T.C.

YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KÜKÜRT KATKILI GRAFEN VE MOLİBDEN DİSÜLFÜR TOZLARIN ÜRETİMİ VE LİTYUM-İYON PİL ANOT MALZEMESİ OLARAK KULLANIMLARININ İNCELENMESİ

Aysu Sıla ŞAHİN

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

Üretim Programı

Danışman

Prof. Dr. Metin GENÇTEN

Nisan, 2025

T.C.

YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KÜKÜRT KATKILI GRAFEN VE MOLİBDEN DİSÜLFÜR TOZLARIN ÜRETİMİ VE LİTYUM-İYON PİL ANOT MALZEMESİ OLARAK KULLANIMLARININ İNCELENMESİ

Aysu Sıla ŞAHİN tarafından hazırlanan tez çalışması 22.04.2025 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı, Üretim Programı **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Prof. Dr. Metin GENÇTEN
Yıldız Teknik Üniversitesi
Danışman

Jüri Üyeleri

Prof. Dr. Metin GENÇTEN, Danışman
Yıldız Teknik Üniversitesi _____

Doç. Dr. Burak BİROL, Üye
Yıldız Teknik Üniversitesi _____

Dr. Öğr. Üyesi Nilüfer KOÇYİĞİT, Üye
Biruni Üniversitesi _____

Danışmanım Prof. Dr. Metin GENÇTEN sorumluluğunda tarafımca hazırlanan "Kükürt Katkılı Grafen Ve Molibden Disülfür Tozların Üretimi Ve Lityum-İyon Pil Anot Malzemesi Olarak Kullanımlarının İncelenmesi" başlıklı çalışmada veri toplama ve veri kullanımında gerekli yasal izinleri aldığımı, diğer kaynaklardan aldığım bilgileri ana metin ve referanslarda eksiksiz gösterdiğimi, araştırma verilerine ve sonuçlarına ilişkin çarpıtma ve/veya sahtecilik yapmadığımı, çalışmam süresince bilimsel araştırma ve etik ilkelerine uygun davrandığımı beyan ederim. Beyanımın aksinin ispatı halinde her türlü yasal sonucu kabul ederim.

Aysu Sıla ŞAHİN

İmza

Bu çalışma, “Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu Bilim İnsanı Destek Programları Başkanlığı’nın (TÜBİTAK ARDEB) 3501-Kariyer Geliştirme Programı 123M274” numaralı projesi ile desteklenmiştir.



Aileme

TEŞEKKÜR

Bu tez çalışmasının hazırlanmasında emeği geçen ve bana destek olan herkese en içten teşekkürlerimi sunarım.

Öncelikle, yüksek lisans eğitimim süresince sunduğu bursiyerlik imkânı ile çalışmalarımı destekleyen **TÜBİTAK ARDEB (Araştırma Destek Programları Başkanlığı)**'na ve **3501 - Kariyer Geliştirme Programı** kapsamında sağladıkları katkılar için saygılarımı ve teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışmamın her aşamasında bilgi, deneyim ve desteğini esirgemeyen, bilimsel bakış açısıyla yolumu aydınlatan ve her daim teşvik edici yaklaşımıyla beni motive eden değerli danışman hocam **Sayın Prof. Dr. Metin GENÇTEN**'e en derin saygılarımı sunar, eğitimime katkılarından dolayı kendisine içten teşekkürlerimi iletirim.

Ayrıca, yüksek lisans tez çalışmam sürecinde bana huzurlu bir çalışma ortamı sağlayan, destek ve yardımlarını esirgemeyen **Ayşe Vidat HACINECİPOĞLU, Mohammed AL-BUJASİM** ve **Gençten Araştırma Grubu**'nun tüm değerli üyelerine teşekkür ederim.

Bu süreçte bana her daim maddi ve manevi destek olan, varlıklarıyla güç veren aileme ve sevdiklerime minnettarım. Verdikleri emekleri hiçbir zaman ödeyemeyeceğim **babam Murat Turgay ŞAHİN, annem Naciye ŞAHİN, ablam Melis ŞAHİN** ve hayatımın her anında yanımda olan **yol arkadaşım Mehmet Uğur UYAVER**'e sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Bu tezin, iki boyutlu malzemelerin lityum-iyon bataryalarda anot malzemesi olarak kullanımı üzerine yapılan araştırmalara katkı sağlamasını ve ilerleyen çalışmalara ışık tutmasını dilerim.

Aysu Sıla ŞAHİN

İÇİNDEKİLER

SİMGE LİSTESİ viii
KISALTMA LİSTESİ ix
ŞEKİL LİSTESİ xi
TABLO LİSTESİ xiii
ÖZET xiv
ABSTRACT xvi
1 GİRİŞ 1
1.1 Literatür Özeti 1
1.2 Tezin Amacı 3
1.3 Hipotez 3
2 LİTYUM İYON PİLLER 5
2.1 Enerji 5
2.2 Enerji Depolama Sistemleri 7
2.3 Lityum İyon Piller 9
2.4 İki Boyutlu Nano Malzemeler 15
3 DENEYSEL ÇALIŞMALAR 20
3.1 Kullanılan Sarf Malzemeler 20
3.2 Çalışmada Kullanılan Cihazlar 21
3.3 Kükürt Katkılı Toz Maddelerin Üretilmesi 21
3.4 MoS_2 Esaslı Toz Maddelerin Üretilmesi 22
3.5 Spektroskopik ve Mikroskobik Karakterizasyon 23
3.6 Düğme Tipi Li-İyon Pillerin Hazırlanması 23
3.7 Elektrokimyasal Ölçümler 25
4 SONUÇ 26
4.1 Kükürt Katkılı Grafen Tozların Elektrokimyasal Olarak Sentezi ve Karakterizasyonu 26
4.1.1 Elektrokimyasal Kükürt Katkılı Grafen Sentezinde Potansiyel Aralık Optimizasyonu 26

4.1.2 Elektrokimyasal Sentezlenen Kükürt Katkılı Grafenlerin Karakterizasyonu 28

4.2 MoS_2 Esaslı Tozların Elektrokimyasal Olarak Sentezi ve Karakterizasyonu 40

4.2.1 Elektrokimyasal MoS_2 Sentezinde Potansiyel Aralık Optimizasyonu ve Karakterizasyonu 40

4.2.2 Elektrokimyasal MoS_2 Sentezinde Sülfürik Asit ve Na_2MoO_4 Optimizasyonu ve Karakterizasyonu 47

4.3 Üretilen Malzemelerin Lityum İyon Pil Malzemesi Olarak Elektrokimyasal Karakterizasyonu ve Batarya Testleri 60

4.4 Genel Değerlendirme ve Öneriler 83

KAYNAKÇA **85**

TEZDEN ÜRETİLMİŞ YAYINLAR **98**

SİMGE LİSTESİ

I	Akım
A	Amper
Å	Angstrom
Z’ / Z’’	Gerçek / sanal empedans bileşeni
d	Film kalınlığı
DLi	Lityum iyon difüzyon katsayısı
°	Derece
mA	MiliAmper
mL	Mililitre
M	Molar
N	Ortalama katman sayısı
nm	Nanometre
C	Kapasite
Rct	Yük transfer direnci
Rs	Çözelti direnci
rpm	Karıştırma hızı
t	Zaman
$mV.s^{-1}$	Tarama hızı
θ	Theta açısı
V	Potansiyel
η	Verimlilik
W	Warbung empedansı

KISALTMA LİSTESİ

FE-SEM	Alan Emisyonlu Taramalı Elektron Mikroskobu
CR2032	Düğme Tipi Lityum-İyon Pil Standardı
DEC	Dietil Karbonat
DMF	Dimetilformamid
DMC	Dimetil Karbonat
CV	Dönüşümlü Voltametri
EIS	Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi
EDS	Enerji Dağıtıcı X-ışını Spektroskopisi
EC	Etilen Karbonat
XRD	X-ışını Kırınımı
XPS	X-ışını Fotoelektron Spektroskopisi
HER	H_2 gelişim reaksiyonu
2B	İki Boyutlu
CVD	Kimyasal Buhar Biriktirme
SEI	Katı Elektrolit Arayüzeyi
$LiPF_6$	Lityum Hekzaflorofosfat
Li^+	Lityum İyonu
LIB	Lityum-İyon Pil
MoS_2	Molibden Disülfür
MOS-P	MoS_2 tozları
Na_2MoO_4	Sodyum Molibdat
S-GT	Kükürt Katkılı Grafen
SGP	Kükürt Katkılı Grafen Tozu İçeren Pil
Pt	Platin
PVDF	Poliviniliden Florür

RAMAN	Raman Spektrometresi
Ag/AgCl	Gümüş/Gümüş Klorür
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
TEM	Geçirimli Elektron Mikroskobu
TDMC	Geçiş Metali Dikalkojenür
H_2SO_4	Sülfürik Asit

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 2. 1 Enerji depolama sistemlerinin sınıflandırılması **8**

Şekil 2. 2 Çeşitli elektrik enerjisi depolama cihazlarının Ragone grafikleri **10**

Şekil 2. 3 Tipik bir $LiCoO_2$/grafit lityum-iyon bataryasının (LIB) şematik diyagramı **11**

Şekil 2. 4 Çeşitli LIB konfigürasyonlarının şeklini ve bileşenlerini gösteren şematik gösterim: silindirik (a), prizmatik (b) ve madeni para (c) LIB'ler **13**

Şekil 2. 5 (a) Çok katmanlı grafen tabakalarının gösterimi, (b) 0,65 nm ara katman aralığına sahip çok katmanlı MoS2'nin enine kesit gösterimi **16**

Şekil 2. 6 MoS_2'nin 2H fazı ve 1T fazındaki kristal yapıları **17**

Şekil 3. 1 Elektrokimyasal hücre içerisinde sülfürik asit çözeltisi **22**

Şekil 4. 1 S-GT numunelerinin üretim dönüşümlü voltammogramları **27**

Şekil 4. 2 S-GT numunelerinin XRD desenleri **29**

Şekil 4. 3 S-GT numunelerinin Raman spektrumları **30**

Şekil 4. 4 S-GT numunelerinin C1s XPS spektrumları **33**

Şekil 4. 5 S-GT numunelerinin S2p XPS spektrumları **34**

Şekil 4. 6 (a) S-GT1 (b) S-GT2 ve (c) S-GT3 numunelerine ait 25.000x büyütmedeki FE-SEM görüntüsü, EDS spektrumu **36**

Şekil 4. 7 (a) S-GT1 (b) S-GT2 ve (c) S-GT3 numunelere ait 60.000x büyütmedeki TEM görüntüleri **39**

Şekil 4. 8 Molibden disülfür tozlarına ait potansiyel aralık optimizasyonu renk değişimleri **40**

Şekil 4. 9 (a) MOS-P1, MOS-P2, MOS-P3 ve MOS-P4 tozlarının, (b) MOS-P5, MOS-P6, MOS-P7 ve MOS-P8 tozlarının, (c) MOS-P9, MOS-P10, MOS-P11 ve MOS-P12 tozlarının üretimi için dönüşümlü voltamogramlar **45**

Şekil 4. 10 MOS-P5, MOS-P10 ve MOS-P6'nın XRD desenleri **46**

Şekil 4. 11 Molibden disülfür tozlarına ait sülfürik asit optimizasyonu renk değişimleri **49**

Şekil 4. 12 Molibden disülfür tozlarına ait sodyum molibdat optimizasyonu renk değişimleri **50**

Şekil 4. 13 (a) 1Mo@3S, (b) 1Mo@2S ve (c) 1Mo@1.5S'un XRD desenleri **51**

Şekil 4. 14 (a) 1.5Mo@3S ve 1Mo@3S'in XRD desenleri (b) 1.5Mo@3S ve 1Mo@3S'in Raman spektrumları **53**

Şekil 4. 15 (a) 1Mo@2S, (b) 1Mo@3S ve (c) 1,5Mo@3S'nin 50.000x büyütmedeki FE-SEM görüntüleri **56**

Şekil 4. 16 (a) 1Mo@2S, (b) 1Mo@3S ve (c) 1,5Mo@3S'nin 70.000x büyütmedeki TEM görüntüleri **58**

Şekil 4. 17 MoS_2 bazlı toz numunelerinin (a) 1Mo@2S, (c) 1Mo@3S ve (e) 1,5Mo@3S'nin Mo3d XPS spektrumları; (b) 1Mo@2S, (d) 1Mo@3S ve (d) 1,5Mo@3S'nin S2p XPS spektrumları **59**

Şekil 4. 18 (a) 2H-MoS_2@P içeren bataryanın dönüşümlü voltamogramı (b) 2H-MoS_2@P numunesinin 10 C şarj/deşarj hızında döngü performansı ve coulombic verimliliği (c) 2H-MoS_2@P örneklerinin hız kapasitesi karşılaştırması (d) 2H-MoS_2@P'nin eşdeğer devre modeline karşılık gelen, döngü öncesi ve sonrası EIS spektrumları (e) 2H-MoS_2@P'nin enerji ve güç yoğunluğunu nano $Li_4Ti_5O_{12}$, CNT ve MnO/C nanopapodları dahil olmak üzere daha önce bildirilen malzemelerle karşılaştıran Ragone grafiği **63**

Şekil 4. 19 (a-b) 2H-MoS_2@P içeren bataryanın gerilim zaman grafikleri (c) 2H-MoS_2@P içeren bataryanın şarj deşarj eğrisi **64**

Şekil 4. 20 Karışımlara ait anot malzemesi içeren düğme pil tipi Li-iyon pilin dönüşümlü voltamogramı ve EIS ölçümleri: a,b) 1. Karışım c,d) 2. Karışım e,f) 3. Karışım g,h) 4. Karışım **66**

Şekil 4. 21 Karışımlara ait anot malzemesi içeren düğme pil tipi Li-iyon pilin şarj-deşarj testleri: a,b) 1. Karışım c,d) 2. Karışım e,f) 3. Karışım g,h) 4. Karışım **70**

Şekil 4. 22 Karışımlara ait anot malzemesi içeren düğme pil tipi Li-iyon pilin gerilim-zaman grafikleri: a,b) 1. Karışım c,d) 2. Karışım e,f) 3. Karışım g,h) 4. Karışım **72**

Şekil 4. 23 Şarj deşarj eğrileri: a) MoS2-SGP_1 b) MoS2-SGP_2 c) MoS2-SGP_3 d) MoS2-SGP_4 ..... **73**

Şekil 4. 24 Karışımlara ait anot malzemesi içeren düğme pil tipi Li-iyon pilin dönüşümlü voltamogramı ve EIS ölçümleri: a,b) 5. Karışım c,d) 6. Karışım e,f) 7. Karışım g,h) 8. Karışım **75**

Şekil 4. 25 Karışımlara ait anot malzemesi içeren düğme pil tipi Li-iyon pilin şarj-deşarj testleri: a,b) 5. Karışım c,d) 6. Karışım e,f) 7. Karışım g,h) 8. Karışım **78**

Şekil 4. 26 Karışımlara ait anot malzemesi içeren düğme pil tipi Li-iyon pilin gerilim-zaman grafikleri: a,b) 5. Karışım c,d) 6. Karışım e,f) 7. Karışım g,h) 8. Karışım **80**

Şekil 4. 27 Şarj deşarj eğrileri: a) MoS2-SGP_5 b) MoS2-SGP_6 c) MoS2-SGP_7 d) MoS2-SGP_8 ..... **81**

TABLO LİSTESİ

Tablo 3. 1 Kullanılan cihazlar **21**

Tablo 3. 2 Anot malzemesinin karışımı için kullanılacak olan bileşenlerin karışım oranları **24**

Tablo 4. 1 S-GT'lerin deneysel parametreleri **26**

Tablo 4. 2 I_D/I_G, I_{2D}/I_G ve Halka sayısı değerleri **31**

Tablo 4. 3 S-GT1 numunesinin EDS analiz sonucu **36**

Tablo 4. 4 S-GT2 numunesinin EDS analiz sonucu **37**

Tablo 4. 5 S-GT3 numunesinin EDS analiz sonucu **37**

Tablo 4. 6 MoS_2 tozlarının üretimindeki deneysel parametreler **44**

Tablo 4. 7 Sülfürik asit ve öncül konsantrasyonlarının hazırlanması için deneysel parametrelerin optimizasyonu **47**

Tablo 4. 8 Atomik ve ağırlıkça kükürt (S) ve molibden (Mo) yüzdelerine sahip MoS_2 bazlı toz numuneler için SEM-EDS değerleri **57**

Tablo 4. 9 2H-MoS_2@P içeren bataryanın EIS ölçümlerinin sonuçları **62**

Tablo 4. 10 Kompozit anot içeren ilk dört bataryanın EIS ölçümlerinin sonuçları **67**

Tablo 4. 11 İlk dört bataryanın 0.1 C şarj deşarj yoğunluğu oranında özgül kapasite değerleri **71**

Tablo 4. 12 Kompozit anot içeren son dört bataryanın EIS ölçümlerinin sonuçları **76**

Tablo 4. 13 Son dört bataryanın 0.1 C şarj deşarj yoğunluğu oranında özgül kapasite değerleri **79**

Tablo 4. 14 Hazırlanan anot malzemelerinin elektrokimyasal performans karşılaştırması **82**

ÖZET

Kükürt Katkılı Grafen Ve Molibden Disülfür Tozların Üretimi Ve Lityum-İyon Pil Anot Malzemesi Olarak Kullanımlarının İncelenmesi

Aysu Sıla ŞAHİN

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

Üretim Programı

Yüksek Lisans Tezi

Danışman: Prof. Dr. Metin GENÇTEN

Bu çalışmada, kükürt katkılı grafen (S-GT) ve molibden disülfür (MoS_2) bazlı iki boyutlu (2B) malzemeler tek bir adımda elektrokimyasal bir yöntem kullanılarak oda sıcaklığında (20 ila 25 °C) sentezlenmiştir. Sentezlenen S-GT ve MoS_2 tozlarının yapısal, morfolojik ve kimyasal özellikleri, X-ışını kırınımı (XRD), X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS), taramalı elektron mikroskopisi (SEM), transmisyon elektron mikroskopisi (TEM) ve Raman spektroskopisi dahil olmak üzere bir dizi karakterizasyon tekniği kullanılarak incelenmiştir. Optimize edilmiş S-GT ve MoS_2 tozları lityum-iyon pillerde anot malzemesi olarak kullanılmıştır. Bataryalar dönüşümlü voltametri (CV) ve elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) kullanılarak karakterize edilmiş ve sistemlerin davranışı farklı akım hızlarında galvanostatik şarj-deşarj testleri ile incelenmiştir. 0,1C akım yoğunluğunda hazırlanan MoS_2-SGP_3 bataryası başlangıçta yaklaşık 1400 mAh/g spesifik kapasite sergilemektedir. Kapasite, artan C oranlarıyla (0,5C ila 10C)

azalmaktadır. Bununla birlikte, akım yoğunluğu tekrar 0,1C'ye döndüğünde, kayda değer bir kapasite iyileşmesi gözlenir ve bu da malzemenin uygun hız kapasitesine ve döngü kararlılığına sahip olduğunu gösterir. Yüksek akım yoğunluğu altında bile son derece kararlı bir kapasite sergileyen MoS_2-SGP_3, 10C şarj-deşarj hızında 100 döngü sonunda başlangıç kapasitesinin %90'ını koruyarak üstün performans göstermiştir. Ayrıca, uzun döngü sürecinden sonra 0,1C'de 1400 mAh/g kapasitesini korumuş ve Coulombic verimliliği %95'in üzerinde sabit kalmıştır. Bu yüksek verimliliğin 100 döngü boyunca korunması, malzemenin lityum-iyon pillerde istikrarlı ve verimli şarj-deşarj özelliklerine sahip olduğunu kanıtlamaktadır.

Bu sonuçlar, MoS_2-SGP_3'ün yüksek enerji yoğunluğu, uzun döngü ömrü ve üstün hız kapasitesi ile yeni nesil enerji depolama cihazları için umut verici bir anot adayı olduğunu göstermektedir.

Anahtar Kelimeler: Enerji depolama, iki boyutlu malzemeler, kükürt katkılı grafen, molibden disülfür, lityum iyon piller

ABSTRACT

Production of Sulfur Doped Graphene and Molybdenum Disulfide Powders and Investigation of Their Use as Lithium-ion Battery Anode Materials

Aysu Sila SAHIN

Department of Metallurgy and Materials Engineering
Master of Science Thesis

Supervisor: Prof. Dr. Metin GENCTEN

In this study, sulfur-doped graphene (S-G) and molybdenum disulfide (MoS_2)-based two-dimensional (2D) materials are synthesized at room temperature (20 to 25 °C) using an electrochemical method in a single step, and these materials serve as anode materials in lithium-ion batteries. The structural, morphological, and chemical properties of the synthesized S-GP and MoS_2 powders are investigated using a range of characterization techniques, including X-ray diffraction (XRD), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), scanning electron microscopy (SEM), transmission electron microscopy (TEM), and Raman spectroscopy. The optimized S-GP and MoS_2 powders are utilized as anode materials in lithium-ion batteries. The batteries are characterized by using cyclic voltammetry (CV) and electrochemical impedance spectroscopy (EIS), and the systems' behavior is further examined through cyclic charge-discharge tests at different current rates. The MoS_2-SGP_3 battery, prepared at a current density of 0.1C, initially exhibits a specific capacity of approximately 1400 mAh/g. As the C-rate increases (from 0.5C

to 10C), the capacity gradually decreases. However, when the current density is reverted to 0.1C, a significant capacity recovery is observed, demonstrating the material's excellent rate capability and cycling stability. Even under high current densities, MoS_2-SGP_3 exhibits exceptional capacity retention, maintaining 90% of its initial capacity after 100 cycles at a charge-discharge rate of 10C. Moreover, after prolonged cycling, the capacity stabilizes at 1400 mAh/g at 0.1C, while the Coulombic efficiency remains above 95%. The sustained high efficiency over 100 cycles indicates the material's stable and efficient charge-discharge behavior in lithium-ion batteries. These results suggest that MoS_2-SGP_3 is a promising anode candidate for next-generation energy storage devices, offering high energy density, long cycle life, and excellent rate performance.

Keywords: Energy storage, two-dimensional materials, sulfur-doped graphene, molybdenum disulfide, lithium ion batteries

1
GİRİŞ

1.1 Literatür Özeti

Enerjiye olan talep hızla artmakta ve bu talep genellikle çevreye olumsuz etkileri olan fosil yakıtlarla karşılanmaktadır [1]. Elektrik tüketimindeki hızlı artış, fosil yakıt kullanımını artırarak iklim değişikliği, ozon tabakasının incelmesi ve küresel ısınma gibi ciddi çevresel sorunlara yol açmaktadır [2], [3]. Bu bağlamda, yenilenebilir enerji kaynakları, fosil yakıtlara sürdürülebilir alternatifler olarak giderek daha önemli hale gelmiştir [4]. Ancak, bu enerji kaynaklarının kesintili özellikleri (örneğin, güneş ışığına bağımlılık veya rüzgar hızındaki değişkenlik) sürekli enerji arzını zorlaştırmaktadır. Bu nedenle, enerji depolama sistemlerinin geliştirilmesi kritik bir ihtiyaçtır [5], [6], [7]. Elektrokimyasal enerji depolama sistemleri arasında, piller enerji depolama ihtiyaçlarını karşılamak için en dikkat çekici çözümlerden biri olarak öne çıkmaktadır. Geleneksel kurşun-asit piller düşük enerji yoğunlukları ve çevresel etkileri nedeniyle sürdürülebilirlik açısından yetersiz kalmaktadır [8], [9], [10]. Buna karşılık, redoks akış pilleri, yüksek döngü ömrü ve verimlilik sunmalarına rağmen henüz ticari uygulamalarda yaygın bir şekilde kullanılamamaktadır [11]. Lityum bazlı piller ise yüksek enerji ve güç yoğunlukları ile geniş bir uygulama yelpazesi sunarak enerji depolama sistemleri arasında öne çıkmaktadır. Özellikle lityum-iyon piller, otomotiv endüstrisi ve elektronik cihazlarda yaygın kullanım alanı bulmaktadır [12]. Lityum-iyon piller, lityum içeren metal oksitlerin katot olarak, karbon bazlı malzemelerin ise anot olarak kullanıldığı bir sistemdir. Lityum metali, yüksek kapasitesi ve düşük elektrot potansiyeli nedeniyle cazip bir anot malzemesi olsa da dendritik oluşum riskleri nedeniyle güvenlik sorunları yaratmaktadır. Bu durum, kısa devre, yangın ve

patlama gibi tehlikelerle sonuçlanabilir [13], [14]. Güvenlik kaygıları nedeniyle, ticari lityum-iyon pillerde karbon bazlı malzemeler yaygın olarak kullanılmaktadır.

Grafit, düşük maliyeti ve güvenliği nedeniyle en yaygın kullanılan karbon türevlerinden biridir. Ancak, 372 mAh/g teorik kapasite sınırı bulunmaktadır. Grafitin düşük yüzey alanı ve büyük partikül boyutu gibi dezavantajları, anot filmlerinin bakır yüzeyden ayrılmasına ve pil performansında düşüşe neden olmaktadır [15], [16]. Yapılan araştırmalar, grafenin özgül kapasitesinin grafitten iki kat daha fazla olabileceğini göstermiştir. Grafen, yüksek yüzey alanı, iletkenlik ve mekanik dayanıklılığı ile dikkat çekmekte ve grafitin yerini alabilecek bir aday olarak değerlendirilmektedir [17].

Lityum-iyon pillerin enerji yoğunluğunu, döngü ömrünü ve geri dönüştürülebilirliğini artırmak amacıyla alternatif anot malzemeleri geliştirilmektedir. Silikon (Si) ve kalay (Sn) gibi malzemeler, sırasıyla 4200 mAh/g ve 994 mAh/g teorik kapasiteleri ile öne çıkmaktadır [18], [19]. Ancak, bu malzemeler, lityum iyonlarıyla tekrarlanan alaşımlama sırasında meydana gelen hacim genişlemesi nedeniyle dezavantajlıdır. Bu sorunların çözümünde, geçiş metali sülfürlerinden molibden disülfür (MoS_2) gibi iki boyutlu (2B) malzemeler umut vaat etmektedir. [20] MoS_2, grafite kıyasla daha yüksek bir teorik kapasiteye (670 mAh/g) sahip olup düşük iç direnç ve yüksek iletkenlik gibi özellikler sunmaktadır [21], [22].

Molibden disülfür (MoS_2), katmanlı bir yapıya sahip olduğu için lityum iyonlarının yerleştirilmesini kolaylaştırır. Bu katmanlı yapı, hem yüksek bir yüzey alanı sağlar hem de iyonların daha hızlı taşınmasına olanak tanır. Ayrıca, MoS_2'nin esnekliği ve mekanik kararlılığı, lityum iyon pillerde döngü ömrünü artırabilir. Bununla birlikte, saf MoS_2'nin düşük elektriksel iletkenliği bir dezavantaj olarak görülmektedir. Bu sorunun üstesinden gelmek için MoS_2 genellikle karbon bazlı malzemelerle (örneğin, grafen) birleştirilir. Bu tür kompozit yapılar, hem iletkenliği artırır hem de elektrotların mekanik dayanıklılığını iyileştirir. Son çalışmalar, MoS_2'nin nanoyapılar şeklinde sentezlenmesinin, elektrot performansını ve enerji depolama kapasitesini daha da artırabileceğini göstermiştir.

Bu çalışmada, oda koşullarında elektrokimyasal yöntem kullanılarak sentezlenen kükürt katkılı grafen ve MoS_2 tozlarının özellikleri araştırılmış ve bu malzemelerin lityum-iyon pillerde anot olarak sergiledikleri performans değerlendirilmiştir.

1.2 Tezin Amacı

Lityum-iyon bataryalarda yüksek enerji yoğunluğu ve uzun çevrim ömrü sunabilen yeni nesil anot malzemelerinin geliştirilmesi, enerji depolama teknolojilerinde öncelikli araştırma konularından biridir. Bu bağlamda, geleneksel grafit anotların sınırlı teorik kapasitesi (~372 mAh/g) nedeniyle, molibden disülfür (MoS_2) gibi yüksek teorik kapasiteye (~670 mAh/g) sahip iki boyutlu malzemeler alternatif adaylar arasında öne çıkmaktadır. Ancak, MoS_2'nin düşük elektriksel iletkenliği ve yapısal kararlılığının yetersizliği, performansını sınırlamakta ve iletken karbon bazlı katkılarla kompozit oluşturulmasını gerekli kılmaktadır. Grafen ve kükürt katkılı grafen yapıları, yüksek iletkenlikleri ve geniş yüzey alanları sayesinde bu eksiklikleri gidermede etkili bir çözüm sunmaktadır. Bu doğrultuda, bu tez çalışmasının amacı, literatürde ilk kez dönüşümlü voltametri yöntemi ile oda koşullarında tek adımda sentezlenen MoS_2'nin, kükürt katkılı grafen ile kompozit hale getirilerek lityum-iyon bataryalarda anot malzemesi olarak değerlendirilmesidir. Ayrıca, kullanılan elektrokimyasal üretim yönteminin düşük maliyetli, çevre dostu ve yüksek saflıkta malzeme üretimine olanak sağlamasıyla, sürdürülebilir enerji depolama sistemlerine katkı sunması hedeflenmektedir.

1.3 Hipotez

Bu tez çalışmasında, elektrokimyasal yöntemle oda koşullarında üretilen iki boyutlu molibden disülfür (MoS_2) ve kükürt katkılı grafen malzemelerinin, lityum-iyon pillerde anot malzemesi olarak kullanıldığında, grafit bazlı ticari anot malzemelerine kıyasla daha yüksek enerji yoğunluğu ve uzun döngü ömrü sağlayacağı öngörülmektedir. Bu hipotez, MoS_2'nin geniş katmanlar arası mesafesi (~0.61 nm) sayesinde lityum iyonlarının kolayca difüze olabilmesi, yüksek teorik kapasitesi (~670 mAh/g) ve iki boyutlu yapısının kükürt katkılı grafenle birleşerek yüksek yüzey alanı, düşük iç direnç ve iyi iletkenlik özellikleri sunması ile elektrokimyasal kararlılığı artıracağı varsayımına dayanmaktadır. Ayrıca, kullanılan elektrokimyasal üretim yönteminin düşük maliyetli, çevre dostu ve

yüksek saflıkta malzeme üretimini mümkün kılarak, ticari uygulamalara uygun ve sürdürülebilir enerji depolama sistemleri geliştirilmesine katkı sağlayacağı düşünülmektedir.

2
LİTYUM İYON PİLLER

2.1 Enerji

Artan dünya nüfusu, hızla büyüyen sanayileşme ve şehirleşme ile birlikte enerji talebi küresel ölçekte hızla artmaktadır. Özellikle gelişmekte olan ülkelerde sanayi, ulaşım ve konut sektörlerindeki büyüme, enerji tüketimini önemli ölçüde artırmakta ve bu da mevcut enerji kaynaklarının daha etkin ve verimli bir şekilde kullanılmasını zorunlu kılmaktadır. Ülkemizde sınırlı doğal kaynakların varlığı, bu artan talebi tam anlamıyla karşılamayı güçleştirmekte ve enerji üretimi ile tüketimi arasındaki farkın giderek büyümesine neden olmaktadır. Bu durum, mevcut enerji kaynaklarının daha verimli değerlendirilmesi, enerji tüketim alışkanlıklarının optimize edilmesi ve enerji üretim yöntemlerinde yenilikçi yaklaşımların benimsenmesi gerektiğini açıkça göstermektedir. Aynı zamanda, enerji tasarrufu ve sürdürülebilir enerji yönetimi gibi konular da giderek daha fazla önem kazanmaktadır [23].

Bunun yanı sıra, nüfus artışı ve teknolojik ilerlemeler, sınırlı kaynaklara sahip fosil yakıtların kullanımını önemli ölçüde artırmıştır. Fosil yakıtların yaygın olarak kullanılmaya devam etmesi, karbon salınımını yükselterek küresel ısınma ve iklim değişikliği gibi ciddi çevresel sorunlara yol açmaktadır [24], [25], [26]. Örneğin, fosil yakıtların yakılması sırasında atmosfere yayılan sera gazları, dünya genelinde sıcaklıkların artmasına neden olmakta ve ekosistemleri olumsuz yönde etkilemektedir. Bu bağlamda, fosil yakıt kullanımını azaltmak veya tamamen ortadan kaldırmak amacıyla dünya genelinde çeşitli stratejiler geliştirilmekte ve uygulanmaktadır.

Fosil yakıtların çevresel etkilerini azaltmaya yönelik bu stratejiler genel olarak üç temel başlık altında ele alınabilir:

1. Atık Isı Geri Kazanımı: Geleneksel enerji dönüşüm cihazlarının verimliliğini artırmak amacıyla, atık ısının geri kazanılması ve bu enerjinin yeniden değerlendirilmesi önerilmektedir. Örneğin, endüstriyel tesislerde üretilen atık ısı, daha düşük sıcaklıkta ihtiyaç duyulan süreçlerde veya ısınma sistemlerinde kullanılabilir hale getirilerek enerji kayıplarının önüne geçilebilir [27], [28], [29].

2. Yüksek Verimli Enerji Dönüşüm Cihazlarının Geliştirilmesi: Yakıt hücreleri gibi çevre dostu ve yüksek verimli cihazların geliştirilmesi, enerji dönüşüm sistemlerinin karbon salınımını azaltma potansiyelini artırmaktadır. Yakıt hücreleri, yalnızca fosil yakıtlara olan bağımlılığı azaltmakla kalmayıp, aynı zamanda temiz enerji üretimi ile enerji arz güvenliğine de katkıda bulunmaktadır [30], [31], [32].

3. Yenilenebilir Enerji Kaynaklarına Geçiş: Çevresel etkisi minimum düzeyde olan yenilenebilir enerji kaynaklarının kullanımı, fosil yakıtlara olan bağımlılığı azaltmak adına en etkili yöntemlerden biri olarak öne çıkmaktadır. Güneş enerjisi, rüzgar enerjisi, biyokütle ve okyanus enerjisi gibi yenilenebilir enerji kaynakları, büyük ölçekli enerji üretiminde giderek daha yaygın bir şekilde kullanılmaktadır [33], [34], [35].

Bu stratejiler arasında özellikle yenilenebilir enerji kaynaklarına geçiş, fosil yakıt bağımlılığını azaltmak ve karbon salınımını düşürmek açısından en cazip seçeneklerden biri olarak değerlendirilmektedir. Örneğin, güneş enerjisi, rüzgar enerjisi, biyokütle enerjisi ve okyanus enerjisi gibi yenilenebilir enerji kaynakları, düşük karbon salınımı özellikleri ile sürdürülebilir enerji üretimine katkıda bulunmaktadır. Son on yılda yenilenebilir enerji teknolojilerinde kaydedilen önemli ilerlemeler, bu kaynakların enerji sistemlerinde daha geniş bir uygulama alanı bulmasını sağlamış ve aynı zamanda maliyetlerinin düşmesini hızlandırmıştır [36].

Ancak, yenilenebilir enerji kaynaklarının süreksiz doğası, bu kaynaklardan elde edilen enerjinin verimli bir şekilde depolanmasını ve ihtiyaç duyulduğunda kullanılabilir hale getirilmesini zorunlu kılmaktadır. Güneş ve rüzgar enerjisi gibi kaynakların enerji üretimi, hava koşulları, mevsimsel farklılıklar ve günün saatine bağlı olarak büyük ölçüde değişkenlik gösterebilmektedir. Örneğin, güneş enerjisi

yalnızca gün ışığının olduğu saatlerde üretilebilirken, rüzgar enerjisi ancak belirli bir rüzgar hızının mevcut olduğu durumlarda etkili bir şekilde kullanılabilmektedir. Bu bağlamda, yenilenebilir enerjiden elde edilen elektriğin verimli bir şekilde depolanması ve ihtiyaç anında kesintisiz bir şekilde kullanılabilmesi, sürdürülebilir enerji yönetimi açısından kritik bir gereklilik olarak ortaya çıkmaktadır. Enerji depolama teknolojileri, enerji arzı ve talebi arasındaki uyumsuzlukları gidermek ve yenilenebilir enerji kaynaklarının etkin kullanımını sağlamak için stratejik bir öneme sahiptir. Bu sistemlerin gelişimi, yalnızca yenilenebilir enerji kaynaklarının süreksizlik sorunlarını çözmekle kalmayıp, aynı zamanda enerji sistemlerinin genel verimliliğini artırmakta ve fosil yakıtlara olan bağımlılığı azaltmaktadır.

Özellikle lityum iyon piller, yenilikçi enerji depolama çözümleri arasında ön plana çıkmaktadır. Lityum iyon piller, yüksek enerji yoğunluğu, uzun döngü ömrü ve çevre dostu özellikleri ile enerji depolama teknolojilerinde büyük bir ilerleme sağlamaktadır. Bu piller, taşınabilir cihazlardan elektrikli araçlara kadar birçok alanda kullanılmakta olup, sürdürülebilir enerji altyapılarının oluşturulmasına katkıda bulunmaktadır [23].

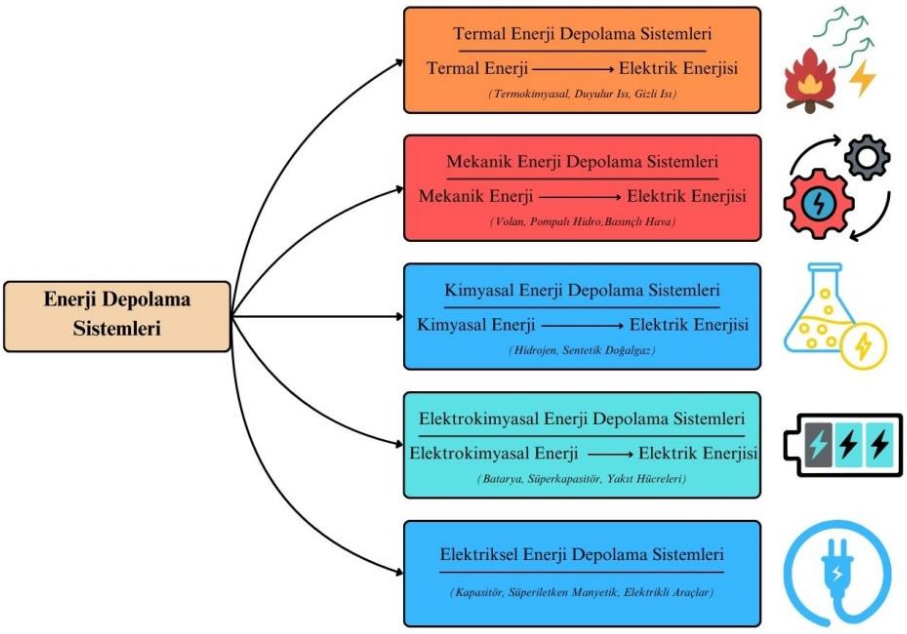
2.2 Enerji Depolama Sistemleri

Günümüzde yenilenebilir enerji kaynakları, sürdürülebilir enerji üretiminde kritik bir rol oynamaktadır. Özellikle güneş fotovoltaik sistemleri ve rüzgar enerjisi teknolojileri, yenilenebilir enerji sektöründeki büyümenin itici güçleri arasında yer almaktadır. Literatürde, bu iki enerji kaynağının yenilenebilir büyümenin yaklaşık üçte ikisini sağlayacağı öngörülmekte; yenilenebilir elektrik üretiminde ise sırasıyla %18 ve %17 oranında bir artışa neden olacağı belirtilmektedir [37]. Ancak, bu kaynakların temel bir sınırlılığı, süreksiz olmalarıdır. Güneş enerjisi, yalnızca gün ışığının yeterli olduğu koşullarda üretim yapabilirken, bulutlu hava koşullarında performansı belirgin bir şekilde düşmektedir. Benzer şekilde, rüzgar enerjisi yalnızca yeterli rüzgar hızının mevcut olduğu durumlarda etkin olarak kullanılabilmektedir. Bu süreksizlikler, enerji üretimi ile talep arasında uyumsuzluklara neden olabilmekte ve enerji sistemlerinin kararlılığını olumsuz yönde etkileyebilmektedir. Ayrıca, yenilenebilir enerji kaynaklarının bazı durumlarda sistem kapasitesini aşacak şekilde enerji üreterek aşırı yüklenmelere yol açabileceği de ifade edilmektedir. Bu bağlamda, enerji depolama sistemleri, bu

dengesizliklerin giderilmesi, enerji üretimi ve tüketimi arasındaki uyumun sağlanması ve enerji israfının önlenmesi açısından en uygun çözümlerden biri olarak değerlendirilmektedir. Enerji depolama sistemleri, çeşitli kaynaklardan enerji toplayarak gerektiğinde enerjiyi dönüştürme ve depolama fonksiyonları ile enerji yönetimini optimize etme kapasitesine sahiptir.

