzey işlemlerinin uygulandığı alttabaka üzerine üretilen MnO_2 elektrotlarda, nitrik asit pasivasyonu yapılan alttabaka üzerine üretilen MnO_2 elektrottun spesifik kapasitans değeri daha yüksektir. Üçlü yüzey işlemleri yapılan

alttabakalar üzerine üretilen MnO_2 elektrotların hesaplanan kapasitif tutma oranları, ikili yüzey işlemleri yapılan alttabakalar üzerine üretilen MnO_2 elektrotlardan daha yüksektir. Standart ve ikili yüzey işlemi nitrik asit pasivasyonu ile yapılan alttabaka üzerine üretilen MnO_2 elektrotlarda kendi kendine iyileşme etkisi gözlendi. 1000 döngüden sonra standart yüzey işlemi yapılan alttabaka üzerine üretilen MnO_2 elektrotta %147 ve nitrik asit pasivasyonu ile ikili yüzey işlemi yapılan alttabaka üzerine üretilen MnO_2 elektrotta %182' lik artış gözlendi. Sülfürik asit pasivasyonu ile ikili yüzey işlemi yapılan alttabaka üzerine üretilen MnO_2 elektrotta ise %51'ik azalma gerçekleşti. CV ve GCD'den hesaplanan spesifik kapasitans değerleri birbirleriyle uyumluydu. Alttabaka üzerine uygulanan yüzey işlemleri detaylandıkça üretilen MnO_2 elektrotlarda iyileşme gözlendi. Üçüncü seride çelik alttabaka üzerine 1,0 V depozisyon potansiyelinde 25 mC/cm^2, 75 mC/cm^2, 125 mC/cm^2, 175 mC/cm^2, 250 mC/cm^2 yük yoğunlukları ve 25 mC/cm^2 yük yoğunluğunda 0,6 V- 0,8 V- 1,0 V- 1,3 V- 1,5 V depozisyon potansiyelleri çalışıldı. En yüksek spesifik kapasitans değeri 604 F/g ile 25 mC/cm^2yük yoğunluğunda üretilen MnO_2 elektrottadır. Yük yoğunluğunun artmasına bağlı olarak spesifik kapasitans değerinde azalma meydana geldi. CV ve GCD'den hesaplanan spesifik kapasitans değerleri birbirlerine yakındır. En yüksek kapasitans tutma % 60 ile 25 mC/cm^2 yük yoğunluğunda üretilen MnO_2 elektrotta iken yük yoğunluğu arttıkça bu oran %40 lara kadar azalma gösterdi. 25 mC/cm^2 yük yoğunluğunda 0,6 V- 0,8 V- 1,0 V- 1,3 V- 1,5 V depozisyon potansiyellerinde üretilen MnO_2 elektrotlarda spesifik kapasitans değerleri ve kapasitans tutma oranlarında belirgin farklılıklar gözlenmedi. Ancak elektrot iç direncinden kaynaklanan IR_d düşmeleri depozisyon potansiyelindeki artış ile artma gösterdi.

KAYNAKLAR

Aldama, I., Barranco, V. , Centeno, T.A. , Ibanez, J. , Rojo, J.M. 2016.Composite electrodes made from carbon cloth as supercapacitor material and manganese and cobalt oxide as battery one, J. Electrochem. Soc. 163 (2016) A758eA765, https:// doi.org/10.1149/2.1061605jes.

Alper, M. 1995. Electrodeposited Magnetic Supperlatices. *Ph. D Thesis*, University of Bristol, Science Faculty, Physics, U.K.

An, K. H. and Jeon, K. K., 2002. High-capacitance supercapacitor using a nanocomposite electrode of single-walled carbon nanotube and polypyrrole. Journal of the Electrochemical Society 149(8), A1058-A1062

Andrıcacos, P. C., 1999. Copper on-chip interconnections. Electrochem. Soc. Intreface 8 (1):32-37.

Anonim 2021. AKM'nin temel çalışma prensibi. https://tr.wikipedia.org/wiki/Atomik_kuvvet_mikroskobu. (Erişim Tarihi: 23.04.2023)

Anonim 2023. https://merlab.btu.edu.tr/tr/sayfa/detay/4176/mikroskopi-ve-yuzey-analiz-laboratuvari. Cihazlar. (Erişim tarihi: 02.05.2023)

Anonim, 2019. http://arge.erdogan.edu.tr/merlab/?page_id=252 (10.01.2019)

Anonim, 2019. http://mam.iyte.edu.tr/bet-2/ (10.01.2019)

Anonim, 2010. Nippon Chemi-Con. Stanley Electric and Tamura Announce the Development of "Super CaLeCS," an Environment-Friendly EDLCPowered LED Street Lamp; Press Release Nippon Chemi-Con Corp.: Tokyo, Japan. (Erişim Tarihi: 04.06.2023)

Anonim, 2013. Mn pourbaix diyagram. https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Mn_pourbaix_diagram.png. (Erişim tarihi: 15.06.2022)

Anonim, 2016.The Global Supercapacitor Market is Facing Unique Challenges in 2016; Market EYE: Maisach-Gernlinden, Germany.

Anonim, 2017.Toyota Corporation. History of Toyota Hybrid System-Racing (THS-R). Challenges, 4 August 2017. Available online: https://global.toyota/en/prius20th/challenge/ths-r/ (accessed on 29 October 2021).

Anonim, 2019. FTIR teknolojisi. https://cementurk.com.tr/ftir-teknolojisi/ . (Erişim Tarihi: 17.04.2023)

Anonim, 2019. http://www.atum.itu.edu.tr/tr/?page_id=309 (23.02.2023).

Anonim, 2021. Top USA and International Capacitor Manufacturers and Suppliers, White Paper; Thomas Publishing Company: Springfield, IL, USA. Available online: https://www.thomasnet.com/articles/top-suppliers/capacitor-manufacturers-suppliers/(Erişim tarihi: 01.05.2023).

Arbizzani, C. ve Mastragostino, M. 2001. New trends in electrochemical supercapacitors, Journal of Power Sources, 100(1-2), 164-170.

Arbizzani, C., Mastragostino, M. and Menegheta, L., 1996. Polymer-based redox supercapacitors: acomparative study, Electrochemical Acta, 41, 21-26.

Aricò, A. S. and Bruce, P. 2005. Nanostructured materials for advanced energy conversion and storage devices. Nature Materials(4), 366-377.

