T.C.

YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

NMC TİPİ ATIK Lİ-İYON PİLLERİN KARA KÜTLESİNDEN Ni-Mn-Co ESASLI MALZEMELERİN GERİ KAZANIMI VE SÜPERKAPASİTÖR UYGULAMALARININ İNCELENMESİ

Oğuzhan ONAR

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

Üretim Programı

Danışman

Prof. Dr. Metin GENÇTEN

İkinci Danışman

Dr. Öğr. Üyesi Sezgin YAŞA

Ocak, 2026

T.C.

YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

NMC TİPİ ATIK Lİ-İYON PİLLERİN KARA KÜTLESİNDEN Ni-Mn-Co ESASLI MALZEMELERİN GERİ KAZANIMI VE SÜPERKAPASİTÖR UYGULAMALARININ İNCELENMESİ

Oğuzhan ONAR tarafından hazırlanan tez çalışması 12.01.2026 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	Dr. Öğr. Üyesi Sezgin YAŞA Çankırı Karatekin Üniversitesi İkinci Danışman

Jüri Üyeleri

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

Doç. Dr. Nilüfer DUYGULU, Üye
Yıldız Teknik Üniversitesi _____

Doç. Dr. Müslüm DEMİR, Üye
Boğaziçi Üniversitesi _____

Danışmanım Prof. Dr. Metin GENÇTEN sorumluluğunda tarafımca hazırlanan "NMC Tipi Atık Li-İyon Pillerin Kara Kütlesinden Ni-Mn-Co Esaslı Malzemelerin Geri Kazanımı ve Süperkapasitör Uygulamalarının 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.

Oğuzhan ONAR

İmza

Bu çalışma, “Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu (TÜBİTAK) Koordinatörlüğü’nün 124M920” numaralı projesi ile desteklenmiştir.



Aileme

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans eğitimim boyunca desteklerini esirgemeyen, her daim motive ederek çalışmalarımın yürütülmesinde ve tamamlanmasında büyük emeği geçen değerli danışman hocam Prof. Dr. Metin GENÇTEN'e ve ikinci danışman hocam Dr. Öğr. Üyesi Sezgin YAŞA'ya katkılarından dolayı en içten teşekkürlerimi sunarım.

Tezimin deneysel çalışmaları kapsamında sağladıkları imkanlar ve yardımları ile yol gösteren başta saygıdeğer hocam Doç. Dr. Burak BİROL olmak üzere Arş. Gör. Ozan AYDIN ve Arş. Gör. Berk ÇOBAN ile Gençten Araştırma Grubunda yer alan tüm çalışma arkadaşlarıma teşekkür ederim.

Ayrıca bu tez çalışmasını 123M490 ve 124M920 numaralı projeler ile destekleyen Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu (TÜBİTAK) koordinatörlüğüne katkılarından dolayı teşekkürlerimi sunarım.

Bugüne kadarki eğitim hayatım boyunca emeği geçen tüm hocalarıma da teşekkürü borç bilirim.

Son olarak bu süreçte her zaman maddi ve manevi destek olan değerli aileme ve sevdiklerime çok teşekkür ederim.

Oğuzhan ONAR

İÇİNDEKİLER

SİMGE LİSTESİ ix
KISALTMA LİSTESİ x
ŞEKİL LİSTESİ xii
TABLO LİSTESİ xv
ÖZET xvi
ABSTRACT xviii
1 GİRİŞ 1
1.1 Literatür Özeti 1
1.2 Amaç ve Kapsam 3
1.3 Hipotez 3
2 LİTYUM İYON PİLLER 5
2.1 Enerji Depolama Teknolojileri 5
2.2 Pil Çeşitleri ve Özellikleri 7
2.2.1 Birincil (Primer) Piller 8
2.2.2 İkincil (Sekonder) Piller 11
2.3 Lityum İyon Piller 15
2.3.1 NMC Tipi Piller 19
2.4 NMC Tipi Pillerin Hidrometalurjik Geri Dönüşümü 21
3 SÜPERKAPASİTÖRLER 25
3.1 Süperkapasitör Çeşitleri 25
3.1.1 Elektrokimyasal Çift Tabakalı Kapasitörler (EDLC) 26
3.1.2 Psödokapasitörler (Sözde Kapasitörler) 27
3.1.3 Hibrit Süperkapasitörler 29
3.2 Süperkapasitör Elektrot Malzemeleri 30
3.3 Süperkapasitör Elektrolit Malzemeleri 32
3.4 Süperkapasitörde Ayırıcı Malzemeler 33
3.5 Karışık Metal Hidroksit, Metal Oksit ve Karışık Metal Sülfürün Süperkapasitörlerde Elektrot Malzemesi Olarak Kullanımı 33

4 DENEYSEL ÇALIŞMALAR **36**
4.1 Deneylerde Kullanılan Temel Malzemeler ve Reaktifler 36
4.2 Karakterizasyonda Kullanılan Cihazlar 37
4.3 Malzeme Temini ve Homojenizasyon 38
4.4 Liç İşlemleri 39
4.4.1 Ön İşlem 39
4.4.2 Nitrik Asit ile Liç İşlemi 40
4.4.3 Hidroklorik Asit ile Liç İşlemi 40
4.4.4 Sülfürik Asit ile Liç İşlemi 41
4.5 Geri Dönüşüm ile CNMOH Çöktürme İşlemi 43
4.6 Kalsinasyon İşlemi ve CNMO Üretimi 44
4.7 Hidrotermal Yöntem ile CNMS Üretimi 44
4.8 Elektrot Hazırlama ve Süperkapasitör Üretimi 46
4.8.1 CNMOH ve CNMO ile Elektrotların Hazırlanması ve DPTAS Üretimi 46
4.8.2 CNMS ile Elektrotların Hazırlanması ve DPTAS Üretimi 48
4.9 Elektrokimyasal Karakterizasyon 49
4.10 Mikrodalga Yöntemi ile Liç İşlemi 50
5 SONUÇ **52**
5.1 Liç İşlemleri ve Karakterizasyonu 52
5.1.1 XRF Analizi 52
5.1.2 XRD Analizi 53
5.1.3 FT-IR Analizi 54
5.1.4 AAS Analizi 55
5.2 CNMOH Üretimi ve Karakterizasyonu 59
5.2.1 Liç ve Çöktürme 59
5.2.2 XRD Analizi 59
5.2.3 TGA/DTA Analizi 60
5.2.4 XPS Analizi 60
5.2.5 FT-IR Analizi 61
5.2.6 FE-SEM Görüntüleri 62
5.3 CNMO Üretimi ve Karakterizasyonu 64
5.3.1 CNMOH'nin Hazırlanması ve Kalsinasyon İşlemi 64
5.3.2 XRD Analizi 64
5.3.3 XPS Analizi 65

5.3.4 FT-IR Analizi 66
5.3.5 FE-SEM Görüntüleri 66
5.4 CNMS Üretimi ve Karakterizasyonu 67
5.4.1 Liç ve CNMOH Çöktürme İşlemi 67
5.4.2 XRD Analizleri 68
5.4.3 XPS Analizi 68
5.4.4 BET Analizi 71
5.4.5 FE-SEM Görüntüleri 72
5.5 CNMOH Kullanılarak Üretilen DPTAS'ların Elektrokimyasal Karakterizasyonu 73
5.6 CNMO Kullanılarak Üretilen DPTAS'ların Elektrokimyasal Karakterizasyonu 80
5.7 CNMS Kullanılarak Üretilen DPTAS'ların Elektrokimyasal Karakterizasyonu 88
5.8 Mikrodalga Liçi ve Karakterizasyonu 94
5.9 Sonuçların Değerlendirilmesi ve Öneriler 95
KAYNAKÇA **97**
TEZDEN ÜRETİLMİŞ YAYINLAR **112**

SİMGE LİSTESİ

A/g	Akım Yoğunluğu
A	Amper
Cdl	Çift Katmanlı Kapasitans
Rs	Çözelti Direnci
°	Derece
Wh/kg	Enerji Yoğunluğu
F	Farad
Z'/Z''	Gerçek/Sanal Empedans Bileşeni
g	Gram
W/kg	Güç Yoğunluğu
Hz	Hertz
F/g	Kapasitans
rpm	Karıştırma Hızı
µ	Mikro
mF	Milifarad
mL	Mililitre
M	Molar
V	Potansiyel
s	Saniye
cm	Santimetre
mV/sn	Tarama Hızı
θ	Teta Açısı
Rct	Yük Transfer Direnci
%	Yüzde
Wω	Warbung Direnci
W	Watt

KISALTMA LİSTESİ

AAS	Atomik Absorpsiyon Spektrometresi
AC	Aktif Karbon
Ag/AgCl	Gümüş/Gümüş Klorür
BET	Brunauer-Emmett-Teller
CNMO	Kobalt Nikel Mangan Oksit
CNMOH	Kobalt Nikel Mangan Hidroksit
CNMS	Kobalt Nikel Mangan Sülfür
CNT	Karbon Nano Tüp
CV	Dönüşümlü Voltametri
C_2H_5NS	Tiyoasetamid
DEC	Dietil Karbonat
DMC	Dimetil Karbonat
DPTAS	Düğme Pil Tipi Asimetrik Süperkapasitör
DTA	Diferansiyel Termal Analiz
EDLC	Elektrokimyasal Çift Katmanlı Kapasitör
EIS	Elektrokimyasal Empedans Spektrometresi
EMC	Etil Metil Karbonat
FE-SEM	Alan Emisyonlu Tarama Elektron Mikroskobu
FT-IR	Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi
GCD	Galvanostatik Şarj-Deşarj
GT	Grafit Tozu
HCl	Hidroklorik Asit
HNO_3	Nitrik Asit
H_2O_2	Hidrojen Peroksit
H_2SO_4	Sülfürik Asit
KK	Karbon Karası
KOH	Potasyum Hidroksit
Li^+	Lityum İyonu

LIB	Lityum-İyon Pil
NaOH	Sodyum Hidroksit
NMC	Nikel Mangan Kobalt Oksit
NMP	N-metil-2-pirrolidon
PANI	Polianilin
PEDOT	Poli-(3,4-Etilendioksitiyofen)
PVDF	Poliviniliden Florür
rGO	İndirgenmiş Grafen Oksit
RuO_2	Rutenyum Dioksit
SEI	Katı Elektrolit Arayüzeyi
TGA	Termogravimetrik Analiz
XPS	X-ışını Fotoelektron Spektroskopisi
XRD	X-ışını Difraksiyonu
XRF	X-ışını Floresans Spektroskopisi

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 2.1 Enerji depolama sistemlerinin sınıflandırılması **6**

Şekil 2.2 Yapılarına göre pil türleri ve karakteristik örnekleri **8**

Şekil 2.3 Alessandro Volta'ya ait Volta pili **9**

Şekil 2.4 Alkalin pilin yapısının şematik gösterimi **10**

Şekil 2.5 Çeşitli pil türlerinin kütlesel ve hacimsel enerji yoğunluklarının karşılaştırılması **13**

Şekil 2.6 Klasik bir LCO tipi bataryanın şematik gösterimi **15**

Şekil 2.7 Farklı tiplerdeki lityum-iyon pilerin yapı ve bileşenlerinin şematik gösterimi: a) düğme pil b) silindirik c) prizmatik ve d) kese tipi LIB'ler **17**

Şekil 2.8 Farklı anot ve katot malzemelerine sahip lityum-iyon pillerin özelliklerini gösteren örümcek (radar) grafiği **18**

Şekil 2.9 (a) Çeşitli NMC bileşimlerinin Ni, Mn ve Co içeriğine göre temel özelliklerini gösteren diyagram (b) $LiNi_xMn_yCo_zO_2$ (x+y+z = 1) için kütlesel ve hacimsel enerji yoğunluklarının gösterildiği grafik **20**

Şekil 2.10 NMC katot malzemesi için hidrometalurji, pirometalurji ve doğrudan geri dönüşüm yöntemlerinin şematik gösterimi **21**

Şekil 3.1 Çeşitli enerji depolama teknolojileri için enerji yoğunluğuna bağlı güç yoğunluğunu gösteren Ragone grafiği **26**

Şekil 3.2 EDLC'ye ait enerji depolama yönteminin şematik gösterimi **27**

Şekil 3.3 Psödokapasitörün yük depolama mekanizmasının şematik sunumu .. **28**

Şekil 3.4 Hibrit süperkapasitörün şematik gösterimi **30**

Şekil 4.1 Deneylerde kullanılan temel ekipmanlar a) etüv b) film aplikatörü c) manyetik karıştırıcı ve d) pil kapatma cihazı **37**

Şekil 4.2 Deneysel yöntemin sıralı akış şeması **39**

Şekil 4.3 CNMOH çökelti oluşumunun tamamlanmış durumu **44**

Şekil 4.4 Toz morfolojine sahip malzemeler a) saf kara kütle b) ön işlem görmüş kara kütle c) CNMOH d) CNMO ve e) CNMS **45**

Şekil 4.5 Düğme pil tipi süperkapasitöre ait şematik gösterim a) pil bileşenleri b) dalga tipi yaylar ve c) disk tipi yaylar **48**

Şekil 4.6 Elektrokimyasal ölçümlerinde kullanılan Gamry sistemi **50**

Şekil 5.1 Saf kara kütle tozuna ait XRD analizi **54**

Şekil 5.2 Liç sonrası kalan katı NMC tozuna ait FT-IR spektrumu **55**

Şekil 5.3 Farklı parametrelin liç verimliliği üzerine olan etkisi a) asit türü b) ve c) katı-sıvı oranı d) molarite e) ve f) süre **58**

Şekil 5.4 CNMOH tozuna ilişkin XRD deseni **59**

Şekil 5.5 CNMOH malzemesine ait TG/DTA termogramı **60**

Şekil 5.6 CNMOH tozuna ilşikin XPS spektrumları a) Co2p b) Ni2p c) Mn2p ve d) O1s **61**

Şekil 5.7 CNMOH ve CNMO malzemelerine ait FT-IR spektrumları **62**

Şekil 5.8 CNMOH numunesine ait farklı büyütmelerdeki FE-SEM görüntüleri ve element analizi a) 1000x b) 2000x c) 5000x d) 10000x e) O, Mn, Co ve Ni'nin element haritalaması ve f) yapıdaki elementlerin ağırlık ve atomik yüzdelik bileşimleri **63**

Şekil 5.9 CNMO malzemesine ait XRD paterni **64**

Şekil 5.10 CNMO malzemesine ait XPS spektrumları a) Co2p b) Ni2p c) Mn2p ve d) O1s **65**

Şekil 5.11 CNMO numunesine ait farklı büyütmelerdeki FE-SEM görüntüleri ve element analizi a) 1000x b) 2000x c) 5000x d) 10000x e) O, Mn, Co ve Ni'nin element haritalaması ve f) yapıdaki elementlerin ağırlık ve atomik yüzdelik bileşimleri **67**

Şekil 5.12 CNMS tozunun XRD deseni **68**

Şekil 5.13 CNMS malzemesine ait XPS spektrumları a) XPS grafiği b) Co2p c) Ni2p d) Mn2p ve e) S2p **71**

Şekil 5.14 CNMS numunesine ait farklı büyütmelerdeki FE-SEM görüntüleri ve element analizi a) 1000x b) 2000x c) 5000x d) 10000x e) yapıdaki elementlerin ağırlık ve atomik yüzdelik bileşimleri ve f) O, S, Mn, Co ve Ni'nin element haritalaması **72**

Şekil 5.15 Üç elektrotlu sistemde CNMOH elektroduna ait a) potansiyel aralık optimizasyonu b) dönüşümlü voltamogram testleri ve c) GCD testi .. **74**

Şekil 5.16 CNMOH//G süperkapasitörü için a) potansiyel aralık optimizasyonu ve b) farklı tarama hızlarındaki dönüşümlü voltamogramları **76**

Şekil 5.17 CNMOH//G için farklı şarj-deşarj akım yoğunluğuklarında yapılan GCD testi **77**

Şekil 5.18 CNMOH//G'ye ilişkin a) 10000 döngü boyunca kapasitans değişimi b) 10000 döngüdeki Koulomb verimliliği ve c) EIS ölçümleri **79**

Şekil 5.19 Üç elektrotlu sistemde CNMO elektroduna ait a) potansiyel aralık optimizasyonu b) dönüşümlü voltamogram testleri ve c) GCD testi .. **81**

Şekil 5.20 CNMO//G süperkapasitörü için a) potansiyel aralık optimizasyonu ve b) farklı tarama hızlarındaki dönüşümlü voltamogramları **83**

Şekil 5.21 CNMO//G'ye ait farklı şarj-deşarj akım yoğunluğuklarında yapılan GCD testi **84**

Şekil 5.22 CNMO//G'ye ilişkin a) 10000 döngü boyunca kapasitans değişimi b) 10000 döngüdeki Koulomb verimliliği ve c) EIS ölçümleri **87**

Şekil 5.23 a) CNMS elektroduna ait potansiyel aralık optimizasyonu b) grafit ve CNMS elektrotlarının potansiyel aralık değerleri c) döngüsel voltamogramlar d) GCD testleri e) 1000 dögü boyunca Koulomb verimliliği ve f) 1000 döngü boyunca kapasitans korunumu.....**90**

Şekil 5.24 CNMS//G süperkapasitörüne ait a) potansiyel aralık optimizasyonu b) döngüsel voltamogramlar c) GCD testleri d) 5000 döngü boyunca Koulomb verimliliği e) 5000 döngü süresince kapasitans korunumu ve f) 5000 döngü öncesi ve sonrası EIS sonuçları.....**93**

Şekil 5.25 Mikrodalga liçine ait derişime bağlı liç verimlilikleri a) ön işlem ile saflaştırılmış kara kütle ve b) saflaştırılarak yakılmış kara kütle **94**

TABLO LİSTESİ

Tablo 2.1 Yaygın biçimde kullanılan ikincil pillerin karakteristik özelliklerinin karşılaştırılması **14**

Tablo 2.2 İnorganik asitler ile gerçekleştirilen NMC katot liçleme çalışmalarına ilişkin literatür özeti **22**

Tablo 3.1 Nikel, mangan, kobalt ve sülfür içeren bileşiklerin süperkapasitör elektrot malzemesi olarak kullanıldığı literatür çalışmalarının özeti .. **34**

Tablo 4.1 Liç öncesi uygulanan ön işlem çalışmaları **40**

Tablo 4.2 İnorganik asitler kullanılarak gerçekleştirilen liç çalışmaları **41**

Tablo 4.3 Hidrotermal yöntem ile sentezlenen CNMS çalışmaları **46**

Tablo 4.4 CNMOH ve CNMO ile üretilen süperkapasitörlere ait pozitif elektrot bileşimleri ve bileşen yüzdeleri **47**

Tablo 4.5 CNMS ile üretilen süperkapasitöre ait pozitif elektrot bileşimleri ve bileşen yüzdeleri **48**

Tablo 4.6 Mikrodalga yöntemi ile yapılan liç çalışmaları **51**

Tablo 5.1 Saf kara kütlenin XRF analizine dayalı elementel kompozisyonu **53**

Tablo 5.2 CNMO//G ve CNMOH//G süperkapasitörlerine ait (başlangıç ve 10000 döngü sonrası) EIS sonuçları **86**

Tablo 5.3 Farklı akım yoğunlukları için CNMS elektrodunun alansal kapasitans, güç yoğunluğu ve enerji yoğunluğu değerleri **88**

ÖZET

NMC Tipi Atık Li-İyon Pillerin Kara Kütlesinden Ni-Mn-Co Esaslı Malzemelerin Geri Kazanımı ve Süperkapasitör Uygulamalarının İncelenmesi

Oğuzhan ONAR

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı
Yüksek Lisans Tezi

Danışman: Prof. Dr. Metin GENÇTEN

İkinci Danışman: Dr. Öğr. Üyesi Sezgin YAŞA

Bu çalışmada, ikincil lityum-iyon pil atıklarından elde edilen kara kütle, hidrometalurjik proseslerle geri dönüştürülerek, asimetrik tip süperkapasitörlerin pozitif elektrot bileşiminde yeniden değerlendirilmiştir. Öncelikle NMC esaslı aktif malzeme, H_2O_2 ilaveli H_2SO_4 çözeltisi kullanılarak bir dizi liç işlemine tabi tutulmuştur. Çözeltideki Ni, Mn ve Co iyonları CNMOH yapısında çöktürülerek ilk süperkapasitörün pozitif elektrot bileşimi hazırlanmış ve izleyen aşamada, CNMOH'ye 500°C'de kalsinasyon işlemi uygulanarak ikinci elektrodun aktif malzemesi olan CNMO sentezlenmiştir. Üçüncü elektrot yapısında kullanılan CNMS ise iyon değiştirme yöntemiyle hidrotermal olarak oluşturulmuştur. Üretilen bütün tozların yapısal, morfolojik ve kimyasal karakteristikleri X-ışını kırınımı (XRD), Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FT-IR), alan emisyonlu taramalı elektron mikroskobu (FE-SEM) ve X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS) gibi birçok analiz yöntemi kullanılarak incelenmiştir. CNMOH//G,

CNMO//G ve CNMS//G yapısında oluşturulan DPTAS'ların elektrokimyasal özellikleri CV, GCD ve EIS testleri ile değerlendirilmiştir. Üç elektrot sisteminde her üç elektrot arasında en yüksek alansal kapasitansı, 5 mV/s tarama hızında 1262 mF/cm^2 değeri ile CNMS elektrodu göstermiştir. DPTAS'ların içerisinde ise aynı tarama hızlarında en yüksek alansal kapasitansı 252 mF/cm^2 ile CNMOH//G gösterirken, 65.4 F/g'lik en yüksek spesifik kapasitans CNMS//G tarafından ölçülmüştür. Ayrıca, metal hidroksit tipindeki DPTAS 8.78 Wh/kg değeriyle en üstün enerji yoğunluğunu sergilerken CNMO//G, 334.35 W/kg ile süperkapasitörler içerisinde en çok güç yoğunluğu performansını sunmaktadır. CNMOH//G, 10000 döngü sonunda başlangıç kapasitesini %100'e yakın koruyarak ileri seviyede elektrokimyasal kararlılık ortaya koymuş ve döngü sonrası Koulombik verimliliği yaklaşık %100 değerinde sabit kalmıştır. Bu sonuçlar, üç farklı süperkapasitörün de yüksek enerji ve güç yoğunluğu, üstün alansal kapasitans ve uzun döngü ömrü gibi belirli özellikleri ile öne çıktığını ve enerji depolama cihazları açısından yüksek potansiyel sergilediğini göstermiştir.

Anahtar Kelimeler: Lityum iyon piller, hidrometalurji, geri dönüşüm, süperkapasitörler, elektrokimyasal karakterizasyon

ABSTRACT

Recovery of Ni-Mn-Co Based Materials From The Black Mass of NMC Type Waste Li-ion Batteries and Investigation of Their Supercapacitor Applications

Oguzhan ONAR

Department of Metallurgy and Materials Engineering
Master of Science Thesis

Supervisor: Prof. Dr. Metin GENCTEN
Co-supervisor: Assist. Prof. Sezgin YASA

In this study, the black mass obtained from spent lithium-ion batteries was recovered through hydrometallurgical processes and subsequently reused in the composition of the positive electrode for asymmetric supercapacitors. Firstly, the NMC-based active material was subjected to a series of leaching operations using an H_2SO_4 solution supplemented with H_2O_2. The Ni, Mn, and Co ions in the solution were precipitated as CNMOH to prepare the cathode composition of the first supercapacitor, and in the subsequent step, CNMOH was calcined at 500 °C to synthesize CNMO, the active material of the second electrode. The CNMS used in the third electrode structure was hydrothermally synthesized via an ion-exchange method. The structural, morphological, and chemical characteristics of all synthesized powders were examined using several analysis techniques, including X-ray diffraction (XRD), Fourier-transform infrared spectroscopy (FT-IR), field-emission scanning electron microscopy (FE-SEM), and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). The electrochemical performances of the DPTAS devices

constructed in the CNMOH//G, CNMO//G, and CNMS//G configurations were evaluated through CV, GCD, and EIS measurements. In the three-electrode system, among all electrodes, the CNMS electrode exhibited the highest areal capacitance, reaching 1262 mF/cm² at a scan rate of 5 mV/s. Within the DPTAS devices, the highest areal capacitance at identical scan rates was obtained from the CNMOH//G configuration with 252 mF/cm², while the highest specific capacitance of 65.4 F/g was measured for the CNMS//G device. Additionally, while the metal-hydroxide-based DPTAS exhibits the highest energy density with 8.78 Wh/kg, the CNMO//G device delivers the greatest power density among the supercapacitors, reaching 334.35 W/kg. The CNMOH//G device preserved almost 100% of its initial capacitance after 10,000 cycles, demonstrating excellent electrochemical stability, while its Coulombic efficiency remained steadily close to 100% throughout the cycling process. These results demonstrate that all three supercapacitors stand out due to their high energy and power densities, superior areal capacitance, and long cycle life, indicating strong potential for energy storage applications.

Keywords: Lithium ion batteries, hydrometallurgy, recycling, supercapacitors, electrochemical characterization

1
GİRİŞ

1.1 Literatür Özeti

Enerji ihtiyacına yönelik artan talep ile birlikte yenilenebilir enerji teknolojileri önemli bir hale gelmektedir. Fosil yakıtların kontrolsüz kullanımı asit yağmurları, ozon tabakasının incelmesi ve küresel ısınma gibi çevresel problemleri artırmaktadır [1], [2]. Bu nedenle fosil yakıtlar gibi süreksiz kaynaklar giderek daha çevreci ve sürdürülebilir enerji türlerinin yerini almaktadır [3]. Fakat güneş ve rüzgar gibi kaynakların aralıklı karakteri, verimli ve güvenilir enerji depolama sistemlerinin geliştirilmesini zorunlu kılmaktadır. Gün geçtikçe kullanımları artan elektrokimyasal piller ve süperkapasitörler, enerji depolama sistemleri arasında ön plana çıkarak dikkat çekmiş ve son çeyrek yüzyılda araştırmaların odak noktası haline gelmiştir [4], [5]. Nikel-kadmiyum (NiCd), nikel-metal hibrit (NiMH) ve lityum-iyon piller (LIB'ler) gibi yeniden kullanılabilen bazı ikincil piller, şarj edilemez birincil pillere kıyasla onları ekonomik ve çevre dostu bir seçenek haline getirmektedir. Yüksek enerji ve güç kapasiteleri sayesinde bu türlerin arasından sıyrılan lityum-iyon piller, taşıt teknolojilerinden taşınabilir elektronik cihazlara kadar birçok farklı alanda kullanılmaktadır [6], [7], [8]. Bu kullanımın sonucuna bağlı olarak, özellikle elektrikli araçlarda ve dizüstü bilgisayarlarda tercih edilen Li(Ni-Mn-Co)O_2 (NMC) katot yapısına sahip lityum-iyon piller, her yıl büyük miktarda atık pilin ortaya çıkmasına sebep olmaktadır [9], [10], [11]. 8-15 yıl aralığında hizmet ömrü sunan bu bataryaların, kullanım dışı kaldıktan sonraki süreçte verimli yöntemler ile geri dönüştürülerek ikincil enerji depolama sistemlerinde değerlendirilmesi, yakın dönemde daha fazla araştırılan bir konu haline gelmiştir [12], [13].

Kullanım ömrü sonunda lityum-iyon pillerdeki NMC katotları en değerli parçalar haline dönüşmektedir [14]. Doğrudan geri dönüşüm ve kimyasal geri dönüşüm (hidrometalurji-pirometalurji) yöntemleri ile katot içerisinde bulunan kritik öneme sahip nikel, mangan ve kobalt gibi değerli metallerinin kazanılması, çevresel sorunların azalması ve sürdürülebilir malzeme tedariği açısından hayati bir rol oynamaktadır. Daha verimli ve seçici geri kazanım sağlayan hidrometalurjik yöntemin temeli, çeşitli asidik çözeltilerle yapılan liç (çözeltiyle çözündürme) işlemlerine dayanmaktadır [7], [15], [16], [17]. Ayrıca H_2O_2 oksitleyici reaktifi yardımıyla geçiş metallerinin indirgenmesi (örneğin, Co^{+3} iyonlarının Co^{+2} iyonlarına ve Mn^{+4} iyonlarının Mn^{+2} iyonlarına) kolay bir şekilde gerçekleşmektedir [5], [18]. NMC'nin liçlenme aşamasından sonra, çözeltide bulunan iyonların alkali ortamlarda çöktürülmesi ile çoklu metal içeren hidroksit ($Ni_xMn_yCo_z(OH)_2$) bileşiği geri elde edilebilmektedir [19].

NMC bataryaların katot aktif malzemesinin katmanlı oksit yapısı, spinel ve polianyonik katotlara kıyasla daha iyi çevrim ömrü sunmaktadır. Nikel yönünden zengin katotlar, nikelin birincil aktif redoks türü (Ni^{2+}, Ni^{4+}) olması nedeniyle 150-210 mAh/g gibi yüksek pratik kapasiteler ve 3.0-4.5 V aralığında geniş bir çalışma voltajı göstermektedir [20], [21], [22], [23]. Ancak katot malzemelerinin delityasyona (lityum iyonlarının yapıdan ayrılması) uğraması ve elektrot-elektrolit sistemindeki bozunma mekanizmaları gibi dezavantajlar, bu pillerde hızlı performans kaybına neden olmaktadır [24]. Mevcut çalışmalar, geçiş metali esaslı psödokapasitif malzemelerin tersinir Faradaik reaksiyonları nedeniyle, süperkapasitörlerin şarj edilebilir piller karşısında daha üstün enerji depolama özellikleri sergilediğini göstermektedir.

Çoklu metal hidroksit ve metal oksit yapıdaki elektroaktif malzemelerin karmaşık valansları, mükemmel iletkenlikleri ve yüksek kapasiteleri, süperkapasitörleri tercih edilebilir bir seçenek haline dönüştürmektedir [25], [26]. Sınırlı enerji ve güç yoğunluğu gibi dezavantajlara sahip olmalarına rağmen bu katotlar, yüksek özgül kapasitans, hızlı şarj/deşarj ve uzun çevrim ömrü (>5000 döngü) gibi ileri özellikleri ile enerji depolama sistemlerinde etkin şekilde kullanılabilmektedir [27], [28], [29]. Bunlara ek olarak sülfürler, geçiş metallerine yaptıkları olumlu katkılar ile umut verici bir malzeme olarak öne çıkmaktadır. Tek ve çift metal bazlı

sülfürlerin kombinasyonun getirdiği gelişmiş elektrokimyasal davranışlar, son çalışmaları üçlü metal katkılı sülfürler üzerine yoğunlaştırmıştır [30].

Söz konusu bu çalışmada, kara kütleden hidrometalurji yöntemi kullanılarak geri dönüştürülmüş metallerin; oksit, hidroksit ve sülfür bileşikleri halinde sentezlenip, süperkapasitörlerde pozitif elektrot malzemesi olarak gösterdikleri performanslar incelenmiştir.

1.2 Amaç ve Kapsam

Nikel-mangan-kobalt kimyasına sahip malzemelerin özellikle süperkapasitör uygulamalarında kullanımı, enerji depolama teknolojileri arasında önemli bir gelecek sunmaktadır. Bu malzemeler yüksek teorik kapasitans değerleri sayesinde diğer elektrot bileşimleri arasında alternatif olarak öne çıkmaktadır. Bu kapsamda tez çalışmasının amacı, NMC tipi lityum iyon pillerin yapısında bulunan bileşiklerin geri kazanımları ve geri kazanılan bu bileşiklerin, literatürde ilk kez birden fazla metal oksit/hidroksit ve metal sülfür şeklinde, bir süperkapasitörün yapısındaki pozitif elektrot malzemesi bileşiminde yeniden kullanımlarının incelenmesidir. Ayrıca, üretilen asimetrik tip süperkapasitörlerin elektrokimyasal karakterizasyon analizleri ile elektrokimyasal özelliklerinin saptanması amaçlanmaktadır.

Çalışma nikel, mangan ve kobalt gibi önemli metallerin geri kazanılıp yeniden kullanımına odaklanırken; NMC tipi pillerin yapısı ve özellikleri, geri dönüşüm yöntemleri, süperkapasitör uygulamaları ve deneysel işlemler ile birlikte sonuç kısmında sunulacak önerilerin, sürdürülebilir ve verimli enerji depolama sistemlerinin geliştirilmesine sağlayacağı katkılar doğrultusunda, ilerleyen dönemlerdeki çalışmalara yol gösterici açılımları da kapsamaktadır.

1.3 Hipotez

Bu tez çalışmasında, NMC türündeki atık lityum iyon bataryalardan hidrometalurji yöntemi ile karışık metal oksit (CNMO), karışık metal hidroksit (CNMOH) ve karışık metal sülfür (CNMS) şeklinde geri kazanılan metallerin, süperkapasitörlerde elektrot malzemesi olarak kullanıldığında, çeşitli anot/katot bazlı ticari süperkapasitörlere kıyasla daha yüksek enerji yoğunluğu ve uzun döngü

ömrü sağlayacağı öngörülmektedir. Çalışma ile birlikte düşük maliyetli inorganik asitler ve hidrojen peroksit kullanılarak yapılacak liç işlemleri sonucunda; yüksek verimli metal geri kazanımının sağlanabilmesiyle, geri dönüşüm maliyetlerini düşürerek enerji depolama sistemlerinin geliştirilmesine katkı sunacağı ve sanayiye entegrasyon açısından uygulanabilir bir çözüm olacağı hedeflenmektedir. Ayrıca, hidrometalurjik liç ile birlikte mikrodalga destekli liç yöntemlerinin de denenerek optimize edilmesi, geri dönüşüm süreçlerinde enerji ve zaman tasarrufu sağlayabilecek potansiyele sahip inovatif bir yöntem olarak düşünülmektedir.

2
LİTYUM İYON PİLLER

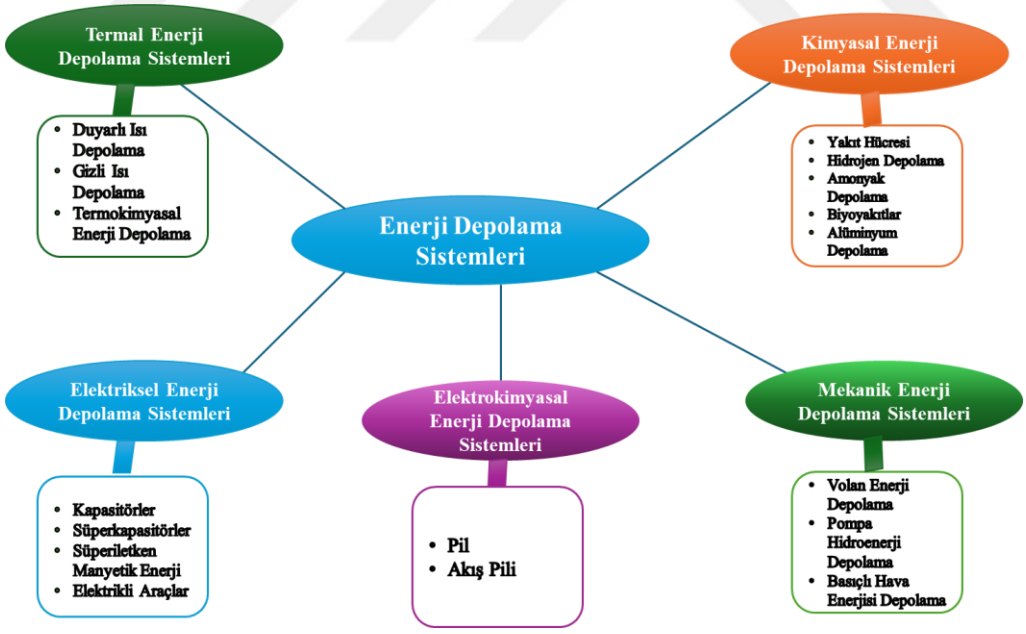
2.1 Enerji Depolama Teknolojileri

Nüfus artışı ve teknolojik ilerlemeler ile birlikte küresel çaptaki enerji tüketimi giderek artmaktadır. Enerjiye olan talebin artması, kesintisiz kullanılabilmesi için depolanmasını zorunlu kılmaktadır. Bu kaynak talebine bağlı olarak fosil yakıtların artarak harcanması, ciddi çevresel problemler yaratmaktadır. Fosil yakıtların sonlu olması, enerji kıtlığı ve iklim değişiklikleri, enerji kaynaklarını etkili bir biçimde kontrol etmeyi ve kullanmayı mümkün kılan depolama sistemlerini gereklilik haline getirmektedir. Hidrotermal, rüzgar ve güneş enerjisi gibi yenilenebilir kaynaklar, temiz enerjiye geçişte önemli katkı sağlayıcılar olmaktadır. Ancak, bu kaynaklardan gelen enerji tedariki, hava koşullarının kesintili doğasından dolayı sık sık aksamaktadır. Rüzgarın az olduğu günlerde rüzgar türbinlerinin üretim kapasitesi %100 azalabilirken, bulutlu günlerde ise güneş enerjisi santrallerinin verimi %70'e kadar düşebilmektedir. Güç dalgalanmalarındaki bu sorunlara rağmen yenilenebilir enerji kaynaklarının kullanımı son yıllarda ciddi şekilde artmış ve 2022 yılı itibariyle 3068 GW kurulu kapasiteye ulaşılmıştır [31], [32], [33]. Dünya, enerji üretiminin tamamen karbon salınımsız hale gelmesine doğru ilerlerken, enerji depolama teknolojilerinin iyileştirilmesinin gerekliliği ve etkin biçimde uygulanabilirliğinin yollarının aranması küresel bir araştırma önceliği haline gelmiştir [34].

Sabit batarya depolama kapasitesinin 2017'de 2 GW güçten 2030'a kadar yaklaşık 175 GW gücüne yükseleceğinin beklenmesi, bu sistemlerin faydalı potansiyelini göstermektedir. Elektrokimyasal enerji depolamanın temeli 1859'da Gaston Plante tarafından ilk şarj edilebilir pil olan kurşun-asit pilin icadıyla başlamıştır. Bu gelişmeleri 20.yüzyılın başlarında nikel-kadmiyum pillerin tanıtılması izlemiş,

yüzyılın ikinci yarısında ise nikel-metal hibrit ve lityum-iyon pillerin ortaya çıkışı bu alanda yeni bir yol açmıştır. Lityum-iyon piller modern enerji depolama çözümlerinin temelini oluşturmuş, tüketici elektroniğinden elektrikli araçlara kadar pek çok sektörü radikal olarak yeniden şekillendirmiştir. 1980'lerden itibaren ticarileşmeye başlayan süperkapasitörler ise yüksek güç yoğunluğu ve hızlı şarj-deşarj yetenekleri ile, ani enerji ihtiyacı olan uygulamalar için önemli bir yer tutmaktadır [35].

Enerjinin dönüşümü ve depolanması alanlarında son derece etkili çözümler olarak öne çıkan piller ve süperkapasitörler, yenilenebilir kaynaklardan üretilen kimyasal enerjiyi depolamada kritik bir rol oynayarak, sürekli ve güvenilir enerji arzına olanak sağlamaktadır. Reaksiyonlara hızlı yanıt süresi, gerektiği yerde ve zamanda devreye alınabilme esnekliği ve modülerlik gibi artıları, taşınabilir olan bu elektrokimyasal hücreleri geniş bir uygulama yelpazesindeki kullanıma elverişli kılmaktadır [36]. Enerji depolama teknolojileri, depolanan enerji çeşidine göre farklı tiplere ayrılmaktadır. Şekil 2.1'de enerji depolama sistemlerinin başlıca türleri gösterilmiştir [37].



Şekil 2.1 Enerji depolama sistemlerinin sınıflandırılması [37]

Enerji depolama gereksinimlerinin 2030 yılına kadar üç katına çıkacağının öngörülmesi, sürdürülebilir bir enerji sisteminin oluşması için depolama teknolojilerinin temel rolünü vurgulamaktadır. Bugün mevcut olan lityum-iyon

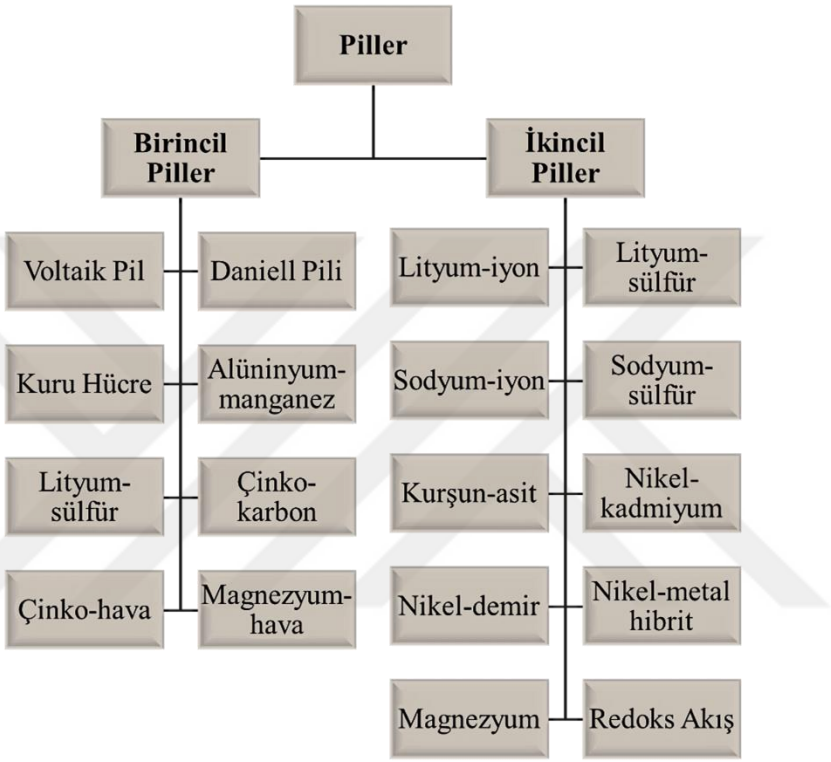
piller çok yönlülükleri ile enerji depolama pazarına hakimdir. Lityum-iyon pillerle kıyaslandığında daha ağır ve büyük olan nikel-kadmiyum piller, yeniden şarj edildiğinde azami enerji kapasitesinin azaldığı bellek etkisi dezavantajına sahiptir. Nispeten düşük enerji yoğunluğu ve kurşun toksisitesi gibi sorunlar ise kurşun-asit pilleri geri planda bırakmıştır. Sodyumun bol bulunabilmesi ve lityuma oranla ucuz olması, sodyum-iyon pilleri lityum pillere alternatif yapmaktadır. Ağırlığın kritik bir faktör olmadığı ancak, maliyet ve güvenliğin öncelikli olduğu çözümler için elverişli olan sodyum piller, teknolojik ilerlemelerle birlikte lityum pillere göre daha ekonomik ve emniyetli bir alternatif sunabilmektedir. Başka bir alternatif sunan sodyum-sülfür piller ise, tatmin edici şarj-deşarj verimlilikleri ve uzun döngü ömürlerine rağmen yüksek sıcaklıklarda çalışma ihtiyaçları nedeniyle sınırlı bir alanda kullanılabilmektedir. Akış pillerinin büyük hacimli sistem zorunluluğu ve düşük enerji yoğunluğu, ölçeklenebilirliği ve farklı enerji gereksinimlerine uyum sağlayabilme yeteneklerinin önüne geçerek bu pillerin uygulanabilirliğini sınırlamaktadır [35]. Yeni enerji depolama sistemlerinin büyük kapasiteye, yüksek verimliliğe, hızlı performansa ve düşük maliyete sahip olması için, bu teknolojilerin üzerindeki araştırma ve uygulamaların arttırılarak devam etmesi gerekmektedir [34].

2.2 Pil Çeşitleri ve Özellikleri

Piller yaygın şekilde birincil (şarj edilemeyen) ve ikincil (şarj edilebilen) piller olarak gruplandırılırlar. Kimyasal reaksiyonların geri döndürülemez olduğu birincil piller tek kullanımlıktır ve ömürleri dolduğunda yeniden kullanım süreçlerine tabi tutulamamaktadır. Bu pillerin kapasiteleri yapılarındaki reaktanların (başlangıç maddesi) hacminden elde edilebilecek enerji miktarı ile sınırlıdır. Buna karşılık ikincil piller, elektron hareketine zıt yönde bir potansiyel uygulandığında kimyasal reaksiyonların geri döndüğü, yani reaksiyonların her iki yönde de gerçekleştiği pillerdir. Lityum-iyon piller başta olmak üzere şarj edilebilen bu piller, günümüzde birçok alanda kullanılmaktadır. Şekil 2.2'de birincil ve ikincil pillerin en çok kullanılan türleri gösterilmiştir [38].

Birincil piller uzun bir süre boyunca taşınabilir elektronik cihazlarda temel enerji kaynağı olarak kullanılmıştır. Ancak şarj edilebilir pillerin kaydettiği önemli ilerlemeler, 21.yüzyılın başlarından itibaren bu durumu değiştirmiştir. Özellikle

elektronik sektöründen ve elektrikli araç endüstrisinden gelen büyük taleplerin etkisi, pil teknolojisinin sürdürülebilir gelişimini mümkün kılmaktadır. Bu cihazların giderek enerji tüketimine karşı hassas hale gelmesi, pillerin kurşun asitten lityum iyona doğru gelişmesini yönlendirmiştir. Bu gelişmelere paralel olarak yeni malzemeler, geliştirilen enerji kimyasalları ve ileri teknikler kullanarak, bu sistemleri iyileştirmeye yönelik önemli araştırma çabaları gösterilmektedir [39].



