



**HİDROTHERMAL YÖNTEM İLE İKİ BOYUTLU
WS₂ VE Bi₂S₃ NANOYAPILARIN SENTEZİ VE
SÜPERKAPASİTÖR UYGULAMALARI**

Adem KARA

Doktora Tezi

Prof. Dr. Mehmet ERTUĞRUL

Nanobilim ve Nanomühendislik Anabilim Dalı

2020

(Her hakkı saklıdır)

T.C.
ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
NANOBİLİM ve NANOMÜHENDİSLİK ANA BİLİM DALI

**HİDROTHERMAL YÖNTEM İLE İKİ BOYUTLU WS₂ VE Bİ₂S₃ NANOYAPILARIN
SENTEZİ VE SÜPERKAPASİTÖR UYGULAMALARI**

(Synthesis of Two Dimensional WS₂ and Bi₂S₃ Nanostructures By Hydrothermal Method and
Their Supercapacitor Applications)

DOKTORA TEZİ

Adem KARA

Danışman: Prof. Dr. Mehmet ERTUĞRUL

Erzurum
Kasım, 2020

KABUL VE ONAY TUTANAĞI

Adem KARA tarafından hazırlanan “**Hidrotermal Yöntem ile İki Boyutlu WS₂ ve Bi₂S₃ Nanoyapıların Sentezi ve Süperkapasitör Uygulamaları**” başlıklı çalışması 25/11/2020 tarihinde yapılan tez savunma sınavı sonucunda başarılı bulunarak jürimiz tarafından **Nanobilim ve Nanomühendislik** Ana Bilim Dalı, Nanomalzeme Bilim Dalında doktora tezi olarak kabul edilmiştir.

Jüri Başkanı:	Prof. Dr. Ali Ercan EKİNCİ <i>Erzincan Binali Yıldırım Üniversitesi</i>	
Danışman:	Prof. Dr. Mehmet ERTUĞRUL <i>Atatürk Üniversitesi</i>	
Jüri Üyesi:	Doç. Dr. Mehmet Emin ARZUTUĞ <i>Atatürk Üniversitesi</i>	
Jüri Üyesi:	Doç. Dr. Erdal SÖNMEZ <i>Atatürk Üniversitesi</i>	
Jüri Üyesi:	Dr. Öğr. Üyesi Fatma Nur TUZLUCA <i>Erzincan Binali Yıldırım Üniversitesi</i>	

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

Prof. Dr. Mehmet KARAKAN
Enstitü Müdürü

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.

ETİK BİLDİRİM VE İNTİHAL BEYAN FORMU

Doktora Tezi olarak **Prof. Dr. Mehmet ERTUĞRUL** danışmanlığında sunulan “**Hidrotermal Yöntem ile İki Boyutlu WS₂ ve Bi₂S₃ Nanoyapıların Sentezi ve Süperkapasitör Uygulamaları**” 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	11	30
Kuramsal Temeller	3	30
Materyal ve Yöntem	3	35
Bulgular	1	20
Tartışma	1	20
Tezin Geneli	5	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.

Beyan edilen bilgilerin doğru olduğunu, aksi halde doğacak hukuki sorumlulukları kabul ve beyan ederiz.

Tez Yazarı (Öğrenci)	Tez Danışmanı
Adem KARA	Prof. Dr. Mehmet ERTUĞRUL
25.11.2020	25.11.2020
İmza:	İmza:

* 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

Doktora tezi olarak sunduğum bu çalışma, Sayın Prof. Dr. Mehmet ERTUĞRUL yöneticiliğinde Atatürk Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Nanobilim ve Nanomühendislik Bölümünde gerçekleştirilmiştir.

Başta çalışmalarında büyük bir emeği bulunan ve yardımlarını hiçbir zaman eksik etmeyen değerli hocam Sayın Prof. Dr. Mehmet ERTUĞRUL olmak üzere,

Deneysel çalışmalarında tecrübesiyle ve bilgi birikimi ile bana yardımcı olan Dr. Öğr. Üyesi Yaşar Özkan YEŞİLBAĞ'a, ve elektrokimyasal deneysel çalışmalarda laboratuvar imkanlarını bizlere sunan Dr. Öğr. Üyesi Fatma Nur TUZLUCA YEŞİLBAĞ'a, sıkıntılı zamanlarımda bana yol gösteren ve abilik yapan Doç. Dr. Mehmet Emin ARZUTUĞ'a ve Doç. Dr. Erdal SÖNMEZ'e, yardım severliği ile Dr. Öğr. Üyesi Arzu KANCA ile Dr. Öğr. Üyesi İbrahim Hakkı KARAKAŞ'a, yardımlarından dolayı Dr. Öğr. Üyesi Özkan AYDIN'na, Dr. Öğr. Üyesi Yasin DEMİR'e, sayın Tarık KARABEY'e, elektrokimyasal deneylerde bana yardımcı olan yüksek lisans öğrencisi sayın Ahmad HÜSEYİN'e,

Bu çalışmada deneysel ve analizlerin yapılmasında bizlere sunduğu imkanlarda dolayı Bayburt Üniversitesine, alt yapısı kullanılan Merkezi Araştırma Laboratuvarı Uygulama ve Araştırma Merkezine (BUMER) ve merkezin yönetimine,

Her zaman beni destekleyen, maddi ve manevi gösterdikleri fedakârlıktan dolayı rahmetli Annem ile Babama ve kardeşlerime,

Ayrıca tez çalışmalarım süresince birçok fedakârlıklar gösterip yanımda olan ve beni destekleyen eşim Esra KARA'ya ve kızım Zeynep Melek KARA'ya

Teşekkürü bir borç bilirim.

Adem KARA

ÖZET

DOKTORA TEZİ

HİDROTHERMAL YÖNTEM İLE İKİ BOYUTLU WS₂ VE Bi₂S₃ NANOYAPILARIN SENTEZİ VE SÜPERKAPASİTÖR UYGULAMALARI

Adem KARA

Danışman: Prof. Dr. Mehmet ERTUĞRUL

Amaç: Bu tez çalışmasında, süperkapasitör elektrot malzemesi olarak Tungsten disülfür (WS₂) ve Bizmut sülfür (Bi₂S₃) nanoboyutlu yapıların sentezi, karakterizasyonu ve elektrokimyasal davranışlarının incelenmesi amaçlanmıştır.

Yöntem: WS₂ ve Bi₂S₃ yapılar hiçbir yüzey aktif madde kullanılmadan hidrotermal yöntem ile sentezlenmiştir. Bu sentezlenen maddelerin karakterizasyonu için taramalı elektron mikroskopi (SEM), geçirimli elektron mikroskopi (TEM), X-ışını kırınım (XRD) teknikleri kullanılmıştır. Bu maddelerin elektrokimyasal davranışlarının incelenmesi için Ni-köpük alttaşı üzerine farklı teknikler kullanılarak Ni/WS₂ ve Ni/Bi₂S₃ elektrotları hazırlanmıştır. Elektrotların spesifik kapasitans ve döngü ömürleri (kararlılık), kapasitans performansı, dönüşümlü voltametri (CV), galvanostatik şarj-deşarj (GCD) ve elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) testleri iki ve üç elektrotlu sistemi kullanılarak araştırılmıştır. Ayrıca, elektrot malzemelerin parçacık boyut dağılımı partikül analizör ile incelenmiştir.

Bulgular: Elektrot hazırlanırken malzemenin öğütülmesi yapısal bir kararlılık sağlamakla birlikte spesifik kapasitans değerinin de artmasına sebep olmuştur. Öğütme işlemi parçacık boyutunun düşmesine sebep olmuştur. 1 M Na₂SO₄ çözeltisinde W3 (WS₂) ve B3 (Bi₂S₃) elektrotlarının elektrokimyasal davranışları incelendiğinde spesifik kapasitans değerleri 212 ve 117 F/g olarak hesaplanmıştır. Bu elektrotların 5 A/g akım yoğunluğunda 2000 döngü sonrası kapasitans değerlerinin sırayla % 95 ile % 85’ni korudukları belirlenmiştir. Asimetrik hücre-I ve hücre-II’nin spesifik kapasitans değerleri 81,5 ve 61,5 F/g olarak ölçülmüş ve 5 A/g akım yoğunluğunda 2000 döngü sonrası kapasitans değerlerinin sırayla % 81 ve % 71’ni korudukları belirlenmiştir. Asimetrik süperkapasitörler için sırayla 11,32 Wh/kg ve 8,54 Wh/kg enerji yoğunluğuna karşın güç yoğunlukları her iki asimetrik hücre için 250 W/kg olarak hesaplanmıştır.

Sonuç: WS₂ ve Bi₂S₃ hidrotermal yöntem ile yüksek saflıkta sentezlenebilir. WS₂ ve Bi₂S₃’un elektrokimyasal davranışları incelenmiş, her iki madde de süperkapasitör malzemesi olarak kullanılması uygun bulunmuştur. Elektrot malzemesinin öğütülmesi spesifik kapasitans değerini artırmıştır.

Anahtar Kelimeler: WS₂, Bi₂S₃, CV, GCD, EIS, süperkapasitör ve asimetrik süperkapasitör

Kasım 2020, 126 sayfa

ABSTRACT

DOCTORAL DISSERTATION

SYNTHESIS OF TWO DIMENSIONAL WS₂ AND Bi₂S₃ NANOSTRUCTURES BY HYDROTHERMAL METHOD AND THEIR SUPERCAPACITOR APPLICATIONS

Adem KARA

Supervisor: Prof. Dr. Mehmet ERTUĞRUL

Purpose: In this thesis, it is aimed to examine the synthesis, characterization and electrochemical behavior of Tungsten disulfide (WS₂) and Bismuth sulphide (Bi₂S₃) in order to test its usability in supercapacitor applications.

Method: WS₂ and Bi₂S₃ were synthesized by hydrothermal method without using any surfactants. For the characterization of these synthesized substances, scanning electron microscopy (SEM), transmission electron microscopy (TEM), X-ray diffraction (XRD) techniques. Ni / WS₂ and Ni / Bi₂S₃ electrodes were prepared on Ni-foam substrate using different techniques to investigate the electrochemical behavior of these substances. Stability of the electrodes, capacitance performance, cyclic voltammetry (CV), galvanostatic charge-discharge (GCD) and electrochemical impedance spectroscopy (EIS) tests were investigated using two and three electrode systems. Particle size distribution of electrode materials was examined by a particle analyser.

Findings: While the electrode was being prepared, the grinding of the material provided a structural stability and increased the specific capacitance value. The grinding process caused the particle size to decrease. When the electrochemical behaviors of W3 (WS₂) and B3 (Bi₂S₃) electrodes were examined in 1 M Na₂SO₄ solution, specific capacitance values were calculated as 212 and 117 F / g. It has been determined that these electrodes maintain 95 % and 85 % of their capacitance values after 2000 cycles at a current density of 5 A / g, respectively. Specific capacitance values of asymmetric cell-I and cell-II were measured as 81.5 and 61.5 F / g, and it was determined that the capacitance values after 2000 cycles at 5 A / g current density preserved 81 % and 71 %, respectively. Power densities are calculated as 250 W / kg for both asymmetric cells, versus 11.32 Wh / kg and 8.54 Wh / kg respectively for asymmetric supercapacitors.

Results: WS₂ and Bi₂S₃ were synthesized in high purity by hydrothermal method. The electrochemical behaviors of WS₂ and Bi₂S₃ were investigated, and both materials were found suitable to be used as supercapacitor materials. Grinding the electrode material increased the specific capacitance value.

Keywords: WS₂, Bi₂S₃, CV, GCD, EIS supercapacitor ve asymmetric supercapacitor.

November 2020, 126 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
KISALTMALAR VE SİMGELER DİZİNİ	xiii
GİRİŞ.....	1
Nanomalzemeler ve Sınıflandırılması.....	3
İki Boyutlu Nanomalzemeler	6
Grafen.....	7
Hekzagonal bor nitrür (h-BN)	8
Geçiş metali kalkojenitler (TDMs)	9
Grafitik karbon nitrit (g-C ₃ N ₄).....	11
Siyah fosfor (BP)	12
MXene'ler	13
Tabakalı çift metal hidroksitler (LDHs).....	14
Tabakalı metal oksitler	15
Metal organik yapılar (MOFs)	15
Kovalent-organik yapılar (COFs) ve polimerler	16
Perovksitler ve nibiyotlar	17
KURAMSAL TEMELLER.....	19
Süperkapasitör (SCs) Yapıları.....	19
Süperkapasitörde Enerji Depolama Mekanizmaları	20
Elektriksel çift tabaka kapasitör (EDLC)	21
Psödokapasitör (PC).....	24
Hibrit süperkapasitörler (HSCs).....	26
Süperkapasitör Bileşenleri	29

Elektrot malzemeleri	29
Elektrolit malzemeleri	33
Akım toplayıcılar	36
Bağlayıcılar	37
Ayırıcılar	38
Süperkapasitörlerin İçin Elektrokimyasal Test Teknikleri	39
Dönüşümlü voltametri (CV)	40
Galvanostatik şarj/deşarj (GCD)	41
Elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS)	42
İki Boyutlu (2B) Nanomalzemeler İçin Sentez Yöntemleri	44
Mikromekanik bölünme yöntemi	44
Mekanik kuvvet destekli sıvı pul pul dökülme yöntemi	46
İyon interkalasyon destekli sıvı pul pul dökme yöntemi	48
Seçici aşındırma destekli sıvı pul pul dökülme yöntemi	49
Kimyasal buhar deposizyon (CVD)	50
Hidrotermal yöntem	52
MATERYAL ve YÖNTEM	55
Deneylerde Kullanılan Kimyasal ve Malzemeler	55
WS ₂ ve Bi ₂ S ₃ Sentezinde Kullanılan Reaktör Sistemi (Otoklav)	56
Hidrotermal Yöntem ile WS ₂ ve Bi ₂ S ₃ 'ün Sentezi	56
Elektrokimyasal Ölçümlerde Kullanılan Elektrotların Hazırlanması	58
ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA	61
Hidrotermal yöntem ile WS ₂ ve Bi ₂ S ₃ 'ün sentezi ve karakterizasyonu	61
WS ₂ ve Bi ₂ S ₃ 'ün Nanoyapılarının Süperkapasitör Elektrot Davranışlarının İncelenmesi	70
Elektrot Malzemelerinin Yüzey Morfolojisi ve Partikül Boyut Analizi	75
Elektrotlarının Üç Elektrotlu Sistemde Elektrokimyasal Davranışlarının İncelenmesi ..	79
WS ₂ ve Bi ₂ S ₃ Nanoyapılarının Asimetrik Süperkapasitör Davranışlarının İncelenmesi	85
SONUÇ	93
Çalışmanın Yenilikçi Yönü ve Literatüre Katkısı	97
KAYNAKÇA	98
ÖZGEÇMİŞ	110

TABLÖLAR DİZİNİ

Tablo 1. Çeşitli EDLC elektrot materyalleri.....	23
Tablo 2. Farklı psödokapasitör elektrot materyalleri.....	25
Tablo 3. Farklı hibrit süperkapasitör elektrot materyallerinin farklı elektrolit ortamdaki spesifik kapasitans değerleri.....	28
Tablo 4. Elektrokimyasal CV, GCD ve EIS tekniklerinin avantaj ve dezavantajları.....	39
Tablo 5. Çalışmada kullanılan kimyasal ve sarf malzemeler.	55
Tablo 6. Elektrokimyasal ölçümlerde kullanılan elektrotlar.	59
Tablo 7. WS ₂ sentezinde kullanılan kimyasallar ve deneysel parametreler.	61
Tablo 8. Bi ₂ S ₃ sentezinde kullanılan kimyasallar ve deneysel parametreler.	65
Tablo 9. Asimetrik hücre-I için farklı akım yoğunluklarında hesaplanan spesifik kapasitans (Cs), enerji (E) ve güç (P) yoğunluğu değerleri.	88
Tablo 10. Asimetrik hücre-II için farklı akım yoğunluklarında hesaplanan spesifik kapasitans (Cs), enerji (E) ve güç (P) yoğunluğu değerleri.	92
Tablo 11. WS ₂ ve Bi ₂ S ₃ elektrot malzemelerinin üç farklı şekilde alınarak partikül boyut analiz sonuçları.	96

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1. Enerji kaynaklarının temsili gösterimi	1
Şekil 2. Dünya enerji tüketiminde yenilenebilir enerjinin tahmini pay oranı	2
Şekil 3. Farklı boyutlara göre durum yoğunluğuna karşı enerji yoğunluk durumunu şematik gösterimi	5
Şekil 4. Farklı türde 2B nanomalzemelerin şematik olarak gösterimi	6
Şekil 5. Grafen tabaka şekillerinin gösterimi	8
Şekil 6. Hekzagonal Bor Nitrür bileşiğinin tabakalı yapısının gösterimi.....	9
Şekil 7. Geçiş metalleri ve kalkojenitlerin periyodik cetvelde gösterimi.....	10
Şekil 8. Tabakalı geçiş metali dikalkojenitlerin kristal yapısının gösterimi	11
Şekil 9. Grafitik karbon nitrit'in iki farklı yapısının a) s-triazin ve b) tri-s-triazin'in temsili gösterimi	12
Şekil 10. Siyah fosfor bileşiğinin zikzaklı yapısının gösterimi.....	12
Şekil 11. MXene'lerin sentezlenmesi ve katmanlı yapısının gösterimi	13
Şekil 12. LDH'lerin kristal yapısının basit olarak gösterimi	14
Şekil 13. Tabakalı metal oksitler a) MoO_3 ve b) $\alpha\text{-V}_2\text{O}_5$ temsili gösterimi.....	15
Şekil 14. Metal organik yapıların oluşumu ve temsili gösterimi	16
Şekil 15. Metal halojen perovksitlerin kristal ve tabakalı yapısının gösterimi	17
Şekil 16. Farklı enerji depolama aygıtları için enerji ve güç yoğunluğu grafiği.....	20
Şekil 17. a) Helmholtz, b) Gouy-Chapman ve c) Stern modelinin gösterimi	21
Şekil 18. EDLC'un şematik gösterimi	23
Şekil 19. Psödokapasitörün şematik gösterimi.....	24
Şekil 20. Hibrit süperkapasitörün şematik gösterimi	27
Şekil 21. Bir süperkapasitör bileşenlerini basit gösterimi	29
Şekil 22. Elektrot malzemelerine göre süperkapasitörlerin sınıflandırılması.	30
Şekil 23. Karbon esaslı malzemelerin (grafen, flören, karbon nanotüp ve grafit) basit gösterimi	31
Şekil 24. Süperkapasitörler için kullanılan elektrolitlerin sınıflandırılması.....	33
Şekil 25. Çeşitli enerji depolama malzemeleri için galvanostatik şarj-deşarj eğrileri ve bunlara karşılık gelen döngüsel voltamogramların şematik gösterimi.....	41
Şekil 26. Bir elektrokimyasal empedans spektroskopisinde Nyquist ve Bode eğrilerinin temsili gösterimi	43

Şekil 27. Grafenin scotch bant yoluyla grafitten pul pul dökülmesi için modifiye edilmiş mikro mekanik bölünme yöntemi ile tipik işlemin şematik gösterimi	45
Şekil 28. Grafitin sonikasyon destekli sıvı pul pul yöntemi ile grafene tabakalara ayrılmasının şematik gösterimi.....	47
Şekil 29. Grafitin sonikasyon destekli sıvı pul pul yöntemi ile grafene dönüştürülmesinin şematik gösterimi.....	48
Şekil 30. İyon interkalasyon destekli sıvı pul pul dökme yöntemi ile bulk TMDs 2B nanotabaklara dönüştürülmesinin iki farklı şematik gösterimi	49
Şekil 31. MAX fazının kuvvetli asit ile aşındırılarak MXene nanotabakalarının oluşumu	50
Şekil 32. Kimyasal buhar biriktirme sisteminin basit şematik gösterimi.....	51
Şekil 33. Hidrotermal sentez yönteminde çekirdekleşme ve kristal büyümesi.....	52
Şekil 34. Hidrotermal yöntem ile 2B nanomalzeme sentezinin deneysel gösterimi	53
Şekil 35. WS ₂ ve B ₂ S ₃ sentezinde kullanılan 50 ml’lik otoklav ve parçaları.....	56
Şekil 36. Çözeltilerin hazırlanması, reaksiyon sonrası otoklavdan çıkarılması ve çökeleğin süzülmesi aşamalarının gösterilmesi	57
Şekil 37. Analiz işlemleri için kurutulmuş olan sentez ürünleri a) WS ₂ ve b) Bi ₂ S ₃	57
Şekil 38. Elektrotların hazırlanması a) fırça ile maddelerin sürülmesi b) etüvde kurutması ve elektrolit çözeltisi içi bekletilmesi.....	58
Şekil 39. Elektrokimyasal ön çalışmalarda kullanılan a) Ni-köpük, b) preslenmiş (Ni-köpük) c) preslenmiş (Ni-köpük) üzerinde aktif madde d) Ni-köpük üzerinde aktif madde ve e) (Ni-köpük/Aktif madde) preslenmiş elektrotlar	59
Şekil 40. a) Sentezlenen maddenin otoklavdan çıkarılması ve b) son durumdaki toz hali	61
Şekil 41. Sentezlenen WS ₂ ’un XRD kırınım deseni ve 2θ açısına gelen düzlemler.....	62
Şekil 42. Sentezlenen WS ₂ ’un farklı büyüt oranlarına a) 1000, b)10 000 c)50 000 ve d)100 000 alınan SEM görüntüleri	63
Şekil 43. Sentezlenen WS ₂ ’un EDS spektrumu ve elementel analiz sonucu	63
Şekil 44. Sentezlenen WS ₂ ’un a) ile b) TEM ve c) HRTEM analiz görüntüleri.....	64
Şekil 45. Hidrotermal yöntem ile sentezlenen Bi ₂ S ₃ ’un otoklavdan alınması ve süzülmesi ...	66
Şekil 46. Sentezlenen Bi ₂ S ₃ ’un XRD kırınım deseni ve 2θ açısına gelen düzlemler	66
Şekil 47. Sentezlenen Bi ₂ S ₃ ’un EDS spektrumu ve elementel analiz sonucu.....	67
Şekil 48. Sentezlenen Bi ₂ S ₃ ’un farklı büyüt oranlarına alınan SEM görüntüleri.....	67
Şekil 49. Sentezlenen Bi ₂ S ₃ ’un a) ile b) TEM ve c) HRTEM analiz görüntüleri	68
Şekil 50. Elektrotların elektrokimyasal davranışlarının incelenmesinde kullanılan a) İkili elektrot, b) üçlü elektrot sistemi ve c) elektrokimyasal analiz sisteminin gösterimi	

.....	70
Şekil 51. a) Ni-köpük/aktif madde, b) Ni/aktif maddenin preslenmiş hali ve c) preslenmiş Ni-köpük ve üzerine aktif madde sürülmüş elektrotların gösterimi	71
Şekil 52. 1. Grup elektrotların (W1 ve B1) elektrolit içerisinde dağılması.....	72
Şekil 53. 2. Grup elektrotların (W2 ve B2) elektrolit içerisindeki durumunu.....	73
Şekil 54. W2 elektrotu için alınan a) CV voltamogramı, b) Şarj-deşarj grafiği ve c) GCD testinden hesaplanan spesifik kapasitans değerleri.....	73
Şekil 55. B2 elektrotları için alınan a) CV voltamogramı, b) Şarj-deşarj grafiği ve c) GCD testinden hesaplanan spesifik kapasitans değerleri.....	73
Şekil 56. WS ₂ , (WS ₂) _{havan} ve (WS ₂ /BC) _{havan} bileşikleri için yapılan partikül boyut analizi	75
Şekil 57. WS ₂ 'un işlem görmemiş hali a) WS ₂ , havanda dövüldükten sonra b) (WS ₂) _{havan} ve black karbon (BC) ile karıştırıldıktan sonra c) (WS ₂ /BC) _{havan} için alınan SEM görüntüleri	76
Şekil 58. Bi ₂ S ₃ , (Bi ₂ S ₃) _{havan} ve (Bi ₂ S ₃ /BC) _{havan} örnekleri için yapılan partikül boyut analizi ..	77
Şekil 59. Bi ₂ S ₃ 'un işlem görmemiş hali a) Bi ₂ S ₃ , havanda dövüldükten sonra b) (Bi ₂ S ₃) _{havan} ve black karbon (BC) ile karıştırıldıktan sonra c) (Bi ₂ S ₃ /BC) _{havan} için alınan SEM görüntüleri	77
Şekil 60. Üç elektrotlu bir elektrokimyasal sistemin temsili gösterimi	79
Şekil 61. W3 elektrotu için a) 5, 10, 20, 50 ve 100 mV tarama hızlarında alınan CV ve b) 0,5, 1, 2 ve 5 A/g akım yoğunluğunda alınan GCD ölçümleri	80
Şekil 62. W3 elektrot için a) farklı akım yoğunluklarına karşı hesaplanan spesifik kapasitans değerleri ve b) döngü sayısı ile % kapasitans değişimi	81
Şekil 63. W3 elektrotu için 0,01 Hz ile 10 kHz frekans aralığında yapılan EIS test	81
Şekil 64. B3 elektrotu için elektrot için a) 5, 10, 20, 50 ve 100 mV tarama hızlarında alınan CV ve b) 0,5, 1, 2 ve 5 A/g akım yoğunluğunda alınan GCD ölçümleri	82
Şekil 65. B3 elektrot için a) farklı akım yoğunluklarına karşı hesaplanan spesifik kapasitans değerleri ve b) döngü sayısı ile % kapasitans değişimi	83
Şekil 66. B3 elektrotu için 0,01 Hz ile 10 kHz frekans aralığında yapılan EIS test	84
Şekil 67. A3 elektrotu için a) 5, 10, 20, 50 ve 100 mV tarama hızlarında alınan CV ve b) 0,5, 1, 2 ve 5 A/g akım yoğunluğunda alınan GCD ölçümleri	84
Şekil 68. Asimetrik süperkapasitör hücresinin temsili gösterimi.....	85
Şekil 69. İki elektrotlu hücrede kullanılan a) 1x1 cm boyutunda hazırlanmış elektrot, b) iki elektrotlu hücrenin ayrıntılı gösterimi ve c) ölçüm için hazır hale getirilen iki elektrotlu hücre	85

Şekil 70. Asimetrik hücre hücre-I için a) 5, 10, 20, 50 ve 100 mV tarama hızlarında alınan CV, b) 0,5, 1, 2 ve 5 A/g akım yoğunluğunda alınan GCD ölçümleri	86
Şekil 71. Asimetrik hücre hücre-I için a) farklı akım yoğunluklarına karşı spesifik kapasitans değişimi ve b) döngü sayısı ile % kapasitans değişimi	87
Şekil 72. Asimetrik hücre hücre-I için a) 50 mV/sn tarama hızında 0-1000 ile 0-1500 mV aralığında alınan CV voltamogramları ve b) 0,5 A/g akım yoğunluğunda 0-1000 ve 0-1500 mV arasında 0,5, A/g akım yoğunluğunda alınan GCD eğrileri.....	87
Şekil 73. Asimetrik hücre hücre-I için a) 2000 döngü öncesi (ilk başta) ve b) 2000 döngü öncesi sonrası (sonunda) yapılan EIS ölçümleri	88
Şekil 74. Asimetrik hücre-I (A3/W3) için enerji yoğunluğuna (E) karşı güç yoğunluğu (P) grafiği	89
Şekil 75. Asimetrik hücre-II'nin için a) 5, 10, 20, 50 ve 100 mV tarama hızlarında alınan CV, b) 0,5, 1, 2 ve 5 A/g akım yoğunluğunda alınan GCD ölçümleri.....	89
Şekil 76. Asimetrik hücre-II'nin a) farklı akım yoğunluklarına karşı spesifik kapasitans değişimi ve b) döngü sayısı ile % kapasitans değişimi	90
Şekil 77. Asimetrik hücre-II için a) 50 mV/sn tarama hızında 0-1000 ile 0-1500 mV aralığında alınan CV voltamogramları ve b) 0-1000 ve 0-1500 mV arasında 0,5, A/g akım yoğunluğunda alınan GCD eğrileri.....	91
Şekil 78. Asimetrik hücre hücre-II için a) 2000 döngü öncesi (ilk başta) ve b) 2000 döngü öncesi sonrası (sonunda) yapılan EIS ölçümleri	91
Şekil 79. Asimetrik hücre-II (A3/B3) için enerji yoğunluğuna (E) karşı güç yoğunluğu (P) grafiği	92
Şekil 80. a) W3 ve b) B3 elektrotunun GCD ölçümleri ve spesifik kapasitans değerleri	95
Şekil 81. Asimetrik a) Hücre-I ve b) Hücre-II için hesaplanan spesifik kapasitans değerleri	95

KISALTMALAR VE SİMGELER DİZİNİ

Kısaltmalar

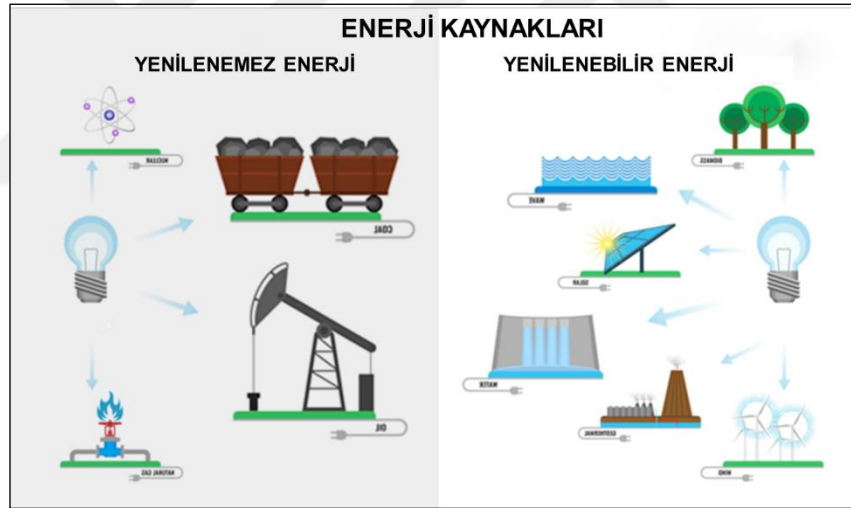
0B	: 0 Boyutlu
1B	: Bir Boyutlu
2B	: İki Boyutlu
3B	: Üç Boyutlu
AC	: Aktif Karbon
BC	: Siyah Karbon
BP	: Siyah Fosfor
CP	: İletken polimerler
COFs	: Kovalent Organik Yapılar
CV	: Dönüşümlü voltametri
CVD	: Kimyasal Buhar Deposizyon
EDLC	: Elektriksek Çift Tabaka Kapasitör
EIS	: Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi
ESR	: Eşdeğer Seri Direnç
GCD	: Galvanostatik Şarj Deşarj
h-BN	: Hekzagonal Bor Nitrür
HSCs	: Hibrit Süperkapasitörler
LDHs	: Tabakalı Çift Metal Hidroksitler
MOFs	: Metal Organik Yapılar
PC	: Psödokapasitör
PTFE	: Poli Tetra Floro Etilen
PVDF	: Poli Vinil Di Florür
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskopisi
TEM	: Geçirimli Elektron Mikroskopisi
XRD	: X-Işını Kırınımı

Simgeler

Ω	Ohm
θ	Teta
Δt	Zaman farkı
ΔV	Potansiyel fark
A	Amper
$\text{\AA}$	Angström
C_{ld}	Kapasitans
C_s	Spesifik kapasitans
D	Difüzyon katsayısı
e	Elektron yükü
E	Potansiyel
E	Enerji yoğunluğu
E_p	Pik potansiyeli
F	Farad
h	Saat
i	Akım yoğunluğu
mA	Miliamper
mV	Milivolt
nm	Nanometre
P	Güç yoğunluğu
R_c	Çözeltili direnci
R_{ct}	Yük transfer direnci
sn	Saniye
-Zim.	Sanal kısım
Zreal	Gerçek kısım

GİRİŞ

Tarihin başlangıcından beri hayatı kolaylaştırmak için çeşitli çalışmalar yapılmıştır ve yapılmaya da devam edilmektedir. Hayatın her kesiminde nefes kesen yenilikler, dünyadaki insan yaşamını günden güne daha konforlu hale getirmek için yapılmaktadır. İnsanoğlunun var olduğu günden buyana geçen her günde binlerce buluş ve bu buluşlara dayalı gelişmelerin çok hızlı bir şekilde olduğu zamanda yaşamaktayız. Eskiden bilim insanlarının yapmış oldukları bir buluş, bir gelişme veya bir yenilik birkaç nesli kapsarken, yaşadığımız yüzyılda yeni bir buluşun ömrü beş on yılı kapsamaktadır. Gelişen teknoloji ile yaklaşık 10 yıl öncesine kadar kullandığımız pek çok teknolojik araç ve gereç arasındaki fark hayal edilemeyecek boyutlara ulaşmıştır. Ayrıca bundan yarım asır önce ismi bile bilinmeyen birçok teknolojik araç ve gereç günümüz insanın temel ihtiyaçları haline gelmiştir. Bu araçların hayatımıza girmesi ile birlikte yeni ve farklı ihtiyaçlar ortaya çıkmıştır. Sanayi devriminden sonra makinaların hayatımıza girmesi teknolojinin gelişmesine yardımcı olmakla birlikte bazı problemleri de beraberinde getirmiştir.

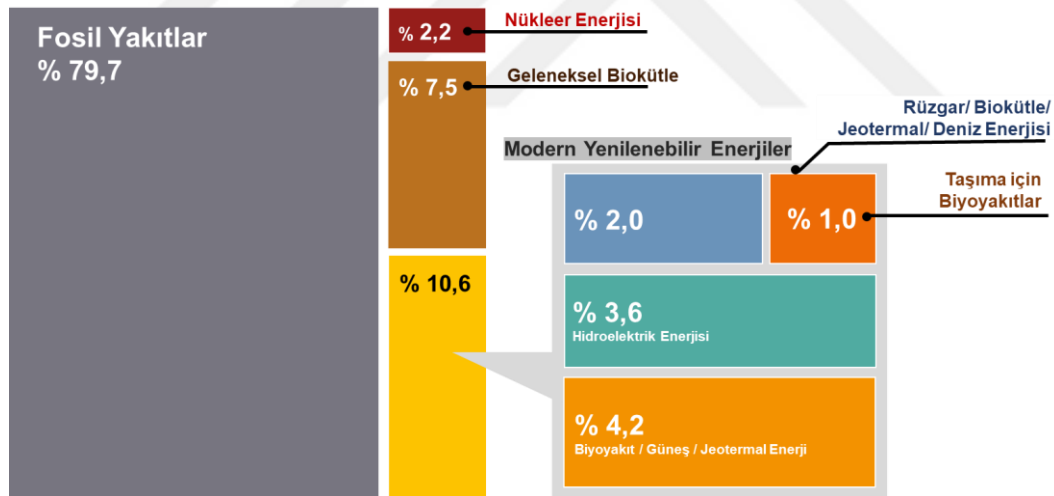


Şekil 1. Enerji kaynaklarının temsili gösterimi

Artan nüfus ve teknolojik gelişmeler ile birlikte fosil yakıtların sınırlı kaynakları insanoğlunun önüne önemli bir enerji problemini ortaya koymaktadır (Libich *et al.* 2018). Artan kirlilik, toplumların enerji ve enerji yönetimine yaklaşımıyla ilgili olarak düşünmeye zorluyor. Yakıt maliyetlerinin artması, küresel ısınma, jeopolitik kaygılar ve sınırlı fosil yakıtları modern toplumların problemleri arasındadır (González *et al.* 2016). Ayrıca bu sorunu çözmek modern toplumlar için gün geçtikçe daha önemli bir hal almaktadır. Hızla tükenmekte olan doğal kaynakların sürdürülebilirliğini desteklemek için yenilenebilir enerji kaynaklarının kullanılması önemlidir. Başlıca iki tip enerji kaynağı vardır. Bunlardan ilki, nükleer santraller,

yakma tesisleri, fosil yakıtlar, biokütle, jeotermal enerji gibi yenilenemeyen enerji kaynakları iken, ikincisi üretimi talebe göre azaltılıp artırılmayan, rüzgar, güneş ve jeotermal gibi enerji kaynağı olan yenilenebilir enerji kaynaklarıdır (Libich *et al.* 2018). Yenilenemeyen enerji kaynaklarının düzensiz bir şekilde tüketilmesi, yalnızca doğal rezervlerin istikrarsızlaştırmakla kalmayıp, aynı zamanda CO₂, sera gazı, kükürt, azot oksit vb. gibi tehlikeli gazlar halindeki kirleticileri serbest bırakarak da çevremizi büyük ölçüde etkilemektedir (Samantara and Ratha 2018). Bu problemleri azaltmak, farklı enerji kaynakları ve depolama teknolojileri geliştirilmesiyle başarılabilecektir.

Gelecekte enerji gereksinimi, çoğunlukla güneş enerjisi, rüzgâr enerjisi, biyoenerji ve hidroelektrik gibi yenilenebilir enerji kaynakları tarafından karşılanacaktır. Yakın gelecekte dünya insan nüfusu sadece tamamen yenilenebilir enerji kaynaklarını kullanamaz. Bu durumda, yenilenebilir enerji kaynaklarının kullanımı dünya enerji tüketiminin tamamını (% 100) kapsamalıdır. Fakat ulaşabilmesi imkansız olan sadece teorik bir fikir olarak kalmaktadır. Dünya enerji tüketiminde yenilenebilir enerji kaynakları oranı yaklaşık % 10,6 civarında olduğu tahmin edilmektedir. 2019'daki küresel durum raporuna göre enerji kaynaklarının diğer kaynaklar arasında yenilenebilir enerji paylaşımı Şekil 2'de gösterilmiştir.



Şekil 2. Dünya enerji tüketiminde yenilenebilir enerjinin tahmini pay oranı (Kusch-Brandt 2019)

Yenilenebilir enerji kaynaklarından elde edilen enerji sevk edilemez olduğundan dolayı depolanmalı ve ihtiyaç duyduğunda kullanılmalıdır. Enerjinin depolanması yenilenebilir enerji kaynaklarının kullanılmasında önemli bir kısımdır. Enerji depolama sistemleri, günümüzde yenilenebilir enerji kaynaklarından elde edilen enerjinin nasıl depolanabileceğinin bir yoludur.

Temiz ve verimli enerji depolama için güçlü bir enerji depolama sistemlerine ihtiyaç vardır. Bu ihtiyaç süperkapasitörler, bataryalar, yakıt hücreleri ve diğer enerji depolama

aygıtları gibi enerji depolama sistemleri ile doldurulabilir (Boehm *et al.* 2015). Bu sistemlerin en önemli uygulamalarından birisi enerjinin depolanması ve dönüşümüdür. Günümüzde bu sistemlerden daha fazla güç yoğunluğu ve daha uzun çevrim ömrü sağlanması beklenmektedir. Ayrıca yeni, düşük maliyetli ve çevre dostu elektrokimyasal enerji dönüşümü ve depolanması son derece arzu edilmektedir (Muzaffar *et al.* 2019). Bu beklentilerin karşılanması için yapılan araştırmalar, yakıt hücresi, süperkapasitör ve Lityum-iyon batarya gibi elektrokimyasal enerji dönüşüm ve depolama sistemlerinin geliştirilmesine olanak sağlamıştır. Bu enerji depolama sistemlerinin performansları yapı taşı olarak kullanılan malzemeler ile yakından ilgilidir. Bu anahtar malzemelerin araştırılması ve geliştirilmesi üzerine olan ilgi oldukça artmıştır. Mikrometre boyutunda bulk (külçe) malzemeler enerji depolama ve dönüşümünde kendi iç sınırları içinde kalmaktadır. Enerji depolama sistemleri için artan talebi, bu malzemeler özelliklerinden dolayı tam olarak karşılayamaz durumdadırlar. Bu yüzden, daha etkili enerji depolama sistemleri elde etmek için yüksek performansa sahip yeni malzemelerin geliştirilmesi önemlidir.

Nanobilim ve nanoteknolojideki hızlı gelişmeler yakıt hücreleri, süperkapasitörler ve Lityum-iyon bataryalar gibi yüksek verimli elektrokimyasal enerji aygıtları elde etmede yeni fırsatlar sunmaktadır. Özellikle, nanomalzemelerin yüksek yüzey alanı ve boyut etkileri gibi fiziksel özelliklerinden dolayı, elektrokimyasal enerji aygıtlarının verimliliğini belirgin şekilde artırmaktadır (Mastragostino and Soavi 2007; Dong *et al.* 2011; Tiwari *et al.* 2012). Bu yüzden, elektrokimyasal dönüşüm ve depolama aygıtlarının gelişiminde nanomalzemelerin önemi giderek artmaktadır. Son zamanlarda yaşanan gelişmeler, nanomalzemelerin sürekli enerji talebini karşılamak için yeni elektrokimyasal enerji aygıtlarının geliştirilmesinde büyük potansiyele sahip olduğu görülmektedir. Bu amaç doğrultusunda, sıfır boyutlu, bir boyutlu, iki boyutlu ve üç boyutlu nanomalzemelerin üretimi ve sentezi ile ilgili yapılan çalışmalar; yakıt hücresi, süperkapasitör ve Lityum-iyon bataryalardaki uygulamalar üzerine odaklanılmıştır.

Nanomalzemeler ve Sınıflandırılması

Nanoteknolojiye konu olan nanomalzemeler, en az bir boyutta bir mikron altı veya nano ölçekte bir yapı birimi oluşturan ve boyut etkileri sergileyen düşük boyutlu maddeler olarak tanımlanmıştır (Pokropivny and Skorokhod 2007). Prensipite, en az bir boyutta 1-1000 nm uzunluğa sahip maddeler olarak tanımlanır. Fakat, yaygın olarak 1 ile 100 nm aralığındaki boyutlar için kullanılmaktadır (Jeevanandam *et al.* 2018). Nano kelimesi cüce anlamında olan yunanca ‘nanos’ kelimesinden gelmektedir. Bu nano kelimesi herhangi bir birimin milyarda birini ifade etmek için, sayısal olarak 10^{-9} ifadesini bir ön ek olarak kullanır (Tiwari *et al.* 2012).

Nanomalzemelerin sınıflandırması ilk olarak onların boyut, bileşen, şekil ve kökenine bağlı olarak kategorize edilmiştir. (Jeevanandam *et al.* 2018). Bileşenlerine göre nanomalzemeler dört kategoriye ayrılabilir.

i) Karbon bazlı nanomalzemeler: Bu tür nanomalzemeler karbon içerirler. İçi boş tüpler, elipsler veya küreler gibi morfolojiye sahiptirler. Fullerenler (C₆₀), karbon nanotüpler, karbon nanolifler, karbon siyahı, grafen bu grup içerisinde yer almaktadır (Jeevanandam *et al.* 2018).

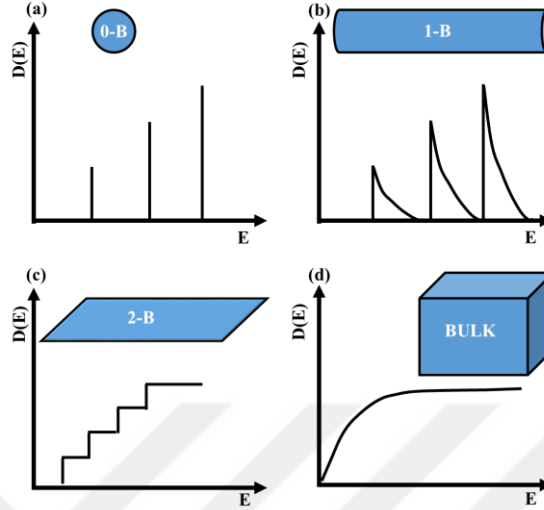
ii) İnorganik bazlı nanomalzemeler: Metal ve metal oksit bileşiklerini içerir. Bu tür nanomalzeme grubunda TiO₂ ve ZnO gibi metal oksitlerin yanı sıra seramik ile silikon gibi yarı iletkenler de yer almaktadır (Jeevanandam *et al.* 2018).

iii) Organik bazlı nanomalzemeler: Bu grupta karbona ve inorganığe dayalı nanomalzemeler hariç organik maddeden yapılmış malzemeleri içerir. Moleküllerin dizaynı ve kendi kendine oluşması için kovalent olmayan etkileşimin kullanılmasıyla organik nanomalzemeler, dendrimerler, miseller, lipozom ve polimerlerden oluşur. (Jeevanandam *et al.* 2018).

iv) Kompozit bazlı nanomalzemeler: Kompozit nanomalzemeler çok fazlı metal organik yapıtaşı gibi daha kompleks yapılardan oluşmaktadır. Diğer nanomalzemelerin türlerinin birleştirilmesi ile nanoölçek boyutunda birden fazla farklı faz özelliğe sahip nanomalzemelerin oluşmasıdır. Kompozitler, herhangi bir metal, seramik veya polimer malzemelerden herhangi formu ile karbon bazlı, metal bazlı veya organik bazlı nanomalzemelerin herhangi bir kombinasyonu olabilir (Jeevanandam *et al.* 2018).

Nanomalzemeleri boyuta bağlı olarak sınıflandırma fikri ilk olarak 1995 yılında Gleiter tarafından ileri sürülmüştür. Nanomalzemeler kristal formlarına ve kimyasal bileşimine bağlı olarak sınıflandırılmaya çalışmıştır. Fakat, Fluoren, nanotüpler, nanoteller ve diğer 0B, 1B ve 2B nanoyapılar dikkate alınmadığı için Gleiter şeması tam olarak tamamlanmamıştır (Tiwari *et al.* 2012). 2007 yılında Pokropivny ve Skorokhod bu taslak üzerinde bir düzenleme yaparak yeni bir sınıflandırma şeması hazırlamıştır (Pokropivny and Skorokhod 2007; Jeevanandam *et al.* 2018). Bu sınıflandırma büyük ölçüde elektron hareketine bağlı olarak 0B, 1B, 2B ve 3B nano ölçekli bileşenler içeren nanoyapılı materyaller için yapılmıştır. Ayrıca, büyük ölçüde sınırlı olmadığı boyutlar boyunca elektron hareketine bağlıdır. Örneğin, 0B nanomalzemelerde elektronlar boyutsuz bir alanda tutulurken, 1B nanomalzemedede 100 nm'den az olan y ve z ekseninde boyunda elektronlar hareket edemezken, x ekseninde boyunda bir harekete sahiptir. Benzer şekilde, 2B malzemeler x-y ekseninde ve 3B malzeme ise x, y, z ekseninde boyunda elektron hareketine sahiptir. Nanomalzeme özelliklerini tahmin etme yeteneği nanomalzemelerin sınıflandırma

değerini belirler. Bu boyutluluk, parçacık momentumundaki serbestlik derecelerini gösterir. Farklı boyutlarda (0B, 1B, 2B ve 3B) nanoyapıların Şekil 3’de durum yoğunluğuna karşı enerji yoğunluk grafiği gösterilmektedir. Sınırlandırma derecesine bağlı olarak, farklı türdeki nanoyapılar için durum yoğunluğu oldukça değişmiştir.



Şekil 3. Farklı boyutlara göre durum yoğunluğuna karşı enerji yoğunluk durumunu şematik gösterimi

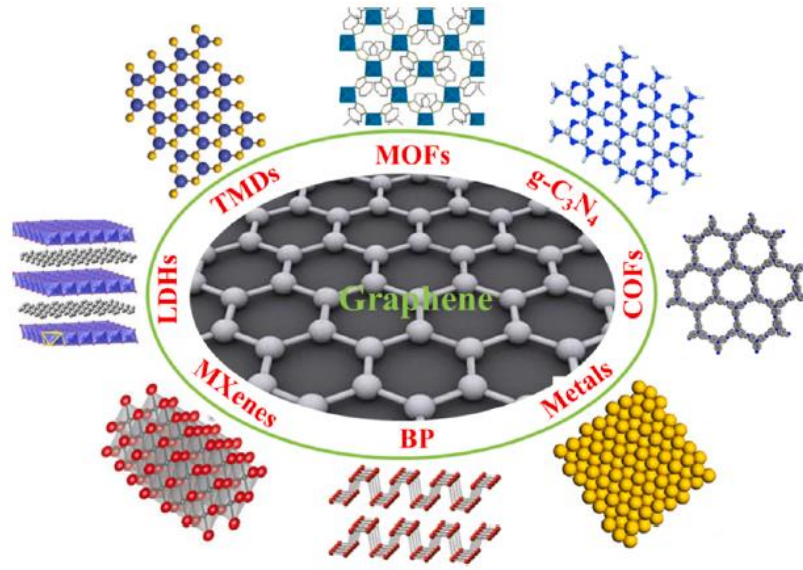
a) 0B nanomalzemeler: Üç boyutta da (x, y, z eksen) 100 nm altında uzunluğa sahip olan yapılardır. 0B boyutta (kuantum noktası) elektronlar üç yönün tamamında onların hareketindeki sınırlanmasıdır. Örnek; kuantum nokta, nanoküre veya nanoküme (Tiwari *et al.* 2012; Yu *et al.* 2015).

b) 1B nanomalzemeler: Bir boyutta 100 nm üzerinde uzunluğa sahip olan yapılardır. 1B sistemde (kuantum tel) elektronların bir yönde hareket etmesi serbest diğer iki yönde sınırlı olmasıdır. Örnek; nanoteller, nanofiberler, nanoçubuklar (Tiwari *et al.* 2012; Yu *et al.* 2015).

c) 2B nanomalzemeler: İki boyutta 100 nm üzerinde uzunluğa sahip yapılardır. 2B sistemde (kuantum duvar), elektronların kolaylıkla iki yönde hareket edebilir ve diğer bir yönde sınırlı olmasıdır. Örnek; nanofilm, nanotabaka ve dallanmış yapılar (Tiwari *et al.* 2012; Yu *et al.* 2015).

d) 3B nanomalzemeler: (bulk) üç boyutta uzunluk sınırlaması olmayan yapılardır. 3B sistemde (bulk), elektron her üç yönde de hareket etmesi serbest ve sınırlama ve kısıtlama yoktur. Örneğin: Toz, çoklu katmanlar 0B, 1B ve 2B nanoyapılı elemanlarının birbirleriyle yakından ilişkili olduğu ve ara yüz oluşturduğu lifler ve polikristal malzemeler (Tiwari *et al.* 2012; Yu *et al.* 2015).

İki Boyutlu Nanomalzemeler



Şekil 4. Farklı türde 2B nanomalzemelerin şematik olarak gösterimi (Yang *et al.* 2019)

İki boyutlu nanomalzemeler genellikle tabaka benzeri yapıya sahip, birkaç atom kalınlığı ve yanal büyüklüğü 100 nm'nin üzerinde olan malzeme sınıfını temsil eder (Yang *et al.* 2019; Zhao *et al.* 2019). 2004 yılında grafitin mekanik olarak tabaka halinde ayrılarak grafenin elde edilmesiyle '2B malzemeler' olarak bilinen yeni bir malzeme sınıfı doğmuştur (Gupta *et al.* 2015). Tek atom kalınlığında ve kristal bir karbon filmi olan grafen, oda sıcaklığında yüksek taşıyıcı hareketliliği, yüksek özgül yüzey alanı, yüksek Young modülü, mükemmel optik şeffaflık ve mükemmel elektriksel ve termal iletkenlik özellikler de dahil olmak üzere beklenmedik özellikleri nedeniyle 2B malzemeler için örnek bir modeldir (Gupta *et al.* 2015; Zhang 2015). 2B nanomalzemeler ailesi, hekzagonal bor nitrür (h-BN), geçiş metali dikalkojenitler (TMD's), grafitik karbon nitrür (g-C₃N₄), katmanlı metal oksitler, katmanlı çift hidroksitler (LDH's), MXeneler, metal-organik yapılar (MOF's), kovalent organik yapılar (COF's) ve polimerler, siyah fosfor (BP), silisen, antimonen ve perovskitler olarak özetlenmiştir (Shavanova *et al.* 2016; Chen *et al.* 2018; Zhao *et al.* 2019).

Diğer nanomalzeme türleriyle sıfır boyutlu (0B) nanopartiküller, tek boyutlu (1B) nanoteller ve üç boyutlu (3B) bulk hali karşılaştırıldığında, 2B malzemeler yüksek en boy oranı, kuantum-boyut etkisi ve düzlemsel yapıya sahip olması nedeniyle benzersiz özelliklere ve performansa sahiptirler. Özellikle beş açıdan dikkat çekmektedirler:

Birincisi, serbest elektronları, özellikle katmanlar arası etkileşimler olmadan elektronların aşırı derecede zorla taşınmasını sağlayan tek katmanlı nanotabakalar olan 2B yapıda sınırlandırılabilir.

İkincisi, ultra ince atom kalınlığı ve güçlü düzlem içi kimyasal bağlar 2B malzemelere yüksek mekanik mukavemet, esneklik ve optik şeffaflık gibi özellikler kazandırmaktadır.

Üçüncüsü, büyük yanal boyut, 2B malzemelere kataliz, süperkapasitörler ve şarj edilebilir piller konusunda uygulamasını kolaylaştıran yüksek spesifik yüzey alanı sunmaktadır.

Dördüncüsü, yüzey atomlarının büyük kısmı, daha aktif bir nokta oluşturması yoluyla yapısal malzeme özelliklerini geliştirmek için kolay yüzey mühendisliğine izin verir.

Beşinci olarak, ultra ince 2B geometri yapısı, elektronik durumu değiştirmek ve net yapı-özellik ilişkileri kurmak için basit ve ideal bir model sağlar.

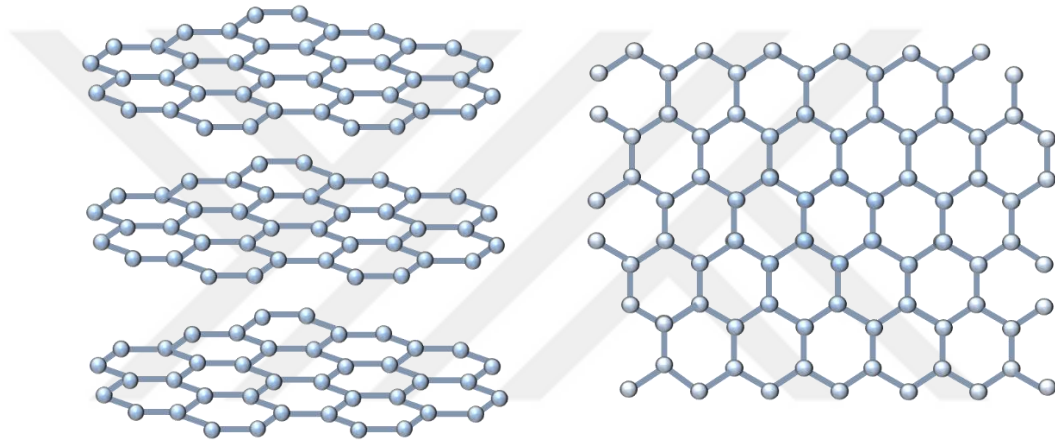
Bu avantajlar nedeniyle, 2B nanomalzemeler kimya, biyoloji, fizik gibi geniş uygulamalar arasında araştırma noktaları haline gelmiştir. Ayrıca, bu 2B malzemeler elektronik/optoelektronik, elektro-kataliz, piller, süperkapasitörler, güneş pilleri, foto kataliz ve algılama platformları arasında geniş bir potansiyel uygulama alanına sahiptirler (Yang *et al.* 2019).

Olağanüstü özelliklerinden hareketle, 2B nanomalzemeleri elde etmek için çok sayıda sentetik yöntem araştırılmıştır. Bu yöntemler iki kategoriye ayrılabilir: yukarıdan aşağıya ve aşağıdan yukarıya yöntemler. Yukarıdan aşağıya yöntemler, esas olarak ince tabaka kristalleri elde etmek için bulk halinde birikmiş tabaklar arasındaki Van der Waals etkileşimini kırmak için itici güçlere (örn. Pul pul dökülme) bağlıdır. Bu yöntemler temel olarak mekanik ayırma, mekanik kuvvet destekli sıvı pul pul dökülme, iyon ara destekli yöntem ve seçici dağıtma destekli yöntemi içerir. Yukarıdan aşağıya yöntemlerin sadece bu katmanlı bulk malzemeler için geçerli olduğunu belirtmek gerekir. Diğer yandan, diğer birçok 2B nanomalzeme, kovalent veya iyonik bağlanma yoluyla aşağıdan yukarıya yöntemlerle hazırlanır. Kimyasal buhar biriktirme (CVD) ve kimyasal yöntemler, 2B şablonla sınırlı büyüme, çekirdek büyümesi, hidrotermal yöntem, ligand destekli büyüme ve nanoparçacık düzeneği gibi tipik aşağıdan yukarıya yöntemlerdir. Yukarıdan aşağıya yöntemlerin sınırlı koşullarının aksine, aşağıdan yukarıya yöntemler pratik uygulamalarda daha yaygın olarak kullanılmaktadır.

Grafen

Karbon atomlarının iki boyutlu bal peteği yapısında dizilmiş bir formu olup, iki boyutlu tek doğal malzeme örneğidir. Grafen, karbon atomunun bir atom kalınlığında katmanda meydana gelmiş altıgen örgü şeklinde bir yapısıdır (Tan *et al.* 2017). Karbon atomlarının farklı dizilişleri sonucunda birbirinden farklı yapılar oluşmaktadır. Elmasta ve grafitte olduğu gibi grafen yapısı da bir karbon allotropudur. Grafen sp , sp^2 ve sp^3 hibritleşmesi yapabilen karbon

elementinin bir allotropu olan grafitin tek bir tabakasına verilen isimdir. 1994 yılında Boehm, Setton ve Stumpp tarafından grafen ismi ilk olarak literatüre kazandırılmıştır (Boehm *et al.* 1994). Grafen tabakasındaki C atomları, komşu üç C atomu ile sp^2 hibritleşmesi yaparak σ bağı oluşturur (Allen *et al.* 2010). Arta kalan p ve z orbitalleri π bağı oluşturur (Cooper *et al.* 2012). π bağları grafen tabakasında elektrik iletimini sağlayan valans elektronlarını içermektedir. İki boyutlu yapısında karbonun bir allotropu olan grafen atomik tek tabaka grafitir (Novoselov *et al.* 2004). Her bir karbon atomunun sigma (σ) bağı yoluyla üç komşu karbon atomuna kovalent olarak bağlandığı hekzagonal sıkı paket karbon ağından oluşur. Tek bir tabakada iki komşu karbon atomu arasındaki mesafe yaklaşık 1.42 Å'dir. Birbirinden ayrı katmanlar, grafit oluşturmak için Van der Waals kuvveti boyunca birlikte istiflenir. Burada bitişik katmanlar arasındaki mesafe yaklaşık 3.35 Å.219'dur (Tan *et al.* 2017).