Atkins P. 1998.W., Physical Chemistry (Sixth Edition), Oxford University Press,New York, (1998), 34
Atzeni, S.,2014. http://cerfe.ucsd.edu/PlasmaMaterialsInteractions/Materials Diagnostics/SEM/ Energy DispersiveSpectroscopy.htm (erişim tarihi: 05.07.2022).
Babakhani B, Ivey DG (2010). Anodic deposition of manganese oxide electrodes with rod-like structures for application as electrochemical capacitors. J Power Sources 195(7):2110–2117
Balakrishnan, A., & Subramanian, K. R. V., 2014. Nanostructured Ceramic Oxides for Supercapacitor Applications. CRC Press.
Balbaşı M., Şahin A.2015. Düşük Aktif Karbon İçerikli Simetrik Süperkapasitör Uygulaması, Gazi Üniv. Müh. Mim. Fak. Der. Journal of the Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University Cilt 30, No 4, 683-692, 2015
Barthelemy A, Fert A, Contour J-P, Bowen M, Cros V, De Teresa JM, Hamzic A, Faini JC, George JM, Grollier J, Montaigne F, Pilloux F, Petroff F, Vouille C, J. Magn. 2002.Magn. Mater., (2002), 68, 242
Beguin, F. ve Frackowiak, E. 2013. Supercapacitors: materials, systems, and applications. Wiley-VCH Verlags: Weinheim, 2013, 560
Beguin, F.; ve Frackowiak, E.2013. Supercapacitors: materials, systems, and applications. Wiley-VCH Verlags: Weinheim, 2013, 560)
Bengas, R., Lahmar, H., Redha, K.M., Mentar, L., Azizi, A., Schmerber, G., Dinia, Binnig, G., Quate, C. F., & Gerber, C. (1986). Atomic Force Microscope. *Physical Review Letters, 56*(9), 930-933. doi:10.1103/physrevlett.56.930
Bengas, R., Lahmar, H., Redha, K.M., Mentar, L., Azizi, A., Schmerber, G., Dinia, A. 2019. Electrochemical synthesis of n-type ZnS layers on p-Cu2O/N-ZnO heterojunctions with different deposition temperatures. *Royal Society of Chemistry*, 9: 29056-29269.
Boos, D.L.1970. Electrolytic Capacitor Having Carbon Paste Electrodes. U.S. Patent 3536963, 27 January 1970.
Bozkaya, Y. (2006). "Nanoteknoloji Ve Uygulamaları", Anadolu Üniversitesi İleri Teknolojiler Araştırma Birimi.
Brenner, A. 1963. Electrodeposition of Alloys, Vol. 1, Academic Press, New York. p.23-174
Briggs, D., Sea, M. P., Bubert, H. 1995. "Practical Surface Analysis. Vol. 1: Auger and Xray Photoelectron Spectroscopy". Angewandte Chemie-German Edition, vol. 107, pp. 1367-1367.
Broughton J. N. ve Brett, M. J.2005.Variations in MnO_2 electrodeposition for electrochemical capacitors.*Electrochim. Acta*, 50, 24,4814-4819.
Brousse, T., Toupin, M., Dugas, R., Laurance, A., Crosnier, O., Belanger, D.2006. Crystalline MnO2 as Possible Alternatives to Amorphous Compounds in Electrochemical Supercapacitors. *Journal of The Electrochemical Society,* 153 _12_ A2171-A2180.
Brundle, C.R., Evans, Jr.C.A. and Wilson, S., 1992. Encyclopia of Materials Characterization; Surface, Interface, Thin Films, Butterworth-Heinmann Greenwich.
Burke, A. 2007. R&D considerations for the performance and application of

electrochemical capacitors. Electrochimica Acta 53(3) (2007) 1083-1091
Byrappa, K., Adschiri, T. 2007. Hydrothermal technology for nanotechnology. Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials, 53: 117-166.
Carche J, Dyer CK, Moseley PT, Ogumi Z, Rand DAJ, Scrosati B (2009). Encyclopedia of Electrochemical Power Sources. Elsevier Science, 4538 France
Chan, CM.,2014. http://www.uksaf.org/tech/edx.html (erişim tarihi: 08.06.2022).
Chan, D.Y.; Healy, T.W.; Supasiti, T.; Usui, S.2006. Electrical double layer interactions between dissimilar oxide surfaces with charge regulation and Stern–Grahame layers. J. Colloid Interface Sci. 2006, 296, 150–158.
Chang J. K. ve Tsai, W. T. 2004. Effects of Temperature and Concentration on the Structure and Specific Capacitance of Manganese Oxide Deposited in Manganese Acetate Solution.*J. Appl. Electrochem.*, 34, 953-961.
Chang JK, Huang CH, Lee MT, Tsai WT, Deng MJ, Sun IW. 2009.Physicochemical factors that affect the pseudocapacitance and cyclic stability of Mn oxide electrodes. Electrochim Acta 54 (2009) 3278–84. https://doi.org/10.1016/j.electacta.2008.12.042.
Chang J-K. ve Tsai, W-T. 2003.Material Characterization and Electrochemical Performance of Hydrous Manganese Oxide Electrodes for Use in Electrochemical Pseudocapacitors.*J. Electrochem. Soc.*, 150 (2003), p. A1333.
Chang, J. K. , Lin, C. T. ve Tsai, W. T. 2004. Manganese oxide/carbon composite electrodes for electrochemical capacitors.Electrochem. Commun., 6, 666-671.
Chang, J. K. Chen, ,Y. L. ve Tsai, W. T. 2004. Effect of heat treatment on material characteristics and pseudo-capacitive properties of manganese oxide prepared by anodic deposition.J. Power Sources, 135.
Chatman, S.M.E.2009. Electronic Properties of Electrodeposited Semiconductor Junctions, Master of Science, Memorial University of Newfoundland.
Chen,H., Zhou, S., Chen, M., Wu, L. 2012.Reduced graphene OxideeMnO2 hollow sphere hybrid nanostructures as high-performance electrochemical capacitors, J. Mater. Chem. (2012) 25207e25216, https://doi.org/10.1039/ c2jm35054h.
Chin, S. F. , Pang, S. C. ve Anderson, M. A. 2002. Material and Electrochemical Characterization of Tetrapropylammonium Manganese Oxide Thin Films as Novel Electrode Materials for Electrochemical Capacitors. J. Electrochem. Soc., 149, A379. Doi: 10.1149/1.1453406.
Jiang, J., Kucernak, A.2002. Electrochemical supercapacitor material based on manganese oxide: preparation and characterization, Electrochim Acta, 47 (15), 2381-2386.
Chu, S., Majumdar, A. 2012. Opportunities and challenges for a sustainable energy future.Nature 488 (2012) 294–303.
Chuang P. Y ve Hu, C. C. 2005.The electrochemical characteristics of binary manganese–cobalt oxides prepared by anodic deposition.Mater. Chem. Phys., 92, 138-145.
Chuang, C.-M.; Huang, C.-W.; Teng, H.; ve Ting, J.-M.2010. Effects of carbon nanotube grafting on the performance of electric double layer

