T.C.

YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

MOLİBDENDİSÜLFİT ESASLI MALZEMELERİN SENTEZİ VE SÜPERKAPASİTÖR UYGULAMALARININ İNCELENMESİ

Özge DEMİR

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

Malzeme Programı

Danışman

Doç. Dr. Metin GENÇTEN

Mayıs, 2022

T.C.

YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

MOLİBDENDİSÜLFİT ESASLI MALZEMELERİN SENTEZİ VE SÜPERKAPASİTÖR UYGULAMALARININ İNCELENMESİ

Özge DEMİR tarafından hazırlanan tez çalışması 31.05.2022 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı, Malzeme Programı **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Doç. Dr. Metin GENÇTEN
Yıldız Teknik Üniversitesi
Danışman

Jüri Üyeleri

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

Dr. Öğr. Üyesi Burak BİROL, Üye
Yıldız Teknik Üniversitesi _____

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

Danışmanım Doç.Dr.Metin GENÇTEN sorumluluğunda tarafımca hazırlanan Molibdendisülfit Esaslı Malzemelerin Sentezi ve Süperkapasitör Ugulamalarının 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.

Özge DEMİR

İmza

Bu çalışma, Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu Bilim İnsanı Destek Programları Başkanlığı'nın (TÜBİTAK-BİDEB) 2210-C Öncelikli Alanlar Burs Programı projesi ile desteklenmiştir

Aileme

TEŞEKKÜR

2210-C Yurt İçi Öncelikli Alanlar Yüksek Lisans Burs Programı bünyesinde tanıdığı bursiyerlik imkânı için TÜBİTAK BİDEB (Bilim İnsanı Destek Programları Başkanlığı)' e teşekkürlerimi ve saygılarımı sunarım.

Çalışmalarım süresince bilgi ve tecrübelerinden yararlandığım, önerileri, yol göstericiliği, her daim olumlu yaklaşımlarıyla beni motive eden ve destekleyen ayrıca değerli danışman hocam sayın Doç. Dr. Metin GENÇTEN'e sonsuz teşekkürlerimi ve saygılarımı sunarım.

Tez çalışmam süresince Elektroanalitik Kimya Araştırma Laboratuvar imkânlarını sunan hocam sayın Prof. Dr. Yücel ŞAHİN'e saygılarımı sunar emeği için teşekkürlerimi sunarım.

Laboratuvar çalışmalarım süresince huzurlu bir çalışma ortamı sağlayıp desteklerini bende esirgemeyen zorda kaldığım her süreçte yardımcı olan Ayşe Vidat KESKİN, Hilal Yıldırım Kalyon ve Elektroanalitik Kimya Araştırma Ekibimizin tüm değerli üyelerine teşekkür ederim.

Bu süreçte de destek ve yardımlarını benden esirgemeyen herzaman yanımda olan değerli dostlarım Gamze DEMİRTAŞ, Esra BOZKUŞ, Hilal ULUKÖYLÜ, Esra KAYA'ya teşekkür ederim.

Tüm hayatım boyunca maddi ve manevi beni destekleyen, hiçbir zaman yalnız bırakmayan babam Metin DEMİR, annem Şükriye DEMİR ve kardeşlerim Aslı DEMİR, Enes DEMİR, Can Demir, Ecrin DEMİR'e sonsuz teşekkür ve minnetlerimi sunarım.

Özge DEMİR

İÇİNDEKİLER

SİMGE LİSTESİ viii

KISALTMA LİSTESİ ix

ŞEKİL LİSTESİ x

TABLO LİSTESİ xii

ÖZET xiii

ABSTRACT xv

1 GİRİŞ 1

1.1 Literatür Özeti 1

1.2 Tezin Amacı 2

1.3 Hipotez 3

2 ENERJİ 4

2.1 Enerji 4

2.1.1 Geleneksel Enerji Kaynakları 4

2.1.2 Yenilenebilir Enerji Kaynakları 5

2.2 Enerji Depolama Sistemleri 8

2.3 Süperkapasitörler 10

2.3.1 Hibrit Kapasitörler 12

2.3.2 Elektrikli Çift Katmanlı Kapasitör 13

2.3.3 Psödokapasitör 14

2.3.4 Elektrolit 15

2.3.5 Seperetör 17

2.3.6 Elektrot 17

2.4 İki Boyutlu Nano Malzemeler 18

2.4.1 Molibdendisülfit 21

2.4.2 Molibdendisülfit Üretim Yöntemleri 23

3 MATERYAL VE YÖNTEM 24

3.1 Dönüşümlü Voltametri 26

3.2 Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi 26

3.3 Çalışmada Kulanılan Cihazlar 27

3.3.1 Taramalı Elektron Mikroskobu 28

3.3.2 Galvanostatik Şarj Deşarj 28

3.4 MoS2 Sentezinde Kullanılan Kimyasal ve Elektrotlar 28
4 SONUÇ VE ÖNERİLER **31**
4.1 Elektrokimyasal MoS_2 Sentezinde Potansiyel Aralık Optimizasyonu ve Elektrotların Karekterizasyonu 31
4.2 Elektrokimyasal MoS_2 Sentezinde Döngü Sayısı Optimizasyonu ve Elektrotların Karekterizasyonu..... 38
4.3 Elektrokimyasal MoS_2 Sentezinde Asit Derişimi Optimizasyonu ve Elektrotların Karekterizasyon 46
4.4 Elektrokimyasal MoS_2 Sentezinde Na2Mo4 Optimizasyonu ve Elektrotların Karekterizasyon 52
4.5 MoS_2 Esaslı Elektrotun Süperkapasitör Uygulaması için Dönüşümlü Şarj –Deşarj Testi 59
4.6 Genel Değerlendirme..... 61
KAYNAKÇA 63
TEZDEN ÜRETİLMİŞ YAYINLAR 71

SİMGE LİSTESİ

Å	Angstrom
A	Alan
Cdl	Çift Tabaka Kapasitansı
R	Çözelti Direnci
°	Derece
E	Enerji
mA	Mili Amper
M	Molar
nm	Nano metre
V	Potansiyel
$mF.\ cm^{-2}$	Spesifik Kapasitans
$mV.\ s^{-1}$	Tarama hızı
W	Warburg empedansı
Rct	Yük transfer direnci
T	Zaman

KISALTMA LİSTESİ

CV	Cyclic Voltammetry (Dönüşümlü Voltemetri)
EC	Elektrokimyasal Süperkapasitör
EDLC	Elektrikli Çift Katmanlı Kapasitör
EDL	Elektrikli Çift Katman
ESS	Enerji Depolama Sistemleri
EIS	Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi
ESPW	Elektrokimyasal Sabit Potensiyel Aralık
ESR	Equivalent Series Resistance (Eşdeğer Seri Direnci)
GCD	Galvonastatic Charge-Discharge(Galvonastatik Şarj-Deşarj)
H2SO4	Sülfürik Asit
Na2MoO4	Sodyummolibdat
PSC	Psödokapasitör
SSA	Spesifik Yüzey Alan
TMD	Geçiş metali dikalkojenitleri

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 2.1 Geleneksel kapasitörler, süper kapasitörler ve piller için karakteristik ana hatlar....10

Şekil 2.2 Farklı enerji depolama ve dönüştürme cihazları için güç yoğunluğunun bir fonksiyonu olarak enerji yoğunluğu....10

Şekil 2.3 Kapasitörlerin sınıflandırılması....12

Şekil 2.4 Elektrokimyasal süper kapasitörler için elektrolitlerin sınıflandırılması....16

Şekil 2.5 Farklı süperkapasitörlere ait elektrotların sınıflandırılması....18

Şekil 2.6 Grafen, h-BN, TMD'ler, MOF'ler, COF'ler, MXenler, LDH'ler, oksitler, metaller ve BP gibi farklı türde tipik ultra ince 2D nanomalzemelerin şematik olarak gösterimi....19

Şekil 2.7 a)MoS2 yapısının üç boyutlu görünümü b) 2H, 3R ve IT yapısal politiple....21

Şekil 2.8 2H MoS2'de farklı katmanlar arasındaki mesafeler....22

Şekil 3.1 a)Üretilmiş simetrik Co3O4 tabanlı simetrik süper kapasitörlerin tipik Nyquist grafiği b)Difüzyonlu redoks sistemi için karmaşık düzlem (Nyquist) grafiği....27

Şekil 4.1 Farklı potansiyel aralıklarda hazırlanmış olan MoS2 kaplı MoS-AD1, MoS-AD2 MoS-AD3, MoS-AD4, MoS-AD5 ve MoS-AD6 elektrotlara ait potansiyel aralık voltamogramları....32

Şekil 4.2 Farklı potansiyel aralıklarda hazırlanmış olan MoS2 kaplı a) MoS-AD1 b) MoS-AD6 c) MoS-AD4 elektrotlarına ait XRD desenleri....34

Şekil 4.3 Farklı potansiyel aralıklarda hazırlanmış olan MoS2 kaplı elektrotlara ait a) boş kalem b) (-1.6V)-(+0.4V) c) (-1.4V)-(+0.4V) d) (-1.6V)-(+1.5V) 30000X büyütmede elde edilmiş olan SEM görüntüleri....36

Şekil 4.4 Farklı potansiyel aralıklarda hazırlanmış olan MoS2 kaplı elektrotlara ait a)(-1.6V)-(+0.4V) b)(-1.4V)-(+0.4V) c)(-1.6V)-(+1.5V) potansiyel aralıklarının EDAX -MAP görüntüleri....38

Şekil 4.5 Farklı döngü sayılarında hazırlanmış olan MoS2 kaplı MoS-D1, MoS-D2 ,MoS-D3, MoS-D4, MoS-D5, MoS-D6 elektrotlarının dönüşümlü voltamogramları....40

Şekil 4.6 Farklı döngü sayılarında hazırlanmış olan MoS2 kaplı MoS-D1, MoS-D2 ,MoS-D3, MoS-D4, MoS-D5, MoS-D6 elektrotlarına ait EIS grafiği....41

Şekil 4.7 Farklı döngü sayılarında hazırlanmış olan MoS2 kaplı elektrotlara ait a)5 döngü ,b)10 döngü ,c)30 döngü ve d) 50 döngü 30000X büyütmede elde edilmiş olan SEM görüntüleri....43

Şekil 4.8 Farklı döngü sayılarında hazırlanmış olan MoS2 kaplı elektrotlara ait a)5 döngü b)10 döngü c)30 döngü d) 50 döngü EDAX MAP görüntüleri kapasitörlerin....44

Şekil 4.9 10 Döngüde hazırlanmış MoS-D2 elektrotunun XRD deseni....45

Şekil 4.10 Farklı asidik derişimlerde hazırlanmış MoS2 kaplı MoS-SA1, MoS-SA2, MoS-SA3, MoS-SA4, MoS-SA5,MoS-A6,MoS-A7 elektrotlarının dönüşümlü voltamogram 47

Şekil 4.11 Farklı asidik derişimlerde hazırlanmış MoS2 kaplı MoS-SA1, MoS-SA2, MoS-SA3, MoS-SA4, MoS-SA5,MoS-A6,MoS-A7 elektrotlarına ait EIS grafiği 47

Şekil 4.12 Farklı asidik derişimlerde hazırlanmış MoS2 kaplı a)0.1 M H2SO4 b) 0.5 M H2SO4 c)2 M H2SO4 d)5 M H2SO4 elektrotlarının 50000X büyütmede elde edilmiş olan SEM görüntüleri kapasitörlerin sınıflandırılması 49

Şekil 4.13 Farklı asidik derişimlerde hazırlanmış MoS2 kaplı a)0,1 M H2SO4 b) 0,5 M H2SO4 c)2 M H2SO4 d)5 M H2SO4 elektrotlarının EDAX MAP görüntüleri 50

Şekil 4.14 0.5 M sülfirik asit derişiminde hazırlanmış MoS-SA2 elektrotuna ait XRD 51

Şekil 4.15 Farklı sodyummolibdat derişimlerinde hazırlanmış MoS2 kaplı MoS-NA1 ,MoS-NA2 ,MoS-NA3, MoS-NA4 ,MoS-NA5 elektrotlarının dönüşümlü voltamogram 53

Şekil 4.16 Farklı sodyummolibdat derişimlerinde hazırlanmış MoS2 kaplı MoS-NA1 ,MoS-NA2 ,MoS-NA3, MoS-NA4 ,MoS-NA5 elektrotlarının EIS grafiği 54

Şekil 4.17 Farklı sodyummolibdat derişimlerinde hazırlanmış MoS2 Kaplı a)0,05 M Na2MoO4 b) 0,1 M Na2MoO4 c)0,15M Na2MoO4 d)0,3 M Na2MoO4 elektrotlarının 30000X büyütmede elde edilmiş olan SEM görüntüleri.....55

Şekil 4.18 Farklı sodyummolibdat derişimlerinde hazırlanmış MoS2 kaplı a)0.05 M Na2MoO4 b) 0.1 M Na2MoO4 c)0.15M Na2MoO4 d)0.3 M Na2MoO4 elektrotlarına ait EDAX MAP görüntüleri.....57

Şekil 4.19 0,15 M sodyummolibdat derişiminde hazırlanmış MoS-NA3 elektrotuna ait XRD.....58

Şekil 4.20 0,15 M sodyummolibdat derişiminde hazırlanmış MoS-NA3 elektrotuna ait XPS.....58

Şekil 4.21 Optimum aralıklarda sentezlenmiş MoS-SA1,Mo-SD2-MoS-NA3 elektrotlarının süperkapasitör uygulamasına ait şarj –deşarj grafiği 59

TABLO LİSTESİ

Tablo 3.1 Kullanılan yöntem/ Cihaz-marka 27

Tablo 3.2 Elektrokimyasal olarak farklı aralıklarda sentezlenen elektrotlar 29

Tablo 4.1 5,10,20,30,40,50 döngülerinde hazırlanmış MoS_2 kaplı elektrotlara ait EIS değerleri 41

Tablo 4.2 Farklı asidik derişimlerde hazırlanmış MoS2 kaplı MoS-SA1, MoS-SA2, MoS-SA3, MoS-SA4, MoS-SA5,MoS-A6,MoS-A7 elektrotlarına ait EIS tablosu 48

Tablo 4.3 Farklı sodyummolibdat derişimlerinde hazırlanmış MoS-NA1 ,MoS-NA2 ,MoS-NA3, MoS-NA4 ,MoS-NA5 elektrotlarının EIS değerleri 54

Tablo 4.4 Farklı yöntemlerle sentezlenmiş MoS_2 esaslı süperkapasitör değerleri 60

ÖZET

MOLİBDENDİSÜLFİT ESASLI MALZEMELERİN SENTEZİ VE SÜPERKAPASİTÖR UYGULAMALARININ İNCELENMESİ

Özge Demir

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

Yüksek Lisans Tezi

Danışman: Doç. Dr. Metin GENÇTEN

Bu tez çalışmasında literatürde ilk kez dönüşümlü voltametri tekniği kullanılarak molibdendisülfit (MoS_2) esaslı 2 boyutlu malzemeler oda koşullarında tek basamakta üretilmiş ve bu malzemeler süperkapasitörlerde elektrot malzemesi olarak kullanılmıştır. Sentezin başarısını etkileyen faktörler olan destek elektrolit derişimi, çıkış maddesi derişimi ve döngü sayısı paremetreleri optimize edilerek bu paremetreler için optimum değerler sırasıyla 0.5M, 0.15M ve 10 döngü olarak belirlenmiştir. Üretilen MoS2 kaplı elektrotlar, spektroskobik, mikroskobik yöntemler kullanılarak karekterize edilmiştir. Üretilen malzemelerin kimyasal karakterizasyonları, X-ışınları fotoelektron spektroskopisi, X-ışını kırınım difraktometresi (XRD) ve SEM-EDX analizleri ile incelenmiş olup ayrıca kompozit malzemelerin yüzey morfolojileri ise SEM (Taramalı Elektron Mikroskobu) kullanılarak incelenmiştir. Son olarak, üretilmiş olan MoS_2 esaslı malzemeler süperkapasitörlerde elektrot bileşeni olarak kullanılmıştır. Üretilmiş olan süperkapasitörler, dönüşümlü voltametri ve elektrokimyasal empedans spektroskopisi yöntemleri ile karakterize edilerek ve bu sistemlerin kapasitif davranışlarının döngü sayısına göre değişimleri dönüşümlü şarj-deşarj tekniği kullanılarak incelenmiştir. En yüksek spesifik kapasitans değeri MoS-NA3 elektrot malzemesi olarak kullanıldığı durumda 1.0M H_2SO_4 destek elektrotlitinde 10 mA. cm^{-2} şarj deşarj akım yoğunluğuda 140mF. cm^{-2} olarak belirlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Enerji, süperkapasitörler, elektrokimyasal empedans spektroskopisi, dönüşümlü voltametri, 2 boyutlu malzeme MoS_2

ABSTRACT

SYNTHESIS OF MOLYBDENEDISULFIDE BASED MATERIALS AND INVESTIGATION OF SUPERCAPACITOR APPLICATIONS

Özge DEMİR

Department of Metallurgy and Materials Engineering

Master of Science Thesis

Advisor: Assoc. Prof. Dr Metin GENÇTEN

In this thesis, for the first time in the literature, molybdenum disulfide (MoS_2) based 2-dimensional materials were produced in a single step at room conditions using the cyclic voltammetry technique and these materials were used as electrode materials in supercapacitors. The supporting electrolyte concentration, starting material concentration and cycle number parameters, which are the factors affecting the success of the synthesis, were optimized and the optimum values for these parameters were determined as 0.5M, 0.15M and 10 cycles, respectively. The produced MoS_2 coated electrodes were characterized using spectroscopic and microscopic methods. The chemical characterizations of the produced materials were examined by X-ray photoelectron spectroscopy, X-ray diffraction diffractometry (XRD) and SEM-EDX analysis, and the surface morphologies of the composite materials were examined using SEM (Scanning Electron Microscopy). Finally, the produced MoS_2 based materials were used as electrode components in supercapacitors. The produced supercapacitors were characterized by cyclic voltammetry and electrochemical impedance spectroscopy methods and the changes in the capacitive behavior of these systems according to the number of cycles were investigated using the alternating charge-discharge technique. The highest specific capacitance value was determined as 10mA.cm^{-2} charge-discharge current density in 1.0M H_2SO_4 support electrode and 140mF.cm^{-2} when MoS-NA3 was used as the electrode material.

Keywords: Energy, supercapacitors, electrochemical impedance spectroscopy, cyclic voltammetry, 2-dimensional material MoS_2

1
GİRİŞ

1.1 Literatür Özeti

Artan enerji talepleri, her geçen gün bilim insanlarını üstün güç ve enerji yoğunluklarına sahip verimli enerji depolama cihazları tasarlamaya yönlendirmektedir. Bu bağlamda, süperkapasitörler, geleneksel pillere kıyasla yüksek güç yoğunluğu, hızlı şarj/deşarj oranları ve daha uzun çevrim ömrü gibi önemli enerji depolama özellikleri sayesinde büyük ilgi çekmektedirler [1], [2]. Elektrolit iyonlarının fiziksel adsorpsiyonu/desorpsiyonu yoluyla enerji depolanması, süperkapasitörler için hızlı şarj/deşarj oranı ve daha uzun çevrim ömrü sağlar [3]. Böylece, süperkapasitörler en iyi alternatif enerji depolama cihazlarından biri olarak işlev görürler. Süperkapasitörler diğer bir ismiyle elektrokimyasal kapasitörler, elektrot-elektrolit ara yüzeyindeki ara tabakaya yük transferiyle elektrik enerjisini depolayabilen enerji depolama aygıtlarıdır. Süperkapasitörler, hibrit ve elektrikli araçlarda, yenilebilir enerji kaynaklarının kesintisiz kullanımlarının sağlanmasında, taşınabilir küçük aygıtlarda, laptop, kamera, elektrikli el aletleri ve cep telefonu gibi taşınabilir aygıtlarda, asansör, vinç ve hibrit elektrikli araçlarda kullanılmaktadır. Son zamanlarda, karbon nanotüpler (CNT'ler) [4], indirgenmiş grafen oksit (RGO)[5], metal oksitler [6], iletken polimerler [7] gibi farklı malzemeler süperkapasitör uygulamaları için elektrot malzemeleri olarak kullanılmışlardır. Ancak bu noktada metal oksitlerin yüksek maliyetleri, iletken polimerlerin düşük mekanik kararlılıkları ve karbon esaslı sistemlerin yüksek yüzey dirençleri önemli sorunlar oluşturmaktadır. Bu sebeple, geleceğin malzeme teknolojisini şekillendiren iki boyutlu (2D) malzeme teknolojileri, süperkapasitör elektrot malzemesi olarak önemli bir alternatif oluşturmaktadır. Özellikle, malzeme teknolojisinde gözlenen gelişmeye paralel olarak ilgili istemlerin her geçen gün düşen üretim maliyetleri bu sistemleri süperkapasitör elektrot malzemesi olarak daha da cazip bir hale getirmektedir.

Tek katmanlı malzemeler olarak adlandırılan iki boyutlu (2D) malzemeler, tek katmanlı bir atom tabakasından oluşan kristalimsi malzemelerdir. MoS2 esaslı malzemeler gösterdikleri üstün fiziksel kimyasal optik özellikleri sayesinde 2D malzemeler arasında öne çıkmış ve dünya çapında büyük ilgi görmeyi başarmıştır. Molibdendisülfit bileşiğinde, molibden (Mo) ve sülfür (S) atomları, bir MoS2 tabakası oluşturmak için zincir biçiminde bağlanır. Ardışık MoS2 katmanları, Van der Walls çekim kuvveti ile birbirine zayıf etkileşimli bir şekilde bağlanmıştır. Günümüzde MoS2 esaslı malzemeler, piezoelektrikler [8], sensörler [9], elektrokatalizörler [10], hidrojen depolama [11], Li-ion piller[12], [13] , süperkapasitör elektrot malzemeleri [14] gibi birçok farklı uygulamada kullanılmaktadır. MoS2'nin metal oksit ve grafen oksite göre en önemli avantajlarından biri daha yüksek iletkenliğe sahip olmasıdır. Şimdiye kadar, MoS2 filminin kimyasal sentezi ve süper kapasitif özellikleri üzerine çalışmalar yapılmıştır ancak bu sistemlerde yeni alternatiflere ihtiyaç bulunmaktadır. Bir literatür incelemesi olarak, Krushnamurthy ve ark. [15] kimyasal olarak hazırlanmış MoS2 nanoyapısının 92.85 F.g-1 spesifik kapasitansını (Cs) rapor etmişlerdir. Ayrıca Wang ve ark. [16] 142 F.g-1 spesifik kapasitans değerine ulaşmış olan MoS2 nanoküresini ürettikleri rapor etmişlerdir.

Tez kapsamında üretilmesi öngörülen, düşük maliyet ve yüksek spesifik kapasitansa sahip süperkapasitörlerin elektrikli arabalarda, havacılık ve uzay sanayi gibi alanlarda, kalkış esnasında yüksek enerji gerektiren sistemlerde kullanılabilecekleri göz önüne alındığında, ilgili sistemler ülkemizin enerji depolama sistemleri üretimi teknolojisine önemli bir katkı sağlayabileceği öngörülmektedir.

1.2 Tezin Amacı

Bu tez çalışmasında, dönüşümlü voltametri yöntemi kullanılarak MoS2 malzemelerin tek basamakta ve oda koşullarında sentezlenmesi ve bu malzemelerin süperkapasitörlerin elektrot bileşeni olarak kullanılarak süperkapasitörlerin performanslarının artırılması amaçlanmıştır. Bu bağlamda tez çalışmasında temel olarak yüksek çevrim ömrüne ve yüksek spesifik kapasitansa sahip süperkapasitörlerin üretilmesi hedeflenmektedir

1.3 Hipotez

Yapılan tez çalışmasında dönüşümlü voltametri tekniği kullanılarak oda koşullarında ve tek basamakta MoS2 esaslı malzemelerin üretilmeleri ve bu malzemelerin elektrot malzemesi olarak süperkapasitörde kullanılmaları amaçlanmıştır. MoS_2 esaslı malzemeler hem sundukları yüksek yüzey alanı sayesinde hem de gösterdikleri pseudokapasitif davranış sayesinde üretilecek olan süperkapasitörün spesifik kapasitansını önemli ölçüde artırabilecektir. Bu bağlamda tez çalışması sonunda yüksek çevrim ömrüne ve yüksek spesifik kapasintasa sahip süperkapasitörlerin oluşturulması ve Mo^{S2} esaslı malzemelerin üretimi için kullanılan yöntemin literatüre kazandırılması hedeflenmektedir. Ayrıca üretilecek olan süperkapasitörler çevreye zararlı atık oluşturmaması, çevreci bir yaklaşımın elektrokimyasal enerji depolama sistemlerine entegrasyonu yönünde önemli kazanımlar sağlayacaktır.

2
ENERJİ VE ENERJİ KAYNAKLARI

2.1 Enerji

Enerji, yaşam kalitemizi sağlamak ve ekonomimizin diğer tüm unsurlarını desteklemek için gerekli olan enerji, toplumların kalkınması ve gelişmesi için bir ön koşuldur[17]. Artan enerji talepleri, her geçen gün bilim insanlarını üstün güç ve enerji yoğunluklarına sahip verimli enerji depolama cihazları tasarlamaya yönlendirmektedir. Yakıtların sürekli artan maliyeti, kirlilik, küresel ısınma ve jeopolitik kaygılar modern toplumların fosil yakıtlara bağımlılığı ile ilgili sorunlar arasında gittikçe yükselmektedir. Yapılan tahminlere bakılacak olunursa hiçbir şey değiştirilmezse bile enerji talebine bağlı olarak kullanılan fosil yakıtların kullanım oranının %88'e çıkacağı yönündedir. Enerji ihtiyacı hızla artarken fosil yakıtların gün geçtikçe tükeneceği ve çok uzak olmayan bir gelecekte istenilen talebe karşılık veremeyeceği görülmektedir. Fakat fosil yakıtlarının tüketimi hem küresel ısınmaya sebep olmakta hem de çevreye büyük oranda zarar verip ekosistemi kötü yönde etkilemektedir. Bu sebeple yenilenebilir enerji kaynaklarından enerji üretimi oldukça önemli bir konu olarak karşımıza çıkmaktadır. Yenilenebilir enerji, çevreden geçen sürekli ve tekrarlayan enerji akımlarından elde edilen enerjidir. Yenilenebilir enerji teknolojileri, güneş, rüzgâr, toprak ve bitkiler gibi kendi kendini yenileyen kaynaklardan toplanan temiz, bol enerji olanaklarını bizlere sunar [18]. Fosil yakıtlar, yenilenebilir kaynaklar ve nükleer kaynaklar olmak üzere enerji kaynakları üç sınıfa ayrılmaktadır.

2.1.1 Geleneksel Enerji Kaynakları

Sanayi Devrimi ile beraber dünyadaki çoğu bölgenin enerji ihtiyacının karşılanmasında fosil yakıtlar birincil kaynaklar olmuş ve bu durumda küresel iklim değişikliği ve canlı sağlığına zararlar gibi ciddi problemlerin doğmasına sebep olmuştur. Küresel sera gazı emisyonlarının dörtte üçü, enerji için fosil yakıtların yakılmasından kaynaklanır ve fosil yakıtlar, her yıl en az 5 milyon erken ölüme yol açan bir sağlık sorunu olan büyük miktarda yerel hava kirliliğinden sorumludur. Sanayi Devrimi fosil yakıtlar gibi yepyeni

bir enerji kaynağının kilidini açmıştır. Aşağıda geleneksel enerji kaynaklarının bir kısmından bahsedilmiştir.

Kömür: Katmanlı tortul çökellerin arasında bulunan katı, koyu renkli, karbon ve yanıcı gazlar bakımından zengin kayaç olan kömür tüketimi yaygın kullanılmakta olan fosil kaynakların başında gelmektedir. Kömür, en bol bulunan ve yaygın olarak dağıtılan fosil yakıttır denilebilir. Dünya elektriğinin %45'inden fazlası kömürden üretilir ve dünya çapında elektrik üretmek için ana yakıt olarak kullanılabilir [19].

Doğalgaz: Yer kabuğunun içindeki fosil kaynaklı bir çeşit yanıcı gaz karışımı olan doğalgaz metandan oluşur ve genellikle değişen miktarlarda diğer yüksek alkanları ve bazen küçük bir yüzdede karbondioksit, nitrojen, hidrojen sülfür veya helyum içeren bir hidrokarbon gaz karışımıdır. Renksiz, kokusuz ve patlayıcı olan doğal gaz, milyonlarca yıl boyunca Dünya'nın yüzeyinin altında yoğun ısı ve basınca maruz kalan bitki ve hayvansal madde katmanları ile oluşur. Önem sıralamasında yakıt olarak düşünüldüğünde ham petrolden sonra ikinci sırayı alır. Doğalgazın büyük bölümü, metan gazı adı verilen hidrokarbon bileşiğinden oluşurken etan, propan, bütan gazları ise diğer bileşenlerini oluşturmaktadır.

