

T.C.
ERCIYES ÜNİVERSİTESİ
BİLİMSEL ARAŞTIRMA PROJELERİ
KOORDİNASYON BİRİMİ



PROJE BAŞLIĞI

Elektrokimyasal Biriktirme Yöntemi İle MnO_2 Bileşiğinin Sentezi, Karakterizasyonu ve Süperkapasitör Özelliğinin İncelenmesi

Proje No: FBA-12-4031

Proje Türü
Normal Araştırma Projesi

SONUÇ RAPORU

Proje Yürütücüsü:

Adı Soyadı
Birimi/Bölümü
Prof Dr Şaban Patat
Fen Fakültesi Kimya Bölümü

Araştırmacının Adı Soyadı
Birimi/Bölümü
Yrd Doç Dr Halil Şahan
Uzm Fatma Kılıç
Fen Fakültesi Kimya Bölümü

Eylül 2014

KAYSERİ

TEŞEKKÜR

Bu çalışma Erciyes Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi tarafından FBA-12-4031 kodlu proje ile desteklenmiştir

İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR	3
ÖZET	5
ABSTRACT	6
1.GİRİŞ / AMAÇ VE KAPSAM	7
2.GENEL BİLGİLER	9
3.GEREÇ VE YÖNTEM	11
3.1. Bileşiklerin Sentezi ve Karakterizasyonu	11
3.1.1 Bileşiklerin Sentezi	11
3.1.2 Sentezlenen Bileşiklerin Karakterizasyonu	12
a) X-Işını Toz Kırınımı Çalışmaları (XRD)	12
b) Taramalı Elektron Mikroskobu Ölçümleri	12
3.2 Elektrokimyasal Çalışmalar	13
3.2.1 Elektrokimyasal Ölçüm Sistemi	13
3.2.2 Dönüşümlü Voltametrik Ölçümler	13
3.2.3 Kronopotansiyometrik Ölçümler	13
4.BULGULAR	15
4.1 Yapısal Karakterizasyon	15
4.1.1 X-Işını Toz Kırınımı Çalışmaları (XRD)	15
4.1.2 Taramalı Elektron Mikroskobu Ölçümleri	15
4.2 Elektrokimyasal Karakterizasyon	17
4.2.1 Sabit Potansiyelde MnO ₂ Biriktirme	17
4.2.2 Dönüşümlü Voltametrik Ölçümler	20
4.2.3 Kronopotansiyometrik Ölçümler	22
5.TARTIŞMA, SONUÇ VE ÖNERİLER	29
6.KAYNAKLAR	30

ÖZET

Süperkapasitörler, pillere göre daha büyük şarj/deşarj hızı, güç yoğunluğu ve uzun döngü ömrüne sahip olması nedeniyle elektrikli araç ve portatif elektronik cihaz gibi uygulamalarda önemlidir. Yük biriktirme mekanizmasına göre elektrik çift tabaka ve psödokapasitörler olmak üzere ikiye ayrılır. Elektrik çift tabaka kapasitörlerinde yük birikme elektrolit/elektrot ara yüzünde yük ayrılması ile gerçekleşirken psödokapasitörlerde buna ek olarak ara yüzde faradaik tepkime gerçekleşmektedir. Bu yüzden psödokapasitörlerin yük biriktirme kapasitesi daha büyüktür. İletken polimerler ve metal oksit/hidroksitler psödokapasitif özellik göstermektedir. Metal oksitlerden bol bulunması, ucuz ve çevre dostu olması nedeniyle en ümit verici maddelerden biri MnO_2 'dir. Ayrıca teorik kapasitansın büyük olması ve performansın sentez yöntemiyle artırılabilmesi, kobalt hidroksitin süperkapasitör elektrot maddesi olarak kullanılma ihtimalini artırmaktadır.

Bu çalışmada MnO_2 , 0.02M KMnO_4 sulu çözeltisi kullanarak potansiyostatik olarak 0.0V (Ag/AgCl referans elektrota karşı) potansiyelde paslanmaz çelik folyo üzerine biriktirildi. Biriktirilen MnO_2 'in yapısı ve morfolojisi X-ışını toz kırınımı (XRD) ve taramalı elektron mikroskobu (SEM) metotları ile karakterize edildi. XRD ve SEM çalışması, MnO_2 filmlerinin amorf ve gözeneksiz olduğunu göstermiştir.

The structure and surface morphology of the obtained MnO_2 were studied by using X-ray diffraction analysis (XRD) and scanning electron microscopy (SEM). The XRD and SEM studies revealed that the electrodeposited MnO_2 films are amorphous and porousless.

MnO_2 elektrotunun kapasitif özelliği, 1M Na_2SO_4 elektroliti kullanarak dönüşümlü voltamogram ve dönüşümlü kronopotansiyogram ölçümleri ile incelendi. Galvanostatik şarj/deşarj eğrileri, MnO_2 miktarı azaldıkça yüzey alanının ve kapasitansın 252F.g^{-1} den 336F.g^{-1} değerine yükseldiğini göstermiştir. MnO_2 filminin paslanmaz çelik yüzeye zayıf bağlanması nedeniyle, 500 şarj/deşarj döngüsünden sonra kapasitans kaybının (%11-21 arasında) büyük olduğu bulunmuştur.

Anahtar Kelimeler: Mangan dioksit; potansiyostatik biriktirme; spesifik kapasitans; süperkapasitör

ABSTRACT

Supercapacitors have the unique ability to provide fast charging and discharging, higher power and longer cycle-life than batteries for numerous applications such as power sources in next-generation electrical vehicles and mobile electronic devices. On the basis of charging mechanism, electrochemical capacitors are usually divided into electric double layer capacitors and pseudocapacitors. The mechanism of energy storage in electric double layer capacitors is based on the charges at the interface between an electrode and electrolyte, while in pseudocapacitors, faradaic process occurs in addition to the simple charge separation. Therefore, the charge storage capacity of pseudocapacitors is generally higher than that of electric double layer capacitors. Conducting polymers and metal oxides/ hydroxides are pseudocapacitive active species. Among the metal oxides, manganese dioxide (MnO_2) is one of the promising materials due to its availability, low cost and environmentally friendly nature.

In the present study, MnO_2 was prepared by a potentiostatic deposition process at 0.0V (vs. Ag/AgCl) onto a stainless steel substrate by using a aqueous solution of 0.02 M KMnO_4 . The structure and surface morphology of the obtained MnO_2 were studied by using X-ray diffraction analysis (XRD) and scanning electron microscopy (SEM). The XRD and SEM studies revealed that the electrodeposited MnO_2 films are amorphous and low porousless.

The capacitive characteristics of the MnO_2 electrodes were investigated by means of cyclic voltammetry and constant current charge–discharge cycling in 1 M Na_2SO_4 . Galvanostatic charge–discharge curves showed that the capacitance was increased from 252 F g^{-1} to 336 F g^{-1} at 2 A.g^{-1} by decreasing the amount of MnO_2 , indicating the decrease in the electrode's surface area with increase in the amount of MnO_2 . It was found that the capacitance fading of MnO_2 after 500 charge/discharge cycles in 1M Na_2SO_4 electrolyte solution was big (between 11 to 21%), originating from the weak bonding of MnO_2 films to stainless steel surface.

Keywords: Manganese dioxide; Potentiostatic deposition; Specific capacitance; Supercapacitor.

1.GİRİŞ / AMAÇ VE KAPSAM

Günümüzde dünya, enerji ihtiyacını büyük oranda fosil yakıtlardan karşılamaktadır. Fosil yakıtlar hızla tükenmekte ve çevre için önemli bir kirlilik unsuru oluşturmaktadır. Fosil yakıtların yanma ürünü olarak açığa çıkan SO_x , CO_x ve NO_x gibi gazların atmosferdeki miktarının artması; asit yağmurlarına, ozon tabakasının zarar görmesine, sera etkisine ve atmosferdeki uçucu organik bileşiklerin miktarının artmasına sebep olmaktadır. Yanma ürünleri kadar önemli olan diğer bir unsur da ısı kirliliğidir. Her tür yanma sonucu açığa çıkan ısı küresel ısınmayı tetiklemektedir. Fosil yakıtların yakın gelecekte tükenecek olması, artan enerji talebi, küresel ısınma ve çevre kirliliği gibi faktörler enerji depolama ve yenilenebilir enerjinin dönüşümü ile ilgili araştırmaları artırmıştır. Güneş, rüzgâr, deniz dalgası ve su gibi yenilenebilir enerji kaynaklarının zaman, yer ve mevsime göre değişkenlik göstermesi bunlardan üretilen enerjinin depolanmasını zorunlu kılmaktadır. En verimli enerji depolama sistemlerinden biri elektrokimyasal enerji depolama sistemleridir. Spesifik enerji ve spesifik güç değerlerine göre piller (enerji cihazları) ve süperkapasitörler (güç cihazları) olmak üzere iki gruba ayrılırlar. Bataryalar yüksek spesifik enerjiye (100-150 Wh/kg) sahip olmasına rağmen spesifik gücü küçük (100-1000 W/kg) olan enerji depolama araçlarıdır. Ultrakapasitör, elektrokimyasal kapasitör, çift tabaka kapasitörü veya psödokapasitör olarak da adlandırılan süperkapasitörler; uzun raf ve döngü ömrü, düşük bakım masrafı, yüksek spesifik güç (~10kW/kg) ve düşük spesifik enerjiye (~5Wh/kg) sahip olan ve spesifik enerji bakımından klasik dielektrik kapasitörler ile bataryalar arasında yer alan sistemlerdir. Bu yüzden elektrikli araç, hibrid elektrikli araç ve güç santralleri gibi yüksek spesifik enerji ve güç gerektiren uygulamalarda yüksek güce sahip süperkapasitörler ile yüksek spesifik enerjiye sahip bataryalar birlikte kullanılmaktadır.

Enerji dönüşüm ve depolama sistemlerinin performansı kullanılan maddenin özelliklerine göre değişir. Bu yüzden bu sistemlerde önemli bir ilerlemenin olabilmesi yeni maddelerin keşfine bağlıdır. Süperkapasitör elektrotları arasında enerji yoğunluğu ve spesifik kapasitansı en büyük olan metal oksit/hidroksitler ve iletken polimerlerdir. Metal oksitlerden RuO_2 'in yüksek tersinirlik ve spesifik kapasitansa sahip olmasına rağmen pahalı, toksik ve yeryüzü rezervinin düşük oluşu, süperkapasitörlerde ticari kullanımını engellemektedir. Süperkapasitör çalışmalarında özellikleri bakımından rutenyum okside benzeyen, bol bulunan, ucuz ve çevre dostu olan vanadyum, mangan, demir, nikel ve kobalt hidroksit/oksitler ile ilgili yoğun araştırmalar yürütülmektedir. Bunlardan mangan oksit, MnO_2 , en çok araştırılan ve teorik kapasitansı yüksek olan metal oksitlerden biridir.

Bu çalışmanın amacı;

- i)** Değişik miktarlarda MnO_2 bileşimini potansiyostatik olarak katodik indirgeme ile paslanmaz çelik levha üzerinde biriktirmek.
- ii)** Sentezlenen MnO_2 bileşimini X-ışınları toz kırınımı (XRD) ve taramalı elektron mikroskobu (SEM) metotları ile yapısal olarak karakterize etmek.
- iii)** Sentezlenen bileşiğin süperkapasitör özelliğini dönüşümlü voltametri ve kronopotansiyometri metotları ile araştırmak.
- iv)** Madde miktarının MnO_2 'nin süperkapasitör özelliğine olan etkisini incelemek.