capacitors. Energy & Fuels2010, 24, (12), 6476–6482.
Conte, M., 2010. Supercapacitors Technical Requirements for New Applications. Fuel Cells, 10(5), 806–818.
Conway, B.E., 1991a. Transition from supercapacitor to battery behavior in electrochemical energy storage, J. Electrochem. Soc., 138, 1539-1548.
Conway, B.E., 1999. Electrochemical suparcapacitors: Scientific Fundamentals and technological application, Dordrecht/New York: Kluwer Academic Publishers/Plenum Press.
Coşkun, K. (2009). Kimyasal ve Elektrokimyasal Yöntemlerle İletken Polimerlerin Sentezi ve Membran Uygulamaları, Yüksek Lisans Tezi, Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Isparta, 2-29.
Coşkun, K.2009.Kimyasal ve Elektrokimyasal Yöntemlerle İletken Polimerlerin Sentezi ve Membran Uygulamaları, Yüksek Lisans Tezi, Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Isparta, 2-29.
Cullıty, B.D., 1978. Elements of X-Ray Difraction. Addison-Wesley, London, 555.
Cullity, B.D.1967. "Elements of X-Ray Diffraction", Addison-Wesley Publishing Company, Inc., London, 1-8.
Çetin, F.1995. Çözeltiden Adsorpsiyon Yöntemiyle Bazı Silikatların Yüzey Alanlarının Belirlenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Osmangazi Üniversitesi-Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.
Çetin, M., Yıldırım, H. ve Gülsün, Z. 1988."Çağdaş Fiziğin Kavramları", Üniversite Kitabevi, Diyarbakır.
Dehghanpour, H. (2015). Süperkapasitörler için Polipirol ve Farklı Yapılardaki Karbon Tabanlı Nanokompozitlerin Sentezi ve Karakterizasyonu. Yüksek Lisans Tezi, Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum, 4-25.
Demir, A., 1996. Denizli-Tavas Mangan Cevherlerinin Asidik Liçi ve Proses Optimizasyonu. Yüksek Lisans Tezi, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul
Dias, J. M., Alvim-Ferraz, M. C. M., Almedia, M. F., Riviera-Utrilla, J., Sanchez-Polo.2007. Waste materials for activated carbon preparation and its use in aqueous-phase treatment: A review. J. Environ. Manage., 85: 833-846.
Durlu, T. N.1966. "Katıhal Fiziğine Giriş", Ankara: Bilim Yayıncılık, Ankara.
Elgin, F. (2011). Polipirol politiyofen ve polianilin üzerine metal nanoparçacıkları biriktirilmesi yoluyla susuz ortamda elektrokatalizör sentezi, Doktora tezi, Hacettepe Üniversitesi, Ankara.
El-Sayed, MA.,2014. http://www.mri.psu.edu/mcl/techniques/eds.asp (erişim tarihi: 07.01.2023).
Enderby, J. and Dowling, A. 2004. Nanoscience and nanotechnologies: oppurtunities and uncertainties, The Royal Society & The Royal Academy of Engineering Report, London.
Endo, M.; Takeda, T.; Kim, Y.; Koshiba, K.; Ishii, K.2001. High power electric double layer capacitor (EDLC's); from operating principle to pore size control in advanced activated carbons. Carbon Lett. 2001, 1, 117–128.
Ervin, M.H., Miller, B.S., Hanrahan, B., Mailly, B., Palacios, T. 2012. A comparison of single-wall carbon nanotupe electrochemical capacitor electrode fabrication methods. *Electrochimica Acta*, 65:37-43.
Evans, D.A. 2007.The Littlest Big Capacitor—An Evans Hybrid Technical

Paper; Evans Capacitor Company: East Providence, RI, USA.
Fahlman, B.D., 2007. Materials Chemistry, Springer, Netherland.
Farhadi, M.; Mohammed, O. 2008. Adaptive Energy Management in Redundant Hybrid DC Microgrid for Pulse Load Mitigation. IEEE Trans. Smart Grid 2015, 6, 54–62.
Feng, Q. , Kanoh, H. , Ooi, K. 1999. Manganese oxide porous crystal, J. Mater. 9 (1999) 319e333, https://doi.org/10.1039/a805369c.
Feng, Z.P., Li, G.R., Zhong, J.H., Wang, Z.L., Ou, Y.N., Tong, Y.X. 2009.MnO2 multilayer nanosheet clusters evolved from monolayer nanosheets and their predominant electrochemical properties.Electrochem. Commun. 11 (2009) 706-710.
Fic, K., Lota, G., Meller, M. and Frackowiak, E. 2012. Novel insight into neutral medium as electrolyte for high-voltage supercapacitors. Energy Environ. Sci., 5842-5850
Forghani, M., McCarthy, J., Cameron, P., Davey, S.2021. Semiconductor Properties of Electrodeposited Manganese Dioxide for Electrochemical Capacitors: Mott-Schottky Analysis. Journal of The Electrochemical Society, 2021 168 020508
Frackowiak, E. and Beguin, F. 2001. Carbon materials for the electrochemical storage of energy in capacitors. Carbon 39(6), 937-950.
Frackowiak, E. ve Khomenko, V. 2005. Supercapacitors based on conducting polymers/nanotubes composites, Journal of Power Sources, 153(2), 413-418.
Frackowiak, E., Abbas, Q. and Beguin, F. (2013). Carbon/carbon supercapacitors. Journal of Energy Chemistry, 22 (2), 226–240.
Frackowiak, E., Khomenko, V. 2006. Supercapacitors based on conducting polymers/nanotubes composites. Journal of Power Sources, 153: 413-418.
Fröhlich, M.; Klohr, M.; Pagiela, S.2008. Energy storage system with ultracaps on board of railway vehicles. In Proceedings of the 8th World Congress on Railway Research, Soul, Korea, 18–22 May 2008.
Fu, X. , Feng, J. , Wang, H. ve Ng, K. M. 2010.Morphological and structural evolution of α-MnO_2 nanorods synthesized via an aqueous route through MnO_4^-/Mn^{2+} reaction. J. Solid State Chem., 183,4, 883-889 (2010).
Fusalba, F.; Ho,H.A., Breau, L., Belanger, D.2000. Poly(Cyano-Substituted Diheteroareneethylene) as Active Electrode Material for Electrochemical Supercapacitors.Chem. Mater.2000, 12, 2581-2589.
Galinski M, Lewandowski A, Stępniak I (2006). Ionic liquids as electrolytes. Electrochimica Acta, 51:5567-5580.
Genuth, I. 2008. Ultracapacitor LED Flashlight Charges in 90 Seconds– Slashdot. Available online: Tech.slashdot.org. (Erişim tarihi: 01.06.2023).
Glavin, M.E.; Hurley, W.G. 2012. Optimisations of a photovoltaic battery ultracapacitor hybrid energy storage system. Sol. Energy 2012,86, 3009–3020.
Gogotsi, Y. ve Simon, P. 2011.True performance metrics in electrochemical energy storage, Science (80-.) 334 (2011) 917e918.
Gogotsi, Y., Presser, V. 2013. Carbon Nanomaterials, Second Edition. Boca Raton: CRC Press. Contents. Page of 2. chapter 1: 46.
Gonzalez, A., Goikolea, E., Barrena, J. A. and Mysyk, R. (2016). Review on supercapacitors: Technologies and materials. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 58 (C), 1189–1206.

Grahame, D.C. 1947.The electrical double layer and the theory of electrocapillarity. Chem. Rev. 1947, 41, 441–501.
Grahame, D.C. 1954.Thermodynamic Properties of the Electrical Double Layer; Amherst College: Amherst, MA, USA, 1954.
Gündüz, T. 2001. ‹nstrümental Analiz. Gazi Kitabevi, ISBN: 978-975-7313-43-4, 1357 s., Ekim 2007, Ankara.
Gürmen, S. and Ebin, B. 2008. Nanopartiküller ve üretim yöntemleri-1, Metalurji Dergisi, 150, 31-38.
Güzel, F. 1987. Çeşitli Katıların B.E.T. Tek Nokta Yöntemi ile Yüzey AlanlarınınBelirlenmesive Diğer Yöntemlerle Karşılaştırılması, Yüksek Lisans Tezi, Dicle Üniversitesi-Fen Bilimleri Enstitüsü, Diyarbakır.
Habashi, F. 1997. Handbook of Extractive Metallurgy Volume 4. Wiley-Vch, 1813-1858.
Hadzi-Jordanov, S., Angerstein-Kozlowska, H. and Conway, B.E. 1975. Surface oxidation and H deposition at ruthenium electrodes: resolution of component processes in potential-sweep experiments, J. Electroanal. Chem., 60, 359-362.
Halper, J. C. E., Halper, M. S.2014. Supercapacitors: A Brief Overview. MITRE Nanosystems Group. March (2006). M. Y. Ho, P. S. Khiew, D. Isa, T. K. Tan, W. S. Chiu. A review of metal oxide composite electrode materials for electrochemical capacitors. Nano. 9(06) (2014)1430002.
Halper, M. S. ve Ellenbogen, J. C.2006. Supercapacitors: A brief overview, MITRE Nanosystems Group, Virginia, USA.
Hamilton, T. 2009.Next Stop: Ultracapacitor Buses MIT Technology Review. (19.10.2021). Available online: Technologyreview.com (Erişim Tarihi: 29 May 2020).
Härri, V.; Eigen, S.; Zemp, B.; Carriero, D.2003. Kleinbus “TOHYCO-Rider” mit SAM-Superkapazitätenspeicher, Jahresbericht 2003-Programm “Verkehr & Akkumulatoren”, HTA Luzern; Fachhochschule Zentralschweiz: Luzern, Germany.
Harrop, P.2016. Supercapacitor Technologies and Markets 2016-2026; IDTechEx Report: Boston, MA, USA, 2016.
Hassan, S., Suzuki, M., El-Moneim, A., 2012. Synthesis of MnO2echitosan nanocomposite by one-step electrodeposition for electrochemical energy storage application. Journal of Power Sources 246 (2014) 68e73.
He, Y. , Chen, W., Gao, C., Zhou, J., Li, X. , Xie, E. 2013. An overview of carbon materials for flexible electrochemical capacitors, Nanoscale 5 (2013) 8799. https://doi.org/10.1039/C3NR02157B.
Helmholtz, H. 1879. About electrical interfaces (translated title). Ann. Phys. Chem 1879, 7, 337.
Ho, M. Y., Khiew, P. S., Isa, D. and Tan, T. K. (2014). A review of metal oxide composite electrode materials for electrochemical capacitors. Nano: Brief Reports and Reviews, 9 (6), 1-25.
Hu C. C ve Tsou, T. W.2002. Capacitive and textural characteristics of hydrous manganese oxide prepared by anodic deposition Electrochim. Acta, 47(21), 3523 -3532. Doi: 10.1016/S0013-4686(02)00321-3
Hu C. C ve Tsou, T. W.2002. Ideal capacitive behavior of hydrous manganese oxide prepared by anodic deposition. Electrochem. Commun., 4,2, 105 -109.