Petrol: Genellikle çeşitli yakıt türlerine rafine edilebilen petrol, neft ya da yer yağı, hidrokarbonlardan oluşmuş, sudan yoğun kıvamda, koyu renkli, arıtılmamış, kendisine özgü kokusu olan, yeraltından çıkarılmış doğal yanıcı mineral yağı olarak tanımlanır. Petrol bileşenleri, fraksiyonel damıtma adı verilen bir teknik kullanılarak ayrılır. Araştırmalar fosil yakıt tüketimi son yarım yüzyılda önemli ölçüde arttığını, 1950'den bu yana yaklaşık sekiz kat ve 1980'den bu yana kabaca iki katına çıktığını gösterir[20]. Bugün dünyanın birçok yerinde kömür tüketimi düşerken petrol ve doğalgaz tüketimi hala hızla büyümektedir [21].

Bu kapsamda yakıldıklarında karbondioksit (CO_2) üretmeleri ve küresel iklim değişikliğinin en büyük sebeplerinden biri olmaları ve diğer bahsi geçen dezavantajlarından dolayı yenilenebilir enerji kaynaklarına ilgi her geçen gün artmaktadır.

2.1.2 Yenilenebilir Enerji Kaynakları

Güneş ışığı, rüzgâr, akan su, dünyanın iç ısısı, tarımsal ve endüstriyel atıklar, biyokütle gibi kendini yenileyen enerji kaynaklarına dayanan geniş bir kaynak yelpazesinden elde

edilen enerji olarak tanımlanır. Yenilenebilir enerji teknolojileri, geleneksel enerji kaynaklarına kıyasla önemli faydalar sağlamaktadır [22]. Bu kaynaklar dünya genelinde eşit bir şekilde dağılmamasına rağmen her bölgenin yapısına göre ulaşılabilir yenilenebilir enerji kaynağı bulunmaktadır [23]. Yenilenebilir enerji kaynakları birbirini tamamlayıp geliştirmesi, dünyanın her ülkesinde enerji güvenliğine ve bölgesel kalkınmaya kayda değer ölçüde katkıda bulunabilmesi anlamına gelmektedir. Ayrıca yenilenebilir enerji sistemleri yaygın kullanımı, asit yağmuruna, kentsel dumana ve sağlık sorunlarına katkıda bulunan atık veya kirleticilerden çok az üretmek anlamına gelmektedir. Atmosferdeki aşırı karbondioksit ve diğer gazların sebep olduğu potansiyel küresel iklim değişikliğine ve çevresel kaygıya neden olurken; güneş, rüzgâr ve jeotermal kaynakları kullanan sistemler atmosfere herhangi bir karbondioksit katkısı yapmaz ve çevreyi kirletmezler [24]. Yaklaşık 20 yıldır ciddi bir gelişme içinde olan yenilenebilir enerji, önümüzdeki yıllarda enerji sistemlerimizin karbondan arındırılmasında kilit bir rol oynayacağı öngörülmektedir. Yenilenebilir enerji üretimimiz hızlı değiştiği için aşağıda umut verici teknolojilerden bir kısmına değinilmiştir. [25].

Fotovoltik Enerji: Fotovoltaik cihazlar, güneş ışığını elektriğe dönüştürmek amacıyla silikon gibi yarı iletken malzemelerin kullanılmasıyla elde edilir, hareketli parça içermezler ve çalışırken emisyon üretmezler [26] . Son derece modüler olan cihaz küçük hücrelerde, panellerde ve dizilerde kullanılabilir [27], [22]. Geleneksel güneş fotovoltaikler, elektrik üretmek için ışık enerjisini kullanırken, termofotovoltaikler ise bir jeneratörün gece veya gökyüzü bulutlu olduğunda çalışabilmesi avantajı sayesinde, pil ihtiyacını ortadan kaldırarak elektrik üretmek için ısı enerjisini veya kızılötesi radyasyonu kullanır. Termofotovoltaikler, hibrit elektrikli araçlarda veya endüstriyel süreçlerde aşırı ısıdan elektrik üretebilir.

Rüzgâr Enerjisi: Rüzgârın kinetik enerjisini elektrik gibi diğer enerji biçimlerine dönüştüren sistemlere rüzgâr enerji sistemleri denir. Rüzgâr enerjisi dönüşümü konsept olarak basit olmasına rağmen, türbin tasarımı oldukça karmaşıktır. Çoğu rüzgâr türbini, iki veya üç kanatlı bir yatay eksen konfigürasyonu, bir dişli kutusu ve jeneratör içeren bir aktarma organı ve rotoru desteklemek için bir kule içermektedir.

Biyogüç: Tarım ve orman ürünleri kalıntılarından enerji üretimi için özel olarak yetiştirilen ürünlere kadar değişen biyokütle kaynaklarından elektrik üretilmesi biyokütle enerji santralleri sayesinde gerçekleşmektedir. Doğrudan yanmalı sistemler, güç üretmek için bir türbin aracılığıyla genişletilen buharı üretmek için bir kazanda biyokütleyi yakar; birlikte yakma, mevcut kömürle çalışan kazanlarda kömürün yerine biyokütleyi kullanır; gazlaştırma, biyokütleyi, yanma türbinlerinde doğal gazın yerini alabilecek bir yakıt gazına dönüştürür.

Jeotermal Enerji: Jeotermal kaynaklar arasında kuru buhar, sıcak su, sıcak kuru kaya, magma ve ortam yer ısısı bulunmaktadır. Buhar ve su kaynakları, elektrik üretimi için ticari olarak geliştirilmiştir. Diğer kaynaklara ulaşma yöntemleri araştırılırken, bu sürecin maliyetlerini düşürmeye, rezervlerini bulup karakterize etme yöntemlerini iyileştirmeye ve daha geniş kaynaklardan yararlanmaya odaklanılıp çalışmalar da yoğun bir şekilde yapılmaktadır [28].

Hidrojen ve Yakıt Pilleri: Evrende en bol bulunan element olan hidrojen, aslında basit kimyasal yakıt(esas olarak karbonsuz bir hidrokarbon) olması hidrojeni oldukça verimli, temiz yanan bir enerji taşıyıcısı yapmaktadır. Burdan elde edilecek enerji, sıfır emisyonlu ulaşım araçlarına yakıt olabilir, endüstriyel süreçler için ısı sağlayabilir, ayrıca dağıtılmış güç sistemleri için elektrik üretimine yardımcı olabilir ve hatta yenilenebilir kaynaklardan elektrik için bir depolama ortamı sağlayabilir. Bütün bu sağladığı avantajlardan dolayı bilim insanları gelecekte hidrojene dayalı tam bir ekonomi tasavvur etmektedirier [29]. Uygun maliyetli, güvenli, enerji açısından verimli üretim teknolojilerini içeren araştırmalar yoğun bir şekilde devame etmekte ayrıca hidrojen için hem üretim hem de depolama teknolojilerinde son zamanlarda büyük atılımlar meydana gelmektedir [30]. Araştırmacılar, sudan hidrojen üretmenin önceki verimliliğini ikiye katlamış bununla beraber karbon nanotüp depolama teknolojisinde büyük ilerlemeler kaydetmişlerdir. Hidrojeni hidrojen gazı olarak doğrudan elektrik enerjisine dönüştüren yakıt hücreleri, hem araçlar hem de elektrik üretimi için hidrojeni kullanmanın güvenli ve etkili bir yolu olarak görülmektedir [27]. Hidrojen kullanan (şu anda metanolden dönüştürülmüş) proton değişim membran hücreleri, hem ulaşım hem de elektrik uygulamaları için geliştirilmeye çalışılmaktadır [31] .

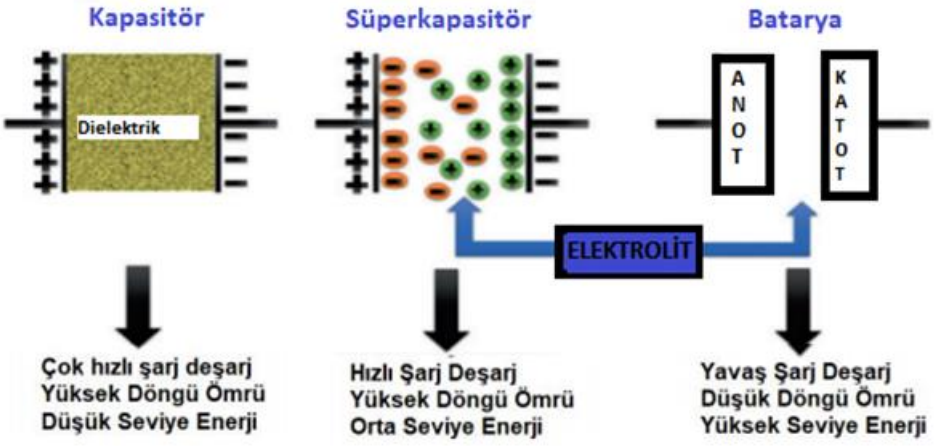
2.2 Enerji Depolama Sistemleri

Artan yakıt maliyetleri, kirlilik, küresel ısınma ile ilgili bağlantılı sorunlar küresel enerji taleplerini hızlandırmaktadır. Günümüz bilgi toplumlarının artan enerji talebi nedeniyle enerji depolama teknolojileri her geçen gün daha fazla önem kazanmaktadır [32] ,[33]. Talep edilen enerjinin büyük bir kısmı kömür, petrol vb. klasik enerji kaynakları tarafından üretilmesine rağmen bunların ekosistem ve çevre üzerindeki zararlı etkileri dünya için önemli bir sorun haline gelmektedir [34]. Bu noktada güneş enerjisi ve rüzgâr enerjisi gibi yenilenebilir enerji kaynakları, elektrik şeklinde enerji üretmek için daha çevreci daha temiz alternatifler arasında gösterilmektedir[26],[35]. Ancak bu sistemlerden istenildiği anda enerji üretilmemesi yani bu sistemlerin bir kaynağa ihtiyaç duyması durumu ilgili kaynaklardan elde edilen enerjinin verimli bir şekilde depolanmasını ve ihtiyaç halinde yeniden kullanılmasını önemli bir sorun haline getirmektedir. Elektrokimyasal enerji depolama teknolojileri, üretilen enerjinin kimyasal formda depolanarak tekrar etkin bir şekilde kullanılmasıyla bu sorunu çözebilir [36]. Enerji depolama sistemleri(ESS), yenilenebilir enerji kaynaklarının aralıklı doğasıyla başa çıkmanın rüzgâr ve güneş enerjisi gibi sistemlerden şebekeye iletilen gücü artırmanın anahtarı demektir [37]. Bu kapsamda kullanılan güneş enerjisi, rüzgâr enerjisi, jeotermal enerji gibi birçok alternatif enerji kaynağının önemi anlaşılmış ve bu tarz kaynaklardan üretilen elektrik enerjisinin yüksek verimle depolanabilmesi için gerekli aygıtlara karşı olan ilgi giderek artmıştır. Bu kapsamda Şekil 2. 1' de gösterildiği gibi, piller, kapasitörler ve süperkapasitörler üretilmiştir. Bu teknolojilerin birçoğu başlangıçta büyük ölçekli yük seviyelendirme uygulamaları için tasarlanmış olmalarına rağmen, enerji depolama sistem kararlılığını arttırmak, güç aktarımına yardımcı olmak ve güç sistemlerinde güç kalitesini iyileştirmek için kullanılabilecekleri yönünden araştırmalar yapılmaktadır [38].

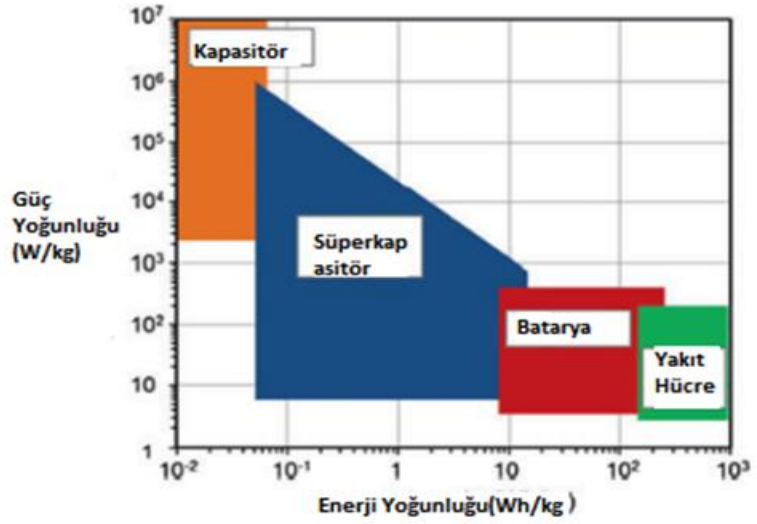
Enerji depolama sistemlerinden biri olan piller kimyasal enerjiyi elektrik enerjisine dönüştürme yeteneğine sahip elektrokimyasal cihazlardır. Piller, elektrokimyasal olarak depolanan enerji ile mevcut en uygun maliyetli enerji depolama teknolojilerinden biridir. Temel pil bir anot, bir katot, bir elektrolit, ayırıcılar ve dış kasadan oluşmaktadır. Farklı akü sistemleri arasındaki asıl fark, sistemlerin spesifik özelliklerini belirleyen elektrot ve elektrolit olarak kullanılan malzemelerdir. Ayırıcılar polimerik malzemelerden, kâğıttan veya mukavvadan yapılırken, dış kasa çelik, polimerik

malzemeler veya kartondan oluşabilir. Kullanılacak elektrotlar ve elektrolitler, pillerin uygulamalarına bağlı olarak değişiklik gösterebilir. Pillerin potansiyel olarak tehlikeli bileşenleri arasında cıva, kurşun, bakır, çinko, kadmiyum, manganez, nikel ve lityum bulunur [39]. Piller sahip oldukları ilgili kimyasal kinetik nedeniyle, uzun süre yüksek güç seviyelerinde çalışamazlar. Ek olarak, hızlı, derin deşarjlarda pillerin erken değiştirilmesine neden olabilir. Bu tür bir çalışmaya neden olan ısınma pil ömrünü kısaltır ayrıca pilin şarjı/deşarjı sırasında zehirli gaz oluşumundan dolayı pilin depolanmasıyla ilgili çevresel kaygılar bulunmaktadır.

Şekik 2. 2 kapasitör, süperkapasitör, batarya ve fosil yakıtlar için güç yoğunluğunun bir fonksiyonu olarak enerji yoğunluğunu göstermektedir. Piller, modern lityum iyon piller gibi 100–265 W hkg^{-1} yüksek bir enerji yoğunluğuna sahip olmasına rağmen ana dezavantajı nispeten düşük güç yoğunluğudur. Diğer bir enerji depolama sistemi olan elektrokimyasal süper kapasitörler(EC) normalde 20 $Whkg^{-1}$'in altındaki enerji yoğunluklarına ve tipik olarak pillerden 10 ila 100 kat daha fazla olan 10 kW kg^{-1} ' in üzerinde yüksek güç yoğunluğuna sahip olduğu görülmektedir [7]. Şarj edilebilir pillerle karşılaştırıldığında, süper kapasitörler şarj depolama için elektrotun dış tabakasında yaşanan reaksiyonların bir özelliği sayesinde çok daha fazla güç yoğunluğu iyonların aktif türlere dağılmasını sağlar [40]. Şarj edilebilir piller temelde, şarj ve deşarj oranlarını veya güç yoğunluğunu sınırlayan difüzyon tarafından kontrol edilen katyonların interkalasyonuna ve de-interkalasyonuna bağlıdır. Bu kapsamda görüleceği üzere hem pilin hem de EC'nin sahip olduğu enerji yoğunluğu ve güç yoğunluğu hala fosil yakıtların sahip olduğu değerden uzaktır, bu aşamada EC'ler ve piller ile ilgili yapılan çalışmalarda yüksek güç ve yüksek enerji yoğunluklarına ulaşmak en büyük amaçlardan biridir [41].



Şekil 2.1 Geleneksel kapasitörler, süper kapasitörler ve piller için karakteristik ana hatlar [1]

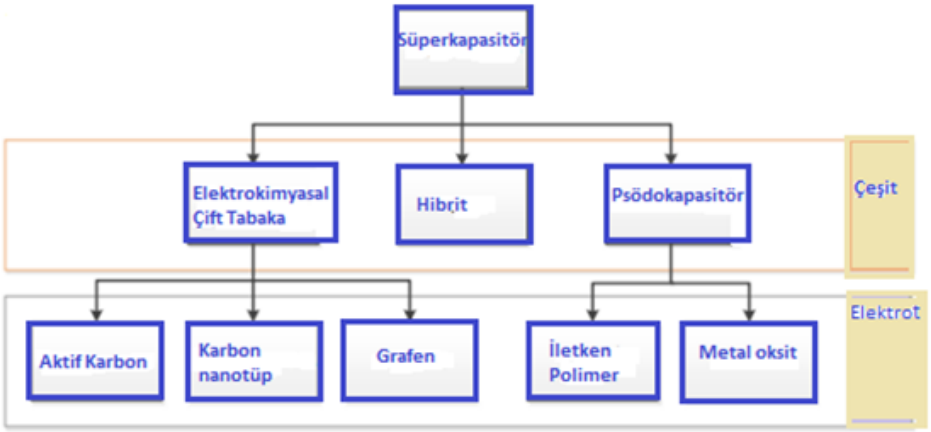


Şekil 2.2 Farklı enerji depolama ve dönüştürme cihazları için güç yoğunluğunun bir fonksiyonu olarak enerji yoğunluğu [2]

2.3 Süperkapasitör

Kapasitörler iki veya daha fazla iletken levhanın dielektrik bir malzeme ile ayrılmaları ile oluşurken elektrokimyasal süperkapasitörlerde levhalar bir dielektrik malzeme ile ayrılmazlar ve yapılarında elektrolit bileşeni içerirler. Süperkapasitörler elektrot-elektrolit ara yüzeyindeki ara tabakaya yük transferiyle elektrik enerjisini depolayabilen enerji depolama aygıtlarıdır. Süperkapasitörler, geleneksel pillere kıyasla

yüksek güç yoğunluğu, hızlı şarj/deşarj oranları ve daha uzun çevrim ömrü gibi önemli enerji depolama özellikleri sergiler [42],[2]. Süperkapasitörler aynı hacimde yüz ila binlerce kat daha fazla güç sağlasalar da, genellikle 3-30 kat daha düşük olan pillerle aynı miktarda şarj depolayamazlar. Elektrolit iyonlarının fiziksel adsorpsiyonu/desorpsiyonu yoluyla enerji depolanması, süperkapasitörler için hızlı şarj/deşarj oranı ve daha uzun çevrim ömrü sağlamaktadır [43]. Böylece, süperkapasitörler en iyi alternatif enerji depolama cihazlarından biri olarak işlev görürler [44]. Süper kapasitörlerin güç çıkışı, elektrolitik kapasitörlerinkinden daha düşük olup yaklaşık 10 kW kg^{-11} 'e ulaşabilir, özgül enerjileri ise kapasitörlerinkinden birkaç kat daha yüksektir [45]. Bu cihazlar, büyük miktarda enerji depolayabilen, ancak depolama mekanizmaları nedeniyle çok yüksek güç yoğunlukları (<1 kW kg1) sunmayan alüminyum elektrolitik kapasitörler ile piller arasındaki boşluğu doldurmaları nedeniyle günümüzde ilgi çekici hale gelmelerini sağlamıştır. Süper kapasitörlerin sadece birkaç saniye içinde deşarj edilebileceğini değil, aynı zamanda bu kadar kısa bir sürede şarj edilebileceğini not etmek son derece önemlidir. Şarj depolama mekanizmasına bağlı olarak enerji/güç performansları ayarlanabilir ve uygulamaya özel hale getirilebilir. Süper kapasitörlerin bir diğer büyük avantajı çevrim ömürleridir. Cihazlar, elektriksel çift katmanda elektrotların yüzeyinde fiziksel olarak yükleri depolayan, geri dönüşü olmayan kimyasal reaksiyonlar içermeyen yük depolama mekanizmaları sayesinde milyonlarca döngüye dayanabilir. Süper kapasitörler güç patlamalarının gerekli olduğu, ancak yüksek enerji depolama kapasitesinin gerekli olmadığı uygulamalarının kullanılması için uygundur. Süperkapasitörler, hibrit ve elektrikli araçlarda, yenilenebilir enerji kaynaklarının kesintisiz kullanımlarının sağlanmasında, taşınabilir küçük aygıtlarda, laptop, kamera, elektrikli el aletleri ve cep telefonu gibi diğer önemli teknolojik cihazlarda kullanılabilir. Şekil 2.3'de süperkapasitörlerin sınıflandırılması ve kullanılan elektrot çeşitleri görülmektedir.



Şekil 2.3 Kapasitörlerin sınıflandırılması [46]

2.3.1 Hibrit Süperkapasitör

Hibrit süperkapasitörler, yüksek kapasitansa sahip ve yükseltilmiş enerji depolama kapasitesi olan cihazlardır. Elektrikli Çift Katmanlı Kapasitör (EDLC) ve psödokapasitör kombinasyonu olan hibrit süper kapasitör, daha gelişmiş özelliklere sahip olması sebebiyle dikkat çekmektedir [47]. EDLC'de içsel kabuk alanına ve atomik yük bölümü uzunluğuna bağlı olarak enerji depolanır. Psödokapasitörde ise aktif elektrot malzemesi üzerinde bulunan elektro-aktif birimler ve psödokapasitördeki bir elektrolit çözeltisi arasındaki hızlı- tekrarlanabilir redoks reaksiyonları sayesinde enerji depolanmaktadır. Hibrit süper kapasitörlerin enerji depolama mekanizması bu iki depolama mekanizmasının kombinasyonu ile oluşmuştur, yani bu kapasitörün yarısı EDLC gibi davranış gösterirken diğer yarısı psödokapasitör gibi davranır. Azda olsa hibrit süper kapasitörler, normal EDLC ve psödokapasitörden daha yüksek enerji yoğunluklarına ve güç yoğunluklarına sahiptir. Hibrit kapasitör, elektrolitik iyon difüzyonunu geliştiren ancak elektrotların veya kısa devrelerin doğrudan temasını engelleyen bir ayırıcı aracılığıyla ayrı tutulan elektrolit çözeltisi içindeki batık elektrotlardan oluşmaktadır ve buradaki iki elektrotun kombinasyonuna dayalı olarak asimetrik veya simetrik olabilir[48]. Pillere kıyasla yüksek güç oranlarında sağlanan büyük miktarda şarj depolama yeteneğine sahip olan Hibrit süperkapasitörler pillere karşı bir alternatif olmayı vaat ediyor [49]. Fakat bu alternatifte yüzeyde depolanan yük, pillerin aksine enerji yoğunluğunu veya kapasitesini daha düşük bir değerle sınırlar. Uzun çevrim ömrü ile birlikte yüksek güç yoğunluğunun yerleşik özelliklerini değiştirmeden pillere

yakın bir şekilde üstün enerji yoğunluğu gösteren malzemelerin geliştirilmesi ile ilgili araştırmalar yapılmaktadır[50]. Bu kapsamda son derece gözenekli ve nano boyutlu elektrot malzemesinin geliştirilmesi ile kapasitansı arttırılmaya çalışılması süperkapasitörlerin özelliklerinin iyileştirilmesinde etkili yöntemlerden biri olmuştur [51].

2.3.2 Elektrik Çift Katmanlı Kapasitör

Modern ikincil pillere kıyasla daha iyi hız kapasitesi ve daha uzun çevrim ömrüne sahip olmaları EDLC'nin en önemli özelliklerindendir. Elektrot yüzeylerinde elektrik yüklerinin biriktiği ve elektrolit tarafında zıt yüklü iyonların düzenlendiği elektrot/elektrolit arayüzünde oluşturulan çift katman EDLC sistemini oluşturur. Kullanılan elektrot malzemeleri çok önemlidir, yük birikimi için geniş bir yüzey alanına sahip olmalı ve elektrolit ıslatma ve hızlı iyonik hareket için uygun bir gözenek yapısına sahip olmalıdır. Şu anda, elektrot malzemeleri olarak aktif karbonlar veya moleküler eleme karbonları kullanılmakta fakat kullanılan karbonlar geniş bir yüzey alanına sahip olsalar bile, mikro gözeneklerden (< 2 nm çap) makro gözeneklere kadar değişen gözenekler içerdiklerinden ve gözenekler rastgele bağlantılı olduğundan EDLC uygulamaları oldukça sınırlıdır [52]. Mikro gözenekler elektrolitler tarafından kolayca ıslanmayabilir ve mikro gözeneklerdeki açıkta kalan yüzey şarj depolaması için kullanılamayabilir. Bunun dışında, mikro gözeneklerin elektrolit tarafından ıslandığı zamanda bile, bu kadar küçük gözeneklerdeki iyonik hareket o kadar yavaş olabilir ki, EDLC'lerin avantajlarından biri olan yüksek hız yeteneğini göstermeyebilir. Gözenekler rastgele bağlanırsa da bu sefer, hem şarj depolama hem de hız kapasitesi daha da sınırlı olabilir. Kör veya izole gözenekler elektrolitler tarafından ıslatılamayabilir ve düzensiz gözenek bağlantısıda iyonik hareketi zorlaştırabilir [53]. Burdanda anlaşılacağı üzere düzenli olarak birbirine bağlı mezogözenekler (> 2 nm) içeren yüksek yüzey alanlı karbon malzemeler, EDLC elektrotu için oldukça tercih edilmektedir [12]. EDLC, bir iletken elektrot yüzeyi ile bir elektrolitik çözelti elektroliti arasındaki arayüzde bir Helmholtz çift tabakasında yükün ayrılmasıyla elde edilen elektrik enerjisinin elektrostatik depolanmasıdır ve burada bir çift katmanda yük mesafesinin ayrılması birkaç Ångström (0,3–0,8 nm) düzeyinde gerçekleşmektedir [54]. Çift katmanlı olayın teorik temellerini ilk atan Helmholtz, 1853'te "çift tabaka" tabirini ilk kullandığında, birbirine benzemeyen iki metal arasındaki arayüzde iki yük tabakası tasarlamıştır.