Son yıllarda, elektrikli araç sektöründe gözlemlenen hızlı gelişmeler ve küresel ölçekte daha sürdürülebilir bir enerji sistemine geçiş yönündeki politikalar, enerji depolama sistemlerine olan talebi artırmıştır. Enerji depolama gereksinimlerinin 2030 yılına kadar mevcut seviyelerin üç katına ulaşacağı öngörülmektedir [37]. Bu durum, enerji depolama sistemlerinin verimliliğini artıracak, gerektiğinde tutarlı ve kontrollü güç sağlamaya yönelik yeni teknolojilerin geliştirilmesi yönünde yoğun araştırma faaliyetlerini teşvik etmektedir.

Enerji depolama teknolojileri, yenilenebilir enerji kaynaklarının süreksiz doğasından kaynaklanan sorunları gidermek, enerji arz ve talebi arasında denge kurmak ve enerji altyapılarının sürdürülebilirliğini sağlamak açısından stratejik bir öneme sahiptir. Bu teknolojilerin sınıflandırılmasına yönelik çeşitli yaklaşımlar bulunmaktadır. **Şekil 2.1**'de, enerji depolama sistemlerinin başlıca türleri genel hatlarıyla sunulmuştur [37].



Şekil 2. 1 Enerji depolama sistemlerinin sınıflandırılması [37]

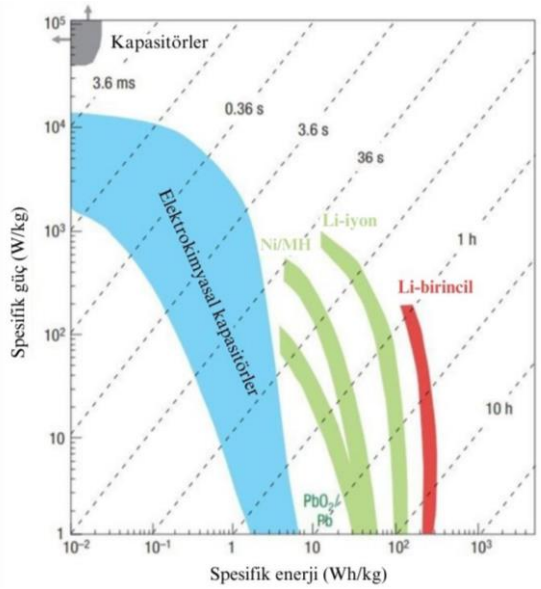
Elektrokimyasal enerji depolama sistemleri arasında lityum-iyon bataryalar (Li-iyon), sahip oldukları yüksek enerji yoğunluğu, uzun döngü ömrü ve verimli şarj-deşarj süreçleri ile günümüzün en yaygın kullanılan ve en etkili depolama teknolojisi olarak öne çıkmaktadır. Elektrikli araçlardan yenilenebilir enerji sistemlerine, taşınabilir elektroniklerden şebeke ölçekli enerji depolamaya kadar geniş bir kullanım alanına sahip olan Li-iyon bataryalar, yüksek enerji verimliliği, hafiflik ve kompakt tasarım avantajlarıyla diğer elektrokimyasal depolama teknolojilerine kıyasla üstün performans göstermektedir [38]. Süperkapasitörler, hızlı şarj ve deşarj kabiliyeti ile anlık güç ihtiyacı gerektiren uygulamalarda öne çıkarken, kurşun-asit bataryalar düşük maliyetleri nedeniyle otomotiv ve UPS sistemlerinde kullanılmaktadır. Akış pilleri (flow batteries) ise ölçeklenebilir yapıları sayesinde şebeke ölçekli enerji depolama için uygun olsa da, düşük enerji yoğunluğu ve büyük hacimli sistem gereksinimi nedeniyle yaygın kullanım açısından sınırlıdır. Li-iyon bataryalar, sundukları avantajlara rağmen lityum kaynaklarının sınırlı olması, üretim maliyetleri ve geri dönüşüm zorlukları gibi bazı dezavantajlara sahiptir. Bu nedenle, sodyum-iyon bataryalar, katı hal bataryalar ve hibrit enerji depolama sistemleri gibi yeni nesil teknolojiler üzerine çalışmalar devam etmektedir [39]. Ancak, mevcut teknolojiler içinde yüksek performans, güvenilirlik ve geniş kullanım alanı açısından lityum-iyon bataryalar, elektrokimyasal enerji depolama sistemleri içinde lider konumunu korumaya devam etmektedir.

2.3 Lityum İyon Piller

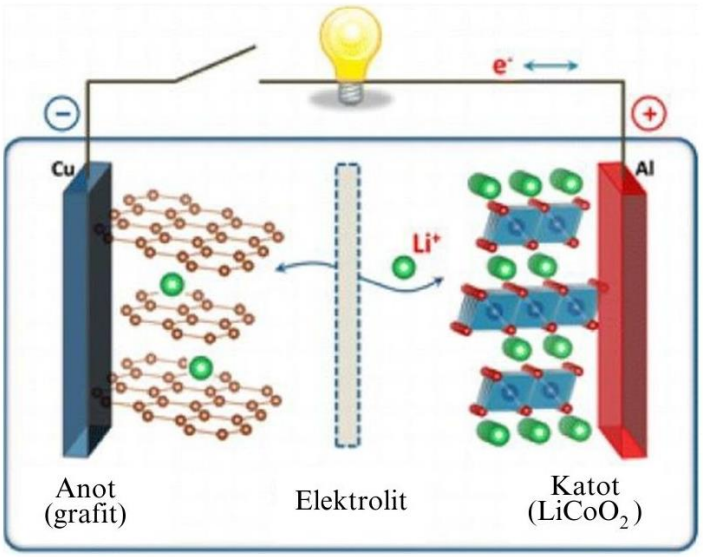
Taşınabilir elektronik cihazlara güç sağlama açısından, mevcut güç kaynağı sistemleri arasında en yaygın kullanılanlar lityum iyon pillerdir (LIB'ler). Enerji depolama cihazlarının özgül güç ve enerji yoğunluğunu karşılaştırmak için kullanılan Ragone grafikleri (**Şekil 2.2**), LIB'lerin kapasitörlere ve diğer pil türlerinin çoğuna kıyasla daha yüksek enerji yoğunluğuna sahip olduğunu göstermektedir. Ancak, LIB'lerin enerji yoğunluğu, yalnızca şarj edilemeyen lityum birincil pillerin gerisindedir. Diğer pil türleriyle karşılaştırıldığında, LIB'ler geniş bir çalışma sıcaklığı aralığına sahip olup çeşitli çevresel koşullarda güvenilir bir şekilde çalışabilmektedir. Yüksek çalışma voltajı ile daha fazla enerji depolama kapasitesi sunarken, uzun çevrim ömrü sayesinde tekrar eden şarj ve deşarj

döngülerine dayanıklılık göstermektedir. Ayrıca, hızlı şarj ve deşarj kapasitesi, enerjinin kısa sürede depolanıp kullanılmasına olanak tanımakta, yüksek enerji verimliliği ile enerji kaybını minimum düzeyde tutmaktadır. Bunun yanı sıra, hafıza etkisinin olmaması sayesinde kısmi şarj durumlarından etkilenmeden tam kapasiteyle çalışabilme özelliği LIB'lerin diğer pil türlerine kıyasla öne çıkmasını sağlamaktadır [39], [40], [41]. Bu özellikler, LIB'lerin küresel pil pazarındaki hakimiyetinin temel nedenlerindendir. Günümüzde taşınabilir pillerdeki dünya çapındaki satış değerlerinin %63'ü LIB'lere aittir [42], [43].

Ticari LIB'lerin performansı, teknolojik ilerlemeler sayesinde son on yılda önemli ölçüde gelişmiştir. Örneğin, 2004 yılında bir Motorola V180 cep telefonunda kullanılan 860 mAh (25 g) kapasiteye sahip bir batarya, günümüzde bir iPhone XS'te 2658 mAh (41 g) kapasiteye ulaşmıştır [40], [44]. Bu ilerlemelere rağmen, LIB'ler, taşınabilir elektronik cihazlar ve elektrikli araçların hızla gelişen taleplerine cevap vermekte yetersiz kalmakta ve bu alanlarda önemli bir darboğaz oluşturmaktadır. LIB'lerin mevcut sınırlamaları, enerji yoğunluğunun artırılması, şarj hızlarının iyileştirilmesi ve güvenlik performansının daha ileri seviyelere taşınması gibi konularda yoğun araştırma ve geliştirme faaliyetlerini teşvik etmektedir. Bu çalışmalar, LIB'lerin gelecekteki enerji depolama ihtiyaçlarını karşılamada daha etkin bir çözüm sunmasını sağlamayı amaçlamaktadır [44].



Şekil 2. 2 Çeşitli elektrik enerjisi depolama cihazlarının Ragone grafikleri [45]



Şekil 2. 3 Tipik bir $LiCoO_2$/grafit lityum-iyon bataryasının (LIB) şematik diyagramı [46]

Grafit/$LiCoO_2$ bileşimine sahip ilk lityum-iyon bataryası (LIB), 1991 yılında Sony Corporation tarafından ticari olarak piyasaya sürülmüştür [42], [43]. Lityum-iyon bataryalarda, kimyasal enerji ile elektrik enerjisi arasındaki dönüşüm, anot ve katotlar arasında gerçekleşen redoks reaksiyonlarıyla, elektrolit içerisindeki lityum iyonlarının (Li^+) taşınmasıyla sağlanmaktadır [20], [47]. Bu çalışma prensibine ilişkin şematik bir diyagram **Şekil 2.3**'te gösterilmektedir. Genel anlamda, elektrot malzemelerinin kristal kafes yapıları lityum iyonlarını depolayabilme özelliğine sahiptir ve bu özellik, aktif malzemelerin kapasitesini belirlemektedir [20], [48], [49].

Deşarj sırasında, lityum iyonları anotlardan de-interkalasyon yoluyla serbest bırakılırken katotlara interkalasyon yoluyla yerleşmektedir. Bu süreçte, elektronlar dış devre üzerinden anotlardan katotlara doğru taşınmaktadır **(Eşitlik 2-1 ve 2-2)** [50]. Şarj işlemi sırasında ise elektronlar dış devreden anotlara doğru taşınırken, lityum iyonları katotlardan serbest bırakılmakta ve elektrolit içerisinden anotlara doğru göç etmektedir [42]. Özellikle grafit/$LiCoO_2$ bileşimine sahip bataryalarda bu reaksiyonlar tersinir niteliktedir ve bu durum, bataryaların şarj/deşarj döngülerinin geri dönüşümlü bir şekilde gerçekleşmesini sağlamaktadır **(Eşitlik 2-3)** [46].

Anotta gerçekleşen yarı reaksiyon:

$$6\,\mathrm{C} + \mathrm{x}\,Li^{+} + \mathrm{x}\,e^{-} \underset{\text{Deşarj}}{\overset{\text{Şarj}}{\rightleftharpoons}} Li_X C_6 \qquad (2.1)$$

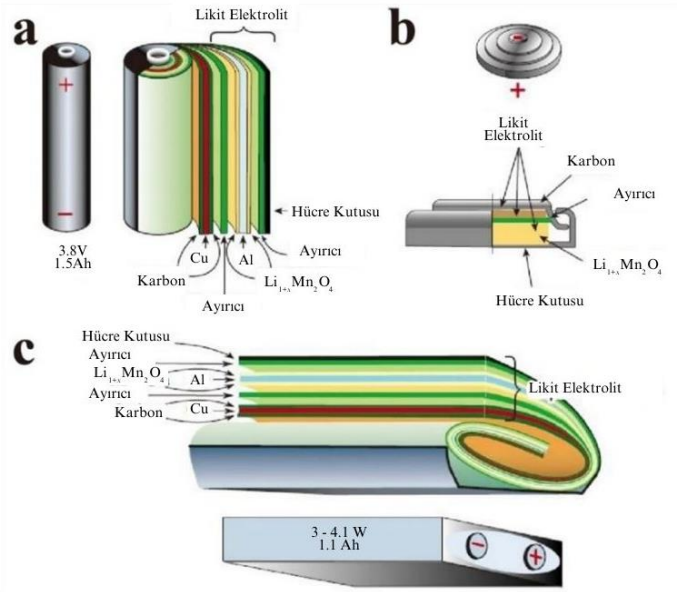
Katotta gerçekleşen yarı reaksiyon:

$$LiCoO_2 \underset{\text{Deşarj}}{\overset{\text{Şarj}}{\rightleftharpoons}} Li_{(1-x)}CoO_2 + \mathrm{x}\,Li^{+} + \mathrm{x}\,e^{-} \qquad (2.2)$$

Genel reaksiyon:

$$LiCoO_2 + 6\mathrm{C} \underset{\text{Deşarj}}{\overset{\text{Şarj}}{\rightleftharpoons}} Li_{(1-x)}CoO_2 + Li_X C_6 \qquad (2.3)$$

Günümüzde ticari lityum-iyon bataryalar (LIB'ler), taşınabilir elektronik cihazlardan elektrikli araçlara ve enerji depolama sistemlerine kadar geniş bir yelpazede kullanılan teknolojilerin temel bileşenlerinden biri haline gelmiştir. Ticari LIB'ler, farklı uygulamalara uygun olarak silindirik, madeni para tipi ve prizmatik gibi çeşitli geometrilerde üretilmektedir. Bu farklı konfigürasyonlar, bataryaların boyut, kapasite ve termal yönetim gereksinimlerine bağlı olarak özelleştirilmesine olanak tanır **(Şekil 2.4).**



Şekil 2. 4 Çeşitli LIB konfigürasyonlarının şeklini ve bileşenlerini gösteren şematik gösterim: silindirik **(a)**, prizmatik **(b)** ve madeni para **(c)** LIB'ler [43]

Ticari LIB'ler temel olarak dört ana bileşenden oluşmaktadır: elektrotlar, elektrolit, ayırıcı ve ambalaj malzemeleri. Her bir bileşen, bataryanın performansı, güvenliği ve ömrü üzerinde önemli bir rol oynamaktadır.

Elektrotlar: Elektrotlar, bataryanın enerji depolama ve dönüşüm mekanizmasının merkezini oluşturur. Katot (pozitif elektrot) ve anot (negatif elektrot) olmak üzere iki elektrottan oluşan bu sistem, lityum iyonlarının şarj ve deşarj sırasında tersinir olarak hareket ettiği bir ortam sağlar. Katot malzemesi genellikle lityum-metal oksitlerden (örneğin, $LiCoO_2$, $LiFePO_4$) oluşurken, anot malzemesi genellikle grafit veya diğer karbon bazlı malzemelerdir. Son yıllarda, yüksek performanslı ve uzun ömürlü bataryalar için iki boyutlu malzemeler gibi yeni nesil anot malzemeleri de araştırılmaktadır.

Elektrolit: Elektrolit, lityum iyonlarının elektrotlar arasında hareket etmesini sağlayan iyonik bir iletken ortamdır. Ticari LIB'lerde genellikle organik çözücülerin içinde çözünmüş lityum tuzları kullanılır.Yaygın olarak kullanılan tuzlardan biri $LiPF_6$'dır. Bu tuz, etilen karbonat (EC), dimetil karbonat (DMC) veya dietil karbonat (DEC) gibi organik çözücü karışımlarında çözülerek kullanılır [43], [51]. Elektrolitin iletkenliği, termal stabilitesi ve elektrokimyasal pencere genişliği, bataryanın güvenlik ve performans kriterlerini doğrudan etkiler.

Seperatör: Seperatör, anot ve katot arasında fiziksel bir bariyer oluşturarak kısa devre riskini önler. Bu bileşen, aynı zamanda elektroliti emerek iyon iletkenliğini sürdürür [52]. Seperatör malzemeler genellikle mikroporöz polimer filmlerden üretilir ve termal kararlılıkları ile mekanik dayanımları kritik öneme sahiptir.

Ambalaj Malzemeleri: Bataryanın dış kabı veya ambalaj malzemesi, içerideki bileşenleri dış çevresel koşullardan korur. Aynı zamanda gaz ve nem geçirmez bir ortam sağlayarak bataryanın ömrünü uzatır ve güvenliğini artırır. Ambalaj malzemesi genellikle metal kaplama alüminyum folyo veya polimer bazlı malzemelerden üretilir [53].

Ticari LIB'lerin bu yapı taşları, performansın yanı sıra güvenlik, maliyet ve çevresel sürdürülebilirlik gibi faktörlerle optimize edilmiştir. Gelecek yıllarda, yenilikçi malzeme tasarımı ve üretim teknikleri ile bu bataryaların enerji yoğunluğu, güvenlik ve çevresel uyumluluk gibi parametrelerde daha da geliştirilmesi beklenmektedir.

Yüksek enerji yoğunluğu ve taşınabilirliği sayesinde LIB'ler, geniş bir ticari uygulama yelpazesi için ideal enerji depolama cihazları olarak öne çıkmaktadır [54]. Araştırma enstitüleri ve endüstriler, bu pillerin enerji yoğunluğunu, döngü kararlılığını ve güç kapasitesini daha da artırmaya yönelik yoğun çalışmalar yürütmektedir.

LIB'lerin elektrokimyasal performansı, büyük ölçüde pozitif ve negatif elektrot malzemelerinin fiziksel ve elektrokimyasal özelliklerine bağlıdır. Ticari LIB'lerde anot malzemesi olarak genellikle grafit tercih edilmektedir. Grafitin düşük oksidasyon/redüksiyon potansiyeli, bol bulunabilirliği ve düşük maliyeti, bu seçimde etkili olmaktadır. Ancak, grafitin düşük enerji depolama kapasitesi (~370 mAh/g) ve yetersiz döngü kararlılığı gibi dezavantajları, elektrokimyasal performansını sınırlandırmaktadır [55], [56]. Bu durum, grafit temelli anotların sınırlamalarını aşabilecek üstün malzemelerin geliştirilmesini zorunlu hale getirmektedir. Alternatif olarak, SnO_2 [57], Fe_2O_3 [58], Fe_3O_4 [59], MoO_3 [60] ve Si [61] gibi çeşitli elektrokimyasal olarak aktif malzemeler LIB'lerde anot olarak araştırılmıştır. Ancak bu malzemelerin pratik kullanımı; şarj ve deşarj süreçlerinde yaşanan büyük hacim değişiklikleri, kararsız katı elektrolit arayüzleri (SEI) ve

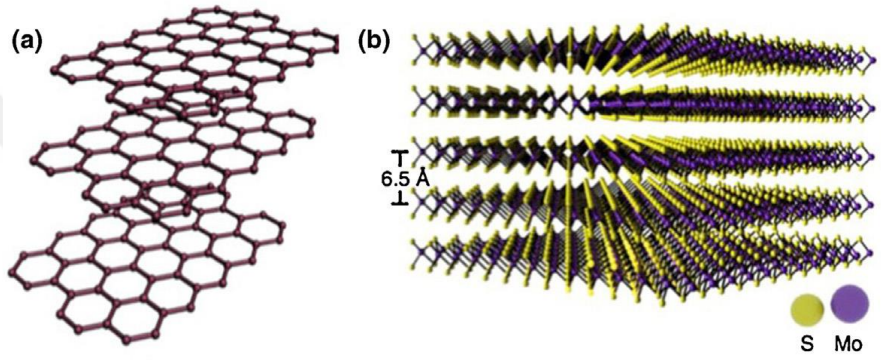
birkaç döngüden sonra hızlı kapasite kaybı gibi sorunlarla sınırlanmaktadır [62], [63]. Son yıllarda yapılan araştırmalar, grafen-MoS_2 hibrit malzemesinin LIB anotları için grafite güçlü bir alternatif olduğunu ortaya koymuştur. Grafenin yüksek elektriksel iletkenliği ve 2B tabakalı yapısı, yük taşınımı için kolay bir yol sunarken, geniş yüzey alanı sağlar. Ayrıca grafen, LIB anotları için yüksek enerji depolama kapasitesi (~670 mAh/g), mükemmel döngü kararlılığı, geniş tabakalar arası mesafe (~0.615 nm) ve zayıf Van der Waals kuvvetleri gibi üstün özelliklere sahiptir. Bu avantajlar, interkalasyon ve deinterkalasyon süreçlerini kolaylaştırarak grafeni LIB uygulamaları için son derece uygun hale getirmektedir [64]. Bu bağlamda, 2B grafen ve MoS_2'nin birleştirilerek tek bir elektrot içinde kullanılması, yüksek performanslı (yüksek kapasite ve kararlılık) LIB'ler geliştirmek için umut verici bir strateji olarak değerlendirilmektedir. Bu hibrit yapı, sadece mevcut sınırlamaların üstesinden gelmekle kalmayıp, aynı zamanda yeni nesil enerji depolama teknolojilerinin temelini oluşturabilecek potansiyele sahiptir [65].

2.4 İki Boyutlu Nano Malzemeler

Çeşitli iki boyutlu (2B) tabakalı malzemeler arasında grafen, enerji depolama ve üretimden optik ve biyolojik uygulamalara kadar uzanan geniş bir teknoloji yelpazesinde devrim yaratma potansiyeli taşıyan öncü bir malzeme olarak öne çıkmaktadır [66], [67], [68], [69], [70]. 2B tabakalı yapısı, mükemmel elektriksel ve mekanik özellikleriyle birleştiğinde, özellikle enerji ile ilgili uygulamalarda grafeni son derece cazip bir seçenek haline getirmektedir [71]. Bunun yanı sıra, grafen tabanlı malzemelerin enerji teknolojilerinde sağladığı başarı, üretim maliyetlerini düşürme ve ileri enerji sistemlerinin verimliliğini artırma potansiyeline sahip diğer 2B malzemelere olan ilgiyi de artırmıştır.

Grafenle benzer yapısal özellikler sergileyen ve onu tamamlayıcı nitelikte olan 2B geçiş metali dikalkojenürleri (TMDC'ler), enerji dönüşümü ve depolama uygulamaları için çekici elektrot malzemeleri olarak dikkat çekmektedir [72], [73], [74]. Bu grup içerisinde molibden disülfür (MoS_2), 2B tabakalı yapısı, uygun bant aralığı ve üstün mekanik iletkenlik özellikleriyle öne çıkmakta ve elektrot malzemesi olarak grafene alternatif bir seçenek sunmaktadır. Ayrıca, MoS_2'nin kolay sentezlenebilir olması ve doğada bol miktarda bulunması, bu malzemeyi enerji uygulamaları açısından daha da cazip hale getirmektedir [75], [76], [77].

MoS_2'nin yapısal özellikleri, grafenden belirgin şekilde farklılık göstermektedir. Grafende karbon atomları tek bir düzlemde düzenlenirken, MoS_2 "sandviç" tipi bir yapıya sahiptir. **(Şekil 2.5)** Bu yapıda, kükürt atomları iki molibden atomu düzlemi arasında yer almakta ve üç atomik tabakadan oluşmaktadır. Bu benzersiz yapı, MoS_2'nin çeşitli enerji uygulamaları için eşsiz avantajlar sunmasını sağlamaktadır. Özellikle süperkapasitörler [78], [79], şarj edilebilir piller [80], [81] ve su ayrıştırma [82], [83] gibi enerjiyle ilişkili uygulamalarda MoS_2, yüksek performansıyla dikkat çeken bir malzeme olarak kullanılmaktadır.

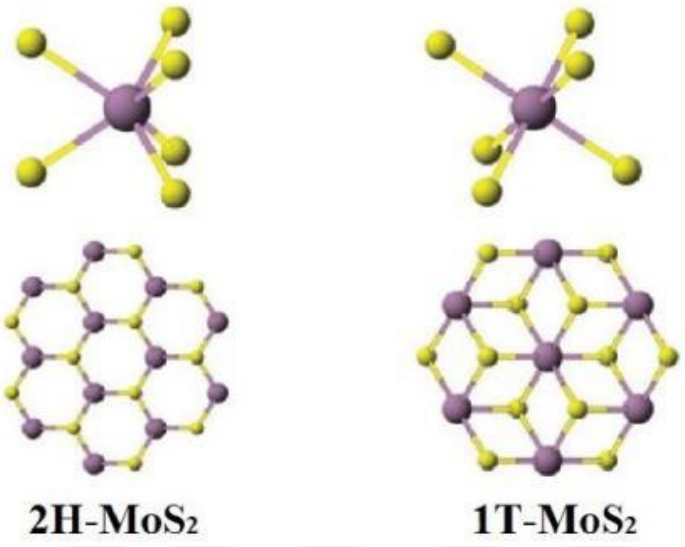


Şekil 2. 5 (a) Çok katmanlı grafen tabakalarının gösterimi, (b) 0,65 nm ara katman aralığına sahip çok katmanlı MoS2'nin enine kesit gösterimi [84]

MoS_2, kimyasal ve fiziksel özelliklerine bağlı olarak iki farklı faza sahiptir: yarı iletken 2H fazı ve metalik 1T fazı. **(Şekil 2.6)** Bu fazların özellikleri, MoS_2'nin enerji depolama uygulamalarındaki performansını doğrudan etkilemektedir.

Metalik 1T fazı, yüksek elektriksel iletkenliği sayesinde enerji depolama uygulamaları için son derece uygun bir seçenek olarak öne çıkmaktadır. Bu faz, yüksek iletkenliği sayesinde ek bir katkı malzemesine gerek duymadan elektrot performansını artırabilmektedir [85], [86]. Özellikle hızlı şarj/deşarj süreçlerinde etkili bir yük taşınımı sağlayarak, enerji depolama sistemlerinin verimliliğini önemli ölçüde artırmaktadır. Buna karşın, yarı iletken 2H fazı, düşük iletkenliği nedeniyle elektrokimyasal süreçlerde sınırlayıcı bir rol oynamaktadır. Bu sorun, 2H fazının karbon siyahı veya grafen gibi yüksek iletken malzemelerle nanokompozit olarak hibritlenmesi yoluyla aşılabilmektedir. Yüksek iletken malzemelerle yapılan

bu hibritleştirme, yük taşınımını kolaylaştırmakta ve yarı iletken MoS_2'nin elektrokimyasal performansını önemli ölçüde iyileştirmektedir [87], [88], [89].



Şekil 2. 6 MoS_2'nin 2H fazı ve 1T fazındaki kristal yapıları [90]

MoS_2 nanotabaka'larının yeniden yığılma eğilimi, bu malzemenin enerji depolama uygulamalarındaki performansını sınırlayan temel sorunlardan biridir. Yeniden yığılma, tabakalı yapılar arasında yük transferini engelleyerek elektroaktif yüzey alanını azaltmakta ve dolayısıyla elektrokimyasal performansı olumsuz etkilemektedir. Bu durum, enerji depolama sistemlerinin kapasite ve kararlılık gibi kritik performans göstergelerinde düşüşe neden olmaktadır. Bu sorunu çözmek ve MoS_2 tabakalarının yeniden yığılmasını önlemek amacıyla çeşitli stratejiler geliştirilmiştir.

Mesafe Malzemesi Ekleme: MoS_2 tabakalarının arasına mesafe malzemesi eklemek, tabakaların birbirine yapışmasını önleyerek yüzey alanını korumakta ve yük transferini kolaylaştırmaktadır.

Hibrit Malzeme Oluşturma: MoS_2'nin grafen gibi yüksek iletken malzemelerle hibritlenmesi, hem yük taşınımını artırmakta hem de mekanik dayanıklılığı iyileştirmektedir.

Grafen ve MoS_2'nin kontrollü hibritlenmesi, bireysel bileşenlerin fizikokimyasal özelliklerini optimize ederek nihai elektrot malzemelerinin mekanik ve

elektrokimyasal performansında önemli iyileşmeler sağlamaktadır. Bu tür hibrit malzemeler, daha geniş yüzey alanı, yüksek iletkenlik ve güçlü mekanik stabilite sunarak enerji depolama sistemlerinin verimliliğini artırmaktadır [91], [92], [93].

Gelişmiş malzeme sentezinde, basit, güvenilir, sürdürülebilir ve endüstriyel ölçekte uygulanabilir yöntemler, öncelikli olarak tercih edilmektedir. Bu yöntemlerin malzemelerin çeşitli uygulama alanlarına uygun özellikler sunacak şekilde özelleştirilmesine olanak tanıması da önemli bir avantajdır. İki boyutlu (2B) malzemeler olarak bilinen grafen ve molibden disülfür (MoS_2) gibi nanoyapıların sentezi için, fiziksel (kuru işlem) ve kimyasal (ıslak işlem) yöntemler yaygın olarak kullanılmaktadır [66], [94], [95], [96]. Bu yöntemler, malzemelerin fiziksel, kimyasal ve elektronik özelliklerini optimize ederek çeşitli enerji uygulamaları için özelleştirilebilirlik sağlamaktadır. Grafen ve MoS_2 gibi 2B nanoyapıların üretiminde en sık kullanılan yöntemlerden biri kimyasal buhar biriktirme (Chemical Vapor Deposition, CVD) yöntemidir. CVD, düşük kusurlu, homojen ve geniş alanlı 2B malzeme sentezinde başarıyla uygulanabilmektedir. Ancak, bu yöntemle üretilebilecek malzeme miktarının sınırlı olması, enerji uygulamaları için gereksinim duyulan büyük miktarlardaki elektroaktif malzeme ihtiyacı karşısında bir dezavantaj oluşturmaktadır. Bunun yanında, düşük maliyetli ve daha yüksek verim sağlayan alternatif yöntemlerin geliştirilmesi ihtiyacı devam etmektedir [97], [98].

Grafen sentezinde sıklıkla uygulanan CVD tekniğine alternatif olarak, sıvı eksfoliasyon yöntemleri, mikrodalga sentezi, elektrokimyasal eksfoliasyon ve hidrotermal yöntemler de tercih edilmektedir. Örneğin, dimetilformamid (DMF) veya N-metil-2-pirolidon gibi bir çözücü varlığında, ultrason dalgaları yardımıyla grafen veya MoS_2 tabakalarının eksfoliye edilmesi, hem tek katmanlı hem de çok katmanlı yapıları verimli ve ölçeklenebilir bir şekilde üretmek için başarılı bir yöntem olarak görülmektedir [99], [100], [101]. Bu yöntem, grafen ve MoS_2 malzemelerinin yapısal özelliklerini koruyarak daha geniş bir yelpazede uygulamalara uygun hale getirilmesine olanak tanımaktadır.

MoS_2 sentezinde de benzer yöntemler kullanılmaktadır. Özellikle hidrotermal yöntem, kontrollü sıcaklık ve basınç koşullarında amonyum molibdat gibi bir molibden kaynağı ile tiyokarbamid gibi bir kükürt kaynağının tepkimesi sonucu

MoS_2 nanoyapıları oluşturması nedeniyle sıkça tercih edilmektedir [102]. Bunun yanında, lityum interkalasyonu ve eksfoliasyon yöntemi, metalik fazda MoS_2 elde etmek için etkili bir teknik olarak dikkat çekmektedir. Bu yöntem, organik bir çözücüde MoS_2 ve indirgeme ajanları (n-butil lityum veya $LiBH_4$ gibi) arasındaki reaksiyona dayanır. Ardından, interkale edilen MoS_2'nin sonikasyon işlemiyle 2B metalik MoS_2'ye dönüştürülmesi sağlanmaktadır [103], [104].

3
DENEYSEL ÇALIŞMALAR

3.1 Kullanılan Sarf Malzemeler

Bu tez çalışmasında, molibden disülfür (MoS_2) ve kükürt katkılı grafen (S-GT) tozlarının elektrokimyasal yöntemle sentezlenmesi amacıyla yüksek saflıkta kimyasallar ve elektrot malzemeleri kullanılmıştır. Tüm deneysel süreçler oda sıcaklığında, atmosferik basınç koşullarında ve kontrollü laboratuvar ortamında gerçekleştirilmiştir.

MoS_2 tozlarının sentezlenmesi için deneysel çalışmalarda, H_2SO_4 (Merck, > %98) çözeltisi içerisinde molibden öncüsü olarak kullanılan $Na_2MoO_4 \cdot 2H_2O$ (Merck, > %98) tuzunun çözülmesiyle hazırlanan elektrolit çözeltisi kullanılmıştır. [105] Çalışma elektrodu olarak yüzey alanı 10 cm^2 olan Pt tel kullanılmıştır. Sistemde Pt tel karşıt elektrot olarak, Ag/AgCl (3 M KCl içinde) ise referans elektrot olarak kullanılmıştır.

Kükürt katkılı grafen toz sentezinde ise klasik üç elektrot içeren bir elektrokimyasal hücrede çalışma elektrodu, referans elektrodu ve yardımcı elektrot olarak sırasıyla grafit çubuğu (Ø6X200E, > %99.9, çapı 0.5 cm), Ag/AgCl (3 M KCl içinde) ve Pt tel kullanılmıştır [18]**.**

3.2 Çalışmada Kullanılan Cihazlar

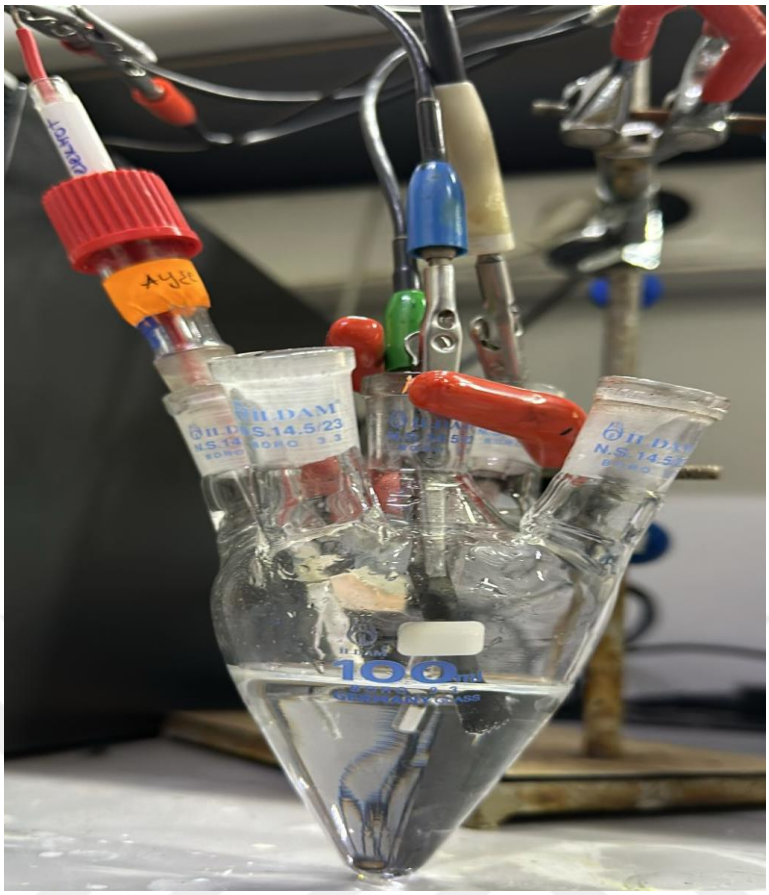
Bu tez çalışmasında kullanılan cihazlar Tablo 3.1'de listelenmiştir.

Tablo 3. 1 Kullanılan cihazlar

Kullanılan Cihazlar	Marka ve Özellik
Potentiyostat/Galvanostat	**Gamry Interface 1010B**
XRD	**PANalytical X'Pert PRO**
XPS	**Specs-Flex**
RAMAN	**Witec Alpha 300R**
FESEM	**Thermo Sciencific Apreo 2 S LoVac**
TEM	**Hitachi HighTech HT7700**

3.3 Kükürt Katkılı Toz Maddelerin Üretilmesi

Kükürt katkılı grafen tozların (S-GT) üretimi için dönüşümlü voltametri yöntemi kullanılmıştır. Bu yöntemde üç elektrotlu elektrokimyasal hücre kullanılmıştır. Grafit çubuk çalışma elektrotu, Pt tel karşıt elektrot ve Ag/AgCl (3 M KCl içinde) ise referans elektrot olarak kullanılmıştır. **(Şekil 3.1)** Farklı potansiyel aralıklarında (−1,0 V ile +2,5 V, +0,6 V ile +2,5 V, ve +1,5 V ile +2,5 V) tarama yapılarak, kükürt içeren fonksiyonel grupların grafen yapısına eş zamanlı olarak katkılanması sağlanmıştır [18]. Tarama hızı 50 $mV.s^{-1}$ olarak ayarlanmıştır. Üretim işlemi tamamlandıktan sonra elde edilen S-GT'lar süzülüp kurutulmuştur. Kurutulan S-GT tozları, spektroskopik ve mikroskobik yöntemler kullanılarak karakterize edilmiştir.



Şekil 3. 1 Elektrokimyasal hücre içerisinde sülfürik asit çözeltisi

3.4 MoS_2 Esaslı Toz Maddelerin Üretilmesi

Molibden disülfür (MoS_2) üretimi için aktif yüzey alanı 10 cm^2 olan bir Pt tel çalışma elektrotu kullanılmıştır. MoS_2 tozlarının sentezine yönelik deneysel çalışmalarda, elektrolit çözeltisi, molibden öncüsü olarak kullanılan $Na_2MoO_4 \cdot 2H_2O$ (Merck, > %98) tuzunun H_2SO_4 (sülfürik asit, Merck, > %98) çözeltisi içerisinde çözülmesiyle hazırlanmıştır. Sistemde karşıt elektrot olarak Pt tel ve referans elektrot olarak Ag/AgCl (3 M KCl içinde) kullanılmıştır. Farklı H_2SO_4 ve $Na_2MoO_4 \cdot 2H_2O$ konsantrasyonlarında ve farklı potansiyel aralıklarında elektrotlarla toz sentezlenmiştir. Tüm sentez süreçlerinde MoS_2 tozları, dönüşümlü voltametri yöntemiyle 50 $mV \cdot s^{-1}$ tarama hızında üretilmiştir.