Hu C. C ve Tsou, T. W.2003. Nanostructures and Capacitive Characteristics of Hydrous Manganese Oxide Prepared by Electrochemical Deposition.*J. Electrochem. Soc.* 150, A1079.
Hu C. C. ve Tsou, T. W. 2003.The optimization of specific capacitance of amorphous manganese oxide for electrochemical supercapacitors using experimental strategies.*J. Power Sources*, 115, 179-186.
Iro, Z.S., Subramani C., Dash S. S.2016. A Brief Review on Electrode Materials for Supercapacitor. Int. J. Electrochem. Sci. 11 (2016) 10628 – 10643.
Jaafar, A.; Sareni, B.; Roboam, X.; Thiounn-Guermeur, M. 2010. Sizing of a hybrid locomotive based on accumulators and ultracapacitors.In Proceedings of the IEEE Vehicle Power and Propulsion Conference, Lille, France, 1–3 September 2010; pp. 1–6.
Jeong, Y.U. ve Manthiram, A. 2002.Nanocrystalline Manganese Oxides for Electrochemical Capacitors with Neutral Electrolytes. Journal of The Electrochemical Society, Vol.149, pp.1419-1422, ISSN 0013-4651.
Jiang L., Yan J., Hao L., Xue R., Sun G., Yi B. 2013. High rate performance activated carbons prepared from ginkgo shells for electrochemical supercapacitors, Carbon, Cilt 56, 146-154.
Jing, W.; Lai, C.H.; Wong, W.S.H.; Wong, M.L.D. 2017. Battery-supercapacitor hybrid energy storage system in stand-alone DC microgrids: A review. IET Renew. Power Gener. 2017, 11, 461–469.
Kalafat, F., 2010. Karboksilik Asit İçeren Polipirol Filmlerinin Elektrokimyasal Sentezi ve Karakterizasyonu, Doktora Tezi, Hacettepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Ankara.
Karakaya, S (2009). Ürün Geliştirmede Optimum Beslenme Yaklaşımı, Basılmamış Ders Notları http://food.ege.edu.tr/files/urun_gelistirmede_optimumbeslenmeyaklasimi.pdf. (Erişim tarihi:11.12.2011)
Kate, R.S.,Khalate, A.S., Deokate, J. 2018.Overview of nanostructured metal oxides and pure nickel oxide (NiO) electrodes for supercapacitors: A review, *Journel of Alloys and Compounds*, 734: 89-111.
Khan, M., Tahir, M.N., Adil, S.F., Khan, H.U., Siddiqui, M.R.H., Al-warthan A.A., Tremel, W. 2015. Graphene based metal and metal oxide nanocomposites: synthesis, properties and their applications, *Royal Society of Chemistry*, 3: 18753-18808.
Kılıç, E., Köseoğlu, F., Yılmaz, H 1998. Enstrümantal Analiz Teknikleri. Bilim Yayıncılık, Ankara, 1038 s.
Kırçiçek, Y. (2016). Yenilenebilir Enerji Kaynaklarında Destek İçin Kullanılan Batarya ve Ultrakapasitör Uygulama BirimlerininModellenmesi ve Analizi. Yüksek Lisans Tezi, Kocaeli Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kocaeli, 10-30.
Kim, H. K., Aravindan, V., Mhamane, D., Yoon, S. B., Park, S. H., Samani, M. N., Han, J. T., Park, H. S., Roh, K. C. ve Kim, K. B.2018. "Bulk metal-derived metal oxide nanoparticles on oxidized carbon surface ", doi:10.1016/j.jallcom.2018.04.125,(2018).
Kitchaev, D.A.; Peng, H.; Liu, Y.; Sun, J.; Perdew, J.P.; Ceder, G.2016. Energetics of MnO2 polymorphs in densityfunctional theory. Phys. Rev. B

2016, 93, 045132.
Kotz, R., Carlen, M. 1999. Principles and applications of electrochemical capacitors, *Electrochimia Acta*, 45: 2483-2498.
Kötz, R., & Carlen, M., 2000. Principles and applications of electrochemical capacitors. Electrochimica Acta, 45(15–16), 2483–2498.
Krishnakumar, T., Jayaprakash, R., Pinna, N., Singh, V.N., Mehta, B.R:Phani, A.R. 2009. Microwave-asisted synthesis and Characterization of flower shaped zinc oxide nanostructures. Materials Letters, 63: 242-245.
Kularatna, N. 2016.Supercapacitors Improve the Performance of Linear Power-Management Circuits: Unique new design options when capacitance jump from micro-farads to farads with a low equivalent series resistance. IEEE Power Electron. Mag. 2016, 3,45–59.
Kularatna, N.; Fernando, J.2009. A supercapacitor technique for efficiency improvement in linear regulators. In Proceedings of the 35th Annual Conference of IEEE Industrial Electronics, Porto, Portugal, 3–5 November 2009; pp. 132–135.
Kundu, D., Talaie, E., Duffort, V., Nazar, L.F. 2015. The Emerging Chemistry of Sodium Ion Batteries for Electrochemical Energy Storage.Angew. Chem. Int. Ed. 54 (2015) 3431–3448.
Kunduz N.,Özben A. (https://docplayer.biz.tr/394312-Kimyadaki-son-gelismeler-ve-nanoteknoloji.html)
Laforgue, A. and Simon, P. 2003. Activated carbon/conducting polymer hybrid supercapacitors. Journal of the Electrochemical Society 150(5), A645-A651.
Li S, Qi L, Lu L, Wang H (2013). Carbon spheres-assisted strategy to prepare mesoporous manganese dioxide for supercapacitor applications. J Solid State Chem 197:29–37
Li X., Wei B.2013. Supercapacitors based on nanostructured carbon, Nano Energy, Cilt 2, 159-173.
Li YG, Tan B, Wu YY. 2008. Mesoporous Co3O4 nanowire arrays for lithium ion batteries with high capacity and rate capability. Nano Lett 8 (2008) 265–70. https://doi.org/10.1021/nl0725906.
Li, H.Q., Cheng, L. 2005. A hybrid electrochemical supercapacitor based on a 5 V Li-ion battery cathode and active carbon. *Electrochemical and Solid State Letters*, 8 (9): A433-A436.
Li, Y., Dai, H. 2014.Recent advances in zinc–air batteries.Chem. Soc. Rev. 43 (2014) 5257–5275
Li, Y.J., Fan, J.M., Zheng, M.S., Dong, Q.F. 2016. A novel synergistic composite with multi-functional effects for high-performance Li–S batteries. Energy Environ. Sci. 9 (2016) 1998–2004.
Lin SY, Wang SL. 2011. Advances in simultaneous DSC–FTIR microspectroscopy for rapid solid-state chemical stability studies: Some dipeptide drugs as examples. Adv Drug Delivery Rev, 64 (2012) 461-478.
Lin, C.; Popov, B. N.; Ploehn, H. J. 2002. Modeling the Effects of Electrode Composition and Pore Structure on the Performance of Electrochemical Capacitors.J. Electrochem. Soc. 2002,149, A167.
Liu, S.; Wei, L.; Wang, H. 2020. Review on the reliability of supercapacitors in energy storage applications. Appl. Energy 2020,278, 115436.