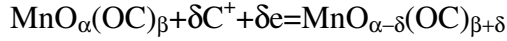
2.GENEL BİLGİLER

Redoks türü süperkapasitörlerde elektro aktif madde olarak metal oksitler, hidroksitler ve iletken polimerler kullanılmaktadır. Metal oksitlerden RuO_2 'in yüksek spesifik kapasitansa (720 Fg^{-1}) sahip olmasına rağmen pahalı ve toksik olması, ticari olarak kullanılmasını engellemektedir[1]. RuO_2 'in yerine geçebilecek ucuz ve çevre dostu yeni elektro aktif maddeler ile ilgili yoğun araştırmalar yürütülmektedir. Mangan oksitlerin ucuz ve çevre dostu olması, bol bulunması, yüksek spesifik kapasitansa sahip olması ve manganın $\text{Mn}(0)$, $\text{Mn}(\text{II})$, $\text{Mn}(\text{III})$, $\text{Mn}(\text{IV})$, $\text{Mn}(\text{V})$, $\text{Mn}(\text{VI})$ ve $\text{Mn}(\text{VII})$ olmak üzere çok sayıda yükseltgenme basamağında bulunması nedeniyle şarj edilebilir bataryalarda ve süperkapasitörlerde elektro aktif madde olarak kullanılmaktadır[2,3]. Bunlardan en yüksek teorik spesifik kapasitansa sahip olan MnO_2 [4,5], sekizyüzlü $[\text{MnO}_6]$ birimlerinin birbirine farklı şekilde bağlandığı α -, β -, γ -, δ -, ve ϵ - MnO_2 olmak üzere farklı kristal şekillerine sahiptir. Kristal şekillerinden spesifik kapasitansı yüksek olan α - and δ - MnO_2 kristal şekilleridir[6,7].

MnO_2 yüksek teorik spesifik kapasitansa (1300 Fg^{-1}) sahip olmasına rağmen pratik olarak ulaşılan kapasitans değeri bunun yarısı kadardır. Mangan oksidin spesifik kapasitansını belirleyen en kritik faktör, mangan iyonunun yükseltgenme basamağıdır. Mn^{+4} içeren MnO_2 'in Mn^{+3} ve Mn^{+2} içeren Mn_2O_3 ve Mn_3O_4 'den daha büyük spesifik kapasitansa sahip olduğu bilinmektedir[8-10]. Mangan oksitlerin süperkapasitör özelliğini etkilen diğer faktörler, sentez yöntemi ve işleme şartlarına göre değişen yüzey morfolojisi ve mikroyapıdır. Mikroyapı ve yüzey morfolojisi, spesifik yüzey alanı ile ilişkili olmaları nedeniyle spesifik kapasitansa etki etmektedirler. Amorf veya zayıf kristal özelliği gösteren mangan oksitler, gözenekli mikroyapı ve daha büyük yüzey alanına sahiptirler. Yüzey alanının artması, faradaik aktif yerlerin ve spesifik kapasitansın artması ve amorf veya zayıf kristal özellik ise iletkenliğin düşük olması anlamına gelmektedir. Mangan oksitlerin kristal özelliği arttıkça iletkenliği artmakta buna karşın spesifik yüzey alanı azalmaktadır. Bazen yapıdaki tünellerin varlığı yüzey alanındaki azalmayı telafi ederek ek kapasitans oluşturmaktadır[11]. Mangan oksitlerde amorf veya kristal yapılardan hangisinin tercih edileceği iletkenlik, yüzey alanı ve tünel gibi faktörlerden hangisinin etkili olduğuna bağlıdır. Süperkapasitör için sentezlenen mangan oksitler, genelde amorf veya zayıf kristal özelliğine sahiptirler ve manganın +2, +3 ve +4 yükseltgenme basamaklarının (MnO , Mn_2O_3 , Mn_3O_4 ve MnO_2) birlikte bulunduğu karışık değerli oksitlerdir. Amorf olan mangan oksitler, ısıtma işlemi ile kristal oksitlere

dönüştürülebilmesine rağmen tek bir yükseltgenme basamağına sahip amorf veya kristal mangan oksitleri sentezlemek zordur.

Mangan oksidin yük depolama mekanizması, mangan iyonlarının yükseltgenmesi/indirgenmesi ile birlikte elektrolit katyonlarının yüzeyde adsorpsiyonu ve proton katılmasına dayanır.



Burada C^{+} elektrolitte bulunan protonu(H^{+}) ve alkali metal katyonunu(Li^{+} , Na^{+} ve K^{+}), $\text{MnO}_{\alpha}(\text{OC})_{\beta}$ ve $\text{MnO}_{\alpha-\delta}(\text{OC})_{\beta+\delta}$ sırasıyla yüksek ve düşük yükseltgenme basamağına sahip mangan oksidi göstermektedir. Yukarıda eşitlikte görüldüğü gibi MnO_2 'in elde edilen pratik kapasitansının teorik kapasitansa yakın olabilmesi için iyonik ve elektronik iletkenliği yüksek olmalıdır[12,13]. MnO_2 'in iletkenliğini artırmak için iletken bir katkı maddesi ekleme[14,15] veya elektro biriktirme yöntemi ile Mo ve Ag gibi atomların katkılanması yöntemleri kullanılmaktadır[16,17].

Bu çalışmada MnO_2 ' in bir iletken üzerinde elektrokimyasal biriktirme yöntemi ile sentezi ve karakterizasyonu yapılacak ve süperkapasitör özellikleri incelenecektir.

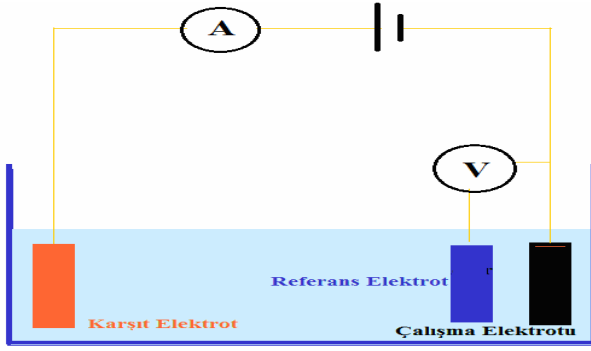
3.GEREÇ VE YÖNTEM

3.1. Bileşiklerin Sentezi ve Karakterizasyonu

3.1.1 Bileşiklerin Sentezi

Süperkapasitörlerde kullanılan mangan oksitler değişik yöntemler ile sentezlenmektedir. Bunlardan biri sulu çözeltide KMnO_4 'in askorbik asit ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$), potasyum borhidrür (KBH_4), sodyum ditiyonat ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$), potasyum persülfat ($\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$), sodyum hipofosfit ($\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$), hidroklorik asit (HCl) ve Mn(II) tuzları gibi indirgenler ile indirgenmesi[18]. Diğer $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ [19] ve MnSO_4 [20] çözeltisine daldırılmış metal ve grafit levhalar üzerine elektrokimyasal anodik biriktirme. Bunlardan başka mangan asetat ($\text{MnAc}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) ve sitrik asitin ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$) başlangıç maddesi olarak kullanıldığı sol-jel metodu ile nanoyapılı mangan oksit sentezlendiği rapor edilmiştir[21]. Ayrıca püskürtme ile biriktirilmiş metalik mangan filminin anodik yükseltgenmesi ile ince film şeklinde mangan oksit sentezlenmiştir[22]. Elektrokimyasal anodik yükseltgeme sırasında ince metalik mangan filmi, spesifik kapasitansı yüksek olan gözenekli ve dallı yapıda mangan okside dönüştürülmüştür. Katodik ve anodik elektro biriktirme metotları ile değişik özelliklere sahip MnO_2 sentezlenmiştir[23-27]. Elektrokimyasal biriktirme metodunun diğer metotlara göre bazı avantajları bulunmaktadır. Elektrokimyasal biriktirme metodu basit, hızlı ve ucuzdur; sentezlenen metal oksit filminin kalınlığı ve miktarı devreden geçen yük miktarı, potansiyel, banyo derişimi, banyo bileşimi, sıcaklık ve pH gibi parametreler ile kontrol edilebilir; katodik olarak metal ve metal oksitler birlikte biriktirilerek istenen iletkenlik ve elektrokimyasal özelliğe sahip metal oksit filmler elde edilebilir.

Bu çalışmada MnO_2 , üç elektrotlu bir hücre kullanılarak katodik indirgeme metodu ile potansiyostatik olarak sentezlendi. Sentezde Pt levha (13 mm çapında) karşıt elektrot, Ag/AgCl (doğun KCl çözeltisi) referans elektrot (Metrohm) ve paslanmaz çelik levha (13 mm çapında) çalışma elektrotu olarak kullanıldı. Kaplama yapılmadan önce çalışma elektrotu, sıfır numaralı kâğıt ile zımparalandıktan sonra alkol/destile su karışımında ultrasonik banyoda 15 dakika tutularak temizlendi. Kaplama çözeltisi olarak 0.02M KMnO_4 (Merck) çözeltisi kullanıldı. Biriktirme, çalışma elektrotunun potansiyeli Ag/AgCl referans elektrota karşı 0.0V iken devreden geçen toplam yük miktarı -0.25,-0.50, -0.75 ve -1C olana kadar akım geçirilerek gerçekleştirildi. Kaplama miktarını bulmak için elektrot distile su ile yıkanıp kuru hava ile kurutulduktan sonra tartıldı. Kaplama miktarı devreden geçen yük miktarı ile orantılı olarak yaklaşık 0.10-0.40 mg arasında bulundu



Şekil 3.1 üç elektrotlu hücre

3.1.2 Sentezlenen Bileşiklerin Karakterizasyonu

a) X-Işını Toz Kırınımı Çalışmaları (XRD)

Sentezlenen bileşiklerin saflığını kontrol etmek ve birim hücre parametrelerini belirlemek için X-ışınları toz kırınım (XRD) deseni ölçüldü. Ölçümlerde bakır X-ışınları tüpü, NaI tipi sintilasyon sayıcı dedektörü ve grafit monokromatör içeren Bruker marka AXS D8 model X-ışınları toz difraktometresi cihazı kullanıldı. XRD toz deseni ölçümleri $0,02^\circ$ adım açısı kullanılarak $2\theta = 10-70^\circ$ açı aralığında, 40 kV ve 40 mA değerlerinde yapıldı. DiffracPlus ve Win-Metric programları kullanılarak XRD toz deseni indislendi ve birim hücre parametreleri hesaplandı. Bileşiklerin kristal büyüklüğü, XRD toz deseni kullanılarak Sherer formülüne göre hesaplandı.

$$d = \frac{0.94\lambda}{\beta \cdot \cos \theta} \quad (3.1)$$

Burada λ kullanılan x-ışınının dalga boyu, θ x-ışını kırınım açısı ve β radyan cinsinden yarı pik yüksekliği genişliğidir. Yarı pik yüksekliği genişliği değeri β , Topas programı kullanarak XRD deseninden hesaplandı

b) Taramalı Elektron Mikroskobu Ölçümleri

Bileşiklerin tanecik boyutu, tanecik boyutu dağılımı ve yüzey morfolojisini incelemek için 20 kV gerilim değerinde çalışan LEO marka 440 model taramalı elektron mikroskobu (SEM) kullanıldı. Numuneler, ölçüm yapmadan önce karbon bant üzerine serilip yüksek vakum altında Au-Pd alaşımı ile kaplandı.