Şekil 2.2 Yapılarına göre pil türleri ve karakteristik örnekleri [38]

2.2.1 Birincil (Primer) Piller

Yaşam döngüsü sona erdikten sonra geri döndürülemez birincil piller, günlük uygulamalarda yaygın olarak kullanılan enerji depolama cihazlarıdır. Uzun süreli enerji ihtiyacının düşük olduğu veya şarj etmenin pratik olmadığı cihazlar için tasarlanmışlardır. Kolay ulaşılabilirliği, kullanım kolaylığı ve ekonomik olmaları gibi çeşitli avantajlar sunan bu piller, 100-300 Wh/kg arasında değişen enerji yoğunlukları ve 5-10 yıl süredeki uzun raf ve kullanım ömürleri ile bugün de halihazırda faydalandığımız pek çok elektronik cihazda hizmet etmektedir. İmha etme zorlukları ve sınırlı geri dönüşüm seçenekleri açısından düşündürücü olan tek

kullanımlık piller, her biri ayrı kimyasal kompozisyon ve özellik gösteren farklı türlere sahiptir [40].

Yaklaşık 2000 yıl öncesine ait olduğu düşünülen Bağdat pili, 1938 yılında Alman arkeolog Wilhelm Konig tarafından Bağdat yakınlarındaki bir bölgede keşfedilmiştir. Tarihteki ilk pil girişimi olduğu düşünülen kilden yapılmış çömlek şeklindeki bu yapıların içerisinde, demir çubuk etrafına sarılmış bakır bir silindir bulunmaktadır. Sistemin içerisindeki reaksiyonunun asidik bir elektrolit yardımıyla başlatıldığı bu pillerin, altını gümüş üzerine kaplamak için batarya görevi gördüğüne inanılmaktadır. 1876'da ise İtalyan fizikçi Luigi Galvani'nin ölü kurbağanın bacaklarını pirinçten bir kancaya ve demir bıçağa dokundurmanın bacaklardaki kasılmaya neden olduğunu fark etmesi üzerine, modern pillerdeki temel olguların kavramsallaşması sağlanmıştır. Ancak, 1800 yılında Alessandro Volta tarafından icat edilen Voltaik pil, modern anlamdaki pilin keşfi kabul edilmektedir. Bakır ve çinkodan oluşan disklerin arasına yerleştirilmiş sodyum klorür (tuzlu su) membranı ile 0.76 V voltaj üretilmiştir [38], [41]. Şekil 2.3 Volta tarafından üretilen pili göstermektedir.



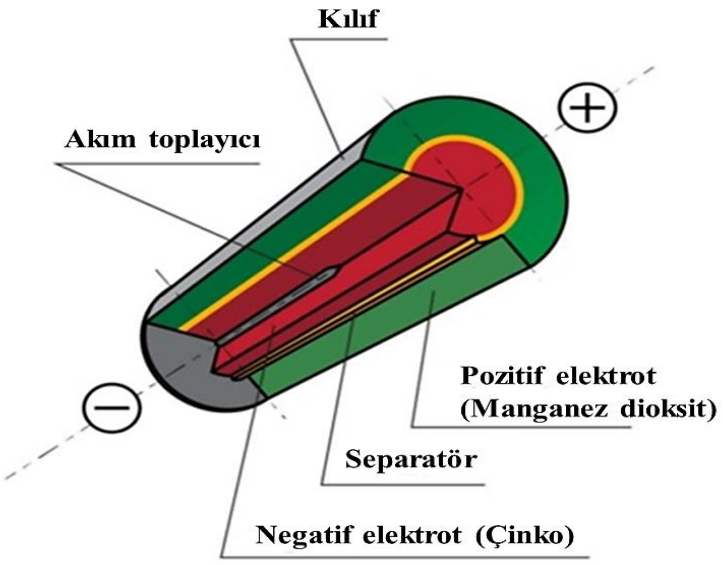
Şekil 2.3 Alessandro Volta'ya ait Volta pili [42]

İngiliz kimyacı John Daniell 1836'da yaklaşık 1 V gerilim üreten ilk modern depolama hücresini geliştirmiştir. Üstte karga ayağı şeklinde bir çinko anot ve altta yıldıza benzer bakır katot bulunduran bu sistemde, yoğun derecede $CuSO_4$ (bakır(II) sülfat) ve derişimi azaltılmış H_2SO_4 (sülfürik asit) kullanılarak hazırlanan iki katmanlı sıvı elektrolitten yararlanılmıştır. Daniell hücresi şeklinde

isimlendirilen bu pilin bir süre telgrafları çalıştırmak için kullanılmasına karşın, yenilikçi tasarımların ortaya çıkmasıyla önemi gölgede kalmıştır.

1866 yılında Georges Leclanche amalgamlı çinko bir katottan ve MnO_2 (manganez dioksit) kaplı anottan oluşan iki elektrotlu yeni bir elektrokimyasal hücre tanıtmıştır. 1.4 V voltaj veren bu kuru hücrede NH_4Cl (amonyum klorür) elektroliti kullanılmıştır. Başlangıçta ağır olan bu piller, ticarileştirilerek radyo ve fener gibi aletlerde kullanılmaya devam etmektedir.

Alkalin (nikel-kadmiyum) piller 1899'da W.Jungner tarafından piyasaya sunulmuş ve kısa sürede büyük ilgi görmüştür [38], [41]. Çinko ve MnO_2 arasındaki reaksiyonda çalışan bu piller, hidroksit barındıran alkali bir elektrolit kullanmaktadır. Şekil 2.4'te örnek bir alkalin pilin yapısı gösterilmiştir. 1930'lu yıllara gelindiğinde ise elektrolitteki bozulmalar, batarya ömrümdeki kısalmalar ve kadmiyumun zehirli doğası gibi etkenler sebebiyle şöhretini kaybetmiştir. AA, AAA, C ve D gibi farklı boyutlarda üretilen alkalin piller, çağımızda ev tipi cihazlarda tercih edilmektedir [40], [43].



Şekil 2.4 Alkalin pilin yapısının şematik gösterimi [43]

Edison pili olarak bilinen nikel-demir (NiFe) pili 1901 yılında Thomas Edison tarafından icat edilmiştir. Bir nikel oksihidroksit katot (NiOOH), bir demir anot ve elektrolit rolünde potasyum hidroksit (KOH) kullanılan bu hücre, asidik karakterli elektrolitin olumsuz etkilerini ve kurşun-asit bataryalardaki kurşunun ağırlığını

ortadan kaldırmak için tasarlanmıştır. 50 yıl kadar hüküm süren bu bataryaların kullanımı, 1975'ten itibaren giderek azalmıştır.

Kimyager John B. Goodenough ve ekibi tarafından 1980'lerin başında geliştirilen birincil lityum-iyon pillerin, 1991'de Sony tarafından şarj edilebilir şekilde ticarileştirilip piyasa sunulmasıyla modern bataryalar olarak görülen ikincil piller ortaya çıkmıştır. Katotta geçiş metal oksitleri kullanılırken, anot kısmında kömür ve susuz elektrolit olarak ise propilen karbonat (PC) kullanılmıştır. Kalp pilleri ve kameralar gibi elektronik cihazlarda faydalanılmaya başlanılan lityum-iyon piller, bugün hayati öneme sahip ikincil pillerin doğmasını sağlamıştır [35], [38].

2.2.2 İkincil (Sekonder) Piller

Plante'nin yolundan ilerleyen Fransız kimyager Camille Faure 1880 yılında ikincil kurşun-asit bataryanın üretimi için başarılı bir yöntem geliştirmiştir [38]. Sülfürik asit elektrolitine daldırılmış kurşun dioksit (PbO_2) ve metalik kurşun elektrotları arasındaki tersinir reaksiyonlara dayanarak çalışan bu pillerde, deşarj sırasında pozitif elektrotta kurşun dioksit kurşun sülfata ($PbSO_4$) indirgenirken, negatif elektrotta ise kurşunun kurşun sülfata yükseltgenmesiyle elektrokimyasal enerji üretimi gerçekleşmektedir. Şarj sırasında bu reaksiyonlar tersine çalışarak, kurşun dioksit ve kurşun bileşenleri bir sonraki deşarj döngüsü için yeniden aktif hale gelmektedir (Eşitlik 2.1) [35].

Genel reaksiyon:

$$PbO_2 + 2Pb + H_2SO_4 \rightleftharpoons 2PbSO_4 + 2H_2O \qquad (2.1)$$

Kurşun-asit piller, yüksek güç çıktısı ve uygun maliyet gibi öne çıkan avantajlara rağmen, düşük şarj hızı, sınırlı kullanım ömrü (yaklaşık 500-2000 döngü) ve toksik bir karaktere sahiptir. En önemli dezavantajı ise 25-50 Wh/kg arasında olan gravimetrik enerji yoğunluğudur. Otomotiv marş pilleri, yedek güç sistemleri ve kesintisiz güç kaynakları (UPS) gibi belirli uygulamalar için ideal olmalarına karşın, ağır ve geniş hacimli yapıları küçük olan elektronik cihazlardaki kullanımını sınırlamaktadır [39], [43].

Erken dönemlerde keşfedilen nikel-kadmiyum pillerin geliştirilip yaygın olarak kullanılması, nikelin yüksek maliyeti sebebiyle 20.yüzyılın ortalarına kadar uzanmaktadır. Zamanla üretim süreçlerindeki yenilemeler ve pilin kimyasal

davranışlarının daha iyi anlaşılması, özellikle küçük ölçekli elektronik aygıtlar, elektrikli el aletleri ve acil durum aydınlatma sistemleri gibi dayanıklı ve güvenilir güç kaynaklarının gerekli olduğu uygulamalarda giderek yaygınlaşmasına katkı sağlamıştır. Bir nikel-kadmiyum pili; nikel oksit-hidroksit katodundan, kadmiyum anotundan ve potasyum hidroksit elektrolitinden oluşmaktadır. Deşarj sırasında kadmiyum ve nikel oksihidroksit (NiO(OH)), kadmiyum hidroksit ($Cd(OH)_2$) ve nikel hidroksit ($Ni(OH)_2$) haline gelmektedir. Şarj sırasında ise bu reaksiyon aksi yönde gerçekleşmektedir (Eşitlik 2.2) [35].

Genel reaksiyon:

$$Cd + 2NiO(OH) + 2H_2O \rightleftharpoons Cd(OH)_2 + 2Ni(OH)_2 \quad (2.2)$$

Deşarj döngüsü boyunca kararlı bir voltaj seviyesi sağlayabilme yetenekleri nikel-kadmiyum pillerin en temel özellikleri arasındadır. Ancak, kadmiyumun çevre ve sağlık açısından risk taşıyan ağır bir metal olması ve enerji yoğunluğunun lityum-iyon gibi yeni batarya kimyalarına göre düşük kalması, bu pillere olan ilgiyi giderek düşürmektedir [35].

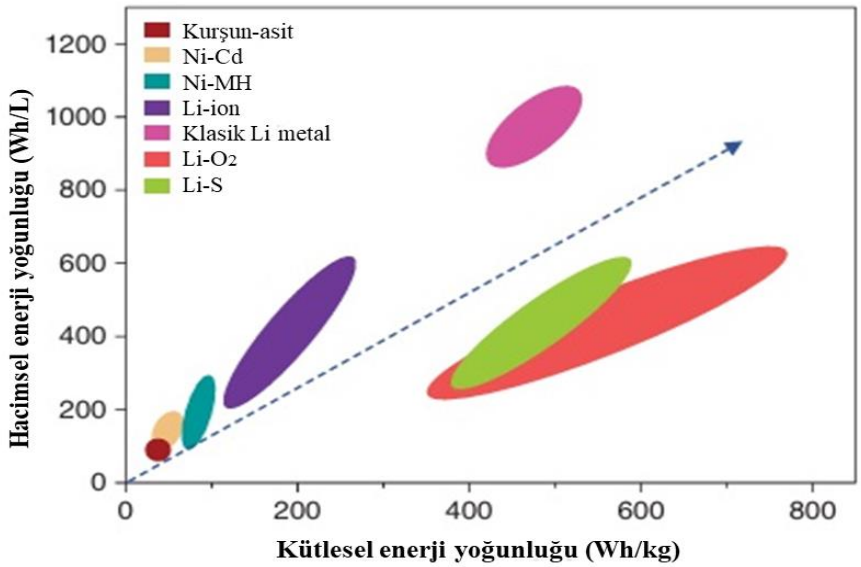
İlk kez 1989 yılında ticari olarak piyasaya sürülen nikel-metal hibrit piller, nikel-kadmiyum pillere benzer yapısıyla dikkat çekmektedir. Her ikisi de aynı katot malzemelerini ve elektroliti kullanmalarına karşın, nikel-metal hibrit pilinde anot olarak hidrojen emici bir alaşım (örneğin kobalt, demir, krom ve/veya manganez ile özelleştirilmiş bir titanyum ve/veya vanadyum, nikel ve/veya zirkonyum) kullanılmaktadır. Nikel-metal hibrit bataryaların şarj-deşarj döngüleri, çift yönde gerçekleşen kimyasal reaksiyonlar ile sağlanmaktadır (Eşitlik 2.3)

Genel reaksiyon:

$$NiO(OH) + M_{Alaşım}H \rightleftharpoons Ni(OH)_2 + M_{Alaşım} \quad (2.3)$$

Nikel-kadmiyum pillere göre daha ekonomik ve doğa dostu olan nikel metal-hibrit piller; yüksek çevrim ömrü, sınırlanmış hafıza etkisi, geniş çalışma sıcaklığı aralığı, kısa şarj süresi ve yüksek enerji yoğunluğu gibi daha birçok önemli avantaja sahiptir. Kurşun-asit ve nikel-kadmiyum pillere oranla yaklaşık %50 daha fazla enerji yoğunluğu gösteren bu pillerin, farklı türleri arasındaki enerji yoğunlukları Şekil 2.5'te karşılaştırılmıştır. Tüm bu özellikleri ile 1990'lı yılların başında birincil güç çözümü haline gelen nikel-metal hibrit pillerin en büyük dezavantajı ise yüksek özdeşarj oranlarına sahip olmasıdır. Bir ay gibi bir sürede depoladıklarını enerjinin

üçte birini kaybedebilen nikel-metal hibrit bataryalar, nadiren kullanılan cihazlar için ciddi sorunlar yaratmaktadır. Elektronik aletlerde ve hibrit elektrikli araçlarda yaygın kullanımlarıyla beraber, son yıllarda lityum-iyon pillerdeki gelişmelere bağlı olarak endüstriyel uygulamaları düşüş göstermektedir [38], [39].



Şekil 2.5 Çeşitli pil türlerinin kütlesel ve hacimsel enerji yoğunluklarının karşılaştırılması [39]

Çeyrek yüzyıldan fazla bir süredir ticarileşen lityum-iyon piller, günümüzde sıklıkla tercih edilen modern enerji depolama cihazlarıdır. Genellikle anot bileşeni olarak lityum katkılı karbon veya lityum titanat oksit (LTO) kullanılırken, katot bileşeni olarak geçiş metali oksitleri kullanılmaktadır. Hafiflik, gelişmiş güvenlik, yüksek voltaj ve üstün çevrim performansı gibi bir dizi avantaj, lityum-iyon pilleri mevcut ikincil piller içerisinde en iyi enerji depolama seçeneği haline getirmiştir. En fazla karşılaşılan farklı ikincil pil tiplerinin önemli performans parametreleri Tablo 2.1'de gösterilmiştir. Yeni malzemelerin ve teknolojilerin tanıtılmasıyla sürekli gelişmeye devam eden lityum-iyon pillerin belirli dezavantajlarını ortadan kaldırmaya yönelik son dönemde ciddi çalışmalar yapılmaktadır [38], [39], [44].

Lityum-iyon pillere potansiyel bir seçenek olarak geliştirilen sodyum-iyon ve sodyum sülfür (NaS) pilleri, sodyumun lityuma göre bol ve ucuz olması nedeniyle düşük maliyetli malzeme avantajı sağlayarak ön plana çıkmaktadır. Ancak sodyumun ağırlığı, sınırlı ulaşılabilirlikleri ve sodyum-sülfür pillerinin 300°C'nin üzerinde çalışabilmesi gibi zorluklar pazar payını hızla düşürmektedir. Henüz bu

piller yaygın olmamasına rağmen, gelecekte lityum-iyon pillere göre daha ekonomik ve güvenli bir alternatif sunabileceği düşünülmektedir [35].

Tablo 2.1 Yaygın biçimde kullanılan ikincil pillerin karakteristik özelliklerinin karşılaştırılması [44]

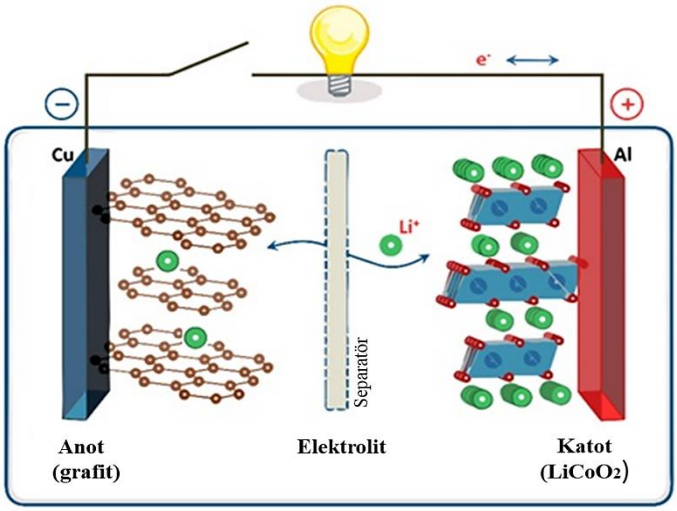
Özellikler	Pil Türleri					
	Kurşun-Asit	Ni-Cd	Ni-MH	Li-ion	Li-Po	NaS
Enerji Yoğunluğu (Wh/kg)	30-40	40-60	60-120	100-265	100-265	240
Güç Yoğunluğu (W/kg)	180	150	250-1000	250-340	245-430	230
Batarya Voltajı (V)	2.1	1.2	1.2	3.60-3.85	2.70-3.00	1.78-2.20
Döngü Ömrü	>1000	2000	180-2000	400-1200	500	4500
Şarj/Deşarj Verimliliği (%)	50-95	70-90	66-92	80-90	90	87
Özdeşarj Oranı (%)	3-20	10	13.90-70.60	0.35-2.50	0.30	2.0
Deşarj Derinliği (%)	50	60-80	100	80	80	100

Lityum bazlı kimyaların ötesinde, magnezyum, alüminyum ve akış pilleri (flow batteries) gibi alternatif pil kimyalarının önemi de giderek artmaktadır. Bu bataryalar, lityum-iyon bataryalardan daha düşük enerji yoğunluğu sağladıkları için uygulamaları henüz sabit alanlarla sınırlı kalmaktadır. Lityum polimer bataryalarda ise, kullanılan polimer elektrotları geliştirmenin önündeki zorluklar önemli bir engel teşkil etmektedir. Bu teknolojiler, üretimin ölçeklendirilmesi ve rekabetçi bir konuma gelmesi için yoğun araştırmalardan geçmektedir. Sonuç olarak bu piller sürdürülebilir bir çözüm olarak öne çıkarken, enerji yoğunluğu ve geniş

uygulanabilirlik açısından lityum-iyon piller, en iyi seçenek olmaya devam etmektedir [38], [40], [43].

2.3 Lityum İyon Piller

Teknolojik ilerlemelerin temel tedarikçisi olan lityum-iyon piller, bugün var olan herhangi bir pil teknolojisinden önemli ölçüde daha yüksek özgül enerji ve güç sunmaktadır. 2020 yılında yeni devreye alınan pil kaynaklı enerji depolama sistemlerinin %93'ünü lityum-iyon piller oluşturmuştur [45]. 1980'de John Goodenough tarafından tasarlanan lityum kobalt oksit (LCO) ve lityum manganez oksit (LMO) katotlu lityum-iyon piller, Sony Corporation şirketi tarafından 1991 yılında ticarileştirilerek grafit/$LiCoO_2$ kimyasal bileşiminde kullanılmıştır [46], [47]. Dünya genelinde %65'i batarya teknolojisinde kullanılan lityumun düşük yoğunluğu (0.534 g/cm^3), yüksek özgül kapasitesi (3860 mAh/g) ve standart hidrojen elektroduna göre -3.045 V olan düşük redoks potansiyeli gibi üst düzey karakteristik özellikleri, onu iyi bir anot malzemesi haline getirmektedir [48], [49]. Konvansiyonel bir lityum-iyon pil; anot ve katot aktif malzemeleri, iyon iletimini sağlayan elektrolit ve elektrotlar arasındaki kısa devreleri önleyen ayırıcı bir tabakadan (separatör) meydana gelmektedir. Lityum iyonlarının (Li^+) pozitif ve negatif elektrotlar arasında bir yük taşıyıcı görevi gördüğü bu sistemlerin çalışma prensibi Şekil 2.6'da şematik olarak gösterilmiştir [50], [51].



Şekil 2.6 Klasik bir LCO tipi bataryanın şematik gösterimi [51]

Elektrotların arasında bulunan iyonik iletken elektrolit içerisinden lityum iyonlarının iki yönlü akışı, kimyasal enerji ve elektrik enerjisinin döngüsel olarak

birbirine dönüştürülmesini sağlamaktadır [52]. Şarj işlemi sırasında lityum iyonları katottan ayrılarak, elektrolit yoluyla anottaki katmanlar arası boşluklara yerleşmek üzere hareket ederler. Bu sırada elektronlar dış devre üzerinden negatif elektrota doğru ilerlemektedir. Pozitif elektrot oksidasyona (yükseltgenme) uğrayarak elektronları serbest bırakırken, negatif elektrot bu elektronları kabul ederek redüksiyona (indirgenme) uğrar. Deşarj sırasında ise lityum iyonları anottan deinterkale olarak katoda yerleşirken, elektronlar iletim yoluyla katotlara doğru taşınırlar. Bu aşamada da katot indirgenirken, anot yükseltgenmektedir (Eşitlik 2.4 ve 2.5). Tersinir özellikteki bu reaksiyonlar, pilin şarj ve deşarj sürecini sağlamak için ardışık olarak tekrarlanırlar (Eşitlik 2.6) [51], [53]. Birim zamanda gerçekleşen lityum iyon akış miktarı, pilin şarj ve deşarj performansını belirlemektedir [54].

Katot yarı reaksiyonu:

$$LiCoO_2 \rightleftharpoons Li_{(1-x)}CoO_2 + xLi^+ + xe^- \quad (2.4)$$

Anot yarı reaksiyonu:

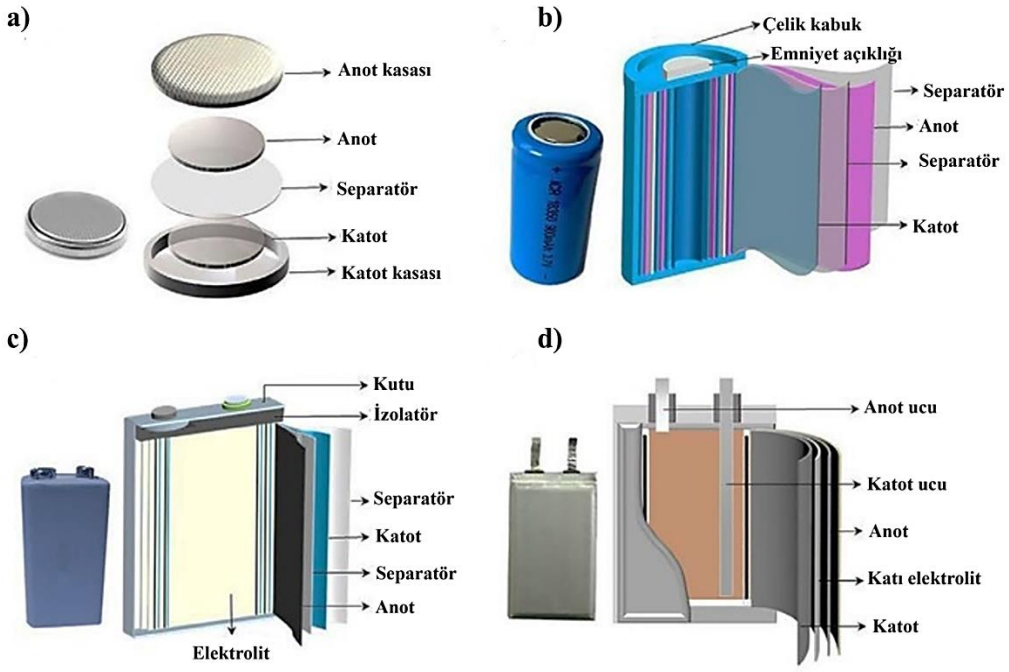
$$6C + xLi^+ + xe^- \rightleftharpoons Li_xC_6 \quad (2.5)$$

Genel reaksiyon:

$$LiCoO_2 + 6C \rightleftharpoons Li_{(1-x)}CoO_2 + Li_xC_6 \quad (2.6)$$

Anot ve katot elektrotları, lityum-iyon hücresinin enerji yoğunluğu ve kapasite gibi özelliklerini önemli ölçüde etkilemektedir. Katot çoğunlukla alüminyum folyo yüzeyinde oluşturulmuş çeşitli bileşimlerdeki geçiş metal oksitlerinden oluşmaktadır. Akım toplayıcı görevi gören bakır folyo üzerine katmanlanmış grafit ise en bilinen anot malzemesi olup, ana görevi lityum iyonlarını depolamaktır. Ancak, sınırlı teorik kapasitesi (372 mAh/g) nedeniyle silikon bazlı malzemeler, lityum titanat ve geçiş metal oksitlerini içeren yeni anot malzemeleri geliştirilmiştir. Anot ve katot terminalleri arasına yerleştirilen ayırıcılar, iyon transferine izin veren mikro gözenekli polimer bir membrandır. Bu izolasyon elektron akışını önleyerek kısa devre oluşumlarına karşı koruma sağlamaktadır. Çoğunlukla polipropilen (PP), polietilen (PE) veya her ikisinin kombinasyonu olan malzemelerden üretilirler. Güncel çalışmalarda yüksek sıcaklık ve mekanik gerilme altında yüksek dayanım sunan seramik kaplı ve polimer tabanlı kompozit ayırıcılar dikkat çekmektedir. Lityum iyonlarının taşınması için ortam sağlayan elektrolitler, ticari pillerde genellikle yüksek iletkenliğe ve düşük viskoziteye sahip dietil karbonat (DEC),

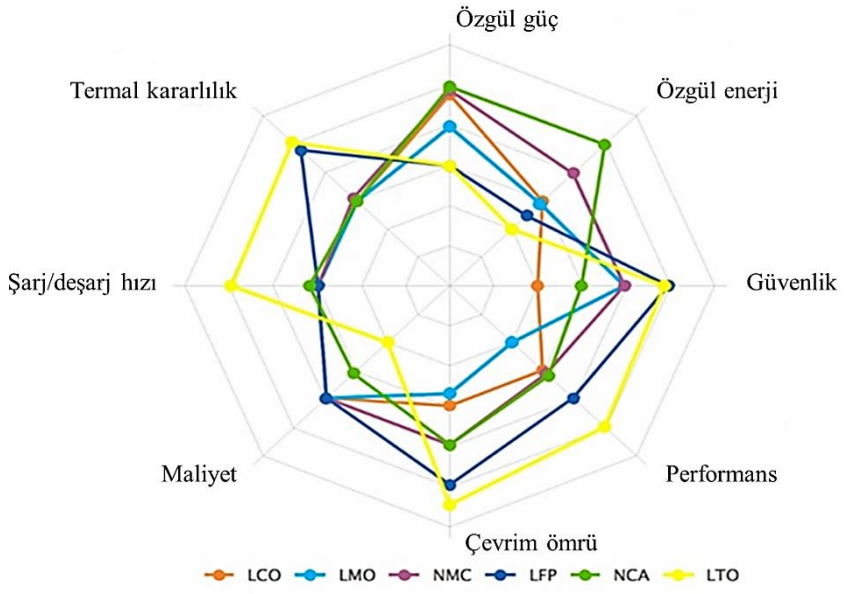
dimetil karbonat (DMC) ve etil metil karbonat (EMC) gibi organik çözücülerde çözünerek kullanılan tuzlardan (örneğin $LiPF_6$) oluşurlar. Katı ve jel haldeki elektrolit çeşitleri de yüksek dayanım ve güvenlikleri sayesinde son zamanlarda ön plana çıkmaktadır [47], [50], [55]. Elektrotlar, elektrolit ve separatörden meydana gelen bu yapı, metalik bir alüminyum kılıf ile kaplanarak hücreyi olumsuz dış etkenlere karşı korumaktadır [56]. Bu bileşenlerin bir araya gelmesiyle oluşan lityum-iyon piller, uygulama tipi ve tasarım gerekliliklerine göre farklı konfigürasyonlarda üretilebilmektedir (Şekil 2.7).



Şekil 2.7 Farklı tiplerdeki lityum-iyon pilerin yapı ve bileşenlerinin şematik gösterimi: a) düğme pil b) silindirik c) prizmatik ve d) kese tipi LIB'ler [39]

Lityum-iyon piller katot kompozisyonuna göre; $LiCoO_2$ (LCO), $LiMn_2O_4$ (LMO), $Li(Ni\text{-}Mn\text{-}Co)O_2$ (NMC), $Li(Ni\text{-}Co\text{-}Al)O_2$ (NCA), $LiFePO_4$ (LFP) ve $Li_4Ti_5O_{12}$ (LTO) şeklinde çeşitlere ayrılmaktadır. Şekil 2.8'de bu pillerin çok parametreli bir karşılaştırma grafiği sunulmuştur [4], [46]. Yüksek teorik ve hacimsel kapasitesi (sırasıyla 274 mAh/g ve 1363 mAh/cm^3), istenilen düzeydeki deşarj voltajı ve başarılı çevrim performansı ile LCO en çok tercih edilen katot malzemesidir. Hızlı kapasite kaybı, zayıf termal kararlılık ve yüksek maliyet ise karşılaşılan başlıca engeller arasında olup, yüksek güç talep eden uygulamalardaki kullanımını sınırlamaktadır. Daha ekonomik ve çevre dostu olan LMO katotlar ise umut verici olarak görülmelerine karşın, manganın döngü sırasında elektrolitte çözünmesi ve

katmanlı yapının spinel yapıya dönüşme eğilimi, yüksek sıcaklıklarda çevrim performansını düşürerek yaygın ticari kullanımını önlemektedir. LCO'dan daha yüksek özgül kapasite ve yakın çalışma voltajı gösteren NMC katotlar, düşük maliyeti ile de avantaj sağlamaktadır. 50°C'de dahi üstün çevrim kararlığı göstermesi, bu bataryaları başta elektrikli araçlar olmak üzere endüstrideki birçok alanda popüler yapmaktadır. NMC ile benzerlik gösteren NCA katotlarda ise manganın yerini alüminyum almaktadır. Bu durum kapasite kaybına yol açarak (fazla miktardaki Al^{+3} iyon derişimine bağlı alüminyumun inert davranışı nedeniyle) yüksek sıcaklıklarda kararsızlık yaratmaktadır. NCA tipi bataryalar, yetersiz güvenlik ve yüksek üretim maliyetleri sebebiyle nadiren kullanılabilmektedir. Bir başka katot türü olan LPF'nin daha düşük voltaja sahip olup az enerji sunması, uzun çevrim ömrü, üstün kararlılık ve yüksek güvenlik gibi pozitif özelliklerini perdelemektedir. Diğer türlere göre daha hızlı şarj olabilme, iyi termal kararlılık ve döngü ömrü gibi avantajlara sahip olan LTO katot malzemesine sahip bataryalar ise, önemli miktardaki düşük enerji yoğunluğu sebebiyle yaygınlık kazanamamıştır [50], [51], [57], [58].



Şekil 2.8 Farklı anot ve katot malzemelerine sahip lityum-iyon pillerin özelliklerini gösteren örümcek (radar) grafiği [46]

Anot, katot ve elektrolit üzerindeki çalışmalar hızla devam ederken, pil performanslarına ilişkin inovatif çözümler ortaya çıkmaktadır. Grafit bazlı anotların yanında karbon nanofiberler, grafen, belirli alaşım yapıları (örneğin silisyum, kalay, çinko ve germanyum katkılı), karbon nanotüpler ve silisyum

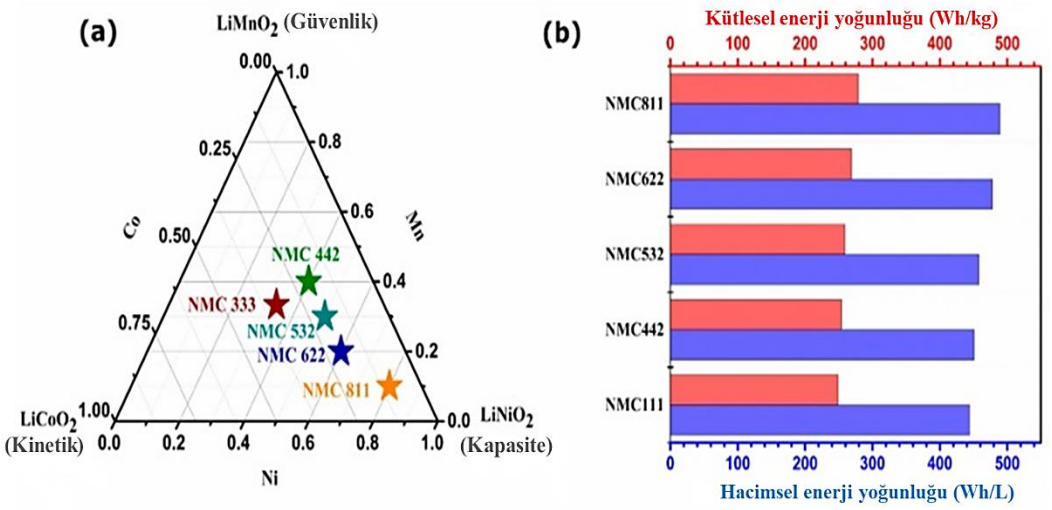
kompozitler araştırılmaktadır. Ancak silisyum kompozitlerin üstün kapasitelerine (3579 mAh/g) rağmen, düzensiz katı elektrolit ara yüzeyi (SEI) oluşumu ve %300'e kadar çıkabilen ani şarj kaynaklı hacim genişlemesi, anot görevindeki kullanımlarını sınırlamaktadır [59]. Özellikle birincil aktif bileşen olarak görev yapan katot aktif malzemelerinin (CAM'lerin) seçimi büyük önem taşımaktadır. Klasik katotlara alternatif olarak alüminyum ve demir katkılı $Li_{1.2}Ni_{0.133}Mn_{0.534}Co_{0.133}O_2$ [60], silisyum katkılı $Li_{1.2}Mn_{0.54}Ni_{0.13}Co_{0.13}O_2$ [61], $Li_{1.20}Mn_{0.52-x}Sn_xNi_{0.20}Co_{0.08}O_2$ [62], $LiNi_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.05}O_2$/CNT [63] ve flor katkılı karbon kaplanmış $LiFePO_{3.938}F_{0.062}$ [64] kompozit katotları gibi çeşitli malzemeler lityum-iyon pillerde katot olarak araştırılmıştır. Karışık geçiş metal oksitleri ailesi olan NMC, üçlü katmanlı oksit yapısıyla LFP gibi polianyonik ve LMO gibi spinel yapıdaki katotlardan ayrılmaktadır. Bu anlamda üstün avantajlar sunan NMC esaslı katotlar, yeni çalışmaların merkezinde yer almaktadır [2], [59].

Enerji yoğunluğu, güç yoğunluğu, güvenilirlik ve kararlılığın olağanüstü kombinasyonu sayesinde son on yılda birçok alanı kökten değiştiren lityum-iyon pillerde nihai performans sınırına yaklaşılması, üstün özelliklere sahip yeni pillerin geliştirilmesini acil hale getirmektedir. Hızla büyüyen endüstrinin dinamik yapısı karşısında pil arzındaki daralma, hem tüketici elektroniğini hem de elektrikli araç ve ilgili teknolojilere odaklanan temiz enerji girişimlerini ciddi biçimde etkilemektedir [52], [57], [65]. Elektrot tasarımındaki iyileşmeler, elektrolit optimizasyonu ve yeni batarya teknolojileri, gelecekteki lityum-iyon pillerin verimliliklerini daha fazla yükselterek, yenilenebilir enerji depolama ve benzer alanlardaki kullanımını arttıracaktır [47].

2.3.1 NMC Tipi Piller

İlk kez 2004 sonlarında pazara sunulan $Li(Ni_xMn_yCo_{1-x-y})O_2$ katot yapısındaki (NMC) türü piller, nikel-mangan-kobalt grubunun sinerjik etkisi nedeniyle, lityum tabanlı bataryaların en başarılı kombinasyonlarından birini oluşturmaktadır. Güç yoğunluğu, hizmet ömrü, güvenlik ve maliyet açısından etkili sonuçlar göstermesinin yanında, güçlü enerji yoğunluğu ile de öne çıkan NMC bataryalar, elektrikli araçlar (hibrit ve standart) öncelikli olmak üzere, tıbbi ve portatif cihazların vazgeçilmez güç kaynağı haline gelmiştir [66].

NMC katotlar geçiş metallerinin stokiyometrik oranlarına göre çeşitli türlerden oluşmaktadır. En fazla tercih edilen (NMC111) kimyası %33 nikel, %33 mangan ve %33 kobalt metallerinden oluşarak, $LiNi_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}O_2$ formülasyonu ile ifade edilmektedir. Benzer şekilde sıklıkla kullanılan diğer katot bileşimleri; $LiNi_{0.4}Mn_{0.4}Co_{0.2}O_2$ (NMC442), $LiNi_{0.5}Mn_{0.3}Co_{0.2}O_2$ (NMC532), $LiNi_{0.5}Mn_{0.2}Co_{0.3}O_2$ (NMC523), $LiNi_{0.6}Mn_{0.2}Co_{0.2}O_2$ (NMC622) ve $LiNi_{0.8}Mn_{0.1}Co_{0.1}O_2$ (NMC811) şeklindedir [67]. Farklı katot bileşimlerine ait üçlü faz diyagramı ve enerji yoğunluklarını yansıtan grafikler Şekli 2.9'da gösterilmiştir. Nikel açısından zengin katotlar, nikelin birincil aktif redoks türü (Ni^{+2},Ni^{+4}) olması nedeniyle yüksek kapasite ve çalışma voltajı sergilemektedir. Manganın rolü ise pilin çevrim ömrünü arttırmak ve güvenliğini sağlamaktır. Öte yandan kobalt ilavesi, elektronik iletkenliği arttırarak daha iyi bir döngüsel kararlılığa yardımcı olmaktadır [2], [50]. Artan nikel oranı deşarj kapasitesini arttırırken (yaklaşık 180-230 mAh/g), termal kararlılıktan verdiği tavizi gidermek için mangan kullanılmakta, manganın düşürdüğü kapasite ise kobalt eklenerek giderilmektedir. Kullanılan metal iyonlarının miktarı, katot malzemesinin niteliğini belirlemektedir. Bu oranların ayarlanarak üretildiği NMC tipindeki piller, özel amaçlı uygulamalarda da değerlendirilmektedir [54], [68], [69].



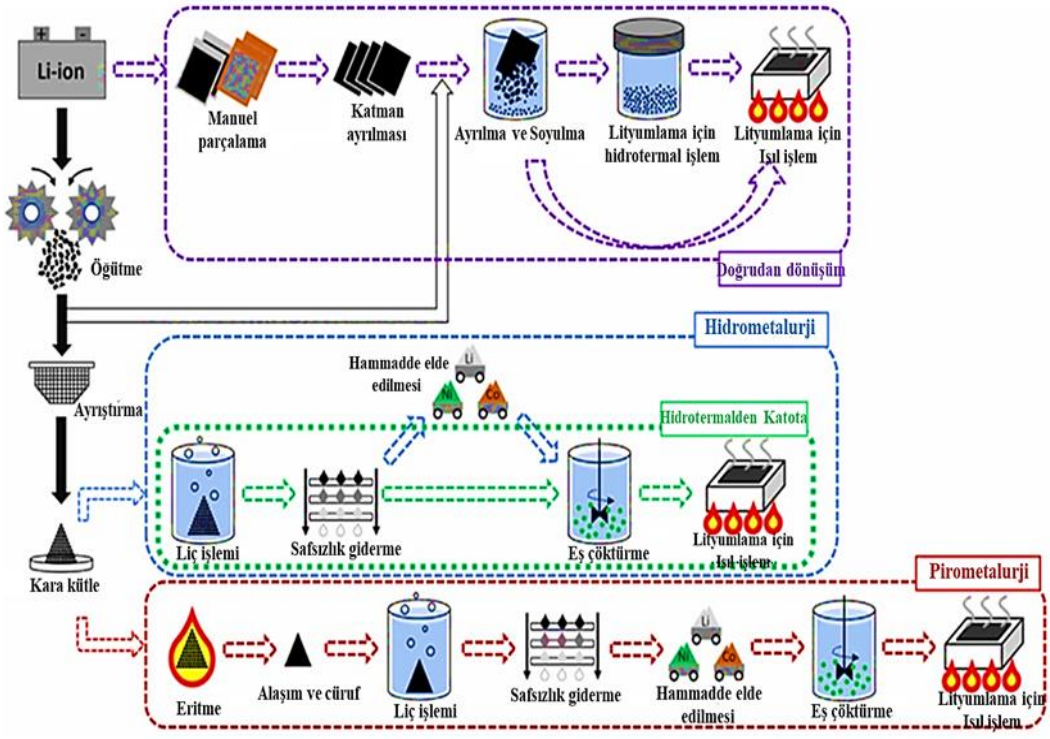
Şekil 2.9 (a) Çeşitli NMC bileşimlerinin Ni, Mn ve Co içeriğine göre temel özelliklerini gösteren diyagram (b) $LiNi_xMn_yCo_zO_2$ (x+y+z = 1) için kütlesel ve hacimsel enerji yoğunluklarının gösterildiği grafik [2]

NMC bataryaların hızlı şekilde çoğalması ve doğal kaynak tüketimini sınırlayan çevre politikaları, geri dönüşümün gerekliliğini açıkça ortaya koymaktadır. Katot bileşiğinin yapısını bozmadan tekrar işlevsel hale getirilerek kullanılması, çeşitli

geri kazanım teknikleriyle sağlanmaktadır [13], [70]. Günümüzde bu teknoloji, hem akademik hem de endüstriyel düzeyde daha fazla önem kazanmaktadır.

2.4 NMC Tipi Pillerin Hidrometalurjik Geri Dönüşümü

2025 sonu itibariyle 700.000 tondan fazla pilin atık hale gelmesi beklenmekte, o döneme gelindiğinde Dünya üzerindeki geri dönüşüm kapasitesinin ise 400.000 ton olması tahmin edilmektedir [71]. Bu bağlamda kullanılmış lityum-iyon pillerin geri dönüştürülmesi, sürdürülebilir üretim döngüsünün oluşturulmasında kritik bir rol oynamaktadır. Bu strateji çevresel etkilerin azaltılmasına katkı sunarken, birincil kaynaklara olan bağımlılığı da sınırlamaktadır [72]. Dolaylı geri dönüşüm (hidrometalurji, pirometalurji) ve doğrudan geri dönüşüm yöntemleri, katot aktif malzemelerinin geri kazanılmasında en fazla tercih edilen metotlardır [73]. NMC'den değerli metallerin geri kazanımında izlenen yollar, Şekil 2.10'da şematik bir gösterimle detaylandırılmıştır [74].



Şekil 2.10 NMC katot malzemesi için hidrometalurji, pirometalurji ve doğrudan geri dönüşüm yöntemlerinin şematik gösterimi [74]

Hidrometalurji temelli işlemler; metallerin yüksek oranda geri kazanımı (> %98), yüksek saflıkta ürün eldesi, etkili reaksiyon hızı, düşük enerji tüketimi, görece düşük maliyet ve minimum düzeyde gaz emisyonu gibi avantajları sayesinde, en

etkili geri dönüşüm yöntemi kabul edilmektedir [75], [76]. Kimyasal işlemlere dayanan bu yöntemde ilk basamak, elektrokimyasal olarak enerjisini boşaltan pillerin mekanik müdahale ile parçalanmasını içermektedir. Sökülen katot ön işlemlerden (aktif bileşenin ayrılması ve bağlayıcının uzaklaştırılması) geçirilerek, aktif malzemenin çözünmesi (liçleme) prosesi uygulanmaktadır. Ardından filtre edilen çözeltiden, seçici metal ekstraksiyonu ve/veya katı (tuz) çökelmesi ile istenilen malzeme elde edilmektedir [77]. Kara kütlenin liç işlemleri, genelde H_2SO_4, HNO_3, HCl ve H_3PO_4 gibi inorganik asitlerle gerçekleşmektedir. Ayrıca çözeltide Mn^{+4} ve Co^{+3} iyonlarını Mn^{+2} ve Co^{+2} iyonlarına indirgeyerek çözünmeyi arttıran hidrojen peroksit (H_2O_2) gibi bir liç ajanı kullanılmaktadır [73], [78]. Hidrometalurjik yöntemin en önemli dezavantajı ise her bir sürecin girdi olarak tek tip katot gerektirmesidir [71]. Tablo 2.2'de NMC türündeki pillerin geri dönüşümü üzerine literatürde yapılan ilgili çalışmalar özetlenmiştir.

