



**MANGAN OKSİT/İNDİRGENMİŞ GRAFEN OKSİT
(MnO₂/RGO) KOMPOZİT AKTİF ELEKTROT
MATERYALLERİN KAPASİTİF PERFORMANSINA
METAL OKSİT NANOPARTİKÜLLERİN YÜZEY
FONKSİYONALİZASYONUNUN ETKİSİ**

Hossain Bakhsh NAZARI

Danışman: Prof. Dr. Duygu EKİNCİ

Yüksek Lisans Tezi

Kimya Anabilim Dalı

2023

(Her hakkı saklıdır.)

T.C.
ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANA BİLİM DALI

**MANGAN OKSİT/İNDİRGENMİŞ GRAFEN OKSİT (MnO₂/RGO) KOMPOZİT
AKTİF ELEKTROT MATERYALLERİN KAPASİTİF PERFORMANSINA METAL
OKSİT NANOPARTİKÜLLERİN YÜZEY FONKSİYONALİZASYONUNUN ETKİSİ**

(Effect of Surface Functionalization of Metal Oxide on Capacitive Performance of Manganese
Oxide/Reduced Graphene Oxide (MnO₂/RGO) Composite Electrode Materials)

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Hossain Bakhsh NAZARI

Danışman: Prof. Dr. Duygu EKİNCİ

Erzurum
Şubat, 2023



FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
Graduate School of Natural and
Applied Sciences

T.C.
ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürlüğü
TEZ KABUL VE ONAY TUTANAĞI

**Mangan Oksit /İndirgenmiş Grafen Oksit (MnO₂/RGO) Kompozit Aktif Elektrot
Materyallerin Kapasitif Performansına Metal Oksit Nanopartiküllerin Yüzey
Fonksiyonizasyonunun Etkisi**

Prof. Dr. Duygu EKİNCİ danışmanlığında, Hossain Bakhsh NAZARI tarafından hazırlanan bu çalışma, 14./02/2023 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Kimya Anabilim Dalı Analitik Kimya Bilim Dalı'nda Yüksek lisans tezi olarak **oybirliği / oy çokluğu (.../...) ile kabul edilmiştir.**

Jüri Başkanı:	Prof. Dr. Songül DUMAN	Aslı ıslak imzalıdır
Danışman:	Prof. Dr. Duygu EKİNCİ	Aslı ıslak imzalıdır
Jüri Üyesi:	Doç. Dr. Kader DAĞCI	Aslı ıslak imzalıdır

Enstitü Yönetim
Kurulunun/....../.... tarih
ve sayılı kararı.

Bu tezin Atatürk Üniversitesi Lisansüstü Eğitim ve Öğretim Yönetmeliği'nin ilgili maddelerinde belirtilen şartları yerine getirdiğini onaylarım.

Prof.Dr. Saltuk Buğrahan CEYHUN

Enstitü Müdürü

Aslı ıslak imzalıdır

Bu çalışma TÜBİTAK 1002 projeleri kapsamında desteklenmiştir.
Proje No: 221Z365

Not: Bu tezde kullanılan özgün ve başka kaynaklardan yapılan bildiriş, çizelge, şekil ve fotoğrafların kaynak olarak kullanımı, 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri Kanunundaki hükümlere tabidir.



T.C.
ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ REKTÖRLÜĞÜ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ MÜDÜRLÜĞÜ

ETİK BİLDİRİM VE İNTİHAL BEYAN FORMU

Yüksek lisans Tezi olarak *Prof. Dr. Duygu EKİNCİ* danışmanlığında sunulan “Mangan Oksit /İndirgenmiş Grafen Oksit (MnO₂/RGO) Kompozit Aktif Elektrot Materyallerin Kapasitif Performansına Metal Oksit Nanopartiküllerin Yüzey Fonksiyonallizasyonunun Etkisi” başlıklı çalışmanın tarafımızdan bilimsel etik ilkelere uyularak yazıldığını, yararlanılan eserlerin kaynakçada gösterildiğini, Fen Bilimleri Enstitüsü tarafından belirlenmiş olan Turnitin Programı benzerlik oranlarının aşılmadığını ve aşağıdaki oranlarda olduğunu beyan ederiz.

Tez Bölümleri	Tezin Benzerlik Oranı (%)	Maksimum Oran (%)
Giriş	6	30
Kuramsal Temeller	16	30
Materyal ve Metot	8	35
Araştırma Bulguları ve Tartışma	7	20
Sonuçlar ve Öneriler	0	20
Tezin Geneli	12	25

Not: Yedi kelimeye kadar benzerlikler ile Başlık, Kaynakça, İçindekiler, Teşekkür, Dizin ve Ekler kısımları tarama dışı bırakılabilir. Yukarıdaki azami benzerlik oranları yanında tek bir kaynaktan olan benzerlik oranlarının %5'den büyük olmaması gerekir.

Sunulan bilgilerin doğru olduğunu, aksi halde doğacak hukuki sorumlulukları kabul ettiğimizi beyan ederiz.

Tez Yazarı (Öğrenci)	Tez Danışmanı
Hossain Bakhsh NAZARI	Prof. Dr. Duygu EKİNCİ
24.2.2023	24.2.2023
İmza: Ashı ıslak imzalıdır	İmza: Ashı ıslak imzalıdır

* Tez ile ilgili YÖKTEZ’de yayınlamasına ilişkin bir engelleme var ise aşağıdaki alanı doldurunuz.

☒ Tezle ilgili patent başvurusu yapılması / patent alma sürecinin devam etmesi sebebiyle Enstitü Yönetim Kurulunun/....../.... tarih ve sayılı kararı ile teze erişim 2 (iki) yıl süreyle engellenmiştir.

☒ Enstitü Yönetim Kurulunun/....../.... tarih ve sayılı kararı ile teze erişim 6 (altı) ay süreyle engellenmiştir.

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans tez çalışmamın başından sonuna kadar geçen sürede engin bilgi, birikim ve tecrübeleri ile her anlamda bana yardımcı olan, yanında çalışmaktan onur duyduğum değerli danışmanım Sayın Prof. Dr. Duygu EKİNCİ'ye teşekkürlerimi sunarım.

Değerli jüri üyeleri Sayın Prof. Dr. Songül DUMAN ve Sayın Doç. Dr. Kader DAĞCI'ya teşekkür ederim.

Desteklerini esirgemeyerek Yüksek Lisans tez çalışmalarım sırasında engin deneysel tecrübelerini paylaşan Sayın Dr. Züleyha KUDAŞ, Öğr. Gör. Ertuğrul CEYRAN, Murad Shafiyev ve Elgun HAMIDOV'a teşekkür ederim.

Laboratuvar çalışmalarının gerçekleşmesi için laboratuvar imkanlarından faydalandığım Atatürk Üniversitesi Fen Fakültesi Dekanlığına, Kimya Bölüm Başkanlığına, çalışmalarım esnasında büyük desteğini gördüğüm bütün Analitik Kimya Bilim Dalındaki hocalarıma ve Laboratuvar grup arkadaşlarıma teşekkür ederim.

Araştırmamın başarılı bir şekilde sonuçlanmasındaki samimi işbirliği için Türkiye Cumhuriyeti Hükümeti Eğitimi Destekleme Kurumları (Türkiye Bursları) ve Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu'na (TÜBİTAK) teşekkür ederim.

Lise, lisans, yüksek lisans hocalarıma ve Bamyan Üniversitesindeki çalışma arkadaşlarıma eğitimim boyunca desteklerinden dolayı teşekkür ederim.

Bu günlere gelmem de sonsuz emeğe sahip olan hayatım boyunca maddi ve manevi desteklerini esirgemeyen babam, annem ve diğer sevgili aile bireylerime sonsuz teşekkür ederim.

Hossain Bakhsh NAZARI

ÖZET

YÜKSEK LİSANS TEZİ

MANGAN OKSİT /İNDİRGENMİŞ GRAFEN OKSİT (MnO_2/RGO) KOMPOZİT AKTİF ELEKTROT MATERYALLERİN KAPASİTİF PERFORMANSINA MANGAN OKSİT NANOPARTİKÜLLERİN YÜZEY FONKSİYONALİZASYONUNUN ETKİSİ

Hossain Bakhsh NAZARİ

Danışman: Prof. Dr. Duygu EKİNCİ

Amaç: Bu tez kapsamında, yüzeyleri fonksiyonelize edilmiş mangan oksit nanopartikül/indirgenmiş grafen oksit ($\text{MnO}_2\text{-Ph-R/RGO}$) nanokompozit materyallerin sentezi ve enerji depolama sistemlerinde onların uygulamasının araştırılması amaçlanmaktadır. Bu amaç için öncelikle, MnO_2 metal oksidinin yüzeyi diazonyum modifikasyon metodu kullanılarak sübstitüe benzen halkaları ile fonksiyonelize edildi. Daha sonra, RGO nanotabakaların yüzeyi kendi kendine birikme yaklaşımı vasıtasıyla mangan oksit nanopartiküller ile dekore edildi.

Yöntem: İlk aşamada (MnO_2 , $\text{MnO}_2\text{-Ph-NO}_2$, $\text{MnO}_2\text{-Ph-COOH}$, $\text{MnO}_2\text{-Ph-OH}$, $\text{MnO}_2\text{-Ph-CH}_3$, $\text{MnO}_2\text{-Ph}$, MnO_2/RGO , $\text{MnO}_2\text{-Ph-NO}_2/\text{RGO}$, $\text{MnO}_2\text{-Ph-COOH/RGO}$, $\text{MnO}_2\text{-Ph-OH/RGO}$, $\text{MnO}_2\text{-Ph-CH}_3/\text{RGO}$ ve $\text{MnO}_2\text{-Ph/RGO}$) nano-malzemeler kimyasal yöntemler kullanılarak sentezlendi, ardından sentezlenen nanopartiküller ve nanokompozitlerin yapısal ve morfolojik özellikleri X-ışınları fotoelektron spektroskopisi (XPS), X-ışınları kırınım spektroskopisi (XRD), Raman spektroskopisi, Fourier-transform infrared spektroskopisi (FT-IR), taramalı elektron mikroskopisi (SEM) ve Brunauer-Emmett-Teller (BET) teknikleri ile araştırıldı. Nanoyapıların elektrokimyasal süperkapasitif performansları ise dönüşümlü voltametri (CV), galvanostatik şarj-deşarj (GCD) ölçümü ve elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) ile Na_2SO_4 çözeltisinde analiz edildi.

Bulgular: Bu çalışmada yapılan değerlendirmeler hazırlanan aktif materyallerin literatürde verilen değerlere kıyasla oldukça yüksek spesifik kapasitanslar sergilediğini gösterdi. Üstelik $\text{MnO}_2\text{-Ph-NO}_2/\text{RGO}$, $\text{MnO}_2\text{-Ph-COOH/RGO}$ ve $\text{MnO}_2\text{-Ph-OH/RGO}$ filmler, 986-1232 F g^{-1} aralığında değişen spesifik kapasitans değerleri ile araştırılan nanoyapılar arasında en yüksek kapasitans değerleri sergiledi.

Sonuç: Mangan oksit nanopartiküller/indirgenmiş grafen oksit nanokompozit malzemelerden hazırlanan elektrotlar, süperkapasitörler için en umut verici kompozit elektrotlardan biri olarak değerlendirildi.

Anahtar Kelimeler: Enerji depolama, Süperkapasitör, Psödokapasitör, Şarj-Deşarj, Nanokompozit, Mangan Oksit, İndirgenmiş Grafen Oksit, Diazonyum tuzları.

Şubat 2023, 85 sayfa

ABSTRACT

MASTER'S THESIS

EFFECT OF SURFACE FUNCTIONALIZATION OF MANGANESE OXIDE ON CAPACITIVE PERFORMANCE OF METAL OXIDE/REDUCED GRAPHENE OXIDE (MnO₂/RGO) COMPOSITE ELECTRODE MATERIALS

Hossain Bakhsh NAZARI

Supervisor: Prof. Dr. Duygu EKINCI

Purpose: In this thesis, it is aimed to investigate the synthesis of surface functionalized manganese oxide nanoparticle/reduced graphene oxide (MnO₂-Ph-R/RGO) nanocomposite materials and their applications in energy storage systems. For this purpose, first of all, the surface of MnO₂ metal oxide was functionalized with substituted benzene rings using the diazonium modification method. Then, the surface of the RGO nanosheets was decorated with manganese oxide nanoparticles through a self-deposition approach.

Method: Firstly, (MnO₂, MnO₂-Ph-NO₂, MnO₂-Ph-COOH, MnO₂-Ph-OH, MnO₂-Ph-CH₃, MnO₂-Ph, MnO₂/RGO, MnO₂-Ph-NO₂/RGO, MnO₂-Ph-COOH/RGO, MnO₂-Ph-OH/RGO, MnO₂-Ph-CH₃/RGO and MnO₂-Ph/RGO) nanomaterials were synthesized, using chemical methods, and then the structural and morphological properties of the synthesized nanoparticles and nanocomposites were characterized using X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), X-ray diffraction spectroscopy (XRD), Raman spectroscopy, Fourier-transform infrared spectroscopy (FT-IR) were investigated using scanning electron microscopy (SEM) and Brunauer-Emmett-Teller (BET). The electrochemical supercapacitive performances of the nanostructures were analyzed in Na₂SO₄ solution with cyclic voltammetry (CV), galvanostatic charge-discharge (GCD) measurement and electrochemical impedance spectroscopy (EIS).

Findings: The results showed that the prepared active materials exhibited quite high specific capacitances compared to the values given in the literature. Moreover, the MnO₂-Ph-NO₂/RGO, MnO₂-Ph-COOH/RGO and MnO₂-Ph-OH/RGO films exhibited the highest capacitance values among the investigated nanostructures, with specific capacitance values varying in the range of 986-1232 F g⁻¹.

Results: Electrodes prepared from manganese oxide nanoparticles/reduced graphene oxide nanocomposite materials were evaluated as one of the most promising composite electrodes for supercapacitors.

Keywords: Energy storage, Supercapacitor, Pseudocapacitor, Charge-Discharge, Nanocomposite, Manganese Oxide, Reduced Graphene Oxide, Diazonium salts.

February 2023, 85 Pages

İÇİNDEKİLER

KABUL VE ONAY TUTANAĞI.....	i
ETİK BİLDİRİM VE İNTİHAL BEYAN FORMU	ii
TEŞEKKÜR	iii
ÖZET	iv
ABSTRACT	v
İÇİNDEKİLER.....	vi
TABLolar DİZİNİ.....	viii
ŞEKİLLER DİZİNİ	ix
SİMGELER DİZİNİ	xiii
GİRİŞ.....	1
Araştırmanın Amacı	2
KURAMSAL TEMELLER VE İLGİLİ ARAŞTIRMALAR	3
Enerji Depolama Sistemleri	3
Geleneksel Kapasitörler ve Süperkapasitörler	5
Süperkapasitörlerin Bileşenleri	7
Süperkapasitörlerin Sınıflandırılması	10
Elektriksel Çift Tabaka Kapasitörler (EDLC, Faradayik Olmayan Mekanizma).....	11
Psödokapasitörler (Faradayik Mekanizma)	13
Hibrit Süperkapasitör (Faradayik ve Faradayik Olmayan Mekanizma)	15
Asimetrik Süperkapasitörler	15
Kompozit Elektrot Tabanlı Süperkapasitörler	16
Pil Tipi Hibrit Süperkapasitör	17
Kaynak Özetleri	17
Süperkapasitörler için elektrot malzemesi olarak geçiş metal oksitler	17
Mangan oksit bazlı elektrotların süperkapasitif performansı.....	18
Süperkapasitörler için elektrot malzemesi olarak mangan oksit/grafen/indirgenmiş grafen oksit kompozitleri	21
Metal oksit nanopartiküllerin kapasitif özelliklerine yüzey fonksiyonallaştırmasının etkisi	24
MATERYAL ve YÖNTEM	29
Materyaller	29
MnO ₂ nanopartiküllerin sentezi	29
Diazonyum tuzlarının sentezi.....	29

İndirgenmiş grafen oksit (RGO) sentezi	30
Mangan oksit nanopartikül yüzeylerinin aril halkaları ile fonksiyonallazasyonu	30
Mangan oksit/indirgenmiş grafen oksit (MO/RGO) kompozit materyallerin hazırlanması	31
Yöntemler.....	32
Taramalı elektron mikroskobu (SEM)	32
X-ışını kırınımı (XRD).....	33
X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS).....	34
Raman spektroskopisi (RS).....	35
Fourier dönüşümü kızılötesi spektroskopisi (FT-IR).....	36
Brunauer-emmett-teller (BET) yöntemi.....	37
Elektrokimyasal hücre tasarımı ve imalatı.....	38
Konvansiyonel üç elektrotlu hücre tasarımı.....	38
Döngüsel voltametri (CV).....	39
Galvanostatik şarj-deşarj (GCD).....	40
Elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS).....	41
ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA	44
Sonuçlar ve Tartışma.....	44
FT-IR ölçümleri	44
XRD ölçümleri.....	46
SEM analizi.....	48
Raman analizi.....	49
BET analizi.....	51
UV-Vis analizi	52
XPS analizi.....	54
Elektrokimyasal Kapasitif Ölçümler.....	56
SONUÇ.....	60
KAYNAKLAR.....	61
ÖZGEÇMİŞ.....	70

TABLÖLAR DİZİNİ

Tablo 1. BET RGO, MnO ₂ /RGO, MnO ₂ -Ph-NO ₂ /RGO, MnO ₂ -Ph-COOH/RGO, MnO ₂ -Ph-OH/RGO, MnO ₂ -Ph-CH ₃ /RGO ve MnO ₂ -Ph/RGO Analizinin Özelliklerini Göstermektedir	51
Tablo 2. MnO ₂ , MnO ₂ -Ph-NO ₂ , MnO ₂ -Ph-COOH, MnO ₂ -Ph-OH, MnO ₂ -Ph-CH ₃ , ve MnO ₂ -Ph Nanopartikülleri için XPS Atomik Yüzde Verileri	54
Tablo 3. MnO ₂ /RGO, MnO ₂ -Ph-NO ₂ /RGO, MnO ₂ -Ph-COOH/RGO, MnO ₂ -Ph-OH/RGO, MnO ₂ -Ph-CH ₃ /RGO ve MnO ₂ -Ph/RGO Nanopartikülleri İçin XPS Atomik Yüzde Verileri	54
Tablo 4. MnO ₂ , MnO ₂ -Ph-NO ₂ , MnO ₂ -Ph-COOH, MnO ₂ -Ph-OH, MnO ₂ -Ph-CH ₃ , ve MnO ₂ -Ph Nanoparçacıklarının GCD Eğrilerinden Hesaplanan Spesifik Kapasitans Değerleri.....	59
Tablo 5. MnO ₂ /RGO, MnO ₂ -Ph-NO ₂ /RGO, MnO ₂ -Ph-COOH/RGO, MnO ₂ -Ph-OH/RGO, MnO ₂ -Ph-CH ₃ /RGO ve MnO ₂ -Ph/RGO Nanokompozit Filmlerinin GCD Eğrilerinden Hesaplanan Spesifik Kapasitans Değerleri.....	59

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1. Enerji tipine bağlı olarak enerji depolama sistemlerinin sınıflandırılması.	4
Şekil 2. (a) Batarya, (b) yakıt hücresi, (c) geleneksel kapasitör ve (d) süperkapasitörün şematik gösterimi.....	4
Şekil 3. Farklı enerji depolama cihazları için Ragone diyagramı (enerji yoğunluğu/güç yoğunluğu değişimleri).....	5
Şekil 4. (a) Geleneksel kapasitörler ve (b) süperkapasitörlerin şematik gösterimi	6
Şekil 5. Süperkapasitörlerin yük depolama mekanizmasına göre sınıflandırılması.....	10
Şekil 6. Gözenekli karbon elektrotları ve elektrot-elektrolit arayüzünde potansiyel değişimi olan bir elektrikli çift katmanlı kapasitörün şematik diyagramı.....	11
Şekil 7. (a) Helmholtz modeli, (b) Gouy-Chapman modeli ve (c) pozitif yüklü bir yüzeyde Stern modelinin diyagramları	12
Şekil 8. Farklı psödokapasitif yük depolama mekanizmalarının şematik gösterimi (a) potansiyel altı depozisyon, (b) redoks psödokapasitör ve (c) iyon interkalasyon psödokapasitör	13
Şekil 9. Hibrit süperkapasitörlerin kapasitif ve faradaik yük depolama mekanizmalarının şematik gösterimi: (a) asimetrik süperkapasitör, (b) bileşik tip simetrik süperkapasitör ve (c) pil tipi süperkapasitör	16
Şekil 10. 2M sulu KCl elektrolitinde 5 mV s^{-1} tarama hızında amorf $\text{MnO}_2 \times n\text{H}_2\text{O}$ elektrotun kaydedilen CV eğrisi	19
Şekil 11. (a, b) MnO_2 küre ağının SEM ve (c, d) TEM görüntüleri.....	20
Şekil 12. (a) Şarj-deşarj profilleri ve (b) $0,5 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$ çözeltisinde 2 mA cm^{-2} akım yoğunluğunda MnO_2 küre ağının döngüsel kararlılığı	20
Şekil 13. (a) MnO_2/RGO hibritinin 3D makro gözenekli filmlerini imal etmek için şematik gösterim, hibritin (b) düşük büyütme ve (c) yüksek büyütme kesitsel SEM görüntüleri	22
Şekil 14. (a) Hibrit MnO_2/G -nanoyapılı tekstil elektrotların hazırlanması, (b,c) MnO_2/G -nanoyapılı tekstillerin SEM görüntüleri.	23
Şekil 15. (a) Pozitif elektrot olarak MnO_2/GO -tekstil ve negatif elektrot olarak CNT-tekstile dayalı asimetrik süperkapasitörün şematik gösterimi. Asimetrik aygıtın (b) farklı akım yoğunluklarında GCD eğrileri, (c) Ragone eğrisi ve (d) çevrim performansı.	23

Şekil 16. (a) Esnek 3D MnO ₂ /GO/Ni köpük kompozit elektrotun ve (b) hazırlanan aygıtın dijital fotoğrafları. (c) Süperkapasitör cihazının farklı tarama hızlarında kaydedilen CV eğrileri.....	24
Şekil 17. (a) Sitrik asit (CA) ile modifiye edilmiş NiO nanofiberlerin oluşum prosesi, (b) NiO'CA fiberlerin SEM görüntüsü ve (c) NiO ve NiO'CA elektrotların 6M KOH çözeltisinde 5 mV s ⁻¹ tarama hızında kaydedilen voltamogramları	25
Şekil 18. (a) Fosfat modifiye Co ₃ O ₄ partiküllerin (PCO) hazırlanması ve (b) PCO yüzeyi üzerinde yüzey aktivite artışının şematik gösterimi.	26
Şekil 19. (a) Sülfat modifiye NiCo ₂ O ₄ partiküllerin hazırlanması, (b) partiküllerin galvanostatik şarj-deşarj eğrileri ve (c) partiküllerin farklı akım yoğunluklarında spesifik kapasitans değerleri	27
Şekil 20. (a) TEA modifiye MnO ₂ partiküllerin hazırlanması ve MnO ₂ ve MnO ₂ -TEA partiküllerin (b) dönüşümlü voltametri ve (c) galvanostatik şarj-deşarj eğrileri (Ait.....)	28
Şekil 21. Diazonyum tuzlarının sentezi.....	29
Şekil 22. İndirgenmiş grafen oksit sentezinin şematik gösterimi.....	30
Şekil 23. Mangan oksit nanopartikül yüzeylerinin aril halkaları ile modifikasyonu.	31
Şekil 24. MnO ₂ /RGO ve MnO ₂ -Ph-R/RGO kompozit materyallerin hazırlanması ve karakterizasyonu.	32
Şekil 25. SEM cihazının tasarım şeması.	33
Şekil 26. Kristal malzemeleri karakterize etmek ve tanımlamak için kullanılan bir X-ışını difraktometrenin şematik gösterimi.....	34
Şekil 27. Malzemelerin elektronik yapısını, bileşimini, elektronik ve kimyasal hallerini, elektronik bağlarını ve yüzey analizlerini incelemek için kullanılan XPS'nin şematik gösterimi.....	35
Şekil 28. Lazer uyarımlı karbon tetraklorürün (CCl ₄) Raman spektrumu	36
Şekil 29. Çeşitli kimyasal maddelerin tanımlanması ve kalitesinin tespiti için kullanılan FT-IR cihazının şeması.....	37
Şekil 30. Modern BET cihazı kimyasalları analiz etmek ve çalışmak için kullanılır.	38
Şekil 31. Elektrokimyasal deneylerin yapıldığı üç elektrotlu bir hücre sistemi gösterilmektedir.	39
Şekil 32. Karakteristik CV'ler (a) ideal süperkapasitör, (b) real süperkapasitör, (c) psödokapasitör ve (d) ideal süperkapasitör, (e) real süperkapasitör, (f) psödokapasitör.	40

Şekil 33. (a ve b) tipik bir Süperkapasitör ve tipik bir pilin döngüsel voltamogram eğrileri, (c ve d) tipik bir süperkapasitör ve tipik bir pilin galvanostatik şarj-deşarj eğrileri.....	41
Şekil 34. Şematik empedans modeli (a) Nyquist grafiğini ve (b) Bode grafiğini gösterir.....	43
Şekil 35. MnO ₂ , MnO ₂ -Ph, MnO ₂ -Ph-NO ₂ , MnO ₂ -Ph-COOH, MnO ₂ -Ph-OH, MnO ₂ -Ph-CH ₃ , nanokompozitlerin FT-IR spektrumları.	45
Şekil 36. MnO ₂ /RGO, MnO ₂ -Ph/RGO, MnO ₂ -Ph-NO ₂ /RGO, MnO ₂ -Ph-COOH/RGO, MnO ₂ -Ph-OH/RGO, MnO ₂ -Ph-CH ₃ /RGO, nanokompozitlerin FT-IR spektrumları.	46
Şekil 37. MnO ₂ , MnO ₂ -Ph-NO ₂ , MnO ₂ -Ph-COOH, MnO ₂ -Ph-OH, MnO ₂ -Ph-CH ₃ , MnO ₂ -Ph nanokompozitlerinin XRD spektrumları.	47
Şekil 38. MnO ₂ /RGO, MnO ₂ -Ph-NO ₂ /RGO, MnO ₂ -Ph-COOH/RGO, MnO ₂ -Ph-OH/RGO, MnO ₂ -Ph-CH ₃ /RGO ve MnO ₂ -Ph/RGO nanokompozitlerinin XRD spektrumları.	48
Şekil 39. (a) MnO ₂ , (b) RGO, (c) MnO ₂ /RGO, ve (d) MnO ₂ -Ph-X/RGO nanokompozitlerinin SEM görüntüleri.	49
Şekil 40. MnO ₂ , MnO ₂ -Ph, MnO ₂ -Ph-NO ₂ , MnO ₂ -Ph-COOH, MnO ₂ -Ph-OH, MnO ₂ -Ph-CH ₃ nanokompozitlerinin Raman spektrumları.	50
Şekil 41. MnO ₂ /RGO, MnO ₂ -Ph/RGO, MnO ₂ -Ph-NO ₂ /RGO, MnO ₂ -Ph-COOH/RGO, MnO ₂ -Ph-OH/RGO, MnO ₂ -Ph-CH ₃ /RGO nanokompozitlerinin Raman spektrumları.	50
Şekil 42. Şekil (a ve b) RGO, RGO/MnO ₂ ve RGO/MnO ₂ /DA nanokompozitlerinin BET analizi.	52
Şekil 43. Şekil (a ve b) MnO ₂ , MnO ₂ -Ph-NO ₂ , MnO ₂ -Ph-COOH, MnO ₂ -Ph-OH, MnO ₂ -Ph-CH ₃ , MnO ₂ -Ph fotokatalist nanorodların optik tepkisi, UV-vis teknigi.	53
Şekil 44. MnO ₂ , MnO ₂ -Ph-NO ₂ , MnO ₂ -Ph-COOH, MnO ₂ -Ph-OH, MnO ₂ -Ph-CH ₃ , ve MnO ₂ -Ph nanoparçacıklarının XPS'si.	55
Şekil 45. MnO ₂ /RGO, MnO ₂ -Ph-NO ₂ /RGO, MnO ₂ -Ph-COOH/RGO, MnO ₂ -Ph-OH/RGO, MnO ₂ -Ph-CH ₃ /RGO ve MnO ₂ -Ph/RGO nanopartikülleri için XPS.	55
Şekil 46. MnO ₂ , MnO ₂ /RGO, MnO ₂ -Ph/RGO, MnO ₂ -Ph-NO ₂ /RGO, MnO ₂ -Ph-COOH/RGO, MnO ₂ -Ph-OH/RGO, MnO ₂ -Ph-CH ₃ /RGO filmlerinin 5 0 mV s ⁻¹ tarama hızında kaydedilen CV eğrileri.	56

Şekil 47. MnO_2 , MnO_2/RGO , $\text{MnO}_2\text{-Ph/RGO}$, $\text{MnO}_2\text{-Ph-NO}_2/\text{RGO}$, $\text{MnO}_2\text{-Ph-COOH/RGO}$, $\text{MnO}_2\text{-Ph-OH/RGO}$, $\text{MnO}_2\text{-Ph-CH}_3/\text{RGO}$ filmlerinin farklı tarama hızlarında kaydedilen CV eğrileri.	57
Şekil 48. MnO_2 , MnO_2/RGO , $\text{MnO}_2\text{-Ph/RGO}$, $\text{MnO}_2\text{-Ph-NO}_2/\text{RGO}$, $\text{MnO}_2\text{-Ph-COOH/RGO}$, $\text{MnO}_2\text{-Ph-OH/RGO}$, $\text{MnO}_2\text{-Ph-CH}_3/\text{RGO}$ 'nin GCD modellerini göstermektedir.	58



SİMGELER DİZİNİ

A	: Amper
C	: Konsantrasyon
D	: Difüzyon Katsayısı
e	: Elektron
E	: Enerji
E _b	: Bağlanma enerjisi
E _k	: Kinetik enerji
E _{pa}	: Anodik pik potansiyeli
E _{pc}	: Katodik pik potansiyeli
eV	: Elektron volt
I _p	: Pik akımı
K	: Kelvin
M	: Molar
m	: Kütle
mg	: Miligram
mL	: Mililitre
mM	: Milimolar
mV	: Milivolt
n	: Elektron sayısı
nA	: Nanoamper
nm	: Nanometre
T	: Sıcaklık
t	: Zaman
V	: Volt
$\beta_{1/2}$	: Kırınım pikinin yarı pik genişliğinin θ cinsinden açısı
ΔE_p	: Pik potansiyelleri farkı
λ	: Dalga boyu
μA	: Mikroamper
μm	: Mikrometre
v	: Tarama Hızı

GİRİŞ

Son yıllarda, yenilenemeyen kaynakların hızla azalması ve çevre kirliliğine ilişkin artan endişeler, araştırmacıların dikkatini özellikle güneş, rüzgar, dalga vb. sürdürülebilir enerji teknolojilerinin geliştirilmesine yönlendirmiştir. Çevresel açıdan bakıldığında, fosillerin yanmasıyla yayılan gazlar havayı, açık atmosfere atılan uçucu kül gibi atık ürünler ise suyu ve toprağı kirletmektedir (Chu *et al.* 2012; Lashof *et al.* 1990; Owusu *et al.* 2016). Bu ciddi kaygılar göz önüne alındığında, yenilenebilir kaynaklardan sürdürülebilir enerji gelişimine ihtiyaç vardır. Yenilenebilir kaynakların verimli kullanımıyla ilgili temel sorun, doğası gereği kesintili olmalarıdır. Mesela, ana ışık kaynağımız olan güneş öğlenleri ışık saçarken, akşamları ve sonrasında parlamaz, rüzgar da tüm gün boyunca ve aynı yerde devamlı olarak esmez. Bu sınırlamaların üstesinden gelmek için talep üzerine yenilenebilir kaynaklardan büyük miktarda enerji depolayabilen ve depoladığı enerjiyi ihtiyaç doğrultusunda serbest bırakabilen verimli enerji depolama sistemleri ön plana çıkmaktadır. Bataryalar, süperkapasitörler ve yakıt hücreleri gibi elektrokimyasal enerji stoklama araçları, önem kesb eden enerji stoklama sistemleridir (Nagaraju *et al.* 2016; Najib *et al.* 2019; Pal, Yang *et al.* 2019; Shao *et al.* 2021; Tahalyani *et al.* 2020).

Süperkapasitörler, benzersiz hızlı şarj-deşarj kapasiteleri, yüksek güç yoğunluğu ve uzun ömürleri nedeniyle büyük ilgi çekmektedir. Hafiflik ve kolay yapı, süperkapasitörleri elektrik enerjisi depolama cihazları gibi birçok uygulama için uygun hale getirmiştir. Birçok çalışma, süperkapasitörlerin çoğu uygulamada bilinen pillerin ve kapasitörlerin yerini aldığını göstermektedir. Genel bir değerlendirmede süperkapasitörlerin pillere, yakıt hücrelerine ve kapasitörlere (kondansatör) göre daha yüksek enerji frekansı gösterdiği söylenebilir. Süperkapasitörler esnek, katlanabilir, kendi kendini şarj eden, elektrokromik ve mikrobiyal gibi çeşitli şekillerde tasarlanmıştır. Onlar taşınabilir elektronikler, yedek güç kaynakları, akıllı şebekeler, bellek yedekleme, hibrit araçlar, ulaşım ve giyilebilir elektronikler gibi teknolojik alanlarda kullanılmaktadırlar (Banerjee *et al.* 2020). Süperkapasitörler, şarj-deşarj mekanizmalarına göre üç grup altında sınıflandırılmaktadırlar: Elektrokimyasal çift tabaka kapasitörler, psödokapasitörler ve hibrit tip kapasitörler. Elektrokimyasal çift tabaka kapasitörler (EDLC), elektrot-elektrolit arayüzeyinde iki tabakanın oluşmasıyla yükü elektrostatik olarak depolarlar. Psödokapasitörler, faradayik prosesler sonucunda yükü depolamaktadırlar (Nagaraju *et al.* 2016). Hibrit süperkapasitörler ise sinerjik bir etki ile faradayik ve faradayik olmayan prosesler ile yük depolamasını gerçekleştirirler. Bu yapılar

EDLC ve psödokapasitif malzemelerin bir arada kullanılmasıyla kompozit elektrotların imalatını içerirler.

Nano yapı içeren B grubu metal oksitleri (TMO'lar), garip ve farklı bir bileşik grubudur. Geçiş metal oksitleri elektriksel, manyetik, ısıya bağlı stabilite ve kimyasal bağ oluşturma davranışlarında büyük çeşitlilikler gösterirler. Bunlara ek olarak, kolay bulunabilirlik, düşük maliyet ve çevre dostu olmaları endüstriyel uygulamalarda kullanımlarını artırmaktadır (Nagaraju *et al.* 2016). TMO ve karbon yapıları içeren kompozitler, psödokapasitif malzemenin enerji özelliklerini ve karbon malzemelerin döngüsel stabilite ve güç özelliklerini birleştirerek, her iki malzemenin sınırlamalarının üstesinden gelmektedirler (He *et al.* 2013).

Araştırmanın Amacı

Bu tez kapsamında, yüzeyleri fonksiyonalize edilmiş metal oksit nanopartikül/indirgenmiş grafen oksit ($\text{MnO}_2\text{-Ph-R/RGO}$) nanokompozit materyallerin sentezi ve enerji depolama sistemlerinde onların uygulamasının araştırılması amaçlanmaktadır. Bu amaç için öncelikle, MnO_2 metal oksidinin yüzeyi diazonyum modifikasyon metodu kullanılarak sübstitüe benzen halkaları ile fonksiyonalize edildi. Daha sonra, RGO nanotabakaların yüzeyi kendi kendine birikme yaklaşımı vasıtasıyla metal oksit nanopartiküller ile dekore edildi. Karşılaştırma için, MnO_2 , $\text{MnO}_2\text{-Ph-R}$, RGO, $\text{MnO}_2\text{/RGO}$ nanoyapıları da hazırlandı. Sentezlenen nanopartiküller ve nanokompozitlerin yapısal ve morfolojik özellikleri X-ışınları fotoelektron spektroskopisi (XPS), X-ışınları kırınım spektroskopisi (XRD), Raman spektroskopisi, Fourier-transform infrared spektroskopisi (FT-IR), taramalı elektron mikroskopisi (SEM) ve Brunauer-Emmett-Teller (BET) teknikleri ile araştırıldı. Nanoyapıların elektrokimyasal süperkapasitif performansları ise dönüşümlü voltametri (CV), galvanostatik şarj-deşarj (GCD) ölçümü ve elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) ile Na_2SO_4 çözeltisinde analiz edildi.