Şekil 5. Grafen tabaka şekillerinin gösterimi (Tan *et al.* 2017)

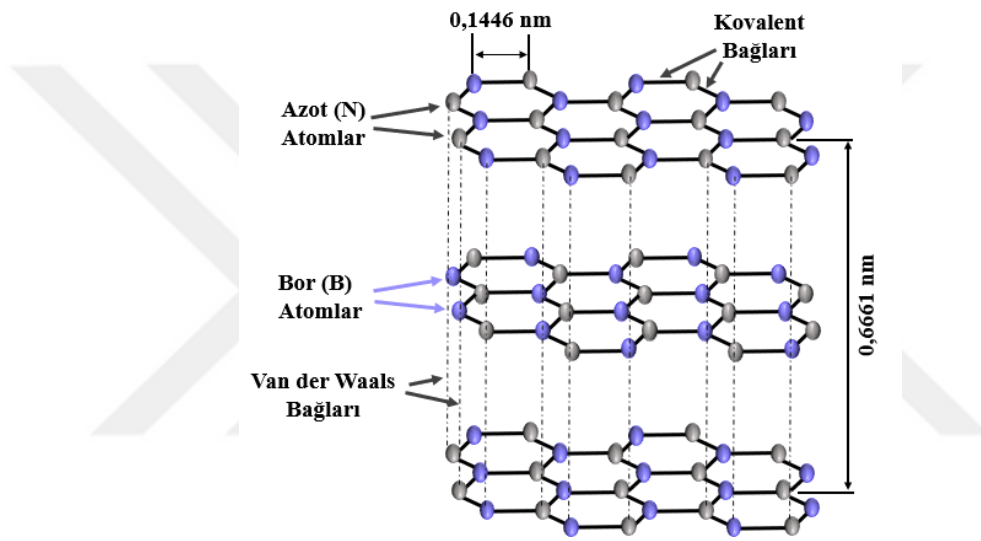
Grafen üstün fiziksel özelliklere sahiptir. Günümüze kadar ölçülebilen en dayanımlı malzeme olan grafen, çelikten 100 kat daha dayanımlıdır. Young Modülü 1 TPa ve Çekme dayanımı 130 GPa'dır. Termal iletkenliği 5000 Cal/sm°C 'dir. Teorik özgül yüzey alanı 2630 cm²/kg'dır. 2 boyutlu malzeme olmasından dolayı ambipolar elektrik özellikleri ve kuantum Hall etkisi grafenin mükemmel derecedeki elektriksel özelliklerinin açıklamasıdır. Elektriksel özelliklerinden dolayı balistik transistörler, alan vericileri, entegre devre bileşenleri, iletken elektrotlar gibi uygulama alanları bulan grafen optik özelliklerinden dolayı dokunmatik ekranlar, fotovoltaiik hücre uygulamaları, ışık yayan diyotlar, likit kristal ekranlar gibi uygulama alanlarına da sahiptir.

Hekzagonal Bor Nitrür (h-BN)

h-BN kimyasal yapı yönünden grafitte, fiziksel açı yönünden alüminaya benzeyen, beyaz renkte, toksik olmayan, kaygan bir malzemedir. Seramik malzemeler içinde en düşük

yoğunluğa sahip ($2,27 \text{ g/cm}^3$) olan maddedir. h-BN grafitte benzer kristal yapıdadır, grafitten farkı ise yüksek elektrik direnci ve beyaz renkte olmasıdır.

Yığın h-BN grafitinkine benzer katmanlı bir kristal yapıya sahiptir. Altıgen bir yapıda (uzay grubu = $P6_3 / mmc$) düzenlenmiş eşit sayıda bor ve azot atomundan oluşur (Geick *et al.* 1966). Her tabaka içinde, bor ve azot atomları kovalent bağlarla bağlanırken, bu tabakalar toplu kristal oluşturmak için Van der Waals kuvveti ile birlikte istiflenmiştir (Şekil 6). Yığın h-BN kafes sabitleri ($a = 2.504 \text{ Å}$; a iki komşu atom arasındaki mesafe) ve ara katman mesafeleri ($3.30\text{-}3.33 \text{ Å}$) arasında değişmektedir (Liu *et al.* 2003; Tan *et al.* 2017). Tek katmanlı bir h-BN nanotabakalar, genellikle "beyaz grafen" olarak bilinen bir grafen analogu olarak da adlandırılmaktadır.



Şekil 6. Hekzagonal Bor Nitrür bileşiğinin tabakalı yapısının gösterimi (Tan *et al.* 2017)

h-BN kimyasal olarak kararlı (İnert) bir malzeme olduğu için kimyasal tepkimeye girmez. Çok yüksek sıcaklıklara dayanıklıdır. h-BN 1000 °C 'ye kadar normal atmosferde, 1400 °C 'ye kadar ise vakum ortamında kullanılabilen bir malzemedir. Bor nitrür, düşük reaktivitesi ve birçok uygulaması olan inorganik bir malzemedir. h-BN üretilmiş en sert malzemelerden bir tanesidir. Isıl, elektrik, mekanik ve fiziksel özellikler gibi çok geniş bir malzeme nitelikleri dizisine sahip olması nedeniyle, birçok uygulaması vardır. Isıl şoklara karşı kararlı oluşunun yanı sıra mükemmel elektrik yalıtkanlığı, bakır kadar iyi ısı iletkenliği ve UV ışınları yansıtma özelliği bulunmaktadır. Bunun yanında mükemmel katı yağlayıcı özelliğine de sahiptir.

Geçiş metali dikalkojenitler (TMDs)

2B nanomalzeme ailesinde bulunan diğer bir grup ise geçiş metali dikalkojenitlerdir. Genel formülü MX_2 şeklinde ifade edilmektedir. Burada M harfi ile gösterilen metaller

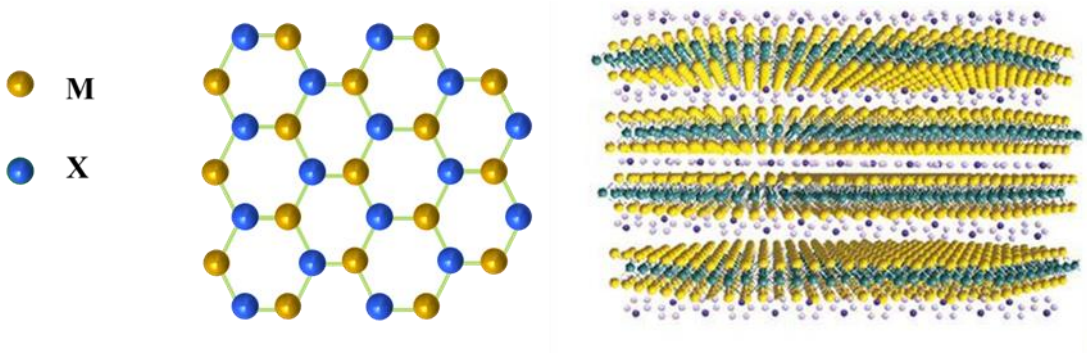
Molibden (Mo), Tungsten (W), Titanyum (Ti), Zirkonyum (Zr) ve Hafniyum (Hf) gibi geçiş metalleri iken, X harfi ise Kükürt (S), Selenyum (Se) ve Tellür (Te) gibi kalkojenitleri temsil etmektedir. Grafenin yarıiletken özelliğinden farklı olarak, Geçiş metali dikalkojenitler (TMDs) 2B tabakalı materyallere bir alternatif grup olarak ortaya çıkmıştır. Onların bileşimine bağlı olarak çeşitli özellikler sergilerler. Bunlar yarı iletken (MoS_2 , WS_2), yarı metal (WTe_2 , TiSe_2), gerçek metaller (NbS_2 , VSe_2) ve süperiletkenler (NbSe_2 , TaS_2) özelliğine sahiptirler (Lv *et al.* 2015; Tan and Zhang 2015).

TMDs nanomalzemeler geçiş metali serisinin 4-10 grubunda bir geçiş metal (M) ile Kükürt, Selenyum ve Tellür gibi iki kalkojen (X) elementten oluşur (Şekil 7). Genellikle, 4-7 grup geçiş metallerine sahip olan TMD'ler tabakalı yapıya sahipken, 8-10 grup geçiş metallerini içeren bileşikler tabakalı yapıya sahip değildirler (Han *et al.* 2015).

H																He
Li	Be											B	C	O	F	Ne
Na	Mg	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	Al	Si	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Te	I	Xe
Cs	Ba	La-Lu	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Po	At	Rn
Fr	Ra	Ac-Lr	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Cn	Uut	Fl	Lv	Uus	Uos

Şekil 7. Geçiş metalleri ve kalkojenitlerin periyodik cetvelde gösterimi

Şekil 7'de gösterilen periyodik tabloda geçiş metalleri üç farklı renkte gösterilmiştir. TMD'lerin olası tabakalı (yeşil) veya tabakasız (kahverengi) yapıları gösterilmektedir. Zayıf Van der Waals kuvvetleri ile birleşmiş metal atomların hekzagonal paketlenmiş tabaklarından oluşmuştur. Her bir tabaka 6-7 Å kalınlığında sahiptir (Chhowalla *et al.* 2013). Metal atomları TMD bağ durumunu doldurmak için 4 elektron sağlar. Metalin oksidasyon durumu ve kalkojenit atomları sırayla +4 ve +2 değerliğinde olduğunu göstermektedir. M-X atomlarının bağ uzunlukları metal ve kalkojen iyonlarının boyutlarına bağlı olarak 3,15 ve 4,03 Å arasında değişir. Tabakalar, geçiş-metali atomlarına kovalent olarak bağlanan kalkojen atomları tarafından sandviç yapısında çevreleyen geçiş-metali atomlarından oluşur (Schwierz 2011). Fakat tabakalar arasında ise Van der Waals tipin bir etkileşim ile bağlanmışlardır.



Şekil 8. Tabakalı geçiş metali dikalkojenitlerin kristal yapısının gösterimi (Sajedi-Moghaddam *et al.* 2017)

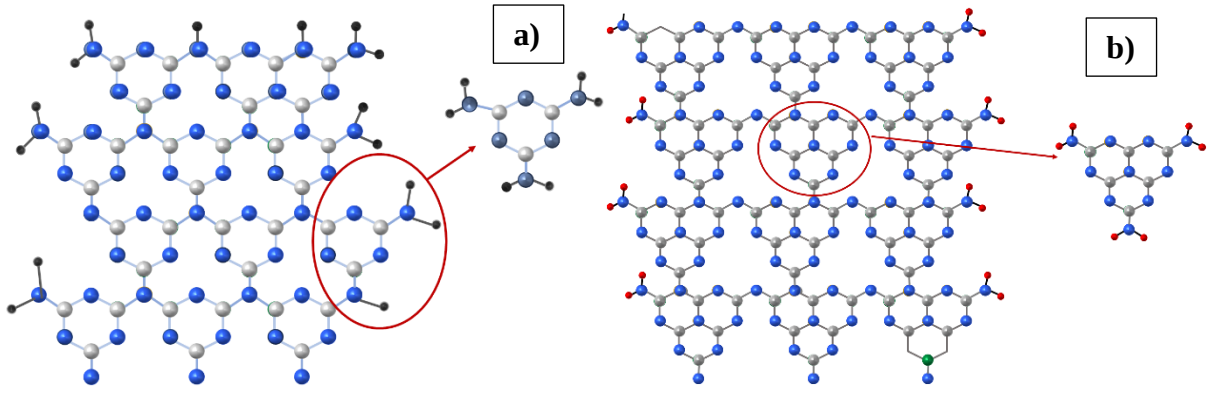
Bu malzemeler, 2B TMDs çeşitli özellikler sunabilecek geniş yüzey alanına sahip olmasına ek olarak, İki boyutlu tabaka içinde M ve X atomlarının yönelimleri, yapısal değişiklikler ve TMD'lerin yapısı değiştirilerek istenilen amaca uygun özellikler elde edilebilir. Ayrıca, metallerden yarıiletkenliğe kadar değişen iletkenlik olasılığı dahil, birçok ilginç özelliğe sahip malzemeler ortaya çıkmaktadır. Dolayısıyla floresan ve elektrokimyasal performans özellikleri değişir (Chhowalla *et al.* 2013). 2B TMD'ler enerji üretiminde ve elektro-katalitik hidrojen çevrimi, lityum iyon bataryalar ve süperkapasitörler gibi depolanmasındaki uygulamaları bulunmaktadır (Han *et al.* 2015; Dhenadhayalan *et al.* 2018; Karunakaran *et al.* 2018; Wang *et al.* 2018; Zeng *et al.* 2018). Ancak TMD'lerin kullanımında yaklaşılan eğilim, geniş yüzey alanı, floresan, elektrik iletkenliği ve hızlı heterojen elektron transferi avantajlarından yararlanılarak sensör ve biyosensör aygıtlara uzanmaktadır (Merki *et al.* 2011; Wang *et al.* 2013).

Grafitik karbon nitrit ($g-C_3N_4$)

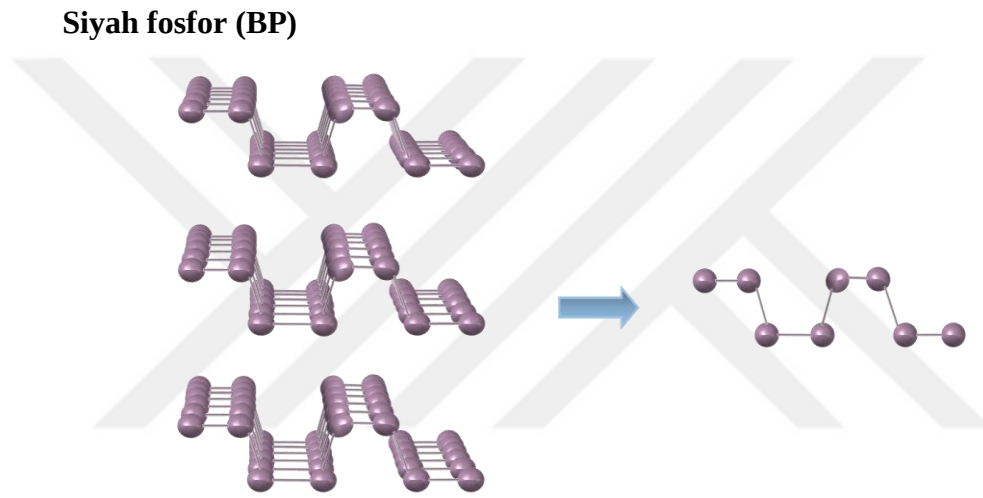
Grafitik karbon nitrit ($g-C_3N_4$) karbon bazlı 2B nanomalzemeler arasında olan kararlı bir karbon allotropudur. II bazlı polimer sisteminde elektron lokalizasyonu olmayan C–N bağlarından oluşur (Tan *et al.* 2017). $g-C_3N_4$, Van der Waals tabakalı yapısına sahip başka bir grafit analogudur (Wang *et al.* 2012). Kristal yapısı karbon ve azot atomlarının sp^2 hibritleşmesi yoluyla oluşturulan azot atomu merkezli grafit çerçevesi olarak kabul edilir. $g-C_3N_4$ için iki farklı yapısal model vardır:

i) periyodik bir dizi tek karbon boşluğuna sahip kondanse s-triazin birimleri tarafından yapılan striazin (Şekil 9b).

ii) kafes içinde daha büyük periyodik boşluğa sahip düzlemsel üçüncül amino gruplar aracılığıyla bağlanan yoğunlaştırılmış tri-s-triazin (Şekil 9b) alt birimleridir (Thomas *et al.* 2008; Zheng *et al.* 2012).



Şekil 9. Grafitik karbon nitrit'in iki farklı yapısının a) s-triazin ve b) tri-s-triazin'in temsili gösterimi (Zhang 2015)

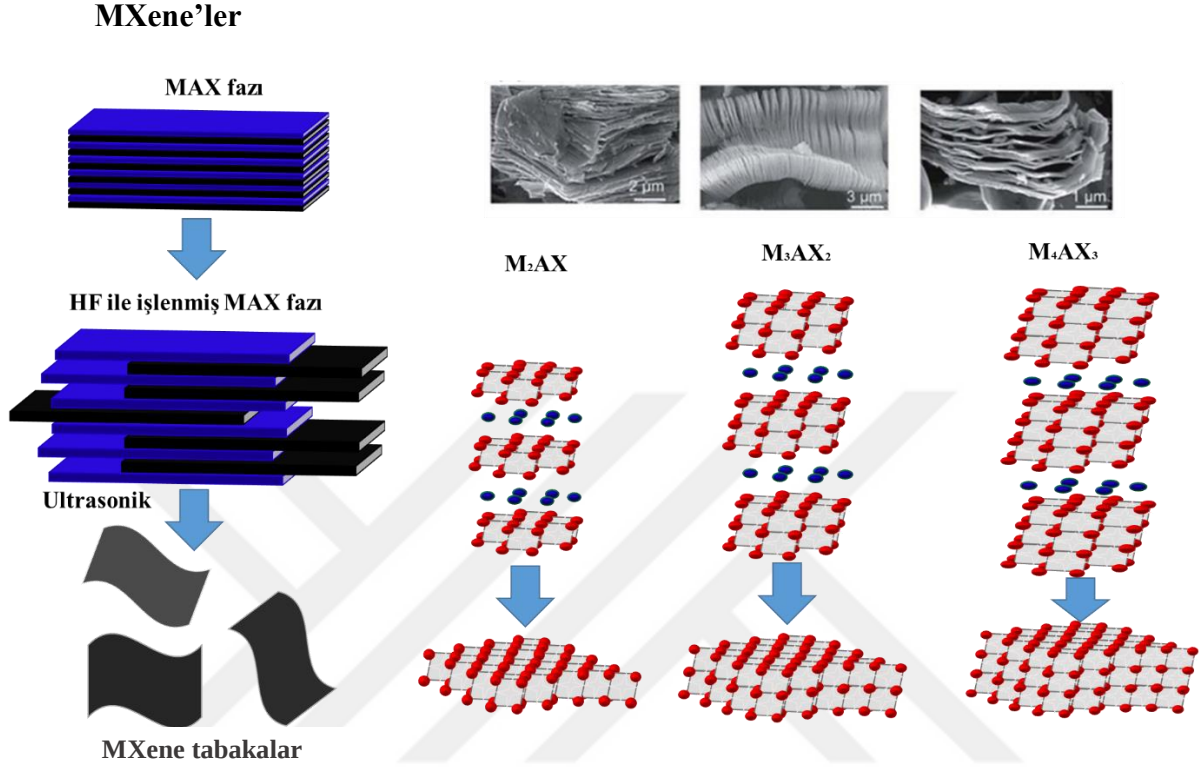


Şekil 10. Siyah fosfor bileşiğinin zikzaklı yapısının gösterimi (Tan *et al.* 2017).

İki boyutlu (2B) katmanlı materyaller, grafenin deneysel keşfinden buyana potansiyel uygulamaları için büyük bir ilgi görmüştür (Zhang *et al.* 2015). Teorik iki boyutlu temel yarıiletkenler, imalat, saflaştırma ve doping (katkılama) açısından üstün özellikler vaat ediyor. Çok katmanlı siyah fosfor (BP), yüksek elektronik taşıyıcı hareketliliği, güçlü optik absorpsiyon, lineer dikroizm ve dış alanlar ile yüksek düzeyde ayarlanabilirliği olan ilk 2B mono-elementer yarı iletkenidir. Bununla birlikte, düzensiz hava stabilitesi ve büyük ölçekli üretimdeki zorluklar, birkaç katmanlı BP'nin pratik uygulamalarını engelleyen sorunlardır. Böylelikle araştırmacılar, düşük maliyetli, büyük ölçekli sentezlere olanak tanıyan ve BP'nin avantajlarından ödün vermeden iyi çevresel stabilite sunan olası alternatifler ararlar.

Bulk BP, uzay grubu C_{mca} olan ve katmanlı ortorombik kristal bir yapıya sahiptir. Bitişik katmanlar arasındaki mesafe 5,4 Å'dir (Zhang *et al.* 2015). Tek tek katmanlar Van der

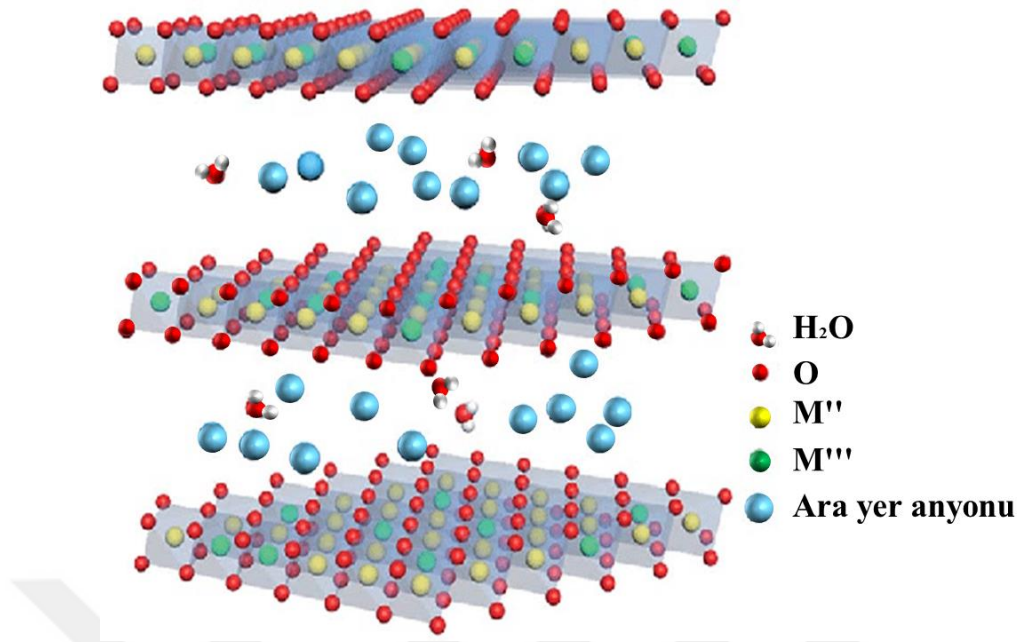
Waals kuvveti (Şekil 10) boyunca birlikte istiflenir. Bir BP tek tabakası, içinde bir P atomunun diğer üçü ile bağlandığı büzüşük bir petek yapısından oluşur. Dört P atomu arasından üçü aynı düzlemde bulunurken, dördüncü atom paralel bitişik düzlemde bulunur (Şekil 10)(Li *et al.* 2014).



Şekil 11. MXene'lerin sentezlenmesi ve katmanlı yapısının gösterimi (Tan *et al.* 2017)

MXene'ler, saf MAX fazlarının kuvvetli asitlerle aşındırılması ile üretilen geçiş metali karbürleri ve / veya nitrür sınıfıdır (Naguib *et al.* 2014). Genel formülü $M_{n+1}AX_n$ ($n = 1, 2$ veya 3) olan 2B bir malzemedir. Burada M geçiş metalini (ör. Ti, V, Cr, Nb, vb.), A ise IIIA veya IVA grup'dan (Örneğin; Al, Si, Sn, In, vb.) bir elementi ve X ise karbon ve /veya azot atomlarını temsil etmektedir. MAX fazları, P63/mmc simetrisine sahip katmanlı altıgen bir yapıya sahiptir (Barsoum 2013; Dhakal *et al.* 2015). Geçiş metali (M) katmanları neredeyse hekzagonal sıkı paket yapısında ve X atomları oktahedral yapıdaki boşlukları doldurmaktadır. Elementel A metalik olarak M'ye bağlı ve $M_{n+1}X_n$ tabakası içinde yer almaktadır (Şekil 11). A katmanı, güçlü aşındırma çözeltileri kullanılarak MAX fazlarından seçici olarak aşındırılabilir. Örneğin HF, M_2X , M_3X_2 veya M_4X_3 olmak üzere üç farklı yapıya sahip MXene'leri oluşturur (Naguib *et al.* 2014).

Tabakalı çift metal hidroksitler (LDHs)



Şekil 12. LDH'lerin kristal yapısının basit olarak gösterimi (Yang *et al.* 2019)

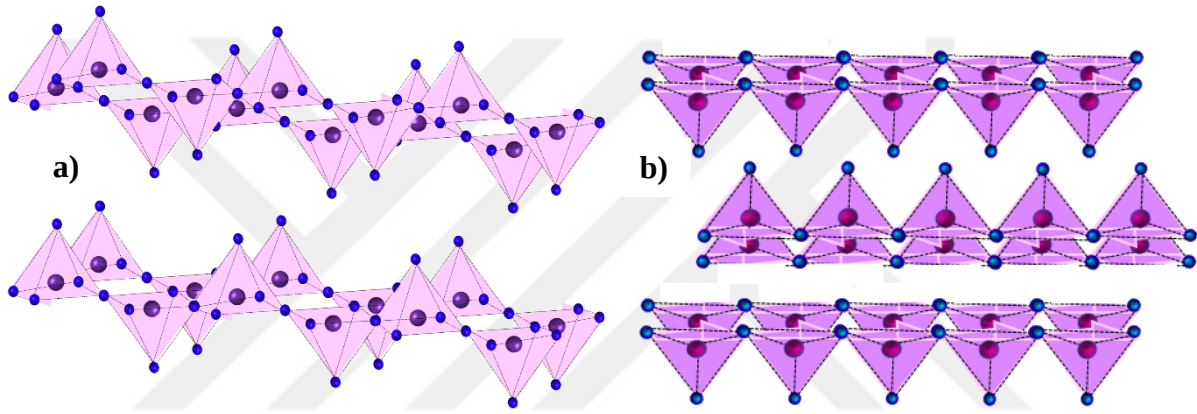
LDHs, metal iyonları ve hidroksit iyonlarından oluşan pozitif yüklü katmanların bulunduğu tabakalı inorganik bileşiklerdir. Yapı içerisinde zayıf bağlı yük dengeleyici anyonlar veya çözülmüş moleküller ile tabakalar arası su molekülleri bulunmaktadır. Genel formülü çoğunlukla $[M^{z+}_1 - xM^{3+}_x (OH)_2]^{m+} [A^{n-}]_{m/n} \cdot yH_2O$ şeklinde ifade edilmektedirler (Rives and Ulibarri 1999). Çoğunlukla $m = x$ olduğu zaman iki değerlikli metaller ($M^{z+} = Mg^{2+}, Zn^{2+}, Ni^{3+}$ $z=2$) ve üç değerlikli metaller ($M^{z+} = Al^{3+}, Ga^{3+}, Fe^{3+}, Mn^{3+}$ $z=3$) olduğunu göstermektedir. Bu katyonlar, brusit benzeri bir tabakada oktahedral boşlukları doldururlar. A^{n-} , hidratlı ara katman boşluğuna yerleşmiş, CO_3^{2-} , Cl^- , SO_4^{2-} ve RCO_2 gibi çözülmüş moleküller ve yapı iskeleti olmayan bir yük dengeleyici anyon içerir (Khan and O'Hare 2002). Başka bir durumda $z=1$ olduğunda $M^{z+} = Li^+$ iyonunu ve $M^{3+} = Al^{3+}$ olduğunu, ayrıca $m=2x-1$ olacağını göstermektedir. y 'nin değeri sıcaklık, buhar basınca ve anyona bağlı iken, x 'in değeri değişkendir ve normal olarak 0,2-0,3 aralığındadır metal katyonlar oktahedral yapının merkezini oluştururken, çevresini 2B katmanlar oluşturmak için birbirine bağlanan ve hidroksit iyonları işgal etmektedir (Ma *et al.* 2006). Katyonların çeşitliliği nedeniyle (M^{z+} veya M^{3+}), ara katman anyonu (A^{n-}), x değeri ile birlikte, LDH'ler büyük bir izostrüktürel malzeme sınıfını içerir. Hidroksit iyonları, ara tabaka boşluğunda hareketli anyonlar bulunur. LDH'lerin tipik kristal yapısı şematik olarak Şekil 12'de gösterilmektedir.

Tabakalı çift hidroksitler nanoteknoloji uygulamalarında çok önemlidir. İki-boyutlu (2B) nanoreaktörler, enerji transfer proseslerinde iki-boyutlu model sistemler gibi çeşitli

çalışma alanlarında kullanılabilir.

Tabakalı metal oksitler

Tabakalı metal oksitler, metal üç oksitler olarak da bilinmektedir. Genel kimyasal formülü MO_3 şeklinde olup tabakalı bir yapıya sahiptirler. Formülde M geçiş metallerini ($M=Mo, Ta, W, vb.$), O ise oksijeni temsil etmektedir (Kalantar-zadeh *et al.* 2016). Örneğin, MoO_3 , her katmanın büyük çoğunlukla ortorombik bir kristalde içinde düzensiz dağılmıştır (Şekil 13a). MoO_6 oktahedral yapıdan oluşmuş katmanlı bir yapıya sahiptir (uzay grubu $Pcmn$, $a = 3.963 \text{ Å}$, $b = 3.696 \text{ Å}$, $c = 13.855 \text{ Å}$) (Balendhran *et al.* 2013). Bu sekizyüzlü yapı, 2B tabakalar oluşturmak için komşularıyla kenarları paylaşır. Bulk kristal, Van der Waals kuvvetleri sayesinde y-ekseni boyunca farklı tabakalar halinde istiflenerek oluşmuştur (Tan *et al.* 2017).



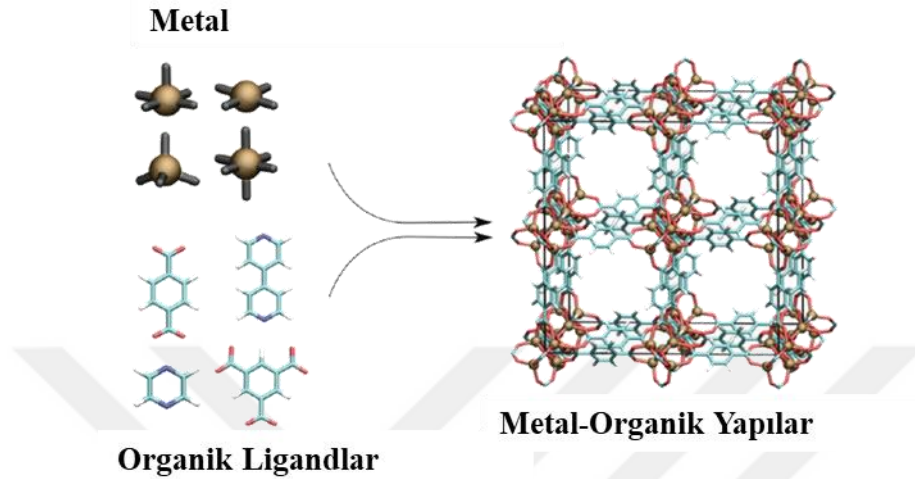
Şekil 13. Tabakalı metal oksitler a) MoO_3 ve b) $\alpha-V_2O_5$ temsili gösterimi (Tan *et al.* 2017)

Vanadyumun en yüksek oksidasyon durumu nedeniyle vanadyum oksit ailesindeki en kararlı faz $\alpha-V_2O_5$ 'dir. Şekil 13b'de $\alpha-V_2O_5$ 'in kristal yapısını gösterilmektedir. Tabakalı bir yapıya sahiptir ve bir ortorombik birim hücre yapısıyla kristalleşir (uzay grubu: $Pmmn$, $a = 11.510 \text{ Å}$, $b = 3.563 \text{ Å}$ ve $c = 4.369 \text{ Å}$) (Tenne 2003). Her katman, O atomlarının V atomlarının etrafında yer aldığı çarpık trigonal bipiramidal çok yüzlü kısımdan oluşur. Polihedra, (001) boyunca $(V_2O_4)_n$ zikzak çift zincirleri oluşturarak kenarlarını ve (100) boyunca çapraz bağlanarak köşelerini paylaşır, böylece 2B katmanlar oluşturur. Farklı katmanlar, toplu bir kristal oluşturmak için Van der Waals kuvveti boyunca bir araya gelirler (Kalantar-zadeh *et al.* 2016).

Metal organik yapılar (MOFs)

MOFs metal iyonlarının veya kümelerinin, toplu kristaller oluşturmak için organik ligandları koordine ederek bağlandığı bir tür gözenekli kristal bileşiklerdir (James 2003; Férey

2008). Ligandlar ve metal merkezleri arasında farklı koordinasyon modlarına bağlı olarak, MOFs farklı uzay gruplarında çeşitli kristal yapıları oluşturabilir. Aynı ligand ve metal merkezine sahip olsalar bile, MOFs farklı koordinasyon modları temelinde farklı yapılar içinde kristalleşebilirler. MOFs'in sadece 3B yapılar değil, aynı zamanda katmanlı yapılar olarak da kristalleşebileceği belirtilmektedir.



Şekil 14. Metal organik yapıların oluşumu ve temsili gösterimi (Tan *et al.* 2017)

MOFs kristalleri için genel bir formül yoktur. MOF kristal yapısı için bir örnek Zn-TCPP (TCPP = tetrakis (4-karboksifenil) -porfirin) ile ortaya konulmuştur (Choi *et al.* 2009; Peng *et al.* 2017). Zn-TCPP MOF'in bir uzay grubu $I4/mmm$ ve kristal yapısı Şekil 14'de gösterilmiştir. Dört Zn kanatlı çark metal düğümü, yani $Zn_2(COO)_4$, bir düzlem içi katman oluşturmak için bir TCPP ligandı ile bağlanır. Tek katmanlar, porfirin halkalarının merkezindeki çinko atomlarının kanatlı çark metal düğümlerindeki Zn atomlarıyla hizalandığı bir AB paketleme deseninde bir araya gelir. Metal düğümler ve organik bağlayıcılar ağı, istifleme yönüne paralel nanogözenekler içerir. 2B MOF nanotabakaların çoğunun katmanlı bir yapıya sahip olduğu da bildirilmektedir (Colson *et al.* 2011; Peng *et al.* 2014; Rodenas *et al.* 2015).

Kovalent-organik yapılar (COFs) ve polimerler

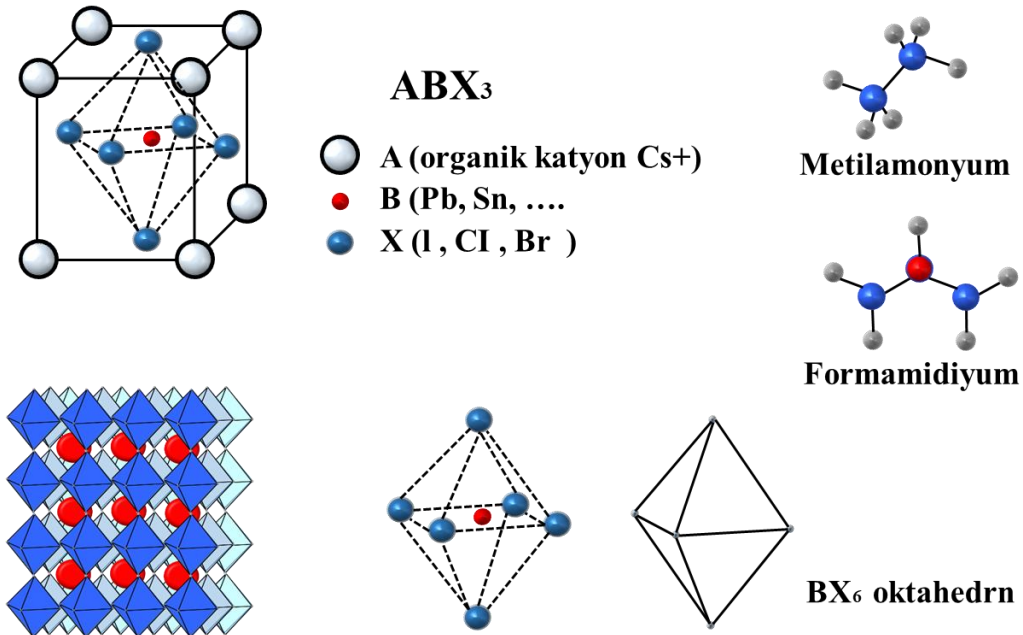
H, B, C, N ve O gibi hafif elementlerden oluşan COFs organik birimlerle kovalent olarak bağlanan gözenekli kristal malzemelerdir. Organik yapıtaş birimleri, periyodik gözenekli bir COF çatısı oluşturmak için düzenli bir yapı içinde kovalent olarak birleşmişlerdir (Feng *et al.* 2012; Ding and Wang 2013). 2B COFs normalde katmanlı bir yapı şeklinde ortaya çıkar. Tek bir COF tabakası güçlü kovalent bağlarla oluşmuştur. Tek tek katmanlar, istifleme yönüne

paralel olarak periyodik olarak hizalanmış kanallarla yığın kristal oluşturmak için Van der Waals etkileşimi yoluyla istiflenebilir. Örneğin, 2B HHTP-DPB COF, 4,7 nm genişliğinde altıgen gözeneklere sahip gözenekli bir yapıya (P63/mmm yapı) sahiptir (Spitler *et al.* 2011).

Polimerler, moleküler yapıya ve moleküler yapı taşlarının istifleme düzenlerine bağlı olarak kristaller oluşturabilen makro moleküllerden oluşan bir malzeme sınıfıdır (Keller 1968). 2B polimer nanotabakanın normal olarak katmanlı dökme polimerlerden türetildiği bildirilmektedir (Kissel *et al.* 2014; Kory *et al.* 2014).

Perovksitler ve nibiyotlar

Anorganik perovksitler, genel kimyasal formülü AMX_3 şeklinde bir tür bileşiktir (Şekil 15); formülde A ve M'nin her ikisi de katyon iken X (O^{2-} , Cl^- , Br^- , I^-) vb.) ise bir anyonu temsil eder (Bhalla *et al.* 2000). M katonu, MX_6 oktahedra yapı taşlarını oluşturarak X ile oktahedral olarak koordine edilir. M oktahedral yapının merkezinde bulunurken, X ise M'nin etrafındaki köşelerde konumlanmıştır. Oluşan MX_6 oktahedra, köşeleri paylaşarak birbirine bağlanır. Bu şekilde genişleyerek üç boyutlu (3B) bir ağ oluşur. A ise bileşiğin yük dengesini sağlayan ve oktahedral ağ boşluklarını dolduran metal veya organik bir katyondur (Cheng and Lin 2010; Green *et al.* 2014; Liu *et al.* 2015)



Şekil 15. Metal halojen perovksitlerin kristal ve tabakalı yapısının gösterimi (Tan *et al.* 2017)

İnorganik perovksitlerin yanı sıra, organik-inorganik perovksitler de güneş pilleri ve optoelektronik cihazlarda ümit vaat eden uygulamaları nedeniyle son yıllarda büyük ilgi

görmektedir (Green *et al.* 2014). Organik-inorganik perovskitler, benzersiz yapıları nedeniyle perovskit ailesindeki benzersiz bir bileşikler sınıfıdır. Organik ve inorganik bileşenler, moleküler ölçekte alternatif istifleme ile oluşturulur. İnorganik perovskitlerden farklı olarak, organik-inorganik perovskitlerdeki A katyonları, tüm bileşiklerin yüklerini dengelemek için organik katyonlarla kullanılır. Sınırlı alanlar nedeniyle, sadece üç veya daha az C- veya C-N bağından oluşan kısa zincirli organik katyonlar perovskit ağlarına entegre edilebilir (Mitzi *et al.* 1994; Cheng and Lin 2010; Liu *et al.* 2015).

Organik – inorganik perovskitlerin genel bir $MAMX_3$ ($MA = CH_3NH_3$; $M = Pb, Sn$; $X = Cl^-, Br^-, I^-$) formülüne sahiptirler. Bu bileşiklerde, $[MX_6]^{4-}$ oktahedra A durumunda organik amonyum katyonlarına bağlı olarak zincirlenmiş, katmanlı veya 3B ağlar oluşturabilir (Şekil 15). (100) yönelimli katmanlı organik-inorganik halid perovskitler, $(R-NH_3)_2MA^{n-1}MnX^{3n+1}$ genel formülü ile gösterilir. Burada $R-NH_3^+$ bir alkilamonyum veya fenilamonyum türü temsil ederken, n ise perovskit tabakalarının sayısını temsil eder. $R-NH_3^+$ organik katyonların iki katmanı arasında değişmektedir. Organik katyonlardaki NH_3^+ grubu perovskit tabakalarındaki halojenlerle etkileşime girerek hidrojen / iyonik bağlar oluşturur. Hidrokarbon kuyrukları R tabaka yüzeyine uzanır ve bitişik perovskit tabakaları arasındaki boşluğa yayılır (Liu *et al.* 2015; Tan *et al.* 2017).

Yukarıda 2B nanomalzeme ailesi bulunan bileşiklerin genel yapıları, fiziksel ve kimyasal özellikleri özet halinde verilmiştir. Bunlardan en önemli ve en yaygın olarak araştırma konusu olanlar (h-BN), (TMDs), (g-C₃N₄), katmanlı metal oksitler, (LDHs), MXene'ler, (MOFs), (COFs) ve polimerler, siyah fosfor (BP), antimonen ve perovskitler olarak sıralanmaktadır. Geçiş metali dikalkojenitler bu aile içinde önemli bir yer tutmaktadır. Kolay sentezlenebilir olması, yaygın kullanım alanı ve çeşitli yapısal özelliklerinden dolayı araştırma konusu olmaktadır.

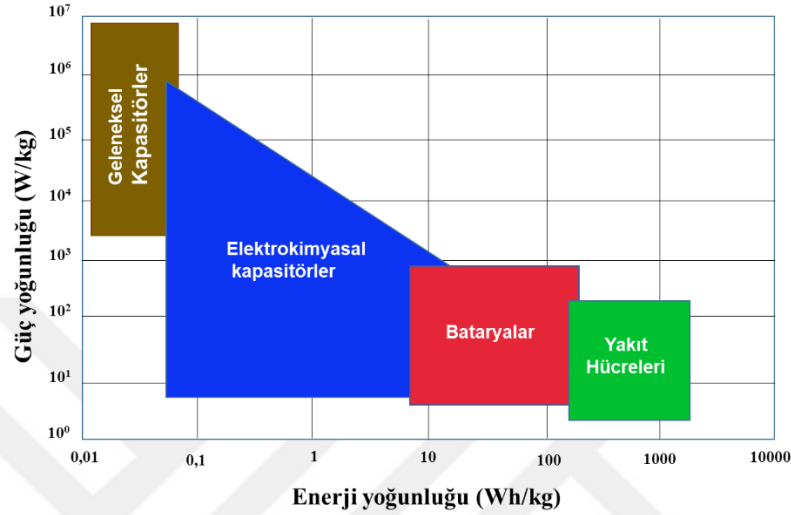
Bu tez kapsamında, iki boyutlu (2B) nanomalzemeler olan WS₂ ve Bi₂S₃'ün sentezi, karakterizasyonu ve süperkapasitör uygulamalarında elektrot aktif malzemesi olarak kullanılmak üzere süperkapasitör davranışlarının incelenmesi amaçlanmıştır. Hidrotermal yöntem ile sentezlenmiş olan WS₂ ve Bi₂S₃'ün karakterizasyon işlemi XRD, SEM ve TEM analiz yöntemleri kullanılarak yapılmıştır. Hazırlanan elektrotların süperkapasitör uygulamalarında kullanılabilirliği ise; CV, EIS ve GCD yöntemleri kullanılarak araştırılmıştır.

Süperkapasitör (SCs) Yapıları

Verimli enerji depolama günümüz dünyası ihtiyaçlarından birisidir. Bu ihtiyaç süperkapasitörler, bataryalar, yakıt hücreleri ve diğer enerji depolama aygıtları tarafından doldurulmaktadır (Muzaffar *et al.* 2019). Günümüzde bu aygıtlar tam olmasa da yeterli enerji ve güç yoğunluğu sunmaktadır. Süperkapasitörler, başlıca lityum iyon bataryaları olmak üzere geniş bir şekilde kullanılan elektrokimyasal bataryalara alternatif olarak sunulmaktadır (Libich *et al.* 2018). Süperkapasitörler, fiziksel yapısı ve çalışma mekanizmasına göre kapasitörlerden daha çok bataryalara yakındır. Aslında süperkapasitörler kapasitörler ve bataryalar arasında kalan depolama cihazlarıdır (Conway 2013). Özellikleri bakımından süperkapasitörler, batarya ve kapasitörler arasında bir yerdedir. Süperkapasitörler hızlı bir şekilde büyük miktarda enerjiyi depolayabilir. Hacimsel olarak bataryalardan daha küçük, fakat ağırlık ve hacim bakımından daha düşük enerji yoğunluğu sunmaktadırlar. Ayrıca şarj olma hızı kapasitörlerden daha yavaştır.

Ultrakapasitörler diye adlandırılan süperkapasitör elektrik enerjisinin belli miktarını toplayabilen veya depolayabilen aygıtlardır. Süperkapasitörlerin gelişimi yirminci yüzyılın ortasında başlamıştır. İlk deneysel çalışmalar 1950-1970'ler arasında başlamış ve US General elektrik şirketleri ve Ohio standart oil (SOHIO) tarafından yürütülmüştür. Gold Cap isimli bu ilk elektrokimyasal kapasitör yüksek eşdeğer seri direnç (ESR) ve yaklaşık 1 F kapasiteye sahipti. On yıl sonra (1992'de), Maxwell Laboratuvarları, nominal 1 kF kapasiteye sahip 'BoostCap' isimli yüksek ESR'li çok çeşitli EDLC süperkapasitörler ticari marketlerde satışa sunulmuştur. 2007 yılından buyana, yeni ve farklı özelliklere sahip süperkapasitörler geliştirilmektedir. Günümüzde süperkapasitörler, Amperin onda birinden yüzde biri arasında şarj-deşarj akımı sağlayabilir ve birçoğu birkaç yüz faradlık kapasiteye sahiptir. Uygulama bakımından başlıca avantajları, bataryalar ile karşılaştırıldığında süperkapasitörlerin oldukça yüksek akım yoğunluğunda çalışabilmesidir. Bu karakteristik özellikleri sayesinde süperkapasitörler, bataryalar ile kapasitörler arasındaki boşluğu doldurmaktadır. Yüksek güç yoğunluğu, uzun çevrim ömrü, hızlı şarj vedeşarj oranına sahip olmakla birlikte temiz ve güvenli elektrokimyasal enerji depolama araçları olarak süperkapasitörler kullanılabilir (Zhang and Pan 2015). Süperkapasitörlerin enerji ve güç yoğunluğu bakımından kapasitörler ve bataryalar arasında bir yerde olduğu Şekil 16'da verilen grafikte anlaşılmaktadır. Aslında süperkapasitörler, kapasitörler ve bataryalar arasında yer alan depolama cihazlarıdır (Libich *et al.* 2018).

Batarya ve yakıt hücrelerine göre süperkapasitörlerin avantajları uzun şarj/deşarj ömrü ve geniş çalışma sıcaklık aralığıdır. Süperkapasitörlerde, enerji depolaması çift tabaka ve dönüşümlü redoks reaksiyonlarına dayanır. Bu süperkapasitörler, depolama kriterlerine göre üç ana kategoride sınıflandırılır; EDLC ve psödokapasitör ve bunların birleşimi olan hibrit kapasitör olarak adlandırılırlar. Bataryalar, yakıt hücreleri ve süperkapasitörler gibi enerji depolama cihazları elektrokimyasal dönüşümlere dayanırlar.



Şekil 16. Farklı enerji depolama aygıtları için enerji ve güç yoğunluğu grafiği (Libich et al. 2018)

Süperkapasitörler çok kısa zamanda büyük oranda enerji depolama ve saklama ihtiyacı olan uygulamalarda kullanılmıştır. Günümüzde, süperkapasitörler başlıca hibrit elektrik araçlarda, elektrikli araçlar ve yolcu araçlarında, trenler ve trolleybüs gibi araçlarda kullanılır. Süperkapasitörlerin diğer bir kullanım alanı kesintisiz güç kaynağı (UPS) ve bilgisayarlarda geçici bellek yedekleme kaynağı olarak kullanılmasıdır. Diğer bir kullanım alanları ise enerji toplama sistemleri, güneş enerjisi sistemleri ve rüzgar türbinleridir. Süperkapasitörler hemen hemen bataryalara yardımcı aygıt olarak kullanılmaktadır (Muzaffar *et al.* 2019)

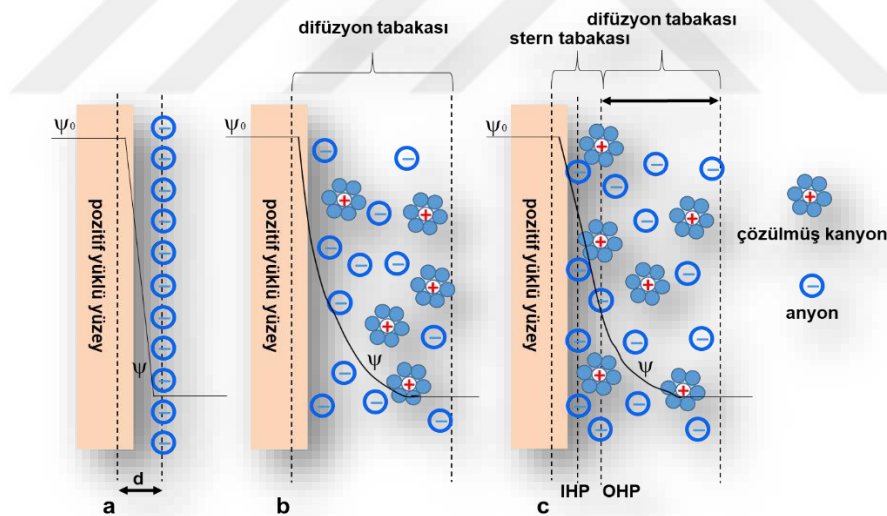
Süperkapasitörde enerji depolama mekanizmaları

Süperkapasitörler enerji depolama mekanizmasına göre üç farklı grupta toplanır.

- Elektrokimyasal çift tabaka kapasitör (EDLC) elektrot yüzeyinde meydana gelen elektrostatik yüklerin depolanması esasına dayanır.
- Psödokapasitör hızlı ve dönüşümlü yüzey redoks reaksiyonlarına dayanır.
- Hibrit kapasitörler ise her iki mekanizmanın özelliklerini bir arada bulundurur.

Elektriksel çift tabaka kapasitör (EDLC)

Elektriksel çift tabaka (EDL), yüklü bir nesne sıvı içine yerleştirildiğinde ortaya çıkan yapıdır. Bu yüklü yüzey için dengeleyici karşıt yükler sıvı içinde oluşmaktadır. Bir katı ve sıvı arasında oluşan bu faz için birkaç teori ve model önerilmiştir. İlk olarak, 19 yüzyılda Helmholtz tarafından kolloid parçacık ara yüzeylerde karşıt yüklerin araştırılması sonucu öne sürülmüş ve şekillenmiştir (Raza *et al.* 2018). Önerilen modele göre, elektrot/elektrolit ara yüzeyinde iki plakaya benzer atomik mesafe ile yerleşmiş karşıt yükler bir tabaka oluşturur (Şekil 17a). Bu teori çift tabaka ara yüzeyinde uzaysal yük dağılımını modellemek için en basit yaklaşımdır. Elektrolit çözeltisinde bir tabaka boyunca devam eden yük dağılımını düşünerek, Gouy ve Chapman difüzyon tabakası olarak adlandırılan yeni bir model geliştirmiştir. Bu modelde Helmholtz modeli difüzyon tabaka modeli içinde düşünülerek değiştirilmiştir (Burke 2007; Murashko *et al.* 2014) (Şekil 17b). Daha sonra, Stern tarafından geliştirilen yeni bir model önerildi. Bu modelde Stern tabakası (kompakt tabaka) ve bir difüzyon tabakası diye adlandırılan daha iç bölge olan farklı iki parçacık dağılımı bölgesini açıklamak için kullanılmıştır (Şekil 17c). Stern modeli, Helmholtz ve Gouy-Chapman modelleri arasında bir bileşik model olarak düşünülmüştür.



Şekil 17. a) Helmholtz, b) Gouy-Chapman ve c) Stern modelinin gösterimi

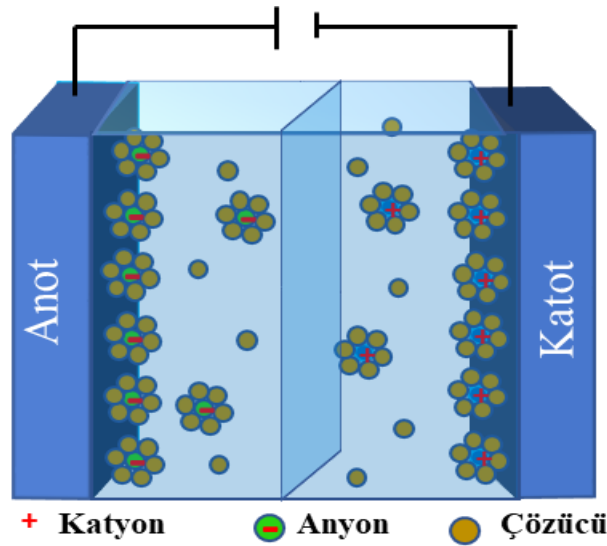
Stern mekanizmasının, sırayla kompakt tabakası ve difüzyon tabakası olarak adlandırılan iç ve dış bölümler olarak iyonların bağlanmasına dayanan iki bölümden oluştuğu açıklanır (Endo *et al.* 2001). Stern tabakasını elektrot üzerinde kararlı bir şekilde bağlanan iyonlar oluştururken, bunun aksine difüzyon tabakası termal hareket tarafından destelenen sürekli elektrolit iyon dağılımını gösterir (Muzaffar *et al.* 2019). Kompakt tabakadaki iyonların ayrımı, elektrot ile temas halinde olan dış Helmholtz tabakası ve elektrot içine yakın olan iç

Helmholtz tabakası olarak adlandırılan iki düzlem içinde bölünerek elde edilmiştir (Xu *et al.* 2007). Burada gösterilen Ψ potansiyel, Ψ_0 elektrot potansiyelidir. Stern modelinde IHP iç Helmholtz düzlemini, OHP ise dış Helmholtz düzlemini açıklanmaktadır.

EDL kapasitans mekanizmasında yer alan elektriksel çift tabaka kapasitör (EDLC), dielektrik kapasitörün tipik kapasitans mekanizmasına benzemektedir (Guidi *et al.* 2008). Geleneksel kapasitörlerde kapasitans sınırlı yük depolama eğiliminde olan iki yüklenmiş plaka arasında oluşur. Ancak, bir süperkapasitörde elektrotların büyük ara yüzey alanından dolayı daha fazla enerji depolayabilir. EDLC'de yük, elektrokimyasal olarak kararlı aktif madde elektroduna elektrolit iyonlarının geri dönüşümlü adsorpsiyonu nedeniyle elektrostatik olarak depolanır (Barrade *et al.* 2000). Yükün depolanması, ara yüz boyunca herhangi bir yük aktarımı olmaksızın doğrudan elektrot malzemesinin çift tabakası boyunca gerçekleşir ve dolayısıyla kapasitans, gerçek kapasitans etkisi nedeniyle ortaya çıkar. Yüzey yük oluşum mekanizması, bir malzemenin kristal kafesindeki kusurlar, çözeltilen gelen iyonların adsorpsiyonu ve yüzeyin çözülmesi vasıtasıyla meydana gelir. Elektrot yüzeyinde yük oluşumunun aşırısı veya eksikliği, elektro nötralite için elektrot-elektrolit ara yüzüne yakın elektrolitte karşıt olarak yük oluşumuna yol açar. Çift tabakanın kalınlığı elektrolit konsantrasyonuna ve iyonların boyutuna bağlıdır. Yoğun bir elektrolit için çift tabaka kalınlığı 5-10 Å arasındadır.

Bir EDLC iki metalik akım toplayıcı elektrotun bir ayırıcı ile ayrı tutularak bir elektrolit içine daldırılması ile oluşur. Ayrıca, elektrotlar arasında iyon geçirgenliği sağlayan bir ayırıcı ve bir elektrolit çözeltisinden meydana gelmiştir. Ayırıcının amacı kısa devreyi engellemek, elektrolitin ise iletkenlik sağlamaktır. Bir EDLC kapasitörün şematik gösterimi Şekil 18'de verilmektedir (Chen *et al.* 2017). EDLC'de enerjinin oluşumu, elektrot ve elektrolitin teması sonucu iyonlar arasındaki elektrostatik etkileşime dayandırılır. Geniş yüzey alanı ve çok küçük yük ayrışma mesafesinden dolayı kapasitörlerden daha fazla enerji yoğunluğu sergiler. EDLC'ler, kapasitörlerde kullanılan dielektrik madde yerine elektrolit olarak KOH, H₂SO₄ veya Na₂CO₃ çözeltileri kullanılmaktadır. EDLC'de kapasitans belirleme parametreleri elektrot-elektrolit sınırında ikili katman genişlemesi ve elektrot yüzey alanıdır. Kapasitans genel kapasitans eşitliğine karşılık gelen ölçümdür (denklem 1). Burada C kapasitans, A yüzey alanı, ϵ_0 boşluğun dielektrik sabiti ve d debye uzunluğu olarak adlandırılmış elektrik çift tabakanın etkin genişliğini belirtir

$$C = \frac{A \times \epsilon_0}{d} \quad (1)$$



Şekil 18. EDLC'un şematik gösterimi (Muzaffar *et al.* 2019).