Tablo 2.2 İnorganik asitler ile gerçekleştirilen NMC katot liçleme çalışmalarına ilişkin literatür özeti

Katot malzemesi	Kullanılan liç çözeltisi	Optimum liç parametreleri	Liç verimi (%)	Referans
Atık NMC LIB	**2.5 M H_2SO_4 0.8 M NH_4Cl**	**80°C, 100 g/L 60 dk**	**Li: 99.11 Ni: 97.49 Mn: 97.34 Co: 97.55**	**[79]**
Atık NMC LIB	**1 M H_2SO_4 H_2O_2 (hacimce %5)**	**95°C, 50 g/L 240 dk**	**Li: 93.40 Ni: 96.30 Mn: 50.20 Co: 66.20**	**[80]**

Tablo 2.2 İnorganik asitler ile gerçekleştirilen NMC katot liçleme çalışmalarına ilişkin literatür özeti (devamı)

Atık NMC532 LIB	**2 M H_2SO_4 H_2O_2 (hacimce %3)**	**60°C, 50 g/L 60 dk**	**Li: 96.15 Ni: 91.54 Mn: 91.56 Co: 91.15**	**[81]**
NMC811	**1 M H_2SO_4**	**90°C, 100 g/L 60 dk**	**Li: 88.00 Ni: 99.99 Mn: 93.00 Co: 99.99**	**[82]**
Atık NMC LIB	**4 M NH_3 1.5 M $(NH_4)_2SO_4$ 0.5 M Na_2SO_3**	**80°C, 10 g/L 300 dk**	**Li: 95.30 Ni: 89.80 Mn: 4.30 Co: 80.70**	**[83]**
Atık NMC532 LIB	**0.2 M H_3PO_4 0.4 M $C_6H_8O_7$**	**90°C, 20 g/L 30 dk**	**Li: 99.99 Ni: 93.40 Mn: 92.00 Co: 91.60**	**[84]**
Atık NMC LIB	**1.25 M H_2SO_4 0.1 M $Na_2S_2O_5$**	**60°C, 100 g/L 30 dk**	**Li: 96.00 Ni: 89.00 Mn: 85.00 Co: 94.00**	**[85]**

Pirometalurji, pratikliği ve uygulanabilirliği nedeniyle endüstride geniş bir şekilde kullanılmaktadır. Kolay ölçeklenebilirlik ve azalan kimyasal tüketimi gibi

avantajlarının yanında pirometalurjik süreçler; yüksek enerji tüketimi, tehlikeli gazların (örneğin dioksinler ve furanlar) salınımı, anottaki değerli malzemelerin kayıpları ve fazla ekipman ihtiyacı gibi dezavantajlara sahiptir. Gelecekte oluşacak büyük miktardaki atık pillerin üstesinden gelebilmek için, daha yüksek geri kazanım oranına, daha düşük enerji tüketimine ve daha az çevresel tehlikeye sahip geri dönüşüm teknolojilerine ihtiyaç duyulmaktadır [76], [77], [78].

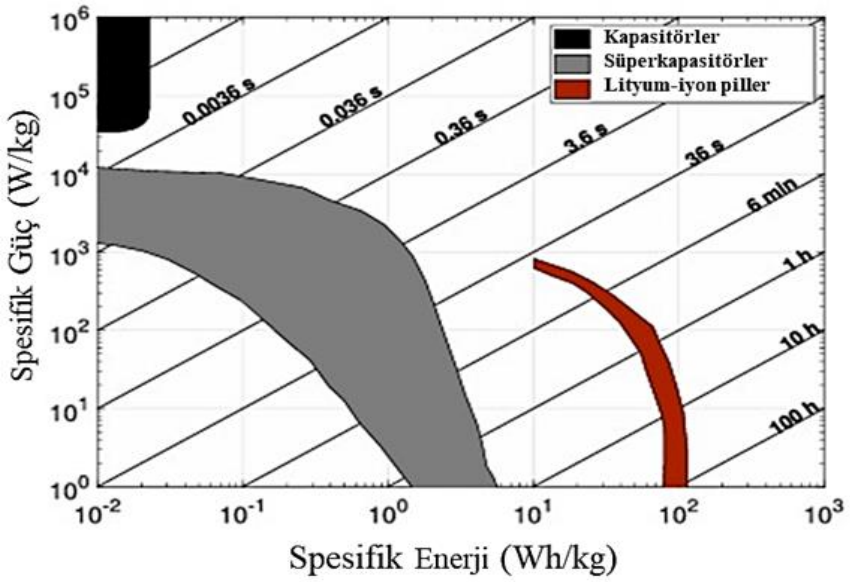
3
SÜPERKAPASİTÖRLER

3.1 Süperkapasitör Çeşitleri

Süperkapasitörler ya da ultra kapasitörler olarak da isimlendirilen elektrokimyasal kapasitörler; oldukça yüksek güç yoğunluğu (yaklaşık 5 kW/kg), kısa şarj/deşarj süresi (milisaniye ölçeğinde), çok uzun çevrim ömrü (>500.000 döngü) ve üstün kapasite tutma özelliği (>%90) gibi özgün niteliklere sahip yüksek güçteki enerji depolama cihazlarıdır [86]. 1950'li yıllarda General Electric (GE) ve Standard Oil of Ohio (SOHIO) tarafından geliştirilmeye başlanan ilk süperkapasitörler, yaklaşık 1 F kadar kapasite değeri göstermiş ve 1971'de SOHIO şirketince patentlenmiştir. 1982 yılına gelindiğinde ise yüksek eşdeğer seri dirence sahip ''Gold Cap'' adlı süperkapasitör, Panasonic firması aracılığıyla ilk kez ticari kullanıma sunulmuştur. Aynı yıl savunma sanayinde kullanılmak üzere elektrokimyasal çift katmanlı kapasitörler (EDLC) geliştirilmeye başlanmış olup, on yıl sonra 1992'de ''Boostcap'' şeklinde isimlendirilen, 1 kF nominal kapasite ve düşük eşdeğer seri dirence sahip bu süperkapasitörler, Maxwell Laboratuvarları tarafından piyasaya sürülmüştür. 2007 yılından itibaren ise lityum-iyon kapasitörler adıyla da anılan yeni nesil hibrit süperkapasitörlerin geliştirilmesine başlanmıştır. Günümüzde süperkapasitörler üzerine yapılan çalışmalar; bu cihazların performansını arttırmayı ve üretim maliyetlerini düşürmeyi hedeflemektedir.

Modern süperkapasitörlerin çok büyük bir kısmı birkaç bin Farad'ın üzerindeki kapasiteleriyle öne çıkmakta ve kapasitelerinin belirli bir oranında (yaklaşık %1-%10) şarj/deşarj akımı sağlamaktadır. Pillerle kıyaslandığında son derece yüksek akımlarda çalışabilen süperkapasitörler, geleneksel kapasitörler ve piller arasında köprü görevi görmektedir [87], [88]. Bataryalar, 150 Wh/kg seviyesindeki enerji yoğunlukları ile süperkapasitörlerden yaklaşık olarak 10 kat daha fazla enerjiyi

depolayabilmelerine karşın, ortalama 200 W/kg civarındaki güç yoğunlukları ile de süperkapasitörlerin çıktılarına oranla yaklaşık 20 kat daha düşük güç yoğunluğu sağlamaktadır [89]. Farklı türdeki enerji depolama cihazlarının güç-enerji yoğunluğu ilişkisi Şekil 3.1'de gösterilmiştir [90].



Şekil 3.1 Çeşitli enerji depolama teknolojileri için enerji yoğunluğuna bağlı güç yoğunluğunu gösteren Ragone grafiği [90]

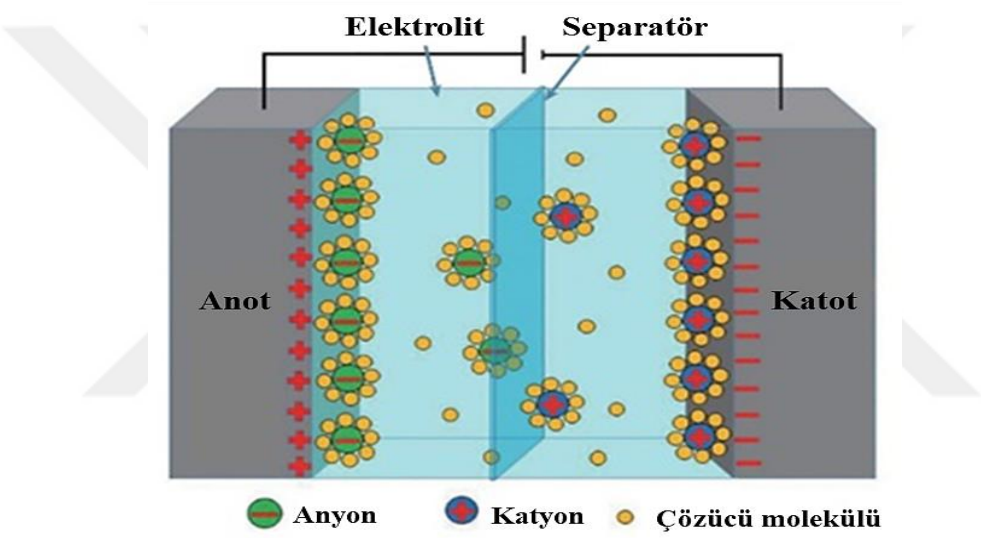
Süperkapasitörler, ayırt edici yapı ve enerji depolama mekanizmaları sayesinde üç farkı türde kategorize edilmektedir [91]. Bunlardan ilki, kapasitansın elektrot-elektrolit arayüzeyinde oluşan elektrostatik yük birikimiyle sağlandığı EDLC'lerdir. İkinci tür olan psödokapasitörlerde (sözde kapasitörler) elektroaktif türlerin katılımı, hızlı ve tersinir bir Faradaik reaksiyonun gerçekleşmesini sağlamaktadır. Hem EDLC hem de psödokapasitörlerin özelliklerini birleştiren bir diğer süperkapasitör çeşidi ise hibrit süperkapasitörlerdir. Süperkapasitörlerdeki elektriksel davranışın belirlenmesinde elektrot malzemesinin seçimi belirleyici rol oynamaktadır [92].

3.1.1 Elektrokimyasal Çift Tabakalı Kapasitörler (EDLC)

İki karbon bazlı elektrot, bir elektrolit ve bir ayırıcıdan meydana gelen EDLC'ler, yüklerini elektrostatik etkileşimlerle ve elektrot ile elektrolit arasında yük transferi olmaksızın gerçekleşen non-Faradaik bir mekanizma şeklinde depolamaktadır [89]. Bu süperkapasitörlerin çalışma prensibi, elektrolit iyonlarının elektrota doğru çekildiği elektrot yüzeyindeki çift katman oluşumuna dayanmaktadır (Şekil 3.2) [91], [93]. Elektrota uygulanan bir potansiyel sonucunda yüzeyde ve gözeneklerde

biriken yükler, zıt yüklü elektrolit iyonlarını kendine çekerek iyonların tüm yüzeye ve gözeneklere yayılmasını sağlamaktadır. Böylece Faradaik reaksiyon gerçekleşmeden yüksek kapasitans elde edilmektedir.

Elektrot polarize edildiğinde potansiyel fark nedeniyle yüzeyinde yük birikimi meydana gelmektedir. Geniş yüzey alanı ve yüksek gözenekliliği sahip karbon esaslı elektrotlarda elektrolitte bulunan anyonlar, pozitif yüklü yüzey bölgelerine doğru çekilirler. Oluşan elektrostatik etkileşim, iyonların yüzey ve gözeneklere etkin biçimde yayılmasını (difüzyon) sağlamaktadır. Elektrotlar arasındaki kısa mesafe ve çift katman yapısının gözenekli doğası, yüzeyde biriken yük miktarını arttırarak yüksek enerji yoğunluğunun elde edilmesini mümkün kılmaktadır.



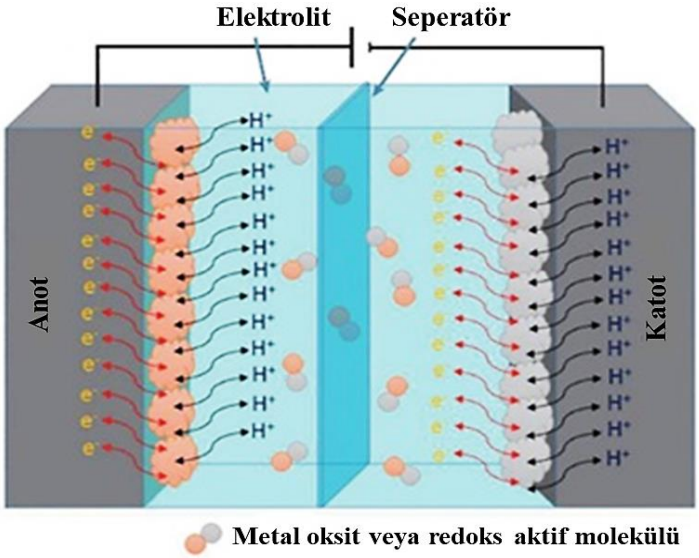
Şekil 3.2 EDLC'ye ait enerji depolama yönteminin şematik gösterimi [91]

EDLC tipi cihazların yüksek kapasitans göstermesi, geniş ve erişilebilir yüzey alanından kaynaklanmaktadır. Karbon bazlı malzemeler, büyük yüzey alanı ile gelişmiş gözenek yapısı ve iletkenlikleri sayesinde bu uygulamalar için idealdir. Gözenek boyutu, iyon yarıçapıyla uyumlu olduğunda maksimum kapasitans elde edilmektedir. Yükler elektrostatik şekilde depolandığı için enerji çok hızlı bir biçimde aktarılmakta, ancak enerji yoğunluğu sınırlı kalmaktadır. Güncel araştırmalar, nanomalzemeler veya farlı türdeki elektrolitleri kullanarak performansı yükseltmeyi hedeflemektedir [93].

3.1.2 Psödokapasitörler (Sözde Kapasitörler)

Psödokapasitörler, elektrot ve elektrolit arasındaki ara yüzde gerçekleşen tersinir redoks reaksiyonları sayesinde, Faradaik süreçleri kullanarak enerjiyi depolarlar

[32]. Psödokapasitörlerdeki enerji depolama mekanizması, EDLC'lerde görülen elektrostatik davranış ile batarya tipi malzemelerdeki Faradaik reaksiyonlara dayalı katı hal difüzyon davranışı arasında yer almaktadır [93]. Bu kapasitörlerdeki yük depolama; düşük potansiyel birikimi, redoks reaksiyonları ve interkalasyon psödokapasitansı gibi farklı yöntemlerle gerçekleşmektedir. Düşük potansiyel birikimi, iyonların metal yüzeyine standart indirgenme potansiyelinden daha düşük negatif bir potansiyelde, tek tabaka halinde birikmesiyle oluşmaktadır. Bu durum, elektrot-elektrolit ara yüzünde geri dönüşümlü yük depolanmasına imkan tanıyarak psödokapasitörlerin genel kapasitansına destek olmaktadır. Redoks reaksiyonları sırasında elektronlar, elektrottan elektrolite doğru transfer olurken, interkalasyon psödokapasitansında ise iyonların veya moleküllerin elektrot malzemesinin kristal yapısına geri dönüşümlü olarak girip çıkmasıyla yük depolama işleyişi gerçekleşmektedir. Bu şekildeki çoklu yük depolama fonksiyonları sözde kapasitörleri çok yönlü kılarak, EDLC'lere oranla daha yüksek enerji yoğunluğu ve kapasitans kazandırmaktadır. Bir psödokapasitördeki enerjinin depolanması Şekil 3.3'te şematik olarak gösterilmiştir [32], [91].



Şekil 3.3 Psödokapasitörün yük depolama mekanizmasının şematik sunumu [91]

Psödokapasitörlerin güç yoğunluğu, Faradaik reaksiyonların nispeten yavaş gerçekleşmesi sebebiyle sınırlı olabilmekte ve bu da hızlı şarj/deşarj kapasitelerini etkilemektedir. Ayrıca şarj ve deşarj sırasında elektrot hacmindeki tekrar eden değişimler, mekanik dayanıklılığın bozulmasına yol açmaktadır. Bu durum, elektrotlarda çatlama veya tabaka ayrılması (delaminasyon) olarak kendini

göstererek, cihazın genel performansını daha da aşağıya çekmektedir. Düşük güç yoğunluğu, hacim değişimleri ve mekanik bozulmaların birleşimi, psödokapasitörlerin hizmet ömrünün kısalmasına neden olmaktadır. Bu zorlukları aşmak ve psödokapasitörlerin çeşitli uygulamalarda tüm potansiyelini ortaya çıkarmak için, malzeme bilimi ve enerji depolama teknolojileri alanlarında devam eden çalışmalar büyük önem taşımaktadır [32].

3.1.3 Hibrit Süperkapasitörler

Hibrit süperkapasitörlerin tasarımı, yüksek güç yoğunluğu (EDLC elektrotlarına özgü) ile yüksek enerji yoğunluğu (psödokapasitif elektrotlara özgü) arasında dengeli bir yapı kurarak, süperkapasitörün genel performansını en üst seviyeye arttırmayı amaçlamaktadır. Bu sinerjik yapı, geleneksel kapasitörlere kıyasla daha yüksek toplam kapasitans elde edilmesini sağlamaktadır. Hibrit süperkapasitörler elektrot konfigürasyonlarına göre üç şekilde gruplandırılmaktadır.

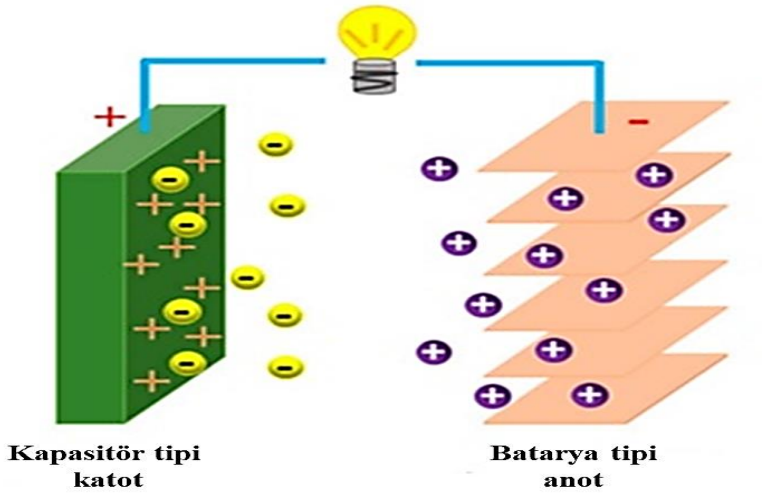
Simetrik Hibrit Süperkapasitörler: Simetrik hibritlerde her iki elektrot aynı kompozit malzemeden oluşmaktadır. Genellikle tek bir elektrottaki karbon bazlı malzemeler (örneğin rGO), metal oksitler (örneğin RuO_2, $MnCo_2O_4$) veya iletken polimerler (PPy, PANI) ile birleştirilmektedir. Günümüzde iki tür kompozit yapı bulunmaktadır. İkili kompozitler iki farklı elektrot malzemesinin, üçlü kompozitler ise üç farklı malzemenin bir araya gelmesiyle oluşturulan tek elektrot sistemleridir.

Asimetrik Hibrit Süperkapasitörler: Bu tipteki hibrit süperkapasitörlerde farklı malzemelerden üretilen elektrotların birisi psödokapasitif özellik gösterirken, diğeri EDLC tipi davranış sergilemektedir. Faradaik ve non-Faradaik süreçlerin birleştirildiği asimetrik hibritler, geniş ölçüde karbon bazlı malzemelerin negatif elektrot olarak, metal oksitler veya iletken polimerlerin ise pozitif elektrot olarak kullanıldığı sistemler şeklinde oluşturulmaktadır.

Pil Tipi Hibrit Süperkapasitörler: Batarya tipi hibritler, bir batarya elektrodu ile bir süperkapasitör elektrodunun bir araya gelmesiyle oluşmaktadır. Asimetrik hibritlere benzeyen bu yapı, pillerin yüksek enerji yoğunluğunu ve süperkapasitörlerin hızlı şarj özelliklerini birleştirmektedir. Böylece tek bir hücrede hem pillerin hem de süperkapasitörlerin özelliklerin yararlanılmaktadır [32], [92].

Süperkapasitör-pil hibritleri, her iki elektrota da difüzyon kontrollü, batarya tipi Faradaik reaksiyonları kasıtlı olarak dahil etmek amacıyla tasarlanmıştır. Faradaik

malzemeli elektrotlara daha yüksek seviyede voltaj uygulanması, çalışma potansiyel aralığını genişleterek yüksek özgül enerji ve güç sağlamaktadır. Hibrit süperkapasitörler, enerji ve güç yoğunluğu arasındaki dengeyi optimize ederek belirli ihtiyaçlara göre farklı uygulamalara uyarlanabilmektedir [32]. Hibrit bir süperkapasitöre ait görsel şema Şekil 3.4'te gösterilmektedir [94].



Şekil 3.4 Hibrit süperkapasitörün şematik gösterimi [94]

3.2 Süperkapasitör Elektrot Malzemeleri

Süperkapasitörde elektrot malzemesinin seçimi kapasitans, özgül güç, özgül enerji ve çevrim ömrü dahil birçok özelliğe etki ederek süperkapasitörün performansını belirlemektedir [95]. Uygulamanın gerektirdiği enerji depolama türüne ve istenilen kapasitans aralıklarına bağlı olarak üretilen süperkapasitör için, bugün gelinen noktada önemli sayıda malzeme kullanılmaktadır. Geniş yüzey alanı, düşük maliyet, ulaşılabilirlik ve yerleşik elektrot üretim teknolojileri gibi avantajlarından dolayı karbon türevli malzemeler, çeşitli biçimleriyle EDLC'lerde en yaygın kullanılan elektrot malzemeleri olmaktadır. Psödokapasitörlerde metal oksitler ya da iletken polimerler elektrot yapısında sıkça kullanılırken, hibrit türdeki süperkapasitörlerde ise kompozit malzemeler tercih edilmektedir [92], [96].

Geniş yüzey alanı, üstün elektriksel performansı ve düşük maliyeti ile aktif karbon (AC), en fazla kullanılan elektrot malzemesi haline gelmiştir [92]. Aktivasyon işlemiyle elde edilen geniş yüzey alanı, iyon adsorpsiyonu ve desorpsiyonu için çok sayıda aktif bölge sunarak yüksek kapasitans (0.5 A/g akım yoğunluğunda 195 F/g) sağlamaktadır. Kontrol edilebilir gözenek yapısındaki mikrogözenekler enerji

yoğunluğunu arttırırken, mezogözenekler hızlı iyon taşınımını desteklemektedir. Ayrıca, AC'nin elektrot içindeki etkili yük transferi yüksek elektriksel iletkenliği ile sağlanmaktadır. Karbon atomlarından üretilmiş silindirik yapılar olan karbon nano tüpler (CNT) ise, kendine özgü mezoporlu gözenek yapıları, üstün mekanik ve termal kararlılığı ile yüksek elektriksel özellikleri sayesinde elektrot malzemesi olarak büyük ilgi görmektedir. Bu birleşik özellikler, CNT bazlı süperkapasitörlerin yüksek güç yoğunluğuna ve kapasitansına katkıda bulunarak, onları yüksek enerji depolama ve hızlı şarj/deşarj gerektiren uygulamalar için ideal hale getirmektedir.

Altıgen kafes yapısında oluşturulmuş tek bir karbon atomu katmanı olan grafen, 2630 m^2/g değerindeki yüksek özgül yüzey alanı ile iyon adsorpsiyonu için geniş alan sunarak, yüksek enerji depolama kapasitesini mümkün kılmaktadır. Üstün elektriksel iletkenliği ile de hızlı yük taşınımını destekleyerek, yüksek şarj/deşarj hızlarına olanak sağlamaktadır. Ayrıca mekanik dayanıklılığı ve esnek yapısı, onu farklı cihaz konfigürasyonları için uygun hale getirmektedir. Grafen, hassas olan yüzey alanının tamamını kullandığında 550 F/g gibi çok yüksek bir kapasitans üretebilmektedir. Ayrıca, grafenin bozulmadan çok sayıdaki çevrim döngüsüne dayanma kabiliyeti, onu uzun ömürlü enerji depolama sistemleri için umut verici bir aday yapmaktadır [89], [95]. EDLC'lerde kullanılan bir başka elektrot malzemesi ise karbon aerojellerdir. Aralarında mezogözenekler bulunan sürekli karbon nanoparçacık ağlarından oluşarak, bağlayıcı maddeye ihtiyaç duyulmadan elektrotlarda kullanılmaktadırlar. Bu sayede düşük eşdeğer seri direnç sağlanarak yüksek güç performansı elde edilmektedir [96].

Psödokapasitör elektrot malzemeleri arasında olan metal oksitler, yüksek özgül kapasitans ve düşük direnç özellikleri ile karakterize edilmektedir. Rutenyum dioksit (RuO_2) metal oksitler içerisinde olağanüstü performansıyla öne çıkmasına karşın, yüksek maliyet ve sınırlı kaynak durumu ticari olarak kullanımını sınırlamaktadır. Manganez dioksit (MnO_2), yüksek kapasitans ve düşük maliyet dengesiyle dikkat çekerken, farklı kristal yapıları ve morfolojik çeşitliliği elektrokimyasal özelliklerinin hedeflenen uygulamalara göre optimize edilmesine imkan vermektedir. Ayrıca, bu malzeme sıvı elektrolitlerdeki yüksek kapasitif performansı ve çevre dostu oluşu ile de yoğun ilgi çekmektedir. Bakır oksit (CuO) ve nikel oksit (NiO) gibi metal oksitler ise, yüksek enerji yoğunluğu potansiyelleri ve bol miktarda bulunmaları sayesinde öne çıkarak ilgi çekmektedir. Ancak, düşük

iletkenlikleri ve sınırlı kararlılıkları çalışma verimlerini olumsuz yönde etkilemektedir. Farklı metal türlerini bir araya getiren $MnCo_2O_4$ ve $NiCo_2O_4$ gibi karışık metal oksitlerin artan kapasitans, gelişen hızlı şarj/deşarj davranışı ve daha iyi çevrim kararlılığı gibi üstün elektrokimyasal davranışlar sergilemesi, gelecek için ümit verici sonuçlar göstermektedir [92], [95].

Etkili iletkenlikleri, görece yüksek olan kapasitansları ve düşük eşdeğer seri dirençleri nedeniyle iletken polimerler, önde gelen seçeneklerden biri olmaktadır. En sık kullanılan iletken polimerler arasında polipirrol, polianilin (PANI) ve poli-(3,4-etilendioksitiyofen) (PEDOT) bulunmaktadır. Bu polimerlerdeki en büyük zorluk, gerçekleşen redoks süreçlerinin polimerde mekanik gerilme oluşturarak uzun döngü kararlılığını kısıtlamasıdır.

Hibrit süperkapasitörler elektrot malzemesi olarak, iletken polimerler veya metal bileşikler ile karbon bazlı malzemelerin oluşturduğu kompozitleri kullanmaktadır. Böylece tek bir elektrot hem EDLC hem de psödokapasitörlerin özelliklerini aynı anda göstermektedir [96].

3.3 Süperkapasitör Elektrolit Malzemeleri

Süperkapasitörlerde bulunan elektrolitler, iyonların elektrotlar arasında taşınması için ortam hazırlayarak kritik bir rol oynamaktadır. Elektrolit seçiminde iyon türü ve boyutu, derişimi, elektrot malzemesi, çözücü ve iyon etkileşimleri gibi değişkenler belirleyici bir rol oynamaktadır. Kullanılan elektrolit türü, çalışma potansiyeli, iyonik iletkenlik, güç yoğunluğu, çevrim ömrü ve kapasitans gibi performans parametrelerine doğrudan etki etmektedir. Elektrolit iyonlarının boyutu, elektrot malzemesinin gözenek boyutuna eşit veya küçük olmalıdır [89], [95]. Elektrolitler; sulu, organik, iyonik sıvı, katı, yarı katı ve redoks aktif elektrolitler olmak üzere farklı kategorilerde sınıflandırılmaktadır. Yoğunlukla çift tabakalı ve sözde kapasitörlerde kullanılan sulu elektrolitler asidik, bazik ve nötr olarak üç farklı yapıda bulunmaktadır. Yüksek iyon iletkenliği, düşük iç direnç ve küçük moleküler boyutları sayesinde sulu elektrolitler, mikro gözeneklere kolayca nüfuz edebilmektedir [97]. H_2SO_4 en yaygın kullanılan asidik elektrolit türüdür. KOH ise yüksek iyonik iletkenlik özelliği ile sıkça kullanılan, alkali esaslı sulu elektrolittir. Na_2SO_4, LiCl, KCl, NaCl ve K_2SO_4 gibi elektrolit türleri de daha az aşındırıcı olmaları ve geniş çalışma potansiyel aralıkları ile başlıca nötral

elektrolitlerdir [89]. Sulu elektrolitlerin yüksek uçuculukları ve sınırlı voltaj aralıkları, enerji yoğunluğunu sınırlandırarak bir darboğaz oluşturmaktadır. Bu anlamda, özellikle başta organik elektrotlar olmak üzere diğer elektrot türlerine olan ilgi, son dönemdeki çalışmalarda önemli ölçüde artmıştır [97].

3.4 Süperkapasitörde Ayırıcı Malzemeler

Uygunsuz ve eksik tasarlanmış ayırıcılar, hücre direncini arttırarak kısa devreye yol açmaktadır. Uygun şekilde üretilmiş bir separatörden; elektron iletimine izin vermemesi, elektrot ve elektrolite karşı kimyasal olarak dayanıklı olması, iyon transferine olanak tanıması, kolay ıslanabilmesi ve mekanik açıdan direnç göstermesi beklenmektedir. Başlangıçta süperkapasitörlerde cam, seramik ve selüloz kağıdı türündeki ayırıcılar kullanılırken, günümüzde düşük maliyet, esneklik ve yüksek gözeneklilik gibi çarpıcı karakteristikleri nedeniyle polimer bazlı ayırıcılar tercih edilmektedir [89].

3.5 Karışık Metal Hidroksit, Metal Oksit ve Karışık Metal Sülfürün Süperkapasitörlerde Elektrot Malzemesi Olarak Kullanımı

Bu bölümde metal hidroksit, metal oksit ve metal sülfür yapısındaki bileşiklerin karışık halleriyle süperkapasitör elektrot malzemesi olarak kullanımına yönelik literatür çalışmaları kapsamlı bir şekilde incelenmiştir. Çalışmalar, Tablo 3.1'de özetlenmiş ve bu malzemelerin elektrokimyasal performansına ilişkin bulgular karşılaştırmalı olarak sunulmuştur.

Tablo 3.1 Nikel, mangan, kobalt ve sülfür içeren bileşiklerin süperkapasitör elektrot malzemesi olarak kullanıldığı literatür çalışmalarının özeti

Elektrot Bileşimi	Elektrot Sistemi	Akım Yoğunluğu (A/g) Tarama Hızı (mV/s)	Enerji Yoğunluğu (Wh/kg) Güç Yoğunluğu (W/kg)	Kapasitans (F/g) (mF/cm^2)	Çevrim Kararlılığı	Referans
Co_3O_4// AC	İki elektrot	300 mA/g	24.9 Wh/kg 225 W/kg	81 F/g	% 90.00 5000 döngü	[98]
NiS//AC	İki elektrot	1.5 A/g	61.76 Wh/kg 1275 W/kg	271.35 F/g	% 86.70 10000 döngü	[99]
MnO_2/rGO	İki elektrot	2 A/g	42.7 Wh/kg 900 W/kg	759 F/g	% 88.00 3500 döngü	[100]
CoS/MnS//AC	İki elektrot	0.4 A/g	46 Wh/kg 340 W/kg	297.5 F/g	% 94.57 1000 döngü	[101]
$NiCo_2S_4$// C	İki elektrot	2 mA/cm^2	22.8 Wh/kg 160 W/kg	252 F/g	% 94.00 5000 döngü	[102]
NiS_2/NiS /rGO	Üç elektrot	1 A/g	49 Wh/kg 372 W/kg	1148 F/g	% 98.90 5000 döngü	[103]

Tablo 3.1 Nikel, mangan, kobalt ve sülfür içeren bileşiklerin süperkapasitör elektrot malzemesi olarak kullanıldığı literatür çalışmalarının özeti (devamı)

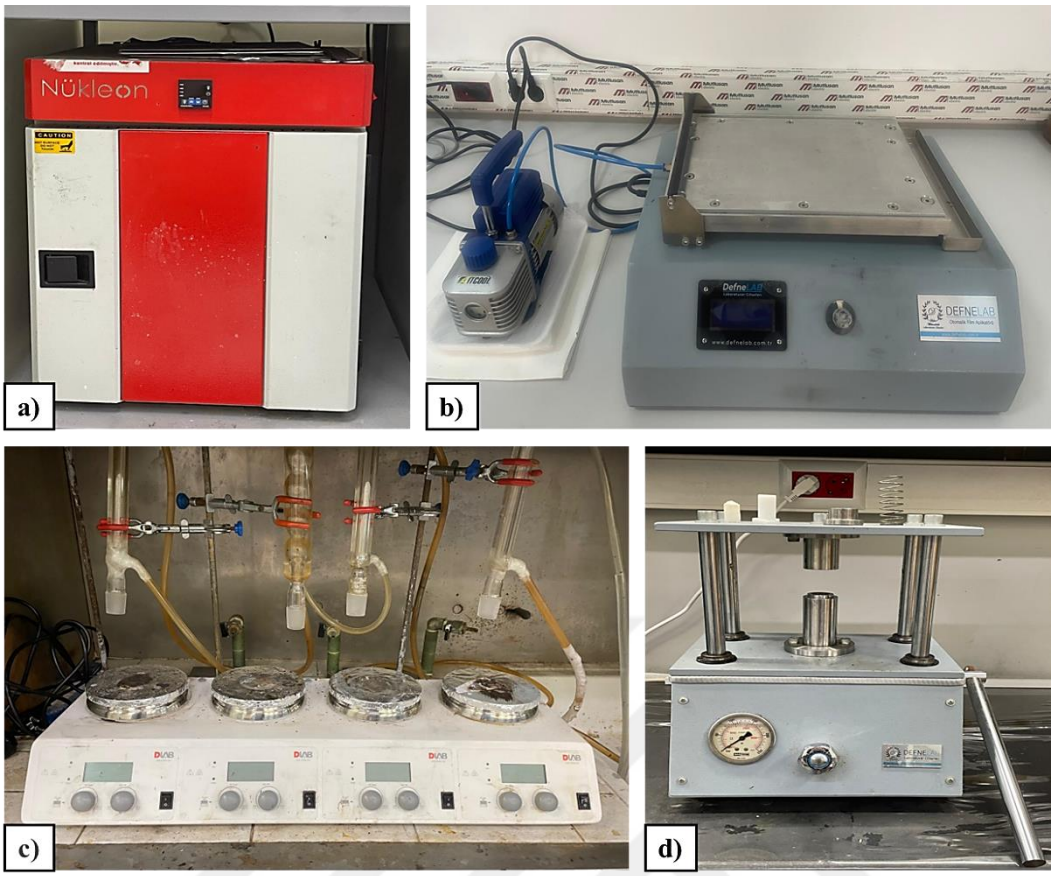
Co_3O_4//CA	**İki elektrot**	**1 A/g**	**17.9 Wh/kg 750 W/kg**	**57.4 F/g**	**% 85.00 1000 döngü**	**[104]**
Ni–Co–S/G	**Üç elektrot**	**1 A/g**	**75.3 Wh/kg 1125 W/kg**	**1579.68 F/g**	**% 91.50 5000 döngü**	**[105]**
$NiCo_2S_4$@Co(OH)$_2$ // AC	**İki elektrot**	**0.5 A/g**	**35.89 Wh/kg 0.4 kW/kg**	**100.94 F/g**	**% 70.01 5000 döngü**	**[106]**
Ni-Co-S/Co-S	**İki elektrot**	**5 mA/cm^2**	**0.43 Wh/kg 7.17 W/kg**	**714 mF/cm^2**	**% 65.00 5000 döngü**	**[107]**

4
DENEYSEL ÇALIŞMALAR

4.1 Deneylerde Kullanılan Temel Malzemeler ve Reaktifler

Bu çalışmada gerçekleştirilen liç deneylerinin tamamında temel malzeme olarak kara kütle (black mass) tozu kullanılmıştır. Deneysel çalışmalarda sarf edilen kimyasallar; sülfürik asit (H_2SO_4, kütlece %95-98, Isolab), hidroklorik asit (HCl, kütlece %37, Isolab), nitrik asit (HNO_3, kütlece %65, Isolab), hidrojen peroksit (H_2O_2, %30 kütle/hacim, TEKKIM), N-Metil-2-pirrolidon (NMP, %99.5, Chemsolute), poliviniliden florür (PVDF, Fluorochem), sodyum hidroksit (NaOH, kütlece %99, MERCK), potasyum hidroksit (KOH, kütlece %85, AFG Bioscience), analitik saflıkta grafit tozu (GT), karbon karası (KK) ve grafit folyo şeklindedir.

Yürütülen tüm deneylerde laboratuvar ekipmanları olarak; farklı hacimlerdeki beherler ve balon jojeler, değişik ölçülerde mezürler ve cam pipetler, mikro pipetler, ısı kontrollü manyetik karıştırıcı, çeşitli ebatlarda manyetik balıklar, pH metre, hassas terazi, agat havan, spatül, sızdırmaz film (parafilm) ve süzgeç kağıdı gibi çok sayıda araç ve gereçler kullanılmıştır. Hammadde ve sentezlenen tozların kurutulmasında etüv, kalsinasyon işlemlerinde kül fırını tercih edilmiştir. Ayrıca, süperkapasitör üretilirken elektrot bileşimi hazırlama aşamasında film aplikatörü, montaj aşamasında ise pil kapatma cihazı kullanılmıştır. Tüm elektrokimyasal ölçümlerde de Gamry Interface 1010B marka potansiyostat/galvanostat cihazından yararlanılmıştır. Kullanılan başlıca laboratuvar donanımları Şekil 4.1'de gösterilmektedir.



Şekil 4.1 Deneylerde kullanılan temel ekipmanlar a) etüv b) film aplikatörü c) manyetik karıştırıcı ve d) pil kapatma cihazı

4.2 Karakterizasyonda Kullanılan Cihazlar

CNMOH ve CNMO tozlarının faz yapıları, Malvern PANalytical marka Cu Ka radyasyonlu X-ışını difraktometresi (XRD) cihazı kullanılarak analiz edilmiştir. CNMS ve saf kara kütleye ait XRD analizleri ise, Malvern PANalytical X'Pert PRO ve Malvern PANalytical Empyrean MultiCore cihazları ile gerçekleşmiştir. Yıkama işlemi uygulanmamış (saf) ve saflaştırılmış kara kütlenin elementel bileşimlerini saptamak için, Panalytical Epsilon4 marka X-ışını floresans spektrometresi (XRF) cihazı kullanılmıştır. CNMOH numunesinin faz geçişlerini ve artan sıcaklıkla kütle değişimlerini incelemek için TG/DTA analizi (Hitachi Exstar, SII TG/DTA 7300) uygulanmıştır. Benzer şekilde CNMOH, CNMO ve CNMS örneklerine ait yüzey morfolojisi gözlemleri ve elementel analizleri, alan emisyonlu taramalı elektron mikroskobu (FE-SEM) yöntemiyle Carl Zeiss Sigma 300 VP FE-SEM model cihaz kullanılarak, elementlerin stokiyometrisini ve iyonik durumunu belirlemek amacıyla yapılan X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS) analizleri ise, SPECS

Surface Nano Analysis GmbH ve Thermo Scientific K-Alpha ekipmanları yardımı ile incelenmiştir. CNMS'ye özgü yüzey alanı ölçümünü veren Brunauer-Emmett-Teller (BET) analizi, Malvern Zetasizer Nano ZSP cihazı ile karakterize edilmiştir. CNMOH, CNMO ve optimum koşullarda gerçekleştirilen liç çalışmasının toz fazındaki yapısında fonksiyonel grupları belirlemek için, Bruker Tensor II spektrometresi cihazı ile Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FT-IR) analizi yapılmıştır. Gerçekleştirilen bütün liç işlemleri sonrası, elde edilen liç çözeltisindeki metal elementlerin konsantrasyonunu tespit etmeye yarayan atomik absorpsiyon spektrometresi (AAS) yöntemi ile yapılan ölçümler, Perkin-Elmer AA800 model cihaz aracılığıyla değerlendirilmiştir.

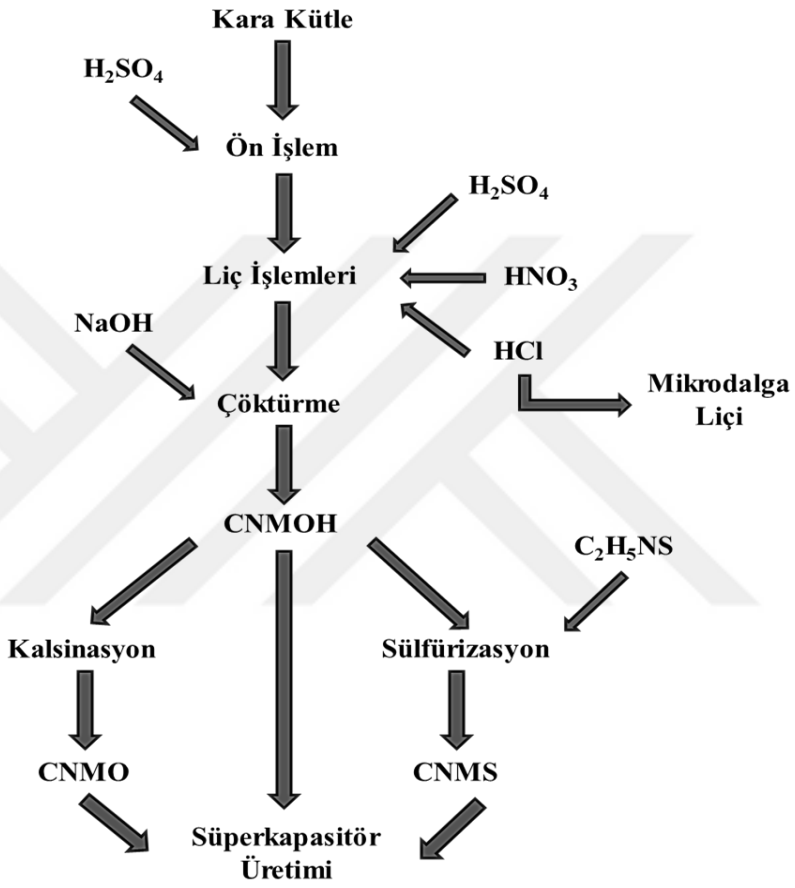
4.3 Malzeme Temini ve Homojenizasyon

Deneysel çalışmalar boyunca kullanılacak olan kara kütle, yerel bir geri dönüşüm tesisinden temin edilmiştir. Deneysel süreçlerin tutarlılığını sağlamak amacıyla tek bir kaynak üzerinden tedarik edilen NMC esaslı malzeme, atık lityum-iyon pillerin işlenmesiyle hazırlanmıştır.

Atık LIB'lerin katot ve anot karışımlarından oluşan NMC türü kara kütle, Ni, Co, Mn, Li, Cu , Al ve grafit parçacıklarının farklı oranlardaki dağılımıyla oluşan heterojen yapıdaki malzemelerdir. Homojenizasyon ile metal dağılımı eşitlenerek, liç sırasında her bir parçacığın reaktivitesinin benzer duruma getirilmesi sağlanır. Böylece taneciklerin reaksiyon yüzeyi eşitlenerek liç verimi ve kinetiği iyileştirilir. Ayrıca, malzemenin partikül boyutu ve dağılımının liç çözeltisi ile daha iyi temas etmesi sağlanarak, katı-sıvı reaksiyonlarında iyon transferinin hızlanmasına yardımcı olmaktadır. Homojenizasyon uygulamasının diğer bir amcacı ise deneysel işlemler sonunda ölçülebilir ve tekrarlanabilir sonuçları mümkün kılmasıdır. Heterojen bir bileşim verim ve çözünürlük değişkenliğini arttırmaktadır. Homojen edilmiş kara kütle liç sonrası çökelme, filtrasyon ve çözeltiden metal ayırımı işlemlerini kolaylaştırmaktadır. Bu çalışmada kullanılan kara kütle, silindirik bir kap içerisinde bilyalı öğütücü cihazı yardımıyla 6 saat boyunca karıştırılarak homojenize edilmiştir.

4.4 Liç İşlemleri

Bu bölümde, liç deneylerine uygun hale getirilen kara kütleye, gerçekleştirilen ön işlem aşamasını takiben çeşitli asidik çözeltiler aracılığıyla liç işlemleri uygulanmıştır. İzlenen deneysel süreçler Şekil 4.2'de akış şeması olarak verilmiştir. Tüm liç deneyleri manyetik karıştırıcı kullanılarak yapılmış ve 300 rpm karıştırma hızında gerçekleştirilmiştir.



Şekil 4.2 Deneysel yöntemin sıralı akış şeması

4.4.1 Ön İşlem

Kara kütlenin yapısında bulunan Al ve Cu gibi elementlerin giderilerek malzemenin saflığını ve liç verimini arttırmak amacıyla malzemeye bir ön işlem uygulanmış olup, bu deneylerinin tümü oda sıcaklığı koşullarında yapılmıştır. İlk olarak 0.1 M H_2SO_4 çözeltisi ile 1/20 (g/mL) katı-sıvı oranında ve 4 saat sürede, ardından ise 0.5 M H_2SO_4 çözeltisi ile 1/20 (g/mL) katı-sıvı oranı sabit tutularak 1, 10, 60 ve 240 dakikalık sürelerde liç işlemleri gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sonuçların AAS yöntemi ile incelenmesinin ardından optimum ön işlem şartları, 0.5 M H_2SO_4

çözeltisinde 50 g/L katı sıvı oranı, oda sıcaklığı ve 1 dakikalık süre olarak belirlenerek, liç öncesi kullanılacak kara kütleye bu parametrelerde ön işlem uygulanmıştır. Tablo 4.1 gerçekleştirilen ön işlem uygulamalarını özetlemektedir.