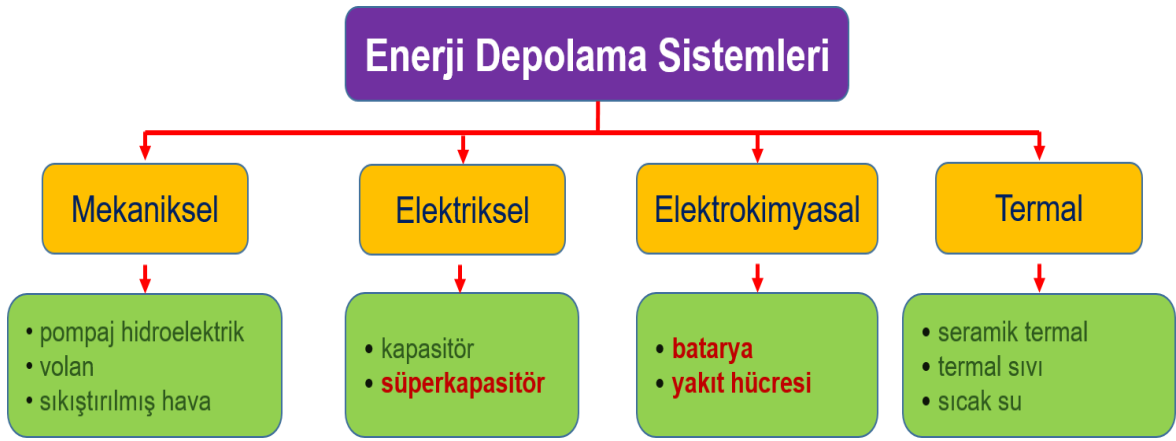
KURAMSAL TEMELLER VE İLGİLİ ARAŞTIRMALAR

Yüksek lisans tezi kapsamında yapılan çalışmaların dayandığı kuramsal temeller ve konu ile ilgili literatür araştırması bu bölümde verilmiştir.

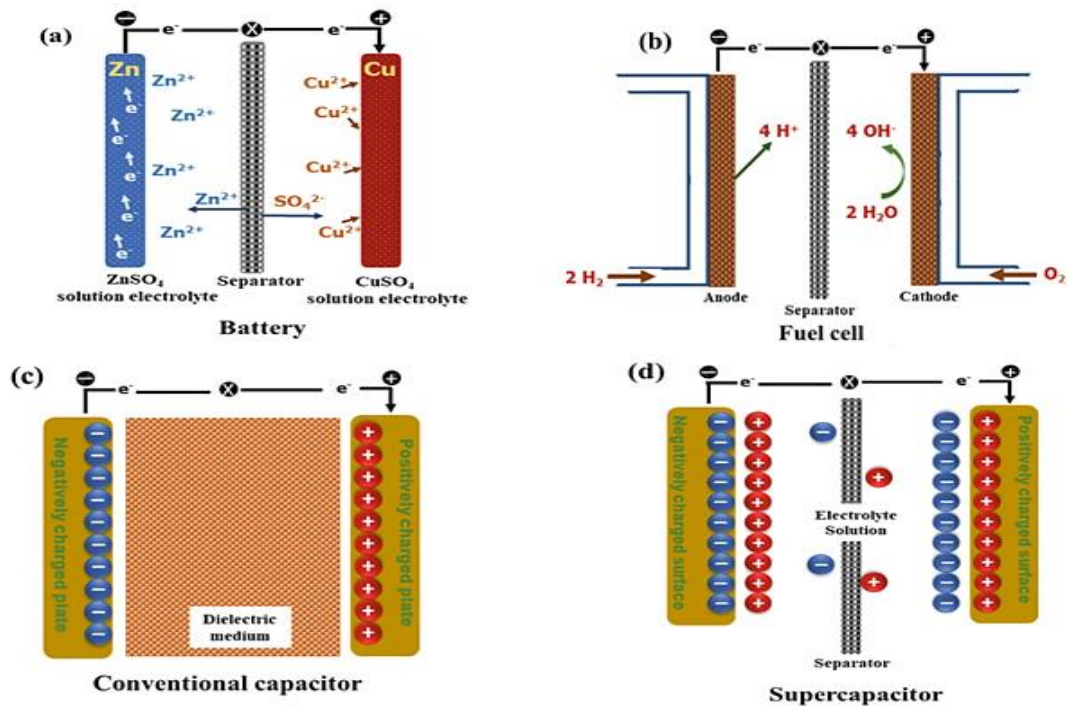
Enerji Depolama Sistemleri

Yaşadığımız dünya koşullarında, yoğun nüfus artışı, nüfusa bağlı olarak tüketimin artması ve teknolojik gelişmeler enerjiye olan talebin hızla artmasına sebep olmuştur. Dünya genelinde mevcut küresel enerji arzının yaklaşık %90'lık payı, fosil enerji kaynaklarından (kömür, petrol, doğalgaz) karşılanmakta ve bu enerji kaynakları günümüz sanayisi ve toplumsal refahı için yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Ancak, gezegenimizde fosil yakıt rezervlerinin sınırlı olması ve bu rezervlerin artan enerji ihtiyacına bağlı olarak hızla tüketilmesi nedeniyle, yakın gelecekte küresel çapta ciddi bir enerji kriziyle karşı karşıya kalmamız kaçınılmazdır. Bu doğrultuda, enerji arz talep dengesini koruyabilmek için, gelişmiş ve gelişmekte olan ülkeler alternatif enerji kaynakları arayışı içerisine girmişler ve yoğun çalışmalar başlatmışlardır. Üstelik fosil yakıtların, çevre kirliliği, küresel ısınma ve iklim değişikliği gibi sorunları beraberinde getirmesi de bu arayışı ve çalışmaları hızlandırmıştır (Enerji & Bakanlığı, 2021). Bu noktada, güneş, rüzgâr, jeotermal ve biyokütle gibi yenilenebilir kaynaklardan enerji üretimi ön plana çıkmaktadır (Van de Graaf, 2021). Fosil yakıtların aksine, yenilenebilir enerji kaynakları tabiat merkezli olmalarından dolayı, temiz, ucuz ve sürdürülebilir enerji kaynaklarıdır. Yenilenebilir enerji kaynaklarının yüzleştigi en büyük sorun, zaman, konum ve havaya bağlı olarak elde edilen enerjinin kesintili doğasıdır (Espinar *et al.* 2011). Örneğin rüzgarın esmediği zamanlarda rüzgar türbinlerinden veya gece ve bulutlu havalarda güneş panellerinden enerji üretilemez. Yenilenebilir enerji kaynaklarının yaygın olarak kullanılabilmesi için sürekliliğin sağlanması gerekmektedir. Bu amaç doğrultusunda, yenilenebilir enerji kaynaklarından üretilen enerjinin, talep üzerine verimli bir şekilde kullanılabilmesi için depolanması gerekmektedir.

Enerji depolama sistemleri, enerji tipine bağlı olarak mekanik, termal, elektriksel ve elektrokimyasal enerji depolama sistemleri olmak üzere dört başlık altında toplanabilirler (Şekil 1) (Zhang *et al.* 2021).

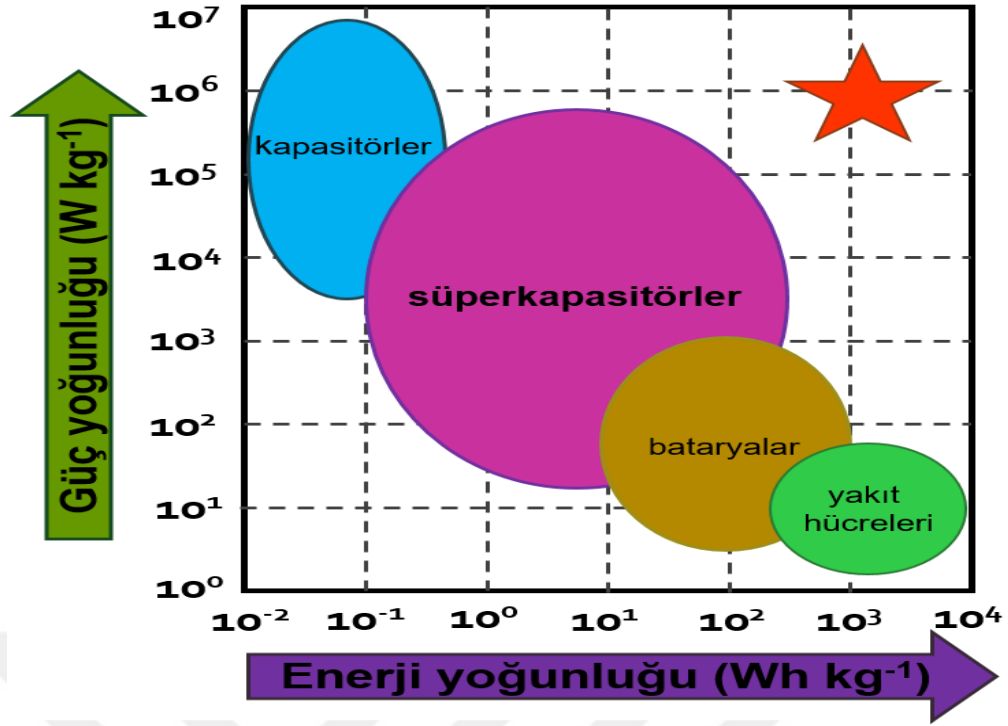


Şekil 1. Enerji tipine bağlı olarak enerji depolama sistemlerinin sınıflandırılması (Zhang *et al.* 2021).



Şekil 2. (a) Batarya, (b) yakıt hücresi, (c) geleneksel kapasitör ve (d) süperkapasitörün şematik gösterimi (Sinha *et al.* 2020).

Tüm enerji depolama ve dönüşüm teknolojileri arasında, elektriksel/elektrokimyasal sistemler arasında yer alan yakıt hücreleri, bataryalar ve süperkapasitörler en dikkat çekici adaylar olarak ortaya çıkmıştır (Şekil 2). Bataryalar ve yakıt hücreleri kimyasal enerjiyi elektrik enerjisine dönüştüren sistemlerdir (Fan *et al.* 2020). Bataryalar, cep telefonlarından dizüstü bilgisayarlarına birçok alanda kullanım alanı bulurken; yakıt hücreleri, uzay araçları, askeri sistemler ve elektrik santralleri gibi alanlarda kullanım alanı bulmaktadırlar.



Şekil 3. Farklı enerji depolama cihazları için Ragone diyagramı (enerji yoğunluğu/güç yoğunluğu değişimleri) (Simon *et al.* 2008).

Gelecekte enerji depolama sistemleri arasında birinci sırada yer alacağı düşünülen süperkapasitörler, elektrot/elektrolit arayüzeyinde faradayik veya faradayik olmayan prosesler vasıtasıyla yükü depolayan aygıtlardır (Lee *et al.* 2016). Geleneksel kapasitörler ve bataryalar arasında köprü görevi gören süperkapasitörler, geleneksel kapasitörlerin depolama yeteneklerine kıyasla nispeten yüksek enerji yoğunluğuna sahip özel bir kapasitör türüdür (Şekil 3). Elektrokimyasal kapasitörler veya ultrakapasitörler olarak da isimlendirilen süperkapasitörler, yüksek güç yoğunluğu ($>10 \text{ kW kg}^{-1}$), hızlı şarj-deşarj kinetikleri (saniyeler içerisinde), uzun çevrim ömürleri ($>10^5$ çevrim) ve geniş çalışma sıcaklık aralıkları (-40 °C ile $+65 \text{ °C}$ arası) gibi birçok avantaja sahiptirler (Allagui *et al.* 2018; Cheng *et al.* 2017; Gonzalez-Longatt *et al.* 2016; Libich *et al.* 2018). Bununla birlikte, süperkapasitörler ($\sim 8 \text{ Wh kg}^{-1}$) modern Li-iyon bataryalardan ($\sim 300 \text{ Wh kg}^{-1}$) daha düşük enerji yoğunluğu sergilemektedirler (Jiang *et al.* 2012; Liu *et al.* 2010). Bu yüzden, son zamanlarda bilim camiası, süperkapasitörlerin enerji yoğunluğunu geliştirmek ve bataryalarla kıyaslanabilir bir düzeye çıkarmak için, bu alanda yüksek performanslı malzemelerin hazırlanması ve etkili sentez yöntemlerinin araştırılmasına yönelik çalışmalara odaklanmıştır.

Geleneksel Kapasitörler ve Süperkapasitörler

Elektrostatik kapasitörler olarak da adlandırılan geleneksel kapasitörler, düşük kapasitans değerleri nedeniyle düşük güç uygulaması veya kısa süreli bellek yedekleme kaynağı

gibi sınırlı alanlarda kullanılabilirler. Genel olarak, bir elektrostatik kondansatör, dielektrik ortam görevi gören cam, kağıt, seramik ve polimer ayırıcılar gibi iletken olmayan malzemelerle ayrılan iki iletken metal elektrottan oluşur (Şekil 4a) (Jayalakshmi *et al.* 2008). Elektrotlara dış kaynak vasıtasıyla voltaj uygulandığında, dielektrik malzemedeki pozitif ve negatif yükler karışık yüklerle sahip elektrotlara doğru yönelirler. İndüklenmiş dipole bağlı oluşan elektriksel alan sayesinde kapasitör enerji depolar. Depolanan kapasitans eşitlik 1 ile ifade edilir. Burada C, kapasitans (farad, F), Q, depolanan yük (coulomb, C) ve V, uygulanan voltajı (volt, V) ifade etmektedir.

$$C = \frac{Q}{V} \quad (1)$$

Şekil 4. (a) Geleneksel kapasitörler ve (b) süperkapasitörlerin şematik gösterimi (<https://www.chemi-con.co.jp/en/faq/detail.php?id=298XU39>).

$$C = \varepsilon \frac{A}{d} \quad (2)$$

Süperkapasitörler, geleneksel kapasitörlere benzer bir yük depolama mekanizması sergilemektedirler. Genel olarak iki elektrot, elektrolit ve ayırıcıdan meydana gelen süperkapasitörler (Şekil 4b), geleneksel kapasitörlere kıyasla oldukça yüksek bir kapasitans sunarlar. Yüksek kapasitansın temel nedeni, elektrot malzeme yüzeyinin çok sayıda elektrolit iyonunun adsorbe edilmesine izin veren gözenekli doğasıdır. Üstelik süperkapasitörlerde elektrotlar arası mesafenin (d) çok küçük olması da kapasitansı pozitif yönde etkiler (Kar, 2020)

Süperkapasitörlerin Bileşenleri

Bir süperkapasitör dört temel bileşenden oluşur:

- a) Elektrotlar
- b) Elektrolit
- c) Ayırıcı
- d) Akım toplayıcı

Elektrotlar: Süperkapasitörlerde elektrotlar, elektrolit iyonlarının etkileşimi yoluyla kapasitif veya faradayik mekanizmalarla yükü depolayan ve hücre performansının belirlenmesinde önemli bir rol oynayan ana bileşenlerdir (Kar, 2020). İdeal bir elektrot için aranan özellikler şunlardır:

- i- Yüksek spesifik yüzey alanı: Yüzey alanı ne kadar yüksek olursa, elektrot malzemesi üzerinde elektrolit iyonları o oranda adsorplanacaktır. Böylece kapasitörün özgül kapasitesi ve enerji yoğunluğu artacaktır.
- ii- Kontrollü gözeneklilik: Elektrot malzemesinin gözenek boyutu ve dağılımı yüksek performanslı süperkapasitörlerin inşası için oldukça önemlidir. Gözenek yapısı ve dağılımı kapasitörün hem spesifik kapasitesini hem de hız kapasitesini etkilemektedir.
- iii-Yüzey elektroaktif bölgelerin varlığı: Yüzey üzerinde elektroaktif bölgelerin varlığı hem elektrolit iyonlarının elektroda transferini kolaylaştırır hem de faradayik prosesleri teşvik eder. Oksijen ve nitrojen fonksiyonel grubu gibi birçok elektroaktif merkez, faradayik redoks reaksiyonları gerçekleştirir ve böylece elektrot malzemesinin iletkenliğini artırır.
- iv-Yüksek termal ve kimyasal kararlılık: Tekrarlanan şarj-deşarj işlemleri sırasında, elektrotlar kimyasallara ve korozyona karşı dayanıklı olmalıdır. Elektrot malzemesinin kararlılığı kapasitörün ömrünü artıracaktır.
- v- Düşük maliyet ve çevre dostu: Düşük maliyetli elektrotlar, süperkapasitör cihazlarının genel olarak uygun fiyatta olmasını sağlar. Diğer yandan, çevre dostu malzemelere sahip süperkapasitörler, sürdürülebilir bir yaklaşım sunar (Chamoli *et al.* 2018; Kar, 2020; Zhi *et al.* 2013).

Süperkapasitörlerde elektrotlar, aktif elektrot materyali ve elektrot materyalinin yük depolama mekanizmasına bağlı olarak iki kısma ayrılmaktadırlar:

- i- Elektrot-elektrolit arayüzünde elektrostatik olarak yükü biriktiren Elektriksel Çift Tabaka Kapasitörtör (EDLC) tipi elektrotlar.

ii- Faradayik prosesler ile yükü depolayan psödokapasitif elektrotlar.

Karbon bazlı malzemeler, yüksek yüzey alanları ve ayarlanabilir gözenek boyutları sayesinde EDLC elektrotları için ideal malzemeler olarak özel ilgi çekmektedirler (Kumar *et al.* 2019). Üstelik, karbon materyaller korozyona dayanıklı ve çevre dostudurlar (Enock *et al.* 2017; González *et al.* 2016; Singh *et al.* 2018). Bu nedenle, karbon nanotüp (De *et al.* 2020), karbon nanofiber (De *et al.* 2020), aktif karbon (Sinha *et al.* 2020) ve grafen (Chamoli *et al.* 2020) gibi nanoyapılı karbon malzemeler literatürde en çok araştırılan malzemeler arasında yer almaktadır.

Metal oksitler ve iletken polimerler, tersinir redoks reaksiyonları ile yükü depolayan psödokapasitif elektrotlardır. Metal oksitler, şarj-deşarj işlemi sırasında elektron alış-verişi sağlayarak farklı oksidasyon hallerinde bulunabilirler. İletken polimerler ise, şarj-deşarj esnasında doping ve anti-doping yoluyla faradayik davranış sergilerler. Psödokapasitif elektrotlar, faradayik prosesler sayesinde son derece yüksek kapasitans değeri gösterirler (Augustyn *et al.* 2014; Banerjee *et al.* 2020; Zhang *et al.* 2012).

Süperkapasitörlerde kullanılan elektrot malzemelerinin bir takım sınırlamaları vardır:

- i- Karbon materyaller yüksek iletkenlik, stabilite ve yüzey alanına sahiptirler, ancak bu materyallerin spesifik kapasitans değerleri düşüktür.
- ii- Metal oksitler yüksek spesifik kapasitans sergilerler ancak metal oksitlerin çevrim ömürleri kısadır.
- iii- İletken polimerler, tekrarlanan şarj-deşarjdan sonra şişme ve büzülme nedeniyle yapısal bozulmaya uğrarlar.

Bu problemleri aradan kaldırmak için elektriksel çift tabakalı kapasitör ve psödokapasitif araçların bir yerde kullanıldığı kompozit malzemeler araştırılmıştır. EDLC elektrotlar, kapasitöre yüksek stabilite sağlarken; psödokapasitif malzemeler yüzey redoks reaksiyonları ile kapasitansı artırmaktadırlar. Bu yaklaşım, süperkapasitöre gelişmiş hız kapasitesi ve döngüsel kararlılık sağlar. Bununla birlikte yüksek enerji yoğunluğu ve yüksek güç yoğunluğu sağlama potansiyeline sahiptir (Kar, 2020; Meng *et al.* 2017).

Elektrolit: Elektrokimyasal cihazlarda, elektrolit, bu cihazın enerji depolaması için en temel bileşenlerinden biridir. Elektrolitin fiziksel ve kimyasal özellikleri, süperkapasitörün kapasitansı, enerji ve güç yoğunluğu, hız kapasitesi, kullanım ömrü ve cihaz güvenliğinde önemli rol oynamaktadır. Elektrolit seçimi, elektrot-elektrolit arayüzünü büyük ölçüde etkileyen önemli bir faktördür. Elektrokimyasal cihazlar için elektrolitin temel ve gerekli talepleri aşağıdaki gibidir:

- i- Elektrolit iletkenliği: Elektrolit, şarj-deşarj işlemine geręekleřtirmek için gerekli iyon ortamını sağlamaktadır. Verimli bir elektrokimyasal cihaz için elektrolitin iletkenliği yüksek olmalıdır. Yüksek iletkenliğe (iyonlara) sahip bir elektrolit direnci en aza indirerek elektrottan akım toplayıcıya elektron transferini kolaylaştırmaktadır. Bir elektrolitin iletkenliği, içerdiği iyonların hareketliliği, konsantrasyonu, yükü ve büyüklüğüne bağlıdır.
- ii- çözücü etkisi: zcnn bileşimi, elektrolitin iletkenliği üzerinde büyük bir etkiye sahiptir. zcnn viskozitesi ve dielektrik sabiti, elektrolitin iletkenliğini etkileyen ana parametrelerdendir. Süperkapasitörler için uygun iyi bir çözücü, yüksek bir dielektrik sabitine ve düşük viskoziteye sahip olmalıdır.
- iii- Elektrokimyasal kararlılık: Potansiyel değişimler sırasında elektrolit kararlı olmalıdır. Elektrokimyasal kararlılık, elektrolitin elektrot malzemesi ile etkileşimi ve elektrolitte bulunan bileşenlere bağlıdır.
- iv- Termal kararlılık: Cihazın yüksek veya düşük sıcaklıklarda çalışabilmesi için elektrolit termal olarak kararlı olmalıdır. Termal kararlılık esas olarak tuzlar, çözücüler ve katkı maddeleri gibi elektrolitlerin bileşimine bağlıdır (Kar, 2020; Pal *et al.* 2019).

Genel olarak, süperkapasitörlerde kullanılan elektrolitler üç grup altında sınıflandırılabilir:

- i- Sulu elektrolit
- ii- Organik elektrolit
- iii- İyonik elektrolit

Sulu elektrolitler düşük maliyet ile yüksek iletkenlik ve kapasitans sağlarlar. Ancak, suyun 1,23 V'da elektrolize uğramasından dolayı çalışma voltaj pencereleri dardır. Bu durum da düşük enerji yoğunluğu ile sonuçlanır. Organik ve iyonik elektrolitler daha geniş voltaj aralığında çalışabilirler, ancak bu elektrolitlerin iyonik iletkenliği daha düşüktür. Ayrıca organik elektrolitler toksin ve iyonik elektrolitlerden daha pahalıdır (Kar, 2020; Pal *et al.* 2019).

Ayırıcı: Süperkapasitör düzenegi, iki elektrotu ayırmak için bariyer görevi üstlenen bir ayırıcı gerektirir. Ayırıcının temel gereksinimi, cihazın kısa devre yapmasını önlemektir. Ayırıcı, herhangi bir kimyasal değişikliğe uğramadan iyonların düzgün bir şekilde taşınmasını sağlar. Ayırıcı ř temel özelliklere sahip olmalıdır:

- i- İletken olmamalıdır.
- ii- İyonik geçirgenliğe sahip düşük iyonik dirence sahip olmalıdır

iii- Elektrolit tarafından ıslanma kolaylığı sağlamalıdır (Zhang *et al.* 2017).

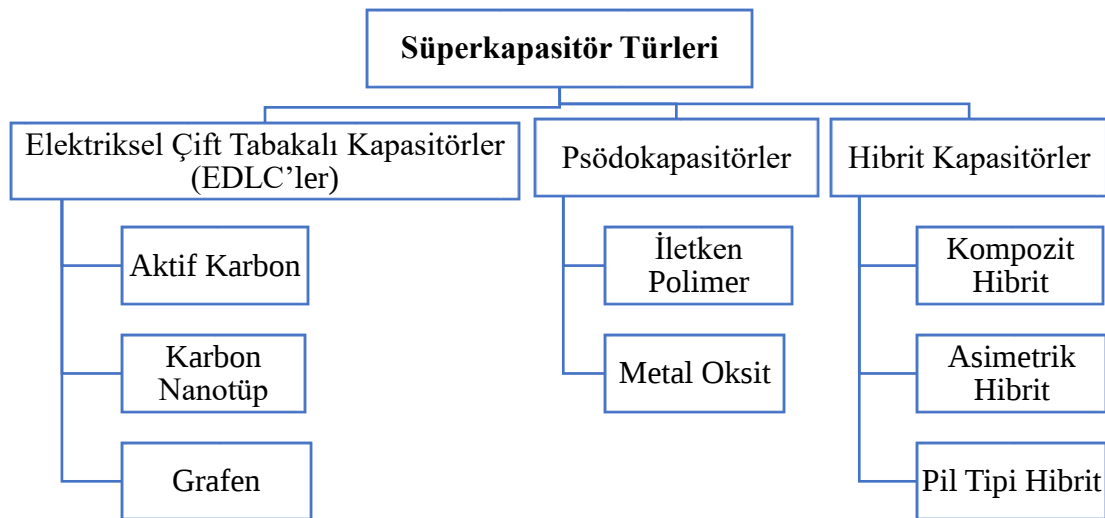
Ayırıcı olarak cam, kağıt, seramik gibi malzemeler kullanılabilir. Polimer bazlı ayırıcılar, düşük maliyetleri, gözenekli yapıları ve esneklikleri nedeniyle süperkapasitörlerde yaygın olarak kullanılmaktadırlar (Kar, 2020; Muzaffar *et al.* 2019).

Akım toplayıcı: Eksi yüklü elektronları cihazdan harici devreye aktarma işlevi gören araçtır. Bir akım toplayıcı, elektronların elektrottan harici devreye hareket etmesi için iletken bir yol sağlar. Akım toplayıcı, elektronların elektrottan dış devreye dirençsiz transferine izin vermek için yüksek elektriksel iletkenliğe sahip olmalıdır. Süperkapasitörlerde farklı elektrot malzemeleri (karbon bazlı malzemeler, metal oksitler, hidroksitler, kompozit oksitler, iletken polimerler gibi) ve elektrolit malzemeleri (sulu, organik, ve iyonik gibi) kullanıldığı için akım toplayıcı aşınmaya karşı dayanıklı olması gerekmektedir. Ayrıca tüm hücreyi mekanik olarak desteklediği için mükemmel mekanik dayanıma sahip olması beklenir. Alüminyum folyo, bakır folyo, titanyum folyo, nikel köpük, karbon kumaş ve paslanmaz çelik fiber güncel akım toplayıcılar arasındadır (Kar, 2020; Muzaffar *et al.* 2019).

Süperkapasitörlerin Sınıflandırılması

Süperkapasitörler temel olarak şarj depolama mekanizmasına göre üç grup altında sınıflandırılmaktadır (Şekil 5).

- i- Elektriksel Çift tabaka Kapasitörler (EDLC)
- ii- Psödokapasitörler
- iii- Hibrit Kapasitörler

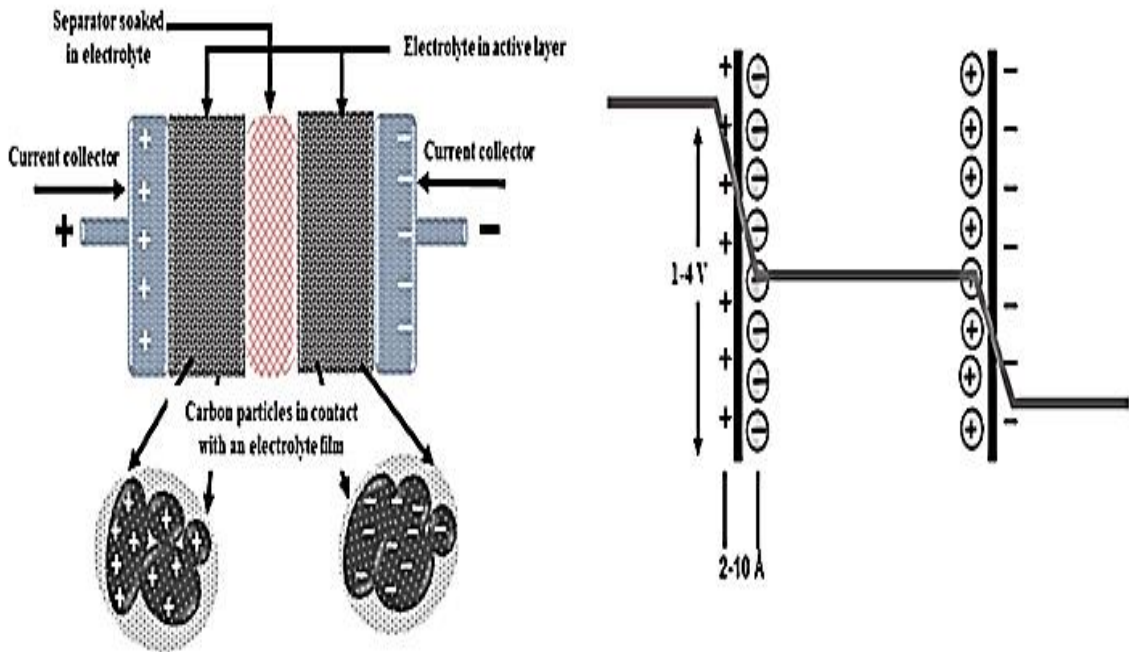


Şekil 5. Süperkapasitörlerin yük depolama mekanizmasına göre sınıflandırılması (Najib *et al.* 2019).

Elektriksel Çift Tabaka Kapasitörler (EDLC, Faradayik Olmayan Mekanizma)

Elektriksel çift tabaka, elektrostatik kuvvet uygulanması nedeniyle cihaz içinde oluşan kapasitif bir mekanizmadır. Bu iki katmanlı yapı, iletken elektrot malzemesinin iyon ileten bir elektrolit içine daldırılmasıyla gözlemlenir. Elektrot-elektrolit ara yüzeyinde, çift tabakalı oluşum olarak da adlandırılan yüklerin düzenlenmesi gerçekleşir. Kapasitans, arayüzeyde elektrot potansiyeline bağlı olarak elektrostatik yüklerin birikmesinden kaynaklanır. EDLC'nin en önemli özelliklerinden biri, elektrot ve elektrolit arayüzü arasında yük aktarımının olmamasıdır (Divyashree *et al.* 2015). Bir süperkapasitörün genel özellikleri, büyük ölçüde elektrot malzemesinin kullanılabilir yüzey alanı ve kullanılan elektrot yüzeyinin özellikleri ile ilgilidir (Kar, 2020; Shao *et al.* 2018).

Elektrot yüzeyindeki elektriksel çift tabaka oluşumunu Şekil 6'da görmekteyiz. Şarj süresi boyunca, elektronlar harici bir iletken devre yoluyla negatif elektrottan pozitif elektrota yönelir. Bu işlem sırasında elektrolitdeki katyonlar katoda ve anyonlar anoda göç eder (Kar, 2020; Sharma *et al.* 2010). Tersine işlem deşarj prosesi sırasında gerçekleşir. Şarj-deşarj sırasında herhangi bir yük aktarımı yoktur. Kapasitans, elektrot yüzeyindeki hareketli elektrolit iyonlarının fiziksel çekimine dayanır (Zhang *et al.* 2012).



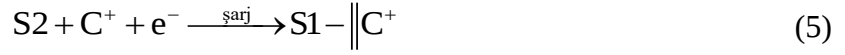
Şekil 6. Gözenekli karbon elektrotları ve elektrot-elektrolit arayüzünde potansiyel değişimi olan bir elektrikli çift katmanlı kapasitörün şematik diyagramı (Kar, 2020).

Elektrikli çift tabakalı kapasitör elektrot malzemesinin genel şarj-deşarj mekanizması aşağıdaki denklemle ifade edilebilir. İki elektrot yüzeyi S1 ve S2 olarak ifade edilirse, anyon (A^-) ve katyonların (C^+) davranışı (Wang *et al.* 2012),

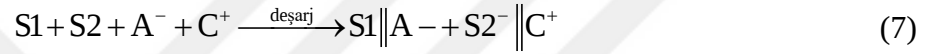
pozitif elektrot üzerinde,



negatif elektrot üzerinde,

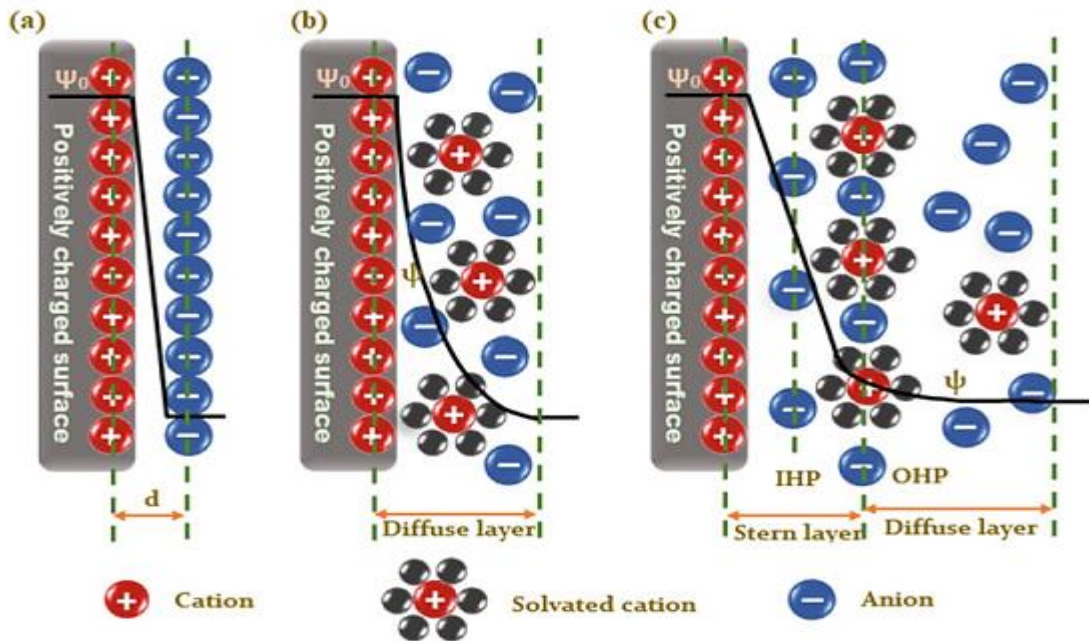


ve genel elektrokimyasal süreç,



olarak ifade edilebilir.

Arayüzde çift tabaka oluşumu ve iyonların elektrot yüzeyinde farklı şemalarla absorpsiyonu farklı kaynaklarda gösterilmiştir. Şekil 7, Helmholtz modeli, Gouy-Chapman modeli ve Stern modeli olmak üzere üç modeli göstermektedir (Singh *et al.* 2018).



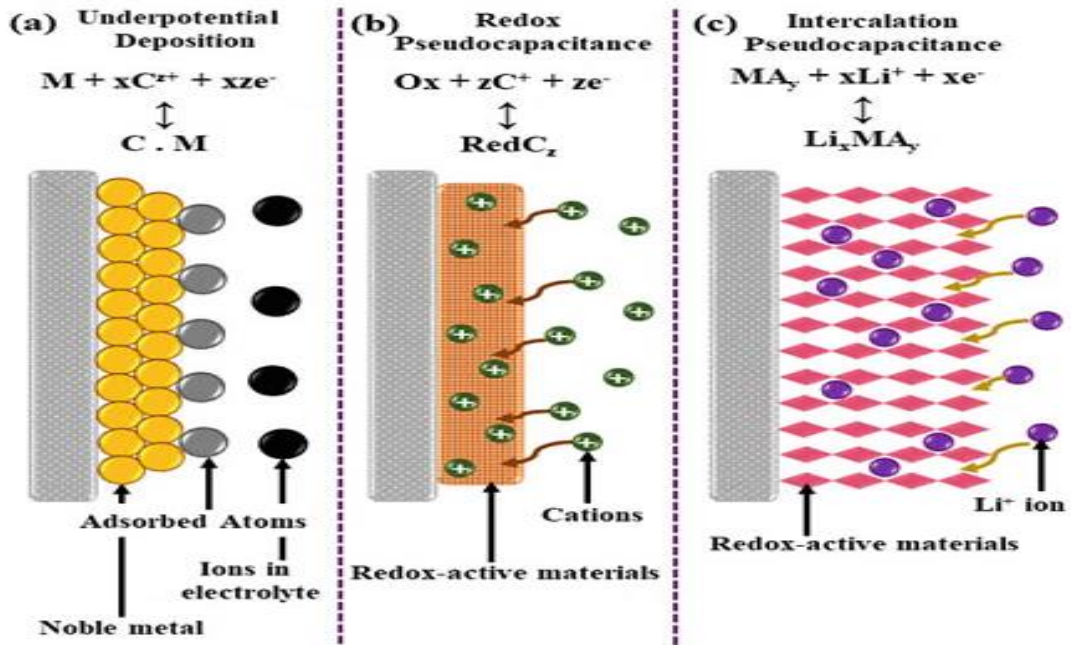
Şekil 7. (a) Helmholtz modeli, (b) Gouy-Chapman modeli ve (c) pozitif yüklü bir yüzeyde Stern modelinin diyagramları (burada ψ potansiyeldir ve ψ_0 elektrot potansiyelidir) (Kar, 2020).

Psödokapasitörler (Faradayik Mekanizma)

Psödokapasitörler, faradayik işlemlerle yükü depolamaktadırlar. Elektrotlara voltaj uygulandığında, elektrot malzemesi hızlı ve yüksek oranda geri dönüşümlü bir redoks reaksiyonuna maruz kalır. Yük depolama mekanizması, elektron göçüne yol açan elektrot malzemesinin değerlik durumundaki değişikliklere dayanır (Shao *et al.* 2018).