Molibden disülfürün (MoS_2) potansiyel optimizasyonu için +2,0 V ile -2,0 V arasında çeşitli potansiyel aralıklarında dönüşümlü voltametri yöntemi uygulanmıştır. Bu potansiyel aralıkları şunlardır: sadece anodik (+2,0 V ile 0,0 V; +1,5 V ile 0,0 V; +1,0 V ile 0,0 V; +0,5 V ile 0,0 V), sadece katodik (0,0 V ile -2,0 V; 0,0 V ile -1,5 V; 0,0 V ile -1,0 V; 0,0 V ile -0,5 V) ve hem anodik hem de katodik

bölgeler (+2,0 V ile -2,0 V; +1,5 V ile -2,0 V; +1,0 V ile -2,0 V; +0,5 V ile -2,0 V). İlk aşamada elektrolit olarak 1 M sülfürik asit ve 1 M Na_2MoO_4 çözeltileri kullanılmıştır. Her potansiyel aralığında üretilen tozlar XRD ile analiz edilmiştir ve 2H-MoS_2 fazının üretildiğini gösteren aralık en uygun potansiyel değer olarak belirlenmiştir. Potansiyel aralık optimizasyonundan sonra, elektrolit olarak farklı derişimlerde (0,01, 0,05, 0,1, 0,5, 1, 1,5, 2,0, 3,0, 4,0, 5,0 M) sülfürik asit ve Na_2MoO_4 çözeltileri kullanılmıştır. İlgili parametreler değiştirilerek üretilecek tozlar XRD ile analiz edilmiştir. En uygun parametreler belirlenerek 2-10 tabakalı 2H-MoS_2 fazı üretilmiştir. Elektrokimyasal sistemde çözelti sürekli olarak 1000 rpm karıştırma hızında karıştırılmış, H_2S gazı çıkışı ile oluşan tabakanın çözeltiye geçmesi sağlanmıştır. Bu sayede birkaç katmanlı MoS_2 tozlarının üretiminin mümkün olduğu öngörülmüştür. Üretilen MoS_2 tozlarının süzülmesi ve kurutulması gerçekleştirilmiştir. Kurutulan tozlar spektroskopik ve mikroskobik yöntemlerle karakterize edilmiştir.

3.5 Spektroskopik ve Mikroskobik Karakterizasyon

Sentezlenen tozlarının kristal yapıları, PANalytical X'Pert PRO model XRD cihazı kullanılarak θ-2θ geometrisinde, 10° ile 90° arasındaki tarama aralığında ve 1°/dk tarama hızıyla karakterize edilmiştir. X-ışını kaynağı CuKα radyasyonu (Kα = 1.5406 Å) olarak kullanılmıştır. Raman spektrumları, 532 nm lazer ve 100x büyütme ile Witec Alpha 300R cihazı kullanılarak elde edilmiştir. Kimyasal kompozisyonlar, Specs-Flex XPS modeli (Al Kα = 1468.3 eV) ile analiz edilmiştir. Yüzey morfolojileri, Thermo Scientific Apreo 2 S LoVac cihazı kullanılarak, çeşitli büyütmelerde ve Au kaplama ile FE-SEM analiziyle incelenmiştir. TEM analizleri, Hitachi HighTech HT7700 cihazı ile gerçekleştirilmiştir.

3.6 Düğme Tipi Li-İyon Pillerin Hazırlanması

Hazırlanan yeni nesil iki boyutlu malzemeler ile farklı kompozisyonlarda kompozitler oluşturularak düğme tipi Li-iyon pillerde anot malzemesi olarak kullanılmıştır. Anot malzemesinin hazırlanması için kullanılacak bileşenlerin karışım oranları **Tablo 3.2**'de gösterilmiştir. Anot malzemesi için 0,45 gram aktif madde hazırlanmış ve bağlayıcı oranı 0,05 gram olarak belirlenmiştir, bu da 90:10 oranına denk gelmektedir. Bağlayıcı olarak polivinilidin florür (PVDF)

kullanılmıştır. İlk olarak, bağlayıcı 4 mL N-metil pirolidin içinde çözülmüştür. Anot aktif maddesinin oluşumunda kullanılacak olan sülfür katkılı grafen ve MoS_2 tabakalarının homojen dağılımlarının sağlanması amacıyla, karışım hazırlanması sırasında 1000 rpm hızında 120 dakika boyunca karıştırılmış ve bakır folyo üzerine 90 mikron kalınlığında kaplanmıştır. Bu kaplama 100˚C'de kurutulmuştur. CR2032 tipi düğme pile yerleştirilmek üzere 16 mm çapında dairesel olarak kesilmiştir. Folyonun boş ve kaplı olan ağırlığı tartılarak kaplamanın ağırlığı belirlenmiştir. Katot malzemesi olarak lityum folyo kullanılmıştır. Hazırlanan anot ve katot malzemeleri, 25 mikrometre kalınlığında polipropilen bir separatör ile birbirinden ayrılmış ve pil ağırlığının yaklaşık %20'si oranında $LiPF_6$ (Etilen karbonat:Dimetil karbonat (EC:DMC)(1:1) içinde) eklenerek basınç altında düğme pil sistemi kapatılmıştır.

Tablo 3. 2 Anot malzemesinin karışımı için kullanılacak olan bileşenlerin karışım oranları

Kullanılan Madde/ Numune adı	**Nanoboyut grafit (10-40 nm), %**	**Aktif karbon, %**	**S-GT, %**	**MoS_2**
2H-MoS_2@P	**35**	**5**	**-**	**50**
1	**10**	**5**	**15**	**70**
2	**10**	**5**	**30**	**55**
3	**10**	**5**	**45**	**40**
4	**10**	**5**	**60**	**25**
5	**20**	**5**	**15**	**60**
6	**20**	**5**	**30**	**45**
7	**20**	**5**	**45**	**30**
8	**20**	**5**	**60**	**15**

3.7 Elektrokimyasal Ölçümler

Hazırlanan düğme tipi Li-iyon piller dönüşümlü voltametri tekniği ile 0,02 V ile 3,00 V aralığında 0,5 $mV.s^{-1}$ tarama hızı ile karakterize edilmiştir. Gamry Interface 1010B model potansiyostat/galvanostat kullanılarak elektro-kimyasal empedans spektroskopisi (EIS) gerçekleştirilmiştir. Ölçümler, açık devre voltajında, 5 mV genlik ile 0,01 Hz ila 20000 Hz frekans aralığında yapılmış ve elde edilen ham veriler en uygun eşdeğer devre modeline uyarlanmıştır. Bu analizlerde çözeltinin direnci, yük transfer direnci, katı elektrolit ara yüz direnci, çift tabaka kapasitansı ve Warburg empedansı gibi bileşenler incelenmiştir.

Şarj ve deşarj eğrileri, 0,02 V ile 3 V aralığında ve farklı akım yoğunluklarında (0,1 C, 0,5 C, 1 C, 2 C, 5 C ve 10 C) elde edilmiştir. Sistemlerin başlangıç ve son özgül kapasiteleri, 10 C şarj-deşarj yoğunluğunda 100 döngü boyunca incelenmiştir.

4
SONUÇ

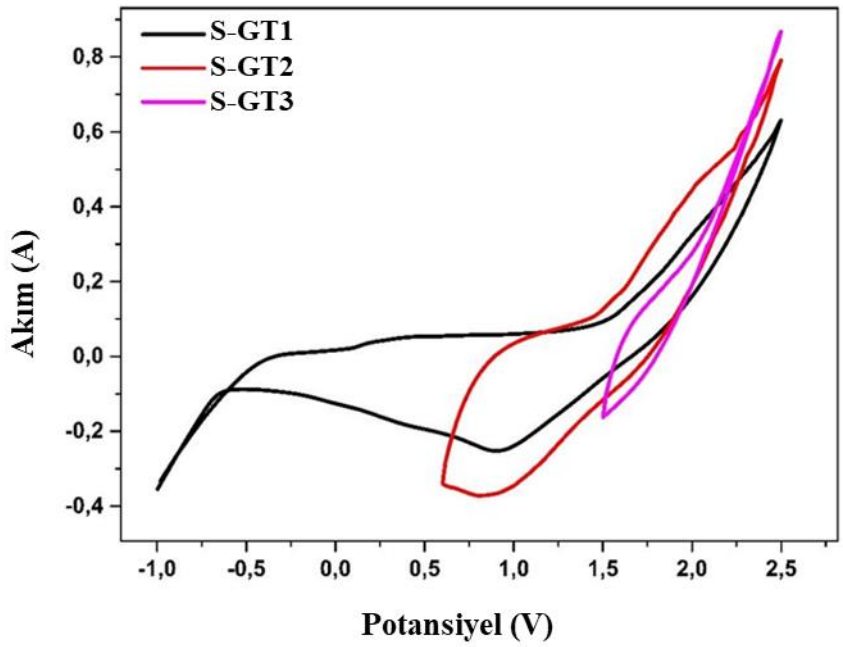
4.1 Kükürt Katkılı Grafen Tozların Elektrokimyasal Olarak Sentezi ve Karakterizasyonu

4.1.1 Elektrokimyasal Kükürt Katkılı Grafen Sentezinde Potansiyel Aralık Optimizasyonu

Kükürt katkılı grafen tozları, grafit çubuklardan başlayarak dönüşümlü voltametri yöntemiyle hazırlanmıştır. Taranan potansiyellerin oluşan kükürt katkılı grafen tozları üzerindeki etkilerini gözlemlemek için, çubukların 5,0 M sülfürik asit içindeki dönüşümlü voltametrik davranışları farklı taranan potansiyel aralıklarında incelenmiştir. **Tablo 4.1,** S-GT'lerin sırasıyla S-GT1, S-GT2 ve S-GT3 için -1,0 V ile +2,5 V, +0,6 V ile +2,5 V ve +1,5 V ile +2,5 V arasındaki sentez voltammogramları göstermektedir. Fonksiyonel grupların yapısı, taranan voltaj aralığı değiştirilerek kontrol edilmiştir [106], [107].

Tablo 4. 1 S-GT'lerin deneysel parametreleri

Numune adı	Taranan potansiyel aralık	Elektrolit
S-GT1	**-1,0 V ile 2,5 V**	**5 M H_2SO_4**
S-GT2	**0,6 V ile 2,5 V**	**5 M H_2SO_4**
S-GT3	**1,5 V ile 2,5 V**	**5 M H_2SO_4**



Şekil 4. 1 S-GT numunelerinin üretim dönüşümlü voltammogramları

İlk olarak, optimum anodik ve katodik pikler S-GT1 için en geniş aralıkta -1,0 V ile +2,50 V (Ag/AgCl'ye karşı) arasındaki potansiyel aralıklarında gözlenmiştir. Kovalent olarak bağlanmış -S ve -O içeren fonksiyonel gruplar anodik potansiyel taraması sırasında elektrot yüzeyinde oluşurken, katodik potansiyel taraması sırasında azalmıştır **(Şekil 4.1)**. Oluşan bu sülfür katkılı grafen tabakaları artan voltametrik döngü sayılarının bir fonksiyonu olarak çökelmiştir. Potansiyel taraması sırasında -1,0 V ila 2,5 V arasında 0,5 V ve 1,7 V civarında belirlenen bir pik, grafit çubuğun yüzeyinin oksidasyonuna karşılık gelmiştir ve hidroksil, epoksi, karboksilik asit ve kovalent bağlı sülfat grupları gibi oksijen ve kükürtten oluşan fonksiyonel gruplar oluşmuştur. Bu fonksiyonel gruplar, grafen katmanlarının pul pul dökülmesi sırasında geri dönüş taramasında (Ag/AgCl'ye karşı -1,0 V ila 2,5 V) gözlenen yaklaşık 1,8 V, 0,2 V ve 1,0 V'de daha az oksijen içeren fonksiyonel gruplara indirgenmiştir **(Şekil 4.1)**. Elektrot yüzeyinde -C-S-C ve -C-SO_x-C- (x: 2, 3) gruplarının oluşumu, önceki çalışmalarımızdan XPS (X-ışını fotoelektron spektroskopisi) analizi ile doğrulanmıştır [106], [108], [109].

Taranan potansiyellerin S katkılı grafen tozlarının kimyasal yapısı üzerindeki etkilerini belirlemek için +0,6 V ila 2,5 V ve +1,5 V ila 2,5 V gibi daha dar potansiyel aralıklarında çalışılmıştır [106], [107], [109]. Taranan tüm aralıklarda

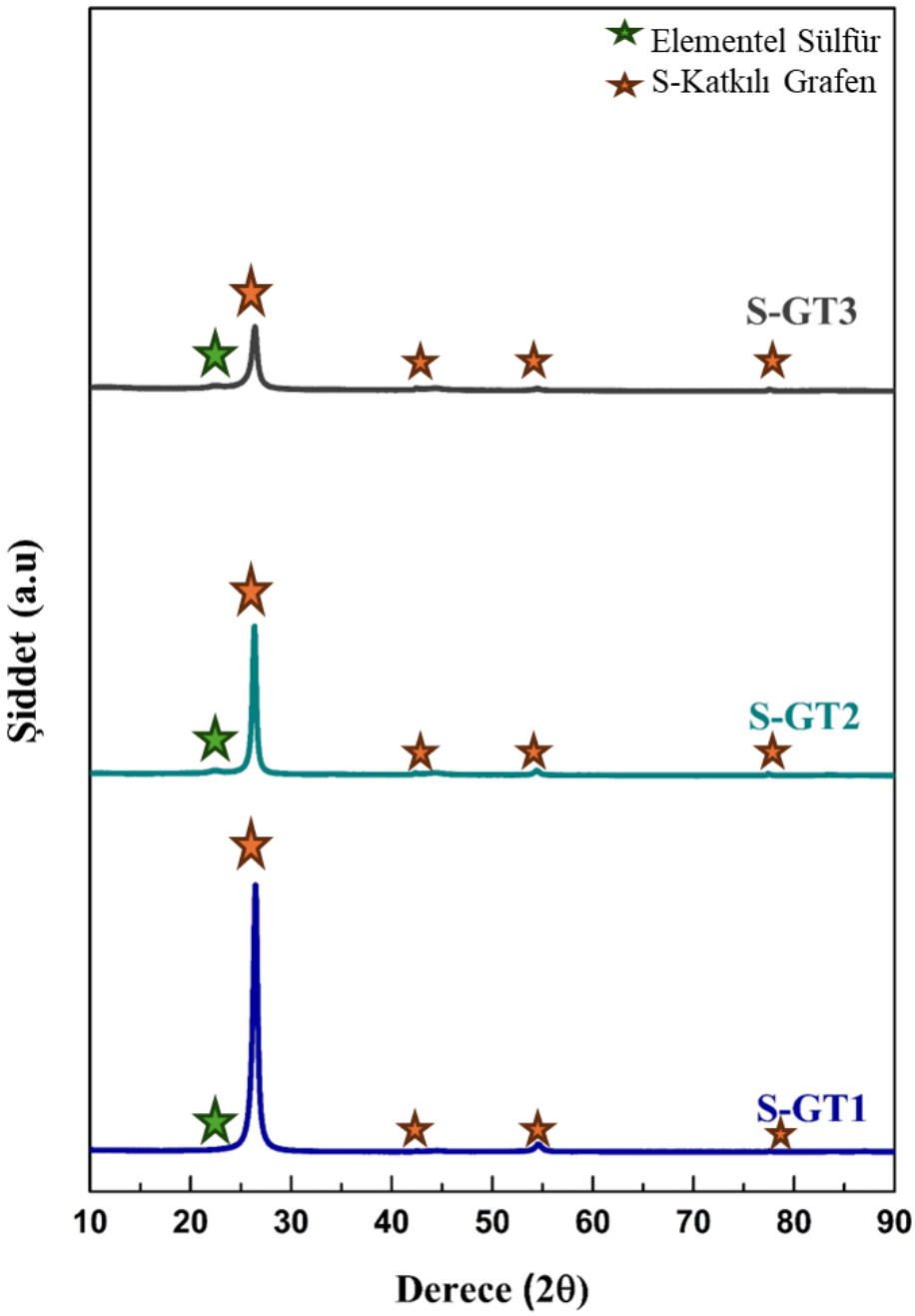
sülfür katkılı grafen tozları üretilmesine rağmen, -C-S-C- piklerinin şiddetleri azalmış ve -C-SO_x-C- (x: 2, 3) piklerinin şiddetleri S-GT1'den S-GT3'e kadar artmıştır. S-GT2 ve S-GT3'te daha dar potansiyel aralıkları taranırken, tam indirgenmemeye bağlı olarak gruplar içeren sülfürün daha oksijenli türlerinin miktarı artmıştır [106], [108].

4.1.2 Elektrokimyasal Sentezlenen Kükürt Katkılı Grafenlerin Karakterizasyonu

Farklı potansiyel aralıklarda üretilen kükürt katkılı grafenlerin (S-GT) kristal yapısını belirlemek amacıyla X-ışını difraksiyon (XRD) analizi yapılmıştır **(Şekil 4.2)**. Analiz sonuçları, S-GT1 numunesinin 2θ=26.45 derecede keskin ve belirgin bir (002) bazal tepe gösterdiğini ortaya koymuştur. Bu tepe, grafenin katmanlı yapısını doğrulamaktadır. Buna karşılık, S-GT2 ve S-GT3 numuneleri daha düşük kırınım açılarına sahip olup, bu numunelerde gözlemlenen genişlemiş ve azalmış tepe yoğunlukları, grafenin kristal yapısının daha az düzenli olduğunu göstermektedir [110].

XRD analizinde, 42.3°'de gözlemlenen (100) tepe değeri, birkaç katmanlı grafen tozlarının kristal yapısında kükürt katkısı ve fonksiyonel grupların varlığıyla ilişkilendirilmiştir [111]. Ayrıca, grafen ve diğer karbon yapılarının karakteristik kırınım pikleri, farklı kırınım düzlemlerinden kaynaklanmakta olup, sırasıyla 55° (004) ve 77° (110) açılarında belirlenmiştir [112], [113]. Bu bulgular, grafen katmanlarının çeşitli potansiyel aralıklarında üretilen numunelere göre farklılık gösterdiğini ortaya koymaktadır [110].

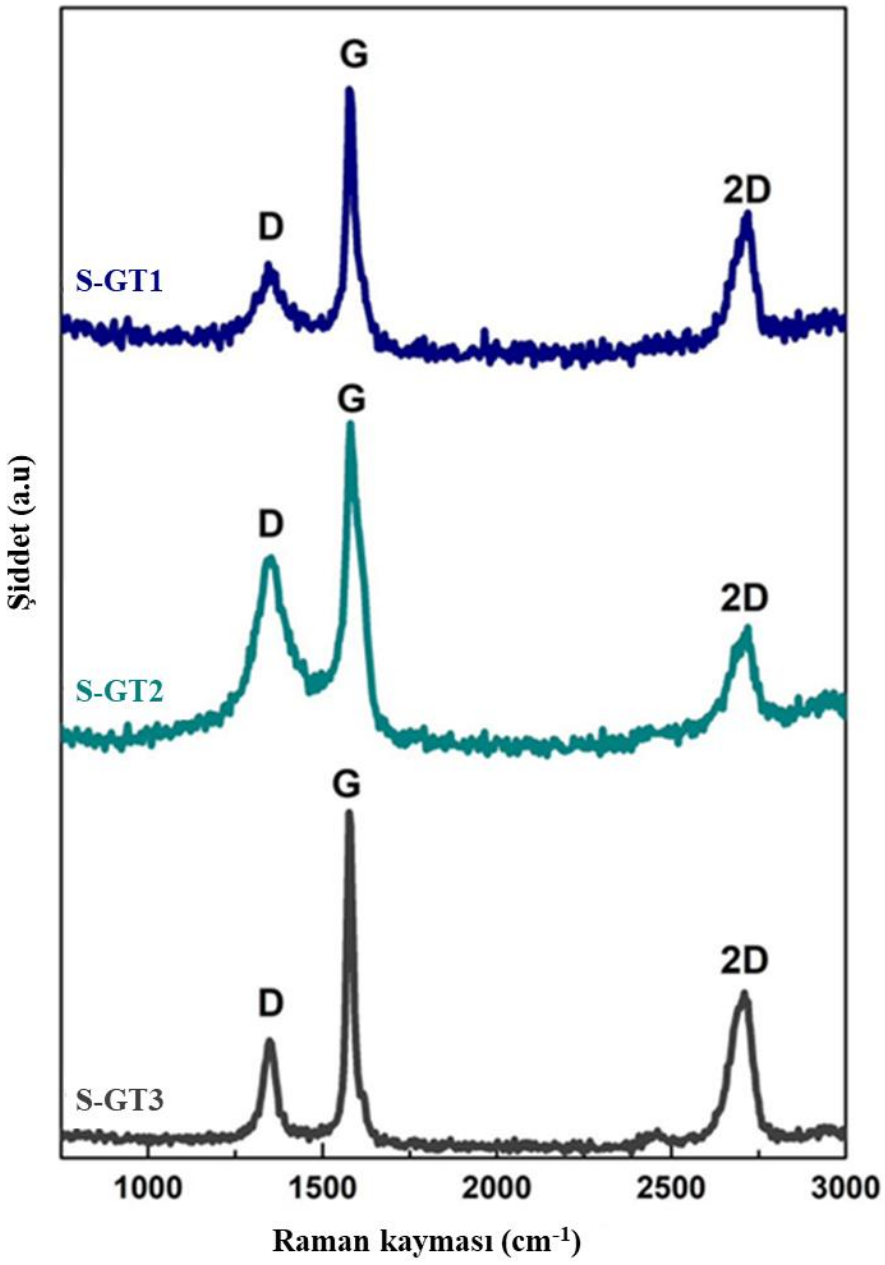
XRD desenlerinden elde edilen veriler, farklı potansiyel aralıklarında üretilen grafen katmanlarının arası mesafelerin arttığını göstermektedir. Özellikle S-GT2 ve S-GT3 numunelerinde gözlemlenen pik yoğunluğundaki belirgin azalma ve yaklaşık 26.4°'deki genişleme, bu numunelerdeki çok katmanlı grafen miktarının arttığını işaret etmektedir [114], [115]. Bu sonuçlar, farklı potansiyel aralıklarının, grafenin yapısal düzenini ve kristal yapısını nasıl etkilediğini açıkça göstermektedir.



Şekil 4. 2 S-GT numunelerinin XRD desenleri

Şekil 4.3, S-GT1, S-GT2 ve S-GT3 numunelerinin Raman spektrumlarını göstermektedir. Raman analizi, grafen bazlı malzemelerin yapısal özelliklerini belirlemek için önemli olan D (~1350 cm^{-1}), G (~1580 cm^{-1}) ve 2D (~2700 cm^{-1}) bantlarının mevcut olduğunu ortaya koymaktadır. D bandı, grafen yapısındaki kusurları ve bozuklukları yansıtırken, G bandı sp^2 hibritleşmiş karbon atomlarının kristal yapısının bir göstergesidir. 2D bandı ise grafen katmanlarının sayısı hakkında bilgi vermektedir [116], [117], [118]. Taranan potansiyellerin kükürt (S)

katkılı grafen tozlarının kimyasal yapısı üzerindeki etkilerini belirlemek için +0,6 ila 2,5 V ve +1,5 ila 2,5 V gibi daha dar potansiyel aralıkları incelenmiştir. Taranan tüm aralıklarda kükürt katkılı grafen tozları üretilmesine rağmen, –C-S-C- piki yoğunluğu azalmış ve –C-SO_x-C- (x:2, 3) zirvesinin yoğunluğu S-GT1'den S-GT3'e yükselmiştir [106], [107]. S-GT2 ve S-GT3'te daha dar potansiyel aralıkları taranırken, kükürt gruplarını içeren daha oksijenli türlerin miktarı tam olarak azalmadığından dolayı artmıştır. En yüksek miktarda oksijen içeren fonksiyonel gruplar ve –C-SO_x-C- (x:2, 3) -1,0 V ile 2,5 V aralığında belirlenmiştir [106], [107].



Şekil 4. 3 S-GT numunelerinin Raman spektrumları

Tablo 4. 2 I_D/I_G, I_{2D}/I_G ve Halka sayısı değerleri

Numune adı	I_D/I_G	I_{2D}/I_G	Halka sayısı
S-GT1	**0.25**	**0.45**	**77**
S-GT2	**0.60**	**0.40**	**32**
S-GT3	**0.44**	**0.48**	**44**

Bu analizde, I_D/I_G oranı grafen bazlı malzemelerin optik şeffaflığı ve yapısal düzeni hakkında bilgi sağlar. Bu oran, 1'e yaklaştığında, malzemenin neredeyse tamamen şeffaf olduğu belirtilir [109], [118], [119]. Elde edilen I_D/I_G oranları, S-GT2'nin diğer numunelere göre daha düzensiz bir yapıya sahip olduğunu göstermiştir. Özellikle S-GT1, en düşük I_D/I_G oranına sahip olup, en düzenli yapıyı sergilemiştir. Bu durum, S-GT1 numunesinin daha az kusurlu ve daha yüksek kristal yapıya sahip olduğunu işaret etmektedir.

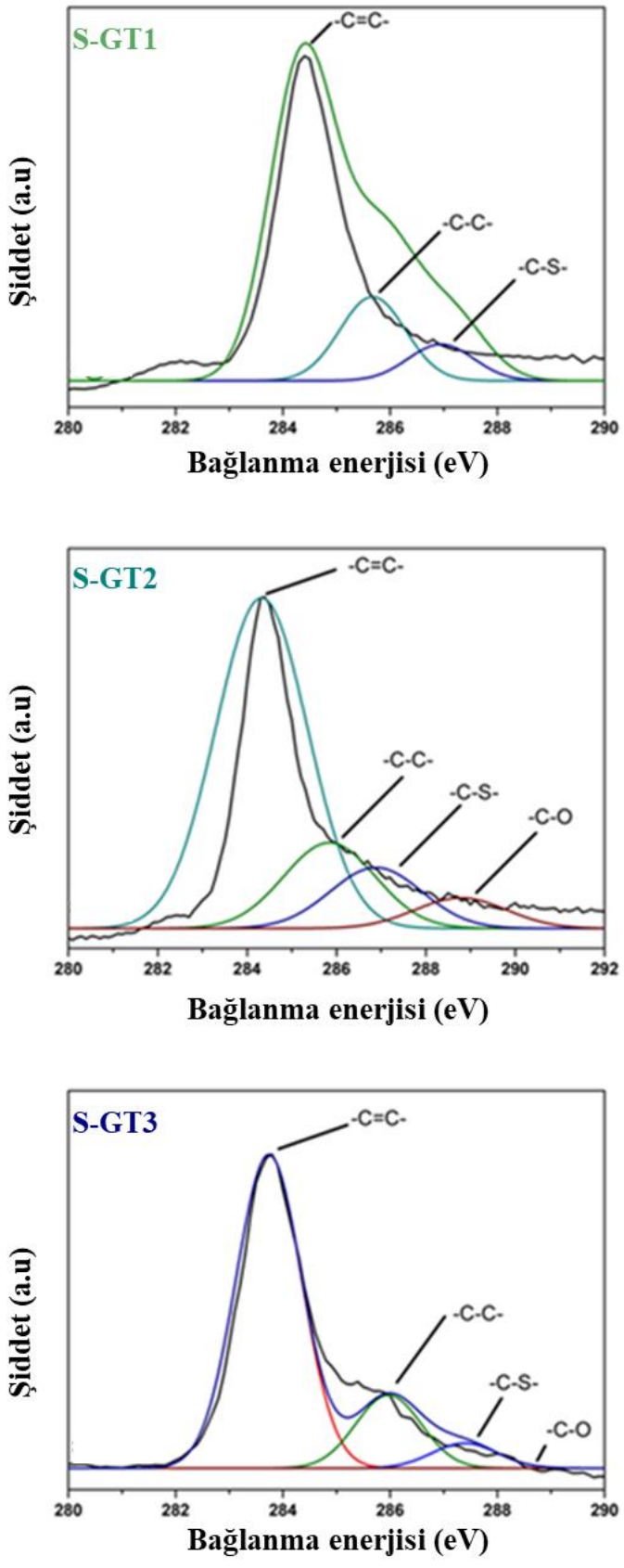
En yüksek sp^2 hibritli karbon halkası sayısı S-GT1'de 77 olarak hesaplanmıştır. S-GT2 ve S-GT3 için sırasıyla 32, 44 dür. Potansiyel daha geniş potansiyeller arasında tarandığında daha fazla grafen halkası üretilir. Bu aynı zamanda ürünlerde daha az kusurlu taraf olduğunu göstermiştir [16], [106], [120], [121], [122] Raman analizinin sonuçları da kükürt katkılı grafenin oluşumunu desteklemiştir.

I_D/I_G oranıyla ters orantılı olan ortalama sp^2 alanı boyutu veya küme çapı (L_a), Tuinstra ve Koenig denklemi **(4.1)** eşitliği kullanılarak hesaplanmıştır [109].

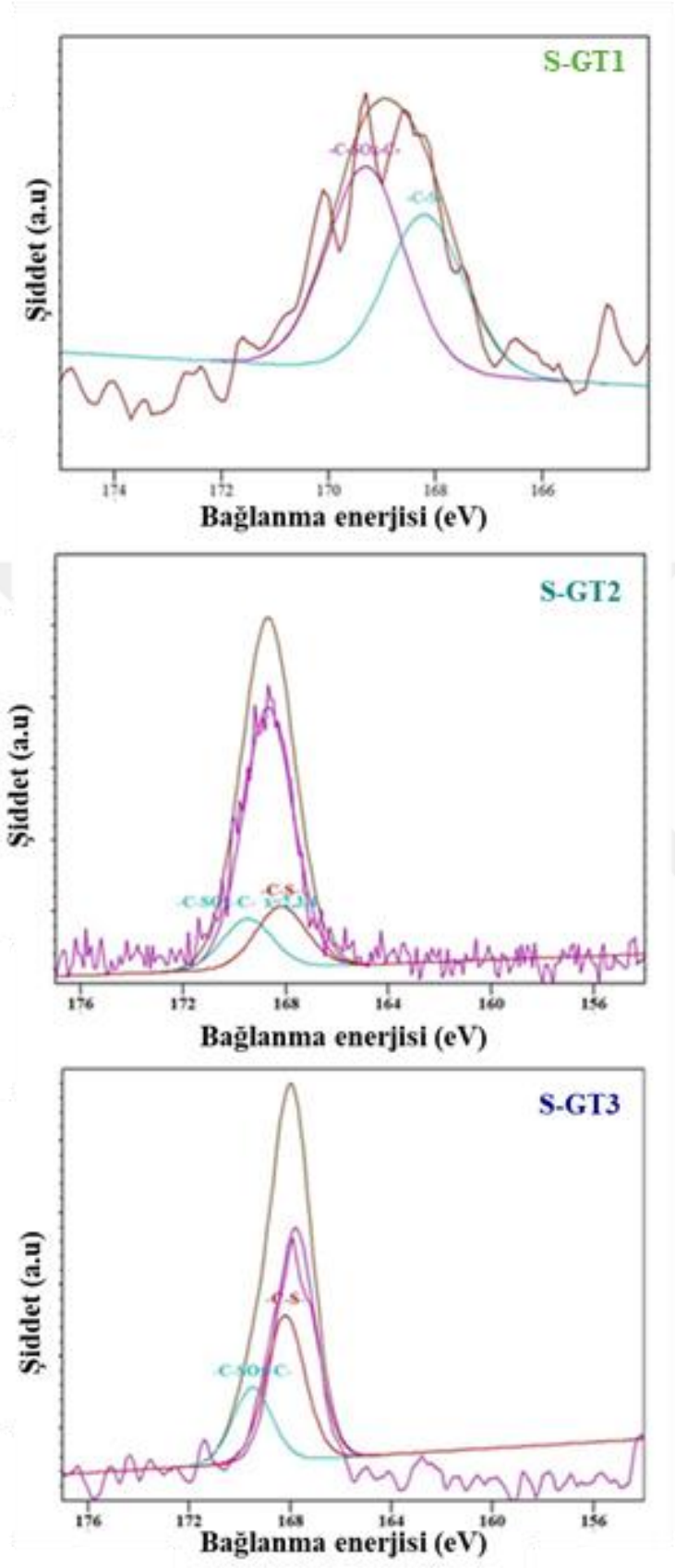
$$I_D/I_G = \frac{C(\lambda)}{L_\alpha} \tag{4.1}$$

$$N = 1{,}04 * \left(\frac{I_{2D}}{I_G}\right)^{-2{,}32} \tag{4.1}$$

Raman spektroskopisi, moleküllerin titreşim modları hakkında bilgi sağlar ve moleküllerin yapısal parmak izlerini elde etmek için sıklıkla kullanılır. Ayrıca, grafen pullarında katman sayısını belirlemek için de kullanılmıştır. Karbon bazlı malzemelerin en belirgin spektral özelliği, D bandı, G bandı ve 2D bandının görünümüdür. **Şekil 4.3**, I_D ve I_{2D}/I_G bandının katman sayısına bağlı olduğunu göstermektedir. Örneğin, D bandının yoğunluğu katman sayısı arttıkça artar ve **(4.2)**'ye göre 2D/G bandının yoğunluk oranı katman sayısı arttıkça azalır. Raman spektrumları, katman sayısına bağlı olan 2D tepe noktasının şekli, konumu ve yoğunluğuna dayanarak grafenin oluşumunu doğruladı [123]. Potansiyel aralığının daha geniş tarandığı durumlarda daha fazla grafen halkası üretildiği gözlemlenmiştir. Bu, numunelerde daha az kusurlu yapıların olduğunu ve daha düzenli bir grafen yapısının oluştuğunu göstermektedir [16], [106], [107], [121], [122], [124]. Bu bağlamda, S-GT1 numunesinin potansiyel aralığının -1,5V ile 2,5V arasında olması, bu numunenin kristal yapısının daha az kusurlu olmasını sağlamıştır.



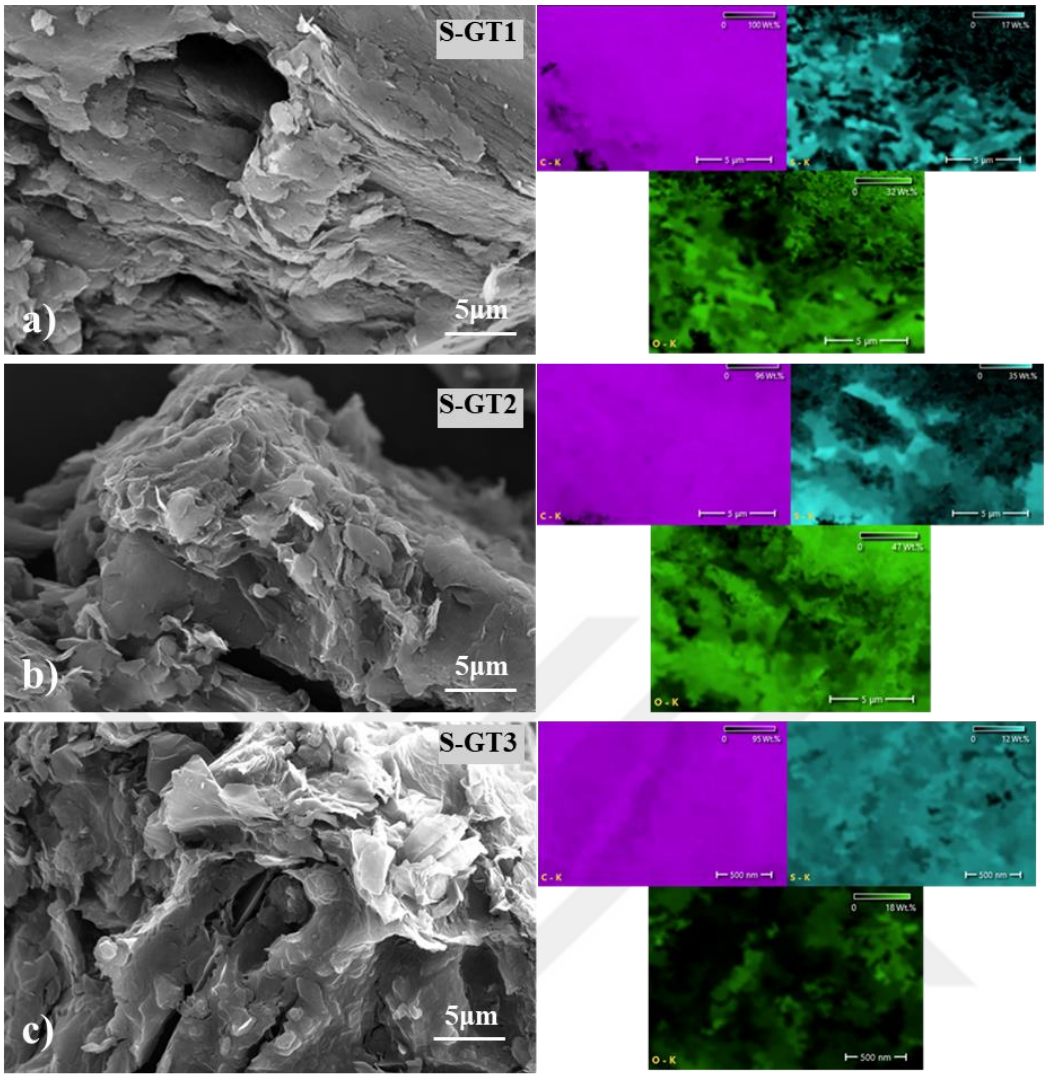
Şekil 4. 4 S-GT numunelerinin C1s XPS spektrumları



Şekil 4. 5 S-GT numunelerinin S2p XPS spektrumları

S-GT1, S-GT2 ve S-GT3 numunelerinin kimyasal karakterizasyonu için X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS) analizleri gerçekleştirilmiştir. Bu analizler, numunelerdeki elementlerin kimyasal bağlarını ve bağ enerjilerini belirlemek amacıyla yapılmıştır. S-GT1, S-GT2 ve S-GT3 numunelerinin C1s ve S2p XPS spektrumları sırasıyla **Şekil 4.4** ve **Şekil 4.5**'te sunulmaktadır. S-GT1 numunesinin C1s XPS spektrumunda yaklaşık 284 eV, 286 eV ve 288 eV civarında gözlemlenen zirveler sırasıyla -C=C-, -C-C- ve -C-S- bağlarını temsil etmektedir [125]. Bu zirveler, S-GT2 ve S-GT3 numunelerinde de benzer şekilde gözlemlenmiş, ancak yaklaşık 289 eV'da -C-O bağının da varlığı tespit edilmiştir. Bu, grafen yüzeyine farklı fonksiyonel grupların bağlandığını göstermektedir. S-GT1'in S2p spektrumunda, 168,2 eV ve 169,5 eV civarındaki zirveler -C-SO_x-C- bağlarının varlığı ile ilişkilendirilmiştir. Bu zirveler, kükürt atomlarının grafen yapısına dahil edildiğini ve çeşitli oksitlenmiş kükürt türlerinin oluştuğunu göstermektedir [18], [126]. Ancak, bu bağlanma enerjileri ve zirvelerin yoğunluklarında spesifik farklılıklar gözlemlenmiştir. Bu farklılıklar, farklı anodik potansiyel aralıklarında hazırlanan numunelerin kimyasal yapılarındaki değişikliklere işaret etmektedir. Dönüşümlü voltametri yöntemi ile kükürt katkılı grafen hazırlanırken, ters tarama sonucunda bazı -C-SO_x-C- (x: 2, 3) gruplarının -C-S-C-'ye indirgendikleri görülmüştür. Bu indirgeme işlemi, grafen yüzeyindeki kükürt fonksiyonel gruplarının değiştirilebilme ve kontrol edilebilme potansiyelini göstermektedir. Bu durum, grafen bazlı tozların çeşitli fonksiyonel gruplara göre modifikasyonunu seçme imkanı sağlamaktadır.