Günümüzde çeşitli EDLC materyalleri vardır. Bu materyaller cihazın performansını önemli derecede etkileyen benzersiz özelliklere sahiptir. EDLC'de elektrot materyalinin seçimi elektriksel özelliklerin belirlenmesinde önemlidir. Çift tabaka mekanizmasından dolayı yük depolama yüzeysel bir prosestir. Bu yüzden, elektrot materyalinin yüzey karakterizasyonu kapasitans üzerinde önemli bir etkiye sahiptir. EDLC davranışını gösteren çeşitli materyaller arasında karbon, yüksek yüzey alanından dolayı yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Günümüzde halen daha düşük maliyeti, kullanılabilirlik ve üretim kolaylığından dolayı karbon tercih edilmektedir. Nanotüpler, fiberler ve köpükler gibi karbonun farklı üretim şekilleri EDLC elektrot materyal olarak kullanılmaktadır. Farklı elektrolitler EDLC elektrot olarak kullanılan çeşitli karbon ve karbona dayalı materyaller ve onların spesifik kapasitansları Tablo 1'de özetlenmektedir.

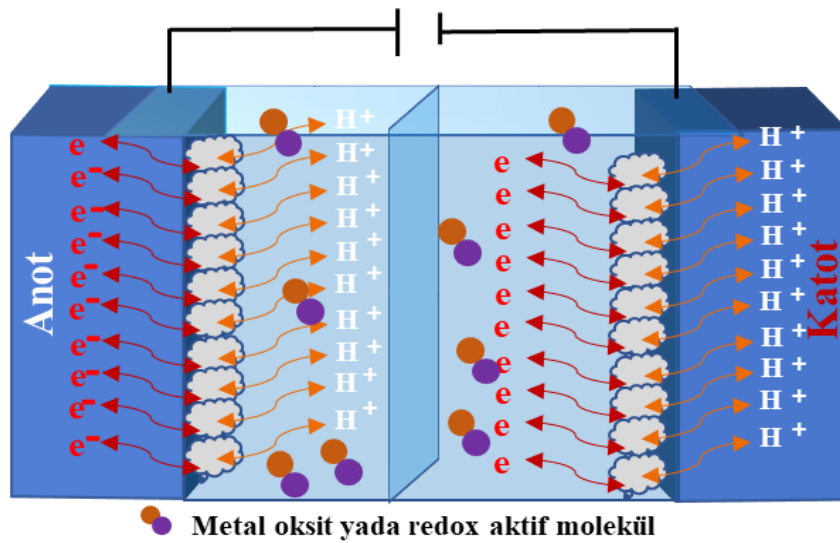
Tablo 1. Çeşitli EDLC elektrot materyalleri (Muzaffar *et al.* 2019)

Elektrot materyalleri	Elektrolit	Kapasitans (F g ⁻¹)
Aktif karbon	Sulu (NaOH/KOH)	200-400
Isıtılmış karbon	Sulu (NaOH/KOH)	120-350
CNT	Sulu (NaOH/KOH)	20-180
Karbür kaynaklı karbon	İyonik sıvılar (KCl/NaCl)	100-150
Karbon siyahı	Sulu (NaOH/KOH)	300
Karbon Aerojeller / Xerojeller	Sulu (NaOH/KOH)	40-200
Grafit ve indirgenmiş grafen oksit (rGO)	Tetraetil amonyum tetrafloroborat (Et ₄ NBF ₄)	10-150
Küçük gözenekli Karbon	KOH	180
AC fiber	KOH	180-210

EDLC’de kullanılan aktif karbona dayalı elektrotlar diğer formlardan daha yüksek spesifik kapasitans gösterir. Bunun sebebi malzeme optimizasyonu, uygulanabilir ve sürdürülebilir elektrokimyasal kapasitör özelliğine sahip olmasıdır.

Psödokapasitör (PC)

Psödokapasitör bir kimyasal türün oksidasyon veya redüksiyon ile elektrot yüzeyi boyunca elektron transferi sonucu oluşan kapasitanstır. Psödokapasitör mekanizması dönüşümlü veya dönüşümsüz olabilen bir faradayik yük prosesine dayanır (Raza *et al.* 2018). Dönüşümlü proseste, hiçbir yeni kimyasal tür oksidasyon/redüksiyon süresince üretilmez, bunun aksine yeni türler dönüşümsüz faradayik proses sürecinde üretilir. EDLC’ ye kıyasla, PC daha fazla kapasitans gösterir. Önemli bir biçimde, bir psödokapasitör materyalinin elektriksel tepkisi ideal olarak bir çift tabaka kapasitörünki ile aynıdır (González *et al.* 2016). Bu yüzden hem kapasitif hem de psödokapasitif depolama mekanizması birleştirilir. Çift tabaka ile birlikte psödokapasitans bir kapasitans oluşturur. Psödo-elektrotdaki enerjinin yükselmesi yüzeyde redoks reaksiyonlarının faradayik doğasından dolayı kapasitans gösterir (Zhao *et al.* 2008). Aktif materyalin belli miktarı ile beraber elektrokimyasal yük transferinin sonucu olarak ortaya çıkmaktadır. Depolamaya redoks reaksiyonları sebep olduğu için, psödokapasitör bir dereceye kadar davranışlarında bataryaya benzerdir (Xu *et al.* 2007). Yük depolamaya çeşitli reaksiyonlardan başlar. Psödokapasitans faradayik yük depolama mekanizması uygulandığı yer olan elektrot yüzeyinde meydana gelir (Fang *et al.* 2010). Psödokapasitörde, değişen ve tutulan yükün miktarı ile kapasitans arasında bir ilişkisi vardır. Tipik psödokapasitörün şematik gösterimi Şekil 19’da gösterilmektedir.



Şekil 19. Psödokapasitörün şematik gösterimi (Chen *et al.* 2017)

Psödokapasitör elektrotlarda, elektroaktif malzemelerin elektrosorpsiyon veya redoks reaksiyonları gibi reaksiyonlarından kaynaklanan ve bir faradayik akıma neden olan potansiyel uygulamasından kapasitans meydana gelmektedir. Elektrosorpsiyon prosesi elektronu veren anyonların kemisorpsiyonundan dolayı meydana gelir. Elektrot yüzeyindeki anyonların elektrosorpsiyon reaksiyonu, kısmi elektronlar (δe^-) ile birlikte elektrosorpsiyon değerlerine katkıda bulunur (Chen *et al.* 2017). Bunun aksine, redoks reaksiyonları statik yük ayrımı yerine çift tabaka boyunca yük değişiminden dolayı meydana gelir. EDL ve psödokapasitör arasındaki diferansiyel faktör, psödokapasitörün elektrot ve elektrolit ara yüzeyinde aktif materyal arasında meydana gelen hızlı ve geri dönüşümlü redoks reaksiyonlarının meydana gelmesidir. Redoks reaksiyonunun sebebi termodinamiğin doğasındandır. Psödokapasitörde kapasitans (C) alınan yük(q) ve yüklenme potansiyelinin(V) türevi ile verilir (Banerjee and Sharma 2013).

$$C = \frac{d(\Delta q)}{d(\Delta V)} \quad (2)$$

Hem EDL hem de psödokapasitör yük mekanizması bir elektrokimyasal kapasitör içerisinde yer bulmaktadır. Fakat, malzemelere bağlı olarak bir yük depolama mekanizması spesifik kapasitansa baskın bir katkısı olmasına rağmen diğerinin daha az katkısı olur.

Tablo 2. Farklı psödokapasitör elektrot materyalleri (Muzaffar et al. 2019)

Elektrot materyalleri	Elektrolit	Spesifik Kapasitans (F g ⁻¹)
RuO ₂	H ₂ SO ₄	650-735
MnO ₂	K ₂ SO ₄	261
Ni(OH) ₂	KOH	578
MnFeO ₂	PF ₆	126
TiN	KOH	238
V ₂ O ₅	KCl	262
Polialanin (PANI)	Sulu	120-1530
	Susuz	100-670
Poliprol (Ppy)	Sulu	40-588
	Susuz	20-355
Politiyofen (Pth)	Susuz	1,5-6
Poli(3-metil tiyofen) (PMT)	Susuz	20-220
	İyonik sıvı	15-225
Poli(3,4 etilen dioksitiyofen) (POPET)	Sulu	100-250
	Susuz	121
	İyonik sıvı	130
Poli(4-florofenil-3-tiyofen) (PEPT)	Susuz	10-48

Genel olarak, rutenyum oksit gibi metal oksitler (Boehm 2002), vanadyum nitrit (Frackowiak and Beguin 2001), mangan oksit (Cottineau *et al.* 2006), polialanin gibi iletken polimer (Wu *et al.* 2006), karbona dayalı hetero-atomlar ((Lota *et al.* 2005; Frackowiak *et al.* 2006; Jeong *et al.* 2011; Lee *et al.* 2011), diğer geçiş metali oksitleri (Toupin *et al.* 2002; Wu 2002; Ryu *et al.* 2007; Qu 2008; Demarconnay *et al.* 2011) (81-92) ve elektrosorp edilmiş hidrojene sahip nanogözenekli karbonlar psödokapasitör davranışı gösterir (Yang *et al.* 2007; Babel and Jurewicz 2008; Fang *et al.* 2008; Nam *et al.* 2009). Geçiş metal-oksitler ve iletken polimerleri içeren farklı psödokapasitör materyallerinin spesifik kapasitansları yukarda Tablo 2’de özetlenmiştir.

Psödokapasitans için geçiş metali oksitler uzun vadeli çevrilebilirlik gibi parametreleri geliştirmek için önemli derecede araştırılmıştır. RuO₂, MnO₂ ve Fe₃O₄ gibi geçiş metali oksitler hızlı ve dönüşümlü redoks reaksiyonları gösterdiği için, bu özelliklerinden dolayı çevrilebilirlik ile ilgili optimizasyonlar gerektirir. Teorik olarak 1300 F/g den daha büyük verimli psödokapasitansa sahip olan ve ideal kapasitif davranış gösterdiğinden dolayı, RuO₂ geçiş metali-oksitler arasında en çok araştırılan materyaldir. Son zamanlarda yapılan çalışmalara göre, maksimum spesifik kapasitansa 720 F/g ulaştığı bildirilmiştir (Boehm 2002; Muzaffar *et al.* 2019). Bu çalışmalar için yüksek kapasitans veriminin nedeni, materyallerin kapsamlı çevrilebilirlik ve yüksek elektrokimyasal (dönüşümlülüğü) tersinirliğidir. RuO₂’da ise yük depolama sulu çözeltilerde meydana gelir. Eşitlik 2’de elektrokimyasal protonasyon (proton katılması) reaksiyonu gösterilmektedir.



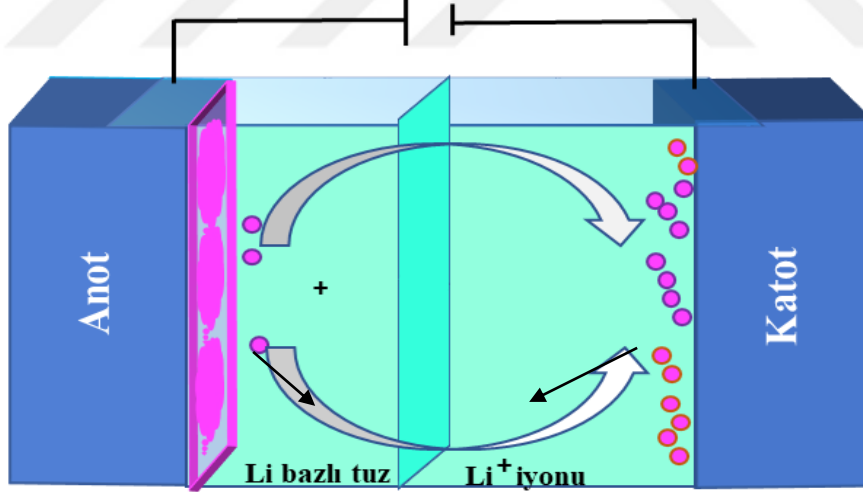
Burada 1,2 V’luk voltaj penceresi üzerinde $0 \leq \delta \leq 1$ arasında bir değer almaktadır. McKeown ve grubu tarafından yapılan çalışmada olduğu gibi (McKeown *et al.* 1999), asidik elektrolitlerde 350 F/g spesifik kapasitans kazanç sağlamasına rağmen sulu ortamda daha yüksek bir spesifik kapasitans (RuO₂ 720 F/g) sergiler. McKeown ve diğerlerine göre yüksek spesifik kapasitans kazancının ötesinde, RuO₂’in elektrokimyasal doğasının redoks reaksiyonlarını kolaylaştıran onların yüksek protonik ve elektronik iletkenliğidir. Psödokapasitans, bu tür metal oksitlerde protonun katılması ve ayrılmasından dolayı ortaya çıktığı söylenmektedir (Lenardi *et al.* 2005) (104).

Hibrit süperkapasitörler (HSCs)

Hibrit Süperkapasitör kavramı enerji yoğunluğunu 20-30 W h/kg aralığına yükseltmek için yapılan çalışmaların sonucu olarak ortaya çıkmıştır (Burke 2007; Muzaffar *et al.* 2019).

Bu çalışmalarda özellikle daha iyi elektrot ve elektrolit malzeme kullanımı ya da hibrit süperkapasitörün geliştirilmesi yoluyla EDLC'de enerji yoğunluğunun artırılması üzerinde durulmuştur. Hibrit süperkapasitörler farklı redoks materyalleri ile grafit, metal oksitler, iletken polimerler ve aktif karbon gibi EDLC materyallerinin eşleşmesiyle yapılmaktadır (Naoi and Nagano 2013). Süperkapasitörler içinde kategorize edilebilen HSCs, batarya ve kapasitör arasında bir yerde temsil edilmektedir. Başlıca farklılıklar yük depolama mekanizmalarına dayanır. Hibrit süperkapasitörlerin depolama prensibi EDLC ve psödokapasitör depolama prensiplerinin birleştirilmesiyle kullanılmaktadır. EDLC'de elektrot yüzeyinde hiçbir kimyasal reaksiyon meydana gelmez, fakat elektrot/elektrolit ara yüzeyinde yükler oluşur. Aksine, Psödokapasitör elektrot yüzeyinin yakınında meydana gelecek olan redoks reaksiyonlarını başlattığı için, EDLC ile kıyaslandığında daha yüksek kapasitans gösterir.

Hibrit süperkapasitörlerin depolama prensibi EDLC ve psödokapasitör depolama prensiplerinin birleştirilmesiyle kullanılmaktadır. EDLC'nin sınırlayıcı özellikleri psödokapasitörde yoktur. PC ile EDLC'nin birleştirilmesiyle birlikte daha yüksek kapasitans sağlama avantajına sahiptir. Hibrit süperkapasitörler konfigürasyonuna bağlı olan ya simetrik ya da asimetriktir. Karbon elektrot ve Lityum destekli elektrolitten oluşan bir hibrit kapasitörün şematik çizimi Şekil 20'de gösterilmektedir.



Şekil 20. Hibrit süperkapasitörün şematik gösterimi (Chen et al. 2017)

Süperkapasitörlerin enerji yoğunluklarının iki faktöre bağlı olduğunu bilmektedir. Bunlar elektrot kapasitansı ve hücre voltajıdır. Süperkapasitörlerin kapasitansını artırmak için; birincisi malzemenin partikül boyutunun değiştirilmesi, ikincisi yüzey alanı geniş bir elektrot malzemesi kullanılması olarak düşünülebilir. Alternatif yaklaşım toplam hücre potansiyelini artırmaktır. Örneğin pozitif ve negatif elektrotlar sırayla PC ve EDLC malzemesi ile yapılması,

potansiyel boşluğunu (iki tip elektrot arasında) kullanabilen iki tipe sahip asimetrik/hibrit SCs yapmaktır. İki tip asimetrik/hibrit SCs vardır. İlki kapasitör tipi elektrot/kapasitör tipi elektrot SCs (örneğin; EDLC/redoks tipi ve redoks/redoks tipi gibi). İkinci tip bir kapasitör tipi elektrot/batarya tipi elektrot SCs'dur (Khomenko *et al.* 2005; Uvarov *et al.* 2010). Elektrot/kapasitör tipi için, temel elektrot adayları karbon materyaller, iletken polimerler (CPs), geçiş metali bileşenleridir (TMCs).

Hibrit süperkapasitör ilgili bazı çalışmalar aşağıda verilmiştir. Grafen (180 F/g) ve PANI (520 F/g) gibi iki ayrı bileşen kullanarak grafen/PANI'e dayalı bir HSC yapılmıştır. Bu çalışmada 1 M H₂SO₄ içinde 1 A/g da akım yoğunluğunda 763 F/g gibi yüksek spesifik kapasitans değeri elde edilmiştir (Toupin *et al.* 2002). Ayrıca, Poli(3,4 etilen dioksitiyofen) (PEDOT) elektrot ile Anothumakkool ve arkadaşları benzer bir çalışma yapmışlardır (Wu 2002). Bu çalışmada elektrolit olarak PVA-H₂SO₄ jel kullanıldığında, jel 1 mWh/cm³ gibi yüksek hacimli enerji yoğunluğu elde etmişlerdir. Ayrıca geçiş metali bileşenleri (Nitritler, Metal Oksitler, Karbürler ve Sülfidler gibi.) ile benzer asimetrik HSC çalışmaları yapılmıştır (Cong *et al.* 2013; Muzaffar *et al.* 2019). Bu bileşikler ile karbon elektrotlardan daha yüksek spesifik kapasitans değerine ulaşmışlardır. Örneğin; Yang ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada gözenekli Co(OH)₂'e dayalı HSC'de 609 F/g gibi yüksek kapasitans elde edilmiştir (Yang *et al.* 2007). Farklı elektrot materyallere ile hazırlanan hibrit süperkapasitörler Tablo 3'de özetlenmiştir. Spesifik kapasitansdaki değişim elektrot materyalinin doğası, elektrolit ve fabrikasyon tekniğinden dolayı ortaya çıkar.

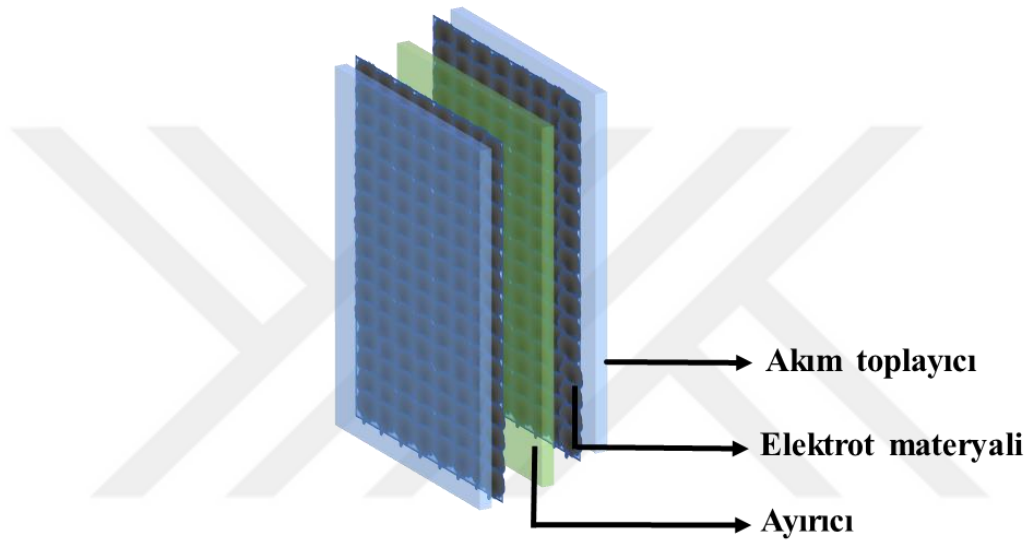
Tablo 3. Farklı hibrit süperkapasitör elektrot materyallerinin farklı elektrolit ortamdaki spesifik kapasitans değerleri (Muzaffar *et al.* 2019)

Elektrot	Elektrolit	Spesifik kapasitans (F/g)
Karbon / rGO	Na ₂ SO ₄	175-430
RuO ₂ /MWCNT	H ₂ SO ₄	169,4
MnO ₂ /MWCNT	Na ₂ SO ₄	141
MnO ₂ /CNTA ^a	Na ₂ SO ₄	144
rGO/ MnO ₂	Na ₂ SO ₄	60
PAN ^a /MWCNT	KOH	134
PANI/MWCNT	H ₂ SO ₄	360
PPY/MWCNT ^a	H ₂ SO ₄	200
PANI nanotüpler /Titanyum nanotüpler	H ₂ SO ₄	740

^a MWCNT : Çok duvarlı karbon nanotüpler, ^a CNTA: karbon nanotüp dizileri, ^a PAN: Poliakrilonitril

Süperkapasitör Bileşenleri

Süperkapasitörlerin tasarımı ve bileşenleri bataryalara benzerdir. Bir süperkapasitör cihazın bileşenleri, (i) elektrot malzemesi, (ii) elektrolit malzemesi, (iii) akım toplayıcı, (iv) bağlayıcı ve (v) ayırıcılardan (membran veya zar) oluşur (Şekil 21). Elektrot ve elektrolit malzemesi aktif bileşenleri olarak ifade edilirken, diğerleri ise süperkapasitörün pasif bileşenleri olarak ifade edilmektedir. Tüm bu aktif ve pasif bileşenler bir süperkapasitörün enerji depolama performansına katkı sağlamasına rağmen, elektrolit ve elektrot malzemesi en önemli bileşenleridir. Normal olarak, bir süperkapasitör, elektrolit veya ayırıcı bir tabaka ile ayrılmış iki akım toplayıcı/aktif elektrot malzemesinden oluşur (Samantara and Ratha 2018).

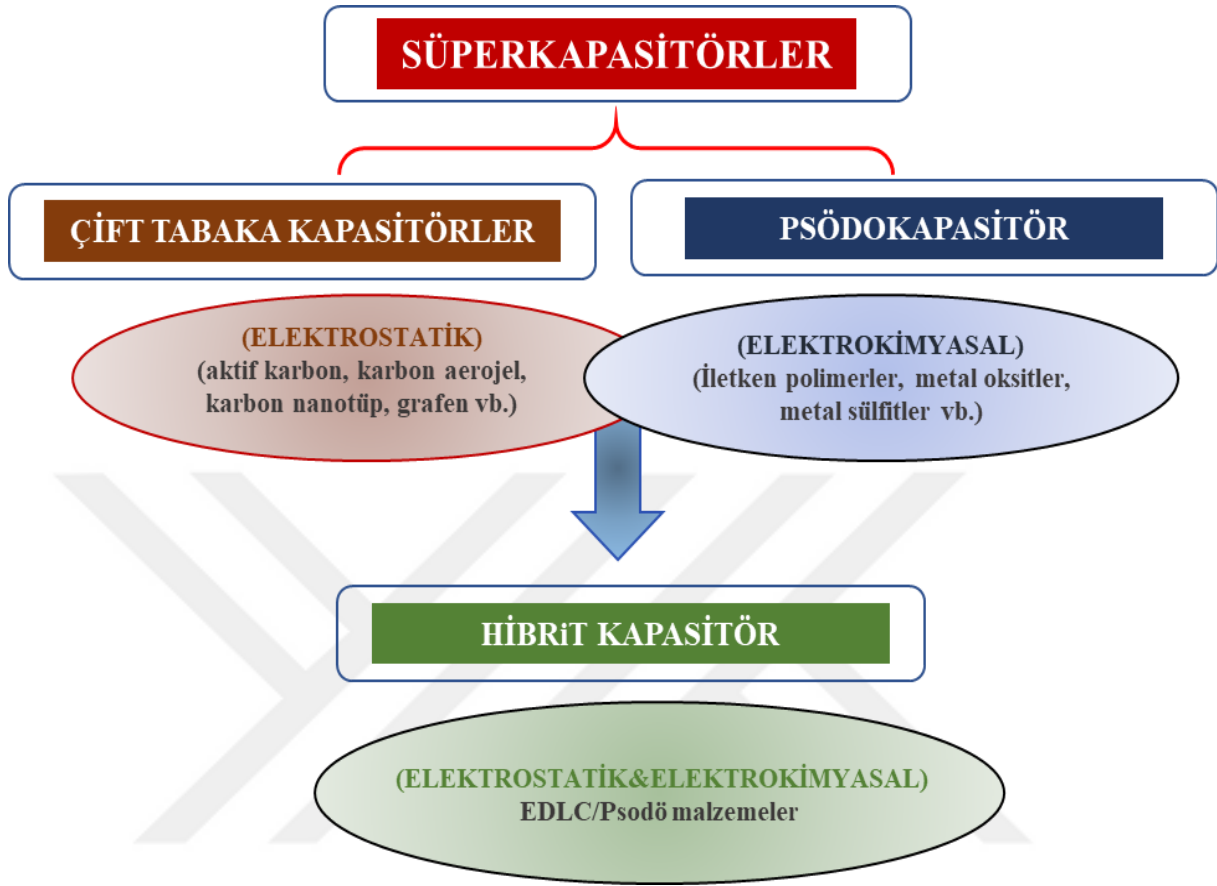


Şekil 21. Bir süperkapasitör bileşenlerini basit gösterimi (Samantara and Ratha 2018)

Elektrot malzemeleri

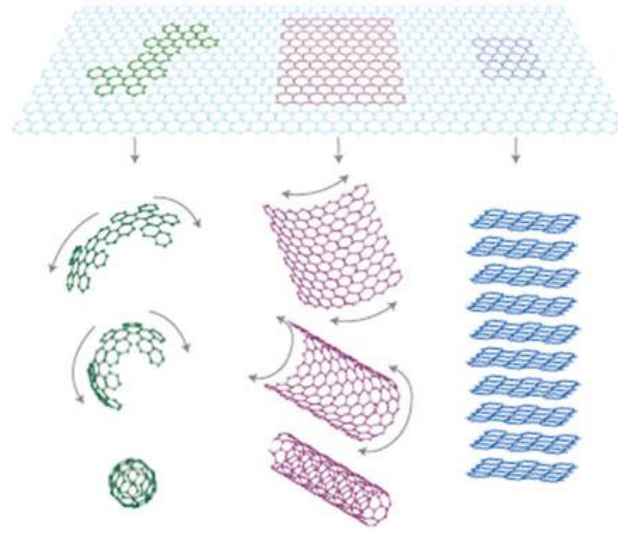
Elektrot malzemeleri, bir süperkapasitörün enerji depolama performansına büyük katkı sağlar. Elektrot malzemelerine göre, süperkapasitörler üç kategoride sınıflandırılabilir; elektrokimyasal çift katmanlı kapasitörler (EDLC), psödokapasitörler ve hibrit süperkapasitörler. Süperkapasitörlerin elektrot malzemelerine göre sınıflandırılması Şekil 22’de gösterilmektedir (Hadjipaschalis *et al.* 2009). Aktif karbon, karbon arojeller, karbon nanotüpler (CNTs), grafen vb. gibi karbon bazlı malzemeler EDLC davranışını göstermektedir. Bu elektrot malzemeleri elektrokimyasal olarak aktif değildirler. Yük depolama sadece elektrot yüzeyindeki yüklerin/iyonların fiziksel birikiminden dolayı gerçekleşir. Öte yandan, yüksek oranda redoks aktif geçiş metali oksitleri, elektrot yüzeyindeki fiziko-kimyasal adsorpsiyon (redoks reaksiyonu) nedeniyle enerji depolamasının gerçekleştiği psödokapasitif kategori altındadır (Babakhani and Ivey 2010; Simon and Gogotsi 2010). Hibrit kapasitörler ise bir tarafı

EDLC kapasitans diğerk tarafı ise psödokapasitans davranışını göstermektedir. Yani bir hücre iki farklı mekanizmaya sahip iki ayrı özellikte elektrot bulundurmaktadır (Wang *et al.* 2009; Raccichini *et al.* 2015).



Şekil 22. Elektrot malzemelerine göre süperkapasitörlerin sınıflandırılması.

Karbona dayalı elektrot malzemeleri; Kimyasal kararlılık, olağanüstü elektriksel iletkenlik, geniş teorik yüzey alanı, düşük üretim ve işleme maliyeti, çevre dostu olması, yüksek sıcaklık toleransı gibi özelliklerinden dolayı, karbona dayalı malzemeler EDLC tipi süperkapasitörler imalinde yaygın olarak kullanılmaktadır (Eikerling *et al.* 2005). Karbon esaslı malzemeler elektrot materyali olarak ayrı bir öneme sahiptir (Zhang *et al.* 2009). Yüksek yüzey alanına sahip karbon malzemeler; karbon nanotüpleri, karbon nanolifleri, karbon aerjelleri, gözenekli karbon malzemeleri vb. gibi malzemeleri içerir (Morishita *et al.* 2006; Xu *et al.* 2008). Yük depolaması, yalnızca yüklü iyonların, bulk malzemedan ziyade elektrot malzemesinin elektrot/elektrolit ara yüzünde fiziksel birikimi ile gerçekleşir. Pek çok araştırmacı bu karbon esaslı malzemelerin şarj depolama performansını incelemiştir (Samantara and Ratha 2018). Yapılan araştırmalar sonucu sulu elektrolit ortamda 75-175 F / g ve organik elektrolitlerde 40-100 F / g kapasitans değerlerini gözlemlemişlerdir (Burke 2000; Wang *et al.* 2012).



Şekil 23. Karbon esaslı malzemelerin (grafen, flören, karbon nanotüp ve grafit) basit gösterimi (Geim and Novoselov 2010)

İletken polimerler (CPs); Süperkapasitörlerde kullanılan diğer bir malzeme ise iletken polimerlerdir. Düşük maliyetli, katkı katıldığında mükemmel iletkenlik, çevresel etki, geniş çalışma potansiyel penceresi (organik elektrolitlerde 3.1 V'a kadar) ve ayarlanabilir redoks aktivitesi (kimyasal bileşimi değiştirilerek) gibi özelliklere sahiptirler. Bu özelliklerinden dolayı iletken polimerler, süperkapasitörlerin üretimi ve gelişimi için uygun malzeme olarak kullanılmaktadır (Fan and Maier 2006; Gupta and Miura 2006). İletken polimer bazlı süperkapasitörlerde yük depolama mekanizması; elektrot malzemesinin polimerik omurgasının hem yüzeyinde hem de iç kısımlarında yükseltgenmesini ve indirgenmesini içerir (Sharma and Bhatti 2010). Oksidasyon veya redüksiyon reaksiyonları sırasında yüke bağlı olarak, aşağıdaki üç tipe ayrılır; i) p-katkılı (PANI; polianilin, Ppy; polipirrol vb.), ii) n- katkılı (politiyofen türevleri) ve iii) n-p katkı (PTh; politiyofen, poli(3-florofenil) tiofen) olarak sıralanır (Mastragostino *et al.* 2000; Ryu *et al.* 2002). Öte yandan, iletken polimer malzemelerinin düzenlenmesine dayanarak, süperkapasitörler Tip-I (her iki elektrot aynı p-tip CP), Tip-II (iki farklı p-tip CP) ve Tip-III (Hem n-katkılı hem de p-katkılı CP elektrot olarak) süperkapasitörler olarak sınıflandırılmıştır. (Villers *et al.* 2003; Samantara and Ratha 2018). İletken polimerlerin sınırlı bir potansiyel pencere aralığında iyi çalıştığı görülmüştür. Bu sınırlı potansiyel aralığı aşıldığında, ya iletken polimerlerin bozulması (daha pozitif potansiyelde) gerçekleşir ya da yanıtıcı bir duruma geçer (daha negatif potansiyelde) (Lota *et al.* 2004; Snook *et al.* 2011). Bu nedenle, iletken polimer esaslı süperkapasitörün düzgün çalışması için uygun bir potansiyel pencere aralığı seçimi çok önemlidir. Süperkapasitör elektrot gelişimi için yalın CPs ve bunların karbonlu kompozitleriyle ilgili birçok çalışma vardır. (Khomenko *et al.* 2005; Lota *et al.* 2005; Zhang *et al.* 2008). Bu çalışmalar gösteriyor ki; yaklaşık 1000 tekrarlı döngüden sonra kapasitif

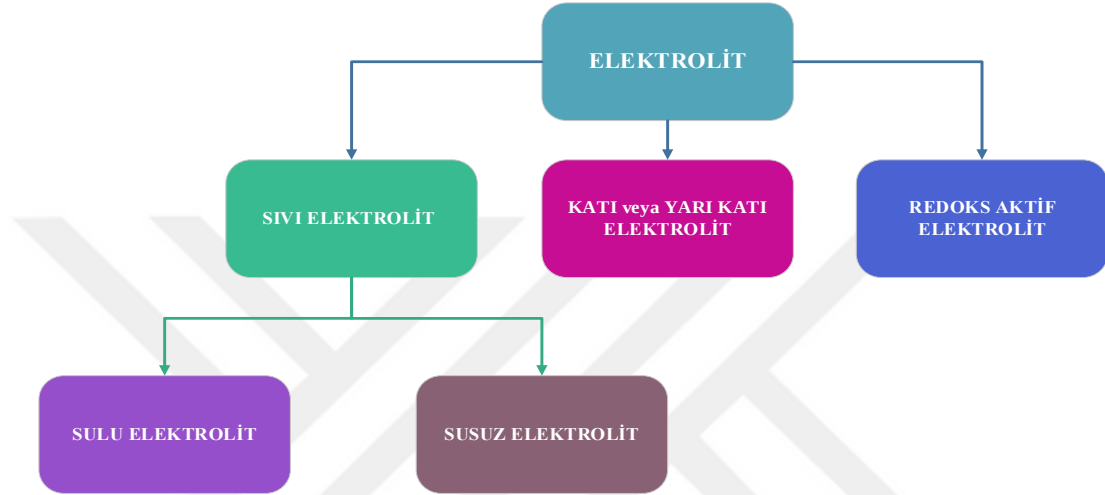
performanslarını kaybetmektedirler. Ayrıca bir polimerin diğer iki polimer arasına girmesiyle (interkalasyon işlemi) meydana gelen şişme ve daralma, iletken polimer kompozit bazlı süperkapasitör elektrotlarının mekanik olarak bozulmasına yol açar. Bazı araştırma grupları, (i) iletken polimer morfolojisini değiştirerek, (ii) polimerleri hibritleştirerek, (iii) metal oksit, metal hidroksit ve metal sülfid vb. içeren kompozitler sentezleyerek iletken polimer bazlı süperkapasitörlerin çevrim ömrünü arttırmaya çalışmışlardır. Bununla birlikte, iletken polimerler elektrot malzemelerinin süperkapasitör uygulamalarında döngüsel kararlılığını arttırmak için çeşitli çalışmalar yapılmaktadır (Lota *et al.* 2005)

Metal oksitler; Süperkapasitörlerde kullanılan metal oksitler, geleneksel karbon malzemeler üzerinde daha fazla enerji depolama kapasitesi ve iletken polimer bazlı elektrot malzemelerine kıyasla mükemmel uzun döngü ömrü performansı gösterir. Bu nedenle, uygun maliyetli, birden fazla değerlik elektronuna sahip yüksek iletken metal oksitler geliştirmek için çalışılmaktadır (Samantara and Ratha 2018). RuO_2 , MnO_2 , Co_3O_4 , NiO gibi farklı geçiş metali oksitleri ve benzerleri süperkapasitörlerde yaygın olarak kullanılan elektrot malzemeleridir. Bu oksit bazlı elektrot malzemeleri, elektrik yükünü belirtilen çalışma potansiyeli penceresinde hem fiziksel hem de yüzey redoks reaksiyonları ile depolar (Zhao *et al.* 2007). Geçiş metali oksitler arasında RuO_2 , değişken oksidasyon durumu, daha iyi elektriksel iletkenlik, mükemmel tersinirlik, sağlam döngüsel kararlılık, geniş çalışma potansiyel penceresi vb. nedenlerden dolayı süperkapasitör uygulaması için yaygın olarak kullanılan bir metal oksittir (Kim and Kim 2006; Lee *et al.* 2010). RuO_2 'e dayalı süperkapasitörlerde yük depolama hem çift tabaka hem de psödokapasitif mekanizma ile meydana gelmektedir (Wang *et al.* 2012). RuO_2 süperkapasitörlerin ticarileşmesini sınırlayan faktörler; yüksek maliyet ve çevresel açıdan toksik olmasıdır (Fan *et al.* 2007). Bu nedenle, MnO_x , V_2O_5 , SnO_2 , NiO , CoO , Fe_2O_3 vb gibi düşük maliyetli ve çevresel açıdan uygun metal oksitler son zamanlarda kapsamlı olarak araştırılmaktadır (Wang *et al.* 2009; Babakhani and Ivey 2010; Kandalkar *et al.* 2011). Ayrıca, metal oksit bazlı elektrot malzemelerinin elektrokimyasal performansı, spesifik yüzey alanı (Yuan *et al.* 2009), yüzey ıslanabilirlik (Wen *et al.* 2009), kristalleşme derecesi (Donne *et al.* 2010) ve parçacık boyutu (Xia *et al.* 2010) gibi parametrelere büyük ölçüde bağlıdır.

Kompozit malzemeler; Önceki bölümde tartışıldığı gibi, diğer karbon bazlı elektrot malzemeleri arasında, grafen nispeten daha yüksek teorik spesifik kapasitansa ve yüzey alanına sahiptir. Ancak pratikte bu kadar yüksek değerler elde etmek çok zordur. Bu nedenle, karbon nanomalzemeler (karbon nanotüpleri, aktif karbon, karbon küreleri, karbon siyahı vb.), Metal oksitler (MnO_2 , RuO_2 , Fe_2O_3 , Nb_2O_5 , NiO vb.) ve iletken polimerlerle grafen kompozit malzemeleri (indirgenmiş grafen oksit) geliştirilmiştir (Wu *et al.* 2010; Boehm *et al.* 2015;

Lehtimäki *et al.* 2015). Bu katkı maddeleri, indirgenmiş grafen oksit tabakasını yeniden düzenleyerek, elektrokimyasal süperkapasitörlerdeki elektrolit için daha erişilebilir bir yüzey alanı elde edilmesini sağlayarak spesifik kapasitans değerlerini artırır. Ancak, bu kompozitlerin sentezi için karmaşık prosedür ve belirli enstrümantal gereklidir. Ayrıca verimli ve yüksek performanslı elektrot malzemelerinin geliştirilmesi için yoğun araştırma ve optimizasyon gerektirir.

Elektrolit malzemeleri



Şekil 24. Süperkapasitörler için kullanılan elektrolitlerin sınıflandırılması (Zhong *et al.* 2015)

Süperkapasitörlerin geliştirmesindeki birincil zorluk, elektrot malzemesinin kapasitansını artırarak veya cihazın çalışma potansiyelini genişleterek elde edilebilen enerji yoğunluğu değerini artırmaktır. Bu sebepten, potansiyel penceresinin genişletilmesi, cihazın enerji yoğunluğunu arttırmak için ve ayrıca daha yüksek potansiyel değerlerine ulaşmak açısından avantajlı olacaktır. Bu nedenle hücre voltajındaki artış, enerji yoğunluğunu arttırmak için elektrot malzemelerinin kapasitansını artırmaya kıyasla daha etkilidir (Lewandowski *et al.* 2010; Zhong *et al.* 2015). Birden fazla basamaklı ve kompleks reaksiyonlardan kaçınmak için kullanılan elektrolitin elektrokimyasal kararlılığı güçlü bir şekilde hücre potansiyeline bağlı olduğundan, süperkapasitör gelişimi için uygun bir elektrolit materyali seçmek önemlidir (Demarconnay *et al.* 2011). Ayrıca elektrolitik malzemenin kalitesi ve miktarı, istenen sonucu elde etmek için bir süperkapasitör cihazının performansında önemli bir rol oynar (Raza *et al.* 2018). Tercihen, elektrolit hafif olmalı, iyi elektrokimyasal aktiviteye, yüksek elektriksel iletkenliğe ve bozulmaya/bozunmaya karşı büyük toleransa sahip olmalıdır. İdeal bir elektrolitin seçimi sadece enerji yoğunluğu değerlerini artırmakla kalmaz, aynı zamanda çevrim ömrünün iyileştirilmesinde, iç direncin en aza indirilmesinde, spesifik güç çıkışının artmasında,

çalışma sıcaklığının kontrol edilmesinde ve kendi kendine deşarj sürecinin azaltılmasında önemli bir role oynar (Li *et al.* 2017).

Bu özellikler dikkate alınarak çeşitli elektrolitler geliştirilmiştir. Bu elektrolitler değişken potansiyel penceresine sahiptir ve süperkapasitörlerde kullanılmaktadır. Su bazlı elektrolitler kullanıldığında süperkapasitörler (1,0-1,3 V aralığında), organik elektrolit bazlı süperkapasitörler (2.5-2.7 V), iyonik sıvı süperkapasitörler (3.5-4.0 V) aralığında çalışmaktadır. Genel olarak elektrolitler üç ana grup altında toplanmaktadır. Bunlar sıvı elektrolitler, katı veya yarı katı elektrolitler ve redoks-aktif elektrolitler olarak sıralanmaktadır. Şekil 24'de elektrolitlerin sınıflandırılması verilmiştir.

Sıvı elektrolitler

Süperkapasitör cihaz için elektrolit malzemesinin seçimi en önemli kısımdır, bu nedenle çok sayıda sıvı elektrolit malzemesi üzerinde geniş araştırmalar yapılmıştır. Bu sıvı elektrolitler ayrıca sulu ve sulu olmayan elektrolitler halinde de sınıflandırılabilir. Ayrıca, susuz elektrolitler organik elektrolitler ve iyonik sıvı olmak üzere iki gruba ayrılır (Raza *et al.* 2018).

Sulu elektrolitler: Temel olarak bir grup tuzun ve birkaç inorganik bileşiğin sulu çözeltisinden oluşmaktadır. Çözünmüş/ayrık iyonların mevcudiyeti nedeniyle, sulu çözeltiler doğada oldukça iletkenlerdir. Kullanım kolaylığı ve basit hazırlama prosedürü, sulu elektrolitler süperkapasitör cihazlar için tercih edilme sebebidir (Zhong *et al.* 2015). Sulu elektrolitler, çözelti bazında asidik (H_2SO_4), alkalın (KOH, NaOH, LiOH vb.) ve nötr elektrolitler (Na_2SO_4 , K_2SO_4 , Li_2SO_4 , $NaNO_3$, KCl vb.) şeklinde kendi içinde sınıflandırılmaktadır (Long *et al.* 2011; Fic *et al.* 2012; Abbas *et al.* 2014). Bununla birlikte, düşük potansiyel penceresi, dar çalışma sıcaklığı aralığı ve muhtemel sızıntı, ticari süperkapasitörlerde sulu elektrolit kullanımını kısıtlamaktadır (Zhong *et al.* 2015). Süperkapasitör cihazlarında sulu elektrolit kullanılarak, imal edilen cihaz için yıkıcı olabilecek her türlü ayrışmanın/buharlaştırmanın önlenmesi için potansiyel pencere ve çalışma sıcaklığı dikkate alınmalıdır (Samantara *et al.* 2015).

Susuz elektrolitler: Bu tip elektrolitler, herhangi bir ayrışma/bozulma belirtisi göstermeden daha yüksek çalışma potansiyel penceresine sahip organik tuz çözeltileri veya erimiş iyonlardır (iyonik sıvılar). Sulu elektrolitlere kıyasla kararlı ve ticari amaç için kullanımı uygundur. Bununla birlikte, yüksek maliyet, yüksek toksisite, düşük iletkenlik, büyük ölçekli üretimini engellemektedir (Raza *et al.* 2018). Aşağıdaki bölümlerde tartışıldığı gibi iki temel sulu olmayan elektrolit kategorisi vardır.

Organik elektrolitler: Organik elektrolitler organik çözücüde iletken bir tuz çözülerek

hazırlanır. Geniş potansiyel penceresine (2,5-2,8 V) sahip olduğundan dolayı ticari süperkapasitörlerin çoğu organik elektrolitler kullanarak üretilmiştir. Bu geniş hücre potansiyeli sadece daha fazla enerji yoğunluğu sağlamaz aynı zamanda üretilen süperkapasitör cihazların termal ve döngüsel kararlılığını artırmaya da yardımcı olur (Perricone *et al.* 2013; Zheng *et al.* 2014) Organik elektrolit esaslı süperkapasitörler üzerine yapılan çalışmaların çoğunda, asetonitril/propilen karbonat çözücülerde Tetraetil amonyum tetrafloroborat (TEABF_4), spiro-(1,1')-bipirrolidinyum tetrafloroborat (SBPBF_4), trietil metil amonyum tetra fluoro borat (SBPBF_4) kullanılmıştır (Sevilla and Fuertes 2014). Bununla birlikte, organik elektrolitler kullanılarak üretilen süperkapasitör cihazları yüksek maliyetlidir. Daha düşük spesifik kapasitansa, daha yüksek iç dirence, düşük iyonik iletkenliğe, yüksek derecede yanıcı olmakla birlikte toksiktir. Ayrıca imalatları için sofistike araçlar gerektirir. Ayrıca, bazı durumlarda kapasitans değerinde bozulma ve kendi kendine deşarj sorunları gözlemlenmiştir (Samantara and Ratha 2018). Bunun yanında, bu tür elektrolitlerde EDLC performansı çözünen iyonların büyüklüğü ve düşük dielektrik sabitleri nedeniyle oldukça kötüdür. Bu nedenle, elektrolit malzemesinin geliştirilmesi, yüksek güç/enerji yoğunluğuna sahip elektrokimyasal süperkapasitör gelişimi için önemlidir.

İyonik sıvılar: iyonik sıvılar inorganik/organik bir anyon ile koordine edilmiş asimetrik organik katyon içeren tuzlardan oluşmaktadır. Oda sıcaklığında erime noktasına ($<100^\circ\text{C}$) sahip oldukları için eriyik haldedirler. Bu iyonik sıvılar, bir süperkapasitör cihazının performansı üzerindeki genel etkisini araştırmak için genellikle organik çözücüler içinde çözülür veya saf formlarında (çözücü içermeyen elektrolit) kullanılırlar. Ayrıca çalışma potansiyeli penceresini ayarlamak için farklı katyon anyon çifti seçilerek kullanılabilir. Literatürde yapılan çalışmaların çoğunda, süperkapasitör imalatı için kullanılan iyonik sıvı, fosfonyum, sülfonyum, pirolidinyum, amonyum vb. gibi katyonlardan ve tetrafloroborat (BF_4^-), disiyonamid (DCA^-), bis(triflorometansülfonil)imid (TFSI^-) ve gibi anyonlardan oluşur (Zhong *et al.* 2015). Organik elektrolitlere kıyasla daha yüksek iyonik iletkenliklere ve daha geniş potansiyel penceresine (3.5–4.0 V) sahiptirler (Shi *et al.* 2014). Sulu ve organik elektrolitlere kıyasla daha geniş potansiyel pencerelerine sahip olmasına rağmen, düşük kapasitans değerleri, yüksek maliyet ve iyonik elektrolitlerin daha yüksek viskozitesi gibi birkaç faktör ticari süperkapasitör cihazlarda uygulanmasını kısıtlamaktadır (Chen *et al.* 2011).

Katı veya yarı katı elektrolitler;

Sıvı elektrolitler daha iyi iyonik iletkenlik sağladığından dolayı redoks reaksiyonlarını hızlandırma eğilimindedir. Fakat sızıntı ve çözelti direnci gibi olumsuzluklar büyük ölçekte

kullanılacak sıvı elektrolitler için sınırlayıcı bir rol oynar. Ayrıca, giyilebilir elektronik cihazlar ve diğer taşınabilir elektronik cihazlar söz konusu olduğunda, sıvı bazlı süperkapasitörlerin uygulanması kesinlikle tercih edilmez. Bu nedenle, süperkapasitör cihazlarının yeni nesil pratik uygulamalar için kullanımını daha uygun hale getirecek dökülme ve sızıntı gibi olumsuzlukları en aza indirmek için daha sağlam ve güvenilir elektrolitler üzerine araştırmalar yapılmaktadır. Bu bağlamda hem katı hem de yarı katı (jel tipi) elektrolitler için önemli araştırmalar yapılmıştır (Liao *et al.* 2015).

Tipik bir jel tipi elektrolit, esnekliğini korumak için özel olarak tasarlanmış bir sıvı elektrolit ile gömülü bir polimer matristen oluşur. Sıvı elektrolit, sulu bir elektrolit, organik bir çözücü, iyonik bir sıvı veya bir redoks aktif elektrolitik karışım olabilir. Polivinil alkol (PVA), polimetilmetakrilat (PMMA), poliakrilik asitin potasyum/sodyum tuzu (potasyum/sodyum poliakrilat), polieter eter keton (PEEK), ve poliviniliden florür-heksafloropropilen (PVDF-HFP) gibi polimerler uygun jeller oluşturmak için polimer matrisi olarak kullanılmaktadır. Plastikleştirici olarak su kullanıldığında, hidrojjeller olarak bilinen GPE sınıfı ortaya çıkar. Bu hidrojel tipi GPE'lerde, su molekülleri kompleks polimer matrisleri tarafından yüzey gerilimi yoluyla kolayca tutulur ve ilginç üç boyutlu ağ yapılarını oluşturur (Zhong *et al.* 2015). Suyun yanı sıra, PC, 330 EC ve DMF331 veya bunların karışımları (örneğin, PC-EC, 332 PC-EC-DMC, 333 ve PC-EC331) gibi birkaç organik çözücü de GPE'lerde plastikleştirici olarak yaygın olarak kullanılmıştır. Tipik bir GPE'deki plastikleştirme seviyesi, polimer matrisin ve sıvı elektrolit içeriğinin yüzde karışımı ile kontrol edilir. Bu GPE'leri süperkapasitör cihazlarında uygulamanın avantajı, bükülebilir elektronikte önemli olan esnek ve ayarlanabilir şekillerin ve yapıların geliştirilmesine izin vermeleridir. PVA bazlı hidrojjeller, H₂SO₄ (asidik), KOH (alkali) ve LiCl (nötr) vb. gibi sulu çözeltilerle karıştırılarak sentezlenir (Ma *et al.* 2014)

Akım toplayıcılar

Elektrot ve elektrolit malzemeleri süperkapasitörlerin aktif bileşenleridir. Akım toplayıcılar ise süperkapasitörlerin pasif bir bileşenidir. Fakat, bir süperkapasitör cihazının dayanıklılığı ve hücre potansiyelinin geliştirilmesinde elektrot/elektrolit malzemeleri gibi akım toplayıcılar da önemli bir rol oynar (Zhong *et al.* 2015). Bir akım toplayıcının seçilmesi, sadece kullanılan elektrolitin tipine ve süperkapasitör cihazının imal edildiği elektrot malzemesine bağlıdır. Güçlü asit bazlı elektrolitler kullanıldığında, korozyona dirençli metal folyo akım toplayıcıları (Au gibi) kullanılmıştır. Ayrıca, süperkapasitör cihazların maliyetini en aza indirmek için, ITO (indiyum kalay oksit) plakaları ve karbon bazlı malzemeler geliştirilmiştir (Cho *et al.* 2012; Ryu *et al.* 2014). Alkalın elektrolit esaslı süperkapasitörlerde, düşük maliyetli

nikel (Ni) bazlı malzemeler uygun akım toplayıcıları olarak seçilir. Ni köpük, normal metal folyolardan daha yüksek yüzey alanına sahip ve aktif elektrot malzemesinin elektrokimyasal aktivitesini artırdığı için mükemmel akım toplayıcı olarak popülerlik kazanmıştır (Gong *et al.* 2014). Ni köpük akım toplayıcının, özellikle az miktarda elektrot malzemesi olarak kullanıldığında, süperkapasitörlerin toplam kapasitansına (yüzeyde NiO/Ni(OH)_x varlığı nedeniyle) küçük bir psödokapasitans katkısında bulunduğu bulunmuştur (Gong *et al.* 2014). Ni bazlı malzemelere ek olarak, diğer metal (paslanmaz çelik folyolar/köpükler vb.), alaşım (Inconel 600) ve az sayıda karbon bazlı malzemenin (karbon kumaşlar, karbon fiber kağıt, grafit köpük, karbon kumaş vb.) alkali elektrolitlerde uygun akım toplayıcı olarak kullanılabileceği gösterilmiştir (Xu *et al.* 2013; Gong *et al.* 2014). Öte yandan, nötr elektrolitlerin aşındırıcı özelliğine sahip olması nedeniyle, süperkapasitörler için güncel akım toplayıcı olarak ITO, paslanmaz çelik, Ni, karbon nanotüpler (CNT), titanyum oksinitrid vb. gibi çeşitli malzemeler kullanılmıştır (Ratajczak *et al.* 2014; Xiao *et al.* 2014). Sulu olmayan elektrolit esaslı (organik elektrolitler ve iyonik sıvılar) süperkapasitörler söz konusu olduğunda, alüminyum akım toplayıcıları yaygın olarak kullanılmaktadır (Bittner *et al.* 2012). Farklı akım toplayıcılar geliştirilmesine rağmen, her birinin avantajları ve dezavantajları vardır.

Hem elektrot malzemesinin hem de uygun akım toplayıcının seçilmesi, sadece bir süperkapasitör cihazının performansı için zorunlu değil, aynı zamanda kritik öneme sahiptir. Akım toplayıcı arasındaki uyumsuzluk (uyumsuz döküm, sıkma, vakumla kurutma, mekanik presleme gibi dolaylı üretim yöntemleri), eşdeğer seri direnç (ESR) nedeniyle kapasitif performansı önemli ölçüde etkiler. Bu nedenle, birçok yeni çalışmada, araştırmacılar istenen elektrot malzemelerini Ni-köpük, Ni-folyo, Cu-folyo, grafen, karbon kumaş, paslanmaz çelik folyo vb. gibi çeşitli yüksek iletkenliğe ve sağlam akım toplayıcılar üzerine doğrudan büyütmek için farklı sentetik teknikler izlediler. Ayrıca hem akım toplayıcı hem de elektrot materyali, farklı tip elektrolitlere karşı farklı özelliklere sahiptir. Elektrot materyali ve elektrolit arasındaki etkileşim, bir süperkapasitör cihazının kararlılığını ve dayanıklılığını belirleyen bir faktördür. Süperkapasitör cihazının bileşenleri, elektrolitlerin varlığında elektrot malzemesi ile akım toplayıcı arasındaki ara yüzün dikkate alınmasına da dikkat edilmelidir. Bu durum tüm sistemi optimize etmeye/stabilize etmeye yardımcı olacaktır.

Bağlayıcılar

Bağlayıcılar toz haline getirilmiş aktif elektrot malzemesi ile karıştırılarak uzun zamandan beri kullanılmaktadır. Bağlayıcılar sadece elektrot malzemesinin yapısal bütünlüğünü korumaya yardımcı olmakla kalmaz, aynı zamanda aktif malzeme ve akım

toplayıcının daha iyi yapışma sağlanmasına yardımcı olur. Genel olarak, süperkapasitörlerin üretimi için PVDF (Polivinilidin Florür), PTFE (Politetrafloroetilen), Nafion, doğal selüloz, PVP (Polivinil pirolidon), PAA (Poliakrilik asit) ve iletken polimerler (Polipirrol, Polianilin vb.) gibi florlanmış polimerik malzemeler bağlayıcı olarak kullanılmıştır (Lee *et al.* 2010; Aslan *et al.* 2014; Kang *et al.* 2014). Süperkapasitörlerin performansının, kullanılan bağlayıcı madde içeriğinden ve türünden kuvvetle etkilendiği görülmüştür (Abbas *et al.* 2014). Bununla birlikte, PTFE gibi bağlayıcıların konsantrasyonun fazla olması, süperkapasitör performansı üzerinde engelleyici etkiye sahip olabilir. Bağlayıcıların hidrofobik özellikleri elektrolitin difüzyonunu engeller ve daha düşük kapasitansa neden olur (Tsay *et al.* 2012). Bazı durumlarda, daha iyi ıslanabilirlik ve elektrolit erişimi sağlamak için optimize edilmiş bir oranda bağlayıcı karışımları kullanılmıştır (Muzaffar *et al.* 2019).

Ayırıcılar

Mevcut akım toplayıcılara ve bağlayıcılara benzer şekilde, ayırıcılar da elektrokimyasal kapasitörlerin pasif bir bileşenidir. Kapasitif performansa katkısı olmamakla birlikte, elektrotlar arasındaki fiziksel teması önleyerek ve aralarındaki elektron transferini kolaylaştırmada önemli bir rol oynar. Ayırıcının elektriksel yalıtkan, iyon transfer kabiliyeti, kimyasal/elektrokimyasal kararlı, yüksek mekanik mukavemet, optimal kalınlık, gözeneklilik ve yüzey morfolojisi vb. gibi özellikleri bir süperkapasitörün performansını ve dayanıklılığını etkiler (Tönurist *et al.* 2012; Zhong *et al.* 2015). Polipropilen, PVDF, PTFE, selüloz polimer membranlar (selüloz nitrat, selüloz asetat membranlar vb.), Cam elyafı, Celgard, Nafion 115, gibi çeşitli ayırıcıların üretilebileceği çok farklı malzemeler kullanılabilmektedir. (Liu and Pickup 2008; Yu *et al.* 2012; Shulga *et al.* 2014).