Liu,J., Yang,L., Song, Z., Xu, C.2019. Microstructures and capacitance performance of MnO2 films fabricated by ultrasonic-assisted electrodeposition. Applied Surface Science 478 (2019) 94–102.
Loiseau, A., Launois, P.,Petit P, Roche, S.,Salvetat, JP. 2006. Understanding Carbon Nanotubes.Springer-Verlag,Berlin.
Lokhande VC, Lokhande AC, Lokhande CD, Kim JH, Ji T. 2016. Supercapacitive composite metal oxide electrodes formed with carbon, metal oxides and conducting polymers. Journalof Alloys and Compounds,682:381-403.
Lota, G., Centeno, T.A., Frackowiak, E. and Stoeckli, F. (2008). Improvement of the structural and chemical properties of a commerrcial activated carbon for its application in electrochemical capacitors. Electrochimica Acta, 53 (21), 2210-2216.
Lukatskaya, M.R., Dunn, B., Gogotsi, Y. 2016. Multidimensional materials and device architectures for future hybrid energy storage. Nat. Commun. 7 (2016) 12647.
Luo, J., Zhu, H. T. , Fan, H. M. , Liang, J. K. , Shi, H. L., Rao, G. H., Li, J. B. , Du, Z. M. ve Shen, Z. X. 2008.Synthesis of Single-Crystal Tetragonal α-MnO_2 Nanotubes. J. Phys. Chem. C, 112,33, 12598.
Ma, P.-C., Siddiqui, N.A., Marom, G., Kim, J.-K. 2010. Dispersion and functionalization of carbon nanotubes for polymer-based nanocomposites: A review. Compos. Part A, 2010, 41, 1345-1367.
Maksoud, M.I.A.A.; Fahim, R.A.; Shalan, A.E.; Elkodous, M.A.; Olojede, S.O.; Osman, A.I.; Farrell, C.; Al-Muhtaseb, A.H.; Awed,A.S.; Ashour, A.H.; 2021. Advanced materials and technologies for supercapacitors used in energy conversion and storage: A review. Environ. Chem. Lett. 2021, 19, 375–439.
Mancera, J.J.C.; Rengel, R.; Pérez, A.Z.; Manzano, F.S.; López, E.; Andújar, J.M. 2020. Hybrid Supercapacitors as a Promising Alternative for Hybrid Electric Vehicles Fueling. In Proceedings of the Fomento de la Cultura Científica, Tecnológica y de Innovación en Ciudades Inteligentes (ScienCity 2020), Huelva, Spain, 17–19 November 2020.
Mao, Z., Lin, H., Xu, M., Miao, J., He, S., Li, Q. 2018. Fabrication of co-doped CdSe quantum dot-sensitized TiO2 nanotubes by ultrasound-assisted method and their photoelectrochemical properties, J. Appl. Electrochem. 48 (2018) 147–155.
Maxwell Technologies. 2005. Gateway to a New Thinking in Energy ManagementUltracapacitors, San Diego.
McDonough, M., Perov, P., Johnson, W. Ve Radojev, S.2020. "Data Processing & Analysis for Atomic Force Microscopy (AFM)".Undergraduate Theses and Capstone Projects. 18. https://dc.suffolk.edu/undergrad/18. (Erişim Tarihi: 29.04.2023)
Mehra NK, Jain NK (2016). Multifunctional hybrid-carbon nanotubes: new horizon in drug delivery and targeting.Journal of Drug Targeting,24:294-308.
Menezes, P.W.; Indra, A.; Littlewood, P.; Schwarze, M.; Göbel, C.; Schomäcker, R.; Driess, M.2014. Nanostructuredmanganese oxides as highly active water oxidation catalysts: A boost from manganese precursor chemistry.ChemSusChem 2014, 7, 2202–2211. [CrossRef] [PubMed]
Messaoudi, O., Ben assaker, I., Gannouni, M., Soussi, A., Makhlouf, H.,

Bardaoui, A., Chtourou, R. 2016. Structural, morphological and electrical characteristics of electrodeposited Cu2O: Effect of depositino time. *Applied Surface Science*, 366: 383-388.
Min S., Zhao C., Chen G., Qian X.2014. One-pot hydrothermal synthesis of reduced graphene oxide/Ni(OH)2 films on nickel foam for high performance supercapacitors, Electrochimica Acta, Cilt 115, 155-164.
Mohammad-Khah A,Ansari R (2009). Activated charcoal; preparation, characterization and applications: a review article. Int. J. Chem. Tech. Res.,1:2745-2788.
Musso, S.2011. From fullerenes to graphene passing through carbon nanotubes: Synthesis, properties and applications of quasi-new allotropes of carbon. Alındığı tarih: 21.04.2014, adres: http://old.chemeng.ntua.g
Nagaraju, G. , Ko, Y.H., Cha, S.M. , Im, S.H. , Yu, J.S. 2016. A facile one-step approach to hierarchically assembled core–shell-like MnO2@MnO2 nanoarchitectures on carbon fibers: an efficient and flexible electrode material to enhance energy storage, Nano Res. 9 (2016) 1507. https://doi.org/10.1007/s12274-016-1047-4.
Najib, S., Erdem E.2019. Current progress achieved in novel materials for supercapacitor electrodes: a mini-review. Nanoscale Advances. 1(8) (2019) 2817-2827.
Namisnyk, A.M. 2003.A Survey of Electrochemical Supercapacitor Technology; Technical Report; University of Canterbury: Christchurch,New Zealand.
Naoi, K. ve Simon, P. 2008.New Materials and New Configurations for Advanced Electrochemical Capacitors. Electrochem. Soc. Interface.2008, 17, 34–37.
Naoi, K.; Simon, P. 2008.New Materials and New Configurations for Advanced Electrochemical Capacitors. Electrochem. Soc. Interface 2008, 17, 34–37.
Nikl, M.2006. "Scintillation detectors for x-rays", Meas. Sci. Technol, 17, 37-54.
Niu, C. M. and Sichel, E. K. 1997. High power electrochemical capacitors based on carbon nanotube electrodes. Applied Physics Letters 70(11), 1480-1482.
Ombaba, M.M. 2009. 3,4-Ethylenedioxythiophene Derivatives with Tuned Properties & Precusors for Solid-State Oxidative Preparation of Polythiophenes, Doctor of Philosophy, University of Connecticut, Storrs, United States.
Ono D, Bamba T, Oku Y, Yonetani T, Fukusaki E. 2011. Application of Fourier transform near-infrared spectroscopy to optimization of gren tea steaming process conditions. J Biosci Bioeng, vol:112 No. 3, 247-251.
Othmer, K. 2005. Encyclopedia of Chemical Technology 4 Edition Volume 15. Wiley-Interscience, 486-532.
Özcan, A., Şahin, Y. 2010. Preparation of selective and sensitive electrochemically treated pencil graphite electrodes for the determination of uric acid in urine and blood serum, Biosens. Bioelectron., 25, 2497–2502.
Pandolfo, A.G. and Holenkamp, A.F., 2006. Carbon properties and their role in supercapacitors, J. Power Sources, 157, 11-27