Ek olarak, S-GT1'in S2p spektrumunda 168,2 eV ve 169,5 eV civarındaki zirveler, -C-S- ve -C-SO_x-C- bağlarının varlığını doğrulamaktadır. Bu zirvelerin bağlanma enerjisi ve yoğunluğundaki farklılıklar, grafenin kimyasal yapısında belirgin değişiklikler olduğunu göstermektedir. Tüm C1s spektrumlarında -C=C-, -C-O- ve -C-S- bağlanma yapılarına dair zirveler gözlemlenmiştir [125]. Bu grupların tüm spektrumlarda gözlemlenmesi, kullanılan farklı anodik potansiyel değerleri sayesinde grafen yapısına çeşitli miktarlarda kükürt ve oksijen içeren fonksiyonel grupların başarılı bir şekilde dahil edildiğini göstermektedir.



Şekil 4. 6 (a) S-GT1 **(b)** S-GT2 ve **(c)** S-GT3 numunelerine ait 25.000x büyütmedeki FE-SEM görüntüsü, EDS spektrumu

Tablo 4. 3 S-GT1 numunesinin EDS analiz sonucu

Element	Atomik %	Ağırlık %
O	**7.6**	**9.7**
C	**91.8**	**88.6**
S	**0.7**	**1.7**

Tablo 4. 4 S-GT2 numunesinin EDS analiz sonucu

Element	Atomik %	Ağırlık %
O	**17.1**	**20.9**
C	**81.0**	**74.4**
S	**1.9**	**4.6**

Tablo 4. 5 S-GT3 numunesinin EDS analiz sonucu

Element	Atomik %	Ağırlık %
O	**3.9**	**5.0**
C	**94.0**	**89.6**
S	**2.1**	**5.4**

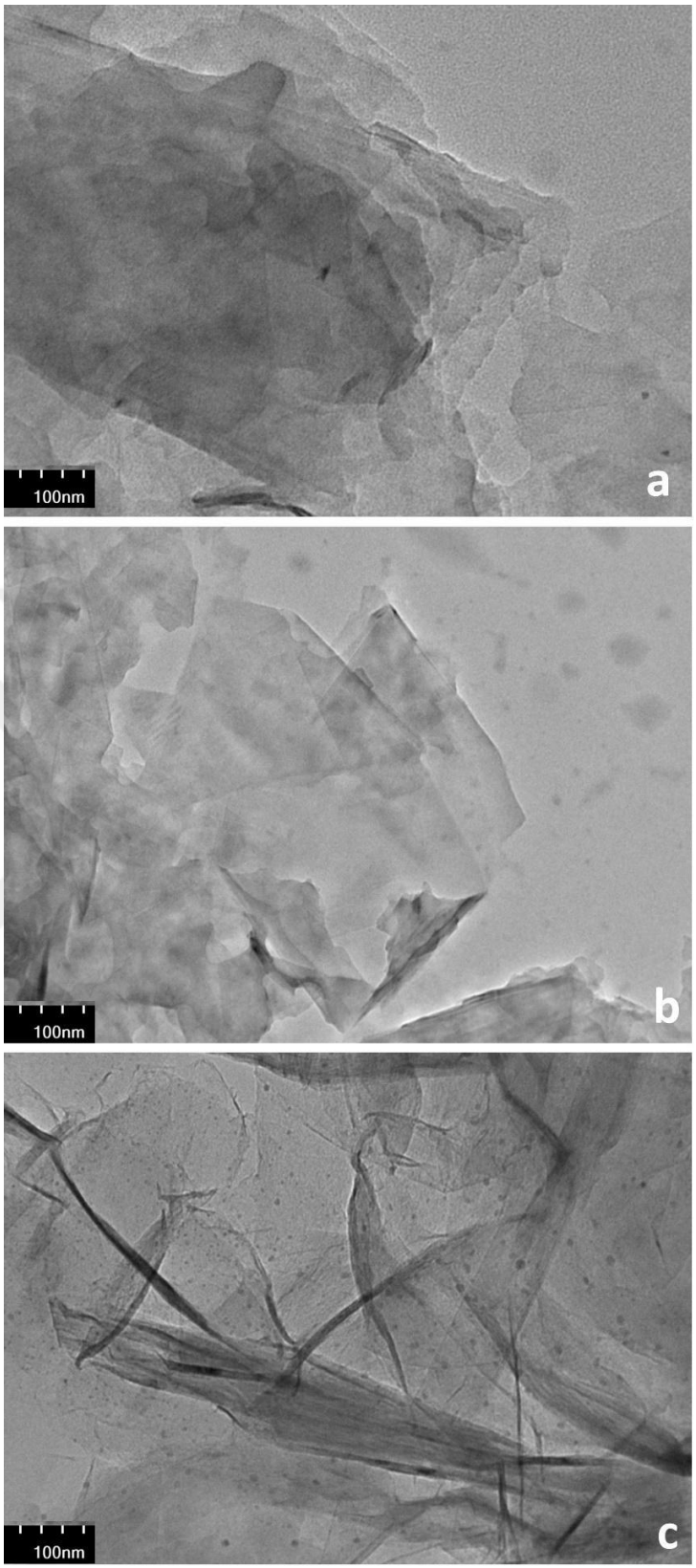
FESEM görüntülerinden **(Şekil 4.6)** görülebileceği gibi, S-GT1 numunesinde çok katmanlı grafen katmanlarının varlığı gözlenmiştir. Bu durum, numunenin içerdiği grafen tabakalarının birden fazla katmana sahip olduğunu ve katmanların yüksek kalite gösterdiğini işaret etmektedir **(Şekil 4.6a)**. Diğer yandan, **Şekil 4.6b** ve **Şekil 4.6c**'de görülen S-GT3 ve S-GT2 numunelerinde, grafen tabakaları daha büyük kümeler oluşturarak bir araya gelme eğilimindeydi. Bu durum, numunelerin içerdiği grafen tabakalarının daha az sayıda ve daha büyük yapılar oluşturduğunu göstermektedir.

Şekil 4.7'de sunulan TEM görüntüleri, S-GT1, S-GT2 ve S-GT3 numunelerinin yüksek çözünürlüğe sahip ultra ince grafen katmanlarına sahip olduğunu göstermektedir. Bu grafen katmanlarının şeffaf bir yapıya ve laminer morfolojiye sahip olduğu gözlemlenmiştir. Özellikle, S-GT2 numunesinde optik olarak şeffaf bir yapı belirginken, resimdeki karanlık alanlar S-GT1 ve S-GT3 numunelerine

göre daha fazla oksijenli bölgeyle ilişkilendirilmiştir. [127] Bu bulgu, numuneler arasında kimyasal bileşimin farklılıklarını ve grafen tabakalarındaki oksidasyon seviyelerini vurgulamaktadır.

Ayrıca, TEM görüntüleri grafenin iki boyutlu yapısının korunduğunu göstermektedir. Bu da, numunelerin sentezlenmesi ve işlenmesi süreçlerinde grafen tabakalarının yapısal bütünlüğünün korunduğunu ve istikrarlı bir şekilde tutulduğunu göstermektedir. Bu, S-GT numunelerinin belirli uygulamalarda istenen performansı sağlama potansiyeline sahip olduğunu düşündürmektedir.

TEM analiz sonuçları, S-GT numunelerinin nano yapılarının ve morfolojilerinin detaylı bir şekilde incelenmesine imkan tanımıştır. Bu bulgular, S-GT numunelerinin yapısal özelliklerinin daha derinlemesine anlaşılmasına ve potansiyel uygulamaları için optimize edilmesine yardımcı olacaktır. Ayrıca TEM analizleri, FE-SEM analizlerinin elde ettiği sonuçları doğrulamıştır.



Şekil 4. 7 (a) S-GT1 (**b)** S-GT2 ve (**c)** S-GT3 numunelere ait 60.000x büyütmedeki TEM görüntüleri

4.2 MoS_2 Esaslı Tozların Elektrokimyasal Olarak Sentezi ve Karakterizasyonu

4.2.1 Elektrokimyasal MoS_2 Sentezinde Potansiyel Aralık Optimizasyonu ve Karakterizasyonu

Bu çalışmada, molibden disülfür (MoS_2) tozları, molibden içeren öncülerden ($Na_2MoO_4.2H_2O$) tek adımda, dönüşümlü voltametri yöntemiyle ve oda sıcaklığında elektrokimyasal olarak sentezlenmiştir. Uygulanan potansiyel aralıklarının MoS_2 tozlarının oluşumu üzerindeki etkisini araştırmak için voltamogramlar farklı potansiyel pencerelerinde kaydedilmiştir. Özellikle, potansiyel taramaları +2,0 V ile -2,0 V aralığında gerçekleştirilmiştir. Bu potansiyel aralıklarının her biri, 1.0 M H_2SO_4 ve 1.0 M $Na_2MoO_4.2H_2O$'dan oluşan bir elektrolit çözeltisinde uygulanmıştır. Sentez süreci **(Şekil 4.8)** , 25 voltametrik döngüyü içermektedir [105]**.**



Şekil 4. 8 Molibden disülfür tozlarına ait potansiyel aralık optimizasyonu renk değişimleri

MoS_2'nin tek adımlı sentezi, eşitlik **(4.3)–(4.7)** ile açıklanan muhtemel bir elektrokimyasal mekanizma ile ifade edilmiştir [128], [129], [130]**.** Bu eşitlikler, süreç boyunca meydana gelen ardışık reaksiyonları ayıntılarıyla açıklamaktadır [128]**.** Sentez, sülfürik asidin sülfüröz aside indirgenmesi ve su oluşumu ile başlamaktadır **(4.3)**. Ardından, sülfüröz asit indirgenerek elemental kükürt üretmektedir **(4.4)** [128]**.** Elemental kükürt daha sonra sülfür iyonlarının oluşumu için indirgenmektedir **(4.5)**. Asidik ortamda, bu sülfür iyonları molibdat iyonları ile reaksiyona girerek tiomolibdat iyonlarını oluşturmaktadır **(4.6)**. Son olarak, tiomolibdat iyonları hidrojen sülfür varlığında elektrokimyasal olarak indirgenmekte ve molibden disülfür (MoS_2) tozlarının oluşumu gerçekleşmektedir **(4.7)** [128], [131]**.** Bu adımlar sırasında oluşan ara ürünler çekirdeklenme ve büyüme süreçlerinden geçerek nihayetinde MoS_2 tozlarının oluşumuna yol açmaktadır.

MoS_2 tozlarının (MOS-P) sentezinde kullanılan spesifik potansiyel aralıkları ve dönüşümlü voltamogramlar **Şekil 4.9(a-c)** ve **Tablo 4.6**'da sunulmaktadır. Voltamogramlar, anot, katot ve kombine anot-katot potansiyel bölgelerinde kaydedilmiştir. Numuneler arasında, -1,5 V ile 0 V arasındaki potansiyel aralığında en yüksek pik yoğunluğunu sergileyen MOS-P6, ileri karakterizasyon için seçilmiştir. Daha geniş negatif potansiyel aralıklarının indirgeme verimliliğini artırdığı görülmüştür, bu da potansiyel aralığının sentez verimi üzerindeki kritik etkisini vurgulamaktadır. **Şekil 4.9b'**de görüldüğü üzere, yaklaşık -0,5 V'den başlayarak geniş bir potansiyel aralığını kapsayan bir indirgeme bölgesi gözlemlenmiştir. Elektrokimyasal mekanizma, sülfürik asidin sülfüröz aside indirgenmesi ile başlamaktadır **(4.3)**, ardından sülfüröz asit elemental kükürte indirgenmektedir **(4.4)**. Elemental kükürt daha sonra sülfür iyonlarına dönüştürülmekte **(4.5)**, bu iyonlar molibdat iyonları ile reaksiyona girerek MoS_4^{2-} iyonlarını oluşturmaktadır **(4.6)**. MoS_4^{2-} iyonları ise yaklaşık -1,20 V'de indirgenerek nihai ürün olan MoS_2 tozlarını vermektedir **(4.7)** [128], [130], [132]**.** Bu reaksiyon dizisi, uygulanan voltajın ve asidik ortamın MoS_2 tozlarının verimli elektrokimyasal sentezinde oynadığı önemli rolü vurgulamaktadır [58], [105], [128], [130], [132]**.** MOS-P6 tozunun sentezi için optimum potansiyel aralığı -1,5 V ile 0,0 V arasında bulunmuştur. -1,5 V ile 2,0 V arasında uzanan potansiyel aralığında ise MoS_2 oluşumu engellenmiştir [133], [134]**. Şekil 4.9b**'deki

voltamogramda görüldüğü gibi, anot bölgesine (-2 V'a kadar) ilerledikçe, aşırı hidrojen gazı üretimiyle sonuçlanan H_2 Gelişim Reaksiyonu (HER) tetiklenir ve bu durum MoS_2 oluşumunu engeller [134]. Yaklaşık -1,6 V'dan daha negatif potansiyellerde MoS_2'nin oluşamaması, HER gibi rekabetçi reaksiyonların varlığına bağlanmaktadır. Bu reaksiyonlar, katodik (indirgeme) süreçlerle MoS_2'nin elektrot yüzeylerinde birikmesini engeller [133], [134], [135], [136]. Bununla birlikte, özellikle yüksek potansiyellerde (örneğin, +2,0 V civarında) gerçekleşen anodik (oksidasyon) süreçlerde, MoS_2 yapısı bozulabilir veya çözünebilir, bu da yeniden oluşumunu engeller. Anodik voltamogramlarda gözlemlenen yüksek akım artışları, anot potansiyellerinde meydana gelen yoğun oksidasyon reaksiyonlarını yansıtır. Bu reaksiyonlar, MoS_2 oluşumunu desteklemez; aksine mevcut MoS_2'nin bozulmasına veya çözünmesine neden olabilir. Anodik bölgede, özellikle yüksek potansiyellerde (örneğin, +1,5 V üzeri), su elektrolizi ile oksijen gazı salınımını içeren Oksijen Gelişim Reaksiyonu (OER) de meydana gelebilir. Bu reaksiyon, önemli akım artışlarına neden olur ve MoS_2 oluşumunu engelleyebilir veya mevcut MoS_2'yi bozabilir. Sonuç olarak, oksijenle ilişkili reaksiyonlar (iyonlaşma ve indirgeme gibi) MoS_2 oluşumunu önleyebilir ve mevcut MoS_2'nin stabilitesini azaltabilir [133].

Şekil 4.10'da, farklı potansiyel aralıklarında sentezlenen tozların kristal yapısı ve faz oluşumunu incelemek için dönüşümlü voltametri (CV) yöntemi kullanılmıştır. Özellikle MOS-P5, MOS-P10 ve MOS-P6 olarak adlandırılan toz örneklerin kristal yapılarını incelemek için X-ışını kırınımı (XRD) analizi uygulanmıştır. XRD deseninde, (002) düzleminde gözlemlenen ana pik, MOS-P6 numunesinde 2H-MoS_2 oluşumunun bir göstergesidir. Bu numune 0,0 V ile -1,5 V potansiyel aralığında hazırlanmıştır ve bu potansiyel aralığının 2H-MoS_2 fazının oluşumu için optimum olduğunu doğrulamaktadır [137], [138], [139]**.** Diğer potansiyel aralıklarında, bu piklerin azalan yoğunluğu ve belirginliği, farklı fazların varlığına veya daha düşük kristallinite seviyelerine işaret etmektedir. Bu bulgular, 2H-MoS_2'nin hiyerarşik tabakalı kristal yapısını tanımlayan **JCPDS 37-1492** ile uyumludur [137], [140]**.** Sonuçlar, dönüşümlü voltametri yöntemi kullanılarak çeşitli potansiyel aralıkları ve elektrolit konsantrasyonları dahilinde 2H-MoS_2'nin başarıyla sentezlenebileceğini göstermektedir. Bu yaklaşım, MoS_2 bazlı tozların

üretiminde potansiyel aralıklarının ve konsantrasyonların optimize edilmesinin önemini vurgulamaktadır [105], [128].

$$2H_2SO_4 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2SO_3 + 2H_2O \quad (4.3)$$

$$H_2SO_3 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow S + 3H_2O \quad (4.4)$$

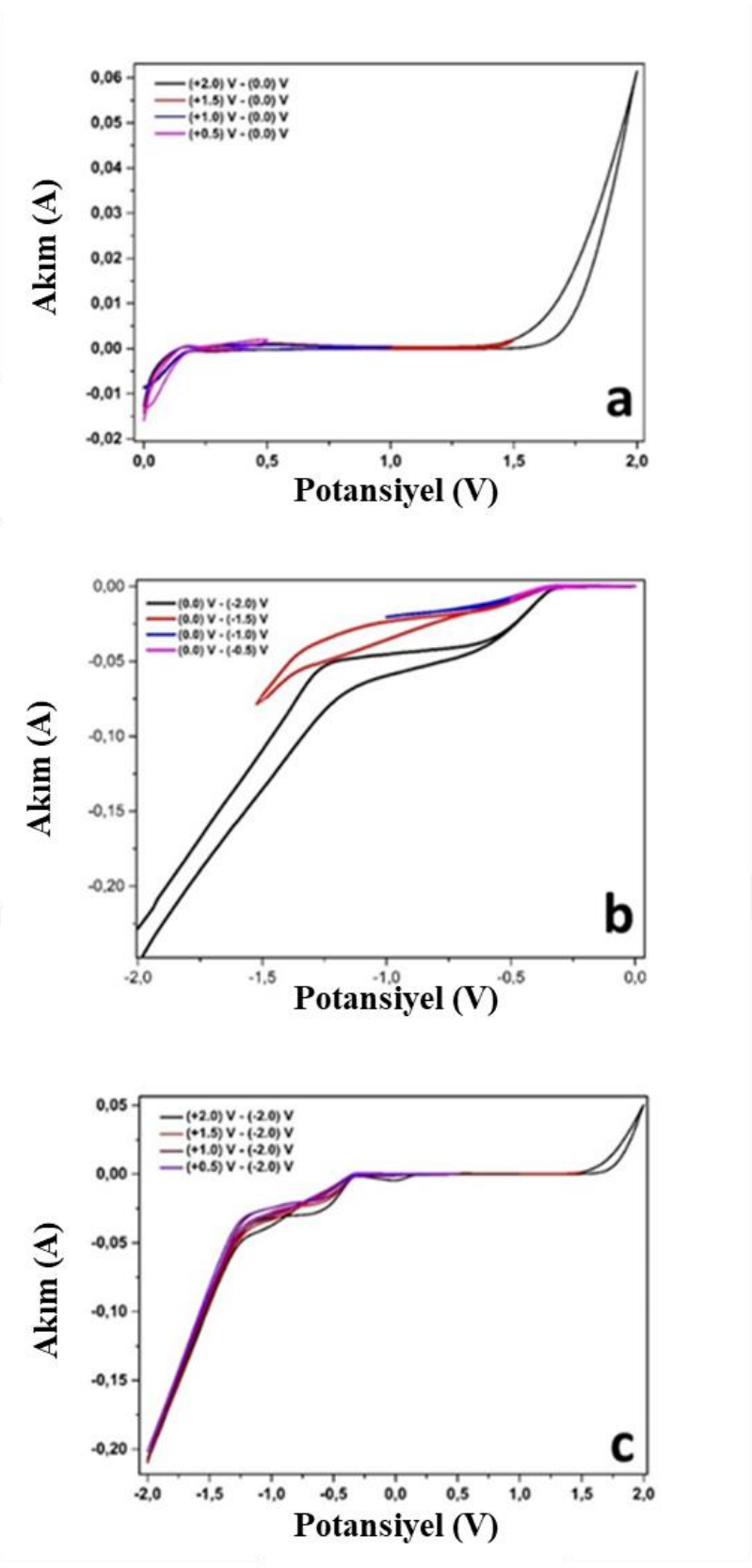
$$S + 2e^- \rightarrow S^{2-} \quad (4.5)$$

$$MoO_4^{-2} + 4S^{-2} + 8H^+ \rightarrow MoS_4^{-2} + 4H_2O \quad (4.6)$$

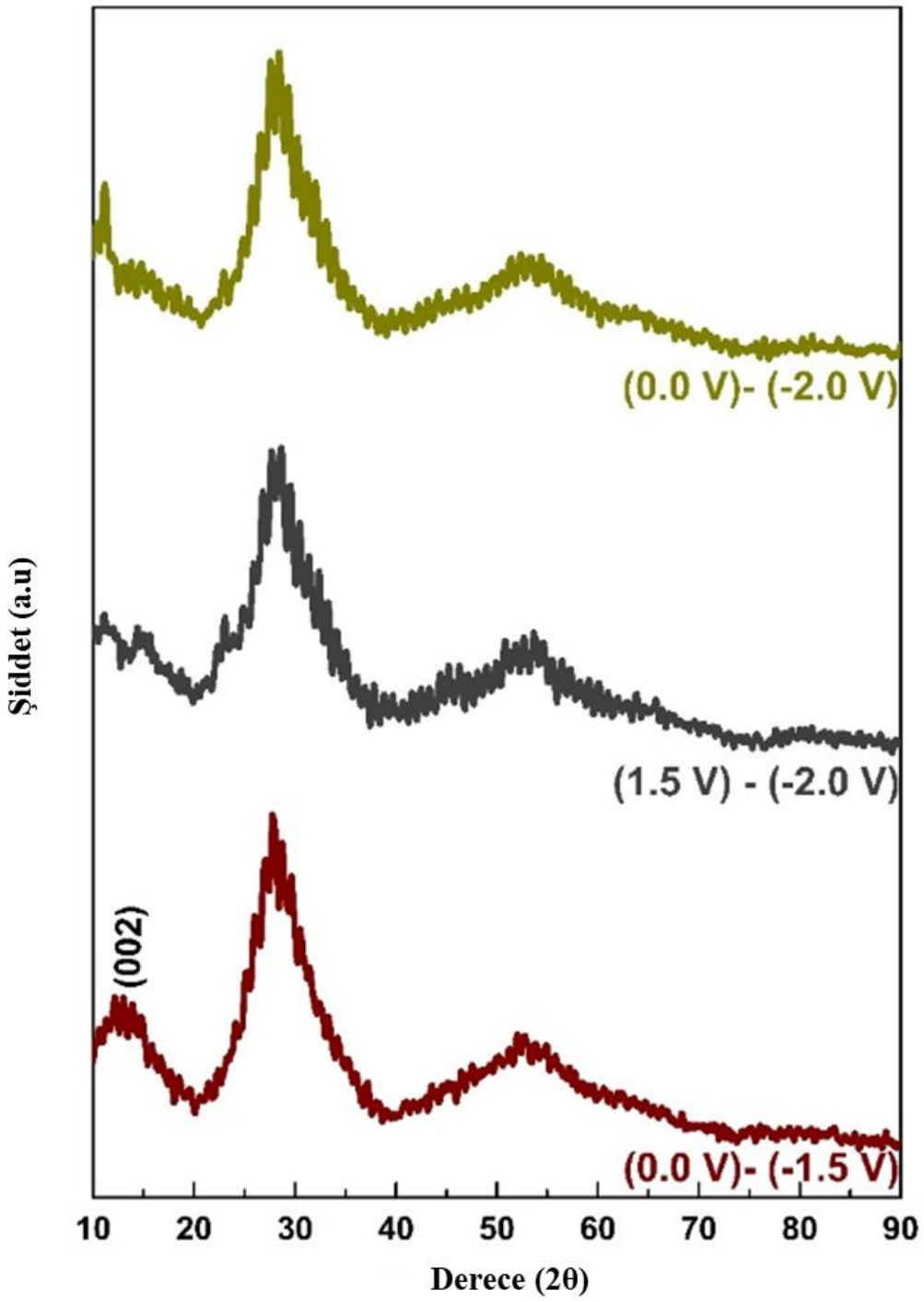
$$MoS_4^{-2} + 2H^+ + 2e^- \rightarrow MoS_2 + 2HS^- \quad (4.7)$$

Tablo 4. 6 MoS_2 tozlarının üretimindeki deneysel parametreler

Numune İsmi	Potansiyel Aralık	H_2SO_4	$Na_2MoO_4.2H_2O$	Toz Oluşumu (Evet/Hayır)
MOS-P1	+2,0 V – 0,0 V	3 M	1 M	Hayır
MOS-P2	+1,5 V - 0,0 V	3 M	1 M	Hayır
MOS-P3	+1,0 V – 0,0 V	3 M	1 M	Hayır
MOS-P4	+0,5 V - 0,0 V	3 M	1 M	Hayır
MOS-P5	0,0 V – (-2,0) V	3 M	1 M	Evet
MOS-P6	0,0 V (-1,5) V	3 M	1 M	Evet
MOS-P7	0,0 V – (-1,0) V	3 M	1 M	Hayır
MOS-P8	0,0 V - (-0,5) V	3 M	1 M	Hayır
MOS-P9	+2,0 V - (-2,0) V	3 M	1 M	Hayır
MOS-P10	+1,5 V – (-2,0) V	3 M	1 M	Evet
MOS-P11	+1,0 V - (-2,0) V	3 M	1 M	Hayır
MOS-P12	+0,5 V - (-2,0) V	3 M	1 M	Hayır



Şekil 4. 9 (a) MOS-P1, MOS-P2, MOS-P3 ve MOS-P4 tozlarının, **(b)** MOS-P5, MOS-P6, MOS-P7 ve MOS-P8 tozlarının, **(c)** MOS-P9, MOS-P10, MOS-P11 ve MOS-P12 tozlarının üretimi için dönüşümlü voltamogramlar



Şekil 4. 10 MOS-P5, MOS-P10 ve MOS-P6'nın XRD desenleri

4.2.2 Elektrokimyasal MoS_2 Sentezinde Sülfürik Asit ve Na_2MoO_4 Optimizasyonu ve Karakterizasyonu

Elektrokimyasal malzeme biriktirme yöntemlerinde, destekleyici elektrolit ve öncü madde konsantrasyonu dahil olmak üzere diğer önemli parametrelerin optimizasyonu da gerçekleştirilmiştir. Elde edilen elektrotlar elektrokimyasal, spektroskopik ve mikroskobik yöntemler kullanılarak karakterize edilmiştir. Destekleyici elektrolit optimizasyonu aşamasında, sodyum molibdat konsantrasyonu 1 M'da sabit tutulurken, **Şekil 4.11**'de görülen renk değişimleri ve **Tablo 4.7**'de belirtilen H_2SO_4 konsantrasyonları (0,01, 0,05, 0,1, 0,5, 1,0, 1,5, 2,0, 3,0, 4,0 ve 5,0 M) 0,0 V ila -1,5 V potansiyel aralığında optimizasyon için kullanılmıştır.

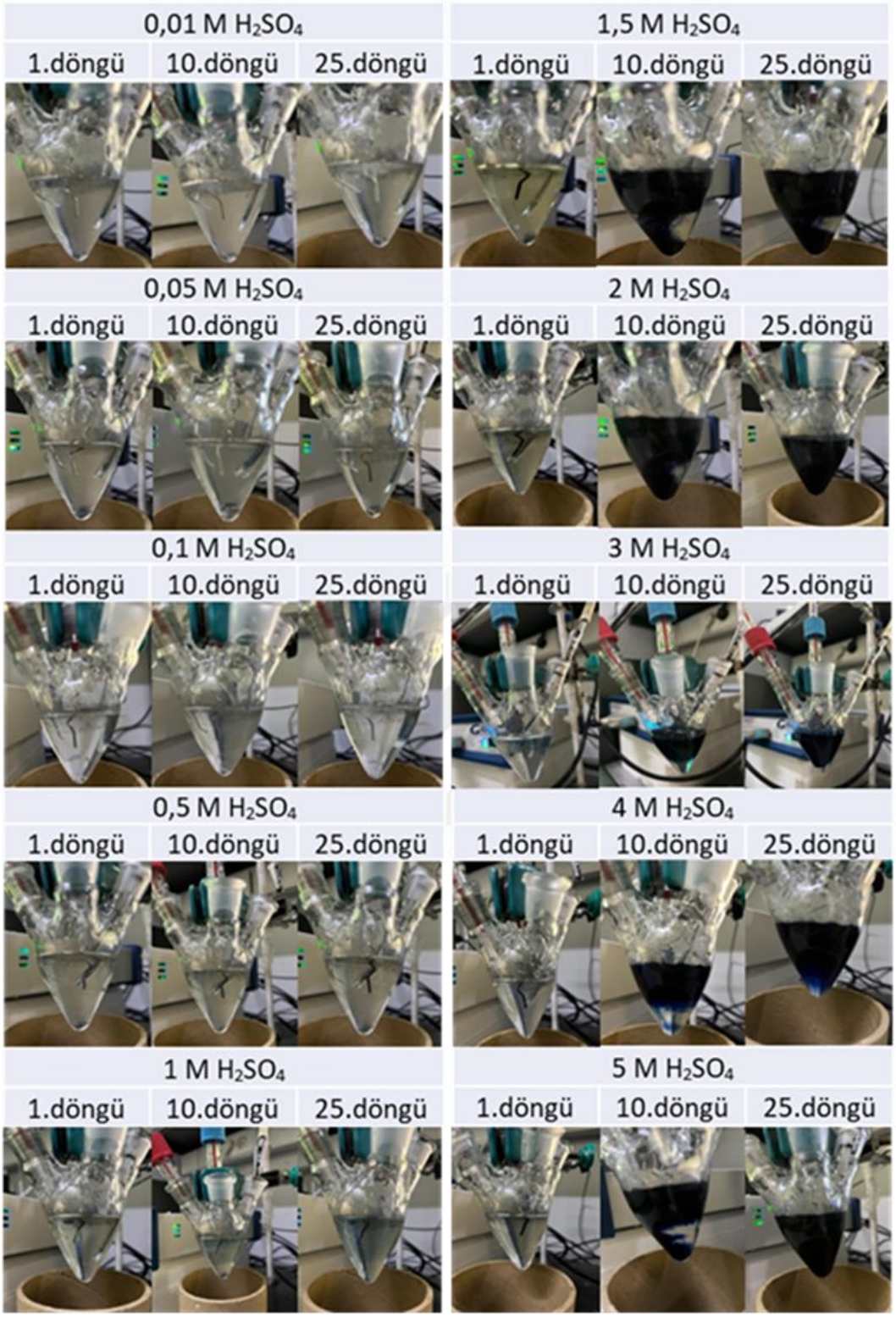
Hazırlanan numunelerin XRD desenleri **Şekil 4.13a**'da gösterilmektedir. Eğri (a), 2H-MoS_2 (JCPDS No. 37-1492)'nin (002), (100) ve (110) düzlemlerine karşılık gelen 2θ = 14.38, 32.68 ve 57.76'da karakteristik pikler göstermektedir [139]**.** Eğri (b), (002) pikinde yaklaşık 10,5'e bir kayma gösterir, bu da (a) eğrisine kıyasla sola doğru bir kayma olduğunu gösterir, bu da 1T-MoS_2'nin karakteristik pikine işaret edebilir [139]**.** Bu bağlamda, **Şekil 4.13a**'da sunulan XRD desenleri, farklı asidik konsantrasyonlarda elde edilen MoS_2 tozlarına karşılık gelmektedir. XRD sonuçları, 1 M Na_2MoO_4 ve 3 M H_2SO_4 (1Mo@3S) ile hazırlanan tozların optimum koşulları sergilediğini ortaya koymaktadır.

Tablo 4. 7 Sülfürik asit ve öncül konsantrasyonlarının hazırlanması için deneysel parametrelerin optimizasyonu

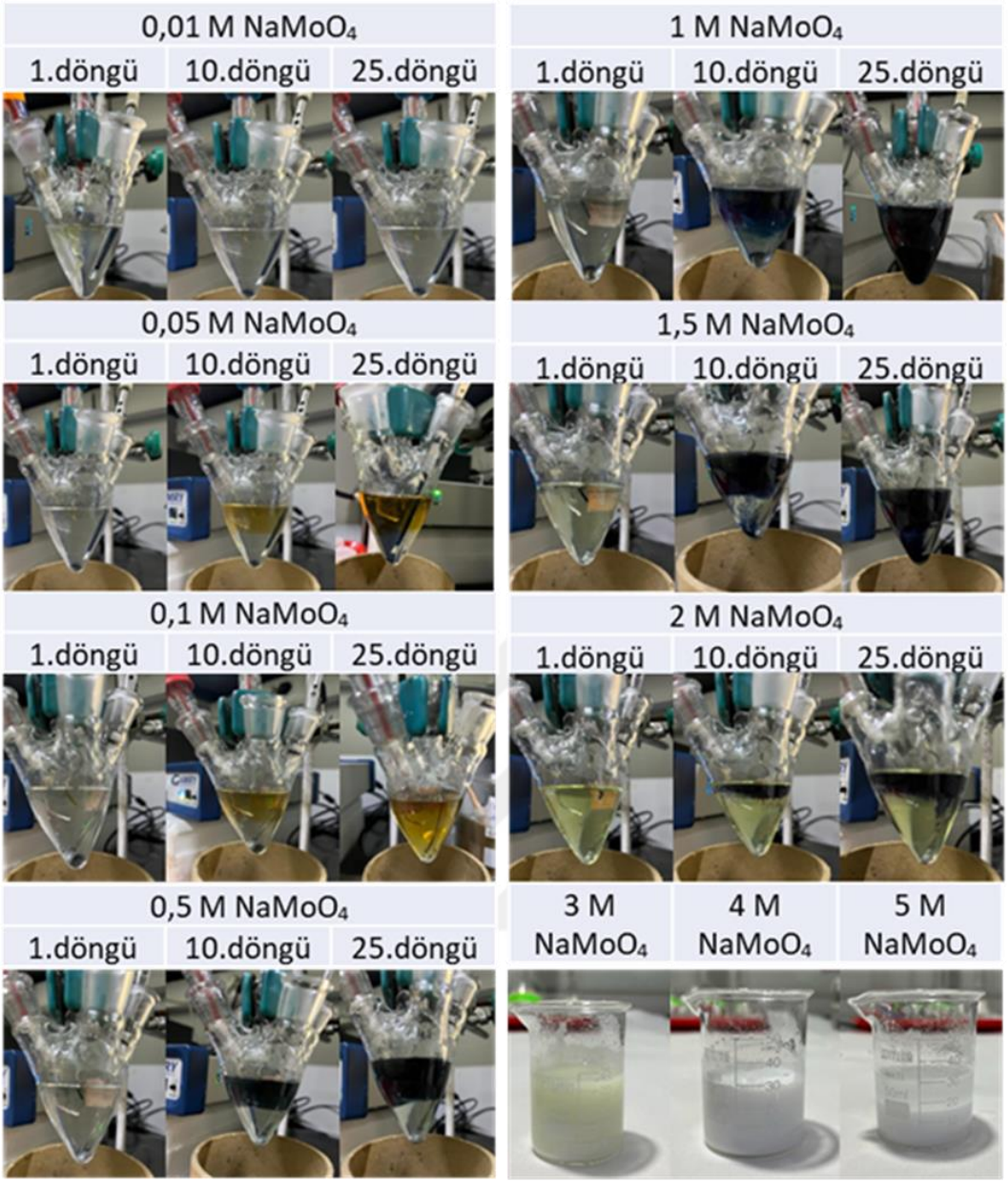
Numune İsmi	Potansiyel Aralık	H_2SO_4	$Na_2MoO_4.2H_2O$	Toz Oluşumu (Evet/Hayır)
1Mo@0.01S	**0,0 V - (-1,5) V**	**0,01 M**	**1 M**	**Hayır**
1Mo@0.05S	**0,0 V - (-1,5) V**	**0,05 M**	**1 M**	**Hayır**
1Mo@0.1S	**0,0 V - (-1,5) V**	**0,1 M**	**1 M**	**Hayır**

Tablo 4. 7 Sülfürik asit ve öncül konsantrasyonlarının hazırlanması için deneysel parametrelerin optimizasyonu (devamı)

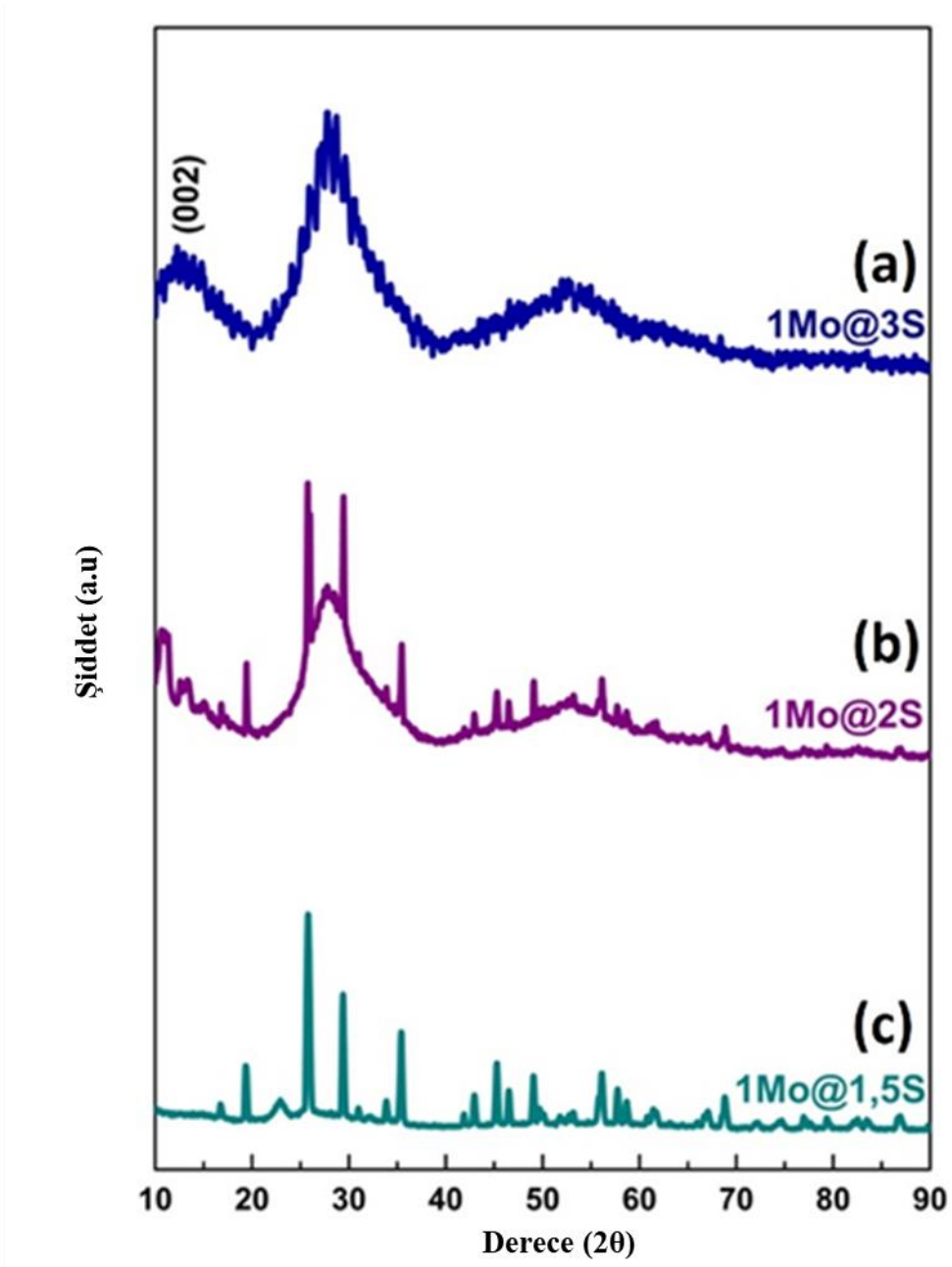
1Mo@0.5S	**0,0 V - (-1,5) V**	**0,5 M**	**1 M**	**Hayır**
1Mo@1S	**0,0 V - (-1,5) V**	**1,0 M**	**1 M**	**Hayır**
1Mo@1.5S	**0,0 V - (-1,5) V**	**1,5 M**	**1 M**	**Evet**
1Mo@2S	**0,0 V - (-1,5) V**	**2,0 M**	**1 M**	**Evet**
1Mo@3S	**0,0 V - (-1,5) V**	**3,0 M**	**1 M**	**Evet**
1Mo@4S	**0,0 V - (-1,5) V**	**4,0 M**	**1 M**	**Hayır**
1Mo@5S	**0,0 V - (-1,5) V**	**5,0 M**	**1 M**	**Evet**
0.01Mo@3S	**0,0 V - (-1,5) V**	**3 M**	**0,01 M**	**Hayır**
0.05Mo@3S	**0,0 V - (-1,5) V**	**3 M**	**0,05 M**	**Hayır**
0.1Mo@3S	**0,0 V - (-1,5) V**	**3 M**	**0,1 M**	**Hayır**
0.5Mo@3S	**0,0 V - (-1,5) V**	**3 M**	**0,5 M**	**Hayır**
1Mo@3S	**0,0 V - (-1,5) V**	**3 M**	**1,0 M**	**Evet**
1.5Mo@3S	**0,0 V - (-1,5) V**	**3 M**	**1,5 M**	**Evet**
2Mo@3S	**0,0 V - (-1,5) V**	**3 M**	**2,0 M**	**Hayır**



Şekil 4. 11 Molibden disülfür tozlarına ait sülfürik asit optimizasyonu renk değişimleri



Şekil 4. 12 Molibden disülfür tozlarına ait sodyum molibdat optimizasyonu renk değişimleri



Şekil 4. 13 (a) 1Mo@3S, **(b)** 1Mo@2S ve **(c)** 1Mo@1.5S'un XRD desenleri

Potansiyel aralığı ve sülfürik asit konsantrasyonu optimizasyonunun ardından, elektrolit olarak çeşitli konsantrasyonlarda (**Şekil 4.12** ve **Tablo 4.7**'de gösterildiği gibi) sodyum molibdat (Na_2MoO_4) çözeltileri kullanılmıştır. Deneyler, 3 M H_2SO_4 ve değişen sodyum molibdat konsantrasyonları kullanılarak 0,0 V ila -1,5 V potansiyel aralığında gerçekleştirilmiştir.