Sonra 1879'da bu metal/metal arayüzünü metal/sulu çözelti arayüzü ile kıyaslamıştır [55]. Buradaki çalışmada ise arayüz, elektrot yüzeyindeki bir elektron katmanından ve elektrolitteki tek iyon katmanından oluşmaktaydı. EDLC'ler, pillerin elektrokimyasal yük transfer kinetiği ile sınırlı olmadığından, 1 milyon döngüden daha fazla ömürleri ile çok yüksek oranda şarj ve deşarj işlevini gerçekleştirebilir[40]. Ticari EDLC'lerde sistem, organik çözücülerde tetraetil amonyum tetrafloroborat tuzları içeren elektrolitlerle doyurulmuş iki simetrik elektrota dayanmaktadır. Organik elektrolitli sistem, 2,7 V'ta çalışır, 5–8 W h/kg ve 7–10 W h/l civarında enerji yoğunluklarına ulaşır ve burada EDLC enerji yoğunluğu, çalışma voltajı ve elektrot/elektrolit sisteminin spesifik kapasitansı (farad/gram veya farad/cm3) ile tespit edilir. Spesifik kapasitans, elektrolit tarafından erişilebilen Spesifik Yüzey Alanı (SSA), onun yüzeyler arası çift katmanlı kapasitansı ve elektrot malzeme yoğunluğu ile yakından ilişkilidir. Yüksek özgül yüzey alanı engelleme ve elektronik olarak iletken elektrot kullanılması, çift katmanı şarj ederek yüksek kapasitans elde etmesine olanak sağlar. Bu kapsamda kriteri karşılayan çekici aday grafit karbondur. Grafitin özellikleri arasında yüksek iletkenlikli elektrokimyasal kararlılık ve açık gözeneklilik bulunur [56] .Orta maliyet nedeniyle genelde aktif karbonlar kullanımları tercih edilmektedir.[57]

2.3.3 Psödokapasitor

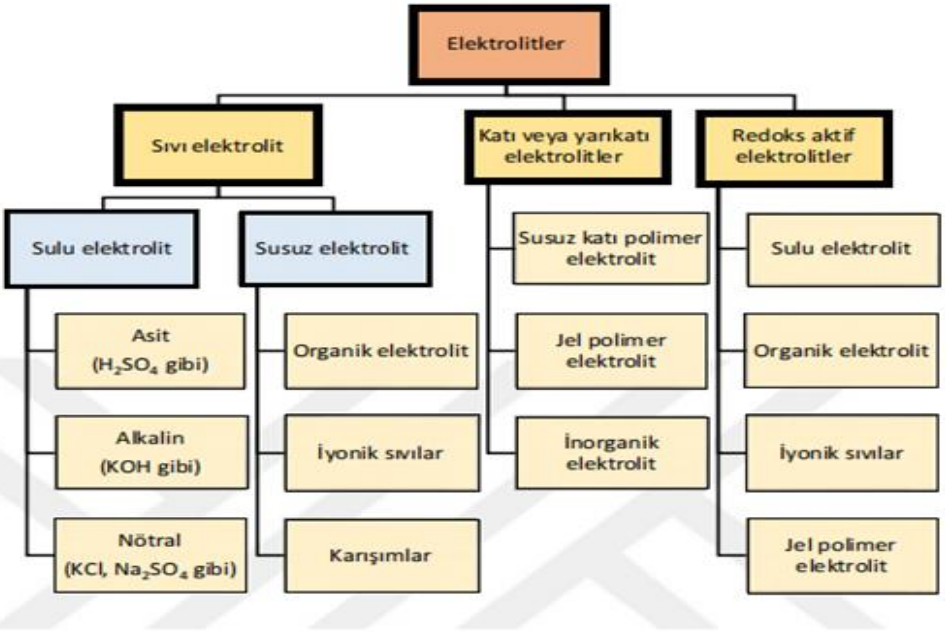
Pil ve elektrikli çift katmanlı kapasitör arasında bulunan başka bir süper kapasitör türü olan Psödokapasitor bir elektrolit ile ayrılmış iki elektrottan oluşur [58]. Elektrotta kimyasal bir reaksiyon gerçekleşir, elektrot ve iyonlar arasında hiçbir etkileşim olmadan elektrik yükü elektrostatik olarak depolanır. Burada, çözünmüş ve adsorbe edilmiş bir iyondan gelen elektrolit ve elektrot arasında bir elektron yükü transferi gerçekleşir [59]. Psödokapasitörde, kimyasal işlem indirgeme oksidasyonu (redoks) reaksiyonları vasıtasıyla yük transferini içerir. Yük aktarımı pildeki ile aynıyken, elektrot üzerinde daha ince redoks malzemesi kullanılması veya iyonların elektrolitten yapıya daha az içine girmesi nedeniyle aktarım hızları daha yüksektir. Kapasitans değerleri yükü depolamak için hareket eden birden fazla işlem olması sebebiyle daha yüksektir. Daha hızlı şarj-deşarj oranlarında yüksek enerji yoğunluğu oluşturabilen malzemeleri ve elektrokimyasal özellikleri belirlemeye yönelik araştırmalar gün geçtikçe gelişmektedir. Elektrotların psödokapasitans oluşturması, elektrot malzemelerinin elektrot yüzeyinde adsorbe edilen iyonlara kimyasal afinitesinin yanı

sıra elektrot gözenek yapısı ve boyutu gibi paremetrelere sıkı sıkıya bağlıdır. Bu konuda geçiş metal oksitleri, yüksek spesifik kapasitans ve çoklu oksidasyon durumları ile psödokapasitif davranış sergilemiştir [60]. Başka bir yaklaşım, elektron ileten polimerleri psödokapasitif malzeme olarak kullanır. Mekanik olarak zayıf fakat yüksek iletkenliğe sahip(bu da düşük bir ESR ve nispeten yüksek bir kapasitans ile sonuçlanması demektir) iletken polimerler (polianilin, politiyofen, polipirol ve poliasetilen gibi) elektron malzemesi olarak kullanılır [61]. Bu elektrotlar ayrıca polimerlerin anyonlar ve katyonlar ile elektrokimyasal katkısını veya yeniden doping işleminde rol oynar. Ayrıca iletken polimerlerden yapılan veya iletken polimerlerle kaplanmış elektrotlar, karbon elektrotlarla karşılaştırılabilir maliyete denk gelmektedyken dezavantajı ise iletken polimer elektrotlar genellikle sınırlı döngü stabilitesine sahiptir [62]. Yinede, poliasen elektrotlar,10.000 döngüye ulaşabilir bu değer pillerden çok daha iyidir.

2.3.4 Elektrolit

Elektrokimyasal süperkapasitör için elektrolitler elektrolit tuzu + çözücü anlamına gelir ve EC'lerin temel bileşenleri olarak bilinen elektrolitler iyonik iletkenlik sağlar bu sayede hücredeki her elektrotta şarj işlemini kolaylaştırır [63]. Elektrolit, ES performansını belirlediği gibi aynı zamada elektrik çift tabaka(EDL) oluşumunda (EDLC'lerde) ve yük depolama için (psödokapasitörlerde) tersinir redoks işleminde önemli bir rol oynar. İyon tipi ve boyutu, iyon yoğunluğu ve çözücü, iyon ve çözücü arasındaki etkileşim gibi bu elektrolit yapısındaki tüm içerikler hepsinin EDL kapasitansı ve psödokapasitans, enerji/güç yoğunlukları ve ayrıca EC çevrim ömrü üzerinde etkisi vardır. Bir EC'nin ESR'si, elektrolitin iyon iletkenliği ile ilişkilidir ayrıca güç yoğunluğu üzerinde güçlü bir etkiye sahip olabilir. EC'lerin ömrü ve kendi kendine deşarjı genellikler iyon ile çözücü arasındaki ve elektrolit ile elektrot malzemesi arasındaki etkileşimlerden etkilenmektedir.

Şekil 2.4’ de bellirttiği gibi elektrolitler; sıvı elektrolitler ve katı/yarı katı hal ve redoks aktif elektrolitler olarak ve bunların alt dalı olarak geniş bir şekilde sınıflandırılmaktadır.



Şekil 2.4 Elektrokimyasal süper kapasitörler için elektrolitlerin sınıflandırılması.

Enerji yoğunluğu göz önüne alındığında, sulu elektrolitler, dar voltaj aralıkları nedeniyle ticari EC ürünleri için çok tercih edilmemektedir, sulu elektrolitler 1997'den 2014'e kadar literatürde araştırma ve geliştirmede yaygın olarak kullanılmıştır. Literatür raporunda çok kullanılmasının sebebi, sulu elektrolitlerin ucuz olması ve özel koşullara ihtiyaç duymadan laboratuvarda kolaylıkla işlenebilmesi busayede imalat ve montaj süreçlerini büyük ölçüde basitleştirmesidir. Sulu elektrolitler için seçim kriterleri yapılırken yalın ve hidratlaştırılmış katyonların ve anyonların boyutlarını ve iyonların hareketliliğini dikkate almak gerekir, bu seçim kriterleri sadece iyonik iletkenliği değil aynı zamanda spesifik kapasitans değerini de etkiler. H_2SO_4, KOH,Na2SO4 sulu elektrolitlerin temsilcileri olarak bilinen en sık kullanılan elektrolitler; asit, alkali ve nötr çözeltiler olarak isimlendirilmektedir. Sulu elektrolitlerde elektrokimyasal süperkapasitör potansiyel aralığı(ESPW) dar olması kullanımları konusunda dezavantajlı olmasına sebep olur. Burada oluşan gaz çıkışı potansiyel olarak EC hücrelerinin yırtılmasına neden olup hem güvenliği tehdit eder hemde performansn düşmesine sebep olur [64]. Gaz oluşumunu engellemek için, EC'lerin hücre voltajı genellikle yaklaşık 1.0 V ile sulu elekrolitler için sınırlandırılır. Asit ve alkali elektrolitler için, kullanılan elektrot malzemesi ne olursa olsun hücre voltajlarının tümünün 1,3 V ile sınırlı olduğu görülmekteyeken, nötr elektrolitler için bildirilen en yüksek hücre voltajı

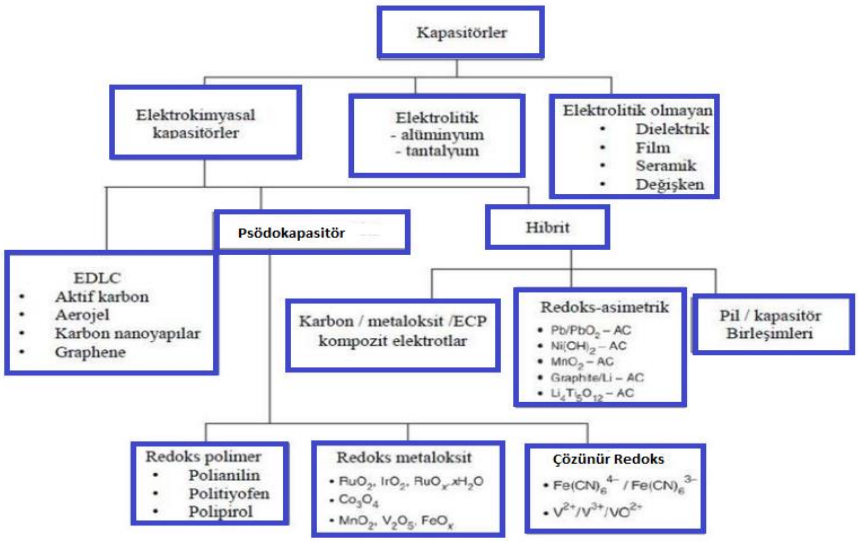
2,2 V'dir. Sulu elektrolitli EC'lerin çalışma sıcaklığı aralığı suyun donma noktasının üstü ve kaynama noktasının altı ile sınırlandırılmış olması ayrıca önemlidir.

2.3.5 Seperetör

İki elektrot arasında çalışan bariyer, negatif ve pozitif elektrotlar arasındaki teması ve elektron transferini önleyerek temel ve hücre sürdürme işlemlerini yerini getirir. Burada kullanılan kalitesi düşük olan ayırıcılar, ek direnci uyararak genel hücre performansına olumsuz etkileyebilir, bu nedenle ayırıcı seçimi, hücrenin oluşumundan önce önemli bir görevdir. Süper kapasitör görevi için ayırıcıların aşağıdaki kriterleri karşılamalıdır; güçlü bir elektronik yalıtım özelliğine sahipken elektrolit içinde iyon aktarımı için minimum dirence sahip olmak; elektrolitte yüksek kimyasal ve ayrıca elektrokimyasal stabiliteye sahip olmak; cihaz dayanıklılığı için iyi bir mekanik dayanıklılığa sahip olmak [65]. Tüm bahsedilen gereksinimlere dayalı olarak, EC ayırıcılar genellikle ince ve yüksek oranda gözenekli filmlerden veya membranlardan yapılmaktayken genelde yaygın olarak kullanılan ayırıcı malzemeler selüloz, polimer membranlar ve cam elyaflardır. Burada, ayırıcı malzeme seçimi elektrot tipine, çalışma sıcaklığına ve EC hücre voltajına bağlıdır. Selüloz ayırıcılar organik çözücülerde iyi çalışabilmelerine rağmen bir sülfürik asit elektrolitinde bozunma görülebilir. Özetlemek gerekirse ayırıcı malzeme bileşimi, yapısı ve kalınlığı iyi bir süper kapasitör performansı elde etmek için önemlidir, sonuçta ayırıcının ıslanabilirliği ve iyonik iletkenliği yeterince yüksek olması demek süperkapasitörün güç performansının daha iyi olması demektir.

2.3.6 Elektrot

Elektrotlar, iyi iletkenlik, yüksek sıcaklık kararlılığı, uzun süreli kimyasal kararlılık, yüksek korozyon direnci, birim hacim ve kütle başına yüksek yüzey alanı, çevre dostu ve düşük maliyet gibi özelliklere sahip olmalıdır [66]. Elektrotlar ince kaplamalardır ve genellikle uygulanan, iletken, metalik bir akım toplayıcıya elektriksel olarak bağlanır. Genelde olağanüstü yüksek bir spesifik yüzey alanına sahip gözenekli, süngerimsi bir malzemeden yapılır. Elektrot malzemesinin faradaik yük transferleri gerçekleştirme yeteneği sayesinde toplam kapasitans artar. Bu malzemelerin üretimi, yüksek performanslı süper kapasitör elde etmek için çok önemlidir [49], [67]. Şekil 2. 5'de, farklı süperkapasitörlerde kullanılan elektrot çeşitlerini göstermektedir.

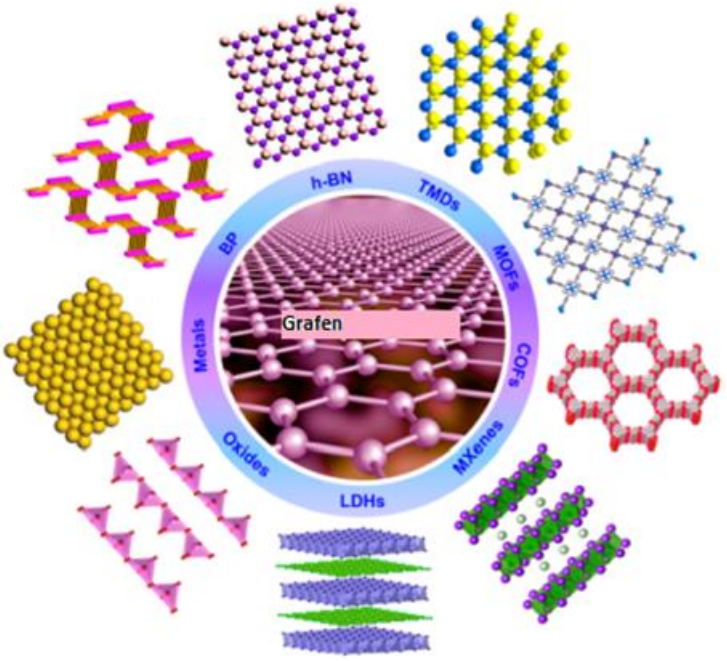


2.5 Farklı süperkapasitörlere ait elektrotların sınıflandırılması [68]

2.4 İki Boyutlu Nanomalzemeler

Nanobilim ve nanoteknoloji, maddenin şimdiki ve gelecekteki pazarlar için muazzam ekonomik potansiyele sahip olan atomik ve moleküler ölçekte manipülasyonu ile uğraşan bilim dalıdır [69]. Kabul edilebilir uygun fiyat/performans oranları ile daha küçük, daha hızlı ve daha verimli ürünlerin üretimi, birçok küresel firma için uluslararası rekabette giderek daha önemli bir başarı faktörü haline gelmiştir. Nano ölçekte cihazlar yapmanın faydalarına ilişkin ilk görüşlerden birini, 1959'da Richard Feynman "Altta Çok Yer Var" başlıklı ünlü konuşması ile yapmış günümüzde de nanoteknolojideki son gelişmeler, geleceğin yeni cihazlarının çoğunun nanomalzemelerin özelliklerine dayanacağını göstermektedir. Nanomalzemeler genel olarak sıfır boyutlu (0D), tek boyutlu (1D) ve iki boyutlu (2D) gibi üç tipte sınıflandırılmakta ve bu malzemelerin her biri belirli özelliklerine göre benzersiz özellikler göstermektedir. Ultra ince iki boyutlu (2D) nanomalzemeler bir 100 nm'den daha büyük veya birkaç mikrometreye kadar ve hatta daha büyük yanal boyuta sahip tabaka benzeri yapılara sahipken, kalınlıkları ise sadece tek veya birkaç atom kalınlığındadır (tipik olarak 5 nm'den az). 2004 yılında, Novoselov, Geim ve arkadaşları, şu anda mikromekanik bölünme tekniği olarak sınıflandırılan Scotch bant kullanarak grafeni grafitten başarıyla pul pul döktüklerinde, ultra ince 2D nanomalzemelerin yeniden gündeme gelmiş ayrıca 2D özelliğinin benzersizliğ ve iki boyutta elektron hapsi

nedeniyle benzeri görülmemiş fiziksel, elektronik ve kimyasal özellikler göstermeleri sayesinde bilim dünyasında vazgeçilmez bir konu haline gelmiştir [70]. Şekil 2. 6' da 2 boyutlu nanomalzemelerin şematik gösterimi verilmiştir. Bir atom kalınlığında ve kristal karbon film olan grafen, ultra yüksek oda sıcaklığında taşıyıcı hareketliliği, kuantum hall etkisi, ultra yüksek spesifik yüzey alanı, yüksek Young modülü, mükemmel optik şeffaflık, mükemmel elektrik, termal iletkenlikler gibi beklenmedik özellikleri nedeniyle örnek bir model oluştururken bu eşsiz özellikler sayesinde diğer grafen benzeri ultra ince 2D nanomalzemelerin keşifleri de büyümüştür [71], [72].



Şekil 2.6 Grafen, h-BN, TMD'ler, MOF'ler, COF'ler, MXenler, LDH'ler, oksitler, metaller ve BP gibi farklı türde tipik ultra ince 2D nanomalzemelerin şematik olarak gösterimi [73].

Tek katmanlı 2D nanomalzemeler için ultra ince bölgede elektronların iki boyutta hapsedilmesi, temel çalışma için ideal olan yoğun madde fiziği ve elektronik/optoelektronik cihazlarda elektronik özelliklerini kolaylaştırmıştır [74]. İkinci avantajı, güçlü düzlem içi kovalent bağ ve atomik kalınlık, yeni nesil cihazlarda kullanım için önemli olan mükemmel mekanik mukavemet, esneklik ve optik şeffaflık sağlarken diğer bir artısı ise sahip olduğu büyük yanal boyut, hala atom kalınlığını korurken, onlara ultra yüksek özgül yüzey alanı sağlar [75]. Buda 2D malzemeleri, kataliz ve süper kapasitörler gibi yüzeyle ilgili uygulamalar için fazlasıyla çekici hale getirmektedir. Dördüncüsü 2D nanomalzemelerin vakum filtrasyon, spin kaplama,

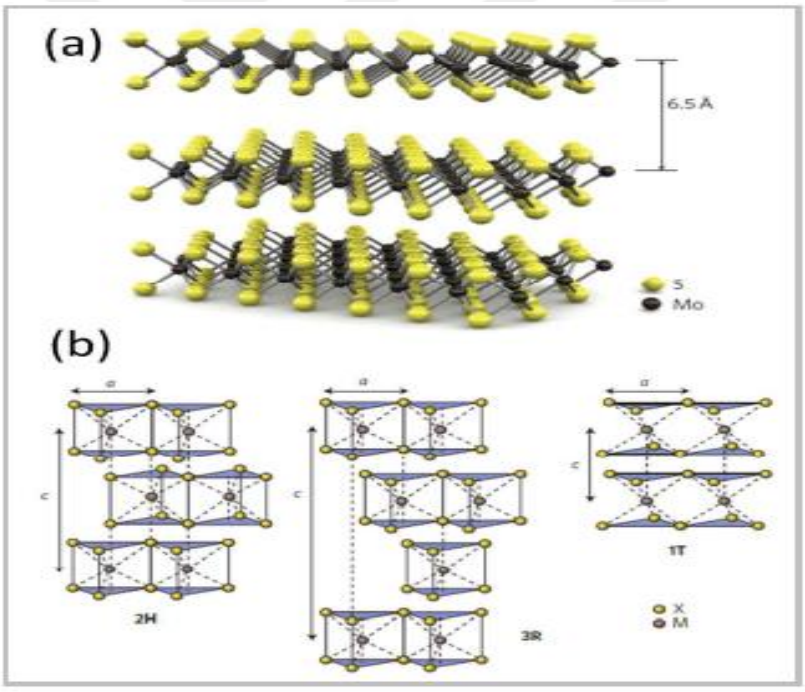
damla döküm, sprey kaplama ve mürekkep püskürtmeli baskı gibi basit yöntemlerle yüksek kaliteli ince filmlerin üretimi bazı uygulamalar (süper kapasitörler ve güneş pilleri) için gereklidir [76]. Grafenin en çarpıcı özelliklerinden biri, benzersiz elektronik özellikleridir; bu, kendine özgü özelliklerinin temel incelenmesinde ve elektronik/optoelektronik cihazların uygulanması için fayda sağlarken diğer benzersiz avantajı ise, grafenin elektronların saçılmadan birkaç mikrometreye kadar bir mesafede hareket etmesine izin vermesidir [77], [78]. Bu özellik, oda sıcaklığında ultra yüksek yük taşıyıcı hareketliliği ve mükemmel elektrik iletkenliği ile sahip olması demektir. Grafenin ölçülen oda sıcaklığında yük taşıyıcı hareketliliğinin 10 000 $cm^2V^{-1}s^{-1}$ kadar yüksek bir değer göstermektedir [79]. Bu olsa dahi grafenin en büyük dezavantajlarından biri, yüksek performanslı düşük güçlü dijital transistörler için uygun olmayan bir bant aralığının olmamasıdır. Geçiş metali dikalkojenitleri (TMD) diye adlandırılan MoS_2, WS_2, $MoSe_2$ ve WSe_2 gibi ultra ince nanotabakalar, geniş bant aralıklarına ($\sim 1-2$ eV) ve ayrıca orta düzeyde taşıyıcı hareketliliklere (birkaç ila yüzlerce $cm^2V^{-1}s^{-1}$) sahip yarı iletkenlerdir. Bu gibi çarpıcı özellikler, yukarıda bahsedilen ultra ince 2D nano tabakaları, yüksek performanslı elektronik/optoelektronik cihazların yapımı için ideal kanal malzemeleri haline getirir. Üçlü düzlem içi kovalent bağ ve atomik kalınlıktan yararlanan ultra ince 2D nanomalzemeler genellikle mükemmel mekanik mukavemet ve esneklik sağlamakta ve mükemmel mekanik özelliklere sahip olmaktadır. Hepsi grafene benzer 2D yapısal özelliklere sahip olduklarından, ultra ince 2D nanomalzemelerin hepsinin üstün mekanik özelliklere sahip olabileceğini tahmin edilmesime sağlamış ve bu konuda araştırmalar yapılmasına yöneltmiştir. Mekanik mukavemet ve esnekliğin yanı sıra, atomik kalınlık, 2D nanomalzemelerde kalınlığın azalmasıyla mükemmel optik şeffaflığın artmasını sağlar. Grafen, ihmal edilebilir bir yansımayla (%0,1) beyaz ışığın yalnızca %2,3'ünü emer(bu da beyaz ışığın %97'sinden fazlasının grafenden iletilebilmesi anlamına gelir), bu çıkarımda grafenin oldukça optik şeffaf bir malzeme olduğunu kanıtlamaktadır. Buradan atomik kalınlığa sahip diğer birçok ultra ince 2D nanomalzemenin de grafen ile karşılaştırılabilir veya ona yakın mükemmel optik şeffaflığa sahip olması gerektiği çıkarımı tahmin edilebilir [80]. Tüm bu sayılan ultra ince 2D nanomalzemelerde mükemmel mekanik mukavemet, yüksek esneklik, ışık geçirgenliği ve olağanüstü elektronik özelliklerin bir arada bulunması, onları giyilebilir,

esnek ve şeffaf olan yüksek performanslı elektronik/optoelektronik cihazların yapımında kullanılmasına olanak sağlar [81].

2.4.1 Molibden disülfit

İlk ve en ince iki boyutlu (2D) atom kristali olan grafen, olağanüstü elektronik, optik ve mekanik özellikleri sayesinde, geçiş metali dikalkojenitleri (TMD) dahil olmak üzere yeni nesil elektronik malzemelerini incelemek için motivasyon sağlamıştır [82]. Molibden disülfit (MoS_2), tek katmana eksfoliye edildiğinde sağlamış olduğu bant aralığı özelliğinden dolayı muazzam ilgi görmüştür. MoS_2, van der Waals etkileşimleriyle zayıf bir şekilde bağlanan S-Mo-S üçlü katmanlarından oluşur ayrıca toplu MoS_2, 1.2 eV dolaylı bant aralığına sahip n-tipi bir yarı iletken iken tek katmanlı MoS_2 ise 1.8 eV bant aralığına sunmaktadır [83],[84].

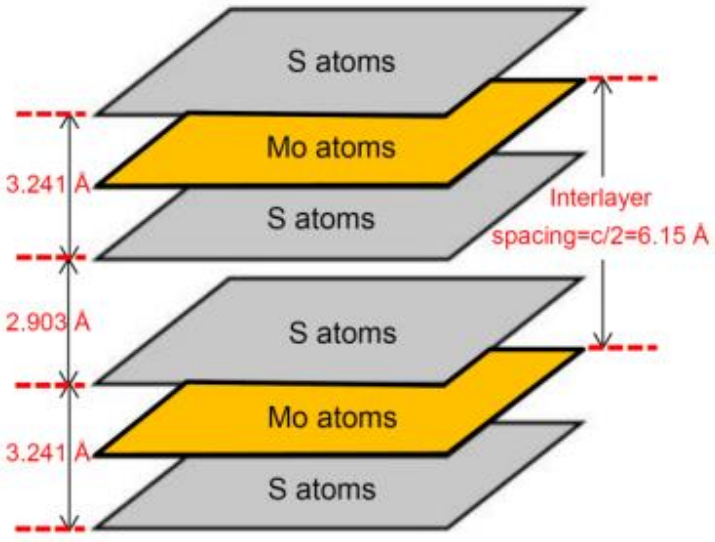
.



Şekil 2.7 a)MoS_2 yapısının üç boyutlu görünümü **b)** 2H, 3R ve IT yapısal politipler [85].

Şekil 2. 7' de üç boyutlu görünümü gösterirdiği gibi elektron taşınması için 2 boyutlu geçirgen kanallar sunarken, MoS_2 katmanlarının dikey yönündeki ara katman potansiyel bariyeri elektronların sıçramasını engeller. Düzleme paralel yapının iletkenliği, bitişik katmanlarınkinden daha yüksektir, özetlemek gerekirse katman sayısının tek katmana düşürülmesi, iletkenliği büyük ölçüde iyileştirecek ve hızlı elektron taşınmasını

kolaylaştıracaktır[86]. Şekil 2. 8' de gösterildiği gibi S atomlarının merkezi M atomu ile koordinasyonuna ve her katmanın istif sırasına göre sınıflandırıldığı MoS_2'nin 1T, 2H ve 3R olmak üzere üç politipi vardır. I, 2 ve 3 katman sayısını temsil ederken ve sırasıyla trigonal (T), hekzagonal (H) rombohedral (R) olmak üzere farklı kristal yapıları belirtir. Doğada mevcut olan ve kararlı olan 2H ve 3R, ikisininde Mo atomlarının trigonal prizmatik koordinasyonuna sahipken istifleme sıralarında farklılık gösterirler. 2H-MoS_2, 1,29 eV dolaylı bant aralığına ve 100 $cm^2 V^{-1}$ taşıyıcı hareketliliğine sahip, diyamanyetik, en stabil yapı olan n-tipi bir yarı iletkendir. 3R-MoS_2, bant yapısındaki küçük bir değişiklik dışında, 2H- MoS_2'nin benzer özelliklerine sahipken 1T- MoS_2 doğası gereği paramanyetik ve metaliktir [87]. Kırık ters çevirme simetrisine sahip toplu 3R MoS2 kristalleri mükemmel doğrusal olmayan optik özellikler sergiler [88]. 1T/1T' MoS_2'nin daha yüksek iletkenliği, onları hidrojen gelişimi için hem mükemmel elektrokatalizörler, hem de 2H MoS_2'ye kıyasla şarj edilebilir piller ve süper kapasitörler için üstün elektrot malzemeleri yapar[57]. 2H MoS2, Şekil 2. 7 ve 2. 8' de gösterildiği gibi, a = 0.316 nm ve c = 1.229 nm [7] kafes parametreleriyle katmanlı altıgen bir yapıya sahiptir ve 0.615 nm'lik bir ara katman aralığı sağlar [89],[90].



Şekil 2.8 2H MoS2'de farklı katmanlar arasındaki mesafeler [90]

Dolaylı bir bant aralığı yarı iletken (~ 1.29 eV) olan Bulk 2H- MoS_2, kalınlık azaldıkça bant aralığı artar. Tek katmanlı MoS_2 söz konusu olduğunda, doğrudan bir bant aralığı malzemesi haline gelir ve enerji aralığı ~ 1.90 eV [9] kadar yükselebilir [90].

2.4.2 Molibdendisülfit Üretim Yöntemleri

Grafen araştırmalarındaki ilerleme, 2D malzeme alanının hızla olgunlaşmasını sağlayan çeşitli sentez yaklaşımlarının oluşmasına öncülük etmiştir. MoS_2 için sentez yöntemleri yukarıdan aşağıya ve aşağıdan yukarıya olarak kategorize edilirken bunlar mekanik/kimyasal pul pul dökülme, sıvı faz pul pul dökülme, hidrotermal/solvotermal yöntem ve kimyasal buhar biriktirme olarak dört kategoriye ayrılabilir [91].