3.2. Elektrokimyasal Çalışmalar

3.2.1 Elektrokimyasal Ölçüm Sistemi

Elektrokimyasal ölçümlerde Şekil 3.1’de görülen üç elektrotlu bir hücre kullanıldı. Karşıt elektrot olarak 13 mm çapında platin levha, referans elektrot olarak Ag/AgCl elektrotu, elektrolit olarak 1M Na₂SO₄ çözeltisi ve çalışma elektrotu olarak da MnO₂ biriktirilmiş paslanmaz çelik levha kullanıldı. Hücresinin akım ve potansiyel kontrolü ve ölçümü Ametek PAR marka VMC model 4 kanallı galvanostat/potansiyostat cihazı ile yapıldı.

3.2.2 Dönüşümlü Voltametrik Ölçümler

Bu çalışmada üç elektrotlu hücrenin kurulumundan sonra çalışma elektrotunun elektrolit ile ıslanması ve hücrenin dengeye gelmesi için 5 saat beklendi. Dengeye gelmiş olan hücrenin 0.0 ile 0.45V potansiyel aralığında ve 5, 20 ve 50 mV.s⁻¹ potansiyel tarama hızında dönüşümlü voltamoğramı alındı. Elde edilen dönüşümlü voltamoğramlardan (3.2) ve (3.3) eşitlikleri kullanılarak elektrotun (burada kastedilen çalışma elektrotudur) kapasitansı, C (F), spesifik kapasitansı, C_{sp} (F.g⁻¹) spesifik enerjisi, E_{sp} (Wh.kg⁻¹) ve spesifik gücü, P_{sp} (W.kg⁻¹) hesaplandı

$$C = \frac{q_a + q_c}{2.\Delta V} = \frac{\left(\int_0^{t_1} Idt + \int_{t_1}^{t_2} Idt\right)}{2.\Delta V} = \frac{\left(\int_a^b IdV + \int_b^a IdV\right)}{2.v.\Delta V} \quad (3.2)$$

$$C_{sp} = \frac{C}{m} \quad E_{sp} = \frac{C_{sp}.\Delta V^2}{2.3,6} \quad P_{sp} = \frac{E_{sp}.3600}{t} \quad (3.3)$$

Burada q_a(C) anodik tarama yönündeki yük miktarı, q_c(C) katodik tarama yönündeki yük miktarı, I (A) akım, t (s) süre, ΔV (V) voltaj aralığı, v(V.s⁻¹) voltaj tarama hızı, a ve b sırasıyla voltaj tarama aralığının alt ve üst sınırları ve m elektro aktif maddenin kütlesidir.

3.2.3 Kronopotansiyometrik Ölçümler

Üç elektrotlu hücrenin kurulumundan sonra çalışma elektrotunun elektrolit ile ıslanması ve hücrenin dengeye gelmesi için 5 saat beklendi. Dengeye gelmiş olan hücrenin kapasitansını ve kapasitans kaybını bulmak için 0.0 ile 0.45 V potansiyel aralığında ve 2 Ag⁻¹ akım

yoğunluğunda 500 defa dönüşümlü kronopotansiyometri ölçümü yapıldı. Akım yoğunluğunun etkisini bulmak için ise 2, 4, 8, 16 ve 32 A.g⁻¹ akım yoğunluğu değerlerinde dönüşümlü kronopotansiyogram ölçüldü. Elde edilen dönüşümlü kronopotansiyogramlardan (3.4), (3.5), (3.6), (3.7), (3.8) ve (3.9) eşitlikleri kullanılarak elektrotun kapasitansı, C, spesifik kapasitansı, C_{sp} spesifik enerjisi, E_{sp}, spesifik gücü, P_{sp}, eşdeğer seri direnci, R_{ESR} ve columbik verimi, η, hesaplandı

$$C = \frac{It(=q)}{\Delta V} \approx \frac{I.t^2}{\int_0^t V dt} \approx \frac{I}{-dV/dt} \quad (3.4)$$

$$C_{sp} = \frac{C}{m} \quad (3.5)$$

$$E_{sp} = \frac{I \int_0^t V dt}{m.3,6} \approx \frac{C.\Delta V^2}{2.3,6.m} \approx \frac{C_{sp}.\Delta V^2}{2.3,6} \approx \frac{\Delta V.I.t}{m.2.3,6} \approx \frac{V_{ort}.I.t}{3,6.m} \quad (3.6)$$

$$P_{sp} = \frac{1000.I \int_0^t V dt}{m.t} \approx \frac{E_{sp}.3600}{t} \approx \frac{1000.I.\Delta V}{2.m} \approx \frac{1000.I.V_{ort}}{m} \quad (3.7)$$

$$V_{ort} = (V_{mak} + V_{min})/2 \quad P_{mak} = \frac{1000.V_{mak}^2}{4R_s.m} \quad R_{ESR} = \Delta V_{IR}/2I \quad (3.8)$$

$$\eta = \frac{t_d}{t_s} \quad (3.9)$$

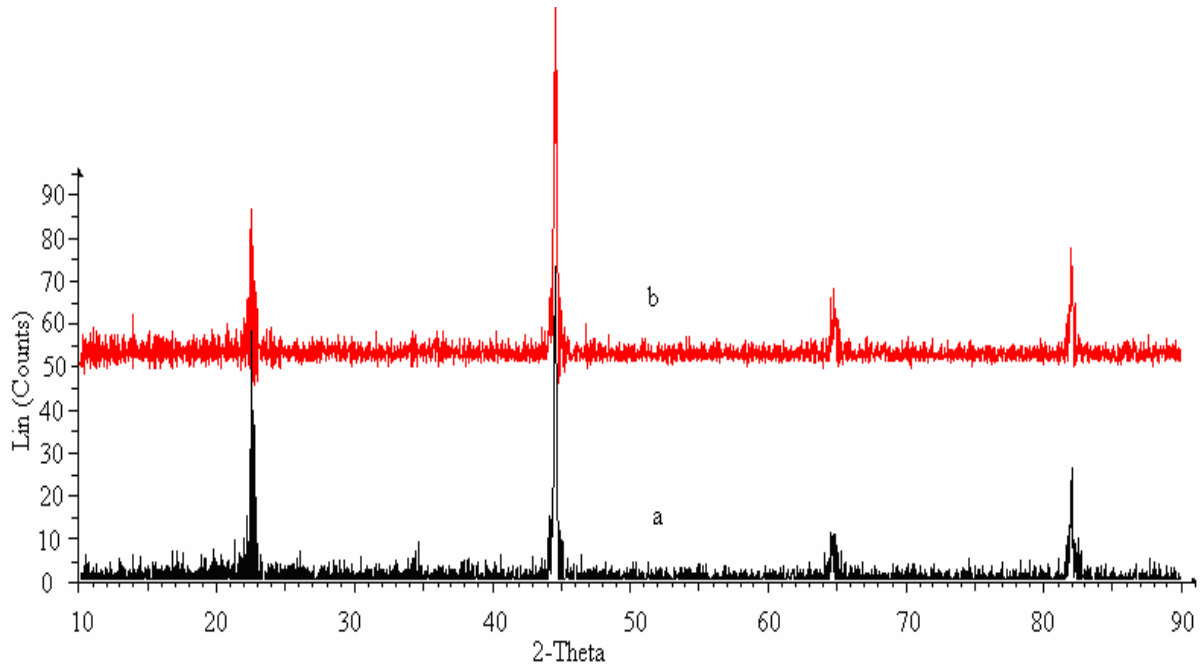
Burada I(A) uygulanan akımı, t(s) toplam şarj veya deşarj süresini, ΔV(V) şarj veya deşarj voltaj aralığını, -dV/dt potansiyel düşmesinden (IR) sonraki deşarj eğrisinin eğimini, R_s(ohm) potansiyel düşmesine (IR) karşılık gelen eşdeğer seri direnci (elektrot, elektrolit, akım taşıyıcı ve elektro aktif madde ile akım taşıyıcı arasındaki dirençlerin toplamı), V_{mak} maksimum deşarj voltajını, V_{min} minimum deşarj voltajını ve ΔV_{IR} şarj sonu ile deşarj başlangıcı arasındaki potansiyel farkını, t_d deşarj süresini ve t_s şarj süresini göstermektedir.

4.BULGULAR

4.1 Yapısal Karakterizasyon

4.1.1 X-Işını Toz Kırınımı Çalışmaları (XRD)

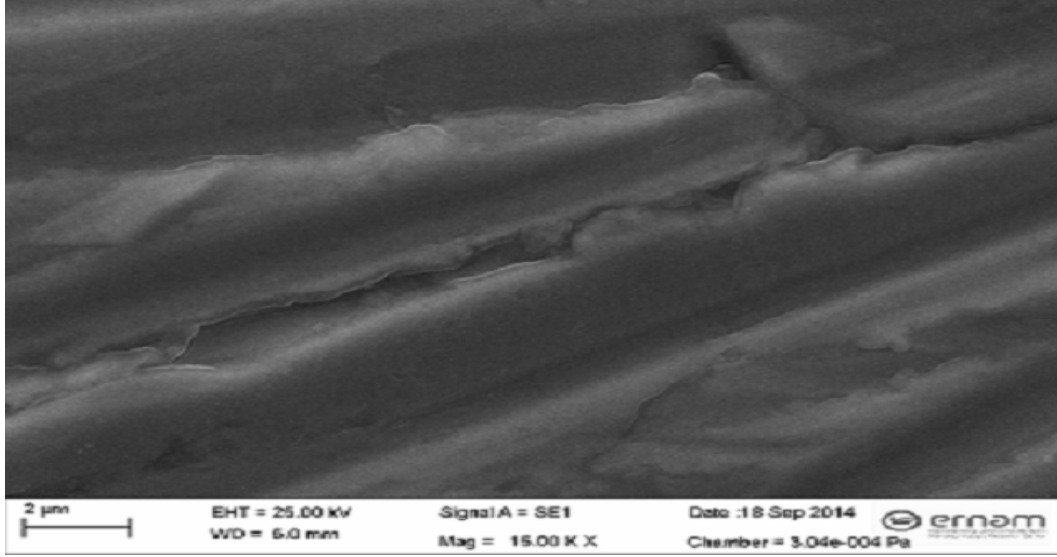
Paslanmaz çelik folyo ve paslanmaz çelik folyo üzerine biriktirilmiş MnO_2 'nin XRD toz desenleri Şekil 4.1'de verilmiştir. Şekil 4.1'de verilen desenlere göre MnO_2 'nin amorf yapıda olduğu görülmektedir.