Şekil 4.14a'daki XRD desenlerine dayanarak, MoS_2'nin iki ana piki sırasıyla (002) ve (101) düzlemlerine karşılık gelen 14.3 ve 33.3 derecelerde tanımlanmıştır. Ek olarak, sırasıyla (103) ve (110) düzlemlerini temsil eden 39,3 ve 58,9 derecelerde

daha düşük yoğunluklu ancak farklı iki pik gözlenmiştir. Sonuçlar, 1.5Mo@3S olarak adlandırılan toz numunedeki MoS_2'nin, JCPDS No. 37-1492 [139], [141] ile uyumlu olarak 2H tipi hiyerarşik katmanlı bir kristal yapı sergilediğini göstermektedir. MoS_2'nin belirgin bir kristallik derecesi ve katmanlı bir yapı sergilediğini gösteren (002) düzlemiyle ilişkili yüksek yoğunluklu bir pikin varlığı özellikle dikkat çekicidir. Bu gözlemler, MoS_2'nin kristal yapısı ve katmanlı morfolojisi hakkında değerli bilgiler sunmakta ve bu alandaki mevcut bilgi birikimine katkıda bulunmaktadır [130], [137], [138].

Eşitlik **(4.8)**'de gösterilen Scherrer denklemi kullanılarak 1,5Mo@3S numunesindeki katman sayısı hesaplanmıştır. Ortalama kristalit boyutu L, Scherrer formülü kullanılarak belirlenmiştir [142] :

$$L = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta} \tag{4.8}$$

Burada λ X-ışını dalga boyu (nm), β kırınım pik profilinin yarı maksimumdaki tam genişliği (FWHM) ve K tipik olarak 0,94 olarak alınan Scherrer sabitidir. XRD analizi için λ=0,154 nm dalga boyuna sahip CuKα radyasyonu kullanılmıştır [142], [143], [144].

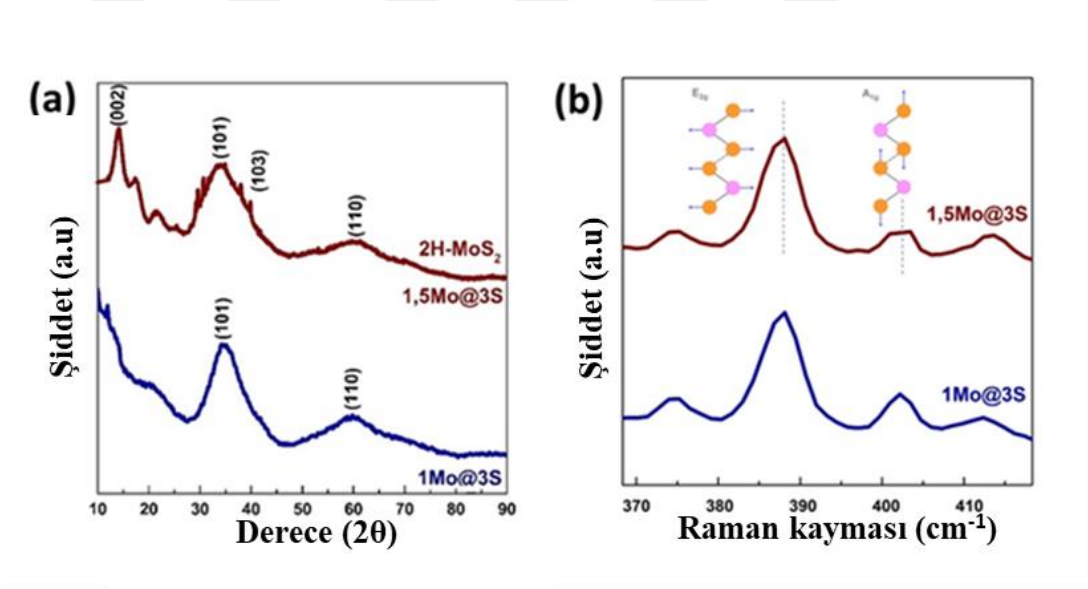
$$\text{Katman Sayısı} = \frac{L}{d} \tag{4.9}$$

MoS_2 tozlarının kristalit boyutu, Scherrer denklemi kullanılarak 2θ = 14,5º'deki (002) pikinin genişlemesinden belirlenmiş ve yaklaşık 3,64 nm'lik bir kristalit boyutu (L) elde edilmiştir. Bu hesaplamada 2,3º'lik bir FWHM değeri ve 2θ = 14,5º'de cos θ kullanılmıştır. XRD deseni **(Şekil 4.14a)** böylece 3,64 nm'lik bir kristalit boyutunu doğrulamıştır. Ek olarak, MoS_2 katmanlarının sayısı, Eşitlik **(4.9)**'a göre kristalit boyutunun katmanlar arası aralığa (0,62 nm) bölünmesiyle hesaplanan yaklaşık 5,87 katman olarak tahmin edilmiştir [143], [144].

Numunenin fazını ve bileşimini analiz etmek için Raman spektroskopisi kullanılmıştır **(Şekil 4.14b)**. MoS_2'nin 2H fazı için, iki birincil aktivasyon modu olan E^1_{2g} (383 cm^{-1}) ve A_{1g} (404 cm^{-1}) açıkça tanımlanmıştır. E^1_{2g} modu Mo ve S

atomlarının düzlem içi titreşimine karşılık gelirken, A_{1g} modu S atomlarının düzlem dışı titreşimine atfedilir [19]. E^1_{2g} ve A_{1g} modları arasındaki frekans farkı, MoS_2 katmanlarının kalınlığını değerlendirmek için etkili bir göstergedir [99].

Şekil 4.14b'de gösterildiği gibi, MoS_2 toz numunesinin Raman spektrumu A_{1g} modunun yoğunluğunun azaldığını göstermektedir, bu da daha az sayıda katman içeren ince katmanlı bir yapıya işaret etmektedir. 1Mo@3S örneğinde gözlemlenen genişlemiş E^1_{2g} sinyalleri, MoS_2 kafesi içindeki etkileşim mesafelerinde bir artışa işaret etmektedir. 1,5Mo@3S olarak adlandırılan optimum numune, optimum koşullar altında hazırlanmıştır ve yaklaşık 385 ve 404 cm^{-1}'de S-Mo-S düzlem içi titreşim modlarının varlığını doğrulayarak beklenen Raman özelliklerini sergilemektedir. 20 cm^{-1} frekans farkı ($\Delta = A_{1g} - E^1_{2g}$), birkaç katmanlı MoS_2'nin varlığının daha fazla doğrulanmasını sağlar [145].



Şekil 4. 14 (a) 1.5Mo@3S ve 1Mo@3S'in XRD desenleri **(b)** 1.5Mo@3S ve 1Mo@3S'in Raman spektrumları

Şekil 4.15, sentezlenen MoS_2 tozlarının yüzey morfolojisini alan emisyonlu taramalı elektron mikroskobu (FE-SEM) analiz görüntülerinde 50.000x büyütmede göstermektedir. **Şekil 4.15a**'da gösterildiği gibi 1Mo@2S numunesi, görünür çatlaklara sahip daha büyük, düzensiz şekilli aglomeralar sergilemektedir. Yapı, iyon difüzyon yollarının sayısını azaltarak elektrokimyasal performansı potansiyel olarak etkileyebilecek sınırlı gözeneklilik ile yoğun görünmektedir. **Şekil 4.15b**, 1Mo@3S örneğinin daha düzensiz bir morfoloji sergilediğini göstermektedir [146],

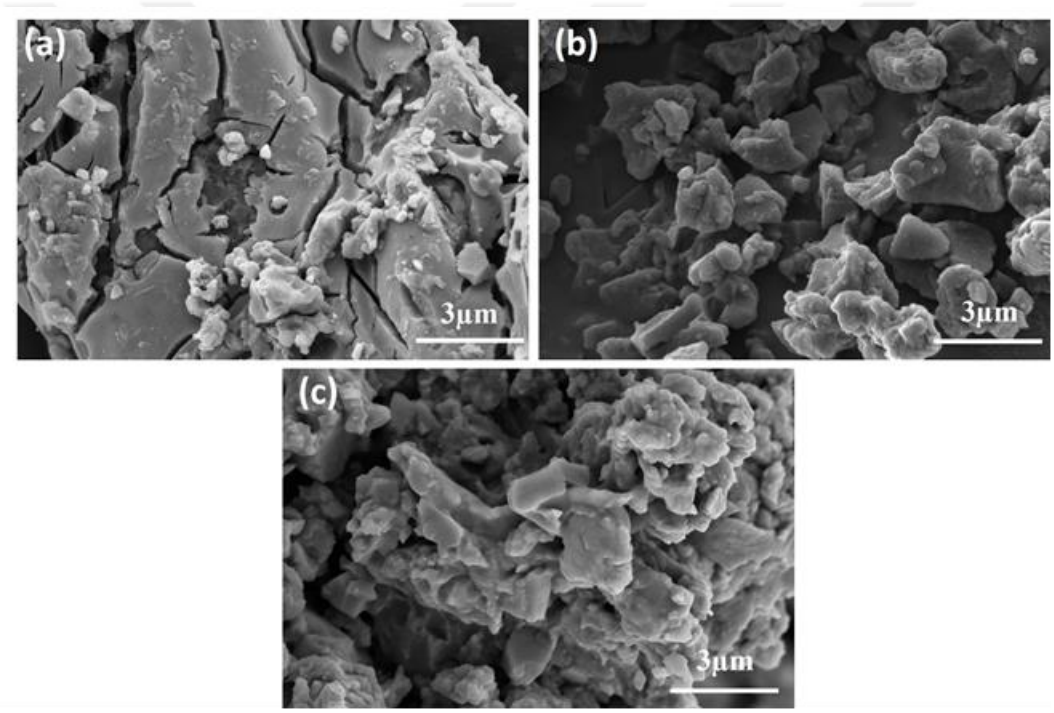
[147]. Partiküller daha küçük ve daha az kompakttır, bu da gelişmiş elektrolit penetrasyonunu kolaylaştırabilecek daha açık bir yapıya işaret eder. Bununla birlikte, partikül boyutunda gözlenen varyasyon, sentezde homojensizliğe işaret eder ve bu da performansın tutarlılığını etkileyebilir. **Şekil 4.15c**'de gösterildiği gibi 1,5Mo@3S toz numunesi, yüzey boyunca eşit olarak dağılmış ince parçacıklarla oldukça gözenekli bir yapı sergilemektedir [146]. Morfoloji, lityum-iyon interkalasyonuna elverişli olan yüksek bir yüzey alanının ve birbirine bağlı gözenekli bir ağın varlığını gösterir [147], [148], [149], [150]. Bu yapısal düzenleme malzemenin elektrokimyasal özelliklerini geliştirerek yüksek şarj depolama kapasitesi gerektiren uygulamalar için en uygun seçim olmasını sağlamaktadır. Ayrıca, **Tablo 4.8**'de toz numunelerin SEM-EDS yöntemi kullanılarak yapılan element analizlerinin sonuçları sunulmaktadır. Bu analizler molibden (Mo) ve sülfür (S) elementlerinin varlığını doğrulamakta ve önemli safsızlıkların olmadığını göstermektedir. EDS analiz sonuçları, 1.5Mo@3S'nin MoS_2 yapısının yaklaşık iki katında Mo ve S içerdiği iddiasını desteklemektedir. Bu analizler Mo ve S elementlerinin varlığına dair kanıt sağlamakta ve safsızlıkların olmadığını göstermektedir. Ayrıca, EDS analiz sonuçları MoS_2 yapısında Mo ve S'nin MoS_2 yapısında gözlenen oranın yaklaşık iki katı oranında bulunduğunu doğrulamaktadır [146].

Şekil 4.16, 70.000x büyütmede değişen molibden ve sülfür molar oranlarıyla sentezlenen MoS_2 tozlarının geçirimli elektron mikroskobu (TEM) görüntülerini sunmaktadır. Görüntüler, numunelerin nanometre ölçekli yapısı ve katman kalınlığı hakkında fikir vermektedir. 1Mo@2S'nin TEM görüntüsü, yoğun şekilde paketlenmiş kümeler ve iyon interkalasyonunu kısıtlayabilecek net katmanlı oluşumların yokluğu ile karakterize edilen nispeten kompakt ve düzensiz bir yapı sergilemektedir. Bu gözlem, katman soyulmasının sınırlı olabileceğini düşündürmektedir. **Şekil 4.16(b)**'de gösterilen 1Mo@3S numunesi, **Şekil 4.16(a)**'ya kıyasla daha belirgin bir katmanlı yapı sergilemekle birlikte, hala bazı yoğun malzeme bölgelerini kapsamaktadır. Daha koyu bölgeler daha kalın katmanların varlığını gösterirken, daha açık bölgeler daha ince katmanlara karşılık gelmektedir. Bununla birlikte, genel yapı nispeten heterojen kalmaktadır ve bu da elektrokimyasal performansın homojenliği üzerinde bir etkiye sahip olabilir [151]. **Şekil 4.16(c)**'de gösterildiği gibi 1,5Mo@3S numunesi, optimize edilmiş bir MoS_2 yapısının göstergesi olan yüksek derecede pul pul dökülme ile iyi tanımlanmış, ince

katmanlı bir morfoloji sergilemektedir [149], [152]. Birbirine bağlı ince katmanlar, iyon difüzyonu için geniş bir yüzey alanı ve erişilebilir yollar sağlar, böylece malzemenin enerji depolama uygulamaları için uygunluğunu artırır [152]. Bu katmanlı konfigürasyon lityum iyonu interkalasyonuna elverişlidir ve böylece bu örnekte gözlemlenen gelişmiş elektrokimyasal performansa katkıda bulunur. FE-SEM ve TEM görüntülerinin kombinasyonu, molibden içeriğinin 1,5'e yükselmesiyle 1,5Mo@3S MoS_2 örneklerinin morfolojisinde ve katman yapısında aşamalı bir iyileşme olduğunu göstermektedir. Bu bağlamda, TEM görüntüleri 1,5Mo@3S numunesinin iyi soyulmuş, ince katmanlı bir yapı sergilediği ve böylece yüzey alanını ve iyon erişilebilirliğini artırdığı iddiasını desteklemektedir [147], [151], [152].

X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS), değişen Mo ve S konsantrasyonları ile sentezlenen optimize edilmiş 2H-MoS_2 tozlarının oksidasyon durumlarını ve kimyasal bileşimini doğrulamak için kullanılmıştır. 1Mo@2S, 1Mo@3S ve 1.5Mo@3S örnekleri için yüksek çözünürlüklü Mo3d ve S2p spektrumları **Şekil 4.17a-f**'de gösterilmektedir. 1.5Mo@3S numunesinde Mo3d spektrumu, sırasıyla $Mo3d_{5/2}$ ve $Mo3d_{3/2}$ bağlanma enerjilerine karşılık gelen yaklaşık 229 eV ve 232 eV'de iki farklı pik sergilemektedir [153]. Bu pikler +4 oksidasyon durumundaki molibdenin karakteristiğidir ve 2H fazında MoS_2 varlığını doğrular. Benzer şekilde, 1Mo@3S numunesi **(Şekil 4.17c)** karşılaştırılabilir bağlanma enerjilerinde Mo3d pikleri göstererek Mo'nun +4 oksidasyon durumunun artan sülfür konsantrasyonuyla bile korunduğunu gösterir. Bu bulgu, MoS_2'nin yapısal bütünlüğünün farklı kükürt katkılama seviyelerinde sabit kaldığını göstermektedir. 1,5Mo@3S numunesinde **(Şekil 4.17e)**, Mo3d pikleri 229,2 eV ($Mo3d_{5/2}$) ve 232,2 eV ($Mo3d_{3/2}$) bağlanma enerjileri ile daha net bir şekilde çözülür. Bu değerler, 2H fazındaki MoS_2 için önceki literatür değerleriyle tutarlı olarak Mo'nun +4 oksidasyon durumundaki varlığını desteklemektedir [154]. Bu piklerin iyi tanımlanmış olması, 1,5Mo@3S numunesinde kararlı bir MoS_2 yapısının oluşumunu daha da desteklemektedir. 1Mo@2S **(Şekil 4.17b)** ve 1Mo@3S **(Şekil 4.17d)** için S2p spektrumları, MoS_2 içindeki kükürt için karakteristik bağlanma enerjileri olan 162,9 eV ($S2p_{3/2}$) ve 164,5 eV'de ($S2p_{1/2}$) iki pik sergiler. Bu değerler, bu örnekler genelinde MoS_2 yapısındaki kükürdün beklenen kimyasal durumunu doğrulamaktadır. 1,5Mo@3S numunesi için S2p spektrumu **(Şekil 4.17f)** ayrıca sırasıyla 162,9 eV ve 164,5 eV'de S2p3/2 ve S2p1/2 piklerini ortaya

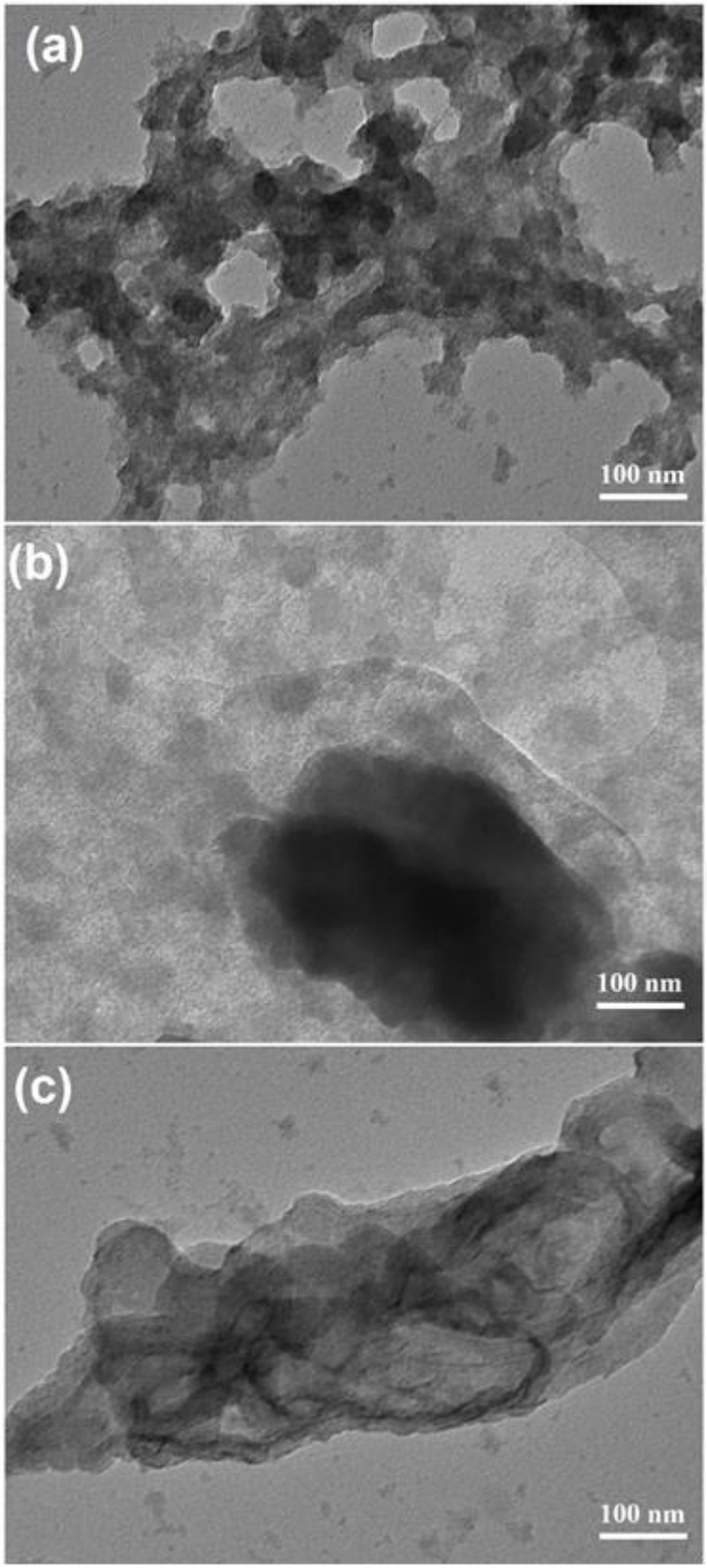
koymaktadır. Literatürde bildirilen standart bağlanma enerjileriyle bu uyum, artan molibden konsantrasyonuyla bile sülfür kimyasal durumunun kararlılığını daha da desteklemektedir. Bu XPS analizleri, her üç örneğin de 1Mo@2S, 1Mo@3S ve 1,5Mo@3S Mo'yu +4 oksidasyon durumunda ve kükürdü beklenen kimyasal formunda tutarlı bir şekilde sergilediğini doğrulayarak MoS_2'nin 2H fazında başarılı bir şekilde oluştuğunu gösterir. Farklı Mo ve S oranlarındaki kararlı Mo3d ve S2p bağlanma enerjileri, kimyasal olarak kararlı MoS_2 yapıları üretmede elektrokimyasal sentez yönteminin sağlamlığını vurgulamaktadır. Bu karakterizasyon, MoS_2 tozlarının enerji depolama ve elektronik cihazlardaki potansiyel uygulamaları için kritik olan yapısal ve elektronik özelliklerini anlamak için gereklidir [105], [154], [155], [156].



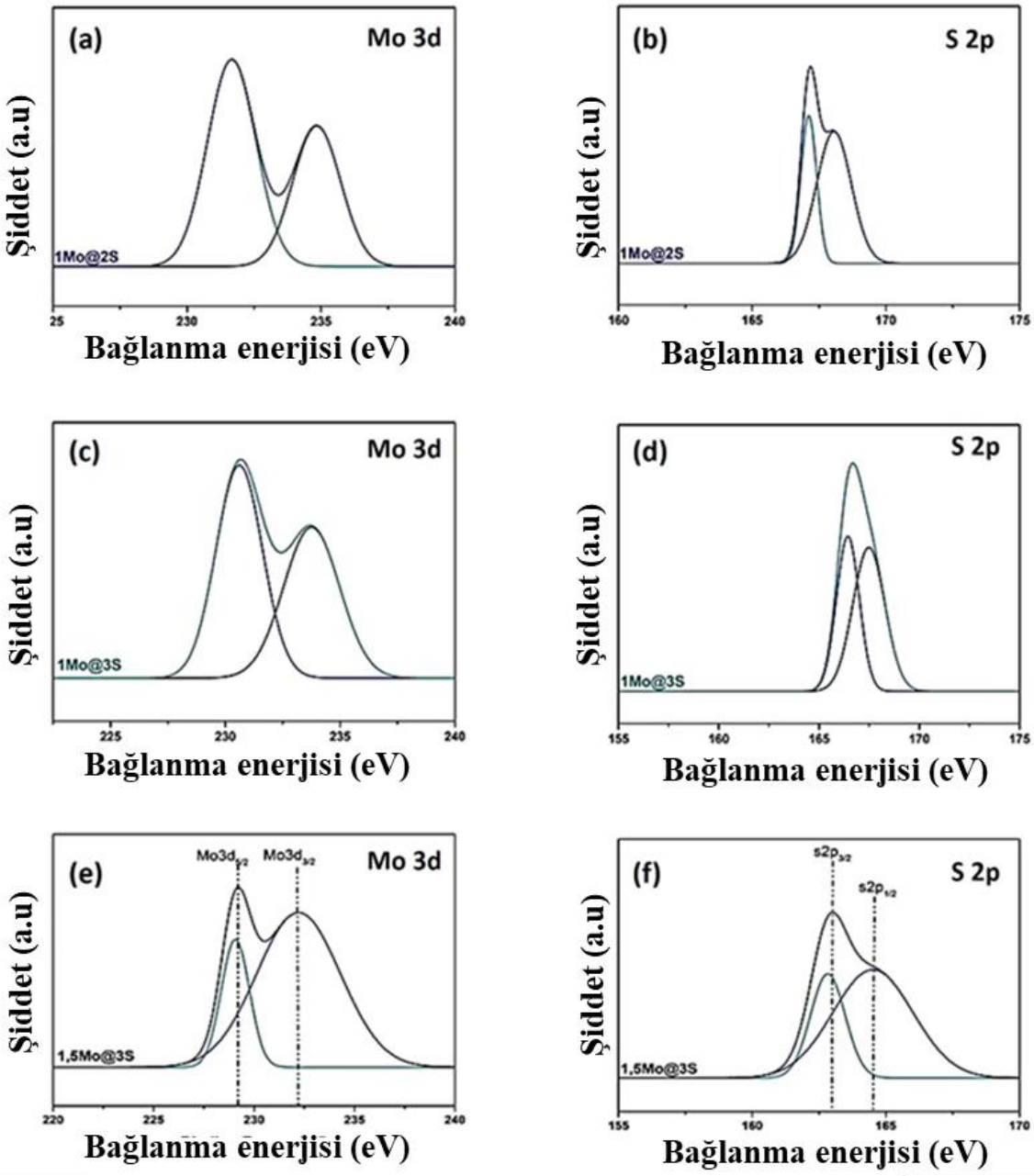
Şekil 4. 15 (a) 1Mo@2S, **(b)** 1Mo@3S ve **(c)** 1,5Mo@3S'nin 50.000x büyütmedeki FE-SEM görüntüleri

Tablo 4. 8 Atomik ve ağırlıkça kükürt (S) ve molibden (Mo) yüzdelerine sahip MoS_2 bazlı toz numuneler için SEM-EDS değerleri

Numune	Element	Atomik %	Ağırlık %
1Mo@2S	**S**	**56.8**	**85.9**
	Mo	**43.2**	**14.1**
1Mo@3S	**S**	**69.0**	**85.3**
	Mo	**31.0**	**14.7**
1.5Mo@3S	**S**	**66.7**	**61.1**
	Mo	**33.3**	**38.9**



Şekil 4. 16 (a) 1Mo@2S, **(b)** 1Mo@3S ve **(c)** 1,5Mo@3S'nin 70.000x büyütmedeki TEM görüntüleri



Şekil 4. 17 MoS_2 bazlı toz numunelerinin (a) 1Mo@2S, (c) 1Mo@3S ve (e) 1,5Mo@3S'nin Mo3d XPS spektrumları; (b) 1Mo@2S, (d) 1Mo@3S ve (d) 1,5Mo@3S'nin S2p XPS spektrumları

4.3 Üretilen Malzemelerin Lityum İyon Pil Malzemesi Olarak Elektrokimyasal Karakterizasyonu ve Batarya Testleri

MoS_2 tabanlı anotlu Li-iyon pilin 0,02 ila 3 V voltaj aralığında 0,5 mV s-1 tarama hızında kaydedilen dönüşümlü voltamogramları **Şekil 4.18a**'da sunulmuştur. Voltamogramlar Li-iyon interkalasyon reaksiyonlarında yüksek düzeyde tersinirlik olduğunu göstermektedir. Her bir voltamogram aynı zamanda karbon bazlı malzemelerde (grafit, grafen, sert karbon ve CNT gibi) gözlemlenen tipik bir dönüşümlü voltamogram eğrisine benzemektedir. **Şekil 4.18b**'de gösterildiği gibi, Coulombic verimliliği %97' nin üzerinde kalarak 100 döngü boyunca mükemmel stabilite ve verimli şarj-deşarj süreçlerine işaret etmektedir. Tüm örnekler için birinci ve ikinci döngüler oldukça benzerdir ve bu da malzemelerin yüksek yapısal kararlılığını yansıtmaktadır.

2H-MoS_2@P bataryası, dönüşümlü voltametri yöntemiyle optimize edilmiş potansiyel aralıklarında sentezlenen, faz saf ve hekzagonal kristal yapıya sahip molibden disülfür (MoS_2) tozlarını tanımlar. Buradaki "2H" fazı, MoS_2'nin elektrokimyasal açıdan kararlı ve düşük enerji bariyerine sahip olan hekzagonal yapısını ifade eder. Bu yapı, lityum-iyon bataryalarında yüksek özgül kapasite, iyi çevrim kararlılığı ve uygun difüzyon kinetikleri gibi avantajlar sunar. "@P" eki ise bu yapının toz formunda elde edildiğini belirtir. 2H fazı, metalik 1T fazına kıyasla termodinamik olarak daha kararlıdır ve uzun vadeli batarya performansı açısından daha elverişlidir.

Şekil 4.18c, bataryaların çeşitli C hızlarındaki (0,1 C, 0,5 C, 1 C, 2 C, 5 C ve 10 C) şarj-deşarj profillerini göstermektedir. **Şekil 4.18c**'de gösterildiği gibi, 2H-MoS_2@P içeren batarya 0,1 C'de 820 $mAh.g^{-1}$ ile en yüksek ilk deşarj kapasitesini sergilemektedir. C hızı arttıkça kapasite azalmaktadır (0,5 C'den 10 C'ye). Hız 0,1 C'ye döndüğünde kayda değer bir kapasite iyileşmesi gözlenir ve bu da iyi bir hız kabiliyeti ve döngü kararlılığı gösterir [155], [157]. İlk döngüde, 2H-MoS_2@P anot, yüksek performanslı lityum-iyon piller için istenen özelliklerle uyum göstererek umut verici bir spesifik deşarj kapasitesi sergilemiştir. %50 MoS_2, %35 grafit, %5 karbon siyahı ve %10 PVDF bağlayıcı içeren anot bileşimi, hem kararlı elektrokimyasal davranışı hem de verimli Li-iyon interkalasyonunu kolaylaştırır. Kompozit içindeki grafit, yapıyı güçlendirmeye yarar ve toplam kapasiteye katkıda bulunur. MoS_2 katmanları, iletken karbon siyahı ile birlikte etkili elektronik

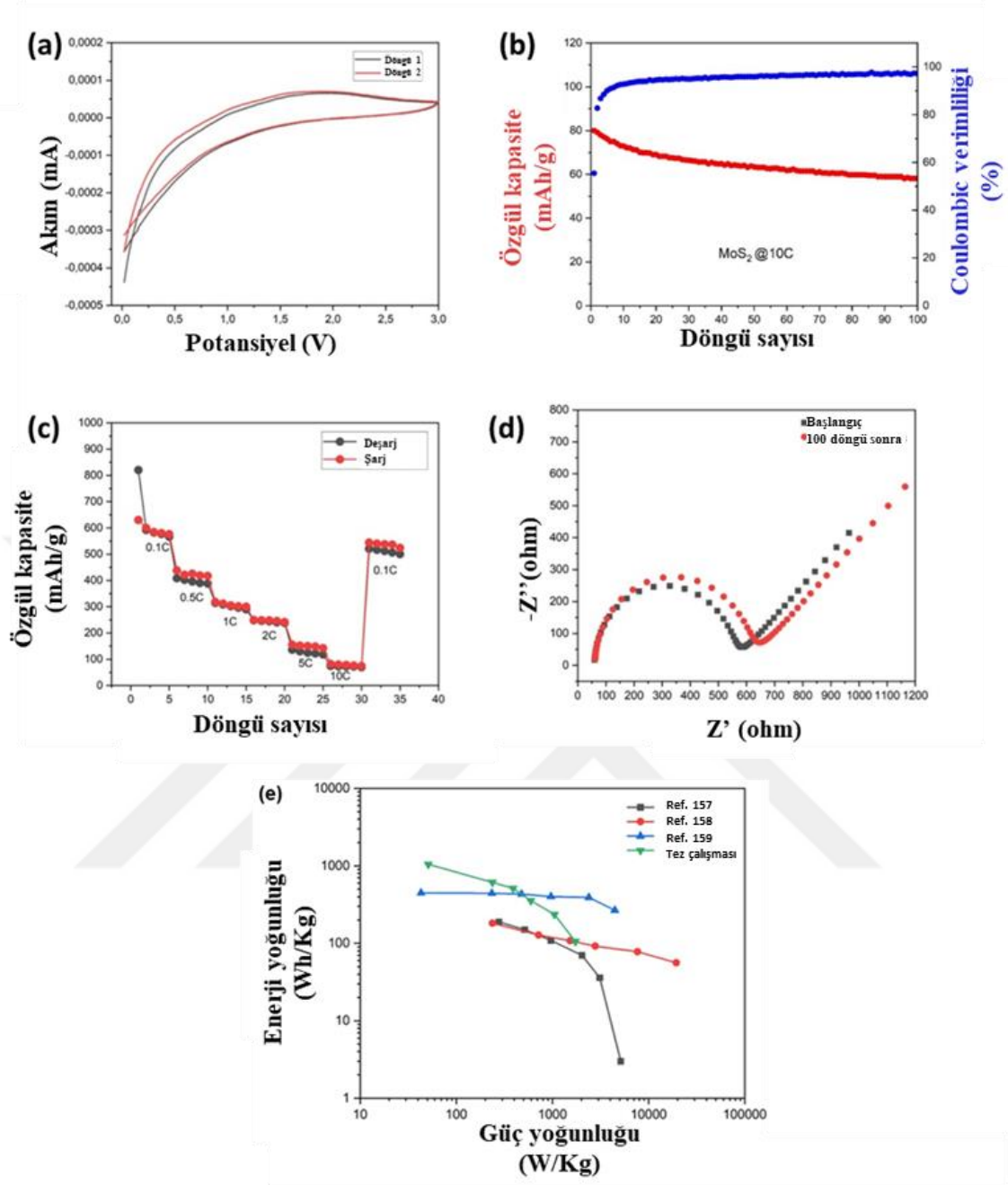
iletkenliği kolaylaştırır. 2H-MoS_2@P anodun ilk Coulombic verimliliği (ICE), kararlı bir katı-elektrolit ara faz (SEI) tabakasının oluşumuna ve düşük lityum tüketimine atfedilebilecek minimum başlangıç geri dönüşümsüz kapasite kaybıyla aktif malzemelerin etkin kullanımını göstermektedir [156], [158]. Bu verimlilik, kompozit malzemenin, karşılaştırılabilir çalışmalarda gözlemlendiği gibi, önemli yapısal bozulma olmadan lityum iyon erişilebilirliğini optimize ettiğini göstermektedir. Benzer malzemelerdeki katmanlı yapının stabiliteyi artırdığı bildirilmiştir ve bizim kompozitimizde grafit ve PVDF, MoS_2'nin elektrolite doğrudan maruz kalmasını önleyerek muhtemelen benzer şekilde katkıda bulunmaktadır. Bu, istenmeyen yan reaksiyonları en aza indirir ve daha yüksek ICE değerlerini destekler. Bir dizi akım yoğunluğu (0,1 C ila 10 C) üzerinde gerçekleştirilen hız performansı testinde, 2H-MoS_2@P kompoziti, daha yüksek hızlarda önemli kapasite tutma ile dikkate değer bir stabilite göstermiştir. [153] 5 C ve 10 C'deki tutma oranının daha düşük akım yoğunluklarında gözlemlenenle karşılaştırılabilir kalması dikkat çekicidir, bu da zorlu döngü koşulları altında sağlam bir yüksek hız kapasitesine ve kararlılığa işaret etmektedir. Bu sonuç, katmanlı MoS_2 ve iletken katkı maddelerinin esnekliğinin bir göstergesidir ve diğer yüksek hızlı malzemelerde gözlemlenen performansla tutarlıdır ve hızlı döngü altında bile kapasitenin azalmasına direnme kapasitesini göstermektedir [147]. Ayrıca, yüksek Coulombic verimliliğini ve uzun döngüler boyunca istikrarlı kapasite tutma özelliğini koruyarak mükemmel döngü performansı sergilemektedir. Bu dayanıklılık MoS_2'nin hacim genişlemesini tamponlama, yapısal bozulmayı önleme ve lityasyon/delityasyon döngüleri sırasında uzun vadeli elektrot bütünlüğünü sağlama kapasitesine bağlanabilir. Karşılaştırılabilir çalışmalarda gözlemlendiği gibi, anodumuzda grafit ve karbon siyahı tarafından oluşturulan iletken ağın, mekanik stresi azaltırken verimli elektron taşınmasını kolaylaştırması ve böylece hız kapasitesini ve döngü stabilitesini artırması muhtemeldir [148], [150].