Mekanik/Kimyasal Pul Pul Dökülme**:** Hem mekanik eksfoliyasyon hem de kimyasal eksfoliyasyon yöntemleri, toplu kristallerin hammadde olarak kabul edildiği, bitişik katmanları ayırmak için dış gerilim veya kimyasal araya ilave edilmenin kullanıldığı yukarıdan aşağıya hazırlama yöntemleridir. İlk olarak Novoselov ve diğerleri tarafından 2005 yılında 2D MoS_2 üretiminde sunulan mekanik pul pul dökülme, grafen için tipik "Scotch Tape Metodu"ndan esinlenilenilmiştir [92]. Bu sentez süreçinde MoS_2 kristallerinden çekilen ayrı atom düzlemleri, bir yapışkan bant üzerine yapıştırılır ve ardında tekrarlanan pul pul dökülme ve alt tabakaya yapışmanın ardından van der Waals kuvveti nedeniyle pulların bir kısmı elde edilebilir. Bu yöntemle üretilen tek kristal pullar, ortam koşulları altında yüksek saflığa, nispeten büyük boyuta ve mükemmel stabiliteye sahip olmaktadırlar. Bununla birlikte, kalınlık, boyut ve şeklin rasyonel kontrolünün yanı sıra endüstriyel ölçekte üretiminin zor olması dezavantajlarındandır [93]. Pul pul dökülmüş 2D malzemelerin verimini artırmak için kimyasal pul pul dökülme alternatif olarak uygulanmıştır. Kimyasal üretimin tipik işlemin ilk aşamasında, konuk türler (basit atomik türler, alkali metaller, polimerler ve organometalik türler vb) MoS_2 katmanlarının van der Waals boşluklarına eklenir ve daha sonra genişletilmiş kristal harici itici güçle ayrılır, böylelikle 2D MoS_2 nanomalzeme oluşturulur. Araya eklenen malzemeler arasında, lityum, yüksek indirgeme potansiyeli ve MoS_2'nin ara katman aralığındaki yüksek hareketliliği nedeniyle geniş ölçüde dikkat çekmiştir.

Sıvı Üretim**:** Sıvı fazda pul pul dökülme MoS_2' den rastgele şekiller, boyutlar ve katman sayısı ile pullar üretilirken, üretilen miktarlar çok daha büyük olmasına rağmen kalite daha düşüktür. Çözeltide MoS_2'yi pul pul dökmek için 2 yol vardır. Birincisi, sonikasyon, kesme, karıştırma, öğütme ve köpürme gibi mekanik yollarla pul pul dökülmedir [94]. Bu üretimde kimyasal kullanılması söz konusu olabilir, ancak özü tamamen fizikseldir [95]. Bazı durumlarda kabarcıklar oluşturmak için elektroliz kullanılır buradaki ince

kabarcıkların malzeme ara yüzeylerine sıkışabileceği ve onları pul pul dökülebileceği görülmüştür. Bu yöntem sayesinde bant destekli eksfoliasyondaki düşük verimi önemli ölçüde iyileştirilir, ancak endüstriyel uygulamalar için verimlilik hala düşüktür. Çözelti yoluyla atomik ekleme yoluyla ikinci bir yol olarak kimya veya elektro kimya önerilmiştir. Lityum, MoS_2 katmanları arasına girip ara katman aralığını genişletmek için kullanılır, böylece mekanik işlemden (örn., sonikasyon) sonraki pul pul dökülmeyi kolaylaştırır [96]. Fan ve ark. sonikasyon destekli Li interkalasyonu kullanarak MoS_2 nano tabakalarını çok verimli bir şekilde pul pul döküldüğü bir süreç geliştirmişlerdir. Sıvı faz eksfoliasyonu, nispeten yüksek kalitede büyük miktarda 2D nano tabakalar üreten, düşük maliyetli basit bir teknolojiye sahip olması sebebiyle büyük ölçekli endüstriyel üretimi için en uygun yöntem olarak kabul edilir [83].

Kimyasal Buhar Birikimi (CVD)**:** Tüm sentez yöntemleri arasında, mevcut yarı iletkenle en uyumlu olan CVD, büyüme mekanizması kimyasal reaksiyonların yer aldığı bir substrat üzerinde oluşturur. Homojen MoS_2'nin geniş alan büyümesi sayesinde, atomik olarak ince cihazların ve devrelerin toplu olarak üretilmesi gerçekleştirilebilecektir. Şu anda, çoğu çalışma MoO_3 veya Mo gibi molibdenin katı hal öncüleri ile başlamaktadır [97]. Eğer Mo öncülleri işlem sırasında buharlaştırılmazsa, uygulanacak teknik genellikle kükürtleme olarak da adlandırılır [98]. Tipik S öncüleri H_2S gazı veya buharlaştırılmış S'dir [99]. Geniş alan üzerinde tek katmanlı MoS2 elde etmek isteniyorsa $MoCl_5$ öncüllerini kullanma daha kolay olabileceği tartışılmaktadır. Bu süreçte normal büyüme sıcaklıkları 700–1000 ◦ C'dir ve Au gibi bir metal katalizörün dahil edilmesi film kalitesi için daha uygun olmaktadır.

Hidrotermal/Solvotermal Yöntem: Bu yöntem tipik olarak Mo ve S öncü çözeltisinin sıkıca kapatılmış ve orta sıcaklıkta ısıtılmış Teflon kaplı paslanmaz çelik basınçlı kaba aktarılmasını içerir. Soğuduktan sonra ürünün gece boyunca durulanması ve kurutularak ürünün saflığının sağlanması gerekmektedir. Reaksiyon süresi, pH değeri, ve sıcaklığı gibi faktörler ayarlanarak, farklı morfolojilere sahip MoS_2, partikül boyutu, fazlar ve kristallik elde edilebilir. Hidrotermal/solvotermal yöntemin avantajları arasında; (1)Kimyasal reaksiyonlar kirleticilerin müdahalesi olmadan kapatılır (2) Reaksiyon süreci basit ve kontrol edilebilir. (3) Hazırlama yöntemi çevre dostu olması gibi özellikler söylenebilir. Bu avantajlarında dolayı, katmanlı MoS_2 malzemelerinin oluşup yaygınlaşması için kullanılan en yaygın yaklaşımdır [100].

Bu yöntemler dışından Lazer ablasyonu, Ark deşarjı, Püskürtme tekniği, Atımlı lazer buharlaştırma fiziksel yöntem olarak adlandırılan diğer yöntemlerdendir. Bu çalışmada kullanılmış olan Elektrokimyasal biriktirme yöntemi, nispeten ucuz ekipman kullanılması, geniş alanda biriktirmeyi sağlaması ve uygulanan potansiyel, akım, pH ve banyo sıcaklığı aracılığıyla büyüme parametrelerinin kolay kontrolünün sağlanması gibi önemli özellikler sayesinde ticari miktarlarda ince filmlerin hazırlanması için çekici bir yöntem haline gelimiştir. Birçok araştırmacı, MoS_2'nin sulu ve az miktarda sulu olmayan çözeltilerden elektrokimyasal bir çökelme mekanizmasını incelemiş ve bunun sonucunda anodik oksidasyon veya katodik indirgeme kullanılarak MoS2 filmlerinin hazırlanması için çeşitli elektrodepozisyon tekniklerini bildirmiştir.

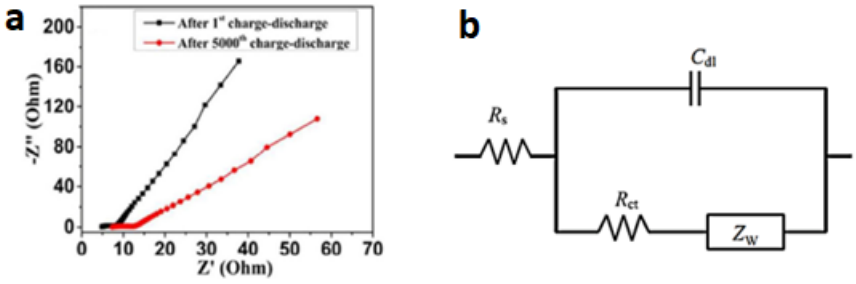
3
MATERYAL VE YÖNTEM

3.1 Dönüşümlü Voltemetri(CV)

Potansiyodinamik elektrokimyasal ölçüme dayanır. Döngüsel voltamogram olarak adlandırılan çalışma elektroduyla ilgili akıma karşı uygulanan voltaj çizilir. Çalışma elektrotları ve referans elektrotları arasında potansiyel uygulanarak ölçüm yapılır bu arada sırasıyla çalışma ve karşı elektrotlar arasında akımda hesaplanır. CV ölçümleri için sırasıyla çalışma, referans ve karşı elektrotlar olmak üzere üç elektrot gereklidir [101]. Potansiyelin kontrolünün yapıldığı ve akımın ölçüldüğü yer çalışma elektrottur, burada indirgenme veya yükseltgenme gerçekleşmektedir. Çalışma elektrot potansiyelini ölçmek için referastan faydalanılır ve referans elektrot içinden akım geçmediği sürece sabit bir elektrokimyasal potansiyele sahip olmalıdır. Genelde, gümüş-gümüş klorür elektrodu (Ag/AgCl) veya doymuş kalomel elektrotu(SCE) referans elektrot olarak kulanılabilir. Çalışma elektrodu aracılığıyla çözeltiye akan akım, karşıt elektrot aracılığıyla çözeltiden ayrılır. Platin veya karbon gibi reaktif olmayan, yüksek yüzey alanlı elektrotlar karşıt elektrot olarak kullanılabilir. Bu üç elektrotun daldırılıcağı elektrolit, yeterli iletkenliği sağlamalıdır. Burada elektrot ve elektrolit için kullanılan malzemele deney sırasında erişilebilecek potansiyel aralığını belirler. CV yöntemi hem malzeme sentezlemede hem de üretilmiş olanın malzemenin süperkapasitif özelliklerinin incelenmesinde kullanılmıştır. (-1.6V)-(+0.4V) potansiyel aralıklarında MoS_2 esaslı malzemeler sentezlenmiştir. (0V)-(+1.3V) aralıklarında ise sentezlenen maddelerinin süperkapasitif özellikleri incelenmiştir.

3.2 Elektrokimyasal Empedans Spektroskobisi

Malzemelerin arayüzey ve kitlesel özelliklerini araştırmak ve ilgili fiziko-kimyasal parametreleri ölçmek için yaygın olarak elektrokimyasal empedans tekniği kullanılır. (EIS) ölçümleri, belirli bir potansiyelde bir süper kapasitörün empedansını vermektedir. Süper kapasitör için sonuçlar Şekil 3. 1 'de gösterildiği gibi Nyquist grafiği olarak adlandırılan belirli bir çizim ile elde edilir. Nyquist grafiği, bilinen frekans aralıkları üzerindeki empedans spektrumlarını gösterir



Şekil 3.1 a)Üretilmiş simetrik Co_3O_4 tabanlı simetrik süper kapasitörlerin tipik Nyquist grafiği **b)**Difüzyonlu redoks sistemi için karmaşık düzlem (Nyquist) grafiği [102]

EIS ölçümleri kullanılarak empedansın bu hayali kısmından frekansla ilgili olan (Z), hesaplanabilir. Şekil 3.1b' de Çözelti direnci (Rs),ohmik direnç elektrot ve çözelti dirençlerini içeren elektrot/elektrolitin temas direncidir. Elektrot bağlantılarının oluşturduğu direnç olan Rs çözeltinin iletkenliği ile ilişkilidir [103]. Elektrot kinetiğini tahmin etmek yük transfer direnci (Rct) kullanılır [104]. Elektrot/elektrolit arayüzünün çift tabaka kapasitansı (Cdl), anlamına gelir ve bu değer sistemin kapasitansının belirlenmesinde yardımcı olup kapasitif özellikler hakkında yorum yapılabilmesini olanak sağlar [105]. Warburg empedans değeri difüzyon kontrollü reaksiyonların davranışlarının anlaşılmasında kullanılan temel bir devre paremetresidir.

3.3 Çalışmada Kullanılan Cihazlar

Bu çalışmada kullanmış olduğumuz cihaz ve yöntemler aşağıdaki tabloda gösterilmiştir.

Tablo 3.1 Kullanılan yöntem/Cihaz-Marka

Kullanılan Yöntem	Cihaz/Marka
Potantiyostat/Galvanostat	Interface 1010
Yüzey Morfolojisi	Taramalı Elektron Mikroskobu(SEM) (Carl Zeiss Ultra Plus)
XRD	Rigaku Rint 2200, Tokyo, Japan

3.3.1 Taramalı Elektron Mikroskop

Taramalı elektron mikroskobu, çarpan elektron ışını ile etkileşim üzerine numuneden yayılan ikincil elektronları tespit edip bu sayede numune yüzeyinin görüntülenmesini sağlar. Mikroyapı morfolojisi ve kimyasal bileşim karakterizasyonlarının incelenmesi ve analizi için kullanılan araçlardan biridir. TEM'e kıyasla SEM 'de numune görüntüleme için daha düşük ışın enerjileri kullanılmakta ve buda ışının sınırlı bir etki derinliğine ve dolayısıyla yalnızca numune yüzeyine duyarlı olmasına sebep olmaktadır [106].

3.3.2 Galvanostatik Şarj- Deşarj

Şarj-deşarj kronopotansiyometri tekniği ile ölçülmekte ve bu hem pil hem de elektrokimyasal süperkapasitör (EC) için önemlidir. Enerji depolama mekanizmasında, kapasitör ve pil arasındaki değerli fark, EC'nin şarj ve deşarj voltajının, yüzey kontrollü şarj depolama yapıları nedeniyle zamanla doğrusal olarak artması ve azalmasıdır. İdeal bir pil ise, faz dönüşüm süreci sebebiyle deşarj veya şarj işlemi sırasında normalde sabit bir voltaja sahip olmaktadır. Bu yöntemin sonuçları, sırasıyla kapasitif ve pil davranışını direkt olarak temsil edebilir. EC'lerin ve pillerin performansını güvenilir bir şekilde değerlendirdiği için galvanostatik şarj deşarj tekniği genelde yaygın kullanılmaktadır. MoS-SA1, MoS-D2 Ve MoS-NA4 olarak isimlendirilen elektrotlar 10 mA. cm^{-2} şarj deşarj akım yoğunluğunda, 1.0 M sülfürik asit içerisinde 1000 döngü boyunca spesifik kapasitanslarının döngü sayısına göre değişimini gösteren dönüşümlü şarj deşarj testleri yapılmıştır.

3.4 MoS_2 Sentezinde Kullanılan Kimyasal ve Elektrotlar

MoS_2 esaslı elektrotların sentezlenmesi için olan deneysel çalışmalarda, H_2SO_4 (Merck, > % 98) çözeltisi içerisinde molibden öncü maddesi olarak $Na_2MoO_4.2H_2O$ tuzunun çözülmesiyle hazırlamış olduğumuz elektrolit çözeltisi kullanılmıştır [107]. Çalışma eletrotu olarak 0,1 cm^2 yüzey alanına sahip 0,5 mm kalem grafit elektrotlar (Tombow, HB) kullanılmıştır. Karşı elektrot olarak Pt tel ve referans elektrot olarak Ag/AgCl (3,0 M KCl) kullanılmıştır. Elektrotlar farklı derişim aralıklarında (-1.6V)-(+0.4V) potansiyel aralıklarında sentezlenmiştir. Uygulamada ise 1M H_2SO_4 çözeltisinde (0V)-(+1.3V) potansiyel aralıklarında sentezlenen maddelerinin süperkapasitif özellikleri incelenmiştir.

Tablo 3.2 Elektrokimyasal olarak farklı aralıklarda sentezlenen elektrotlar

Materyal İsmi	Potansiyel Aralık	Sülfürik Asit	Sodyummolibdat	Döngü
MoS-AD1	-1,6-(+0,4)	1 M	0,1 M	20
MoS-AD2	-1,6 -(+1,5)	1 M	0,1 M	20
MoS-AD3	-1,5-(+1,5)	1 M	0,1 M	20
MoS-AD4	-1,5-(+0,4)	1 M	0,1 M	20
MoS-AD5	-1,4-(+1,5)	1 M	0,1 M	20
MoS-AD6	-1,4-(+0,4)	1 M	0,1 M	20
MoS-SA1	-1,6-(+0,4)	0,1 M	0,1 M	10
MoS-SA2	-1,6-(+0,4)	0,5M	0,1 M	10
MoS-SA3	-1,6-(+0,4)	1M	0,1 M	10
MoS-SA4	-1,6-(+0,4)	2 M	0,1 M	10
MoS-SA5	-1,6-(+0,4)	3 M	0,1 M	10
MoS-SA6	-1,6-(+0,4)	4M	0,1 M	10
MoS-SA7	-1,6-(+0,4)	5M	0,1 M	10
MoS-NA1	1,6-(+0,4)	0,5 M	0,05M	10
MoS-NA2	1,6-(+0,4)	0,5 M	0,1M	
MoS-NA3	1,6-(+0,4)	0,5 M	0,15M	10
MoS-NA4	1,6-(+0,4)	0,5 M	0,2M	10

Tablo 3.2 Elektrokimyasal olarak farklı aralıklarda sentezlenen elektrotlar(devamı)

MoS-NA5	-1,6-(+0,4)	0,5 M	0,3M	10
MoS-D1	-1,6-(+0,4)	1 M	0,1 M	5
MoS-D2	-1,6-(+0,4)	1 M	0,1 M	10
MoS-D3	-1,6-(+0,4)	1 M	0,1 M	20
MoS-D4	-1,6-(+0,4)	1 M	0,1 M	30
MoS-D5	-1,6-(+0,4)	1 M	0,1 M	40
MoS-D6	-1,6-(+0,4)	1 M	0,1 M	50

4
SONUÇ VE ÖNERİLER

4.1 Elektrokimyasal MoS_2 Sentezinde Potansiyel Aralık Optimizasyonu ve Elektrotların Karakterizasyonu

Bu çalışmada, molibden içeren öncüllerden yola çıkarak tek basamakta ve oda koşullarında elektrokimyasal olarak dönüşümlü voltametri yöntemi kullanılarak molidendisülfit esaslı malzemelerin üretilmesi amaçlanmıştır. İlk aşamada, oluşan maddenin yapısını birincil derecede etkileyecek olan potansiyel aralık optimizasyonu yapılmış ve farklı aralıklarda kalem ucu grafit elektrot yüzeyine yapılan kaplamalar farklı yöntemler kullanılarak karekterize edilmiştir. Bu kapsamda farklı aralıklarda sentezlenen malzemelere ait olan XRD patternleri ve SEM ile SEM-EDAX verilerinden yola çıkılarak, MoS_2 üretimi gerçekleşen potansiyel aralık belirlenmiştir. Çalışmanın bir sonraki basamağında ise, MoS_2 oluşumunu etkileyen paremetreler olan döngü sayısı, H_2SO_4 derişimi ve Na_2MoO_4 derişimi optimize edilmiştir. Üretilen elektrotlar hem spektroskopik, hem mikroskobik hem de elektrokimyasal olarak karakterize edilerek, süperkapasitif davranışları incelenmiştir.

Farklı aralıklarda kalem ucu elektrot yüzeyinde sentezlenen MoS_2 maddesinin karakteziasyonu XRD ve SEM-EDAX yöntemleri yapılmştır. Sırasıyla (-1.6V) -(+0.4V),(-1.6V) -(+1.5V), (-1.5V)-(+1.5V) , (-1.5V) -(+0.4V) , (-1.4V)-(+1.5V) , (-1.4V)-(+0.4V) potansiyel aralıklarda sentezlenen elektrotlar MoS-AD1 MoS-AD2 MoS-AD3 MoS-AD4 MoS-AD5 MoS-AD6 olarak isimlendirilmiştir. Sentez işlemi 1 M sülfürik asit ve 0.1 M sodyum molibdat içeren ortamda 20 voltametrik döngü ile yapılmıştır.

Şekil 4.1 farklı aralıklarda kaplanacak yüzey olan kalem ucu grafit elektrotun sodyum molibdat çözeltisi içinde elektrokimyasal davranışını göstermektedir. Elde edilen voltamogralardan görüleceği üzere, çalışılan her aralıkta yaklaşık (-0.5V) civarında indirgenme davranışı gözlenmektedir. Çalışma kapsamında kükürt kaynağı olarak sülfürik asit kullanılmıştır. Bu noktada, (-0.5V) ile başlayan ve geniş bir potansiyeli

kapsayan indirgenme bölgesi temeli itibariyle ilk olarak sülfürik asitten hidrojen sülfür oluşumunu ve oluşan bu hidrojen sülfürün molibdat iyonu ile olan reaksiyonunu kapsamaktadır. Eşitlik 1, 2, 3 ve 4'de sülfürik asitin elektrokimyasal olarak hidrojen sülfüre dönüşümü reaksiyon mekanizması ile birlikte gözlenmektedir. Sülfürik asit ilk aşamada ditiyonik asite (Denklem 4.1) [108], daha sonra bu maddenin indirgenmesi ile birlikte sülfüröz asit oluşmaktadır (Denklem 4.2). Üçüncü adımda ise sülfüröz asit proton varlığında elemental kükürte dönüşmektedir (Denklem 4.3). Ortamda bulunan yüksek asidite ise uygulanan gerilimle birlikte kükürtü hidrojen sülfüre dönüştürmektedir (Denklem 4.4). Molibdat iyonu ile sülfür iyonlarının reaksiyonu sonucunda MoS_4^{2-} iyonu oluşmakta (Denklem 4.5) [109] ve bu türün elektrokimyasal indirgenmesiyle ile birlikte ise son ürün olaran MoS_2 oluşmaktadır (Denklem 4.6).

$$2H_2SO_4 + 8H^+ + 8e^- \rightarrow H_2S_2O_6 + 2H_2O \quad (4.1)$$

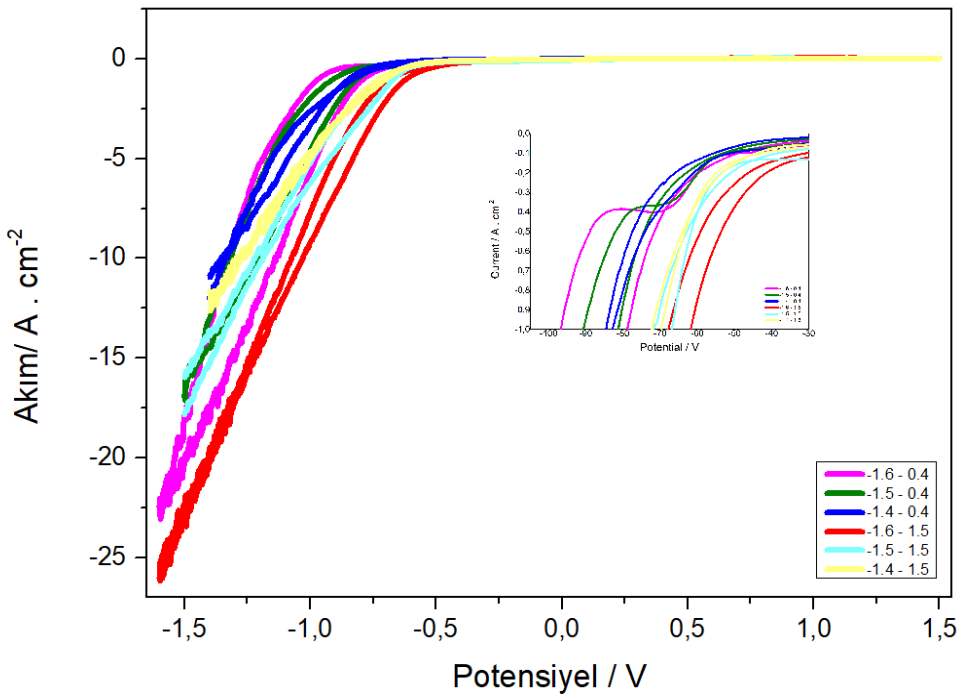
$$H_2S_2O_6 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow 2H_2SO_3 \quad (4.2)$$

$$H_2SO_3 + 4H^+ + e^- \rightarrow S + 3H_2O \quad (4.3)$$

$$S + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2S\uparrow \quad (4.4)$$

$$MoO4^{-2} + 6S^{-2} + 12H^+ \rightarrow MoS4^{-2} + 4H_2O + 2H2S\uparrow \quad (4.5)$$

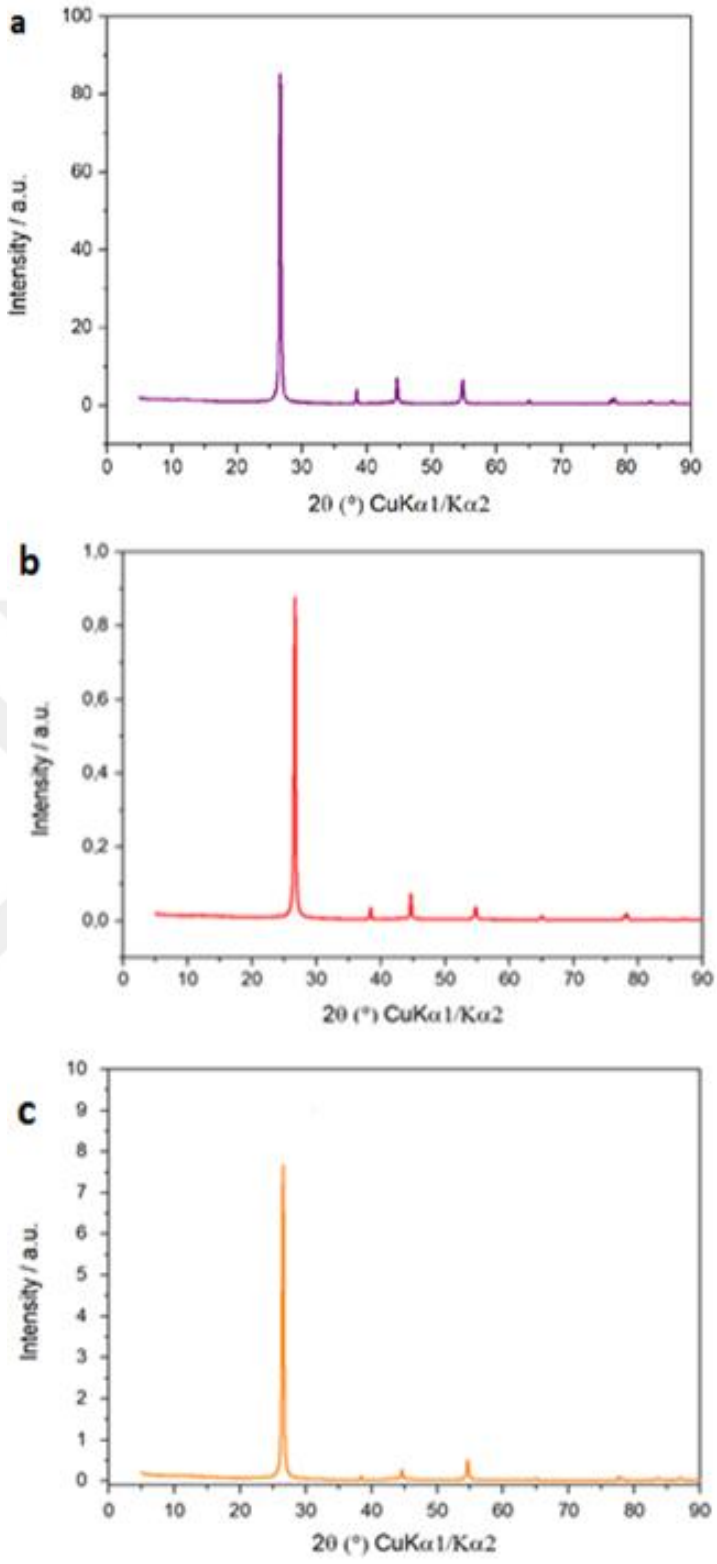
$$MoS4^{-2} + 4H^+ + 2e^- \rightarrow MoS_2 + 2H_2S \quad (4.6)$$



Şekil 4.1 Farklı potansiyel aralıklarda hazırlanmış olan MoS_2 kaplı MoS-AD1, MoS-AD2 MoS-AD3, MoS-AD4, MoS-AD5 ve MoS-AD6 elektrotlara ait potansiyel aralık voltamogramları

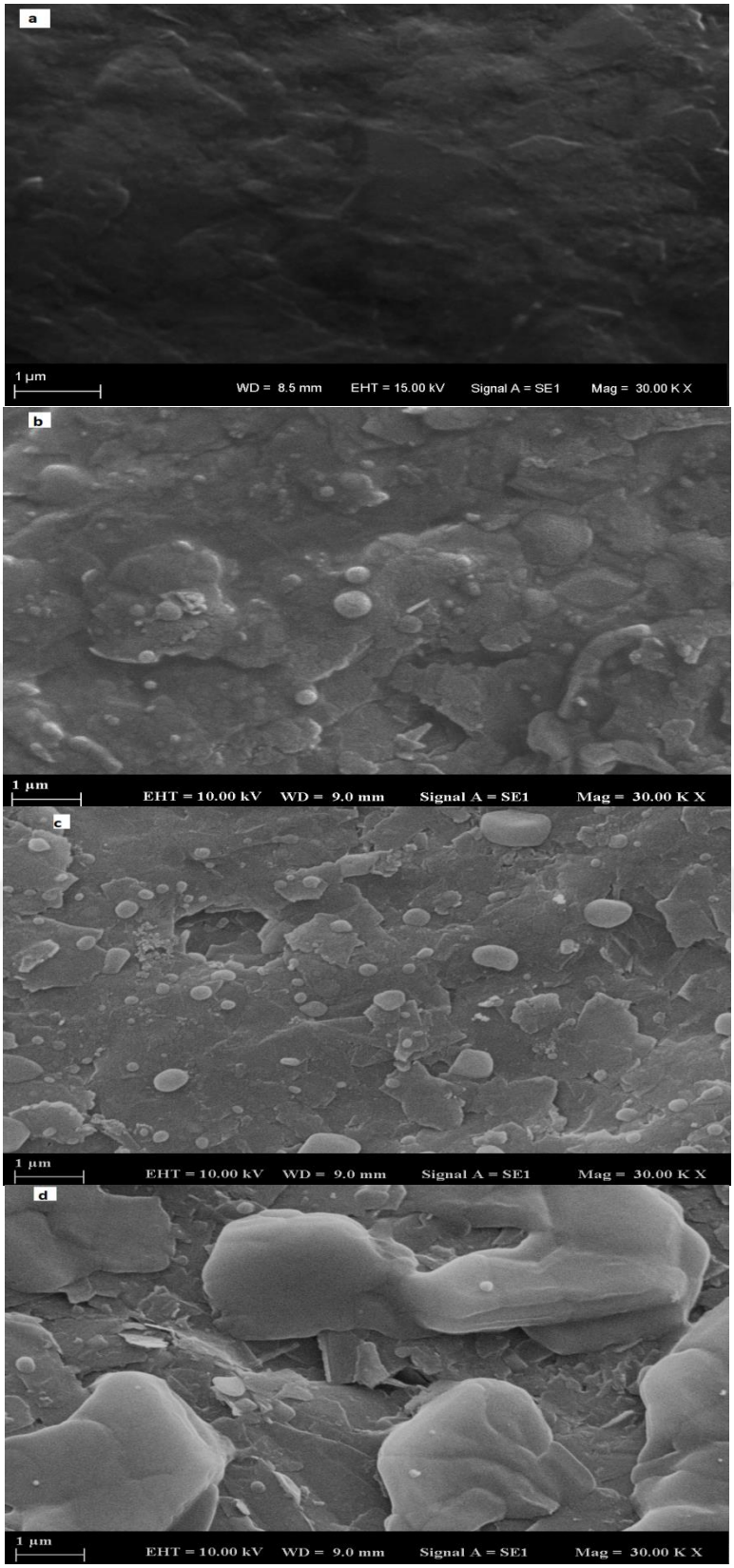
Farklı potansiyel aralıklarından sentezlenmiş elektrokimyasal yöntem ile üretilmiş MoS-AD1, MoS-AD4 ve MoS-AD6 malzemelerin elektrot yüzeyinde kaplanan maddenin kristal yapısını incelemek amacıyla XRD analizi yapılmış ve elde edilen pattern sırasyla Şekil 4.2' de gösterilmiştir. Patternde yaklaşık 25 derecede gelen pik yüzey substratının karbon olmasından dolayı referanslarda gözlemlenememiştir. Yaklaşık 39 ve 45 derecelerde gözlenen pikler ise 2H-MoS2 maddesine ait olan 103 ve 006 pikleridir [110],[111]. 39 ve 45 derecelere denk gelen 103 ve 006 fazları referasta ki değerlerle uyumluyken 25 dereceye denk gelen 002 fazının referansta görülmemesinin sebebi muhtemelen karbon fazının çok kuvvetli gelmesinden dolayı o bölgeye gelen küçük fazın gözlenememiş olmasından kaynaklı olduğu tahmin edilmektedir. Elde edilen XRD patternleri, MoS_2 maddesinin elektrokimyasal olarak üretilmesinin mümkün olduğu yönünde veriler sunmaktadır.