Psödokapasitörler farklı faradayik mekanizmalar ile yükü depolamaktadırlar. Bu mekanizmalar aşağıda verildiği gibi sınıflandırılabilir (Şekil 8):

1. Potansiyel altı depozisyon psödokapasitans
2. Redoks psödokapasitans
3. İnterkalasyon Psödokapasitans



Şekil 8. Çeşitli psödokapasitif yük stoklama düzeneklerinin şekil gösterimi (a) potansiyel altı depozisyon, (b) redoks psödokapasitör ve (c) iyon interkalasyon psödokapasitör (Shao *et al.* 2018).

Potansiyel altı depozisyon, bir metal katyonun (C^{z+}) iletken substrat yüzeyine (M) bir tek tabaka oluşturmak için redoks potansiyelini aştığında elektrosorpsiyonunu içerir (Augustyn *et al.* 2014). Bu süreç aşağıdaki gibi açıklanabilir:



Yukarıdaki formülde M metal malzemeyi, C adsorbe edilen atomları, x adsorbe edilen atomların sayısını ve z adsorbe edilen atomun yükünü göstermektedir. Bu nedenle xz alış-veriş edilen elektron sayısını göstermektedir.

Redoks reaksiyonlarına dayanan psödokapasitans, çoğunlukla metal oksitlerin redoks reaksiyonlarından kaynaklanır. Elektronlar, oksitlenmiş ve redokslanmış türler arasında transfer edilir. Redoks reaksiyonlar, bir oksitleyicinin yüzeyinde pozitif yüklerin elektrokimyasal adsorbe olarak açıklana bilir. Bu reaksiyonlar, aşağıda da gördüğümüz gibi tarif edilebilen elektrot-elektrolit arayüzünde hızlı ve geri dönüşümlü elektron transferini içerir:



Burada C^+ , yüzeyde adsorbe edilen elektrolit katyonu ve z , transfer edilen elektronların sayısını göstermektedir.

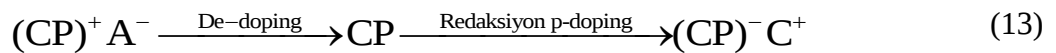
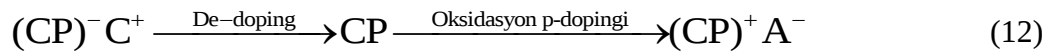
Üçüncü tip psödokapasitörler, katmanlı kristal malzemelere iyonların eklenmesi olarak görülebilir ve interkalasyon reaksiyon aşağıdaki gibi gösterilebilir:



MA_y , katman-örgü interkalasyon substratıdır ve x , elektrotan aktarılan elektronların sayısıdır.

Psödokapasitör malzemelerin bir başka tipi olan iletken polimerlerdeki yük depolama mekanizması polimerin redoks reaksiyonlarından kaynaklanır. Elektron transferi zamanı yüklü atomlar polimer ana iskeletine göç etmektedirler. İndirgeme işlemi bittiğinde ise elektrolit içindeki iyonlar polimer omurgasına geri döner. Elde edilen kapasitans değeri diğer psödokapasitif malzemelerinkinden çok daha yüksektir, çünkü redoks reaksiyonu sadece yüzeyde meydana gelmez, malzeme boyunca gerçekleşir.

Yükseltgenme işlemi sırasında polimer pozitif olarak yüklenir ve bu yapı p-tipi olarak adlandırılır; negatif yüklü polimer ise indirgenme reaksiyonu ile üretilir ve n-tipi polimer olarak adlandırılır. Denklemler (12, 13), iletken polimerlerin oksidasyonunu ve indirgenmesini tanımlamaktadır (Cherusseri *et al.* 2016; Eftekhari *et al.* 2017; Kar *et al.* 2020).



Burada C^+ katyon, A^- anyon ve CP iletken polimeri ifade etmektedir.

Metal oksitler (RuO_2 , IrO_2 , MnO_2 , V_2O_5 , NiO , Co_3O_4 , SnO_2 ve Fe_2O_3) (Deng *et al.* 2011), hidroksitler ($\text{Co}(\text{OH})_2$, $\text{Ni}(\text{OH})_2$) (Huang *et al.* 2007), kompozit oksitler (RuO , SnO_2 , MnO_2 , NiO , VOx , TiO_2 , MoO_3 , WO_3 ve CaO) (De *et al.* 2017), ve iletken polimerler

(poliasetilen, polipirol, polianilin ve poli(3,4-etilen dioksi tiyofen) (Hughes *et al.* 2004) yaygın olarak kullanılan psödokapasitif malzemelerdir. LiCoO_2 ve V_2O_5 gibi karmaşık yarı kapasitif malzemeler ve işlevselleştirilmiş gözenekli karbon dahil olmak üzere bazı malzemeler, EDLC ve yarı kapasitif yük depolama mekanizmaları sergilemektedirler. Karbon bazlı malzemelerin davranışı ve psödokapasitif özellikleri, azot, oksijen, kükürt ve bor malzemeleri gibi heteroatomların varlığında gözlemlenir. (Enock *et al.* 2017; Sharma *et al.* 2015). Psödokapasitif malzemeler, elektriksel çift tabakalı kapasitörlere kıyasla çok büyük kapasitans değerine sahiptirler. Böylece, yüksek enerji yoğunluğu gerektiren cihazlarda kullanılmaktadırlar. Bununla birlikte, bu malzemeler, şarj-deşarj işleminde yer alan kimyasal reaksiyonlardan dolayı döngü stabilitesinden yoksundurlar.

Hibrit Süperkapasitör (Faradayik ve Faradayik Olmayan Mekanizma)

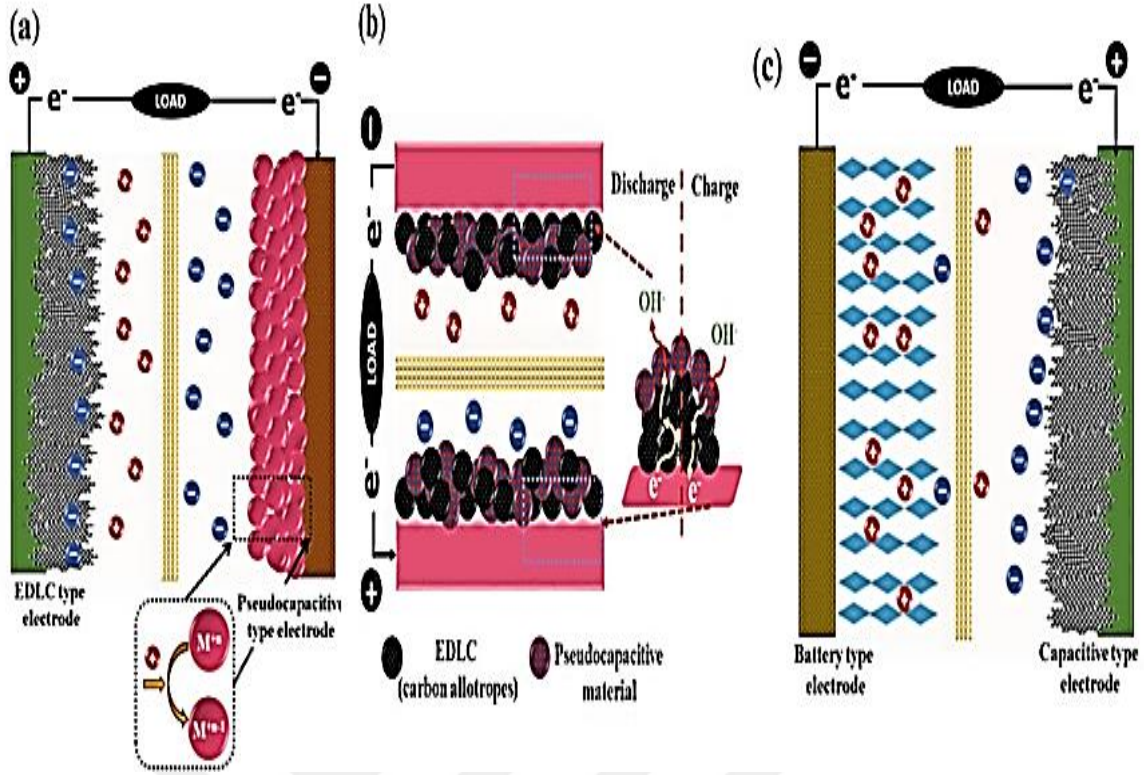
Hibrit süperkapasitörler, hız kapasitansı, güç yoğunluğu ve döngü stabilitesinden ödün vermeden yüksek enerji yoğunluğuna sahip süperkapasitörler oluşturmak için kapasitif ve faradayik yük depolama mekanizmalarını birleştirmektedirler. Hibrit süperkapasitörler, yükü depolamak için polarize olabilen bir elektrot ve polarize olmayan ancak redoks reaksiyonuna maruz kalan elektrotlardan oluşur. Her iki elektrotta vuku bulan yukarıda belirtilen yük depolama mekanizmaları ile, yüksek hız performansı, yüksek enerji, güç yoğunluğu ve uzun ömre sahip yüksek performanslı cihazlar elde edilebilir (Muzaffar *et al.* 2019).

Şekil 9'da gösterildiği gibi bir hibrit yük depolama mekanizması sergileyen çeşitli süperkapasitör kombinasyonları mevcuttur. Bu malzemeler, aşağıda örnek olarak gösterilmiştir.

Asimetrik Süperkapasitörler

Simetrik olmayan süperkapasitörler, iki farklı elektrotta aynı zamanda oluşan hem elektrostatik hem de faradayik tipte yük stoklama düzeneklerinden oluşmaktadırlar (Şekil 9a). Yüksek karakteristik yüzey alanı, düzenlenmiş gözenek boyutu ve yüksek elektrik iletkenliği, her iki tür şarj depolama cihazı ve yüksek performanslı elektrokimyasal cihazlar üretmek için çok önemli gereksinimlerdir. (Divyashree *et al.* 2015; Wang *et al.* 2012).

Bir süperkapasitörün asimetrik tasarımı, cihazın çalışma potansiyel penceresini genişleterek nispeten yüksek enerji yoğunluğuna sahip cihazlar elde etmek için uygulanan bir yaklaşımdır. Şekil 9'da görüldüğü gibi, asimetrik süperkapasitör, daha büyük bir potansiyel penceresinde işlev görmek için şarj-deşarj sırasında her elektrotun farklı çalışma potansiyeli penceresini kullanır.



Şekil 9. Hibrit süperkapasitörlerin kapasitif ve faradaik yük depolama mekanizmalarının şematik gösterimi: (a) asimetrik süperkapasitör, (b) bileşik tip simetrik süperkapasitör ve (c) pil tipi süperkapasitör (Kar *et al.* 2020).

Asimetrik bir sistem için maksimum çalışma voltajı 2V'dur. (Kar, 2020). Aşağıdaki, cihazın enerji yoğunluğu için ifadedir:

$$ED = \frac{1}{2} CV^2 \quad (14)$$

Denklem 14'te C, cihazın kapasitansını ve V, hücrenin çalışabileceği voltaj penceresini temsil eder. Enerji, denklem (14)'de görüldüğü gibi, kapasitansın karesi ve voltaj ile düz orantılıdır. Voltajı iki katına çıkarmak aynı kapasitans değeri için enerji yoğunluğunu dört katına çıkarmaktadır (Shao *et al.* 2018). Asimetrik süperkapasitörlerin uygun tasarımı, güç yoğunluğundan ve döngü kararlılığından ödün vermeden yüksek enerji yoğunluğuna sahip cihazlar için altyapı oluşturabilir.

Kompozit Elektrot Tabanlı Süperkapasitörler

Kompozit elektrot, hem EDLC hem de psödokapasitif elektrot malzeme türlerinin bir arada kullanılmasıyla, iki materyalin sinerjik etkilerinin toplamını içerir (Şekil 9b). Bu malzemeler, tek elektrotlu malzemelerin eksikliklerinin üstesinden gelmek için geliştirilmiştir. Karbon malzemeler, yüksek elektriksel iletkenlikleri ve mükemmel çevrim kararlılıkları ile iyi bilinir (Najib *et al.* 2019). Elektrot yüzeyinde adsorpsiyon-desorpsiyon sebebiyle hız oranı ve

güç yoğunluğu da yüksektir. Karbon malzemeler, yalnızca yüzeyde gözlemlenen, düşük spesifik kapasitans değerlerine ve düşük enerji yoğunluklarına yol açan sınırlı yük depolama mekanizmalarına sahiptirler. Öte yandan, metal oksit ve iletken polimerler, potansiyel uygulandığında faradayik redoks reaksiyonuna giren psödokapasitif malzemelerdir. Bu malzemeler büyük enerji yoğunluklarına ve çok yüksek özgül kapasitelere sahiptir. Ancak, psödokapasitif malzemeler, redoks reaksiyonları nedeniyle düşük döngü ömrüne sahiptirler. Ayrıca, metal oksitlerin çoğu, cihazın eşdeğer seri direncini düşüren zayıf iletkenliğe sahiptir. Bununla birlikte, RuO_2 yüksek bir iletkenliğe sahiptir, ancak malzeme oldukça pahalıdır. İletken polimerler düşük stabiliteye sahiptir. Bunun nedeni, polimerlerin tekrarlanan şarj-deşarj döngülerinden sonra yığılma ve şişme proseslerini gerçekleştirmeleridir. EDLC ve psödokapasitif malzemeleri içeren kompozit elektrotlar yukarıda belirtilen sınırlamaların üstesinden gelebilirler. Metal oksitler veya iletken polimerler, şarj-deşarj işlemi sırasında faradaik maruziyete maruz kalırken, karbon bileşikler mekanik destek ve stabilite sunar. Simetrik kompozit elektrotlara dayalı bir süperkapasitör için şarj-deşarj olasılıkları Şekil 9b’de gösterilmektedir. Metal oksitdeki elektronlar, karbon malzeme tarafından iletken bir yol ile sağlanır. Bu durum elektrodun yük transfer direncini azaltarak iyonların ve elektronların hareketini kolaylaştırır. Simetrik veya asimetrik kompozit elektrot malzemelerinden yapılmış süperkapasitörler bir araya getirilebilir (Guan *et al.* 2016; Vangari *et al.* 2013; Zuo *et al.* 2017).

Pil Tipi Hibrit Süperkapasitör

Pil tipi hibrit süperkapasitörler, pillerin yüksek enerji yoğunluğunu süperkapasitörlerin yüksek güç yoğunluğu ile birleştiren tasarımlardır. Şekil 8c’de görüldüğü gibi iki farklı elektrottan oluşurlar. Şarj, pil benzeri bir faradaik mekanizma ile bir elektrotta ve iyonların elektrotlar üzerinde adsorpsiyonu yoluyla ikinci elektrotta depolanır. Bu aygıtlar, güç dalgalanmalarının pil üzerindeki olumsuz etkisini azaltır ve döngü kararlılığını artırır (Kouchachvili *et al.* 2018; Zuo *et al.* 2017).

Kaynak Özetleri

Süperkapasitörler için elektrot malzemesi olarak geçiş metal oksitler

Hızlı ve tersinir yüzey redoks reaksiyonları sayesinde daha büyük bir kapasiteye ve enerji yoğunluğuna sahip olduklarından, geçiş metal oksitleri (TMO’lar) genellikle elektrokimyasal enerji depolaması için umut vaat eden elektrot malzemeleri olarak kabul edilir. Geçiş metal oksitleri, fiziksel, optik, elektriksel, manyetik, kimyasal ve elektrokimyasal dahil olmak üzere benzersiz ve olağanüstü işlevlere sahiptir. Ancak, elektriği iletmelerine rağmen, iletkenlik özellikleri, metalik benzerlerine kıyasla daha zayıftır. Geniş bant aralıklı yarı

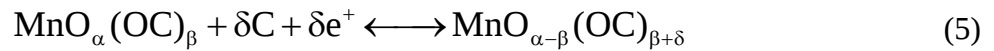
iletkenler, geçiş metal oksitlerinin çoğunu oluşturur. Pratik uygulamalarda, bu malzemelerin elektronik iletkenliği, kompozitleri imal etmek için karbon nanotüpler ve grafen gibi iletken malzemeler kullanılarak geliştirilebilir.

Psödokapasitansa sahip geçiş metal oksitleri arasında RuO₂, yüksek teorik spesifik kapasitansı (1450 F g⁻¹), geniş potansiyel penceresi ve iyi elektrokimyasal dönüşümlülüğü nedeniyle en mit verici elektrot materyaldir (Hu *et al.* 2004; Wu, 2010). Ancak rutenyum metalinin yüksek maliyeti ve sınırlı bulunması, ticari üretim için onun kullanımını sınırlamaktadır. Bu yüzden kapasitör alanındaki bilimsel çalışmalar, düşük maliyetli MnO₂, NiO ve Co₃O₄ gibi geçiş metal oksit elektroaktif materyallerinin araştırılmasına yönelmiştir.

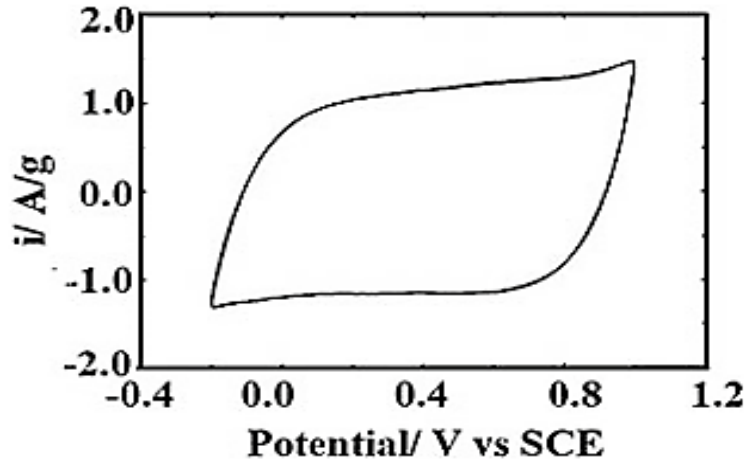
Mangan oksit bazlı elektrotların süperkapasitif performansı

MnO₂, 1100-1300 F g⁻¹ aralığındaki yüksek teorik kapasitansı, düşük maliyeti, dünyada doğal bolluğu, çevresel uyumluluğu ve geniş potansiyel aralığı nedeniyle psödokapasitif elektrotlar için en ilgi çekici materyal olarak ortaya çıkmıştır (Wei *et al.* 2011). MnO₂, RuO₂'ye benzer bir elektrokimyasal davranış sergilemektedir. Üstelik nispeten daha ucuz ve evre dostu olduğu için de, RuO₂'ye alternatif bir psödokapasitif malzemedir (Wang *et al.* 2012).

MnO₂'nin psödokapasitif doğası ilk olarak 2 M sulu KCl elektroliti kullanılarak araştırılmıştır (Lee *et al.* 1999). Kristal şeklinde olmayan hidratlı MnO₂ toz elektrot, SCE'ye karşı -0,2/+1,0 V potansiyel penceresinde yaklaşık 200 F g⁻¹'lik özgül kapasitans değeri ile ideal bir kapasitif davranış sergilemiştir (şekil 10). Sulu elektrolit içindeki MnO₂'nin yük depolama davranışı, elektrot potansiyel penceresinde elektrolit katyonlarının yüzey adsorpsiyonu ve Mn(III)/Mn(IV) arasındaki dönüşümlü redoks geçişine atfedilmiştir (Toupin *et al.* 2004).



Denklemlerde C⁺, elektrolit içindeki proton veya alkali metal katyonlarını (Li⁺, Na⁺ ve K⁺) ve MnO_α(OC)_β ve MnO_{α-δ}(OC)_{β+δ}, MnO₂'yi göstermektedir.

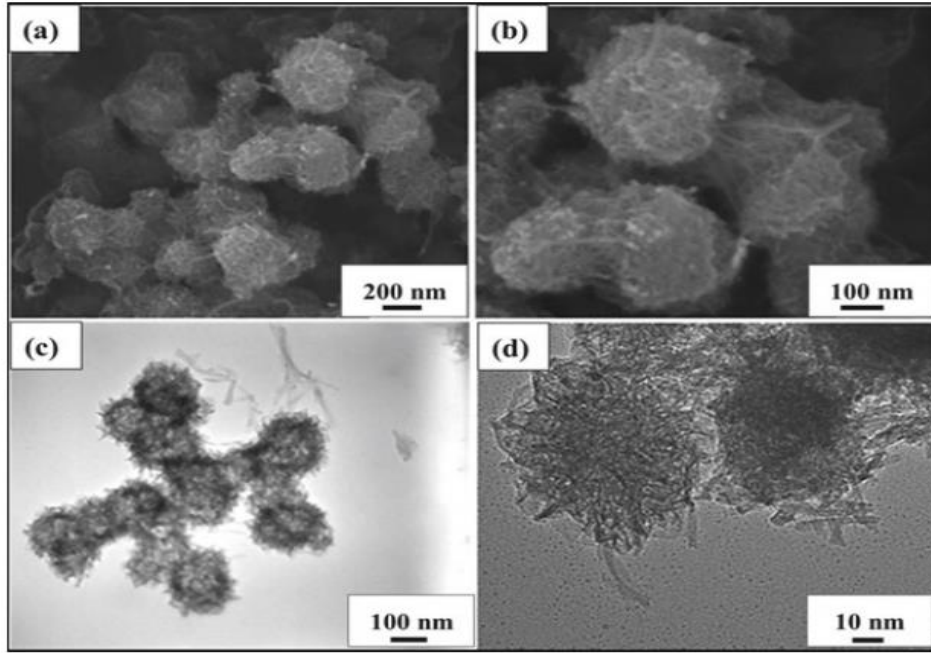


Şekil 10. 2M sulu KCl elektrolitinde 5 mV s^{-1} tarama hızında amorf $\text{MnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ elektrotun kaydedilen CV eğrisi (Lee *et al.* 1999).

MnO_2 bileşeninin elektronik iletkenliği 10^{-7} - $10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ aralığında değişmektedir bu da yüksek iletkenliğe sahip olmadığı anlamına gelir (Ghodbane, Pascal, Favier, & interfaces, 2009). MnO_2 tabanlı süperkapasitörler için kapasitans değerleri 200 - 250 F g^{-1} arasında bulunmuştur ve bu değerler hesaplanan teorik değerinden oldukça düşüktür.

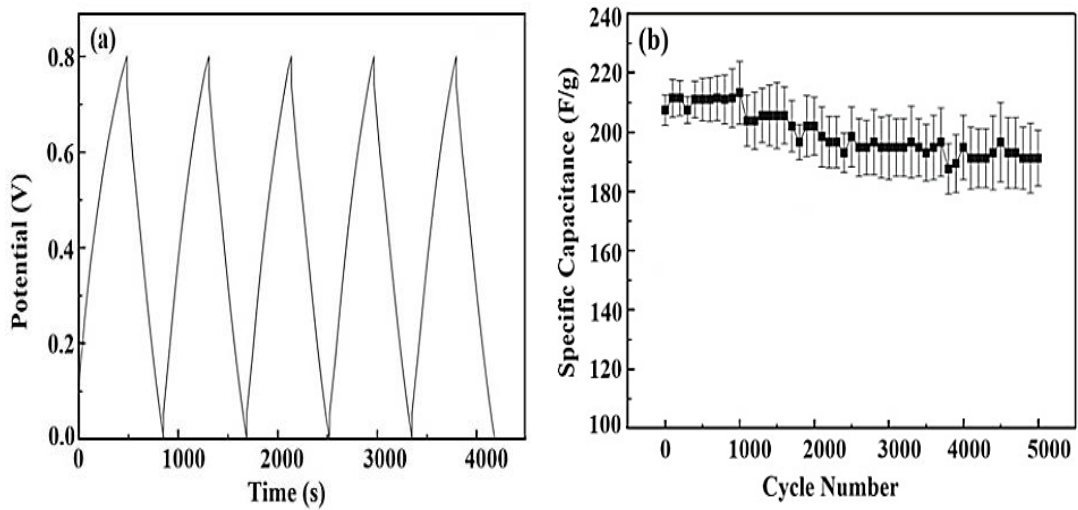
MnO_2 'nin kapasitans değeri kristal kafes yapısı ile doğrudan ilişkilidir (Wang *et al.* 2012). Kristal biçimli yapıya sahip olmayan amorf MnO_2 'deki şarj stoklaması genel olarak satıhta gerçekleşir. Bununla birlikte, kristal yapıdaki MnO_2 'de, kapasitif davranışa iyon interkalasyonunun ek bir katkı sağladığı da bulunmuştur (Ragupathy *et al.* 2007). Biçimsiz yani, amorf MnO_2 'de ortalama kapasitans yaklaşık olarak 160 F g^{-1} civarında görülürken, kristal yapısında kapasitans değeri $\sim 250 \text{ F g}^{-1}$ 'e arttığı gözlemlenmektedir (Augustyn *et al.* 2014). Ragupathy *et al.* (2007) MnO_2 'nin α -fazlı nanoyapılı kristalinin $0,5 \text{ mA cm}^{-2}$ 'lik bir akım yoğunluğunda neredeyse 253 F g^{-1} 'lik bir özgül kapasitans değerinde olduğunu rapor etmişlerdir.

Wang'ın dahil olduğu araştırma ekibi yüksek özgül kapasitans elde etmek için mikrodalga ısıtma ve ultrasonik dispersiyon yöntemlerini birleştirerek küresel bir MnO_2 ağ yapısı oluşturdular (Wang *et al.* 2014). Malzemenin morfolojisi , çok sayıda mezo gözenek ve makro gözenek içeren gevşek bir küre-ağ yapısı Şekil 11'de gösterilmiştir. Elektrokimyasal kapasitörün özellikleri, ağ yapısının tekdüze dağılımı ve artan yüzey alanı ile iyileştirildi. Şekil 12'ye göre elektrot malzemesi, 214 F g^{-1} 'lik bir deşarja özgül kapasitans ve son derece yüksek döngüsel kararlılık gösterdi; bu, kapasitans düşüşünün 5000 döngüden sonra yalnızca %10 olduğunu gösterir.



Şekil 11. (a, b) MnO_2 küre ağının SEM ve (c, d) TEM görüntüleri (Wang *et al.* 2014).

MnO_2 'nin yüksek süperkapasitif özelliklerini elde etmek için, çeşitli reaksiyon koşulları kullanılarak farklı metotlar ile nanoçubuklar, nanoteller, nanoçiçekler, nanokestaneler, nanotüpler vb. gibi farklı yapı ve morfolojide metal oksitlerin hazırlanması gerçekleştirilmiştir (Wei *et al.* 2011). Hidrotermal pompaj yöntemiyle MnO_2 'nin sentezi için 2 mol L^{-1} $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ sulu çözeltide 2 mA cm^{-2} 'lik akım sıklığında $242,1\text{ F g}^{-1}$ 'lik bir spesifik kapasitans değeri rapor edilmiştir (Yan *et al.* 2010). Bununla birlikte, yüksek viskozite altında (Dai *et al.* 2007; Sampanthar *et al.* 2006) veya sol-jel yöntemiyle (Wang *et al.* 2007) sentezlenen çubuk şeklindeki MnO_2 malzemelerin ise, 300 F g^{-1} 'den daha yüksek spesifik kapasitans değerine ulaştığı belirlenmiştir.



Şekil 12. (a) Yük dolma-boşalma şematikleri ve (b) $0,5\text{ M Na}_2\text{SO}_4$ sulu çözeltisinde 2 mA cm^{-2} akım derişiminde MnO_2 küre ağının çevrim stabilitesi (Wang *et al.* 2014).

MnO₂'nin kapasitans değeri, elektrolit ve reaktiflerin tüm elektrot matrisine nüfuz etmesi için arzu edilen mezo gözenekli ve düzenli yapılara sahip 3D elektrot malzemelerinin oluşturulmasıyla daha da iyileştirilmiştir (Shinomiya *et al.* 2006; Xu *et al.* 2009). Paslanmaz çelik elektrot üzerine elektrokimyasal olarak yığıldırılan düzensiz nanoyapılı MnO₂ filminin elektrokimyasal karakterizasyonları, 0,1 M Na₂SO₄ elektrolit içinde 1 mA cm⁻²'lik akım yoğunluğunda 410 F g⁻¹'lik bir ortalama spesifik kapasitans değeri gözlenmiştir (Shinomiya *et al.* , 2006). 0,5 mol L⁻¹ Na₂SO₄ elektrolit kullanarak, gözenekli MnO₂ nanotel dizisi yapısı, 4 A g⁻¹ akım yoğunluğunda 493 F g⁻¹'lik bir spesifik kapasitans elde etti (Xu *et al.* 2009). Daha da merak uyandırıcı bir şekilde, sık sık şarj-deşarjlar, bu tür yapılar uzun vadeli elektrokimyasal kararlılık sergilediklerinden, malzemelerin yapısal bütünlüğünü önemli ölçüde bozmayabilir. 10.000 GCD döngüsüne kadar, başlangıçtaki özgül kapasitans değeri bazen neredeyse sabit kalabilir. (Shinomiya *et al.* 2006).

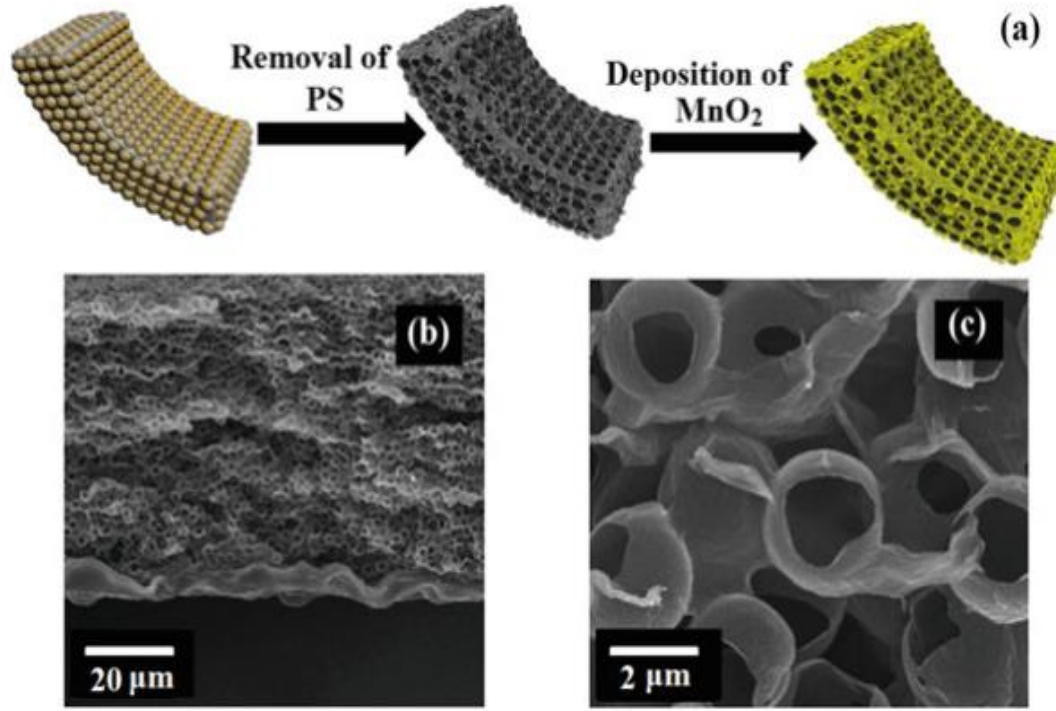
Süperkapasitörler için elektrot malzemesi olarak mangan oksit/grafen/indirgenmiş grafen oksit kompozitleri

Farklı geçiş metal oksitler arasında, geleneksel bir psödokapasitif malzeme olan MnO₂, maliyet etkinliği, doğal bolluğu, muazzam teorik özgül kapasitansı (~1370 F g⁻¹) ve çevre dostu doğası nedeniyle umut verici bir süperkapasitör elektrot malzemesi olarak büyük ilgi görmüştür (Shao *et al.* 2015; Wei *et al.* 2011). Bununla birlikte, MnO₂'nin düşük iletkenliği genellikle elektrotun yüksek iç direncine ve düşük elektrokimyasal performansa neden olur. Grafen gibi yüksek iletken malzemelerle kombine edilerek kompozit malzemelerin oluşturulmasının, MnO₂'nin performansını iyileştirmek için etkili bir yaklaşım olduğu rapor edilmiştir. Bu nedenle, yüksek performanslı süperkapasitör elektrotları ve MnO₂/grafen kompozitlerinin (grafen türevleri) üretimi için birçok araştırma ve çeşitli yöntemler bulunmuştur.

Li ve arkadaşları (2011) basit bir hidrotermal yöntem kullanarak MnO₂/GO kompozitleri üretmişlerdir. Hazırlanan kompozit malzemeler, 1 M Na₂SO₄ çözeltisi içinde 2 mV s⁻¹ tarama hızında CV potansiyel penceresinde 211,5 F g⁻¹'lik bir spesifik kapasitans değeri ve 1000 GCD döngüsünden sonra yaklaşık %75 kapasitans retensiyonu göstermiştir.

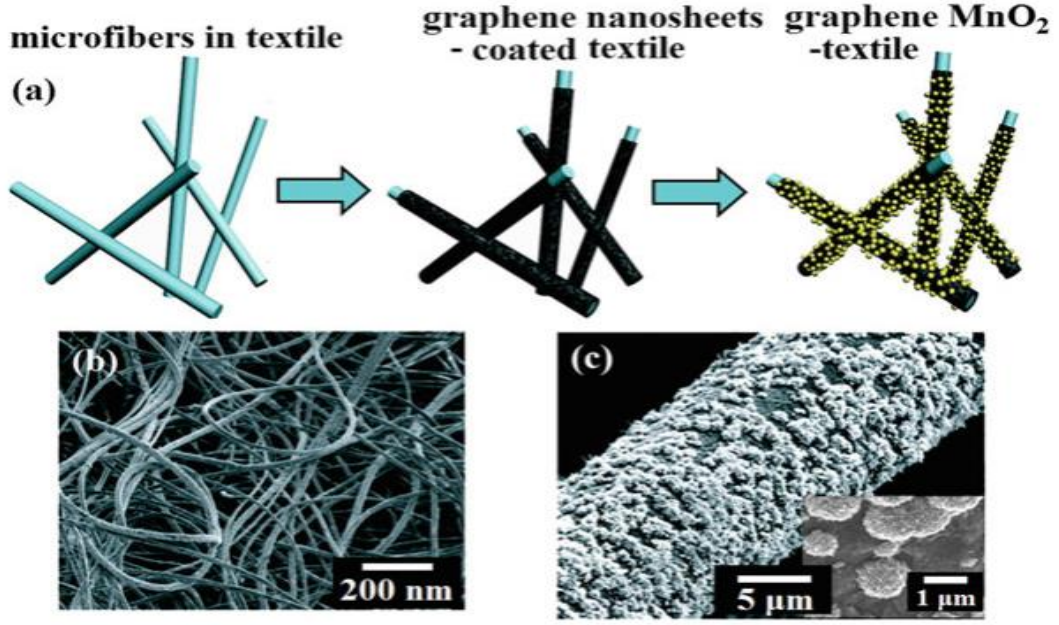
Choi ve arkadaşları (2012) tarafından film tipi MnO₂/RGO hibrit elektrot, yüksek performanslı süperkapasitör uygulaması için daha da geliştirilmiştir. 3D makrogözenekli hibrit film oluşumu için öncelikle, kalıp şablon olarak kullanılan polistiren koloidal partiküller üzerine 3D grafen filmi kaplanmış ve ardından polistiren partiküller kimyasal muamele ile uzaklaştırılmıştır. Bundan sonra poröz grafen modifiye yüzey üzerine MnO₂ tabakası depozit edilmiştir (Şekil 13a). Şekil 12b, c'deki 3D mikro gözenekli yapının SEM görüntüleri görülmektedir. Bu gözenekli yapı, yeterli elektronik iletkenliğin korunmasıyla iyonların

elektrot içinde hızlı taşınmasına yardımcı olan geniş bir yüzey alanı sağlamıştır. Bu nedenle kompozit elektrot iyi elektrokimyasal özelliklere sahiptir. Akım yoğunluğu 35 A g^{-1} 'e yükseltildiğinde, hibrit elektrot, $1 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$ elektrolitinde 389 F g^{-1} olan spesifik kapasitesinin %97,7'sini korudu. Hazırlanan kompozit materyalin asimetrik cihaz tasarımında kapasitif performansı araştırılmıştır. Aygıtın 44 Wh kg^{-1} spesifik enerji yoğunluğu, 25 kW kg^{-1} güç sıklığı ve 1000 döngüden sonra %95'lik kapasite retensiyonu gösterdiği belirlenmiştir.