Sonuç olarak, 2H-MoS_2@P anot, mükemmel başlangıç verimliliği, yüksek hız kapasitesi ve etkileyici döngü kararlılığı ile karakterize edilen sağlam elektrokimyasal performans sergilemektedir [159]. Bu özellikler, yüksek hızlı işlemler altında sürekli performans ve dayanıklılığın çok önemli olduğu yüksek güçlü lityum-iyon pillerde kullanım için bu anodun potansiyelini vurgulamaktadır.

Şekil 4.18d, 100 şarj-deşarj döngüsünden önce ve sonra 2H-MoS_2@P elektrodunun eşdeğer devre modeline takılan Nyquist grafiklerini sunmaktadır. Çözelti direnci (Rs), çift katmanlı kapasitans (Cdl), yük aktarım direnci (Rct) ve Warburg empedansı (W) dahil olmak üzere temel parametreler **Tablo 4.9**'da özetlenmiştir. Bu değerler, elektrodun lityum iyon pillerdeki performansını değerlendirmek için kritik öneme sahiptir. 2H-MoS_2@P elektrodu, döngü öncesinde 59,32 Ω Rs, 9,24 × 10^{-7} F Cdl ve 491,5 Ω Rct sergilemiştir. 100 döngüden sonra, Rs'de 61,46 Ω'a hafif bir artış ve Rct'de 544,4 Ω'a kayda değer bir artış gözlenmiştir, bu da elektrotun arayüzey özelliklerinde, potansiyel olarak döngü ile indüklenen yapısal değişiklikler veya yüzey pasivasyon etkileri nedeniyle mütevazı bir bozulmaya işaret etmektedir. Ek olarak, Cdl'nin 8,03 × 10^{-7} F'ye düşmesi elektrokimyasal olarak aktif yüzey alanında bir azalmaya işaret etmektedir; bu da yüzey filmi oluşumu veya elektrot bozunmasından kaynaklanabilir [155]. D_{Li}'deki (difüzyon katsayısı) düşüşün, muhtemelen aktif malzeme katmanlarının yeniden düzenlenmesi nedeniyle elektrot içindeki iyon difüzyon kinetiğindeki bir iyileşmeyi yansıtabileceği düşünülmektedir. Bu sonuçlar, 2H-MoS_2@P elektrodunun 100 döngü boyunca nispeten istikrarlı empedans özelliklerini minimum performans düşüşüyle koruduğunu göstermektedir. Bu kararlılık, malzemenin sınırlı elektrokimyasal aktivite kaybıyla tekrarlanan döngüyü sürdürebildiği lityum-iyon pillerde uygulama potansiyelinin altını çizmektedir [147]. **Şekil 4.18e**, kompozitimizin güç ve enerji yoğunluğunun diğer çalışmalarla karşılaştırılmasını göstermektedir.

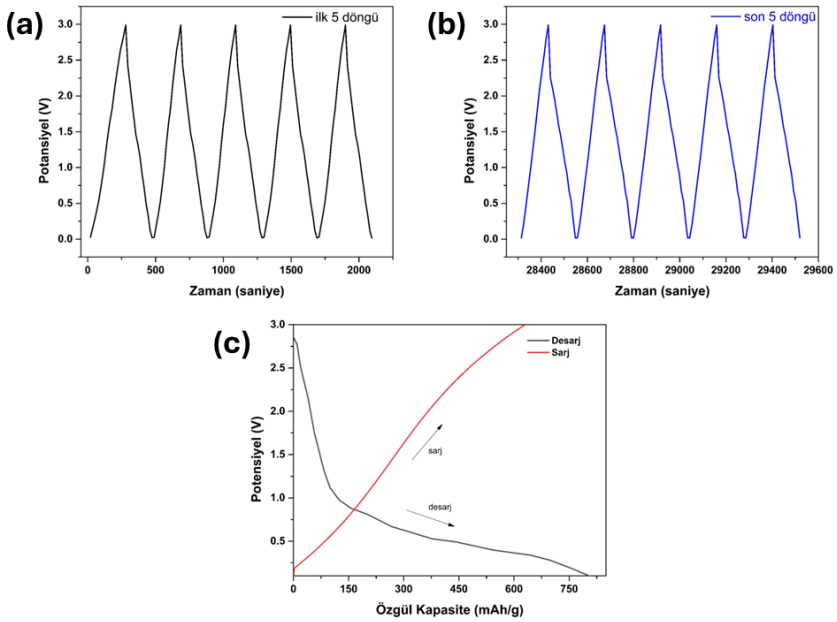
Tablo 4. 9 2H-MoS_2@P içeren bataryanın EIS ölçümlerinin sonuçları

	Rs / Ω	**Cdl / F**	**Rct / Ω**	**D_{Li} /$cm^2.s^{-1}$**
Önce	**59.32**	**9.24e-7**	**491.5**	**8.04 e-17**
Sonra	**61.46**	**8.03e-7**	**544.4**	**4. 4 e-17**



Şekil 4. 18 (a) 2H-MoS_2@P içeren bataryanın dönüşümlü voltamogramı **(b)** 2H-MoS_2@P numunesinin 10 C şarj/deşarj hızında döngü performansı ve coulombic verimliliği **(c)** 2H-MoS_2@P örneklerinin hız kapasitesi karşılaştırması **(d)** 2H-MoS_2@P'nin eşdeğer devre modeline karşılık gelen, döngü öncesi ve sonrası EIS spektrumları **(e)** 2H-MoS_2@P'nin enerji ve güç yoğunluğunu nano $Li_4Ti_5O_{12}$ [157] CNT [158]ve MnO/C nanopapodları [159] dahil olmak üzere daha önce bildirilen malzemelerle karşılaştıran Ragone grafiği

Şekil 4.19 (a) ve **(b)**'de sunulan potansiyel-zaman eğrileri, 2H-MoS_2@P kompozit anot malzemesi ile hazırlanmış lityum-iyon bataryanın sırasıyla ilk beş ve son beş çevrimine ait galvanostatik şarj-deşarj davranışını göstermektedir. Her iki grafikte de 0,0 V – 3,0 V potansiyel aralığında gözlemlenen düzenli ve simetrik şarj-deşarj profilleri, elektrokimyasal süreçlerin döngüler boyunca kararlı şekilde sürdüğünü ortaya koymaktadır [155], [157]. Özellikle son beş döngüde de potansiyel eğrilerinin ilk döngülerle benzerlik göstermesi, elektrot malzemesinin yapısal bütünlüğünü koruduğunu ve çevrimsel stabilitesinin yüksek olduğunu göstermektedir [147]. **Şekil 4.19 (c)**'de yer alan birinci döngüye ait şarj-deşarj eğrileri incelendiğinde, deşarj kapasitesinin yaklaşık 770 mAh/g seviyelerine ulaştığı ve şarj kapasitesine kıyasla daha yüksek olduğu gözlemlenmiştir. Bu durum, tipik olarak ilk döngüde gözlemlenen düşük coulombic verimliliğe ve yüksek elektrokimyasal polarizasyona işaret etmektedir. Söz konusu fark, katı elektrolit ara yüzeyi (SEI) oluşumu, yapısal yeniden düzenlenmeler veya malzemenin nispeten düşük iletkenliğinden kaynaklanıyor olabilir [156], [158]. Elde edilen veriler genel olarak değerlendirildiğinde, 2H-MoS_2@P kompozit yapının yüksek özgül kapasiteye sahip olduğu ve uzun çevrim ömrü boyunca elektrokimyasal kararlılığını büyük ölçüde muhafaza ettiği sonucuna varılmaktadır.

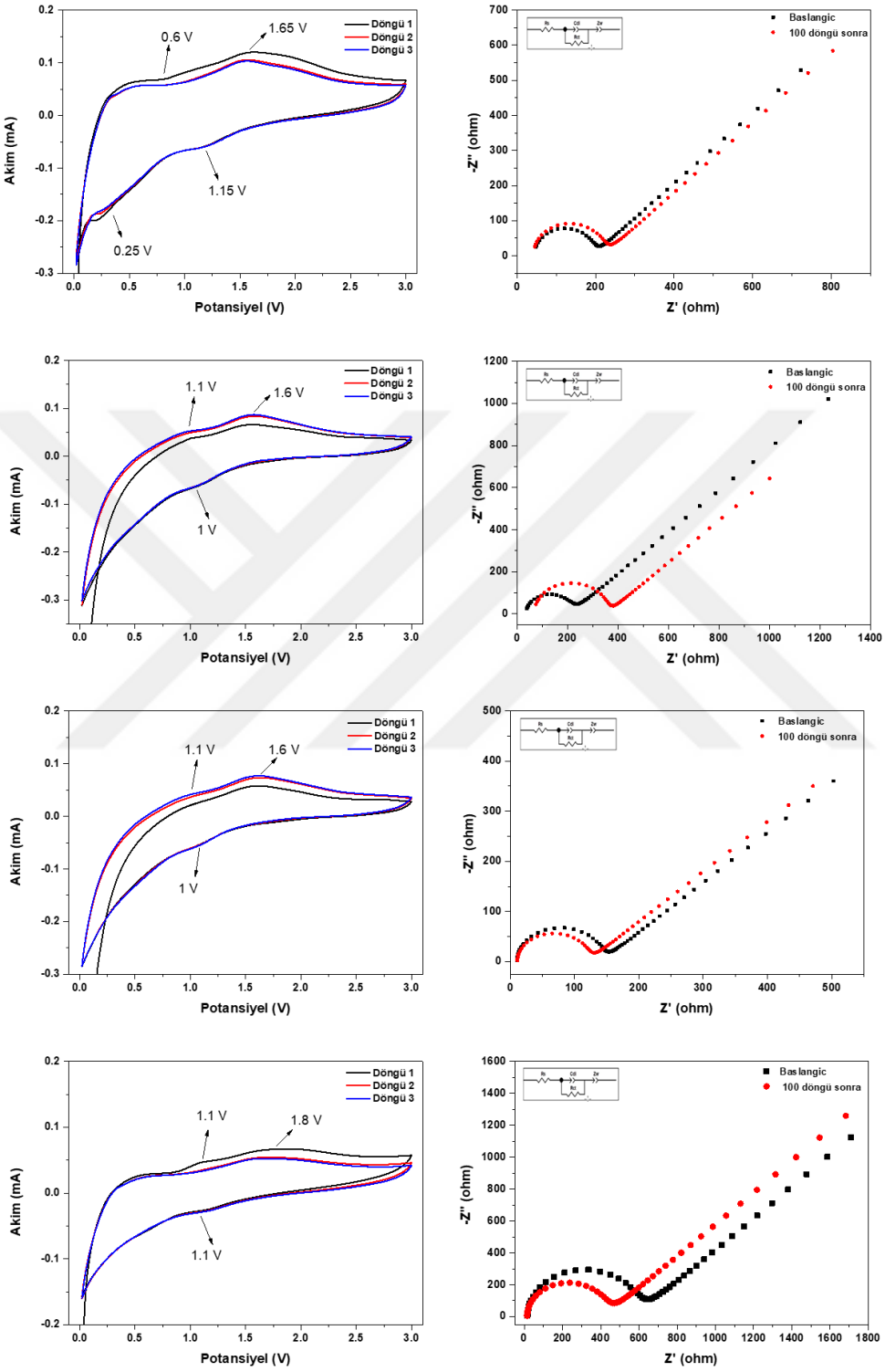


Şekil 4. 19 (a-b) 2H-MoS_2@P içeren bataryanın gerilim zaman grafikleri **(c)** 2H-MoS_2@P içeren bataryanın şarj deşarj eğrisi

Kompozit anotlarla hazırlanan Li-iyon pillerin dönüşümlü voltamogramları, 0.5 mV/s tarama hızıyla, 0.02 V ila 3.00 V gerilim aralığında incelenmiş ve **Şekil 4.20a, c, e ve g**'de sunulmuştur. Elde edilen voltamogramlar, Li-iyonlarının interkalasyon ve de-interkalasyon reaksiyonlarının yüksek derecede tersinir olduğunu göstermiştir. Bu voltamogramlar, karbonlu malzemeler için tipik dönüşümlü voltamogram profiline benzer bir davranış sergilemektedir. Tüm numunelerde, döngüler arasındaki benzerlik, anot malzemelerinin yapısal kararlılığını ortaya koymaktadır [19]. Dönüşümlü voltamogramlarda, iki temel indirgeme tepe noktası (~1.0 V ve ~0.4 V) ve iki oksidasyon tepe noktası (~1.0 V ve ~1.8 V) gözlemlenmiştir [160]. Literatürde bildirildiği gibi, ~1.0 V'daki indirgeme tepe noktası, lityum iyonlarının MoS_2 yapısına girişi sırasında MoS_2'nin üçgen prizmatik koordinasyondan oktahedral koordinasyona yapısal dönüşümünü temsil etmektedir [160]. Bunun yanı sıra, ~0.4 V'daki indirgeme tepe noktası, MoS_2'nin, bir Li_2S matrisine gömülü Mo nanopartiküllerine dönüşüm reaksiyonunu ifade etmektedir [160]. ~1.0 V'daki oksidasyon tepe noktası, Mo'nun kısmi oksidasyonu ile MoS_2 oluşumunu işaret ederken, ~1.8 V'daki oksidasyon tepe noktası tamamen MoS_2 oluşumuna atfedilmektedir [161].

Birinci karışıma ait voltamogram **(Şekil 4.20a)**, başlangıçta yüksek bir kapasite sunmasına rağmen, sonraki döngülerde belirgin bir kapasite kaybı gözlemlenmiştir. Bu durum, SEI tabakası oluşumu ve aktif malzemenin kararsızlığı ile ilişkilendirilebilir. İkinci karışımda **(Şekil 4.20c)** da benzer bir kapasite kaybı mevcut olmasına rağmen, ilk döngülerdeki pikler daha belirgin ve tekrarlanabilir bir profil sergilemiştir. Bu, lityum iyonlarının ilk döngülerdeki depolama kinetiğinin daha etkin olduğunu ancak sonraki döngülerde performans kaybının devam ettiğini göstermektedir. Üçüncü karışıma ait voltamogram **(Şekil 4.20e)**, ilk iki karışıma kıyasla daha kararlı bir profile sahiptir. Anodik ve katodik piklerde azalma eğilimi gözlemlense de bu azalma daha sınırlıdır ve karışımın döngü performansı daha tutarlı bir davranış sergilemektedir. Bu durum, aktif malzeme ve katkı maddelerinin elektrot yüzeyinde daha dayanıklı bir yapı oluşturduğunu göstermektedir. Dördüncü karışıma ait voltamogram **(Şekil 4.20g)** ise en kararlı performansı sergilemiştir. İlk döngülerde gözlenen piklerin konum ve şiddetleri, sonraki döngülerde büyük bir değişim göstermemiştir. Bu durum, dördüncü karışımın lityum iyonlarının interkalasyon ve de-interkalasyon süreçlerinde yüksek

bir etkinlik sunduğunu ve kapasite kaybı açısından diğer karışımlara göre daha üstün bir davranış sergilediğini göstermektedir.



Şekil 4. 20 Karışımlara ait anot malzemesi içeren düğme pil tipi Li-iyon pilin dönüşümlü voltamogramı ve EIS ölçümleri: a,b) 1. Karışım c,d) 2. Karışım e,f) 3. Karışım g,h) 4. Karışım

Tablo 4. 10 Kompozit anot içeren ilk dört bataryanın EIS ölçümlerinin sonuçları

MoS_2-SGP_1	**Rs ($\Omega.cm^{-2}$)**	**Rct ($\Omega.cm^{-2}$)**	**Z_w**
Önce	**55.09**	**118.59**	**1,686e-3**
Sonra	**32.49**	**140.58**	**1,526e-3**
MoS_2-SGP_2	**Rs ($\Omega.cm^{-2}$)**	**Rct ($\Omega.cm^{-2}$)**	**Z_w**
Önce	**28.27**	**139.01**	**873,3e-6**
Sonra	**53.40**	**226.19**	**1,384e-3**
MoS_2-SGP_3	**Rs ($\Omega.cm^{-2}$)**	**Rct ($\Omega.cm^{-2}$)**	**Z_w**
Önce	**8.15**	**103.67**	**2,474e-3**
Sonra	**8.48**	**86.39**	**2,546e-3**
MoS_2-SGP_4	**Rs ($\Omega.cm^{-2}$)**	**Rct ($\Omega.cm^{-2}$)**	**Z_w**
Önce	**17.11**	**447,67**	**562,0e-6**
Sonra	**11.49**	**322.01**	**631,4e-6**

Şekil 4.20b, d, f ve h, eşdeğer devre modeline uygulanan 100 şarj-deşarj döngüsünden önce ve sonra MoS_2-SGP pillerinin Nyquist grafiklerini göstermektedir. Yarım daire, elektrotun ohmik direncini (R_Ω) gösteren başlangıç noktasından başlar ve bu yarım daire, SEI filmi üzerindeki çift tabaka kapasitansı (C_{dl}) ile elektrot ve elektrolit arasındaki yük transfer direncinden (R_{ct}) kaynaklanır. Eğik çizgi ise elektrottaki Li iyonlarının difüzyonundan kaynaklanan Warburg direncini (Z_w) ifade eder. **(Tablo 4.10)** Bu çalışmada, MoS_2-SGP kompozit

elektrotlarının elektrokimyasal performansı şarj-deşarj döngülerinin öncesi ve sonrasındaki empedans spektrumlarıyla değerlendirilmiştir.

Çözelti Direnci (R_s) için bazı örneklerde (örneğin MoS_2-SGP_2) Rs değeri döngü sonrasında artarken, diğerlerinde (MoS_2-SGP_1 ve MoS_2-SGP_4) azalmıştır. Bu değişiklikler, elektrot yüzeyindeki stabilizasyon ve SEI tabakasının kalınlaşması veya incelmesi ile ilişkilendirilebilir.

Yük Transfer Direnci (Rct)'nin artışı, özellikle MoS_2-SGP_2 ve MoS_2-SGP_4 numunelerinde, SEI tabakasının kalınlaşmasından ve elektrot-elektrolit ara yüzeyindeki dirençlerin artmasından kaynaklanabilir. Diğer yandan, MoS_2-SGP_3'te Rct'nin azalması, daha verimli yük transferi ve elektrot yüzeyinin stabilizasyonunu gösterir. Li iyonlarının difüzyonunu gösteren Warburg direnci, çoğu örnekte çok küçük değişiklikler göstermiştir. Ancak, MoS_2-SGP_2 ve MoS_2-SGP_4'te artışlar, difüzyon direncinin arttığını ve elektrotun daha zor çalıştığını işaret eder.

Genel olarak, elektrot performansındaki değişiklikler, SEI tabakasının etkileri ve elektrot yüzeyindeki yapısal değişikliklerle açıklanabilir. MoS_2-SGP_3, stabil Rs, düşük Rct ve stabil Zw değerleriyle en iyi performansı gösteren elektrot olarak öne çıkmaktadır.

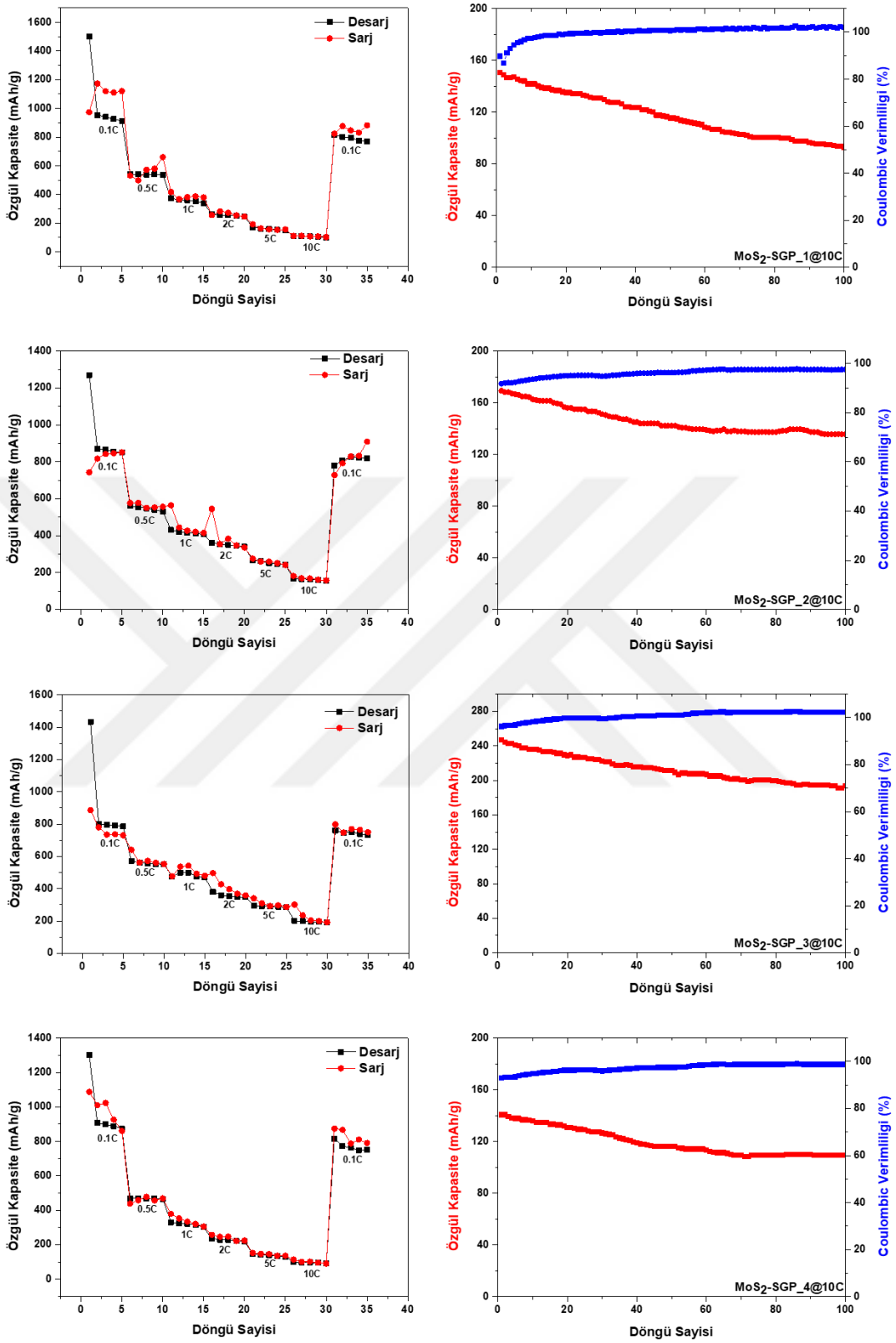
Şekil 4.21, yüksek oranda (10 C) çevrim performanslarını ve coulombic verimliliğini göstermektedir. Coulombic verimliliği MoS_2-SGP pillerinde %100 ün üzerinde kalarak 100 döngü boyunca mükemmel kararlılık ve verimli şarj-deşarj süreçlerini göstermektedir (**Şekil 4.21b, d, f ve h**).

Şekil 4.21'de aynı zamanda pillerin çeşitli C oranlarındaki (0,1 C, 0,5 C, 1 C, 2 C, 5 C ve 10 C) şarj-deşarj profillerini göstermektedir. **Şekil 4.21a**'da gösterildiği gibi, en yüksek deşarj kapasitesi, MoS2-SGP_1 içeren pilde 0.1C'de 1502 mAh/g olarak belirlenmiştir. Kapasite, C oranı arttıkça (0,5 C'den 10 C'ye) azalmaktadır. Oran 0,1 C'ye döndüğünde, iyi oran kabiliyeti ve döngü kararlılığı gösteren dikkate değer bir kapasite toparlanması gözlemlenmiştir [155], [157].

Bir dizi akım yoğunluğunda (0,1 C ila 10 C) yürütülen hız performans testinde, MoS_2-SGP kompozitleri daha yüksek hızlarda önemli kapasite tutma ile dikkate değer kararlılık göstermiştir [153]. 5 C ve 10 C'deki tutmanın daha düşük akım yoğunluklarında gözlemlenenle karşılaştırılabilir kalması dikkat çekicidir ve bu,

zorlu çevrim koşulları altında sağlam bir yüksek hız kapasitesi ve kararlılığını göstermektedir. Bu sonuç, katmanlı MoS_2, sülfür katkılı grafen ve iletken katkı maddelerinin dayanıklılığının göstergesidir ve bu, diğer yüksek hız malzemelerinde gözlemlenen performansla tutarlıdır ve hızlı çevrim altında bile kapasite azalmasına direnme kapasitesini göstermektedir [147]. Dahası, numune mükemmel çevrim performansı sergileyerek yüksek coulombic verimliliğini ve uzun çevrimler boyunca kararlı kapasite tutmayı korumaktadır.

Sonuç olarak, MoS_2-SGP'ler, mükemmel başlangıç verimliliği, yüksek hız kapasitesi ve etkileyici çevrim kararlılığı ile karakterize edilen sağlam elektrokimyasal performans sergiler [159]. Bu özellikler, bu anodun yüksek hızlı işlemlerde sürdürülebilir performans ve dayanıklılığın kritik öneme sahip olduğu yüksek güçlü lityum iyon pillerde kullanım potansiyelini vurgular. **(Tablo 4.11)**

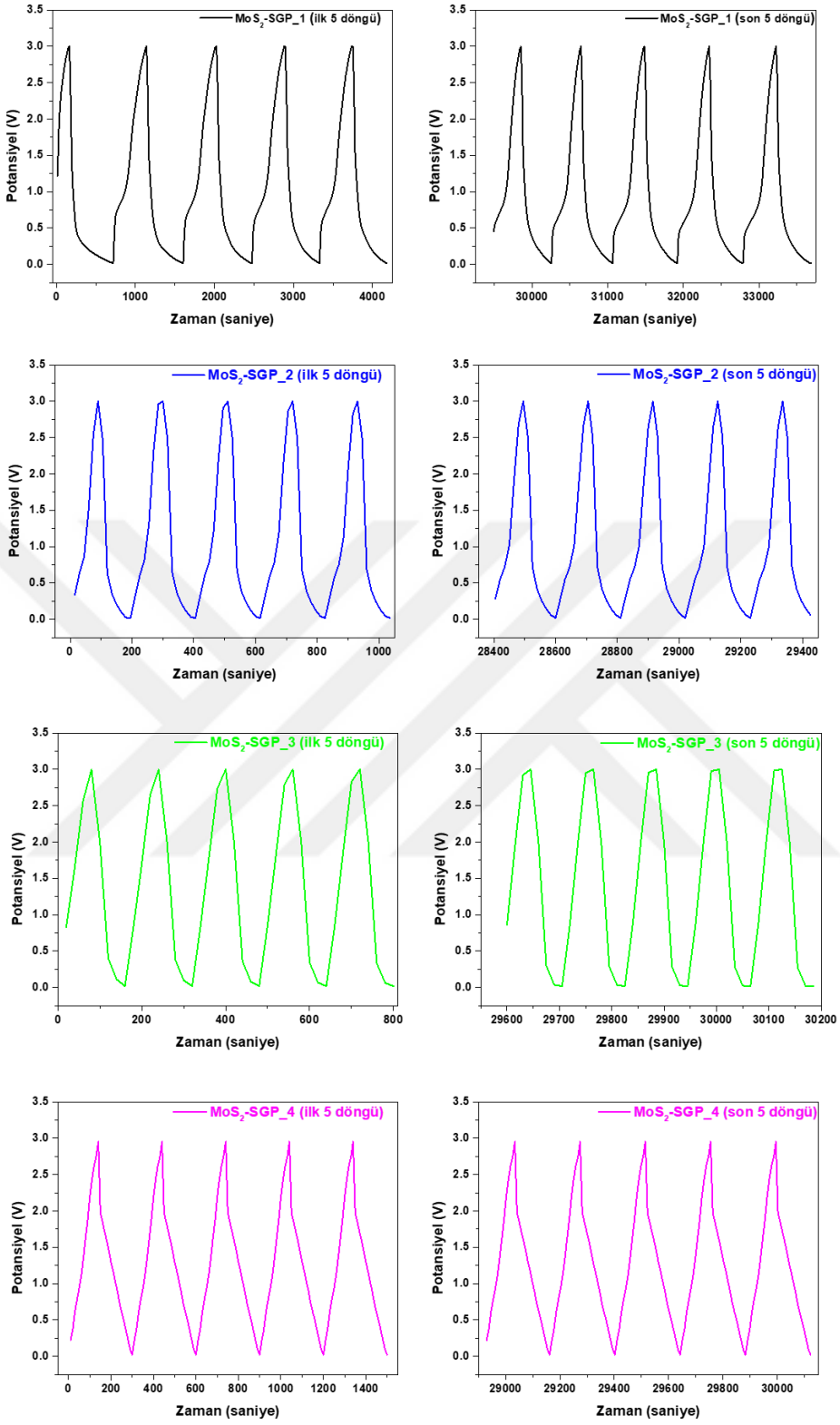


Şekil 4. 21 Karışımlara ait anot malzemesi içeren düğme pil tipi Li-iyon pilin şarj-deşarj testleri: a,b) 1. Karışım c,d) 2. Karışım e,f) 3. Karışım g,h) 4. Karışım

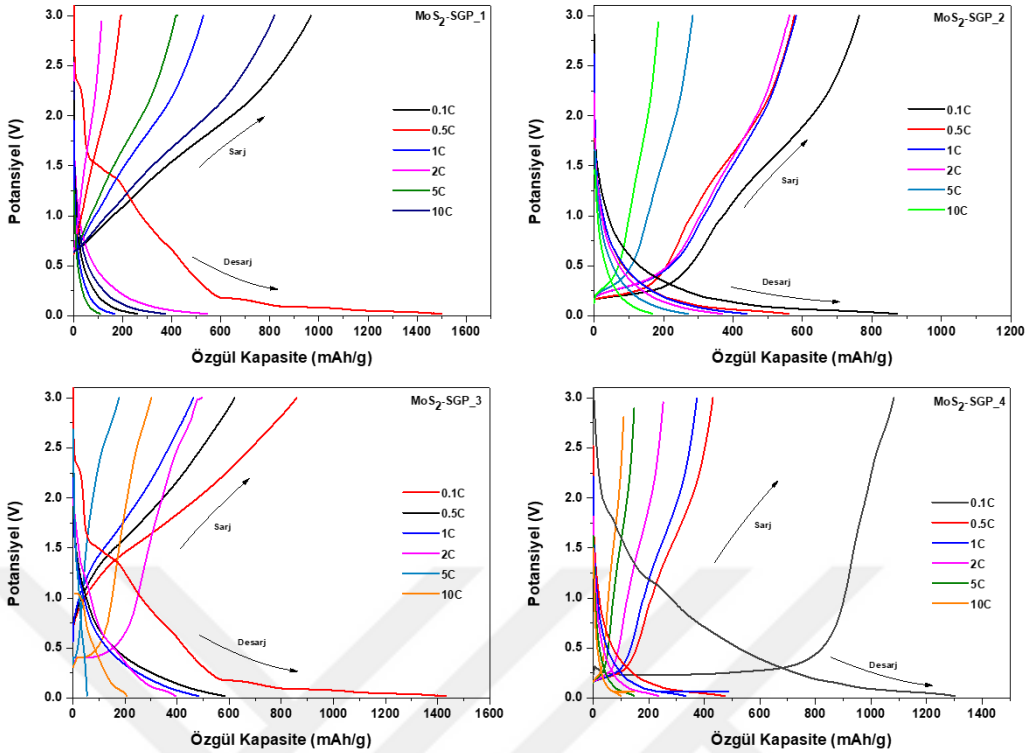
Tablo 4. 11 İlk dört bataryanın 0.1 C şarj deşarj yoğunluğu oranında özgül kapasite değerleri

Numune İsmi	Özgül Kapasite (mAh/g)
MoS_2-SGP_1	**1502 – 0,1 C**
MoS_2-SGP_2	**1270 – 0,1 C**
MoS_2-SGP_3	**1433 – 0,1 C**
MoS_2-SGP_4	**1301 – 0,1 C**

MoS_2 ve kükürt katkılı grafen bazlı lityum-iyon bataryaların şarj-deşarj döngülerindeki performansları, düzenli ve kararlı bir elektrokimyasal davranış sergilediklerini göstermektedir. **(Şekil 4.22)** Voltaj aralığının 0,5 V – 3,0 V gibi geniş bir pencerede olması, bu malzemelerin yüksek enerji yoğunluğu potansiyelini ortaya koymaktadır. Voltaj-zaman eğrilerinde gözlenen simetrik yapı, düşük kapasite kaybı ve uzun döngüler boyunca korunan elektrokimyasal kararlılığı işaret etmektedir. MoS_2, yüksek şarj-deşarj kinetiklerine ve yapısal stabiliteye katkı sağlarken, kükürt katkılı grafen, malzemenin iletkenliğini artırarak lityum iyonlarının interkalasyon ve deinterkalasyon süreçlerini desteklemektedir. Bu özellikler, malzemelerin uzun döngü stabilitesi ve düşük kapasite kaybı ile birlikte yüksek enerji yoğunluğu gerektiren uygulamalarda etkili bir şekilde kullanılabileceğini göstermektedir.



Şekil 4. 22 Karışımlara ait anot malzemesi içeren düğme pil tipi Li-iyon pilin gerilim-zaman grafikleri: a,b) 1. Karışım c,d) 2. Karışım e,f) 3. Karışım g,h) 4. Karışım



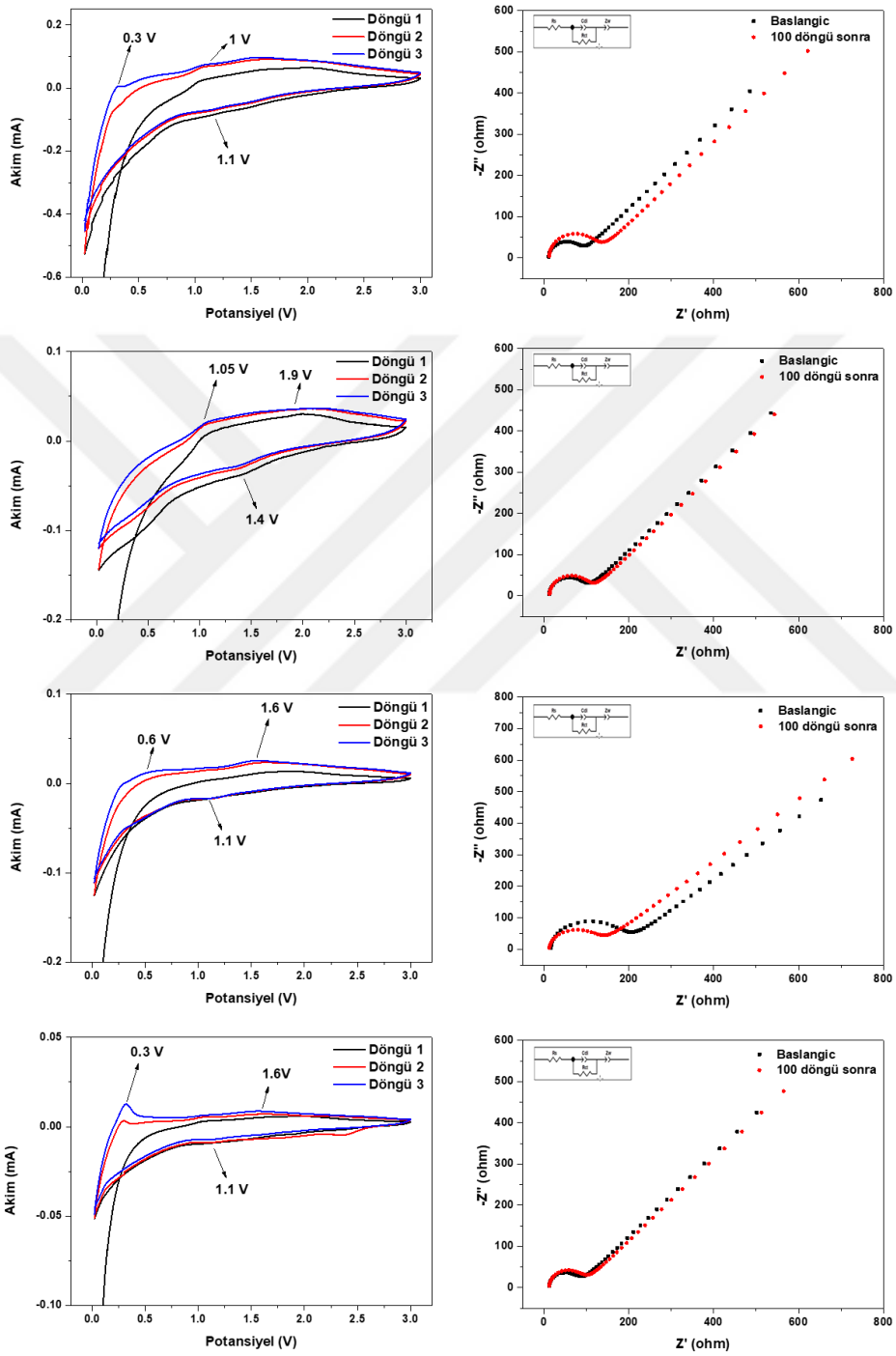
Şekil 4. 23 Şarj deşarj eğrileri: a) MoS2-SGP_1 b) MoS2-SGP_2 c) MoS2-SGP_3 d) MoS2-SGP_4

Şekil 4.23'da, farklı C hızlarında (0.1 C, 0.5 C, 1 C, 2 C, 5 C ve 10 C) **MoS_2-SGP_1, MoS_2-SGP_2, MoS_2-SGP_3 ve MoS_2-SGP_4** anot malzemelerine ait şarj-deşarj eğrileri verilmiştir. **MoS_2-SGP_1**, yaklaşık 1500 mAh/g ile en yüksek spesifik kapasiteye ulaşmış ve düşük C hızlarında üstün bir enerji depolama kapasitesi göstermiştir. Ancak artan C hızları ile kapasite hızlı bir şekilde azalmış, bu da yüksek akım yoğunluklarında performans sınırlamalarını ortaya koymuştur. **MoS_2-SGP_2** ve **MoS_2-SGP_3**, sırasıyla yaklaşık 900 mAh/g ve 600 mAh/g kapasiteler ile daha düşük depolama kapasitelerine sahip olmasına rağmen, yüksek hızlarda kapasite koruma açısından daha kararlı bir performans göstermiştir. **MoS_2-SGP_4** ise yaklaşık 500 mAh/g kapasite ile en düşük performansı göstermiştir. Tüm malzemelerde artan C oranı ile kapasitenin azaldığı gözlemlenmiş, bu durum yüksek akım hızlarında reaksiyon kinetikleri ve iyon difüzyonu üzerindeki sınırlamalara bağlanmıştır. Son 0.1 C döngüsü, malzemelerin geri kazanılabilir kapasitelerini ve kapasite kayıplarını değerlendirmek amacıyla incelenmiş, bu döngüdeki kapasite kaybı özellikle **MoS_2-SGP_1** ve **MoS_2-SGP_4** en iyi sonucu vermiştir.