MoS-AD1 elektrotu sahip olduğu pikler MoS_2'nin 2H hexagonal fazıyla uyuşmaktadır. Diğer aralıklarda hazırlanan MoS_2 kaplı elektrotlarda da pikler oluşmuş fakat piklerin şiddeti MoS-AD1 elektrotuna göre daha düşük olmuştur. Bu sebepten dolayı çalışmada pik oluşumları en yüksek olan (-1.6V)-(+0.4V) potansiyel aralık tercih edilmiştir. Bu durum reaksiyon mekanizmasında tartışıldığı üzere ne kadar geniş bir negatif potansiyel taranırsa indirgenme veriminin o kadar yüksek olacağını da göstermektedir.



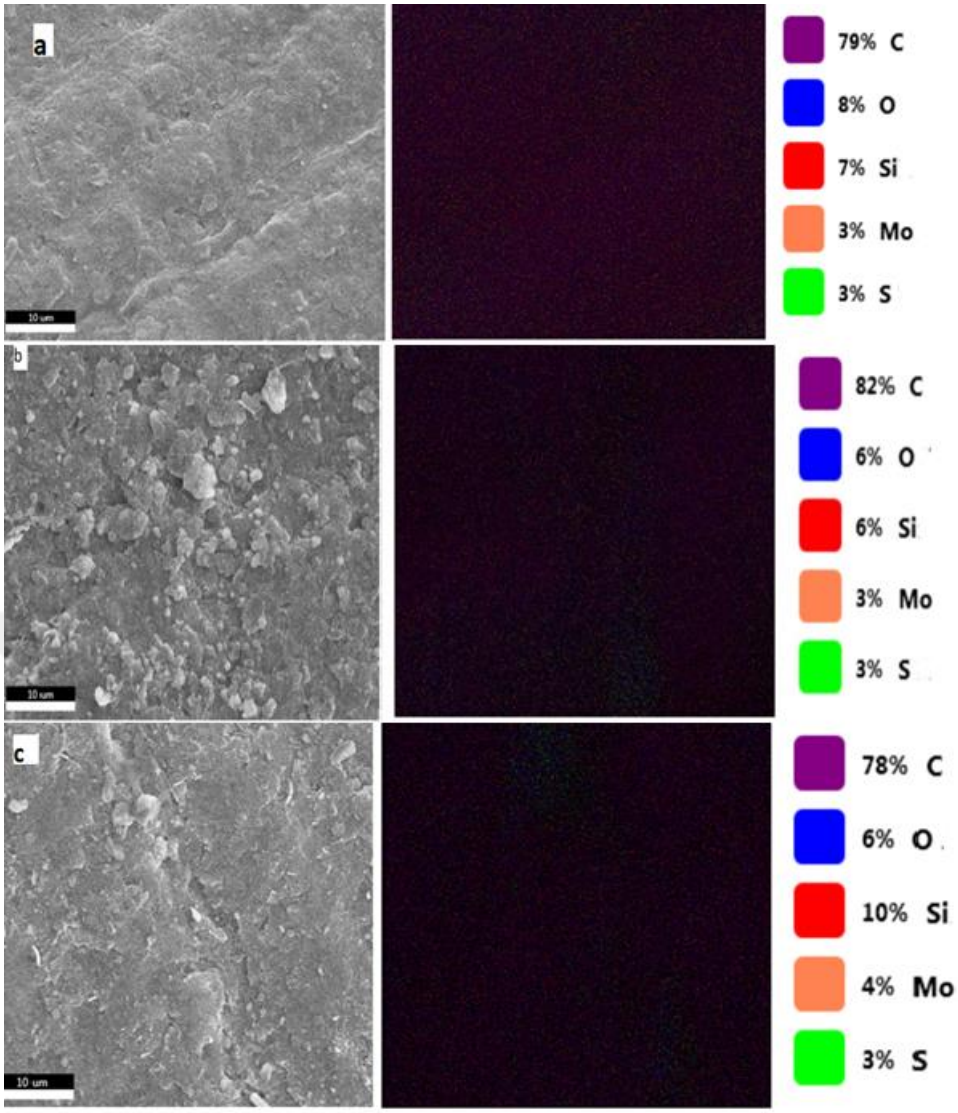
Şekil 4.2 Farklı potansiyel aralıklarda hazırlanmış olan MoS_2 kaplı **a) MoS-AD1 b) MoS-AD6 c) MoS-AD4** elektrotlarına ait XRD desenleri

Şekil 4.3' de 1 M H_2SO_4 ve 0,1 M Na_2MoO_4 içeren çözeltide 20 voltametrik döngü ile sabit tarama hızında (50 mV/s^{-1}) 3 farklı potansiyel aralıkta dönüşümlü voltamogramları alınmış ve elektrot yüzeylerindeki oluşumlar mikroskobik yöntemler ile incelenmiştir. Şekil 4.3' de tüm SEM görüntüleri analiz edildiğinde grafit yüzeyinden farklı olarak yüzeyde ince bir film tabakası oluştuğu bariz şekilde görülmektedir. (-1.6V) –(+1.5V) aralığında hazırlanan elektrotlarda kalınlık artışı diğer çalışılan potansiyel aralıklara göre daha fazla olmuştur. Diğer aralıklarda oluşturulan elektrotların SEM görüntüsü incelendiğinde yüzeyde ince bir film kaplamasının gerçekleştiği ancak daha büyük yapıların oluşması nano yapının oluşmadığını kanıtlar niteliktedir. MoS-AD1 elektrotu yüzey üzerinde MoS_2 formu oluşmuş bunun yanında hem homojen hemde nano boyutta yapı gerçekleştiği için optimum aralık olarak belirlenmiştir.



ŞEKİL 4.3 Farklı potansiyel aralıklarda hazırlanmış olan MoS_2 kaplı elektrotlara ait a) Boş kalem b) (-1.6V)-(+0.4V) c) (-1.4V)-(+0.4V) d) (-1.6V)-(+1.5V) 30000X büyütmede elde edilmiş olan SEM görüntüleri

Farklı aralıklarda MoS_2 kaplanmış grafit elektrotların yüzeyinde bulunan elementlerin dağılımlarını incelemek amacıyla EDAX analizleri gerçekleştirilmiştir. Bu kapsamda elde edilen SEM-EDAX haritaları Şekil 4.4' de gösterilmiştir. Üretilen tüm elektrotlarda, C, Si, S, O ve Mo elementlerinin bulunduğu görülmüştür. Elde edilen EDAX spektrumlarında gözlenen C ve Si atomlarına ait pikler, kalem ucu grafit elektrottan gelmektedir. S, O ve Mo ise elektrokimyasal olarak MoS_2 üretimi sırasında yüzeye gelen atomları tanımlamaktadır. EDAX haritarlarında görüleceği üzere çalışılan her sistemde Mo atomu yüzeye homojen olarak dağılmıştır. Sülfürik asit yapısında bulunan kükürt ise indirgenerek MoS_2 yapısına katılmıştır. Elementeların dağılımları incelendiğinde Mo ve S atomlarının stokiyometrik olarak eşit dağıldıkları gözlenmektedir. Özellikle (-1.6V)-(+0.4V) potansiyel aralığında hazırlanan elektrotun EDAX haritaları incelendiğinde, Mo atomları ile S atomlarının aynı bölgelerde olduğu net bir biçimde gözlenmektedir. Diğer aralıklarda hazırlanan elektrotlarda ise kükürtün farklı bölgelerde yoğunlaştığı görülmektedir. Bu durum ise bazı kükürt içeren grupların (-1.4V)-(+0.4V) ile (-1.6V)-(+1.5V) potansiyel aralıklarında çalışıldığında karbon yapısına katılmaları ile ilgili olabilir. XRD sonuçlarında da görüleceği üzere, (-1.6V)-(+0.4V) aralığında hazırlanan elektrotlarda oluşan MoS_2'ye ait olan piklerin şiddetleri önemli ölçüde yüksek görülmektedir.



ŞEKİL 4.4 Farklı potansiyel aralıklarda hazırlanmış olan MoS_2 kaplı elektrotlara ait **a)**(-1.6V)-(+0.4V) **b)**(-1.4V)-(+0.4V) **c)**(-1.6V)-(+1.5V) potansiyel aralıklarının EDAX - MAP görüntüleri

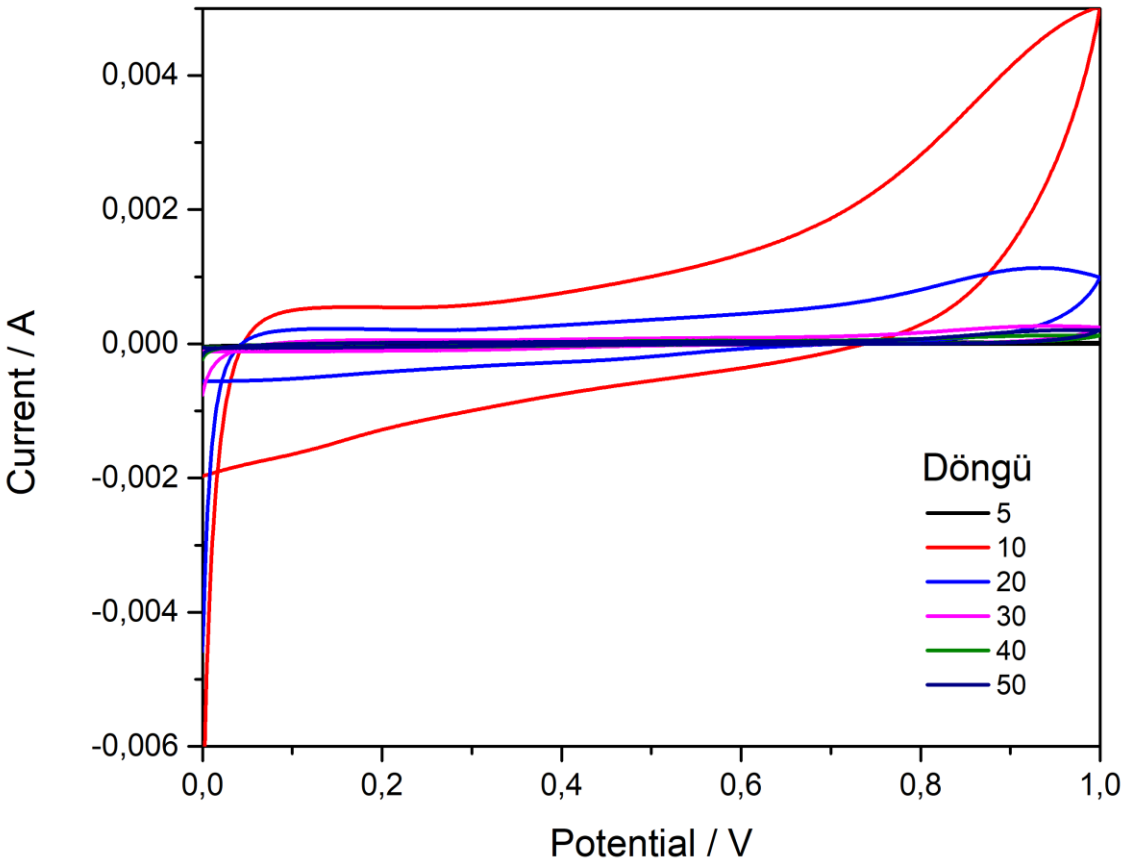
4.2 Elektrokimyasal MoS_2 Sentezinde Döngü Sayısı Optimizasyonu ve Elektrotların Karakterizasyonu

Çalışmanın ilk kısmında XRD, SEM ve SEM-EDAX sonuçlarına göre elde edilen ve MoS2 oluşumunu destekler niteklikte veriler kullanılarak 2. aşamada oluşan maddenin yapısını önemli derecede etkileyecek olan döngü optimizasyonu yapılmış ve farklı döngülerde kalem ucu grafit elektrot yüzeyine yapılan kaplamalar farklı yöntemler kullanılarak karekterize edilmiştir.

Üretilen elektrotlar hem spektroskopik, hem mikroskobik hem de elektrokimyasal olarak karakterize edilerek, süperkapasitif davranışları incelenmiştir.

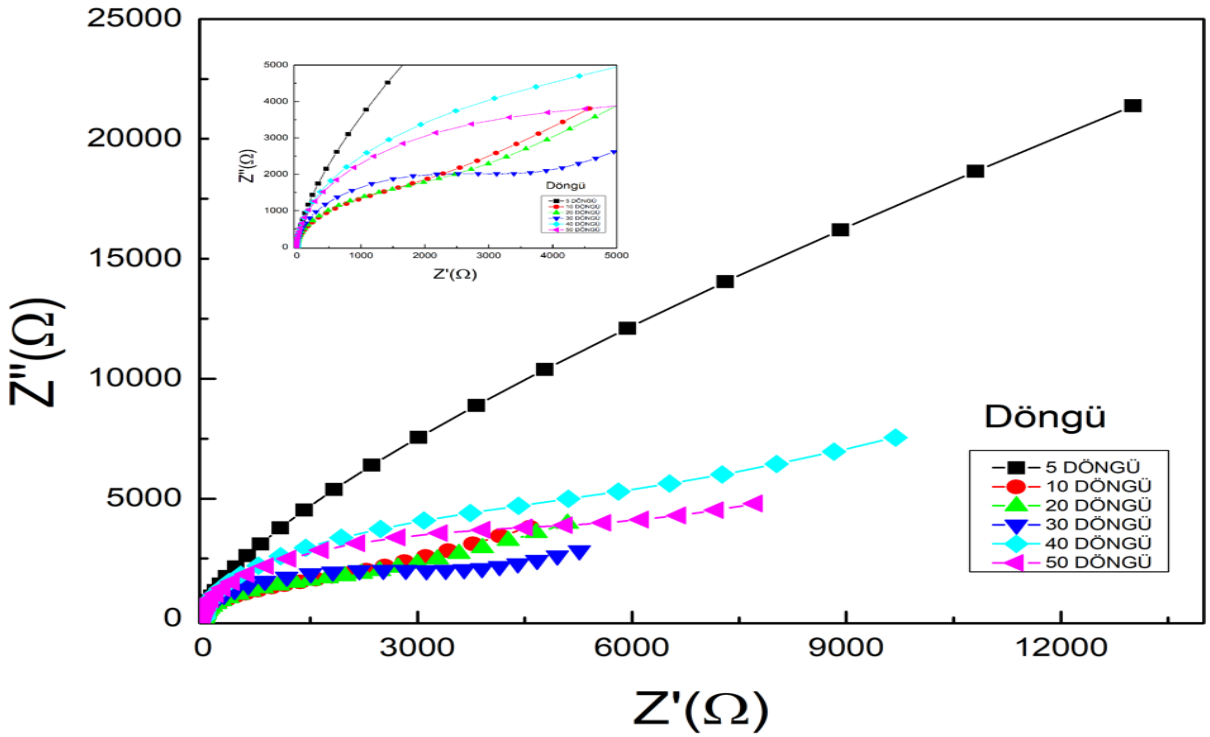
Farklı döngülerde kalem ucu elektrot yüzeyinde sentezlenen MoS_2 maddesinin karakteziasyonu XRD, SEM ve SEM-EDAX hemde elektrokimyasal olarak karekterize edilmiş ve en uygun elektrot döngü sayısı belirlenmiştir. Sırasıyla 5,10,20,30,40 ve 50 döngülerde sentezlenen elektrotlar MoS-D1 ,MoS-D2 ,MoS-D3 ,MoS-D4 ,MoS-D5 ve MoS-D6 olarak isimlendirilmiştir. Sentez işlemi (-1.6V) −(0.4V) potansiyel aralığında 1 M sülfürik asit ve 0,1 M sodyum molibdat içeren ortamda yapılmıştır.

Şekil 4.5 'de sırasıyla 5,10,20,30,40,50 döngülerde MoS-D1, MoS-D2, MoS-D3 ,MoS-D4 ,MoS-D5 ve MoS-D6 'ya ait olan dönüşümlü voltamogramları göstermektedir. Dönüşümlü voltamogramlardan elde edilen pik akımları ve piklerin alanlarını elektrotların süperkapasitif davranışları hakkında bilgi verir. Elde edilen dönüşümlü voltamogramlardan da görüleceği üzere hem pik akımı hemde pik alanları göz önüne alındığında en yüksek değerin 10 döngüde olduğu görülmüştür. Düşük döngü sayılarında kaplamanın tüm yüzeyde gerçekleşmemiş olması sistemin kapasitif davranışını azaltırken 20 ve üzeri döngüde hazırlanan elektrotlarda ise artan döngü sayısı ile beraber por yapıları kapanıyor olabilir ve bu da elektrotların difüzyonunu azaltıyor olabilir.



Şekil 4.5 Farklı döngü sayılarında hazırlanmış olan MoS_2 kaplı MoS-D1, MoS-D2 ,MoS-D3, MoS-D4, MoS-D5, MoS-D6 elektrotlarının dönüşümlü voltamogramları

2.aşamada ise Şekil 4.6 'da farklı döngülerdeki elektrotlara ait elektrokimyasal empedans spektrumu analizleri yapılmıştır. EIS bu yöntemle incelenen Çözelti direnci (Rs), yük transfer direnci (Rct) , Warburg empedans, çift tabaka kapasitansı (Cdl) paremetreleriyle bir sistemin elektriksel ve kapasitif davranışlarının anlaşılmasında önemli bilgiler sunmaktadır. Tablo 4.6 incelendiğinde görüldüğü üzere 10 döngü sahip olduğu düşük Rct ve Rs değerleri aynı zamanda bunları destekleyen yüksek W Empedansı ve çift tabaka kapasitansı değeri ile en yüksek kapasitif davranış özelliğini göstermiştir. 10 döngüde hazırlanılan elektrotun poroz yüzeyi sayesinde en yüksek spesifik kapasitans değerine ulaşılmıştır aynı zamanda elde edilen yüksek W empedans değeride gösteriyorki hareketli iyonların poroz elektrot yüzeyine difüzyonu 10 döngüde hazırlanan elektrotta önemli bir artış göstermektedir.



Şekil 4.6 Farklı döngü sayılarında hazırlanmış olan MoS_2 kaplı MoS-D1, MoS-D2 ,MoS-D3, MoS-D4, MoS-D5, MoS-D6 elektrotlarına ait EIS grafiği

Tablo 4.1 5.10,20,30,40,50 Döngülerinde hazırlanmış MoS_2 kaplı elektrotlara ait EIS değerleri

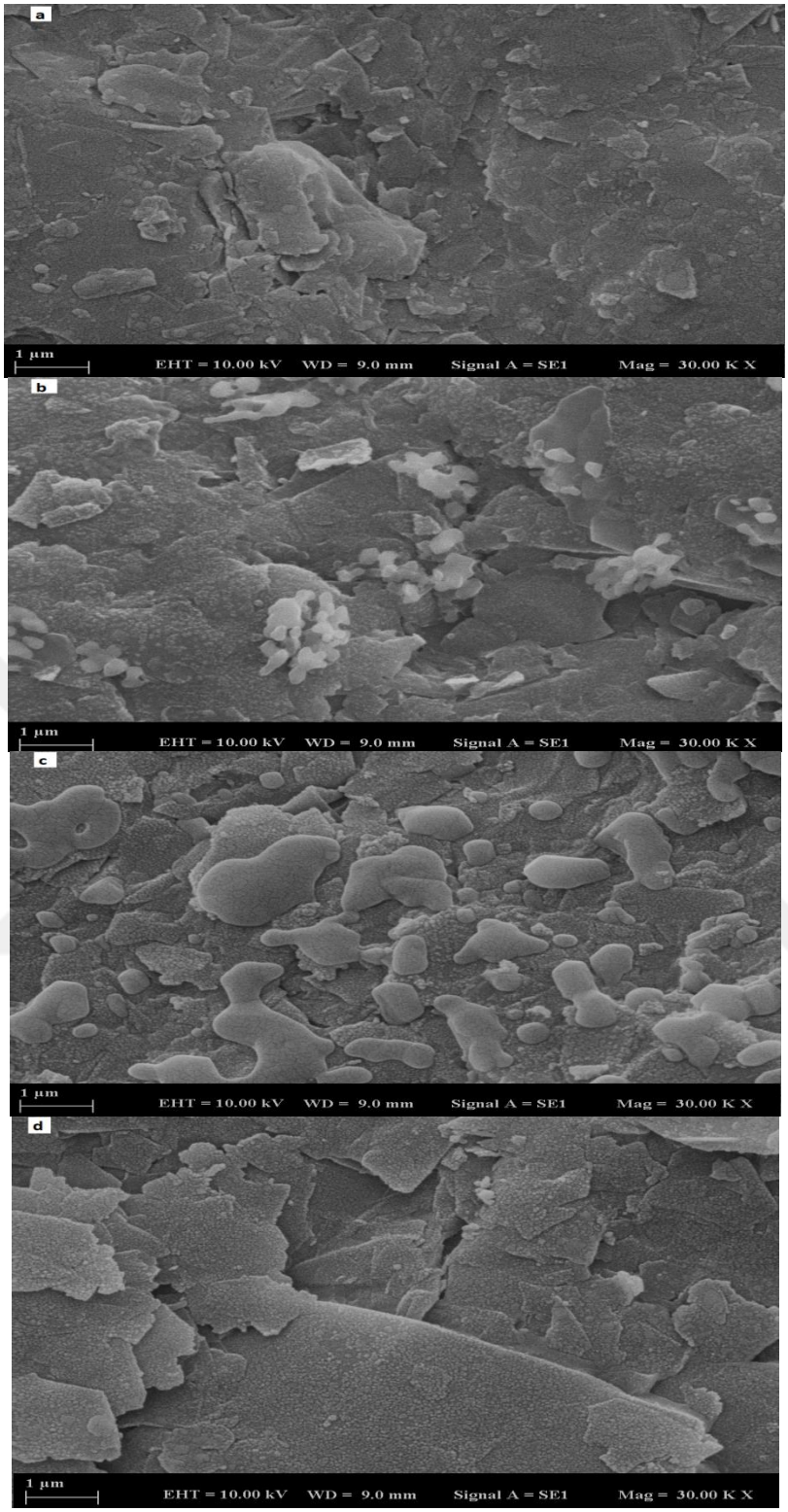
Döngü	Rs / Ω	Cdl/F	Rct / Ω	W
5	3,896	24,18e-6	2765	35,18 e-6
10	3,480	34,61e -6	1666	355,5 e-6
20	3,911	23,11e -6	1940	237,2 e-6
30	3,304	23,08e-6	3180	311,6 e-6
40	3,256	24,16e -6	5497	136,6 e-6
50	4,336	29,90 e-6	5285	233,5 e-6

Farklı döngülerde hazırlanmış MoS_2 esaslı elektrotlar SEM görüntüleri ile analiz edilmiştir. Taramalı elektron mikroskobu ile çalışma elektrodunun elektrolit çözelitisindeki kimyasal kararlılığı, elektrotların yüzey morfolojisindeki değişimleri incelenerek belirlenmiştir. Aynı zamanda voltametri döngülerin etkisi ve asit konsantrasyonlarının, PGE yüzeyi üzerindeki etkileri SEM analizleri ile araştırılmıştır. Şekil 4.7'de 5,10,30,50 voltametrik döngü boyunca hazırlanan PGE/MoS_2 'nin SEM görüntüleri gösterilmiştir.