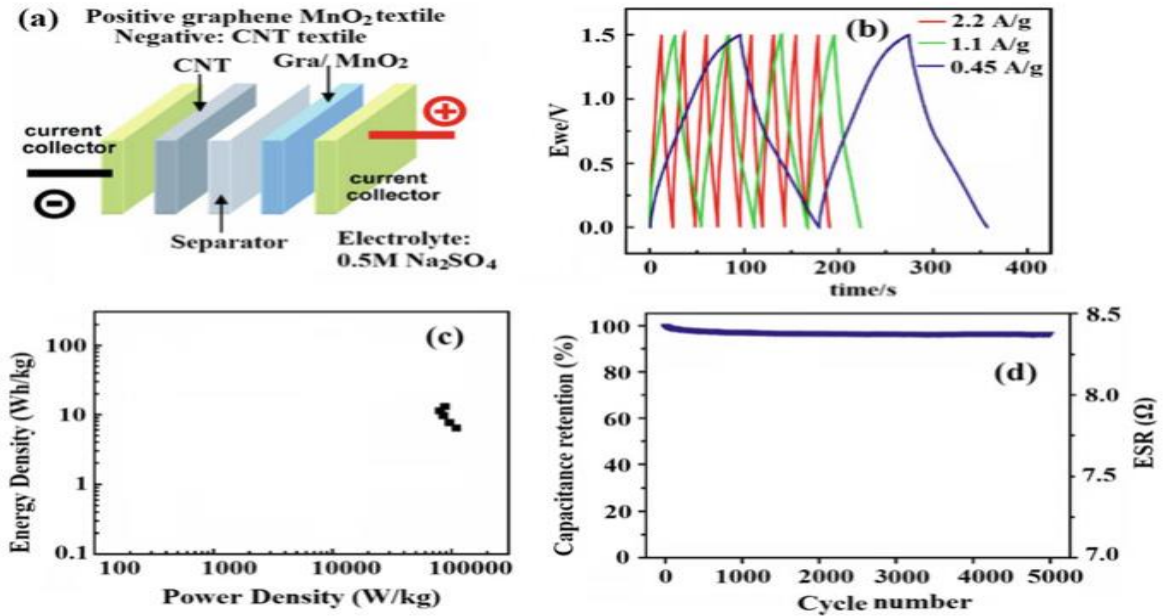


Şekil 13. (a) MnO_2/RGO hibritinin 3D makro gözenekli filmlerini imal etmek için şematik gösterim, hibritin (b) düşük büyütme ve (c) yüksek büyütme kesitsel SEM görüntüleri (Choi *et al.* 2012).

Yu ve arkadaşları (2011) tekstil malzemeler üzerinde ıslak işlemler ile nanoyapılı MnO_2/G kompozitlerini hazırlamışlar ve onların elektrokimyasal davranışlarını araştırmışlardır. Bu çalışmada, $\sim 5 \text{ nm}$ kalınlığındaki grafen nanotabakalar, üç boyutlu gözenekli bir tekstil üzerine kaplanmıştır. Daha sonra, yüzeyler üzerine MnO_2 nanopartiküller elektrokimyasal olarak depozit edilmiştir (Şekil 14). Üretilen kompozit yapı 315 F g^{-1} spesifik kapasite göstermiştir. Ayrıca, bir MnO_2/GO hibrit tekstil pozitif elektrot, tek duvarlı karbon nanotüplerle kaplı bir tekstil negatif elektrot ve elektrolit olarak sulu bir Na_2SO_4 çözeltisi kullanılarak asimetrik bir süperkapasitör cihazı geliştirildi (Şekil 15). Aygıt, $12,5 \text{ Wh kg}^{-1}$ enerji yoğunluğunda maksimum 110 kW kg^{-1} güç yoğunluğu sergilemiştir. Ayrıca, 5000 döngüden sonra başlangıç kapasitesinin $\sim 95\%$ 'ini koruyan olağanüstü bir döngü ömrü de kaydedilmiştir.



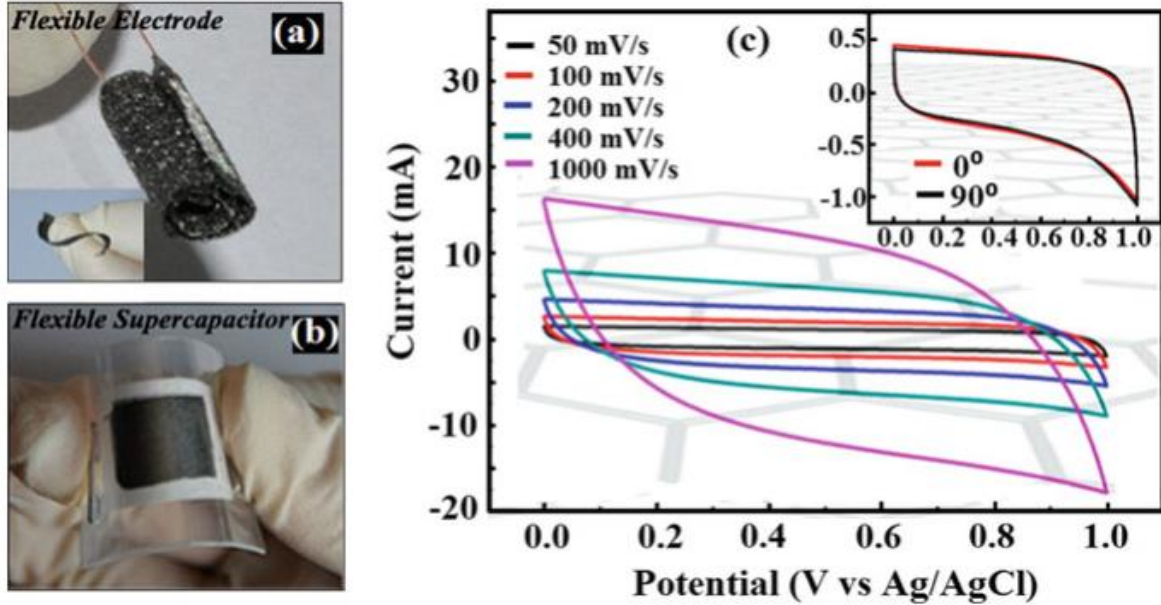
Şekil 14. (a) Hibrit MnO_2/G -nanoyapılı tekstil elektrotların hazırlanması, (b,c) MnO_2/G -nanoyapılı tekstillerin SEM görüntüleri (Yu *et al.* 2011).



Şekil 15. (a) Pozitif elektrot olarak MnO_2/GO -tekstil ve negatif elektrot olarak CNT-tekstile dayalı asimetrik süperkapasitörün şematik gösterimi. Asimetrik aygıtın (b) farklı akım yoğunluklarında GCD eğrileri, (c) Ragone eğrisi ve (d) çevrim performansı (Yu *et al.* 2011).

Bir başka çalışmada MnO_2/G 3D hibrit ağı, Ni köpük üzerinde hazırlanmıştır (He, Chen *et al.* 2013). Elastik nanokompozit elektrot, 2 mV s^{-1} 'lik bir CV potansiyel pencere tarama hızında $1,42 \text{ F cm}^{-2}$ 'lik bir kapasitans değeri sergilemiş ve bu, arzu edilen çevrim stabilitesi Şekil 16a'da gösterilmiştir. Ek olarak, Şekil 16b'de gösterildiği gibi iki parça 3D MnO_2/GO kompozit ağ birleştirilerek bir süperkapasitör cihazı üretildi, bu cihaz hafif ($<10 \text{ mg}$), ince ($\sim 0,8 \text{ mm}$) ve ultra esnek bir cihaz olarak kabul edilebilir. Ayrıca aygıtın 1000 mV s^{-1} gibi çok yüksek

bir tarama hızında bile CV eğrilerinin simetrik dikdörtgen şeklinde olması (Şekil 16c), aygıtın ideal kapasitif özelliğini koruduğunu göstermektedir. Üstelik 0° ve 90° bükülme açılarında 10 mV s^{-1} tarama hızında CV eğrileri arasında önemli bir fark olmaması da süperkapasitör cihazının esnekliğini göstermektedir (Şekil 16c).



Şekil 16. (a) Esnek 3D $\text{MnO}_2/\text{GO}/\text{Ni}$ köpük kompozit elektrotun ve (b) hazırlanan aygıtın dijital fotoğrafları. (c) Süperkapasitör cihazının farklı tarama hızlarında kaydedilen CV eğrileri (He *et al.* 2013).

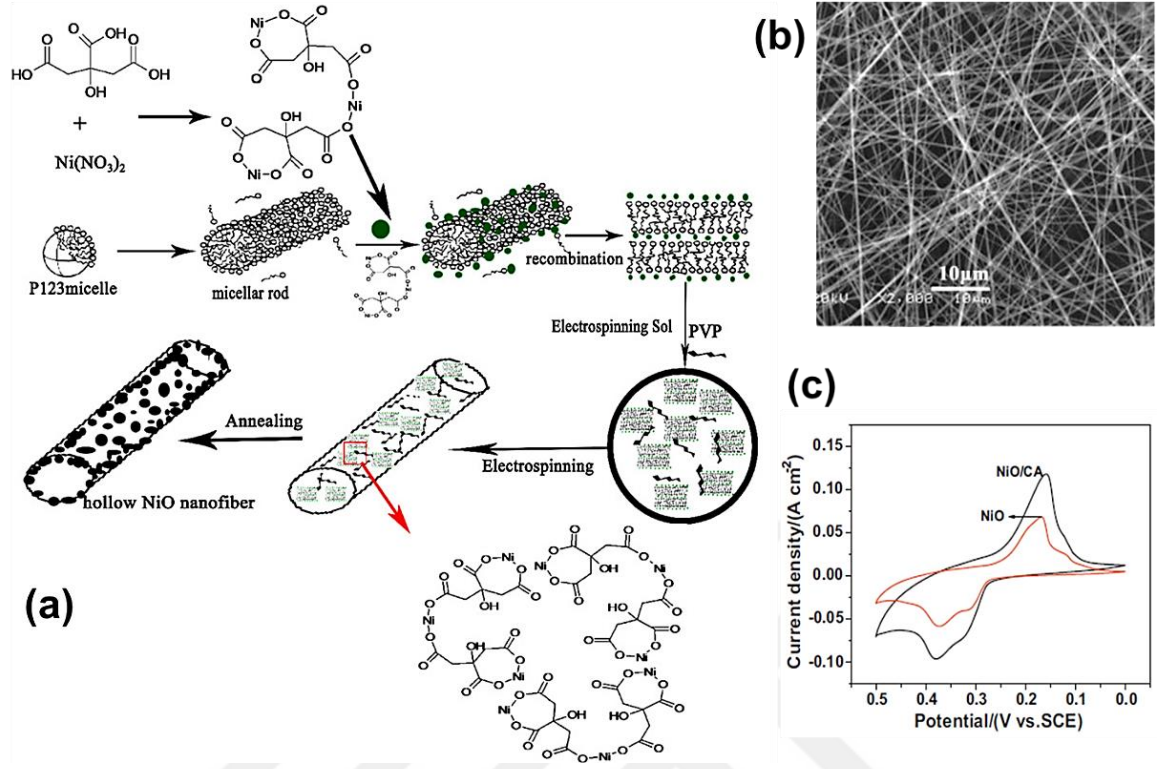
Choi ve arkadaşları (2012) başka bir çalışmada, katot malzemesi olarak bir MnO_2/RGO hibrit filmi ve anot malzemesi olarak RGO filminden oluşan simetrik olmayan bir süperkapasitör tasarlamışlardır. Bu cihaz, 2,0 V gerilim penceresinde $11,2 \text{ kW kg}^{-1}$ güç yoğunluğunda 44 Wh kg^{-1} maksimum özgül enerji yoğunluğuna ulaşmış ve 25 kW kg^{-1} yüksek güç yoğunluğunda bile $39,1 \text{ Wh kg}^{-1}$ değerinde enerji yoğunluğunu korumuştur.

Metal oksit nanopartiküllerin kapasitif özelliklerine yüzey fonksiyonalizasyonunun etkisi

Literatürde optik materyaller, sensör dizaynı ve ilaç salım sistemleri gibi çeşitli uygulamalarda, metal oksit nanopartiküllerin yüzeyindeki modifiye edici ajanların etkisi geniş bir şekilde araştırılmıştır. Ancak, süperkapasitörler için geçiş metal oksitlerinin yüzey fonksiyonalizasyonu hakkında hala çok az yayın vardır (Ren *et al.* 2013; You *et al.* 2018; Zhai *et al.* 2017; Zhang *et al.* 2021).

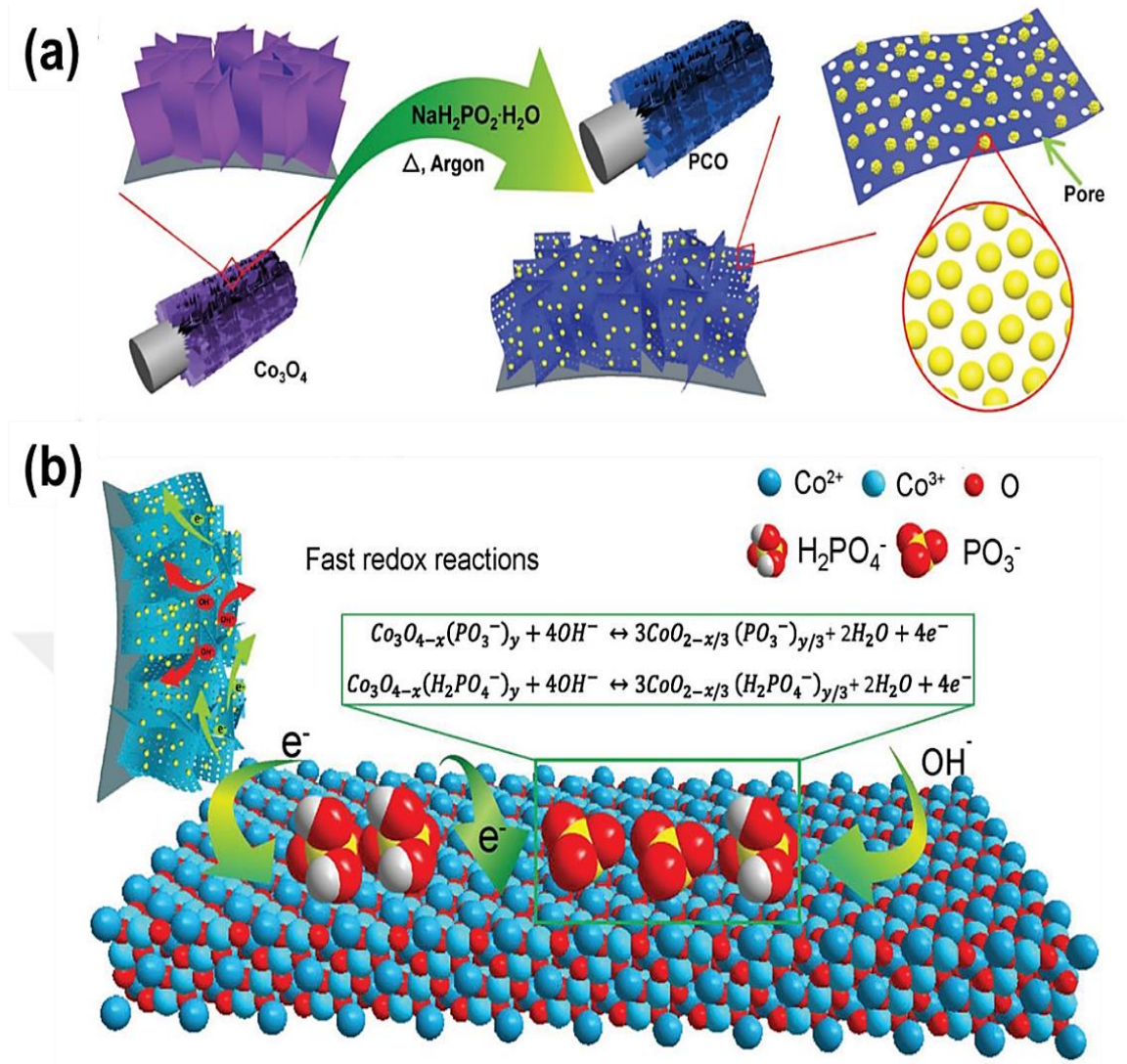
Ren ve arkadaşları (2013) tarafından yapılan ilk çalışmada NiO nanofiberler sitrik asit varlığında elektro eğirme yöntemi ile hazırlanmış ve onların kapasitif performansı araştırılmıştır (Şekil 17). Sonuçlar sitrik asit ile modifiye edilmiş NiO fiberlerin spesifik

kapasitansının (336 F g^{-1}) modifiye edilmemiş NiO elektrotlarından (136 F g^{-1}) daha yüksek olduğunu göstermiştir.



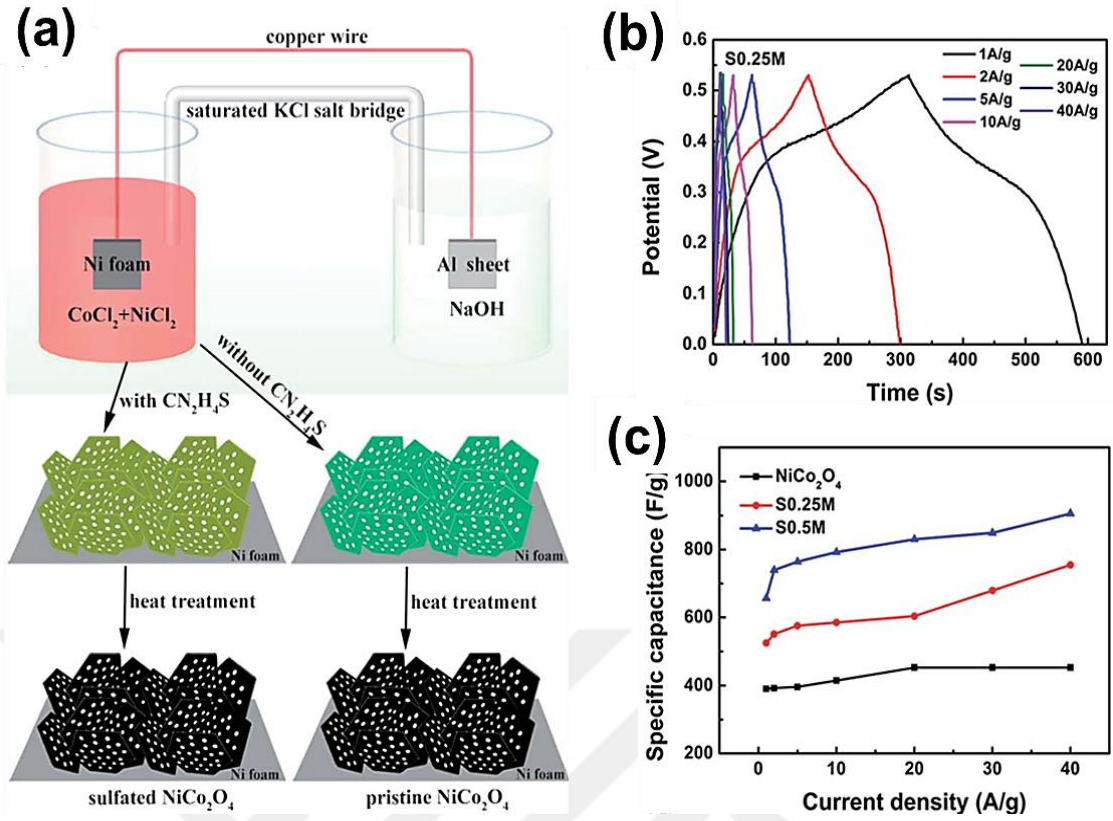
Şekil 17. (a) Sitrik asit (CA) ile modifiye edilmiş NiO nanofiberlerin oluşum prosesi, (b) NiO/CA fiberlerin SEM görüntüsü ve (c) NiO ve NiO/CA elektrotların 6M KOH çözeltisinde 5 mV s^{-1} tarama hızında kaydedilen voltamogramları (Ren *et al.* 2013).

Zhai ve arkadaşları (2017) tarafından gerçekleştirilen bir diğer çalışmada, karbon kumaş üzerinde Co_3O_4 partiküller hidrotermal metot vasıtasıyla hazırlanmış ve daha sonra partikül yüzeylerinin fosfat iyonları ile fonksiyonizasyonu $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \times \text{H}_2\text{O}$ varlığında Ar atmosferi altında termal tavlama ile başarılmıştır (Şekil 18). Deneysel sonuçlar Co_3O_4 üzerinde fosfat iyonların varlığının, partiküllerin yük transfer direncini azalttığı ve partikül yüzeyi üzerinde aktif reaksiyon merkezlerini artırdığına işaret etmiştir. Böylece çıplak Co_3O_4 metal oksit için 215 F g^{-1} olarak elde edilen spesifik kapasitans değerinin, fosfat iyonları ile modifiye Co_3O_4 için 1716 F g^{-1} 'lik oldukça yüksek bir değere ulaştığı belirlenmiştir.



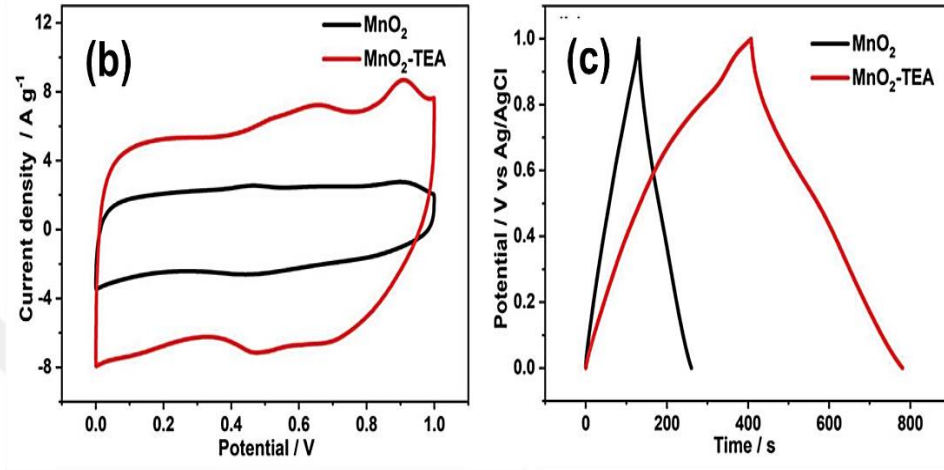
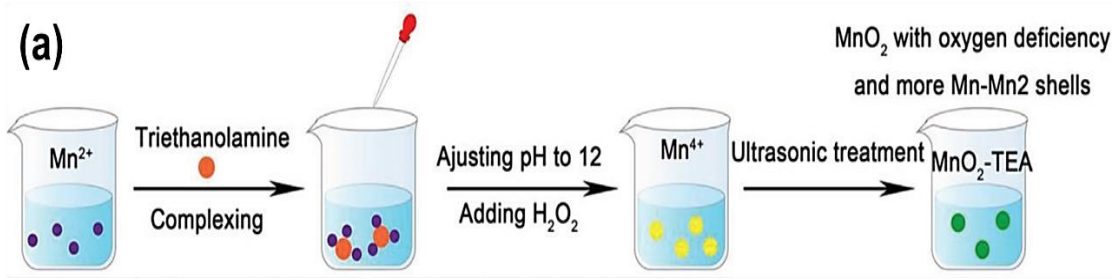
Şekil 18. (a) Fosfat modifiye Co_3O_4 partiküllerin (PCO) hazırlanması ve (b) PCO yüzeyi üzerinde yüzey aktivite artışının şematik gösterimi (You *et al.* 2018).

Bu olumlu sonuçlar doğrultusunda 2018 yılında You vd. sülfat iyonları ile kaplanmış ultra ince mezoporöz NiCo_2O_4 nanolevhaları tiyoüre varlığında galvanik yer değiştirme prosesine dayanarak hazırlamışlar ve onun kapasitif performansını KOH çözeltisinde araştırmışlardır (Şekil 19) (You *et al.* 2018). You vd. sülfolanmış NiCo_2O_4 'ün 5 A g^{-1} akım yoğunluğunda 1113 F g^{-1} 'lik oldukça yüksek bir spesifik kapasitans ve 5000 çevrim sonunda %166 kapasitans retensiyonu ile eşsiz bir çevrim stabilitesi sergilediğini ispatlamışlardır.



Şekil 19. (a) Sülfat modifiye NiCo_2O_4 partiküllerin hazırlanması, (b) partiküllerin galvanostatik şarj-deşarj eğrileri ve (c) partiküllerin farklı akım yoğunluklarında spesifik kapasitans değerleri (You et al. 2018).

Zhang ve arkadaşları (2021) tarafından 2021 yılında yapılan son çalışma ise trietanolamin (TEA) kompleks ajanı kullanılarak MnO_2 'nin koordinasyon çevresi değiştirilmiş ve kompleks oluşumundan sonra metal oksit yüzeyinde oksijen boşluklarının oluştuğu ve MnO_2 'nin elektronik yapısının etkili bir şekilde değiştiği belirlenmiştir (Şekil 20). Üstelik, MnO_2 -TEA yapısının $417,5 \text{ F g}^{-1}$ 'lik bir spesifik kapasitans ile yüksek iletkenlik ve mükemmel iyon difüzyon kapasitesi sergilediği bulunmuştur.



Şekil 20. (a) TEA modifiye MnO₂ partiküllerin hazırlanması ve MnO₂ ve MnO₂-TEA partiküllerin (b) dönüşümlü voltametri ve (c) galvanostatik şarj-deşarj eğrileri (Aitang Zhang *et al.* 2021).

MATERYAL ve YÖNTEM

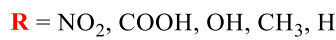
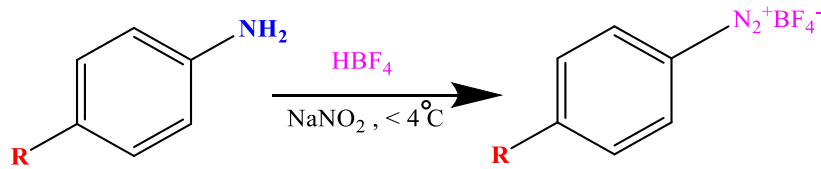
Materyaller

MnO₂ nanopartiküllerin sentezi

Mangan oksit nanopartiküllerin sentezi hidrotermal yöntem kullanılarak gerçekleştirildi. Mangan (II) sülfat monohidrat (MnSO₄×H₂O, 0,004 mmol) ve potasyum permanganat (KMnO₄, 0,004 mmol) 20 ml deiyonize su içerisinde 30 dakika ultrasonik banyoda karıştırıldı (Wang *et al.* 2003). Daha sonra, karışım otoklava alındı ve 180°C’de 12 saat bekletildi. Otoklav oda sıcaklığına soğutulduktan sonra, elde edilen ürün süzüldü, sırasıyla deiyonize su ve etanol ile yıkandı. Toplanan katının 60 °C’de etüvde kurutulması ile MnO₂ nanopartikülleri elde edildi.

Diazonyum tuzlarının sentezi

Benzendiazonyum tetrafloroborat (BD), 4-hidroksibenzendiazonyum tetrafloroborat (HBD), 4-metilbenzendiazonyum tetrafloroborat (MBD), 4-nitrobenzendiazonyum tetrafloroborat (NBD) ve 4-karboksifenildiazonyum tetrafloroborat (KBD) tuzlarının sentezi, sırasıyla anilin (AN), 4-hidroksianilin (HAN), 4-metilanilin (MAN), 4-nitroanilin (NAN) ve 4-karboksianilin (KAN) çıkış molekülleri kullanılarak literatürde gösterilen prosedür takip edilerek gerçekleştirildi (Saby *et al.* 1997; Ünal 2018). Bu doğrultuda, karşılık gelen anilin ve anilin türevleri (0.01 mol) buz banyosunda 10 mL HBF₄ (% 48) içerisinde çözüldü. Daha sonra, her bir çözelti ortamına buz banyosunda soğutulmuş NaNO₂’in su (4 mL) içerisindeki çözeltisi yavaş yavaş ilave edildi ve karışımlar 30 dakika buz banyosunda azot atmosferi altında karıştırıldı. Reaksiyon ürünleri süzildükten sonra, her bir katı sırasıyla buzlu su, eter ve asetonitril ile yıkandı. Katılar kurutuldu ve 4 °C’de desikatör içerisinde muhafaza edildi.



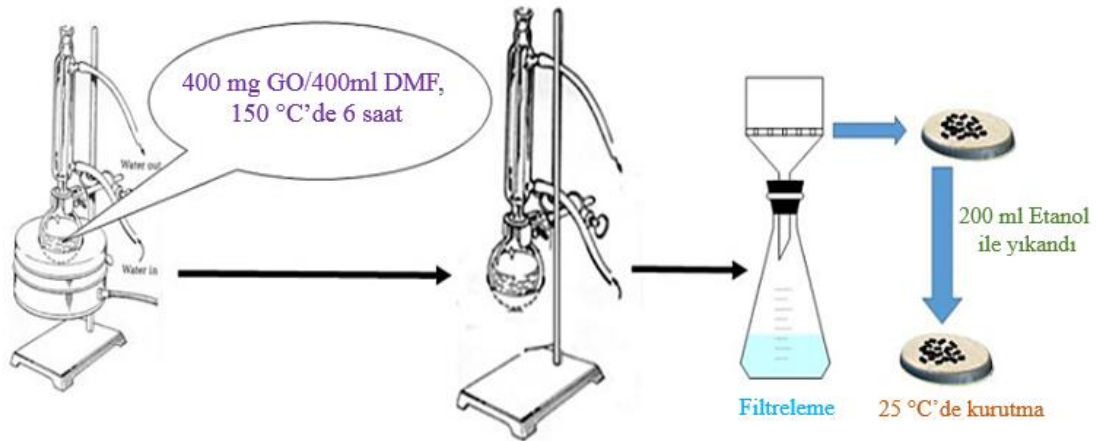
Şekil 21. Diazonyum tuzlarının sentezi.

İndirgenmiş grafen oksit (RGO) sentezi

İndirgenmiş grafen oksit (RGO), iki basamaklı bir sentez yöntemi kullanılarak hazırlandı (Bahar *et al.* 2020; Jafarizad *et al.* 2017).

a) Grafen oksit (GO) sentezi: Grafen oksit (GO) modifiye Hummers metodu kullanılarak doğal grafitten sentezlendi (Hummers *et al.* 1958). Öncelikle grafit (1 g), P_2O_5 (0.5 g) ve $K_2S_2O_8$ (0,5 g) içeren konsantre H_2SO_4 (20 mL) çözeltisine ilave edildi ve karışım 80 °C'de 6 saat karıştırıldı. Karışım oda sıcaklığına soğutulduktan sonra 1 L distile su ile seyreltilti. Ardından dispersiyon süzüldü ve ürün 60 °C'de tüm gece kurutuldu. Böylece grafitin ön oksidasyon işlemi gerçekleştirildi. Başlangıç oksidasyon adımından sonra, buz banyosunda ön okside edilmiş grafit (0,5 g) üzerine konsantre H_2SO_4 (25 mL) ilave edildi ve homojen bir karışım oluşturuldu. Daha sonra karışıma, $NaNO_3$ (0,5 g) ve $KMnO_4$ (3 g) yavaş yavaş ilave edildi ve karışım 35 °C'de 3 saat karıştırıldı. Reaksiyon, H_2O_2 (4 mL, %30) ve su (250 mL) ilavesi ile sonlandırıldı. GO, santrifüj ve 36 saat 60 °C'de kurutma işleminden sonra elde edildi.

b) İndirgenmiş grafen oksit (RGO) sentezi: İndirgenmiş grafen oksit (RGO) solvotermal redüksiyon metodu ile sentezlendi (Ai *et al.* 2011). Öncelikle, GO, 1 mg/ml konsantrasyon elde edilecek şekilde DMF içerisinde ultrasonik banyoda homojen bir süspansiyon sağlanıncaya kadar sonike edildikten sonra homojen karışım 150 °C'de 6 saat refluks edildi. RGO, ürünün süzme, distile su ile birkaç kez yıkama ve 60 °C'de kurutma işleminden sonra elde edildi (Şekil 22).



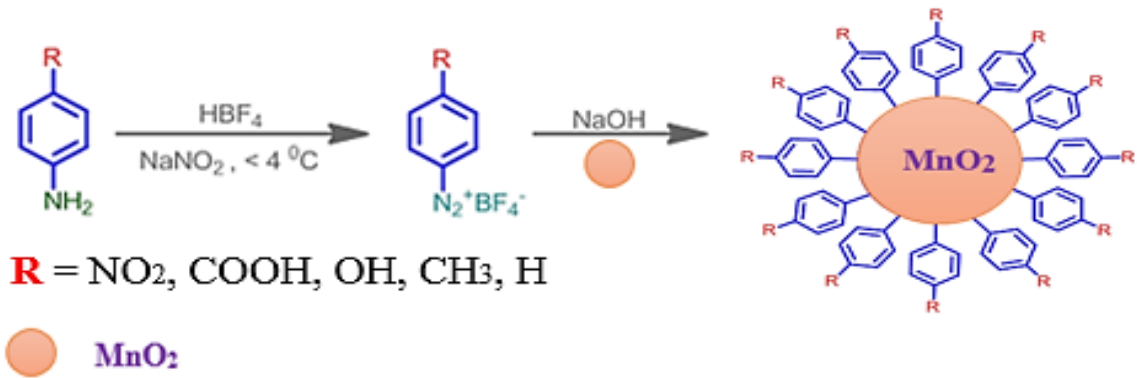
Şekil 22. İndirgenmiş grafen oksit sentezinin şematik gösterimi.

Mangan oksit nanopartikül yüzeylerinin aril halkaları ile fonksiyonallizasyonu

Sentezi gerçekleştirilen mangan oksit (0,05 g) üzerine 0,1 M NaOH çözeltisi ilave edildi ve çözeltiler 1 saat ultrasonik banyoda karıştırıldı. Daha sonra, deiyonize su (3 ml) içerisinde

çözölmüş diazonyum tuz (0,007 g) çözeltileri, metal oksitleri içeren bazık çözeltilere damla damla ilave edildi. Karışımlar 2 saat ulltrasonik banyoda karıştırıldıktan sonra, katılar santrifüj ile toplandı ve sırasıyla deiyonize su ve etanol ile yıkandı (Şekil 23). Katılar oda sıcaklığında kurutulduktan sonra, organik moleköller ile modifiye edilmiş nanopartiköller elde edildi.

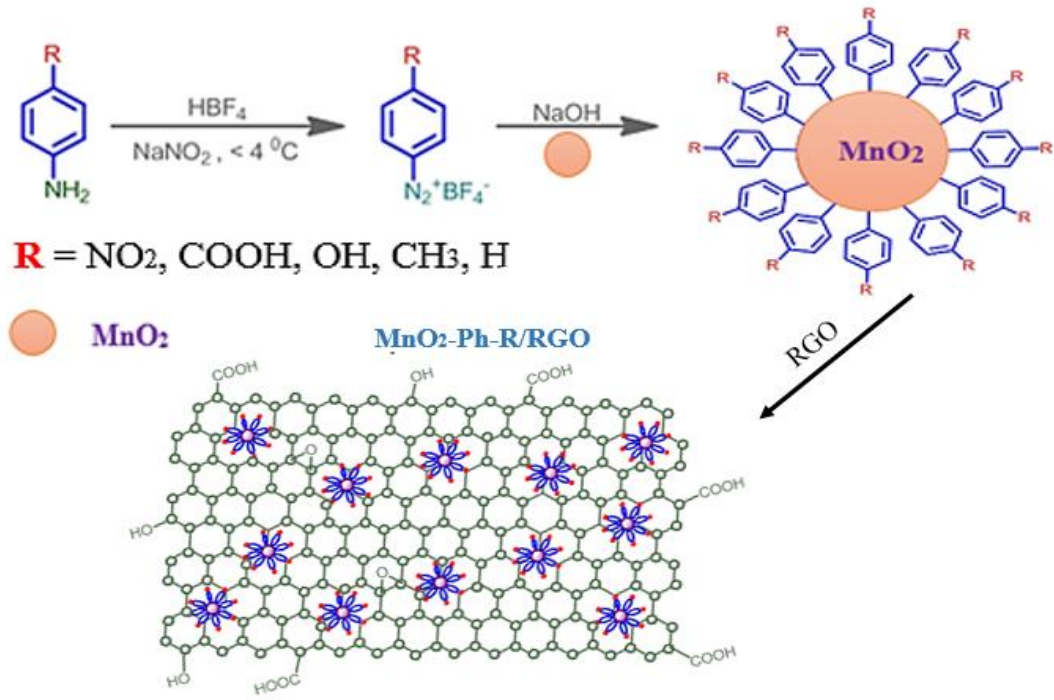
Diazonyum modifikasyon tekniğinde oluşın radikaller kararsız olduğu için yüzey üzerine daha önceden bağlanmış benzen halkaları ile birleşerek oksit yüzeyler üzerinde polimerik yapılar oluşturabilirler (Ünal *et al.* 2018). Mangan oksit partiköllerin kapasitans davranışı incelenirken aktif materyal içine/dışına elektrolit iyonlarının difüzyonu esnasında avantaj veya dezavantaj olabilecek bu durum, sentez sırasında ortama ilave edilen diazonyum tuz miktarı değıştirilerek kontrol edildi.



Şekil 23. Mangan oksit nanopartiköl yüzeylerinin aril halkaları ile modifikasyonu.