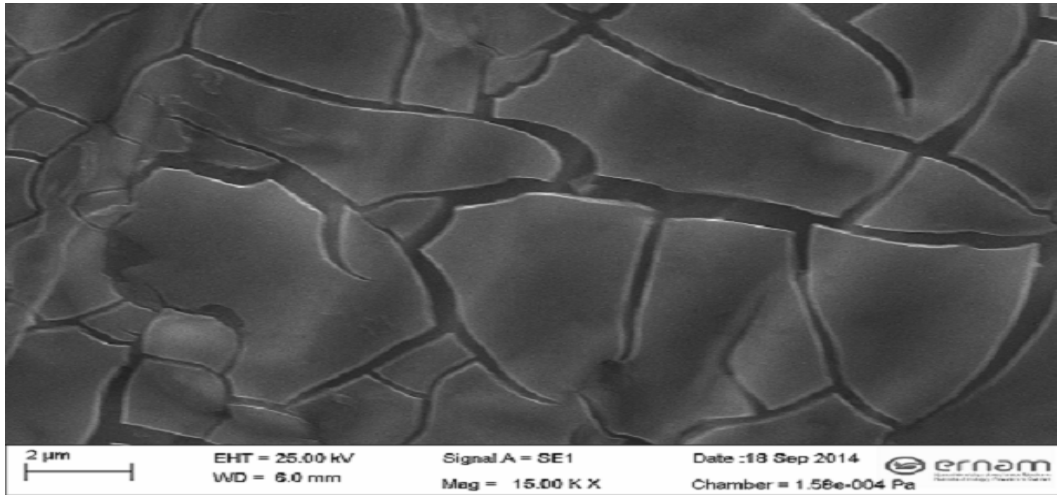
Şekil 4.1. Elektrotların XRD toz desenleri **a)** paslanmaz çelik folyo **b)** paslanmaz çelik folyo üzerine biriktirilmiş MnO_2

4.1.2 Taramalı Elektron Mikroskobu ve Enerji Ayırmalı X-Işını (EDX) Ölçümleri

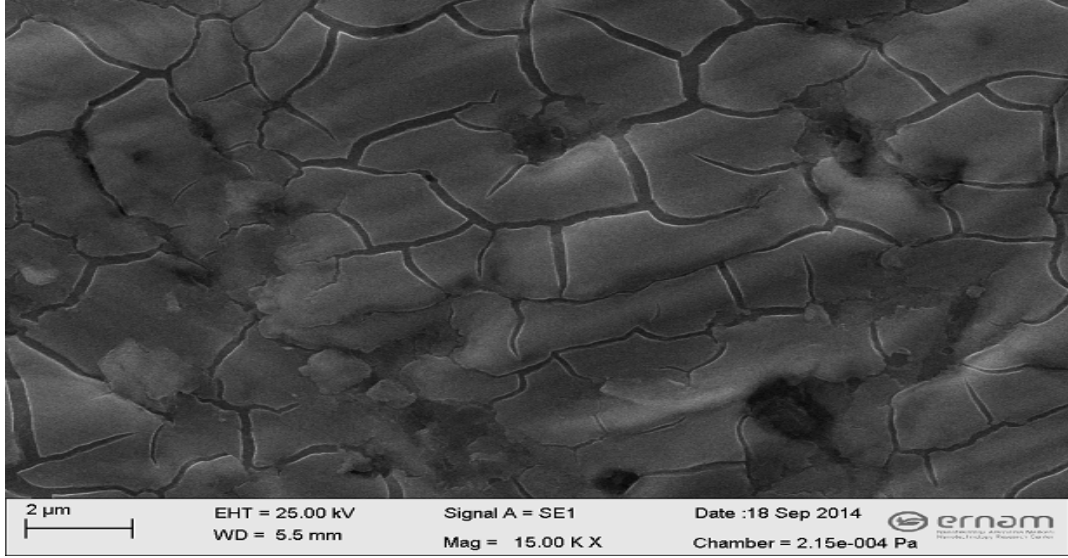
Değişik yük miktarlarında biriktirilmiş MnO_2 elektrotlarının SEM görüntüleri Şekiller 4.2-4.5' de görülmektedir. Şekiller 4.2-4.5'de görüldüğü gibi MnO_2 'nin paslanmaz çelik folyo üzerine gözeneksiz düz bir film şeklinde biriktiği, biriken MnO_2 filminde çatlakların oluştuğu ve yük miktarı arttıkça bu çatlakların arttığı anlaşılmaktadır. Oluşan bu çatlaklar MnO_2 'nin paslanmaz çelik yüzeye sağlam olarak bağlanmadığını göstermektedir. Enerji ayırmalı x-ışını ölçüm sonucuna göre paslanmaz çelik üzerine kaplanan filmin bileşiminin $K_{0.06}Mn_{0.32}O_{0.62}$ olduğu ve bu oranın hedeflenen MnO_2 formülüne yakın bulunmuştur.



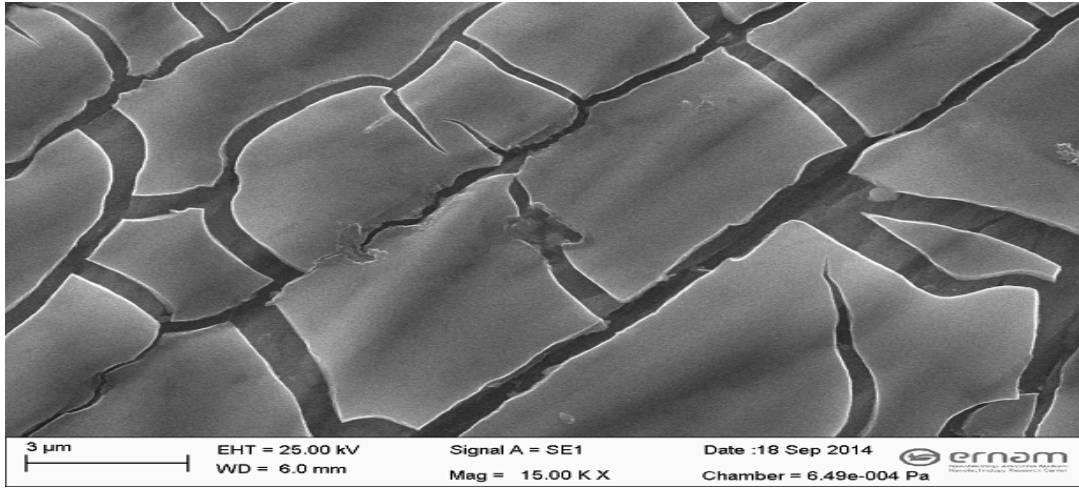
Şekil 4.2. 0.02M KMnO₄ çözeltisinden -0.25C toplam yük kullanarak paslanmaz çelik elektroda biriktirilen MnO₂'nin SEM görüntüsü



Şekil 4.3. 0.02M KMnO₄ çözeltisinden -0.50C toplam yük kullanarak paslanmaz çelik elektroda biriktirilen MnO₂'nin SEM görüntüsü



Şekil 4.4. 0.02M KMnO_4 çözeltisinden -0.75C toplam yük kullanarak paslanmaz çelik elektroda biriktirilen MnO_2 'nin SEM görüntüsü

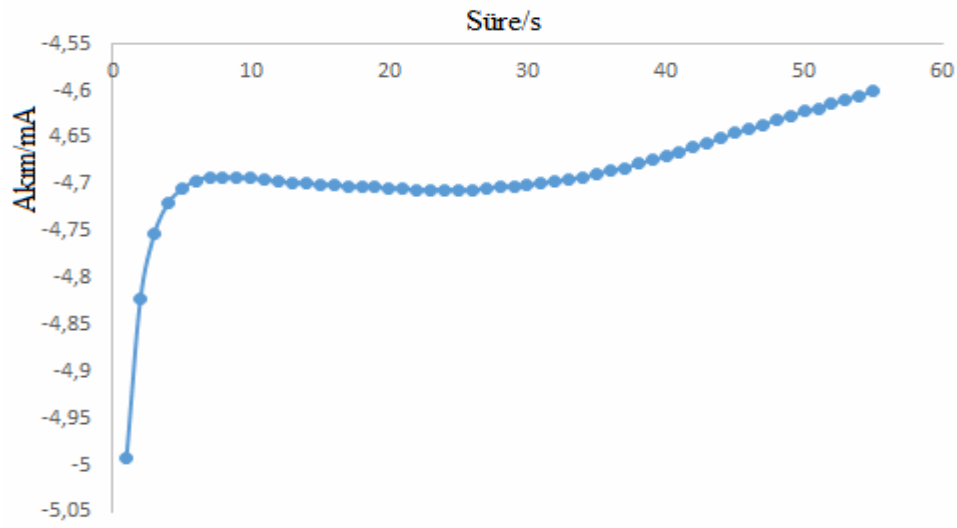


Şekil 4.5. 0.02M KMnO_4 çözeltisinden -1.0C toplam yük kullanarak paslanmaz çelik elektroda biriktirilen MnO_2 'nin SEM görüntüsü

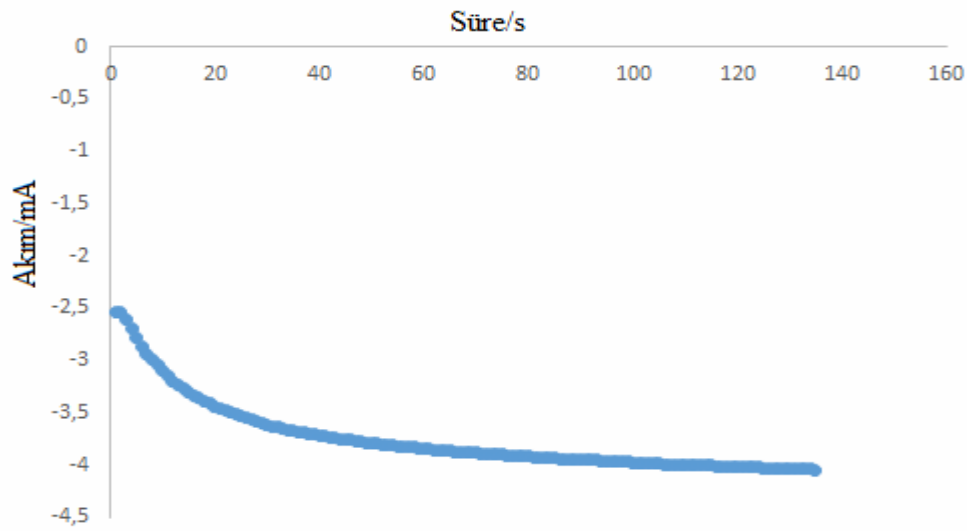
4.2 Elektrokimyasal Karakterizasyon

4.2.1 Sabit Potansiyelde MnO_2 Biriktirme

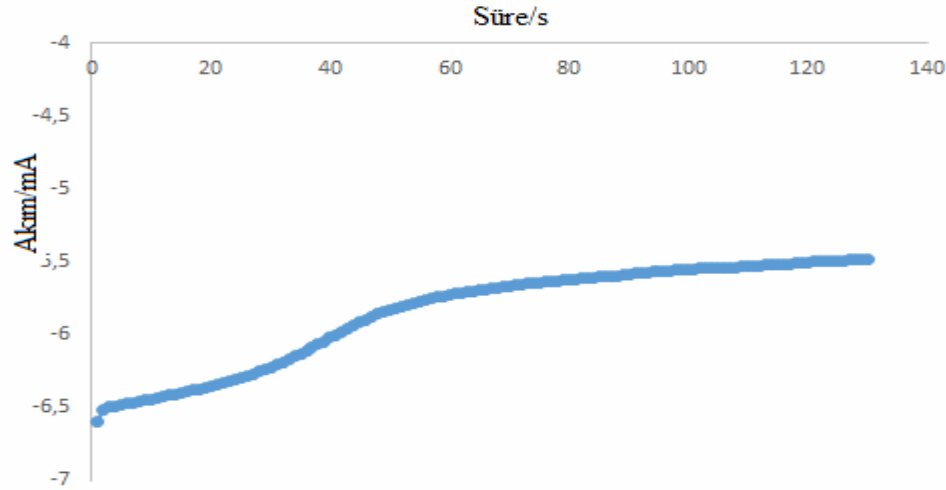
0.02M KMnO_4 çözeltisinden MnO_2 'nin 0.0V'da paslanmaz çelik folyo üzerine değişik yük miktarlarında birikme sırasında akımın zamanla değişimini gösteren eğriler Şekiller 4.6-4.9'da görülmektedir. Şekillerde görüldüğü gibi akımın zamanla azaldığı anlaşılmaktadır.