Tablo 4.1 Liç öncesi uygulanan ön işlem çalışmaları

Deney No	Malzeme	Çalışmada Kullanılan Çözelti	Çözelti Derişimi	Harcanan Malzeme (gr) ve Çözelti Miktarı (ml)	Katı/Sıvı Oranı (g/L)	Sıcaklık (°C)	Süre
1	Kara Kütle	H_2SO_4	0.1 M	1 gr/20 ml	50 g/L	Oda Sıcaklığı	4 saat
2		H_2SO_4	0.5 M	1 gr/20 ml	50 g/L	Oda Sıcaklığı	1 dakika
3							10 dakika
4							60 dakika
5							4 saat

4.4.2 Nitrik Asit ile Liç İşlemi

Uygun asidik çözeltiyi belirlemek adına ön işlemden geçmiş kara kütleye, nitrik asit ve %10 H_2O_2 (%30) kullanılarak hazırlanan 1 M çözelti ile 1/50 (g/mL) katı-sıvı oranında ve oda sıcaklığında, 2 saat süreli liç işlemi uygulanmıştır. AAS analizi ile elde edilen sonuçlar sülfürik asidin etkinliğini öne çıkarırken, nitrik asidin liç verimliliği üzerindeki katkısını da göstermektedir.

4.4.3 Hidroklorik Asit ile Liç İşlemi

Nitrik asit ile yapılan çalışmaya benzer şekilde hidroklorik aside %10 oranında H_2O_2 (%30 kütle/hacim) eklenmesi ile 1 M derişiminde bir çözelti hazırlanmıştır. Ardından kara kütleye 1/50 (g/mL) katı-sıvı oranı, 2 saat süre ve oda sıcaklığı

koşulları altında liç işlemi uygulanmıştır. HCl'nin ön işlem yapılmış kara kütle üzerindeki etkisi incelenmiş ve elde edilen sonuçlar, diğer asit türünün liç verimliliği ile karşılaştırılmıştır. Ayrıca, kara kütle üzerinde yapılan mikrodalga destekli tüm liç işlemleri hidroklorik asit kullanılarak gerçekleştirilmiş ve HCl'nin bu süreç kapsamındaki etkisi ayrıntılı olarak değerlendirilmiştir.

4.4.4 Sülfürik Asit ile Liç İşlemi

Uygun nitelikteki çözeltiyi saptamak için nitrik ve hidroklorik asitte yapılan liç çalışmalarının aynısı, sülfürik asit için de tekrarlanmış ve sülfürik asit ideal asit olarak belirlenmiştir. Sülfürik asit ile gerçekleştirilen tüm liç deneylerinde, kullanılan asidik çözeltiler %10 oranında H_2O_2 (%30) ilavesiyle hazırlanmıştır. Optimum katı-sıvı oranının saptanması adına 1/10, 1/20, 1/40 ve 1/50 (g/mL) (katı miktarı/çözelti hacmi) oranlarında, 3 M derişimde, oda sıcaklığında ve 2 ile 24 saatlik sürelerde liç çalışmaları yapılmıştır. Sonraki aşamada ise uygun konsantrasyonu belirlemek için 1/50 (g/mL) katı-sıvı oranı, 2 saatlik reaksiyon süresi ve oda sıcaklığı parametreleri sabit tutularak, sırasıyla 0.5 M, 1 M, 1.5 M, 2 M, 3 M ve 4 M konsantrasyonlarda hazırlanan çözeltilerde liç deneyleri gerçekleştirilmiştir. Seçilen 3 M derişim ve oda sıcaklığı koşullarında 1/10 (g/mL) katı-sıvı oranı için 15, 30, 60, 120 ve 180 dakikalık, 1/50 (g/mL) katı-sıvı oranı için ise 15, 30, 60, 90 ve 120 dakikalık periyotlarda her biri için ayrı liç işlemleri uygulanmıştır. Elde edilen veriler AAS analizi ışığında incelenerek; 3 Molar çözelti, 1/50 (g/mL) katı-sıvı oranı, 2 saat süre ve oda sıcaklığı standart koşullar olarak belirlenmiştir. Tablo 4.2 yapılan deneyleri ayrıntılı olarak özetlemektedir.

Tablo 4.2 İnorganik asitler kullanılarak gerçekleştirilen liç çalışmaları

Deney No	Çalışmada Kullanılan Çözelti	Çözelti Derişimi	Harcanan Malzeme (gr) ve Çözelti Miktarı (ml)	Katı/Sıvı Oranı (g/L)	Sıcaklık (°C)	Süre (saat)
1	HNO_3 (%10 H_2O_2)	1 M	1 gr/50 ml	20 g/L	Oda Sıcaklığı	2 saat

Tablo 4.2 İnorganik asitler kullanılarak gerçekleştirilen liç çalışmaları (devamı)

2	**HCl (%10 H_2O_2)**	**1 M**	**1 gr/50 ml**	**20 g/L**	**Oda Sıcaklığı**	**2 saat**
3	**H_2SO_4 (%10 H_2O_2)**					
4	**H_2SO_4 (%10 H_2O_2)**	**3 M**	**1 gr/10 ml**	**100 g/L**	**Oda Sıcaklığı**	**2 saat**
5			**1 gr/20 ml**	**50 g/L**		
6			**1 gr/40 ml**	**25 g/L**		
7			**1 gr/50 ml**	**20 g/L**		
8	**H_2SO_4 (%10 H_2O_2)**	**3 M**	**1 gr/10 ml**	**100 g/L**	**Oda Sıcaklığı**	**24 saat**
9			**1 gr/20 ml**	**50 g/L**		
10			**1 gr/40 ml**	**25 g/L**		
11			**1 gr/50 ml**	**20 g/L**		
12	**H_2SO_4 (%10 H_2O_2)**	**0.5 M**	**1 gr/50 ml**	**20 g/L**	**Oda Sıcaklığı**	**2 saat**
13		**1 M**				
14		**1.5 M**				
15		**2 M**				
16		**3 M**				
17		**4 M**				

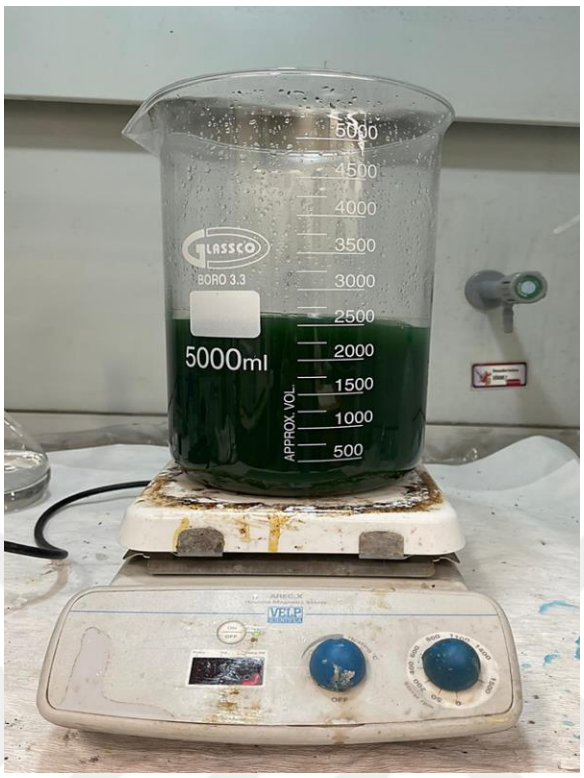
Tablo 4.2 İnorganik asitler kullanılarak gerçekleştirilen liç çalışmaları (devamı)

18	**H_2SO_4 (%10 H_2O_2)**	**3 M**	**1 gr/10 ml**	**100 g/L**	**Oda Sıcaklığı**	**0.25 saat**
19						**0.5 saat**
20						**1 saat**
21						**2 saat**
22						**3 saat**
23	**H_2SO_4 (%10 H_2O_2)**	**3 M**	**1 gr/50 ml**	**20 g/L**	**Oda Sıcaklığı**	**0.25 saat**
24						**0.5 saat**
25						**1 saat**
26						**1.5 saat**
27						**2 saat**

4.5 Geri Dönüşüm ile CNMOH Çöktürme İşlemi

İdeal koşullarda sülfürik asit ile yapılan liç işleminin ardından, filtrasyon sonrası nikel, mangan ve kobalt iyonları içeren liç çözeltisi elde edilmiştir. Bu çözeltiden geri dönüşüm yöntemi ile CNMOH çöktürülerek gerekli malzeme kazanılmıştır. 20 (g/L) katı/sıvı oranında hazırlanan çözeltiye, mekanik karıştırıcı üzerinde ve oda sıcaklığı koşullarında saf su ile karıştırılmış NaOH solüsyonu eklenerek, pH değerinin yaklaşık 10'a gelmesi sağlanmıştır (Şekil 4.3). Bu aşamanın ardından oluşturulan çökelti filtre edilerek, süzgeç kağıdı üzerinde biriken katıya, etanol ve saf su yardımıyla yıkama işlemi uygulanmıştır. 24 saat boyunca 70°C sıcaklıkta

etüvde kurumaya bırakılan malzeme, agat havanda öğütülerek bir sonraki deneysel adıma hazır hale getirilmiştir.



Şekil 4.3 CNMOH çökelti oluşumunun tamamlanmış durumu

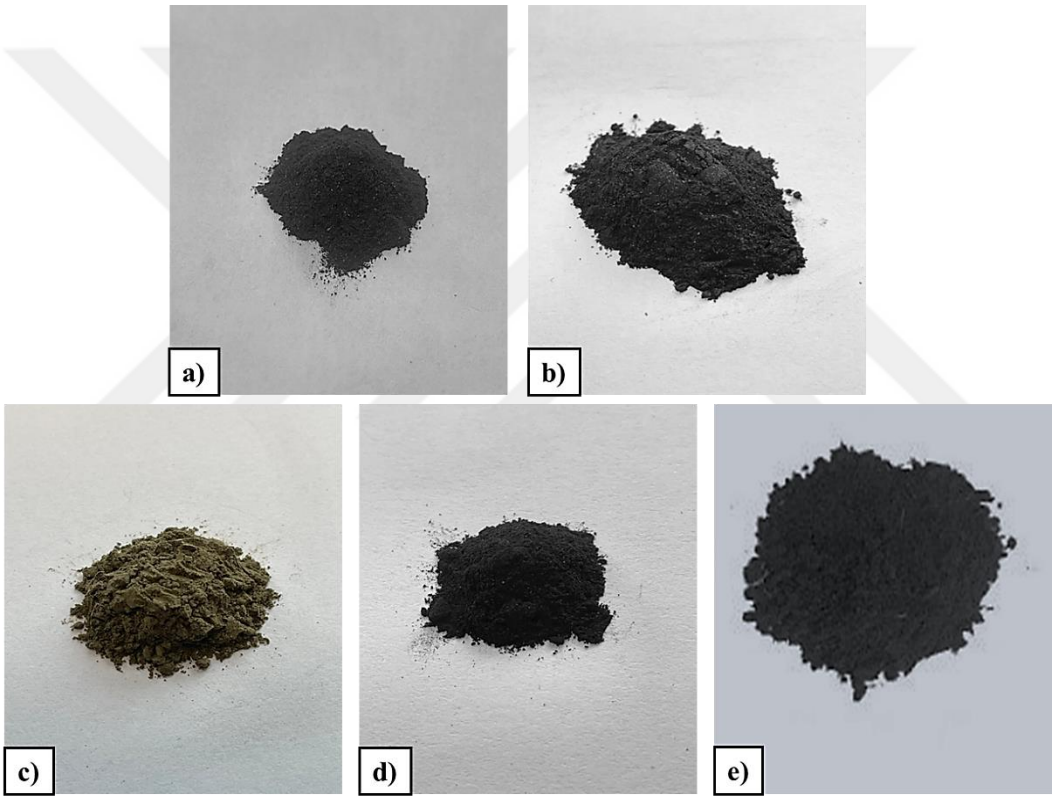
4.6 Kalsinasyon İşlemi ve CNMO Üretimi

Çöktürme işlemi tamamlanan CNMOH numunesi, karışık metal oksit fazının elde edilmesi ve elektrokimyasal performansın arttırılması amacıyla kalsine edilmiştir. Seramik bir kruze pota içerisinde hazırlanarak kül fırınına yerleştirilen malzemenin, 500°C'de 3 saat süresince bekletilmesiyle kalsinasyon işlemi tamamlanmıştır. Sentezlenen CNMO, agat havan yardımıyla ezilip parçacık boyutunun küçülmesi sağlanarak, süperkapasitör elektrot bileşiminde kullanıma uygun şekle dönüştürülmüştür.

4.7 Hidrotermal Yöntem ile CNMS Üretimi

Deneysel sürecin bu aşamasında, çöktürme işlemi ile elde edilen karışık metal hidroksit (CNMOH), tiyoasetamid (C_2H_5NS) kullanılarak hidrotermal yöntemle sülfürleştirilmiştir. İyon değiştirme yöntemiyle gerçekleştirilen bu deneylerde hidrotermal reaktör (otoklav) kabı kullanılmıştır. Şekil 4.4 kara kütle ve sentezlenen malzemelerin toz haldeki yapılarını göstermektedir.

Her bir deney öncesinde 30 mL saf su eklenen katılar, 30 dakika boyunca oda sıcaklığında manyetik karıştırıcı yardımıyla karıştırılarak homojenize hale getirilmiştir. İlk olarak hidroksit ve tiyoasetamid katılarının miktarları (sırasıyla 0.5 gr ve 0.9 gr) ve süre (12 saat) sabit kalarak 100°C, 120°C, 150°C ve 180°C sıcaklıklarda sülfür çöktürme deneyleri gerçekleştirilmiştir. İkinci adımda ise 180°C olarak belirlenen optimum sıcaklık ve 12 saat süre sabit tutularak 1/1.25, 1/1.50, 1/1.75 ve 1/1 katı oranlarında uygulanan deneyler ile sülfür çöktürme işlemlerine devam edilmiştir. Yapılan tüm çalışmaların özeti Tablo 4.3'te gösterilmiştir. Deneyler sonucundaki optimum koşullar; 180°C sıcaklık, 1/1 katı oranı ve 12 saat süre olarak belirlenmiştir.



Şekil 4.4 Toz morfolojine sahip malzemeler a) saf kara kütle b) ön işlem görmüş kara kütle c) CNMOH d) CNMO ve e) CNMS

Tablo 4.3 Hidrotermal yöntem ile sentezlenen CNMS çalışmaları

Deney No	Hidroksit/Tiyoasetamid Miktarı (gr)	Eklenen Saf Su (ml)	Katı Oranı	Sıcaklık (°C)	Süre (saat)	Olışan Sülfür Miktarı (gr)
1	0.5 gr/0.9 gr	30 ml	1/2	100°C	12 saat	0.412 gr
2				120°C		0.414 gr
3				150°C		0.435 gr
4				180°C		0.436 gr
5	0.5 gr/0.562 gr	30 ml	1/1.25	180°C	12 saat	0.411 gr
6	0.5 gr/0.675 gr		1/1.50			0.415 gr
7	0.5 gr/0.787 gr		1/1.75			0.428 gr
8	0.5 gr/0.450 gr		1/1			0.430 gr

4.8 Elektrot Hazırlama ve Süperkapasitör Üretimi

Deneysel uygulamanın bu aşamasında, çeşitli bileşimlerdeki elektrot malzemeleri hazırlanacak ve bu elektrot malzemeleri kullanılarak DPTAS'lar üretilecektir.

4.8.1 CNMOH ve CNMO ile Elektrotların Hazırlanması ve DPTAS Üretimi

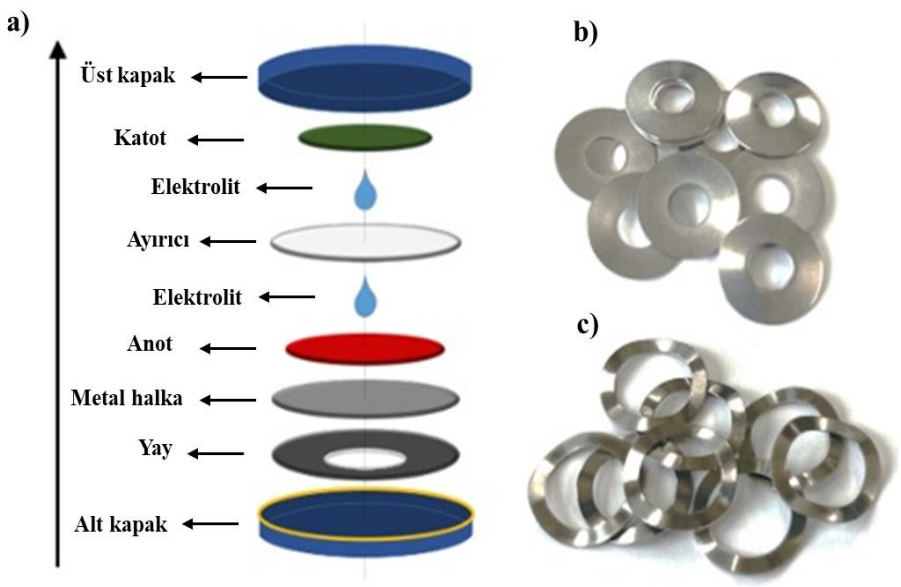
CNMOH'ye ait ilk elektrot kompozisyonu, 0.4 gr aktif madde ve her biri 0.05 gr olan karbon karası ve PVDF ile 8:1:1 küle oranında hazırlanmıştır. Hazırlanan karışım çözücü solvent NMP içerisinde dağıtılarak, oda sıcaklığında manyetik karıştırıcı yardımıyla karıştırılmıştır. Aynı kütle oranları geçerli olacak şekilde, CNMO'ya ait ikinci elektrot da bu yöntemle hazırlanmıştır. Üretilen DPTAS'ların pozitif elektrot bileşimleri Tablo 4.4'te gösterilmiştir. Negatif elektrot bileşimi olan grafit ise, 0.9 gr grafit tozu ve 0.1 gr PVDF kullanılarak oluşturulmuş, pozitif elektrot bileşimlerinde olduğu gibi NMP içerisinde karıştırılarak elde edilmiştir. Hazırlanan pozitif ve negatif elektrot bileşimleri, film aplikatörü kullanılarak grafit

folyo üzerine 200 µm kalınlıkta doktor bıçak yöntemi ile kaplanmıştır. Elde edilen grafit folyo filmler, 90°C'de 24 saat süreyle etüvde kurutulmuştur.

Tablo 4.4 CNMOH ve CNMO ile üretilen süperkapasitörlere ait pozitif elektrot bileşimleri ve bileşen yüzdeleri

Süperkapasitör Türü	**CNMOH**	**CNMO**	**KK**	**PVDF**
CNMOH//G	**%80**	**-**	**%10**	**%10**
CNMO//G	**-**	**%80**	**%10**	**%10**

Kurutma aşamasının ardından pozitif ve negatif elektrotlar, 16 mm'lik diskler halinde kesilerek hazırlanmış ve pil kapatma cihazı yardımıyla asimetrik süperkapasitörler üretilmiştir. Şekil 4.5'te üretilen süperkapasitörün bileşenleri şematik olarak gösterilmektedir. Süperkapasitörlerdeki elektrotlar Whatman ayırıcı ile ayrılmış, elektrolit olarak 6 M KOH (%85) kullanılmıştır. Üç elektrotlu sistemde çalışma elektrotları olarak grafit, CNMOH ve CNMO, karşıt elektrot ve referans elektrot olarak ise sırasıyla platin elektrot ve Ag/AgCl kullanılmıştır. Pozitif ve negatif elektrotlar arasındaki aktif madde oranları (negatif/pozitif); G/CNMOH = 2.5 ve G/CNMO = 3 olarak ölçülmüştür.



Şekil 4.5 Düğme pil tipi süperkapasitöre ait şematik gösterim a) pil bileşenleri b) dalga tipi yaylar ve c) disk tipi yaylar [108]

4.8.2 CNMS ile Elektrotların Hazırlanması ve DPTAS Üretimi

CNMS elektrodu CNMOH ve CNMO elektrotlarına benzer şekillerde hazırlanmıştır. 0.24 gr sülfür (aktif madde) ve her biri 0.03 gr karbon karası ve PVDF, NMP içerisinde karıştırılarak, 8:1:1 oranındaki karışım elde edilmiştir. Doktor bıçak tekniği ile grafit folyo üzerine kaplanan film, 24 saat 90°C'de sıcaklık kontrollü bir fırında kurutulmuştur. Negatif elektrot bileşimi olan grafitin üretimde ise, oksit ve hidroksit bazlı elektrotlarda uygulanan yöntemin aynısı kullanılmıştır. Asimetrik süperkapasitörün pozitif elektrot bileşimi Tablo 4.5'te gösterilmiştir.

Tablo 4.5 CNMS ile üretilen süperkapasitöre ait pozitif elektrot bileşimleri ve bileşen yüzdeleri

Süperkapasitör Türü	**CNMS**	**KK**	**PVDF**
CNMS//G	**%80**	**%10**	**%10**

Üretilen CNMS tipi DPTAS, ayırıcı membran (Whatman tipi) kullanılarak ayrılmış ve elektrolit olarak 6 M KOH tercih edilmiştir. Bir araya getirilen tüm parçalar, düğme pil türü sızdırmazlık contası ile birleştirilmiştir. Üç elektrotlu sistemler için çalışma elektrotları CNMS ve grafit olarak seçilmiştir. Karşıt elektrot ve referans

elektrot olarak ise sırasıyla platin elektrot ve Ag/AgCl kullanılmıştır. Negatif elektrot ile pozitif elektrot arasındaki aktif madde oranı, G/CNMS = 3.77 olarak ölçülmüştür.

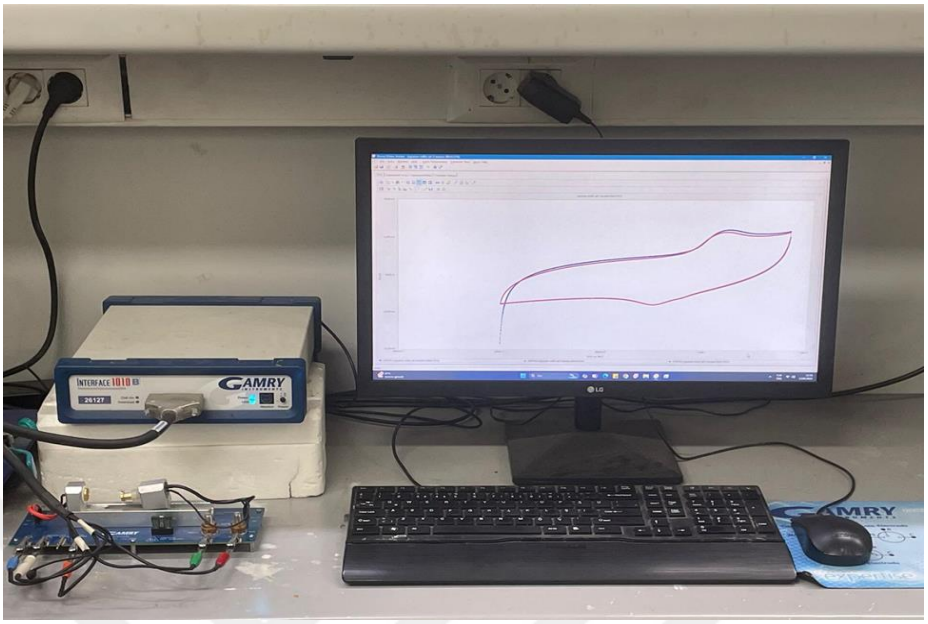
4.9 Elektrokimyasal Karakterizasyon

Hazırlanan düğme pil tipi asimetrik süperkapasitörlerin elektrokimyasal karakterizasyon ölçümleri dönüşümlü voltametri (CV), galvanostatik şarj/deşarj (GCD), uzun döngü çevrimi (LTC) ve elektrokimyasal empedans spektrometresi (EIS) testleri ile gerçekleştirilmiştir. CNMOH//G, CNMO//G ve CNMS//G grubundaki 2 elektrotlu süperkapasitörlerin potansiyel aralık optimizasyonu (0.0)-(1.0), (0.0)-(1.2), (0.0)-(1.4) ve (0.0)-(1.6) V aralıklarında, 50 mV/s tarama hızında yapılmıştır. Dönüşümlü voltamogram çalışmaları, 0.0 ile 1.6 V ardışık potansiyel aralıklarında ve 5 mV/s ile 500 mV/s değerleri arasında değişen tarama hızlarında alınmıştır. Süperkapasitörlerin şarj/deşarj performanslarını incelemek için 0.5, 1, 2, 3, 4 ve 5 mA/cm^2 değerlerindeki farklı akım yoğunluklarında ve 0.0-1.6 V arasında değişen potansiyel aralıklarında GCD testleri uygulanmıştır. Ayrıca DPTAS'ların döngüsel kararlılığı, 5 mV/s tarama hızı ve 5 mA/cm² akım yoğunluğu ile CNMS elektrodu için 5000, CNMOH ve CNMO elektrotları için ise 10000 çevrim boyunca uzun döngü testleri uygulanarak değerlendirilmiştir.

Üç elektrot sisteminde CNMOH, CNMO ve CNMS elektrotlarının potansiyel aralık optimizasyonu (-0.2)-(0.4), (-0.1)-(0.4) ve (0.0)-(0.4) V aralıklarında 50 mV/s tarama hızıyla gerçekleştirilmiştir. Dönüşümlü voltametri ölçümleri ise -0.2 ile 0.4 V potansiyel aralıklarında, 5 mV/s ve 500 mV/s arasındaki çeşitli tarama hızlarında yapılmıştır. 5 mA/cm^2 ile 25 mA/cm^2 arasındaki farklı akım yoğunluklarında ve (-0.3)-(0.5) V arasında değişen potansiyel değerlerinde GCD çalışmaları uygulanmıştır. CNMS elektrodu için 15 mA/cm² akım yoğunluğunda 1000 döngülü uzun döngü test edilmiştir.

Elektrokimyasal özelliklerin daha ayrıntılı incelenebilmesi için gerçekleştirilen EIS analizleri 0.1 Hz ile 10000 Hz frekans aralığında, 10 mV genliğe sahip AC gerilimi kullanılarak açık devre potansiyelinde uygulanmıştır. Yapılan tüm testler sonucunda DPTAS'lar ve 3 elektrotlu sistemlerin özgül kapasitans, enerji ve güç yoğunluğu, çevrim ömrü, iç direnç (Rs) ve yük transfer direnci (Rct) gibi benzer parametreleri ölçülerek karşılaştırmalı olarak değerlendirilmiştir. Elektrokimyasal

ölçümlerin tamamında Gamry Interface 1010B model potansiyostat/galvanostat kullanılmıştır. Şekil 4.6'da ölçümlerin yapıldığı düzenek gösterilmiştir.



Şekil 4.6 Elektrokimyasal ölçümlerinde kullanılan Gamry sistemi

4.10 Mikrodalga Yöntemi ile Liç İşlemi

Deneysel çalışmaların bu bölümünde, kara kütle üzerinde mikrodalga yöntemi kullanılarak liç işlemleri gerçekleştirilmiştir. Bütün liçleme proseslerinde çözelti olarak HCl kullanılmıştır. Başlangıçta 0.5 M, 1 M, 1.5 M ve 2M derişimlerinde HCl çözeltileri hazırlanmıştır. Ön işlemden geçirilmiş kara kütleye eklenen çözeltiler ile, 1/50 (g/mL) katı-sıvı oranı, 80°C sıcaklık ve 15 dakika süre altında mikrodalga cihazı kullanılarak liç deneyleri yapılmıştır. Uygulanan liç parametreleri aynı kalmak koşuluyla deneyin ikinci kısmı, ön ve ısıl işlem görmüş kara kütleye uygulanmıştır. Kara kütle 900°C'de 3 saat boyunda fırında tutularak, yapısındaki karbondan arındırılması sağlanmıştır. 5 g olarak tartılan malzeme, ısıl işlem sonrası 2 g şeklinde elde edilip kara kütlenin %60'ının karbon ve diğer bileşiklerden meydana geldiği belirlenmiştir. İlk basamaktaki işlemler bu malzeme üzerinden tekrar yapılarak tüm sonuçlar AAS tekniği yardımıyla ölçülmüştür. Mikrodalga yöntemi aracıyla yapılan tüm deneysel çalışmalar Tablo 4.6'da özetlenmiştir.

Tablo 4.6 Mikrodalga yöntemi ile yapılan liç çalışmaları

Deney No	Liç Malzemesi	Çözelti	Harcanan Malzeme ve Çözelti Miktarı	Katı/Sıvı Oranı (g/L)	Sıcaklık (°C)	Süre (dakika)
1	Ön İşlem Uygulanmış Kara Kütle	HCl	0.2 g/10 ml	20 g/L	80°C	15 Dakika
2						
3						
4						
5	Ön ve Isıl İşlem Uygulanmış Kara Kütle	HCl	0.2 g/10 ml	20 g/L	80°C	15 Dakika
6						
7						
8						

Bu bölümde yürütülen tüm deneysel çalışmalar, belirlenen yöntem ve koşullar doğrultusunda sistematik bir şekilde gerçekleştirilmiştir. Elde edilen veriler, bir sonraki bölümde detaylı olarak değerlendirilmiş ve yorumlanmıştır.

5
SONUÇ

5.1 Liç İşlemleri ve Karakterizasyonu

Deneysel çalışmalara başlamadan önce kara kütleye ait XRF ve XRD analizleri alınmıştır. Kara kütlenin yapısındaki istenmeyen elementlerin oranını düşürmek amacıyla bir ön işlem adımı gerçekleştirilmiştir. Çözelti türünü belirlemek adına 3 farklı asit ile uygulanan denemeler sonrası HNO_3 ve HCl sonraki liç deneyleri için elimine edilmiştir. Çeşitli katı-sıvı oranları, molariteler ve sürelerde liç çalışmalarının yapılması ile optimum koşullar (3M, 1/50 (g/mL), 2 saat, oda sıcaklığı) elde edilmiş, liç işlemlerinin tamamlanmasının ardından ise optimum koşullarda gerçekleştirilen deney sonrası kara kütle tozuna FT-IR analizi uygulanmıştır. Tüm liç sonuçları AAS analizi ile incelendikten sonra bütün sonuçlar, bölüm 5.1.4'te grafikler halinde sunulmuştur.

5.1.1 XRF Analizi

Deneyler için hazırlanan kara kütle ön işlem öncesinde 100°C'de 24 saat boyunca neminden arındırılmak için etüvde bekletilmiştir. Ardından 1000°C sıcaklıkta 6 saat süreyle kalsine edilerek fırın içerisinde soğutulmaya bırakılmış ve 0.409 g olarak ölçülen ilk malzemenin ağırlığı, 0.202 g değerine düşerek, karbon ve diğer bileşiklerin içeriği %49.3 olarak belirlenmiştir. Kalan metal oksitlerin ise yaklaşık %50.7'lik bileşim yüzdesini gösteren sonuçlar XRF yöntemiyle analiz edilerek Tablo 5.1'de verilmiştir.

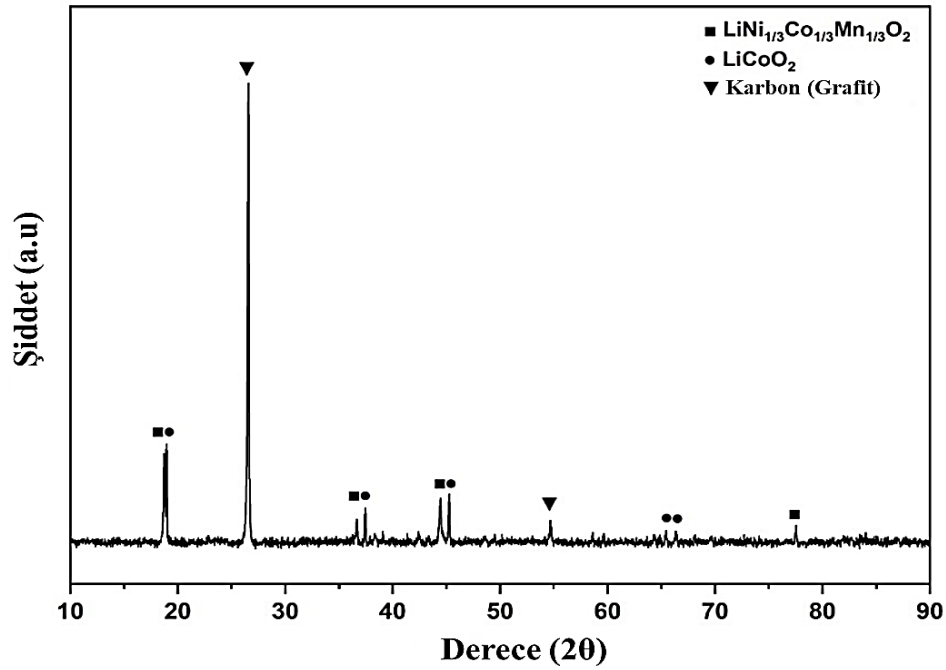
Tablo 5.1 Saf kara kütlenin XRF analizine dayalı elementel kompozisyonu

Kara Kütle Bileşenleri	**Co_3O_4**	**NiO**	**MnO**	**CuO**	**Fe_2O_3**	**Al_2O_3**
Bileşikler (ağırlıkça)	**%63.013**	**%22.11**	**%7.899**	**%5.349**	**%1.454**	**%0.175**
Kara Kütle Bileşenleri	**Co**	**Ni**	**Mn**	**Cu**	**Fe**	**Al**
Atomik (ağırlıkça)	**%60.4**	**%23.84**	**%8.37**	**%5.84**	**%1.39**	**%0.13**

5.1.2 XRD Analizi

Liç deneylerinde kullanılan NMC tipi atık lityum iyon pilden elde edilmiş ve ön işlem uygulanmamış kara kütlenin XRD difraktogramı Şekil 5.1'de gösterilmektedir. İncelenen analiz sonucuna göre spektrumdaki güçlü grafit piki, kara kütlenin yapısında önemli miktarda karbon (referans kodu: 01-089-8487) [109] barındırdığını ortaya koymaktadır. Bununla beraber yapının LCO (referans kodu: 00-016-0427) [110] ve NMC (referans kodu: 98-008-6131) tipi lityum-iyon pil katot malzemeleri içerdiği belirlenmiştir.

Şekil 5.1'deki XRD deseni geleneksel NMC tipi tabakalı katot malzemesinin (hekzagonal, R-3m kristalografik yapı) karakteristik difraksiyon özelliklerini göstermektedir. 18°-19° arası (003), 36°-37° arası (101) ve 44°-45° arası (104) pikler, NMC111, NMC532, NMC622 ve NMC811 gibi çeşitli katot kimyalarında ortak olarak gözlemlenmektedir. Özellikle (003) ve (104) piklerinin varlığı tabakalı yapının korunduğunu göstermektedir. Ayrıca, pik genişliklerinin artışı malzemenin atık pil kaynaklı olduğunu ve buna bağlı olarak bir miktar yapısal bozulma yaşandığını işaret etmektedir.

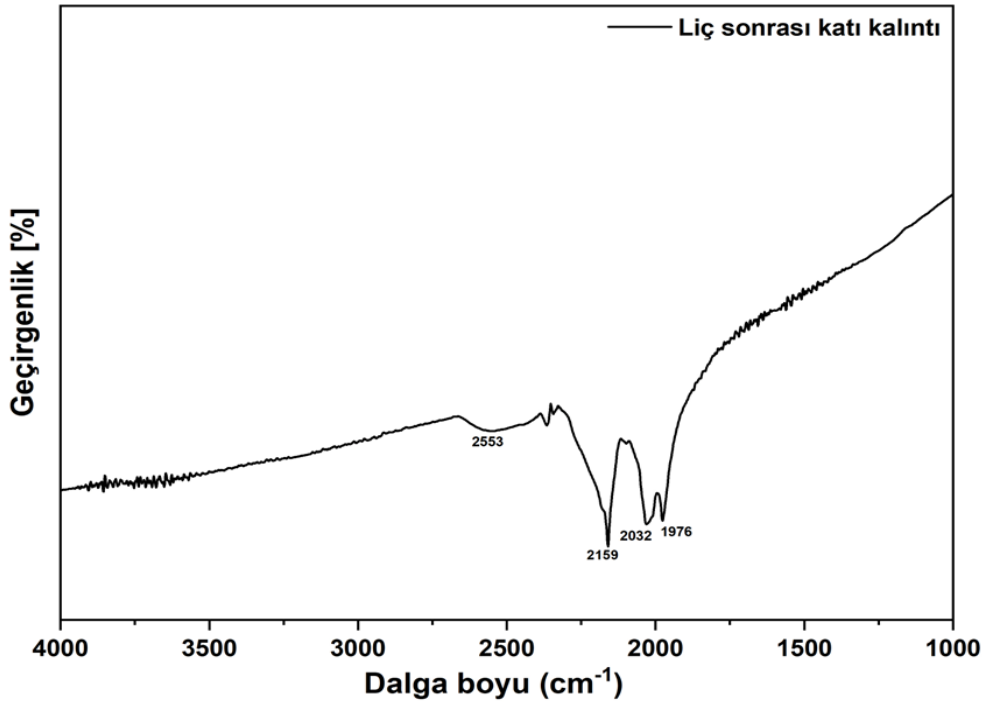


Şekil 5.1 Saf kara kütle tozuna ait XRD analizi

5.1.3 FT-IR Analizi

Şekil 5.2 optimumu koşullarda gerçekleştirilen liç işlemi sonrasında filtrede kalan liçlenmiş NMC tozuna ait kalıntının FT-IR spektrumunu göstermektedir. 3500-3900 cm^{-1} dalga boyu aralığında görülen zayıf -OH bandı, yüzey hidroksil veya adsorbe su gibi hidroksil gruplarının varlığına işaret ederek, NMC yapıları ile metal oksit/hidroksit kalıntılarında ortaya çıkmaktadır. Buna benzer şekilde 2553 cm^{-1}'de görülen zayıf omuz bandı, muhtemelen liç ortamında oluşmuş yan ürünleri veya yüzeyde adsorblanmış organik kalıntıları işaret etmektedir. Özellikle 2159, 2032 ve 1976 cm^{-1} dalga boylarındaki keskin dip bantları ise, numunenin yüksek karbon içeriği dikkate alındığında liç sırasında çözünmeyip katı fazın yüzeyinde adsorbe olmuş karbon bazlı kararlı türlerin (karbonil/ karbonat/ adsorbe edilmiş karbonik türevler veya karbonun yüzey fonksiyonelleri) varlığını düşündürmektedir. Liç işlemi sırasında oksitleyici reaksiyonlar, karbon kaynaklı kontaminantlar ile birleştiğinde bu tipteki bantlar oluşmaktadır. 1000-1800 cm^{-1} bölgesindeki yükselen eğri hidratlaşmış yüzey gruplarını ifade ederken, belirgin organik C=O/C–O bantlarının zayıf olması ve alçak dalga boylarındaki metal–oksijen bölgesinin baskınlığı, yapının metal oksit olduğunu desteklemektedir. Bu bulgular, liç işlemi sonucunda çözünmeyen karbonlu fraksiyonun filtrede kaldığını ve FT-IR sinyalinin

hem karbon kaynaklı yüzey türlerini hem de metal oksit/hidroksit bileşenlerini yansıttığını göstermektedir [111], [112].



Şekil 5.2 Liç sonrası kalan katı NMC tozuna ait FT-IR spektrumu

5.1.4 AAS Analizi

İnorganik asitler olan HNO_3, HCl ve H_2SO_4 kullanılarak gerçekleştirilen 3 ayrı liç deneyi sonrası ortaya çıkan verimler Şekil 5.3a'da ayrıntılı olarak sunulmuştur. %10 oranında H_2O_2 (%30) eklenmesiyle 3 M olarak hazırlanan çözeltilerde, 1/50 (g/mL) katı-sıvı oranıyla 2 saat oda sıcaklığında yapılan deneyler sonunda asit türlerinin liç etkinliği karşılaştırılıp nikel, mangan ve kobaltın çözünürlüğünün asit türüne bağlı olarak çok değişmediği gözlemlenmiştir. Bu nedenle sonraki liç deneylerine sülfürik asit ile devam edilmesi uygun bulunmuştur.

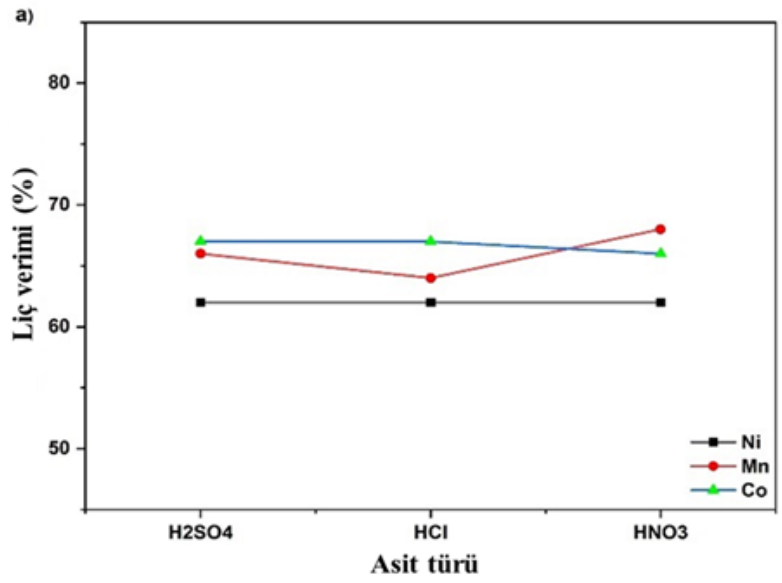
Asit tercihinin ardından, katı-sıvı oranının optimizasyonu amacıyla sabit parametrelerde (3 M, oda sıcaklığı) 2 saatlik (Şekil 5.3b) ve 24 saatlik (Şekil 5.3c) liç deneyleri gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sonuçlar karşılaştırıldığında, 1/50 (g/mL) katı-sıvı oranında liç verimlerinin en yüksek değerlere ulaştığı belirlenmiştir. Özellikle 2 saatlik deney süresinde nikel, mangan ve kobaltın çözünme verimlerinin %100'e yakın seviyelere ulaşması, bu katı-sıvı oranının optimum koşul olarak değerlendirilmesini sağlamaktadır. Kara kütle, metal iyonlarını absorbe etmede önemli bir rol oynayan karbon açısından zengindir. Katı-

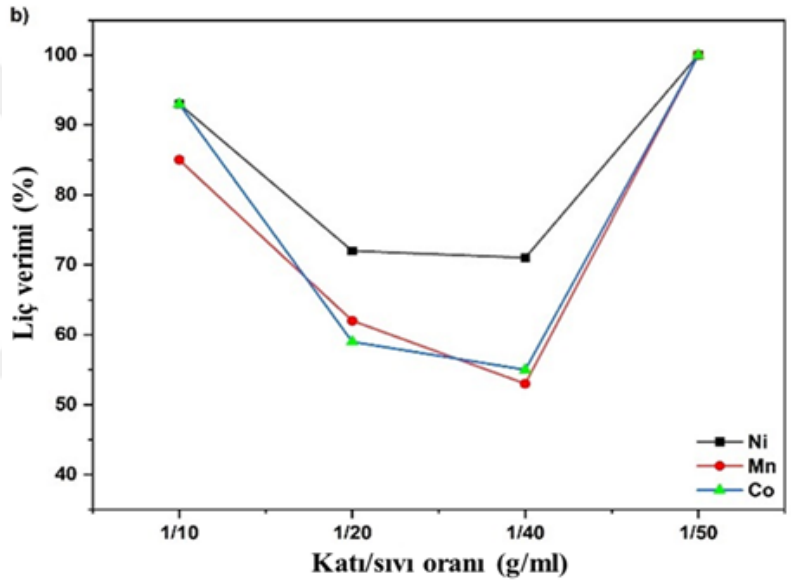
sıvı oranının artmasıyla karışımdaki artan katı miktarı, başlangıçta çözeltinin metal iyonlarını çözme verimliliğini azaltmaktadır. Karbonun yüzey özellikleri ve gözenek yapısı nedeniyle metal iyonlarının çözeltiye geçmesini engellediği gözlemlenmektedir. Ancak, belirli bir noktadan sonra katı-sıvı oranındaki artış, metal iyonlarının çözeltiye transferini kolaylaştırarak karbonun absorbtif özelliklerinin olumsuz etkileri azalmaya başlamaktadır. Sonuç olarak belirli bir noktadan sonra çözelti veriminin arttığı görülmektedir [113].

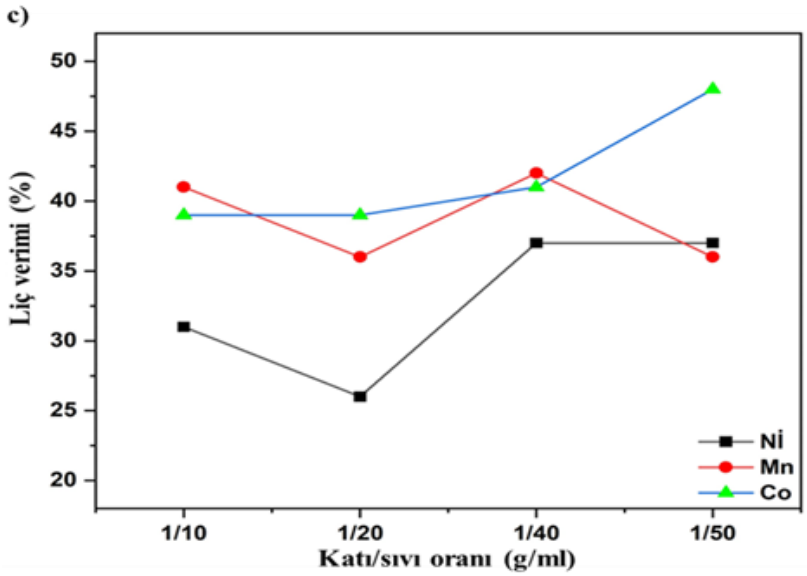
İdeal derişimi saptamak için ise 1/50 (g/mL) katı-sıvı oranında, oda sıcaklığında ve 2 saatlik süre boyunca sırasıyla 0.5, 1, 1.5, 2, 3 ve 4 M derişimlerinde liç deneyleri yapılmıştır. Sonuçlar incelendiğinde, derişimin 3 M değerine kadar artmasıyla birlikte metal çözünme verimlerinin yükseldiği, 3 M'nin üzerindeki derişimlerde ise verimin azalmaya başladığı gözlemlenmiştir. (Şekil 5.3d). Buradaki düşüş, çözünme kinetiğine bağlı olarak meydana gelen katı faz absorbsiyonu ve buna bağlı reaksiyon hızının yavaşlamasını işaret etmektedir.