Mangan oksit/indirgenmiş grafen oksit (MO/RGO) kompozit materyallerin hazırlanması

Mangan oksit/indirgenmiş grafen oksit (MnO₂-Ph/RGO, MnO₂-Ph-NO₂/RGO, MnO₂-Ph-COOH/RGO, MnO₂-Ph-OH/RGO ve MnO₂-Ph-CH₃/RGO) kompozit yapılarının hazırlanması için, öncelikle RGO (10 mg), etanol (10 mL) içerisinde sonikasyon işlemi ile dispers edildi. O zaman bu çözeltiye, fonksiyonalle edilmiş mangan oksit nanopartiköllerin etanol içerisindeki çözeltisi ilave edildi. Karışımlar homojen bir süspansiyon elde etmek için 4-6 saat arası sonike edildi (Şekil 24). Süspansiyon çözeltilerindeki RGO ve mangan oksit oranları değıştirilerek en uygun oran belirlendi. Karşılaştırma için yüzeyleri modifiye edilmemiş mangan oksit kullanılarak MnO₂/RGO kompozit yapıları da benzer işlem ile hazırlandı.



Şekil 24. MnO₂/RGO ve MnO₂-Ph-R/RGO kompozit materyallerin hazırlanması ve karakterizasyonu.

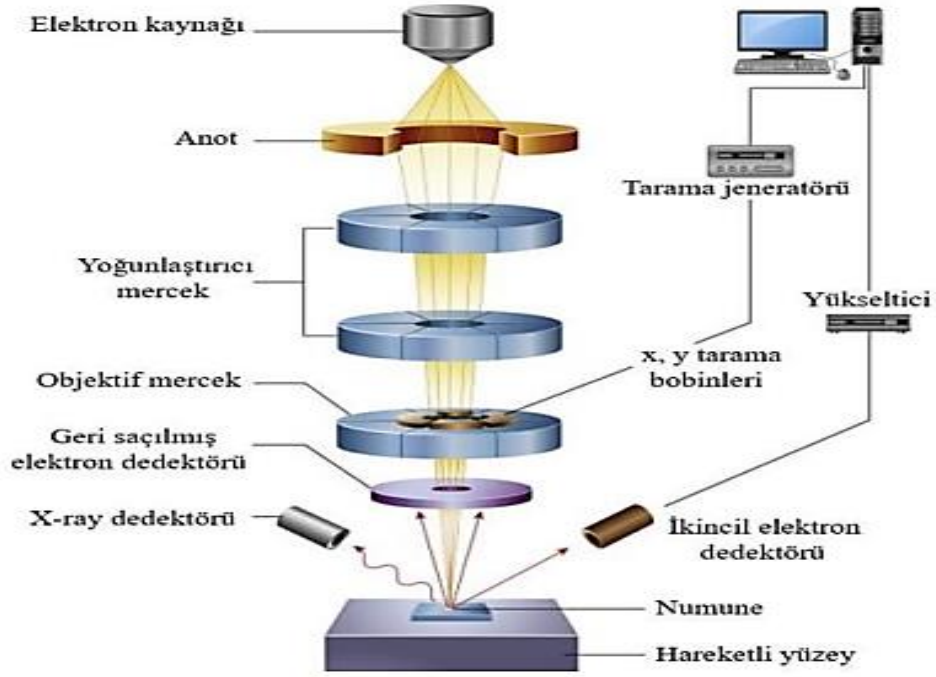
Yöntemler

Taramalı elektron mikroskobu (SEM)

Bir numunenin yüzeyini taramak için elektron ışını kullanılan teknik SEM teknolojisi adlanır. Numune odaklanmış bir elektron ışını ile aydınlatılır ve üretilen sinyal numunenin yüzey morfolojisini tanımlayan kullanışlı bir görüntü üretir. Numuneler iletken olmalıdır ki, yüksek çözünürlükte görünüm kalitesini etki edebilecek elektrostatik şarj etkilerinden kaçına bilsin.

Sentezlenen kompozitlerin morfolojisini analiz ederken, Şekil 25’de gösterildiği gibi SEM, hücre bileşenlerinin malzeme yüzey morfolojisi hakkında önemli bilgiler sağlayabilir (Frackowiak, 2007). Malzeme yüzeyinin görüntüleri, malzeme fazları ve morfolojileri üzerindeki etkilerini araştırmak için belirli kimyasal veya fiziksel modifikasyonlar, işlemlerden önce ve sonra toplanabilir (Yu *et al.* 2013).

Mangan oksit/indirgenmiş grafen oksit (MnO₂-Ph/RGO, MnO₂-Ph-NO₂/RGO, MnO₂-Ph-COOH/RGO, MnO₂-Ph-OH/RGO ve MnO₂-Ph-CH₃/RGO) kompozit yapıların taramalı elektron mikroskopisi (SEM) ile morfolojileri karakterize edildi.



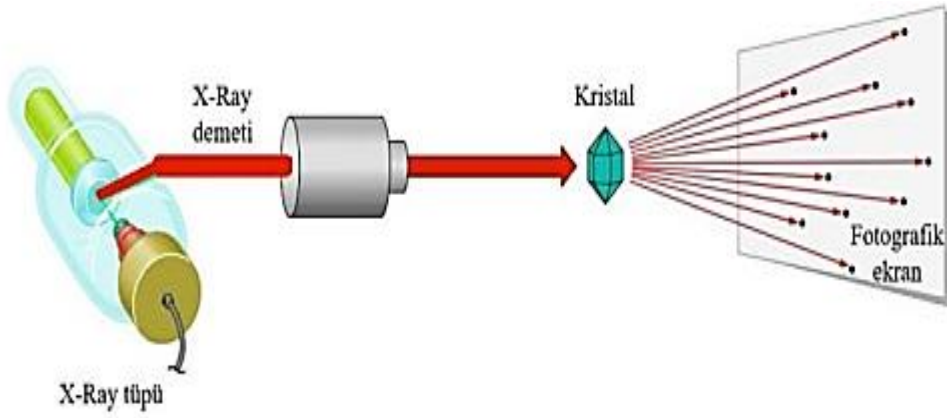
Şekil 25. SEM cihazının tasarım şeması.

X-ışını kırınımı (XRD)

X ışını bir malzemeden geçen ve kırılan ışınları analiz etmek için tahribatsız bir tekniğe XRD denir (Ahmed, 2012). Şekil 26'da görüldüğü gibi, X-ışını üreten kol, numune tutma ve dedektör kolu bir XRD aparatının üç temel parçasıdır. Dedektörü numune etrafında döndürerek X-ışını kırınım yoğunluğunu çeşitli açılardan ölçmek mümkündür. Ortaya çıkan spektrumun açıları, yoğunlukları ve tepe genişlikleri, numuneyi malzeme veri tabanına göre analiz etmek ve numune hakkındaki bilgileri hesaplamak için anahtardır.

Bu yöntem, bilinmeyen kristal malzemeleri karakterize etmek ve tanımlamak, tek kristallerin veya tanelerin yapısını, yönünü belirlemek ve katmanlarla atomik sütunlar arasındaki ortalama mesafeyi ölçmek için yaygın olarak kullanılır. XRD ayrıca bir numunenin saflığını veya dokusunu da ölçebilir (Parthé *et al.* 2013). X-ışını difraktogram analizi (XRD), belirli işlemlerden sonra yapısal düzenlemeler, kristal boyutları, kusurlar ve malzeme değişiklikleri hakkında veri toplamak için sıklıkla kullanılır (Yu *et al.* 2013; Zhang *et al.* 2010).

Mangan oksit/indirgenmiş grafen oksit ($\text{MnO}_2\text{-Ph/RGO}$, $\text{MnO}_2\text{-Ph-NO}_2\text{/RGO}$, $\text{MnO}_2\text{-Ph-COOH/RGO}$, $\text{MnO}_2\text{-Ph-OH/RGO}$ ve $\text{MnO}_2\text{-Ph-CH}_3\text{/RGO}$) kompozit yapılarına ait X-ışını difraksiyon spektroskopisi (XRD) kullanılarak malzemelerin kristal yapıları karakterize edildi.

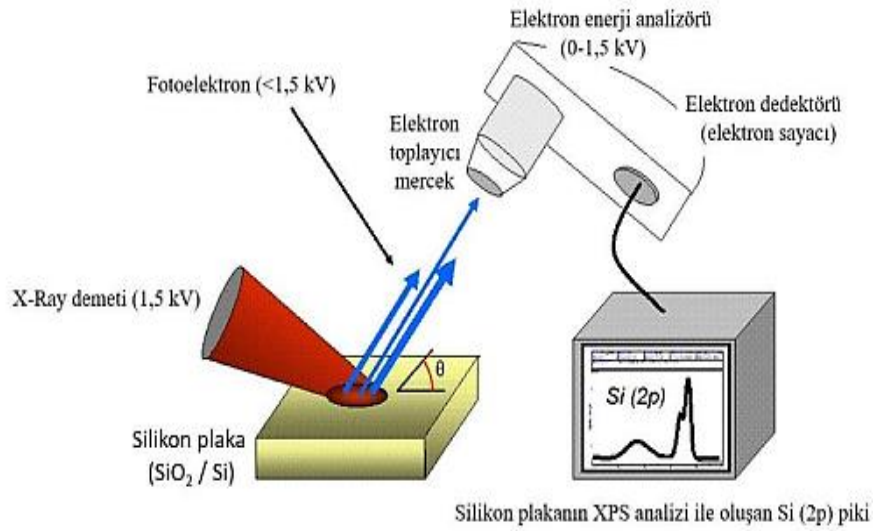


Şekil 26. Kristal malzemeleri karakterize etmek ve tanımlamak için kullanılan bir X-ışını difraktometrenin şematik gösterimi.

X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS)

Kimyasal Analiz için Elektron Spektroskopisi (ESCA) olarak da bilinen XPS, malzemelerin elektronik yapısını, bileşimini, elektronik ve kimyasal durumlarını, elektronik bağlarını ve yüzey analizlerini incelemek için X-ışınları ve fotoelektrik olayları kullanan bir cihazdır (Carver *et al.* 1972; Castner *et al.* 1996; Vij *et al.* 2007). Pratikte numune, tek bir dalga boyuna sahip monokromatik bir X-ışını ile ışınlanır. Bu, numunenin intranükleer elektronlarının bağlanma enerjisinde dışarı atılmasına ve tespit için numune yüzeyine yaklaşmasına olanak tanır (Vij, 2007). İncelenen bağlar, ışınlı çeşitli ışın enerjisi ve dalga boylarında etkileşime girer. Prosedürün tamamı bir UHV (ultra yüksek vakum) ayarında gerçekleştirilmelidir. Yüzeyin moleküler yapısı ve bileşimi hakkında kesin ayrıntılar verebilir. Teknik, endüstride kataliz, polimer yüzey modifikasyonu, korozyon, yapışma, yarı iletken ve dielektrik malzemeler, elektronik paketleme, manyetik ortam ve ince film kaplamaları incelemek için sıklıkla kullanılır (Castner *et al.* 1996; Chabot, 2013).

ES'nin geliştirilmesinde, XPS, çeşitli psödokapasitif malzemelerin oksidasyon durumlarını incelemek için yaygın olarak kullanılmıştır. Şekil 27, temel analiz kullanarak elektrot işlevselleştirmeyi araştırmak için XPS'nin kullanımını göstermektedir. Örneğin, grafen katkılama ile oluşturulan nitrojen gruplarının konsantrasyonu ve türü, çeşitli şekillerde XPS kullanılarak incelenir ve geliştirilir. XPS ayrıca gelişmiş elektrolit kimyasal karakterizasyonu sağlar (Toupin *et al.* 2004; Yu *et al.* 2013). Tüm bu veriler, araştırmacıların malzemenin kimyasal yapısı ile kapasitif özellikleri arasındaki ilişkiyi belirlemesine yardımcı olur. Kompozit materyallerin ($\text{MnO}_2\text{-Ph/RGO}$, $\text{MnO}_2\text{-Ph-NO}_2\text{/RGO}$, $\text{MnO}_2\text{-Ph-COOH/RGO}$, $\text{MnO}_2\text{-Ph-OH/RGO}$ ve $\text{MnO}_2\text{-Ph-CH}_3\text{/RGO}$) kimyasal yapıları X-ışınları fotoelektron spektroskopisi (XPS) ile karakterize edildi.



Şekil 27. Malzemelerin elektronik yapısını, bileşimini, elektronik ve kimyasal hallerini, elektronik bağlarını ve yüzey analizlerini incelemek için kullanılan XPS'nin şematik gösterimi.

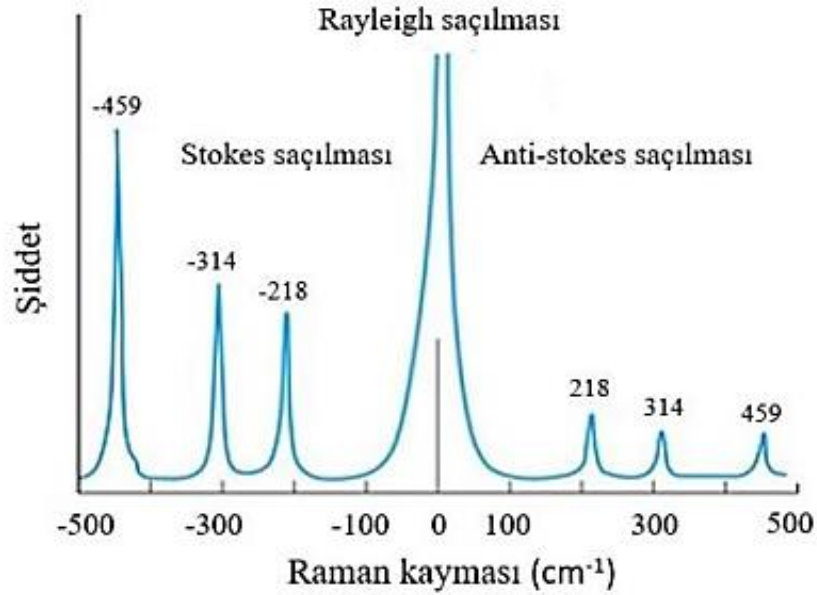
Raman spektroskopisi (RS)

Tek renkli bir ışık kaynağının bir malzeme üzerinde elastik olmayan veya Raman saçılımına dayanan bir spektroskopik yöntem Raman spektroskopisi denir. Şekil 28'de gösterildiği gibi, tipik bir Raman spektrometresi, bir uyarı kaynağı, numune aydınlatması, toplama optiği, bir spektrofotometre ve bir dedektör gerektirir. Işık parçacıkları, yani fotonlar elektron bulutlarıyla etkileşime girdiğinde oluşan zayıf, elastik olmayan yayılma bu teknikle ölçülür. Molekül bir fotonu emer, uyarır ve farklı dalga boyunda bir foton yayarak molekülü orijinal temel durumundan başka bir dönüş veya titreşim durumuna geri döndürür (Graves *et al.* 1989; Yu *et al.* 2013).

Dalga boyu spektrumu boyunca toplanan enerji kayması bilgisi, moleküler titreşimleri, dönüşleri ve diğer düşük frekanslı geçişleri incelemek için kullanılır. Moleküler numunelerin çoğu için Raman spektroskopisi bulgular üretir. RS, gazları, katıları ve su ortamlarını test etmek için uyarlanabilir. Raman spektroskopisi, belirli fonksiyonel grupların moleküler "parmak izlerini" temsil eden ayırt edici tepe noktalarına bakarak da karışımlar arasında ayrım yapabilir. Spektrumun şeffaflığına bağlı olarak, bu teknik, kompozisyon analizlerinde hem niteliksel hem de niceliksel olarak kullanılmaktadır (Graves *et al.* 1989).

Raman cihazı, çoğunlukla TEM ve XPS ile birlikte, kimyasal veya fiziksel değişikliklere maruz kalmış ES elektrot malzemelerinin yapılarını ve kimyasal bileşim değişikliklerini değerlendirmek için bir araç olarak kullanılır. Örneğin, grafen, ince filmler ve yarı kapasitif oksidasyon ve indirgeme reaksiyonlarına giren elektrot malzemelerinin özelliklerini değerlendirebilir (Chmiola *et al.* 2006; Nam *et al.* 2002; Vivekchand *et al.* 2008;

Yu *et al.* 2013). Ayrıca iyonik çözeltilerde RGO/MnO₂ nanokompozitler gibi ES elektrotlarının karbon malzemelerine iyon eklenmesini incelemek için başarıyla kullanılmıştır. Kompozit materyaller (MnO₂-Ph/RGO, MnO₂-Ph-NO₂/RGO, MnO₂-Ph-COOH/RGO, MnO₂-Ph-OH/RGO ve MnO₂-Ph-CH₃/RGO) Raman Spektroskopisi (RS) ile karakterize edildi.



Şekil 28. Lazer uyarımlı karbon tetraklorürün (CCl₄) Raman spektrumu ($\lambda=488$ nm, $\nu=20492$ cm⁻¹).

Fourier dönüşümü kızılötesi spektroskopisi (FT-IR)

FT-IR, kimyasal numunelerin etkileşimlerini inceleyen, değerlendiren ve kızılötesi ışık spektrumlarını kullanan analitik bir spektroskopik tekniktir (Şekil 29). Bir numune kızılötesi (IR) ışıkla ışınlığında bazı fiziksel olaylar gözlemlenir. Bu fiziksel olaylar sonucunda IR ışığının bir kısmı malzeme tarafından emilir ve bir kısmı da malzeme tarafından emilmeden iletilir (Feng *et al.* 2003; Lee *et al.* 2010). Absorbe edilen IR fotonları, molekülleri daha yüksek titreşimli enerji durumlarına uyarır ve absorbe edilen dalga boyları numunenin moleküler yapısına özeldir. Genel olarak FT-IR, kimyasallar için benzersiz bir profil olarak bilinir. FT-IR parmak izleri, birkaç ppm'ye kadar konsantrasyonları ölçmek için kullanılan bir cihazdır. Kalitatif olarak, FT-IR çeşitli kimyasal maddelerin kalitesini belirlemek için kullanılır. (Feng *et al.* 2003; Lee *et al.* 2010; Yu *et al.* 2011). Kompozit materyaller (MnO₂-Ph/RGO, MnO₂-Ph-NO₂/RGO, MnO₂-Ph-COOH/RGO, MnO₂-Ph-OH/RGO ve MnO₂-Ph-CH₃/RGO), Fourier Dönüşüm Kızılötesi Spektroskopisi (FT-IR), ile karakterize edildi.



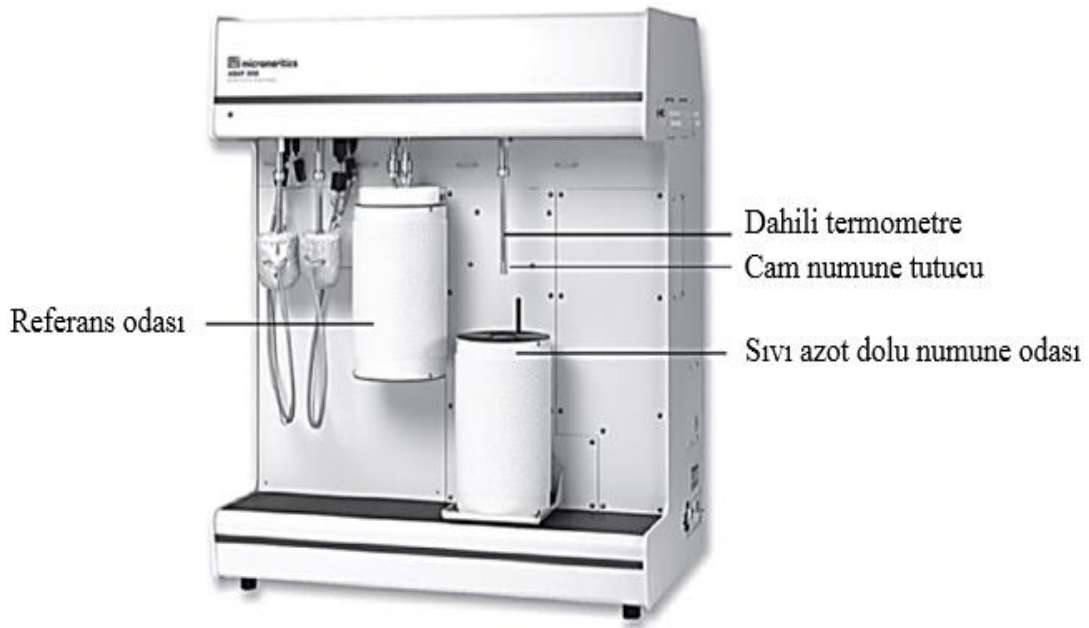
Şekil 29. Çeşitli kimyasal maddelerin tanımlanması ve kalitesinin tespiti için kullanılan FT-IR cihazının şeması.

Brunauer-emmett-teller (BET) yöntemi

Brunauer-Emmett-Teller (BET) yöntemi, Şekil 30'da gösterildiği gibi, malzeme yüzeylerinde polar olmayan gazların absorpsiyonunun termodinamik ilkesine göre formüle edilmiştir. Bu yöntem, nitrojen gazı, RGO veya karbon dioksitin adsorpsiyon izotermelerini bir referans hücreye kıyasla analiz eder ve numunenin içindeki tüm gazlar çıkana kadar numunenin başlangıçta tamamen gazdan arındırıldığı belirli malzemelerin alanının doğru bir şekilde ölçülmesini sağlar. Deney sırasında, örnek alanının satığında gözcüklerle etkileşime giren bir numune gazı filmi oluşacaktır. Son gaz arındırma sırasında gaz ayrılması da ölçülür. Absorpsiyon-desorpsiyon izoterm alanlarının karakterizasyonu, toplam özel satıh alanını (genellikle $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$) belirtmektedir. Ayrıca gözenek boyutu dağılımının belirlenmesine de olanak sağlar (Mahapatra *et al.* 2012; Yu *et al.* 2013).

Yüzey alanı ve gözenek boyutu malzemelerin kapasitesini belirlemede önemli parametreler olduğundan BET, ES karakterizasyonu için önemli bir araçtır. Elektrot malzemelerden olan aktif karbon ve grafen gibi malzemelerin özel satıhını belirlemek için kullanılır. Gözenek boyutu ölçümleri, belirli bir elektrolitle eşleştirildiğinde aktif bir malzemenin elektrokimyasal etkinliğinin tahmin edilmesini sağlar. Kimyasal veya ısısal işlem görmüş gözenek boyutu ve yüzey alanındaki gövdesel değişiklikler iyi göstergelerdir (Brousse *et al.* 2006; Chan Kim *et al.* 2004; Kim *et al.* 2003; Ragupathy *et al.* 2007; Yu *et al.* 2013; Zhu *et al.* 2011).

Kompozit materiallar ($\text{MnO}_2\text{-Ph/RGO}$, $\text{MnO}_2\text{-Ph-NO}_2\text{/RGO}$, $\text{MnO}_2\text{-Ph-COOH/RGO}$, $\text{MnO}_2\text{-Ph-OH/RGO}$ ve $\text{MnO}_2\text{-Ph-CH}_3\text{/RGO}$), Brunauer-Emmett-Teller (BET) yöntemi ile karakterize edildi.



Şekil 30. Modern BET cihazı kimyasalları analiz etmek ve çalışmak için kullanılır.

Elektrokimyasal hücre tasarımı ve imalatı

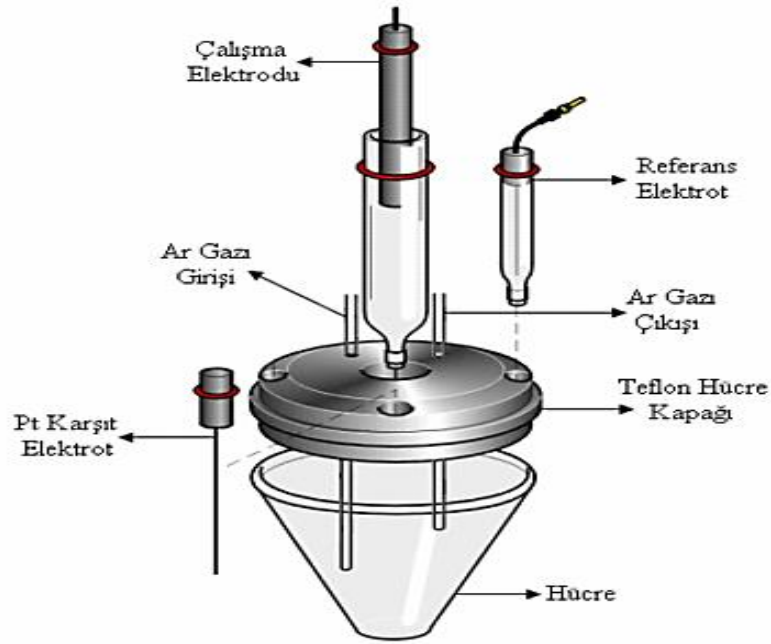
Süperkapasitör analizi, deney ve belirleme maksatları için, elektrokimyasal hücre dizaynları, geleneksel üç elektrotlu hücre ve iki elektrotlu deney hücresi olarak klasifiye edilir. İlk aşamada elektrot malzemelerinin taranması ve ilk tanımlanması, ilgili elektrot katmanlarının yapısının incelenmesi ve bunların optimize edilmesi için kullanılır. İkincisi, real çalışma şartları altında süperkapasitör özelliklerini onaylamak için kullanılır.

Konvansiyonel üç elektrotlu hücre tasarımı

Şekil 31 tipik bir üç elektrotlu elektrokimyasal hücrenin genel yapısını göstermektedir. Üç elektrot şunlardır: (a) camısı karbon gibi bir malzemeden veya Au, Pt gibi kararlı bir metalden yapılmış elektrot malzemesi kaplı çalışma elektrotu, (b) karşıt elektrot (Pt folyo veya ağ) ve (c) normal hidrojen elektrotu (NHE), tersinir hidrojen elektrotu (RHE) veya doymuş kalomel elektrotu (SCE) gibi bir referans elektrot.

Gaz tahliyesi için kullanılan, gaz girişi ve çıkışı Şekil 31’de gösterilmiştir. Özellikle nitrojen gazı veya argon, CV seviye ölçümünde çözünmüş oksijenin olası girişimini önlemek için elektrolit çözeltisinin havasını 30 ila 60 dakika süreyle gidermek için kullanılır (Tsay, Zhang, & Zhang, 2012). Ayrıca, elektrolit sıcaklığını kontrol etmek için bir termometreye bağlanılır. Sentezlenen MnO_2 , RGO, $\text{MnO}_2\text{-Ph-R}$, $\text{MnO}_2\text{/RGO}$ ve $\text{MnO}_2\text{-Ph-R/RGO}$

materyallerin elektrokimyasal kapasitif özellikleri Na₂SO₄ elektrolit ortamında üç-elektrot hücre konfigürasyonunda araştırıldı.



Şekil 31. Elektrokimyasal deneylerin yapıldığı üç elektrotlu bir hücre sistemi gösterilmektedir.

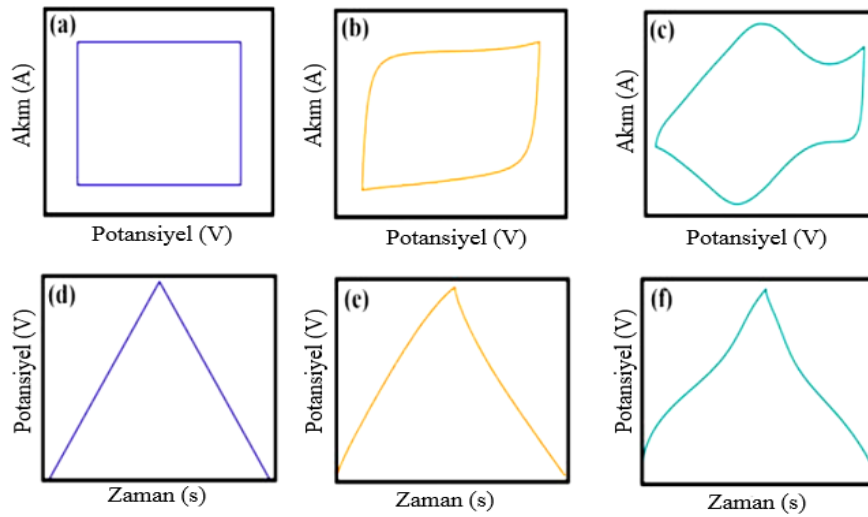
Döngüsel voltametri (CV)

Çevrim voltametrisi de adlanan döngüsel voltametri, elektrik enerjisi stoklama aletlerinin performansını belirlemek için geniş olarak kullanılan bir elektrokimyasal metottur. Bu teknikte, zamanla periyodik ve lineer olarak değişen elektrik alanı elektrotlara uygulanır. Döngüsel voltametri ayarlanan potansiyele ulaştığında, çalışma elektrotunun potansiyel rampası tersine çevrilir. Çalışan elektrottaki akım, uygulanan voltaja karşı çizilir ve akımın voltaja karşı seyrini gösteren döngüsel bir voltamogram elde edilir. Döngüsel voltametride, ölçümün geçerliliğini değerlendirmek için deneysel potansiyel penceresindeki redoks reaksiyonlarının etkinliği gerekmektedir. Analit oksidasyonu ve indirgeme pikleri, hem ileri hem de geri taramalar kullanılarak tahmin edilir. Elektrolitteki tuz ve çözücünün kombinasyonu, çalışma elektrotundaki aktif malzeme CV ölçümleri için potansiyel pencere aralığını belirler. Akımın zamanla entegre edilmesiyle elektrot yüzeyinde depolanan şarj miktarı hesaplanmaktadır. Ayrıca kapasite, yükün çalışma potansiyeli penceresine bölünmesiyle tahmin edilir (Conway, 1999; González *et al.* 2016; Yang *et al.* 2014).

İhmal edilebilir dirence sahip ideal bir süperkapasitör için CV eğrisi, örnek hızına bağlı bir davranış sergileyerek mükemmel bir kare şekli sergiler (Şekil 32a). Gerçek kapasitör için, Şekil 25b’de gösterildiği gibi iç direncin varlığından dolayı dikdörtgen şeklinden sapma

gözlemlenirken, psödokapasitör için CV eğrisinde redoks tepesinin varlığı görülmektedir (Şekil 32c).

Süperkapasitör ve pilin şarj depolama mekanizmasındaki farkı anlamak için, Şekil 32a ve b sırasıyla EDLC süperkapasitör ve pilin tipik CV eğrisini gösterir. Daha önce de belirtildiği gibi, süperkapasitörlerin CV eğrileri ideal dikdörtgen davranış sergiler. Bir pil için, CV eğrisinin katodik ve anodik tepe noktaları, pilin içindeki belirli potansiyellerde redoks reaksiyonlarını gösterir. EDLC süper kapasitörünün şarj depolama işleminin potansiyelden bağımsız olduğu, oysa potansiyelin pilin tepe davranışı üzerinde önemli bir etkiye sahip olduğu açıktır. Bu nedenle CV potansiyel aralığının seçimi, cihaz davranışını analiz ederken göz önünde bulundurulması gereken çok önemli bir faktördür. (Kar, 2020). Sentezlenen MnO_2 , RGO, $\text{MnO}_2\text{-Ph-R}$, $\text{MnO}_2\text{/RGO}$ ve $\text{MnO}_2\text{-Ph-R/RGO}$ materyallerin elektrokimyasal kapasitif özellikleri Na_2SO_4 elektrolit ortamında üç-elektrot hücre konfigürasyonları kullanılarak dönüşümlü voltametri (CV) tekniği ile araştırıldı.

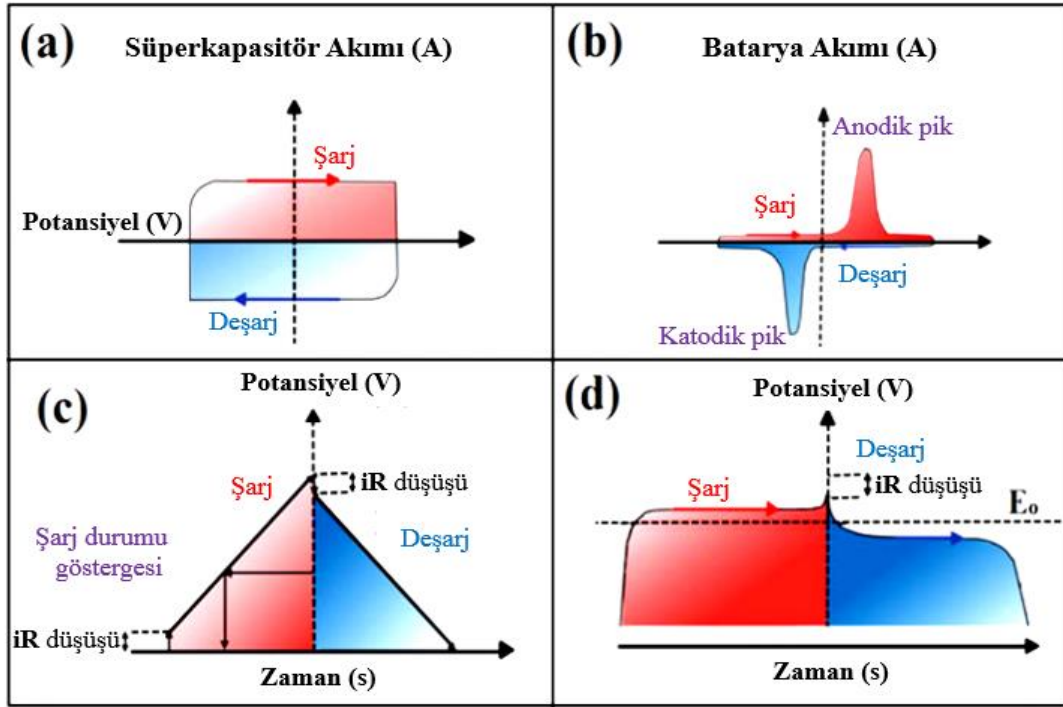


Şekil 32. Özgül CV'ler (a) ideal süperkapasitör, (b) real süperkapasitör, (c) psödokapasitör ve (d) ideal süperkapasitör, (e) real süperkapasitör, (f) psödokapasitör.

Galvanostatik şarj-deşarj (GCD)

Galvanostatik şarj-deşarj (GCD), konstant akım alanında elektrokimyasal özgül kapasitansı ölçmek için daha güvenli bir metottur. GCD, akımın sabit tutulduğu ve deney süresi değişimi sırasında voltajın ölçüldüğü CV'den farklı bir uygulamadır. Galvanostatik şarj-deşarj kullanıldığında, çalışan elektrot bir akım alır ve buna bağlı potansiyel zamanın bir fonksiyonu olarak hesaplanır. Bu teknik, kapasitansı belirlemek için en iyi tekniklerden biri olarak kabul edilir. İlgili malzeme için ayarlanan potansiyel aralığına bağlı olan redoks-aktif ve birleştirilmiş sözde kapasitörlerin aksine, EDLC tabanlı süper kapasitörler, yük depolamadan bağımsız bir potansiyel pencereye sahiptir (Muzaffar *et al.* 2019). Olağan GCD eğrisi, sırasıyla ideal

kapasitörün redoks zirvesi, gerçek kapasitör ve mükemmel doğrusal eğriyi de temsil eden Şekil 32d ve f'de gösterilir. Hücre kapasitansı, direnci ve döngü stabilitesi hakkında ayrıntılar sağlayarak, bu aynı zamanda laboratuvar boyutundan endüstriyel ölçeğe genişletilebilir.



Şekil 33. (a ve b) tipik bir Süperkapasitör ve tipik bir pilin döngüsel voltamogram eğrileri, (c ve d) tipik bir süperkapasitör ve tipik bir pilin galvanostatik şarj-deşarj eğrileri.

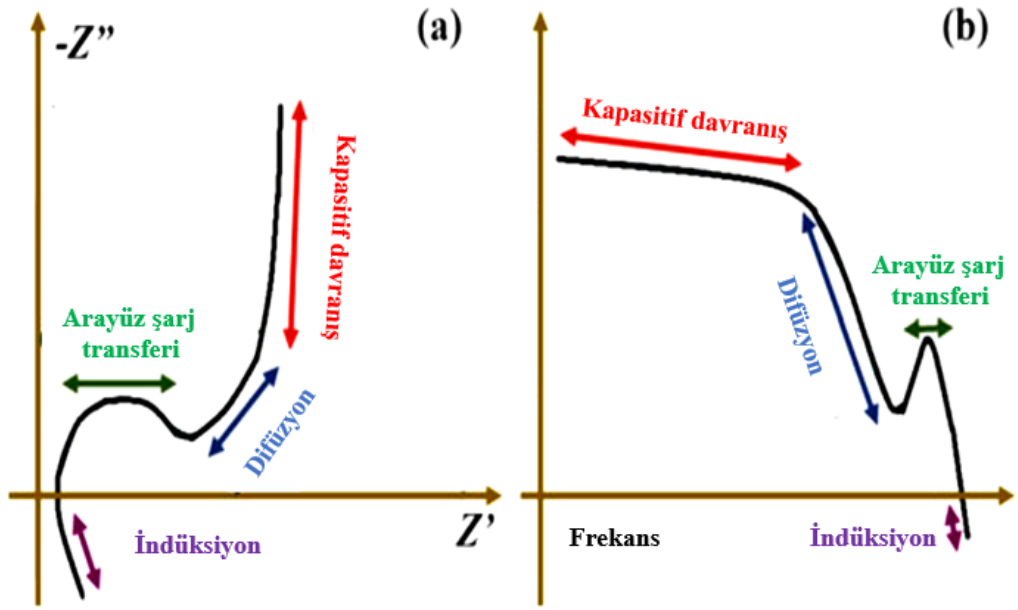
Şekil 33c ve d, enerji depolama cihazının GCD davranışının daha iyi anlaşılabilmesi için bir EDL kapasitörünün ve pillerin tipik bir galvanostatik şarj-deşarj grafiğini göstermektedir. Elektrikli çift katmanlı kapasitörler ile doğrusal bir şarj-deşarj eğrisi elde edilir. Doğrusal davranış, redoks zirvesinin olmadığı ideal kapasitif davranışı gösterir. Yine de batarya, konstant voltajda şarj-deşarj yüzeyi sergilemektedir (Kar, 2020; Shao *et al.* 2018). Cihazın eşdeğer seri direncinden dolayı şarj-deşarj eğrisinin başında çok küçük bir potansiyel düşüşü meydana gelmektedir. Sentezlenen MnO_2 , RGO, $\text{MnO}_2\text{-Ph-R}$, MnO_2/RGO ve $\text{MnO}_2\text{-Ph-R/RGO}$ materyallerin elektrokimyasal kapasitif özellikleri Na_2SO_4 elektrolit ortamında üç-elektrot hücre konfigürasyonları kullanılarak galvanostatik şarj-deşarj (GCD) tekniği ile araştırıldı.

Elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS)

İdealleştirilmiş bir eşdeğer devre, EIS olarak bilinen alternatif akım (AC) empedans spektroskopisi tekniği kullanılarak gerçek bir sistemden türetilir. Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi, ardıç ve bir birini takip eden yani, paralel devrelerde direnç, empedans ve endüksiyon gibi ayrı elektrik kopmozitlerden oluşmaktadır. Ölçümler farklı alternatif akım

(AC) frekanslarında yapılır. Frekans yanıtının göze çarpan özellikleri, bloke edici polarize elektrotlar veya elektroaktif elektrot malzemeleri kullanılarak elektrokimyasal kapasitörleri analiz edebilmesi için kullanmasıdır. Bu çalışmada, (a) elektrot malzemesinin iç yapısı, (b) yüksek yüzey alanlı elektrot malzemesinin gözenek boyutu dağılımı ve (c) elektrot malzemesinin kalınlığı ve parçacıklar arası etkileşimler gibi parametreler sunulmuştur (Conway, 1999).

Empedans spektrumu, süperkapasitörlerin ve pillerin kapasitif davranışını değerlendirmek için önemlidir. Ayrıca, gözenekli elektrotların davranışı, frekans yanıt özelliklerinden kolayca değerlendirilebilir. Üstelik, süperkapasitörlerin psödokapasitif davranışı, empedansın gerçek ve sanal bileşenleri kullanılarak da belirlenmektedir (Kar, 2020). Nyquist grafiği, hacim direncinin (iyon göçünün neden olduğu) ve geometrik kapasitansın (belirli bir potansiyelde elektrolit polarizasyon dielektrik nedeniyle) paralel bir füzyonu olan ekstra bir yarım daire ile gerçek bir kapasitörün davranışını gösterir. EIS kullanılarak, cihazın elektrokimyasal özellikleri, kapasitörün özgül kapasitesi, enerji yoğunluğu ve güç yoğunluğu belirlenebilir. Ayrıca bu parametreler, elektrot malzemelerinin ve kurulu cihazların elektrokimyasal performansını belirlemek için özel bir öneme sahiptir (Muzaffar *et al.* 2021). Şekil 34a, Nyquist grafiğinin bir şemasını gösterir ve Şekil 34b, karşılık gelen Bode fazını gösterir. Şekil 34, üç ana merkezden oluşan karakteristik empedans davranışını sergilemektedir: (a) yüksek frekanslı nısıf daire, (b) orta frekanslı Warburg empedansı ve (c) düşük frekanslı kapasitans özelliğidir (Ahmed *et al.* 2012; Eftekhari, 2018). Sentezlenen MnO₂, RGO, MnO₂-Ph-R, MnO₂/RGO ve MnO₂-Ph-R/RGO materyallerin elektrokimyasal kapasitif özellikleri Na₂SO₄ elektrolit ortamında üç-elektrot hücre konfigürasyonları kullanılarak elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) tekniği ile araştırıldı.



Şekil 34. Şematik empedans modeli (a) Nyquist grafiğini ve (b) Bode grafiğini gösterir.

ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA

Sonuçlar ve Tartışma

FT-IR ölçümleri

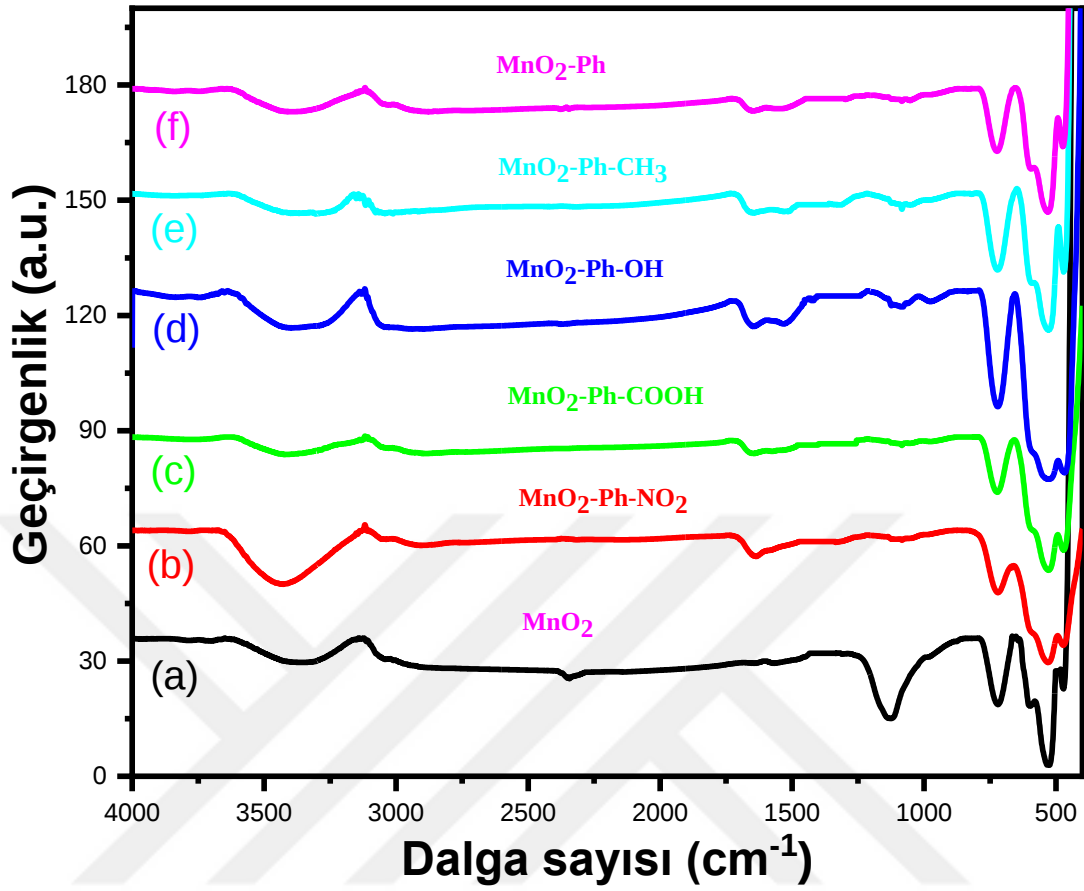
FT-IR, fonksiyonel grupları tanımlamak için kullanılan kimyasal bir tekniktir. Bu teknik, absorpsiyon dalga boyuna dayalı olarak kızılötesi spektrumun yoğunluğunu çizebilir. Şekil 35 ve 36, MnO₂, MnO₂-Ph, MnO₂-Ph-NO₂, MnO₂-Ph-COOH, MnO₂-Ph-OH, MnO₂-Ph-CH₃ ve MnO₂/RGO, MnO₂-Ph/RGO, MnO₂-Ph-NO₂/RGO, MnO₂-Ph-COOH/RGO, MnO₂-Ph-OH/RGO, MnO₂-Ph-CH₃/RGO'nin FT-IR spektrumlarını göstermektedir.

Şekil 35'te gösterilen örnekler için FT-IR spektrumları 400-4000 cm⁻¹ aralığında kaydedildi. Absorpsiyon bantları 475, 531, 601, 720, 1132 ve 3422 cm⁻¹'de belirlendi. 3422 cm⁻¹ ve 1132 cm⁻¹'deki geniş absorpsiyon bantları sırasıyla, MnO₂ yüzeyine absorplanan suyun O-H gerilme ve eğilme titreşiminden kaynaklanan piklere karşılık gelmektedir (Jiang *et al.* 2015). Yaklaşık 475 ve 531 cm⁻¹'deki bantlar ise, MnO₂'deki oktahedral tabakaların Mn-O gerilme moduna atfedilebilir. Bu pikler literatürde verilen sonuçlarla uyumludur (Bao *et al.* 2012; Tian *et al.* 2016).

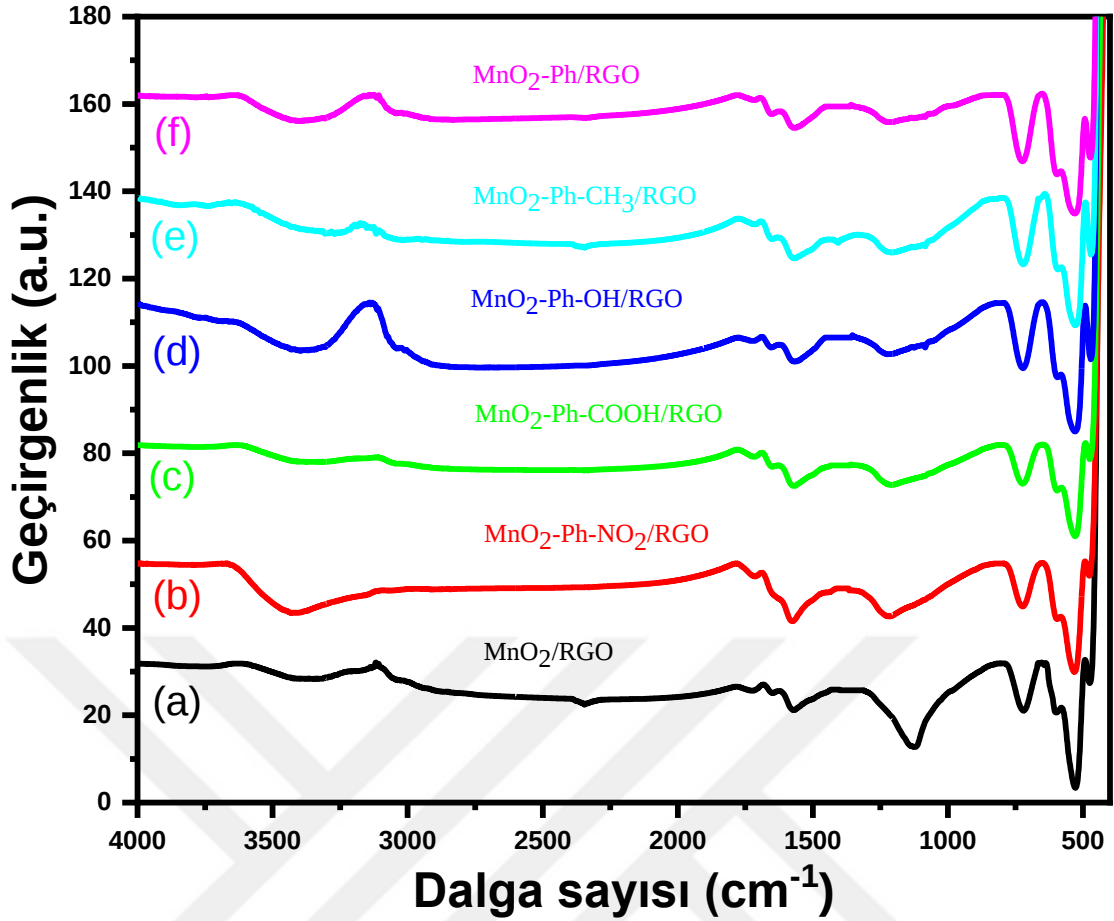
Ayrıca, Şekil 35'de görüldüğü gibi benzen halkaları ile kovalent kaplanmış MnO₂ nanopartiküller de, aynı aralıkta benzer piklere sahiptirler (B-D eğrileri). Modifiye nanopartiküller için görünen iki pik 1641 ve 1314 cm⁻¹ dalga boyundadır. 1641 cm⁻¹'deki pik, diazonyum tuzu spektrumlarında da benzer bir dalga sayısında gözlemlenen aromatik halka salınım moduna atfedilebilir. 1314 cm⁻¹'deki tepe noktası ise, MnO₂ nanoçubukların yüzeyinde bulunan oksijene bir C-O bağı ile bağlanan benzen halkalarının bir sonucudur. Bu C-O bağı oluşumu, aril diazonyum tuzlarının CeO₂ ve TiO₂ elektrotlarına aşılmasındaki benzer bulgularla uyumludur (Bell *et al.* 2014; Merson *et al.* 2004; Sanders *et al.* 2019).

Şekil 36 ve Şekil 35'de incelenen piklere ek olarak, yapıda var olan RGO sayesinde yeni pikler ortaya çıkmıştır. Bu spektrumlarda, oksijen içeren gruplardan kaynaklanan absorpsiyon bantları kaybolurken; 1577 ve 1215 cm⁻¹'de C=C ve C-C gerilmelerine atfedilen yeni bantlar ortaya çıktı (Guo *et al.* 2010). RGO spektrumu ile karşılaştırıldığında, metal oksit/indirgenmiş grafen oksit (MnO₂-Ph-R/RGO) kompozit spektrumu, R- grubunun simetrik ve asimetrik gerilme modlarından kaynaklanan 1517 ve 1342 cm⁻¹'de yeni bantlar sergiledi. MnO₂-Ph-R/RGO için, 1630 ve 1302 cm⁻¹'de N-H ve C-N titreşimine atfedilen yeni bantlar ve benzen halkasındaki C=C gerilme titreşimine atfedilen 1408 cm⁻¹'de yeni bir tepe gözlemlendi (Li Wang

et al. 2013). Sonuçlar, MnO_2 -Ph-R nanopartiküllerinin RGO üzerinde başarılı bir şekilde dekore edildiğini göstermektedir (Bekyarova *et al.* 2009).



Şekil 35. MnO_2 , MnO_2 -Ph, MnO_2 -Ph- NO_2 , MnO_2 -Ph-COOH, MnO_2 -Ph-OH, MnO_2 -Ph- CH_3 , nanokompozitlerin FT-IR spektrumları.



Şekil 36. MnO_2/RGO , $\text{MnO}_2\text{-Ph}/\text{RGO}$, $\text{MnO}_2\text{-Ph-NO}_2/\text{RGO}$, $\text{MnO}_2\text{-Ph-COOH}/\text{RGO}$, $\text{MnO}_2\text{-Ph-OH}/\text{RGO}$, $\text{MnO}_2\text{-Ph-CH}_3/\text{RGO}$, nanokompozitlerin FT-IR spektrumları.

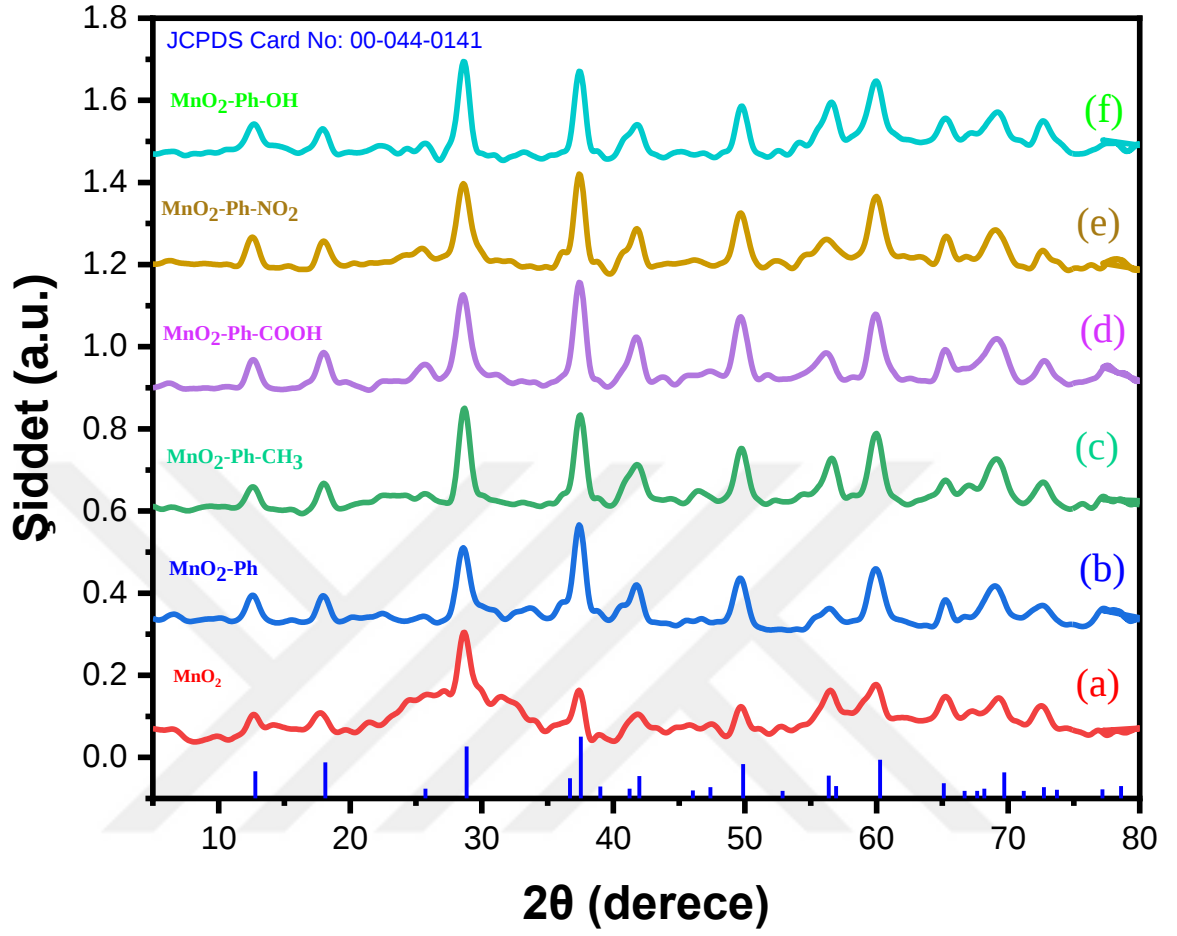
XRD ölçümleri

Şekil 37 ve 38, hazırlandığı gibi MnO_2 , $\text{MnO}_2\text{-Ph-NO}_2$, $\text{MnO}_2\text{-Ph-COOH}$, $\text{MnO}_2\text{-Ph-OH}$, $\text{MnO}_2\text{-Ph-CH}_3$, $\text{MnO}_2\text{-Ph}$, MnO_2/RGO , $\text{MnO}_2\text{-Ph-NO}_2/\text{RGO}$, $\text{MnO}_2\text{-Ph-COOH}/\text{RGO}$, $\text{MnO}_2\text{-Ph-OH}/\text{RGO}$, $\text{MnO}_2\text{-Ph-CH}_3/\text{RGO}$ ve $\text{MnO}_2\text{-Ph}/\text{RGO}$ nanokompozitlerinin karşılaştırmalı XRD spektrumlarını göstermektedir.

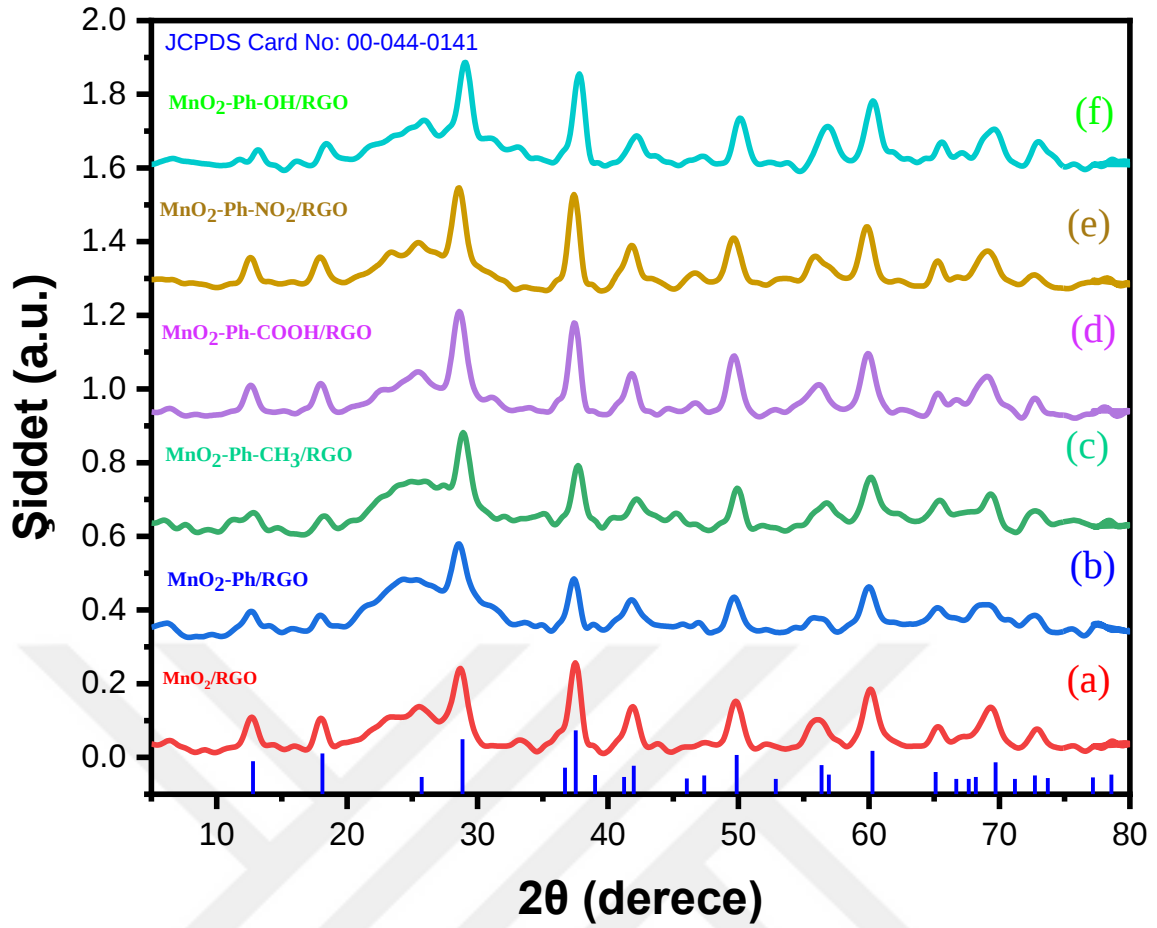
Şekil 37’de gösterildiği gibi, $2\theta = 12,72^\circ$, $17,69^\circ$, $28,41^\circ$, $37,33^\circ$, $41,88^\circ$, $49,73^\circ$, $56,45^\circ$, $59,72^\circ$, $65,40^\circ$, $69,28^\circ$ ve $72,49^\circ$ ’deki karakteristik pikler $\alpha\text{-MnO}_2$ ’nin (110), (200), (310), (211), (301), (411), (600), (521), (002), (541), ve (312) kristal düzlemi ile iyi bir uyum içerisinde ve bu pikler $\alpha\text{-MnO}_2$ ’nin yüksek saflığını ve kristallliğini göstermektedir (Palaniyandy *et al.* 2019).

Ayrıca, Şekil 38’de, tüm $\alpha\text{-MnO}_2$ ’e karşılık gelen piklerin yanı sıra, $2\theta = 26,54^\circ$ ’de düşük şiddetli, grafen oksit düzlemine karşılık gelen bir pik görülmektedir. Diğer grafen oksit piklerinin olmaması, XRD analizi sırasında numunedeki X ışınlarının çoğunun, düşük grafen oksit yüzdesi nedeniyle MnO_2 tarafından domine edildiğini gösterir. Bununla birlikte, gözlemlenen $2\theta = 26,54^\circ$ ’deki pik grafen oksidin varlığını doğrulamaktadır (Khan *et al.* 2016).

XRD sonuçları, tetragonal kristal yapının α - MnO_2 yapısına endekslenebilen bir I4/m uzay grubuna sahip olduğunu göstermektedir (JCPDS: 44-0141) (Niu *et al.* 2021; Palaniyandy *et al.* 2019).



Şekil 37. MnO_2 , $\text{MnO}_2\text{-Ph-NO}_2$, $\text{MnO}_2\text{-Ph-COOH}$, $\text{MnO}_2\text{-Ph-OH}$, $\text{MnO}_2\text{-Ph-CH}_3$, $\text{MnO}_2\text{-Ph}$ nanokompozitlerinin XRD spektrumları.

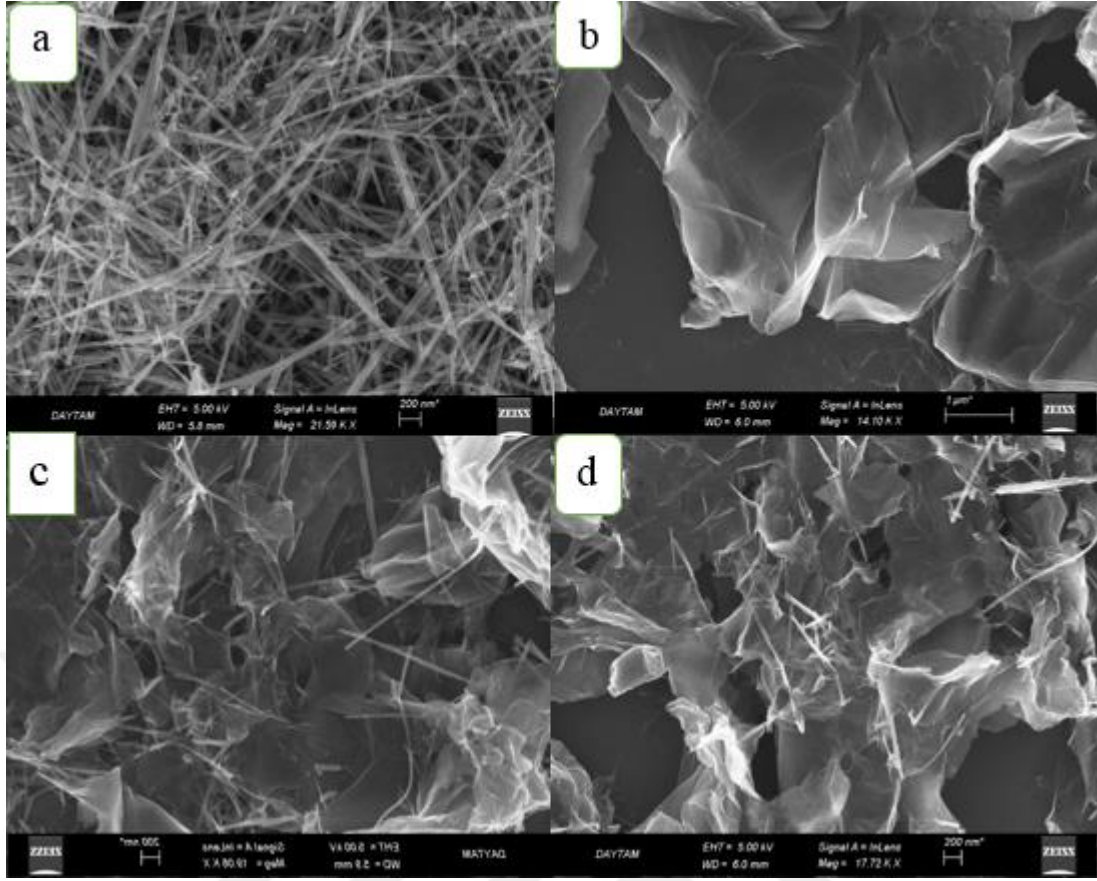


Şekil 38. MnO_2/RGO , $\text{MnO}_2\text{-Ph-NO}_2/\text{RGO}$, $\text{MnO}_2\text{-Ph-COOH}/\text{RGO}$, $\text{MnO}_2\text{-Ph-OH}/\text{RGO}$, $\text{MnO}_2\text{-Ph-CH}_3/\text{RGO}$ ve $\text{MnO}_2\text{-Ph}/\text{RGO}$ nanokompozitlerinin XRD spektrumları.

SEM analizi

MnO_2 , RGO, MnO_2/RGO , ve $\text{MnO}_2\text{-Ph-X}/\text{RGO}$ nanokompozitlerinin yüzey morfolojileri, Şekil 39'da gösterildiği gibi SEM ile karakterize edildi.

Şekil 39a'da, $\alpha\text{-MnO}_2$ 'nin (200) kafes düzlemine karşılık gelen, 0.48 nm'lik bir düzlemler arası boşluk ile bariz kafes saçakları gösterilmektedir. Şekil 39b'de RGO, nanoyapıların üzerinde tutunabileceği yüzeyli kompozitler oluşturan buruşuk ve istiflenmiş yapıya sahiptir. Araştırmamızdan çıkan Şekil 39c'de MnO_2/RGO nanokompozitleri, RGO'nun düzgün dağılımı ile nispeten yoğun yüzey sergiliyor. Şekil 39d'de $\text{MnO}_2\text{-Ph-NO}_2/\text{RGO}$ nano-tabakalarının kırışıklıkları ve kenarları boyunca biriktiği görülmektedir. Bu aglomerasyon, MnO_2 ve RGO arasındaki yüzey temasını sınırlayarak, RGO'nun iyi iletkenliğinin yeterince kullanılmamasına yol açar. Gözcüklü ve dağınık strüktür, hazırlanan nanokompozitlerin oksidasyon ve redaksiyon reaksiyonlarında elektrokimyasal performansını iyileştirdi. Ayrıca tasarlanan nanokompozitler, elektrolit iyonlarının ve elektronların difüzyon yolu boyunca difüzyonunu azaltarak elektrokimyasal fonksiyonlarda elektrolit iyonlarının difüzyon ve migrasyon hızını iyileştirmektedir (Ates *et al.* 2020).



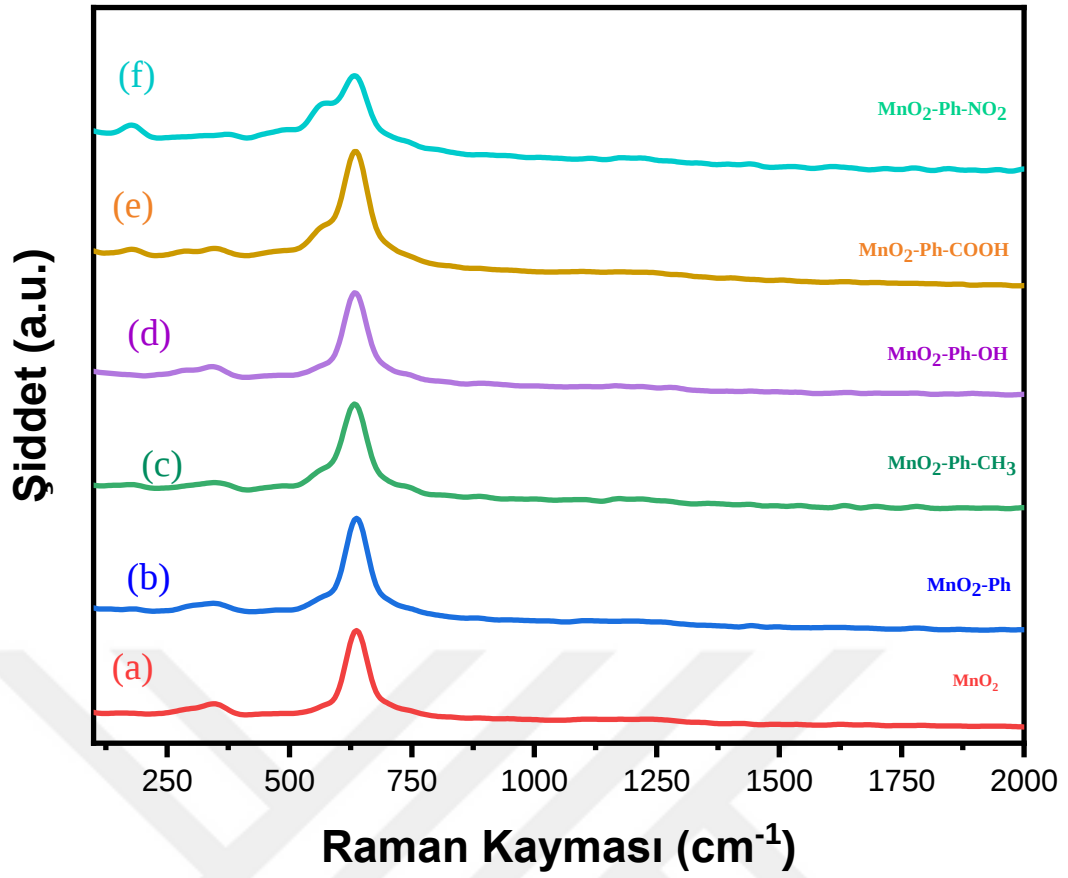
Şekil 39. (a) MnO_2 , (b) RGO, (c) MnO_2/RGO , ve (d) $\text{MnO}_2\text{-Ph-X/RGO}$ nanokompozitlerinin SEM görüntüleri.

Raman analizi

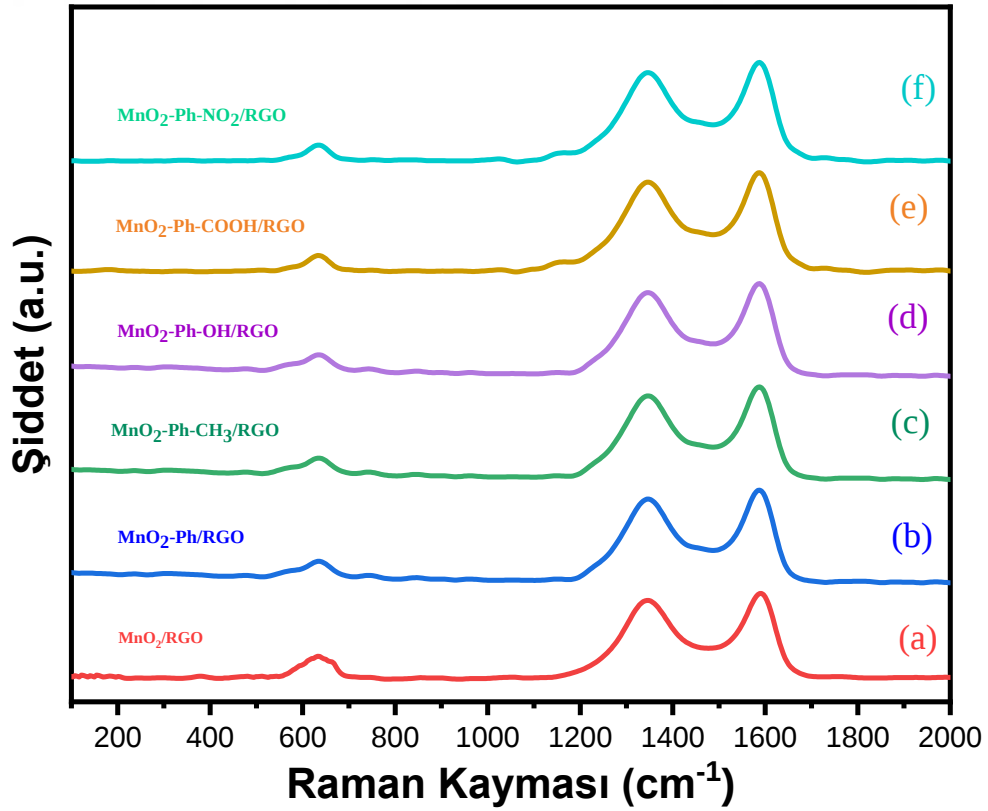
Raman spektroskopisi, karbon bazlı nanokompozit bileşimlerini ve ona bağlı fonksiyonel grupları belirlemek için kullanıldı. MnO_2/RGO , $\text{MnO}_2\text{-Ph-NO}_2/\text{RGO}$, $\text{MnO}_2\text{-Ph-COOH/RGO}$, $\text{MnO}_2\text{-Ph-OH/RGO}$, $\text{MnO}_2\text{-Ph-CH}_3/\text{RGO}$ ve $\text{MnO}_2\text{-Ph/RGO}$ nanokompozitlerinin Raman spektrumları Şekil 40 ve 41’de gösterilmiştir.

Şekil 40’da Raman spektrumlarında keskin bir pik yaklaşık 600 cm^{-1} ’de gözlemlendi ve bu, birnessit tipi Mn-O kafes titreşimlerinin karakteristiğine atfedildi. 1000 cm^{-1} ’deki diğer yayvan pik ise benzen halkasının C-H deformasyonu ile ilişkilendirildi.

Şekil 41’de tüm spektrumlar ~ 1300 ve $\sim 1500\text{ cm}^{-1}$ ’de iki ana pik içermektedir. 1344 cm^{-1} ’deki tepe noktası, grafen oksit tabakasındaki sp^3 kusurları ve oksijen içeren fonksiyonel gruplarla ilişkili D bandına aittir. 1500 cm^{-1} ’deki pik ise, sp^2 hibritleşmiş karbonun fonon E_{2g} ’sinin birinci dereceden saçılmasından kaynaklanan G bandını temsil etmektedir (Naumenko *et al.* 2012).