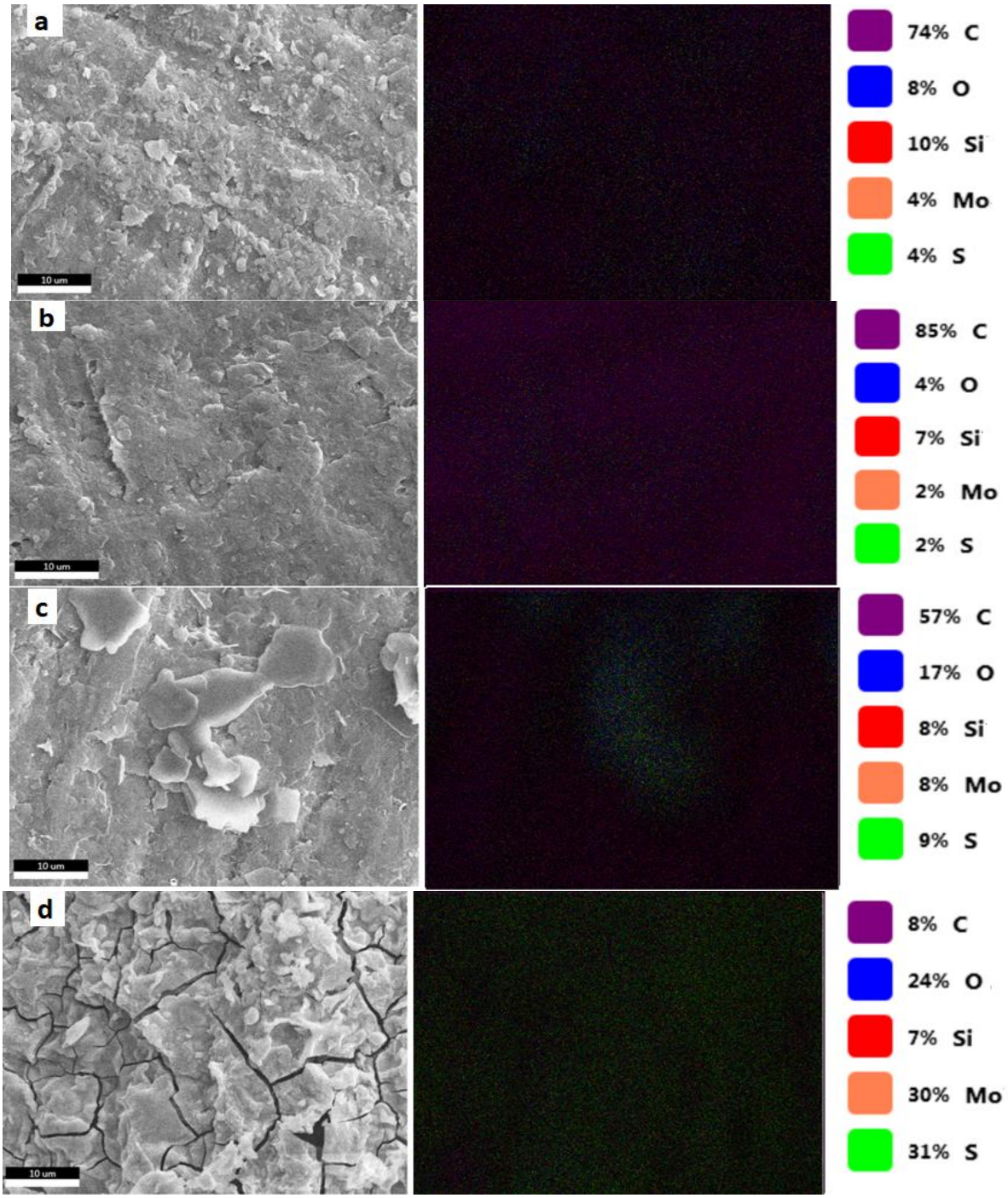
Artan döngü sayısı ile beraber yüzeyde yapılmış olan kaplamanın kalınlığı artmakta, ayrıca MoS_2'ye ait kristallerin tane boyutu artan döngü fonksiyonu olarak artmıştır.

5 döngüde hazılanan elektrot yüzeyinden küçük kaplamalar olmakla birlikte yüzeyde kaplanmamış alanlarda bulunmaktadır. Ancak döngü sayısının artması ile birlikte MoS2'ye ait olan karekteristik yapılar daha net biçimde gözlemlenmeye başlamış ve bu kaplamaların tüm yüzeye yayıldığı belirlenmiştir. 20,30 ve 50 döngülerde ise çok daha büyük kaplamaların yüzeyde oluştuğu SEM görüntülerinden seçilebilmektedir.

Aslında dönüşümlü voltametri ve elektrokimyasal empedans spektroskop analizlerini desteklediği üzere artan döngü sayısı ile birlikte yüzeyde oluşan yapıların büyüklüğü artmakta ve bu durumda elektrotun kapasitif davranışını azaltır nitelikteki özellikleri beraberinde getirmektedir.



ŞEKİL 4.7 Farklı döngü sayılarında hazırlanmış olan MoS_2 kaplı elektrotlara ait a)5 Döngü ,b)10 Döngü ,c)30 Döngü ve d) 50 Döngü 30000X büyütmede elde edilmiş olan SEM görüntüleri

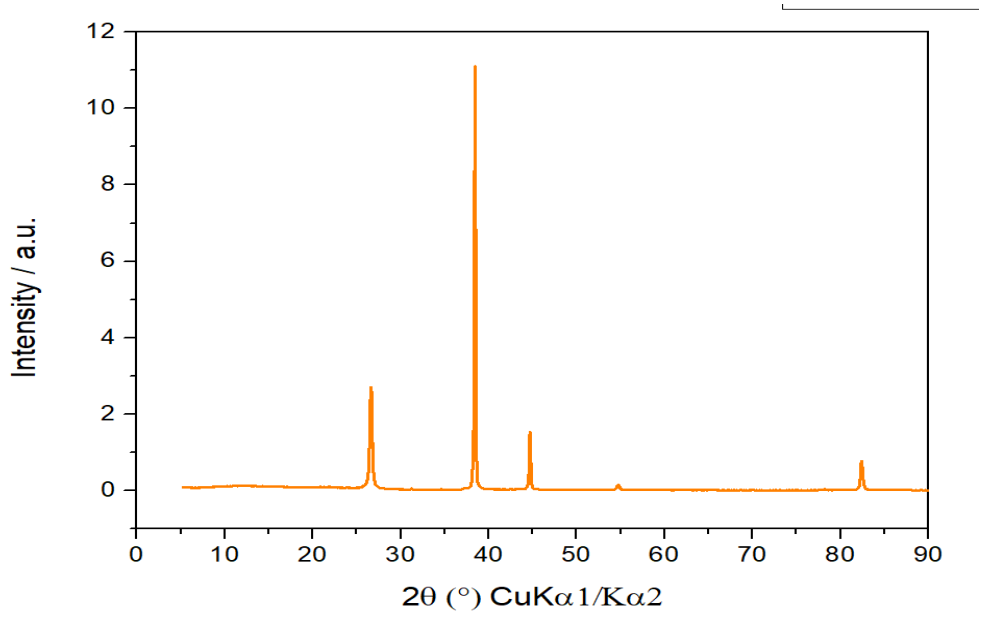


ŞEKİL 4.8 Farklı döngü sayılarında hazırlanmış olan MoS_2 kaplı elektrotlara ait a)5 Döngü b)10 Döngü c)30 Döngü d) 50 Döngü EDAX MAP Görüntüleri

Şekil 4.8'de 5,10,20,30,50 döngülere ait elektrotların EDAX elemental analizini göstermektedir. Yine SEM-EDAX analizlerinde açıkça görülmüştürkü 10 döngüde hazırlanan elektrotta Molibden atomu çok daha homojen bir dağılım sergilerken 5 döngü ile hazırlanan elektrotta Molibdenin yüzeye çok az katıldığı görülmüştür. Daha yüksek döngülerde ise yüzeydeki kükürt miktarının dahada arttığı ve dağılımın homojen olmadığı görülmektedir.

Şekil 4.9'da 10 döngüde elektrokimyasal yöntem ile üretilmiş MoS-D2, MoS isimli malzemenin elektrot yüzeyinde kaplanan maddenin kristal yapısını incelemek amacıyla XRD analizi yapılmıştır Aynı şekilde yaklaşık 39, 45 ve 55 derecelerde gözlenen pikler ise 2H-MoS2 maddesine ait olan 103, 006 ve 105 piklerine ait olduğu tespit edilmiştir [112], [113].

Yaklaşık olarak 39, 45 ve 55 derecelere denk gelen 103, 006 ve 105 fazları referanstaki değerlerle uyumlu olduğu görülürken referansta yaklaşık 25 dereceye denk gelen 002 fazının buradaki XRD sonuçlarında görülmemesinin sebebinin referansta kullanılan substrat ile ilgili olduğu düşünülmektedir. XRD patternleri, MoS2 maddesinin elektrokimyasal olarak üretilmesinin mümkün olduğu yönünde veriler sunarak daha önce yapılmış olan SEM ve SEM-EDAX analizlerden elde edilen sonuçları desteklemektedir.



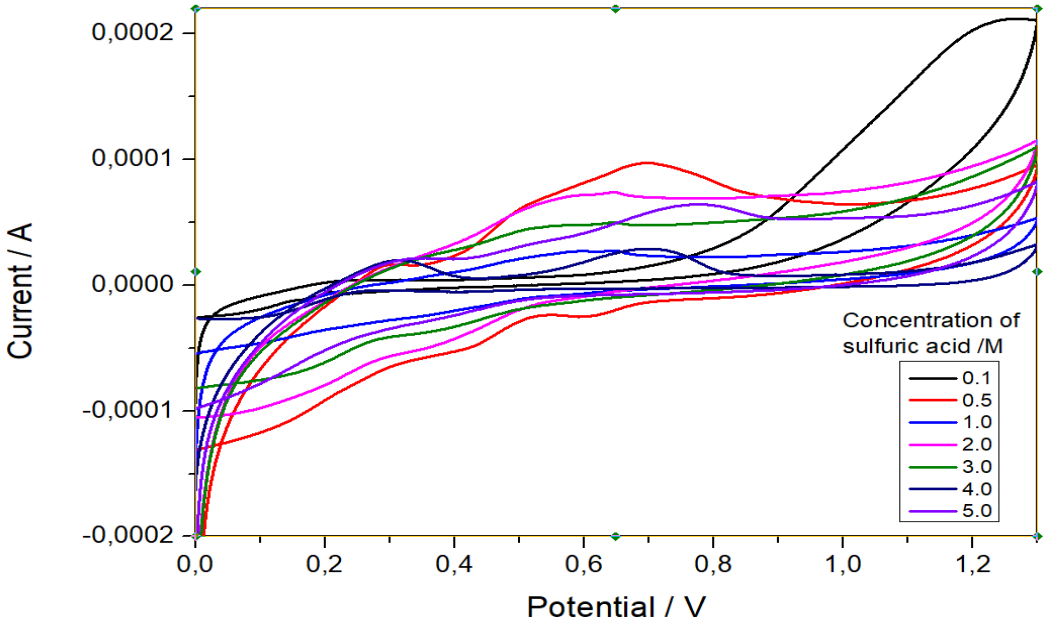
Şekil 4.9 10 döngüde hazırlanmış MoS-D2 elektrotunun XRD deseni

4.3 Elektrokimyasal MoS_2 Sentezinde Asit Derişim Optimizasyonu ve Elektrotların Karakterizasyonu

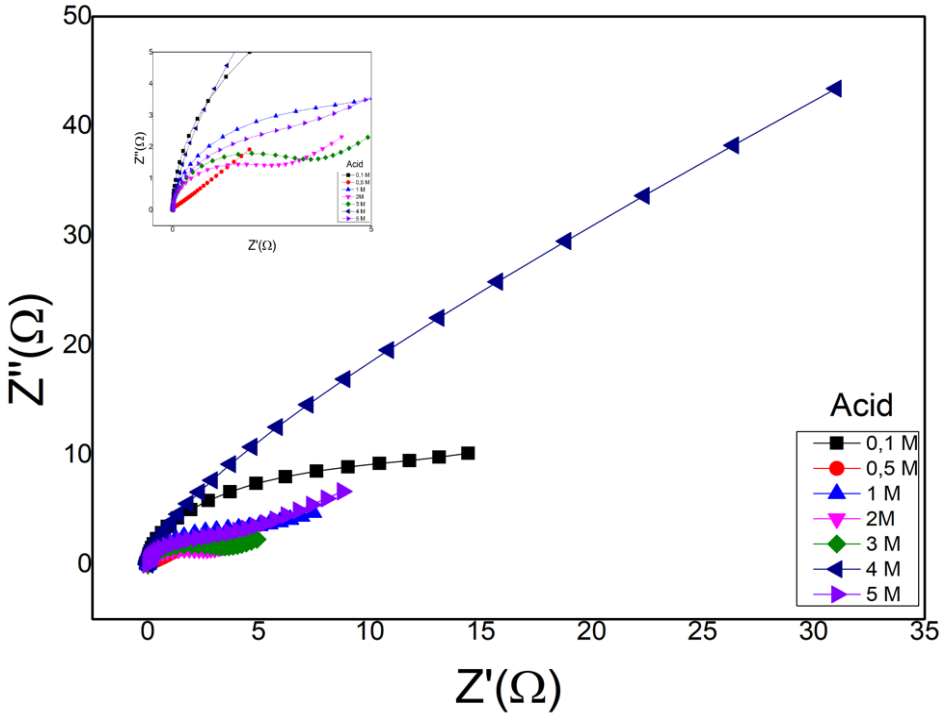
Bu çalışmanın üçüncü basamağında, XRD ve SEM-EDAX sonuçlarına göre elde edilen ve MoS2 oluşumunu destekler niteklikte veriler kullanılarak asit derişimi optimizasyonu yapılmıştır. Farklı asit derişimlerinde kalem ucu elektrot yüzeyinde sentezlenen MoS2 maddesinin karakteziasyonu hem XRD, SEM ve SEM-EDAX hemde elektrokimyasal olarak yapılmış ve en uygun asit derişimi belirlenmiştir. Bu kapsamda, sırasıyla 0.1M, 0.5M, 1M, 2M, 3M, 4M ve 5M asit derişimlerinde sentezlenen elektrotlar MoS-SA1, MoS-SA2, MoS-SA3, MoS-SA4, MoS-SA5, MoS-A6 ve MoS-A7 olarak isimlendirilmiştir. Sentez işlemi 0,1 M sodyum molibdat içeren ortamda 10 voltametrik döngüde ve (-1.6V)- (0.4V) potansiyel aralıklarında yapılmıştır.

Şekil 4.10'da MoS-SA1, MoS-SA2, MoS-SA3, MoS-SA4, MoS-SA5,MoS-A6,MoS-A7 olarak isimlendirilen farklı asit derişimlerinde hazırlanmış olan elektrotlara ait dönüşümlü voltamogramlar gösterilmektedir. Elde edilen voltamogramlardaki dikdörtgen pik yapısı ve pik akımları direkt olarak bir elektrotun kapasitif davranışı hakkında bilgi verir. Dönüşümlü voltametri ile analiz edildiğinde asit derişiminin malzemenin kalınlığını porozitesini ve nano yapısını kontrol eden önemli bir paremetre olduğu görülmüştür. Elde edilen dönüşümlü voltamogramlardan da görüleceği üzere hem pik akımı hemde pik alanları göz önüne alındığında en yüksek kapasitif değerin 0,5 M asit derişiminde hazırlanan elektrotta elde edildiği görülmektedir. Bu noktada, düşük asit derişmlerinde (<0.5M), sülfürik asitin azalan derişimi ile birlikte oluşan H2S miktarı azalmakta ve buna bağlı olarak yüzey homojen olarak MoS2 ile kaplanamamaktadır. Diğer yandan, sülfürik asit derişiminin 1M ve üzeri olduğu durumlarda ise oluşan kalın kaplama, gözenekleri kapamakta ve hareketli iyonların elektrot yüzeyine difüzyonunu engellemektedir. Bu durum, aynı elektrotlar için elektrokimyasal empedans spektroskopisi analizleri ile de destekenlenmiştir. MoS2 üretimi sırasında sülfürik asit derişimi 0. 5 M olduğunda, en düşük yük transfer direnci değerine ulaşılmıştır (Şekil 4.11 ve Tablo 4.2). Diğer yandan çift tabaka kapasitansı da incelendiğinde, 0. 5 M asit derişiminde hazırlanan elektrotun en yüksek kapasirif davranışa sahip olduğu görülmektedir. Yine bu elektrotta ölçülen W empedansı değeri, hareketli iyonların elektrot yüzeyine difüzyonunun en yükseğe ulaştığını göstermektedir. Bu durumda, 0,5

M sülfürik asit çözeltisi ile hazırlanan MoS2 kaplı yüzeyde gözenekli yapıların arttığını ve sistemin elektrokimyasal aktif yüzey alanının arttığının göstergesidir.



Şekil 4.10 Farklı asidik derişimlerde hazırlanmış MoS_2 kaplı MoS-SA1, MoS-SA2, MoS-SA3, MoS-SA4, MoS-SA5,MoS-A6,MoS-A7 elektrotlarının dönüşümlü voltamogramları

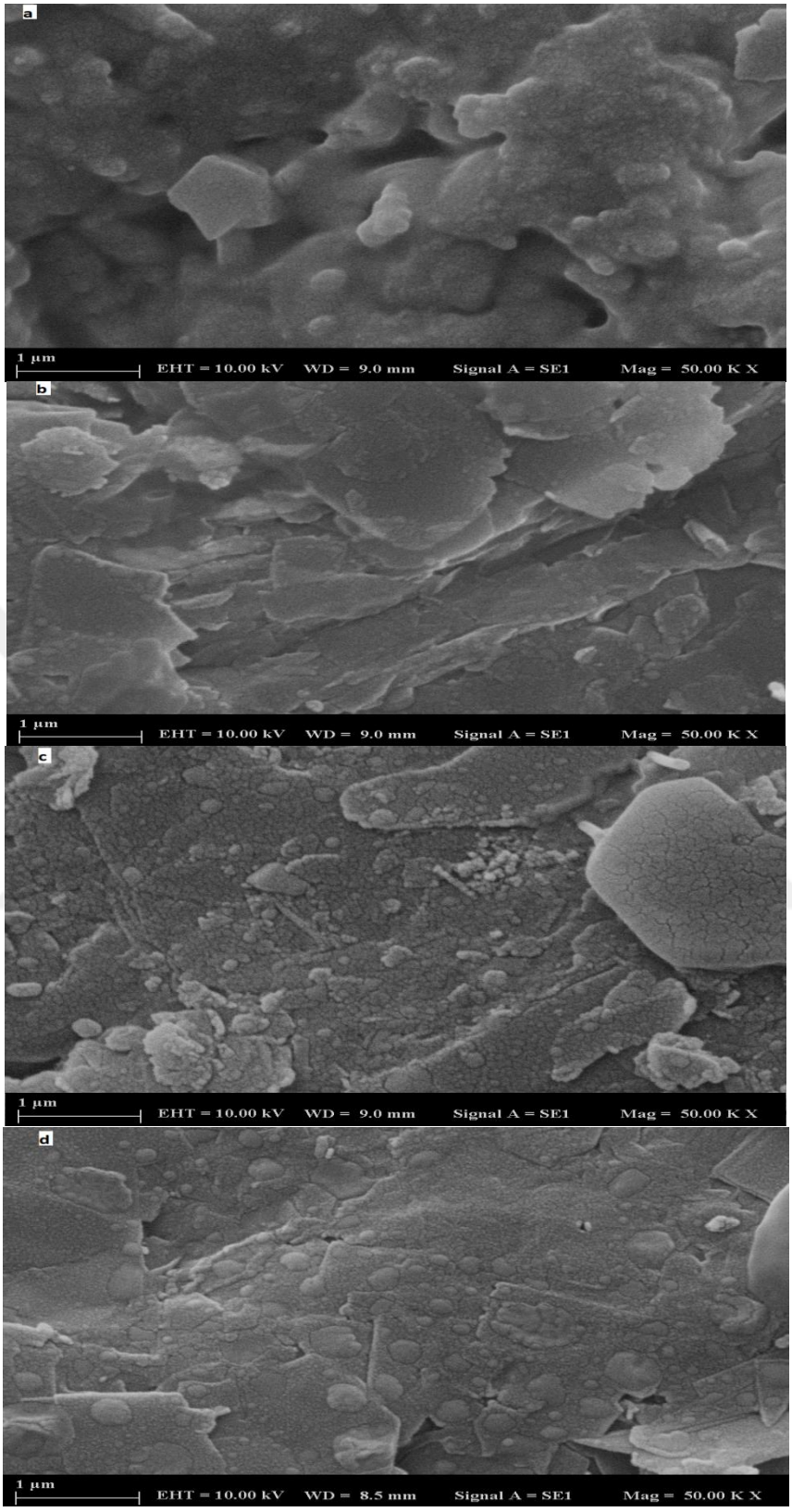


Şekil 4.11 Farklı asidik derişimlerde hazırlanmış MoS_2 kaplı MoS-SA1, MoS-SA2, MoS-SA3, MoS-SA4, MoS-SA5,MoS-A6,MoS-A7 elektrotlarına ait EIS grafiği

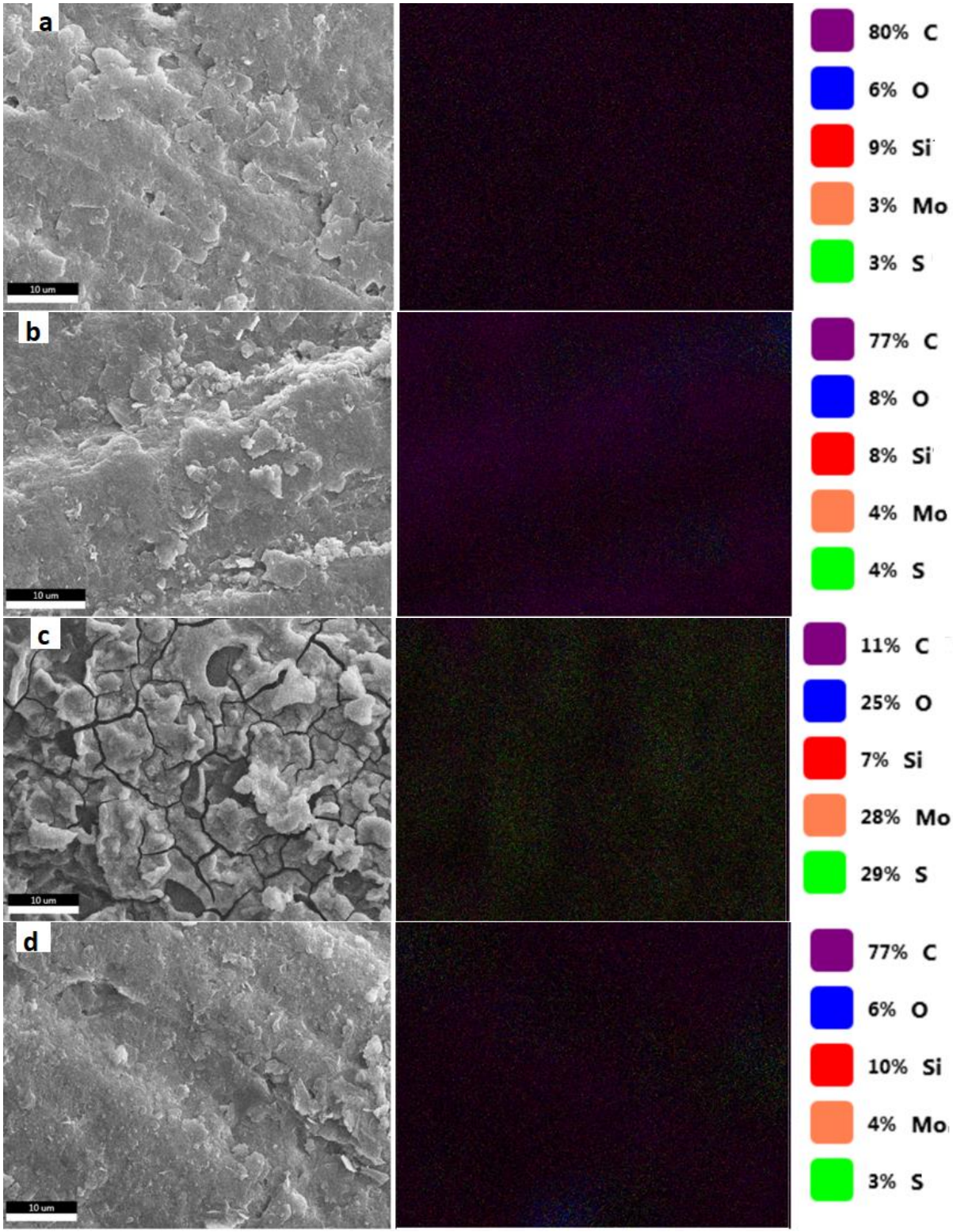
Tablo 4.2 Farklı Asidik Derişimlerde Hazırlanmış MoS_2 Kaplı MoS-SA1, MoS-SA2, MoS-SA3, MoS-SA4, MoS-SA5,MoS-A6,MoS-A7 Elektrotlarına Ait EIS Tablosu

H2SO4 /M	Rs / Ω	Cdl/F	Rct / Ω	W
0,1	4,328	24,43 e-6	12480	132,6 e-6
0,5	2,961	26,05 e-6	107,1	466,4 e-6
1	3,211	18,29 e-6	4457	219,5 e-6
2	3,169	19,66 e-6	2348	416,2 e-6
3	2,84	17,21 e-6	3072	428,8 e-6
4	3,433	7,726 e-6	2205	19,45 e-6
5	2,768	10,45 e-6	3141	139,1 e-6

Şekil 4.12'de 0. 1M, 0. 5M, 2M, 5M asidik derişimleri ile hazırlanan PGE/MoS2 'nin SEM görüntüleri gösterilmiştir. Şekil 4.12 'de elde edilen SEM görüntülerinden de görüleceği üzere asidik derişim düşük ya da yüksek olduğunda gözenekler kapanmaktadır. Şekil 4.12b'de en yüksek gözenekli yapının 0,5 M asidik derişimde elde edildiği görülmüştür. 0,5 M asit derişiminde daha küçük yapılar oluşmuş, bu yapılar porozitenin daha yüksek olmasını sağlayıp elektrokimyasal yüzey aktif alanın artmasını sağladığı düşünülmektedir. Artan derişim(>0,5 M)ile beraber yüzeyin kalınlığı artmış bunun da yüzeyde deformasyona sebep olduğu düşünülmektedir [114].



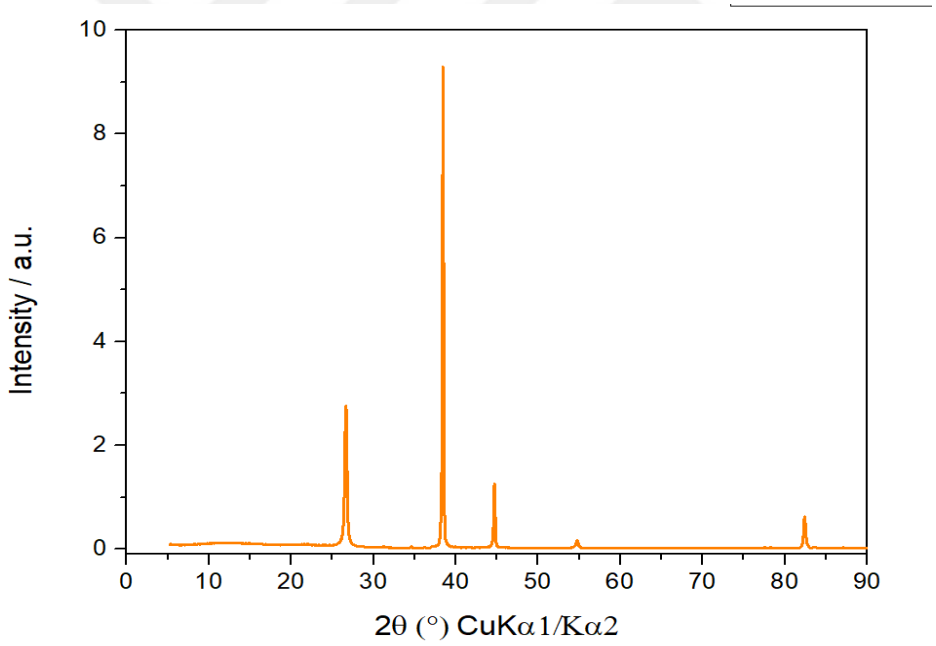
ŞEKİL 4.12 Farklı asidik derişimlerde hazırlanmış MoS_2 kaplı a)0.1 M H2SO4 b) 0.5 M H2SO4 c)2 M H2SO4 d)5 M H2SO4 elektrotlarının 50000X büyütmede elde edilmiş olan SEM görüntüleri



ŞEKİL 4.13 Farklı asidik derişimlerde hazırlanmış MoS_2 kaplı **a)**0,1 M H2SO4 **b)** 0,5 M H2SO4 **c)**2 M H2SO4 **d)**5 M H2SO4 elektrotlarının EDAX -MAP görüntüleri

Şekil 4.13'de 0.1M , 0.5M , 2M ,5M derişimlerinde hazırlanan elektrotların SEM-EDAX elemental analizini göstermektedir.Yine SEM-EDAX analizlerinde açıkça görülmüştürkü 0,5 M asit derişiminde hazırlanan elektrotta Molibden atomu çok daha homojen bir dağılım sergilerken nanoboyutta yapı oluşturması da SEM analizlerini desteklemiştir. Diğer yüksek derişimlerde hazırlanan elektrotlarda yüzeydeki kükürt miktarının artması, elementel dağılımın homojen olmamasına ve tabaka kalınlığının yüksek olup yüzeyde deformasyona sebep olduğu düşünülmektedir.

Şekil 4.14 de MoS-SA2 adlı elektrota ait XRD pattern analizi görülmektedir. Yaklaşık 39, 45 ve 55 derecelerde gelen pikler net birşekilde görülmektedir.Bu noktada karbona ait olan ve 25 derecede gelen pik intensity değeri azalmakla birlikte, özellikle MoS2'den kaynaklı olarak oluşan 103, 006 ve 105 piklerin intensity değeri arttığı görülmektedir. Bu durumda yüzeyde MoS2 oranının arttığını destekler nitelikte veriler sunmaktadır.