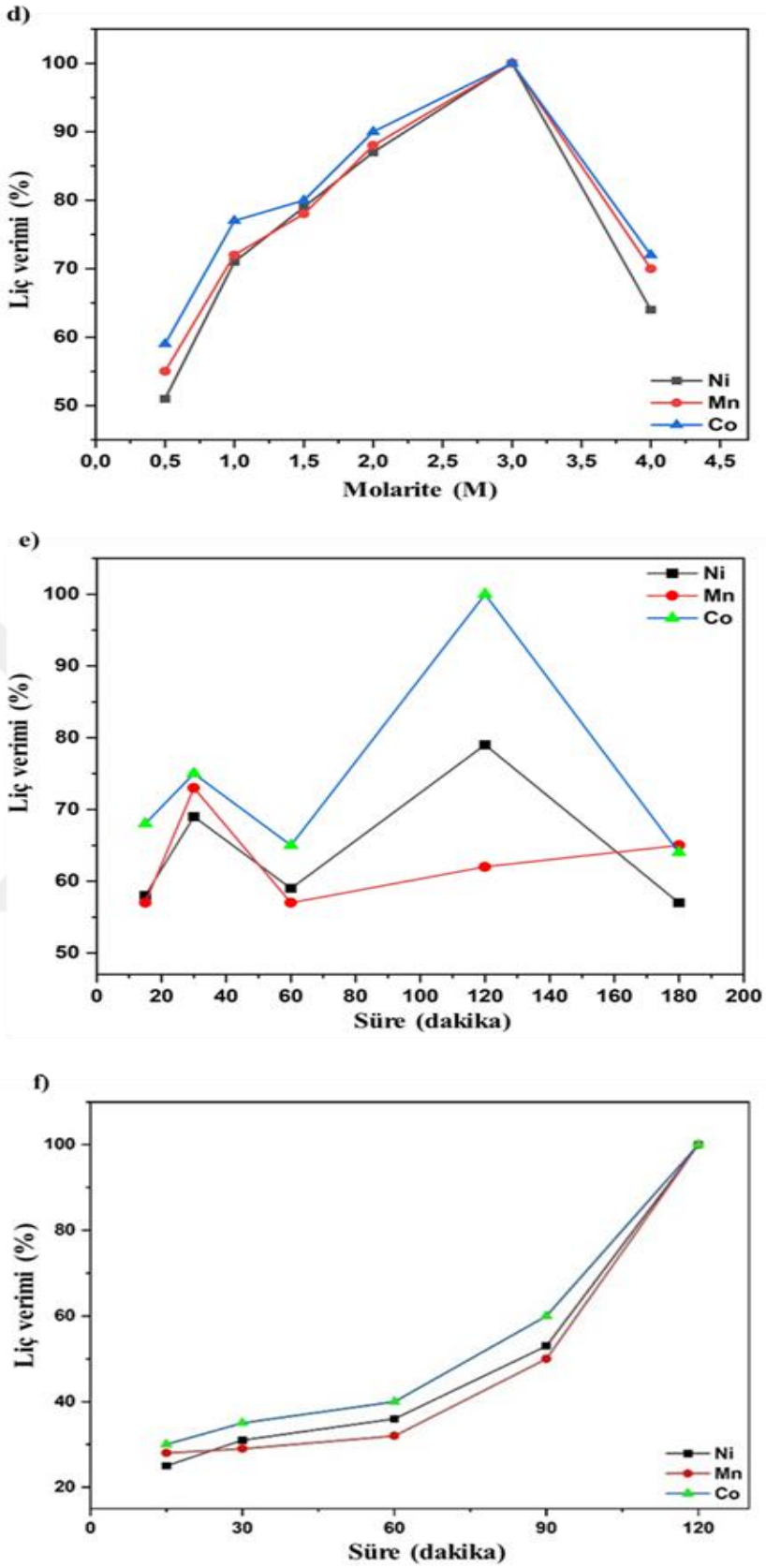
Süre çalışmalarına gelindiğinde ise öncelikle 1/10 (g/mL), 3M ve oda sıcaklığı koşulları sabit kalarak 15, 30, 60, 120 ve 180 dakikalık zaman dilimlerinde liç işlemleri gerçekleştirilmiştir. Bir sonraki aşamada ise katı-sıvı oranı 1/50 (g/mL) olarak değiştirilerek 15, 30, 60, 90 ve 120 dakikalık periyotlarda liç çalışmaları uygulanmıştır. Şekil 5.3e ve Şekil 5.3f karşılaştırıldığında, verimin %100'lere ulaştığı her 3 element için 1/50 (g/mL) katı-sıvı oranında 2 saat ideal süre olarak belirlenmiştir.

Her bir element için hesaplanan liç verimleri değerlendirildiğinde 3 M derişim, 1/50 (g/mL) katı-sıvı oranı, 2 saat temas süresi ve oda sıcaklığı koşullarının; nikel, mangan, kobalt, demir ve bakırın yaklaşık %100'e ulaşan liç verimleri sayesinde, çöktürme yoluyla CNMOH sentezi için en uygun işlem koşulları olduğu tespit edilmiştir.


a)
Liç verimi (%)
80
70
60
50
Ni
Mn
Co
H2SO4
HCl
HNO3
Asit türü


b)
Liç verimi (%)
100
90
80
70
60
50
40
Ni
Mn
Co
1/10
1/20
1/40
1/50
Katı/sıvı oranı (g/ml)


c)
Liç verimi (%)
50
45
40
35
30
25
20
Ni
Mn
Co
1/10
1/20
1/40
1/50
Katı/sıvı oranı (g/ml)



Şekil 5.3 Farklı parametrelin liç verimliliği üzerine olan etkisi a) asit türü b) ve c) katı-sıvı oranı d) molarite e) ve f) süre

5.2 CNMOH Üretimi ve Karakterizasyonu

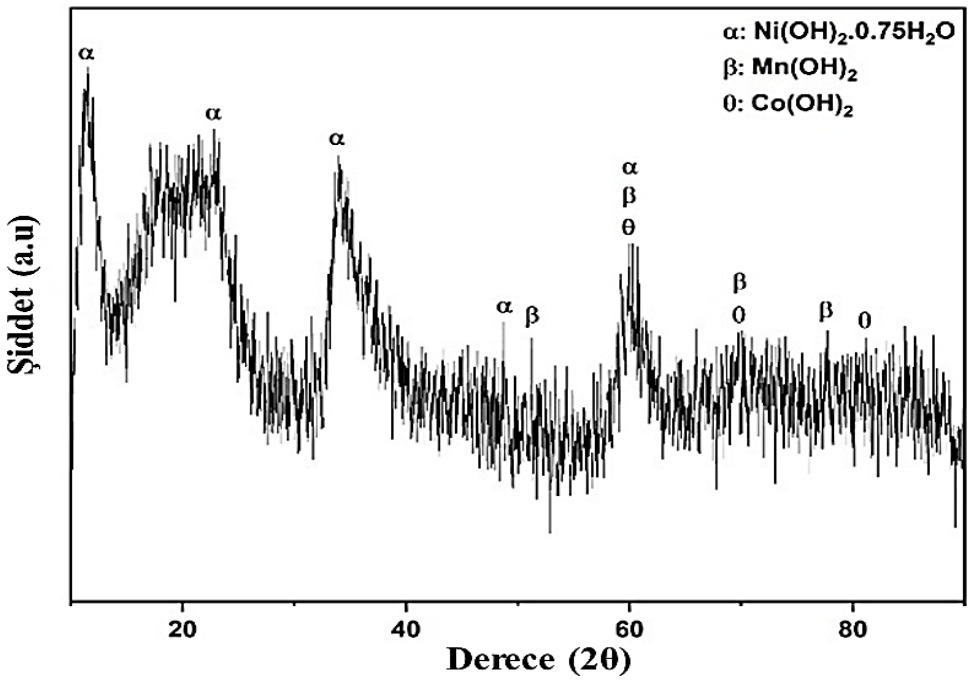
Bu bölümde üretilen karışık metal hidroksit malzemesi, çeşitli yapısal ve morfolojik analizlerle (XRD, TG/DTA, XPS, FT-IR ve FE-SEM) karakterize edilmiş ve elde edilen sonuçlar detaylı olarak değerlendirilmiştir.

5.2.1 Liç ve Çöktürme

Çöktürme aşamasına hazırlık amacıyla 20 g kara kütle ve 1000 mL çözelti kullanılarak optimum koşullarda liç işlemi gerçekleştirilmiştir. Elde edilen süzüntüye seyreltilmiş NaOH eklenerek pH değeri 10'a yükseltilmiş ve böylece çöktürme işlemi tamamlanmıştır. Gerekli süzme, yıkama ve kurutma adımlarının ardından 8.12 g miktardaki CNMOH üretilmiştir.

5.2.2 XRD Analizi

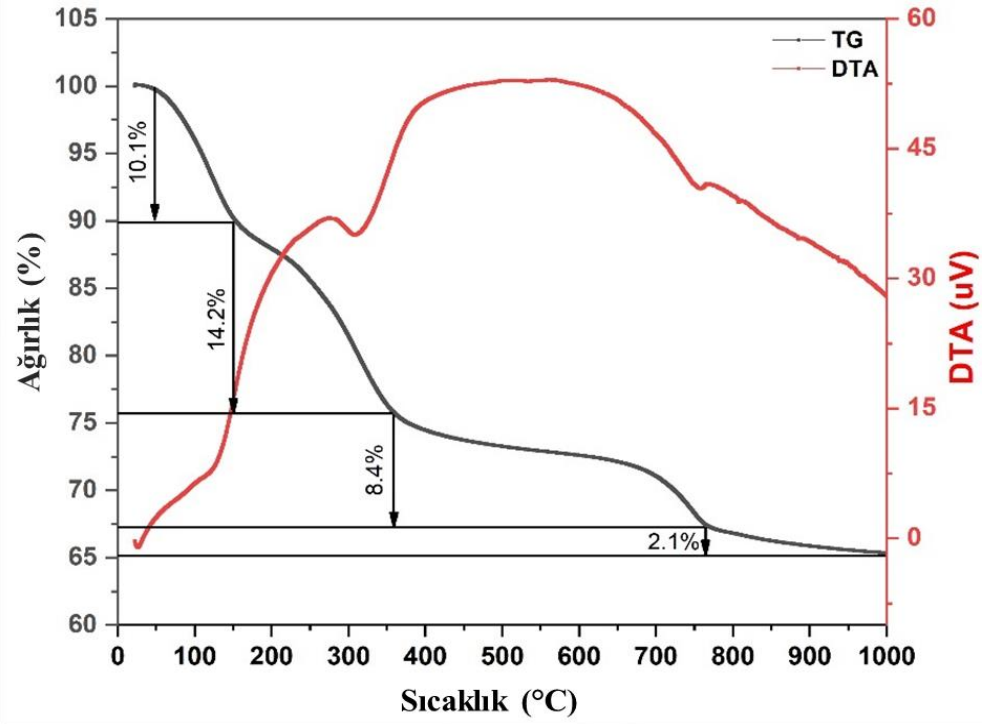
Sentezlenen malzemenin kimyasal bileşimi ve kristal yapısı XRD analizi kullanılarak belirlenmiştir (Şekil 5.4). Şekildeki kırınım tepe noktaları sırasıyla $Ni(OH)_2.0.75H_2O$ (referans kodu: 00-038-0715) [114], $Mn(OH)_2$ (referans kodu: 00-008-0171) [115] ve $Co(OH)_2$ (referans kodu: 01-089-8616) [116] fazlarına karşılık gelmektedir. Dengeli faz dağılımı ve üç temel bileşenin belirgin olması istenilen karışık metal hidroksit yapısının elde edildiğini göstermektedir.



Şekil 5.4 CNMOH tozuna ilişkin XRD deseni

5.2.3 TGA/DTA Analizi

CNMOH'nin 1000°C'ye kadar uzanan termal analiz (TG/DTA) sonuçları Şekil 5.5'te gösterilmiştir. Burada yapılan TG/DTA analizi, CNMOH malzemesinde artan sıcaklıkla birlikte meydana gelen reaksiyonlardan kaynaklanan kütle kaybı hakkında bilgi sağlamaktadır. Başlangıçta yaklaşık 150°C'ye kadar olan kütle azalması fiziksel suyun buharlaşmasından kaynaklanmaktadır. Daha sonra 150°C ile 400°C arasında önemli bir kütle kaybı (yaklaşık %14.2) meydana gelmektedir. 300°C ile 400°C aralığında gözlemlenen endotermik pik ise metal hidroksitlerin oksit yapısına geçtiğini işaret etmektedir [117]. Bu sıcaklık aralığındaki endotermik davranış, metal oksitlerin ısıtıldıkça oksitlere dönüşme eğiliminde olduğunu ve bunun da kütle kaybına yol açtığını göstermektedir. Bu dönüşümler, özellikle elektrokimyasal uygulamalarda malzemenin özelliklerini etkileyebilen önemli reaksiyonlardır [118].

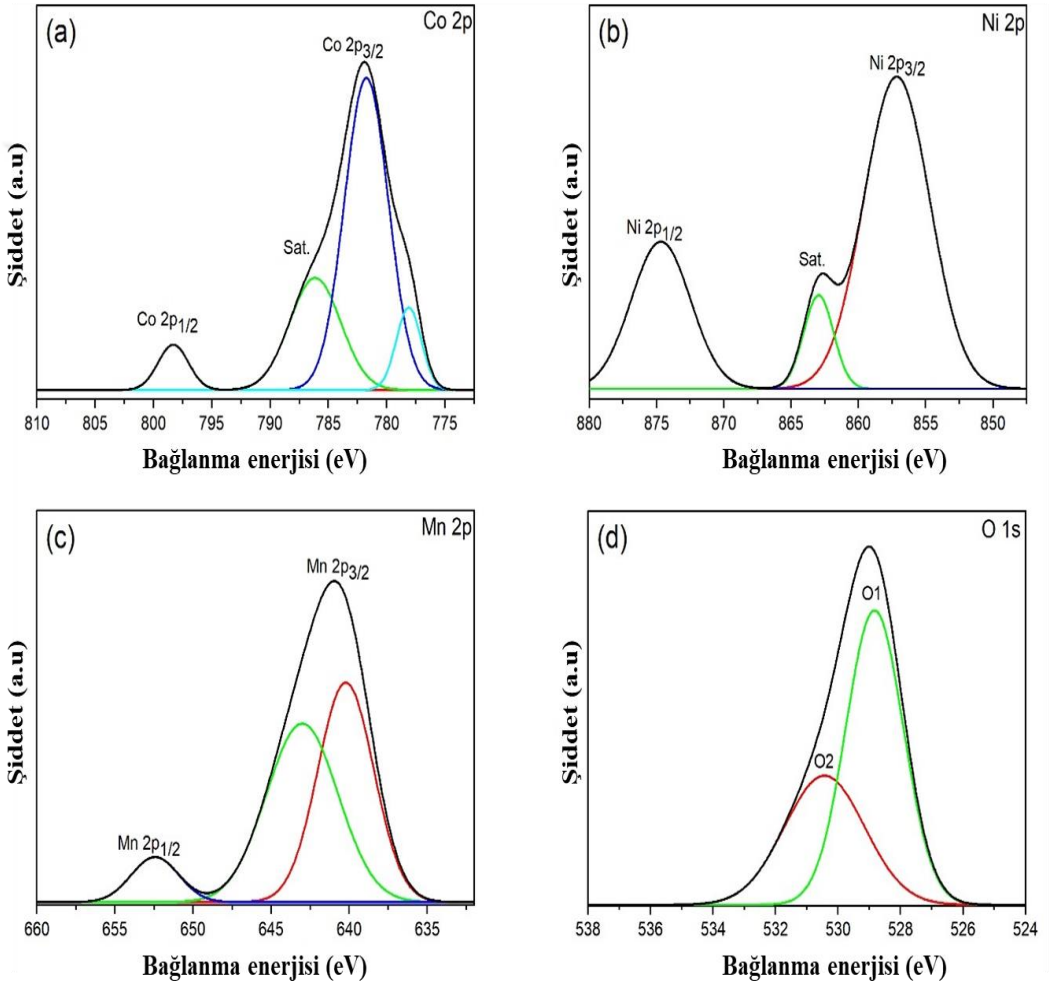


Şekil 5.5 CNMOH malzemesine ait TG/DTA termogramı

5.2.4 XPS Analizi

CNMOH tozuna ait XPS tarama spektrumları ve Gauss modeli kullanılarak oluşturulan Co2p, Ni2p, Mn2p ve O1s spektrumları sırasıyla Şekil 5.6'da sunulmaktadır. $Co2p_{3/2}$ ve Co2p zirvelerine karşılık gelen 781.74 eV ve 798.30 eV bağlanma enerjileri bu noktalara atfedilmiş ve Şekil 5.6a'da gösterilmiştir. Bu

tepeler ve 786.14 eV bağlanma enerjisine sahip uydu tepe noktası, $Co(OH)_2$ yapısındaki Co^{+2}'nin kimyasal durumunu göstermektedir [119]. Şekil 5.6b'deki 857.16 eV ve 874.68 eV bağlanma enerjilerindeki tepeler sırasıyla Ni^{+2} $2p_{3/2}$ ile Ni^{+2} $2p_{1/2}$ noktalarına karşılık gelmektedir [120]. $Mn(OH)_2$'nin ise yaklaşık olarak 640.22 eV ve 652.43 eV civarındaki ana tepeleri, $Mn2p_{3/2}$ ile $Mn2p_{1/2}$ noktaları için karakteristik olmaktadır (Şekil 5.6c) [121]. Sırasıyla O^{-2} kafes türlerine ve yüzey hidroksit OH^-'ye denk düşen 528.83 eV (O1) ve 530.44 eV (O2) bağlanma enerjilerindeki tepe noktaları da Şekil 5.6d'de gösterilmektedir [122].

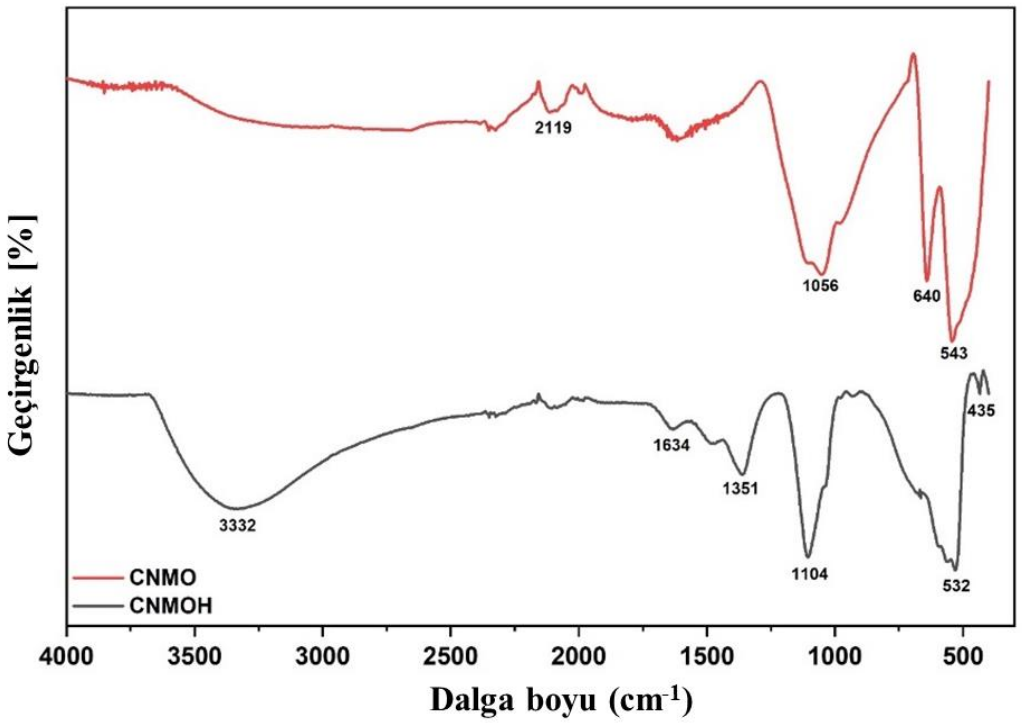


Şekil 5.6 CNMOH tozuna ilşikin XPS spektrumları a) Co2p b) Ni2p c) Mn2p ve d) O1s

5.2.5 FT-IR Analizi

Şekil 5.7 CNMOH ve CNMO örneklerinin FT-IR spektrumlarını göstermektedir. 435 cm^{-1} değerindeki belirgin emilim bandı metal-oksijen gerilme titreşimlerine, özellikle Ni-O bağına ve oktahedral bir koordinasyon bölgesindeki manganez

türlerinin (Mn^{+3}) titreşimine karşılık gelmektedir [123], [124]. 500-800 cm^{-1} arasında bulunan emilim zirveleri Ni, Mn ve Co dahil olmak üzere metalik MO ve MOH gruplarının titreşimlerini göstermektedir [125]. 543 cm^{-1} ve 532 cm^{-1} dalga boyundaki tepe noktalarının, literatürde Co-O gerilme titreşimleri ile ilişkili olduğunu gösteren çalışmalar bulunmaktadır [126]. 640 cm^{-1} değerinde olan tepe noktasının ise Ni=O gerilmesine [127], oktahedral bir bölgedeki Mn^{+3} türlerinin titreşimine [124] ve Co-O emilim bandına karşılık geldiği görülmektedir [128]. 1056 cm^{-1}'deki zirvenin, Ni(OH) yapısından NiO nanoparçacıklarının oluşumuna karşılık gelen yapısal bir dönüşümü yansıttığı öngörülmektedir [129]. Ayrıca, adsorbe edilen suyun bükülme modu 1634 cm^{-1} dalga boyundaki tepe noktasında açıkça temsil edilirken, 3250-3550 cm^{-1} aralığında gözlemlenen geniş bant, oksit yüzeyindeki hidroksil gruplarının O-H gerilme titreşimlerine özgü olmaktadır [130]. Elde edilen veriler, sentezlenen numunelerin beklenen kimyasal yapıya sahip olduğunu göstermekte ve CNMOH'nin hidroksit, CNMO'nun ise oksit karakterli olduğunu doğrulamaktadır.

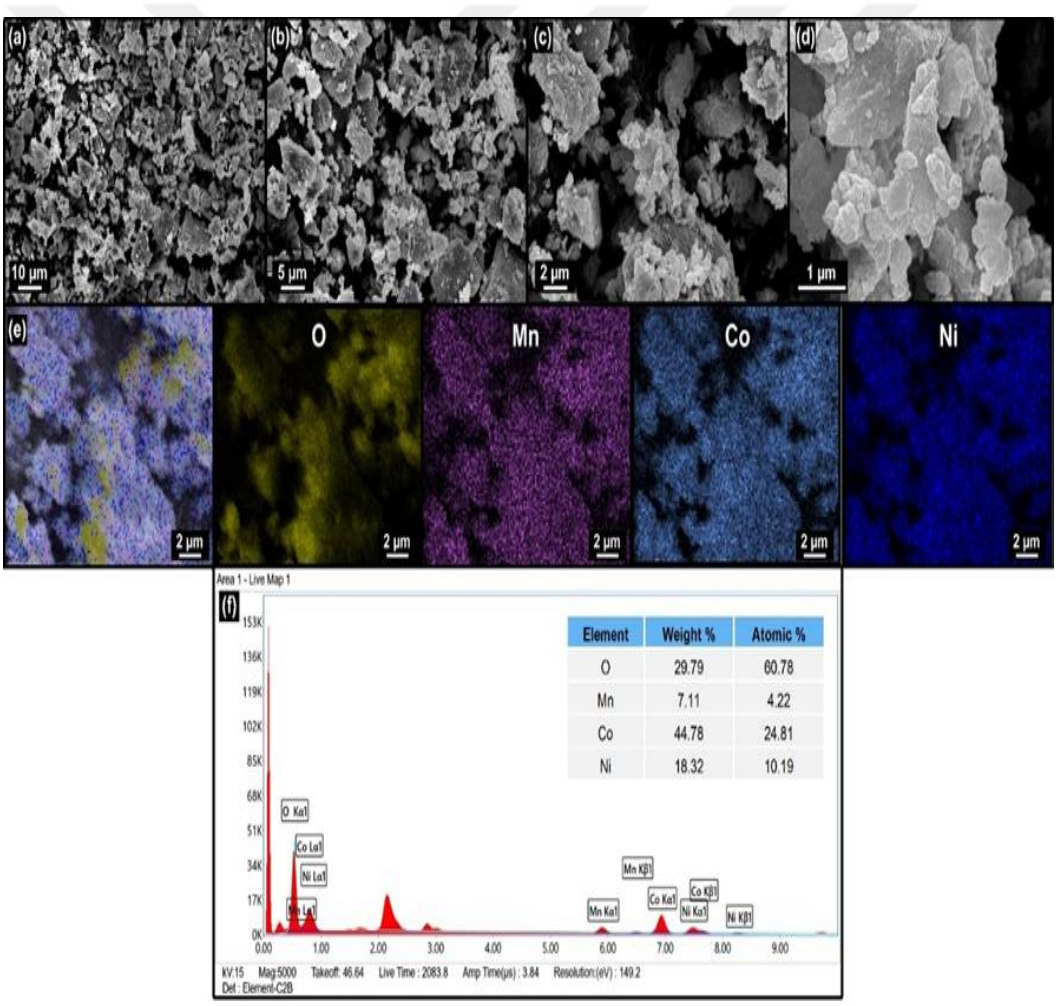


Şekil 5.7 CNMOH ve CNMO malzemelerine ait FT-IR spektrumları

5.2.6 FE-SEM Görüntüleri

CNMOH tozuna ait mikroyapısal ve elementel analizler, Alan Emisyonlu Tarama Elektron Mikroskobu (FE-SEM) kullanılarak gerçekleştirilmiş ve elde edilen

sonuçlar Şekil 5.8'de sunulmuştur. Şekil 5.8a-d arasında görülen farklı büyütmelerdeki FE-SEM görüntüleri, parçacıkların mikron ve nano boyutlarda olduğunu ve bir miktar aglomerasyonun bulunduğunu göstermektedir. CNMOH örneğinin elementel analizi ise kobalt (Co), nikel (Ni), mangan (Mn) ve oksijenin (O) varlığını ortaya koymaktadır (Şekil 5.8e). Bu elementel analizde sunulan haritalama görüntüleri, yapıda bulunan elementlerin malzeme boyunca homojen bir dağılım gösterdiğini doğrulamaktadır. Şekil 5.8f'de ise bu elementlerin bileşimi, hem ağırlık hem de atom yüzdeleri cinsinden ifade edilmiştir. Bu gözlemler, süperkapasitör uygulamalarında tutarlı elektrokimyasal performans sağlamak için gerekli olan metallerin, yapıya homojen ve düzenli bir şekilde entegre edildiğini göstermektedir.



Şekil 5.8 CNMOH numunesine ait farklı büyütmelerdeki FE-SEM görüntüleri ve element analizi a) 1000x b) 2000x c) 5000x d) 10000x e) O, Mn, Co ve Ni'nin element haritalaması ve f) yapıdaki elementlerin ağırlık ve atomik yüzdelik bileşimleri

5.3 CNMO Üretimi ve Karakterizasyonu

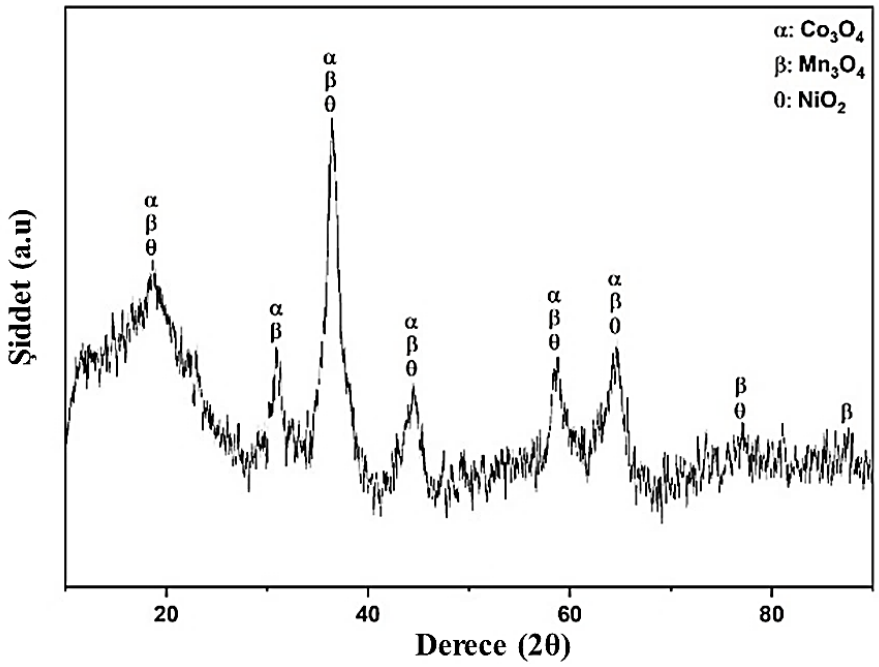
Bu kısımda kalsinasyon yöntemiyle sentezlenmiş CNMO formundaki malzeme kristal yapı, yüzey kimyası, fonksiyonel gruplar ve morfolojik özelliklerinin belirlenmesi amacıyla XRD, XPS, FT-IR ve FE-SEM teknikleri kullanılarak kapsamlı bir şekilde karakterize edilmiş ve elde edilen veriler ayrıntılı biçimde incelenmiştir.

5.3.1 CNMOH'nin Hazırlanması ve Kalsinasyon İşlemi

Yaklaşık 8.12 g olarak elde edilen karışık metal hidroksit tozu, 500 °C'de 3 saat boyunca kalsine edilerek CNMO formuna dönüştürülmüş; ardından öğütülerek gerekli analizlerle karakterize edilmiş ve süperkapasitör üretiminde kullanılmaya uygun hale getirilmiştir.

5.3.2 XRD Analizi

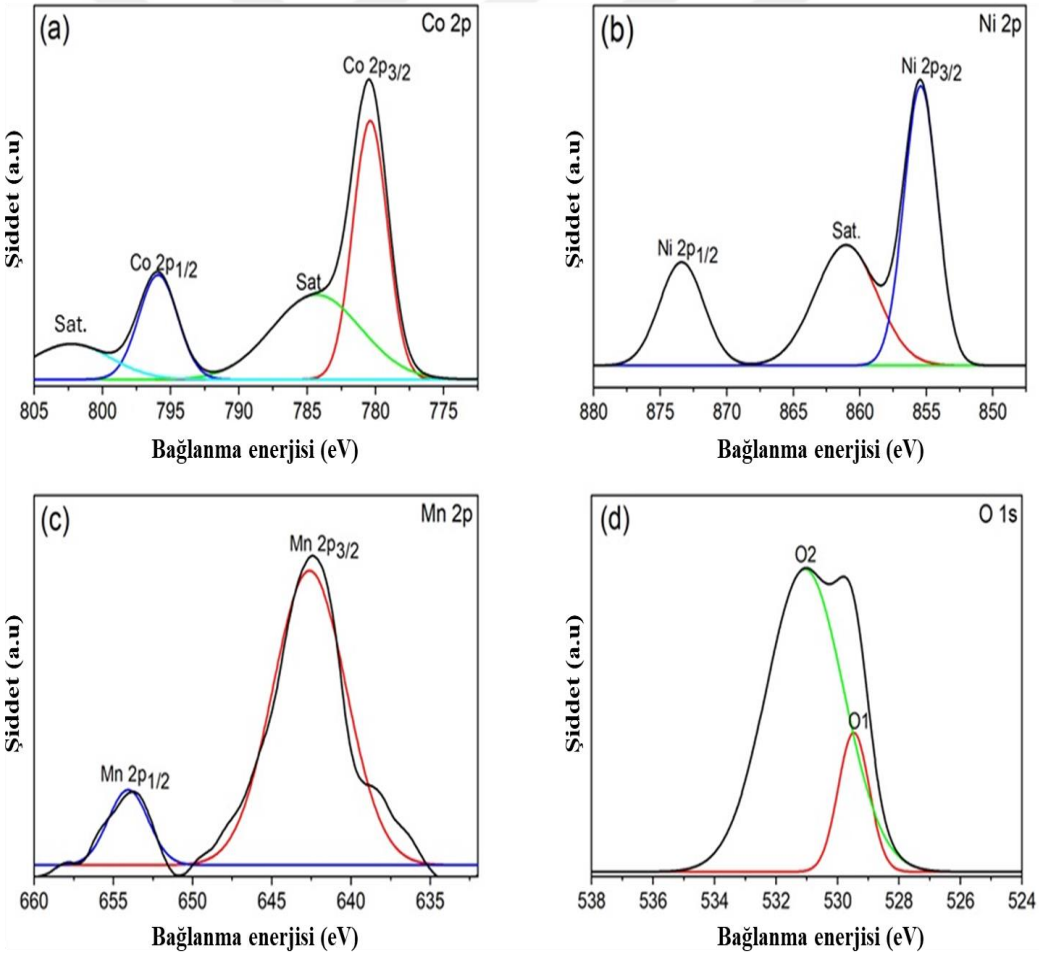
Şekil 5.9 karışık metal oksit yapısına ait XRD analiz sonucunu göstermektedir. Şekilde görülen kırınım piklerinin tepe noktaları Co_3O_4 (referans kodu: 00-001-1152) [131], Mn_3O_4 (referans kodu: 00-001-1127) [132], ve NiO_2 (referans kodu: 01-085-1977) [133] fazlarına karşılık gelmektedir. Bu sonuç kobalt, nikel ve mangan oksit yapısının başarıyla sentezlendiğini doğrulamaktadır.



Şekil 5.9 CNMO malzemesine ait XRD paterni

5.3.3 XPS Analizi

CNMO'ya ait XPS tarama spektrumları ve Gauss modeli kullanılarak oluşturulan Co2p, Ni2p, Mn2p ve O1s spektrumları sırasıyla Şekil 5.10'da gösterilmiştir. Co_3O_4'ün Co2p XPS spektrumu Şekil 5.10a'da sunulmuş ve 780.4 eV ile 795.9 eV bağlanma enerjilerine sahip zirveler sırasıyla $Co2p_{3/2}$ ve $Co2p_{1/2}$ noktalarına karşılık gelmektedir [134]. Şekil 5.10b'de 855.43 eV (Ni^{+3}) ve 873.4 eV (Ni^{+2}) bağlanma enerjisindeki tepeler ilgili sırada $Ni2p_{3/2}$ ile $Ni2p_{1/2}$ noktalarına atfedilmiştir [135]. MnO için yaklaşık 642.62 eV ve 654.07 eV bağlanma enerjisine sahip ana tepeleri, takip eden biçimde $Mn2p_{3/2}$ ve $Mn2p_{1/2}$ noktaları için karakteristik olmaktadır (Şekil 5.10c) [136]. Şekil 5.10d'de ise sırasıyla metal-oksijen bağı ve hidroksil gruplarına (O_{OH}) atfedilen 529.48 eV (O1) ve 531.06 eV (O2) bağlanma enerjilerine sahip tepe noktaları gösterilmektedir [137].



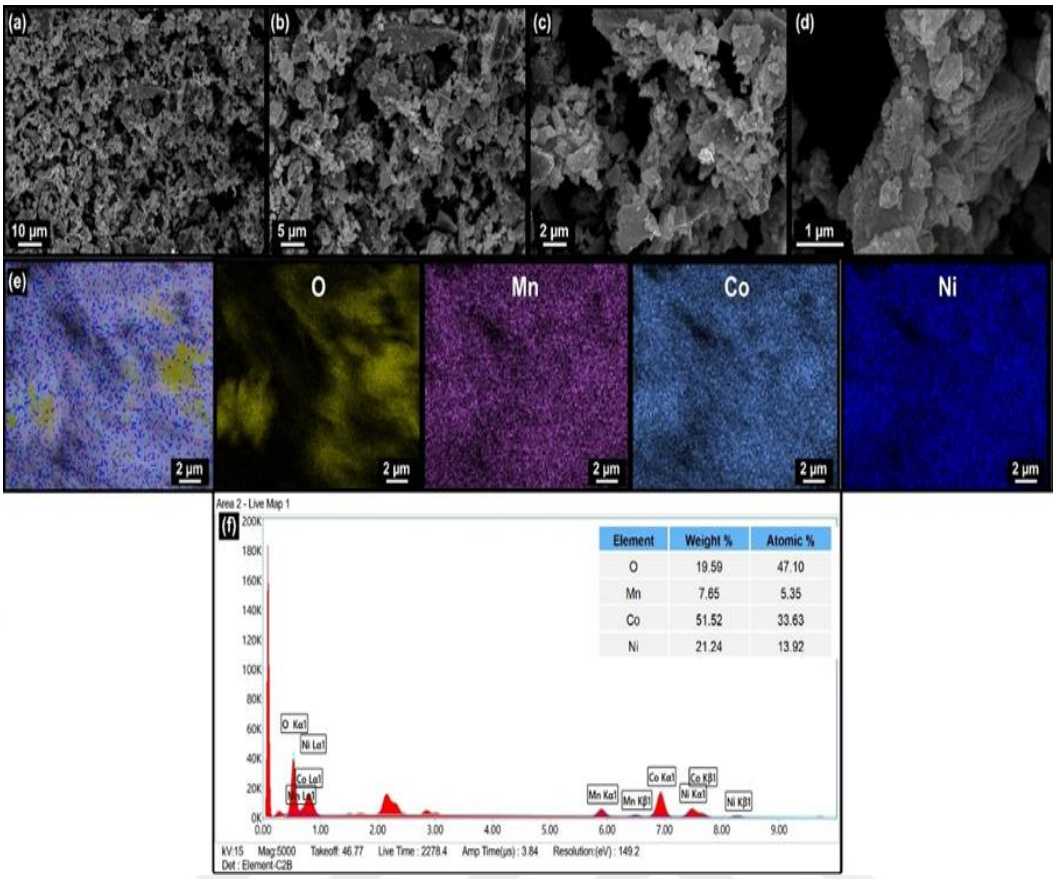
Şekil 5.10 CNMO malzemesine ait XPS spektrumları a) Co2p b) Ni2p c) Mn2p ve d) O1s

5.3.4 FT-IR Analizi

CNMO'ya ait FT-IR analizi, bir önceki bölümde yer alan Şekil 5.7'de CNMOH örneği ile birlikte ortak bir grafik üzerinde sunulmuş ve gerekli değerlendirmeler yapılmıştır.

5.3.5 FE-SEM Görüntüleri

Sentezlenmiş CNMO malzemesine ilişkin mikroyapısal ve elementel analizler Şekil 5.11'de yer almaktadır. Şekil 5.11a–d üzerine yapılan inceleme, farklı büyütmelerde alınan FE-SEM görüntülerinin kalsinasyon sırasında herhangi bir kısmi sinterleme oluşmadığını ortaya koymaktadır. CNMOH tozuna benzer şekilde CNMO tozu da yapı boyunca eşit olarak dağılmış kobalt (Co), nikel (Ni), mangan (Mn) ve oksijen (O) elementlerinden meydana gelmektedir (Şekil 5.11e). Her iki malzemenin yapısında bulunan elementlerin ağırlık ve atomik yüzdelik bileşimleri (Şekil 5.8f ve Şekil 5.11f) karşılaştırıldığında ise, CNMOH'deki oksijen içeriğinin CNMO'ya kıyasla daha yüksek olduğu görülmektedir. Bu durum, CNMOH'de metal hidroksit bileşiklerinin özellikle $M(OH)_2$ formunda bulunmasından kaynaklanırken, CNMO esas olarak daha az oksijen içeren metal oksitlerden oluşmaktadır. Oksijen içeriğindeki bu fark, süperkapasitör uygulamalarında bu malzemelerin elektrokimyasal davranışını önemli ölçüde etkileyebilmektedir. CNMOH'deki daha yüksek oksijen içeriği, daha üstün kapasitede yük ve iyon taşınımına olanak tanıyan gelişmiş psödokapasitansa katkıda bulunarak, süperkapasitörlerin genel enerji depolama performansını arttırmaktadır. Oksijen kusurları ve oksijen boşlukları içeren yapıların psödokspasitif davranışı arttırdığı bilinmektedir. Örneğin, oksijen kusurlarının varlığı nikel/kobalt molibdat ve kalay oksit gibi oksijen eksikliği olan ara yüzeylerle tasarlanmış malzemelerde görüldüğü gibi, artan aktif bölgeler ve gelişmiş iyon difüzyon oranları nedeniyle iyileştirilmiş elektrokimyasal özelliklerle ilişkilendirilmektedir [138], [139].



Şekil 5.11 CNMO numunesine ait farklı büyütmelerdeki FE-SEM görüntüleri ve element analizi a) 1000x b) 2000x c) 5000x d) 10000x e) O, Mn, Co ve Ni'nin element haritalaması ve f) yapıdaki elementlerin ağırlık ve atomik yüzdelik bileşimleri

5.4 CNMS Üretimi ve Karakterizasyonu

Bu bölüm kapsamında iyon değiştirme yöntemiyle üretilen CNMS tozu XRD, XPS, BET ve FE-SEM analizleri ile kapsamlı şekilde karakterize edilmiştir. Bu analizler aracılığıyla malzemenin kristal yapı, yüzey kimyası, özgül yüzey alanı ve morfolojik özelliklerinin ortaya konulması hedeflenmiş ve elde edilen sonuçlar doğrultusunda, CNMS'nin süperkapasitör pozitif elektrot bileşimi olarak uygunluğu değerlendirilmiştir.

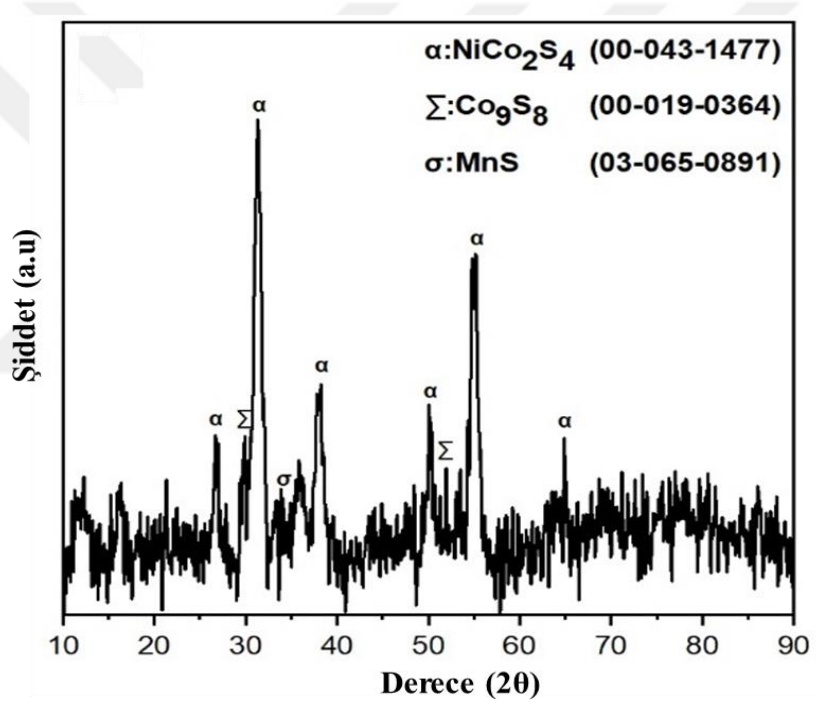
5.4.1 Liç ve CNMOH Çöktürme İşlemi

CNMS sentezi için belirlenen optimum koşullarda bir liç işlemi uygulanarak ikinci bir CNMOH çöktürmesi gerçekleştirilmiştir. Elde edilen CNMOH, tiyoasetamid ile birlikte kullanılarak CNMS yapısı başarıyla sentezlenmiştir. Gerekli karakterizasyon analizlerinin tamamlanmasının ardından, CNMS kullanılarak

üretilen süperkapasitörün elektrokimyasal ölçümleri yapılmış ve cihazın performansı değerlendirilmiştir.

5.4.2 XRD Analizleri

CNMS malzemesine ait XRD paterni Şekil 5.12'de sunulmuş olup, elde edilen sonuçlar CNMS yapısının büyük ölçüde $NiCo_2S_4$ (referans kodu: 00-043-1477) fazından oluştuğu göstermektedir. CNMS'nin piklerinin 26.72°, 31.30°, 38.23°, 50.08° ve 55.18°'de gösterildiği ve sırasıyla 220, 311, 400, 511 ve 440 kristal düzlemleriyle örtüştüğü görülmektedir [140]. Ayrıca, CNMS yapısında az miktarda Co_9S_8 (referans kodu: 00-019-0364) [141] ve MnS (referans kodu: 03-065-0891) [142] bulunduğu belirlenmiştir.