Şekil 40. MnO_2 , $\text{MnO}_2\text{-Ph}$, $\text{MnO}_2\text{-Ph-NO}_2$, $\text{MnO}_2\text{-Ph-COOH}$, $\text{MnO}_2\text{-Ph-OH}$, $\text{MnO}_2\text{-Ph-CH}_3$ nanokompozitlerinin Raman spektrumları.



Şekil 41. MnO_2/RGO , $\text{MnO}_2\text{-Ph/RGO}$, $\text{MnO}_2\text{-Ph-NO}_2/\text{RGO}$, $\text{MnO}_2\text{-Ph-COOH/RGO}$, $\text{MnO}_2\text{-Ph-OH/RGO}$, $\text{MnO}_2\text{-Ph-CH}_3/\text{RGO}$ nanokompozitlerinin Raman spektrumları.

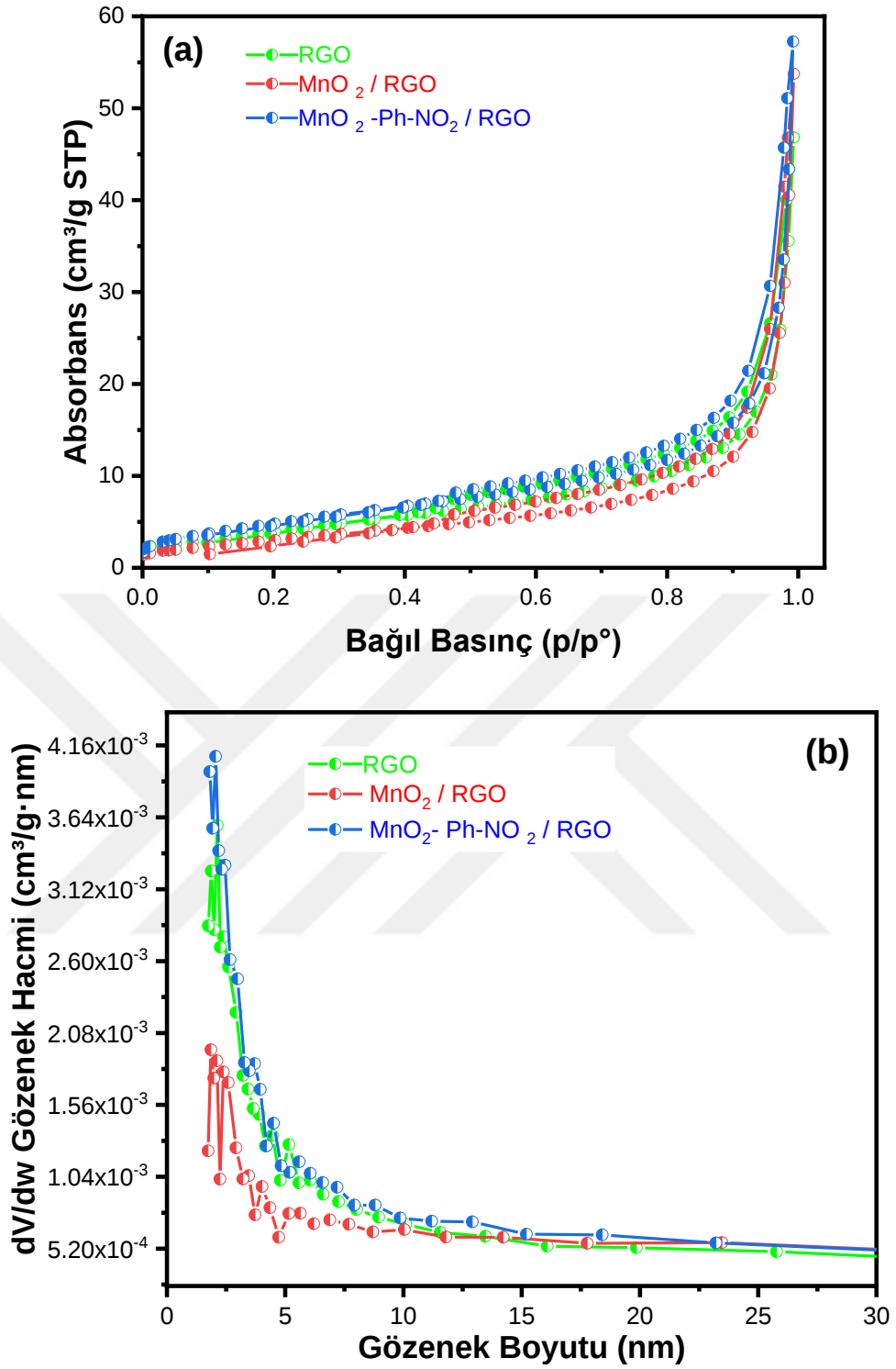
BET analizi

RGO, MnO₂/RGO, MnO₂-Ph-NO₂/RGO, MnO₂-Ph-COOH/RGO, MnO₂-Ph-OH/RGO, MnO₂-Ph-CH₃/RGO ve MnO₂-Ph/RGO kompozitlerinin BET analizini incelemek, diazonyum nanoparçacıklarının varlığının, kompozit parçacıklarının çapını değiştirdiğini Şekil 42 göstermektedir. Bu çalışmamızda tüm nanokompozitlerin gözenek boyutu 300-500 nm arasında hesaplandı. Ayrıca, aktif ve inaktif MnO₂ nanokompozitlerinin diazonyum ilavesi ile malzemelerin gözenek çapı değiştirilmiştir. Tüm nanokompozitlerin yüzey alanları 11-18 m² g⁻¹ arasında olarak sunulmuştur. Bu sonuçlar, inaktif nanokompozitte yüzey alanının arttığını, aktifleştirilmiş nanokompozitte ise yüzey alanının azaldığını göstermektedir (Tablo 1).

MnO₂-Ph-NO₂'nin yüksek yüzey alanı (19.216 m²/g) ve gözenek hacimleri (0.09 cm³/g) hibrit sistem uygulamaları için geniş bir alan sağlayabilir ve elektrokimyasal yüzey reaksiyonlarını geliştirebilir (Gao *et al.* 2018). Bu nedenle, daha yüksek konsantrasyonda elektrokimyasal olarak aktif bölgeler, elektroaktif malzemeler ve elektrolit iyonları arasında daha büyük arayüzey alanı ve hızlı iyonik difüzyon için daha kısa difüzyon yolları sağlar. Sonuç olarak, üstün kapasitans sağlamak için kullanışlıdır (Ates *et al.* 2020).

Tablo 1. BET RGO, MnO₂/RGO, MnO₂-Ph-NO₂/RGO, MnO₂-Ph-COOH/RGO, MnO₂-Ph-OH/RGO, MnO₂-Ph-CH₃/RGO ve MnO₂-Ph/RGO Analizinin Özelliklerini Göstermektedir

BET analiz	RGO	MnO ₂ /RGO	MnO ₂ -Ph-NO ₂ /RGO	MnO ₂ -Ph-COOH/RGO	MnO ₂ -Ph-OH/RGO	MnO ₂ -Ph-CH ₃ /RGO	MnO ₂ -Ph/RGO
BET Yüzey Alanı, m ² /g	15,637	11,751	18,674	17,499	14,326	15,194	15,821
BJH Adsorpsiyon kümülatif gözeneklerin yüzey alanı, m ² /g	17,224	13,330	19,216	18,763	16,583	17,080	17,298
BJH Adsorpsiyon kümülatif gözenek hacmi, cm ³ /g	0,0721	0,083	0,088	0,082	0,1057	0,099	0,096
BJH Adsorpsiyon ortalama gözenek genişliği (4V/A), nm	16,728	24,820	18,324	17,545	25,491	23,104	22,318
Ortalama Nanopartikül Büyüklüğü, nm	383,697	510,582	321,299	342,877	418,831	394,898	379,240



Şekil 42. Şekil (a ve b) RGO, RGO/MnO₂ ve RGO/MnO₂-Ph-NO₂ nanokompozitlerinin BET analizi.

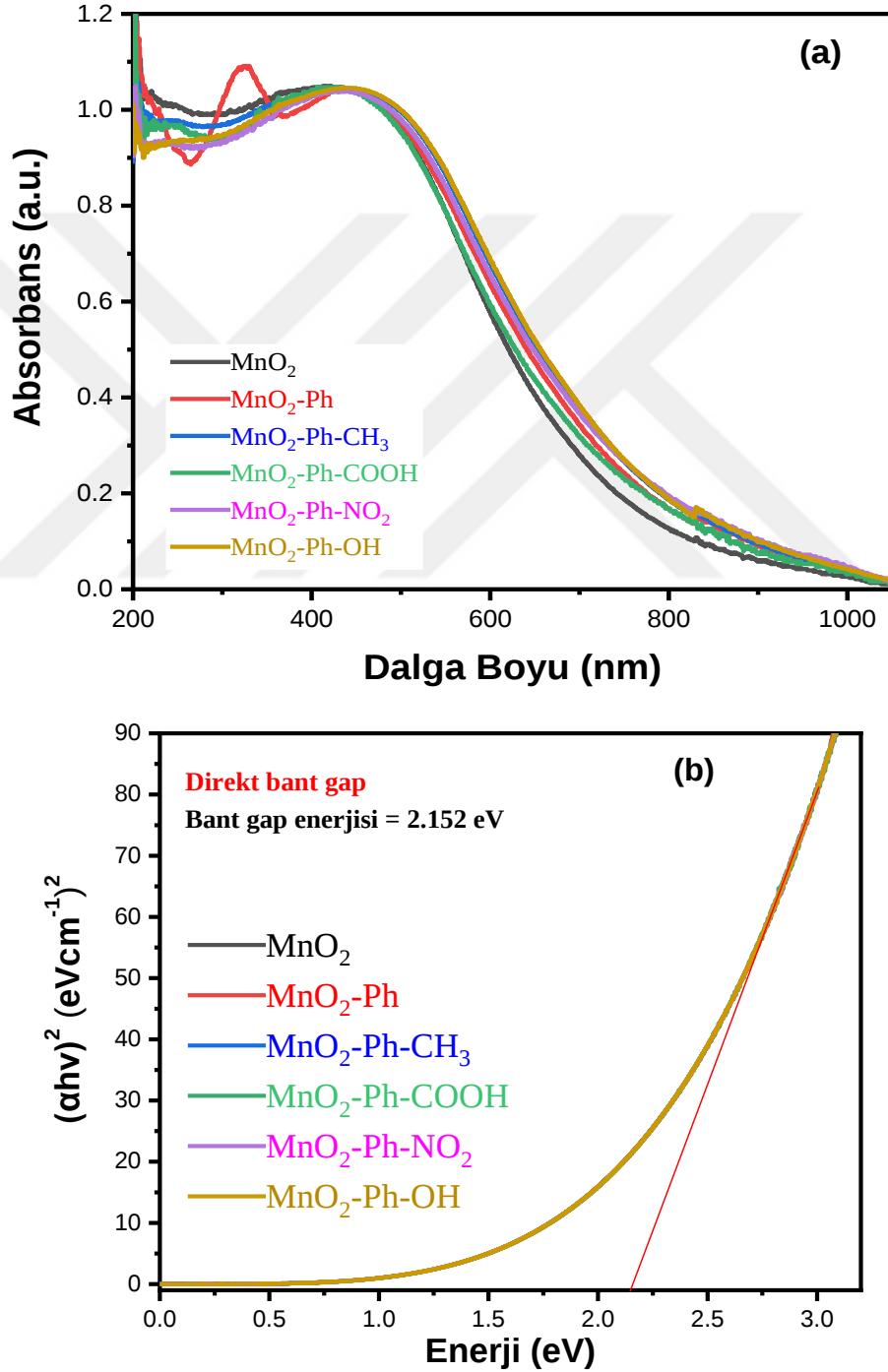
UV-Vis analizi

MnO₂, MnO₂-Ph-NO₂, MnO₂-Ph-COOH, MnO₂-Ph-OH, MnO₂-Ph-CH₃, MnO₂-Ph fotokatalist nanorodların optik tepkisi, UV-Vis tekniği (Şekil 43a) ile karakterize edildi ve bant aralığı enerjisi (E_g), Schuster-Kubelka-Munk denklemi kullanılarak hesaplandı (Shi *et al.* 2015).

$$\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^n \quad (16)$$

α , ν , A ve E_g sırasıyla soğurma katsayısı, ışık frekansı, orantı sabiti ve bant aralığı enerjisidir.

MnO_2 , $\text{MnO}_2\text{-Ph-NO}_2$, $\text{MnO}_2\text{-Ph-COOH}$, $\text{MnO}_2\text{-Ph-OH}$, $\text{MnO}_2\text{-Ph-CH}_3$, $\text{MnO}_2\text{-Ph}$ nanorod fotokatalizörünün E_g 'sinin, $(\alpha h\nu)^n$ 'ye karşı $h\nu$ grafiğindeki x eksenini kesişim noktasına düz çizginin ekstrapolasyonu yapılarak 2.152 eV olduğu bulundu (Şekil 43b) (Padhi *et al.* 2017).



Şekil 43. Şekil (a ve b) MnO_2 , $\text{MnO}_2\text{-Ph-NO}_2$, $\text{MnO}_2\text{-Ph-COOH}$, $\text{MnO}_2\text{-Ph-OH}$, $\text{MnO}_2\text{-Ph-CH}_3$, $\text{MnO}_2\text{-Ph}$ fotokatalist nanorodların optik tepkisi, UV-vis tekniği.

XPS analizi

Aril grupları ile yapılan modifikasyonun MnO_2 malzemelerinin elementel bileşimi üzerindeki etkisi XPS ile incelenmiştir. Tablo 2 ve 3'te verilen değerler, hazırlandığı gibi MnO_2 , $\text{MnO}_2\text{-Ph-NO}_2$, $\text{MnO}_2\text{-Ph-COOH}$, $\text{MnO}_2\text{-Ph-OH}$, $\text{MnO}_2\text{-Ph-CH}_3$, $\text{MnO}_2\text{-Ph}$, $\text{MnO}_2\text{/RGO}$, $\text{MnO}_2\text{-Ph-NO}_2\text{/RGO}$, $\text{MnO}_2\text{-Ph-COOH/RGO}$, $\text{MnO}_2\text{-Ph-OH/RGO}$, $\text{MnO}_2\text{-Ph-CH}_3\text{/RGO}$ ve $\text{MnO}_2\text{-Ph/RGO}$ numunelerinin XPS spektrumlarından gösterildi (Şekil 44 ve 45). Hazırlanan MnO_2 nanoparçacıklarının bileşimi, beklenenden çok daha yüksek bir O-Mn oranı ve alışılmadık derecede düşük bir N içeriği sergilediği için anormal görünüyor. Bu bileşim farklılıkları kör MnO_2 numunelerinde bulunmadığından, bunun nedeni büyük olasılıkla müteakip solvent bazlı işlemede çıkan kirleticilerin sonucudur.

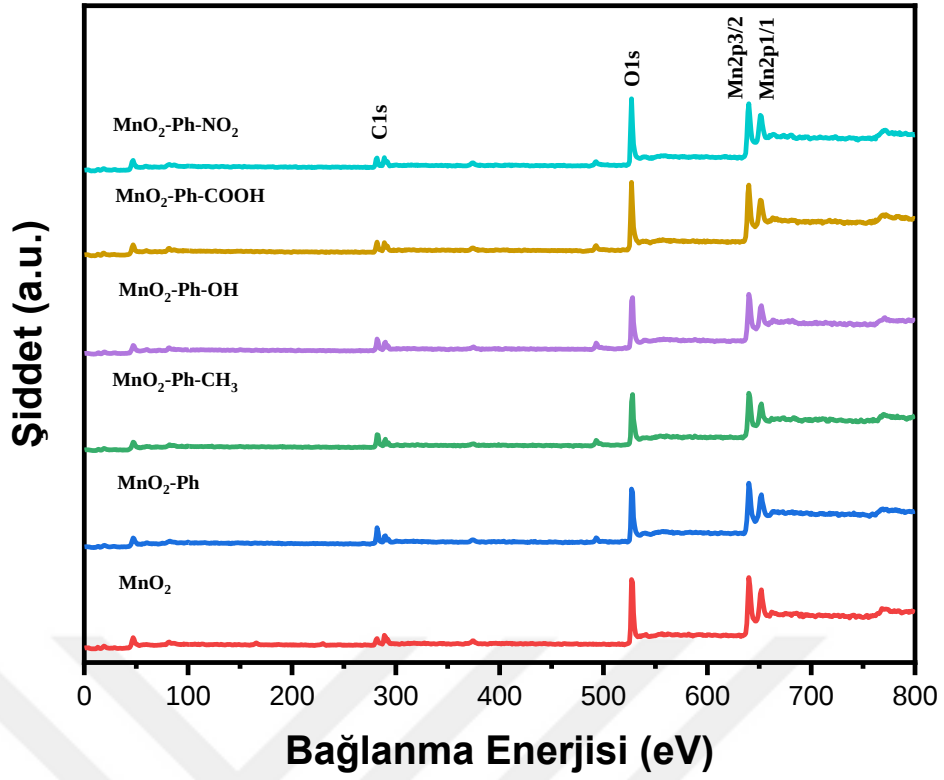
Tablo 2. MnO_2 , $\text{MnO}_2\text{-Ph-NO}_2$, $\text{MnO}_2\text{-Ph-COOH}$, $\text{MnO}_2\text{-Ph-OH}$, $\text{MnO}_2\text{-Ph-CH}_3$, ve $\text{MnO}_2\text{-Ph}$ Nanopartikülleri için XPS Atomik Yüzde Verileri

Numune	XPS atomik yüzde verileri				
	Mn	O	C	K	S
MnO_2	17,30	55,88	15,41	6,25	5,15
$\text{MnO}_2\text{-Ph}$	14,51	44,41	36,70	4,36	0
$\text{MnO}_2\text{-Ph-CH}_3$	14,05	47,82	33,88	4,25	0
$\text{MnO}_2\text{-Ph-OH}$	13,64	50,24	30,30	5,82	0
$\text{MnO}_2\text{-Ph-COOH}$	13,43	55,65	26,12	4,82	0
$\text{MnO}_2\text{-Ph-NO}_2$	16,12	54,76	23,85	5,26	0

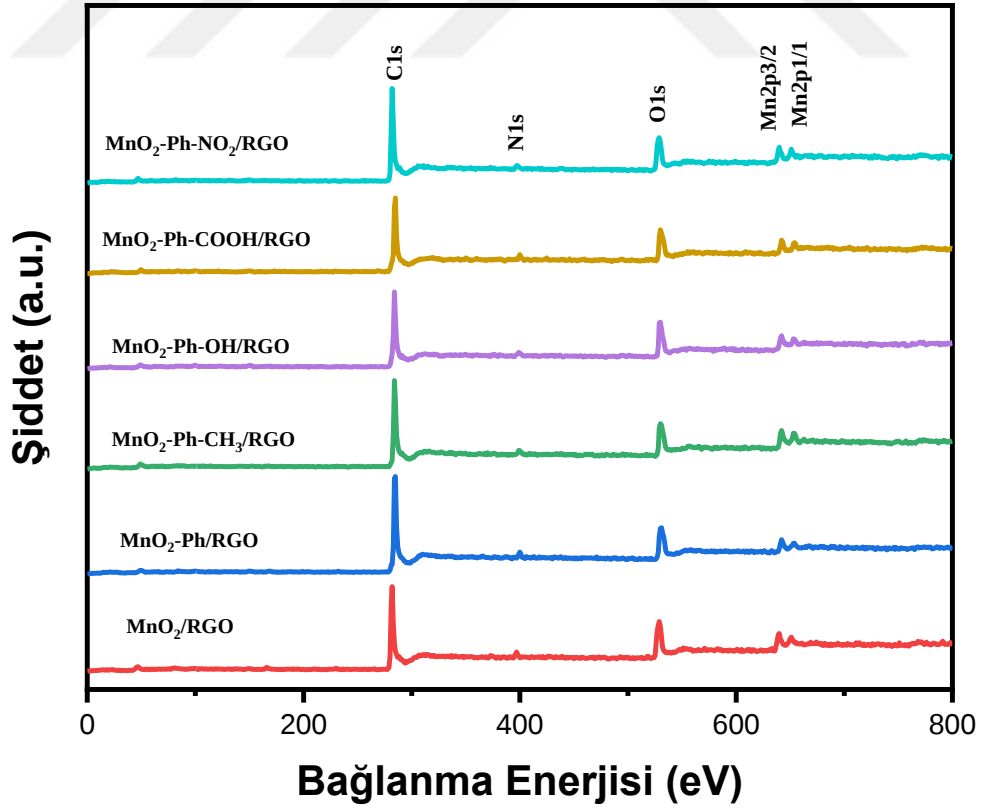
Tablo 3. $\text{MnO}_2\text{/RGO}$, $\text{MnO}_2\text{-Ph-NO}_2\text{/RGO}$, $\text{MnO}_2\text{-Ph-COOH/RGO}$, $\text{MnO}_2\text{-Ph-OH/RGO}$, $\text{MnO}_2\text{-Ph-CH}_3\text{/RGO}$ ve $\text{MnO}_2\text{-Ph/RGO}$ Nanopartikülleri İçin XPS Atomik Yüzde Verileri

Numune	XPS atomik yüzde verileri				
	Mn	O	C	N	S
$\text{MnO}_2\text{/RGO}$	1,61	14,64	80,03	2,61	1,11
$\text{MnO}_2\text{-Ph/RGO}$	1,09	12,11	84,77	2,04	0
$\text{MnO}_2\text{-Ph-CH}_3\text{/RGO}$	1,52	13,01	82,81	2,66	0
$\text{MnO}_2\text{-Ph-OH/RGO}$	1,64	16,33	79,70	2,33	0
$\text{MnO}_2\text{-Ph-COOH/RGO}$	1,50	14,44	81	3,06	0
$\text{MnO}_2\text{-Ph-NO}_2\text{/RGO}$	1,32	13,04	83,09	2,56	0

Tüm modifiye edilmiş numuneler, önemli N sinyalleri ve C içeriğinde bir artış göstermektedir. Bu, yüzeyde hem yüksek C hem de N içeriğine katkıda bulunan aril grupları olduğuna dair daha fazla kanıt sağlamaktadır.



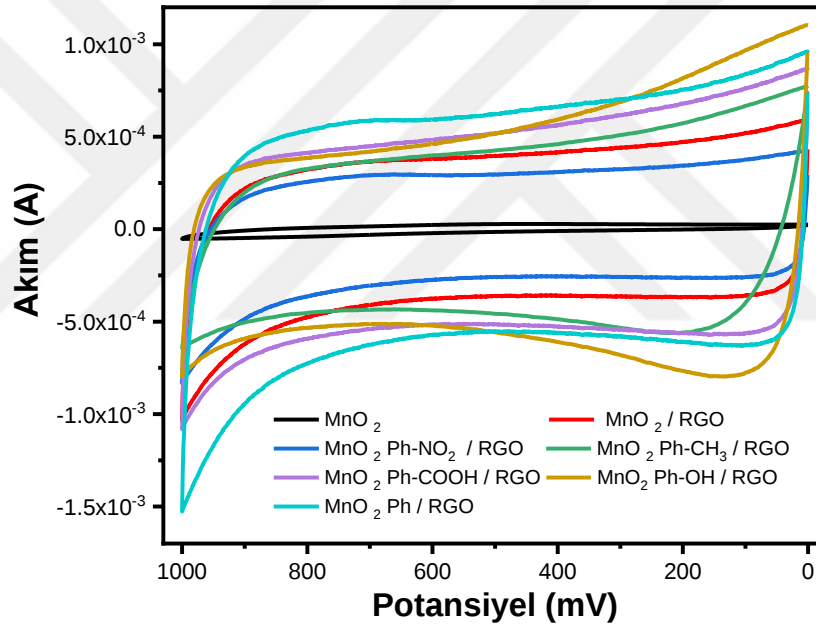
Şekil 44. MnO_2 , $\text{MnO}_2\text{-Ph-NO}_2$, $\text{MnO}_2\text{-Ph-COOH}$, $\text{MnO}_2\text{-Ph-OH}$, $\text{MnO}_2\text{-Ph-CH}_3$, ve $\text{MnO}_2\text{-Ph}$ nanoparçacıklarının XPS'si.



Şekil 45. MnO_2/RGO , $\text{MnO}_2\text{-Ph-NO}_2/\text{RGO}$, $\text{MnO}_2\text{-Ph-COOH}/\text{RGO}$, $\text{MnO}_2\text{-Ph-OH}/\text{RGO}$, $\text{MnO}_2\text{-Ph-CH}_3/\text{RGO}$ ve $\text{MnO}_2\text{-Ph}/\text{RGO}$ nanopartikülleri için XPS.

Elektrokimyasal Kapasitif Ölçümler

Sentezlenen MnO_2 , RGO, $\text{MnO}_2\text{-Ph-R}$, MnO_2/RGO ve $\text{MnO}_2\text{-Ph-R/RGO}$ materyallerin elektrokimyasal kapasitif özellikleri Na_2SO_4 elektrolit ortamında üç-elektrot hücre konfigürasyonu kullanılarak dönüşümlü voltametri (CV), galvanostatik şarj-deşarj (GCD) ve elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) teknikleri ile araştırıldı. Tipik üç elektrotlu hücrede kapasitif performansların analizi için, karbon kağıt esnek yapısından dolayı çalışma elektrotu olarak kullanıldı. Kullanılmadan önce karbon kağıt sırasıyla etanol, aseton ve deiyonize su ile yıkandı ve azot atmosferinde kurutuldu. Daha sonra hazırlanan aktif elektrot materyalleri 1 cm x 1 cm alanında kesilmiş karbon kağıtlar üzerine damlatma-kurutma yöntemi ile kaplandı. Elektrot yüzeyindeki en uygun aktif materyal miktarı ön işlemlerle tespit edildi. Üç elektrotlu hücrede platin tel ve $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{KCl}$ (3.0 M) elektrotlar sırasıyla karşıt ve referans elektrotlar olarak kullanıldı.



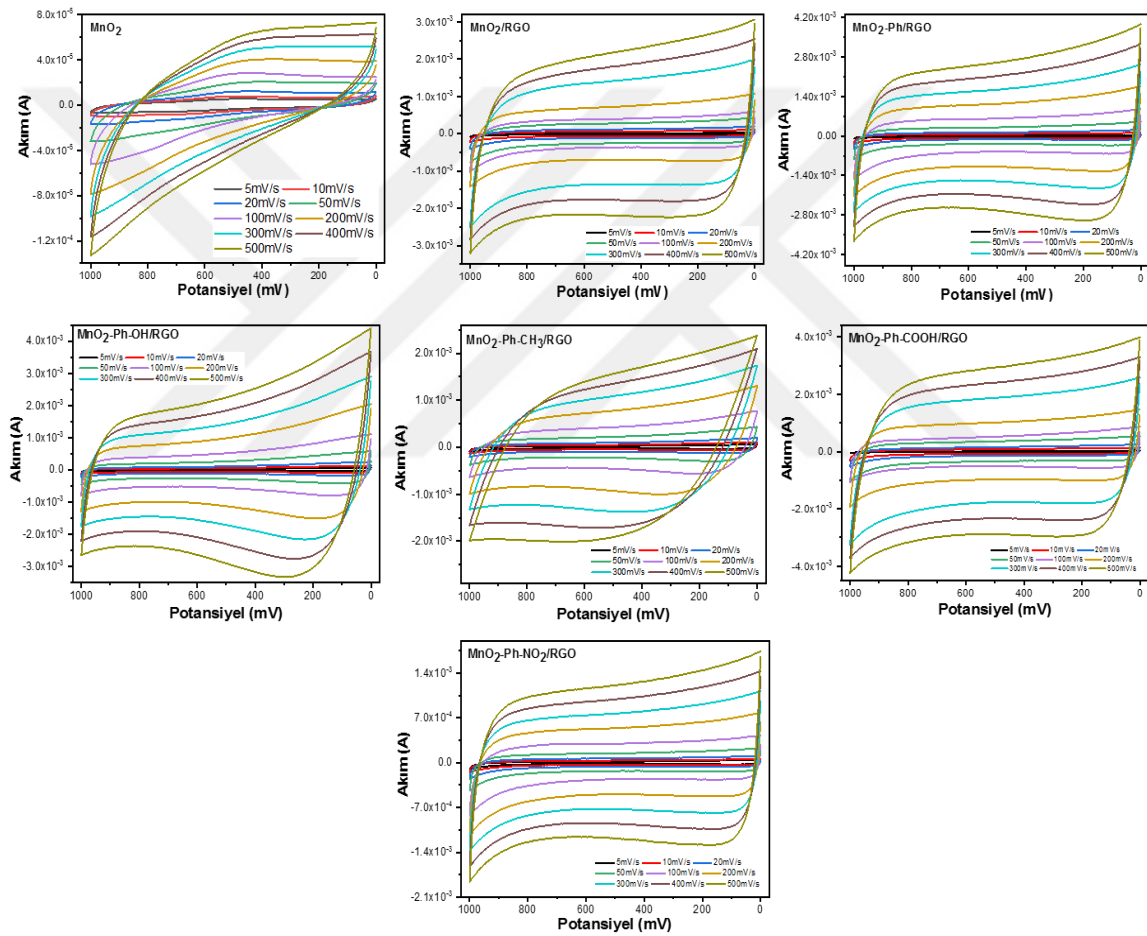
Şekil 46. MnO_2 , MnO_2/RGO , $\text{MnO}_2\text{-Ph/RGO}$, $\text{MnO}_2\text{-Ph-NO}_2/\text{RGO}$, $\text{MnO}_2\text{-Ph-COOH/RGO}$, $\text{MnO}_2\text{-Ph-OH/RGO}$, $\text{MnO}_2\text{-Ph-CH}_3/\text{RGO}$ filmlerinin 50 mV s^{-1} tarama hızında kaydedilen CV eğrileri.

Şekil 46, MnO_2 , MnO_2/RGO ve $\text{MnO}_2\text{-Ph-R/RGO}$ filmlerinin karşılaştırmalı CV eğrilerini göstermektedir. Görüldüğü gibi CV eğrileri $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{KCl}$ (3.0 M) elektrota karşı 0-1 V potansiyel penceresi içerisinde ideal çift tabaka davranışını sergilemektedirler. Spesifik kapasitans değerleri CV eğrilerinin entegre alanları ile yakın bir şekilde ilişkilidir ve daha büyük entegre CV alanı daha yüksek kapasitansa işaret eder. Bu doğrultuda üç-elektrot sisteminde elektrotların spesifik kapasitansları (C_s , F g^{-1}) CV eğrilerinden aşağıda verilen eşitlik ile belirlendi. Burada I (A) kapasitif akım, m (g) aktif materyalin kütlesi, ΔV (V) potansiyel aralığı ve v (V s^{-1}) tarama hızıdır.

$$C_{s,CV} = \frac{\int I(V)dV}{m \times \Delta V \times v} \quad (17)$$

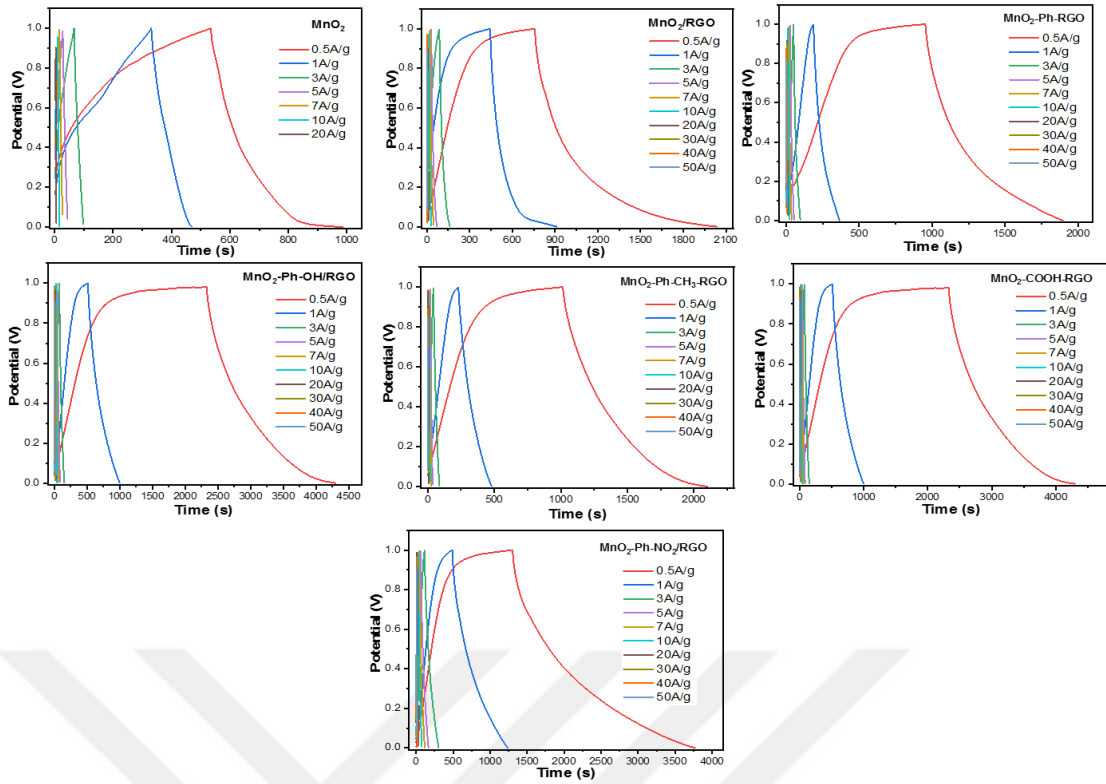
CV eğrilerinden açık bir şekilde MnO_2 -Ph- NO_2 /RGO, MnO_2 -Ph-COOH/RGO, MnO_2 -Ph-OH/RGO, MnO_2 -Ph- CH_3 /RGO ve MnO_2 -Ph/RGO filmlerinin MnO_2 ve MnO_2 /RGO filmlerine kıyasla daha yüksek kapasitans sergilediği görülmektedir.

Şekil 47, MnO_2 , MnO_2 /RGO ve MnO_2 -Ph-R/RGO filmlerin çeşitli tarama hızlarında (5-500 $mV s^{-1}$) kaydedilen CV eğrilerini göstermektedir. Tarama hızı artarken gözlenen akım yoğunlukları dereceli bir şekilde artmaktadır ve CV eğrileri onların dikdörtgensel biçimini korumaktadırlar.



Şekil 47. MnO_2 , MnO_2 /RGO, MnO_2 -Ph/RGO, MnO_2 -Ph- NO_2 /RGO, MnO_2 -Ph-COOH/RGO, MnO_2 -Ph-OH/RGO, MnO_2 -Ph- CH_3 /RGO filmlerinin farklı tarama hızlarında kaydedilen CV eğrileri.

Filmlerin kapasitif davranışı daha ileri GCD tekniği kullanılarak analiz edildi. Şekil 48, MnO_2 , MnO_2 /RGO ve MnO_2 -Ph-R/RGO filmlerinin farklı akım yoğunluklarında (0.5-50 $A g^{-1}$) GCD eğrilerini göstermektedir. Tüm eğriler 0-1 V potansiyel aralığında kısmen üçgensel biçim sergilemektedirler. Bu durum filmlerin mükemmel elektrokimyasal davranışı ile açıklanmaktadır.



Şekil 48. MnO₂, MnO₂/RGO, MnO₂-Ph/RGO, MnO₂-Ph-NO₂/RGO, MnO₂-Ph-COOH/RGO, MnO₂-Ph-OH/RGO, MnO₂-Ph-CH₃/RGO'nin GCD modellerini göstermektedir.

GCD ölçümlerinden kapasitans değerleri takip eden eşitliğe göre hesaplandı. Burada I (A) uygulanan akım yoğunluğu, Δt (s) şarj-deşarj zamanı, m (g) aktif materyalin kütlesi ve ΔV (V) şarj-deşarjın potansiyel aralığıdır.

$$C_{s,GCD} = \frac{I \times \Delta t}{m \times \Delta V} \quad (18)$$

Hazırlanan tüm filmler için GCD eğrilerinden belirlenen kapasitans değerleri Tablo 4 ve 5'de verilmektedir. Görüldüğü gibi en yüksek spesifik kapasitans, MnO₂-Ph-NO₂/RGO filmi için 0,5 A g⁻¹ akım yoğunluğunda 1232 F g⁻¹ olarak belirlendi. Bu değer benzen halkasına bağlı -NO₂ grubunun elektron çekme özelliği ile açıklanabilir. Benzer şekilde benzen halkasında -OH ve -COOH gibi elektron çekici gruplar içeren MnO₂-Ph-COOH/RGO, MnO₂-Ph-OH/RGO filmler içinde 990 F g⁻¹ değerlerine ulaşan yüksek kapasitans değerleri belirlendi.

Tablo 4. MnO₂, MnO₂-Ph-NO₂, MnO₂-Ph-COOH, MnO₂-Ph-OH, MnO₂-Ph-CH₃, ve MnO₂-Ph Nanoparçacıklarının GCD Eğrilerinden Hesaplanan Spesifik Kapasitans Değerleri.