Süperkapasitörler İçin Elektrokimyasal Test Teknikleri

Süperkapasitör malzemeleri yük depolama mekanizmalarına bağlı olarak kategorize edilmektedir. Performans, hücrenin kapasitansı, seri direnç, enerji yoğunluğu, zaman ve işlem voltajı gibi parametreler kullanılarak süperkapasitörler değerlendirilmektedir (Zhang and Pan 2015). Çoğu analiz yöntemi bu parametreleri değerlendirmek için kullanılmaktadır. Genel olarak, SC'lerin performanslarını değerlendirmek için üç temel parametreden yararlanılmaktadır. Bu üç tekniğin ana prensibi farklı yönlerden enerji depolama cihazlarının elektrokimyasal özelliklerinin değerlendirmektir (Raza *et al.* 2018). Bu daha çok üç temel parametrenin, yani bir süperkapasitör cihazının net kapasitansının, çalışma potansiyeli penceresinin ve eşdeğer seri direncinin (ESR) gözlenmesi yoluyla yapılmaktadır (Samantara and Ratha 2018). Örneğin; dönüşümlü voltametri (CV), farklı tarama oranları ve potansiyel kullanılarak akım ölçülmektedir. Galvanostatik şarj/deşarj (GCD) için ise akım yoğunluğu ve sabit potansiyel kullanılmaktadır. Bunlardan farklı olarak elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) empedans veya kapasitansı kullanılmaktadır. Süperkapasitörlerde elektrokimyasal davranışı değerlendirmek için en güvenilir parametre GCD testidir. Bu üç tekniğin avantajları ve dezavantajları Tablo 4'de kısaca özetlenmiştir.

Tablo 4. Elektrokimyasal CV, GCD ve EIS tekniklerinin avantaj ve dezavantajları (Raza *et al.* 2018)

TEKNİK	AVANTAJLAR	DEZAVANTAJLAR
CV	✓ Bozunma aşamasını göstermesi ✓ Spesifik kapasitansın bulunması ✓ EDLC ve psödokapasitans arasındaki farkı göstermesi	❖ Sadece kinetik yönü gösterir; termodinamik yönü ihmal eder.
GCD	✓ Kapasitans hesaplanması ✓ EDL ve PC arasındaki farkı göstermesi	❖ Bütün çift tabaka kapasitif materyallerin için aynı üçgen şekli göstermesi farklı kapasitans şekilleri aynı üçgen şeklini vermesi
EIS	✓ Bir sistemdeki çeşitli dirençleri ayrı ayrı değerlendirilmesi ✓ Spesifik kapasitans değerlendirmesi ✓ Dirençli ve indüktif doğa arasında ayırım yapılması. ✓ Tahribatsız teknik yöntemi olması ✓ Şarj için durulma zamanı belirlenmesi ✓ Bozunma zamanının belirlenmesi	❖ Yalnızca düşük voltajlarda değerlendirme yapması ❖ 10^6 Hz'in üzerinde farklı davranması

Dönüşümlü voltametri (CV)

Dönüşümlü voltametri elektrokimya da bir ölçüm tekniğinin adıdır. İki elektrotlu bir hücrede iki elektrotu boyunca veya üç elektrotlu bir sistemde çalışma ve referans elektrot arasında doğrusal olarak değişen bir potansiyelin, çalışma potansiyeli penceresi olarak adlandırılan optimize edilmiş bir aralıkta uygulanmasıdır. Potansiyeldeki değişiklik, tarama hızı olarak adlandırılan zamanla değişen bir potansiyel adımla gerçekleştirilir (Samantara and Ratha 2018). . Uygulanan bir voltaj, Nernst denklemi tarafından öngörülen voltajın üzerinde olduğunda üretilen akımı ölçer (Raza *et al.* 2018). CV mekanizması elektrotta uygulanan doğrusal voltajın uygulanması sonucu akımdaki değişimi voltaja karşı grafik olarak kaydeder. Elde edilen grafiğe voltamogram ve bu işleme ise dönüşümlü voltametri denilmektedir (Zhang *et al.* 2015).

CV, enerji depolama cihazlarının elektriksel performansını yansıtmak için yaygın şekilde kullanılmaktadır. CV üç elektrotlu hücre prensibinde (çalışma, referans ve karşıt elektrot) çalışan eşsiz bir tekniktir. CV mekanizması elektrotlara uygulanan doğrusal voltajın taraması ile belirlenir. Bu işlem pozitif voltaj taraması belirli bir elektrotu (0 – 0,8 V) şarj ederken maksimum voltaja ulaştıktan sonra, negatif tarama deşarj için hemen ters yönde cereyan eder. CV, enerji depolama cihazlarının mekanizmasını değerlendirmek için önemli bir tekniktir. Çünkü ileri yöndeki taramada bir tür oluştuğunda, birkaç saniye içinde onun akıbetini ters taramada gösterir. Süperkapasitörün elektrokimyasal kapasitansı uygulanan voltaj ve akım değeri kullanılarak değerlendirilebilir. EDLC kapasitans hesaplamaları için matematiksel bir ifade eşitlik 4’te verilmiştir (Zhang *et al.* 2014; Zhang *et al.* 2015).

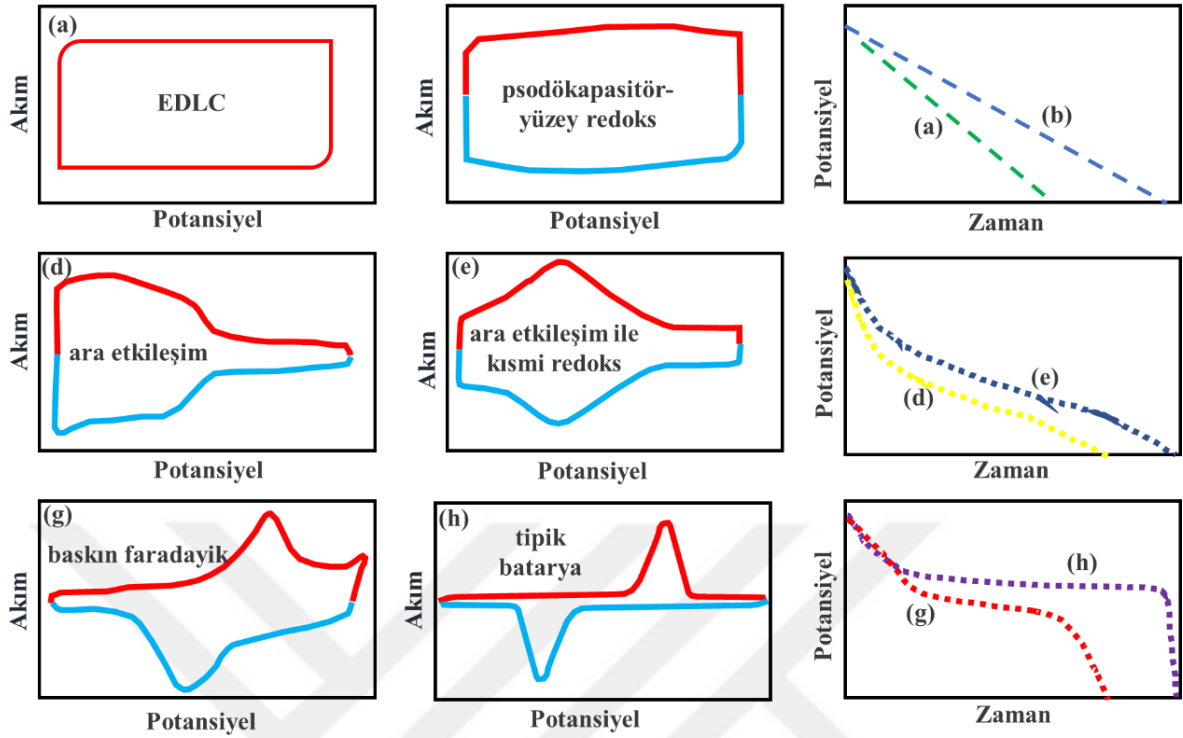
$$C = \frac{Q_{\text{toplam}}}{2\Delta V} \quad (4)$$

Burada Q_{toplam} toplam yükü temsil eden CV eğrisinin integral alanıdır. ΔV ise cihazın uçları arasındaki voltajdaki değişimdir. Eşitlik 5’de spesifik kapasitansı ifade verilmektedir.

$$C_s = \frac{C}{m} \quad (5)$$

Burada C iki elektrotlu hücre için kapasitans ve m aktif malzemenin kütlesidir. Üç elektrotlu bir sistemde dönüşümlü voltametri, çift tabaka ve psödokapasitif bir malzeme arasında ayırım yapmak için kullanılmaktadır. Ayrıca, süperkapasitörde meydana gelen yük depolama hakkında bilgi toplamak için en iyi uygulama olarak kabul edilir (Samantara and Ratha 2018). Şekil 25’de hem döngüsel voltametri hem de sabit akım şarj-deşarj teknikleri

açısından kapasitif, psödokapasitif ve faradayik yük depolama mekanizmaları arasındaki farkın ayrıntılı bir şeması gösterilmektedir (Sarkar *et al.* 2018)



Şekil 25. Çeşitli enerji depolama malzemeleri için galvanostatik şarj-deşarj eğrileri ve bunlara karşılık gelen döngüsel voltamogramların şematik gösterimi (Samantara and Ratha 2018).

Çift katmanlı bir malzemeninki ile neredeyse aynı dönüşümlü voltamogramlara sahip psödokapasitif malzemeler vardır. Bu nedenle, tek başına dönüşümlü voltametri tekniği hem çift tabaka hem de psödokapasitif davranışları belirlemek için yeterli değildir. Fakat çok doğru bir yaklaşım ile mevcut cevabın değişen potansiyel adımla nasıl bir davranış sergilediği belirlenebilir (Raza *et al.* 2018). Doğrusal bir ilişki, baskın çift katmanlı mekanizmayı önerirken, elektrot/elektrolit ara yüzünde sonlu difüzyon işlemi, akımın potansiyel tarama hızına lineer bağımlılığından en ufak bir sapma ile belirtilebilir. Bununla birlikte hem çift katmanlı hem de faradayik süreçler neredeyse aynı zaman diliminde gerçekleşir ve bunları neredeyse ayırt edilemez kılar. CV tekniği, elektrolit materyaline, aktif elektrot materyaline ve diğer bazı önemli parametrelere bağlı olan çalışma potansiyeli penceresinin optimize edilmesinde de faydalıdır (Sarkar *et al.* 2018).

Galvanostatik şarj/deşarj (GCD)

Galvanostatik şarj/deşarj (GCD) ölçümü kapasitans, enerji yoğunluğu (E), güç yoğunluğu (P), eşdeğer seri direnç (ESR) ve döngü kararlılığı gibi parametreleri değerlendirmek için geleneksel bir metottur (Raza *et al.* 2018). Bu metod ile, süperkapasitör

veya üç elektrotlu sistemde çalışma elektrotu için sürekli potansiyel yükleme ve boşaltması yapılabilir. Buradaki potansiyel, uygulanan sabit bir akımla zamanın bir fonksiyonu olarak değişir. Süperkapasitör elektrot malzemesinde elektrokimyasal bir olayın meydana gelmesiyle ilişkili bilgileri verir. GCD prosesleri, zamana göre duyarlı potansiyeli uygularken, süperkapasitör elektrot materyalinde bir elektrokimyasal olayların meydana gelmesiyle ilgili bilgileri de verir. Tüm GCD ölçüm prosesleri iki basamak içerir. İlki basamakta sabit akım yolu ile süperkapasitörü şarj eder. İkinci basamakta ise belli zaman veya voltaj bölgesinde deşarj olur. Elde edilen veriler ile kapasitans, enerji yoğunluğu, güç yoğunluğu gibi parametreler hesaplanabilmektedir. Kapasitans hesaplama için eşitlik 6 kullanılmaktadır.

$$C = \frac{i\Delta V}{\Delta t} \quad (6)$$

Burada i deşarj akımını, ΔV bir cihaz için deşarj voltajını ve Δt deşarj zamanı gösterir (Zhang *et al.* 2014; Zhang *et al.* 2015). Spesifik kapasitans (C_s) eşitlik (7) den elde edilir.

$$C_s = \frac{i\Delta V}{m\Delta t} \quad (7)$$

Burada i yeni deşarj akımı, ΔV bir aygıt için deşarj voltajı, m aktif malzemenin toplam kütesini gösterir ve Δt deşarj zamanıdır (Yu *et al.* 2012; Li *et al.* 2017). Bir SC'in enerji (Eşitlik 8) ve güç yoğunluğu (Eşitlik 9) aşağıda denklemle elde edilir.

$$E = \frac{C_s \Delta V}{2} \quad (8)$$

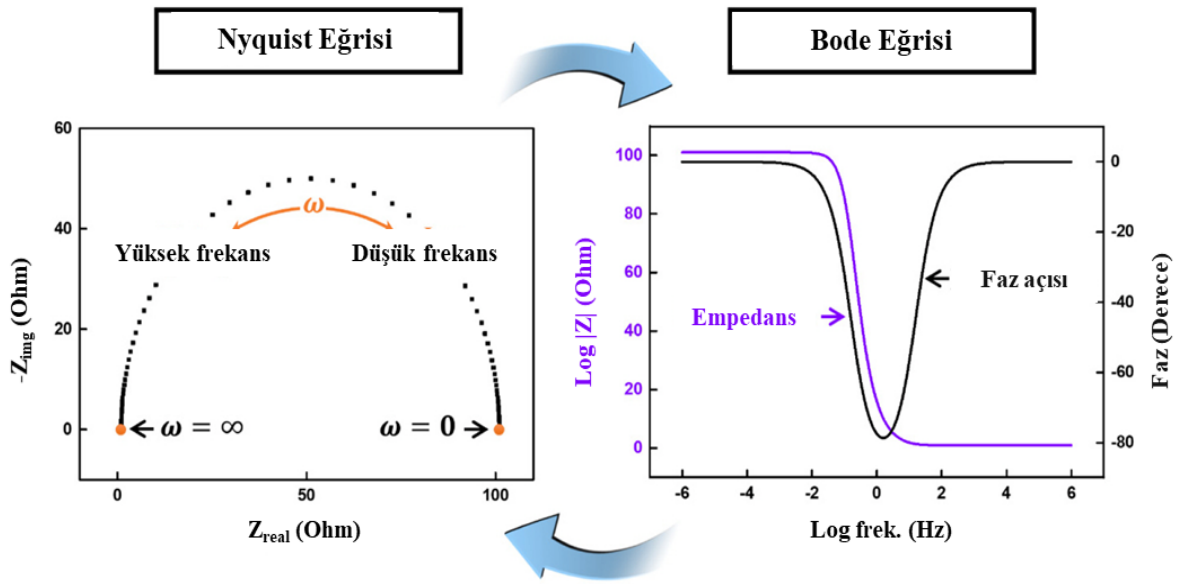
$$P = \frac{E}{\Delta t} \quad (9)$$

Burada C_s spesifik kapasitans ve Δt deşarj zamanı ve ΔV ise uygulanan voltajıdır. Ayrıca süperkapasitörün performansını değerlendirmek için hacimsel kapasitans ve alansal kapasitans kullanılır. Hacimsel kapasitans (F/cm^3), gravimetrik spesifik kapasitans (F/g), elektrot yoğunluğu (aktif materyalin yoğunluğu) ile çarpılır (Zhou *et al.* 2015). Benzer olarak, alansal kapasitansı (F/cm^2) elektrotun kapasitansı çalışma elektrotunun alanına bölünerek hesaplanabilir (Li *et al.* 2015).

Elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS)

Elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) enerji depolama aygıtlarının elektriksel performansına katkı sağlayan elektrot ve elektrolitin katkısını belirlemek ve bir materyalin

kapasitif performansını değerlendirmek için önemli bir tekniktir. Genelde EIS ölçümleri, empedans verileri geniş bir frekans bölgesinde (10 mHz'den 100 kHz' e kadar) küçük bir genlikte (örneğin ; ± 5 ile ± 10 mV arasında) uygulanan alternatif potansiyel ile açık devre potansiyelinde toplanır (Raza *et al.* 2018). Kapasitans $C=1/(2\pi f|Z|)$ olarak EIS den hesaplanabilir ($\log|Z|$ - $\log f$ eğrisinin doğrusal bir kısmını kullanarak: Bode eğrisi). Burada $|Z|$ empedansın sanal kısmı ve f frekansıdır (Kampouris *et al.* 2015). Bode eğrisi, frekans arttıkça kapasitansın azaldığını açıklar. Yüksek frekanslarda, saf direnç olur, elektrolit iyonlarının yüksek frekansta mikro gözeneklere nüfuz edemediğini gösterir.



Şekil 26. Bir elektrokimyasal empedans spektroskopisinde Nyquist ve Bode eğrilerinin temsili gösterimi (Subramani *et al.* 2017)

Nyquist Diyagramı (Şekil 26) EIS'ı tanımlayan diğer bir ifadedir; empedansın sanal kısmı $Z''(f)$ ve reel kısmı $Z'(f)$ grafiksel olarak ifade etmektedir (Subramani *et al.* 2017). Nyquist diyagramında, yarım dairenin çapı yük transfer direncini verir. Transfer direnci yüksek frekanstan düşük frekansa doğru gösterilir (10^4 Hz den 1 Hz e kadar). Aksine, çok düşük frekanslarda (<1 Hz), saf kapasitans davranışı empedans eğrisinin önemli bir özelliğidir. Teorik olarak, saf kapasitans Nyquist eğrisinin sanal kısım eksenine paraleldir (Yan *et al.* 2010). Fakat, normal durumda, Warburg ve ideal kapasitans iyon difüzyonu ile ilişkili olan reel eksen ve eğri çizgisi arasında ($45-90^\circ$) eğilimli bir açı vardır. Sonuç olarak, EIS deneyleri, geniş bir frekans bölgesi aralığında, 10 mHz den 100 kHz kadar, gerçekleştirilebilir.

İki Boyutlu (2B) Nanomalzemeler İçin Sentez Yöntemleri

İstenilen bileşim, boyut, kalınlık, kristal faz, kusur ve yüzey özelliğine sahip 2B nanomalzemelerin hazırlanması için çeşitli sentez yöntemleri kullanılmaktadır. Bu sentez yöntemleri, fiziksel, kimyasal, elektronik ve optik özelliklerinin yanı sıra değişen potansiyel uygulamaların araştırılması için de özellikle önemlidir. Ayrıca bu yöntemler 2B nanomalzemelerin hazırlanması için çeşitli güvenilir sentetik yöntemlerin hızlı gelişimine yardımcı olmaktadır. Bu yöntemler arasında mikromekanik bölünme, mekanik kuvvet destekli sıvı pul pul dökülme, iyon interkalasyon destekli sıvı pul pul dökülme, iyon değişimi destekli sıvı eksfoliasyon, seçici aşındırma destekli sıvı pul pul dökülme, CVD ve kimyasal yöntem bulunmaktadır (Tan *et al.* 2017).

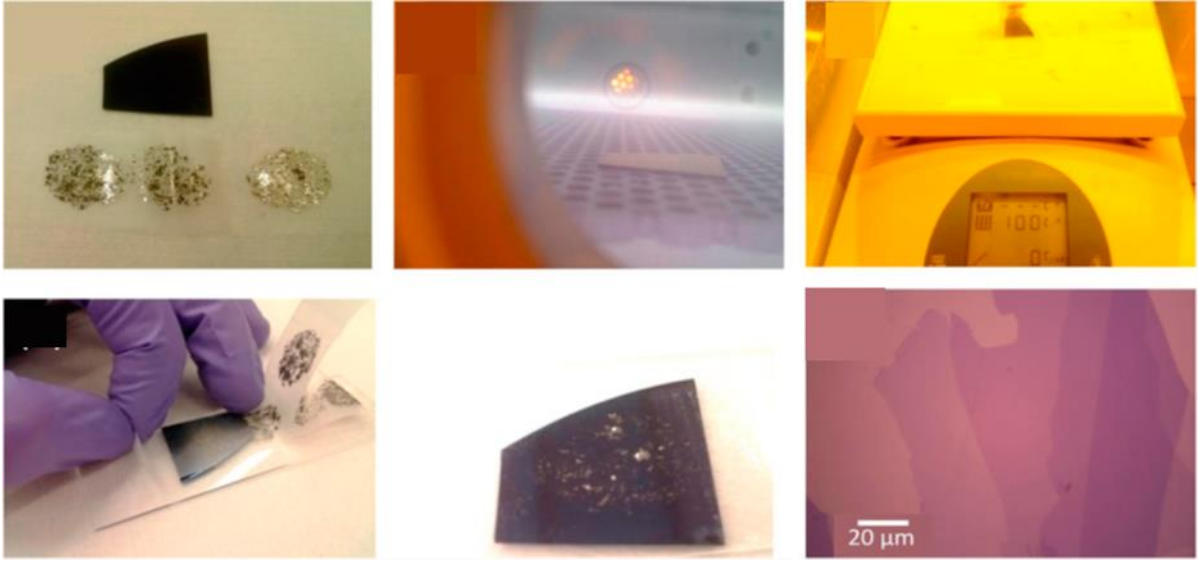
Yukarıda belirtilen yöntemlerin tümü iki kategoriye ayrılabilir: yukarıdan aşağıya ve aşağıdan yukarıya yöntemler. Yukarıdan aşağıya yöntemler arasında mekanik bölünme, mekanik kuvvet destekli sıvı pul pul dökülme, iyon interkalasyon destekli sıvı pul pul dökülme, iyon değişimi destekli sıvı pul pul dökülme ve seçici aşındırma destekli sıvı pul pul dökülme yer alır ve bunların tümü ince tabakanın pul pul ayrılmasına dayanır. Ana katmanlı bulk kristallerinden 2B kristaller elde edilebilir. Yukarıdan aşağıya yöntemlerin yalnızca bulk kristalleri katmanlı bileşikler olan malzemeler için geçerli olduğu bilinmektedir. Bunların aksine, CVD büyütme ve hidrotermal yöntem, belirli deneysel koşullarda belirli öncüllerin kimyasal reaksiyonlarına dayanan aşağıdan yukarıya yöntemlere aittir. Yukarıdan aşağıya sınırlamadan farklı olarak, aşağıdan yukarıya yaklaşımlar prensipte daha çok yönlüdür. Yani, her tür 2B nanomalzeme aşağıdan yukarıya yöntemlerle elde edilebilir (Yang *et al.* 2019; Zhao *et al.* 2019).

Bu bölümde, 2B nanomalzemeleri hazırlamak için çeşitli iyi geliştirilmiş sentetik yöntemler hakkında kısaca bilgi vereceğiz. Her bir sentez yönteminin kendine özgü avantaj ve dezavantajları bulunmaktadır. Burada, 2B nanomalzemeler için rapor edilen tüm hazırlama yöntemlerini ayrıntılı ve sistematik olarak özetlemeyi amaçlamıyoruz, fakat yalnızca yaygın olarak kullanılan veya çok çeşitli malzemeler için geçerli olduğu kanıtlanmış yöntemleri ele alacağız.

Mikromekanik bölünme yöntemi

Mikromekanik bölünme tekniği, Scotch bant kullanılarak 2B tabakalı dökme kristallerin pul pul ayrılması için kullanılan geleneksel bir yöntemdir (Li *et al.* 2014). Bu tekniğin ana fikri, her bir katmanın düzlem içi kovalent bağlarını koparmadan dökme kristal katmanları arasındaki Van der Waals etkileşimini zayıflatmak için Scotch bant yoluyla mekanik kuvvet uygulamaktır.

Bu yolla tek veya birkaç katmanlı 2B kristaller elde edilebilmektedir. Örneğin bulk kristal halinde olan grafit önce Scotch bant üzerindeki yapıştırıcıya tutturulur ve sonra başka bir yapışkan yüzey kullanılarak ince bir katman halinde soyulur (Tan *et al.* 2017). Bu işlem, uygun şekilde ince bir tabaka elde etmek için birkaç kez tekrarlanabilir. Scotch bant üzerindeki yeni kesilmiş ince tabaka daha sonra temiz, düz bir hedef yüzeye (örneğin SiO_2/Si) tutturulur. Bu tabakayı daha da kesmek için plastik cımbız gibi aletler kullanılarak ovulur. Son olarak, alt tabaka üzerinde kalan tek veya birkaç katmanlı nanoyaprak, Scotch bandının soyulmasıyla elde edilebilir. Mekanik olarak pul pul dökülmüş 2B kristaller, uygun substrat kullanıldığında bir optik mikroskop (TEM) ile gözlemlenebilir ve tanımlanabilir.



Şekil 27. Grafenin scotch bant yoluyla grafitten pul pul dökülmesi için modifiye edilmiş mikro mekanik bölünme yöntemi ile tipik işlemin şematik gösterimi (Huang *et al.* 2015)

Teorik olarak bu yöntem ile bulk halindeki kristalleri katmanlı bileşikler olan her türlü 2B nanomalzeme üretebilir. Bu şekilde daha yeni 2B kristal türlerinin üretileceğine inanılmaktadır. Bu yöntem, tahribatsız bir teknik olarak kategorize edilebilir, çünkü imalat sürecinde ne kimyasallar ne de kimyasal reaksiyonlar gerekli olmamıştır. Bu sebepten, katmanlı bulk kristallerinden elde edilen, pul pul dökülmüş tek veya birkaç katmanlı nanotabakalar, "mükemmel" kristal yapısını korumuş olur. Ayrıca bu tabaka yüzeyleri, pul pul ayırma işleminde hiçbir kimyasal kullanılmadığı için çok temizdir (Tan *et al.* 2017).

Mikromekanik ayrılma tekniğinin geniş uygulanabilirlik, yüksek kristal kalitesi, temiz yüzey ve geniş yanal boyut gibi birçok avantajı olmasına rağmen, mevcut haliyle pratik uygulamasını kısıtlayan hala birkaç dezavantaj vardır. Birincisi, bu tekniğin üretim verimi oldukça düşüktür. Kalın pullar her zaman tek veya birkaç katmanlı nanoyapraklarla birlikte alt tabaka üzerinde bir arada bulunurlar. İkincisi, üretim hızı oldukça yavaştır. CVD büyütme

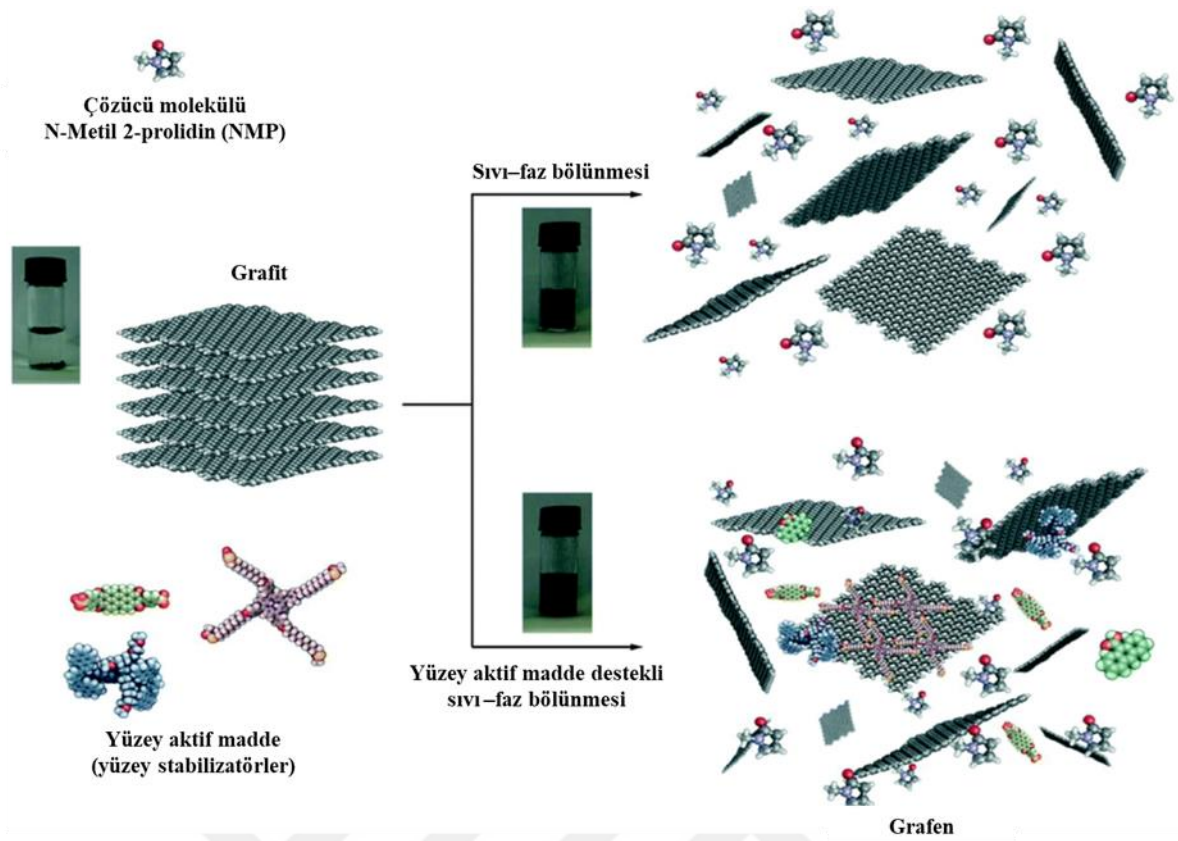
tekniki ve bu çözüme dayalı diğer yöntemler için rekabetçi değildir. Hem düşük verim hem de yavaş üretim hızı, çeşitli pratik uygulamalar, yüksek verim ve büyük ölçekli üretim taleplerinin gerçekleştirilmesini zorlaştırmaktadır. Üçüncüsü, üretilen 2B nanomalzemelerin boyutu, kalınlığı ve şeklinin kontrol edilmesi zordur. Çünkü pul pul dökülme işlemi, hassaslık, kontrol edilebilirlik veya tekrarlanabilirlikten yoksun bir şekilde manuel olarak yapılmaktadır (Huang *et al.* 2015)

Mekanik kuvvet destekli sıvı pul pul dökülme yöntemi

Katmanlı bulk kristallere mekanik kuvvet uygulanmasıyla yapılan mikromekanik ayrılma tekniği, tek veya birkaç katmanlı 2B nanomalzemelerin üretiminde etkili bir yöntemdir. Bu yöntem ile, sıvı ortamda dağılan katmanlı bulk kristaller üzerine uygun mekanik kuvvetler uygulanarak, sıvı fazda 2B nanoyaprakların pul pul dökülmesi sağlanmıştır. Sıvı faz içinde katmanlı bulk kristallerin yüksek verimli ve büyük ölçekli pul pul dökülmesi için bir dizi mekanik kuvvet destekli sıvı soyma yöntemi geliştirilmiştir. Mekanik kuvvetler temelinde, sıvıda pul pul dökülme yöntemi iki ana kategoriye ayrılabilir: sonikasyon destekli sıvı pul pul dökülme ve kesme kuvveti destekli sıvı pul pul dökülme (Tan *et al.* 2017).

Sonikasyon Destekli Sıvı pul pul dökülme; Sonikasyon, katmanlı bulk kristallerin sıvı ortamda 2B nanoyapraklar halinde pul pul dökülmesi için kullanılan en basit ve en yaygın mekanik kuvvettir. Bu işlemde, katmanlı bulk kristaller, belirli bir zamanda sonikasyon işleminden geçirilmeden önce belirli bir çözücü (örneğin, N-metil-pirolidon (NMP)) içinde dağıtılır (Şekil 28). Sonikasyondan sonra süspansiyon, bir nanoyaprak süspansiyonu elde etmek için santrifüjleme yoluyla saflaştırılır (Ciesielski and Samori 2014).

Bu yöntemdeki ana fikir, sonikasyonun sıvı kavitasyonu tetikleyebilmesidir. Bu da çözelti içinde kabarcıklara neden olur. Mikro jetler ve şok dalgaları, bu kabarcıklar çöktüğünde çözelti içinde dağılan katmanlı bulk kristaller arasına girer. Bu durumda, katmanlı bulk kristaller üzerinde yoğun bir gerilme gerilimi oluşacak ve böylece katmanlı bulk kristallerin ince tabakalar halinde pul pul dökülmesine yol açacaktır. Katmanlı bulk kristallerin verimli bir şekilde pul pul dökülmesini sağlamak için anahtar faktör, katmanlı bulk kristal ve çözücü sistemi arasındaki yüzey enerjisinin eşleştirilmesidir. İlk olarak 2008 yılında Coleman'ın grubu tarafından grafitin grafene pul pul dökülmesi için geliştirilen bu yöntem oldukça basit ve etkilidir, herhangi bir karmaşık ekipman ve pahalı kimyasallar gerektirmez (Coleman 2013).



Şekil 28. Grafitin sonikasyon destekli sıvı pul pul yöntemi ile grafene tabakalara ayrılmasının şematik gösterimi (Ciesielski and Samori 2014)

Kesme Kuvveti Destekli Sıvı pul pul dökülme; Sonikasyon destekli sıvı pul pul dökülme yöntemi, geniş bir 2B nanomalzeme yelpazesi için yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Üretim oranı, mikromekanik ayrılma tekniğine kıyasla çok daha yüksektir. Sonikasyon destekli sıvı pul pul dökülme, optimize edilmiş koşullarda ~1 mg/mL kadar konsantrasyona sahip 2B nanomalzemelerin üretimini sağlayabilmektedir. Fakat üretim hızı endüstriyel uygulamalar için gereksinimi hala karşılayamamaktadır. 2B nanomalzeme üretim oranını daha da artırmak için farklı bir yöntem düşünülmüştür. Kesme kuvveti destekli sıvı pul pul dökülme yöntemi 2B nanomalzemelerin üretimini artırmak için geliştirilmiştir. Bu yöntem kesme kuvveti aparatı, basit ve yaygın olarak temin edilebilen bir rotor ve bir stator oluşturan bir karıştırma başlığından oluşmaktadır. Sonikasyon destekli sıvı pul pul dökülme konusundaki deneyimlerine dayanarak, Coleman ve meslektaşları (Coleman 2013), yüksek parçalayıcı rotorlu bir karıştırıcı kullanarak yüksek verim ve büyük grafen pulları üretimini bu yöntemle gerçekleştirmişlerdir (Şekil 29). Mikserin yüksek hızlı dönüş altında tabakalı yığın kristaller içeren sıvı içinde yüksek kesme hızları oluşturabileceği düşünülerek, katmanlı bulk kristallerin pul pul dökülmesi, yüksek kesme hızlarının neden olduğu kesme kuvvetleri tarafından sağlanabilmektedir. Sonikasyon

destekli sıvı pul pul dökülmeye benzer şekilde, uygun solvent ve polimer kullanımı pul pul dökülme işleminin enerji maliyetini düşürebilir (Paton *et al.* 2014).



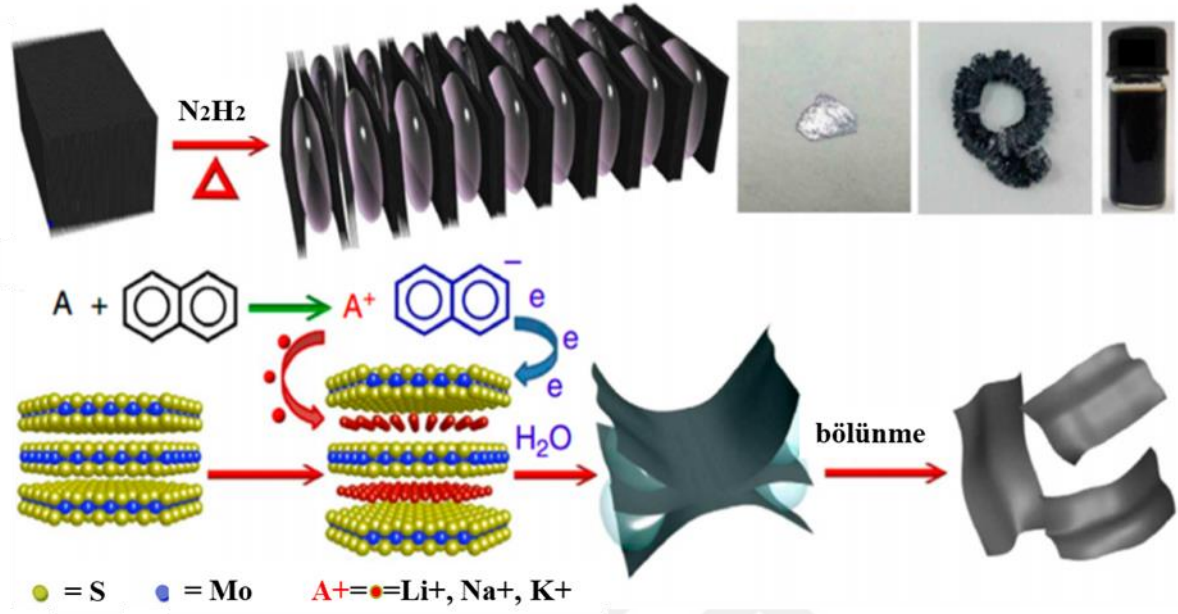
Şekil 29. Grafitin sonikasyon destekli sıvı pul pul yöntemi ile grafene dönüştürülmesinin şematik gösterimi (Tan *et al.* 2017)

İyon interkalasyon destekli sıvı pul pul dökme yöntemi

2B nanomalzemelerin üretimi için başka bir yukarıdan aşağıya yaklaşımı iyon interkalasyon destekli sıvı pul pul dökülme yöntemidir. Bu yöntemde temel fikir, küçük iyon yarıçapına (Örneğin; Li^+ , Na^+ , K^+ veya Cu^{+2} iyonları) sahip katyonları bulk malzemenin tabakaları arasına sokarak, katmanlar arasındaki Van der Waals etkileşimini zayıflatmaktır. Bu şekilde katmanların birbirinden ayrılması sağlanmaktadır (Tan *et al.* 2017). İyon ile ara katman etkileşimi olan bileşikler, kısa bir süre içinde (10 dakika) özel bir çözücü (Örneğin; Su, etanol) içinde hafif sonikasyon işlemi altında tek veya birkaç katmanlı nanotabakalar halinde kolayca pul pul dökülebilmektedir. Çoğu durumda, Li^+ veya Na^+ katyon iyonları çözücü ile reaksiyona girerek hidrojen gazı üretebilmektedir. Bu da sonikasyon işlemi sırasında bitişik katmanları ayırmaya yardımcı olabilir ve böylece pul pul dökülme verimliliğini daha da artırabilir (Tan *et al.* 2017). Santrifüjleme yoluyla kalın pulları uzaklaştırmak için daha fazla saflaştırma işleminden sonra tek veya birkaç katmanlı nanotabakalar yüksek verimle elde edilebilir.

Bu yöntemin tipik örneği, ara katmanlar olarak organometalik bileşikler (örneğin, n-bütillityum) kullanılarak kimyasal Lityum interkalasyon destekli pul pul dökülme yöntemidir. Bu interkalasyon işlemde, katmanlı bulk kristal ilk olarak n-bütillityum içeren hekzan çözeltisi içinde birkaç gün (örneğin 3 gün) boyunca geri dönüşümlü destilasyon yapılmıştır. Bu işlemde n-Bütillityum, lityum ara katmanlı bileşiği oluşturmak için katmanlı bulk kristallerle reaksiyona girmektedir. Lityum ara katmanlı bileşiği, yaygın kullanılan bir çözücü (örneğin; Su) içerisine aktarılır. Daha sonra nanotabakalı süspansiyon elde etmek için aralıklı sonikasyon yapılmıştır.

Lityum iyonlarının işlem sırasında hidrojen gazı üretmek için su ile reaksiyona girebileceği ve pul pul dökülme işleminin etkisini daha da artırabileceği belirtilmektedir. Santrifüjleme yoluyla saflaştırmadan sonra, tek veya birkaç katmanlı nanotabakalar yüksek verimle elde edilebilir.



Şekil 30. İyon interkalasyon destekli sıvı pul pul dökme yöntemi ile bulk TMDs 2B nanotabaklara dönüştürülmesinin iki farklı şematik gösterimi (Tan et al. 2017)

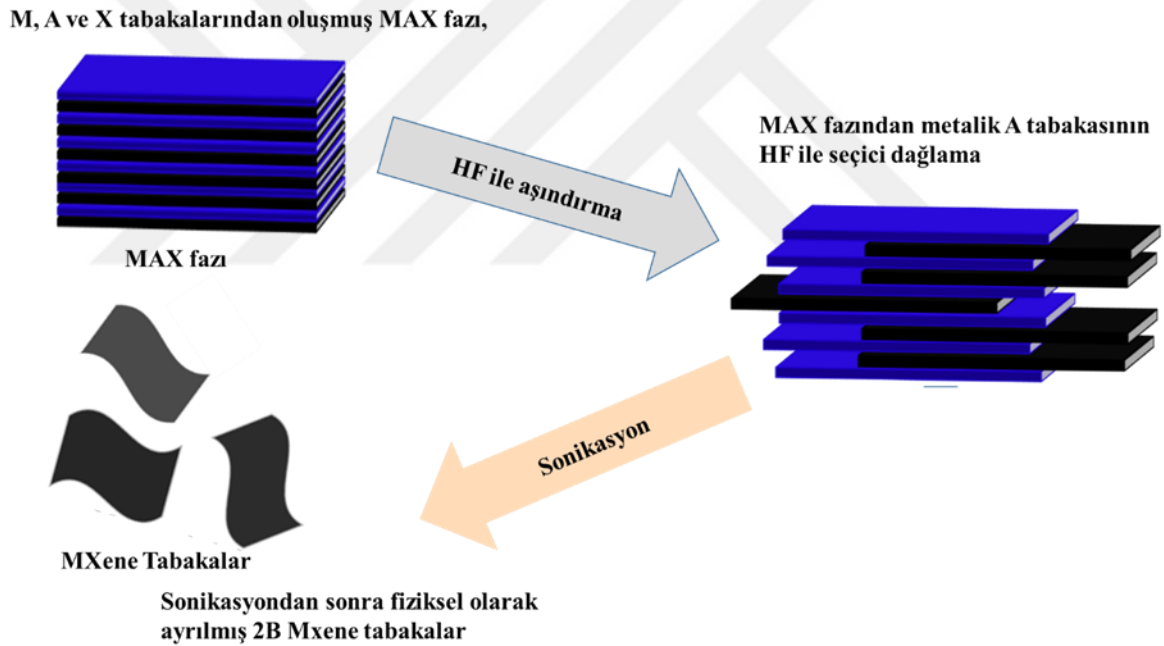
Seçici aşındırma destekli sıvı pul pul dökülme yöntemi

Seçici aşındırma destekli sıvı pul pul dökülme yöntemi, geçiş metali karbür ve karbonitrür 2B nanotabakaların üretilmesi için Gogotsi'nin grubu tarafından geliştirilmiştir. Başlangıç malzemesi olarak Bulk MAX fazı kullanılarak MXene'ler hazırlanmıştır. MAX fazı $M_{n+1}AX_n$ ($n = 1, 2$ veya 3) gibi genel bir formüle sahiptir. Burada M, A ve X, sırasıyla geçiş metalini, IIIA veya IVA grubu elementi ve C veya N' tu temsil etmektedir (Tan et al. 2017; Yang et al. 2019).

Diğer Van der Waals katmanlı malzemelerden farklı olarak, $M_{n+1}AX_n$ katmanları arasındaki metalik bağ, grafit ve TMD'ler gibi diğer katmanlı bileşiklerdeki Van der Waals etkileşiminden çok daha güçlüdür. Bu nedenle, yukarıda bahsedilen ayırma yöntemleri MAX fazlarını tabaka tabaka ayırmada etkisizdir. Bu sebepten, Gogotsi ve arkadaşları, bir sonikasyon işlemiyle kolayca tek veya birkaç katmanlı nanotabakalar pul pul ayrılabilen gevşek bir şekilde paketlenmiş $M_{n+1}X_n$ katmanlarından oluşan seçmeli bir dağlama destekli sıvı aşındırma yöntemini uygulamışlardır (Dhakal et al. 2015). Bu yöntemle, bulk halindeki malzemenin metalik ara katmanları kuvvetli bir asit ile aşındırılarak diğer katmanların kolaylıkla ayrılması

sağlanmıştır. Bu yöntemle elde edilen tabakalı yapı ise MXene'ler olarak Gogotsi ve arkadaşları tarafından adlandırılmıştır (Tan *et al.* 2017). Bu şekilde elde edilen nanotabakaların kimyasal bileşeni, orijinal olarak kullanılan bulk malzemeden farklıdır.

MXene'leri hazırlamak için MAX fazının güçlü bir aşındırıcı olan hidroflorik (HF) asit yerine, florür tuzları (örneğin, LiF, NaF, KF ve CsF) ile HCl veya H₂SO₄ çözeltisinin, kullanılabileceği bildirilmiştir. Böylece seçici aşındırma destekli sıvı pul pul dökülmesini kullanarak MXene üretmenin çok daha güvenli ve büyük ölçüde pratik uygulamalar sağladığı açıklanmıştır (Ghidiu *et al.* 2014). Bu yöntem, MAX fazından yüksek verimli ve büyük miktarda MXene üretimi için basit ve genel bir yöntemdir. Bu yöntemde, aşındırıcı olarak güçlü aşındırıcı kimyasalların, kullanması gerektiğine dikkat edilmeli ve hazırlık sürecinde nispeten dikkatli olunmalıdır. Bu yöntemin birkaç sınırlaması vardır. Bu yöntem, tüm MXene'leri MAX aşamalarından hazırlamak için kullanılamaz (Tan *et al.* 2017). Ayrıca, Grafen, TMDs ve metal oksitler gibi diğer 2B nanomalzemelerin üretilmesi zordur.



Şekil 31. MAX fazının kuvvetli asit ile aşındırılarak MXene nanotabakalarının oluşumu (Tan *et al.* 2017)

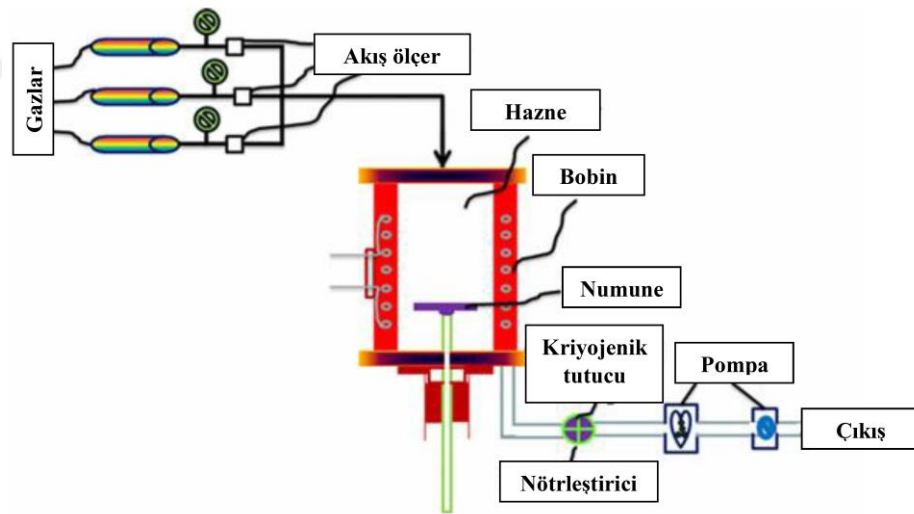
Kimyasal Buhar Deposizyon (CVD)

Kimyasal buhar biriktirme, yüksek saflıkta nanomalzemelerin sentezlenmesi veya alttaş üzerinde W, Ti, Ta, Zr ve Si gibi ince filmlerin hazırlanmasına yönelik geleneksel bir tekniktir. Endüstride CVD tekniğinin ilk kullanımı 1897 yılına dayanmaktadır. De Lodyguine'in lambalar için karbon filamentleri üzerine tungsteni kaplamak için tungsten heksaklorürü hidrojenle indirgemek için, ilk kez kullanılmıştır. Günümüzde CVD yöntemi, endüstride yüksek derecede

saflaştırılmış polikristalin silikonun kitlesel üretimi için kullanılmaktadır. Ayrıca CVD yöntemi çok sayıda 2B nanomalzemeler üretmek için de kullanılmaktadır. 2B nanomalzeme üretimi için güvenilir ve güçlü bir teknik olarak kabul edilmektedir (Yang *et al.* 2019).

Kimyasal buhar biriktirme, gaz moleküllerinin bir alttaş yüzeyinde 0B, 1B, 2B ve 3B nanomalzeme şeklinde katı bir malzemeye dönüştüğü kimyasal bir işlemdir. Tipik bir işlemden önce seçilmiş alttaş bir fırın odasına yerleştirilir. Bir veya daha fazla gaz/buhar öncülleri, alttaş yüzeyinde reaksiyona girebildiği veya ayrışabildiği bölmeden geçirilir. Bu şekilde, uygun deneysel koşullarda alttaş üzerinde nanoboyutta malzeme elde edilmiş olur (Gupta *et al.* 2015). Temel bir CVD süreci aşağıdaki beş adımdan oluşur:

1. Reaktif gazların ve seyreltici inert gazların önceden tanımlanmış bir karışımı, belirli bir akış hızında kütle akış kontrolörü tarafından sisteme verilir.
2. Gaz türleri yüzey alanına taşınır.
3. Reaktantlar malzeme yüzeyine adsorbe edilir.
4. Reaktifler, nanomalzemeler oluşturmak için alttaş ile kimyasal reaksiyonlara girer.
5. Gaz halindeki reaksiyon ürünleri desorbe edilir ve bölmeden boşaltılır.



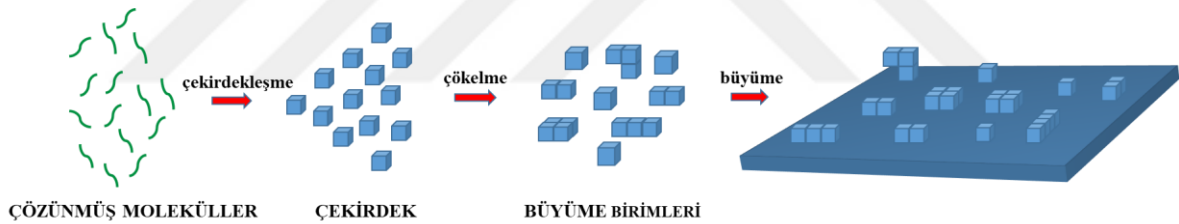
Şekil 32. Kimyasal buhar biriktirme sisteminin basit şematik gösterimi (Gupta *et al.* 2015)

Bu deneysel parametrelerin iyi ayarlanmasıyla, ayarlanabilir katman sayısı, kristallik ve yanal boyuta sahip nanomalzemelerin büyütülmesi, CVD tekniği ile sağlanabilir. Benzer şekilde, CVD, h-BN nanotabakalar, TMDs, topolojik izolatörler, metal karbürler, silisen, borofen, gibi çeşitli birçok 2B nanotabakalı yapının büyütülmesi için uygulanmaktadır (Tan *et al.* 2017).

CVD yönteminin birtakım avantajları ve dezavantajları vardır. Kaplama kalınlığının ince olması (10 nm daha az), kaplama süresinin düşük olması (tabaka kalınlığına bağlı olarak 2-4 saat arası). Ayrıca, birden fazla aynı anda büyütme işleminin yapılabilmesi, pürüzlü ve karmaşık iç yüzeylere uygulanabilmesi, yüksek saflıkta film üretilmesi gibi avantajları vardır. Bunun yanında yüksek sıcaklık aralığı (500-1000 °C), karmaşık ve pahalı bir sistem olması, vakum gerektirmesi, toksik, zehirli ve korozyif gazların kullanılması, her nanoboyutta ve bileşikte nanomalzemenin sentezlenememesi, gibi dezavantajları da vardır.

Hidrotermal Yöntem

Hidrotermal yöntem, çeşitli morfolojiye sahip nanomalzemeleri üretmek için en yaygın ve etkili sentez yöntemlerinden biridir (Rao *et al.* 2017). Hidrotermal yöntem, kullanılan reaksiyon sıcaklığının çözücünün kaynama noktasından daha yüksek olduğu kapalı bir kapta reaksiyon ortamı olarak su veya organik çözücü kullanan tipik bir ıslak kimyasal sentez yöntemidir. Bu yöntemde, sıcaklık, pH, reaktant konsantrasyonu ve katkı maddeleri gibi prosesi etkileyen değişkenler kontrol edilerek, arzu edilen parçacık boyutunda ve morfolojisinde ürün elde edilebilir (Gao *et al.* 2016). Hidrotermal yöntemi ile materyal sentezi, çözeltilerden doğrudan malzemenin kristallendirme işlemidir.

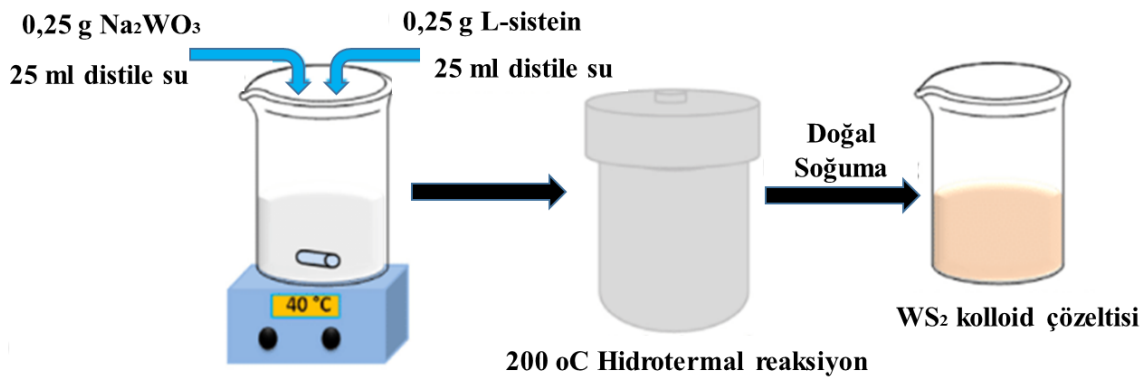


Şekil 33. Hidrotermal sentez yönteminde çekirdeklenme ve kristal büyümesi (Li *et al.* 2016)

Reaktantlar yüksek basınç ve sıcaklık şartları altında reaksiyonu başlatmak için su ve organik bileşikler ile doldurulmuş bir otoklav içine yerleştirilir. Kapalı sistemin reaksiyon sıcaklığı, çözücü reaksiyonu desteklemek için yüksek basınçta otomatik olarak üretilen ve oluşan nanokristallerin büyümesini sağlayacaktır. Bu süreçte otoklav içerisindeki sıcaklık, doygun buhar basıncına ulaşan suyun kaynama noktasının üzerine çıkmaktadır. Proses değişkenlerinin altında yatan faktör, aşırı doygunluğa bağlı olarak genel çekirdeklenme ve büyüme oranlarıdır (Byrappa 2001). Çekirdeklenme, çözeltilerin çözünürlüğünün çözelti sınırını aştığı zaman, yani çözelti aşırı doygunluğa ulaştığı zaman meydana gelir. Reaksiyon geri dönüşümsüzdür. Çözünen madde makroskopik boyutta büyüeyebilen kristal kümeleri halinde çöker (Li *et al.* 2016). Hidrotermal yöntemin ile kristal büyütmenin mekanizmasının geniş bir şekilde tanımlayan şematik gösterim Şekil 33’de verilmiştir. Kristal içeriği ile aynı bileşene

sahip olan büyüyen birimlerin birleşmesini içeren bir seri proses yolu ile sırayla ve eş zamanlı olarak kristal büyümeleri gerçekleşir. Fakat farklı kristal yapılar oluşur.

Çözelti bileşenlerinin düzenlenmesi, reaksiyon sıcaklığı, çözücü özellikleri, katkı maddeleri ve olgunlaştırma zamanı gibi deneysel parametreler ile tanecik boyutu, parçacık morfolojisi, kristal faz ve yüzey kimyasını kontrol için hidrotermal yöntem kullanılabilir (Chen *et al.* 2012). Bu deneysel parametreler çeşitli nanoyapılı inorganik maddelerin sentezine olanak sağlayan önemli faktörlerdir (Li *et al.* 2016). Ayrıca, nanomalzemelerin özellikleri, morfolojisi, boyutu ve yapısı; reaksiyon zamanı, sıcaklık, reaksiyon ortamı, basınç, pH, doldurulmuş otoklav hacmi ve reaktant konsantrasyonu gibi çeşitli farklı parametreler ile kontrol edilebilir. Bu metot, diğer metotlarla kıyaslandığında çeşitli şekillere sahip nanomalzemelerin hazırlanması için uygun olabilir. Ayrıca kolay uygulanabilir olması, karmaşık sistem içermemesi ve maliyetinin düşük olması gibi avantajlara sahiptir (Rao *et al.* 2017).



Şekil 34. Hidrotermal yöntem ile 2B nanomalzeme sentezinin deneysel gösterimi (Nemoori *et al.* 2018)

Hidrotermal yöntem ile malzeme sentezi, otoklav olarak bilinen bir basınçlı kap içinde sulu çözelti ortamında meydana gelen bir seri reaksiyondan oluşur. Otoklav basınca dayanıklı paslanmaz çelikten yapılmıştır. Otoklav, çözelti karışımının konulduğu teflon veya paslanmaz çelikten yapılmış bir iç bölüm ile bu kısmı sıkıştırmak için alt ve üst kapaktan oluşan kapalı bir sistemdir. Genel olarak, teflon astarlı otoklavlar yüksek basınç ve sıcaklıklarda çalışabilir. Ayrıca, cam ve kuvars otoklavlarla karşılaştırıldığında, hidroflorik asitte karşı güçlü bir direnç gösterir ve alkali ortamından korur. Bu yüzden teflon kaplı otoklavlar istenilen şartlar altında reaksiyon oluşturmak için ideal bir kap olarak seçilir.