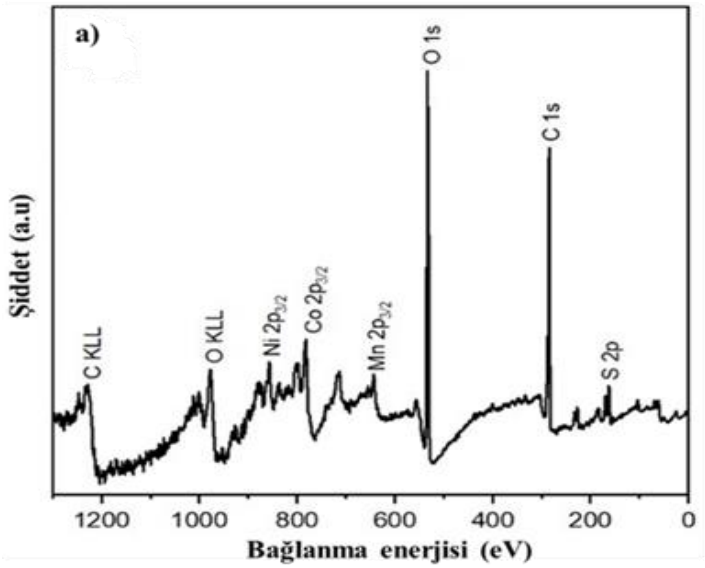


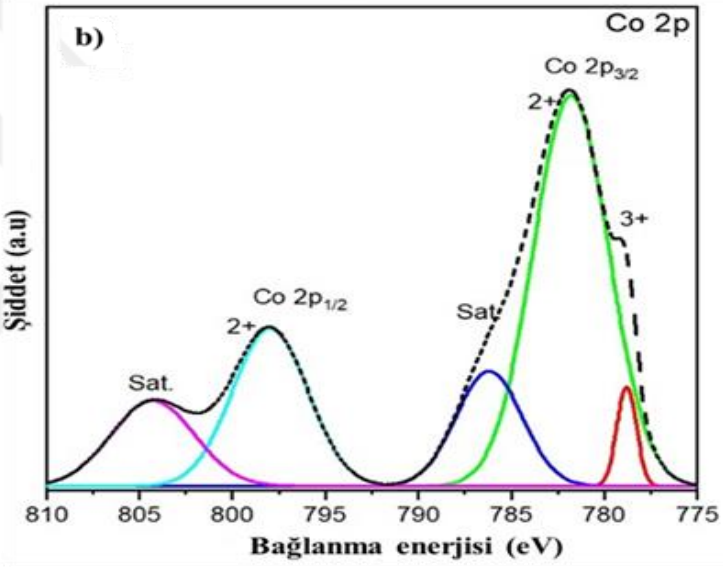
Şekil 5.12 CNMS tozunun XRD deseni

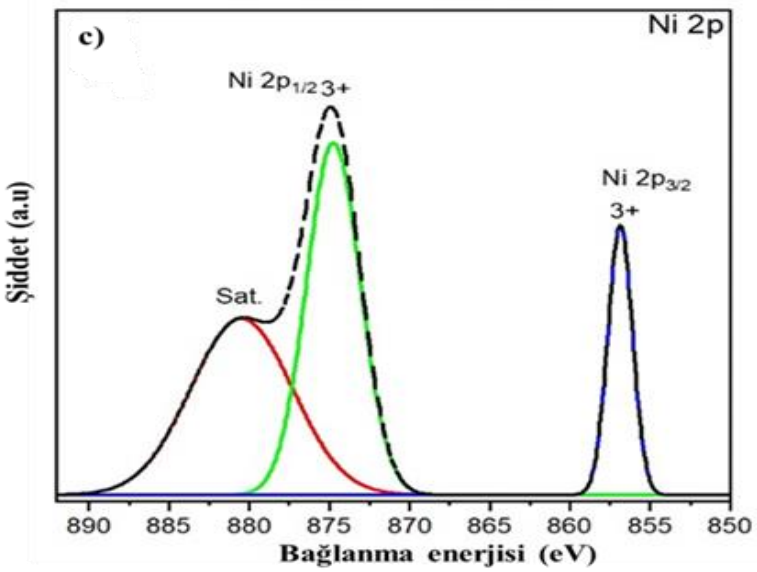
5.4.3 XPS Analizi

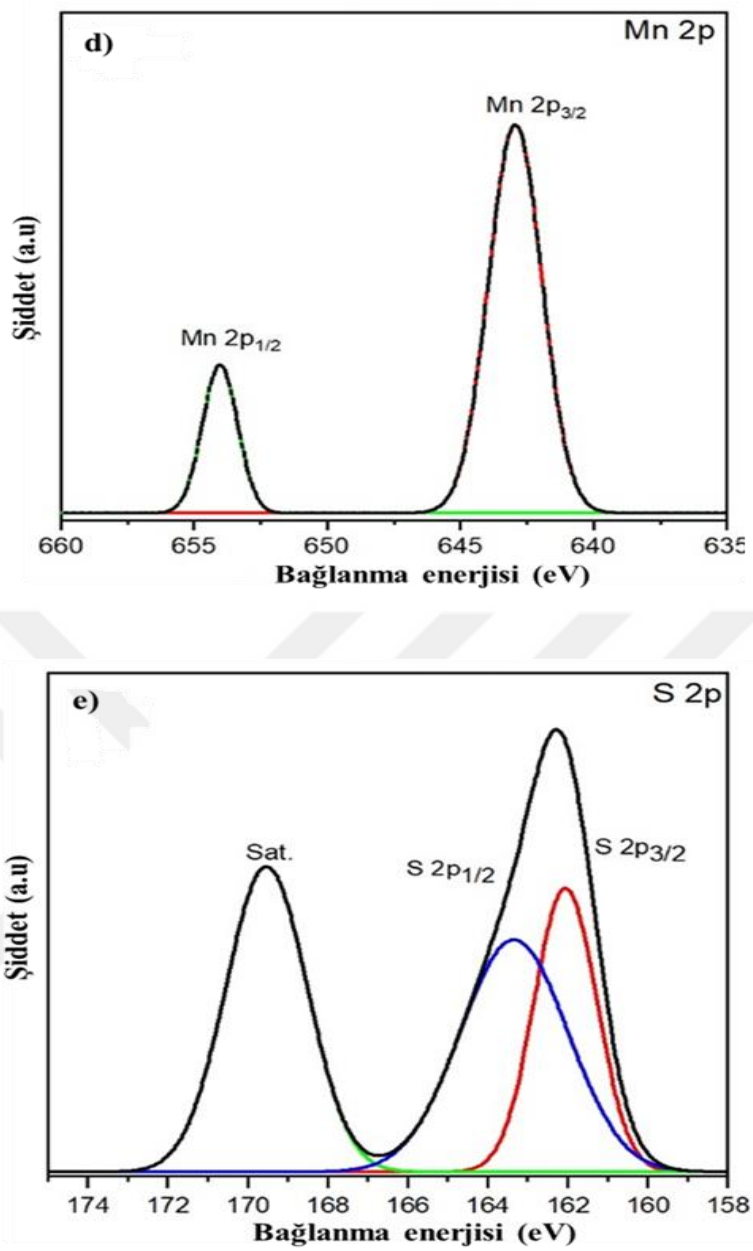
CNMS yüzeyindeki elementel bileşimler ve kimyasal durumlar XPS analizi ile değerlendirilmiştir. Gauss modeli kullanılarak oluşturulan CNMS ve Co2p, Ni2p, Mn2p ve S2p noktalarının XPS tarama spektrumları izleyen sırada Şekil 5.13'te gösterilmiştir. Co2p spektrumunda (Şekil 5.13b) iki çeşit Co türü bulunmaktadır. 781.80 eV ve 797.97 eV bağlanma enerjilerinde oluşan tepeler Co^{+2}'ye karşılık gelmektedir. 778.80 eV değerine sahip diğer pik ise Co^{+3} türüne ait olup 786.20 eV

ile 804.27 eV bağlanma enerjisindeki pikler uydu tepe noktalarına atfedilmiştir [143], [144]. Şekil 5.13c ise Ni2p spektrumlarını göstermektedir. 856.86 eV ve 874.75 eV bağlanma enerjisine sahip zirveler Ni^{+3} noktasına denk gelmektedir [143]. Şekil 5.13d'de görülen MnS yüzey yapısının Mn2p spektrumları da 642.94 eV ve 654.02 eV bağlanma enerjilerindeki iki tepe noktasıyla MnS yapısında bulunan Mn^{+2} iyonlarını göstermektedir [145]. Son olarak 163.80 eV ile 162.60 eV değerindeki tepe noktaları, sırasıyla metal-sülfür bağını ve yüzeydeki düşük koordinasyonlu sülfür iyonunu işaret etmektedir. 169.52 eV bağlanma enerjisine sahip tepe, metal sülfürlerin yüzeyindeki S^{-2} iyonlarını göstermekte ve bu durum, sentezlenen malzemenin oksitlenmesine atfedilmektedir (Şekil 5.13e) [143], [145].


a)
O 1s
C 1s
C KLL
O KLL
Ni 2p3/2
Co 2p3/2
Mn 2p3/2
S 2p
Şiddet (a.u)
1200
1000
800
600
400
200
0
Bağlanma enerjisi (eV)


b)
Co 2p
Co 2p3/2
2+
3+
Co 2p1/2
2+
Sat.
Sat.
Şiddet (a.u)
810
805
800
795
790
785
780
775
Bağlanma enerjisi (eV)


c)
Ni 2p
Ni 2p1/2 3+
Ni 2p3/2
3+
Sat.
Şiddet (a.u)
890
885
880
875
870
865
860
855
850
Bağlanma enerjisi (eV)



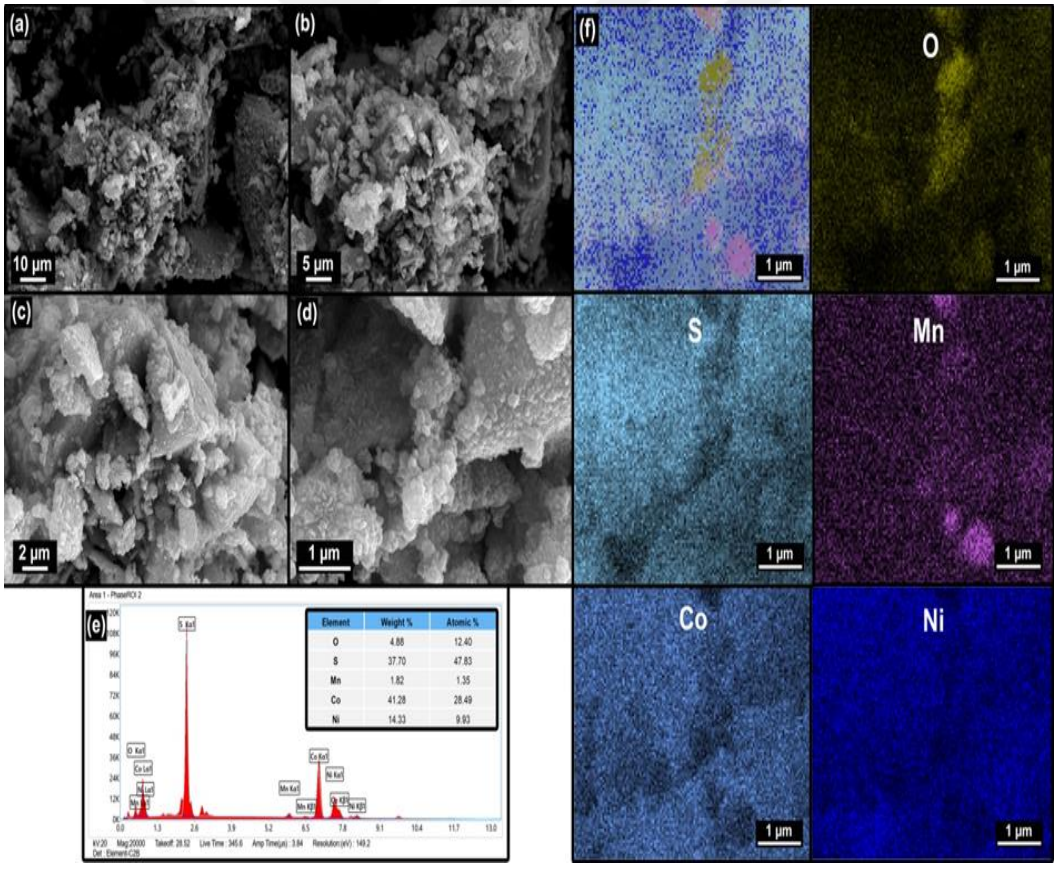
Şekil 5.13 CNMS malzemesine ait XPS spektrumları a) XPS grafiği b) Co2p c) Ni2p d) Mn2p ve e) S2p

5.4.4 BET Analizi

CNMS malzemesinin spesifik yüzey alanı ve gözenek boyutu yapılan BET analizi sonucunda belirlenmiştir. CNMS tozunun BET yüzey alanı 16.09 $m^2.g^{-1}$ olarak ölçülmüş, adsorbsiyon ve desorpsiyon ortalama gözenek çaplarının ise (BET analizine göre 4V/A) sırasıyla 14.77 nm ve 16.27 nm olduğu hesaplanmıştır. Bu değerler, benzer çalışmalarda bildirilen değerlerle oldukça uyumludur [30], [146], [147].

5.4.5 FE-SEM Görüntüleri

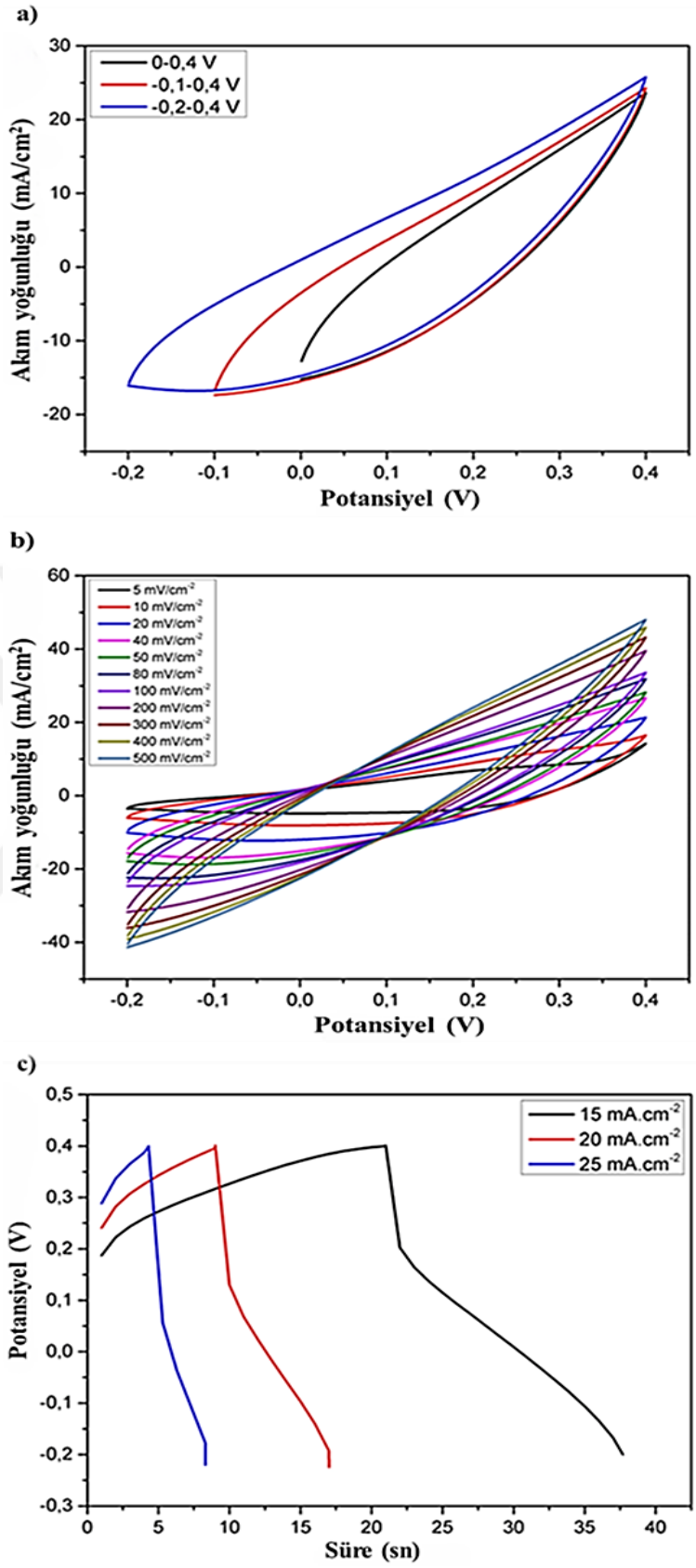
Hidrotermal yöntemle üretilmiş CNMS numunesinin mikroyapısal ve elementel analizleri FE-SEM kullanılarak gerçekleştirilmiş ve sonuçlar Şekil 5.14'te gösterilmiştir. Şekil 5.14a-d arasında görülen CNMS'nin farklı büyütme oranlarındaki görüntüleri, parçacık boyutlarının mikron ve nanometre cinsinden olduğunu ortaya koymaktadır. Şekil 5.14 (c ve d) nano tozların bir miktar kümelenmesini (aglomerasyon) göstermektedir. CNMS tozunun element haritalaması ise kobalt (Co), nikel (Ni), manganez (Mn), sülfür (S) ve oksijenin (O) varlığını kanıtlamaktadır (Şekil 5.14f). Son olarak, Şekil 5.14e Co, Ni, Mn, S ve O'nun element bileşimlerini ağırlık ve atom yüzdeleri olarak sunmaktadır. Elde edilen bu veriler, süperkapasitör uygulamalarında kararlı bir elektrokimyasal performans sağlamak için gerekli olan metallerin yapıya homojen bir şekilde dahil edildiğini göstermektedir [30], [146], [147].



Şekil 5.14 CNMS numunesine ait farklı büyütmelerdeki FE-SEM görüntüleri ve element analizi a) 1000x b) 2000x c) 5000x d) 10000x e) yapıdaki elementlerin ağırlık ve atomik yüzdelik bileşimleri ve f) O, S, Mn, Co ve Ni'nin element haritalaması

5.5 CNMOH Kullanılarak Üretilen DPTAS'ların Elektrokimyasal Karakterizasyonu

Üç elektrotlu sistemde uygulanan elektrokimyasal ölçümlerde CNMOH elektrodu için potansiyel aralık optimizasyonu, CV ve GCD testleri yapılmıştır (Şekil 5.15). Potansiyel aralığı testleri 50 mV/s tarama hızında gerçekleştirilmiş ve sonuçlar Şekil 5.15a'da gösterilmiştir. Bu sonuca göre CNMOH elektrodu için optimum potansiyel aralığı (-0.2)-(0.4) V olarak belirlenmiştir. Daha sonra elektrodun 5 mV/s ile 500 mV/s aralığındaki çeşitli tarama hızlarında döngüsel voltamogramları alınmış (Şekil 5.15b) ve CNMOH elektrodunun alansal kapasitans değeri 5 mV/s tarama hızında 1219 mF/cm^2 olarak bulunmuştur. Üç elektrotlu düzendeki galvanostatik şarj/deşarj test sonuçları ise Şekil 5.15c'de sunulmuş ve CNMOH elektrodundaki alansal kapasitans değeri, 15 mA/cm^2 akım yoğunluğunda 621.9 mF/cm^2 değerinde hesaplanmıştır.



Şekil 5.15 Üç elektrotlu sistemde CNMOH elektroduna ait a) potansiyel aralık optimizasyonu b) dönüşümlü voltamogram testleri ve c) GCD testi

Üretilen CNMOH//G yapıdaki (2 elektrot) süperkapasitöre ait elektrokimyasal analizler; CV, GCD, EIS ve uzun döngü şarj/deşarj testleri kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Başlangıçta, süperkapasitörün potansiyel aralığını optimize etmek için 50 mV/s sabit tarama hızında CV testi uygulanmıştır (Şekil 5.16a). Ardından döngüsel voltamogramlar, 0 ile 1.6 V potansiyel aralığında ve 5 mV/s ile 500 mV/s arasında değişen çeşitli tarama hızlarında kaydedilmiştir (Şekil 5.16b). CV sonuçları, incelenen tüm sistemlerde tepe akımlarının tarama hızıyla neredeyse doğrusal olarak arttığını ve kütle transfer sürecinin ağırlıklı olarak difüzyon kontrollü olduğunu göstermiştir [148]. Ayrıca, tarama hızı arttıkça elektrolit-elektrot malzeme etkileşiminin yetersizliği ve elektrolit iyonlarının elektrodun iç yapısı ve gözeneklerine olan difüzyonunun engellenmesi nedeniyle kapasitans düşüşü yaşanmıştır. Bu olgu yaygın olarak difüzyon sınırlaması şeklinde adlandırılmaktadır [149], [150], [151]. Genellikle dikdörtgen şekilli bir döngüsel voltamogram üreten elektriksel çift katmanlı kapasitansın aksine, bu çalışmadaki CV profili, psödokapasitif davranışın karakteristiği olan psödo-dikdörtgensi bir şekil göstermiştir [152]. Bu durum, kapasitansın esas olarak elektrot malzemesinin yüzeyinde meydana gelen hızlı ve geri dönüşümlü redoks reaksiyonlarından kaynaklandığını göstermektedir. Bu, psödokapasitif malzemeler için tipik bir özelliktir. Oksidasyon ve redüksiyon tepe noktaları sırasında meydana gelen redoks reaksiyonları (psödokapasitif etkiye katkıda bulunan) genel olarak $Co(OH)_2$ için (Eşitlik 5.1 ve 5.2) ve Co_3O_4 için ise (Eşitlik 5.3 ve 5.4) denklemleriyle ifade edilmektedir [153], [154].

$$Co(OH)_2 + OH^- \rightleftharpoons CoOOH + H_2O + e^- \quad (5.1)$$

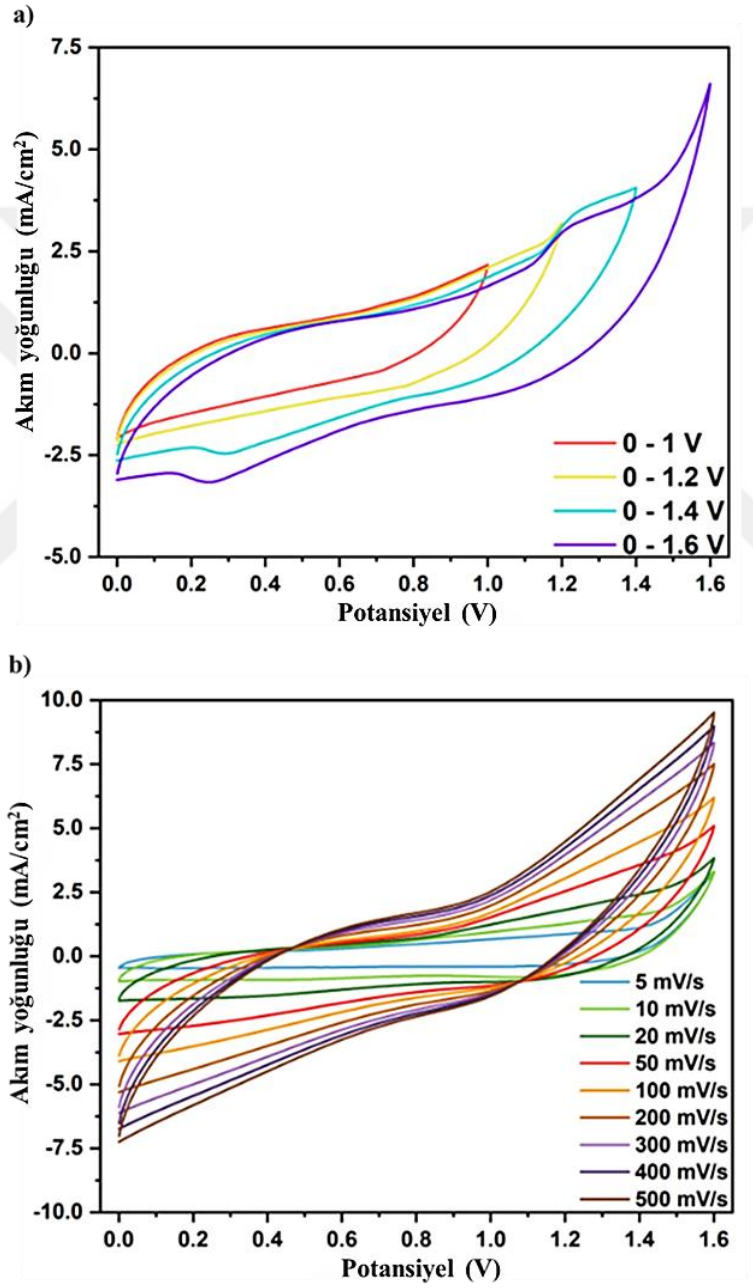
$$CoOOH + OH^- \rightleftharpoons CoO_2 + H_2O + e^- \quad (5.2)$$

$$CO_3O_4 + OH^- + H_2O \rightleftharpoons 3CoOOH + H_2O + e^- \quad (5.3)$$

$$CoOOH + OH^- \rightleftharpoons CoO_2 + H_2O + e^- \quad (5.4)$$

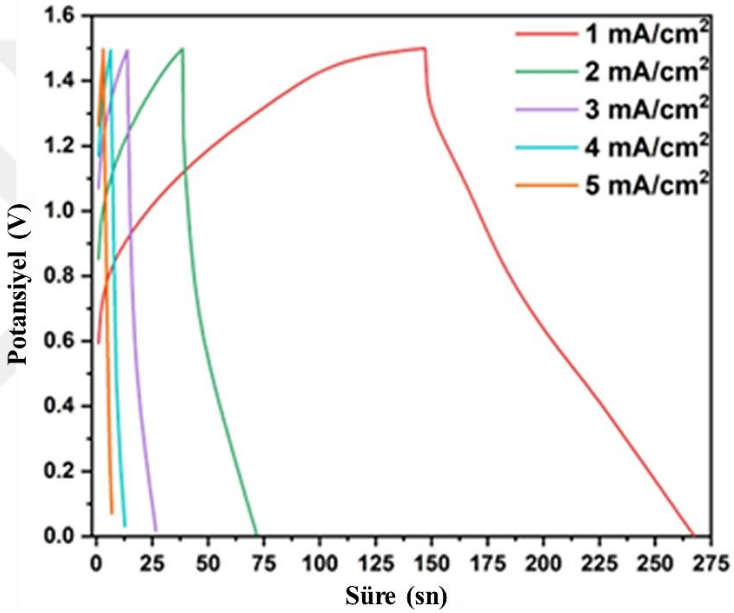
Süperkapasitörün CV eğrisindeki davranışı, elektrolit içerisinde bulunan OH^- iyonunun redoks (oksidasyon-redüksiyon) süreçlerinde önemli bir rol oynadığını göstermektedir [152]. Redoks reaksiyonları sırasında OH^- iyonları, elektrolitten elektrot yüzeyine ve tersi yöne doğru taşınarak gözlemlenen redoks piklerine katkıda bulunmaktadır. Üretilen süperkapasitör, 0-1.6 V potansiyel aralığında redoks aktivitesi gösteren, güçlü ve neredeyse dikdörtgen şeklinde CV profilleri

sergileyerek, elektriksel çift katmanlı kapasitans (EDLC) ile psödokapasitansın başarılı bir şekilde birleştiğini göstermektedir [155]. CNMOH//G yapısındaki süperkapasitörünün alan kapasitansı, CV analizinden elde edilen alan kapasitans ölçümlerine dayanarak 5mV/s tarama hızında 252 mF/cm^2 olarak belirlenmiştir. Ayrıca, aynı tarama hızında özgül kapasitans değerinin 50.8 F/g olduğu hesaplanmıştır. Sonuçlar doğrultusunda CNMOH//G'ye ait süperkapasitör yüksek elektrokimyasal performans göstermektedir.



Şekil 5.16 CNMOH//G süperkapasitörü için a) potansiyel aralık optimizasyonu ve b) farklı tarama hızlarındaki dönüşümlü voltamogramları

CNMOH//G yapıdaki süperkapasitörün farklı akım yoğunluklarındaki GCD davranışı Şekil 5.17'de gösterilmiştir. İncelenen sonuçlar, deşarj eğrilerinin şeklinin yalnızca saf bir EDLC'nin özelliklerine karşılık gelmediğini göstermektedir [152]. Bu bulgu da, malzemelerde psödokapasitansın varlığını ve genel elektrokimyasal performansa katkıda bulunduğunu ortaya koymaktadır. 1 mA/cm^2 akım yoğunluğunda, CNMOH//G'ye ait süperkapasitörün özgül kapasitansı 28.11 F/g olarak belirlenmiştir. Enerji ve güç yoğunluğu açısından ise süperkapasitör, 8.78 Wh/kg enerji yoğunluğu ile 263.09 W/kg güç yoğunluğu sergilemektedir. Bu değerler, enerji depolama ve hızlı deşarj kabiliyeti arasındaki dengeyi vurgulamaktadır.



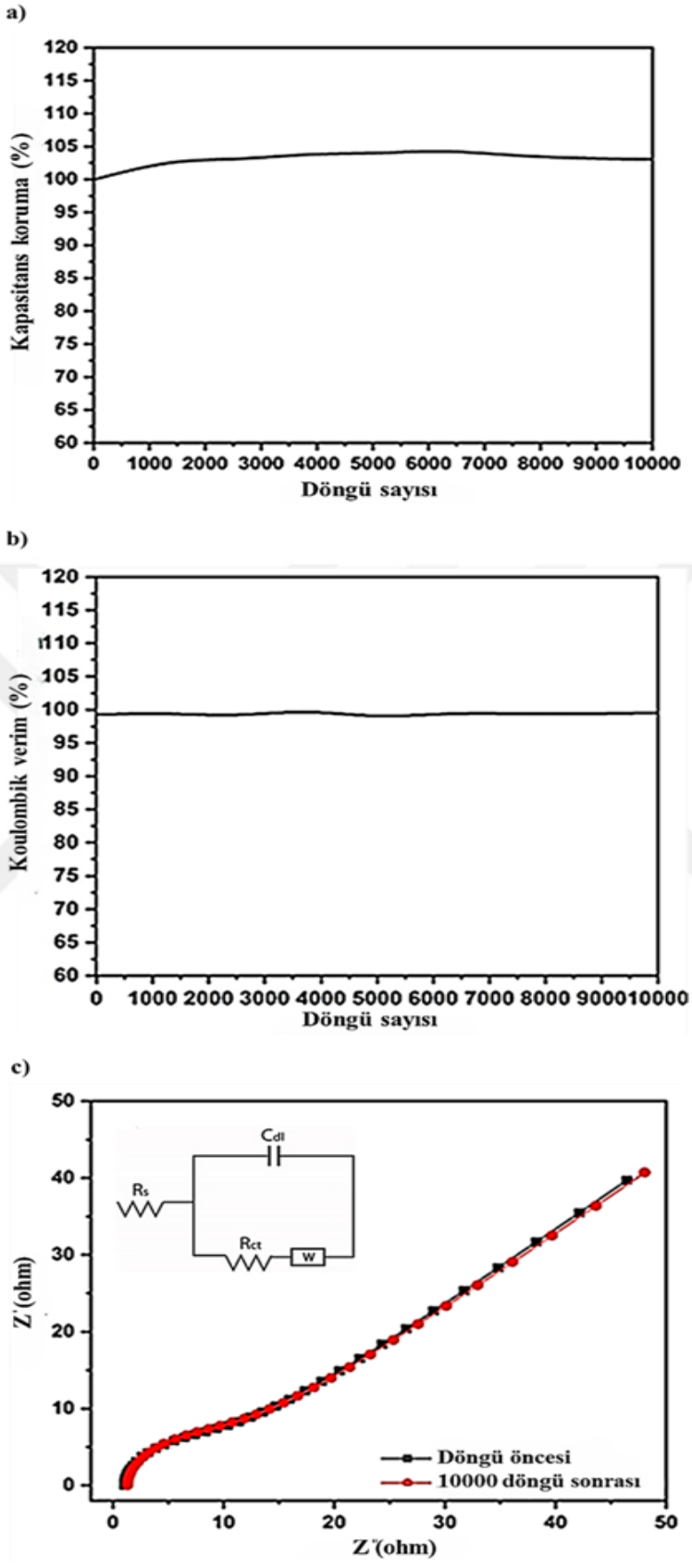
Şekil 5.17 CNMOH//G için farklı şarj-deşarj akım yoğunluğuklarında yapılan GCD testi

Üretilen süperkapasitörün çevrimsel kararlılığını değerlendirmek için 5 mA/cm^2 akım yoğunluğunda, 10000 döngü boyunca uzun döngülü şarj/deşarj testi gerçekleştirilmiştir. CNMOH//G'ye ait süperkapasitörün 10000 döngü süresince kapasitans korunumu değerleri Şekil 5.18a'da gösterilmiştir. Başlangıç özgül kapasitansını %100'ün üzerinde koruyan DPTAS, 10000 döngüden sonra çok yüksek elektrokimyasal kararlılık sergilemiştir. Bu sonuç, süperkapasitördeki elektrokimyasal aktivitenin oldukça geri dönüşümlü olduğunu göstermektedir. Kapasitansta gözlemlenen ufak miktardaki bir artış, elektrotların kendi kendine aktivasyonuna dayandırılmaktadır. Bu durum ise, elektrolit ve elektrotların

optimum koşullarda temas halinde olduğu zamanda, elektrotların daha aktif bölgelerinin elektrokimyasal süreçlere dahil olduğunun ortaya koymaktadır [156].

Şekil 5.18b süperkapasitöre ait 10000 çevrim boyunca Koulomb verimliliğini göstermektedir. Tüm döngü süresi boyunca süperkapasitörün Koulomb verimliliğinin %100'e yakın değerlerde kalması, çok yüksek orandaki şarj/deşarj geri dönüşümlülüğünü ifade etmektedir.

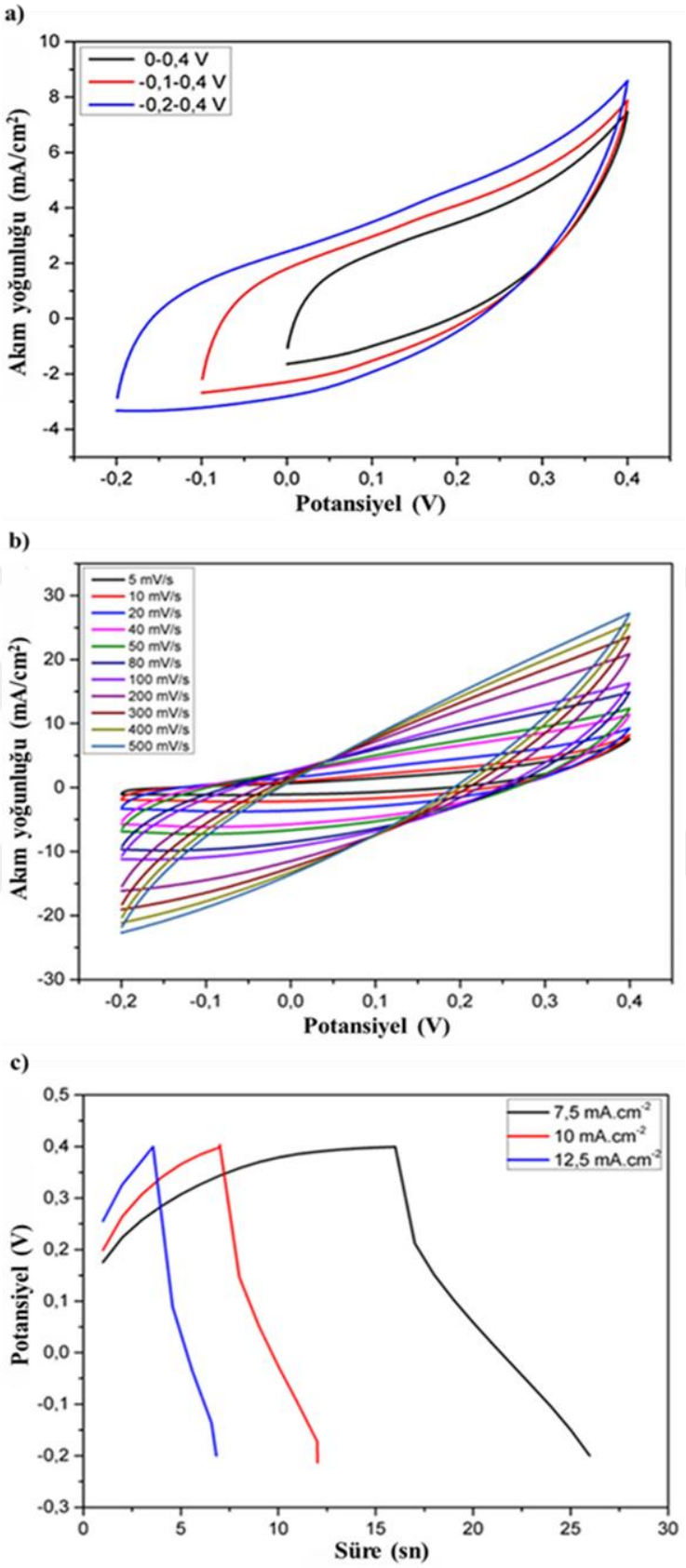
Hazırlanan DPTAS'ın EIS analizi, elektrokimyasal özelliklerin daha ayrıntılı bir şekilde analiz edilmesi için, 10 mV genlikli bir AC voltajı kullanılarak 10.000 Hz ile 0.1 Hz frekans aralığında, açık devre potansiyeli kullanılarak gerçekleştirilmiştir. EIS sonuçları Şekil 5.18c'de verilen eşdeğer devre modeli kullanılarak hesaplanmış olup, aynı grafik üzerinde CNMOH//G süperkapasitörüne ait 10000 döngü öncesi ve sonrası EIS verileri birlikte sunulmuştur. 10000 döngü sonrasındaki EIS spektrumunun başlangıç spektrumu ile karşılaştırılmasında, uzun döngü testinin sonuçlarıyla tutarlı olarak önemli bir değişiklik görülmemektedir.



Şekil 5.18 CNMOH//G'ye ilişkin a) 10000 döngü boyunca kapasitans değişimi b) 10000 döngüdeki Koulomb verimliliği ve c) EIS ölçümleri

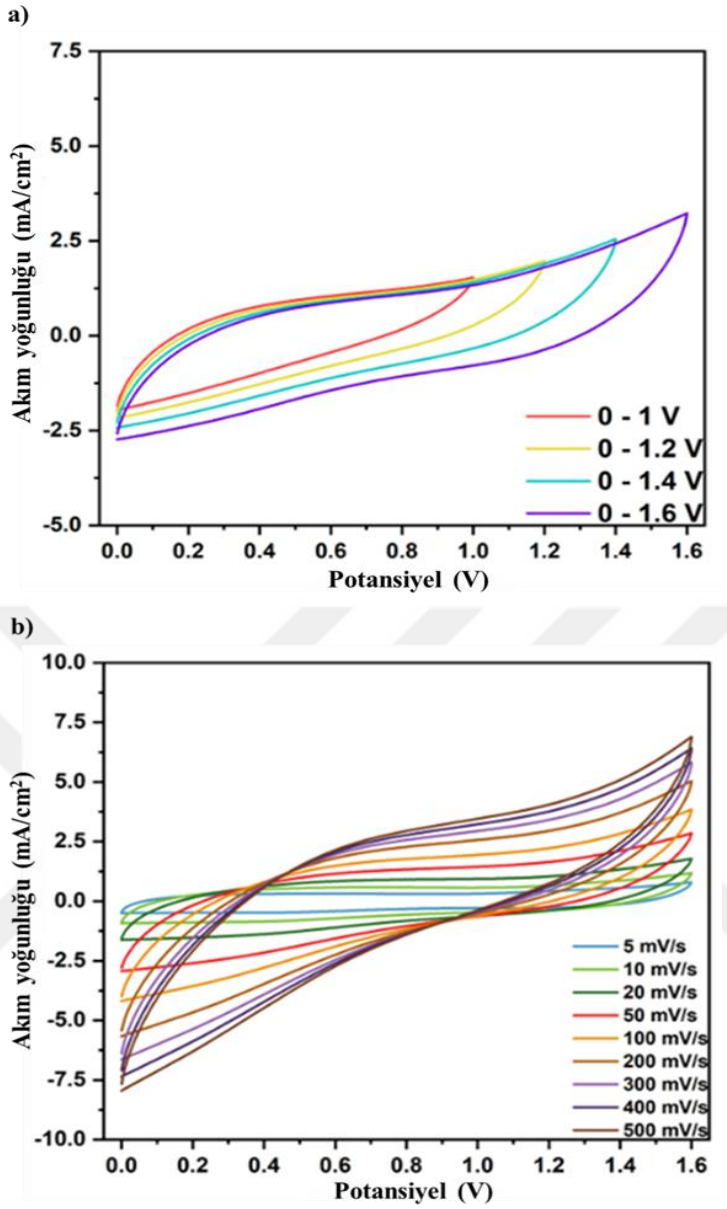
5.6 CNMO Kullanılarak Üretilen DPTAS'ların Elektrokimyasal Karakterizasyonu

Üç elektrotlu düzende yürütülen elektrokimyasal testlerde, CNMOH elektrodunda olduğu gibi CNMO elektrodu için de potansiyel aralığının belirlenmesine yönelik ölçümler gerçekleştirilmiş, ayrıca CV ve GCD testleri uygulanmıştır (Şekil 5.19). 50 mV/s tarama hızında yapılan potansiyel aralık optimizasyonu testleri Şekil 5.19a'da gösterilmiş ve CNMO elektrodu için optimum potansiyel aralık (-0.2)-(0.4) V arasında olacak şekilde ölçülmüştür. Sonraki aşamada ise 5-500 mV/s arasındaki farklı tarama hızlarında, CNMO elektroduna ait döngüsel voltamogramlar hesaplanmış (Şekil 5.19b) ve elektrodun 5 mV/s tarama hızındaki alansal kapasitans değeri 333 mF/cm^2 olarak bulunmuştur. Şekil 5.19c elektrodun GCD test sonuçlarını göstermektedir. CNMO elektroduna ilişkin alansal kapasitans değeri 7.5 mA/cm^2 akım yoğunluğunda 181.4 mF/cm^2 değerinde tespit edilmiştir. CNMOH ve CNMO elektrot yapılarının üç elektrotlu sistemde yapılan ölçümleri karşılaştırıldığında analiz edilen sonuçlar, hidroksit yapıdaki Co, Ni ve Mn'nin süperkapasitif performanslarının daha iyi olduğunu göstermektedir. Benzer şekilde Zhu ve arkadaşları, üç elektrotlu sistemde $Ni(OH)_2$ ve NiO ile yapılan süperkapasitör testlerinde, $Ni(OH)_2$'nin süperkapasitör performansının NiO'dan çok daha yüksek olduğunu belirlemişlerdir [157].



Şekil 5.19 Üç elektrotlu sistemde CNMO elektroduna ait a) potansiyel aralık optimizasyonu b) dönüşümlü voltamogram testleri ve c) GCD testi

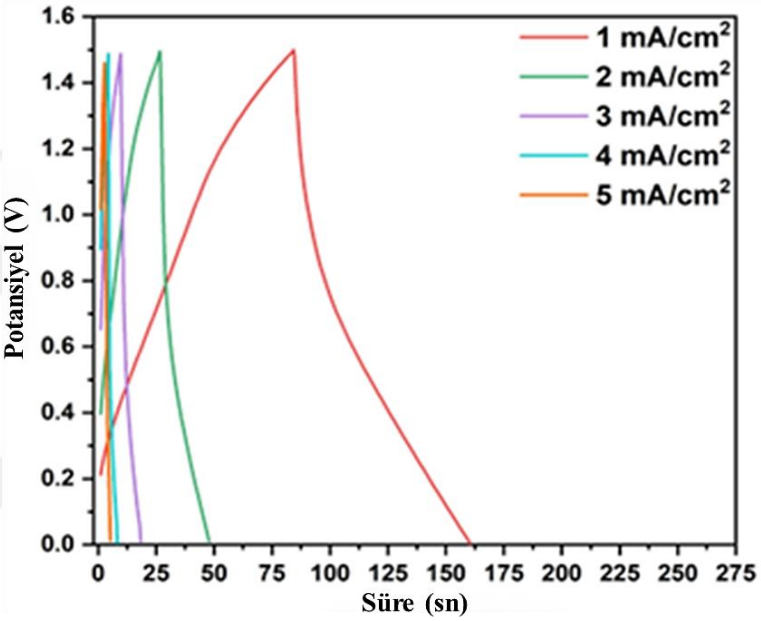
CNMO//G süperkapasitörü için uygulanan elektrokimyasal ölçümler; CV, GCD, EIS ve uzun döngü şarj/deşarj testleri ile yapılmıştır. İlk olarak, süperkapasitörün potansiyel penceresini belirlemek amacıyla 50 mV/s sabit tarama hızında CV testleri gerçekleştirilmiştir (Şekil 5.20a). Sonraki aşamada ise, 0 ile 1.6 V potansiyel aralığında ve 5 ile 500 mV/s arasında değişen çeşitli tarama hızlarında döngüsel voltamogramlar ölçülmüştür (Şekil 5.20b). CNMOH//G'ye benzer şekilde CV sonucu, tepe akımlarının tarama hızı arttıkça doğrusal bir şekilde yükseldiğini göstermektedir. Bu eğilim, kütle transfer mekanizmasının esas olarak difüzyon kontrolünde ilerlediğini işaret etmektedir [4], [148]. Ayrıca, CNMO//G'ye ait süperkapasitör (0-1.6) V potansiyel aralığında psödokapasitif davranışa özgü psödo-dikdörtgen bir geometri göstererek, EDLC ile psödokapasitansın başarılı bir kombinasyonunu sergilemektedir [151], [152]. CNMO//G süperkapasitörü için 5 mV/s tarama hızında alansal kapasitans değeri 223.17 mF/cm^2, özgül kapasitans değeri ise 50 F/g şeklinde hesaplanmıştır. CNMOH//G ve CNMO//G yapısındaki süperkapasitörlerin her ikisi de üstün elektrokimyasal performans göstermelerine karşın, bu sonuçlar karşılaştırıldığında CNMOH//G'ye ait süperkapasitör, metal hidroksit türlerinin gelişmiş psödokapasitif katkısı sayesinde daha yüksek alansal kapasitansa sahip olmaktadır. Bu da üstün enerji depolama kapasitesini göstermektedir.