Galvanostatik şarj-deşarjdan özgül kapasitans (GCD)								
Numune	Spesifik kapasitans (GCD), F/g							
	Akım yoğunluğu(A/g)							
	0,5	1	2	3	5	7	10	20
MnO ₂	113,27	68,8	61,12	47,43	39,825	34,61	30,36	21,48
MnO ₂ -Ph	168,35	143,4	126,52	117,45	97,15	80,08	47,07	33,26
MnO ₂ -Ph-CH ₃	153,15	136,4	120,06	106,44	76,1	57,49	42,28	32,36
MnO ₂ -Ph-OH	210,85	180,9	149,98	138,6	120,45	85,4	50,85	44,34
MnO ₂ -Ph-COOH	235	218,8	198,4	189,21	165	85,96	59,6	57,74
MnO ₂ -Ph-NO ₂	250,95	238	216,4	213	153,2	112,49	68,23	58,16

Tablo 5. MnO₂/RGO, MnO₂-Ph-NO₂/RGO, MnO₂-Ph-COOH/RGO, MnO₂-Ph-OH/RGO, MnO₂-Ph-CH₃/RGO ve MnO₂-Ph/RGO Nanokompozit Filmlerinin GCD Eğrilerinden Hesaplanan Spesifik Kapasitans Değerleri

Galvanostatik şarj-deşarjdan özgül kapasitans (GCD)										
Numune	Spesifik kapasitans (GCD), F/g									
	Akım yoğunluğu(A/g)									
	0.5	1	3	5	7	10	20	30	40	50
MnO ₂	113,275	68,8	47,43	39,825	34,615	30,36	21,48	17,025	-	-
MnO ₂ /RGO	641	468,3	224,34	194	179,2	166,8	146,54	117,06	85,48	70,25
MnO ₂ -Ph/RGO	470,95	177,7	139,59	132,1	127,47	123,1	114,76	109,29	105,08	80,75
MnO ₂ -Ph-CH ₃ /RGO	542,5	249,7	133,98	93,95	91,42	88,97	84,3	81	78,8	76,35
MnO ₂ -Ph-OH/RGO	990,5	619,4	474,9	436,1	404,25	364,2	265,8	198,9	153,72	121,10
MnO ₂ -Ph-COOH/RGO	986	488	223,23	212,8	206,64	201,3	192,94	188,31	184,68	168,1
MnO ₂ -Ph-NO ₂ /RGO	1232	747,2	568,8	531,5	520,45	496,2	377,2	336,9	325,52	297,85

SONUÇ

On iki tip elektroaktif malzeme (MnO_2 , $\text{MnO}_2\text{-Ph-NO}_2$, $\text{MnO}_2\text{-Ph-COOH}$, $\text{MnO}_2\text{-Ph-OH}$, $\text{MnO}_2\text{-Ph-CH}_3$, $\text{MnO}_2\text{-Ph}$, $\text{MnO}_2\text{/RGO}$, $\text{MnO}_2\text{-Ph-NO}_2\text{/RGO}$, $\text{MnO}_2\text{-Ph-COOH/RGO}$, $\text{MnO}_2\text{-Ph-OH/RGO}$, $\text{MnO}_2\text{-Ph-CH}_3\text{/RGO}$ ve $\text{MnO}_2\text{-Ph/RGO}$) hidrotermal sentez yöntemi kullanılarak başarı bir şekilde sentezlendi. Hazırlanan nanoyapıların FT-IR, XRD, SEM, Raman, BET gibi tekniklerle yapısal ve morfolojik analizleri yapıldı ve arzulanan nanoyapıların hazırlandığı doğrulandı. Hazırlanan nanomateriyallerin karbon kağıt üzerinde filmleri hazırlandı ve üç-elektrot sistemi kullanılarak bu filmlerin kapasitif davranışları CV ve GCD teknikleri ile araştırıldı. Sonuçlar hazırlanan aktif materyallerin literatürde verilen değerlere kıyasla oldukça yüksek spesifik kapasitanslar sergilediğini gösterdi. Üstelik $\text{MnO}_2\text{-Ph-NO}_2\text{/RGO}$, $\text{MnO}_2\text{-Ph-COOH/RGO}$ ve $\text{MnO}_2\text{-Ph-OH/RGO}$ filmler, 900-1200 F g^{-1} intervalinde değişen spesifik kapasitans değerleri ile araştırılan nanoyapılar arasında en yüksek kapasitans değerleri sergiledi.

- Ahmed, M. S., & Jeon, S. J. J. o. P. S. (2012). New functionalized graphene sheets for enhanced oxygen reduction as metal-free cathode electrocatalysts. *218*, 168-173.
- Ahmed, S. (2012). On being included. In *On Being Included*: Duke University Press.
- Ai, K., Liu, Y., Lu, L., Cheng, X., & Huo, L. J. J. o. M. C. (2011). A novel strategy for making soluble reduced graphene oxide sheets cheaply by adopting an endogenous reducing agent. *21*(10), 3365-3370.
- Allagui, A., Freeborn, T. J., Elwakil, A. S., Fouda, M. E., Maundy, B. J., Radwan, A. G., Abdelkareem, M. A. J. J. o. P. S. (2018). Review of fractional-order electrical characterization of supercapacitors. *400*, 457-467.
- Ates, M., Mizrak, I., Kuzgun, O., & Aktas, S. J. I. (2020). Synthesis, characterization, and supercapacitor performances of activated and inactivated rGO/MnO₂ and rGO/MnO₂/PPy nanocomposites. *26*, 4723-4735.
- Augustyn, V., Simon, P., Dunn, B. J. E., & Science, E. (2014). Pseudocapacitive oxide materials for high-rate electrochemical energy storage. *7*(5), 1597-1614.
- Bahar, N., & Ekinici, D. J. E. A. (2020). Hollow porous gold nanoparticle/reduced graphene oxide composite films for electrochemical supercapacitor applications. *337*, 135844.
- Banerjee, S., De, B., Sinha, P., Cherusseri, J., & Kar, K. K. J. H. o. N. S. M. I. C. (2020). Applications of supercapacitors. 341-350.
- Banerjee, S., Sinha, P., Verma, K. D., Pal, T., De, B., Cherusseri, J., Kar, K. K. J. H. o. N. S. M. I. C. (2020). Capacitor to supercapacitor. 53-89.
- Bao, L., & Li, X. J. A. m. (2012). Towards textile energy storage from cotton T-shirts. *24*(24), 3246-3252.
- Bekyarova, E., Itkis, M. E., Ramesh, P., Berger, C., Sprinkle, M., de Heer, W. A., & Haddon, R. C. J. J. o. t. A. C. S. (2009). Chemical modification of epitaxial graphene: spontaneous grafting of aryl groups. *131*(4), 1336-1337.
- Bell, K., Brooksby, P., Polson, M., & Downard, A. J. C. C. (2014). Evidence for covalent bonding of aryl groups to MnO₂ nanorods from diazonium-based grafting. *50*(89), 13687-13690.
- Brousse, T., Toupin, M., Dugas, R., Athouel, L., Crosnier, O., & Belanger, D. J. J. o. t. E. S. (2006). Crystalline MnO₂ as possible alternatives to amorphous compounds in electrochemical supercapacitors. *153*(12), A2171.
- Carver, J., Schweitzer, G., & Carlson, T. A. J. T. J. o. C. P. (1972). Use of X-ray photoelectron spectroscopy to study bonding in Cr, Mn, Fe, and Co compounds. *57*(2), 973-982.
- Castner, D. G., Hinds, K., & Grainger, D. W. J. L. (1996). X-ray photoelectron spectroscopy sulfur 2p study of organic thiol and disulfide binding interactions with gold surfaces. *12*(21), 5083-5086.
- Chabot, P. (2013). *The philosophy of Simondon: Between technology and individuation*: A&C Black.
- Chamoli, P., Banerjee, S., Raina, K., & Kar, K. K. J. H. o. N. S. M. I. C. (2020). Characteristics of graphene/reduced graphene oxide. 155-177.

- Chamoli, P., Das, M. K., Kar, K. K. J. J. o. P., & Solids, C. o. (2018). Urea-assisted low temperature green synthesis of graphene nanosheets for transparent conducting film. *113*, 17-25.
- Cheng, M., Sami, S. S., & Wu, J. J. A. e. (2017). Benefits of using virtual energy storage system for power system frequency response. *194*, 376-385.
- Cherusseri, J., & Kar, K. K. J. J. o. M. C. A. (2016). Ultra-flexible fibrous supercapacitors with carbon nanotube/polypyrrole brush-like electrodes. *4*(25), 9910-9922.
- Chmiola, J., Yushin, G., Gogotsi, Y., Portet, C., Simon, P., & Taberna, P.-L. J. s. (2006). Anomalous increase in carbon capacitance at pore sizes less than 1 nanometer. *313*(5794), 1760-1763.
- Choi, B. G., Chang, S.-J., Kang, H.-W., Park, C. P., Kim, H. J., Hong, W. H., . . . Huh, Y. S. J. N. (2012). High performance of a solid-state flexible asymmetric supercapacitor based on graphene films. *4*(16), 4983-4988.
- Choi, B. G., Huh, Y. S., Hong, W. H., Kim, H. J., & Park, H. S. J. N. (2012). Electrochemical assembly of MnO₂ on ionic liquid-graphene films into a hierarchical structure for high rate capability and long cycle stability of pseudocapacitors. *4*(17), 5394-5400.
- Chu, S., & Majumdar, A. J. n. (2012). Opportunities and challenges for a sustainable energy future. *488*(7411), 294-303.
- Conway, J. M. J. J. o. a. P. (1999). Distinguishing contextual performance from task performance for managerial jobs. *84*(1), 3.
- Dai, Y., Wang, K., & Xie, J. J. A. P. L. (2007). From spinel Mn₃O₄ to layered nanoarchitectures using electrochemical cycling and the distinctive pseudocapacitive behavior. *90*(10), 104102.
- De, B., Banerjee, S., Verma, K. D., Pal, T., Manna, P., & Kar, K. K. J. H. o. N. S. M. I. P. (2020). Transition metal oxides as electrode materials for supercapacitors. 89-111.
- De, B., Yadav, A., Khan, S., Kar, K. K. J. A. a. m., & interfaces. (2017). A facile methodology for the development of a printable and flexible all-solid-state rechargeable battery. *9*(23), 19870-19880.
- Deng, W., Ji, X., Chen, Q., & Banks, C. E. J. R. A. (2011). Electrochemical capacitors utilising transition metal oxides: an update of recent developments. *1*(7), 1171-1178.
- Divyashree, A., & Hegde, G. J. R. A. (2015). Activated carbon nanospheres derived from bio-waste materials for supercapacitor applications—a review. *5*(107), 88339-88352.
- Eftekhari, A. (2018). Surface diffusion and adsorption in supercapacitors. In: ACS Publications.
- Eftekhari, A., Li, L., & Yang, Y. J. J. o. P. S. (2017). Polyaniline supercapacitors. *347*, 86-107.
- Enerji, T., & Bakanlıgı, T. K. J. E. A. h. e. g. t. b.-m.-e.-b. E. T. (2021). Biyokütle. *28*, 2021.
- Enock, T. K., King'ondo, C. K., Pogrebnoi, A., & Jande, Y. A. C. J. I. J. o. E. (2017). Status of biomass derived carbon materials for supercapacitor application. *2017*, 1-14.
- Espinar, B., & Mayer, D. (2011). The role of energy storage for mini-grid stabilization.
- Fan, X., Sun, H., Yuan, Z., Li, Z., Shi, R., & Razmjoo, N. J. E. R. (2020). Multi-objective optimization for the proper selection of the best heat pump technology in a fuel cell-heat pump micro-CHP system. *6*, 325-335.
- Feng, B., Yao, P. M., Li, Y., Devlin, C. M., Zhang, D., Harding, H. P., Fisher, E. A. J. N. c. b. (2003). The endoplasmic reticulum is the site of cholesterol-induced cytotoxicity in macrophages. *5*(9), 781-792.

- Frackowiak, E. J. P. c. c. p. (2007). Carbon materials for supercapacitor application. 9(15), 1774-1785.
- Gao, Y.-P., Huang, K.-J., Wu, X., Hou, Z.-Q., Liu, Y.-Y. J. J. o. a., & compounds. (2018). MoS₂ nanosheets assembling three-dimensional nanospheres for enhanced-performance supercapacitor. 741, 174-181.
- Gonzalez-Longatt, F. M., & Alhejaj, S. M. (2016). *Enabling inertial response in utility-scale battery energy storage system*. Paper presented at the 2016 IEEE Innovative Smart Grid Technologies-Asia (ISGT-Asia).
- González, A., Goikolea, E., Barrena, J. A., Mysyk, R. J. R., & reviews, s. e. (2016). Review on supercapacitors: Technologies and materials. 58, 1189-1206.
- Graves, P., & Gardiner, D. J. S. (1989). Practical raman spectroscopy. 10, 978-973.
- Guan, L., Yu, L., & Chen, G. Z. J. E. A. (2016). Capacitive and non-capacitive faradaic charge storage. 206, 464-478.
- Guo, Y., Guo, S., Ren, J., Zhai, Y., Dong, S., & Wang, E. J. A. n. (2010). Cyclodextrin functionalized graphene nanosheets with high supramolecular recognition capability: synthesis and host– guest inclusion for enhanced electrochemical performance. 4(7), 4001-4010.
- He, Y., Chen, W., Gao, C., Zhou, J., Li, X., & Xie, E. J. N. (2013). An overview of carbon materials for flexible electrochemical capacitors. 5(19), 8799-8820.
- He, Y., Chen, W., Li, X., Zhang, Z., Fu, J., Zhao, C., & Xie, E. J. A. n. (2013). Freestanding three-dimensional graphene/MnO₂ composite networks as ultralight and flexible supercapacitor electrodes. 7(1), 174-182.
- Hu, Y., Doeff, M. M., Kostecki, R., & Fiñones, R. J. J. o. t. E. S. (2004). Electrochemical performance of sol-gel synthesized LiFePO₄ in lithium batteries. 151(8), A1279.
- Huang, Q., Wang, X., Li, J., Dai, C., Gamboa, S., & Sebastian, P. J. J. o. P. S. (2007). Nickel hydroxide/activated carbon composite electrodes for electrochemical capacitors. 164(1), 425-429.
- Hughes, M., Chen, G. Z., Shaffer, M. S., Fray, D. J., Windle, A. H. J. C. s., & technology. (2004). Controlling the nanostructure of electrochemically grown nanoporous composites of carbon nanotubes and conducting polymers. 64(15), 2325-2331.
- Hummers Jr, W. S., & Offeman, R. E. J. J. o. t. a. c. s. (1958). Preparation of graphitic oxide. 80(6), 1339-1339.
- Jafarizad, A., Aghanejad, A., Sevim, M., Metin, Ö., Barar, J., Omid, Y., & Ekinici, D. J. C. (2017). Gold nanoparticles and reduced graphene oxide-gold nanoparticle composite materials as covalent drug delivery systems for breast cancer treatment. 2(23), 6663-6672.
- Jagst, E. (2010). *Surface functional group characterization using chemical derivatization X-ray photoelectron spectroscopy (CD-XPS)*.
- Jayalakshmi, M., & Balasubramanian, K. J. I. J. E. S. (2008). Simple capacitors to supercapacitors-an overview. 3(11), 1196-1217.
- Jiang, K., Lepak, D. P., Hu, J., & Baer, J. C. J. A. o. m. J. (2012). How does human resource management influence organizational outcomes? A meta-analytic investigation of mediating mechanisms. 55(6), 1264-1294.

- Jiang, Y., Ling, X., Jiao, Z., Li, L., Ma, Q., Wu, M., Zhao, B. J. E. A. (2015). Flexible of multiwalled carbon nanotubes/manganese dioxide nanoflake textiles for high-performance electrochemical capacitors. *153*, 246-253.
- Kar, A. K., & Dwivedi, Y. K. J. I. J. o. I. M. (2020). Theory building with big data-driven research—Moving away from the “What” towards the “Why”. *54*, 102205.
- Kar, K. K. (2020). *Handbook of nanocomposite supercapacitor materials II* (Vol. 302): Springer.
- Khan, Z., Park, S., Hwang, S. M., Yang, J., Lee, Y., Song, H.-K., Ko, H. J. N. A. M. (2016). Hierarchical urchin-shaped α -MnO₂ on graphene-coated carbon microfibers: A binder-free electrode for rechargeable aqueous Na–air battery. *8*(7), e294-e294.
- Kim, C., Park, S. H., Cho, J. I., Lee, D. Y., Park, T. J., Lee, W. J., & Yang, K. S. J. J. o. R. S. (2004). Raman spectroscopic evaluation of polyacrylonitrile-based carbon nanofibers prepared by electrospinning. *35*(11), 928-933.
- Kim, C., & Yang, K. J. A. p. l. (2003). Electrochemical properties of carbon nanofiber web as an electrode for supercapacitor prepared by electrospinning. *83*(6), 1216-1218.
- Kouchachvili, L., Yaïci, W., & Entchev, E. J. J. o. P. S. (2018). Hybrid battery/supercapacitor energy storage system for the electric vehicles. *374*, 237-248.
- Kumar, R., Carroll, C., Hartikainen, A., & Martín, O. A. (2019). ArviZ a unified library for exploratory analysis of Bayesian models in Python.
- Lashof, D. A., & Ahuja, D. R. J. N. (1990). Relative contributions of greenhouse gas emissions to global warming. *344*(6266), 529-531.
- Lee, H. Y., & Goodenough, J. J. J. o. S. S. C. (1999). Ideal supercapacitor behavior of amorphous V₂O₅· nH₂O in potassium chloride (KCl) aqueous solution. *148*(1), 81-84.
- Lee, J., Choudhury, S., Weingarth, D., Kim, D., Presser, V. J. A. a. m., & interfaces. (2016). High performance hybrid energy storage with potassium ferricyanide redox electrolyte. *8*(36), 23676-23687.
- Lee, S. W., Kim, J., Chen, S., Hammond, P. T., & Shao-Horn, Y. J. A. n. (2010). Carbon nanotube/manganese oxide ultrathin film electrodes for electrochemical capacitors. *4*(7), 3889-3896.
- Li, Z., Wang, J., Liu, S., Liu, X., & Yang, S. J. J. o. P. S. (2011). Synthesis of hydrothermally reduced graphene/MnO₂ composites and their electrochemical properties as supercapacitors. *196*(19), 8160-8165.
- Libich, J., Sedlarikova, M., Vondrák, J., Máca, J., Čudek, P., Fibek, M., Fafílek, G. J. E. T. (2018). Performance of Graphite Negative Electrode in Lithium-Ion Battery Depending upon the Electrode Thickness. *87*(1), 3.
- Liu, C., Yu, Z., Neff, D., Zhamu, A., & Jang, B. Z. J. N. l. (2010). Graphene-based supercapacitor with an ultrahigh energy density. *10*(12), 4863-4868.
- Mahapatra, S., & Dasappa, S. J. E. f. s. d. (2012). Rural electrification: Optimising the choice between decentralised renewable energy sources and grid extension. *16*(2), 146-154.
- Meng, Q., Cai, K., Chen, Y., & Chen, L. J. N. E. (2017). Research progress on conducting polymer based supercapacitor electrode materials. *36*, 268-285.
- Merson, A., Dittrich, T., Zidon, Y., Rappich, J., & Shapira, Y. J. A. p. l. (2004). Charge transfer from TiO₂ into adsorbed benzene diazonium compounds. *85*(6), 1075-1076.

- Muzaffar, A., Ahamed, M. B., Deshmukh, K., & Thirumalai, J. (2019). A review on recent advances in hybrid supercapacitors: Design, fabrication and applications. *Renewable and sustainable energy reviews*, 101, 123-145.
- Muzaffar, A., Ahamed, M. B., Deshmukh, K., Thirumalai, J. J. R., & reviews, s. e. (2019). A review on recent advances in hybrid supercapacitors: Design, fabrication and applications. 101, 123-145.
- Muzaffar, A., Ahamed, M. B., & Deshmukh, K. J. F. s. n. (2021). Conducting polymer electrolytes for flexible supercapacitors. 233-262.
- Nagaraju, G., Ko, Y. H., Cha, S. M., Im, S. H., & Yu, J. S. J. N. R. (2016). A facile one-step approach to hierarchically assembled core-shell-like $\text{MnO}_2@ \text{MnO}_2$ nanoarchitectures on carbon fibers: An efficient and flexible electrode material to enhance energy storage. 9, 1507-1522.
- Nagaraju, G., Raju, G. S. R., Ko, Y. H., & Yu, J. S. J. N. (2016). Hierarchical Ni-Co layered double hydroxide nanosheets entrapped on conductive textile fibers: a cost-effective and flexible electrode for high-performance pseudocapacitors. 8(2), 812-825.
- Najib, S., & Erdem, E. J. N. A. (2019). Current progress achieved in novel materials for supercapacitor electrodes: mini review. 1(8), 2817-2827.
- Nam, K.-W., & Kim, K.-B. J. J. o. t. E. S. (2002). A study of the preparation of NiOx electrode via electrochemical route for supercapacitor applications and their charge storage mechanism. 149(3), A346.
- Naumenko, D., Snitka, V., Snopok, B., Arpiainen, S., & Lipsanen, H. J. N. (2012). Graphene-enhanced Raman imaging of TiO_2 nanoparticles. 23(46), 465703.
- Niu, T., Li, J., Qi, Y., Huang, X., & Ren, Y. J. J. o. M. S. (2021). Preparation and electrochemical properties of $\alpha\text{-MnO}_2/\text{rGO-PPy}$ composite as cathode material for zinc-ion battery. 56(29), 16582-16590.
- Owusu, P. A., & Asumadu-Sarkodie, S. J. C. E. (2016). A review of renewable energy sources, sustainability issues and climate change mitigation. 3(1), 1167990.
- Padhi, D. K., Baral, A., Parida, K., Singh, S., & Ghosh, M. K. J. T. J. o. P. C. C. (2017). Visible light active single-crystal nanorod/needle-like $\alpha\text{-MnO}_2@ \text{RGO}$ nanocomposites for efficient photoreduction of Cr (VI). 121(11), 6039-6049.
- Pal, B., Yang, S., Ramesh, S., Thangadurai, V., & Jose, R. J. N. A. (2019). Electrolyte selection for supercapacitive devices: a critical review. 1(10), 3807-3835.
- Palaniyandy, N., Kebede, M. A., Raju, K., Ozoemena, K. I., Le Roux, L., Mathe, M. K., Physics. (2019). $\alpha\text{-MnO}_2$ nanorod/onion-like carbon composite cathode material for aqueous zinc-ion battery. 230, 258-266.
- Parthé, E., Gelato, L., Chabot, B., Penzo, M., Cenxual, K., & Gladyshevskii, R. (2013). *TYPIX standardized data and crystal chemical characterization of inorganic structure types*: Springer Science & Business Media.
- Ragupathy, P., Vasan, H., & Munichandraiah, N. J. J. o. t. E. S. (2007). Synthesis and characterization of nano- MnO_2 for electrochemical supercapacitor studies. 155(1), A34.
- Ren, S., Lei, H., Wang, L., Bu, Q., Chen, S., & Wu, J. J. B. e. (2013). Thermal behaviour and kinetic study for woody biomass torrefaction and torrefied biomass pyrolysis by TGA. 116(4), 420-426.

- Saby, C., Ortiz, B., Champagne, G. Y., & Bélanger, D. J. L. (1997). Electrochemical modification of glassy carbon electrode using aromatic diazonium salts. 1. Blocking effect of 4-nitrophenyl and 4-carboxyphenyl groups. *13*(25), 6805-6813.
- Sampanthar, J. T., Dou, J., Joo, G. G., Widjaja, E., & Eunice, L. Q. H. J. N. (2006). Template-free low temperature hydrothermal synthesis and characterization of rod-shaped manganese oxyhydroxides and manganese oxides. *18*(2), 025601.
- Sanders, S., & Golden, T. D. J. L. (2019). Functionalization of cerium oxide nanoparticles to influence hydrophobic properties. *35*(17), 5841-5847.
- Shao, J., Zhou, X., Liu, Q., Zou, R., Li, W., Yang, J., & Hu, J. J. J. o. M. C. A. (2015). Mechanism analysis of the capacitance contributions and ultralong cycling-stability of the isomorphous $\text{MnO}_2@ \text{MnO}_2$ core/shell nanostructures for supercapacitors. *3*(11), 6168-6176.
- Shao, X., Zhong, Y., Liu, W., & Li, R. Y. M. J. J. o. E. M. (2021). Modeling the effect of green technology innovation and renewable energy on carbon neutrality in N-11 countries? Evidence from advance panel estimations. *296*, 113189.
- Shao, Y., El-Kady, M. F., Sun, J., Li, Y., Zhang, Q., Zhu, M., Kaner, R. B. J. C. r. (2018). Design and mechanisms of asymmetric supercapacitors. *118*(18), 9233-9280.
- Sharma, P., Bhatti, T. J. E. c., & management. (2010). A review on electrochemical double-layer capacitors. *51*(12), 2901-2912.
- Sharma, R., & Kar, K. K. J. J. o. M. C. A. (2015). Effects of structural disorder and nitrogen content on the oxygen reduction activity of polyvinylpyrrolidone-derived multi-doped carbon. *3*(22), 11948-11959.
- Shi, G.-M., Zhang, B., Xu, X.-X., & Fu, Y.-H. J. D. T. (2015). Graphene oxide coated coordination polymer nanobelt composite material: a new type of visible light active and highly efficient photocatalyst for Cr(VI) reduction. *44*(24), 11155-11164.
- Shinomiya, T., Gupta, V., & Miura, N. J. E. a. (2006). Effects of electrochemical-deposition method and microstructure on the capacitive characteristics of nano-sized manganese oxide. *51*(21), 4412-4419.
- Simon, P., & Gogotsi, Y. J. N. m. (2008). Materials for electrochemical capacitors. *7*(11), 845-854.
- Singh, S. K., Akhtar, M. J., Kar, K. K. J. A. a. m., & interfaces. (2018). Hierarchical carbon nanotube-coated carbon fiber: ultra lightweight, thin, and highly efficient microwave absorber. *10*(29), 24816-24828.
- Sinha, P., Banerjee, S., & Kar, K. K. J. H. o. N. S. M. I. C. (2020). Characteristics of activated carbon. *125-154*.
- Sinha, P., & Kar, K. K. (2020). Introduction to supercapacitors. In *Handbook of Nanocomposite Supercapacitor Materials II: Performance* (pp. 1-28): Springer.
- Tahalyani, J., Akhtar, M. J., Cherusseri, J., & Kar, K. K. J. H. o. N. S. M. I. C. (2020). Characteristics of capacitor: fundamental aspects. *1-51*.
- Tian, M., Du, M., Qu, L., Zhang, K., Li, H., Zhu, S., & Liu, D. J. J. o. P. S. (2016). Conductive reduced graphene oxide/ MnO_2 carbonized cotton fabrics with enhanced electrochemical, -heating, and-mechanical properties. *326*, 428-437.
- Toupin, M., Brousse, T., & Bélanger, D. J. C. o. M. (2004). Charge storage mechanism of MnO_2 electrode used in aqueous electrochemical capacitor. *16*(16), 3184-3190.

- Tsay, K.-C., Zhang, L., & Zhang, J. J. E. A. (2012). Effects of electrode layer composition/thickness and electrolyte concentration on both specific capacitance and energy density of supercapacitor. *60*, 428-436.
- Ünal, E., Urbinati, A., & Chiaroni, D. J. J. o. m. t. m. (2018). Managerial practices for designing circular economy business models: The case of an Italian SME in the office supply industry.
- Ünal, Ö. F., Yeşildağ, A., & Ekinçi, D. J. E. A. (2018). Synthesis of gold nanoparticles on diazonium-generated heteroaryl films and their electrocatalytic activities. *290*, 474-486.
- Van de Graaf, T. J. E. E. o. E. L. (2021). The International Renewable Energy Agency. 99-107.
- Vangari, M., Pryor, T., & Jiang, L. J. J. o. e. e. (2013). Supercapacitors: review of materials and fabrication methods. *139*(2), 72-79.
- Vij, D. (2007). *Handbook of applied solid state spectroscopy*: Springer Science & Business Media.
- Vij, S., & Tyagi, A. K. J. P. b. j. (2007). Emerging trends in the functional genomics of the abiotic stress response in crop plants. *5*(3), 361-380.
- Vivekchand, S., Rout, C. S., Subrahmanyam, K., Govindaraj, A., & Rao, C. N. R. J. J. o. C. S. (2008). Graphene-based electrochemical supercapacitors. *120*, 9-13.
- Wang, G., Zhang, L., & Zhang, J. J. C. S. R. (2012). A review of electrode materials for electrochemical supercapacitors. *41*(2), 797-828.
- Wang, H., Zhao, G., & Pumera, M. J. J. o. t. A. C. S. (2014). Beyond platinum: Bubble-propelled micromotors based on Ag and MnO₂ catalysts. *136*(7), 2719-2722.
- Wang, L., Takada, K., Kajiyama, A., Onoda, M., Michiue, Y., Zhang, L., Sasaki, T. J. C. o. m. (2003). Synthesis of a Li–Mn-oxide with disordered layer stacking through flocculation of exfoliated MnO₂ nanosheets, and its electrochemical properties. *15*(23), 4508-4514.
- Wang, L., Ye, Y., Lu, X., Wen, Z., Li, Z., Hou, H., & Song, Y. J. S. r. (2013). Hierarchical nanocomposites of polyaniline nanowire arrays on reduced graphene oxide sheets for supercapacitors. *3*(1), 1-9.
- Wang, P., Zhao, Y.-J., Wen, L.-X., Chen, J.-F., Lei, Z.-G. J. I., & Research, E. C. (2014). Ultrasound–microwave-assisted synthesis of MnO₂ supercapacitor electrode materials. *53*(52), 20116-20123.
- Wang, X., Liang, M., Liu, H., & Wang, Y. J. J. o. M. C. A. C. (2007). Selective hydrogenation of bromonitrobenzenes over Pt/γ-Fe₂O₃. *273*(1-2), 160-168.
- Wei, L., Li, C., Chu, H., & Li, Y. J. D. T. (2011). Preparation and electrochemical properties of MnO₂ nanosheets attached to Au nanoparticles on carbon nanotubes. *40*(10), 2332-2337.
- Wei, W., Cui, X., Chen, W., & Ivey, D. G. J. C. s. r. (2011). Manganese oxide-based materials as electrochemical supercapacitor electrodes. *40*(3), 1697-1721.
- Wu, J. J. L. e. (2010). Urban sustainability: an inevitable goal of landscape research. In (Vol. 25, pp. 1-4): Springer.
- Xu, C., Zhao, Y., Yang, G., Li, F., & Li, H. J. C. C. (2009). Mesoporous nanowire array architecture of manganese dioxide for electrochemical capacitor applications. *(48)*, 7575-7577.
- Yan, J., Wei, T., Cheng, J., Fan, Z., & Zhang, M. J. M. R. B. (2010). Preparation and electrochemical properties of lamellar MnO₂ for supercapacitors. *45*(2), 210-215.

- Yang, P., & Mai, W. J. N. E. (2014). Flexible solid-state electrochemical supercapacitors. *8*, 274-290.
- You, B., & Sun, Y. J. A. o. c. r. (2018). Innovative strategies for electrocatalytic water splitting. *51*(7), 1571-1580.
- You, Y., Zheng, M., Jiang, D., Li, F., Yuan, H., Zhai, Z., Shen, W. J. J. o. M. C. A. (2018). Boosting supercapacitive performance of ultrathin mesoporous NiCo_2O_4 nanosheet arrays by surface sulfation. *6*(18), 8742-8749.
- Yu, A., Chabot, V., & Zhang, J. (2013). *Electrochemical supercapacitors for energy storage and delivery: fundamentals and applications*: Taylor & Francis.
- Yu, A., Sy, A., & Davies, A. J. S. M. (2011). Graphene nanoplatelets supported MnO_2 nanoparticles for electrochemical supercapacitor. *161*(17-18), 2049-2054.
- Yu, G., Hu, L., Liu, N., Wang, H., Vosgueritchian, M., Yang, Y., Bao, Z. J. N. l. (2011). Enhancing the supercapacitor performance of graphene/ MnO_2 nanostructured electrodes by conductive wrapping. *11*(10), 4438-4442.
- Yu, H. A., Arcila, M. E., Rekhtman, N., Sima, C. S., Zakowski, M. F., Pao, W., Riely, G. J. J. C. c. r. (2013). Analysis of Tumor Specimens at the Time of Acquired Resistance to EGFR-TKI Therapy in 155 Patients with EGFR-Mutant Lung Cancers Mechanisms of Acquired Resistance to EGFR-TKI Therapy. *19*(8), 2240-2247.
- Zhai, T., Wan, L., Sun, S., Chen, Q., Sun, J., Xia, Q., & Xia, H. J. A. M. (2017). Phosphate ion functionalized Co_3O_4 ultrathin nanosheets with greatly improved surface reactivity for high performance pseudocapacitors. *29*(7), 1604167.
- Zhai, Y., Ma, Y., David, S. N., Zhao, D., Lou, R., Tan, G., Yin, X. J. S. (2017). Scalable-manufactured randomized glass-polymer hybrid metamaterial for daytime radiative cooling. *355*(6329), 1062-1066.
- Zhang, A., Liang, Y., Zhang, H., Geng, Z., & Zeng, J. J. C. S. R. (2021). Doping regulation in transition metal compounds for electrocatalysis. *50*(17), 9817-9844.
- Zhang, A., Mao, N., Zhong, Y., Zheng, W., Cui, L., Barrow, C., Liu, J. J. C. P. B. E. (2021). Synthesis of petaloid and origami-lantern shaped $\text{MnO}_2/\text{Co}_2\text{CH@C}$ hierarchical core-shell nanorod arrays for portable asymmetric supercapacitor. *215*, 108756.
- Zhang, G., Zhou, B., Wang, W., Zhang, M., Zhao, Y., Wang, Z., Wang, J. (2012). A functional single-nucleotide polymorphism in the promoter of the gene encoding interleukin 6 is associated with susceptibility to tuberculosis. *The Journal of infectious diseases*, *205*(11), 1697-1704.
- Zhang, H., Wei, J., Xue, R., Wu, J.-D., Zhao, W., Wang, Z.-Z., Wang, Y.-M. J. M. (2010). Berberine lowers blood glucose in type 2 diabetes mellitus patients through increasing insulin receptor expression. *59*(2), 285-292.
- Zhang, J., & Zhao, X. J. C. (2012). On the configuration of supercapacitors for maximizing electrochemical performance. *5*(5), 818-841.
- Zhang, L., Huang, D., Hu, N., Yang, C., Li, M., Wei, H., Zhang, Y. J. J. o. P. S. (2017). Three-dimensional structures of graphene/polyaniline hybrid films constructed by steamed water for high-performance supercapacitors. *342*, 1-8.
- Zhang, Z., Ding, T., Zhou, Q., Sun, Y., Qu, M., Zeng, Z., Reviews, S. E. (2021). A review of technologies and applications on versatile energy storage systems. *148*, 111263.
- Zhi, M., Xiang, C., Li, J., Li, M., & Wu, N. J. N. (2013). Nanostructured carbon-metal oxide composite electrodes for supercapacitors: a review. *5*(1), 72-88.

- Zhu, Y., Murali, S., Stoller, M. D., Ganesh, K. J., Cai, W., Ferreira, P. J., Thommes, M. J. s. (2011). Carbon-based supercapacitors produced by activation of graphene. 332(6037), 1537-1541.
- Zuo, L., Fan, W., Zhang, Y., Huang, Y., Gao, W., & Liu, T. J. N. (2017). Bacterial cellulose-based sheet-like carbon aerogels for the in situ growth of nickel sulfide as high performance electrode materials for asymmetric supercapacitors. 9(13), 4445-4455.



ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler	
Adı Soyadı	: Hossain Bakhsh NAZARI
Doğum tarihi	:
Doğum Yeri	:
Uyruğu	:
Adres	:
Tel	:
E-mail	:
Eğitim	
Lise	: Barjagi Lisesi.
Lisans	: Kabil Eğitim Üniversitesi Fen Bölümler Kimya Anabilim Dalı.
Yüksek lisans	: Atatürk Üniversitesi Fen Fakültesi Bölümler Kimya Anabilim Dallar Analitik Kimya Anabilim Dalı.
Yabancı Dil Bilgisi	
İngilizce	: İyi
Türkçe	: İyi
Farsça	: İyi
Peştuca	: İyi
Üye Olunan Mesleki Kuruluşlar	
Türk Biyokimya Derneği	
Türk Farmasötik ve Medisinal Kimya Derneği	
Tezden Üretilmiş Bildiriler	
Nazari H., Kudaş Z., Ekinci D., 2022. Effect of Surface Functionalization of Metal Oxide on Capacitive Performance of Manganese Oxide/Reduced Graphene Oxide (MnO ₂ /RGO) Composite Electrode Materials. 16th Nanoscience and Nanotechnology Conference. Ankara.	
Ekinci D., Nazari H., Kudaş Z., 2022. Effect of functionalization of oxide surfaces on capacitive performance of MnO ₂ /reduced graphene oxide composite electrode materials. 7th International Conference on Multifunctional, Hybrid and Nanomaterials. Italy.	