Pandolfo, T., Ruiz, V., Sivakkumar, S. and Nerkar, J. (2013). Supercapacitors: materials, systems and applications. (First edition). Australia: John Wiley & Sons, 69-75.
Pang, S. C. , Anderson, M. A. ve Chapman, T. W. 2000. Novel Electrode Materials for Thin-Film Ultracapacitors: Comparison of Electrochemical Properties of Sol-Gel-Derived and Electrodeposited Manganese Dioxide.*J. Electrochem. Soc.*, 147, 444. Doi 10.1149/1.1393216.
Patel, M. N., Wang, X. Q., Slanac, D. A. , Ferrer, D. A., Dai, S. , Johnston, K. P., Stevenson, K. J. 2012. High pseudocapacitance of MnO_2nanoparticles in graphitic disordered mesoporous carbon at high scan rates. J. Mater. Chem. 2012, 22, 3160.
PAUNOVIC, M., M. SCHLESINGER. 2006. Fundamentals of Electrochemical Deposition, JohnWiley&Sons Inc. New York, 373 p.
Pope, M.A., Korkut, S., Punckt, C., Aksaya, I.A. 2013. Supercapacitor electrodes produced through evaporative consolidation of graphene oxide-water-ionic liquid gels. *Journal of the Electrochemical Society*, 160: A1653-A1660.
Prasad K. R. Ve Miura, N. 2004. Electrochemically synthesized MnO2-based mixed oxides for high performance redox supercapacitors. Electrochem. Commun., 6, 1004 -1008.
Prasad K. R. ve Miura, N.2004. Potentiodynamically deposited nanostructured manganese dioxide as electrode material for electrochemical redox supercapacitors.*J. Power Sources*, 135,1-2, 354-360.
Prasad K. R. ve Miura, N.2004.. Polyaniline- MnO2 Composite Electrode for High Energy Density Electrochemical Capacitor.Electrochem. Solid-State Lett., 7, A425.Doi: 10.1149/1.1805504
Qu, D. and Shi, H. (2002). Studies of the activated carbons used in double-layer supercapacitors. Journal of Power Sources, 109 (2), 403–411.
Qu, D. and Shi, H. 1998. Studies of activated carbonsused in double-layer capacitors. Journal of Power Sources 74(1), 99-107.
Raymundo-Pinero, E. , Khomenko, V. , Frackowiak, E. , Beguin, F. B.2005. Performance of manganese oxide/CNTs composites as electrode materials for electrochemical capacitors, J. Electrochem. Soc. 152 (2005) A229, https://doi.org/10.1149/ 1.1834913.
Reddy, A.L.M.; Shaijumon,M.M.; Gowda, S.R.& Ajayan, P.M. 2009. Coaxial MnO2/Carbon Nanotube Array Electrodes for High-Performance Lithium Batteries. Nano Lett., Vol.9 (3), February 2, 2009, pp.1002–1006, ISSN 1530-6984
Reddy, R.N. ve Reddy, R.G. 2003. Sol–gel MnO2 as an electrode material for electrochemical capacitors. Journal of Power Sources,Vol.124, pp.330-335, ISSN 0378-7753
Reddy, R.N. ve Reddy, R.G. 2004. Synthesis and electrochemical characterization of amorphous MnO2 electrochemical capacitor electrode material. Journal of Power Sources, Vol.132, pp. 315-320, ISSN 0378-7753
Riberio, P., Johnson, B. K., Crow, M., Arsoy, A. and Liu, Y. (2001). Energy storage systems for advanced power applications. Proceedings of the IEEE, 89 (12), 1744-1756.
Ridden, P. 2013. Helium Bluetooth Speakers Powered by Supercapacitors,

November 2013. Available online: https://newatlas.com/helium-capacitor-powered-speakers/29938/ (Erişim Tarihi: 29.05. 2022).
Roco, M.C. (2007). "National Nanotechnology Initiative-Past, Present, Future", In: Handbook Of Nanoscience, Engineering And Technology, Goddard III WA, Brenner DW, Lyshevski SE, Iafrate GJ. Taylor &Francis, USA, Pp. 3.1-3.21
Saçak, M. 2004. Polimer kimyası. Ankara: Gazi Büro Kitabevi, 423-441.
Sağlam N., Emul E., 2016."Nanotıpta Yeni Gelişmeler" In: TOTEK Ortopedi ve Travmatoloji Temel Bi-limler ve Araştırma Kitabı. Ed: Feza Korkusuz, Ankara; 2016. p.17-25.
Sahin, M.E. 2020. A photovoltaic powered electrolysis converter system with maximum power point tracking control. Int. J. Hydrog. Energy 2020, 45, 9293–9304.
Sahin, M.E. ve Blaabjerg, F.2020. A hybrid PV battery/supercapacitor system and a basic active power control proposal in MATLAB/ Simulink. Electronics 2020, 9, 129.
Schindall, J.G.2007. The Change of the Ultra-Capacitors. IEEE Spectr. 2007, 44, 42–46.
Schlesinger M., Pauvonic M.2000. Modern Electroplating (Fourth Edition), John Wiley & Sons, New York.
Schottky, W.1938. The Development of Silicon Crystal Rectifiers for Microwave Radar Receivers, Z. Phys., 113, 367-414, 1938.
Schwartz, M., 2006. New materials, processes, and methods technology,Boca Raton, FL : Taylor & Francis.
Schwarzacher, W. 2006. Electrodeposition: A Technology for the Future. Electrochem. Soc. Intreface, 15(1):32-33.
Schwarzacher, W.2004. 'Kinetic Roughnening of electrodeposited films' Topical Review, J. Phys. Condenced Matter (2004), 16, 859-880
Sclar, H. , Haik, O. , Menachem, T. , Grinblat, J. , Leifer, N., Meitav, A., Luski, S., Aurbach, D. 2012. The effect of ZnO and MgO coatings by a sono-chemical method, on the stability of LiMn1.5Ni0.5O4 as a cathode material for 5 V Li-ion batteries, J. Electrochem. Soc. 159 (2012) A228–A237.
Seah, M., Spencer, S. 2002."Ultrathin SiO2 on Si II. Issues in quantification of the oxide thickness". Surface and interface analysis, vol. 33, pp. 640-652, 2002.
Shamsuldden, Z. R.2017. X-ray Analysis and Microstructural ,Charectrization of as-Cast (Inwardly Solidified) al-cu Alloys, Yüksek Lisans Tezi, Erciyes Üniversitesi Fen bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalı.
Sharma, P. and Bhatti, T.S. 2010. A review on electrochemical double-layer capacitors. Energy Conversion and Management, 51 (12), 2901-2912.
Shen, A.Y.F., Zerger, R.P., Deguzman, R.N., Suib, S.L., Mccurdy, L., Potter, D.I. , Young, C.L.O. 2016. Manganese oxide octahedral molecular sieves: preparation , characterization , and applications, Science (80-.) 260 (2016) 511e515, https://doi.org/10.1126/science.260.5107.511.
Sherman, D.M. 1984. The electronic structures of manganese oxide minerals, Am. Miner. 69 (1984) 788e799. http://ammin.geoscienceworld.org/content/69/7- 8/788.short
Shi, H. 1996. Activated carbons and double layer capacitance. Electrochimica