Şekil 5.20 CNMO//G süperkapasitörü için a) potansiyel aralık optimizasyonu ve b) farklı tarama hızlarındaki dönüşümlü voltamogramları

Şekil 5.21 CNMO//G'ye ait süperkapasitörün çeşitli akım yoğunluklarındaki galvanostatik şarj/deşarj ölçüm sonuçlarını göstermektedir. Sonuçlar, deşarj eğrilerinin sadece saf EDLC davranışını yansıtmadığını ve malzemede toplam elektrokimyasal performansa katkı sağlayan psödokapasitansın bulunduğunu göstermektedir [152]. CNMO//G süperkapasitörünün 1 mA/cm^2 akım yoğunluğu değerindeki özgül kapasitansı 22.4 F/g olarak belirlenmiştir. Bu değer, hidroksit bazlı süperkapasitörün özgül kapasitansı (28.11 F/g) ile karşılaştırıldığında, CNMOH//G süperkapasitörü bir miktar daha üstün performans göstermektedir. Hesaplanan bu değerler, cihazların yük depolama kapasitesini yansıtmaktadır. İki

cihaz enerji ve güç yoğunluğu açısından karşılaştırıldığında ise CNMO//G, 7 Wh/kg enerji yoğunluğu ve 334.35 W/kg güç yoğunluğu sergileyerek, CNMOH//G'ye kıyasla biraz daha düşük bir enerji depolama kapasitesiyle de olsa, gücü daha verimli bir şekilde iletme yeteneğine sahip olduğunu ortaya koymaktadır. Bu sonuçlar, her iki süperkapasitör türünün de belirgin avantajlarını vurgulamaktadır. CNMOH//G'nin daha yüksek enerji yoğunluğu, CNMO//G'nin ise daha yüksek güç yoğunluğu sunması, enerji depolama ve güç dağıtım ihtiyaçlarına göre süperkapasitörleri farklı uygulamalar için uygun hale getirmektedir.



Şekil 5.21 CNMO//G'ye ait farklı şarj-deşarj akım yoğunluğuklarında yapılan GCD testi

CNMO//G süperkapasitörüne ilişkin elektrokimyasal testlerin son aşamasında uzun döngü şarj/deşarj ölçümü gerçekleştirilip, kapasitans korunumu ve Koulomb verimliliği değerleri hesaplanmıştır. 10000 döngü boyunca uzun döngülü şarj/deşarj testi 5 mA/cm^2 akım yoğunluğunda gerçekleştirilmiş ve kapasitans korunumu ölçülerek Şekil 5.22a'da gösterilmiştir. Süperkapasitör başlangıçtaki özgül kapasitansını %100'ün üzerinde korumuş ve 10000 döngüden sonra üstün bir elektrokimyasal kararlılık sergilemiştir. Bu sonuç, süperkapasitörün elektrokimyasal olarak yüksek tersinirlik sergilediğini ortaya koymaktadır. Gözlemlenen küçük kapasitans artışı da, elektrot–elektrolit temasının iyileşmesine bağlı olarak, daha fazla aktif bölgenin devreye girmesini sağlayan, kendi kendine aktivasyon sürecinden kaynaklandığını göstermektedir [156].

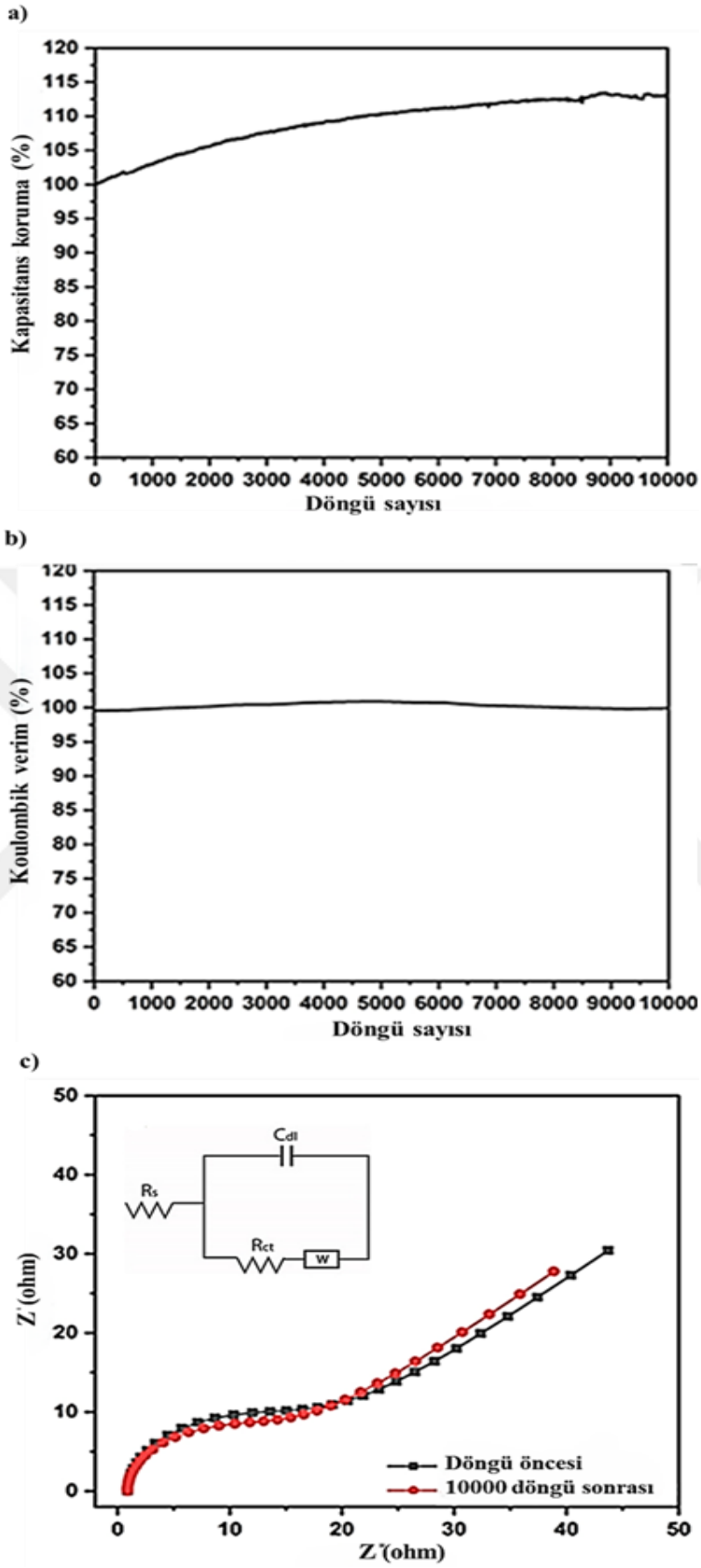
10000 döngü boyunca ölçülen Koulomb verimliliği Şekil 5.22'de sunulmuştur. CNMO//G süperkapasitörüne ait Koulombik verimin 10000 çevrim süresi boyunca %100'e yakın değerlerde kalması, üstün performanstaki şarj/deşarj tersinirliğini göstermektedir.

EIS sonuçları Şekil 5.22c'de gösterilmiş ve aynı şekil üzerinde bulunan devre modeli kullanılarak hesaplanmıştır. 10000 döngüden önce ve sonra yapılan ölçümler, açık devre potansiyelinde 10 mV genlikli bir AC voltajından yararlanılarak, 10000 Hz ile 0.1 Hz frekans aralığında gerçekleştirilmiştir. 10000 döngü sonrası EIS spektrumları, başlangıçtaki spektrumlarla karşılaştırıldığında önemli bir değişikliğin gözlemlenmemesi, uzun döngü testlerinin sonuçlarıyla tutarlılık göstermektedir. EIS sonuçlarına ilişkin veriler Tablo 5.2'de sunulmuştur. Hem elektrodun iç direncini hem de elektrolit-elektrot arayüzündeki temas direncini kapsayan çözelti direnci (Rs), EIS verilerinin yüksek frekans bölgesindeki x ekseni kesişimi ile temsil edilmektedir [158]. Her iki süperkapasitörün Rs değerlerinin, hem başlangıçta hem de 10000 döngüden sonra aynı değerlerde olduğu hesaplanmıştır. Bu olgu da, döngü periyodu boyunca içsel ve temas dirençlerindeki değişikliklerin minimal düzeyde olduğunu göstermektedir [159]. Tablo 5.2'de sunulan verilere göre, başlangıçtaki ve 10000'inci döngü sonrası yük transfer direnci (Rct) değerleri birbirlerine benzer şekilde bulunmuştur. Bu durum elektrot malzemesinin, elektrokimyasal arayüzünün döngü süreci boyunca kararlı kaldığına işaret etmektedir. Elektrolit-elektrot yüzey arayüzünde gelişen çift katmanlı kapasitans (Cdl), malzemenin arayüzde yük depolama yeteneğini gösteren önemli bir parametredir [160]. Elektrolit içerisindeki iyonların difüzyonuyla ilişkili olan Warburg direnci (Wω) ise süperkapasitörün iyon taşınım özellikleri hakkında önemli bilgiler sunmaktadır [161]. Tablo 5.2'de verilen çıktılar, Cdl ve Wω değerlerinde sayısal olarak çok küçük değişimler göstermektedir. Bu olgu da, süperkapasitörlerin elektrokimyasal performansının uzun süreli kullanımda sabit kaldığı sonucunu desteklemektedir. Elde edilen bu sonuçlar, süperkapasitörlerin kapasitansının 10000 çevrimden sonra hemen hemen hiç değişmediğini gösteren kapasitans korunumu sonuçlarıyla tutarlılık göstermektedir. Rs, Rct, Cdl ve W değerlerinin sunduğu yüksek elektrokimyasal kararlılık, süperkapasitörlerin fazlasıyla dayanıklı olduğunu ve uzun çevrimlerden sonra dahi elektrokimyasal özelliklerinde çok az bir bozulma yaşandığını ortaya koymaktadır. Geliştirilen

süperkapasitörler, literatürdeki diğer çalışmalardan elde edilen performans verileriyle karşılaştırıldığında üstün performansları ve uzun çevrim ömürleriyle ön plana çıkmaktadır.

Tablo 5.2 CNMO//G ve CNMOH//G süperkapasitörlerine ait (başlangıç ve 10000 döngü sonrası) EIS sonuçları

Süperkapasitör Türü	**Rs (ohm/cm^2)**	**Rct (ohm/cm^2)**	**Cdl (mF/cm^2)**	**Wω**
CNMO//G (başlangıç)	**0.902**	**$1.07x10^{-3}$**	**14.81**	**$3x10^{-2}$**
CNMO//G (10000 döngü sonrası)	**0.891**	**$1.21x10^{-3}$**	**12.4**	**$3.28x10^{-2}$**
CNMOH//G (başlangıç)	**1.064**	**$8.59x10^{-4}$**	**8.003**	**$2.26x10^{-2}$**
CNMOH//G (10000 döngü sonrası)	**1.295**	**$8.90x10^{-4}$**	**8.597**	**$2.21x10^{-2}$**



Şekil 5.22 CNMO//G'ye ilişkin a) 10000 döngü boyunca kapasitans değişimi b) 10000 döngüdeki Koulomb verimliliği ve c) EIS ölçümleri

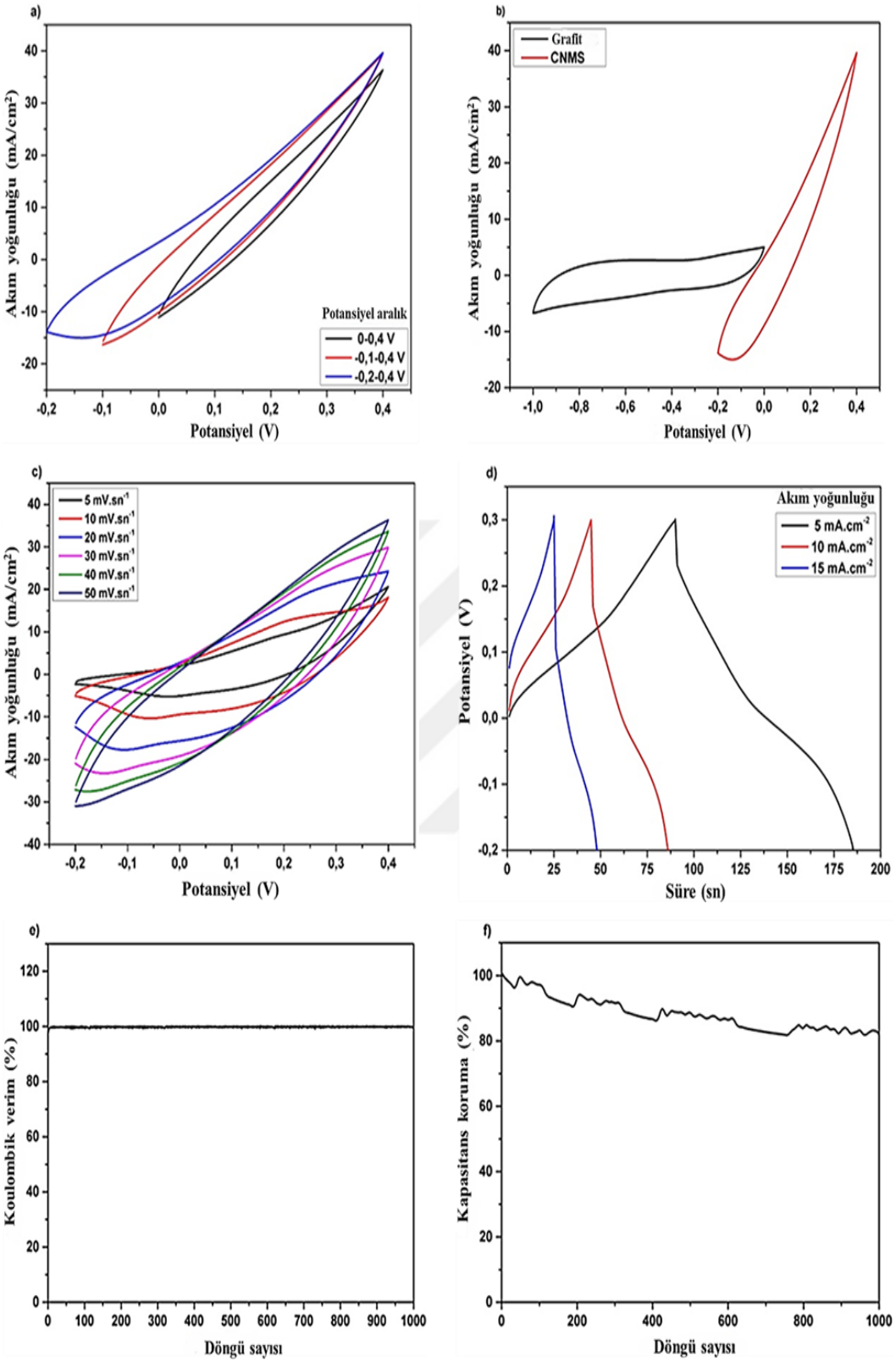
5.7 CNMS Kullanılarak Üretilen DPTAS'ların Elektrokimyasal Karakterizasyonu

Üç elektrot esaslı bir konfigürasyonda CNMS elektrodunun elektrokimyasal karakterizasyonları CV, GCD ve uzun çevrim kararlılık testleri kullanılarak gerçekleştirilmiş ve sonuçlar Şekil 5.23'te yansıtılmıştır. Şekil 5.23a CNMS elektrodu için uygulanan potansiyel aralık optimizasyonu çalışmasını göstermektedir. Burada en geniş ve optimum potansiyel aralık (-0.2)-(0.4) V olarak belirlenmiştir. Grafit ve CNMS elektrotlarının potansiyel aralık değerlerini gösteren Şekil 5.23b'ye göre, 0-1.4 V çalışma potansiyel aralığının iki elektrotlu sistem için uygun olduğu sonucuna varılmıştır. CV testleri (-0.2)-(0.4) V aralığında, sırasıyla 5, 10, 20, 30, 40 ve 50 mV/s tarama hızlarında yürütülmüştür (Şekil 5.23c). Farklı potansiyel aralıkları ve tarama hızlarında yapılan bu döngüsel voltamogramlar sırasında gaz gelişimi gözlemlenmemiştir. Hesaplanan sonuçlar doğrultusunda 5 mV/s tarama hızında, 1262 mF/cm^2 değerinde çok yüksek bir alansal kapasitans elde edilmiştir. GCD testleri ise 5 mA/cm^2, 10 mA/cm^2 ve 15 mA/cm^2 akım yoğunluklarında gerçekleştirilmiş ve sonuçlar Şekil 5.23d'de sunulmuştur. CNMS elektrodunun, şarj sonu ve deşarj başlangıcı potansiyelleri arasında oldukça az bir farkla, son derece başarılı şarj/deşarj davranışı sergilediği görülmüştür. GCD ölçümlerinden elde edilen kapasitans, güç yoğunluğu ve enerji yoğunluğu değerleri Tablo 5.3'te verilmiştir. Tabloya ait sonuçlar incelendiğinde, özellikle artan akım yoğunluğuyla birlikte alansal kapasitans değerlerindeki azalmanın çok az miktarda olduğu görülmektedir.

Tablo 5.3 Farklı akım yoğunlukları için CNMS elektrodunun alansal kapasitans, güç yoğunluğu ve enerji yoğunluğu değerleri

Elektrot türü	Akım yoğunluğu	Alansal kapasitans	Güç yoğunluğu	Enerji yoğunluğu
CNMS	**5 mA/cm^2**	**1103 mF/cm^2**	**2080 µW/cm^2**	**55.15 µWh/cm^2**
CNMS	**10 mA/cm^2**	**1086 mF/cm^2**	**4770 µW/cm^2**	**54.3 µWh/cm^2**
CNMS	**15 mA/cm^2**	**1082 mF/cm^2**	**8460 µW/cm^2**	**54.1 µWh/cm^2**

Uzun döngü kararlılık testi, 1000 çevrim boyunca 15 mA/cm^2 akım yoğunluğunda gerçekleştirilmiş ve Koulombik verimlilik ile kapasitans korunumu sonuçları sıralı biçimde Şekil 5.23e ve Şekil 5.23f'de yer almaktadır. CNMS elektrodu, 1000 çevrim sonunda başlangıç kapasitansını %81.6 oranında koruyarak iyi bir uzun çevrim kararlılığı göstermiştir. Koulombik verimlilik ise 1000 çevrimden sonra yaklaşık olarak %100 değerinde kalma başarısı sergilemiştir.



Şekil 5.23 a) CNMS elektroduna ait potansiyel aralık optimizasyonu b) grafit ve CNMS elektrotlarının potansiyel aralık değerleri c) döngüsel voltamogramlar d) GCD testleri e) 1000 dögü boyunca Koulomb verimliliği ve f) 1000 döngü boyunca kapasitans korunumu

Bu kısımda yapılan CNMS//G yapısındaki ASC cihazının elektrokimyasal çalışmaları; CV, GCD, EIS ve uzun döngü GCD testleri ile gerçekleştirilmiştir. Potansiyel aralık optimizasyonu 50 mV/s tarama hızında uygulanmış ve grafit ile CNMS elektrotlarının üç elektrot testinde olduğu gibi optimum potansiyel aralığı 0-1.4 V olarak belirlenmiştir (Şekil 5.24a). Bu aralıkta, oksidasyon için yaklaşık 1.0 V, redüksiyon için ise 0.6-0.7 V'da redoks tepe noktaları gözlemlenmiştir. Şekil 5.24b'de, 0-1.4 V potansiyel aralığı ve 5 mV/s ile 500 mV/s arasındaki farklı tarama hızlarında ölçülen döngüsel voltamogram sonuçlarını göstermektedir. Üretilen diğer süperkapasitörlerde (CNMOH//G ve CNMO//G) olduğu gibi CNMS//G'ye ait CV verileri de, tepe akımlarının artan tarama hızıyla büyük ölçüde doğrusal olarak arttığını göstermektedir. Bu sonuç, kütle taşınmasının büyük ölçüde difüzyon kontrollü olduğunu işaret etmektedir [148]. Döngüsel voltamogramlar, elektriksel çift katmanlı kapasitansın genel olarak oluşturduğu dikdörtgensi formun aksine, sözde kapasitif davranışın göstergesi olan psödo-dikdörtgen yapıdaki şekli sergilemiştir [152]. OH^- iyonları, CNMS elektrodunun elektrokimyasal redoks süreçlerinde önemli bir rol oynamaktadır (Eşitlik 5.5, 5.6 ve 5.7). Şekil 5.24a ile Şekil 5.24b'de görülen redoks zirveleri, OH^- iyonlarının elektrolit ve elektrot yüzeyi arasında difüzyonunu içeren tersinir Faradaik reaksiyonları yansıtmaktadır. Oksidasyon sırasında OH^- iyonları, elektrolitten elektroda doğru göç ederek burada metal sülfürü (M-S, M = Co, Ni, Mn) önce ara hidroksisülfür türlerine, daha sonra ise oksihidroksitlere okside etmektedir. Redüksiyon süreci de bu durumun tam tersi olarak, OH^- iyonlarının elektrolite geri salınmasıyla esas sülfür durumuna geri dönülmesini ifade etmektedir. OH^- iyonuna yönelik gerçekleşen tepkimeler Eşitlik 5.5, Eşitlik 5.6 ve Eşitlik 5.7'de verilmektedir.

$$M - S + OH^- \rightleftharpoons M - SOH + e^- \tag{5.5}$$

$$M - SOH + OH^- \rightleftharpoons MOOH + S2^- + H_2O + e^- \tag{5.6}$$

Bu tepkimeler tek bir redoks mekanizması olarak şu şekilde birleştirilmektedir:

$$M - S + 2OH^- \rightleftharpoons MOOH + H_2O + 2e^- \tag{5.7}$$

Co, Ni ve Mn'nin çoklu değerlik değişimleri (örneğin, Co^{+2}/Co^{+3}, Ni^{+2}/Ni^{+3} ve Mn^{+2}/Mn^{+3}), yük transferini ve depolamasını kolaylaştırmak için sinerjik olarak hareket ederek, CNMS elektrodunun psödokapasitif davranışını doğrulamaktadır. Bu tür OH^- destekli redoks mekanizması, literatürdeki birçok geçiş metali sülfür

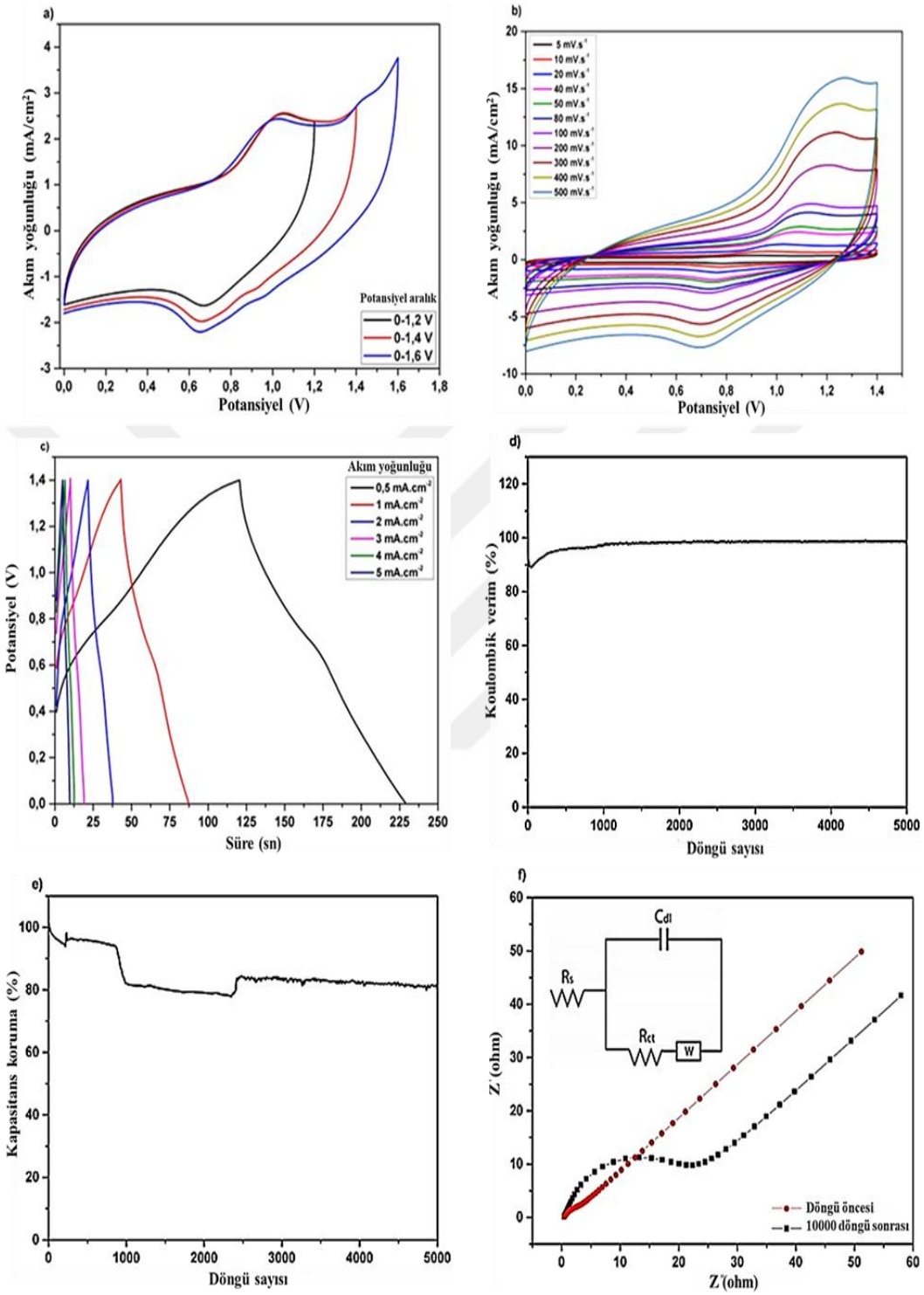
(TMS) elektrodunda gözlemlenen davranışla uyumluluk göstermektedir [162], [163], [164]. Yapılan bu testler sonunda DPTAS'ın alansal kapasitansı ve özgül kapasitansı, 5 mV/s tarama hızında sırasıyla 88.3 mF/cm^2 ve 65.4 F/g olarak hesaplanmıştır.

CNMS//G'ye ait DPTAS'ın GCD testleri , 0.5 mA/cm^2 ile 5 mA/cm^2 arasında değişen çeşitli akım yoğunluklarında gerçekleştirilmiştir (Şekil 5.24c). Deşarj eğrilerinin şekli, saf bir elektriksel çift katmanlı kapasitörün (EDLC) özelliklerini gösterirken, aynı zamanda malzemelerde toplam elektrokimyasal performansı etkileyen psödokapasitansın varlığını da ortaya koymuştur [4], [152]. Üretilen ASC'nin 0.5 mA/cm^2 akım yoğunluğundaki alansal ve özgül kapasitansları sırasıyla 40.68 mF/cm^2 ve 30.13 F/g şeklinde belirlenmiştir. Buna bağlı olarak, aynı akım yoğunluğu değerinde 8.31 Wh/kg enerji yoğunluğu ile 276 W/kg güç yoğunluğu sağlanmıştır.

Süperkapasitörün uzun süreli çevrim performansı 5 mA/cm^2 akım yoğunluğunda değerlendirilmiş ve 5000 döngü boyunca Koulomb verimliliği ile çevrim kararlılığı, ilgili sırada Şekil 5.24d ve Şekil 5.24e'de grafik halinde sunulmuştur. ASC'nin Koulomb verimliliği 5000 çevrimden sonra yaklaşık %100 değerinde kalarak, cihazın üstün şarj ve deşarj geri dönüşümlülüğünü göstermektedir. 5000 döngü sonundaki çevrim kararlılığında ise %80.6 gibi dikkate değer bir sonuca ulaşılmıştır.

Şekil 5.24f CNMS//G'ye ait süperkapasitörün 5000 GCD döngüsünden önce ve sonra gerçekleştirilen EIS sonuçlarını göstermektedir. Süperkapasitörün Rs değerinin 5000 döngünün başında ve sonunda hemen hemen aynı değerlerde olması, iç ve temas dirençlerinin döngü süresi boyunca çok az değiştiğini ortaya koymaktadır. Yük transfer direnci (Rct), elektrolit içindeki elektrot malzemesinin yük transfer hızını yansıtan ve faradaik direnç olarak da isimlendirilen elektrokimyasal reaksiyon direncini temsil etmektedir. İlk EIS sonucunun düşük olan Rct değeri, 5000 döngüden sonraki EIS sonuçlarına kıyasla daha yüksek elektrik iletkenliğini kanıtlamaktadır. Bu olgu, 5000 şarj/deşarj döngüsü sonunda gözlemlenen kapasitans düşüşünün temel nedeni olarak kabul edilmektedir. İyon difüzyon süreci, yarım daireyi takip eden doğrusal kısımda yer almakta olup, daha yüksek eğim değerleri elektrot ile elektrolit arasındaki iyon transfer hızlarının

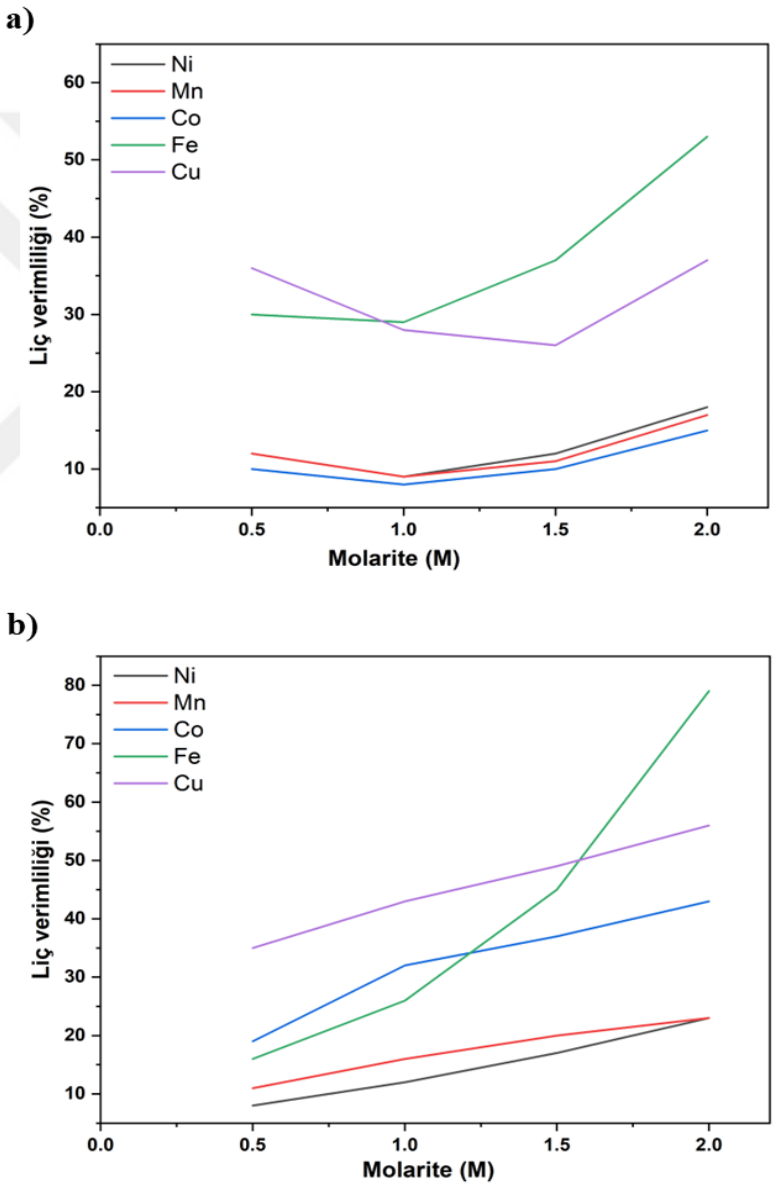
arttığını göstermektedir [159]. Elde edilen bu sonuçlar, karışık metal sülfür bileşiğinin süperkapasitör elektrot malzemesi olarak uygunluğunu göstermektedir.



Şekil 5.24 CNMS//G süperkapasitörüne ait a) potansiyel aralık optimizasyonu b) döngüsel voltamogramlar c) GCD testleri d) 5000 döngü boyunca Koulomb verimliliği e) 5000 döngü süresince kapasitans korunumu ve f) 5000 döngü öncesi ve sonrası EIS sonuçları

5.8 Mikrodalga Liçi ve Karakterizasyonu

Çalışmaların son bölümü olan bu kısımda, hidroklorik asit ile gerçekleştirilen mikrodalga yollu liç işlemlerinin sonuçları ortaya konulmaktadır. İki aşamadan oluşan deneylerin ilk kısmında saflaştırma yapılmış kara kütle kullanılırken, ikinci kısımda ise bu kara kütlenin 900°C'de 3 saat yakılmasıyla elde edilen malzeme kullanılmıştır. Her iki deney kısmında da 1/50 (g/mL) katı-sıvı oranı, 80°C sıcaklık ve 15 dakika süre sabit kalarak sırasıyla 0.5, 1, 1.5 ve 2 M derişimlerde liç deneyleri yapılmıştır. İncelenen tüm sonuçlar Şekil 5.25'te grafikler halinde sunulmuştur.



Şekil 5.25 Mikrodalga liçine ait derişime bağlı liç verimlilikleri a) ön işlem ile saflaştırılmış kara kütle ve b) saflaştırılarak yakılmış kara kütle

Elde edilen grafikler incelendiğinde yüksek sıcaklıkta yapılan ısıl işlemin NMC yapısındaki metal oksitlerin çözünürlüğünü önemli ölçüde arttığı görülmektedir. Saflaştırılmış numunede Ni, Mn ve Co gibi aktif katot metallerinin liç verimleri sınırlı düzeyde kalırken, molarite artışına rağmen çözünme davranışı düşük ve yavaş bir eğilim göstermektedir. Buna karşılık kalsine edilmiş kara kütlede, özellikle Fe, Cu ve Co elementlerin artan derişimle liç verimlerinin belirgin biçimde yükseldiği anlaşılmaktadır. Bu iyileşme, yüksek sıcaklık kalsinasyonunun neden olduğu organik bağlayıcıların uzaklaştırılması, yüzey pasivasyonunu engelleyen fazların parçalanması ve NMC yapısındaki oksit fazlarının daha reaktif, asitle kolay çözünebilen modifikasyonlara dönüşmesiyle ilişkili olabileceğini ortaya koymaktadır [165]. Ayrıca kalsinasyon sonrası kara kütlede kristal suyun ve uçucu bileşenlerin uzaklaştırılmasıyla oluşan mikroyapısal gevşemenin, asitle temas eden aktif yüzey alanını arttırarak asit penetrasyonunu kolaylaştırdığı ve difüzyon direncini düşürerek liç kinetiğini hızlandırdığı düşünülmektedir [166]. Mikrodalga ile 80 °C'de gerçekleştirilen liç işlemi ise hacimsel ısınma sayesinde reaksiyon kinetiğini hızlandırarak, kalsinasyonun sağladığı bu yapısal avantajı daha etkin hale getirmiştir. Sonuç olarak, gerçekleştirilen ısıl işlem liç sürecinin kinetik ve termodinamik açıdan daha elverişli hale gelmesini sağlayarak, tüm metal türlerinde anlamlı bir verim artışı oluşturmuştur.

5.9 Sonuçların Değerlendirilmesi ve Öneriler

Bu çalışma kapsamında, hidrometalurjik geri kazanım yöntemi kullanılarak, kara kütle içerisinde bulunan nikel, mangan ve kobalt gibi değerli metaller, karışık metal hidroksit (CNMOH) yapısında başarıyla sentezlenmiştir. Ardından bu malzemeye uygulanan kalsinasyon ve sülfürizasyon işlemleri ile sırasıyla karışık metal oksit (CNMO) ve karışık metal sülfür (CNMS) numuneleri üretilmiştir. Hedeflenen şekilde yüksek verimle elde edilen bu malzemeler, inorganik asitlerle gerçekleştirilen hidrometalurjik metal geri kazanımının, ekonomik ve etkili bir teknik olarak kullanılabileceğini ortaya koymaktadır.

Bu çalışmanın literatür açısından ayırt edici yönü, birden fazla metal oksit/hidroksit ve metal sülfürün sinerjik etkisinin incelenerek süperkapasitörlerde elektrokimyasal performansı arttırdığının ve bu yapıların elektrot bileşeni olarak uygulanabilir olduğunun gösterilmesidir. CNMOH//G ve CNMOH//G

elektrotlarının uzun döngü sonunda başlangıç kapasitansının ve Koulombik verimliliğinin %100'e yakın değerlerde kaldığı tespit edilmiştir. Bununla birlikte yüksek enerji ve güç yoğunluğu sergilemeleri, uzun ömürlü ve kararlı bir performans sunma potansiyeline sahip olduklarını yansıtmaktadır. CNMS//G'nin ise yüksek spesifik kapasitans ile öne çıkması daha fazla enerji depolama kapasitesi sunarken sülfür bileşiğinin süperkapasitör elektrot malzemesi olarak uygunluğuna işaret etmektedir. Bu bulgular, geliştirilen elektrot sistemlerinin üstün elektrokimyasal performans sunabilen güçlü katot malzemeleri arasında yer aldığını göstermektedir.

Doğal kaynakların hızla azalması, kullanılan enerji depolama sistemlerinde yer alan malzemelerin geri kazanılarak, daha nitelikli ve değerli ürünlere dönüştürülmesini zorunlu kılmaktadır. Bu kapsamda söz konusu tez çalışması, kullanım ömrünü tamamlamış bir enerji depolama sistemi olan lityum-iyon pillerden elde edilen ikincil hammaddelerin değerlendirilmesiyle, düşük maliyetli ve süperkapasitör formunda yeni bir enerji depolama sisteminin geliştirilmesine yönelik dikkat çekici ve umut verici sonuçlar ortaya koyarak, bu alanda yürütülecek ileri seviye araştırmalar için güçlü bir altyapı oluşturmaktadır.

Bu kısımda sunulan önerilerin, çalışmanın hem bilimsel derinliğinin arttırılmasına hem de sürdürülebilir enerji depolama teknolojilerine yönelik uygulanabilirliğinin geliştirilmesine katkı sağlaması beklenmektedir. Hidrometalurjik geri dönüşüm süreçleri daha detaylı ele alınarak büyük ölçekli üretime uygunluğunun ortaya çıkarılması gerekmektedir. Kalsinasyon ve hidrotermal parametrelerinin optimize edilmesi, malzemenin gözenek yapısı ve aktif yüzey alanının geliştirilmesini sağlayacaktır. Çeşitli elektrolit türlerinin kullanımı ise malzemenin farklı süperkapasitör sistemlerindeki etkinliğini ortaya çıkaracaktır. Ayrıca, daha uzun sayıdaki döngü testleri ($\geq$ 20.000 çevrim) ve farklı akım yoğunluklarında yapılan analizler, gerçek uygulama koşullarına yakın sonuçlar elde edilmesi açısından büyük önem taşımaktadır. Son olarak, laboratuvar ölçeğinde elde edilen bu sonuçların pilot ölçekli üretim çalışmalarıyla desteklenmesi, ticari potansiyelinin değerlendirilmesine önemli ölçüde katkı sağlayacaktır.

KAYNAKÇA

[1] S. Afroze *et al.*, "Emerging and Recycling of Li-Ion Batteries to Aid in Energy Storage, A Review," *Recycling*, vol. 8, no. 3, p. 48, May 2023, doi: 10.3390/recycling8030048.

[2] D. Das, S. Manna, and S. Puravankara, "Electrolytes, Additives and Binders for NMC Cathodes in Li-Ion Batteries—A Review," *Batteries*, vol. 9, no. 4, p. 193, Mar. 2023, doi: 10.3390/batteries9040193.

[3] E. Y. Mertsoy, S. Yaşa, and M. Gençten, "Recent progress in the use of Co-, Ni- and Ni/Co-MOF as electrode materials for supercapacitors," *J Alloys Compd*, vol. 1041, p. 183875, Oct. 2025, doi: 10.1016/j.jallcom.2025.183875.

[4] O. Onar, S. Yasa, O. Aydin, B. Birol, and M. Gencten, "Recycling and utilization of cobalt, nickel, and manganese from black mass of spent Li-Ion batteries for supercapacitor applications," *Sep Purif Technol*, vol. 378, p. 134695, Dec. 2025, doi: 10.1016/j.seppur.2025.134695.

[5] V. Srivastava *et al.*, "A comprehensive review of the reclamation of resources from spent lithium-ion batteries," *Chemical Engineering Journal*, vol. 474, p. 145822, Oct. 2023, doi: 10.1016/j.cej.2023.145822.

[6] S. Yasa, O. Aydin, M. Al-Bujasim, B. Birol, and M. Gencten, "Recycling valuable materials from the cathodes of spent lithium-ion batteries: A comprehensive review," *J Energy Storage*, vol. 73, p. 109073, Dec. 2023, doi: 10.1016/j.est.2023.109073.

[7] S. Pappu, S. Muduli, N. Katchala, N. R. Tata, S. V. Bulusu, and S. K. Martha, "Easy and Scalable Synthesis of NiMnCo-Oxalate Electrode Material for Supercapacitors from Spent Li-Ion Batteries: Power Source for Electrochromic Devices," *Energy & Fuels*, vol. 36, no. 21, pp. 13398–13407, Nov. 2022, doi: 10.1021/acs.energyfuels.2c03006.

[8] P. Meshram, B. D. Pandey, and T. R. Mankhand, "Hydrometallurgical processing of spent lithium ion batteries (LIBs) in the presence of a reducing agent with emphasis on kinetics of leaching," *Chemical Engineering Journal*, vol. 281, pp. 418–427, Dec. 2015, doi: 10.1016/j.cej.2015.06.071.

[9] W. Xuan, A. de Souza Braga, C. Korbel, and A. Chagnes, "New insights in the leaching kinetics of cathodic materials in acidic chloride media for lithium-ion battery recycling," *Hydrometallurgy*, vol. 204, p. 105705, Sep. 2021, doi: 10.1016/j.hydromet.2021.105705.

[10] B. Su, Y. Wang, Y. Gu, and C. Yuan, "Electrochemical modeling of the directly recycled NMC-LMO mixed cathode in lithium ion batteries," *Resour Conserv Recycl*, vol. 215, p. 108105, Apr. 2025, doi: 10.1016/j.resconrec.2024.108105.

[11] M. T. Islam *et al.*, “Decarbonizing transport through circular battery solutions: Life cycle impacts of hydrometallurgy vs pyrometallurgy in NMC battery recycling,” *J Power Sources*, vol. 658, p. 238246, Dec. 2025, doi: 10.1016/j.jpowsour.2025.238246.

[12] G. Azimi and K. H. Chan, “A review of contemporary and emerging recycling methods for lithium-ion batteries with a focus on NMC cathodes,” *Resour Conserv Recycl*, vol. 209, p. 107825, Oct. 2024, doi: 10.1016/j.resconrec.2024.107825.

[13] J. Fan, H. Luo, T. Wang, and S. Dai, “Progress in direct recycling of spent lithium nickel manganese cobalt oxide (NMC) cathodes,” *Energy Storage Mater*, vol. 73, p. 103813, Nov. 2024, doi: 10.1016/j.ensm.2024.103813.

[14] G. P. Schuster, Y. Ding, and N.-H. L. Wang, “Two-zone displacement chromatography method for recovering high-purity lithium, nickel, cobalt, and manganese salts with high yields from NMC cathodes of waste lithium-ion batteries,” *Chemical Engineering Journal*, vol. 524, p. 168717, Nov. 2025, doi: 10.1016/j.cej.2025.168717.

[15] J. Lim *et al.*, “Hydrometallurgical process of spent lithium-ion battery recycling Part. 2 Recovery of valuable metals from the cathode active material leachates: Review and cost analysis,” *Hydrometallurgy*, vol. 236, p. 106516, Oct. 2025, doi: 10.1016/j.hydromet.2025.106516.

[16] M. Kordloo, G. Khodadadmahmoudi, M. R. Barati, and A. Rezaei, “Effect of leaching media on selective precipitation of Al, Ni, Co, and Mn in the NMC battery recycling process,” *Sep Purif Technol*, vol. 363, p. 132093, Aug. 2025, doi: 10.1016/j.seppur.2025.132093.

[17] N. Vieceli, P. Benjamasutin, R. Promphan, P. Hellström, M. Paulsson, and M. Petranikova, “Recycling of Lithium-Ion Batteries: Effect of Hydrogen Peroxide and a Dosing Method on the Leaching of LCO, NMC Oxides, and Industrial Black Mass,” *ACS Sustain Chem Eng*, vol. 11, no. 26, pp. 9662–9673, Jul. 2023, doi: 10.1021/acssuschemeng.3c01238.

[18] T. Tawonezvi, D. Zide, M. Nomnqa, M. Madondo, L. Petrik, and B. J. Bladergroen, “Recovery of NixMnyCoz(OH)2 and Li2CO3 from spent Li-ionB cathode leachates using non-Na precipitant-based chemical precipitation for sustainable recycling,” *Chemical Engineering Journal Advances*, vol. 17, p. 100582, Mar. 2024, doi: 10.1016/j.ceja.2023.100582.

[19] F. T. Geldasa, M. A. Kebede, M. W. Shura, and F. G. Hone, “Identifying surface degradation, mechanical failure, and thermal instability phenomena of high energy density Ni-rich NCM cathode materials for lithium-ion batteries: a review,” *RSC Adv*, vol. 12, no. 10, pp. 5891–5909, 2022, doi: 10.1039/D1RA08401A.