Şekil 4.14 0,5 M sülfirik asit derişiminde hazırlanmış MoS-SA2 elektrotuna ait XRD

4.4 Elektrokimyasal MoS_2 Sentezinde Na_2MoO_4 Optimizasyonu ve Elektrotların Karakterizasyonu

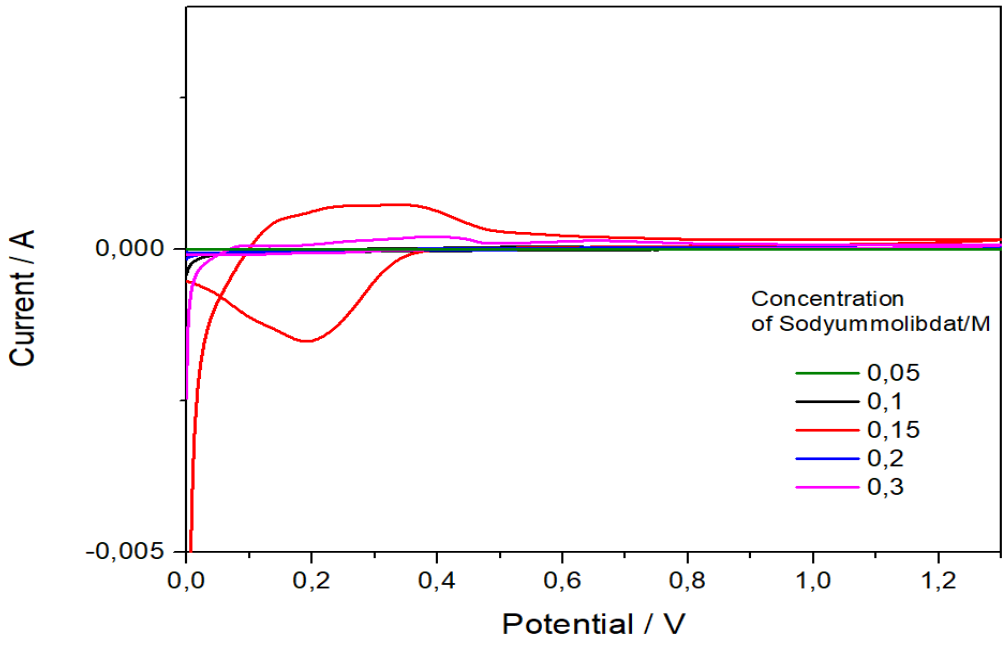
Potansiyel aralık, döngü, asit derişimleri için optimum aralık önceki aşamalarda bellirlenmiştir Son aşamada MoS2 oluşumunu etkileyen diğer önemli paremetre olan sodyummolibdat optimizasyonu yapılmıştır. Farklı sodyummolibdat derişimlerinde dönüşümlü voltametri yöntemiyle kalem ucu elektrot yüzeyinde sentezlenmiştir. Üretilen elektrotlar hem spektroskopik, hem mikroskobik hem de elektrokimyasal olarak karakterize edilerek, süperkapasitif davranışları incelenmeye çalışılıştır.

Sırasıyla 0.05M, 0.1M, 0.15M, 0.2M, 0.3M farklı sodyummolibdat aralıklarında sentezlenen elektrotlar MoS-NA1, MoS-NA2, MoS-NA3, MoS-NA4, MoS-NA5 olarak isimlendirilmiştir. Sentez işlemi 0,5M sülfürik asit içeren ortamda 10 voltametrik döngü ile (-1.6V)- (0.4V) potansiyel aralıklarında gerçekleştirilmiştir. Sırasıyla artan sodyummolibdat derişimleri ile üretilen elektrotlar hem spektroskobik, mikroskobik hemde elektrokimyasal olarak karekterize edilmiştir

Bu kapsamda ilk aşamada hazırlanan elektrotların kapasitif özellikleri dönüşümlü voltametre ve elektrokimyasal empedans spektrumu ile analiz edilip belirlenilmiştir.

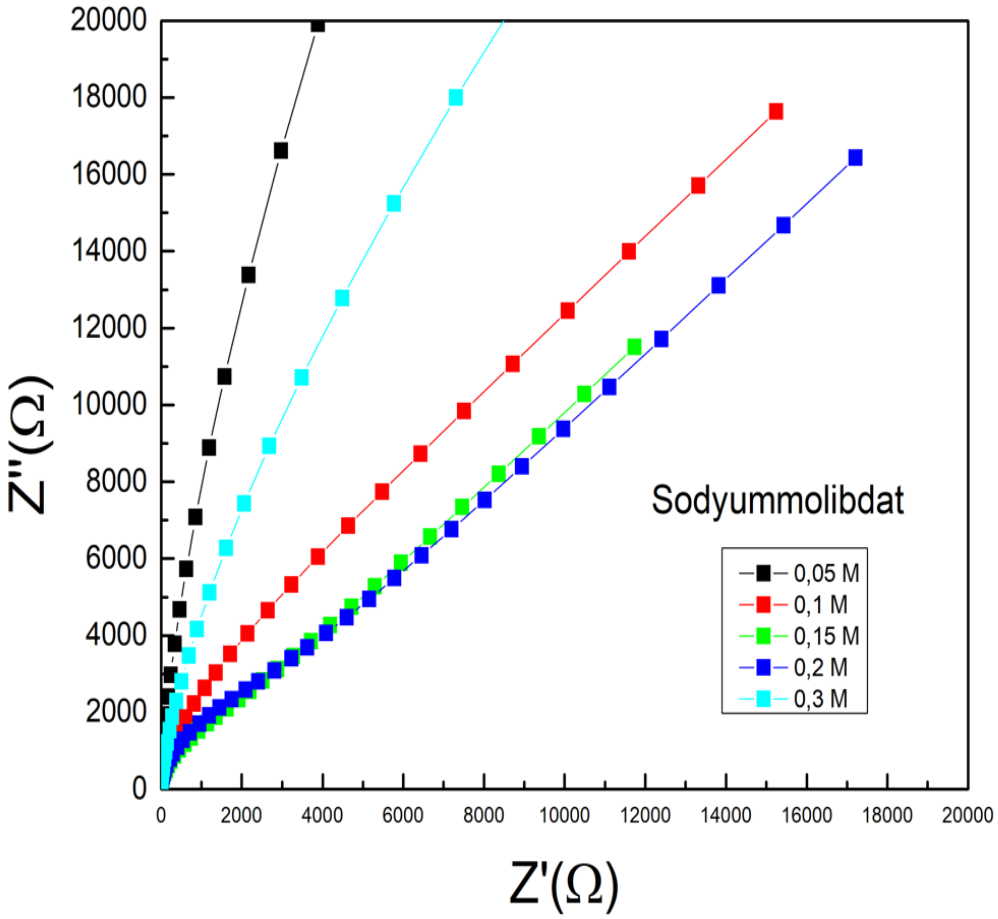
Şekil 4.15'de MoS-NA1, MoS-NA2, MoS-NA3, MoS-NA4, MoS-NA5 olarak isimlendirilen farklı sodyummolibdat derişimlerinde hazırlanmış olan elektrotlara ait dönüşümlü voltamogramlar gösterilmektedir. Bu noktada 0.15 M sodyummolibdat içerien sistemde elektrokimyasal kapasitif edavranışı incelendiğinde en yüksek pik akımı ve pik alanıyla en yüksek kapasitif davranışa sahip olduğu belirlenmiştir. Bu durum bu derişimle hazırlanan sodyummolibdatta hem elektrokimyasal olarak aktif yüzey alanının en yüksek değere ulaşması hemde yüzeydeki poroz yapının bu derişimle hazırlanan MoS2'nin en yüksek değerde olması ile ilgilidir.

.



Şekil 4.15 Farklı sodyummolibdat derişimlerinde hazırlanmış MoS2 Kaplı MoS-NA1 ,MoS-NA2 ,MoS-NA3, MoS-NA4 ,MoS-NA5 elektrotlarının dönüşümlü voltamogramları

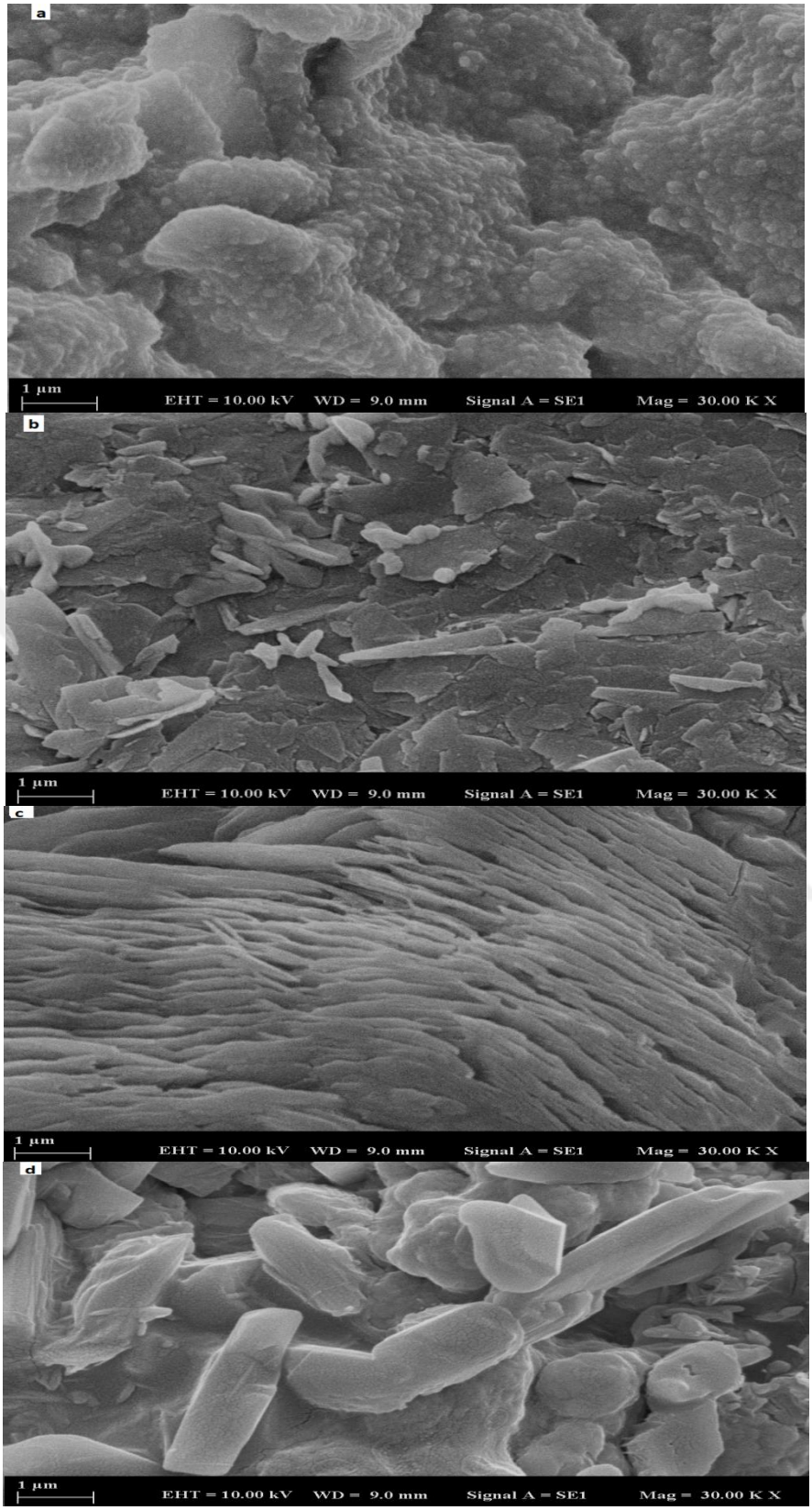
İkinci aşamada 0.05M, 0.1M, 0.15M, 0.2M, 0.3M farklı sodyummolibdat derişimlerde hazırlanmış elektrotlara ait elektrokimyasal empedans spektrumu analizleri yapılmıştır. Tablod 4.3‘ de görüleceği üzere yük transfer direnci 0.15M Sodyummolibdat içeren sistemde en düşük değere ulaşırken, double layer kapasitans ise en yüksek değere ulaşmıştır. Ayrıca W empedansınında en yüksek değerde oluştuğu görülmüştür. Yük transfer direncinin düşük olması psödokapasitif elektrotun kapasitif davranışını arttırırken yüksek olan double layer kapasitansı ve W empedansı ise elektrot yüzeyinde oluşan artan çift tabakanın varlığını ve elektrot yüzeyinde oluşan gözenekli yapının varlığını göstermektedir.



ŞEKİL 4.16 Farklı sodyummolibdat derişimlerinde hazırlanmış MoS_2 Kaplı MoS-NA1 ,MoS-NA2 ,MoS-NA3, MoS-NA4 ,MoS-NA5 elektrotlarının EIS grafiği

Tablo 4.3 Farklı sodyummolibdat derişimlerinde hazırlanmış MoS-NA1 ,MoS-NA2 ,MoS-NA3 MoS-NA4 ,MoS-NA5 elektrotlarının EIS değerleri

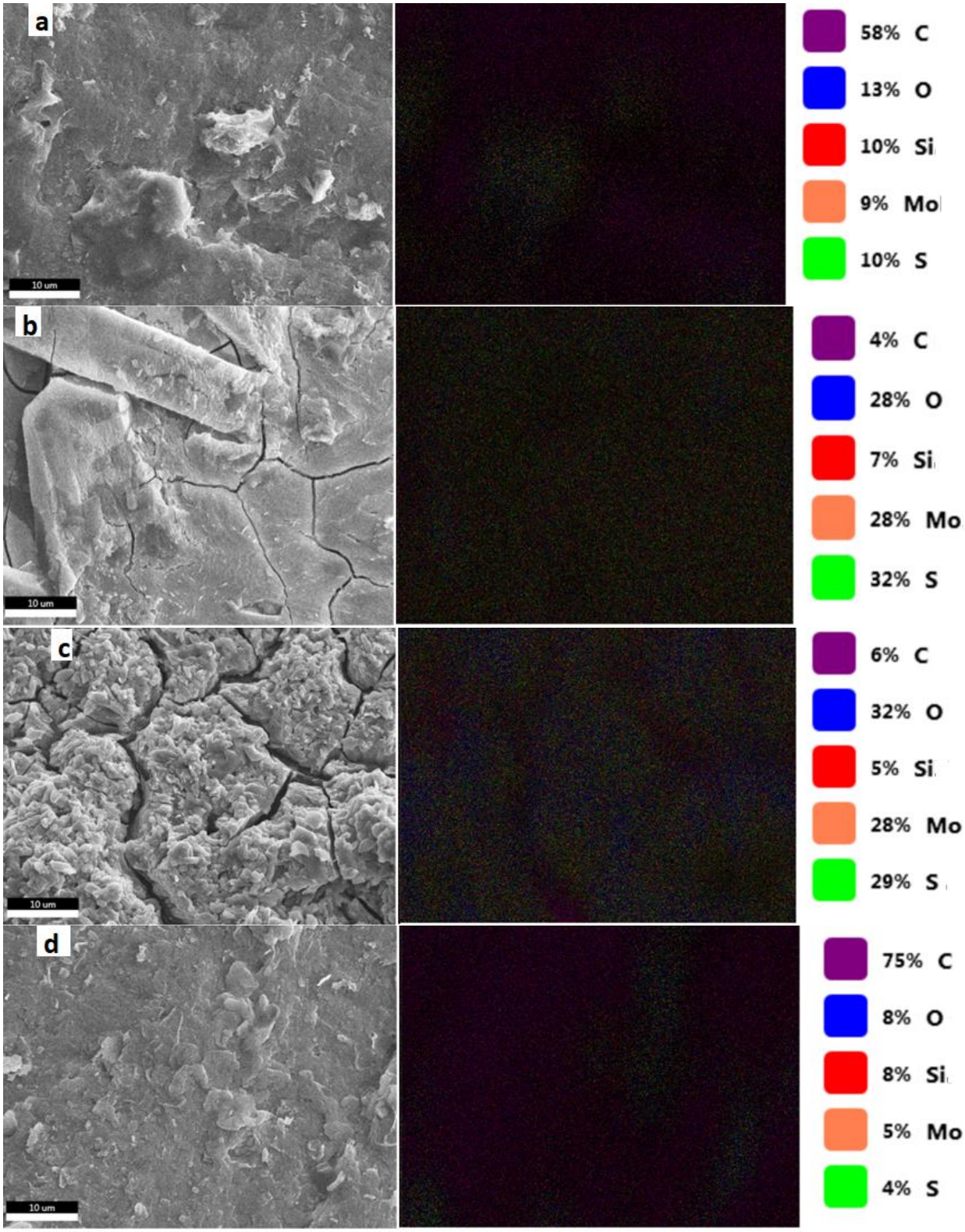
Na_2MoO_4 /M	Rs / Ω	Cdl/F	Rct / Ω	W
0,05	4,611	3,114 e-6	3594	3,750 e -6
0,1	3,115	9,521 e-6	2656,7	113,8 e-6
0,15	3, 207	13,34 e -6	1565	197,1 e-6
0,2	3,879	4,580 e-6	2236	61,26 e-6
0,3	2,655	7,175 e-6	275,4	13,72 e-6



ŞEKİL 4.17 Farklı Na2MoO4 derişimlerinde hazırlanmış MoS2 kaplı a)0,05 M Na2MoO4 b) 0,1 M Na2MoO4 c)0,15M Na2MoO4 d)0,3 M Na2MoO4 elektrotlarının 30000X büyütmede elde edilmiş olan SEM görüntüleri

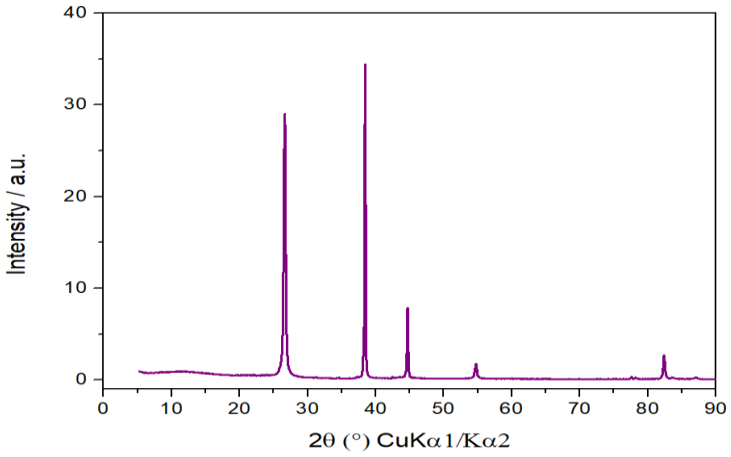
Dönüşümlü voltemetri ve Elektrokimyasal Empedans ile yapılan analizden sonra elektrot yüzeylerindeki oluşumlar mikroskobik yöntemler ile incelenmiştir. Şekil 4.17'de SEM görüntüleri analiz edildiğinde tüm yüzeylerde film tabakası oluştuğu bariz şekilde görülmektedir. MoS2 ait tabakalı yapı net şekilde ayrıca MoS2 yapıları arasında oluşan mezoporoz yapıların varlığı görülmektedir. MoS-NA3 adlı elektrotta yüzey üzerinde MoS2 formunun oluştuğunun ve bu yapının homojen ve nano boyutta gerçekleştiği görülmesine rağmen diğer aralıklarda kayaç yapıları oluşmuş buda yüzeyin deforme olmasına sebep olmuştur. Bu sebepten ötürü MoS-NA3 adlı elektrot optimum elektrot olarak seçilmiştir.

Farklı sodyummolibdat derişimlerinde MoS2 kaplanmış grafit elektrotların yüzeyinde bulunan elementlerin dağılımlarını incelemek amacıyla EDAX analizleri gerçekleştirilmiştir. Bu kapsamda elde edilen SEM-EDAX haritaları Şekil 4.18'de gösterilmiştir. EDAX haritalarında görüleceği üzere çalışılan her sistemde Mo atomu yüzeye homojen olarak dağılmıştır. Sülfürik asit yapısında bulunan kükürt ise indirgenerek MoS2 yapısına katılmıştır. Elementeların dağılımları incelendiğinde Mo ve S atomlarının stokiyometrik olarak eşit dağıldıkları gözlenmektedir. Özellikle 0,15 M derişimde hazırlanan elektrotun EDAX haritaları incelendiğinde, Mo element oranın diğerlerine kıyasla daha fazla olduğu görülmüştü. Bu da SEM görüntülerini desteklemiştir ayrıca, farklı derişimde çalışıldığında, PGE yüzeyi üzerinde XRD analizine göre MoS2 hexagonal formunun oluşumu gözlenmiştir.

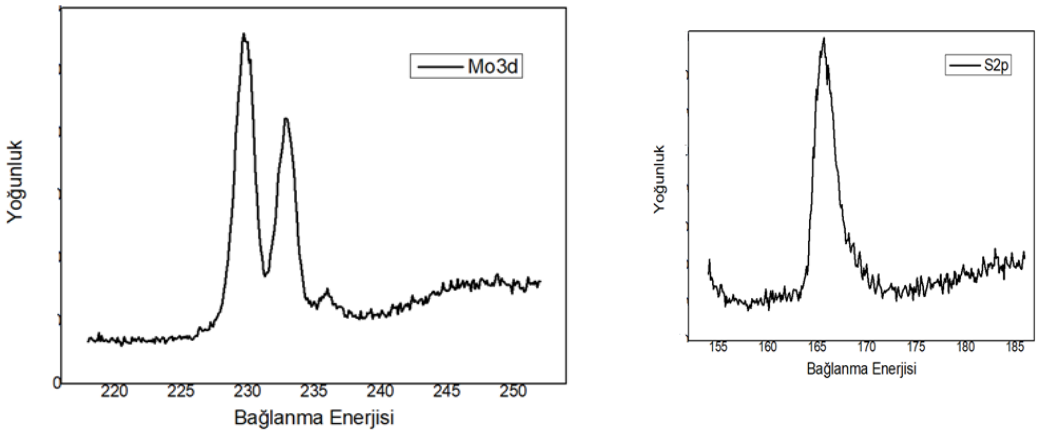


ŞEKİL 4.18 Farklı Na_2MoO_4 derişimlerinde hazırlanmış MoS_2 kaplı a)0.05 M Na2MoO4 b) 0.1M Na_2MoO_4 c)0.15M Na_2MoO_4 d)0.3 M Na_2MoO_4 elektrotlarına ait EDAX- MAP görüntüleri

0.15 M sodyummolibdat derişimine ait XRD kırınım desenleri Şekil 19 'da verilmiştir. 0,15 M sodyummolibdat derişimine ait elektrotun sahip olduğu pikler MoS2 nin 2H hexagonal fazıyla uyuşmaktadır. Bu kapsamda elde edilen elektrot XRD yöntemleriyle karekterize edildiğinde MoS_2'den kaynaklı olarak oluşan 103, 006 ve 105 piklerin intensity değerinde ciddi bir artış olduğu görülmüştür [115]. SEM ve SEM EDAX analizleri ile beraber XRD sonuçlarıda yüzeyde başarılı bir şekilde MoS_2 kaplanmış olduğunu göstermektedir.



Şekil 4.19 0,15 M Sodyummolibdat derişiminde hazırlanmış MoS-NA3 elektrotuna ait XRD



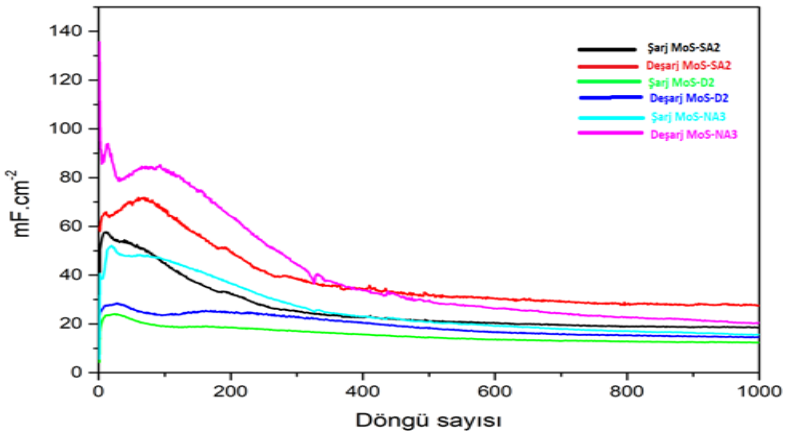
Şekil 4.20 0,15 M Sodyummolibdat derişiminde hazırlanmış MoS-NA3 elektrotuna ait XPS

Mo (3d) ve S (2p) çekirdek seviye bölgesinin tipik XPS spektrumları Şekil 4.20' de gösterilmektedir. 230 eV'deki yüksek yoğunluklu Mo (3d5/2) zirvesi ve 232. 5 eV' deki düşük yoğunluklu Mo(3d3/2) zirvesine aittir. Bağlanma enerjileri literatürdeki Mo+ 4 pikleriyle uyumludur. S (2p) spektrumu, 165 eV'de S-2'ye atfedilen güçlü bir XPS zirvesi gösterir [116], [117].

4.5 MoS_2 Esaslı Elektrotun Süperkapasitör Uygulaması için Dönüşümlü Şarj-Deşarj Testi

Tek basamakta elektrokimyasal olarak optimize edilen şartlarda üretilen MoS_2 esaslı elektrotlardan spesifik kapasitans değerlerini incelemek amacıyla dönüşümlü şarj deşarj testleri yapılmıştır. Şekil 4.20'de MoS-SA2, MoS-D2 Ve MoS-NA3 olarak isimlendirilen elektrotların 1.0 M sülfürik asit içerisinde 1000 döngü boyunca spesifik kapasitanslarının döngü sayısına göre değişimini gösteren dönüşümlü şarj deşarj eğrileri gösterilmiştir. MoS-NA3'ün, 1.0 M H_2SO_4 içerisindeki şarj deşarj testinde kapasitesinin yaklaşık %50 civarında kaybetmesine rağmen sonraki döngülerde spesifik kapasitans değeri neredeyse sabit kalmıştır. MoS-NA3'ün, 1.0 M H2SO4 içerisindeki ilk 300 döngüde spesifik kapasitasındaki kayıba rağmen MoS-D2 daha az kapasite kaybı göstermiştir. En yüksek spesifik kapasitans değeri MoS-NA3 elektrot malzemesi olarak kullanıldığı durumda 1.0M H_2SO_4 destek elektrotlitinde 10 mA. cm^{-2} şarj- deşarj akım yoğunluğunda 140 mF. cm^{-2} olarak belirlenmiştir [118], [119] .

Tablo 4.4 Farklı yöntemlerle sentezlenmiş MoS_2 esaslı süperkapasitörlere ait spesifik kapasite değerleri gösterilmiştir.