Acta 41(10), 1633-1639.
Shown, I., Ganguly, A., Chyong Chen L., Chen K. 2014. Conducting polymer-based flexible supercapacitor. Energy Science & Engineering, 2014. 3(1): p. 2-26.
SimonN, P. ve Gogotsı, Y.2009. Materials for electrochemical capacitors. Nanoscience and Technology2009, 320–329.
Simon, P. & Gogotsi, Y. 2008. Materials for electrochemical capacitors. Nature Materials,Vol. 7, pp. 845-848, ISSN 1476-1122
Skoog A., Holler F. J., Nieman T. A.1998. (Çevirenler: Kılıç E., Köseoglu F., Yılmaz H.), Principles of Instrumental Analysis (Fifth Edition), Saunders College Publishing, Florida,23.
Skoog D. A., Holler F. J. and Crouch S. R.. (2007). Principles of Instrumental Analysis, Brooks/Cole, Belmont. California, pp 325-328.
Smart, L. E. ve Moore, E. A., 2005."Solid State Chemistry", Boca Raton London New York Singapore,113-150.
Snook GA, Kao P, Best AS (2011). Conducting-polymer-based supercapacitor devices and electrodes.J. Power Sources, 196:1-12
Somiya, S. and Roy, R., 2000. Hydrothermal synthesis of fine oxide powders, Bulletin of Material Science, 23, 453-460.
Song, Y. , Liu, T., Yao, B., Li, M., Kou, T., Huang, Z.-H., Feng, D.-Y., Wang, F., Tong, Y., Liu, X.-X. 2017. Ostwald ripening improves rate capability of high mass loading manganese oxide for supercapacitors, ACS Energy Lett. 2 (2017) 1752. https://doi.org/10.1021/acsenergylett.7b00405.
Song, Y., Liu, T., Yao, B., Li, M. , Kou, T., Huang, Z.-H., Feng, D.-Y., Wang, F. , Tong, Y. Liu, X.-X. 2017. Ostwald ripening improves rate capability of high mass loading manganese oxide for supercapacitors, ACS Energy Lett. 2 (2017) 1752. https://doi.org/10.1021/acsenergylett.7b00405.
Stepanov, A., Galkin, I. 2007.Development of Supercapacitor Based Uninterruptible Power Supply; Doctoral School of Energy- and Geo-Technology: Kuressaare, Estonia, 2007.
Subramanian V, Zhu H, Vajtai R, Ajayan P, Wei B (2005). Hydrothermal synthesis and pseudocapacitance properties of MnO2 nanostructures. J Phys Chem B 109(43):20207–20214
Subramanian, V. , Zhu, H. W. ve Wei, 2006.Synthesis and electrochemical characterizations of amorphous manganese oxide and single walled carbon nanotube composites as supercapacitor electrode materials. Electrochem. Commun. 8,5,827- 832.
Suhasini, 2013. Effect of deposition method and the surfactant on high capacitance of electrochemically deposited MnO2 on stainless steel substrate. Journal of Electroanalytical Chemistry 690 (2013) 13–18.
Suib S. L.2008. Porous Manganese Oxide Octahedral Molecular Sieves and Octahedral Layered Materials. Acc. Chem. Res., 41, 479 (2008).
Sun, C.; Negro, E.; Vezzù, K.; Pagot, G.; Cavinato, G.; Nale, A.; Bang, Y.H.; Di Noto, V. 2019.Hybrid inorganic-organic protonconducting membranes based on SPEEK doped with WO3 nanoparticles for application in vanadium redox flow batteries. Electrochim. Acta 2019, 309, 311–325.
Suryanarayana, C.; ve Norton, M.G.1999. Book review x-ray diffraction : a practical approach. 13–15.

Süren, A. D., 2020. https://www.dmrsuren.com/mangan-dioksit-tozu-nedir-kullanim-alanlari-nelerdir/ [17 Eylül 2020].
Tang, Y. 2009. Development, Characterization and Applications of Electrodes Modified With Conductive Polymers, Ionic Liquids and Proteins, Doctor of Philosophy, Oakland University, Rochester/ Michigan, United States.
Tao, Y. and Li. Z. (2014). Study on modeling and application of ultracapacitor. IEEE Workshop on Advanced Research and Technology in Industry Applications, 14 (6), 999-100
Thackeray, M.M. 1997._Manganese oxides for lithium batteries.Prog. Solid State Chem., 25, 1-2, 1997,1-71.
Torun,H.2020. Atomik kuvvet mikroskobu nedir, Ne işe yarar. https://sarkac.org/2020/12/atomik-kuvvet-mikroskobu-nedir-ne-ise-yarar/. (Erişim Tarihi: 22.02.2023)
Toupin M.; Brousse, T. & Bélanger, D. 2002. Influence of Microstucture on the Charge Storage Properties of Chemically Synthesized Manganese Dioxide. Chemistry of Materials, Vol.14, pp.3946-3952, ISSN 0897-4756
Toupin, M., Brousse, T. ve Belanger, D.2002.Influence of Microstucture on the Charge Storage Properties of Chemically Synthesized Manganese Dioxide. Chem. Mater., 14, 3946-3952.
Kim H. ve Popov, B. N. 2003. Synthesis and Characterization of MnO2-Based Mixed Oxides as Supercapacitors.J. Electrochem. Soc., 150, D56 2003. Doi: DOI 10.1149/1.1541675.
Amade, R., Jover, E., Caglar, B., Mutlu, T., and Bertran, E. (2011). Optimization of MnO2/vertically aligned carbon nanotube composite for supercapacitor application. J. Power Sources 196, 5779–5783. doi: 10.1016/j.jpowsour.2011.02.029
Fan, Z., Chen, J., Zhang, B., Liu, B., Zhong, X., and Kuang, Y. (2008a).High dispersion of g-MnO2 on well-aligned carbon nanotube arrays and its application in supercapacitors. Diamond Relat. Mater. 17, 1943–1948. doi: 10.1016/j.diamond.2008.04.015
Jiao, K., Suo, J., Pan, C., Khamidov, A., Ruzimuradov, O., Wang, M., Fang, D., Li, C. 2022. Facile in-situ synthesis of MnO2-ITO NWs composite for electrochemical supercapacitors. Solid State Ionics 388 (2022) 116080.Doi: https://doi.org/10.1016/j.ssi.2022.116080
Jadhav, S., Kalubarme, R. S., Terashima, C., Kale, B. B., Godbole, V., Fujishima, A. 2019. Manganese dioxide/reduced graphene oxide composite an electrode material for high-performance solid state supercapacitor. Electrochim. Acta 299, 34–44. doi: 10.1016/j.electacta.2018.12.182
Toyran N. 2008. Fourier Transform Infrared Microspectroscopy Technique: Review. Türkiye Klinikleri J Med Sci. 2008;28(5):704-14
Uslu, İ. 2019. www.academia.edu/1748531/XIşını_Fotoelektron_Spektroskopisi_XPS_ile_Yüzey_Analizi. (Erişim tarihi:26.05.2023).
Uvarov, N.2008. Estimation of the surface potential in superionic oxide conductors using the Stern model. Solid State Ion. 2008, 179, 783–787.
Volfkovich, Yu.M. and Serdyuk, T.M., 2002. Electrochemical Capacitors, Russian Journal of Electrochemistry, 38, 1043-1068