[20] I. Anconina and D. Golodnitsky, “Electrophoretically deposited artificial cathode electrolyte interphase for improved performance of NMC622 at high voltage operation,” *RSC Applied Interfaces*, vol. 2, no. 1, pp. 261–278, 2025, doi: 10.1039/D4LF00319E.

[21] S. Chen *et al.*, “Issues and challenges of layered lithium nickel cobalt manganese oxides for lithium-ion batteries,” *Journal of Electroanalytical*

Chemistry, vol. 895, p. 115412, Aug. 2021, doi: 10.1016/j.jelechem.2021.115412.

[22] A. Manthiram, "A reflection on lithium-ion battery cathode chemistry," *Nat Commun*, vol. 11, no. 1, p. 1550, Mar. 2020, doi: 10.1038/s41467-020-15355-0.

[23] M. Jiang, D. L. Danilov, R. Eichel, and P. H. L. Notten, "A Review of Degradation Mechanisms and Recent Achievements for Ni-Rich Cathode-Based Li-Ion Batteries," *Adv Energy Mater*, vol. 11, no. 48, Dec. 2021, doi: 10.1002/aenm.202103005.

[24] R. Liu *et al.*, "Fundamentals, advances and challenges of transition metal compounds-based supercapacitors," *Chemical Engineering Journal*, vol. 412, p. 128611, May 2021, doi: 10.1016/j.cej.2021.128611.

[25] V. N. Kitenge *et al.*, "Enhancing the electrochemical properties of a nickel–cobalt-manganese ternary hydroxide electrode using graphene foam for supercapacitors applications," *Mater Renew Sustain Energy*, vol. 10, no. 1, p. 7, Mar. 2021, doi: 10.1007/s40243-021-00192-y.

[26] S. Vijayakumar, S. Nagamuthu, and K.-S. Ryu, "CuCo 2 O 4 flowers/Ni-foam architecture as a battery type positive electrode for high performance hybrid supercapacitor applications," *Electrochim Acta*, vol. 238, pp. 99–106, Jun. 2017, doi: 10.1016/j.electacta.2017.03.178.

[27] L. Gao, F. Liu, J. Qi, W. Gao, and G. Xu, "Recent Advances and Challenges in Hybrid Supercapacitors Based on Metal Oxides and Carbons," *Inorganics (Basel)*, vol. 13, no. 2, p. 49, Feb. 2025, doi: 10.3390/inorganics13020049.

[28] L. Yang *et al.*, "A Review on the Application of Cobalt-Based Nanomaterials in Supercapacitors," *Nanomaterials*, vol. 12, no. 22, p. 4065, Nov. 2022, doi: 10.3390/nano12224065.

[29] C. Wei, C. Cheng, K. Wang, X. Li, H. Xiao, and Q. Yao, "Hierarchical Ni–Co–Mn hydroxide hollow architectures as high-performance electrodes for electrochemical energy storage," *RSC Adv*, vol. 11, no. 25, pp. 15258–15263, 2021, doi: 10.1039/D0RA10377B.

[30] J. Cao *et al.*, "Synthesis of mesoporous nickel-cobalt-manganese sulfides as electroactive materials for hybrid supercapacitors," *Chemical Engineering Journal*, vol. 405, p. 126928, Feb. 2021, doi: 10.1016/j.cej.2020.126928.

[31] N. Lavanya, G. Sahaya Dennish Babu, A. Judith Jayarani, P. Prithivirajan, and A. Ayeshamariam, "Introduction and history of lithium-ion batteries," in *Nanostructured Lithium-ion Battery Materials*, Elsevier, 2025, pp. 3–20. doi: 10.1016/B978-0-443-13338-1.00016-2.

[32] P. M. Anjana and T. M. Aminabhavi, "Supercapattery: Energy storage devices combining functionalities of battery electrodes and supercapacitor electrodes," *J Energy Storage*, vol. 134, p. 118265, Oct. 2025, doi: 10.1016/j.est.2025.118265.

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

[34] P. Wei *et al.*, “Progress in Energy Storage Technologies and Methods for Renewable Energy Systems Application,” *Applied Sciences*, vol. 13, no. 9, p. 5626, May 2023, doi: 10.3390/app13095626.

[35] E. Enasel and G. Dumitrascu, “Storage solutions for renewable energy: A review,” *Energy Nexus*, vol. 17, p. 100391, Mar. 2025, doi: 10.1016/j.nexus.2025.100391.

[36] M. M. Rahman, E. Gemechu, A. O. Oni, and A. Kumar, “The greenhouse gas emissions’ footprint and net energy ratio of utility-scale electro-chemical energy storage systems,” *Energy Convers Manag*, vol. 244, p. 114497, Sep. 2021, doi: 10.1016/j.enconman.2021.114497.

[37] D. A. Elalfy, E. Gouda, M. F. Kotb, V. Bureš, and B. E. Sedhom, “Comprehensive review of energy storage systems technologies, objectives, challenges, and future trends,” *Energy Strategy Reviews*, vol. 54, p. 101482, Jul. 2024, doi: 10.1016/j.esr.2024.101482.

[38] A. Dutta, S. Mitra, M. Basak, and T. Banerjee, “A comprehensive review on batteries and supercapacitors: Development and challenges since their inception,” *Energy Storage*, vol. 5, no. 1, Feb. 2023, doi: 10.1002/est2.339.

[39] Y. Liang *et al.*, “A review of rechargeable batteries for portable electronic devices,” *InfoMat*, vol. 1, no. 1, pp. 6–32, Mar. 2019, doi: 10.1002/inf2.12000.

[40] P. Phogat, S. Dey, and M. Wan, “Powering the sustainable future: a review of emerging battery technologies and their environmental impact,” *RSC Sustainability*, vol. 3, no. 8, pp. 3266–3306, 2025, doi: 10.1039/D5SU00127G.

[41] N. T. M. Balakrishnan *et al.*, “The Great History of Lithium-Ion Batteries and an Overview on Energy Storage Devices,” 2021, pp. 1–21. doi: 10.1007/978-981-15-8844-0_1.

[42] B. Scrosati, “History of lithium batteries,” *Journal of Solid State Electrochemistry*, vol. 15, no. 7–8, pp. 1623–1630, Jul. 2011, doi: 10.1007/s10008-011-1386-8.

[43] L. Toro *et al.*, “A Systematic Review of Battery Recycling Technologies: Advances, Challenges, and Future Prospects,” *Energies (Basel)*, vol. 16, no. 18, p. 6571, Sep. 2023, doi: 10.3390/en16186571.

[44] A. Townsend and R. Gouws, “A Comparative Review of Lead-Acid, Lithium-Ion and Ultra-Capacitor Technologies and Their Degradation Mechanisms,” *Energies (Basel)*, vol. 15, no. 13, p. 4930, Jul. 2022, doi: 10.3390/en15134930.

[45] G. Graeber and V. S. Thatipamula, “Beyond lithium-ion batteries: Shaping the transition to sustainable electrochemical energy storage,” *MIT Science Policy Review*, vol. 3, Aug. 2022, doi: 10.38105/spr.7zpa2mfwhp.

[46] R. Zhang *et al.*, “State of the Art of Lithium-Ion Battery SOC Estimation for Electrical Vehicles,” *Energies (Basel)*, vol. 11, no. 7, p. 1820, Jul. 2018, doi: 10.3390/en11071820.

[47] Y. Li, “Lithium-Ion Battery Technology Development Review: History, Current Status, and Future Prospects,” *Compendium of Materials Science 材料學輯要*, p. 1, Mar. 2025, doi: 10.63313/MS.4001.

[48] M. V. Reddy, A. Mauger, C. M. Julien, A. Paolella, and K. Zaghib, “Brief History of Early Lithium-Battery Development,” *Materials*, vol. 13, no. 8, p. 1884, Apr. 2020, doi: 10.3390/ma13081884.

[49] D. Stampatori, P. P. Raimondi, and M. Noussan, “Li-Ion Batteries: A Review of a Key Technology for Transport Decarbonization,” *Energies (Basel)*, vol. 13, no. 10, p. 2638, May 2020, doi: 10.3390/en13102638.

[50] Z.-W. Gao, T. Lan, H. Yin, and Y. Liu, “Development and Commercial Application of Lithium-Ion Batteries in Electric Vehicles: A Review,” *Processes*, vol. 13, no. 3, p. 756, Mar. 2025, doi: 10.3390/pr13030756.

[51] S. PATNAIK, “Overview of Electrode Advances in Commercial Li-ion Batteries,” Jan. 22, 2024. doi: 10.26434/chemrxiv-2023-8v37k-v2.

[52] J. Lu, Z. Chen, F. Pan, Y. Cui, and K. Amine, “High-Performance Anode Materials for Rechargeable Lithium-Ion Batteries,” *Electrochemical Energy Reviews*, vol. 1, no. 1, pp. 35–53, Mar. 2018, doi: 10.1007/s41918-018-0001-4.

[53] Y. Chen *et al.*, “A review of lithium-ion battery safety concerns: The issues, strategies, and testing standards,” *Journal of Energy Chemistry*, vol. 59, pp. 83–99, Aug. 2021, doi: 10.1016/j.jechem.2020.10.017.

[54] M. Hu, Y. Wang, and D. Ye, “A Timely Review of Lithium-ion Batteries in Electric Vehicles: Progress, Future Opportunities, and Challenges,” *E3S Web of Conferences*, vol. 308, p. 01015, Sep. 2021, doi: 10.1051/e3sconf/202130801015.

[55] A. K. Koech, G. Mwandila, F. Mulolani, and P. Mwaanga, “Lithium-ion battery fundamentals and exploration of cathode materials: A review,” *S Afr J Chem Eng*, vol. 50, pp. 321–339, Oct. 2024, doi: 10.1016/j.sajce.2024.09.008.

[56] G. Bree, D. Horstman, and C. T. J. Low, “Light-weighting of battery casing for lithium-ion device energy density improvement,” *J Energy Storage*, vol. 68, p. 107852, Sep. 2023, doi: 10.1016/j.est.2023.107852.

[57] P.-A. Le, “A general introduction to lithium-ion batteries: From the first concept to the top six commercials and beyond,” *Journal of Electrochemical Science and Engineering*, Feb. 2023, doi: 10.5599/jese.1544.

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

[59] D. Agustiana, U. Daraz, D. M. Siburian, P. Lyu, and H. Liu, “Cathode materials for advanced lithium-ion batteries: Developments, challenges, and emerging trends,” *Mater Res Bull*, vol. 195, p. 113842, Mar. 2026, doi: 10.1016/j.materresbull.2025.113842.

[60] A. Medvedeva *et al.*, “Effect of Al and Fe Doping on the Electrochemical Behavior of Li1.2Ni0.133Mn0.534Co0.133O2 Li-Rich Cathode Material,” *Materials*, vol. 15, no. 22, p. 8225, Nov. 2022, doi: 10.3390/ma15228225.

[61] L. Nation, Y. Wu, C. James, Y. Qi, B. R. Powell, and B. W. Sheldon, “Si-doped high-energy Li 1.2 Mn 0.54 Ni 0.13 Co 0.13 O 2 cathode with improved capacity for lithium-ion batteries,” *J Mater Res*, vol. 33, no. 24, pp. 4182–4191, Dec. 2018, doi: 10.1557/jmr.2018.378.

[62] A. Yalçın, M. Demir, M. O. Güler, M. Gönen, and M. Akgün, “Synthesis of Sn-doped Li-rich NMC as a cathode material for Li-ion batteries,” *Electrochim Acta*, vol. 440, p. 141743, Feb. 2023, doi: 10.1016/j.electacta.2022.141743.

[63] L. Zhang, J. Fu, and C. Zhang, “Mechanical Composite of LiNi0.8Co0.15Al0.05O2/Carbon Nanotubes with Enhanced Electrochemical Performance for Lithium-Ion Batteries,” *Nanoscale Res Lett*, vol. 12, no. 1, p. 376, Dec. 2017, doi: 10.1186/s11671-017-2143-4.

[64] Z. Yan *et al.*, “Fluorine-Doped Carbon Coated LiFePO3.938F0.062 Composites as Cathode Materials for High-Performance Lithium-Ion Batteries,” *Front Mater*, vol. 6, Jan. 2020, doi: 10.3389/fmats.2019.00341.

[65] S. Kaushik, T. Mehta, P. Chand, S. Sharma, and G. Kumar, “Recent advancements in cathode materials for high-performance Li-ion batteries: Progress and prospects,” *J Energy Storage*, vol. 97, p. 112818, Sep. 2024, doi: 10.1016/j.est.2024.112818.

[66] M. Malik, K. H. Chan, and G. Azimi, “Review on the synthesis of LiNixMnyCo1-x-yO2 (NMC) cathodes for lithium-ion batteries,” *Mater Today Energy*, vol. 28, p. 101066, Aug. 2022, doi: 10.1016/j.mtener.2022.101066.

[67] A. Pražanová, J. Kočí, M. H. Míka, D. Pilnaj, Z. Plachý, and V. Knap, “Pre-Recycling Material Analysis of NMC Lithium-Ion Battery Cells from Electric Vehicles,” *Crystals (Basel)*, vol. 13, no. 2, p. 214, Jan. 2023, doi: 10.3390/cryst13020214.

[68] P. Teichert, G. G. Eshetu, H. Jahnke, and E. Figgemeier, “Degradation and Aging Routes of Ni-Rich Cathode Based Li-Ion Batteries,” *Batteries*, vol. 6, no. 1, p. 8, Jan. 2020, doi: 10.3390/batteries6010008.

[69] H.-J. Noh, S. Youn, C. S. Yoon, and Y.-K. Sun, “Comparison of the structural and electrochemical properties of layered Li[NixCoyMnz]O2 (x = 1/3, 0.5, 0.6, 0.7, 0.8 and 0.85) cathode material for lithium-ion batteries,” *J Power Sources*, vol. 233, pp. 121–130, Jul. 2013, doi: 10.1016/j.jpowsour.2013.01.063.

[70] K. Davis and G. P. Demopoulos, “Hydrometallurgical recycling technologies for NMC Li-ion battery cathodes: current industrial practice and new R&D trends,” *RSC Sustainability*, vol. 1, no. 8, pp. 1932–1951, 2023, doi: 10.1039/D3SU00142C.

[71] J. Neumann *et al.*, “Recycling of Lithium-Ion Batteries—Current State of the Art, Circular Economy, and Next Generation Recycling,” *Adv Energy Mater*, vol. 12, no. 17, May 2022, doi: 10.1002/aenm.202102917.

[72] E. Gerold, F. Kadisch, R. Lerchbammer, and H. Antrekowitsch, “Bio-metallurgical recovery of lithium, cobalt, and nickel from spent NMC lithium ion batteries: A comparative analysis of organic acid systems,” *Journal of Hazardous Materials Advances*, vol. 13, p. 100397, Feb. 2024, doi: 10.1016/j.hazadv.2023.100397.

[73] J.-W. Choi, J. Kim, S.-K. Kim, and Y.-S. Yun, “Simple, green organic acid-based hydrometallurgy for waste-to-energy storage devices: Recovery of NiMnCoC2O4 as an electrode material for pseudocapacitor from spent LiNiMnCoO2 batteries,” *J Hazard Mater*, vol. 424, p. 127481, Feb. 2022, doi: 10.1016/j.jhazmat.2021.127481.

[74] J. H. Shim, “Recycling cathode materials for lithium-ion batteries via Hydro-to-Cathode® method,” *Frontiers in Batteries and Electrochemistry*, vol. 3, Jan. 2025, doi: 10.3389/fbael.2024.1397122.

[75] L. F. Guimarães, A. B. Botelho Junior, and D. C. R. Espinosa, “The Characterization of Li-ion Batteries and the Importance of the Recycling Processes,” *JOM*, vol. 75, no. 9, pp. 3622–3631, Sep. 2023, doi: 10.1007/s11837-023-05961-w.

[76] K. K. Jena, A. AlFantazi, and A. T. Mayyas, “Comprehensive Review on Concept and Recycling Evolution of Lithium-Ion Batteries (LIBs),” *Energy & Fuels*, vol. 35, no. 22, pp. 18257–18284, Nov. 2021, doi: 10.1021/acs.energyfuels.1c02489.

[77] N. Akhmetov, A. Manakhov, and A. S. Al-Qasim, “Li-Ion Battery Cathode Recycling: An Emerging Response to Growing Metal Demand and Accumulating Battery Waste,” *Electronics (Basel)*, vol. 12, no. 5, p. 1152, Feb. 2023, doi: 10.3390/electronics12051152.

[78] B. Huang, Z. Pan, X. Su, and L. An, “Recycling of lithium-ion batteries: Recent advances and perspectives,” *J Power Sources*, vol. 399, pp. 274–286, Sep. 2018, doi: 10.1016/j.jpowsour.2018.07.116.

[79] W. Lv *et al.*, “A sustainable process for metal recycling from spent lithium-ion batteries using ammonium chloride,” *Waste Management*, vol. 79, pp. 545–553, Sep. 2018, doi: 10.1016/j.wasman.2018.08.027.

[80] P. Meshram, B. D. Pandey, and T. R. Mankhand, “Recovery of valuable metals from cathodic active material of spent lithium ion batteries: Leaching and kinetic aspects,” *Waste Management*, vol. 45, pp. 306–313, Nov. 2015, doi: 10.1016/j.wasman.2015.05.027.

[81] T. Liu, J. Chen, H. Li, and K. Li, “An integrated process for the separation and recovery of valuable metals from the spent LiNi0.5Co0.2Mn0.3O2 cathode materials,” *Sep Purif Technol*, vol. 245, p. 116869, Aug. 2020, doi: 10.1016/j.seppur.2020.116869.

[82] L. F. Guimarães, A. B. Botelho Junior, and D. C. R. Espinosa, “Sulfuric acid leaching of metals from waste Li-ion batteries without using reducing agent,” *Miner Eng*, vol. 183, p. 107597, Jun. 2022, doi: 10.1016/j.mineng.2022.107597.

[83] X. Zheng *et al.*, “Spent lithium-ion battery recycling – Reductive ammonia leaching of metals from cathode scrap by sodium sulphite,” *Waste*

Management, vol. 60, pp. 680–688, Feb. 2017, doi: 10.1016/j.wasman.2016.12.007.

[84] L. Zhuang, C. Sun, T. Zhou, H. Li, and A. Dai, "Recovery of valuable metals from LiNi0.5Co0.2Mn0.3O2 cathode materials of spent Li-ion batteries using mild mixed acid as leachant," *Waste Management*, vol. 85, pp. 175–185, Feb. 2019, doi: 10.1016/j.wasman.2018.12.034.

[85] N. Vieceli, C. A. Nogueira, C. Guimarães, M. F. C. Pereira, F. O. Durão, and F. Margarido, "Hydrometallurgical recycling of lithium-ion batteries by reductive leaching with sodium metabisulphite," *Waste Management*, vol. 71, pp. 350–361, Jan. 2018, doi: 10.1016/j.wasman.2017.09.032.

[86] Q. Abbas, R. Raza, I. Shabbir, and A. G. Olabi, "Heteroatom doped high porosity carbon nanomaterials as electrodes for energy storage in electrochemical capacitors: A review," *Journal of Science: Advanced Materials and Devices*, vol. 4, no. 3, pp. 341–352, Sep. 2019, doi: 10.1016/j.jsamd.2019.07.007.

[87] J. Libich, J. Máca, J. Vondrák, O. Čech, and M. Sedlaříková, "Supercapacitors: Properties and applications," *J Energy Storage*, vol. 17, pp. 224–227, Jun. 2018, doi: 10.1016/j.est.2018.03.012.

[88] M. Şahin, F. Blaabjerg, and A. Sangwongwanich, "A Comprehensive Review on Supercapacitor Applications and Developments," *Energies (Basel)*, vol. 15, no. 3, p. 674, Jan. 2022, doi: 10.3390/en15030674.

[89] N. I. Jalal, R. I. Ibrahim, and M. K. Oudah, "A review on Supercapacitors: types and components," *J Phys Conf Ser*, vol. 1973, no. 1, p. 012015, Aug. 2021, doi: 10.1088/1742-6596/1973/1/012015.

[90] E. Catenaro, D. M. Rizzo, and S. Onori, "Experimental analysis and analytical modeling of Enhanced-Ragone plot," *Appl Energy*, vol. 291, p. 116473, Jun. 2021, doi: 10.1016/j.apenergy.2021.116473.

[91] J. Zhang, M. Gu, and X. Chen, "Supercapacitors for renewable energy applications: A review," *Micro and Nano Engineering*, vol. 21, p. 100229, Dec. 2023, doi: 10.1016/j.mne.2023.100229.

[92] Z. S. Iro, C. Subramani, and S. S. Dash, "A Brief Review on Electrode Materials for Supercapacitor," *Int J Electrochem Sci*, vol. 11, no. 12, pp. 10628–10643, Dec. 2016, doi: 10.20964/2016.12.50.

[93] A. Huseyin and A. J. S. Salih, "Batteries and supercapacitors: An analytical perspective on electrode materials and performance challenges," *J Alloys Compd*, vol. 1037, p. 181972, Aug. 2025, doi: 10.1016/j.jallcom.2025.181972.

[94] C. Han *et al.*, "Recent Progress on Two-Dimensional Carbon Materials for Emerging Post-Lithium (Na+, K+, Zn2+) Hybrid Supercapacitors," *Polymers (Basel)*, vol. 13, no. 13, p. 2137, Jun. 2021, doi: 10.3390/polym13132137.

[95] C. V. V. Muralee Gopi, S. Alzahmi, V. Narayanaswamy, R. Vinodh, B. Issa, and I. M. Obaidat, "Supercapacitors: A promising solution for sustainable energy storage and diverse applications," *J Energy Storage*, vol. 114, p. 115729, Apr. 2025, doi: 10.1016/j.est.2025.115729.

[96] M. Vangari, T. Pryor, and L. Jiang, “Supercapacitors: Review of Materials and Fabrication Methods,” *Journal of Energy Engineering*, vol. 139, no. 2, pp. 72–79, Jun. 2013, doi: 10.1061/(ASCE)EY.1943-7897.0000102.

[97] T. S. Bhat, P. S. Patil, and R. B. Rakhi, “Recent trends in electrolytes for supercapacitors,” *J Energy Storage*, vol. 50, p. 104222, Jun. 2022, doi: 10.1016/j.est.2022.104222.

[98] C. Zhang, L. Xie, W. Song, J. Wang, G. Sun, and K. Li, “Electrochemical performance of asymmetric supercapacitor based on Co3O4/AC materials,” *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 706, pp. 1–6, Oct. 2013, doi: 10.1016/j.jelechem.2013.07.032.

[99] M. Z. Iqbal, U. Aziz, N. Amjad, S. Aftab, and S. M. Wabaidur, “Porous activated carbon and highly redox active transition metal sulfide by employing multi-synthesis approaches for battery-supercapacitor applications,” *Diam Relat Mater*, vol. 136, p. 110019, Jun. 2023, doi: 10.1016/j.diamond.2023.110019.

[100] S. Jadhav *et al.*, “Manganese dioxide/ reduced graphene oxide composite an electrode material for high-performance solid state supercapacitor,” *Electrochim Acta*, vol. 299, pp. 34–44, Mar. 2019, doi: 10.1016/j.electacta.2018.12.182.

[101] M. Z. Iqbal *et al.*, “Exploring the electrochemical potential of redox-active mixed metal sulfide as an efficient electrode material for supercapacitor-battery hybrid,” *J Mater Sci*, vol. 58, no. 35, pp. 14109–14120, Sep. 2023, doi: 10.1007/s10853-023-08890-w.

[102] W. Kong, C. Lu, W. Zhang, J. Pu, and Z. Wang, “Homogeneous core–shell NiCo 2 S 4 nanostructures supported on nickel foam for supercapacitors,” *J Mater Chem A Mater*, vol. 3, no. 23, pp. 12452–12460, 2015, doi: 10.1039/C5TA02432C.

[103] N. Anisha, M. Isacfranklin, R. Yuvakkumar, and G. Ravi, “Synthesis of heterostructured NiS2/NiS/rGO nanocomposite as an effective nanomaterial for supercapacitor application,” *Electrochim Acta*, vol. 524, p. 145923, Jun. 2025, doi: 10.1016/j.electacta.2025.145923.

[104] W. Liu, X. Li, M. Zhu, and X. He, “High-performance all-solid state asymmetric supercapacitor based on Co3O4 nanowires and carbon aerogel,” *J Power Sources*, vol. 282, pp. 179–186, May 2015, doi: 10.1016/j.jpowsour.2015.02.047.

[105] Y. Jin *et al.*, “Rational design of nickel-cobalt sulfide nanorods grown on graphene with high performance for supercapacitors,” *Diam Relat Mater*, vol. 137, p. 110151, Aug. 2023, doi: 10.1016/j.diamond.2023.110151.

[106] R. Li, S. Wang, Z. Huang, F. Lu, and T. He, “NiCo2S4@Co(OH)2 core-shell nanotube arrays in situ grown on Ni foam for high performances asymmetric supercapacitors,” *J Power Sources*, vol. 312, pp. 156–164, Apr. 2016, doi: 10.1016/j.jpowsour.2016.02.047.

[107] J.-W. Cheng, L.-Y. Lin, W.-L. Hong, L.-Y. Lin, H.-Q. Chen, and H.-X. Lai, “Rational design of nickel cobalt sulfide/cobalt sulfide sheet-on-sheet

structure for asymmetric supercapacitors," *Electrochim Acta*, vol. 283, pp. 1245–1252, Sep. 2018, doi: 10.1016/j.electacta.2018.07.059.

[108] P.-M. Luc, S. Bauer, and J. Kowal, "Reproducible Production of Lithium-Ion Coin Cells," *Energies (Basel)*, vol. 15, no. 21, p. 7949, Oct. 2022, doi: 10.3390/en15217949.

[109] D. Chen, S. Rao, D. Wang, H. Cao, W. Xie, and Z. Liu, "Synergistic leaching of valuable metals from spent Li-ion batteries using sulfuric acid- l-ascorbic acid system," *Chemical Engineering Journal*, vol. 388, p. 124321, May 2020, doi: 10.1016/j.cej.2020.124321.

[110] Md. A. Hasan, R. Hossain, and V. Sahajwalla, "Sustainable regeneration of cathode active materials from spent lithium-ion batteries by repurposing waste coffee powder," *Green Chemistry*, vol. 27, no. 4, pp. 1073–1088, 2025, doi: 10.1039/D4GC05048G.

[111] W. Xuan, A. Chagnes, X. Xiao, R. T. Olsson, and K. Forsberg, "Antisolvent Precipitation for Metal Recovery from Citric Acid Solution in Recycling of NMC Cathode Materials," *Metals (Basel)*, vol. 12, no. 4, p. 607, Mar. 2022, doi: 10.3390/met12040607.

[112] S. Priyadarsini and A. P. Das, "Analytical and structural characterization of waste lithium-ion batteries for their effective recycling strategy," *Environmental Chemistry and Ecotoxicology*, vol. 7, pp. 182–191, 2025, doi: 10.1016/j.enceco.2024.12.004.

[113] N. Conte and J. M. Gómez, "Improving the sorption properties of mesoporous carbons for the removal of cobalt, nickel and manganese from spent lithium-ion batteries effluent," *Sep Purif Technol*, vol. 328, p. 125095, Jan. 2024, doi: 10.1016/j.seppur.2023.125095.

[114] A. Liu *et al.*, "Investigating the Removal of Layered Double Hydroxides in [Ni 0.80 Co 0.15] 0.95-x Al 0.05+x (OH) 2 (x = 0, 0.05) Prepared by Coprecipitation," *J Electrochem Soc*, vol. 165, no. 11, pp. A2781–A2791, Aug. 2018, doi: 10.1149/2.0731811jes.

[115] W. Ben Mbarek, M. Al Harbi, B. Hammami, M. Khitouni, L. Escoda, and J.-J. Suñol, "Nanostructured Mn–Ni Powders Produced by High-Energy Ball-Milling for Water Decontamination from RB5 Dye," *Crystals (Basel)*, vol. 13, no. 6, p. 879, May 2023, doi: 10.3390/cryst13060879.

[116] K. A. Abdullin, M. T. Gabdullin, Z. K. Kalkozova, S. T. Nurbolat, and M. Mirzaeian, "Efficient Recovery Annealing of the Pseudocapacitive Electrode with a High Loading of Cobalt Oxide Nanoparticles for Hybrid Supercapacitor Applications," *Nanomaterials*, vol. 12, no. 20, p. 3669, Oct. 2022, doi: 10.3390/nano12203669.

[117] Y. Zhang *et al.*, "Facile preparation of porous sheet–sheet hierarchical nanostructure NiO/Ni–Co–Mn–O x with enhanced specific capacity and cycling stability for high performance supercapacitors," *RSC Adv*, vol. 10, no. 38, pp. 22422–22431, 2020, doi: 10.1039/D0RA03056B.

[118] C. Zhan and D. Jiang, "Understanding the pseudocapacitance of RuO 2 from joint density functional theory," *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 28, no. 46, p. 464004, Nov. 2016, doi: 10.1088/0953-8984/28/46/464004.

[119] T. Zhou *et al.*, “Ultrathin Co–Fe hydroxide nanosheet arrays for improved oxygen evolution during water splitting,” *RSC Adv*, vol. 7, no. 37, pp. 22818–22824, 2017, doi: 10.1039/C7RA01202K.

[120] Z. Yang, J. Chen, Z. Liang, W. Xie, B. Zhao, and L. He, “Anodic Product-Derived Bi-MOF as Pre-catalyst for Cathodic CO 2 Reduction: A Novel Strategy for Paired Electrolysis,” *ChemCatChem*, vol. 15, no. 2, Jan. 2023, doi: 10.1002/cctc.202201321.

[121] S. Anandan, B. Gnana Sundara Raj, G.-J. Lee, and J. J. Wu, “Sonochemical synthesis of manganese (II) hydroxide for supercapacitor applications,” *Mater Res Bull*, vol. 48, no. 9, pp. 3357–3361, Sep. 2013, doi: 10.1016/j.materresbull.2013.05.021.

[122] G. Fu *et al.*, “Coordination Effect-Promoted Durable Ni(OH)2 for Energy-Saving Hydrogen Evolution from Water/Methanol Co-Electrocatalysis,” *Nanomicro Lett*, vol. 14, no. 1, p. 200, Dec. 2022, doi: 10.1007/s40820-022-00940-3.

[123] C. R. Rajith Kumar, V. S. Betageri, G. Nagaraju, G. H. Pujar, B. P. Suma, and M. S. Latha, “Photocatalytic, nitrite sensing and antibacterial studies of facile bio-synthesized nickel oxide nanoparticles,” *Journal of Science: Advanced Materials and Devices*, vol. 5, no. 1, pp. 48–55, Mar. 2020, doi: 10.1016/j.jsamd.2020.02.002.

[124] Y. Wang, C. Hou, X. Lin, H. Jiang, C. Zhang, and G. Liu, “Dye degradation studies of hausmannite manganese oxide (Mn3O4) nanoparticles synthesized by chemical method,” *Applied Physics A*, vol. 127, no. 4, p. 277, Apr. 2021, doi: 10.1007/s00339-021-04428-6.

[125] A. Sajid, J. Tariq, F. Ahmad, M. M. Baig, I. H. Gul, and U. Habib, “Nanostructured Fe-substituted NiCo2O4@NiMnCo-LDH ternary composite as an electrode material for high-performance supercapacitors,” *J Mater Sci*, vol. 58, no. 11, pp. 4882–4900, Mar. 2023, doi: 10.1007/s10853-023-08336-3.

[126] G. A. M. A. K. F. C. E.A.A. Aboelazm, “Cobalt oxide supercapacitor electrode recovered from spent lithium-ion battery, chemistry of advanced materials, ,” *Chem. Adv. Mater. 3 (4) (2018) 67–74.*.

[127] M. M. Hussain, M. M. Rahman, and A. M. Asiri, “Ultrasensitive and selective 4-aminophenol chemical sensor development based on nickel oxide nanoparticles decorated carbon nanotube nanocomposites for green environment,” *Journal of Environmental Sciences*, vol. 53, pp. 27–38, Mar. 2017, doi: 10.1016/j.jes.2016.03.028.

[128] M. R. da Silva Pelissari, E. Archela, C. R. T. Tarley, and L. H. Dall’Antonia, “Ascorbic acid electrocatalytic activity in different electrolyte solutions using electrodeposited Co(OH)2,” *Ionics (Kiel)*, vol. 25, no. 4, pp. 1911–1920, Apr. 2019, doi: 10.1007/s11581-019-02845-5.

[129] J. A. O. O. O. S. O. A. O. J. W. O. M. A. O. O. M. A. E. E. E. E. A.S. Adekunle, “Comparative catalytic properties of Ni(OH)2 and NiO nanoparticles towards the degradation of nitrite (NO2) and nitric oxide (NO),” *Int. J. Electrochem. Sci. 9 (2014) 3008–3021.*.

[130] M. Parastar Gharehlar, S. Sheshmani, F. R. Nikmaram, and Z. Doroudi, "Synergistic potential in spinel ferrite MFe2O4 (M = Co, Ni) nanoparticles-mediated graphene oxide: Structural aspects, photocatalytic, and kinetic studies," *Sci Rep*, vol. 14, no. 1, p. 4625, Feb. 2024, doi: 10.1038/s41598-024-55452-4.

[131] E. F. Zeid, F. M. Obiedallah, A.-H. Abu-Sehly, W. A. A. Mohamed, and M. A. El-Aal, "A comparative study of single and bi-doped Co3O4 nanocatalysts for the photodegradation of methyl orange dye," *J Mol Struct*, vol. 1293, p. 136203, Dec. 2023, doi: 10.1016/j.molstruc.2023.136203.

[132] L. B. Varela, F. Fernandes, A. Cavaleiro, and A. P. Tschiptschin, "NbC-Ni coatings deposited by DC reactive magnetron sputtering: Effect of Ni content on mechanical properties, thermal stability and oxidation resistance," *Surf Coat Technol*, vol. 349, pp. 1018–1031, Sep. 2018, doi: 10.1016/j.surfcoat.2018.06.068.

[133] A. Biswal *et al.*, "Influence of alternative alkali reagents on Fe removal during recovery of Mn as Electrolytic Manganese Dioxide (EMD) from Mn sludge," *Hydrometallurgy*, vol. 140, pp. 151–162, Nov. 2013, doi: 10.1016/j.hydromet.2013.10.001.

[134] K. B. Ibrahim *et al.*, "Enhanced Oxygen Evolution Reaction Performance of Niobium–Cobalt Oxide Catalysts in Acidic and Alkaline Media," *Adv Sustain Syst*, vol. 9, no. 8, Aug. 2025, doi: 10.1002/adsu.202500385.

[135] U. Shuaib *et al.*, "Novel synthesis of nickel oxide-copper hexacyanoferrate binary hybrid nanocomposite for high-performance supercapacitor application," *Journal of Solid State Electrochemistry*, vol. 27, no. 3, pp. 715–725, Mar. 2023, doi: 10.1007/s10008-022-05357-x.

[136] D. Han, Y. Shen, Y. Zhao, Y. Pan, J. Wei, and Y. Wei, "Porously nanostructured MnO/C composites directed from polydopamine as high-performance supercapacitor electrodes," *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, vol. 32, no. 5, pp. 5781–5789, Mar. 2021, doi: 10.1007/s10854-021-05298-7.

[137] R. Li, B. Hu, T. Yu, H. Chen, Y. Wang, and S. Song, "Insights into Correlation among Surface-Structure-Activity of Cobalt-Derived Pre-Catalyst for Oxygen Evolution Reaction," *Advanced Science*, vol. 7, no. 5, Mar. 2020, doi: 10.1002/advs.201902830.

[138] D. Chu *et al.*, "Nickel/Cobalt Molybdate Hollow Rods Induced by Structure and Defect Engineering as Exceptional Electrode Materials for Hybrid Supercapacitor," *Chemistry – A European Journal*, vol. 27, no. 32, pp. 8337–8343, Jun. 2021, doi: 10.1002/chem.202100265.

[139] B. Liu *et al.*, "Oxygen-Deficient Homo-Interface toward Exciting Boost of Pseudocapacitance," *Adv Funct Mater*, vol. 30, no. 14, Apr. 2020, doi: 10.1002/adfm.201909546.

[140] A. I. Abdel-Salam, S. Y. Attia, F. I. El-Hosiny, M. A. Sadek, S. G. Mohamed, and M. M. Rashad, "Facile one-step hydrothermal method for NiCo2S4/rGO nanocomposite synthesis for efficient hybrid supercapacitor electrodes," *Mater Chem Phys*, vol. 277, p. 125554, Feb. 2022, doi: 10.1016/j.matchemphys.2021.125554.

[141] Y. Bu *et al.*, “MOF-Derived Urchin-like Co9S8-Ni3S2 Composites on Ni Foam as Efficient Self-Supported Electrocatalysts for Oxygen Evolution Reaction,” *Batteries*, vol. 9, no. 1, p. 46, Jan. 2023, doi: 10.3390/batteries9010046.

[142] A. M. Alanazi *et al.*, “Structural Investigations of α-MnS Nanocrystals and Thin Films Synthesized from Manganese(II) Xanthates by Hot Injection, Solvent-Less Thermolysis, and Doctor Blade Routes,” *ACS Omega*, vol. 6, no. 42, pp. 27716–27725, Oct. 2021, doi: 10.1021/acsomega.1c02907.

[143] D. Li, Y. Gong, and C. Pan, “Facile synthesis of hybrid CNTs/NiCo2S4 composite for high performance supercapacitors,” *Sci Rep*, vol. 6, no. 1, p. 29788, Jul. 2016, doi: 10.1038/srep29788.

[144] S. Xue *et al.*, “Dual anionic doping strategy towards synergistic optimization of Co9S8 for fast and durable sodium storage,” *Energy Storage Mater*, vol. 55, pp. 33–41, Jan. 2023, doi: 10.1016/j.ensm.2022.11.040.

[145] S. Ranganatha and N. Munichandraiah, “γ-MnS nanoparticles anchored reduced graphene oxide: Electrode materials for high performance supercapacitors,” *Journal of Science: Advanced Materials and Devices*, vol. 3, no. 3, pp. 359–365, Sep. 2018, doi: 10.1016/j.jsamd.2018.07.001.

[146] H. Chen, J. Jiang, Y. Zhao, L. Zhang, D. Guo, and D. Xia, “One-pot synthesis of porous nickel cobalt sulphides: tuning the composition for superior pseudocapacitance,” *J Mater Chem A Mater*, vol. 3, no. 1, pp. 428–437, 2015, doi: 10.1039/C4TA04420G.

[147] J. Huo, J. Wu, M. Zheng, Y. Tu, and Z. Lan, “Flower-like nickel cobalt sulfide microspheres modified with nickel sulfide as Pt-free counter electrode for dye-sensitized solar cells,” *J Power Sources*, vol. 304, pp. 266–272, Feb. 2016, doi: 10.1016/j.jpowsour.2015.11.062.

[148] S. Yasa, B. Birol, and M. Gencten, “Recovery of cobalt as CoS from spent Li-ion batteries and investigation of its use as an electrode material for supercapacitors,” *New Journal of Chemistry*, vol. 47, no. 13, pp. 6224–6234, 2023, doi: 10.1039/D3NJ00380A.

[149] S. Yasa, B. Birol, K. B. Donmez, and M. Gencten, “Recovery of cobalt based materials from spent Li-ion batteries and their use as electrode material for supercapacitor,” *J Energy Storage*, vol. 81, p. 110291, Mar. 2024, doi: 10.1016/j.est.2023.110291.

[150] O. Gharbi, M. T. T. Tran, B. Tribollet, M. Turmine, and V. Vivier, “Revisiting cyclic voltammetry and electrochemical impedance spectroscopy analysis for capacitance measurements,” *Electrochim Acta*, vol. 343, p. 136109, May 2020, doi: 10.1016/j.electacta.2020.136109.

[151] V. Subramanian, H. Zhu, R. Vajtai, P. M. Ajayan, and B. Wei, “Hydrothermal Synthesis and Pseudocapacitance Properties of MnO 2 Nanostructures,” *J Phys Chem B*, vol. 109, no. 43, pp. 20207–20214, Nov. 2005, doi: 10.1021/jp0543330.

[152] F. Tao, Y.-Q. Zhao, G.-Q. Zhang, and H.-L. Li, “Electrochemical characterization on cobalt sulfide for electrochemical supercapacitors,”

Electrochem commun, vol. 9, no. 6, pp. 1282–1287, Jun. 2007, doi: 10.1016/j.elecom.2006.11.022.

[153] M. K. Paliwal and S. K. Meher, "Co 3 O 4 /NiCo 2 O 4 Perforated Nanosheets for High-Energy-Density All-Solid-State Asymmetric Supercapacitors with Extended Cyclic Stability," *ACS Appl Nano Mater*, vol. 3, no. 5, pp. 4241–4252, May 2020, doi: 10.1021/acsanm.0c00419.

[154] R. B. Rakhi, W. Chen, D. Cha, and H. N. Alshareef, "Substrate Dependent Self-Organization of Mesoporous Cobalt Oxide Nanowires with Remarkable Pseudocapacitance," *Nano Lett*, vol. 12, no. 5, pp. 2559–2567, May 2012, doi: 10.1021/nl300779a.

[155] K. Subramani, N. Sudhan, R. Divya, and M. Sathish, "All-solid-state asymmetric supercapacitors based on cobalt hexacyanoferrate-derived CoS and activated carbon," *RSC Adv*, vol. 7, no. 11, pp. 6648–6659, 2017, doi: 10.1039/C6RA27331A.

[156] B. Yao *et al.*, "Paper-based solid-state supercapacitors with pencil-drawing graphite/polyaniline networks hybrid electrodes," *Nano Energy*, vol. 2, no. 6, pp. 1071–1078, Nov. 2013, doi: 10.1016/j.nanoen.2013.09.002.

[157] Y. Zhu, C. Cao, S. Tao, W. Chu, Z. Wu, and Y. Li, "Ultrathin Nickel Hydroxide and Oxide Nanosheets: Synthesis, Characterizations and Excellent Supercapacitor Performances," *Sci Rep*, vol. 4, no. 1, p. 5787, Aug. 2014, doi: 10.1038/srep05787.

[158] J. Zhu, W. Zhou, Y. Zhou, X. Cheng, and J. Yang, "Cobalt Sulfide/Reduced Graphene Oxide Nanocomposite with Enhanced Performance for Supercapacitors," *J Electron Mater*, vol. 48, no. 3, pp. 1531–1539, Mar. 2019, doi: 10.1007/s11664-018-06910-z.

[159] X. Meng, J. Deng, J. Zhu, H. Bi, E. Kan, and X. Wang, "Cobalt Sulfide/Graphene Composite Hydrogel as Electrode for High-Performance Pseudocapacitors," *Sci Rep*, vol. 6, no. 1, p. 21717, Feb. 2016, doi: 10.1038/srep21717.

[160] S. J. Patil, J. H. Kim, and D. W. Lee, "Graphene-nanosheet wrapped cobalt sulphide as a binder free hybrid electrode for asymmetric solid-state supercapacitor," *J Power Sources*, vol. 342, pp. 652–665, Feb. 2017, doi: 10.1016/j.jpowsour.2016.12.096.

[161] N. He *et al.*, "Pyrolytic-carbon coating in carbon nanotube foams for better performance in supercapacitors," *J Power Sources*, vol. 343, pp. 492–501, Mar. 2017, doi: 10.1016/j.jpowsour.2017.01.091.

[162] O. Aydin, B. Birol, and M. Gencten, "Production of ZnS based supercapacitor electrode material from ferrochrome ash waste," *Ionics (Kiel)*, vol. 29, no. 8, pp. 3335–3352, Aug. 2023, doi: 10.1007/s11581-023-05018-7.

[163] D. Khalafallah, Z. Wu, M. Zhi, and Z. Hong, "Rational Design of Porous Structured Nickel Manganese Sulfides Hexagonal Sheets-in-Cage Structures as an Advanced Electrode Material for High-Performance Electrochemical Capacitors," *Chemistry – A European Journal*, vol. 26, no. 10, pp. 2251–2262, Feb. 2020, doi: 10.1002/chem.201904991.

[164] J. Cao *et al.*, “One-pot synthesis of porous nickel–manganese sulfides with tuneable compositions for high-performance energy storage,” *J Solgel Sci Technol*, vol. 85, no. 3, pp. 629–637, Mar. 2018, doi: 10.1007/s10971-018-4580-7.

[165] E. Mousa *et al.*, “Characterization and Thermal Treatment of the Black Mass from Spent Lithium-Ion Batteries,” *Sustainability*, vol. 15, no. 1, p. 15, Dec. 2022, doi: 10.3390/su15010015.

[166] A. Cornelio *et al.*, “Recovery of NMC-lithium battery black mass by microwave heating processes,” *Energy Storage Mater*, vol. 72, p. 103703, Sep. 2024, doi: 10.1016/j.ensm.2024.103703.

TEZDEN ÜRETİLMİŞ YAYINLAR

Makaleler

1. O. Onar, S. Yasa, O. Aydin, B. Birol, M. Gencten, Recycling and utilization of cobalt, nickel, and manganese from black mass of spent Li-Ion batteries for supercapacitor applications, Sep Purif Technol 378 (2025) 134695. https://doi.org/10.1016/J.SEPPUR.2025.134695.

2. Recovery of Cobalt, Nickel and Manganese from Spent Li-Ion Battery Black Mass as Mixed Metal Sulfides for Asymmetric Supercapacitor Electrodes (Dergide değerlendirme sürecinde)

Projeler

1. ‘‘Endüstriyel ve Organik Atıklardan Geri Dönüştürülen Malzemelerle Bağlayıcı Kullanmadan Yüksek Performanslı Esnek Tip Asimetrik Süperkapasitörlerin Geliştirilmesi’’, TÜBİTAK Projesi, 123M490, Araştırmacı Bursiyer, 2024