Bu yöntem, özellikle inorganik malzemeler olmak üzere 2B nanomalzemeler hazırlamak için yaygın olarak kullanılmaktadır. Dikkat çekici bir şekilde, tek katmanlı metal nanotabakaların sentezinin gerçekleştirilmesine yönelik ilk yöntemdir. Metal nanotabakalara ek olarak, bu yöntemle çok sayıda 2B nanotabaka metal oksit ve metal dikalkojenit sentezlenmiştir. Hidrotermal yöntem ile 2B nanomalzeme sentezinin deneysel gösterimi Şekil 34 'de verilmiştir. Hidrotermal yöntem, 2B nanomalzemelerin yüksek verim ve düşük maliyetle sentezlenmesi için basit ve ölçeklenebilir bir yöntemdir. Bununla birlikte, sentez süreci için büyüme mekanizmasını bulmak zordur. Çünkü tüm reaksiyonlar kapalı bir otoklavda meydana gelmektedir. Bu nedenle farklı malzeme sentez işlemleri için deneyler tasarlamayı zorlaştırır. Ayrıca, hidrotermal yöntem ile sentezlenen 2B nanotabakaların çoğu, tek katmanlı olmaktan ziyade birkaç katmanlıdır.



MATERYAL VE YÖNTEM

Deneylerde Kullanılan Kimyasal ve Malzemeler

Tablo 5. Çalışmada kullanılan kimyasal ve sarf malzemeler

Malzeme ve Kimyasallar		Kullanım amacı
Saf su	H ₂ O	Çözücü ve safsızlık gidermek için
Etanol	C ₂ H ₅ OH	Çözücü olarak ve safsızlık gidermek için
Hidroklorik asit	HCl	pH ayarlamak için
Oksalik asit	C ₂ H ₂ O ₄	pH ayarlamak için
Sodyum tungstenit iki hidrat	Na ₂ WO ₄ .2H ₂ O	WS ₂ sentezi için metal kaynağı olarak
Bizmut klorür	Bi(Cl) ₃	B ₂ S ₃ sentezi için metal kaynağı olarak
Tiyoasetamid	CH ₂ CSNH ₂	Sülfür kaynağı olarak
Sodyum sülfat	Na ₂ SO ₄	Elektrolit olarak
Hidrotermal reaktör	Otoklav	Sentez yapmak için
Gümüş/Gümüş klorür (Referans Elektrot)	Ag/AgCl	Referans elektrot olarak
Platin tel (% 99,9 saflıkta)	Pt	Karşıt elektrot olarak
Ni-köpük	Ni foam	Elektrotlar için altlık malzeme olarak
Polivinilidin florür	PVDF	Elektrot hazırlamak için bağlayıcı olarak
N-metil2-2-prolidin	NMP	PVDF'yi çözmek için
Aktif karbon	AC	Elektrot hazırlamak için
Karbon siyahı	BC	İletkenliği artırmak için

Deneyisel çalışmalarda kullanılan tüm kimyasallar hiçbir saflaştırma işlemi yapılmadan alındığı gibi kullanılmıştır. Tüm elektrotların elektrokimyasal davranışları önce üçlü elektrot sistemi daha sonra asimetrik kapasitör hücre olarak ikili elektrot sistemi kullanılarak analiz edilmiştir. Çalışma elektrodu olarak Ni-köpük alttaş üzerine aktif madde sürülerek hazırlanan elektrotlar kullanılmıştır. Karşıt elektrot olarak Pt tel elektrot ve referans elektrot olarak (Ag/AgCl) doygun kalomel elektrot kullanılmıştır. Çalışmalarda verilen tüm potansiyel değerleri, bu referans elektrotta göre hesaplanmıştır.

Üç elektrotlu elektrokimyasal ölçümler için 2x1 boyutunda, iki elektrot ölçümler içi 1x1 boyunda ve yüzey alanlar 4 cm² ile 2 cm² olacak şekilde kesilmiştir. Tüm elektrokimyasal deneyler “Gamry referans 1000E potansiyostat/galvanostat (Wilmington, USA)” cihazı ile gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sonuçlar “Gamry Echem (version 5.50b) framework/analysis”

yazılım programı kullanılarak analiz yapılmıştır. Tüm elektrokimyasal deneyler normal şartlar altına oda sıcaklığında gerçekleştirilmiştir.

WS₂ ve B₂S₃ Sentezinde Kullanılan Reaktör Sistemi (Otoklav)



Şekil 35. WS₂ ve B₂S₃ sentezinde kullanılan 50 ml’lik otoklav ve parçaları

Nanoboyutta basit ve kolay malzeme sentezi için en bilinen metot hidrotermal yöntemdir. Bu yöntemde farklı hacimlerde (50, 100, 250 500 ml) bulun paslanmaz çelikten yapılmış otoklav olarak adlandırılan kaplar kullanılmaktadır. Otoklavın iç kısmı, kimyasallarla tepkimeye girmeyen çok kararlı bir madde olan PTFE’ den yapılmıştır. Sıcaklığa bağlı olarak artan basınçtan dolayı PTFE deforme olmaması için alt ve üst kısımda iki adet paslanmaz çelikten yapılmış kapak bulunmaktadır. Bu reaktör sistemleri yaklaşık olarak 240 °C reaksiyon sıcaklığına dayanabilmektedir. Bu tez çalışmasında, WS₂ ve B₂S₃ sentezinde kullanılan 50 ml hacimli iki adet otoklav kullanılmıştır. Sentezi için kullanılan reaktör sistemi Şekil 35’de gösterilmektedir.

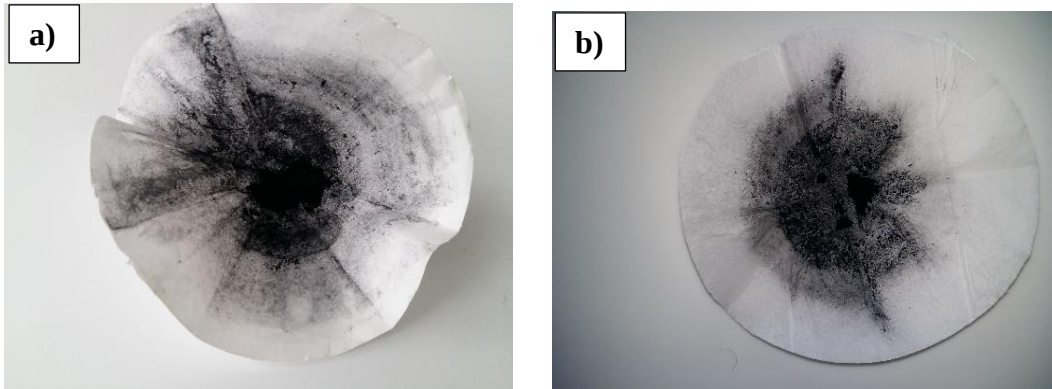
Hidrotermal yöntem ile WS₂ ve Bi₂S₃’ün sentezi

WS₂ ve Bi₂S₃’ün hidrotermal yöntemi ile sentez yapılan ön çalışmaları ışığında bir metot belirlenmiştir. Bu metot her iki maddenin sentezinde de kullanılmıştır. WS₂ sentezi için sodyum tungsten iki hidrat (Na₂WO₄·2H₂O), Bi₂S₃ sentezi için bizmut üç klorür (BiCl₃) metal tuzları tercih edilmiştir. Kükürt (S) kaynağı olarak ise tiyoasetamid (CH₃CSNH₂), indirgeyici ve pH ayarlaması içi oksalik asit (C₂H₂O₄) ve çözücü olarak yüksek saflıkta di-iyonize su kullanılmıştır. İlk olarak her iki metal tuzu (Na₂WO₄ veya Bi(OH)₃) yaklaşık 1 mol olacak şekilde tartılır ve bir beher için konularak üzerine 20 ml saf su ilave edilir. Bir manyetik karıştırıcı yardımıyla 5 dakika karıştırılarak çözünmesi sağlanır. 500 mg oksalik asit başka bir beherde 10 ml saf suda çözülerek bir büret yardımıyla ilk çözelti üzerine eklenir.



Şekil 36. Çözeltilerin hazırlanması, reaksiyon sonrası otoklavdan çıkarılması ve çökeleğin süzülmesi aşamalarının gösterilmesi

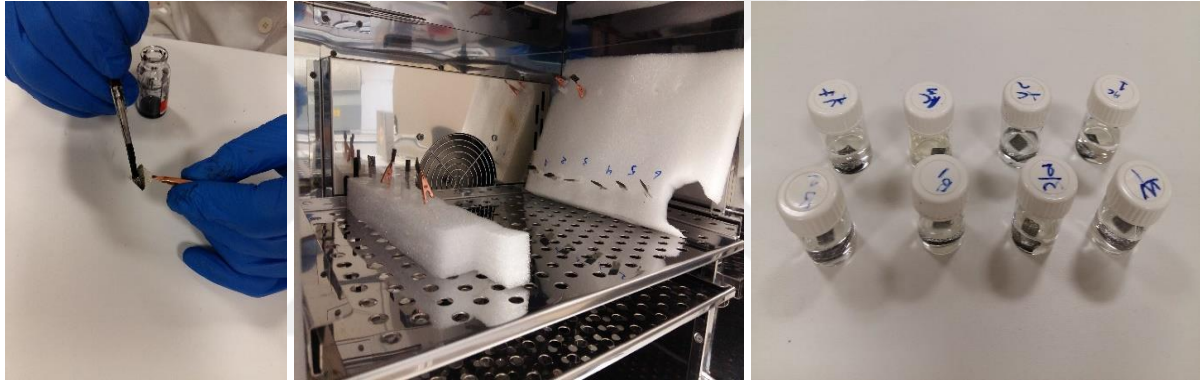
Çözünmüş olan metal tuzu üzerine damla damla oksalik asit çözeltisi ilave edilerek pH:2'nin altına düşene kadar ilave edilir. Bu karışım 60 °C'de 15 dakika manyetik karıştırıcı ile karıştırılır. 1/6 mol stokiyometrik orana göre tiyoasetamid tartılarak 20 ml saf suda çözülür. 15 dakika sonra oksalik asitte olduğu gibi damla damla ilave edilir. Her iki madde içinde renk değişimi gözlenir. Bu renk değişiminden sonra karışım 60 °C'de yine 15 dakika karıştırılır. Karışım PTFE kap içinde aktarılır otoklav içine konulur ve kapağı sıkıca kapatılır. Yapılan ön çalışmalarda sentez için uygun şartlar WS_2 için 200 °C/24 saat ve Bi_2S_3 için 170 °C/24 olarak belirlenmiştir. Belirlenen bu zaman ve sıcaklıklarda ayarlanan etüv içerisine otoklav yerleştirilir. Otoklav süre dolduğunda etüvden çıkartılarak oda sıcaklığında soğumaya bırakılır. Otoklav kapağı dikkatli açılarak teflon kap içerisindeki çökelekle birlikte çözelti bir ayırma hunisine alınır. Etanol ve saf su ile birkaç kez yıkanarak çökelek sıvı kısımdan ayrılır. Ayrılan kısım etüvde 60 °C'de 5 saat kurutularak sabit tartıma getirilir. Bu şekilde madde sentezlenmiştir. Sentezlenen maddeler daha sonrasında karakterizasyon işlemi yapılır



Şekil 37. Analiz işlemleri için kurutulmuş olan sentez ürünleri a) WS_2 ve b) Bi_2S_3

Elektrokimyasal ölçümlerde kullanılan elektrotların hazırlanması

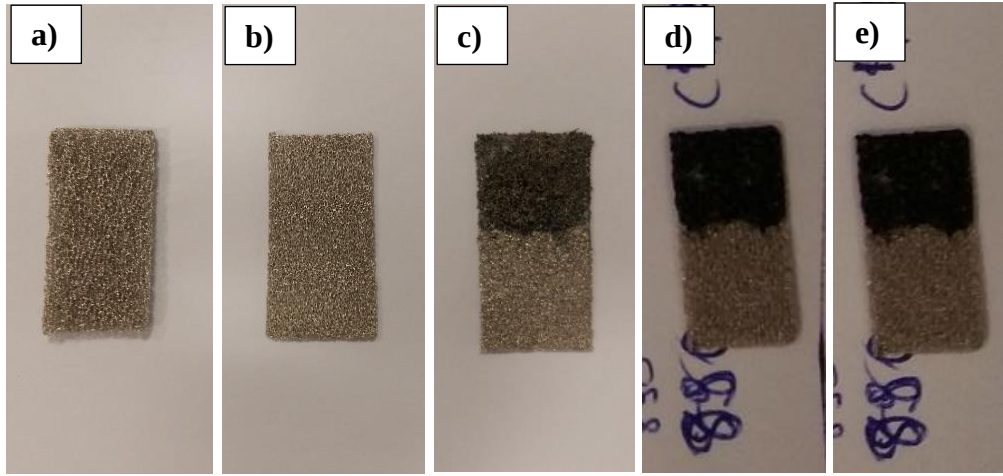
Hidrotermal yöntem ile sentezlenen WS_2 ve Bi_2S_3 'ün süperkapasitör özelliklerinin incelenmesi için CV, GCD ve EIS testleri yapılmıştır. Bu testlerin yapılması için WS_2 ve Bi_2S_3 bileşiklerinin elektrotların hazırlanması gereklidir. Sentezlenen maddeler doğrudan elektrot olarak kullanılamadığı için bir alttaş kullanılarak hazırlanmıştır. İnert ve yüzey alanı geniş olması sebebiyle Ni-köpük (Ni-foam) alttaş olarak seçilmiştir. İki elektrotlu sistem için 1x1 boyutunda üç elektrotlu sistem için 2x1 cm boyutlarında Ni-köpük kesilmiştir. Kesilen bu alttaşlar farklı yöntemde elektrot hazırlamak için bir kısmı preslenmiştir. Yüzeydeki yağ ve safsızlıkları gidermek için 15 dk etanolde bekletildikten sonra ve saf su ile yıkanmıştır. Bu işlemler sonrasında Ni-köpük 70 °C'de etüv içerisinde bekletilerek kurutulmuştur. Ayrıca bu numuneler deney öncesi ve sonrasında yüksek hassasiyete sahip bir terazide (0,0001 g) dikkatli bir şekilde tartılmıştır.



Şekil 38. Elektrotların hazırlanması a) fırça ile maddelerin sürülmesi b) etüvde kurutması ve elektrolit çözeltisi içi bekletilmesi

Elektrot hazırlamak için aktif maddenin alttaş üzerine aktarılması gereklidir. Her iki formda hazırlanan alttaş üzerine daha önceden hazırlanan çamur kıvamındaki aktif madde karışımı sürülmüştür. Bu karışım kütlege % 85 aktif madde (WS_2 ve Bi_2S_3), % 10 BC (karbon siyahı) ve % 5 PVDF oluşmaktadır. Aktif karbon için bu oran % 80 Aktif madde (AC), % 10 BC (karbon siyahı) ve % 10 PVDF olarak kullanılmaktadır. Karışımın hazırlanırken homojen olması önemlidir. Bu sebepten toz halinde olan PVDF bir çözücü (N-metil-2-pirrolidin) yardımı ile çözülmüştür. Bir cam kap içerisine aktif madde, BC ve PVDF çözeltisi alınarak karıştırılır. Beş dakika süreyle ultrasonik banyoda tutularak iyice karışması sağlanır. Bu şekilde çamur kıvamında hazırlanan karışım önceden hazırlanmış olan Ni alttaş üzerine cam baget veya fırça yardımıyla sürülmüştür. Çözücünün uzaklaştırılması ve elektrotlarının kararlı hale gelmesi için etüvde 70 °C'de 3 saat bekletilmiştir. Bu süre sonunda etüvden çıkarılan elektrotlar elektrokimyasal ölçümler için belli bir süre 1 M Na_2SO_4 çözeltisinde bekletilmiştir. Bu şekilde

hazırlanan elektrotlar iki ve üçlü elektrot sistemlerinde kullanılarak CV, GCD ve EIS testleri yapılmıştır.



Şekil 39. Elektrokimyasal ön çalışmalarda kullanılan a) Ni-köpük, b) preslenmiş (Ni-köpük) c) preslenmiş (Ni-köpük) üzerinde aktif madde d) Ni-köpük üzerinde aktif madde ve e) (Ni-köpük/Aktif madde) preslenmiş elektrotlar

Tablo 6. Elektrokimyasal ölçümlerde kullanılan elektrotların gruplandırılması

		WS ₂	Bi ₂ S ₃	AC
1. Grup	(W1)	(Ni-WS ₂) _{pres}	(B1) (Ni-Bi ₂ S ₃) _{pres}	(A1) (Ni-AC) _{pres}
2. Grup	(W2)	(Ni) _{pres} -WS ₂	(B2) (Ni) _{pres} -Bi ₂ S ₃	(A2) (Ni) _{pres} -AC
3. Grup	(W3)	(Ni) _{pres} -(WS ₂) _{havan}	(B3) (Ni) _{pres} -(Bi ₂ S ₃) _{havan}	(A3) (Ni) _{pres} -(AC) _{havan}

Yukarıda elektrokimyasal ölçümlerde kullanılan bir elektrot genel olarak nasıl hazırlandığı anlatılmıştır. Kullanılan alttaş ve hazırlanan karışımın şekli elektrot performansında farklılık oluşturacağından dolayı iki farklı formda Ni-köpük ve karışım hazırlanmıştır. Bunlardan ilki, Ni-köpük (Ni) istenilen boyutta kesip temizlendikten sonra doğrudan aktif madde içeren karışım sürülerek hazırlanmıştır. Hazırlanan bu Ni-aktif madde preslenerek ölçüm için kullanılmıştır. İkincisi ise önce Ni-köpük preslenip temizlendikten sonra karışım sürülerek hazırlanmıştır. Bu elektrotlar sıra ile ilki (Ni-aktif madde)_{press} ve ikincisi (Ni)_{press}-aktif madde olarak adlandırılmıştır. Aktif madde içerende karışımında iki farklı şekilde hazırlanmıştır. İlki yukarıda genel olarak anlatılan işlemdir. Bu yöntemde karışım maddeleri herhangi bir fizik işlem uygulanmadan karıştırılarak hazırlanmıştır. İkinci olarak karışım maddeler (AC, BC, WS₂ ve Bi₂S₃) havan içinde 5 dakika öğütüldükten sonra PVDF çözelti ile karıştırılarak hazırlanmıştır. Bu şekilde hazırlanan elektrotlara (Aktif madde)_{havan} olarak

adlandırılmıştır. Her iki madde için ayrı ayrı bu iki yöntem uygulanmıştır. Hazırlanan elektrotlar Tablo 6’da hem gruplandırılmış hem de kısaca adlandırılmış olarak verilmiştir. Bu elektrotlar hazırlanma şekline göre gruplandırılmıştır. Bu şekilde gruplandırma elektrotların kararlılığı karşılaştırılması ve performans açısından en uygun elektrotun bulunmasına yardımcı olmuştur.



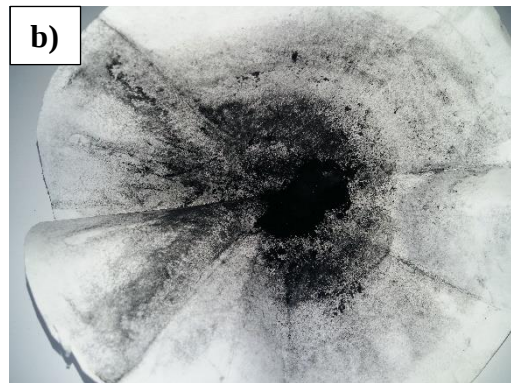
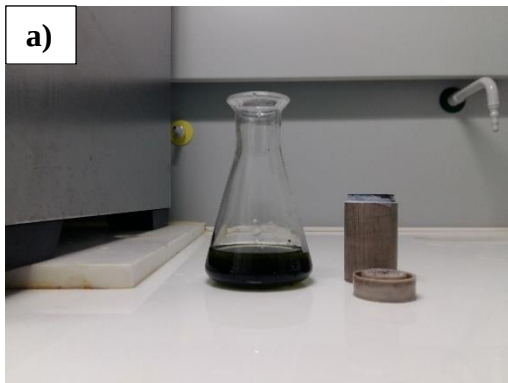
ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

Hidrotermal yöntem ile WS₂ ve Bi₂S₃'ün sentezi ve karakterizasyonu

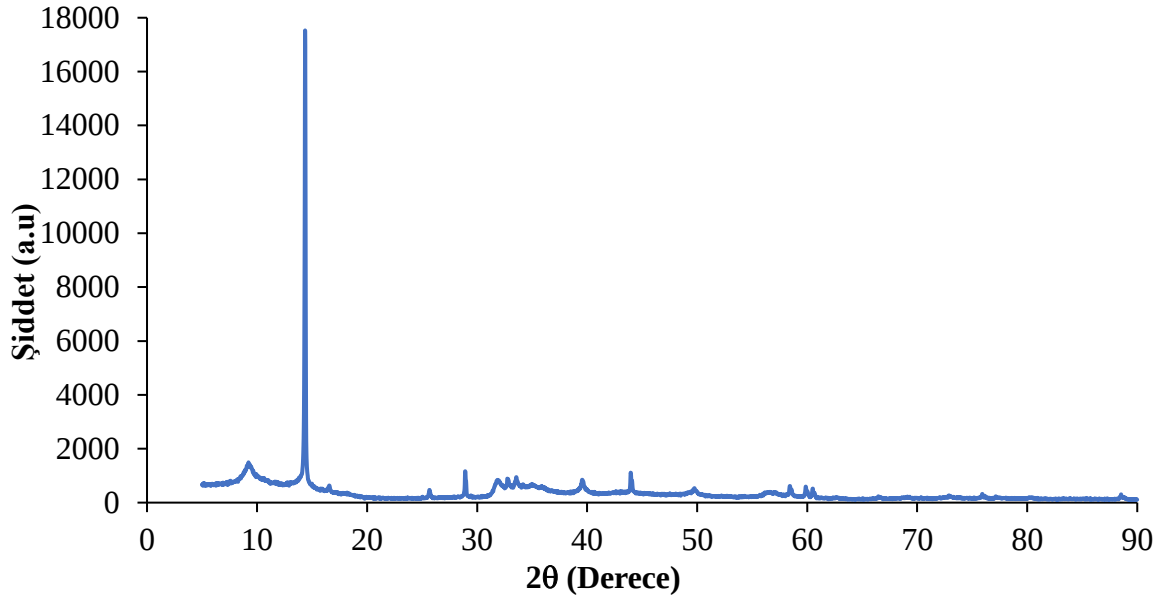
Hidrotermal yöntem ile WS₂ ve Bi₂S₃'ün senteziyle ilgili deneysel kısım ayrıntılı olarak materyal ve yöntem bölümünde anlatılmıştır. Bu kısımda deneysel çalışmaların kısa bir özeti ve elde edilen maddelerin karakterizasyon işlemleri aşağıda sırayla verilmektedir (Tablo 7). Bu bölümde WS₂'ün sentezi ve karakterizasyonu ayrıntılı olarak ele alınmış ve incelenmiştir.

Tablo 7. WS₂ sentezinde kullanılan kimyasallar ve deneysel parametreler

	Kullanılan Kimyasal	Stokiyometri	Kütle (mg)
Metal Kaynağı	NaWO ₄ ·2H ₂ O	1,5 mmol	500
Kalkojen Kaynağı	CH ₃ CSNH ₂	9 mmol	675
İndirgeyici	C ₂ H ₂ O ₄	11 mmol	1000
Parametreler	pH: 1	Sıcaklık: 200 °C	Süre: 24 saat
Çözelti-A	NaWO ₄ ·2H ₂ O	20 ml de-iyonize suda çözülür.	
Çözelti-A	C ₂ H ₂ O ₄	10 ml de-iyonize suda çözülür	
Çözelti-B	CH ₃ CSNH ₂	20 ml de-iyonize suda çözülür.	
Çözelti Karışımı	A çözeltisi üzerine katı olarak C ₂ H ₂ O ₄ katıldı, sonra B çöz. üzerine ilave edildi.	pH ayarlaması yapılmadı. (A→B →C)	
Deney Sonucu	Otoklavdan koyu renkte bir çözelti alınmıştır. Süzme işleminden sonra siyah renkte bir çökelek elde edilmiştir. 0,351 mg madde elde edilmiş, % 70 WS ₂ sentezi gerçekleşmiştir.		
Yapılan Analizler	XRD, EDS, SEM ve TEM		



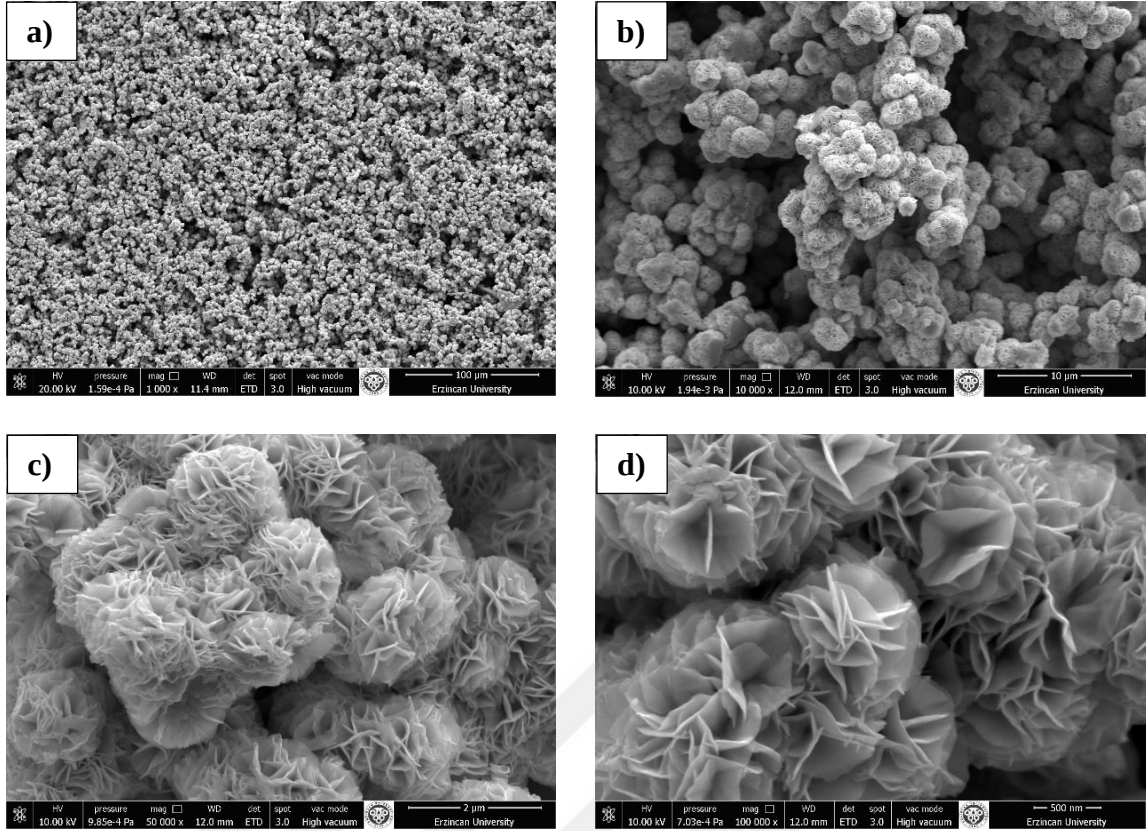
Şekil 40. a) Sentezlenen maddenin otoklavdan çıkarılması ve b) son durumdaki toz hali



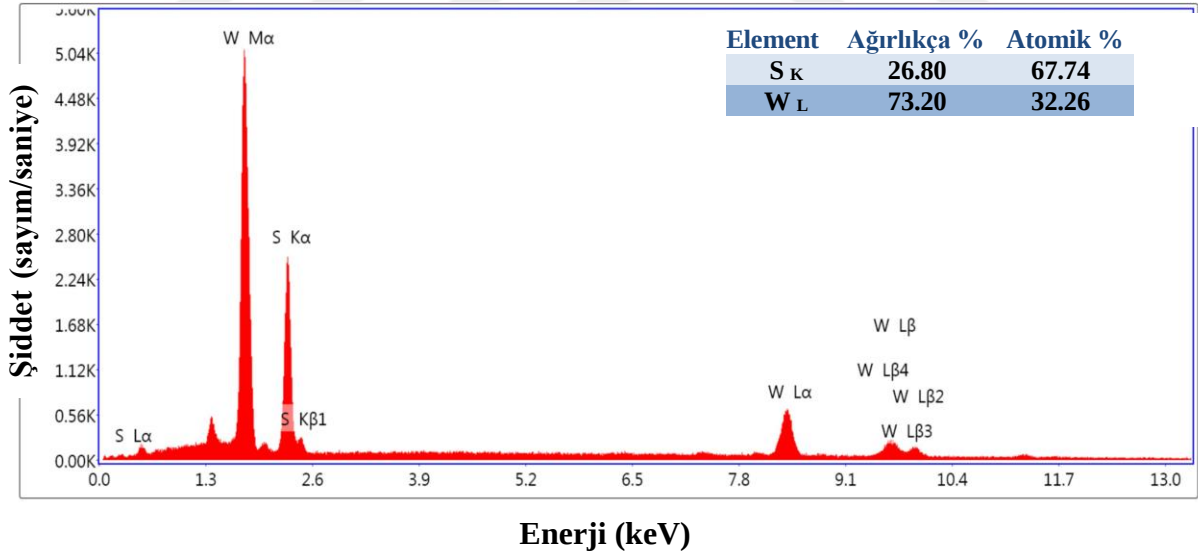
Şekil 41. Sentezlenen WS₂'un XRD kırınım deseni ve 2θ açısına gelen düzlemler

Sentezlenen madde Şekil 40 b'de görüldüğü gibi toz halinde olduğu için doğrudan XRD analiz işlemi yapılmıştır. Yapılan analizde sentezlen maddenin kristal yapısı ve faz saflığı Şekil 41'de gösterilmektedir. Ayrıca, Bruker marka EVA 4.3 data analiz programı ile yapılan analizde PDF 03-065-7515 ve PDF 00-008-0237 kartları ile uyumlu olduğu belirlenmiştir. Bu PDF kartlarına göre 2θ açısına karşılık gelen 14,32 - 28,88 - 32,76 - 33,57 - 39,54 - 43,90 - 49,68 - 55,82 - 58,42 - 59,77 - 60,51 ve 62,57°'ye karşılık gelen pikler WS₂'un karakteristik pikleri olup (002), (004), (100), (101), (102), (103), (006), (105), (106), (110), (008), (112) ve (107) düzlemlerine karşılık gelmektedir. WS₂ hekzagonal yapıda $a = 3,154$, $c = 12,36$, $a/b = 1$ ve $c/b = 3,918$ olduğu anlaşılmıştır. 14.32° pik için hesaplanan kristal boyutu 915.3 Å (91.53 nm) boyutunda olduğu Bruker EVA 4.3 programı ile hesaplanmıştır. Bu işlemde 14.32°'deki pik WS₂'un karakteristik ana piki olduğu için hesaplamalarda bu pik dikkate alınmıştır.

Kristal ve bileşen analizden sonra SEM ve EDS analizi yapılmıştır. Farklı büyütme oranlarında alınan SEM görüntülerinde WS₂'e özel nanogül (nanoflower) yapılarının görüldüğü (Şekil 42) ve literatür ile uyumlu olduğu anlaşılmıştır (Cao *et al.* 2015; Liu *et al.* 2017; Yuan *et al.* 2017; Masimukku *et al.* 2018). Ayrıca Şekil 42' de 1000, 10 000, 50 000 ve 100 000 gibi farklı büyütme oranlarında alınan görüntülerde yaklaşık 2-5 µm arasında değişen boyutlarda düzenli olarak dağılmış nanogül yapılarının olduğu ve bu nanogül yapısı içerisinde ise katmanlı yapıda WS₂ tabakaları görülmektedir. Ayrıca, sentezlenen maddenin elementel kompozisyonunu belirlemek için yine aynı bölgede EDS analizi yapılmıştır. Analiz sonucu elde edilen elementel dağılımı grafiği Şekil 43'de verilmiştir.

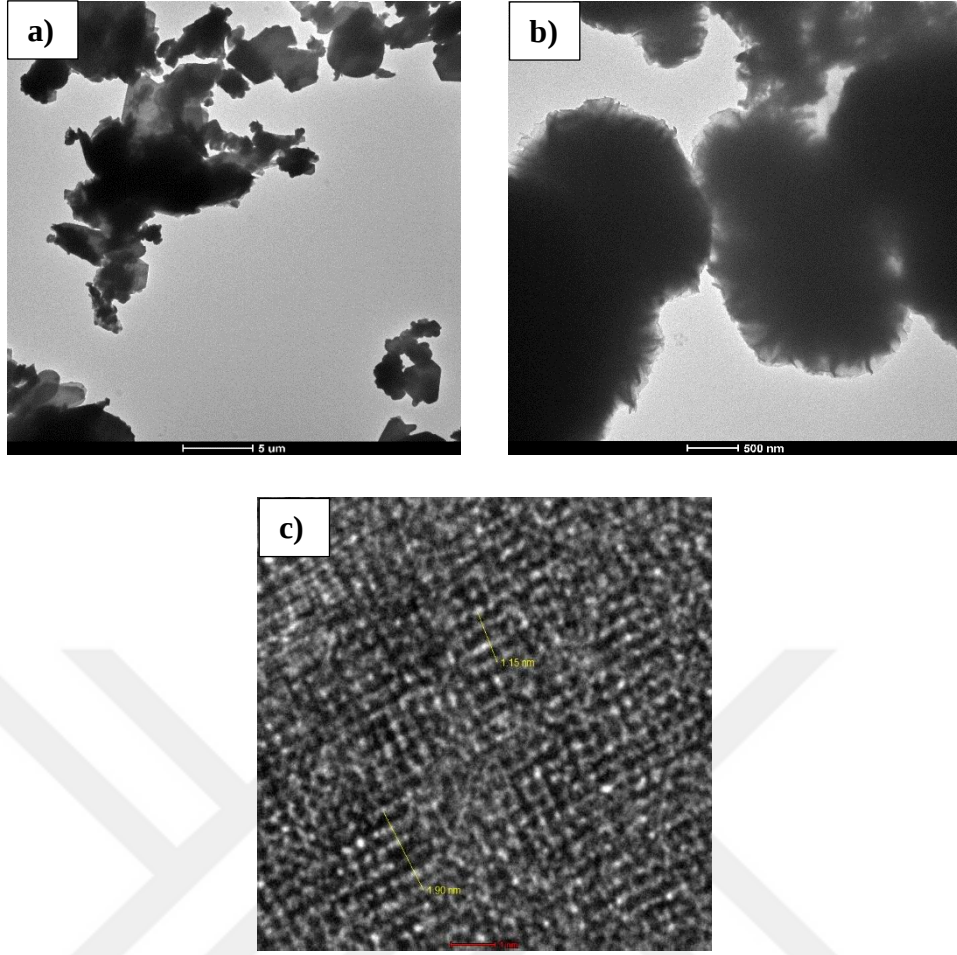


Şekil 42. Sentezlenen WS_2 'un farklı büyüt oranlarına a) 1000, b)10 000 c)50 000 ve d)100 000 alınan SEM görüntüleri



Şekil 43. Sentezlenen WS_2 'un EDS spektrumu ve elementel analiz sonucu

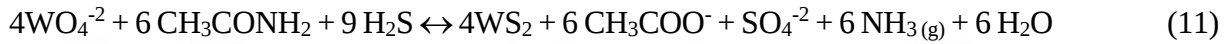
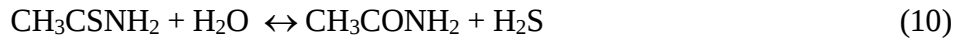
EDS spektrumunda sadece W ve S atomları yer almakta ve herhangi bir safsızlık atomları görülmemiştir. Bu analizde WS_2 sentezinin gerçekleştiğinin bir başka kanıtıdır. Ayrıca EDS analizindeki atomik orana bakıldığında 32,26:7,76 (0,48) oranında olduğu görülmektedir. WS_2 bileşiğinde bir tungsten atomuna karşılık iki kükürt atomun karşılık geldiği dikkate alındığında sentezlenen ürünün WS_2 olduğunu EDS analiz de anlaşılmaktadır.



Şekil 44. Sentezlenen WS₂'un a) ile b) TEM ve c) HRTEM analiz görüntüleri

Sentezlenen WS₂ morfolojik ve boyut analizi SEM ve TEM analizi yapılarak ortaya çıkarılmıştır. Bu analiz işlemlerinde sodyum tungstenit ve tiyoasetamid kullanılarak sentezlenen örnek numune incelenmiş ve alınan SEM görüntüler Şekil 42 ve TEM analizi sonuçları Şekil 44'da verilmiştir. SEM analizinde elde edilen görüntülerinde çapları yaklaşık 2-5 µm aralığında değişen güle benzer WS₂ mikro küreler, TEM analizinde de görülmüştür. Bu örneğin daha ayrıntılı yapısal analizi TEM ile yapılmıştır. Bu mikro küreler yakından incelendiğinde birkaç nanometre kalınlığa sahip çok sayıda iyi düzenlenmiş nanotabakaların kendiliğinden oluştuğu görülmektedir. Bu mikro kürelerin yakında alınmış TEM görüntülerinde (Şekil 44b) çiçeğe benzer yapıların çok sayıda özgün nanotabakların oluştuğunu doğrulamaktadır. Ayrıca hekzagonal WS₂ yapısının, (002) düzlemine karşılık gelen ve 0,62 nm kafes aralığı olan tek bir WS₂ nanotabakasının yüksek çözünürlüklü HRTEM görüntüsü (Şekil 44c) verilmiştir. Şekil 44c'de verilen TEM görüntüsünde ise, (004) düzleminden hesaplanan d mesafesi, XRD sonucuyla tutarlı olarak yaklaşık 0,31 nm'dir, Ayrıca, yüksek çözünürlüklü HRTEM sonucu doğrudan tek bir nanotabakanın mükemmel (004) düzlemine karşılık gelen 2H-WS₂ saf hekzagonal yapıya sahip olduğu gösterilmiştir. Bu değerler literatür ile de

uyumludur (Tang *et al.* 2011; Cao *et al.* 2015; Shelke and Karche 2015; Vattikuti *et al.* 2016; Liu *et al.* 2017). Yukarıdaki deneysel sonuçlara dayanarak, çiçeği benzer WS₂'un sentezi için olası bir oluşum mekanizması önerilmektedir. Bilindiği gibi, Na₂WO₄' tın hidrotermal işlemde asidik ortamda WO_{3-x} dönüştürülmesi kolaydır (Chhowalla *et al.* 2013). Kükürt içerikli bileşikler tiyoasetamid gibi, sulu ortamda bozularak (denklem 10) H₂S gazının çıkmasına sebep olur (Naguib *et al.* 2014). Ardından, WO_{3-x} hidrotermal proseste H₂S yardımı ile WS₂'ye indirgenebilir (Denklem 11). Kükürt (S) kaynağı olarak tiyoasetamid kullanılarak WS₂'nün sentezi için muhtemel reaksiyon aşağıda denklem 10 ve denklem 11'deki gibi ifade edilebilir:



Hidrotermal yöntem ile WS₂ sentezi herhangi bir sürfaktant kullanılmadın tek basamaklı olarak başarılı bir şekilde gerçekleştirilmiştir. WS₂ sentez için yapılan ön çalışmalarda, metal NaWO₄·2H₂O/CH₃CSNH₂ stokiyometrik oranın 1/6 mol olarak belirlenmiştir. Kritik reaksiyon sıcaklığı 200 °C ve reaksiyon süre ise 24 saat olarak bulunmuştur.

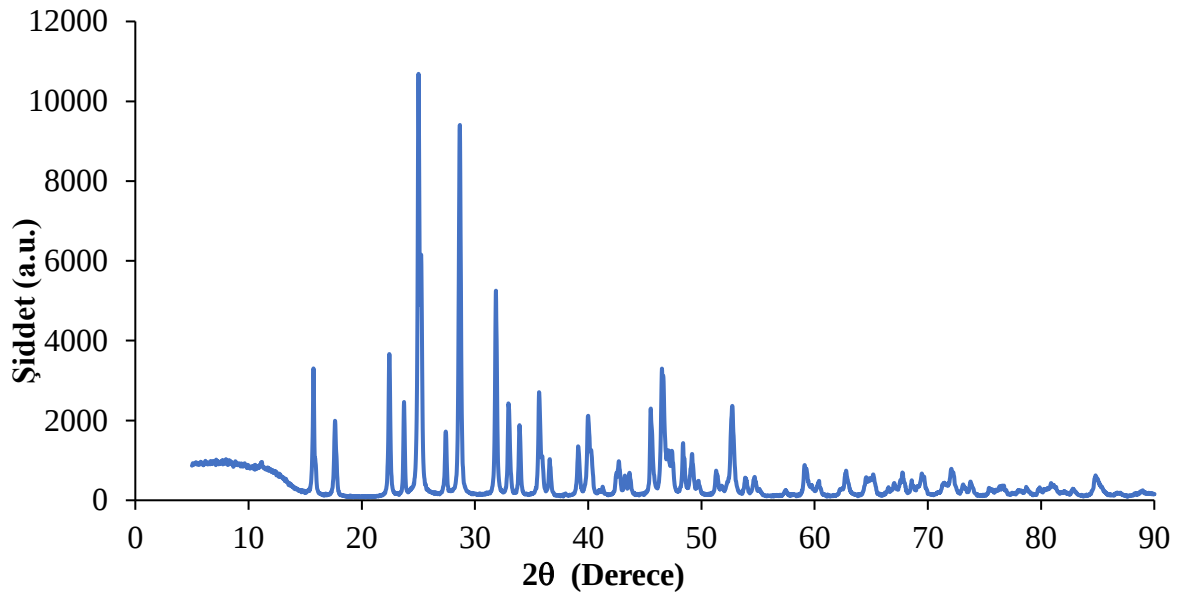
Tablo 8. Bi₂S₃ sentezinde kullanılan kimyasallar ve deneysel parametreler

Kullanılan Kimyasal		Stokiyometri	Kütle (mg)
Metal Kaynağı	BiCl ₃	2 mol	630
Kalkojen Kaynağı	CH ₃ CSNH ₂	12 mol	675
İndirgeyici	C ₂ H ₂ O ₄	11 mol	1000
Sürfaktant	-	-	-
Diğerleri	-	-	-
Parametreler	pH: 1	Sıcaklık: 170 °C	Süre: 24 saat
Açıklama-İşlem			
Çözelti-A	BiCl ₃	15 ml de-iyonize suda çözülür.	
Çözelti-A	C ₂ H ₂ O ₄	Katı olarak ilave edildi	
Çözelti-B	CH ₃ CSNH ₂	10 ml de-iyonize suda çözülür.	
Çözelti Karışımı	A çözeltisi üzerine katı olarak C ₂ H ₂ O ₄ katıldı, sonra B çöz. üzerine ilave edildi.		pH ayarlaması yapılmadı. (A →B)
Deney Sonucu	Açık Sarı renkte bir çözelti ve siyah renkte bir çökelek elde edilmiştir. Süzme işleminde sonra 500 mg madde elde edilmiştir. % 80 Bi ₂ S ₃ sentezi gerçekleştirilmiştir.		
Yapılan Analizler	XRD, EDS, SEM ve TEM		

Hidrotermal yöntemle sentezlenen Bi_2S_3 'ün deneysel özeti Tablo 8'de verilmiştir. Yüksek saflıkta toz halinde üretilen Bi_2S_3 doğrudan analiz işlemi yapılmıştır (Şekil 45). Yapılan XRD difraksiyonun analizinde sentezlenen Bi_2S_3 'ün kristal yapısı ve faz saflığını incelenmiştir.



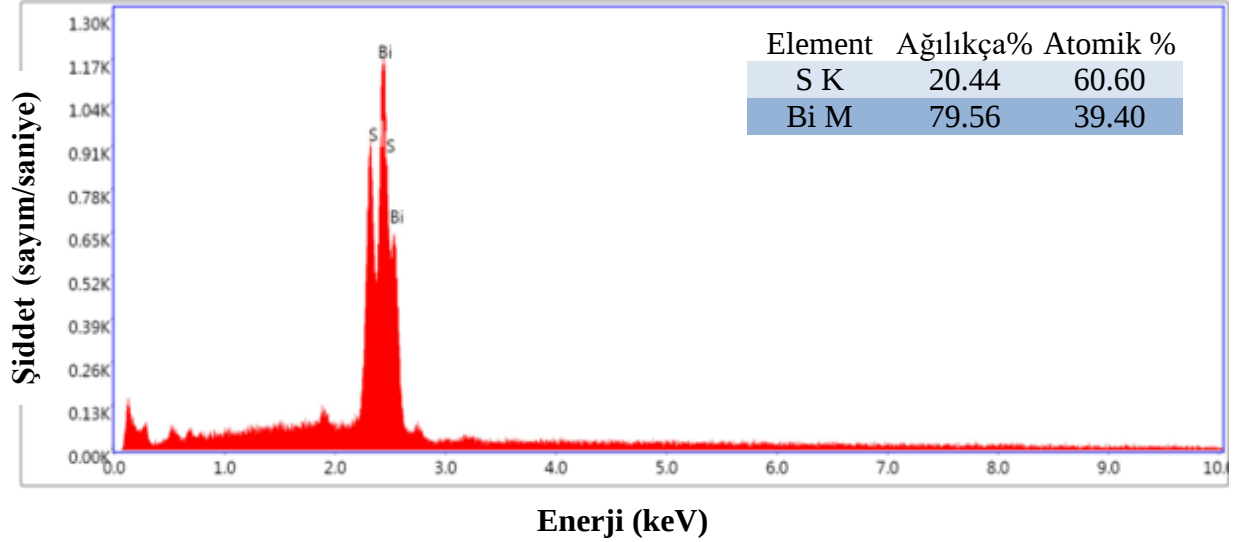
Şekil 45. Hidrotermal yöntem ile sentezlenen Bi_2S_3 'ün otoklavdan alınması ve süzülmesi



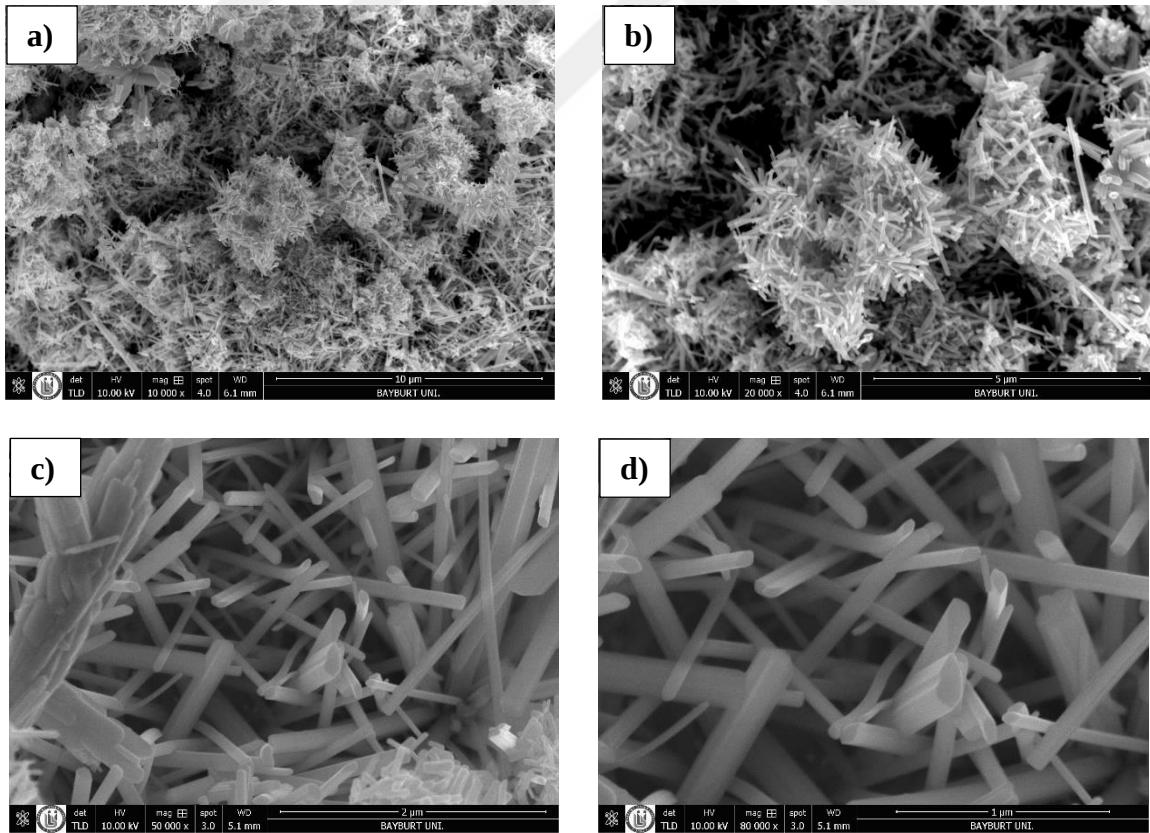
Şekil 46. Sentezlenen Bi_2S_3 'ün XRD kırınım deseni ve 2θ açısına gelen düzlemler

XRD difraksiyonun analizinde, sentezlenen Bi_2S_3 'ün kristal yapısı ve faz saflığı Şekil 46'de verilmiştir. Bu analizde XRD kırınım deseni ile PDF 01-074-9437 kartlı ile bire bir uyumlu olduğu, Bruker marka EVA 4.3 data analiz programı ile belirlenmiştir. Bu kart incelendiğinde birden fazla kristal yönelimi olduğu anlaşılmaktadır. Bu yönelimlere karşılık gelen 2θ açıları $11,16^\circ - 15,71^\circ - 15,99^\circ - 17,63^\circ - 17,76^\circ - 22,44^\circ - 24,99^\circ - 25,25^\circ - 27,45^\circ - 28,71^\circ - 31,89^\circ - 33,01^\circ - 33,14^\circ - 33,98^\circ - 40,35^\circ - 42,77^\circ - 45,65^\circ - 46,57^\circ - 47,44^\circ - 49,26^\circ - 52,74^\circ$ ve $52,87^\circ$ şeklinde sıralanmaktadır. Bu açılara karşılık gelen pikler Bi_2S_3 'ün karakteristik pikleri olup (101), (200), (002), (201), (102), (011), (111), (301), (103), (210), (302), (212), (013), (104), (113), (114), (214), (314), (305), (221), (513) ve (123) düzlemlerine karşılık gelmektedir. Bi_2S_3

ortorombik yapıda $a = 11,269$ $b = 3,971$ $c = 11,129$, $a/b = 2,837$ ve $c/b = 2,802$ olduğu anlaşılmıştır. 24.99° pik için hesaplanan kristal boyutu $303.3 \text{ \AA}$ (30.33 nm) boyutunda olduğu yine Bruker EVA 4.3 programı ile hesaplanmıştır. Bu işlemde 24.99° 'deki pik Bi_2S_3 'ün karakteristik ana piki olduğu için hesaplamalarda bu pik dikkate alınmıştır.



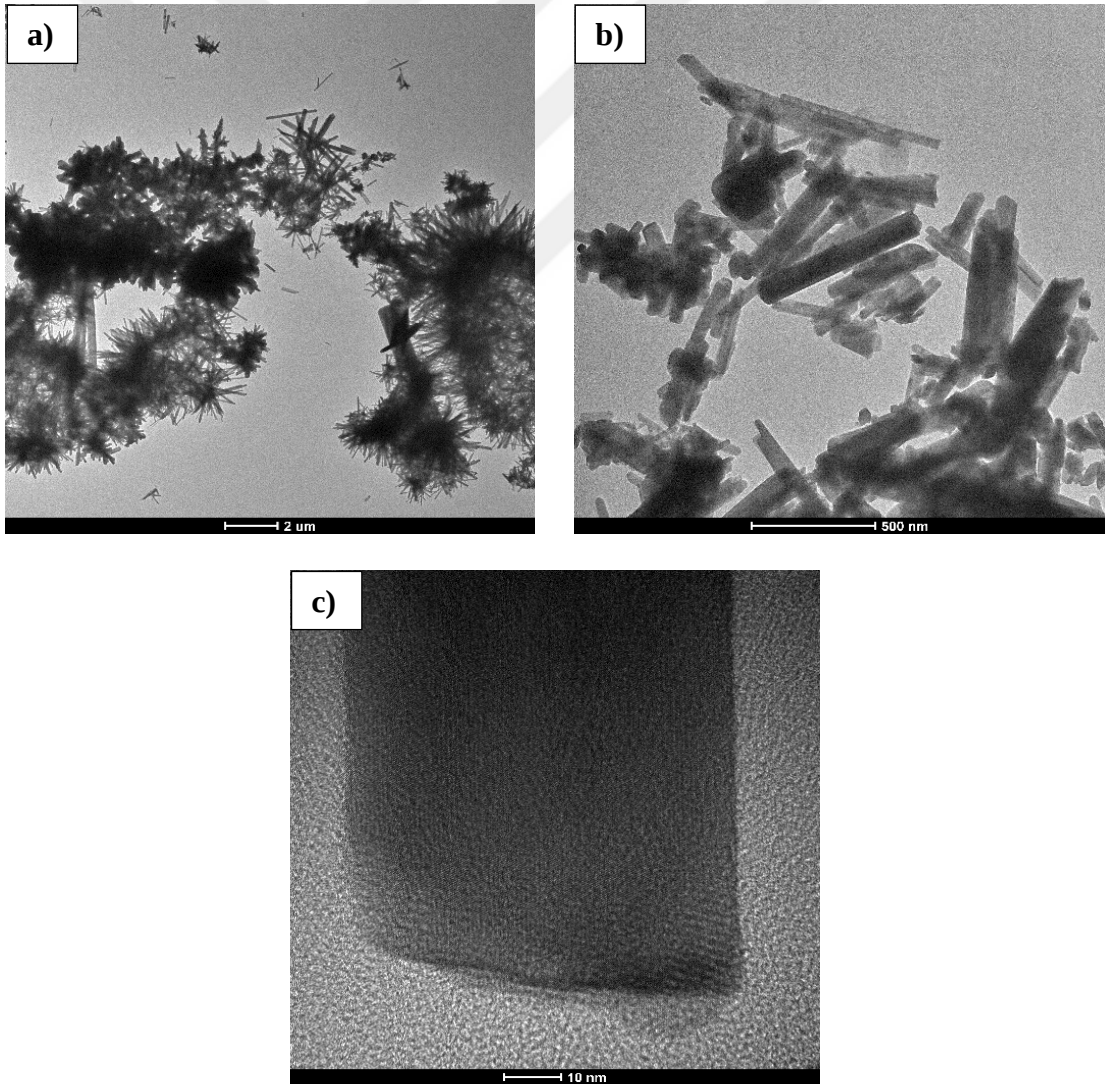
Şekil 47. Sentezlenen Bi_2S_3 'ün EDS spektrumu ve elementel analiz sonucu



Şekil 48. Sentezlenen Bi_2S_3 'ün farklı büyüt oranlarına alınan SEM görüntüleri

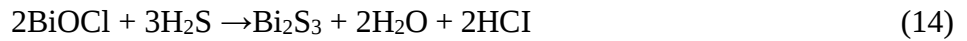
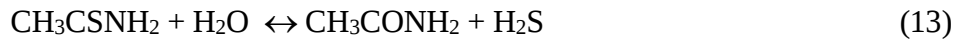
Sentezlenen Bi_2S_3 'ün morfolojik ve boyut analizi SEM analiz yöntemiyle yapılmıştır.