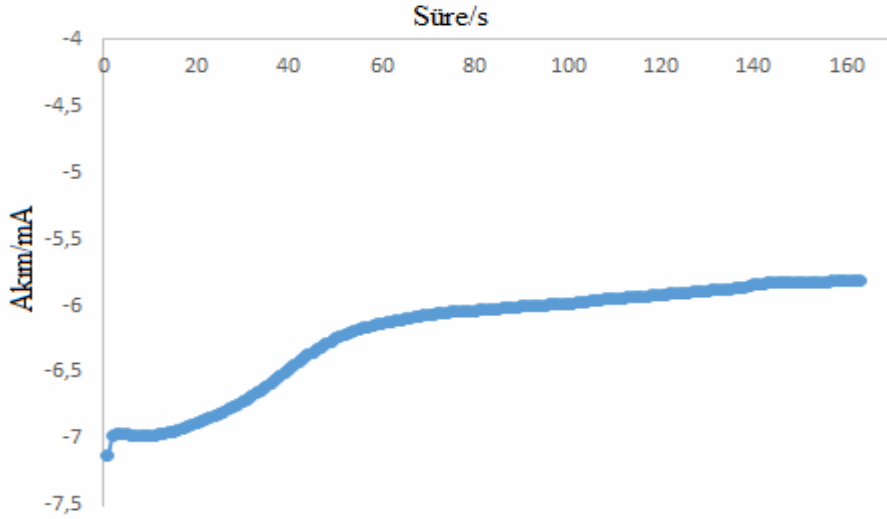
Şekil 4.6 MnO_2 'nin -0.25C, 0.0V ve 0.02M KMnO_4 çözeltisinden paslanmaz çelik elektrotta biriktirilmesi sırasında akım değişimi



Şekil 4.7 MnO_2 'nin -0.50C, 0.0V ve 0.02M KMnO_4 çözeltisinden paslanmaz çelik elektrotta biriktirilmesi sırasında akım değişimi

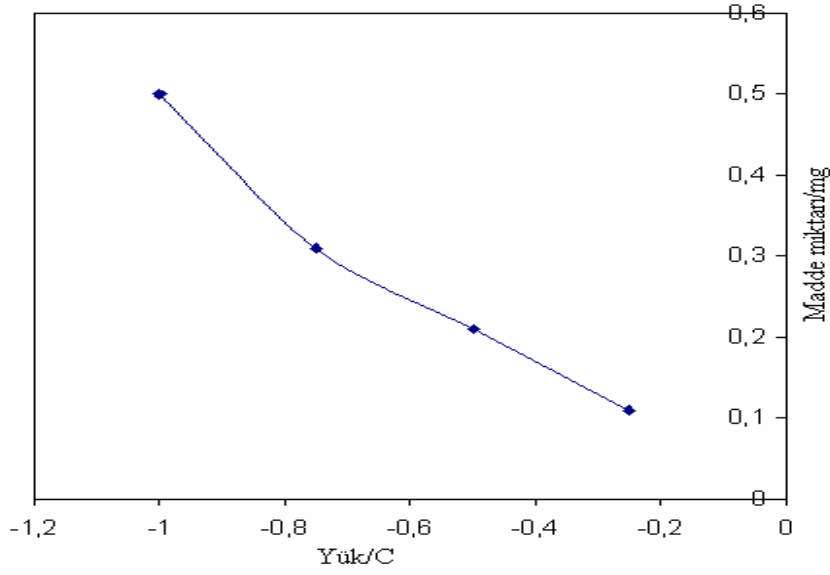


Şekil 4.8 MnO_2 'nin -0.75C, 0.0V ve 0.02M KMnO_4 çözeltisinden paslanmaz çelik elektrotta biriktirilmesi sırasında akım değişimi



Şekil 4.9 MnO_2 'nin -1.0C, 0.0V ve 0.02M KMnO_4 çözeltisinden paslanmaz çelik elektrotta biriktirilmesi sırasında akım değişimi

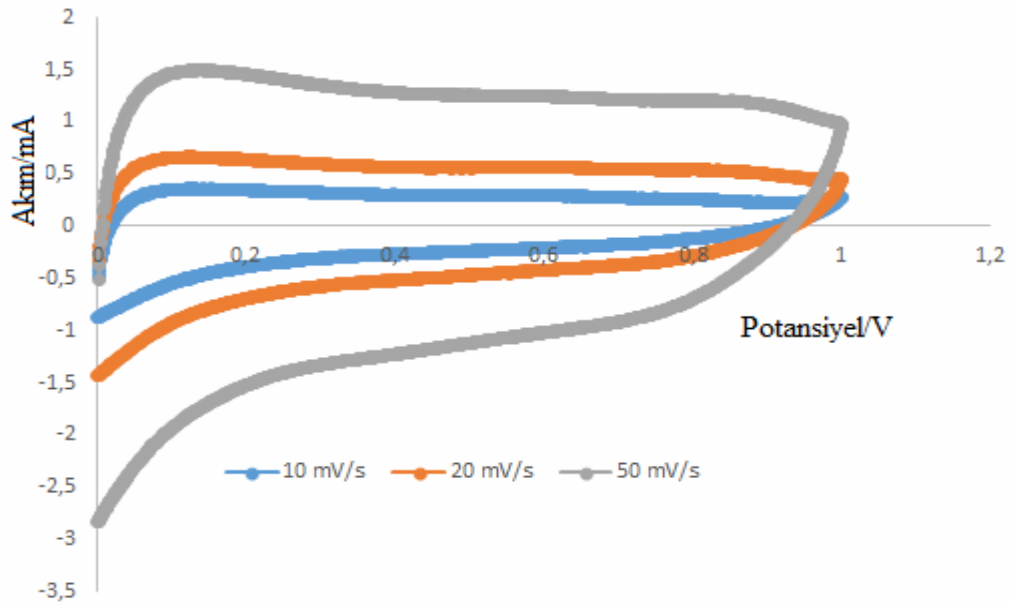
Üç elektrotlu elektrokimyasal hücreden geçen yük miktarı ile paslanmaz çelik folyo üzerine biriken MnO_2 kütlesi arasındaki ilişki Şekil 4.10'de görülmektedir. Devreden geçen yük miktarı ile elektrotta biriken MnO_2 miktarı arasındaki doğrusal ilişki Şekil 4.10'de görülmektedir.



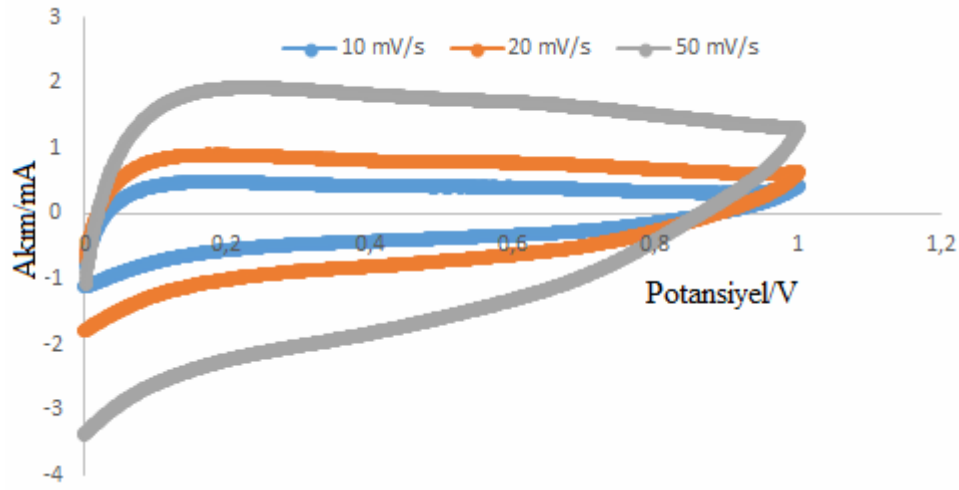
Şekil 4.10 Paslanmaz çelik folyo üzerine biriken MnO_2 miktarının devreden geçen yük miktarı ile değişimi

4.2.2 Dönüşümlü Voltametrik Ölçümler

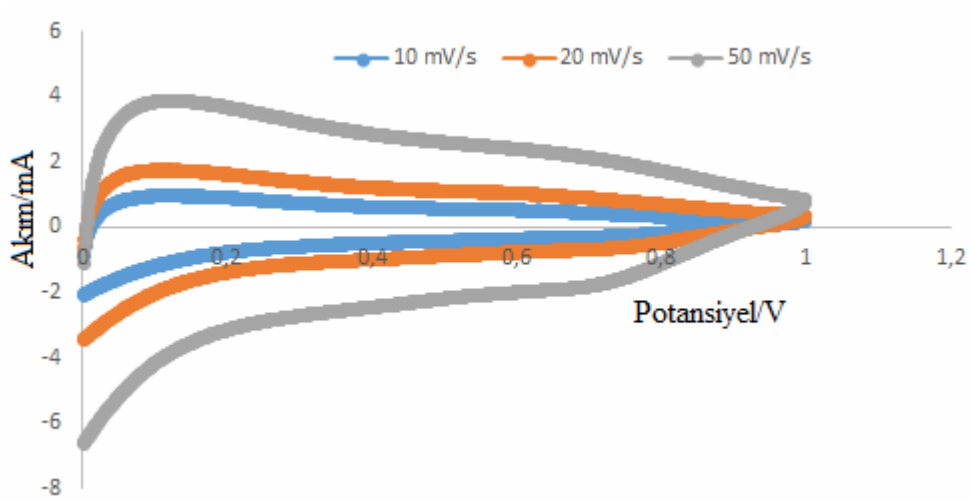
MnO_2 elektrotunun 1M Na_2SO_4 çözeltisinde ve 0.0-1.0V aralığında voltamoğramları Şekiller 4.11-14'de verilmiştir. Şekillerde görüldüğü gibi potansiyel tarama hızı ile akım yoğunluğunun artması ve eğrinin yaklaşık olarak dikdörtgen şeklinde olması elektrotun kapasitif özelliğe sahip olduğunu göstermektedir.



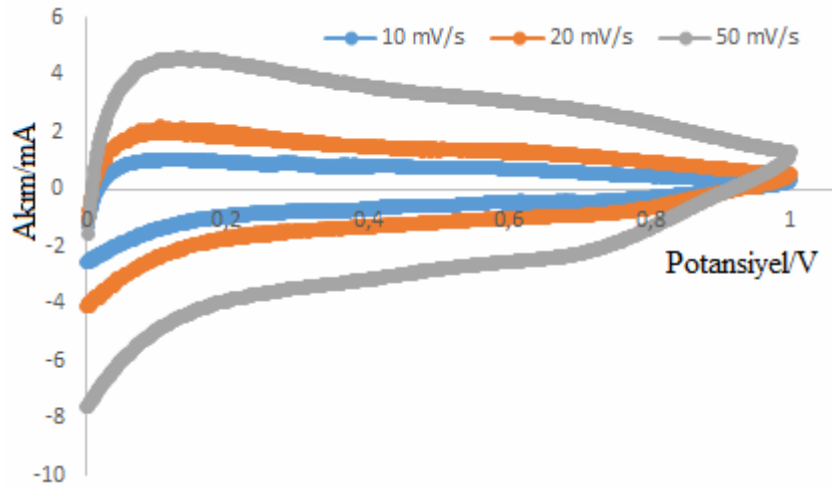
Şekil 4.11 -0.25 C yük ile biriktirilen MnO_2 elektrotunun 1M Na_2SO_4 ve 10, 20 ve 50 mV.s^{-1} tarama hızlarında dönüşümlü voltamoğramı



Şekil 4.12 -0.50 C yük ile biriktirilen MnO₂ elektrotunun 1M Na₂SO₄ ve 10, 20 ve 50 mV.s⁻¹ tarama hızlarında dönüşümlü voltamoğramı