Şekil 4.24, farklı MoS_2-SGP karışımlı anot malzemeleri içeren düğme tipi Li-iyon pillerin dönüşümlü voltamogram (CV) ve elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) analizlerini göstermektedir. CV grafiklerinde (**a, c, e, g**), her numune için üç döngü boyunca potansiyel-akım ilişkisi sunulmuştur ve döngü sayısı arttıkça eğrilerin alanının genişlemesi, elektrot malzemesinin aktivitesinin ve kararlılığının arttığını göstermektedir. Grafiklerde gözlenen indirgenme ve yükseltgenme pikleri, Li^+ iyonlarının anot malzemesine interkalasyonu ve deinterkalasyonu ile ilgilidir. Örneğin, (**a**) grafiğinde (**MoS_2-SGP_5**) 0.3 V civarında indirgenme, 1.0 –1.1 V civarında ise yükseltgenme pikleri gözlemlenirken, (**c**) grafiğinde (**MoS_2-SGP_6**) 1.05 V ve 1.9 V civarındaki pikler daha geniş ve yumuşak bir geçişle ortaya çıkmakta, bu da reaksiyonun daha istikrarlı fakat daha düşük akım yoğunluğunda gerçekleştiğini göstermektedir [160], [161]. (**e**) grafiği ise (**MoS_2-SGP_7**) 0.6 V ve 1.6 V civarındaki keskin ve yüksek şiddetteki pikler, yüksek kapasite ve elektrokimyasal aktiviteye sahip olduğunu göstermektedir. Buna karşılık (**g**) grafiğinde (**MoS_2-SGP_8**) 0.3 V ve 1.6 V civarında oluşan daha küçük ve dar pikler, düşük kapasiteli ve zayıf performanslı bir yapı olduğunu işaret etmektedir. CV sonuçları karşılaştırıldığında, **MoS_2-SGP_7** en yüksek elektrokimyasal performansı sergilerken, **MoS_2-SGP_8** hem akım yoğunluğu hem de pik belirginliği açısından en düşük performansı sergilemektedir.

EIS grafiklerinde (**b, d, f, h**) döngü öncesi ve 100 döngü sonrası Nyquist diyagramları yer almakta olup, spektrumların ilk yarı daire bölgesi yük transfer direncini (R_{ct}) temsil etmektedir. Döngü sonrasında R_{ct} değerlerinde gözlemlenen değişimler, elektrot-elektrolit arayüzündeki stabilite ve iyon iletim kabiliyeti hakkında önemli bilgiler sunmaktadır. MoS_2-SGP_5 pilinde belirgin bir R_{ct} artışı sistemdeki iyon iletiminin azaldığını ve iç direncin belirgin biçimde arttığını göstermektedir. **MoS_2-SGP_6**'da ise daha sınırlı bir R_{ct} değerindeki artışın sergilenmesi nispeten kararlı bir yapıya sahip olduğunu ortaya koymaktadır. **MoS_2-SGP_7** dikkat çekici şekilde yük transfer direncinde düşüş meydana gelmiş, bu durum döngüler sonrası sistemin iletkenliğinde iyileşme meydana geldiğini ve elektrokimyasal açıdan olumlu bir davranış sergilendiğini göstermektedir. **MoS_2-SGP_8** pilinde Rs değeri sabit kalırken, Rct değerinde hafif bir artış gözlemlenmiştir; bu da sistemin kararlılığını büyük ölçüde koruduğunu, ancak sınırlı bir direnç artışı yaşadığını göstermektedir. Bu doğrultuda, **MoS_2-SGP_7**

numunesi hem yüksek akım tepkisi hem de azalan yük transfer direnciyle en başarılı elektrokimyasal performansı sergilerken; **MoS_2-SGP_5**, döngü sonrasında belirgin empedans artışı ve düşük lityum iyonu iletimi nedeniyle en zayıf performansa sahip sistem olarak öne çıkmaktadır.



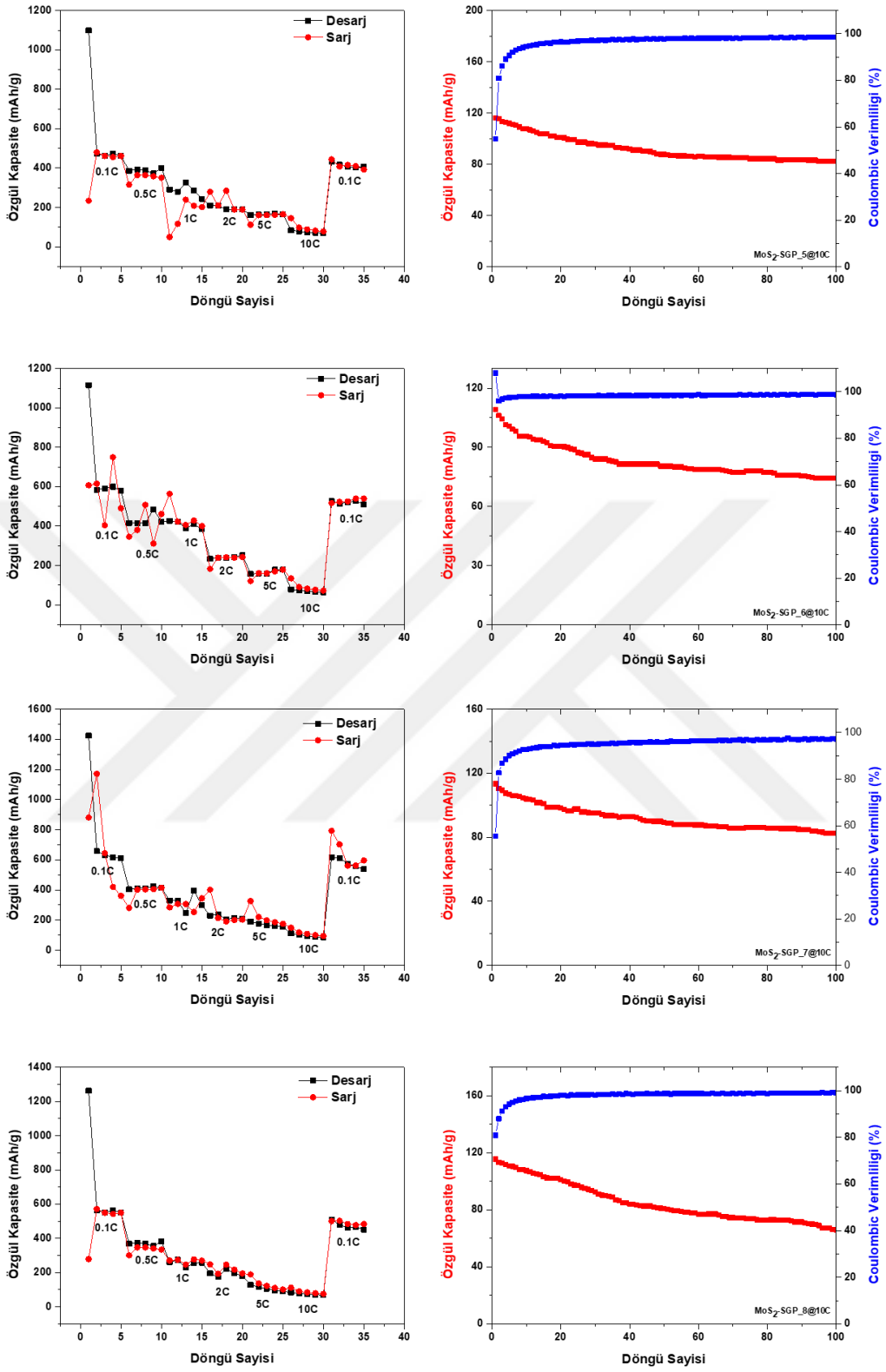
Şekil 4. 24 Karışımlara ait anot malzemesi içeren düğme pil tipi Li-iyon pilin dönüşümlü voltamogramı ve EIS ölçümleri: a,b) 5. Karışım c,d) 6. Karışım e,f) 7. Karışım g,h) 8. Karışım

Tablo 4. 12 Kompozit anot içeren son dört bataryanın EIS ölçümlerinin sonuçları

MoS_2-SGP_5	**Rs ($\Omega.cm^{-2}$)**	**Rct ($\Omega.cm^{-2}$)**	**Z_w**
Önce	**14.88**	**90.81**	**2,21e-3**
Sonra	**15.57**	**138.66**	**1,78e-3**
MoS_2-SGP_6	**Rs ($\Omega.cm^{-2}$)**	**Rct ($\Omega.cm^{-2}$)**	**Z_w**
Önce	**15.49**	**102.95**	**2,01e-3**
Sonra	**16.67**	**116.07**	**2,03e-3**
MoS_2-SGP_7	**Rs ($\Omega.cm^{-2}$)**	**Rct ($\Omega.cm^{-2}$)**	**Z_w**
Önce	**20.78**	**210.72**	**1,88e-3**
Sonra	**16.40**	**142.60**	**1,48e-3**
MoS_2-SGP_8	**Rs ($\Omega.cm^{-2}$)**	**Rct ($\Omega.cm^{-2}$)**	**Z_w**
Önce	**15.51**	**84.42**	**2,10e-3**
Sonra	**15.50**	**98.48**	**1,87e-3**

Şekil 4.25'te sunulan grafikler ve **Tablo 4.13**'te verilen özgül kapasite değerleri, farklı **MoS_2-SGP** karışımlarından oluşan anot malzemelerine sahip düğme tipi Li-iyon pillerin şarj-deşarj performanslarını ve coulombic verimliliklerini ortaya koymaktadır. Şarj-deşarj profilleri (**a, c, e, g**) incelendiğinde, her bir örnek için farklı C oranlarında (0.1 C, 0.5 C, 1 C, 2 C, 5 C, 10 C) özgül kapasite değerlerinin döngü sayısına bağlı olarak değiştiği gözlemlenmiştir. **MoS_2-SGP_5** numunesi, 0.1 C akım yoğunluğunda yaklaşık 1100 mAh/g başlangıç kapasitesine ulaşmış olmakla birlikte, artan C oranlarında kapasite değerlerinde belirgin bir azalma

göstermiş ve özellikle yüksek akım yoğunluklarında geri kazanım oranı düşük kalmıştır. Coulombic verimlilik bakımından sistemin oldukça kararlı bir seyir izlediği görülmektedir, ancak kapasite kaybı malzemenin yüksek akım koşullarına karşı dirençsiz olduğunu göstermektedir. **MoS_2-SGP_6** numunesi ise benzer şekilde yaklaşık 1115 mAh/g seviyesinde başlangıç kapasitesi sunmuş; düşük ve orta düzey C oranlarında kapasite korunumunda nispeten daha iyi bir performans sergilemiştir [147]. Bununla birlikte, uzun döngülerde şarj-deşarj kapasite farklarının açıldığı ve kapasite stabilitesinin zayıfladığı görülmektedir. **MoS_2-SGP_7** numunesi, 0.1 C'de elde ettiği 1425 mAh/g özgül kapasite değeri ile en yüksek başlangıç kapasitesine ulaşmış ve yüksek akım yoğunluklarında kapasite düşüşü yaşansa da, 0.1 C'ye dönüşte kapasitenin büyük oranda geri kazanıldığı gözlemlenmiştir. Bu durum, **MoS_2-SGP_7**'nin yapısal bütünlüğünü ve lityum iyon depolama kabiliyetini koruduğunu göstermekte, ayrıca döngü boyunca yüksek coulombic verimliliğini muhafaza etmesi, elektrokimyasal kararlılığını pekiştirmektedir [155], [157]. **MoS_2-SGP_8** ise başlangıçta 1263 mAh/g özgül kapasite değeri ile dikkat çekmekte; düşük ve orta C oranlarında stabil bir performans sergilerken, yüksek akım yoğunluğunda kapasitede kayda değer bir düşüş yaşandığı görülmektedir [153]. Döngü stabilitesi ve verimlilik bakımından değerlendirildiğinde, bu örnek **MoS_2-SGP_7**'ye kıyasla daha sınırlı bir performans sergilemiştir. Tüm veriler birlikte değerlendirildiğinde, MoS_2-SGP_7 numunesi hem yüksek başlangıç kapasitesi, hem döngü stabilitesi hem de yüksek coulombic verimliliği ile en iyi elektrokimyasal performansı ortaya koymakta; buna karşılık MoS_2-SGP_5 ve MoS_2-SGP_6, sınırlı kapasite korunumları nedeniyle daha düşük performanslı sistemler olarak öne çıkmaktadır [159].

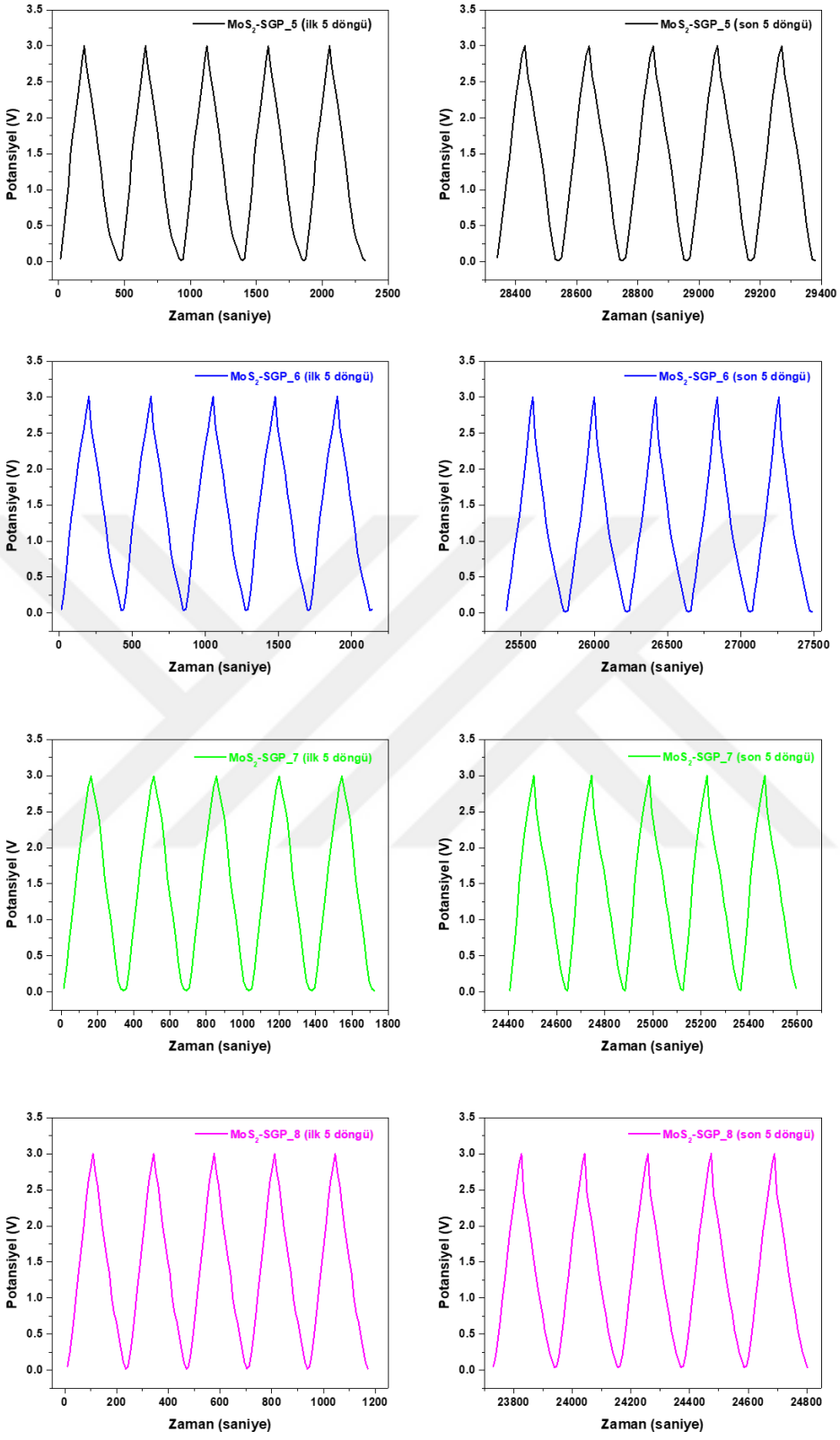


Şekil 4. 25 Karışımlara ait anot malzemesi içeren düğme pil tipi Li-iyon pilin şarj-deşarj testleri: a,b) 5. Karışım c,d) 6. Karışım e,f) 7. Karışım g,h) 8. Karışım

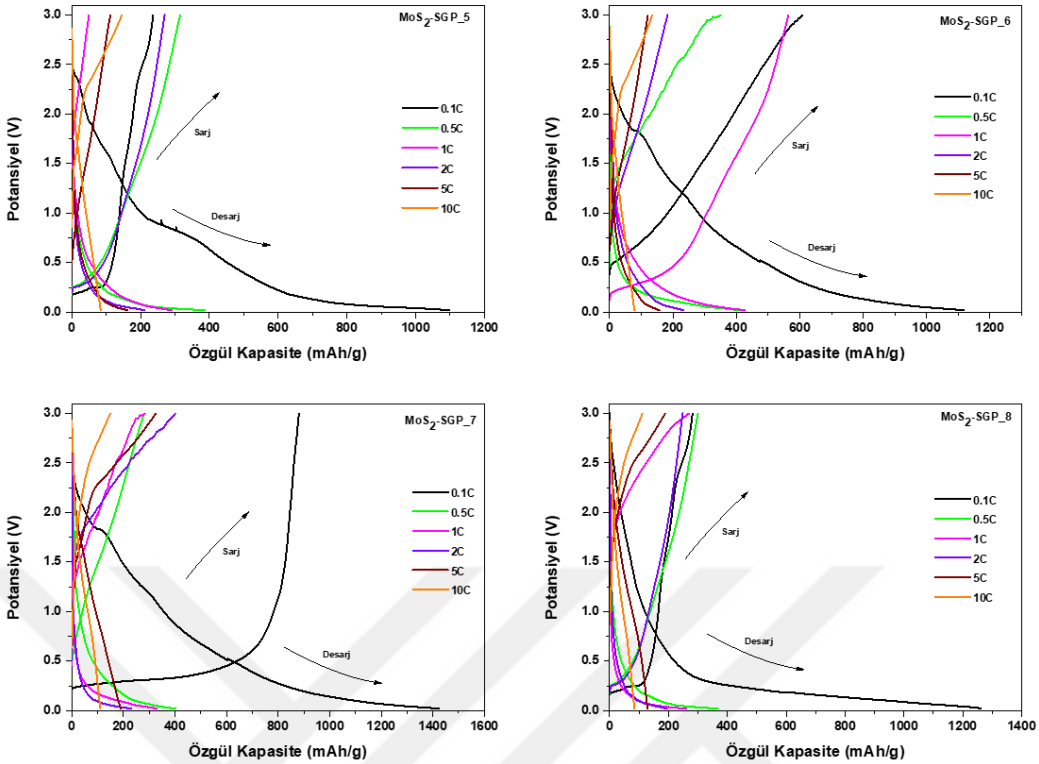
Tablo 4. 13 Son dört bataryanın 0.1 C şarj deşarj yoğunluğu oranında özgül kapasite değerleri

Numune İsmi	Özgül Kapasite (mAh/g)
MoS_2-SGP_5	**1100 – 0,1 C**
MoS_2-SGP_6	**1115 – 0,1 C**
MoS_2-SGP_7	**1425 – 0,1 C**
MoS_2-SGP_8	**1263 – 0,1 C**

Şekil 4.26 , kükürt katkılı grafen ve MoS_2 bazlı düğme tipi Li-iyon pillerin elektrokimyasal davranışlarını gerilim-zaman ilişkisi üzerinden şarj-deşarj döngüleri boyunca göstermektedir. Grafiklerde, yaklaşık 0,5 V ile 3,0 V arasında geniş bir voltaj aralığında düzenli ve simetrik gerilim profilleri gözlenmiştir; bu durum, söz konusu anot malzemelerinin yüksek enerji yoğunluğu potansiyeline ve istikrarlı elektrokimyasal performansa sahip olduğunu ortaya koymaktadır. Ayrıca, uzun süreli döngüler sonrasında dahi gerilim profillerinde dikkate değer bir bozulma veya kapasite kaybı belirtisinin bulunmaması, malzemelerin uzun vadede yapısal stabilitesini ve yüksek döngü kararlılığını koruduğunu göstermektedir.



Şekil 4. 26 Karışımlara ait anot malzemesi içeren düğme pil tipi Li-iyon pilin gerilim-zaman grafikleri: a,b) 5. Karışım c,d) 6. Karışım e,f) 7. Karışım g,h) 8. Karışım



Şekil 4. 27 Şarj deşarj eğrileri: a) MoS2-SGP_5 b) MoS2-SGP_6 c) MoS2-SGP_7 d) MoS2-SGP_8

Farklı C hızlarında **MoS_2-SGP_5, MoS_2-SGP_6, MoS_2-SGP_7 ve MoS_2-SGP_8** anot malzemelerine ait şarj-deşarj eğrileri **(Şekil 4.27)** incelenmiştir. **MoS_2-SGP_6** yaklaşık 1200 mAh/g ile en yüksek spesifik kapasiteye ulaşmış ve düşük C hızlarında üstün bir enerji depolama performansı sergilemiştir. Ancak artan C hızlarıyla kapasitede belirgin bir düşüş yaşanmış, bu durum yüksek akım yoğunluklarında kinetik sınırlamalardan kaynaklanan performans kaybını göstermiştir. **MoS_2-SGP_8** yaklaşık 1100–1200 mAh/g, **MoS_2-SGP_7** yaklaşık 950–1000 mAh/g ve **MoS_2-SGP_5** ise yaklaşık 650–700 mAh/g özgül kapasite ile daha düşük enerji depolama kapasitelerine sahip olsa da, özellikle **MoS_2-SGP_8** orta C hızlarında kapasite koruma açısından daha dengeli bir performans sergilemiştir. Tüm anot malzemelerinde, artan C oranıyla birlikte kapasite azalması gözlenmiş, bu durum reaksiyon kinetikleri ve lityum iyonu difüzyon süreçlerindeki sınırlamalara bağlanmıştır. Ayrıca son döngüde tekrar 0.1 C hızında gerçekleştirilen ölçümler, anot malzemelerinin geri kazanılabilir kapasitelerini ve kapasite kayıplarını değerlendirmek amacıyla incelenmiş, düşük kapasite kaybı açısından özellikle **MoS_2-SGP_6** ve **MoS_2-SGP_8** kompozisyonları öne çıkmıştır.

Tablo 4. 14 Hazırlanan anot malzemelerinin elektrokimyasal performans karşılaştırması

Numune Adı	Sentez Yöntemi	Başlangıç Özgül Kapasite (mAh/g, C-oranı)	Özgül Kapasite (mAh/g, C-oranı)	Çevrim Sayısı	Kapasite Koruma (%)
2H-MoS_2@P	**Elektrokimyasal**	**820 / 0.1C**	**80 / 10C**	**100**	**73%**
MoS_2-SGP_1	**Elektrokimyasal**	**1502 / 0.1C**	**200 / 10C**	**100**	**60%**
MoS_2-SGP_2	**Elektrokimyasal**	**1270 / 0.1C**	**180 / 10C**	**100**	**90%**
MoS_2-SGP_3	**Elektrokimyasal**	**1433 / 0.1C**	**248 / 10C**	**100**	**90%**
MoS_2-SGP_4	**Elektrokimyasal**	**1301 / 0.1C**	**170 / 10C**	**100**	**86%**
MoS_2-SGP_5	**Elektrokimyasal**	**1100 / 0.1C**	**160 / 10C**	**100**	**75%**
MoS_2-SGP_6	**Elektrokimyasal**	**1115 / 0.1C**	**120 / 10C**	**100**	**70%**
MoS_2-SGP_7	**Elektrokimyasal**	**1425 / 0.1C**	**116 / 10C**	**100**	**65%**
MoS_2-SGP_8	**Elektrokimyasal**	**1263 / 0.1C**	**140 / 10C**	**100**	**78%**

Bu çalışmada, elektrokimyasal yöntemle üretilen 2H-MoS_2@P ve MoS_2-SGP kompozit anot malzemelerinin özgül kapasiteleri, çevrim kararlılıkları ve kapasite koruma oranları karşılaştırmalı olarak incelenmiştir. **Tablo 4.14**'te, her bir numunenin başlangıç özgül kapasitesi (0.1 C akım yoğunluğunda), 10 C akım yoğunluğundaki kapasitesi ve 100 çevrim sonundaki kapasite koruma oranları özetlenmiştir.

4.4 Genel Değerlendirme ve Öneriler

Bu tez çalışmasında, dönüşümlü voltametri yöntemi kullanılarak, oda koşullarında ve tek adımda kükürt katkılı grafen (S-GT) ve molibden disülfür (2H-MoS_2) tozlarının sentezlenmesi başarıyla gerçekleştirilmiştir. Çalışma kapsamında, grafen yapısına -C-S-C- ve C-SO_x (x: 2,3) fonksiyonel gruplarının etkin bir şekilde entegre edilebildiği gösterilmiş, sentezlenen S-GT numunelerinin 2 ila 10 katman arasında değişen çok katmanlı bir yapıya ve 32 ila 77 grafen halkasından oluşan bir düzene sahip olduğu belirlenmiştir. Bu bulgular, dönüşümlü voltametri yönteminin, karmaşık fonksiyonel grupların grafen yapısına kontrollü bir biçimde bağlanmasında etkili bir teknik olarak kullanılabileceğini ortaya koymaktadır.

MoS_2 sentezinde ise, yine dönüşümlü voltametri esaslı, basit, çevre dostu ve düşük maliyetli bir elektrokimyasal yöntem geliştirilmiştir. Elde edilen 2H fazlı MoS_2 yapısının, geniş bir voltaj aralığında yüksek çevrim kararlılığı sergilediği, 0,1C akım yoğunluğunda yaklaşık 820 mAh/g tersinir kapasiteye ulaştığı ve 100 çevrim boyunca Coulombic verimliliğin %73'ün üzerinde korunduğu tespit edilmiştir. Bu yüksek lityum depolama kapasitesi, 2H-MoS_2 yapısındaki etkili lityum interkalasyonu ve kısmi nanotüp oluşumları ile ilişkilendirilmiştir. Nanotüp benzeri yapıların, aktif yüzey alanını artırarak elektrokimyasal performansa katkıda bulunduğu değerlendirilmiştir.

Çalışmada ayrıca, MoS_2-SGP_3 numunesi özelinde elde edilen sonuçlar dikkat çekicidir. Bu numune, 0,1C akım yoğunluğunda 1400 mAh/g düzeyinde spesifik kapasite sunmuş, yüksek akım yoğunluklarında (10C) ise 100 döngü sonunda başlangıç kapasitesinin %90'ını koruyarak üstün bir çevrim dayanımı göstermiştir. Bununla birlikte, şarj-deşarj süreçlerinde %100 Coulombic verimliliğin korunması, malzemenin lityum-iyon pillerde uzun ömürlü ve kararlı bir performans sergileyebileceğini ortaya koymaktadır. Bu bulgular, geliştirilen MoS_2 ve S-GT bazlı kompozit yapıların, yeni nesil enerji depolama sistemlerinde yüksek enerji yoğunluğu ve uzun çevrim ömrü sunabilen güçlü anot malzeme adayları arasında yer aldığını göstermektedir.

Öneriler

Bu tez çalışmasında elde edilen bulgular doğrultusunda, gelecekteki çalışmalara katkı sağlaması amacıyla aşağıdaki öneriler sunulmaktadır:

- **Malzeme Stabilitesinin Uzun Süreli İncelenmesi:** Yüksek performans gösteren MoS_2-SGP_3 ve benzeri anot malzemelerinin daha uzun çevrim sayıları ile test edilmesi ve çevrim ömrü boyunca yapısal değişimlerin izlenmesi gerekmektedir.
- **Elektrolit-Malzeme Etkileşimlerinin Araştırılması:** Farklı elektrolit sistemleri (organik, katı hal, hibrit) ile uyumluluğun detaylı olarak incelenmesi, malzeme performansının farklı hücre konfigürasyonlarında da doğrulanmasını sağlayacaktır.
- **Tam Hücre Uygulamaları:** Laboratuvar ölçeğinde yarım hücrelerde elde edilen başarılı sonuçların, tam hücre tasarımlarıyla doğrulanması ve tam hücre performansının değerlendirilmesi, endüstriyel uygulanabilirlik açısından önem taşımaktadır.
- **İleri Yapısal Karakterizasyon:** Döngü öncesi ve sonrası malzeme yapılarının detaylı analizlerinin yapılması, özellikle TEM, XPS ve Raman spektroskopisi ile elektrokimyasal degradasyon mekanizmalarının anlaşılmasına katkı sağlayacaktır.
- **Sentez Sürecinin Ölçeklenebilirliği ve Sürdürülebilirliği:** Geliştirilen elektrokimyasal yöntemin endüstriyel ölçekte uygulanabilirliğinin araştırılması, enerji tüketimi, maliyet analizleri ve çevresel etkilerin değerlendirilmesi sürdürülebilir üretim açısından kritik öneme sahiptir.

Sonuç olarak, bu çalışma kapsamında geliştirilen elektrokimyasal sentez yaklaşımı, hem grafen türevi malzemelerde fonksiyonel grup modifikasyonu hem de MoS_2 bazlı anot malzemelerinin üretimi için çevre dostu, kontrollü ve maliyet etkin bir yöntem olarak öne çıkmakta; bu alanda yürütülecek ileri çalışmalar için sağlam bir temel teşkil etmektedir.

KAYNAKÇA

[1] M. Gencten and Y. Sahin, "A critical review on progress of the electrode materials of vanadium redox flow battery," *Int. J. Energy Res.*, vol. 44, no. 10, pp. 7903–7923, 2020, doi: 10.1002/er.5487.

[2] O. Gorduk, S. Gorduk, M. Gencten, M. Sahin, and Y. Sahin, "One-step electrochemical preparation of ternary phthalocyanine/acid-activated multiwalled carbon nanotube/polypyrrole-based electrodes and their supercapacitor applications," *Int. J. Energy Res.*, vol. 44, no. 11, pp. 9093–9111, 2020, doi: 10.1002/er.5634.

[3] V. Keskin, "Energy- and exergy-based economical and environmental (4E) evaluation of the influence of natural pollutants on PV array performance," *J. Therm. Anal. Calorim.*, vol. 149, no. 11, pp. 5523–5541, Jun. 2024, doi: 10.1007/s10973-024-13160-1.

[4] P. A. Østergaard, N. Duic, Y. Noorollahi, H. Mikulcic, and S. Kalogirou, "Sustainable development using renewable energy technology," *Renew. Energy*, vol. 146, pp. 2430–2437, 2020, doi: 10.1016/j.renene.2019.08.094.

[5] V. KESKİN, "EXERGOECONOMIC ANALYSIS OF A PHOTOVOLTAIC ARRAY AFFECTED BY DYNAMIC SHADING," *J. Sci. Reports-A*, no. 052, pp. 35–50, Mar. 2023, doi: 10.59313/jsr-a.1197773.

[6] N. Kocyigit, S. Dinc Zor, O. Yagci, S. B. Uzuncam, and M. B. Arvas, "ZnO-NF/Graphene/Nafion as electrode platform for some pharmaceutical active ingredients sensor and energy storage applications," *Synth. Met.*, vol. 311, p. 117795, Apr. 2025, doi: 10.1016/j.synthmet.2024.117795.

[7] A. V. Keskin, M. Gençten, S. Bozar, M. B. Arvas, S. Güneş, and Y. Sahin, "Preparation of anatase form of TiO2 thin film at room temperature by electrochemical method as an alternative electron transport layer for inverted type organic solar cells," *Thin Solid Films*, vol. 706, no. May, 2020, doi: 10.1016/j.tsf.2020.138093.

[8] J. Subtil Lacerda and J. C. J. M. van den Bergh, "Effectiveness of an 'open innovation' approach in renewable energy: Empirical evidence from a survey on solar and wind power," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 118, no. August 2018, p. 109505, 2020, doi: 10.1016/j.rser.2019.109505.

[9] A. V. Hacınecipoğlu, M. Gençten, M. B. Arvas, and Y. Sahin, "Preparation of Spinel Form Co_3O_4 and CoO_2 Thin Film at Low Temperature by Electrochemical Method as a Thin Film Oxide Layer," *ECS J. Solid State Sci. Technol.*, vol. 11, no. 8, p. 081014, Aug. 2022, doi: 10.1149/2162-8777/ac8a6f.

[10] N. Koçyiğit *et al.*, “Novel Ball-Type Phthalocyanines with Eight Benzotriazole Groups: Synthesis, Computational DFT Studies, and Supercapacitor Properties,” *ECS J. Solid State Sci. Technol.*, vol. 13, no. 11, p. 113004, Nov. 2024, doi: 10.1149/2162-8777/ad8c7f.

[11] A. Mansuroglu, M. Gencten, M. B. Arvas, M. Sahin, A. E. Bozdoğan, and Y. Sahin, “A novel electrolyte additive for gel type valve regulated lead acid batteries: Sulfur doped graphene oxide,” *Int. J. Energy Res.*, vol. 45, no. 15, pp. 21390–21402, 2021, doi: 10.1002/er.7189.

[12] M. Gencten, M. Almarzoge, A. V. Hacınecipoğlu, and B. Birol, “Graphene,” in *Reference Module in Earth Systems and Environmental Sciences*, Elsevier, 2024. doi: 10.1016/B978-0-44-313219-3.00014-9.

[13] A. V. Hacinecipoğlu, S. Efeoğlu, B. Kir, B. Balik, and M. Gencten, “Production and applications of lead (II) oxide/poly(aniline-co-thiophene) composite materials for enhanced supercapacitor performance,” *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, vol. 35, no. 14, p. 941, May 2024, doi: 10.1007/s10854-024-12706-1.

[14] H. Gursu, M. Gencten, and Y. Sahin, “Synthesis of Phosphorus Doped Graphenes via the Yucel’s Method as the Positive Electrode of a Vanadium Redox Flow Battery,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 168, no. 6, p. 060504, 2021, doi: 10.1149/1945-7111/ac0457.

[15] Y. Li and D. Ye, “Carbon-Based Polymer Nanocomposite for Lithium-Ion Batteries,” in *Carbon-Based Polymer Nanocomposites for Environmental and Energy Applications*, Elsevier, 2018, pp. 537–557. doi: 10.1016/B978-0-12-813574-7.00021-6.

[16] H. Gürsu *et al.*, “Preparation of N-doped graphene powders by cyclic voltammetry and a potential application of them: Anode materials of Li-ion batteries,” *Int. J. Energy Res.*, vol. 43, no. 10, pp. 5346–5354, Aug. 2019, doi: 10.1002/er.4618.

[17] M. Liang and L. Zhi, “Graphene-based electrode materials for rechargeable lithium batteries,” *J. Mater. Chem.*, vol. 19, no. 33, p. 5871, 2009, doi: 10.1039/b901551e.

[18] H. Gürsu *et al.*, “A novel green and one-step electrochemical method for production of sulfur-doped graphene powders and their performance as an anode in Li-ion battery,” *Ionics (Kiel).*, vol. 26, no. 10, pp. 4909–4919, Oct. 2020, doi: 10.1007/s11581-020-03671-w.

[19] M. Al-Bujasim, M. Gencten, K. B. Donmez, M. B. Arvas, N. Karatepe, and Y. Sahin, “A Tripartite Composite Incorporating Nitrogen-Doped Graphene Oxide, Polypyrrole, and Silica for Lithium-Ion Battery Anodes,” *ECS J. Solid State Sci. Technol.*, vol. 13, no. 5, p. 051001, May 2024, doi: 10.1149/2162-8777/ad423b.

[20] S. Goriparti, E. Miele, F. De Angelis, E. Di Fabrizio, R. Proietti Zaccaria, and C. Capiglia, “Review on recent progress of nanostructured anode materials for Li-ion batteries,” *J. Power Sources*, vol. 257, pp. 421–443, Jul. 2014, doi: 10.1016/j.jpowsour.2013.11.103.

[21] J. Cho, “Porous Si anode materials for lithium rechargeable batteries,” *J.*

Mater. Chem., vol. 20, no. 20, pp. 4009–4014, 2010, doi: 10.1039/b923002e.

[22] Y. Yu, L. Gu, A. Dhanabalan, C. H. Chen, and C. Wang, "Three-dimensional porous amorphous SnO2 thin films as anodes for Li-ion batteries," *Electrochim. Acta*, vol. 54, no. 28, pp. 7227–7230, 2009, doi: 10.1016/j.electacta.2009.07.028.

[23] Mehmet Kozak and Şerife Kozak, "ENERJİ DEPOLAMA YÖNTEMLERİ," *Uluslararası Teknol. Bilim. Derg.*, vol. 4, no. 2, pp. 17–29, 2012.

[24] K. Makieła, B. Mazur, and J. Głowacki, "The Impact of Renewable Energy Supply on Economic Growth and Productivity," *Energies*, vol. 15, no. 13, p. 4808, Jun. 2022, doi: 10.3390/en15134808.

[25] M. Khezri, M. S. Karimi, J. Mamkhezri, R. Ghazal, and L. Blank, "Assessing the Impact of Selected Determinants on Renewable Energy Sources in the Electricity Mix: The Case of ASEAN Countries," *Energies*, vol. 15, no. 13, p. 4604, Jun. 2022, doi: 10.3390/en15134604.

[26] Y. Zhu and C. Huo, "The Impact of Agricultural Production Efficiency on Agricultural Carbon Emissions in China," *Energies*, vol. 15, no. 12, p. 4464, Jun. 2022, doi: 10.3390/en15124464.

[27] S. Roosjen, M. Glushenkov, A. Kronberg, and S. Kersten, "Waste Heat Recovery Systems with Isobaric Expansion Technology Using Pure and Mixed Working Fluids," *Energies*, vol. 15, no. 14, p. 5265, Jul. 2022, doi: 10.3390/en15145265.

[28] D. Shiojiri, T. Iida, N. Hirayama, Y. Imai, H. Sugawara, and J. Kusaka, "Recent Studies on the Environmentally Benign Alkaline-Earth Silicide Mg2Si for Middle-Temperature Thermoelectric Applications," *Energies*, vol. 15, no. 13, p. 4859, Jul. 2022, doi: 10.3390/en15134859.

[29] C. C. Sousa, J. Martins, Ó. Carvalho, M. Coelho, A. S. Moita, and F. P. Brito, "Assessment of an Exhaust Thermoelectric Generator Incorporating Thermal Control Applied to a Heavy Duty Vehicle," *Energies*, vol. 15, no. 13, p. 4787, Jun. 2022, doi: 10.3390/en15134787.

[30] T. Wilberforce, O. Ijaodola, A. Baroutaji, E. Ogungbemi, and A. G. Olabi, "Effect of Bipolar Plate Material on Proton Exchange Membrane Fuel Cell Performance," *Energies*, vol. 15, no. 5, p. 1886, Mar. 2022, doi: 10.3390/en15051886.

[31] A. Alaswad *et al.*, "Technical and Commercial Challenges of Proton-Exchange Membrane (PEM) Fuel Cells," *Energies*, vol. 14, no. 1, p. 144, Dec. 2020, doi: 10.3390/en14010144.

[32] A. G. Olabi, T. Wilberforce, E. T. Sayed, K. Elsaid, and M. A. Abdelkareem, "Prospects of Fuel Cell Combined Heat and Power Systems," *Energies*, vol. 13, no. 16, p. 4104, Aug. 2020, doi: 10.3390/en13164104.

[33] R. Said, M. I. Bhatti, and A. I. Hunjra, "Toward Understanding Renewable Energy and Sustainable Development in Developing and Developed Economies: A Review," *Energies*, vol. 15, no. 15, p. 5349, Jul. 2022, doi: 10.3390/en15155349.