Yapılan analizlerle ilgili görüntüler sırayla Şekil 48’de verilmiştir. Farklı büyütme oranlarında alınan SEM görüntülerinde Bi_2S_3 ’e has deniz kestanesi (nano-urchin) nanoyapılarının görüldüğü ve literatür ile uyumlu olduğu anlaşılmıştır (Tang *et al.* 2010; Li *et al.* 2013). Ayrıca Şekil 48’de farklı büyütme oranlarında (a)10 bin, b) 20 bin c) 50 bin ve d)100 büyütme) alınan görüntülerde yaklaşık 5-15 μm arasında değişen boyutlarında düzenli olarak dağılmış deniz kestanesi yapılarının olduğu ve bu yapılar içerisinde ise katmanlı çubuk yapıda Bi_2S_3 topakları görülmektedir. Sentezlenen maddenin elementel kompozisyonunu belirlemek için yine aynı bölgede EDS analizi yapılmış ve Şekil 47’de verilmiştir. EDS spektrumunda sadece Bi ve S atomlarının sırayla K ve M kabuklarından gelen elektron enerjileri görülmektedir. Bu analizde Bi_2S_3 sentezinin gerçekleştiğinin bir başka kanıtıdır. Ayrıca EDS analizindeki atomik orana bakıldığında 62,60:37,40 (1,53) oranında olduğu görülmektedir. Bi_2S_3 bileşiğinde iki bizmut atomuna karşılık üç kükürt atomun karşılık geldiği dikkate alındığında sentezlenen ürünün Bi_2S_3 olduğunu EDS analiz de doğrulamaktadır



Şekil 49. Sentezlenen Bi_2S_3 ’un a) ile b) TEM ve c) HRTEM analiz görüntüleri

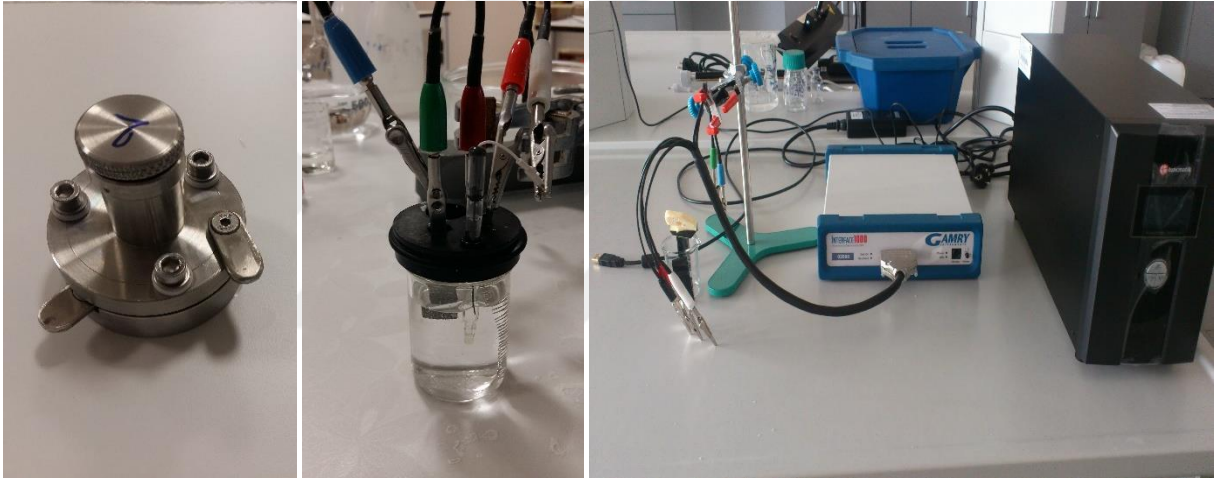
Sentezlenen Bi_2S_3 morfolojik ve boyut analizi SEM ile yapılmıştır. Yapının kristal yapısı, faz yönelimlerini belirlemek için TEM analizi yapılmıştır. Bu analiz işlemde sentezlenen örnek numune incelenmiş ve alınan görüntüler Şekil 49'de verilmiştir. Yapılan TEM analizinde çapları yaklaşık 5-15 μm aralığında değişen deniz kestanesine benzer Bi_2S_3 mikro küreler görülmüştür. Bu mikro yapıların literatür ile uyumlu olduğu anlaşılmıştır (Tang *et al.* 2010; Li *et al.* 2013; Tang 2010). Bu mikro küreler daha yakından bakıldığında birkaç nanometre kalınlığında ve yaklaşık 1 mikron uzunluğa sahip çok sayıda iyi düzenlenmiş nanoçubuk yapıların oluştuğu görülmektedir (Şekil 49a). Ayrıca şeklide 49a'da gösterilen dikene benzer yapıların çok sayıda özgün nanoçubuklardan oluştuğunu doğrulamaktadır. Ortorombik Bi_2S_3 yapısının, (002) düzlemine karşılık gelen ve 0,55 nm kafes aralığı olan tek bir Bi_2S_3 nanotabakasının HRTEM görüntüsü (Şekil 49c) verilmiştir. (002) düzleminden hesaplanan d mesafesi, XRD sonucuyla tutarlı olarak yaklaşık 0,55 nm'dir. Sentezlenen Bi_2S_3 için yapılan analiz sonuçları literatür çalışmaları ile uyumludur (Shao *et al.* 2001; Wang and Li 2004; Liu *et al.* 2005; Tang *et al.* 2010). Metal klorür tuzları sulu ortamda oksitlenerek bozunurlar (Denklem 12). Kükürtlü bileşikler tiyoasetamid gibi, sulu ortamda bozularak (denklem 13) H_2S gazının çıkmasına sebep olur. Daha sonra hidrotermal proseste H_2S yardımı ile BiOCl indirgenerek Bi_2S_3 oluşur (Denklem 14). Kükürt (S) kaynağı olarak tiyoasetamid kullanılarak Bi_2S_3 'nin sentezi için muhtemel reaksiyon aşağıda denklem 12, 13 ve denklem 14'deki gibi ifade edilebilir:



Hidrotermal yöntem ile Bi_2S_3 sentezinde herhangi bir sürfaktant kullanılmadın tek basamaklı olarak başarılı bir şekilde gerçekleştirilmiştir. Bi_2S_3 sentez için yapılan ön çalışmalarda, $\text{BiCl}_3/\text{CH}_3\text{CSNH}_2$ stokiyometrik oranın 1/6 mol olarak belirlenmiştir. Kritik reaksiyon sıcaklığı 170 $^\circ\text{C}$ ve reaksiyon süre ise 24 saat olarak bulunmuştur. Ayrıca karışım çözeltisinin pH değeri 2'den düşük olması gereklidir. Deneysel çalışmalar sonucu belirlenen bu parametreler sınır değer olarak bulunmuştur. Her iki madde içinde bu kritik değerlerin altında sentez gerçekleşmemektedir.

WS₂ ve Bi₂S₃'ün Nanoyapılarının Süperkapasitör Elektrot Davranışlarının İncelenmesi

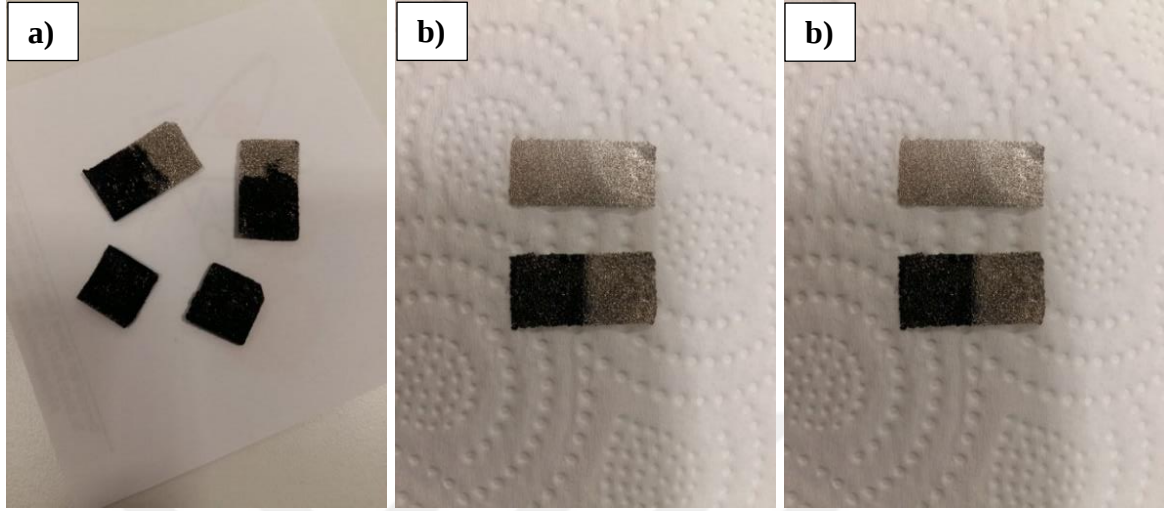
Hidrotermal yöntem ile yüksek saflıkta başarılı bir şekilde üretilen WS₂ ve Bi₂S₃'ün süperkapasitör davranışlarını incelemek için dönüşümlü voltametri (CV), sabit akımda şarj-deşarj (GCD) ve elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) testleri yapılmıştır. Bu doğrultuda elektrotların elektrokimyasal davranışlarının incelenmesi için üç elektrotlu sistem, enerji ve güç yoğunluklarını hesaplamak için iki elektrotlu sistem kullanılmıştır (Şekil 50). Bu testlerin sağlıklı ve tekrarlanabilir olması için kararlı bir elektrot yapısına sahip olması gereklidir. Yüksek performansa sahip ve kararlı bir elektrot için literatürde farklı yöntemler kullanılarak elektrotlar hazırlanmıştır. Bunlardan bazıları elektrot malzemesinin doğrudan preslenerek ya da bir alttaş üzerine sürülerek yapılmaktadır. Alttaş olarak genellikle Ni-köpük, Cu-köpük veya paslanmaz çelik gibi metaller üzerine çamur halinde sürülerek elektrotlar oluşturulmaktadır (Li *et al.* 2017; Pandit *et al.* 2017; Askari *et al.* 2018; Nagaraju *et al.* 2018).



Şekil 50. Elektrotların elektrokimyasal davranışlarının incelenmesinde kullanılan a) İkili elektrot, b) üçlü elektrot sistemi ve c) elektrokimyasal analiz sisteminin gösterimi

Süperkapasitör olarak kullanılacak elektrotların kararlılığının test etmek ve uygun çalışma parametrelerini belirlemek için bazı deneysel çalışmalar yapılmıştır. Bu çalışmalarda tungsten disülfür (WS₂) ve bizmut sülfür (Bi₂S₃) kullanılarak elektrotlar hazırlanmıştır. Materyal ve yöntem bölümünde bu elektrotlar nasıl hazırlandığı detaylı olarak anlatılmaktadır. Elektrotlar hazırlanma şekline göre üç gruba ayrılmıştır. Birinci grup elektrotlar önceden hazırlanan elektrot malzemeleri (aktif madde, BC ve PVDF) 1x2 cm boyutunda kesilen Ni-köpük alttaş üzerine doğrudan sürülerek kurutulmuştur (Şekil 51a). Bu elektrot daha sonra preslenerek ölçüm için hazır hale getirilmiştir. Bu elektrotlar tungsten disülfür için $W1=(Ni/WS_2)_{press}$ ve bizmut sülfür için $B1=(Ni/Bi_2S_3)_{press}$ olarak adlandırılmıştır. İkinci grup olarak, Ni-köpük önce preslenip daha sonra hazırlanan karışım üzerine sürülerek hazırlanmıştır (Şekil 51b). Bu elektrotlar ise sırayla $W2=(Ni)_{press}/WS_2$ ve $B2=(Ni)_{press}/Bi_2S_3$ olarak

adlandırılmıştır. Üçüncü grup olarak, maddeler 5 dakika havanda öğütülerek hazırlanan karışım preslenen Ni-köpük üzerine sürülerek hazırlanmıştır (Şekil 51c). Sırasıyla $W3=(Ni)_{press}/(WS_2)_{havan}$ ve $B3=(Ni)_{press}/(Bi_2S_3)_{havan}$ olarak adlandırılmıştır. Bu elektrotlar üç elektrotlu sistemde 1M Na_2SO_4 çözeltisinde içerisinde ayrı ayrı CV ve GCD testleri yapılmıştır.

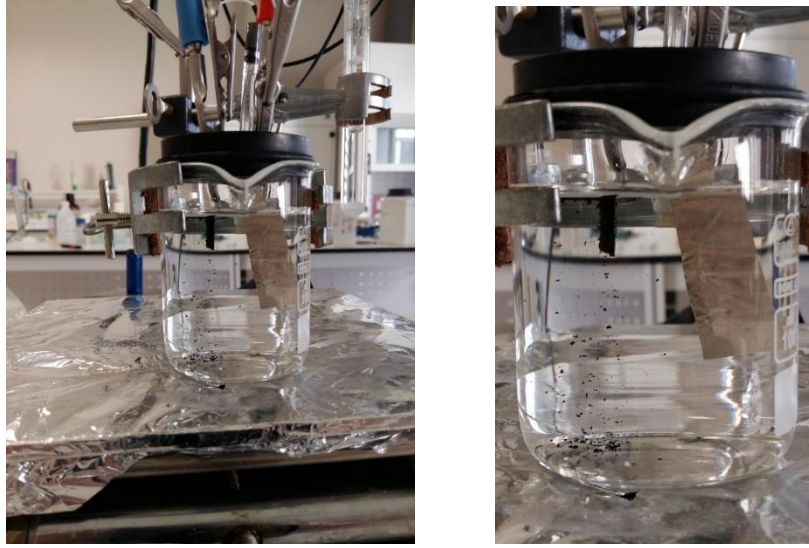


Şekil 51. a) Ni-köpük/aktif madde, b) Ni/aktif maddenin preslenmiş hali ve c) preslenmiş Ni-köpük ve üzerine aktif madde sürülmüş elektrotların gösterimi

Bu çalışma basamaklı olarak gerçekleştirilmiştir. Birinci grup olarak adlandırılan elektrotların elektrokimyasal davranışları incelendikten sonra ikinci ve üçüncü grup elektrotlar hazırlanarak incelenmiştir. Bu şekilde hem istenmeyen olumsuzluk giderilmiş hem de daha kararlı bir elektrot elde edilmiştir.

Yapılan çalışmalar sırayla WS_2 ve Bi_2S_3 şeklinde aşağıda verilmektedir. Her bir testin anlaşılır olması ve daha kolay karşılaştırma yapabilmek için, verilen grafiklerde CV analizleri, GCD testleri ve hesaplanan spesifik kapasitans değerleri verilmiştir. Elektrokimyasal kimyasal ölçümler her bir elektro için farklı tarama hızlarında (5, 10, 20, 50 ve 100 mV) alınan CV, farklı akım yoğunluklarında (0,5, 1, 2 ve 5 A/g) alınan şarj-deşarj testleri yapılmış ve spesifik kapasitans değerleri hesaplanmıştır.

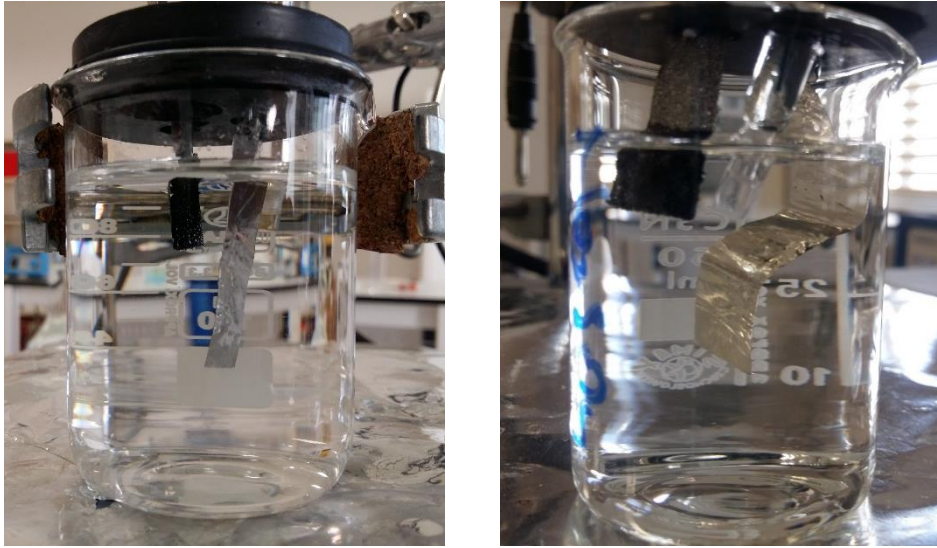
Ni-köpük üzerine doğrudan elektrot malzemesini aktarılıp preslenerek hazırlanan tüm 1. Grup elektrotlar çözelti ortamında elektrot yapısını kaybetmektedir. Elektrotların bu kararsızlığı Ni-köpük üzerine konan elektrot malzemesinin fazla olmasından ve presleme işleminden sonra bu fazla malzemenin çözelti ortamına dağılmasıdır. Elektrolit içerisine konan bir elektrotun çözelti içerisine nasıl dağıldığı Şekil 52’ de ayrıntılı olarak gösterilmektedir. Birinci grup elektrotların elektrolit içerisindeki kararsızlığından dolayı uygun çalışma elektrotu olarak seçilmemiştir.



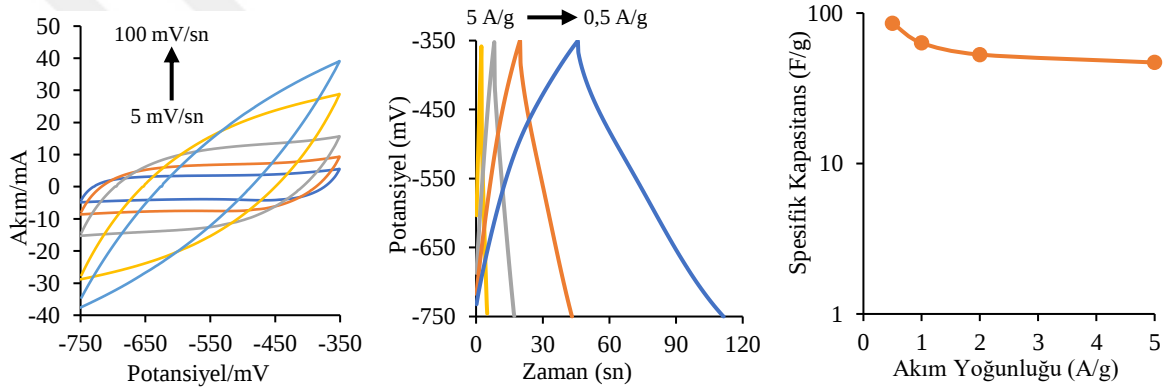
Şekil 52. 1. Grup elektrotların (W1 ve B1) elektrolit içerisinde dağılımı

Birinci grup elektrotlar çözelti ortamında elektrot yapılarını koruyamadıklarından dolayı, farklı bir elektrot kullanma ihtiyacı ortaya çıkmıştır. Ni-köpük yapısı itibariyle içerisinde boşluklar bulundurmaktadır. Elektrot malzemesi sürülürken bu boşluklara dolmakta ve preslenme işleminde ise bu malzemenin fazlası elektrot yüzeyinde askıda kalmaktadır. Askıda kalan bu fazla malzemeler elektrolit ortamında ise dağılmaktadırlar. Bu sebepten dolayı, ikinci grup olarak adlandırılan farklı elektrot hazırlama şekli ortaya çıkmıştır. İkinci grup elektrotlar hazırlanırken, ufak bir değişiklik yaparak hem daha az madde kullanımına sağlamak hem de kararlı bir elektrot oluşturması amaçlanmıştır. Ni-köpük içerisindeki boşlukları azaltmak için önce presleme işlemi yapılmıştır. Daha sonra elektrot malzemesi üzerine sürülerek elektrot hazırlanmıştır. Bu şekilde hazırlan 2. Grup elektrotların elektrolit içerisinde dağılmadığı gözlemlenmiştir (Şekil 53). Yapısal elektrot kararlılığı sağlandıktan sonra sırayla WS_2 ve Bi_2S_3 bileşikleri üç elektrotlu sistemde elektrokimyasal davranışları incelenmiştir.

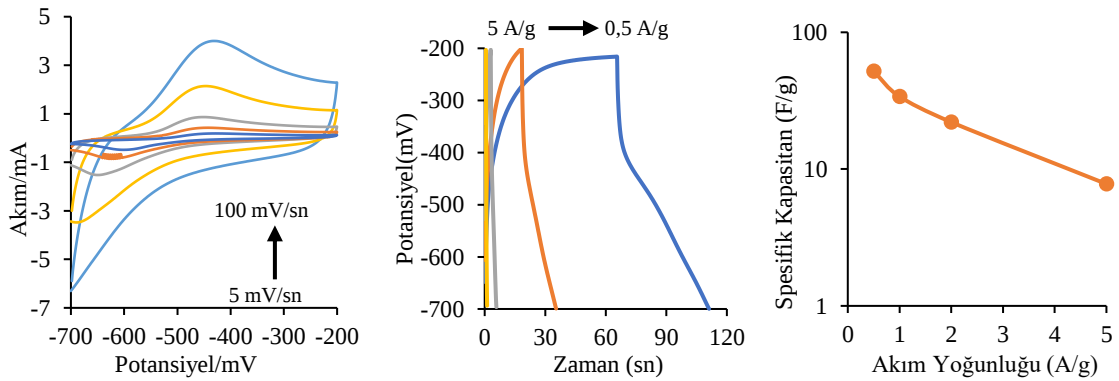
İlk olarak W2 ($(Ni)_{press}/WS_2$) elektrotu incelenmiştir. Farklı tarama hızlarında (5, 10, 20, 50 ve 100 mV) alınan CV voltamogramı Şekil 54a'da, farklı akım yoğunluklarında (0,5, 1, 2 ve 5 A/g) alınan şarj-deşarj testleri Şekil 54b'de ve akım yoğunluğuna bağlı olarak değişen spesifik kapasitans değerleri hesaplanarak Şekil 54c'de gösterilmiştir. W2 elektrotlar için yapılan çalışmada elektrot için uygun çalışma potansiyel aralığı CV ve GCD testleri ile birlikte belirlenmiştir. Çalışma potansiyel aralığı (-350) - (-750) mV olarak belirlenmiştir. Ayrıca yapılan şarj-deşarj testinde elektrotların çalışma potansiyel aralığı 400 mV olduğu GCD testinden belirlenmiştir. Yapılan şarj-deşarj testinde 0,5 A/g akım yoğunluğunda spesifik kapasitans değeri sırayla 85 F/g olarak bulunmuştur. Bu çalışmada, WS_2 'un için W2 elektrotunun uygun olduğu anlaşılmıştır.



Şekil 53. 2. Grup elektrotların (W2 ve B2) elektrolit içerisindeki durumunu



Şekil 54. W2 elektrotu için alınan a) CV voltamogramı, b) Şarj-deşarj grafiği ve c) GCD testinden hesaplanan spesifik kapasitans değerleri.



Şekil 55. B2 elektrotları için alınan a) CV voltamogramı, b) Şarj-deşarj grafiği ve c) GCD testinden hesaplanan spesifik kapasitans değerleri

İkinci grupta yer alan B2 elektrotu, aynı grupta olan W2 elektrotu ile aynı şekilde hazırlanmıştır. W2 elektrotu için yapılan elektrokimyasal çalışmaları B2 elektrotu içinde yapılmıştır. B2 elektrotun farklı tarama hızlarında (5, 10, 20, 50 ve 100 mV) alınan CV

voltamogramı Şekil 55a'da, farklı akım yoğunluklarında (0,5, 1, 2 ve 5 A/g) alınan şarj-deşarj testleri Şekil 55b'de ve akım yoğunluğuna karşı hesaplanan spesifik kapasitans değerlerinin değişimi ise Şekil 55c'de verilmiştir. Çalışma potansiyel aralığı B2 için (-200) - (-700) mV olarak belirlenmiştir. Ayrıca yapılan şarj-deşarj testinde elektrotların çalışma potansiyel aralığı 500 mV olduğu GCD testinden belirlenmiştir. B2 elektrotu için 0,5 A/g akım yoğunluğunda alınan GCD testinden hesaplanan spesifik kapasitans değeri 51 F/g olarak hesaplanmıştır. Şekil 55c'de verilen grafikte akım yoğunluğu arttıkça spesifik kapasitans değerinin çok hız azaldığı görülmektedir. 5 A/g'da bu değerin 10 F/g'ın altında olduğu anlaşılmaktadır.

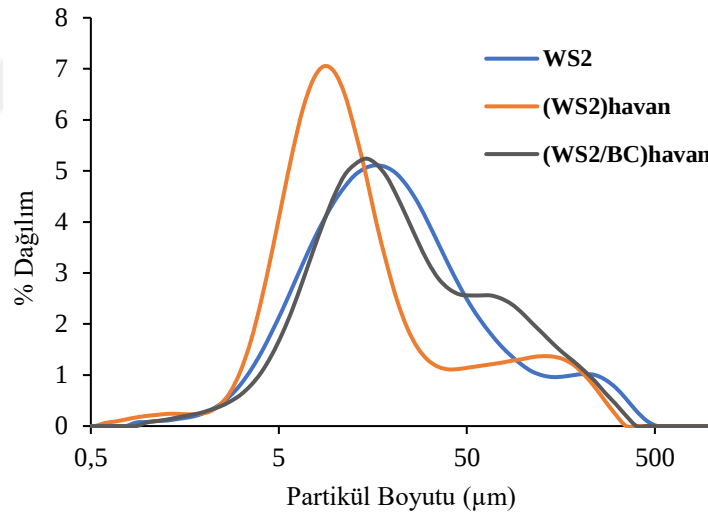
Birinci grup elektrotların elektrolit ortamında göstermiş oldukları yapısal kararsızlık, ikinci grup elektrotlarda görülmemiştir (Şekil 53). Elektrokimyasal testler süresince de yapısal bir bozukluk ortaya çıkmamıştır. Preslenmiş Ni-köpük üzerine elektrot malzemesinin sürülmesiyle elde edilen elektrotlar çalışma ortamı için uygun olarak kabul edilmiştir. Fakat spesifik kapasitans değerlerinin düşük olmasından dolayı tercih edilmemiştir.

Bu elektrotların spesifik kapasitans değerlerini artırmak için farklı bir yöntem kullanılarak 3. grup elektrot hazırlanmıştır. Spesifik kapasitans değeri artırmak için elektrot malzemeleri bir havanda öğütülerek Ni-köpük üzerine sürülmüştür. Bu şekilde elektrot malzemelerinin partikül boyutunu düşürerek elektrotun iç direncin azalmasını sağlamak ve kapasitans değerinin artırılması amaçlanmıştır.

Üçüncü grup olarak hazırlanan elektrotların elektrokimyasal ölçümleri yapılmış ve değerlendirilmiştir. İkinci grubu kıyasla kapasitans değerinde ciddi anlamda bir artış olduğu anlaşılmıştır. WS_2 ve B_2S_3 elektrot malzemeleri için uygun elektrot hazırlama yöntemi 3. Grup olarak belirlenmiştir. Data verilerini tekrarlanmaması için üçüncü grup elektrot olarak adlandırılan elektrotların süperkapasitör davranışları ayrıntılı olarak 'Elektrotların Süperkapasitör Davranışlarının İncelenmesi' başlık altında ayrıntılı olarak verilmiştir. Elektrot malzemelerin havanda öğütülmesi işlemi kapasitans değerinde kayda değer bir artışa sebep olmuştur. Bu sebepten dolayı elektrot malzemelerinin partikül boyut dağılımları incelenmiştir.

Elektrot Malzemelerinin Yüzey Morfolojisi ve Partikül Boyut Analizi

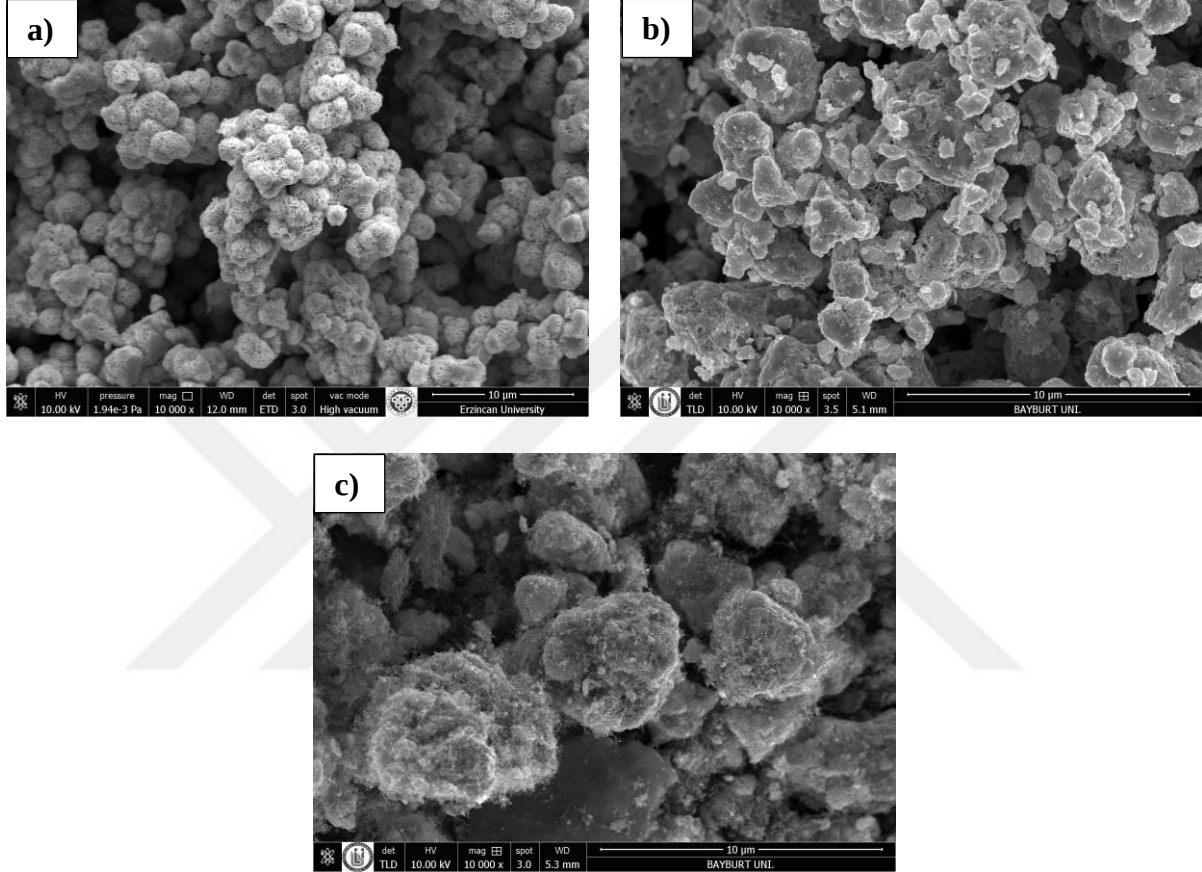
Elektrot malzemeleri farklı yöntemler kullanılarak elektrotlar hazırlanmıştır. Bu elektrotlar ile yapılan elektrokimyasal ölçümlerde spesifik kapasitans değerinin ve potansiyel pencere aralığının, fiziksel bir işlem olan havanda döğme işlemi yapıldığında arttığı belirlenmiştir. Bu sebepten dolayı WS_2 ve B_2S_3 'ün partikül boyut dağılım analizi yapılmıştır. Her bir madde için üç ayrı analiz işlemi gerçekleştirilmiş. İlk önce, toz halinde sentezlenmiş olan WS_2 ve B_2S_3 bileşikleri hiçbir fiziksel işlem yapılan doğrudan partikül boyutu analizi yapıştır. İkinci olarak, Bu bileşikler, elektrot hazırlanma safhasında olduğu gibi 5 dakika havanda öğütüldükten sonra analiz işlemi yapılmış ve $(WS_2)_{havan}$ ve $(B_2S_3)_{havan}$ olarak adlandırılmıştır. Son olarak, iletkenlik sağlamak için kullanılan karbon black (BC) ile karıştırılıp yine havanda 5 dakika öğütüldükten sonra analiz işlemi yapılmıştır. Bu örnekler ise $(WS_2/BC)_{havan}$ ve $(B_2S_3/BC)_{havan}$ olarak adlandırılmıştır. Partikül boyutu analiz ile eş zamanlı olarak elektrot malzemelerinin yüzey morfolojisi SEM ile belirlenmiştir. Bu şekilde, her bir madde de meydana gelen morfolojik değişiklikler ve partikül boyutundaki değişimin incelenmiştir.



Şekil 56. WS_2 , $(WS_2)_{havan}$ ve $(WS_2/BC)_{havan}$ bileşikleri için yapılan partikül boyut analizi

İlk önce toz halinde olan WS_2 doğrudan alınarak partikül boyut analizi yapılmıştır. Daha sonra WS_2 havanda 5 dakika öğütüldükten sonra analiz edilmiş ve son olarak WS_2 ve BC karıştırılarak yine havanda öğütüldükten sonra analiz işlemi yapılmıştır. Bu analiz sonuçları şekil 56'de karşılaştırmalı olarak verilmiştir. Yapılan partikül boyut analizinde WS_2 için partikül boyut dağılımı 0,872 µm ile 454 µm arasında değiştiği ve en fazla 16 µm çapında WS_2 malzemesi olduğu anlaşılmaktadır. WS_2 için hesaplanan teorik spesifik yüzey alanı ise 55,6 m²/kg olarak belirlenmiştir. İkinci örnek için $(WS_2)_{havan}$, boyut 0,46 µm ile 127 µm arasında

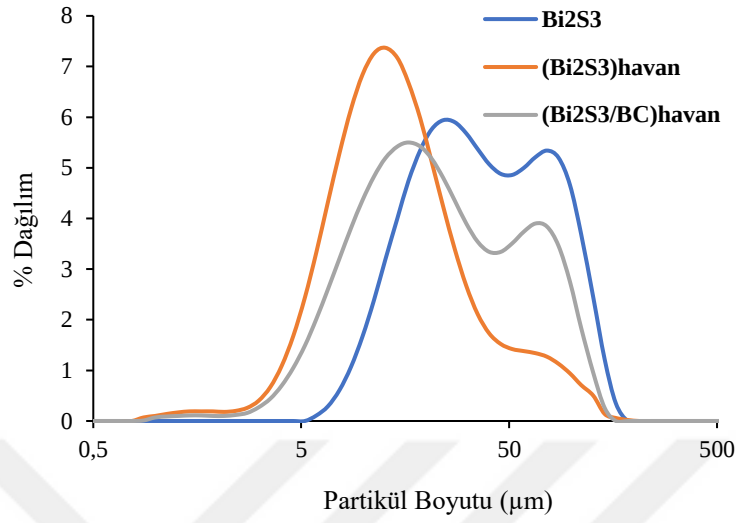
değiştirdiği görülmektedir (Şekil 56). Ayrıca en fazla 10 µm çapında partikül bulunduğu anlaşılmıştır. $(WS_2)_{havan}$ için teorik Spesifik yüzey alanı ise 63,51 m²/kg olarak verilmiştir. Üçüncü örnek olarak ise WS_2 ve BC bir havanda öğütüldükten sonra yapılan analizin sonucu, boyut dağılımı $(WS_2/BC)_{havan}$ için 0,991 µm ile 310 µm arasında olduğu ve en fazla bulunan partikül boyutu 17 µm olarak belirlenmiştir (Şekil 56). Spesifik yüzey alanı ise 423 m²/kg olarak belirlenmiştir.



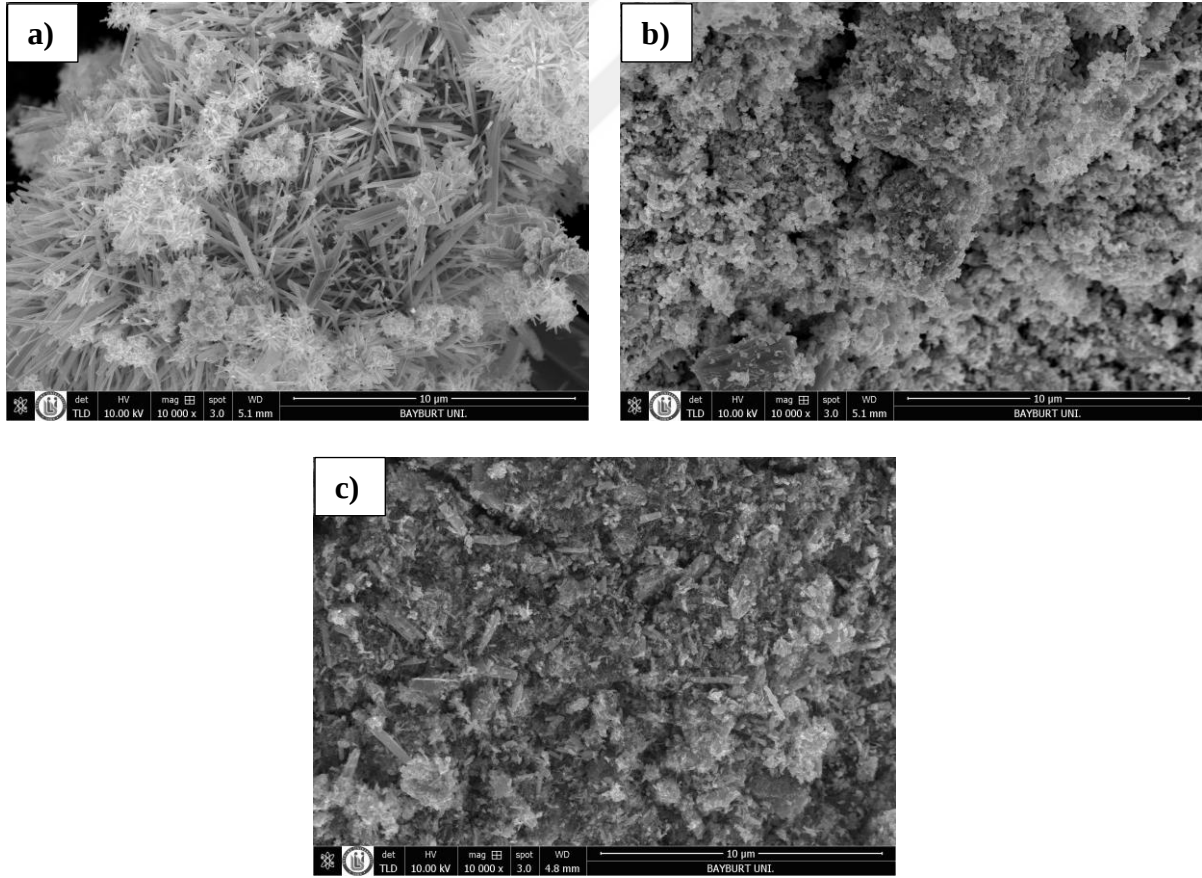
Şekil 57. WS_2 'un işlem görmemiş hali a) WS_2 , havanda dövüldükten sonra b) $(WS_2)_{havan}$ ve black karbon (BC) ile karıştırıldıktan sonra c) $(WS_2/BC)_{havan}$ için alınan SEM görüntüleri

Partikül boyutu analizi yapılan WS_2 örneklerinin SEM analizi de yapılmıştır. WS_2 , $(WS_2)_{havan}$ ve $(WS_2/BC)_{havan}$ örneklerinin SEM analizi Şekil 57'de verilmiştir. WS_2 materyali havanda öğütülmeden önce kendine has nanogül (nanoflower) yapısı ve düzenli bir morfolojiye sahip olduğu görülmektedir (Şekil 57a). Havanda öğütme işlemi yapıldığında ise nanogül yapısının bozulduğu ve farklı boyutlarda yüzeye dağıldığı görülmektedir (Şekil 57b). Ayrıca Şekil 56'de verilen partikül boyut dağılımındaki değişiminde açıklamaktadır. Üçüncü olarak, BC/ WS_2 karışımının morfolojik yapısı ve partikül boyundaki değişimi Şekil 57c'de verilmiştir. Burada BC materyali ile WS_2 materyalinin homojen bir şekilde karıştığını ve tamamen yapının değiştiği görülmektedir. Ayrıca Şekil 57a'da görülen nanoyapıların kaybolduğu farklı boyutlarda ve çaplarda partiküllerin yüzeyde olduğu gözlemlenmiştir. Sonuç olarak havanda

öğütme işleminin partikül boyutunu belli oranda düşürdüğü anlaşılmıştır. Fakat BC materyalini WS_2 materyalini ile etkileşmesi ile partikül boyutunda bir miktar artışa sebep olmuştur.



Şekil 58. Bi_2S_3 , $(Bi_2S_3)_{havan}$ ve $(Bi_2S_3/BC)_{havan}$ örnekleri için yapılan partikül boyut analizi



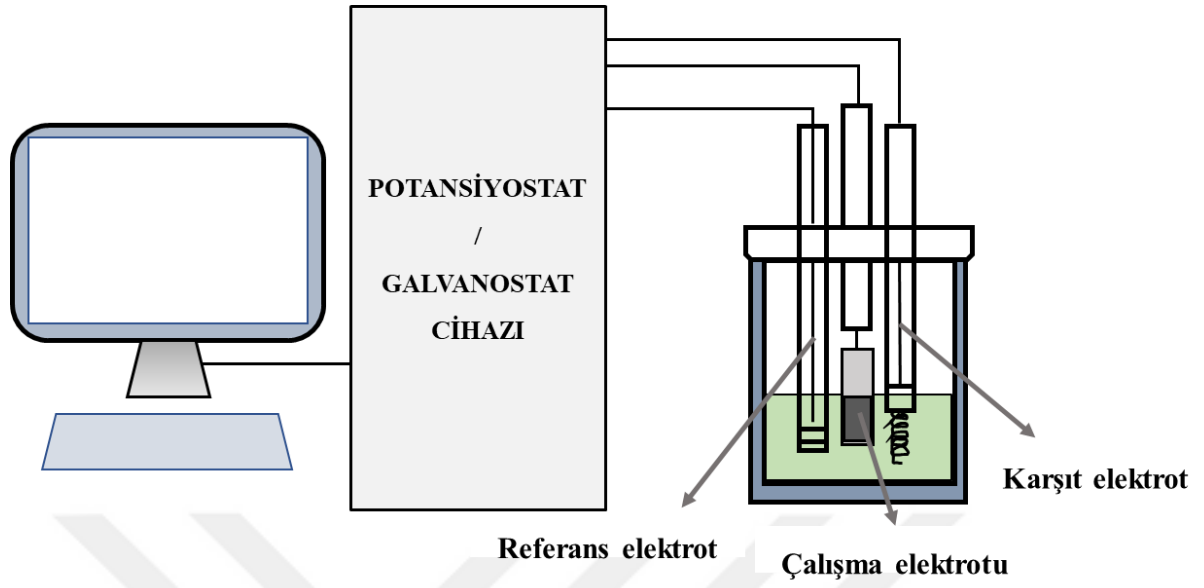
Şekil 59. Bi_2S_3 'ün işlem görmemiş hali a) Bi_2S_3 , havanda dövüldükten sonra b) $(Bi_2S_3)_{havan}$ ve black karbon (BC) ile karıştırıldıktan sonra c) $(Bi_2S_3/BC)_{havan}$ için alınan SEM görüntüleri

Bi_2S_3 için aynı şekilde üç farklı örnek hazırlanarak partikül boyut analizi yapılmıştır. Bu analiz sonuçları Şekil 58’de karşılaştırmalı olarak verilmiştir. Bi_2S_3 için boyut dağılımı 5,92 μm ile 163 μm arasında olduğu ve en fazla bulunan partiküller ise 85 ve 25 μm çapındadır (Şekil 58). Spesifik yüzey alanı ise 29,47 m^2/kg olarak belirlenmiştir. İkinci örnek için $(\text{Bi}_2\text{S}_3)_{\text{havan}}$, partikül boyut dağılımı 0,872 μm ile 133 μm arasında değişmektedir. En fazla 13 μm çapında partikül bulunmaktadır (Şekil 58). Spesifik yüzey alanı ise 75,65 m^2/kg olarak bulunmuştur. Üçüncü örnek olarak ise Bi_2S_3 ve BC karışım $((\text{Bi}_2\text{S}_3/\text{BC})_{\text{havan}})$ için boyut dağılımı 1,45 μm ile 144 μm arasında olduğu belirlenmiştir. Bu örnek için en fazla 19 ile 77 μm çapında partikül bulunmuştur (Şekil 58). Spesifik yüzey alanı ise 375,9 m^2/kg olarak bulunmuştur.

Partikül boyutu analizi yapılan Bi_2S_3 , $(\text{Bi}_2\text{S}_3)_{\text{havan}}$ ve $(\text{Bi}_2\text{S}_3/\text{BC})_{\text{havan}}$ örneklerinin SEM analizi de Şekil 59’da verilmiştir. Doğrudan toz halinde alınarak analiz yapılan Bi_2S_3 bileşiğinin SEM görüntüsünde, birden fazla nanoyapıda deniz kestanesi şekli bir araya kendine has bir yapı oluşturduğu görülmektedir (Şekil 59a). Bu malzeme havanda dövüldükten sonra alınan SEM görüntüsünde, Bi_2S_3 ’e özgü bu deniz kestanesi şekli kaybolduğu ve daha küçük boyutlarda farklı şekiller aldığı görülmüştür (Şekil 59b). Oluşan bu yeni şekillerin ilk örnekteki deniz kestanesi şeklinden daha küçük boyutlarda olduğu anlaşılmıştır.

Son olarak, aynı şartlar hazırlanan $(\text{Bi}_2\text{S}_3/\text{BC})_{\text{havan}}$ karışımın SEM görüntüsü Şekil 59c’de verilmiştir. İlk iki örnekten çok farklı bir yapıya sahip olduğu ve BC malzemesi ile iyi bir karışım oluşturduğu görülmektedir. İkinci örneğe kıyasla partikül boyutunun biraz arttığı görülmektedir. Her üç örnek için alınan SEM görüntülerinde partikül boyutlarının açıkça değiştiği görülmektedir. Daha önce bahsedilen partikül boyutuna analizini destekler nitelikte görüntüler elde edilmiştir. Sonuç olarak, Bi_2S_3 elektrot malzemesinin partikül boyutunun havanda dövülme işleminden sonra azaldığı, SEM ve partikül boyut analiz ile belirlenmiştir. Ayrıca BC malzemesinin Bi_2S_3 ile etkileşerek oluşan yeni karışımın partikül boyutu üzerinde bir artışa sebep olmuştur.

Elektrotlarının Üç Elektrotlu Sistemde Elektrokimyasal Davranışlarının İncelenmesi

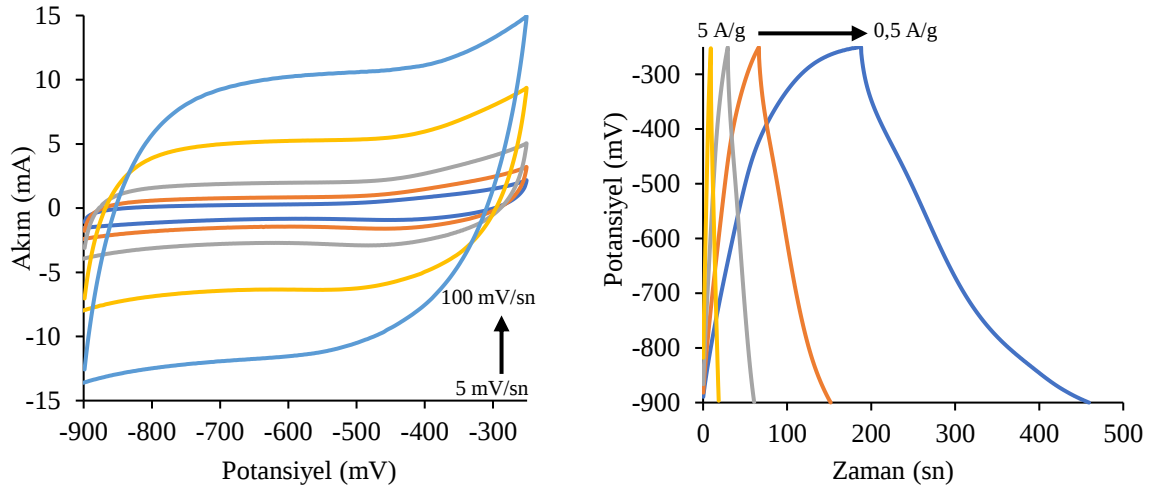


Şekil 60. Üç elektrotlu bir elektrokimyasal sistemin temsili gösterimi

Daha önce 1. ve 2. grup elektrotlar farklı şekilde hazırlanmış, yapısal kararlılıkları incelenmiş ve elektrokimyasal ölçümleri yapılmıştır. Bu çalışmalar sonucunda, birinci grup elektrotlar elektrolit ortamında dağıldığı için uygun bulunmamıştır. İkinci grup elektrot yapısal olarak kararlı olmasına rağmen spesifik değerleri çok düşük olduğu için tercih edilmemiştir.

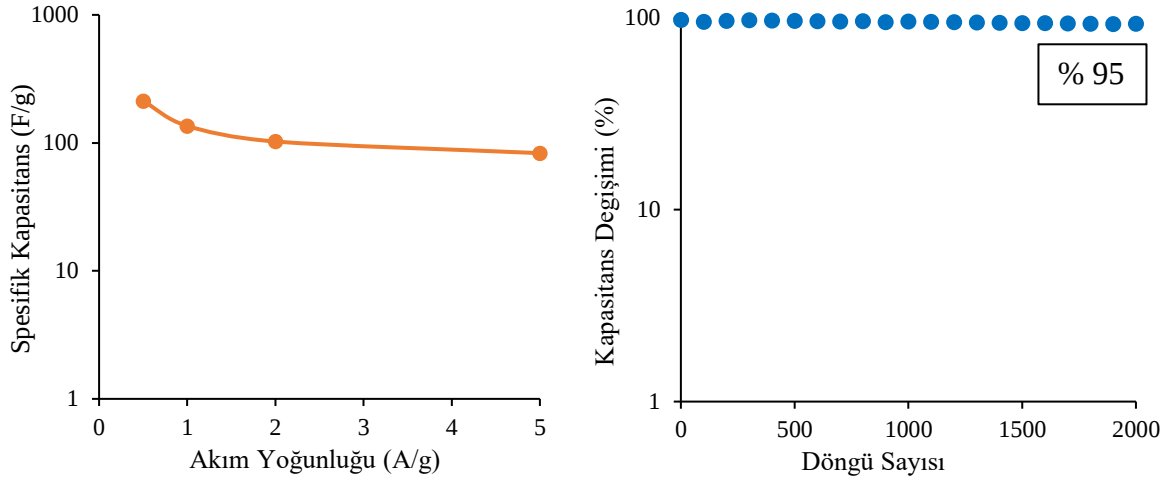
Bu sebepten dolayı üçüncü grup elektrotlar tasarlanmıştır. Bu elektrotlar (W3 ve B3), elektrolit malzemelerinin havanda öğütüldükten sonra Ni-köpük üzerine sürülerek hazırlanmasından ibarettir. Yapılan çalışmalarda 3. grup elektrotun en uygun yapıda ve özellikte olduğu belirlenmiştir. Üçüncü grup elektrot olarak hazırlanan ve elektrokimyasal ölçümleri yapılan W3 ve B3 elektrotları bu bölümde ayrıntılı olarak ele alınmıştır. Bu elektrotların elektrokimyasal davranışları üç elektrotlu sistem içerisinde 1 M Na₂SO₄ elektroliti içinde incelenmiştir.

Süperkapasitör davranışlarının incelenmesi için önceden belirlenen şartlarda CV, GCD ve EIS analizleri yapılmıştır. Ayrıca her bir elektrotun döngü kararlılığı test edilmiş ve spesifik kapasitans değerleri hesaplanmıştır. W3 ve B3 elektrotları üç elektrot sisteminde elektrot elektrokimyasal davranışların incelenmesinde ve iki elektrotlu sistemde ise enerji, güç vb. gibi değerlerini hesaplanmasında kullanılmıştır. Bu elektrotların elektrokimyasal davranışları incelendikten sonra ikili elektrot sisteminde süperkapasitör davranışları incelenmiştir.



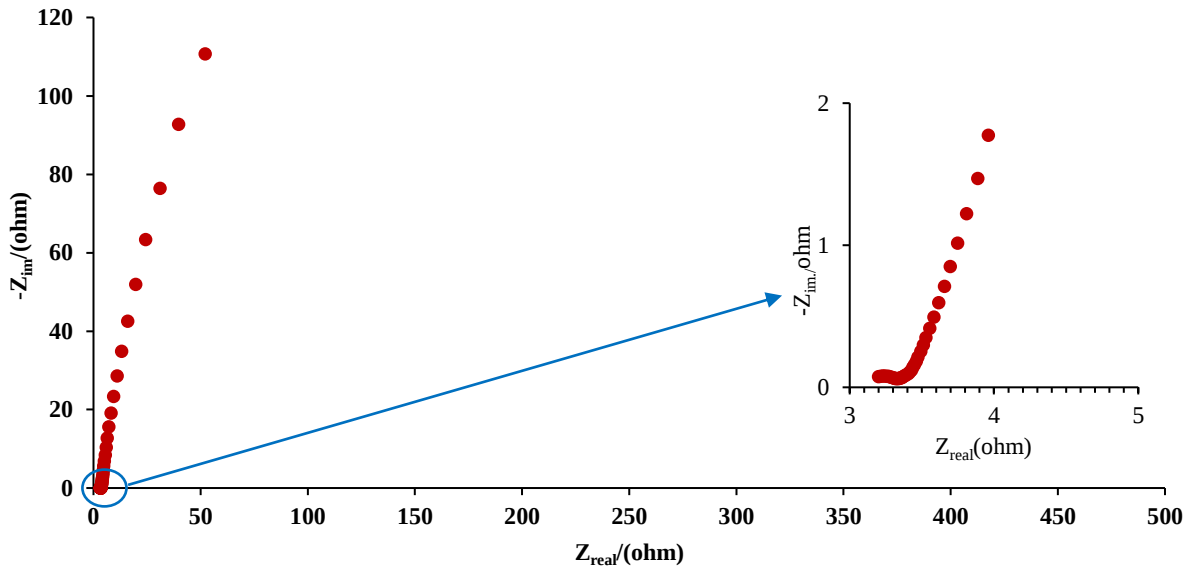
Şekil 61. W3 elektrotu için a) 5, 10, 20, 50 ve 100 mV tarama hızlarında alınan CV ve b) 0.5, 1, 2 ve 5 A/g akım yoğunluğunda alınan GCD ölçümleri

WS₂ malzemesi için 3. grup elektrot olarak hazırlanan (Ni)_{press}/(WS₂)_{havan} (W3) elektrotu 1 M Na₂SO₄ elektrolit içinde yapılan dönüşümlü voltametri çalışmaları yapılmıştır. Bu çalışmada en ideal çalışma potansiyel aralığı belirlenmiştir. W3 elektrotu için ideal akım-potansiyel eğrileri olarak kabul edilen profiller (-900) - (-250) mV arasındaki potansiyel penceresinde gözlenmiştir. Farklı tarama hızlarında kaydedilen dönüşümlü voltamogramlarda (Şekil 61a), dikdörtgensel şekle yakın grafikler gözlemlenmiştir. Ayrıca, bu elektrot için artan tarama hızlarında akımda arttığı ve akım-potansiyel eğrilerinde dikdörtgen biçimden az bir sapma olduğu tespit edilmiştir. Üç elektrotlu hücre içinde dönüşümlü voltametri çalışmalarından elde edilen bu sonuçlar, W3 elektrotun ideal bir süperkapasitör malzemesi olabileceğini ortaya koymuştur. İdeal çalışma potansiyel aralıkları sadece CV değil aynı zamanda yapılan GCD test sonuçları ile belirlenmiştir. Sabit akımda şarj-deşarj testleri yapılarak W3 elektrotun şarj-deşarj kararlılığı, döngü ömrü ve spesifik kapasitans değerleri gibi önemli parametreleri belirlenmiştir. GCD ölçümleri üçlü elektrot sistemde ve 1 M Na₂SO₄ elektrolit ortamında gerçekleştirmiştir. Bu çalışmada 0.5, 1, 2 ve 5 A/g gibi farklı akım yoğunluklarında, (-900) - (-250) mV potansiyel aralığındaki şarj-deşarj süreleri tespit edilmiştir. Bu testle ilgili şarj-deşarj eğrileri Şekil 61b’ de verilmiştir. Grafikten de anlaşılabacağı üzere W3 elektrotun 0,5 A/g şarj-deşarj profili üçgene benzer bir şekil sergilemektedir. Bu profil şekli süperkapasitör elektrotlar için ideal bir şarj-deşarj davranışı gösterdiği kabul edilmektedir. Ayrıca farklı akım yoğunluklarına karşı hesaplanan spesifik kapasitans değerleri Şekil 62a’de verilmiştir. W3 elektrotu 5 A/g akım yoğunluğu ve (-900) - (-250) mV aralığında döngü (2000 döngü) testleri de gerçekleştirilmiştir (Şekil 62b). Bu analiz neticesinde, W3 redoks aktif elektrot malzemesinin iki bin şarj-deşarj döngüsünden sonra bile spesifik kapasitans değerinin yaklaşık % 95’sine koruduğu anlaşılmıştır.



Şekil 62. W3 elektrot için a) farklı akım yoğunluklarına karşı hesaplanan spesifik kapasitans değerleri ve b) döngü sayısı ile % kapasitans değişimi

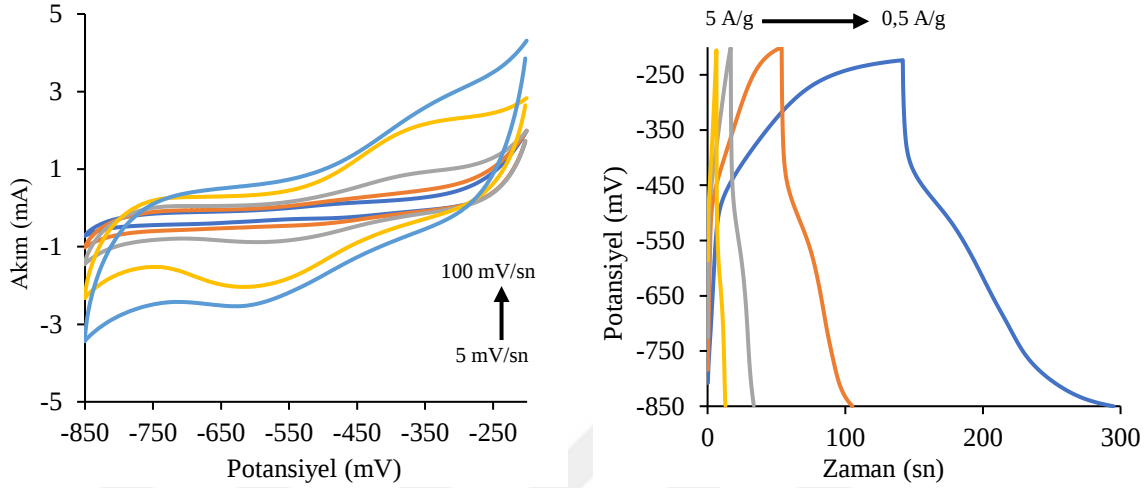
Son olarak ise elektrokimyasal empedans spektroskopisi testleri yapılmıştır. Şekil 63’de verilmiş olan ve 0,01 Hz ile 10 kHz frekans aralığında kaydedilen empedans eğrilerinde (Nyquist eğrisi); yüksek frekans bölgeleri için çok küçük yarım daire deseni ve düşük frekans bölgeleri için de $-Z_{im}$ eksenine paralel artışlar gözlenmiştir. Bu durum, W3 redoks aktif elektrotu ideal yakın bir süperkapasitör davranış gösterdiğini belli etmektedir. Ayrıca, Nyquist eğrilerinden yararlanılarak, süperkapasitör uygulamaları açısından oldukça önemli olan sisteme ait iç direnç değerleri de tespit edilmiştir. Buna göre W3 elektrotunun hücre çözelti direnci (R_c) $3,2 \Omega$ ve $0,3 \Omega$ ’luk bir iç dirence (R_{ct}) sahip olduğu belirlenmiştir. Bu değer birçok uygulama için kabul edilebilir makul bir iç direnç değeridir.



Şekil 63. W3 elektrotu için 0,01 Hz ile 10 kHz frekans aralığında yapılan EIS test

Sonuç olarak, bu performans testleri ile W3 elektrotun süperkapasitör uygulamaları için

uygun bir aktif malzemesi olabileceği anlaşılmıştır. Bir geçiş metali dikalkojenit olarak, söz konusu elektrot malzemesi en iyi performansını 1 M Na₂SO₄ sıvı destek elektroliti içerisinde (-900) - (-250) V potansiyel aralığında göstermiştir. Ayrıca 0,5 A/g yoğunluğunda 212 F/g'lık spesifik kapasitans değerine ulaşmıştır.