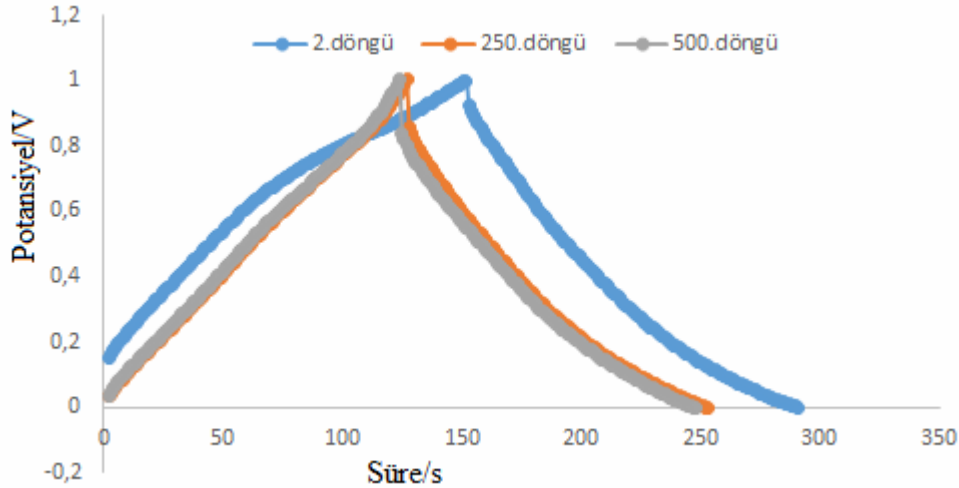
Şekil 4.13 -0.75C yük ile biriktirilen MnO₂ elektrotunun 1M Na₂SO₄ ve 10, 20 ve 50 mV.s⁻¹ tarama hızlarında dönüşümlü voltamoğramı



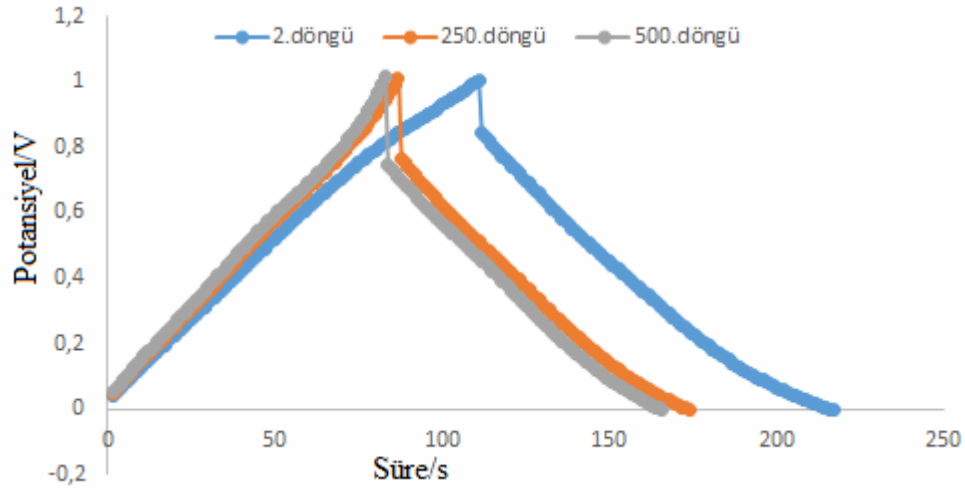
Şekil 4.14 -1C yük ile biriktirilen MnO_2 elektrotunun 1M Na_2SO_4 ve 10, 20 ve 50 mV.s^{-1} tarama hızlarında dönüşümlü voltamoğramı

4.2.3 Kronopotansiyometrik Ölçümler

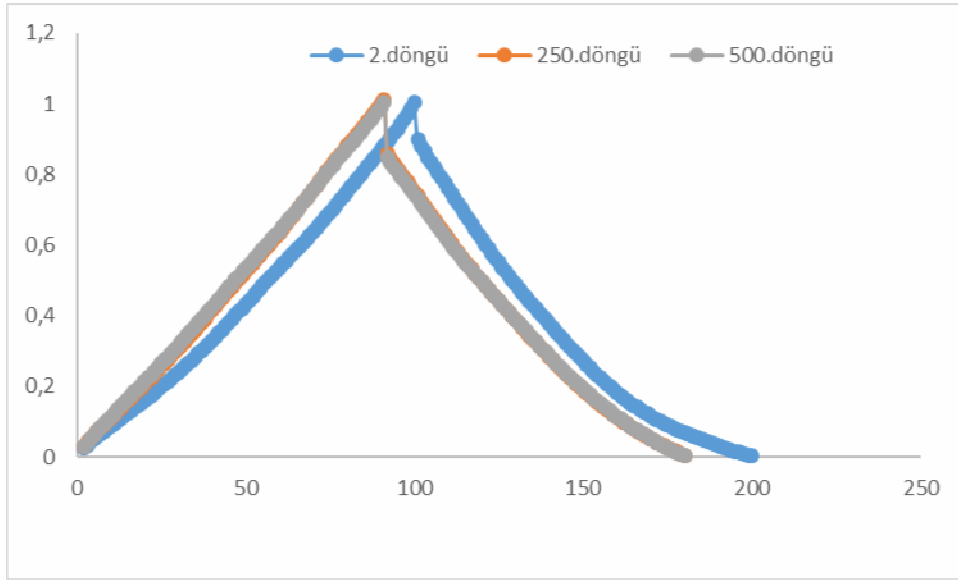
MnO_2 elektrotunun 2 A.g^{-1} akım yoğunluğu ve 0.0-1.0V arasında 1M Na_2SO_4 çözeltisinde ölçülen kronopotansiyogramları Şekiller 4.15-4.18’de verilmiştir. Bütün kronopotansiyogramlarda şarj ve deşarj eğrilerinin birbirinin ayna görüntüsü olduğu ve kapasitansın MnO_2 miktarı arttıkça azaldığı görülmektedir.



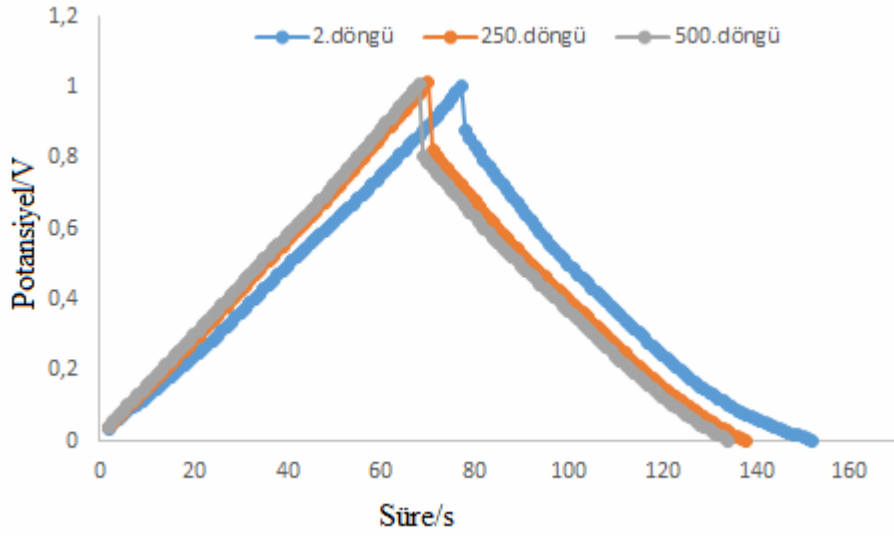
Şekil 4.15 -0.25C yük ile biriktirilen MnO_2 ’nin 2 A.g^{-1} akım yoğunluğu ve 0.0 -1.0 V aralığında 1M Na_2SO_4 elektrolitinde şarj/deşarj eğrileri.



Şekil 4.16 -0.50C yük ile biriktirilen MnO_2 'nin 2 A.g^{-1} akım yoğunluğu ve 0.0 -1.0 V aralığında 1M Na_2SO_4 elektrolitinde şarj/deşarj eğrileri.

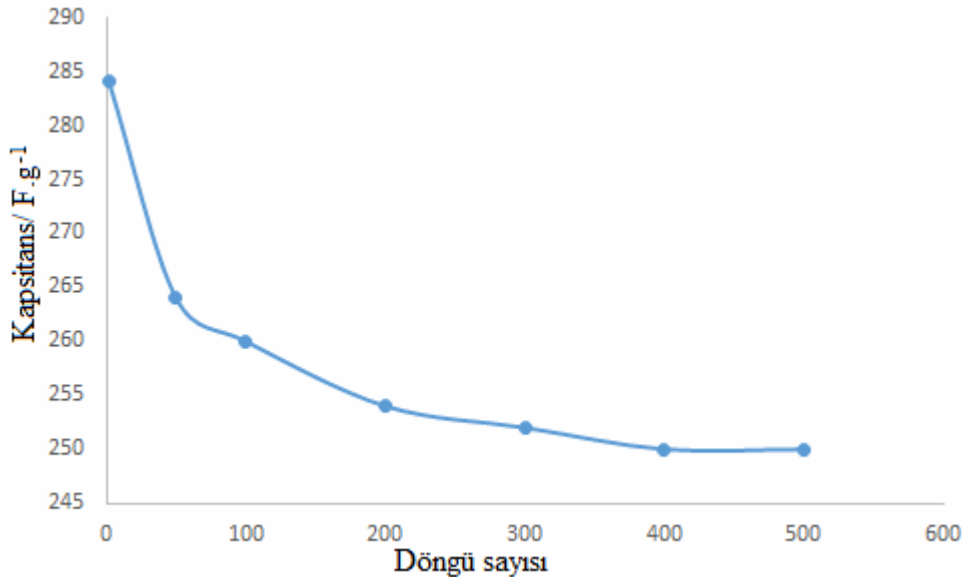


Şekil 4.17 -0.75C yük ile biriktirilen MnO_2 'nin 2 A.g^{-1} akım yoğunluğu ve 0.0 -1.0 V aralığında 1M Na_2SO_4 elektrolitinde şarj/deşarj eğrileri.

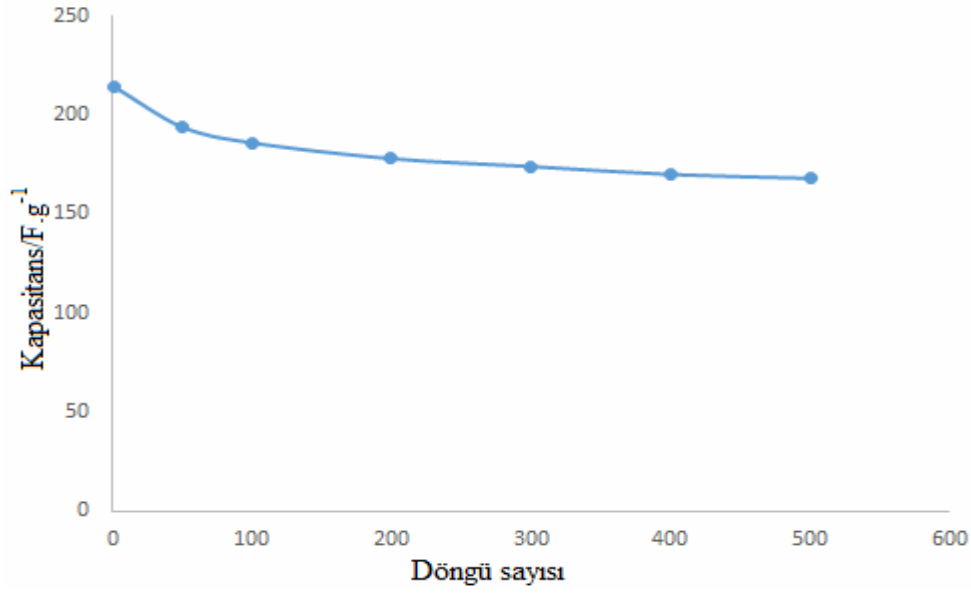


Şekil 4.18 -1.0 C yük ile biriktirilen MnO_2 'nin 2 A.g^{-1} akım yoğunluğu ve 0.0 -1.0 potansiyel aralığında 1M Na_2SO_4 elektrolitinde şarj/deşarj eğrileri.