[34] G. Meirinhos, M. Malebo, A. Cardoso, R. Silva, and R. Rêgo, "Information

and Public Knowledge of the Potential of Alternative Energies," *Energies*, vol. 15, no. 13, p. 4928, Jul. 2022, doi: 10.3390/en15134928.

[35] N. Ahmed *et al.*, "Exploring the Causal Relationship among Green Taxes, Energy Intensity, and Energy Consumption in Nordic Countries: Dumitrescu and Hurlin Causality Approach," *Energies*, vol. 15, no. 14, p. 5199, Jul. 2022, doi: 10.3390/en15145199.

[36] E. Sayed *et al.*, "Renewable Energy and Energy Storage Systems," *Energies*, vol. 16, no. 3, p. 1415, Feb. 2023, doi: 10.3390/en16031415.

[37] J. Mitali, S. Dhinakaran, and A. A. Mohamad, "Energy storage systems: a review," *Energy Storage Sav.*, vol. 1, no. 3, pp. 166–216, Sep. 2022, doi: 10.1016/j.enss.2022.07.002.

[38] B. Dunn, H. Kamath, and J.-M. Tarascon, "Electrical Energy Storage for the Grid: A Battery of Choices," *Science (80-.).*, vol. 334, no. 6058, pp. 928–935, Nov. 2011, doi: 10.1126/science.1212741.

[39] M. Winter and R. J. Brodd, "What Are Batteries, Fuel Cells, and Supercapacitors?," *Chem. Rev.*, vol. 104, no. 10, pp. 4245–4270, Oct. 2004, doi: 10.1021/cr020730k.

[40] K. A. Cook-Chennault, N. Thambi, and A. M. Sastry, "Powering MEMS portable devices—a review of non-regenerative and regenerative power supply systems with special emphasis on piezoelectric energy harvesting systems," *Smart Mater. Struct.*, vol. 17, no. 4, p. 043001, Aug. 2008, doi: 10.1088/0964-1726/17/4/043001.

[41] W. van Schalkwijk and B. Scosati, *Advances in Lithium-Ion Batteries*. Boston, MA: Springer US, 2002. doi: 10.1007/b113788.

[42] M.-S. Balogun *et al.*, "A review of the development of full cell lithium-ion batteries: The impact of nanostructured anode materials," *Nano Res.*, vol. 9, no. 10, pp. 2823–2851, Oct. 2016, doi: 10.1007/s12274-016-1171-1.

[43] J.-M. Tarascon and M. Armand, "Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries," *Nature*, vol. 414, no. 6861, pp. 359–367, Nov. 2001, doi: 10.1038/35104644.

[44] Y. Chao, "Molybdenum Disulfide/Carbon Composites for Lithium Ion Batteries," 2020, [Online]. Available: https://ro.uow.edu.au/theses1

[45] P. Simon and Y. Gogotsi, "Materials for electrochemical capacitors," *Nat. Mater.*, vol. 7, no. 11, pp. 845–854, Nov. 2008, doi: 10.1038/nmat2297.

[46] L. Ji, Z. Lin, M. Alcoutlabi, and X. Zhang, "Recent developments in nanostructured anode materials for rechargeable lithium-ion batteries," *Energy Environ. Sci.*, vol. 4, no. 8, p. 2682, 2011, doi: 10.1039/c0ee00699h.

[47] N. Nitta, F. Wu, J. T. Lee, and G. Yushin, "Li-ion battery materials: present and future," *Mater. Today*, vol. 18, no. 5, pp. 252–264, Jun. 2015, doi: 10.1016/j.mattod.2014.10.040.

[48] M. S. Whittingham, "Lithium Batteries and Cathode Materials," *Chem. Rev.*, vol. 104, no. 10, pp. 4271–4302, Oct. 2004, doi: 10.1021/cr020731c.

[49] J. W. Fergus, "Recent developments in cathode materials for lithium ion batteries," *J. Power Sources*, vol. 195, no. 4, pp. 939–954, Feb. 2010, doi:

10.1016/j.jpowsour.2009.08.089.

[50] K. M. Abraham, “Prospects and Limits of Energy Storage in Batteries,” *J. Phys. Chem. Lett.*, vol. 6, no. 5, pp. 830–844, Mar. 2015, doi: 10.1021/jz5026273.

[51] R. Younesi, G. M. Veith, P. Johansson, K. Edström, and T. Vegge, “Lithium salts for advanced lithium batteries: Li–metal, Li–O2 , and Li–S,” *Energy Environ. Sci.*, vol. 8, no. 7, pp. 1905–1922, 2015, doi: 10.1039/C5EE01215E.

[52] H. Lee, M. Yanilmaz, O. Toprakci, K. Fu, and X. Zhang, “A review of recent developments in membrane separators for rechargeable lithium-ion batteries,” *Energy Environ. Sci.*, vol. 7, no. 12, pp. 3857–3886, 2014, doi: 10.1039/C4EE01432D.

[53] A. N. Jansen, K. Amine, and G. L. Henriksen, “Low-cost flexible packaging for high-power Li-Ion HEV batteries.,” Argonne, IL (United States), Jun. 2004. doi: 10.2172/828774.

[54] J.-M. Tarascon and M. Armand, “Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries,” in *Materials for Sustainable Energy*, Co-Published with Macmillan Publishers Ltd, UK, 2010, pp. 171–179. doi: 10.1142/9789814317665_0024.

[55] H. Li, Z. Wang, L. Chen, and X. Huang, “Research on Advanced Materials for Li-ion Batteries,” *Adv. Mater.*, vol. 21, no. 45, pp. 4593–4607, Dec. 2009, doi: 10.1002/adma.200901710.

[56] J. B. Goodenough and Y. Kim, “Challenges for Rechargeable Li Batteries,” *Chem. Mater.*, vol. 22, no. 3, pp. 587–603, Feb. 2010, doi: 10.1021/cm901452z.

[57] R. Tian *et al.*, “The effect of annealing on a 3D SnO2/graphene foam as an advanced lithium-ion battery anode,” *Sci. Rep.*, vol. 6, no. 1, p. 19195, Jan. 2016, doi: 10.1038/srep19195.

[58] R. Wang *et al.*, “Solvothermal-Induced Self-Assembly of Fe2O3/GS Aerogels for High Li-Storage and Excellent Stability,” *Small*, vol. 10, no. 11, pp. 2260–2269, Jun. 2014, doi: 10.1002/smll.201303371.

[59] H. Duan, J. Gnanaraj, X. Chen, B. Li, and J. Liang, “Fabrication and characterization of Fe3O4-based Cu nanostructured electrode for Li-ion battery,” *J. Power Sources*, vol. 185, no. 1, pp. 512–518, Oct. 2008, doi: 10.1016/j.jpowsour.2008.06.078.

[60] Y. Sun, J. Wang, B. Zhao, R. Cai, R. Ran, and Z. Shao, “Binder-free α-MoO3 nanobelt electrode for lithium-ion batteries utilizing van der Waals forces for film formation and connection with current collector,” *J. Mater. Chem. A*, vol. 1, no. 15, p. 4736, 2013, doi: 10.1039/c3ta01285a.

[61] P. Wu, H. Wang, Y. Tang, Y. Zhou, and T. Lu, “Three-Dimensional Interconnected Network of Graphene-Wrapped Porous Silicon Spheres: In Situ Magnesiothermic-Reduction Synthesis and Enhanced Lithium-Storage Capabilities,” *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 6, no. 5, pp. 3546–3552, Mar. 2014, doi: 10.1021/am405725u.

[62] W.-J. Zhang, “A review of the electrochemical performance of alloy anodes

for lithium-ion batteries," *J. Power Sources*, vol. 196, no. 1, pp. 13–24, Jan. 2011, doi: 10.1016/j.jpowsour.2010.07.020.

[63] X. Hu, W. Zhang, X. Liu, Y. Mei, and Y. Huang, "Nanostructured Mo-based electrode materials for electrochemical energy storage," *Chem. Soc. Rev.*, vol. 44, no. 8, pp. 2376–2404, 2015, doi: 10.1039/C4CS00350K.

[64] C. N. R. Rao, H. S. S. Ramakrishna Matte, and U. Maitra, "Graphene Analogues of Inorganic Layered Materials," *Angew. Chemie Int. Ed.*, vol. 52, no. 50, pp. 13162–13185, Dec. 2013, doi: 10.1002/anie.201301548.

[65] N. R. Chodankar, A. K. Nanjundan, D. Losic, D. P. Dubal, and J.-B. Baek, "Graphene and molybdenum disulphide hybrids for energy applications: an update," *Mater. Today Adv.*, vol. 6, p. 100053, Jun. 2020, doi: 10.1016/j.mtadv.2019.100053.

[66] N. A. Kumar, M. A. Dar, R. Gul, and J.-B. Baek, "Graphene and molybdenum disulfide hybrids: synthesis and applications," *Mater. Today*, vol. 18, no. 5, pp. 286–298, Jun. 2015, doi: 10.1016/j.mattod.2015.01.016.

[67] S. Stankovich *et al.*, "Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide," *Carbon N. Y.*, vol. 45, no. 7, pp. 1558–1565, Jun. 2007, doi: 10.1016/j.carbon.2007.02.034.

[68] Y. Zhu *et al.*, "Graphene and Graphene Oxide: Synthesis, Properties, and Applications," *Adv. Mater.*, vol. 22, no. 35, pp. 3906–3924, Sep. 2010, doi: 10.1002/adma.201001068.

[69] M. D. Stoller, S. Park, Y. Zhu, J. An, and R. S. Ruoff, "Graphene-Based Ultracapacitors," *Nano Lett.*, vol. 8, no. 10, pp. 3498–3502, Oct. 2008, doi: 10.1021/nl802558y.

[70] S.-H. Lee *et al.*, "Graphene–Nanotube–Iron Hierarchical Nanostructure as Lithium Ion Battery Anode," *ACS Nano*, vol. 7, no. 5, pp. 4242–4251, May 2013, doi: 10.1021/nn4007253.

[71] X. Li and L. Zhi, "Graphene hybridization for energy storage applications," *Chem. Soc. Rev.*, vol. 47, no. 9, pp. 3189–3216, 2018, doi: 10.1039/C7CS00871F.

[72] Y. Jung, J. Shen, Y. Sun, and J. J. Cha, "Chemically Synthesized Heterostructures of Two-Dimensional Molybdenum/Tungsten-Based Dichalcogenides with Vertically Aligned Layers," *ACS Nano*, vol. 8, no. 9, pp. 9550–9557, Sep. 2014, doi: 10.1021/nn503853a.

[73] J. R. Brent, N. Savjani, and P. O'Brien, "Synthetic approaches to two-dimensional transition metal dichalcogenide nanosheets," *Prog. Mater. Sci.*, vol. 89, pp. 411–478, Aug. 2017, doi: 10.1016/j.pmatsci.2017.06.002.

[74] R. Kumar *et al.*, "A review on synthesis of graphene, h-BN and MoS2 for energy storage applications: Recent progress and perspectives," *Nano Res.*, vol. 12, no. 11, pp. 2655–2694, Nov. 2019, doi: 10.1007/s12274-019-2467-8.

[75] D. Sarkar *et al.*, "Expanding Interlayer Spacing in MoS2 for Realizing an Advanced Supercapacitor," *ACS Energy Lett.*, vol. 4, no. 7, pp. 1602–1609, Jul. 2019, doi: 10.1021/acsenergylett.9b00983.

[76] Y. Huang, J. Guo, Y. Kang, Y. Ai, and C. M. Li, “Two dimensional atomically thin MoS2 nanosheets and their sensing applications,” *Nanoscale*, vol. 7, no. 46, pp. 19358–19376, 2015, doi: 10.1039/C5NR06144J.

[77] G. Li *et al.*, “All The Catalytic Active Sites of MoS2 for Hydrogen Evolution,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 138, no. 51, pp. 16632–16638, Dec. 2016, doi: 10.1021/jacs.6b05940.

[78] A. Paravannoor and A. Babu, “MoS2/Graphene nanocomposites for efficient electrochemical energy storage - A novel strategy based on electrolyte formulation,” *Surfaces and Interfaces*, vol. 14, pp. 256–261, Mar. 2019, doi: 10.1016/j.surfin.2018.11.006.

[79] D. Sarmah and A. Kumar, “Layer-by-layer self-assembly of ternary MoS2-rGO@PPyNTs nanocomposites for high performance supercapacitor electrode,” *Synth. Met.*, vol. 243, pp. 75–89, Sep. 2018, doi: 10.1016/j.synthmet.2018.06.001.

[80] J. Xiao, D. Choi, L. Cosimbescu, P. Koech, J. Liu, and J. P. Lemmon, “Exfoliated MoS2 Nanocomposite as an Anode Material for Lithium Ion Batteries,” *Chem. Mater.*, vol. 22, no. 16, pp. 4522–4524, Aug. 2010, doi: 10.1021/cm101254j.

[81] Y. Jiao, A. Mukhopadhyay, Y. Ma, L. Yang, A. M. Hafez, and H. Zhu, “Ion Transport Nanotube Assembled with Vertically Aligned Metallic MoS $_2$ for High Rate Lithium-Ion Batteries,” *Adv. Energy Mater.*, vol. 8, no. 15, May 2018, doi: 10.1002/aenm.201702779.

[82] P. D. Tran *et al.*, “Copper molybdenum sulfide: a new efficient electrocatalyst for hydrogen production from water,” *Energy Environ. Sci.*, vol. 5, no. 10, p. 8912, 2012, doi: 10.1039/c2ee22611a.

[83] D. Merki and X. Hu, “Recent developments of molybdenum and tungsten sulfides as hydrogen evolution catalysts,” *Energy Environ. Sci.*, vol. 4, no. 10, p. 3878, 2011, doi: 10.1039/c1ee01970h.

[84] A. P. Nayak *et al.*, “Pressure-induced semiconducting to metallic transition in multilayered molybdenum disulphide,” *Nat. Commun.*, vol. 5, no. 1, p. 3731, May 2014, doi: 10.1038/ncomms4731.

[85] X. Geng *et al.*, “Twodimensional water-coupled metallic MoS2 with nanochannels for ultrafast supercapacitors,” *Nano Lett.*, vol. 17, no. 3, pp. 1825–1832, Mar. 2017, doi: 10.1021/acs.nanolett.6b05134.

[86] K. Lee, H. Kim, M. Lotya, J. N. Coleman, G. Kim, and G. S. Duesberg, “Electrical Characteristics of Molybdenum Disulfide Flakes Produced by Liquid Exfoliation,” *Adv. Mater.*, vol. 23, no. 36, pp. 4178–4182, Sep. 2011, doi: 10.1002/adma.201101013.

[87] X. Geng, Y. Jiao, Y. Han, A. Mukhopadhyay, L. Yang, and H. Zhu, “Freestanding Metallic 1T MoS2 with Dual Ion Diffusion Paths as High Rate Anode for Sodium-Ion Batteries,” *Adv. Funct. Mater.*, vol. 27, no. 40, Oct. 2017, doi: 10.1002/adfm.201702998.

[88] Y. Wang *et al.*, “One-dimensional nanostructures for flexible supercapacitors,” *J. Mater. Chem. A*, vol. 3, no. 32, pp. 16382–16392, 2015, doi: 10.1039/C5TA03467A.

[89] S. Yang *et al.*, “Hierarchical 1T-MoS2 nanotubular structures for enhanced supercapacitive performance,” *J. Mater. Chem. A*, vol. 5, no. 45, pp. 23704–23711, 2017, doi: 10.1039/C7TA08115D.

[90] R. Kappera *et al.*, “Phase-engineered low-resistance contacts for ultrathin MoS2 transistors,” *Nat. Mater.*, vol. 13, no. 12, pp. 1128–1134, Dec. 2014, doi: 10.1038/nmat4080.

[91] Y. Wang *et al.*, “Preventing Graphene Sheets from Restacking for High-Capacitance Performance,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 115, no. 46, pp. 23192–23197, Nov. 2011, doi: 10.1021/jp206444e.

[92] D. P. Dubal, O. Ayyad, V. Ruiz, and P. Gómez-Romero, “Hybrid energy storage: the merging of battery and supercapacitor chemistries,” *Chem. Soc. Rev.*, vol. 44, no. 7, pp. 1777–1790, 2015, doi: 10.1039/C4CS00266K.

[93] Y. Deng, L. Ding, Q. Liu, L. Zhan, Y. Wang, and S. Yang, “Two-dimensional MoS2-graphene hybrid nanosheets for high gravimetric and volumetric lithium storage,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 437, pp. 384–389, Apr. 2018, doi: 10.1016/j.apsusc.2017.12.020.

[94] B. Radisavljevic, A. Radenovic, J. Brivio, V. Giacometti, and A. Kis, “Single-layer MoS2 transistors,” *Nat. Nanotechnol.*, vol. 6, no. 3, pp. 147–150, Mar. 2011, doi: 10.1038/nnano.2010.279.

[95] Z. Wang and B. Mi, “Environmental Applications of 2D Molybdenum Disulfide (MoS_2) Nanosheets,” *Environ. Sci. Technol.*, vol. 51, no. 15, pp. 8229–8244, Aug. 2017, doi: 10.1021/acs.est.7b01466.

[96] L. David, R. Bhandavat, and G. Singh, “MoS2 /Graphene Composite Paper for Sodium-Ion Battery Electrodes,” *ACS Nano*, vol. 8, no. 2, pp. 1759–1770, Feb. 2014, doi: 10.1021/nn406156b.

[97] M. Velický and P. S. Toth, “From two-dimensional materials to their heterostructures: An electrochemist’s perspective,” *Appl. Mater. Today*, vol. 8, pp. 68–103, Sep. 2017, doi: 10.1016/j.apmt.2017.05.003.

[98] X. Li *et al.*, “Large-Area Synthesis of High-Quality and Uniform Graphene Films on Copper Foils,” *Science (80-.).*, vol. 324, no. 5932, pp. 1312–1314, Jun. 2009, doi: 10.1126/science.1171245.

[99] K.-K. Liu *et al.*, “Growth of Large-Area and Highly Crystalline MoS_2 Thin Layers on Insulating Substrates,” *Nano Lett.*, vol. 12, no. 3, pp. 1538–1544, Mar. 2012, doi: 10.1021/nl2043612.

[100] Y. Zhan, Z. Liu, S. Najmaei, P. M. Ajayan, and J. Lou, “Large-Area Vapor-Phase Growth and Characterization of MoS2 Atomic Layers on a SiO2 Substrate,” *Small*, vol. 8, no. 7, pp. 966–971, Apr. 2012, doi: 10.1002/smll.201102654.

[101] C. Zhi, Y. Bando, C. Tang, H. Kuwahara, and D. Golberg, “Large-Scale Fabrication of Boron Nitride Nanosheets and Their Utilization in Polymeric Composites with Improved Thermal and Mechanical Properties,” *Adv. Mater.*, vol. 21, no. 28, pp. 2889–2893, Jul. 2009, doi: 10.1002/adma.200900323.

[102] J. N. Coleman *et al.*, “Two-Dimensional Nanosheets Produced by Liquid Exfoliation of Layered Materials,” *Science (80-.).*, vol. 331, no. 6017, pp.

568–571, Feb. 2011, doi: 10.1126/science.1194975.

[103] H. S. S. Ramakrishna Matte *et al.*, "MoS2 and WS2 Analogues of Graphene," *Angew. Chemie Int. Ed.*, vol. 49, no. 24, pp. 4059–4062, Jun. 2010, doi: 10.1002/anie.201000009.

[104] Q. Hu *et al.*, "In situ catalytic formation of graphene-like graphitic layer decoration on Na 3 V2-x Ga x (PO4) 3 ($0 \leq x \leq 0.6$) for ultrafast and high energy sodium storage," *J. Mater. Chem. A*, vol. 7, no. 9, pp. 4660–4667, 2019, doi: 10.1039/C8TA11890F.

[105] A. V. Hacinecipoglu, O. Demir, M. Gencten, and Y. Sahin, "One-Step Electrochemical Synthesis of Molybdenum-Disulfide-Based Materials for Enhanced Supercapacitor Performance," *ECS J. Solid State Sci. Technol.*, vol. 13, no. 7, p. 071005, 2024, doi: 10.1149/2162-8777/ad6639.

[106] H. Gursu, M. Gencten, and Y. Sahin, "Preparation of sulphur-doped graphene-based electrodes by cyclic voltammetry: A potential application for vanadium redox flow battery," *Int. J. Electrochem. Sci.*, vol. 13, no. 1, pp. 875–885, 2018, doi: 10.20964/2018.01.71.

[107] H. Gürsu, M. Gençten, and Y. Şahin, "Cyclic voltammetric preparation of graphene-coated electrodes for positive electrode materials of vanadium redox flow battery," *Ionics (Kiel).*, vol. 24, no. 11, pp. 3641–3654, 2018, doi: 10.1007/s11581-018-2547-x.

[108] H. Gürsu, M. Gençten, and Y. Şahin, "Cyclic voltammetric preparation of graphene-coated electrodes for positive electrode materials of vanadium redox flow battery," *Ionics (Kiel).*, vol. 24, no. 11, pp. 3641–3654, Nov. 2018, doi: 10.1007/s11581-018-2547-x.

[109] H. Gürsu, M. Gençten, and Y. Şahin, "One-step electrochemical preparation of graphene-coated pencil graphite electrodes by cyclic voltammetry and their application in vanadium redox batteries," *Electrochim. Acta*, vol. 243, pp. 239–249, Jul. 2017, doi: 10.1016/j.electacta.2017.05.065.

[110] Y. Tian, Z. Wei, X. Wang, S. Peng, X. Zhang, and W. Liu, "Plasma-etched, S-doped graphene for effective hydrogen evolution reaction," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 42, no. 7, pp. 4184–4192, Feb. 2017, doi: 10.1016/j.ijhydene.2016.09.142.

[111] H. Gursu *et al.*, "Production of chlorine-containing functional group doped graphene powders using Yucel's method as anode materials for Li-ion batteries," *RSC Adv.*, vol. 11, no. 63, pp. 40059–40071, 2021, doi: 10.1039/d1ra07653a.

[112] P. Kun, F. Wéber, and C. Balázsi, "Preparation and examination of multilayer graphene nanosheets by exfoliation of graphite in high efficient attritor mill," *Cent. Eur. J. Chem.*, vol. 9, no. 1, pp. 47–51, 2011, doi: 10.2478/s11532-010-0137-5.

[113] A. S. Pawbake *et al.*, "Temperature and pressure dependent Raman spectroscopy of plasma treated multilayer graphene nanosheets," *Diam. Relat. Mater.*, vol. 84, pp. 146–156, Apr. 2018, doi: 10.1016/j.diamond.2018.03.021.

[114] J. Wang, K. K. Manga, Q. Bao, and K. P. Loh, "High-Yield Synthesis of

Few-Layer Graphene Flakes through Electrochemical Expansion of Graphite in Propylene Carbonate Electrolyte," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 133, no. 23, pp. 8888–8891, Jun. 2011, doi: 10.1021/ja203725d.

[115] H. Yin *et al.*, "Shock-wave synthesis of multilayer graphene and nitrogen-doped graphene materials from carbonate," *Carbon N. Y.*, vol. 94, pp. 928–935, Nov. 2015, doi: 10.1016/j.carbon.2015.07.078.

[116] A. C. Ferrari and D. M. Basko, "Raman spectroscopy as a versatile tool for studying the properties of graphene," *Nat. Nanotechnol.*, vol. 8, no. 4, pp. 235–246, 2013, doi: 10.1038/nnano.2013.46.

[117] L. M. Malard, M. A. Pimenta, G. Dresselhaus, and M. S. Dresselhaus, "Raman spectroscopy in graphene," *Phys. Rep.*, vol. 473, no. 5–6, pp. 51–87, Apr. 2009, doi: 10.1016/j.physrep.2009.02.003.

[118] A. C. Ferrari *et al.*, "Raman spectrum of graphene and graphene layers," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 97, no. 18, 2006, doi: 10.1103/PhysRevLett.97.187401.

[119] R. Kumar *et al.*, "Bulk synthesis of highly conducting graphene oxide with long range ordering," *RSC Adv.*, vol. 5, no. 45, pp. 35893–35898, 2015, doi: 10.1039/c5ra01943e.

[120] H. Gürsu, M. Gençten, and Y. Şahin, "One-step electrochemical preparation of graphene-coated pencil graphite electrodes by cyclic voltammetry and their application in vanadium redox batteries," *Electrochim. Acta*, vol. 243, pp. 239–249, 2017, doi: 10.1016/j.electacta.2017.05.065.

[121] H. Gursu, M. Gençten, and Y. Sahin, "Novel chlorine doped graphene electrodes for positive electrodes of a vanadium redox flow battery," *Int. J. Energy Res.*, vol. 42, no. 10, pp. 3303–3314, 2018, doi: 10.1002/er.4083.

[122] M. Gencten, H. Gursu, and Y. Sahin, "Effect of α- and γ-alumina on the precipitation of positive electrolyte in vanadium redox battery," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 42, no. 40, pp. 25598–25607, Oct. 2017, doi: 10.1016/j.ijhydene.2017.05.049.

[123] V. Kumar, A. Kumar, D. J. Lee, and S. S. Park, "Estimation of number of graphene layers using different methods: A focused review," *Materials (Basel).*, vol. 14, no. 16, 2021, doi: 10.3390/ma14164590.

[124] R. Kumar *et al.*, "Bulk synthesis of highly conducting graphene oxide with long range ordering," *RSC Adv.*, vol. 5, no. 45, pp. 35893–35898, 2015, doi: 10.1039/C5RA01943E.

[125] H. Gao *et al.*, "Synthesis of S-doped graphene by liquid precursor," *Nanotechnology*, vol. 23, no. 27, p. 275605, Jul. 2012, doi: 10.1088/0957-4484/23/27/275605.

[126] S. Graphene, M. C. Catalyst, and O. Reduction, "Sulfur-Doped Graphene as an Efficient Metal-free Cathode Catalyst for," *ACS Nano*, vol. 6, no. 1, pp. 205–211, 2012, doi: https://doi.org/10.1021/nn203393d.

[127] A. Kagkoura, M. Pelaez-Fernandez, R. Arenal, and N. Tagmatarchis, "Sulfur-doped graphene/transition metal dichalcogenide heterostructured hybrids with electrocatalytic activity toward the hydrogen evolution reaction," *Nanoscale Adv.*, vol. 1, no. 4, pp. 1489–1496, 2019, doi: 10.1039/c8na00130h.

[128] A. V. Hacinecipoglu and M. Gencten, “Efficient electrochemical synthesis of 2H-MoS2/S-Doped graphene oxide composites for Binder-Free High-Performance supercapacitor electrodes,” *FlatChem*, vol. 49, p. 100800, Jan. 2025, doi: 10.1016/j.flatc.2024.100800.

[129] A. D. Nguyen, P. T. Pham, A. T. Dam, and P. D. Tran, “New insights into the formation of amorphous molybdenum sulfide from a tetrathiomolybdate precursor,” *Vietnam J. Sci. Technol. Eng.*, vol. 61, no. 4, pp. 9–13, Dec. 2019, doi: 10.31276/VJSTE.61(4).09-13.

[130] B. A. Bilal and H. Tributsch, “Thermo-electrochemical reduction of sulfate to sulfide using a graphite cathode,” *J. Appl. Electrochem.*, vol. 28, no. 10, pp. 1073–1081, 1998, doi: 10.1023/A:1003455219932.

[131] F. Wang, J. Tong, Y. Li, C. Bian, J. Sun, and S. Xia, “An Electrochemical Microsensor Based on a AuNPs-Modified Microband Array Electrode for Phosphate Determination in Fresh Water Samples,” *Sensors*, vol. 14, no. 12, pp. 24472–24482, Dec. 2014, doi: 10.3390/s141224472.

[132] A. S. Aliyev, M. Elrouby, and S. F. Cafarova, “Electrochemical synthesis of molybdenum sulfide semiconductor,” *Mater. Sci. Semicond. Process.*, vol. 32, pp. 31–39, Apr. 2015, doi: 10.1016/j.mssp.2015.01.006.

[133] T. F. Jaramillo, K. P. Jørgensen, J. Bonde, J. H. Nielsen, S. Horch, and I. Chorkendorff, “Identification of Active Edge Sites for Electrochemical H2 Evolution from MoS2 Nanocatalysts,” *Science (80-.).*, vol. 317, no. 5834, pp. 100–102, Jul. 2007, doi: 10.1126/science.1141483.

[134] M. A. Lukowski, A. S. Daniel, F. Meng, A. Forticaux, L. Li, and S. Jin, “Enhanced Hydrogen Evolution Catalysis from Chemically Exfoliated Metallic MoS $_2$ Nanosheets,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 135, no. 28, pp. 10274–10277, Jul. 2013, doi: 10.1021/ja404523s.

[135] A. P. Murthy, J. Theerthagiri, J. Madhavan, and K. Murugan, “Highly active MoS2 /carbon electrocatalysts for the hydrogen evolution reaction – insight into the effect of the internal resistance and roughness factor on the Tafel slope,” *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 19, no. 3, pp. 1988–1998, 2017, doi: 10.1039/C6CP07416B.

[136] M. Chhowalla, H. S. Shin, G. Eda, L.-J. Li, K. P. Loh, and H. Zhang, “The chemistry of two-dimensional layered transition metal dichalcogenide nanosheets,” *Nat. Chem.*, vol. 5, no. 4, pp. 263–275, Apr. 2013, doi: 10.1038/nchem.1589.

[137] K. K. Liu *et al.*, “Growth of large-area and highly crystalline MoS 2 thin layers on insulating substrates,” *Nano Lett.*, vol. 12, no. 3, pp. 1538–1544, 2012, doi: 10.1021/nl2043612.

[138] C. Altavilla, M. Sarno, and P. Ciambelli, “A novel wet chemistry approach for the synthesis of hybrid 2D free-floating single or multilayer nanosheets of MS2@oleylamine (M=Mo, W),” *Chem. Mater.*, vol. 23, no. 17, pp. 3879–3885, 2011, doi: 10.1021/cm200837g.

[139] W. Zhao *et al.*, “Synthesis of Novel 1T/2H-MoS2 from MoO3 Nanowires with Enhanced Photocatalytic Performance,” *Nanomaterials*, vol. 10, no. 6, p. 1124, Jun. 2020, doi: 10.3390/nano10061124.

[140] K. Krishnamoorthy, G. K. Veerasubramani, S. Radhakrishnan, and S. J. Kim, “Supercapacitive properties of hydrothermally synthesized sphere like MoS2 nanostructures,” *Mater. Res. Bull.*, vol. 50, pp. 499–502, 2014, doi: 10.1016/j.materresbull.2013.11.019.

[141] K. Krishnamoorthy, P. Pazhamalai, G. K. Veerasubramani, and S. J. Kim, “Mechanically delaminated few layered MoS2 nanosheets based high performance wire type solid-state symmetric supercapacitors,” *J. Power Sources*, vol. 321, pp. 112–119, 2016, doi: 10.1016/j.jpowsour.2016.04.116.

[142] A. O. Bokuniaeva and A. S. Vorokh, “Estimation of particle size using the Debye equation and the Scherrer formula for polyphasic TiO2 powder,” *J. Phys. Conf. Ser.*, vol. 1410, no. 1, p. 012057, Dec. 2019, doi: 10.1088/1742-6596/1410/1/012057.

[143] K. S. Liang, R. R. Chianelli, F. Z. Chien, and S. C. Moss, “Structure of poorly crystalline MoS2 — A modeling study,” *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 79, no. 3, pp. 251–273, Feb. 1986, doi: 10.1016/0022-3093(86)90226-7.

[144] G. Muthulakshmi, M. Mohamed Ismail, R. Ramya, M. Arivanandhan, S. Arjunan, and A. Bhaskaran, “Facile preparation of SnO2/MoS2 nanocomposites with high electrochemical performance for energy storage applications,” *Inorg. Chem. Commun.*, vol. 143, p. 109802, Sep. 2022, doi: 10.1016/j.inoche.2022.109802.

[145] N. Thomas *et al.*, “2D MoS2: structure, mechanisms, and photocatalytic applications,” *Mater. Today Sustain.*, vol. 13, no. June, pp. 1–16, 2021, doi: 10.1016/j.mtsust.2021.100073.

[146] Y. Li, Q. Chen, Z. Zhang, Q. Li, and X. Qiao, “Effects of morphology and crystallinity of MoS2 nanocrystals on the catalytic reduction of p-nitrophenol,” *J. Nanoparticle Res.*, vol. 20, no. 12, p. 327, Dec. 2018, doi: 10.1007/s11051-018-4432-y.

[147] S. K. Srivastava, B. Kartick, S. Choudhury, and M. Stamm, “Thermally fabricated MoS2-graphene hybrids as high performance anode in lithium ion battery,” *Mater. Chem. Phys.*, vol. 183, pp. 383–391, Nov. 2016, doi: 10.1016/j.matchemphys.2016.08.042.

[148] H. Li, W. Li, L. Ma, W. Chen, and J. Wang, “Electrochemical lithiation/delithiation performances of 3D flowerlike MoS2 powders prepared by ionic liquid assisted hydrothermal route,” *J. Alloys Compd.*, vol. 471, no. 1–2, pp. 442–447, Mar. 2009, doi: 10.1016/j.jallcom.2008.03.133.

[149] J. Park *et al.*, “Discharge mechanism of MoS2 for sodium ion battery: Electrochemical measurements and characterization,” *Electrochim. Acta*, vol. 92, pp. 427–432, Mar. 2013, doi: 10.1016/j.electacta.2013.01.057.

[150] J. Jiao *et al.*, “N plasma treatment on graphene oxide-MoS2 composites for improved performance in lithium ion batteries,” *Mater. Chem. Phys.*, vol. 240, p. 122169, Jan. 2020, doi: 10.1016/j.matchemphys.2019.122169.

[151] T. Ying *et al.*, “Achieving Exceptional Volumetric Desalination Capacity Using Compact MoS_2 Nanolaminates,” *Adv. Mater.*, vol. 36, no. 31, Aug. 2024, doi: 10.1002/adma.202403385.

[152] D. Sahoo, B. Kumar, J. Sinha, S. Ghosh, S. S. Roy, and B. Kaviraj, “Cost

effective liquid phase exfoliation of MoS2 nanosheets and photocatalytic activity for wastewater treatment enforced by visible light," *Sci. Rep.*, vol. 10, no. 1, p. 10759, Jul. 2020, doi: 10.1038/s41598-020-67683-2.

[153] M. Xie, Z. Lv, W. Zhao, Y. Fang, J. Huang, and F. Huang, "Intercalated hydrates stabilize bulky MoS2 anode for Lithium-Ion battery," *Chem. Eng. J.*, vol. 470, p. 144282, Aug. 2023, doi: 10.1016/j.cej.2023.144282.

[154] L. Wang *et al.*, "Nature of extra capacity in MoS2 electrodes: Molybdenum atoms accommodate with lithium," *Energy Storage Mater.*, vol. 16, pp. 37–45, Jan. 2019, doi: 10.1016/j.ensm.2018.04.025.

[155] L. Zhao, Y. Wang, C. Wei, X. Huang, X. Zhang, and G. Wen, "MoS2-based anode materials for lithium-ion batteries: Developments and perspectives," *Particuology*, vol. 87, pp. 240–270, Apr. 2024, doi: 10.1016/j.partic.2023.08.009.

[156] Z. Zhou *et al.*, "2H-MoS $_2$ Modified Nitrogen-Doped Hollow Mesoporous Carbon Spheres as the Efficient Catalytic Cathode Catalyst for Aprotic Lithium-Oxygen Batteries," *Renewables*, vol. 1, no. 1, pp. 100–111, Feb. 2023, doi: 10.31635/renewables.022.202200004.

[157] C. Feng, J. Ma, H. Li, R. Zeng, Z. Guo, and H. Liu, "Synthesis of molybdenum disulfide (MoS2) for lithium ion battery applications," *Mater. Res. Bull.*, vol. 44, no. 9, pp. 1811–1815, Sep. 2009, doi: 10.1016/j.materresbull.2009.05.018.

[158] C. Cao *et al.*, "Interfacial reinforcement structure design towards ultrastable lithium storage in MoS2-based composited electrode," *Chem. Eng. J.*, vol. 416, p. 129094, Jul. 2021, doi: 10.1016/j.cej.2021.129094.

[159] N. Alinejadian, S. H. Kazemi, and I. Odnevall, "SLM-processed MoS2/Mo2S3 nanocomposite for energy conversion/storage applications," *Sci. Rep.*, vol. 12, no. 1, p. 5030, Mar. 2022, doi: 10.1038/s41598-022-08921-7.

[160] H. Zhang, Y. Meng, Q. Hu, G. Zhao, F. Zhu, and Y. Zhang, "MoS2 self-embedded in pleated carbon pyrolyzed by ionic liquids as a high-performance anode materials for lithium-/sodium-ion batteries," *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, vol. 31, no. 20, pp. 18209–18220, Oct. 2020, doi: 10.1007/s10854-020-04369-5.

[161] X. Qian, Y. Wang, W. Zhou, L. Zhang, G. Song, and S. Cheng, "Interlayer Distance Dependency of Lithium Storage in MoS2 as Anode Material for Lithium-ion Batteries," *Int. J. Electrochem. Sci.*, vol. 10, no. 4, pp. 3510–3517, Apr. 2015, doi: 10.1016/S1452-3981(23)06557-4.

TEZDEN ÜRETİLMİŞ YAYINLAR

Konferans Bildirileri

1. A. S. ŞAHİN, A. V. HACINECİPOĞLU, M. GENÇTEN ve Y. ŞAHİN (2024). "Kükürt Katkılı Grafen-Molibden Disülfür Tozların Üretimi ve Li-iyon Pil Anot Malzemesi Olarak Kullanımlarının İncelenmesi", Diyarbakır, Türkiye, 35.Ulusal Kimya Kongresi, 9-12 Eylül 2024

2. A. S. ŞAHİN, A. V. HACINECİPOĞLU, M. AL-BUJASİM, M. GENÇTEN ve Y. ŞAHİN (2024). "Production of Molybdenum Disulfide Powders and Investigation of Their Use as Li-ion Battery Anode Materials", Baku, Azerbaijan , 8th Int. Symposium on Materials for Energy Storage and Conversion, 7-10 Ekim 2024

Makaleler

1. A. S. Sahin, Ayse Hacinecipoglu, M. Al-Bujasim, Metin Gencten, and Y. Sahin, "One-Step Room-Temperature Electrochemical Production of 2H-Molybdenum Disulfide (2H-MoS_2) Powders as Anode Materials for Lithium-Ion Batteries," *New Journal of Chemistry*, Jan. 2025, doi: https://doi.org/10.1039/d5nj00583c.

2. Electrochemical Synthesis of 2H-Molybdenum Disulfide and Sulfur-Doped Graphene at Room Temperature for Lithium-Ion Battery Anodes (Dergide değerlendirmede)

Projeler

1. "Kükürt Katkılı Grafen-Molibden Disülfür Tozların Üretimi ve Li-iyon Pil Anot Malzemesi Olarak Kullanımlarının İncelenmesi", 3501-Kariyer Geliştirme Projesi, 123M274, Araştırmacı, 2023, Devam Ediyor

Ödüller

1. Tübitak 3501 Kariyer Geliştirme Projesi Yüksek Lisans Bursiyerliği, Haziran 2023