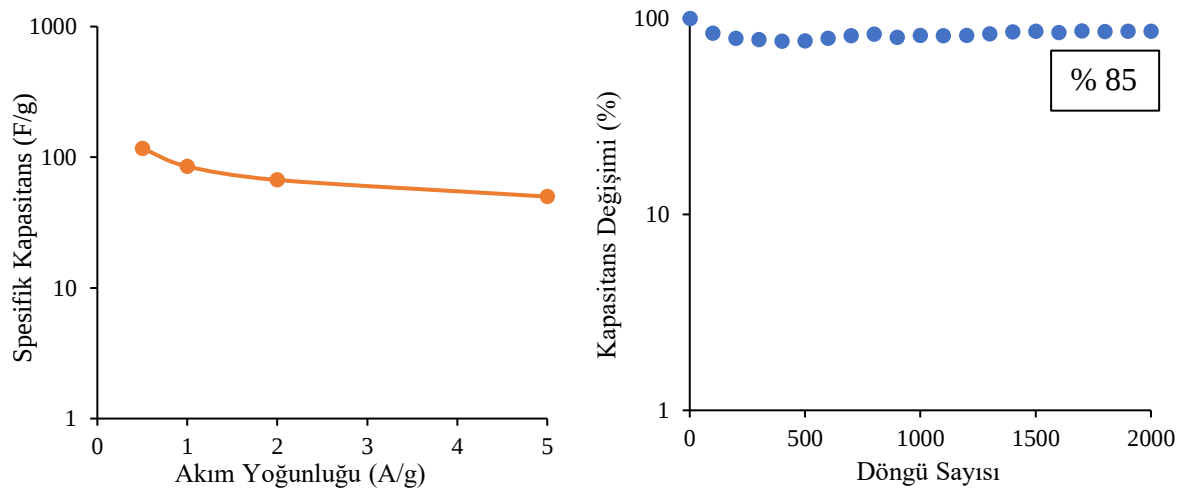


Şekil 64. B3 elektrotu için elektrot için a) 5, 10, 20, 50 ve 100 mV tarama hızlarında alınan CV ve b) 0,5, 1, 2 ve 5 A/g akım yoğunluğunda alınan GCD ölçümleri

Bi₂S₃ elektrotların CV ölçümleri, 3. Grup olarak hazırlanan B3 elektrotu olarak ön çalışmalarda model elektrot olarak seçilen (Ni)_{press}/(Bi₂S₃)_{havan} (B3) elektrotu kullanılarak üç elektrotlu sistemde 1 M Na₂SO₄ elektrolit ortamında (-850) - (-200) mV arasındaki potansiyel penceresinde alınmıştır. Bu elektrot için ideal akım-potansiyel eğrileri farklı tarama hızlarında kaydedilmiştir. Bu dönüşümlü voltamogramlarda Şekil 64a'da verilmiştir. Elektrokimyasal çift tabaka kapasitansa sahip elektrotların voltamogramları genellikle dikdörtgen şekline sahip olduğu bilinmektedir. Şekil 64a'da verilen voltamogramdan, bu elektrotun dikdörtgen şeklinden farklı bir CV davranışı sergilediği görülmektedir. B3 elektrotunun psödokapasitif özellik gösterdiği, dönüşümlü CV voltamogramdan anlaşılmaktadır. Ayrıca bu elektrot için artan tarama hızlarında akım yoğunluklarının da arttığı ve akım-potansiyel eğrilerindeki şeklin değişmediği görülmüştür. Üç elektrotlu hücre içinde dönüşümlü voltametri çalışmalarından elde edilen bu sonuçlar, B3 elektrotun ideal bir süperkapasitör malzemesi olabileceğini düşünülmektedir.

B3 elektrotu için ideal potansiyel pencere aralığı CV ve GCD testleri karşılaştırılarak belirlenmiştir. Ayrıca GCD testi elektrotun şarj-deşarj ve döngü ömrü kararlılığı ile net spesifik kapasitans değerideşarj/zaman grafiğinden türetilerek hesaplanmıştır. B3 elektrotunun elektrokimyasal kararlılığının belirlemek için 1 M Na₂SO₄ elektrolit ortamında 0,5, 1, 2 ve 5 A/g gibi farklı akım yoğunluklarında ve (-850) - (-200) mV potansiyel aralığında şarj-deşarj süreleri tespit edilmiştir. Şekil 64a'de görüldüğü üzere, elektrotun şarj-deşarj profili eşkenar üçgene

benzemektedir. Bu profil şekli süperkapasitör elektrotlar için ideal bir şarj-deşarj davranışı olarak kabul edilmektedir. 5 A/g akım yoğunluğu ve (-850) - (-200) mV aralığında sabit akım şarj-deşarj tekniği kullanılarak uzun süreli şarj-deşarj testleri de gerçekleştirilmiştir (Şekil 65b).



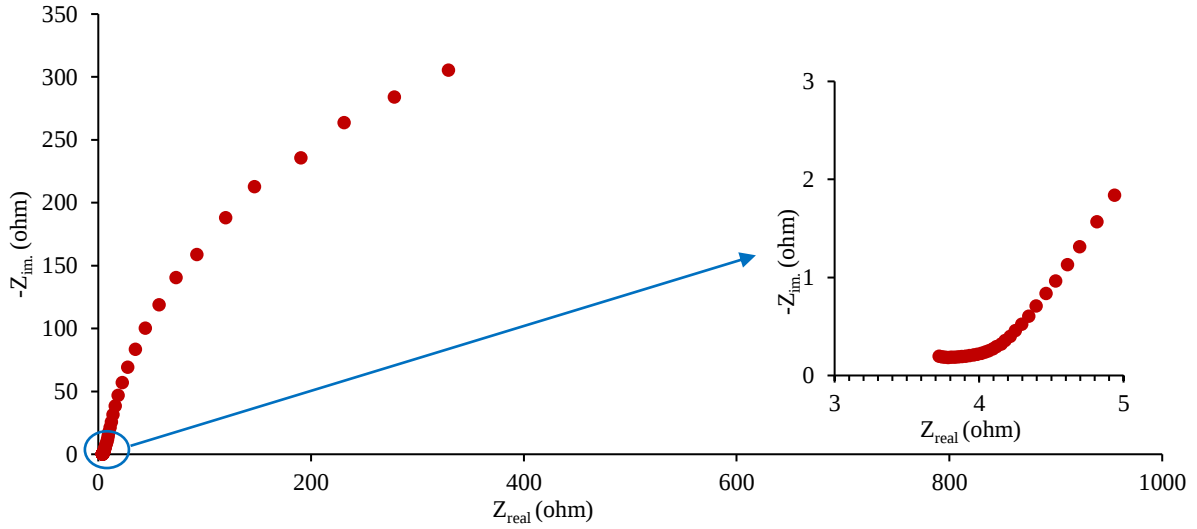
Şekil 65. B3 elektrot için a) farklı akım yoğunluklarına karşı hesaplanan spesifik kapasitans değerleri ve b) döngü sayısı ile % kapasitans değişimi

Bu analiz neticesinde, B3 redoks aktif elektrot malzemesinin iki bin şarj-deşarj döngüsünden sonra dalgalı bir kararlılık sergilemesine rağmen kapasitesinin % 85'sine yakınına koruduğu anlaşılmıştır (Şekil 65b). Farklı akım yoğunluklarına karşı hesaplanan spesifik kapasitans değerleri Şekil 65.a'de verilmiştir.

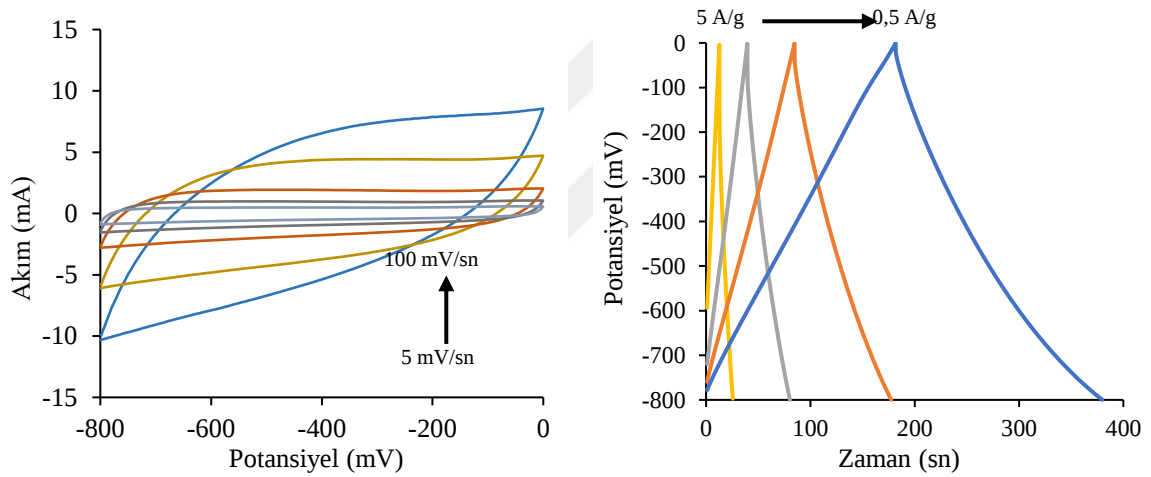
Sonuç olarak, bu performans testleri ile B3 elektrotun süperkapasitör uygulamaları için uygun bir aktif malzemesi olabileceği anlaşılmıştır. Bir metal kalkojenit olarak, bu elektrot malzemesi en iyi performansını 1 M Na₂SO₄ sıvı destek elektroliti içerisinde (-850) - (-200) V potansiyel aralığında sergilemiştir. 0,5 A/g akım yoğunluğunda yapılan şarj-deşarj testinde hesaplanan spesifik kapasitans değeri 117 F/g'dır

Elektrotun süperkapasitör davranışlarının incelenmesinde önemli olan elektrokimyasal empedans spektroskopisi testi yapılmıştır. Bu test 0,01 Hz ile 10 kHz frekans aralığında 10 mV şiddetinde genlik ile gerçekleştirilmiştir. Şekil 66'da verilen empedans eğrilerinde (Nyquist eğrisi); yüksek frekans bölgeleri için çok küçük yarı daire deseni ve düşük frekans bölgeleri için de -Z_{im} ekseninde doğrusal olmayan bir artış gözlenmiştir. Bu durum, B3 redoks aktif elektrotunun ideale yakın bir süperkapasitör davranış gösterdiğini belli etmektedir. Ayrıca, düşük frekans bölgesinde Nyquist eğrisinin ideal davranıştan çok az bir sapma gösterdiği tespit edilmiştir. Ayrıca yüksek frekans bölgesinde yapılan incelenmede çözelti ve yük transfer direncinin biraz yüksek olduğu anlaşılmıştır. Buna göre elektrotun yaklaşık 3,7 Ω'luk bir çözelti direnci ve eğrinin Z_{real} ekseninde kestiği noktadaki değerden 0,5 Ω'luk iç dirence sahip

olduğu belirlenmiştir.



Şekil 66. B3 elektrotu için 0,01 Hz ile 10 kHz frekans aralığında yapılan EIS test



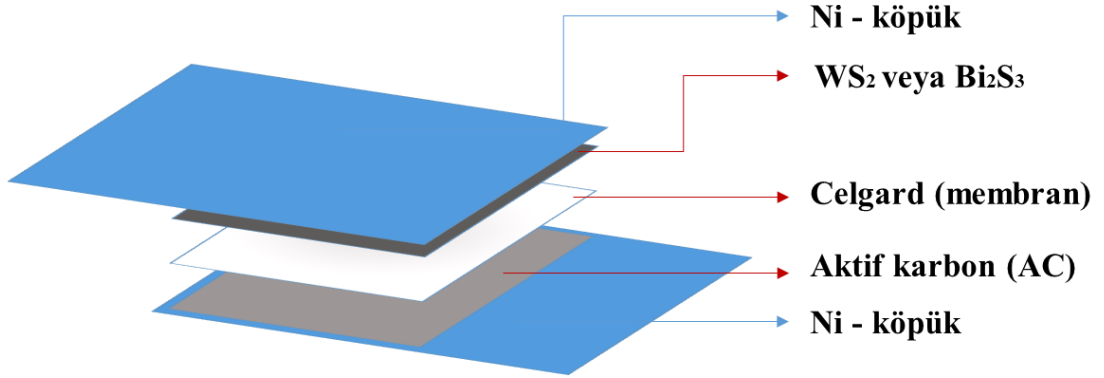
Şekil 67. A3 elektrotu için a) 5, 10, 20, 50 ve 100 mV tarama hızlarında alınan CV ve b) 0,5, 1, 2 ve 5 A/g akım yoğunluğunda alınan GCD ölçümleri

Asimetrik süperkapasitör ölçümleri için anot materyali olarak kullanılan aktif karbonun CV ve GCD ölçümleri için, 3. grup olarak hazırlanan (Ni)_{press}/(AC)_{havan} (A3) elektrotu kullanılmıştır. A3 elektrotu kullanılarak üç elektrotlu sistemde 1 M Na₂SO₄ elektrolit ortamında (-800) – (0) mV arasındaki potansiyel penceresinde alınmıştır. Aktif karbon elektrotunun elektriksel çift tabaka kapasitans özelliği gösterdiği bilinmektedir. 0,5 A/g akım yoğunluğunda ve (-800) – (0) mV potansiyel aralığında yapılan şarj-deşarj testinde spesifik kapasitans değerinin 120 F/g olarak bulunmuştur.

WS₂ ve Bi₂S₃ Nanoyapılarının Asimetrik Süperkapasitör Davranışlarının İncelenmesi

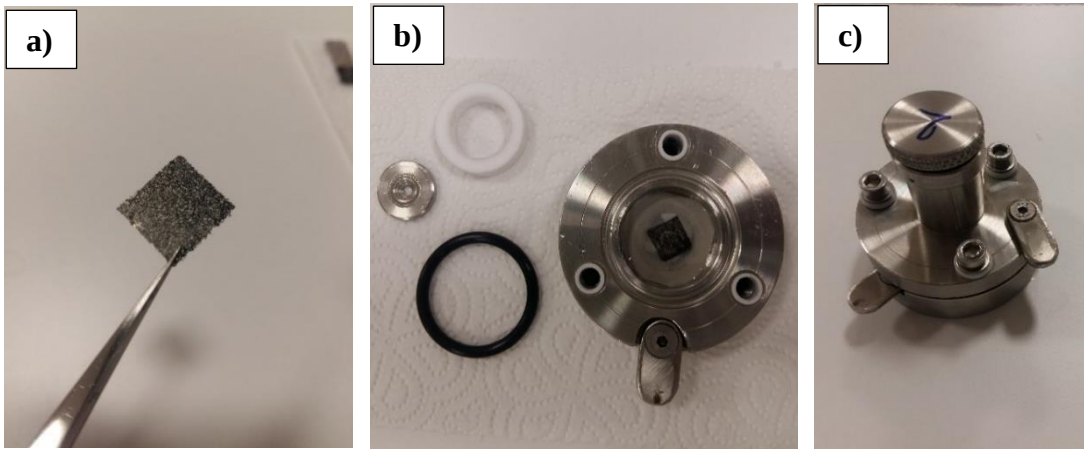
Hücre I : Ni-AC/celgard/Ni-WS₂ (A3/W3)

Hücre II : Ni-AC/celgard/Ni-Bi₂S₃ (A3/B3)

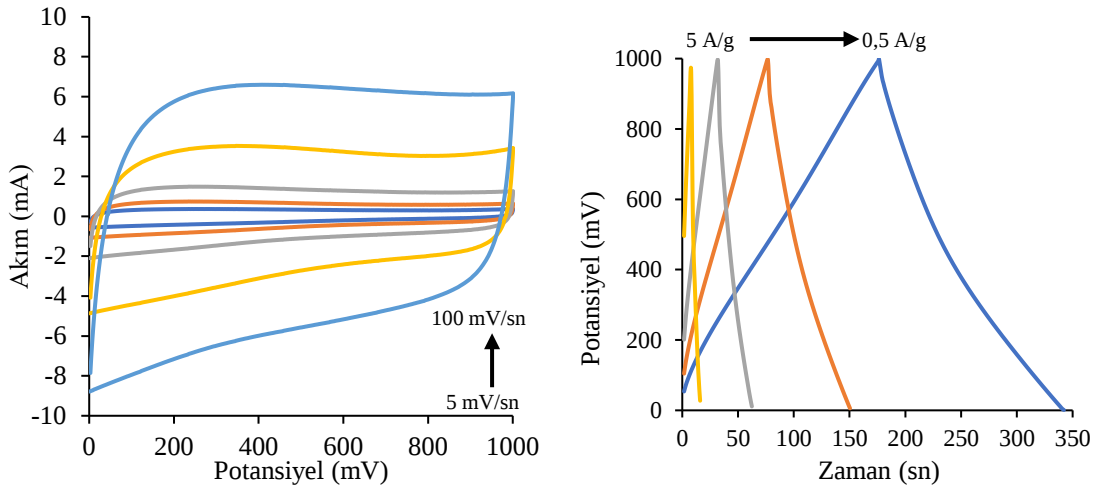


Şekil 68. Asimetrik süperkapasitör hücresinin temsili gösterimi

Preslenmiş Ni-köpük üzerine havanda öğütülerek hazırlanan elektrotlar iki elektrot sisteminde de elektrot olarak kullanılmıştır. Üçlü elektrot sisteminde tek tek incelenen elektrotlar aynı şartlarda hazırlanarak iki elektrotlu sistemde de kullanılmıştır (Şekil 69a). Bu elektrotlarından biri anot olarak (AC) ve diğerleri ise katot (WS₂ ve Bi₂S₃) olarak kullanılmıştır. A3 ((Ni)press/(AC)_{havan}), W3 ((Ni)press/(WS₂)_{havan}) ve B3 ((Ni)press/(Bi₂S₃)_{havan}) elektrotları kullanılarak iki farklı asimetrik hücre hazırlanmıştır. Bu asimetrik hücrenin temsili gösterimi Şekil 68’da verilmiştir. Bu şekilde hazırlanan asimetrik hücrelerin elektrokimyasal davranışları incelenmiştir. Bu hücreler iki elektrot sistem içinde CV, GCD ve EIS testleri yapılmıştır.



Şekil 69. İki elektrotlu hücrede kullanılan a) 1x1 cm boyutunda hazırlanmış elektrot, b) iki elektrotlu hücrenin ayrıntılı gösterimi ve c) ölçüm için hazır hale getirilen iki elektrotlu hücre

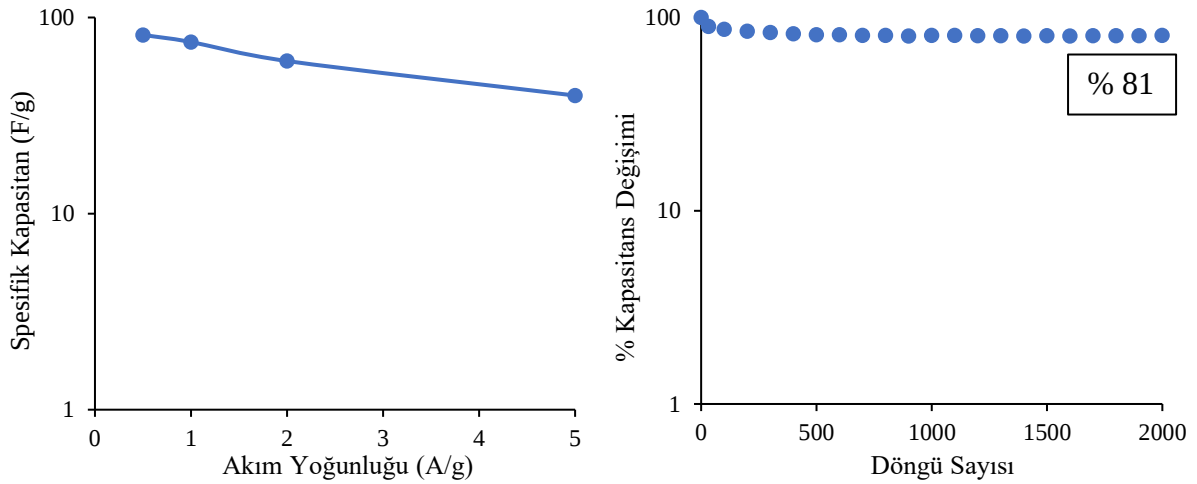


Şekil 70. Asimetrik hücre-I için a) 5, 10, 20, 50 ve 100 mV tarama hızlarında alınan CV, b) 0,5, 1, 2 ve 5 A/g akım yoğunluğunda alınan GCD ölçümleri

Asimetrik süperkapasitör hücrelerinin süperkapasitör davranışları ve diğer performans testlerini yapmak için iki elektrot sistemi kullanılmıştır. Deneysel çalışmalarda kullanılan iki elektrotlu hücre yukarıda açık hali Şekil 69b ve kapalı halı 69 c’de gösterilmiştir. Üç elektrotlu sistemdeki çalışmalarda uygun elektrotlar olarak kabul edilen 3. grup elektrotlar (A3, B3 ve W3) kullanılarak asimetrik hücre oluşturulmuştur. Bu hücreler A3/W3 (asimetrik hücre- I) ve A3/B3 (asimetrik hücre-II) olarak yeniden adlandırılmıştır. Hücre I’ in CV ölçümleri, belirlenen 0 - 1000 mV arasındaki potansiyel penceresinde alınmıştır. A3/W3 asimetrik hücresi için ideal akım-potansiyel eğrileri farklı tarama hızlarında kaydedilmiştir. Bu dönüşümlü voltamogramlar Şekil 70a’da verilmiştir. Bu çalışma sonucunda, alınan dönüşümlü voltamogramlar incelendiğinde, asimetrik hücre-I’in akım-potansiyel eğrisinin dikdörtgene benzeyen şeklinde olduğu grafikten anlaşılmaktadır. Farklı tarama hızlarında kaydedilen dönüşümlü voltamogramlara bakıldığında, artan tarama hızlarında akımın da arttığı ve akım-potansiyel eğrilerinde dikdörtgensellikten az bir sapma olduğu tespit edilmiştir. Asimetrik hücre-I’in elektriksel çift tabaka kapasitans gibi davrandığı bu CV eğrileri ile anlaşılmaktadır.

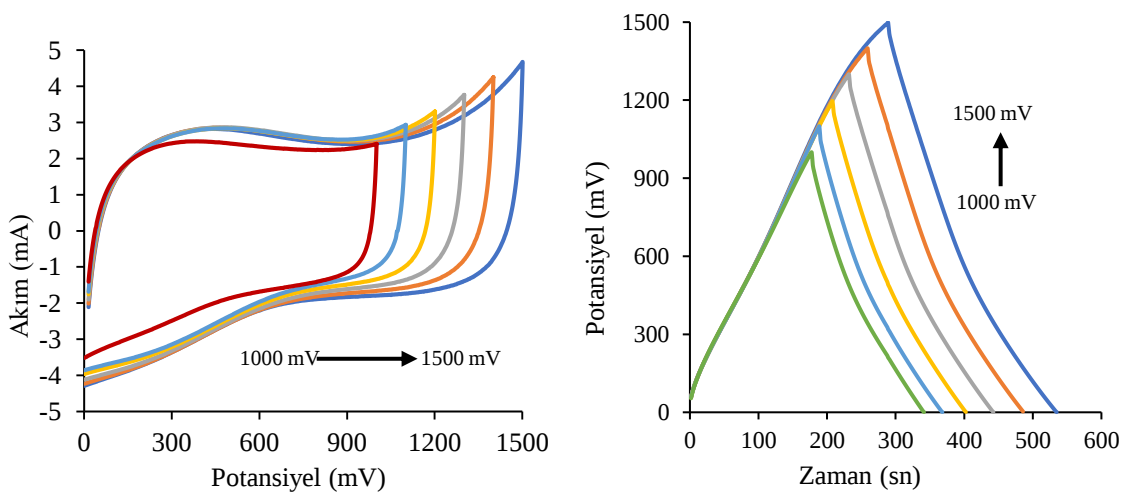
Asimetrik hücre-I’in CV yönelik çalışmalarından sonra bir sonraki aşamasında ise sabit akım şarj-deşarj testlerini yapılmasıdır. Farklı akım yoğunluklarında (0,5, 1, 2 ve 5 A/g) alınan GCD ölçümleri Şekil 70b’de verilmiştir. Şekilde görüldüğü üzere, hücre I’in şarj-deşarj profili eşkenar üçgene benzer bir şekil sergilemektedir. Bu profil şekli süperkapasitör için bir şarj-deşarj davranışı kabul edilmekle birlikte hücrenin çift tabaka kapasitans sahip olduğunu göstermektedir. Ayrıca asimetrik hücre I’in çevrim ömrü kararlılığını belirlemek için 5 A/g akım yoğunluğunda ve 0 – 1000 mV aralığında sabit akım şarj-deşarj tekniği kullanılarak uzun süreli şarj-deşarj testi de gerçekleştirilmiştir (Şekil 71a). Bu analiz neticesinde, 2000 şarj-deşarj

döngüsünden sonra kapasitesinin % 81'sine yakınıni koruduğu anlaşılmıştır (Şekil 71b).

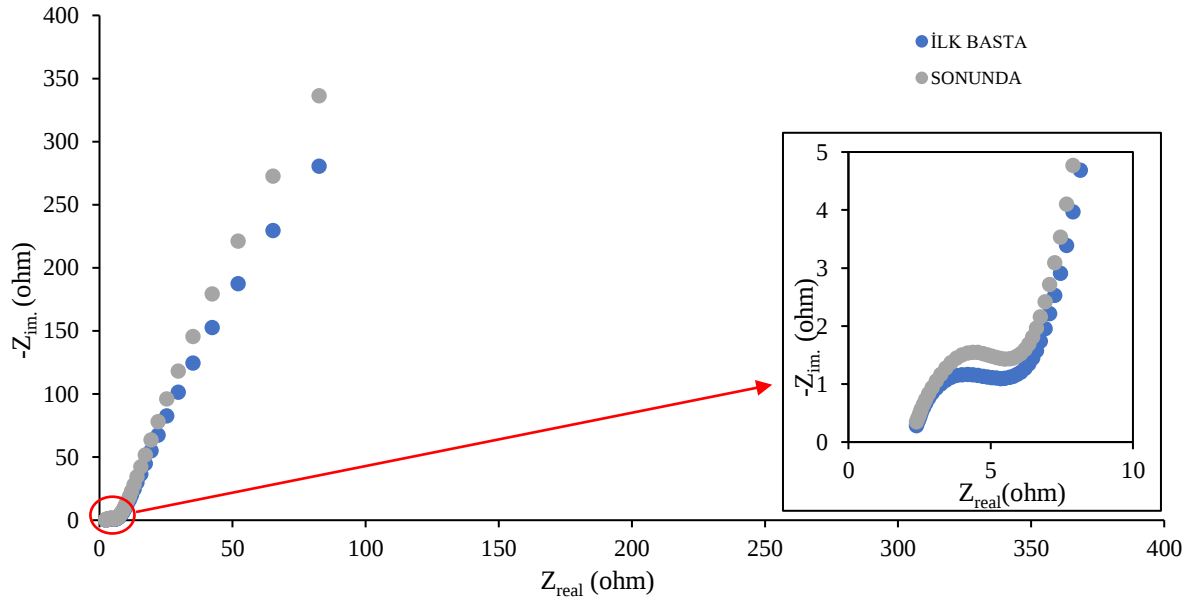


Şekil 71. Asimetrik hücre hücre-I için a) farklı akım yoğunluklarına karşı spesifik kapasitans değişimi ve b) döngü sayısı ile % kapasitans değişimi

Asimetrik hücre-I'in daha geniş bir potansiyel aralığında nasıl bir davranış sergileyeceğini belirlemek için farklı potansiyel aralığında CV ve GCD testleri yapılmıştır. Bu test sonuçları Şekil 72a'da verilmiştir. 50 mV/sn tarama hızında 0 - 1000 ile 0 - 1500 mV potansiyel aralığında 6 farklı CV ölçümü alınmıştır. CV karşılaştırıldığında potansiyel artmasına rağmen dikdörtgensel şeklin bozulmadığı görülmektedir (Şekil 72a). Aynı şekilde GCD testine bakıldığında potansiyel zaman grafiğinin üçgen şeklinin değişmediği görülmektedir (Şekil 72b). Bu sonuçlardan asimetrik hücre-I'in 0 - 1500 mV potansiyel aralığında şarj-deşarj olabileceğini göstermektedir.



Şekil 72. Asimetrik hücre hücre-I için a) 50 mV/sn tarama hızında 0-1000 ile 0-1500 mV aralığında alınan CV voltamogramları ve b) 0,5 A/g akım yoğunluğunda 0-1000 ve 0-1500 mV arasında 0,5, A/g akım yoğunluğunda alınan GCD eğrileri



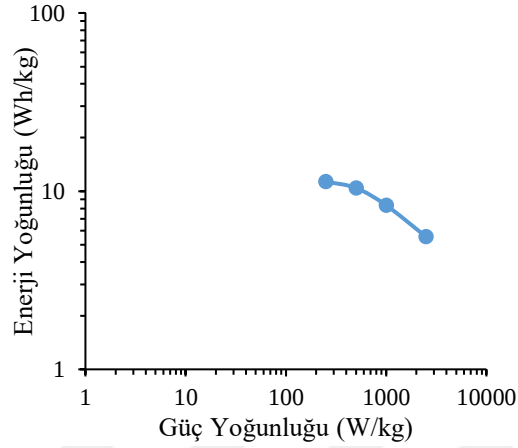
Şekil 73. Asimetrik hücre hücre-I için a) 2000 döngü öncesi (ilk başta) ve b) 2000 döngü öncesi sonrası (sonunda) yapılan EIS ölçümleri

Yapılan EIS testi sadece hücrenin o zaman ki durumu hakkında bilgi vermektedir. Bu sebepten dolayı farklı bir yaklaşım ile asimetrik hücre-I'in EIS testleri yapılmıştır. Yapılan her bir şarj/deşarj işleminden önce ve sonra hücrenin yapısal durumu hakkında bilgi almak için her iki durum için test yapılmıştır. Asimetrik hücre-I'in bu iki durumunu incelemek için başta ve sonunda olmak üzere iki farklı zaman aralığında EIS testi yapılmıştır. Hücre hazırlandıktan sonra herhangi bir elektrokimyasal işlem yapılmadan önce bir EIS testi yapılmıştır (ilk başta). İkinci test ise 5 A/g akım yoğunluğunda 2000 döngü olarak şarj-deşarj yapıldıktan sonra EIS testi yapılmıştır (sonunda). Şekil 73'de sırayla ilk başta ve sonunda olarak adlandırılarak verilmiştir. Her iki testinde aynı şekilde olduğu, sadece son EIS testinde $-Z_{im}$ kısmında bir artış olduğu görülmektedir. Uzun süreli sabit akımda şarj-deşarj sürecinden sonra difüzyon dirence bir artışın olduğu grafikten anlaşılmaktadır. Yüksek frekans bölgesinde her iki testinde aynı yarı çapta yarım daire çizdiği görülmektedir. Asimetrik hücre-I'in her iki durum için de seri direncinin 2,5 ve iç direncinin 4 ohm olarak bulunmuştur.

Tablo 9. Asimetrik hücre-I için farklı akım yoğunluklarında hesaplanan spesifik kapasitans (C_s), enerji (E) ve güç (P) yoğunluğu değerleri

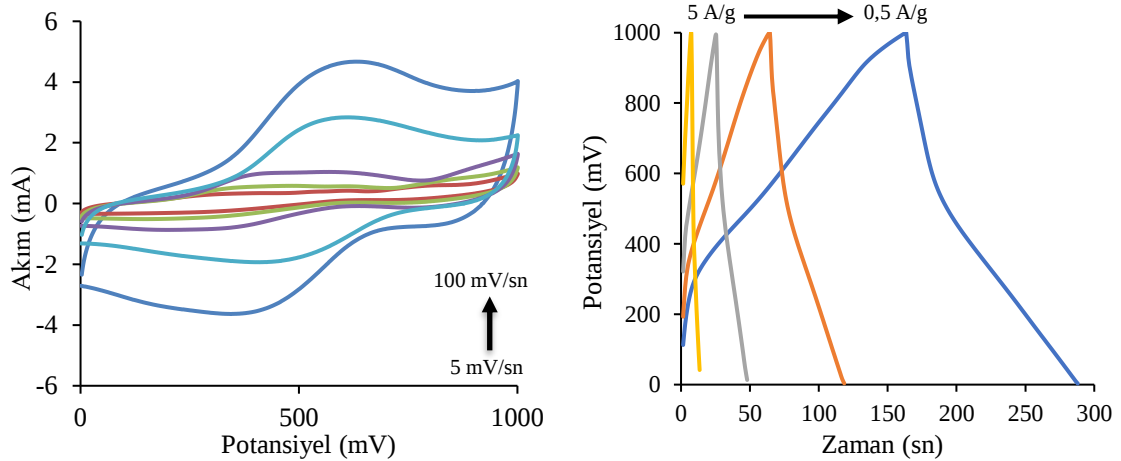
A3/W3 (4,7 mg)	C_s (F g ⁻¹)	E (Wh kg ⁻¹)	P (W kg ⁻¹)
0,5 A/g	81,5	11,32	250
1 A/g	75	10,42	500
2 A/g	60	8,33	1000
5 A/g	40	5,55	2500

Ayrıca Asimetrik hücre-I için hesaplanan Cs, E ve P değerleri Tablo.9’de verilmiştir. 0,5 A/g akım yoğunluğundaki spesifik kapasitans 81,5 F/g, enerji yoğunluğu 11,32 Wh/kg ve güç yoğunluğu 250 W/kg olarak hesaplanmıştır.



Şekil 74. Asimetrik hücre-I (A3/W3) için enerji yoğunluğuna (E) karşı güç yoğunluğu (P) grafiği

Enerji yoğunluğuna karşı güç yoğunluğu grafiği edilerek asimetrik hücrenin hangi enerji depolama sisteminde yer aldığını belirlenmiştir. Bu sonuca göre elektrokimyasal yakıt hücreleri grubunda yer aldığı anlaşılmıştır.

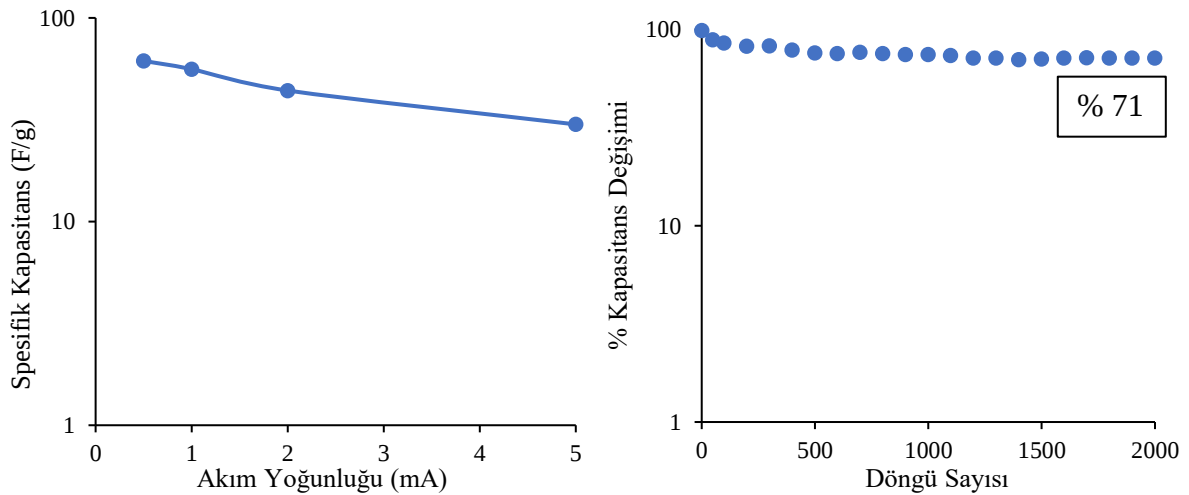


Şekil 75. Asimetrik hücre-II’nin için a) 5, 10, 20, 50 ve 100 mV tarama hızlarında alınan CV, b) 0,5, 1, 2 ve 5 A/g akım yoğunluğunda alınan GCD ölçümleri

Asimetrik hücre-II’nin süperkapasitör davranışlarının incelenmesi ve diğer performans testlerinin yapılması için iki elektrot sistemi kullanılmıştır. Asimetrik hücre-II’nin (A3/B3) CV ölçümleri 0-1000 mV potansiyel aralığında alınmış ve ideal akım-potansiyel eğrileri farklı tarama hızlarında kaydedilmiştir. Bu dönüşümlü voltamogramlarda Şekil 75a’da verilmiştir. Bu

çalışma alınan dönüşümlü voltamogramlar incelendiğinde, asimetrik hücre-I'den farklı olarak akım-potansiyel eğrisinin dikdörtgen şekilden farklı olduğu gözlemlenmiştir. Farklı tarama hızlarında kaydedilen dönüşümlü voltamogramlar bakıldığında, artan tarama hızlarında akım yoğunluklarının da arttığı ve akım-potansiyel eğrilerinde bu şeklin korunduğu ve az bir sapma olduğu tespit edilmiştir. Bu CV'lere bakıldığında dikdörtgen şekilde olmadığı, dönüşümlü bir voltamogram profili çizdiği görülmektedir. Buda asimetrik hücre-II'nin psödokapasitans etki gösterdiğini açıklamaktadır.

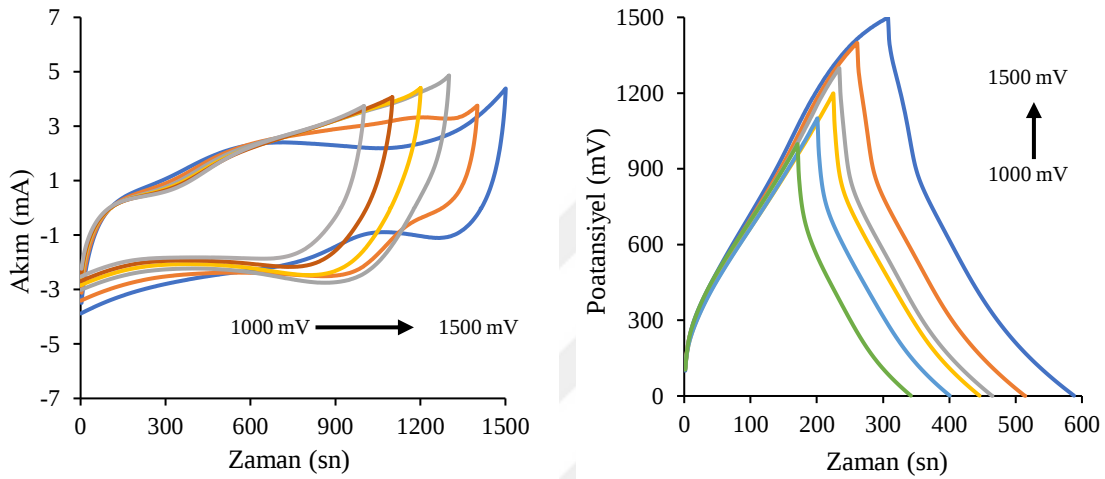
Asimetrik hücre-II'nin GCD çalışmaları bir sonraki aşama olarak belirlenmiştir. Farklı akım yoğunluklarında (0,5, 1, 2 ve 5 A/g) alınan şarj-deşarj testleri Şekil 75b'de verilmiştir. Şekil 75b' de görüldüğü üzere, asimetrik hücre-II'nin şarj-deşarj profili yayvan bir eşkenar üçgen benzer bir profil sergilemektedir. Bu profil şekli psödokapasitans etki gösterdiği ve CV ölçümleriyle de uyumlu olduğu anlaşılmaktadır. Bu profil şekli süperkapasitör elektrotlar için beklenen bir şarj-deşarj davranışı olduğu kabul edilmektedir. Ayrıca asimetrik hücre-II, 5 A/g akım yoğunluğunda ve 0-1000 mV aralığında sabit akım şarj-deşarj tekniği kullanılarak uzun süreli şarj-deşarj testi de yapılmıştır. Spesifik kapasitansın döngü sayısı karşı grafiği şekil 76.a'da verilmiştir. Bu analiz neticesinde, iki bin şarj-deşarj döngüsü boyunca kapasitans değerinin değiştiği ve dalgalı bir kararlılık sergilediği görülmüştür. Testin son çeyreğinde kapasitans da bir artışla birlikte sabitlenmiş ve kapasitesinin % 71'sine yakınına koruduğu anlaşılmıştır (Şekil 76b).



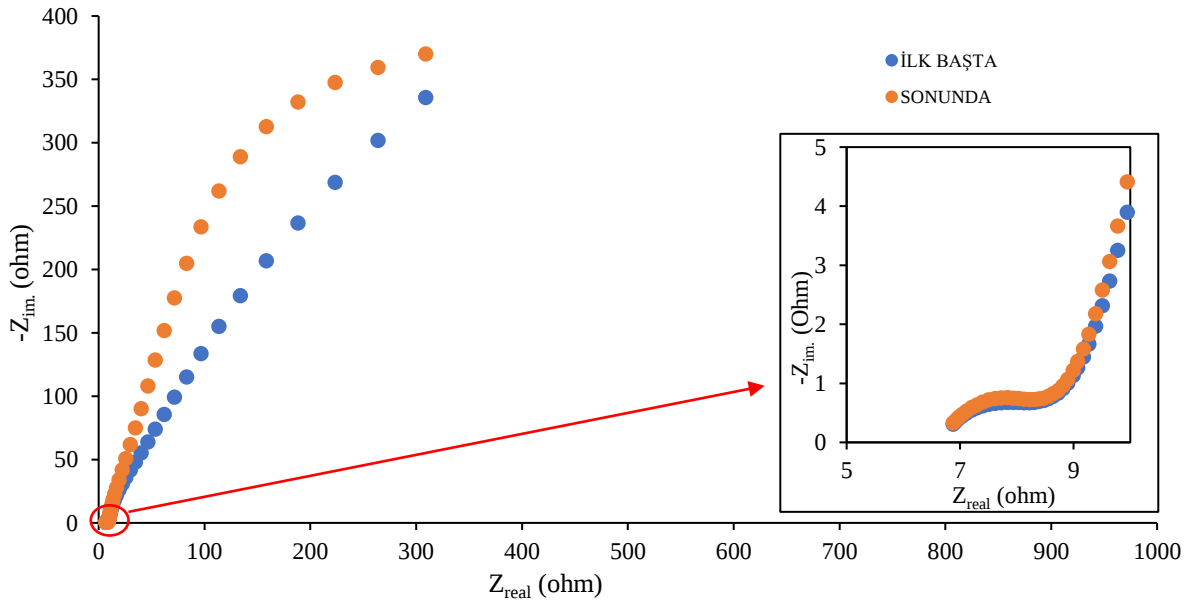
Şekil 76. Asimetrik hücre-II'nin a) farklı akım yoğunluklarına karşı spesifik kapasitans değişimi ve b) döngü sayısı ile % kapasitans değişimi

Asimetrik hücre II'nin daha geniş bir potansiyel aralığında nasıl bir davranış sergileyeceğini belirlemek için farklı potansiyel aralığında CV ve GCD testleri yapılmıştır. Bu

test sonuçları Şekil 77’de verilmiştir. 50 mV/sn tarama hızında 0 - 1000 ile 0 - 1500 mV aralığında 6 farklı CV voltamogramı alınmıştır. Alınan voltamogramlar karşılaştırıldığında potansiyel artmasına rağmen voltamogramdan çok fazla bir değişimin olmadığı gözlemlenmiştir (Şekil 77a). Ayrıca Aynı potansiyel aralığında gerçekleştirilen GCD testinde, sabit akım şarj-deşarj eğrilerinde de fazla bir değişim olmadığı gözlemlenmiştir (Şekil 77b). Bu eğrilere bakıldığında potansiyel zaman grafiğinin eşkenar üçgen şeklinin değişmediği görülmektedir. Bu sonuçlardan hücre II’nın 0 - 1500 mV potansiyel aralığında şarj-deşarj olabileceğini göstermektedir.



Şekil 77. Asimetrik hücre-II için a) 50 mV/sn tarama hızında 0-1000 ile 0-1500 mV aralığında alınan CV voltamogramları ve b) 0-1000 ve 0-1500 mV arasında 0,5, A/g akım yoğunluğunda alınan GCD eğrileri



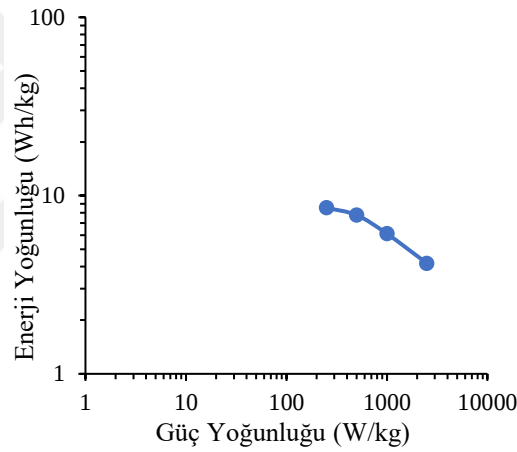
Şekil 78. Asimetrik hücre hücre-II için a) 2000 döngü öncesi (ilk başta) ve b) 2000 döngü öncesi sonrası (sonunda) yapılan EIS ölçümleri

Asimetrik hücre-I’de olduğu gibi her bir işlemde önce ve sonra hücrenin yapısal

durumu hakkında bilgi almak için yapılan EIS testi asimetrik hücre-II içinde yapılmıştır. Asimetrik hücre-II'in durumu incelemek için başta ve sonunda olmak üzere iki farklı EIS testi yapılmıştır (Şekil 78). Her iki durum için de seri direncin 7 ohm ve iç direncinin yaklaşık 2 ohm olarak hesaplanmıştır (Şekil 78 içindeki küçük grafikten). Asimetrik hücre-II, uzun süreli sabit akımda şarj-deşarj sürecinden sonra difüzyon direncinin arttığı grafikten anlaşılmaktadır.

Tablo 10. Asimetrik hücre-II için farklı akım yoğunluklarında hesaplanan spesifik kapasitans (C_s), enerji (E) ve güç (P) yoğunluğu değerleri

A3/B3 (4,2 mg)	C_s (F g ⁻¹)	E (Wh kg ⁻¹)	P (W kg ⁻¹)
0,5 A/g	61,5	8,54	250
1 A/g	56	7,77	500
2 A/g	44	6,11	1000
5 A/g	30	4,17	2500



Şekil 79. Asimetrik hücre-II (A3/B3) için enerji yoğunluğuna (E) karşı güç yoğunluğu (P) grafiği

Asimetrik hücre-II için (A3/B3) için farklı akım yoğununda hesaplanan C_s , E ve P değerleri Tablo 10'de verilmiştir. 0,5 A/g akım yoğunluğundaki spesifik kapasitans 61,5 F/g, enerji yoğunluğu 8,54 Wh/kg ve güç yoğunluğu 250 W/g olarak hesaplanmıştır. Ayrıca enerji yoğunluğuna karşı güç yoğunluğu grafiği çizilerek oluşturun asimetrik süperkapasitörün hangi enerji depolama sisteminde yer aldığı da belirlenmiştir. Bu sonuca göre elektrokimyasal yakıt hücreleri grubunda yer aldığı anlaşılmıştır.

SONUÇ

Bu tez çalışması hidrotermal yöntem ile iki boyutlu WS₂ ve Bi₂S₃ nanoyapılarının sentezi, karakterizasyonu ve süperkapasitör davranışlarının incelenmesi olarak sıralanmaktadır. Tez çalışması kapsamında yapılan deney sonuçları sırayla aşağıda özetlenmiştir.

Hidrotermal yöntem ile WS₂ sentezi herhangi bir sürfaktant kullanılmadın tek basamaklı olarak başarılı bir şekilde gerçekleştirilmiştir. WS₂ sentez için yapılan deneysel çalışmalarda, metal tuzu/tiyoasetamid stokiometrik oranın 1/6 mol olarak belirlenmiştir. Kritik reaksiyon sıcaklığı 200 °C ve kritik reaksiyon süre ise 24 saat olarak bulunmuştur. Yapılan analizlerde sentezlenen maddelerin yüksek saflıkta olduğu ve karakterizasyonu işlemi için yapılan analizlerin literatür ile uyumlu olduğu belirlenmiştir. Ayrıca, data analiz programı ile yapılan analizde PDF 03-065-7515 ve PDF 00-008-0237 kartları ile uyumlu olduğu görülmüştür. WS₂'un 2θ açısına karşılık gelen 14,32 - 28,88 - 39,54 - 43,90 - 49,68 pikler WS₂'un karakteristik ana pikleri olup (002), (004), (102), (006) ve (105,) düzlemlerine karşılık gelmektedir. XRD analizinde WS₂'ün örgü sabitlerinin (a = 3,154), (c = 12,36), (a/b = 1) ve (c/b = 3,918) olduğu ve hekzagonal kristal yapısına sahiptir. Ayrıca, WS₂'un 2θ açısına karşılık gelen 14.32° piki için hesaplanan kristal boyutu 915.3 Å (91.53 nm) olduğu bulunmuştur. WS₂ SEM analizinde 2-5 µm arasında değişen boyutlarda düzenli olarak dağılmış nanogül yapılarının olduğu ve bu nanogül yapısı içerisinde ise katmanlı yapıda WS₂ tabakaları görülmüştür. Ayrıca WS₂'un elementel kompozisyonunu belirlemek için yine aynı bölgede EDS analizi yapılmış ve EDS spektrumunda sadece W ve S atomları yer almakta ve herhangi bir safsızlık atomları görülmemiştir. EDS analizindeki atomik orana bakıldığında 32,26:67,74 (0,48) oranında olduğu belirlenmiş ve sentezlenen ürünün WS₂ olduğunu EDS analiz den anlaşılmıştır. SEM analizinde elde edilen görüntülerinde çapları yaklaşık 2-5 µm aralığında değişen güle benzer WS₂ mikro küreler, TEM analizinde de görülmüştür. Bu yapılar yakından incelendiğinde birkaç nanometre kalınlığa sahip çok sayıda iyi düzenlenmiş nanotabakaların kendiliğinden oluştuğu görülmektedir. Bu çiçeğe benzer yapıların çok sayıda özgün nanotabakların oluştuğunu doğrulamaktadır. Ayrıca TEM analizinde ile hekzagonal yapıda WS₂'un (002) düzlemine karşılık gelen tabakalar arası mesafe 0,62 nm olduğu belirlenmiştir.

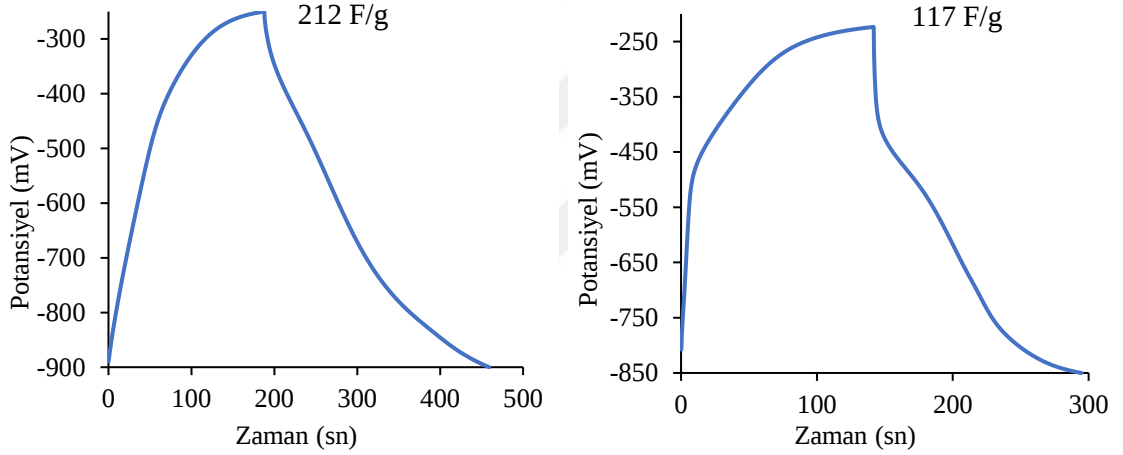
Sentezlenen Bi₂S₃ için kritik deneysel parametreler ise, metal tuzu/tiyoasetamid stokiometrik oranın 1/6 mol olarak ve kritik reaksiyon sıcaklığı 170 °C ve kritik reaksiyon süre ise 24 saat olarak bulunmuştur. Sentezlenen Bi₂S₃'un yapılan XRD difraksiyonun analizinde sentezlenen Bi₂S₃'un kristal yapısı ve faz saflığını incelenmiştir. Alınan XRD kırınım desen ile PDF 01-074-9437 kartlı ile bire bir uyumlu olduğu görülmüş. Bu kart

incelendiğinde birden fazla kristal yönelimi olduğu anlaşılmaktadır. Bu yönelimlere karşılık gelen 2 θ açıları 11,16, 15,71, 15,99, 17,63, 17,76, 22,44, 24,99, 25,25, 27,45, 28,71, 31,89, 33,01, 33,14, 33,98, 40,35, 42,77, 45,65, 46,57, 47,44, 49,26, 52,74, ve 52,87° şeklinde sıralanmaktadır. Bu açılara karşılık gelen pikler Bi₂S₃'ün karakteristik pikleri olup (1019, (200), (002), (201), (102), (011), (111), (301), (103), (210), (302), (212), (013), (104), (113), (114), (214), (314), (305), (221), (513) ve (123) düzlemlerine karşılık gelmektedir. Sentezlenen Bi₂S₃ elementel kompozisyonunu belirlemek için yine aynı bölgede yapılan EDS analizi yapılmış ve EDS spektrumunda sadece Bi ve S atomlarının sırayla K ve M kabuklarından gelen elektron enerjileri görülmüştür. Bu analizde Bi₂S₃ hidrotermal yöntem ile sentezlenmiş olduğunun bir başka kanıtıdır. Ayrıca EDS analizindeki atomik orana bakıldığında 62,60:37,40 (1,53) oranında olduğu bulunmuştur. Bi₂S₃ bileşiğinde iki bizmut atomuna karşılık üç kükürt atomunun karşılık geldiği dikkate alındığında sentezlenen ürünün Bi₂S₃ olduğunu belirlenmiştir. Farklı büyütme oranlarında alınan SEM görüntülerinde Bi₂S₃'e has deniz kestanesi (nano-urchin) nanoyapılarının görüldüğü ve literatür ile uyumlu olduğu anlaşılmıştır (Tang *et al.* 2010; Li *et al.* 2013). Ayrıca farklı büyütme oranlarında alınan görüntülerde yaklaşık 5 - 15 μ m arasında değişen boyutlarında düzenli olarak dağılmış deniz kestanesi yapılarının olduğu ve bu yapılar içerisinde ise katmanlı çubuk yapıda Bi₂S₃ topakları görülmüştür. Yapılan TEM analizinde çapları yaklaşık 5 - 15 μ m aralığında değişen deniz kestanesi benzer Bi₂S₃ mikro küreler görülmüştür. Bu mikro küreler daha yakından bakıldığında birkaç nanometre kalınlığında ve yaklaşık 1 mikron uzunluğa sahip çok sayıda iyi düzenlenmiş küre yapılarının olduğu gözlemlenmiştir. Ayrıca ortorombik Bi₂S₃ yapısının, (200) düzlemine karşılık gelen ve 0,39 nm kafes aralığı olan tek bir Bi₂S₃ nanotabakasının HRTEM görüntüsü ile belirlenmiştir. (200) düzleminden hesaplanan d mesafesi, XRD sonucuyla tutarlı olarak yaklaşık 0,39 nm'dir. Ayrıca, yüksek çözünürlüklü TEM sonucu doğrudan tek bir nanotabakanın (200) düzlemine karşılık gelen saf ortorombik Bi₂S₃ yapısına sahiptir.