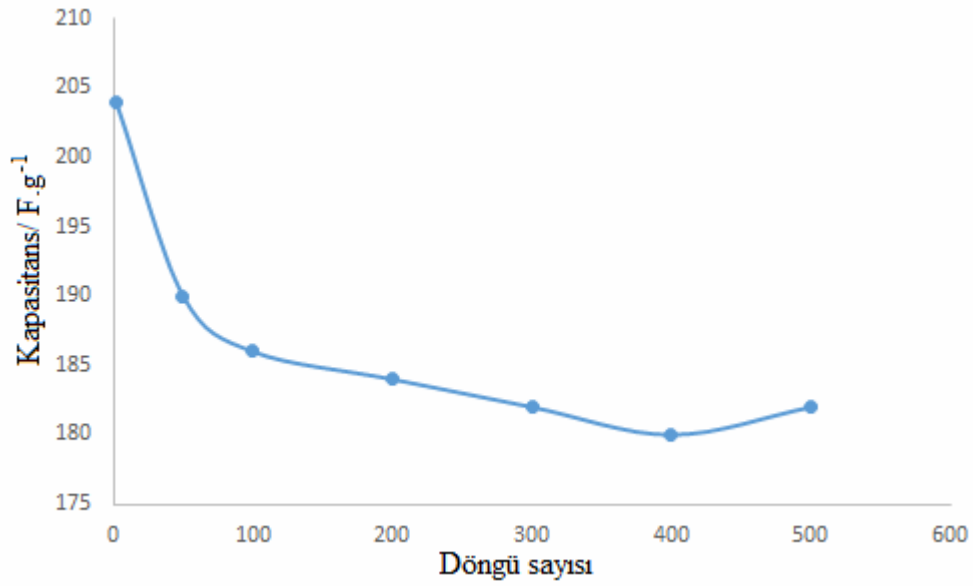
Kapasitansın 2 A.g^{-1} akım yoğunluğunda ve 0.0-1.0V potansiyel aralığında şarj/deşarj sayısı ile değişimi Şekiller 4.19-4.22'de verilmiştir. Şekillerde şarj/deşarj sayısı ile kapasitansın azaldığı, 500 döngü sonunda kapasitans kaybının %11-21 arasında değiştiği görülmektedir. Kapasitansın döngü sayısı arttıkça azalması, paslanmaz çelik yüzeyine zayıf olarak bağlanmış MnO_2 'nin şarj/deşarj sırasında hacim değişimine uğraması ve hacim değişimi ile birlikte kavlayarak paslanmaz çelik yüzeyden ayrılmasının sonucu olarak açıklanabilir.



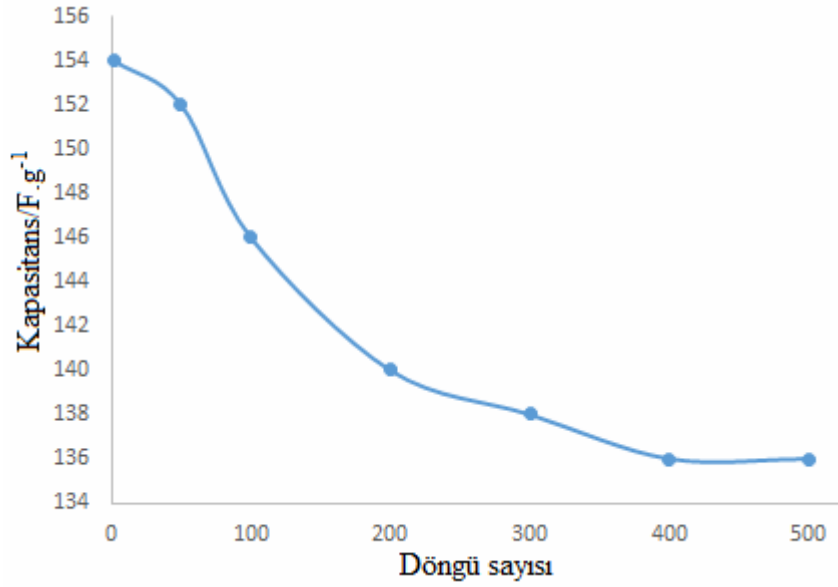
Şekil 4.19 -0.25C yük ile biriktirilen MnO_2 elektrotun kapasitansının 1M Na_2SO_4 elektroliti, 0.0-1.0V potansiyel aralığı ve 2 A.g^{-1} akım yoğunluğunda şarj/deşarj döngü sayısı ile değişimi .



Şekil 4.20 -0.50C yük ile biriktirilen MnO₂ elektrotun kapasitansının 1M Na₂SO₄ elektroliti, 0.0-1.0V potansiyel aralığı ve 2A.g⁻¹ akım yoğunluğunda şarj/deşarj döngü sayısı ile değişimi .

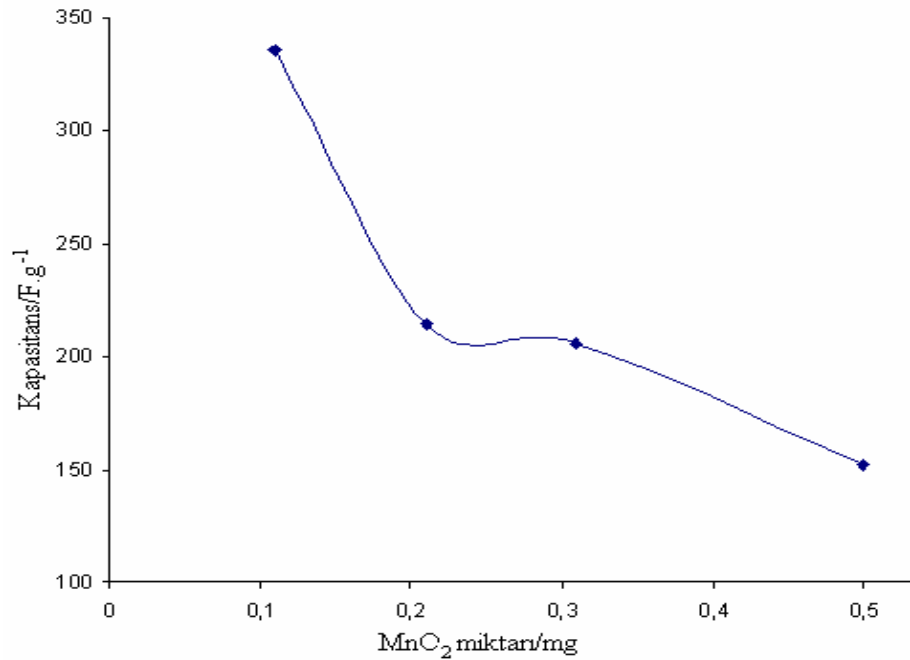


Şekil 3.21 -0.75C yük ile biriktirilen MnO₂ elektrotun kapasitansının 1M Na₂SO₄ elektroliti, 0.0-1.0 V potansiyel aralığı ve 2A.g⁻¹ akım yoğunluğunda şarj/deşarj döngü sayısı ile değişimi



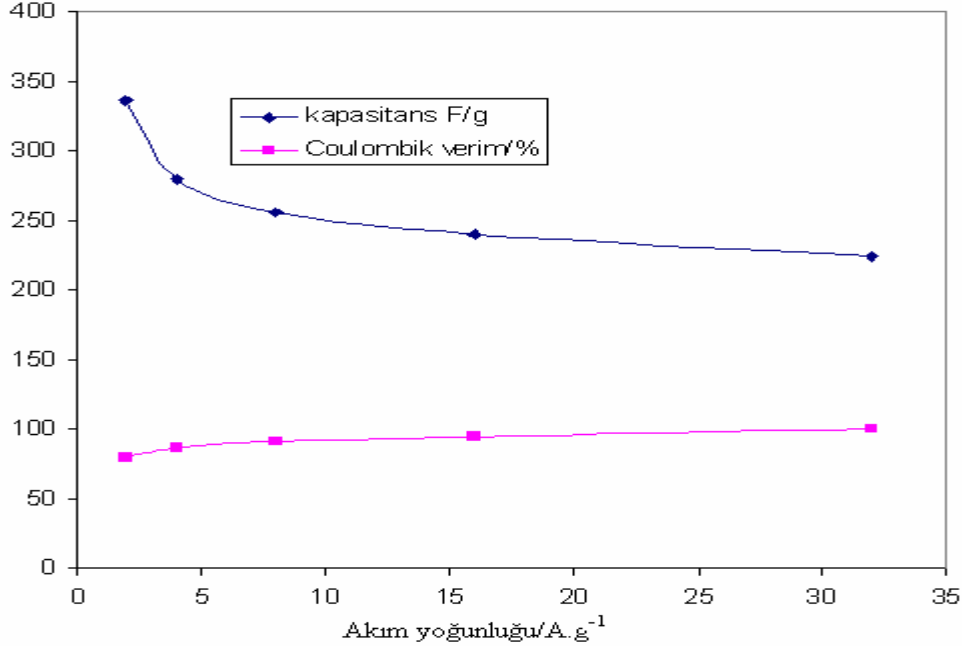
Şekil 4.22 -1.0C yük ile biriktirilen MnO_2 elektrotun kapasitansının 1M Na_2SO_4 elektroliti, 0.0-1.0V potansiyel aralığı ve 2A.g^{-1} akım yoğunluğunda şarj/deşarj döngü sayısı ile değişimi

Kapasitansın paslanmaz çelik üzerine biriken MnO_2 kütlesi ile değişimi Şekil 4.24’de verilmiştir. Şekil 4.24’de görüldüğü gibi MnO_2 miktarı arttıkça kapasitans azalmaktadır. Kapasitansın madde miktarı ile azalması paslanmaz çelik yüzeyine biriken MnO_2 ’nin gözeneksiz olması ve bunun sonucu elektrotun yüzey alanın madde miktarı arttıkça azalması ile açıklanabilir.