Wagner, C.D., Riggs, W. M. Davis, L. E. and Moulder. J. F. 1995. *Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy*, Physical Electronics, Perkin Elmer Corporation, Eden Prairie, MN _1995_.
Wang, D.W.; Li F.; Liu M.; Lu, G.Q. & Cheng, H.M. 2008.3D Aperiodic Hierarchical Porous Graphitic Carbon for High Rate Electrochemical Capacitive Energy Storage. Angew. Chemie. Int. Ed. Vol.47, pp.373-376, ISSN 0570-0833
Wang, J. and Zhang, S. Q. 2001. Morphological effects on the electrical and electrochemical properties of carbon aerogels. Journal of the Electrochemical Society 148(6), D75-D77.
Wang,G., Zhang, L. and Zhang, J. 2012. A review of electrode materials for electrochemical supercapacitors. Chemical Society Reviews, 41 (2), 797–828.
Watts J. F., Wolstenholme J.2003. "An introduction to surface analysis by XPS and AES". An Introduction to Surface Analysis by XPS and AES, Wiley-VCH.
Wei, W., Cui, X., Chen, W., Ivey, D.G. 2011. Manganese oxide-based materials as electrochemical supercapacitor electrodes, Chem. Soc. Rev. 40 (2011) 1697e1721, https://doi.org/10.1039/C0CS00127A.
West, P. E. 2006. Introduction to Atomic Force Microscopy: Theory, Practice, Applications. United States: Pacific Nanotechnology.
Wu Y. T. ve Hu, .2004.Effects of Electrochemical Activation and Multiwall Carbon Nanotubes on the Capacitive Characteristics of Thick MnO_2 Deposits.*J. Electrochem. Soc.*, 151, A2060 .
Wu, M. S. ve Chiang, P. C. J. 2004. Fabrication of Nanostructured Manganese Oxide Electrodes for Electrochemical Capacitors.Electrochem. Solid-State Lett., 7, A123.
Wu, M., Snook, G. A., Chen, G. Z. ve Fray, D. J. 2004. Redox deposition of manganese oxide on graphite for supercapacitors.Electrochem. Commun., 6, 499-504.
Xie, G., Liu, X., Lin, H., Li, Y., Nie, M., Qin, L.2017. The evolution of a-MnO2 from hollow cubes to hollow spheres and their electrochemical performance for supercapacitors. J Mater Sci Energy materials. DOI 10.1007/s10853-017-1116-4.
Xu, C. J.; Kang, F. Y.; Li, B. H. & Du, H.D. 2010. Recent process on manganese dioxide based supercapacitors. Journal of Materials Research, Vol. 25, pp. 1421-1425, ISSN 0884-2914
Y. S. Chen, Y. S., Hu, C. C. ve. Wu, Y. T.2004. Capacitive and textural characteristics of manganese oxide prepared by anodic deposition: effects of manganese precursors and oxide thickness.J. Solid State Electrochem., 8, 467 -473.
Yaminsky, V.V. 2000. Molecular mechanisms of hydrophobic transitions,in: J. Drelich, J.S. Laskowski, K.L. Mittal (Eds.), Apparent and Microscopic Contact Angles, VSP BV, Utrecht, p. 47.
Yanardağ, T.2019. Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi, Gazi kitabevi Tic. Ltd. Şti., Türkiye,4-58.
Yang, H., 2013. Graphene-based supercapacitors for energy storage applications. *Master Thesis*, The Ohio State University, Electrical and computer Science.
Yıldırımcan, S. 2016. Güneş'ten yakıt üretimi için nanoyapılı biyohibrit foto-elektrodların hazırlanması, Mersin Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
Yılmaz. (2019). https://www.slideshare.net/iuslu/taramal-elektronmikroskobu. (25.03.2023).
Yoshida, A., Imoto, K., Nishino, A. ve Yoneda, H. 1991. An electric doble layer capacitor with high capacitance and low resistance. 41st Electronic Components and Technology Conference. Atlanta.

Yu, A., Chabot, V. and Zhang, J. (2013). Fundamentals of electrochemical double-layer supercapacitors. Zhang, J. (Ed). Electrochemʢcal supercapacʢtors for energy storage and delivery. Frst Edition. Canada:Taylor & Francis Group, pp. 37-95.
Yu, A.; Davies, A.; ve Chen, Z.2012. Electrochemical supercapacitors. Electrochemical Technologies for Energy Storage and Conversion2012, 1, 317–382
Yu, G.; Xie, X.; Pan, L.; Bao, Z.; ve Cui, Y.2013. Hybrid nanostructured materials for high-performance electrochemical capacitors. Nano Energy 2013, 2, (2), 213–234.
Yue, Y. Liu, C., Shi, P., Jiang, M. 2017. Passivity of stainless steel in sulphuric acid under chemical oxidation. DOI: 10.1080/1478422X.2017.1388648.
Yüksek, Ö., Anılan, T., Saka, F. 2020. Problems and possible solutions to environmental impacts of small hydropower plants in Turkey. Turk. J. Electromech. Energy 2020, 5, 37–47.
Zhang Q, Cao G.2011. Nanostructured photoelectrodes for dye-sensitized solar cells. Nano Today 6 (2011) 91–109. https://doi.org/10.1016/j.nantod.2010.12.007.
Zhang, H.; Sun, C. 2021. Cost-effective iron-based aqueous redox flow batteries for large-scale energy storage application: A review.J. Power Sources 2021, 493, 229445.
Zhang, L., Li, T. , Ji, X. , Zhang, Z. , Yang, W. , Gao, J., Li, H., Xiong, C., Dang, A. 2017. Freestanding three-dimensional reduced graphene oxide/MnO2 on porous carbon/nickel foam as a designed hierarchical multihole supercapacitor electrode, Electrochim. Acta 252 (2017) 306. https://doi.org/10.1016/j.electacta.2017.08.087.
Zhang, L.L.; ve Zhao, X.S.2009. Carbon-based materials as supercapacitor electrodes. Chemical Society Reviews2009, 38, (9), 2520–2531
Zhang, M. , Yang, D. , Li, J. 2020. Ultrasonic and NH4 + assisted Ni foam substrate oxidation to achieve high performance MnO2 supercapacitor, *Applied Surface Science* (2020), doi: https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2020.148546.
Zhang, X., Sun, X.,Zhang, H., Li, C. Ve Ma, Y. 2014. Comparative performance of birnessite-type MnO_2 nanoplates and octahedral molecular sieve (OMS-5) nanobelts of manganese dioxide as electrode materials for supercapacitor application.Electrochim. Acta, 132, 315.
Zhang, Y.; Feng, H.; Wu, X.; Wang, L.; Zhang, A.; Xia, T.; Dong, H.; Li, X.; ve Zhang, L.2009.Progress of electrochemical capacitor electrode materials: a review. International Journal of Hydrogen Energy2009, 34, (11), 4889–4899.
Zhong, Y.; Xia, X.; Mai, W.; Tu, J.; Fan, H.J.2017. Integration of energy harvesting and electrochemical storage devices. Adv. Mater. Technol. 2017, 2, 1700182.
Zogbi, D.M. 2013.Supercapacitors the Myth, the Potential and the Reality; Technical Notes; Paumanok Group: Rockville, MD, USA, 2013.