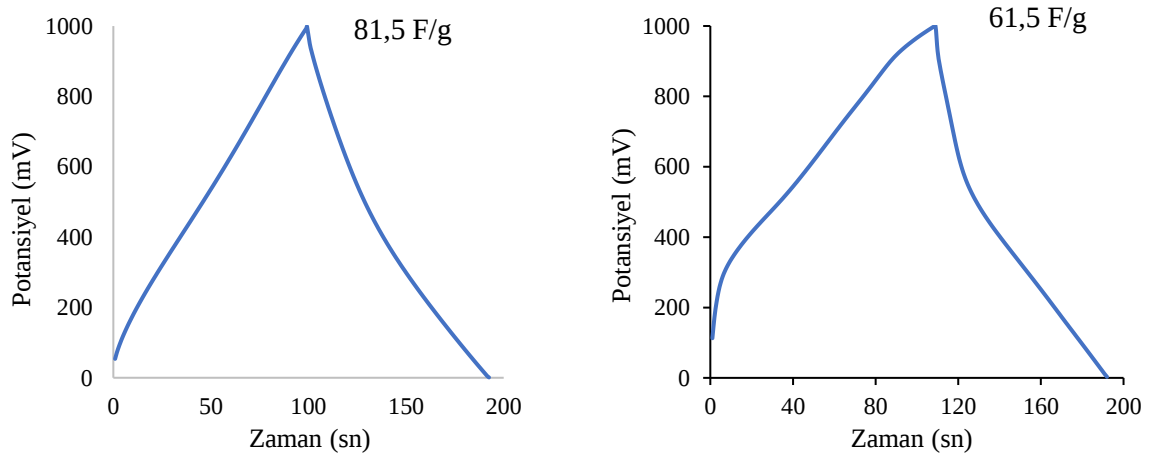
WS₂ ve Bi₂S₃'ün elektrokimyasal davranışlarının incelenmesi ve süperkapasitör davranışlarının doğru ve uygulanabilir olması için bazı çalışmalar yapılmıştır. Üç farklı grupta incelenen çalışma elektronlar, elektrot kararlılığı, CV, GCD ve spesifik kapasitans değerleri karşılaştırılarak ideal çalışma elektrotları belirlenmiştir. Birinci grup elektrotlar elektrolit ortamında yapısal özelliklerini kaybedip dağıldıkları için çalışma elektrotu olarak uygun bulunmamıştır. İkinci grup elektrot yapısal kararlılık göstermesine rağmen yapılan elektrokimyasal test sonuçlarının yeterli olmadığı anlaşılmıştır. GCD testinden elde edilen verilerden hesaplanan spesifik kapasitans değerleri WS₂ için 85 F/g ve Bi₂S₃ için 51 F/g

olarak bulunmuştur. Üçüncü grup olarak adlandırılan $W3=(Ni)_{press}/(WS_2)_{havan}$ ve $B3=(Ni)_{press}/(Bi_2S_3)_{havan}$ elektrotları diğer iki gruptan daha yüksek performans gösterdikleri için çalışmalarda kullanılmışlardır. W3 ve B3 elektrotları için hesaplan spesifik kapasitans değerleri sırasıyla 212 ve 117 F/g olarak hesaplanmıştır. Ayrıca bu elektrotlar diğer elektrot gruplarına göre elektrolit ortamda daha kararlı olduğu anlaşılmıştır. Bu W3 (WS_2) ve B3 (Bi_2S_3) iki elektrotunda 2000 döngü sonrasında kapasitans değerlerinin sırasıyla % 95 ve % 85’ni koruduğu bulunmuştur.

Asimetrik hücre-I ve Hücre -II’nin elektrokimyasal testler sonunda süperkapasitör özelliği gösterdiği sıraya 81,5 F/g ve 61,5 F/g spesifik kapasitans değerine ulaşılmıştır. Ayrıca hesaplanan enerji yoğunlukları Asimetrik hücre-I için 11,32 Wh/kg ile Asimetrik hücre-II için 8,54 Wh/kg olarak hesaplanmıştır. Her iki hücre için güç yoğunlukları 250 Wh/kg olarak bulunmuştur.



Şekil 80. a) W3 ve b) B3 elektrotunun GCD ölçümleri ve spesifik kapasitans değerleri



Şekil 81. Asimetrik a) Hücre-I ve b) Hücre-II için hesaplanan spesifik kapasitans değerleri

Her iki asimetrik hücre 0 - 1000 ve 0 - 1500 mV aralığında farklı potansiyel pencere

aralığında yapılan GCD testinde, 1500 mV kadar şarj-deşarj gerçekleştirebildiği anlaşılmıştır. Bununla birlikte her iki asimetrik hücre yapılan uzun döngü testinde asimetrik hücre-I kapasitans değerinin % 81, asimetrik hücre-II ise % 71 koruduğu belirlenmiştir.

WS₂ ve Bi₂S₃ elektrot malzemelerinin üç farklı şekilde hazırlanarak partikül boyut analizi yapılmıştır. Tablo 11’de her malzeme için ayrı ayrı partikül boyut dağılım analizi özet olarak verilmiştir. İşlem görmeden önce WS₂ malzemesinin partikül boyutu 0,872 - 454 µm aralığında iken, öğütüldükten sonra 0,46 - 127 µm aralığına düşmüştür. Ayrıca BC ile karıştırıldıktan sonra 0,999 - 310 µm boyutu yükselmiştir. Bi₂S₃ malzemesinin ise partikül boyutu 5,92 - 352 µm aralığında değişmekte iken, havanda öğütme işleminden sonra 0,872 - 133 µm aralığına kadar düşmüştür.

Tablo 11. WS₂ ve Bi₂S₃ elektrot malzemelerinin üç farklı şekilde alınarak partikül boyut analiz sonuçları

Elektrot malzemeleri	En düşük partikül boyutu	En büyük partikül boyutu	En fazla bulunan partikül boyutu	Spesifik yüzey alanı
WS ₂	0,872	454	16	55,6
(WS ₂) _{havan}	0,46	127	10	63,51
(WS ₂ /BC) _{havan}	0,991	310	17	423
Bi ₂ S ₃	5,92	352	85 - 25	29,47
(Bi ₂ S ₃) _{havan}	0,872	133	13	75,65
(Bi ₂ S ₃ /BC) _{havan}	1,45	144	19 - 77	375,9

Ayrıca BC ile karıştırıldıktan sonra diğer malzemede olduğu gibi partikül boyutunun artış gösterdiği ve 1,45-144 µm aralığına yükseldiği görülmüştür. Havanda öğütme işlemi maddelerin boyutları ciddi olarak değiştirmiştir. Fakat bu işlem maddelerin boyunun 1mm’den küçük yapmaya yetmemiştir. Bununla birlikte alınan SEM görüntüleri boyut analizini desteklemektedir. İşlem öncesi sonrasında alınan SEM görüntülerinde WS₂ ve Bi₂S₃ maddelerin farklılık gösterdiği belirlenmiştir. WS₂’un kendine özgü nanogül yapısında parçalandığı onun yerine toplanmış bir yapı oluştuğu görülmüştür. Ayrıca deniz kestane şeklindeki Bi₂S₃’un işlem sonrası aynı şekilde yapısının bozulduğu görülmüştür. Sonuç olarak, SEM ve partikül boyut analizi öğütme işleminde sonra maddelerin boyutlarının değiştiği göstermektedir.

Çalışmanın Yenilikçi Yönü ve Literatüre Katkısı

Bilim insanları günümüzde kullanılan malzemelerin yerine daha iyi özelliklere, farklı fonksiyonlara sahip ve daha düşük maliyette yeni malzemeler geliştirmek için araştırmalar yapmaktadır. Boyut kontrollü ve farklı morfolojiye sahip malzemeler sentezlemek için birkaç sentez yöntemi kullanılmaktadır. Çeşitli morfolojiye sahip nanomalzemeleri üretmek için en yaygın ve etkili sentez yöntemlerinden biride hidrotermal yöntemdir. Bu yöntemde, reaktantlar, sıcaklık, basınç, pH, reaksiyon zamanı ve reaksiyon ortamı gibi parametreler kontrol edilerek, malzemenin morfolojisi, boyutu ve yapısı kolaylıkla uygun hale getirilebilir.

İki boyutlu (2B) malzemeler çeşitli alanlarda sahip oldukları potansiyel uygulamalarından dolayı araştırmacılar büyük bir önem verilmektedir. Bu malzeme grubunda yer alan geçiş metali dikalkojenitler (TMDs) elektriksel, optiksel ve mekaniksel özellikler gösterdiği için, bu malzemeler ilgi çekmektedir. Atomik ölçekte kalınlığa sahip olan bu tabakalı 2B nanomalzemeler bulk halindeki yapılarının aksine sıra dışı büyüleyici ve istisnai özelliklere göstermektedir. Bu çekici özelliklerinden dolayı, TMDs elektrik cihazlar, optik elektronik cihazlar, gaz sensörleri ve enerji depolama cihazları gibi pek çok potansiyel uygulamaları vardır.

Benzer düşünceler doğrultusunda tasarlanan bu Doktora tezi çalışmasında, süperkapasitör araştırmalarında oldukça önemli bir yere sahip olan nanoyapıların hidrotermal yöntem ile sentezlenmesi ve süperkapasitör özelliklerinin araştırması amaçlanmıştır. Bu amaç doğrultusunda gerçekleştirilen çalışmada, düşük maliyete ve yüksek verimde iki boyutlu WS₂ ve Bi₂S₃ nanoyapıları sentezlenmiştir. Benzer şekilde farklı metal dikalkojenitler veya metal sülfür bileşikler, aynı yöntem ile kolaylıkla sentezlenebileceği düşünülmektedir. Buna ilaveten, yapılan elektrokimyasal çalışmalarda elektrot hazırlama tekniğinin önemli olduğu ve kapasitans değerini ciddi anlamda değiştirdiği belirlenmiştir. Bu çalışmada, aktif maddenin elektrot yüzeyinde tutunması ve kararlı bir şekilde kalmasının önemli olduğu gözlemlenmiştir. Süperkapasitörün bir bileşeni olarak elektrotun kararlı bir yapıda olması hem yapısal bir kararlılık hem de enerji ve güç verimliliği açısından önemlidir. Bu sebepten dolayı süperkapasitör çalışmalarında hem bir bileşenin özenle seçilmesi ve uygulanması gereklidir

KAYNAKÇA

- Abbas, Q., Pajak, D., Frackowiak, E. and Béguin, F., 2014. Effect of binder on the performance of carbon/carbon symmetric capacitors in salt aqueous electrolyte. *Electrochimica Acta*, 140, 132-138.
- Allen, M.J., Tung, V.C. and Kaner, R.B., 2010. Honeycomb carbon: A review of graphene. *Chemical reviews*, 110(1), 132-145.
- Askari, M.B., Beheshti-Marnani, A., Banizi, Z.T., Seifi, M. and Ramezan zadeh, M.H., 2018. Synthesis and evaluation of mowcos/g and mowcus/g as new transition metal dichalcogenide nanocatalysts for electrochemical hydrogen evolution reaction. *Chemical Physics Letters*, 691, 243-249.
- Aslan, M., Weingarth, D., Jäckel, N., Atchison, J.S., Grobelsek, I. and Presser, V., 2014. Polyvinylpyrrolidone as binder for castable supercapacitor electrodes with high electrochemical performance in organic electrolytes. *Journal of Power Sources*, 266, 374-383.
- Babakhani, B. and Ivey, D.G., 2010. Anodic deposition of manganese oxide electrodes with rod-like structures for application as electrochemical capacitors. *Journal of Power Sources*, 195(7), 2110-2117.
- Babeł, K. and Jurewicz, K., 2008. Koh activated lignin based nanostructured carbon exhibiting high hydrogen electrosorption. *Carbon*, 46(14), 1948-1956.
- Balendhran, S., Walia, S., Nili, H., Ou, J.Z., Zhuiykov, S., Kaner, R.B., Sriram, S., Bhaskaran, M. and Kalantar-zadeh, K., 2013. Two-dimensional molybdenum trioxide and dichalcogenides. *Advanced Functional Materials*, 23(32), 3952-3970.
- Banerjee, S. and Sharma, Y.C., 2013. Equilibrium and kinetic studies for removal of malachite green from aqueous solution by a low cost activated carbon. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 19(4), 1099-1105.
- Barrade, P., Pittet, S. and Rufer, A., 2000. Pcm2000 power conversion and intelligent motion. Nurnberg, Germany.
- Barsoum, M.W., 2013. Max phases: Properties of machinable ternary carbides and nitrides. John Wiley & Sons, pp.
- Bhalla, A., Guo, R. and Roy, R., 2000. The perovskite structure—a review of its role in ceramic science and technology. *Materials research innovations*, 4(1), 3-26.
- Bittner, A.M., Zhu, M., Yang, Y., Waibel, H.F., Konuma, M., Starke, U. and Weber, C.J., 2012. Ageing of electrochemical double layer capacitors. *Journal of Power Sources*, 203, 262-273.
- Boehm, H.P., 2002. Surface oxides on carbon and their analysis: A critical assessment. *Carbon*, 40(2), 145-149.
- Boehm, H.P., Setton, R. and Stumpp, E., 1994. Nomenclature and terminology of graphite intercalation compounds (iupac recommendations 1994). *Pure and Applied Chemistry*, 66(9), 1893-1901.
- Boehm, R.F., Yang, H. and Yan, J., 2015. Handbook of clean energy systems. John Wiley & Sons, Incorporated, pp.
- Burke, A., 2000. Ultracapacitors: Why, how, and where is the technology. *Journal of Power Sources*, 91(1), 37-50.
- Burke, A., 2007. R&d considerations for the performance and application of electrochemical capacitors. *Electrochimica Acta*, 53(3), 1083-1091.
- Byrappa, K. (Ed.)^(Eds.), 2001. Handbook of hydrothermal technology. Norwich, New York, U.S.A.
- Cao, S., Liu, T., Hussain, S., Zeng, W., Peng, X. and Pan, F., 2015. Hydrothermal synthesis, characterization and optical absorption property of nanoscale WS₂/TiO₂ composites. *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, 68, 171-175.

- Cao, S., Zhao, C., Peng, L. and Han, T., 2015. Synthesis of uniform WS₂ nanoflowers via a sodium silicate-assisted hydrothermal process. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 27(4), 3821-3825.
- Chen, X., Li, H., Wang, S., Yang, M. and Qi, Y., 2012. Biomolecule-assisted hydrothermal synthesis of molybdenum disulfide microspheres with nanorods. *Materials Letters*, 66(1), 22-24.
- Chen, X., Paul, R. and Dai, L., 2017. Carbon-based supercapacitors for efficient energy storage. *National Science Review*, 4(3), 453-489.
- Chen, Y., Fan, Z., Zhang, Z., Niu, W., Li, C., Yang, N., Chen, B. and Zhang, H., 2018. Two-dimensional metal nanomaterials: Synthesis, properties, and applications. *Chem Rev*, 118(13), 6409-6455.
- Chen, Y., Zhang, X., Zhang, D., Yu, P. and Ma, Y., 2011. High performance supercapacitors based on reduced graphene oxide in aqueous and ionic liquid electrolytes. *Carbon*, 49(2), 573-580.
- Cheng, Z. and Lin, J., 2010. Layered organic–inorganic hybrid perovskites: Structure, optical properties, film preparation, patterning and templating engineering. *CrystEngComm*, 12(10), 2646-2662.
- Chhowalla, M., Shin, H.S., Eda, G., Li, L.-J., Loh, K.P. and Zhang, H., 2013. The chemistry of two-dimensional layered transition metal dichalcogenide nanosheets. *Nature Chemistry*, 5(4), 263.
- Cho, H.W., Hepowit, L.R., Nam, H.-S., Kim, S.H., Lee, Y.M., Kim, J.H., Kim, K.M. and Ko, J.M., 2012. Synthesis and supercapacitive properties of electrodeposited polyaniline composite electrode on acrylonitrile-butadiene rubber as a flexible current collector. *Synthetic Metals*, 162(3), 410-413.
- Choi, E.-Y., Wray, C.A., Hu, C. and Choe, W., 2009. Highly tunable metal–organic frameworks with open metal centers. *CrystEngComm*, 11(4), 553-555.
- Ciesielski, A. and Samori, P., 2014. Graphene via sonication assisted liquid-phase exfoliation. *Chemical Society Reviews*, 43(1), 381-398.
- Coleman, J.N., 2013. Liquid exfoliation of defect-free graphene. *Accounts of chemical research*, 46(1), 14-22.
- Colson, J.W., Woll, A.R., Mukherjee, A., Levendorf, M.P., Spitler, E.L., Shields, V.B., Spencer, M.G., Park, J. and Dichtel, W.R., 2011. Oriented 2d covalent organic framework thin films on single-layer graphene. *Science*, 332(6026), 228-231.
- Cong, H.-P., Ren, X.-C., Wang, P. and Yu, S.-H., 2013. Flexible graphene–polyaniline composite paper for high-performance supercapacitor. *Energy & Environmental Science*, 6(4), 1185-1191.
- Conway, B.E., 2013. *Electrochemical supercapacitors: Scientific fundamentals and technological applications*. Springer Science & Business Media, pp.
- Cooper, D.R., D'Anjou, B., Ghattamaneni, N., Harack, B., Hilke, M., Horth, A., Majlis, N., Massicotte, M., Vandsburger, L., Whiteway, E. and Yu, V., 2012. Experimental review of graphene. *ISRN Condensed Matter Physics*, 2012, 501686.
- Cottineau, T., Toupin, M., Delahaye, T., Brousse, T. and Bélanger, D., 2006. Nanostructured transition metal oxides for aqueous hybrid electrochemical supercapacitors. *Applied Physics A*, 82(4), 599-606.
- Demarconnay, L., Raymundo-Piñero, E. and Béguin, F., 2011. Adjustment of electrodes potential window in an asymmetric carbon/ MnO₂ supercapacitor. *Journal of Power Sources*, 196(1), 580-586.
- Dhakal, C., Aryal, S., Sakidja, R. and Ching, W.-Y., 2015. Approximate lattice thermal conductivity of max phases at high temperature. *Journal of the European Ceramic Society*, 35(12), 3203-3212.
- Dhenadhayalan, N., Lin, T.-W., Lee, H.-L. and Lin, K.-C., 2018. Multisensing capability of

- MoSe₂ quantum dots by tuning surface functional groups. *ACS Applied Nano Materials*, 1(7), 3453-3463.
- Ding, S.-Y. and Wang, W., 2013. Covalent organic frameworks (cofs): From design to applications. *Chemical Society Reviews*, 42(2), 548-568.
- Dong, Z., Kennedy, S.J. and Wu, Y., 2011. Electrospinning materials for energy-related applications and devices. *Journal of Power Sources*, 196(11), 4886-4904.
- Donne, S.W., Hollenkamp, A.F. and Jones, B.C., 2010. Structure, morphology and electrochemical behaviour of manganese oxides prepared by controlled decomposition of permanganate. *Journal of Power Sources*, 195(1), 367-373.
- Eikerling, M., Kornyshev, A.A. and Lust, E., 2005. Optimized structure of nanoporous carbon-based double-layer capacitors. *Journal of The Electrochemical Society*, 152(1), E24.
- Endo, M., Takeda, T., Kim, Y., Koshiba, K. and Ishii, K., 2001. High power electric double layer capacitor (edlc's); from operating principle to pore size control in advanced activated carbons. *Carbon science*, 1(3-4), 117-128.
- Fan, L.-Z., Hu, Y.-S., Maier, J., Adelhelm, P., Smarsly, B. and Antonietti, M., 2007. High electroactivity of polyaniline in supercapacitors by using a hierarchically porous carbon monolith as a support. *Advanced Functional Materials*, 17(16), 3083-3087.
- Fan, L.-Z. and Maier, J., 2006. High-performance polypyrrole electrode materials for redox supercapacitors. *Electrochemistry Communications*, 8(6), 937-940.
- Fang, B., Kim, M., Kim, J.H. and Yu, J.-S., 2008. Controllable synthesis of hierarchical nanostructured hollow core/mesopore shell carbon for electrochemical hydrogen storage. *Langmuir*, 24(20), 12068-12072.
- Fang, Y., Liu, J., Yu, D.J., Wicksted, J.P., Kalkan, K., Topal, C.O., Flanders, B.N., Wu, J. and Li, J., 2010. Self-supported supercapacitor membranes: Polypyrrole-coated carbon nanotube networks enabled by pulsed electrodeposition. *Journal of Power Sources*, 195(2), 674-679.
- Feng, X., Ding, X. and Jiang, D., 2012. Covalent organic frameworks. *Chemical Society Reviews*, 41(18), 6010-6022.
- Férey, G., 2008. Hybrid porous solids: Past, present, future. *Chemical Society Reviews*, 37(1), 191-214.
- Fic, K., Lota, G., Meller, M. and Frackowiak, E., 2012. Novel insight into neutral medium as electrolyte for high-voltage supercapacitors. *Energy & Environmental Science*, 5(2), 5842-5850.
- Frackowiak, E. and Beguin, F., 2001. Carbon materials for the electrochemical storage of energy in capacitors. *Carbon*, 39(6), 937-950.
- Frackowiak, E., Lota, G., Machnikowski, J., Vix-Guterl, C. and Béguin, F., 2006. Optimisation of supercapacitors using carbons with controlled nanotexture and nitrogen content. *Electrochimica Acta*, 51(11), 2209-2214.
- Gao, S., Lin, Y., Jiao, X., Sun, Y., Luo, Q., Zhang, W., Li, D., Yang, J. and Xie, Y., 2016. Partially oxidized atomic cobalt layers for carbon dioxide electroreduction to liquid fuel. *Nature*, 529(7584), 68-71.
- Geick, R., Perry, C. and Rupprecht, G., 1966. Normal modes in hexagonal boron nitride. *Physical Review*, 146(2), 543.
- Geim, A.K. and Novoselov, K.S., 2010. The rise of graphene. *Nanoscience and technology: A collection of reviews from nature journals*. World Scientific: pp: 11-19.
- Ghidiu, M., Lukatskaya, M.R., Zhao, M.-Q., Gogotsi, Y. and Barsoum, M.W., 2014. Conductive two-dimensional titanium carbide 'clay' with high volumetric capacitance. *Nature*, 516(7529), 78-81.
- Gong, X., Cheng, J.P., Liu, F., Zhang, L. and Zhang, X., 2014. Nickel-cobalt hydroxide microspheres electrodeposited on nickel cobaltite nanowires grown on ni foam for high-performance pseudocapacitors. *Journal of Power Sources*, 267, 610-616.

- González, A., Goikolea, E., Barrena, J.A. and Mysyk, R., 2016. Review on supercapacitors: Technologies and materials. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 58, 1189-1206.
- Green, M.A., Ho-Baillie, A. and Snaith, H.J., 2014. The emergence of perovskite solar cells. *Nature photonics*, 8(7), 506-514.
- Guidi, G., Undeland, T.M. and Hori, Y., 2008. An interface converter with reduced volt-ampere ratings for battery-supercapacitor mixed systems. *IEEE Transactions on Industry Applications*, 128(4), 418-423.
- Gupta, A., Sakthivel, T. and Seal, S., 2015. Recent development in 2d materials beyond graphene. *Progress in Materials Science*, 73, 44-126.
- Gupta, V. and Miura, N., 2006. High performance electrochemical supercapacitor from electrochemically synthesized nanostructured polyaniline. *Materials Letters*, 60(12), 1466-1469.
- Hadjipaschalis, I., Poullikkas, A. and Efthimiou, V., 2009. Overview of current and future energy storage technologies for electric power applications. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 13(6), 1513-1522.
- Han, S.A., Bhatia, R. and Kim, S.-W., 2015. Synthesis, properties and potential applications of two-dimensional transition metal dichalcogenides. *Nano Convergence*, 2(1), 17.
- Huang, Y., Sutter, E., Shi, N.N., Zheng, J., Yang, T., Englund, D., Gao, H.-J. and Sutter, P., 2015. Reliable exfoliation of large-area high-quality flakes of graphene and other two-dimensional materials. *ACS nano*, 9(11), 10612-10620.
- James, S.L., 2003. Metal-organic frameworks. *Chemical Society Reviews*, 32(5), 276-288.
- Jeevanandam, J., Barhoum, A., Chan, Y.S., Dufresne, A. and Danquah, M.K., 2018. Review on nanoparticles and nanostructured materials: History, sources, toxicity and regulations. *Beilstein journal of nanotechnology*, 9(1), 1050-1074.
- Jeong, H.M., Lee, J.W., Shin, W.H., Choi, Y.J., Shin, H.J., Kang, J.K. and Choi, J.W., 2011. Nitrogen-doped graphene for high-performance ultracapacitors and the importance of nitrogen-doped sites at basal planes. *Nano Letters*, 11(6), 2472-2477.
- Kalantar-zadeh, K., Ou, J.Z., Daeneke, T., Mitchell, A., Sasaki, T. and Fuhrer, M.S., 2016. Two dimensional and layered transition metal oxides. *Applied Materials Today*, 5, 73-89.
- Kampouris, D.K., Ji, X., Randviir, E.P. and Banks, C.E., 2015. A new approach for the improved interpretation of capacitance measurements for materials utilised in energy storage. *RSC Advances*, 5(17), 12782-12791.
- Kandalkar, S.G., Lee, H.-M., Chae, H. and Kim, C.-K., 2011. Structural, morphological, and electrical characteristics of the electrodeposited cobalt oxide electrode for supercapacitor applications. *Materials Research Bulletin*, 46(1), 48-51.
- Kang, M., Lee, J.E., Shim, H.W., Jeong, M.S., Im, W.B. and Yoon, H., 2014. Intrinsically conductive polymer binders for electrochemical capacitor application. *RSC Advances*, 4(53), 27939-27945.
- Karunakaran, S., Pandit, S., Basu, B. and De, M., 2018. Simultaneous exfoliation and functionalization of 2h- MoS₂ by thiolated surfactants: Applications in enhanced antibacterial activity. *Journal of the American Chemical Society*, 140(39), 12634-12644.
- Keller, A., 1968. Polymer crystals. *Reports on progress in Physics*, 31(2), 623.
- Khan, A.I. and O'Hare, D., 2002. Intercalation chemistry of layered double hydroxides: Recent developments and applications. *Journal of Materials Chemistry*, 12(11), 3191-3198.
- Khomenko, V., Frackowiak, E. and Béguin, F., 2005. Determination of the specific capacitance of conducting polymer/nanotubes composite electrodes using different cell configurations. *Electrochimica Acta*, 50(12), 2499-2506.
- Khomenko, V., Raymundo-Piñero, E., Frackowiak, E. and Béguin, F., 2005. High-voltage asymmetric supercapacitors operating in aqueous electrolyte. *Applied Physics A*, 82(4),

- Kim, I.-H. and Kim, K.-B., 2006. Electrochemical characterization of hydrous ruthenium oxide thin-film electrodes for electrochemical capacitor applications. *Journal of The Electrochemical Society*, 153(2), A383.
- Kissel, P., Murray, D.J., Wulftange, W.J., Catalano, V.J. and King, B.T., 2014. A nanoporous two-dimensional polymer by single-crystal-to-single-crystal photopolymerization. *Nature chemistry*, 6(9), 774-778.
- Kory, M.J., Wörle, M., Weber, T., Payamyar, P., Van De Poll, S.W., Dshemuchadse, J., Trapp, N. and Schlüter, A.D., 2014. Gram-scale synthesis of two-dimensional polymer crystals and their structure analysis by x-ray diffraction. *Nature Chemistry*, 6(9), 779-784.
- Kusch-Brandt, S., 2019. Urban renewable energy on the upswing: A spotlight on renewable energy in cities in ren21's "renewables 2019 global status report". Mdpi,pp., Basel.
- Lee, H., Cho, M.S., Kim, I.H., Nam, J.D. and Lee, Y., 2010. Ruox/polypyrrole nanocomposite electrode for electrochemical capacitors. *Synthetic Metals*, 160(9), 1055-1059.
- Lee, K.-T., Tsai, C.-B., Ho, W.-H. and Wu, N.-L., 2010. Superabsorbent polymer binder for achieving MnO₂ supercapacitors of greatly enhanced capacitance density. *Electrochemistry Communications*, 12(7), 886-889.
- Lee, Y.-H., Lee, Y.-F., Chang, K.-H. and Hu, C.-C., 2011. Synthesis of n-doped carbon nanosheets from collagen for electrochemical energy storage/conversion systems. *Electrochemistry Communications*, 13(1), 50-53.
- Lehtimäki, S., Suominen, M., Damlin, P., Tuukkanen, S., Kvarnström, C. and Lupo, D., 2015. Preparation of supercapacitors on flexible substrates with electrodeposited pedot/graphene composites. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 7(40), 22137-22147.
- Lenardi, C., Marino, M., Barborini, E., Piseri, P. and Milani, P., 2005. Evaluation of hydrogen chemisorption in nanostructured carbon films by near edge x-ray absorption spectroscopy. *The European Physical Journal B-Condensed Matter and Complex Systems*, 46(3), 441-447.
- Lewandowski, A., Olejniczak, A., Galinski, M. and Stepniak, I., 2010. Performance of carbon-carbon supercapacitors based on organic, aqueous and ionic liquid electrolytes. *Journal of Power Sources*, 195(17), 5814-5819.
- Li, H., Lv, T., Li, N., Yao, Y., Liu, K. and Chen, T., 2017. Ultraflexible and tailorable all-solid-state supercapacitors using polyacrylamide-based hydrogel electrolyte with high ionic conductivity. *Nanoscale*, 9(46), 18474-18481.
- Li, H., Wu, J., Yin, Z. and Zhang, H., 2014. Preparation and applications of mechanically exfoliated single-layer and multilayer MoS₂ and WSe₂ nanosheets. *Accounts of chemical research*, 47(4), 1067-1075.
- Li, J., Wu, Q. and Wu, J., 2016. Synthesis of nanoparticles via solvothermal and hydrothermal methods. *Handbook of Nanoparticles*, 295-328.
- Li, L., Yu, Y., Ye, G.J., Ge, Q., Ou, X., Wu, H., Feng, D., Chen, X.H. and Zhang, Y., 2014. Black phosphorus field-effect transistors. *Nature nanotechnology*, 9(5), 372.
- Li, M., Zhou, M., Wen, Z.Q. and Zhang, Y.X., 2017. Flower-like nife layered double hydroxides coated MnO₂ for high-performance flexible supercapacitors. *Journal of Energy Storage*, 11, 242-248.
- Li, P.J., Zhang, Y.G., Huang, B.J., Yu, C., Zhuge, L. and Yang, R.X., 2013. Hydrothermal synthesis of 3d flower-like bismuth trisulphide microcrystallines. In *Advanced Materials Research*. Trans Tech Publ: pp: 2207-2210.
- Li, W., Xin, L., Xu, X., Liu, Q., Zhang, M., Ding, S., Zhao, M. and Lou, X., 2015. Facile synthesis of three-dimensional structured carbon fiber-NiCo₂O₄-Ni(OH)₂ high-performance electrode for pseudocapacitors. *Scientific reports*, 5, 9277.
- Liao, G., Geier, S., Mahrholz, T., Wierach, P. and Wiedemann, M., 2015. Li₁. 4al₀. 4ti₁. 6(po₄)₃ used as solid electrolyte for structural supercapacitors. In *Smart Materials*,

- Adaptive Structures and Intelligent Systems. American Society of Mechanical Engineers: pp: V001T001A006.
- Libich, J., Máca, J., Vondrák, J., Čech, O. and Sedlářiková, M.J.J.o.E.S., 2018. Supercapacitors: Properties and applications. 17, 224-227.
- Liu, L., Feng, Y. and Shen, Z., 2003. Structural and electronic properties of h-bn. *Physical Review B*, 68(10), 104102.
- Liu, S., Shen, B., Niu, Y. and Xu, M., 2017. Fabrication of WS₂-nanoflowers@rGO composite as an anode material for enhanced electrode performance in lithium-ion batteries. *J Colloid Interface Sci*, 488, 20-25.
- Liu, X., Cui, J., Zhang, L., Yu, W., Guo, F. and Qian, Y., 2005. Control to synthesize Bi₂S₃ nanowires by a simple inorganic-surfactant-assisted solvothermal process. *Nanotechnology*, 16(9), 1771.
- Liu, X. and Pickup, P.G., 2008. Performance and low temperature behaviour of hydrous ruthenium oxide supercapacitors with improved power densities. *Energy & Environmental Science*, 1(4), 494-500.
- Liu, X., Zhao, W., Cui, H., Wang, Y., Xu, T. and Huang, F., 2015. Correction: Organic–inorganic halide perovskite based solar cells–revolutionary progress in photovoltaics. *Inorganic Chemistry Frontiers*, 2(6), 584-584.
- Long, J.W., Bélanger, D., Brousse, T., Sugimoto, W., Sassin, M.B. and Crosnier, O., 2011. Asymmetric electrochemical capacitors-stretching the limits of aqueous electrolytes. *NAVAL RESEARCH LAB WASHINGTON DC*.
- Lota, G., Grzyb, B., Machnikowska, H., Machnikowski, J. and Frackowiak, E., 2005. Effect of nitrogen in carbon electrode on the supercapacitor performance. *Chemical Physics Letters*, 404(1), 53-58.
- Lota, K., Khomenko, V. and Frackowiak, E., 2004. Capacitance properties of poly(3,4-ethylenedioxythiophene)/carbon nanotubes composites. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 65(2), 295-301.
- Lv, R., Terrones, H., Elías, A.L., Perea-López, N., Gutiérrez, H.R., Cruz-Silva, E., Rajukumar, L.P., Dresselhaus, M.S. and Terrones, M., 2015. Two-dimensional transition metal dichalcogenides: Clusters, ribbons, sheets and more. *Nano Today*, 10(5), 559-592.
- Ma, G., Li, J., Sun, K., Peng, H., Mu, J. and Lei, Z., 2014. High performance solid-state supercapacitor with PVA–KOH–K₃[Fe(CN)₆] gel polymer as electrolyte and separator. *Journal of Power Sources*, 256, 281-287.
- Ma, R., Liu, Z., Li, L., Iyi, N. and Sasaki, T., 2006. Exfoliating layered double hydroxides in formamide: A method to obtain positively charged nanosheets. *Journal of Materials Chemistry*, 16(39), 3809-3813.
- Masimukku, S., Hu, Y.-C., Lin, Z.-H., Chan, S.-W., Chou, T.-M. and Wu, J.M., 2018. High efficient degradation of dye molecules by pdms embedded abundant single-layer tungsten disulfide and their antibacterial performance. *Nano Energy*, 46, 338-346.
- Mastragostino, M., Paraventi, R. and Zanelli, A., 2000. Supercapacitors based on composite polymer electrodes. *Journal of The Electrochemical Society*, 147(9), 3167.
- Mastragostino, M. and Soavi, F., 2007. Strategies for high-performance supercapacitors for hev. *Journal of Power Sources*, 174(1), 89-93.
- McKeown, D.A., Hagans, P.L., Carette, L.P.L., Russell, A.E., Swider, K.E. and Rolison, D.R., 1999. Structure of hydrous ruthenium oxides: Implications for charge storage. *Journal of Physical Chemistry B*, 103(23), 4825-4832.
- Merki, D., Fierro, S., Vrubel, H. and Hu, X., 2011. Amorphous molybdenum sulfide films as catalysts for electrochemical hydrogen production in water. *Chemical Science*, 2(7), 1262-1267.
- Mitzi, D.B., Feild, C., Harrison, W. and Guloy, A., 1994. Conducting tin halides with a layered organic-based perovskite structure. *Nature*, 369(6480), 467-469.

- Morishita, T., Soneda, Y., Tsumura, T. and Inagaki, M., 2006. Preparation of porous carbons from thermoplastic precursors and their performance for electric double layer capacitors. *Carbon*, 44(12), 2360-2367.
- Murashko, K., Wu, H., Pyrhönen, J. and Laurila, L., 2014. Modelling of the battery pack thermal management system for hybrid electric vehicles. In 2014 16th European Conference on Power Electronics and Applications. IEEE: pp: 1-10.
- Muzaffar, A., Ahamed, M.B., Deshmukh, K. and Thirumalai, J., 2019. A review on recent advances in hybrid supercapacitors: Design, fabrication and applications. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 101, 123-145.
- Nagaraju, C., Gopi, C.V.M., Ahn, J.-W. and Kim, H.-J., 2018. Hydrothermal synthesis of MoS₂ and WS₂ nanoparticles for high-performance supercapacitor applications. *New Journal of Chemistry*, 42(15), 12357-12360.
- Naguib, M., Mochalin, V.N., Barsoum, M.W. and Gogotsi, Y., 2014. 25th anniversary article: Mxenes: A new family of two-dimensional materials. *Advanced Materials*, 26(7), 992-1005.
- Naguib, M., Mochalin, V.N., Barsoum, M.W. and Gogotsi, Y., 2014. Two-dimensional materials: 25th anniversary article: Mxenes: A new family of two-dimensional materials (adv. Mater. 7/2014). *Advanced Materials*, 26(7), 982-982.
- Nam, K.-W., Lee, C.-W., Yang, X.-Q., Cho, B.W., Yoon, W.-S. and Kim, K.-B., 2009. Electrodeposited manganese oxides on three-dimensional carbon nanotube substrate: Supercapacitive behaviour in aqueous and organic electrolytes. *Journal of Power Sources*, 188(1), 323-331.
- Naoui, K. and Nagano, Y., 2013. Li-ion-based hybrid supercapacitors in organic medium. Edited by Francois Béguin and Elzbieta Fr śackowiak.
- Nemoori, A., Mishra, H., Singh, V.K., Shukla, P., Srivastava, A. and Pandey, A., 2018. A curious observation of pauli-blocking in MoS₂-quantum dots/graphene hybrid system. *Journal of Applied Physics*, 124(12), 124501.
- Novoselov, K.S., Geim, A.K., Morozov, S.V., Jiang, D., Zhang, Y., Dubonos, S.V., Grigorieva, I.V. and Firsov, A.A., 2004. Electric field effect in atomically thin carbon films. *Science*, 306(5696), 666-669.
- Pandit, B., Sharma, G.K. and Sankapal, B.R., 2017. Chemically deposited Bi₂S₃: PbS solid solution thin film as supercapacitive electrode. *Journal of colloid and interface science*, 505, 1011-1017.
- Paton, K.R., Varrla, E., Backes, C., Smith, R.J., Khan, U., O'Neill, A., Boland, C., Lotya, M., Istrate, O.M. and King, P., 2014. Scalable production of large quantities of defect-free few-layer graphene by shear exfoliation in liquids. *Nature materials*, 13(6), 624-630.
- Peng, Y., Huang, Y., Zhu, Y., Chen, B., Wang, L., Lai, Z., Zhang, Z., Zhao, M., Tan, C. and Yang, N., 2017. Ultrathin two-dimensional covalent organic framework nanosheets: Preparation and application in highly sensitive and selective DNA detection. *Journal of the American Chemical Society*, 139(25), 8698-8704.
- Peng, Y., Li, Y., Ban, Y., Jin, H., Jiao, W., Liu, X. and Yang, W., 2014. Metal-organic framework nanosheets as building blocks for molecular sieving membranes. *Science*, 346(6215), 1356-1359.
- Perricone, E., Chamas, M., Cointeaux, L., Leprêtre, J.C., Judeinstein, P., Azais, P., Béguin, F. and Alloin, F., 2013. Investigation of methoxypropionitrile as co-solvent for ethylene carbonate based electrolyte in supercapacitors. A safe and wide temperature range electrolyte. *Electrochimica Acta*, 93, 1-7.
- Pokropivny, V. and Skorokhod, V., 2007. Classification of nanostructures by dimensionality and concept of surface forms engineering in nanomaterial science. *Materials Science and Engineering: C*, 27(5-8), 990-993.
- Qu, D., 2008. Mechanism for electrochemical hydrogen insertion in carbonaceous materials.

- Journal of Power Sources, 179(1), 310-316.
- Raccichini, R., Varzi, A., Passerini, S. and Scrosati, B., 2015. The role of graphene for electrochemical energy storage. *Nature materials*, 14(3), 271-279.
- Rao, B.G., Mukherjee, D. and Reddy, B.M., 2017. Novel approaches for preparation of nanoparticles. *Nanostructures for novel therapy*. Elsevier: pp: 1-36.
- Ratajczak, P., Jurewicz, K., Skowron, P., Abbas, Q. and Béguin, F., 2014. Effect of accelerated ageing on the performance of high voltage carbon/carbon electrochemical capacitors in salt aqueous electrolyte. *Electrochimica Acta*, 130, 344-350.
- Raza, W., Ali, F., Raza, N., Luo, Y., Kim, K.-H., Yang, J., Kumar, S., Mehmood, A. and Kwon, E.E., 2018. Recent advancements in supercapacitor technology. *Nano Energy*, 52, 441-473.
- Rives, V. and Ulibarri, M.a.A., 1999. Layered double hydroxides (ldh) intercalated with metal coordination compounds and oxometalates. *Coordination Chemistry Reviews*, 181(1), 61-120.
- Rodenas, T., Luz, I., Prieto, G., Seoane, B., Miro, H., Corma, A., Kapteijn, F., i Xamena, F.X.L. and Gascon, J., 2015. Metal–organic framework nanosheets in polymer composite materials for gas separation. *Nature materials*, 14(1), 48-55.
- Ryu, I., Yang, M., Kwon, H., Park, H.K., Do, Y.R., Lee, S.B. and Yim, S., 2014. Coaxial ruo2–ito nanopillars for transparent supercapacitor application. *Langmuir*, 30(6), 1704-1709.
- Ryu, K.S., Jeong, S.K., Joo, J. and Kim, K.M., 2007. Polyaniline doped with dimethyl sulfate as a nucleophilic dopant and its electrochemical properties as an electrode in a lithium secondary battery and a redox supercapacitor. *The Journal of Physical Chemistry B*, 111(4), 731-739.
- Ryu, K.S., Kim, K.M., Park, N.-G., Park, Y.J. and Chang, S.H., 2002. Symmetric redox supercapacitor with conducting polyaniline electrodes. *Journal of Power Sources*, 103(2), 305-309.
- Sajedi-Moghaddam, A., Saievar-Iranizad, E. and Pumera, M., 2017. Two-dimensional transition metal dichalcogenide/conducting polymer composites: Synthesis and applications. *Nanoscale*, 9(24), 8052-8065.
- Samantara, A.K. and Ratha, S., 2018. Materials development for active_passive components of a supercapacitor.pp., New Delhi, India.
- Samantara, A.K., Sahu, S.C., Ghosh, A. and Jena, B.K., 2015. Sandwiched graphene with nitrogen, sulphur co-doped cqds: An efficient metal-free material for energy storage and conversion applications. *Journal of Materials Chemistry A*, 3(33), 16961-16970.
- Sarkar, D., Wang, W., Mecklenburg, M., Clough, A.J., Yeung, M., Ren, C., Lin, Q., Blankemeier, L., Niu, S. and Zhao, H., 2018. Confined liquid-phase growth of crystalline compound semiconductors on any substrate. *ACS nano*, 12(6), 5158-5167.
- Schwierz, F., 2011. Nanoelectronics: Flat transistors get off the ground. *Nature nanotechnology*, 6(3), 135.
- Sevilla, M. and Fuertes, A.B., 2014. Direct synthesis of highly porous interconnected carbon nanosheets and their application as high-performance supercapacitors. *ACS nano*, 8(5), 5069-5078.
- Shao, M., Mo, M., Cui, Y., Chen, G. and Qian, Y., 2001. The effect of agitation states on hydrothermal synthesis of Bi₂S₃ nanorods. *Journal of crystal growth*, 233(4), 799-802.
- Sharma, P. and Bhatti, T.S., 2010. A review on electrochemical double-layer capacitors. *Energy Conversion and Management*, 51(12), 2901-2912.
- Shavanova, K., Bakakina, Y., Burkova, I., Shtepliuk, I., Viter, R., Ubelis, A., Beni, V., Starodub, N., Yakimova, R. and Khranovskyy, V., 2016. Application of 2d non-graphene materials and 2d oxide nanostructures for biosensing technology. *Sensors (Basel)*, 16(2), 223.
- Shelke, N.T. and Karche, B.R., 2015. Hydrothermal synthesis of WS₂/rGO sheet and their

- application in uv photodetector. *Journal of Alloys and Compounds*, 653, 298-303.
- Shi, M., Kou, S. and Yan, X., 2014. Engineering the electrochemical capacitive properties of graphene sheets in ionic-liquid electrolytes by correct selection of anions. *ChemSusChem*, 7(11), 3053-3062.
- Shulga, Y.M., Baskakov, S.A., Smirnov, V.A., Shulga, N.Y., Belay, K.G. and Gutsev, G.L., 2014. Graphene oxide films as separators of polyaniline-based supercapacitors. *Journal of Power Sources*, 245, 33-36.
- Simon, P. and Gogotsi, Y., 2010. Materials for electrochemical capacitors. *Nanoscience and technology: A collection of reviews from nature journals*. World Scientific: pp: 320-329.
- Snook, G.A., Kao, P. and Best, A.S., 2011. Conducting-polymer-based supercapacitor devices and electrodes. *Journal of Power Sources*, 196(1), 1-12.
- Spitler, E.L., Koo, B.T., Novotney, J.L., Colson, J.W., Uribe-Romo, F.J., Gutierrez, G.D., Clancy, P. and Dichtel, W.R., 2011. A 2d covalent organic framework with 4.7-nm pores and insight into its interlayer stacking. *Journal of the American Chemical Society*, 133(48), 19416-19421.
- Subramani, K., Sudhan, N., Divya, R. and Sathish, M., 2017. All-solid-state asymmetric supercapacitors based on cobalt hexacyanoferrate-derived cos and activated carbon. *RSC Advances*, 7(11), 6648-6659.
- Tan, C., Cao, X., Wu, X.J., He, Q., Yang, J., Zhang, X., Chen, J., Zhao, W., Han, S., Nam, G.H., Sindoro, M. and Zhang, H., 2017. Recent advances in ultrathin two-dimensional nanomaterials. *Chem Rev*, 117(9), 6225-6331.
- Tan, C. and Zhang, H., 2015. Two-dimensional transition metal dichalcogenide nanosheet-based composites. *Chemical Society Reviews*, 44(9), 2713-2731.
- Tang, C., Su, Ji., Zhang, Y., Cheng, C., Li G., 2010. Morphology controlled synthesis of spherical Bi₂S₃ flowers. Pdf. , 10, 5451-5455.
- Tang, C., Wang, C., Su, F., Zang, C., Yang, Y., Zong, Z. and Zhang, Y., 2010. Controlled synthesis of urchin-like Bi₂S₃ via hydrothermal method. *Solid State Sciences*, 12(8), 1352-1356.
- Tang, G., Tang, H., Li, C., Li, W. and Ji, X., 2011. Surfactant-assisted hydrothermal synthesis and characterization of WS₂ nanorods. *Materials Letters*, 65(23-24), 3457-3460.
- Tenne, R., 2003. Inorganic nanotubes and fullerene-like nanoparticles from layered compounds. *Electrochemical Society Interface*, 17.
- Thomas, A., Fischer, A., Goettmann, F., Antonietti, M., Müller, J.-O., Schlögl, R. and Carlsson, J.M., 2008. Graphitic carbon nitride materials: Variation of structure and morphology and their use as metal-free catalysts. *Journal of Materials Chemistry*, 18(41), 4893-4908.
- Tiwari, J.N., Tiwari, R.N. and Kim, K.S.J.P.i.M.S., 2012. Zero-dimensional, one-dimensional, two-dimensional and three-dimensional nanostructured materials for advanced electrochemical energy devices. 57(4), 724-803.
- Tönurist, K., Thomberg, T., Jänes, A., Kink, I. and Lust, E., 2012. Specific performance of electrical double layer capacitors based on different separator materials in room temperature ionic liquid. *Electrochemistry Communications*, 22, 77-80.
- Toupin, M., Brousse, T. and Bélanger, D., 2002. Influence of microstructure on the charge storage properties of chemically synthesized manganese dioxide. *Chemistry of Materials*, 14(9), 3946-3952.
- Tsay, K.-C., Zhang, L. and Zhang, J., 2012. Effects of electrode layer composition/thickness and electrolyte concentration on both specific capacitance and energy density of supercapacitor. *Electrochimica Acta*, 60, 428-436.
- Uvarov, N.F., Mateyshina, Y.G., Ulihin, A.S., Yusin, S.I., Varentsova, V.I. and Varentsov, V.K., 2010. Surface electrochemical treatment of carbon materials for supercapacitors. *InECS Transactions*. pp: 11-16.

- Vattikuti, S.V.P., Byon, C. and Reddy, C.V., 2016. Preparation and improved photocatalytic activity of mesoporous WS₂ using combined hydrothermal-evaporation induced self-assembly method. *Materials Research Bulletin*, 75, 193-203.
- Villers, D., Jobin, D., Soucy, C., Cossement, D., Chahine, R., Breau, L. and Bélanger, D., 2003. The influence of the range of electroactivity and capacitance of conducting polymers on the performance of carbon conducting polymer hybrid supercapacitor. *Journal of The Electrochemical Society*, 150(6), A747.
- Wang, G., Shen, X., Horvat, J., Wang, B., Liu, H., Wexler, D. and Yao, J., 2009. Hydrothermal synthesis and optical, magnetic, and supercapacitance properties of nanoporous cobalt oxide nanorods. *The Journal of Physical Chemistry C*, 113(11), 4357-4361.
- Wang, G., Zhang, L. and Zhang, J., 2012. A review of electrode materials for electrochemical supercapacitors. *Chemical Society Reviews*, 41(2), 797-828.
- Wang, J. and Li, Y., 2004. Hydrothermal synthesis of M₂S₃ (m= Sb, Bi) bulk single crystals and nanorods. *Materials Chemistry and Physics*, 87(2-3), 420-423.
- Wang, M., Li, G., Xu, H., Qian, Y. and Yang, J., 2013. Enhanced lithium storage performances of hierarchical hollow MoS₂ nanoparticles assembled from nanosheets. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 5(3), 1003-1008.
- Wang, W., Zeng, P., Li, J., Zhao, Y., Chen, M., Shao, J. and Fang, Z., 2018. Ultrathin nanosheets assembled hierarchical Co/NiS_x@C hollow spheres for reversible lithium storage. *ACS Applied Nano Materials*, 1(7), 3435-3445.
- Wang, X., Blechert, S. and Antonietti, M., 2012. Polymeric graphitic carbon nitride for heterogeneous photocatalysis. *ACS Catalysis*, 2(8), 1596-1606.
- Wang, Y., Shi, Z., Huang, Y., Ma, Y., Wang, C., Chen, M. and Chen, Y., 2009. Supercapacitor devices based on graphene materials. *The Journal of Physical Chemistry C*, 113(30), 13103-13107.
- Wen, J., Ruan, X. and Zhou, Z., 2009. Preparation and electrochemical performance of novel ruthenium-manganese oxide electrode materials for electrochemical capacitors. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 70(5), 816-820.
- Wu, N.-L., 2002. Nanocrystalline oxide supercapacitors. *Materials Chemistry and Physics*, 75(1), 6-11.
- Wu, Q., Xu, Y., Yao, Z., Liu, A. and Shi, G., 2006. Supercapacitors based on flexible graphene/polyaniline nanofiber composite films. *Acs nano* 2010; 4: 1963e70;(b) hu cc, chang kh, lin mc, wu yt. Design and tailoring of the nanotubular arrayed architecture of hydrous ruo₂ for next generation supercapacitors. *Nano Lett*, 6, 2690-2695.
- Wu, Q., Xu, Y., Yao, Z., Liu, A. and Shi, G., 2010. Supercapacitors based on flexible graphene/polyaniline nanofiber composite films. *ACS nano*, 4(4), 1963-1970.
- Xia, H., Feng, J., Wang, H., Lai, M.O. and Lu, L., 2010. MnO₂ nanotube and nanowire arrays by electrochemical deposition for supercapacitors. *Journal of Power Sources*, 195(13), 4410-4413.
- Xiao, J., Yang, S., Wan, L., Xiao, F. and Wang, S., 2014. Electrodeposition of manganese oxide nanosheets on a continuous three-dimensional nickel porous scaffold for high performance electrochemical capacitors. *Journal of Power Sources*, 245, 1027-1034.
- Xu, B., Wu, F., Chen, R., Cao, G., Chen, S., Zhou, Z. and Yang, Y., 2008. Highly mesoporous and high surface area carbon: A high capacitance electrode material for edlcs with various electrolytes. *Electrochemistry Communications*, 10(5), 795-797.
- Xu, B., Wu, F., Chen, S., Zhang, C., Cao, G. and Yang, Y., 2007. Activated carbon fiber cloths as electrodes for high performance electric double layer capacitors. *Electrochimica Acta*, 52(13), 4595-4598.
- Xu, J., Wang, Q., Wang, X., Xiang, Q., Liang, B., Chen, D. and Shen, G., 2013. Flexible asymmetric supercapacitors based upon Co₉S₈ nanorod//Co₃O₄@RuO₂ nanosheet arrays on carbon cloth. *ACS nano*, 7(6), 5453-5462.

- Xu, M.-W., Bao, S.-J. and Li, H.-L., 2007. Synthesis and characterization of mesoporous nickel oxide for electrochemical capacitor. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 11(3), 372-377.
- Yan, J., Wei, T., Shao, B., Ma, F., Fan, Z., Zhang, M., Zheng, C., Shang, Y., Qian, W. and Wei, F., 2010. Electrochemical properties of graphene nanosheet/carbon black composites as electrodes for supercapacitors. *Carbon*, 48(6), 1731-1737.
- Yang, F., Song, P., Ruan, M. and Xu, W., 2019. Recent progress in two-dimensional nanomaterials: Synthesis, engineering, and applications. *FlatChem*, 18.
- Yang, X.-h., Wang, Y.-g., Xiong, H.-m. and Xia, Y.-y., 2007. Interfacial synthesis of porous MnO₂ and its application in electrochemical capacitor. *Electrochimica Acta*, 53(2), 752-757.
- Yu, H., Tang, Q., Wu, J., Lin, Y., Fan, L., Huang, M., Lin, J., Li, Y. and Yu, F., 2012. Using eggshell membrane as a separator in supercapacitor. *Journal of Power Sources*, 206, 463-468.
- Yu, Z., Tetard, L., Zhai, L. and Thomas, J., 2015. Supercapacitor electrode materials: Nanostructures from 0 to 3 dimensions. *Energy & Environmental Science*, 8(3), 702-730.
- Yuan, J., Liu, Z.-H., Qiao, S., Ma, X. and Xu, N., 2009. Fabrication of MnO₂-pillared layered manganese oxide through an exfoliation/reassembling and oxidation process. *Journal of Power Sources*, 189(2), 1278-1283.
- Yuan, Z., Jiang, Q., Feng, C., Chen, Xiao and Guo, Z., 2017. Synthesis and performance of tungsten disulfide/carbon (WS₂/C) composite as anode material. *Journal of Electronic Materials*, 47(1), 251-260.
- Zeng, M., Xiao, Y., Liu, J., Yang, K. and Fu, L., 2018. Exploring two-dimensional materials toward the next-generation circuits: From monomer design to assembly control. *Chemical reviews*, 118(13), 6236-6296.
- Zhang, H., 2015. Ultrathin two-dimensional nanomaterials. *ACS Nano*, 9(15), 9451-9469.
- Zhang, H., Cao, G., Wang, Z., Yang, Y., Shi, Z. and Gu, Z., 2008. Tube-covering-tube nanostructured polyaniline/carbon nanotube array composite electrode with high capacitance and superior rate performance as well as good cycling stability. *Electrochemistry Communications*, 10(7), 1056-1059.
- Zhang, R.-R., Xu, Y.-M., Harrison, D., Fyson, J., Qiu, F.-L. and Southee, D., 2015. Flexible strip supercapacitors for future energy storage. *International Journal of Automation and Computing*, 12(1), 43-49.
- Zhang, R., Xu, Y., Harrison, D., Fyson, J., Southee, D. and Tanwilaisiri, A., 2014. Fabrication and characterisation of energy storage fibres. In 2014 20th International Conference on Automation and Computing. IEEE: pp: 228-230.
- Zhang, S. and Pan, N., 2015. Supercapacitors performance evaluation. *Advanced Energy Materials*, 5(6).
- Zhang, X., Xie, H., Liu, Z., Tan, C., Luo, Z., Li, H., Lin, J., Sun, L., Chen, W. and Xu, Z., 2015. Black phosphorus quantum dots. *Angewandte chemie international edition*, 54(12), 3653-3657.
- Zhang, Y., Feng, H., Wu, X., Wang, L., Zhang, A., Xia, T., Dong, H., Li, X. and Zhang, L., 2009. Progress of electrochemical capacitor electrode materials: A review. *International Journal of Hydrogen Energy*, 34(11), 4889-4899.
- Zhao, D.-D., Bao, S.-J., Zhou, W.-J. and Li, H.-L., 2007. Preparation of hexagonal nanoporous nickel hydroxide film and its application for electrochemical capacitor. *Electrochemistry Communications*, 9(5), 869-874.
- Zhao, H., Chen, X., Wang, G., Qiu, Y. and Guo, L., 2019. Two-dimensional amorphous nanomaterials: Synthesis and applications. *2D Materials*, 6(3).
- Zhao, Y., Zheng, M.-b., Cao, J.-m., Ke, X.-f., Liu, J.-s., Chen, Y.-p. and Tao, J., 2008. Easy

- synthesis of ordered meso/macroporous carbon monolith for use as electrode in electrochemical capacitors. *Materials Letters*, 62(3), 548-551.
- Zheng, C., Yoshio, M., Qi, L. and Wang, H., 2014. A 4 v-electrochemical capacitor using electrode and electrolyte materials free of metals. *Journal of Power Sources*, 260, 19-26.
- Zheng, Y., Liu, J., Liang, J., Jaroniec, M. and Qiao, S.Z., 2012. Graphitic carbon nitride materials: Controllable synthesis and applications in fuel cells and photocatalysis. *Energy & Environmental Science*, 5(5), 6717-6731.
- Zhong, C., Deng, Y., Hu, W., Qiao, J., Zhang, L. and Zhang, J., 2015. A review of electrolyte materials and compositions for electrochemical supercapacitors. *Chemical Society Reviews*, 44(21), 7484-7539.
- Zhou, J., Lian, J., Hou, L., Zhang, J., Gou, H., Xia, M., Zhao, Y., Strobel, T.A., Tao, L. and Gao, F., 2015. Ultrahigh volumetric capacitance and cyclic stability of fluorine and nitrogen Co-doped carbon microspheres. *Nature communications*, 6, 8503.



ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler	
Adı Soyadı:	Adem KARA
Doğum tarihi:	28 Şubat 1983
Doğum Yeri:	Horasan/ERZURUM
Uyruğu:	T.C.
Adres:	Bayburt Üniversitesi, Merkezi Araştırma Laboratuvarı Uygulama ve Araştırma Merkezi.
Tel:	05051144277
E-mail:	akara@bayburt.edu.tr
Eğitim	
Lise:	Horasan Lisesi
Lisans:	Atatürk Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi
Yüksek lisans:	Atatürk Üniversitesi, Fen Ens, Kimya Anabilim Dalı (2010)
Doktora:	Atatürk Üniversitesi, Fen Ens., Nanobilim ve Nanomühendislik
Yabancı Dil Bilgisi	
İngilizce:	Orta
Almanca:	
Rusça:	
Diğer	
Üye Olunan Mesleki Kuruluşlar	
Tezden Üretilmiş Yayınlar	
1. WS ₂ Synthesis and Characterization by Hydrothermal Method, Bayburt Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi.	