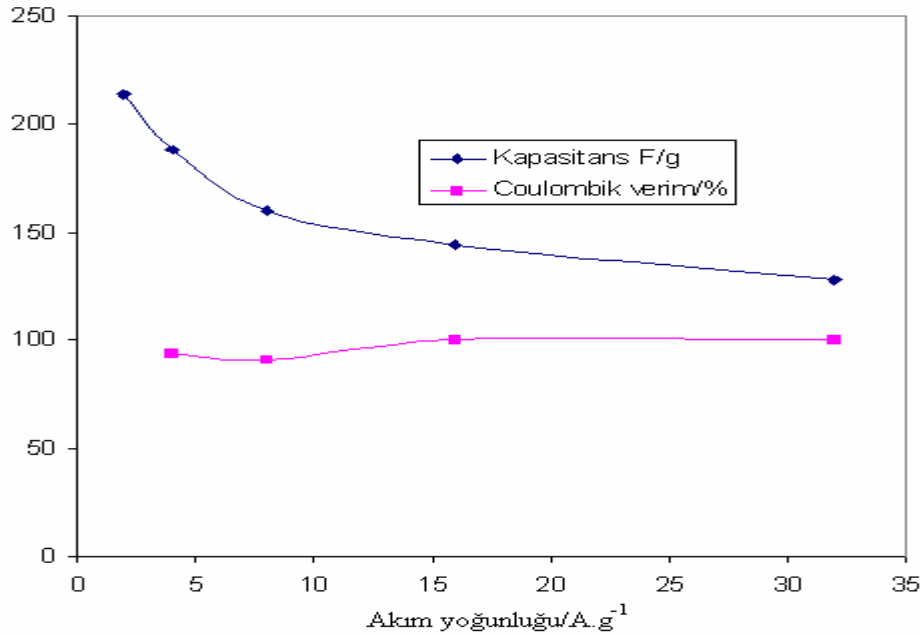


Şekil 4.23 Kapasitansın MnO_2 miktarı ile değişimi

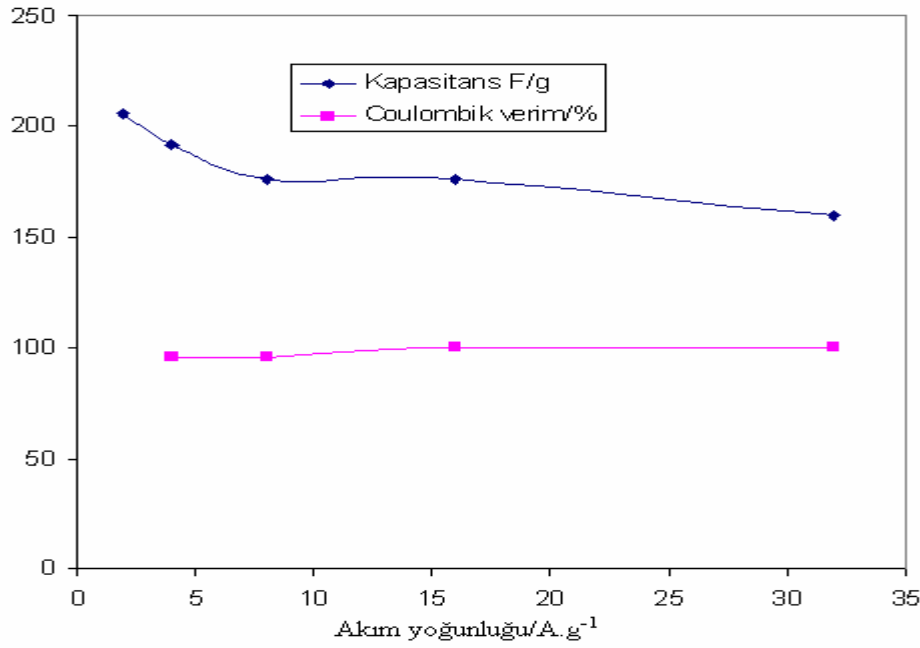
Kapasitansın ve coulombik verimin akım yoğunluğuna göre değişimi Şekiller 4.25-4.28'de verilmiştir. Şekildeki eğriler incelendiğinde akım yoğunluğundaki artışın kapasitansı ve coulombik verimi önemli derecede değiştirmedeği görülmektedir.



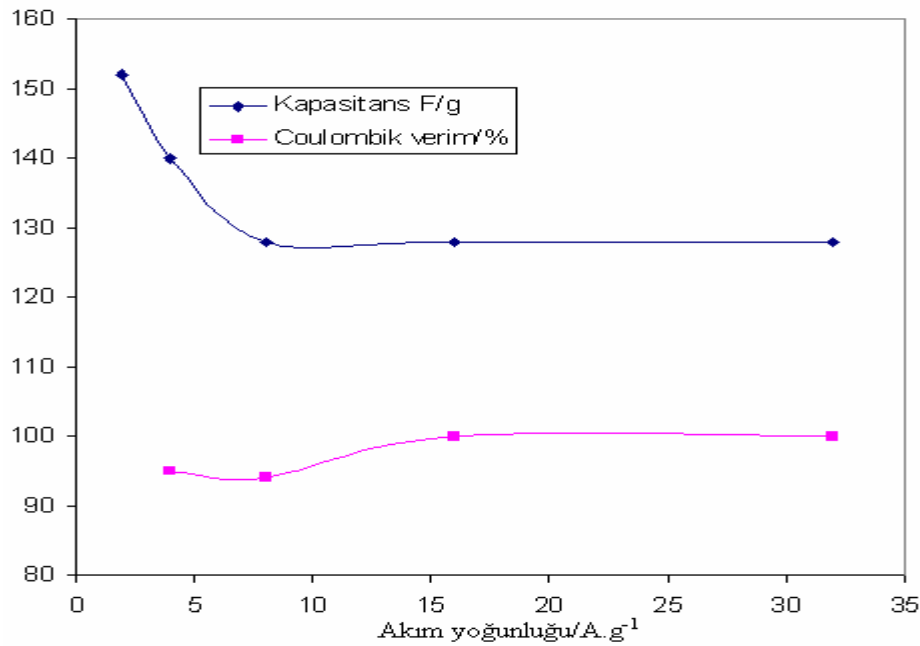
Şekil 4.24 -0.25C yük ile biriktirilen MnO₂ elektrot kapasitansının 0.0-1.0 V potansiyel aralığı ve 1M Na₂SO₄ elektrolitinde akım yoğunluğu ile değişimi



Şekil 4.25 -0.50C yük ile biriktirilen MnO₂ elektrot kapasitansının 0.0-1.0 V potansiyel aralığı ve 1M Na₂SO₄ elektrolitinde akım yoğunluğu ile değişimi



Şekil 4.26 -0.75C yük ile biriktirilen MnO₂ elektrot kapasitesinin 0.0-1.0 V potansiyel aralığı ve 1M Na₂SO₄ elektrolitinde akım yoğunluğu ile değişimi



Şekil 4.27 -1.0C yük ile biriktirilen MnO₂ elektrot kapasitesinin 0.0-1.0 V potansiyel aralığı ve 1M Na₂SO₄ elektrolitinde akım yoğunluğu ile değişimi

5.TARTIŞMA, SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu çalışmada MnO_2 bileşiği potansiyostatik katodik biriktirme yöntemi ile paslanmaz çelik folyo üzerine biriktirilerek başarılı bir şekilde sentezlenmiştir.

XRD toz desenine göre sentezlenen bileşiğin amorf yapıda olduğu; SEM görüntüsüne göre ise çatlak ve gözeneksiz film şeklinde paslanmaz çelik yüzeye biriktiği görüldü.

Bileşiğin dönüşümlü voltamoğram ve kronopotansiyogramları incelendiğinde kapasitif özellik gösterdiği bulunmuştur.

Kapasitans ve coulombik verimin akım yoğunluğuna göre önemli derecede değişmediği bulunmuştur.

Şarj/deşarj ile kapasitans kaybının olduğu, bu kaybın şarj/deşarj sırasında MnO_2 'nin hacim değişimi nedeniyle yüzeyden ayrılması sonucu gerçekleştiği gözlenmiştir.

Şarj/deşarj sırasında elektrot maddesinin (MnO_2) akım taşıyıcı levhadan ayrılması sonucu kapasitans kaybının olması, elektrot ile akım taşıyıcı arasında iyi bir bağlanmanın olmadığını göstermektedir.

6.KAYNAKLAR

1. Zheng, J. P.; Jow, T. R. J. Electrochem. Soc. 1995, 142, L6–L8.
- 2.M. Pourbaix, Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions, National Association of Corrosion Engineers, Houston, TX, 1966, p. 286.
3. M.M. Doeff, A. Anapolsky, L. Edman, T.J. Richardson, L.C. De Jonghe, J. Elec-trochem. Soc. 148 (2001) A230.
4. Toupin, M.; Brousse, T.; Belanger, D. Chem. Mater. 2002, 14, 3946–3952.
5. Hu, C.-C.; Tsou, T.-W. Electrochem. Commun. 2002, 4, 105–109.
6. Devaraj, S.; Munichandraiah, N. J. Phys. Chem. C 2008, 112, 4406–4417.
7. Xu, M.; Kong, L.; Zhou, W.; Li, H. J. Phys. Chem. C 2007, 111, 19141–19147.
8. S.C. Pang, M.A. Anderson, T.W. Chapman, J. Electrochem. Soc. 147 (2000) 444.
9. C.C. Hu, T.W. Tsou, Electrochem. Commun. 4 (2002) 105.
10. R.H. Ma, Y. Bando, L.Q. Zhang, T. Sasaki, Adv. Mater. 16 (2004) 918.
11. T. Brousse, M. Toupin, J. Electrochem. Soc. 153 (12) (2006) A2171–A2180
12. D.-W. Wang, F. Li, Z.-G. Chen, G.Q. Lu, H.-M. Cheng, Chem. Mater. 20 (2008) 7195
13. Devaraj S, Munichandraiah N. “High capacitance of electrodeposited MnO₂ by the effect of a surface-active agent”, Electrochem Solid State Lett 2005;8:A373–7.
- 14 Subramanian V, Zhu H, Wei B. Synthesis and electrochemical characterizations of amorphous manganese oxide and single walled carbon nanotube composites as supercapacitor electrode materials. Electrochem Commun 2006;8:827–32.
- 15 Brousse T, Toupin M, Bélanger D. A hybrid activated carbon-manganese dioxide capacitor using a mild aqueous electrolyte. J Electrochem Soc 2004;151:A614–22.
- 16 NakayamaM, Tanaka A, Sato Y, Tonosaki T, Ogura K. Electrodeposition of manganese and molybdenum mixed oxide thin films and their charge storage properties. Langmuir 2005;21:5907–13.
17. Yaohui Wang, Igor Zhitomirsky, Materials Letters 65 (2011) 1759–1761
18. a)Y.U. Jeong, A. Manthiram, J. Electrochem. Soc. 149 (11) (2002) A1419–A1422,
b)Yu-Ting Wang, An-Hui Lu, Hui-Li Zhang, and Wen-Cui Li, J. Phys. Chem. C 2011, 115, 5413–5421
- c) Prasant Kumar Nayak, N. Munichandraiah, Microporous and Mesoporous Materials 143(2011) 206–214
19. Q. Huang, X. Wang, Electrochim. Acta 52 (4) (2006) 1758–1762.
20. a)K.R. Prasad, N. Miura, J. Power Sources 135 (1–2) (2004) 354–360.

- b) D.P. Dubala, W.B. Kimb, C.D. Lokhandea, *Journal of Alloys and Compounds* xxx (2011) xxx–xxx
21. X. Wang, A. Yuan, J. Power Sources 172 (2) (2007) 1007–1011.
22. J.N. Broughton, M.J. Brett, *Electrochim. Acta* 49 (25) (2004) 4439–4446
23. D.P. Dubala, D.S. Dhawalea, T.P. Gujarb, C.D. Lokhande, *Applied Surface Science* 257 (2011) 3378–3382
24. Andrew Crossa, Alban Morel, Ariana Cormiea, Tony Hollenkamp, Scott Done, *Journal of Power Sources*, 196 (2011) 7847–7853
25. D.P. Dubal, W.B. Kim, C.D. Lokhande, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 73 (2012) 18–24
26. Ying-Chu Chen, Yu-Kuei Hsu, Yan-Gu Lin, Yu-Kai Lin, Ying-Ying Horng, Li-Chyong Chen, Kuei-Hsien Chen, *Electrochimica Acta* 56 (2011) 7124–7130.
27. Yaohui Wang, Igor Zhitomirsky, *Materials Letters* 65 (2011) 1759–1761