Şekil 4.21 Optimum aralıklarda sentezlenmiş MoS-SA2, Mo-SD2, MoS-NA3 elektrotlarının süperkapasitör uygulamasına ait şarj –deşarj grafiği

Tablo 4.4 Farklı yöntemlerle sentezlenmiş MoS_2 esaslı süperkapasitörlere ait değerler

Elektrot	Elektrolit	Çalışılan potansiyel aralık	Akım yoğunlu /tarama hızı	Alansal kapasitans	Ref.
MoS_2 Esaslı Kalem Uçlu Grafit Eelktrot	1M H_2SO_4	(0V)-(+1.3V)	10 mA cm^{-2}.	140 mF. cm^{-2}	
MoS_2 nanotabakalar	2M KCl	(0V)–(+0.8 V)	5 mV. s^{-1}	125 mF. cm^{-2}	[120]
MoS_2/rGO/CNT hibrit fiber	PVA/ H_2SO_4 jel elektrolit	(0V)-(+1V)	50 mV. s^{-1}	93.2 mF. cm^{-2}	[121]
Camsı karbon elektrot	10mM Bu_4NBF_4	(-1V)-(+1.5V)	1.0 mA cm^{-2}	149.8 mF. cm^{-2}	[122]
MoS_2@CNT/RGO elektrot	1 M H_2SO_4	(0.8V)–(+1.3V)	0.1mA cm^{-2}.	129 mF. cm^{-2}	[123]
MoS_2/rGO hibrit nanotabakalar	1M H_2SO_4	(0V)-(0. 6 V)	5 mV. s^{-1}	14.09 mF. cm^{-2}	[124]
Karbon kumaş	1 M Na_2SO_4	(−0.8V)-(0 V)	3 mA cm^{-2}	3360 mF. cm^{-2}	[125]
PEDOT@ MoS_2	1 M H_2SO_4	(0V)–(+1. 7 V)	20 mA cm^{-2}	4418 mF. cm^{-2}	[126]
MoS_2/RGO/MoS2 @Mo(MRMS)	1 M H_2SO_4	(0V)-(+0. 9 V)	20 mA cm^{-2}	1138.5 mF. cm^{-2}	[127]
CNFs/ MoS_2/RGO	H_2SO_4/polivinil alkol (PVA)	(0V)-(+1 V)	2 mV. s^{-1}	458.2 mF. cm^{-2}	[128]
MoS_2−SWCNT/CNF nanoyapılar	(PVA),(H_2SO_4) deiyonize su	(0V)–(+1.5V)	2 mV. s^{-1}	605,32mF. cm^{-2}	[129]
MoS_2/CNT kaplı nanotabakalar	1 M H_2SO_4	(0V)–(+0.8 V)	100mV. s^{-1}	37 mF cm^{-2}	[119]

4.6 Genel Değerlendirme ve Öneriler

Günümüz dünyasında teknolojinin gelişmesi ve nüfus artışıyla beraber enerji talebi de giderek artmaktadır. Artan bu enerji ihtiyaçlarını yakın bir gelecekte tükeneceği varsayılan geleneksel enerji kaynaklarının talep edilen ihtiyacı karşılayamacağı net bir şekilde görülmektedir. Fosil kaynaklar hem küresel ısınmaya sebep olduğu için çevreye büyük oranda zarar vermekte hem de sınırlı kaynaklar olduğu için oluşan ihtiyacı karşılayamamaktadır. Bundan dolayı daha çevreci daha ulaşılabilir olan yenilenebilir enerji kaynaklarının önemi gün geçtikçe artmaktadır. Daha çevreci ve üstün özelliklere sahip olan alternatif enerjinin depolanmasını sağlayacak olan süperkapasitörlerin üretilmesi ve süperkapasitörlerin geliştirilmesi için çalışmalar hız kesmeden devam etmektedir. MoS2 sentez yöntemleri yukarıdan aşağıya ve aşağıdan yukarıya olarak kategorize edilirken bunlar mekanik/kimyasal pul pul dökülme, sıvı faz pul pul dökülme, hidrotermal/solvotermal yöntem ve kimyasal buhar biriktirme olarak dört kategoriye ayrılır. Literatürde, Tablo 4. 4'de görüldüğü üzere hidrotermal/solvotermal yöntemi kullanılarak yüksek kapasiteye sahip kapasitörler üretilmiştir. Fakat yüksek sıcaklıklarda üretilmesinden dolayı daha çok enerji gerektirmeleri, birden fazla basamakta üretilmelerinden dolayı daha karmaşık prosese sahip olmaları üretim maliyetlerinin artmasına sebep olarak uygulanabilirlik özelliğini düşürmüştür. Elektrokimyasal biriktirme yöntemi, nispeten ucuz ekipman kullanılması, geniş alanda biriktirmeyi sağlaması ve uygulanan potansiyel, akım ve diğer parametrelerinin kolay kontrolünün sağlanması gibi önemli özellikler sayesinde ticari miktarlarda ince filmlerin hazırlanması için çekici bir yöntemdir. Bu sebeple tez çalışmasında, dönüşümlü voltametri yöntemi kullanılarak MoS2 malzemeleri tek basamakta ve oda koşullarında sentezlenmiş ve bu malzemeler süperkapasitörlerin elektrot bileşeni olarak kullanılarak süperkapasitörlerin performanslarını arttırdığı görülmüştür. Bu kapsamda elde edilen MoS2 esaslı malzemeler hem sundukları yüksek yüzey alanı sayesinde hem de gösterdikleri pseudokapasitif davranış sayesinde üretilecek olan süperkapasitörün spesifik kapasitansını önemli ölçüde iyileştirdiği ve elde edilen sonuçlara bakıldığında (1.0M H2SO4 destek elektrotlitinde 10 mA.cm-2 şarj- deşarj akım yoğunluğunda 140 mF.cm-2)süperkapasitör için verimli bir elektrot olarak kullanılabileceği görülmüştür. Tez kapsamında elde edilen, düşük maliyet, yüksek spesifik kapasitansa(140 mF.cm-2) ve yüksek çevrim ömrüne (1000 döngü) sahip

çevreci MoS2 esaslı süperkapasitörlerin elektrikli arabalarda, havacılık ve uzay sanayi gibi alanlarda, kalkış esnasında yüksek enerji gerektiren sistemlerde kullanılabilecekleri göz önüne alındığında, ilgili sistemler ülkemizin enerji depolama sistemleri üretimi teknolojisine önemli bir katkı sağlayabileceği öngörülmektedir. Enerji depolama teknolojilerinde önemli bir yer tutan süperkapasitörlerin üretilmesi sonucunda bu alanda yeni iş alanlarının oluşturulması ve birçok Ar-Ge projesine temel oluşturabileceği düşünülmektedir.

KAYNAKÇA

[1] B. E. Conway, “Electrochemical Supercapacitors,” Electrochem. Supercapacitors, 1999.

[2] L. Li Zhang and X. S. Zhao, “Carbon-based materials as supercapacitor electrodes,” 2009.

[3] Katsuhiko Naoi and Yuki Nagano, “Supercapacitor: Materials, System, Applications,” Supercapacitor Mater. Syst. Appl., pp. 239–256, 2013.

[4] S. K. Ujjain, P. Ahuja, R. Bhatia, and P. Attri, “Printable multi-walled carbon nanotubes thin film for high performance all solid state flexible supercapacitors,” Mater. Res. Bull., vol. 83, pp. 167–171, Nov. 2016.

[5] Q. Yang, S. Pang, K. Y.-J. of P. Sources, “Electrochemically reduced graphene oxide/carbon nanotubes composites as binder-free supercapacitor electrodes,” Elsevier..

[6] L. Liu, Y. Luo, W. Tan, Y. Zhang, F. Liu, and G. Qiu, “Facile synthesis of birnessite-type manganese oxide nanoparticles as supercapacitor electrode materials,” J. Colloid Interface Sci., vol. 482, pp. 183–192, Nov. 2016.

[7] Y. Zhao and C. A. Wang, “Nano-network MnO2/polyaniline composites with enhanced electrochemical properties for supercapacitors,” Mater. Des., vol. 97, pp. 512–518, May 2016.

[8] M. Maitra and H. B. Nemade, “Simulation of Longitudinal Mode of Vibration in Piezoelectric Monolayer MoS2,” Procedia Eng., vol. 144, pp. 682–688, 2016.

[9] A. Shokri and N. Salami, “Gas sensor based on MoS2 monolayer,” Sensors Actuators B Chem., vol. C, no. 236, pp. 378–385, 2016.

[10] Y. R. Liu et al., “Facile one-pot synthesis of CoS2-MoS2/CNTs as efficient electrocatalyst for hydrogen evolution reaction,” Appl. Surf. Sci., vol. 384, pp. 51–57, Oct. 2016.

[11] J. Guo, H. Zhu, Y. Sun, L. Tang, and X. Zhang, “Doping MoS2 with Graphene Quantum Dots: Structural and Electrical Engineering towards Enhanced Electrochemical Hydrogen Evolution,” Electrochim. Acta, vol. 211, pp. 603–610, Sep. 2016.

[12] S. Yoon, J. Lee, T. Hyeon, and S. M. Oh, “Electric Double-Layer Capacitor Performance of a New Mesoporous Carbon,” J. Electrochem. Soc., vol. 147, no. 7, p. 2507, 2000.

[13] J. He et al., “Three-dimensional hierarchically structured aerogels constructed with layered MoS2/graphene nanosheets as free-standing anodes for high-performance lithium ion batteries,” Electrochim. Acta, vol. 215, pp. 12–18, Oct. 2016.

[14] K. Krishnamoorthy, P. Pazhamalai, G. K. Veerasubramani, and S. J. Kim, “Mechanically delaminated few layered MoS2 nanosheets based high performance wire type solid-state symmetric supercapacitors,” J. Power Sources, vol. 321, pp. 112–119, Jul. 2016.

[15] K. Krishnamoorthy, G. K. Veerasubramani, S. Radhakrishnan, and S. J. Kim, "Supercapacitive properties of hydrothermally synthesized sphere like MoS2 nanostructures," Mater. Res. Bull., vol. 50, pp. 499–502, Feb. 2014.

[16] L. Wang, Y. Ma, M. Yang, and Y. Qi, "Hierarchical hollow MoS2 nanospheres with enhanced electrochemical properties used as an Electrode in Supercapacitor," Electrochim. Acta, vol. C, no. 186, pp. 391–396, Dec. 2015.

[17] P. Østergaard, K. S.-J. of S. E. P. and, and undefined 2014, "Towards sustainable energy planning and management," vbn.aau.dk, vol. 1, pp. 1–6, 2014, doi: 10.5278/ijsepm.2014.

[18] P. A. Østergaard, N. Duic, Y. Noorollahi, H. Mikulcic, and S. Kalogirou, "Sustainable development using renewable energy technology," Renew. Energy, vol. 146, pp. 2430–2437, Feb. 2020.

[19] M. D.-E. Sources, P. B, and undefined 2007, "Progress of fossil fuel science," Taylor Fr., vol. 2, no. 3, pp. 243–257, Jul. 2007.

[20] C. Downie, "Business Battles in the US Energy Sector," Bus. Battles US Energy Sect., Jan. 2019.

[21] N. Abas, A. Kalair, and N. Khan, "Review of fossil fuels and future energy technologies," Futures, vol. 69, pp. 31–49, May 2015.

[22] S. B.-P, "Renewable energy today and tomorrow ", IEEE 2001.

[23] C. Gencer, S. Akkaya, S. G.-5th I. A. Technologies, "Wind energy potential in Turkey and case study of three Projects," 2009.

[24] R. T. Watson, M. C. Zinyowera, R. H. Moss, and D. J. Dokken, "Climate Change 1995 Impacts, Adaptations and Mitigation of Climate Change: Scientific-Technical Analyses Contribution of Working Group II to the Second Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change Published for the Intergovernmental Panel on Climate Change CAMBRIDGE", 1996.

[25] F. Pena, "Technology Opportunities to Reduce U.S. Greenhouse Gas Emissions," Oct. 1997.

[26] A. V. Keskin, M. Gençten, S. Bozar, M. B. Arvas, S. Güneş, and Y. Sahin, "Preparation of anatase form of TiO2 thin film at room temperature by electrochemical method as an alternative electron transport layer for inverted type organic solar cells," Thin Solid Films, vol. 706, p. 138093, Jul. 2020.

[27] O. Khaselev, J. T.- Science, and undefined 1998, "A monolithic photovoltaic-photoelectrochemical device for hydrogen production via water splitting," science.org, vol. 280, no. 5362, pp. 425–427, Apr. 1998.

[28] S. Y. Pan, M. Gao, K. J. Shah, J. Zheng, S. L. Pei, and P. C. Chiang, "Establishment of enhanced geothermal energy utilization plans: Barriers and strategies," Renew. Energy, vol. 132, pp. 19–32, Mar. 2019.

[29] J. Ogden and R. Williams, "Solar hydrogen: Moving beyond fossil fuels," 1989.

[30] V. Keskin et al., "Temperature and Co thickness dependent sign change of the anomalous Hall effect in Co/Pd multilayers: An experimental and theoretical study," aip.scitation.org, vol. 102, no. 2, p. 22416, Jan. 2013.

[31] G. Hoogers, Ed., “Fuel Cell Technology Handbook,” Sep. 2002.

[32] M. Gencten and Y. Sahin, “A critical review on progress of the electrode materials of vanadium redox flow battery,” Int. J. Energy Res., vol. 44, no. 10, pp. 7903–7923, Aug. 2020.

[33] O. Gorduk, S. Gorduk, | Metin Gencten, | Mutlu Sahin, and Y. Sahin, “One-step electrochemical preparation of ternary phthalocyanine/acid-activated multiwalled carbon nanotube/polypyrrole-based electrodes and their supercapacitor applications,” 2020.

[34] S. Islam, I. Dincer, and B. S. Yilbas, “A novel renewable energy-based integrated system with thermoelectric generators for a net-zero energy house,” Int. J. Energy Res., vol. 44, no. 5, pp. 3458–3477, Apr. 2020.

[35] J. Subtil Lacerda and J. C. J. M. van den Bergh, “Effectiveness of an ‘open innovation’ approach in renewable energy: Empirical evidence from a survey on solar and wind power,” Renew. Sustain. Energy Rev., vol. 118, p. 109505, Feb. 2020.

[36] J. R. Miller and P. Simon, “Materials science: Electrochemical capacitors for energy management,” Science (80-.)., vol. 321, no. 5889, pp. 651–652, Aug. 2008.

[37] J. A. Rogers and Y. Huang, “A curvy, stretchy future for electronics,” Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A., vol. 106, no. 27, pp. 10875–10876, Jul. 2009.

[38] P. Ribeiro, B. Johnson,M. C.-P. of the, “Energy storage systems for advanced power applications,” ,2001.

[39] H. Lund, “The McGraw-Hill Recycling Handbook,” 1992.

[40] S. Lee, B. Gallant, H. Byon,P. H.-E. &, “Nanostructured carbon-based electrodes: bridging the gap between thin-film lithium-ion batteries and electrochemical capacitors,”, 2011.

[41] J. Xie et al., “Puzzles and confusions in supercapacitor and battery: Theory and solutions,” Elsevier ,2018.

[42] B. Conway, “Electrochemical supercapacitors: scientific fundamentals and technological applications,” 2013.

[43] B. K. Kim, S. Sy, A. Yu, and J. Zhang, “Electrochemical Supercapacitors for Energy Storage and Conversion,” Handb. Clean Energy Syst., pp. 1–25, Jul. 2015.

[44] A. Pandolfo, A. H.-J. ,“Carbon properties and their role in supercapacitors,” Elsevier, 2006.

[45] S. Wang et al., “Three-Dimensional MoS2@CNT/RGO Network Composites for High-Performance Flexible Supercapacitors,” Wiley Online Libr., vol. 23, no. 14, pp. 3438–3446, Mar. 2017.

[46] A. González, E. Goikolea, J. B.,“Review on supercapacitors: Technologies and materials,” Elsevier, 2016.

[47] A. Muzaffar, M. Ahamed, K. D. and S. E., “A review on recent advances in hybrid supercapacitors: Design, fabrication and applications,” Elsevier, 2019.

[48] G. Wang, L. Zhang, J. Z.-C. S. Reviews, and undefined 2012, “A review of electrode materials for electrochemical supercapacitors,” pubs.rsc.org, vol. 41, pp. 797–828,

2012.

[49] C. Chen, L. H.-A. of chemical research, and undefined 2018, "Nanocellulose toward advanced energy storage devices: structure and electrochemistry," ACS Publ., vol. 51, no. 12, pp. 3154–3165, Dec. 2018.

[50] J. Yan et al., "Template-Assisted low temperature synthesis of functionalized graphene for ultrahigh volumetric performance supercapacitors," ACS Nano, vol. 8, no. 5, pp. 4720–4729, May 2014.

[51] H. Inoue, T. Morimoto, and S. Nohara, "Electrochemical characterization of a hybrid capacitor with Zn and activated carbon electrodes," Electrochem. Solid-State Lett., vol. 10, no. 12, p. A261, Sep. 2007.

[52] Y. U. Jeong and A. Manthiram, "Nanocrystalline Manganese Oxides for Electrochemical Capacitors with Neutral Electrolytes," J. Electrochem. Soc., vol. 149, no. 11, p. A1419, 2002.

[53] I. A. S. Edwards and H. Marsh, "Introduction to carbon science," p. 321, 1989.

[54] A. Namisnyk, J. Z.-U. P. E. Conference, "A survey of electrochemical super-capacitor technology," opus.lib.uts.edu.au, 2003.

[55] M. V. Kiamahalleh, S. H. S. Zein, G. Najafpour, S. A. Sata, and S. Buniran, "Multiwalled carbon nanotubes based nanocomposites for supercapacitors: A review of electrode materials," Nano, vol. 7, no. 2, Apr. 2012.

[56] Y. Gogotsi, Y. Gogotsi, and V. Presser, Eds., "Carbon Nanomaterials," Jun. 2006.

[57] W. Hao et al., "Metastable MoS2: Crystal Structure, Electronic Band Structure, Synthetic Approach and Intriguing Physical Properties," Wiley Online Libr., vol. 24, no. 60, pp. 15942–15954, Oct. 2018.

[58] B. Conway, V. Birss, "The role and utilization of pseudocapacitance for energy storage by supercapacitors," Elsevier, 1997.

[59] A. Afif, S. Rahman, A. Azad, J. Zaini, M. I.-J. of E., "Advanced materials and technologies for hybrid supercapacitors for energy storage–a review," Elsevier, 2019.

[60] V. Augustyn, P. Simon, B. Dunn, B. Pseudocapacitive, and P. Simon bc, "Pseudocapacitive oxide materials for high-rate electrochemical energy storage," pubs.rsc.org, vol. 7, no. 5, pp. 1597–1614, 2014.

[61] A. M. Bryan, L. M. Santino, Y. Lu, S. Acharya, and J. M. D'Arcy, "Conducting Polymers for Pseudocapacitive Energy Storage," Chem. Mater., vol. 28, no. 17, pp. 5989–5998, Sep. 2016.

[62] Y. Volfkovich, A. M.-R. T. in, "Studies of supercapacitor carbon electrodes with high pseudocapacitance," books.google.com, 2012.

[63] C. Zhong, Y. Deng, W. Hu, J. Qiao, L. Z.-C. S., "A review of electrolyte materials and compositions for electrochemical supercapacitors," pubs.rsc.org, 2015.

[64] K. Fic, G. Lota, M. Meller, E. F.-E. & Environmental, , "Novel insight into neutral medium as electrolyte for high-voltage supercapacitors," pubs.rsc.org, 2012.

[65] A. Bittner, M. Zhu, Y. Yang, H. Waibel, M. K. of P. Sources, "Ageing of electrochemical double layer capacitors," Elsevier, 2012.

[66] A. Afif, S. Rahman, A. Azad, J. Zaini, M. I.-J. of E., "Advanced materials and technologies for hybrid supercapacitors for energy storage–a review," Elsevier, 2019.

[67] E. Miller, Y. Hua, F. T.-J. of E. Storage, "Materials for energy storage: Review of electrode materials and methods of increasing capacitance for supercapacitors," Elsevier, 2018.

[68] T. Pandolfo, V. Ruiz, "General properties of electrochemical capacitors," digilib.bppt.go.id, 2013.

[69] C. Tan et al., "Recent Advances in Ultrathin Two-Dimensional Nanomaterials," Chem. Rev., vol. 117, no. 9, pp. 6225–6331, May 2017.

[70] A. K. Geim and K. S. Novoselov, "The rise of graphene," Nanosci. Technol. A Collect. Rev. from Nat. Journals, pp. 11–19, Jan. 2009.

[71] Y. Zhang, Y. Tan, H. Stormer, P. K., "Experimental observation of the quantum Hall effect and Berry's phase in graphene," nature.com, 2005.

[72] M. D. Stoller, S. Park, Z. Yanwu, J. An, and R. S. Ruoff, "Graphene-Based ultracapacitors," Nano Lett., vol. 8, no. 10, pp. 3498–3502, Oct. 2008.

[73] Y. Pottathara, Y. Grohens, V. Kokol,N. K.-N., "Synthesis and processing of emerging two-dimensional nanomaterials," Elsevier, 2019.

[74] B. Shivananju, W. Yu, Y. Liu, Y. Z.-A. F., and undefined 2017, "The roadmap of graphene-based optical biochemical sensors," Wiley Online Libr., vol. 27, no. 19, May 2016.

[75] D. Deng, K. Novoselov, Q. Fu, N. Zheng, Z. T, "Catalysis with two-dimensional materials and their heterostructures," nature.com, 2016.

[76] G. Fiori et al., "Electronics based on two-dimensional materials," nature.com, vol. 9, 2014.

[77] M. Chhowalla, D. Jena, H. Z.-N. R. Materials, and undefined 2016, "Two-dimensional semiconductors for transistors," nature.com, vol. 1, 2016.

[78] K. S. Novoselov et al., "Two-dimensional gas of massless Dirac fermions in graphene," nature.com, 2005.

[79] K. S. Novoselov et al., "Electric field in atomically thin carbon films," Science (80-.)., vol. 306, no. 5696, pp. 666–669, Oct. 2004.

[80] R. R. Nair et al., "Fine structure constant defines visual transparency of graphene," science.org, vol. 320, no. 5881, p. 1308, Jun. 2008.

[81] "Flexible electronics: the next ubiquitous platform," ieeexplore.ieee.org, 2012.

[82] N. Arul, V. N.-R. advances, and undefined 2016, "Molybdenum disulfide quantum dots: synthesis and applications," pubs.rsc.org, Accessed: Apr. 09, 2022.

[83] J. N. Coleman et al., "Two-dimensional nanosheets produced by liquid exfoliation of layered materials," Science (80-.)., vol. 331, no. 6017, pp. 568–571, Feb. 2011,

[84] S. Jiménez Sandoval, D. Yang, R. F. Frindt, and J. C. Irwin, "Raman study and lattice dynamics of single molecular layers of MoS2," Phys. Rev. B, vol. 44, no. 8, pp. 3955–3962, 1991.

[85] B. Radisavljevic, A. Radenovic, J. Brivio, V. Giacometti, and A. Kis, "Single-layer MoS2 transistors," nature.com, 2011.

[86] Y. Yu, S.-Y. Huang, Y. Li, S. N. Steinmann, W. Yang, and L. Cao, "Layer-Dependent Electrocatalysis of MoS2 for Hydrogen Evolution," ACS Publ., vol. 14, no. 2, p. 26, Feb. 2014.

[87] I. Song, C. Park, and H. C. Choi, "Synthesis and properties of molybdenum disulphide: from bulk to atomic layers," RSC Adv., vol. 5, no. 10, pp. 7495–7514, Jan. 2015.

[88] J. Shi et al., "3R MoS2 with Broken Inversion Symmetry: A Promising Ultrathin Nonlinear Optical Device," Wiley Online Libr., vol. 29, no. 30, Aug. 2017.

[89] J. Zhang et al., "Atomistic simulations of nanoindentation on the basal plane of crystalline molybdenum disulfide (MoS2)," iopscience.iop.org, vol. 21, pp. 45003–45017, 2013.

[90] K. Ai, C. Ruan, M. Shen, L. L.-A. F. Materials, and undefined 2016, "MoS2 Nanosheets with Widened Interlayer Spacing for High-Efficiency Removal of Mercury in Aquatic Systems," Wiley Online Libr., vol. 26, no. 30, pp. 5542–5549, Aug. 2016.

[91] X. Liang Li, T. ian Chen Li, S. haozhuan Huang, J. Zhang, M. ei Er Pam, and H. Ying Yang, "Controllable Synthesis of Two-Dimensional Molybdenum Disulfide (MoS2) for Energy-Storage Applications," Wiley Online Libr., vol. 13, no. 6, pp. 1379–1391, Mar. 2018.

[92] K. S. Novoselov et al., "Two-dimensional atomic crystals," Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A., vol. 102, no. 30, pp. 10451–10453, Jul. 2005.

[93] M. Samadi, N. Sarikhani, M. Zirak, H. Z.-N., "Group 6 transition metal dichalcogenide nanomaterials: synthesis, applications and future perspectives," pubs.rsc.org, 2018.

[94] V. Forsberg et al., "Exfoliated MoS2 in Water without Additives," PLoS One, vol. 11, no. 4, p. e0154522, Apr. 2016.

[95] M. Zhang et al., "Solution processed MoS2-PVA composite for sub-bandgap mode-locking of a wideband tunable ultrafast Er: fiber laser," Springer, vol. 8, no. 5, pp. 1522–1534, May 2015.

[96] Z. Zeng et al., "Single-layer semiconducting nanosheets: high-yield preparation and device fabrication," Wiley Online Libr., vol. 123, no. 47, pp. 11289–11293, Nov. 2011.

[97] Y.-C. Lin et al., "Wafer-scale MoS 2 thin layers prepared by MoO 3 sulfurization," pubs.rsc.org, 2012.

[98] Y. Zhan, Z. Liu, S. Najmaei, P. Ajayan, J. L.- small, and undefined 2012, "Large-Area Vapor-Phase Growth and Characterization of MoS2 Atomic Layers on a SiO2 Substrate," Wiley Online Libr., vol. 8, no. 7, pp. 966–971, Apr. 2012.

[99] Y. Yu, C. Li, Y. Liu, L. Su, Y. Zhang, and L. Cao, "Controlled Scalable Synthesis of Uniform, High-Quality Monolayer and Few-layer MoS2 Films," Sci. Reports 2013 31, vol. 3, no. 1, pp. 1–6, May 2013.

[100] F. Meng, J. Li, S. K. Cushing, M. Zhi, and N. Wu, "Solar hydrogen generation by

nanoscale p-n junction of p-type molybdenum disulfide/n-type nitrogen-doped reduced graphene oxide," J. Am. Chem. Soc., vol. 135, no. 28, pp. 10286–10289, Jul. 2013.

[101] Y. Wang, Y. Song, Y. X.-C. S. Reviews, and undefined 2016, "Electrochemical capacitors: mechanism, materials, systems, characterization and applications," pubs.rsc.org, vol. 45, p. 5925, 2016.

[102] N. Padmanathan, S. Selladurai, K. M. Rahulan, C. O'Dwyer, and K. M. Razeeb, "NiO hybrid nanoarchitecture-based pseudocapacitor in organic electrolyte with high rate capability and cycle life," Ionics (Kiel)., vol. 21, no. 9, pp. 2623–2631, Sep. 2015.

[103] A. Lasia, "Electrochemical Impedance Spectroscopy and its Applications," Mod. Asp. Electrochem., pp. 143–248, Nov. 2005.

[104] M. Gencten, H. Gursu, Y. S., "Anti-precipitation effects of TiO2 and TiOSO4 on positive electrolyte of vanadium redox battery," Elsevier, 2017.

[105] P. Rao, S. J.-J. of P. Sources, "Influence of electrode design parameters on the performance of vanadium redox flow battery cells at low temperatures," Elsevier, 2021.

[106] M. M. Modena, B. Rühle, T. P. Burg, and S. Wuttke, "Nanoparticle Characterization: What to Measure?," Adv. Mater., vol. 31, no. 32, 2019.

[107] V. Keskin, A. Gupta, "Solution processed TiO2/BiFeO3/poly (3-hexylthiophene) solar cells," Elsevier, 2015.

[108] A. Aliyev, M. Elrouby , "Electrochemical synthesis of molybdenum sulfide semiconductor," Elsevier, 2015.

[109] B. A. Bilal and H. Tributsch, "Thermo-electrochemical reduction of sulfate to sulfide using a graphite cathode," J. Appl. Electrochem., vol. 28, no. 10, pp. 1073–1081, 1998.

[110] L. Najafi et al., "Solution-Processed Hybrid Graphene Flake/2H-MoS2 Quantum Dot Heterostructures for Efficient Electrochemical Hydrogen Evolution," Chem. Mater., vol. 29, no. 14, pp. 5782–5786, Jul. 2017.

[111] N. Bandaru et al., "Effect of pressure and temperature on structural stability of MoS 2," J. Phys. Chem. C, vol. 118, no. 6, pp. 3230–3235, Feb. 2014.

[112] D. Lembke, S. Bertolazzi, A. K.-A., "Single-Layer MoS2 Electronics," ACS Publ., vol. 48, no. 1, pp. 100–110, Jan. 2015.

[113] K. Liang, R. Chianelli, F. Chien, S. M.-J. of non-crystalline, and undefined 1986, "Structure of poorly crystalline MoS2—a modeling study," Elsevier, 1986.

[114] H. Cao, C. Tong, H. Zhang, G. Z. N. M. S. of China, and undefined 2019, "Mechanism of MoO2 electrodeposition from ammonium molybdate solution," Elsevier, 2019.

[115] S. Liu et al., "Preparation of MoS2 nanofibers by electrospinning," Elsevier, 2012.

[116] J. Choi, L. T.-A, "XPS study of as-prepared and reduced molybdenum oxides," Elsevier, 1996.

[117] H. Lin, X. Chen, H. Li, M. Yang, Y. Q.-M. letters, and undefined 2010, "Hydrothermal synthesis and characterization of MoS2 nanorods," Elsevier, 2010.

[118] H. Gupta, S. Chakrabarti, S. Mothkuri, B. Padya, T. N. Rao, and P. K. Jain, "High performance supercapacitor based on 2D-MoS2 nanostructures," Mater. Today Proc., vol. 26, pp. 20–24, Jan. 2018.

[119] A. Liu, H. Lv, H. Liu, Q. Li, and H. Zhao, "Two dimensional MoS2/CNT hybrid ink for paper-based capacitive energy storage," J. Mater. Sci. Mater. Electron., vol. 28, no. 12, pp. 8452–8459, Jun. 2017.

[120] N. Islam, S. Wang, J. Warzywoda, and Z. Fan, "Fast supercapacitors based on vertically oriented MoS2 nanosheets on plasma pyrolyzed cellulose filter paper," J. Power Sources, vol. 400, pp. 277–283, Oct. 2018.

[121] X. Jian, H. Li, H. Li, Y. Li, Y. S, "Flexible and freestanding MoS2/rGO/CNT hybrid fibers for high-capacity all-solid supercapacitors," Elsevier, 2021.

[122] D. Li et al., "Design and electrosynthesis of monolayered MoS2 and BF4−-doped poly (3, 4-ethylenedioxythiophene) nanocomposites for enhanced supercapacitive," Elsevier, 2017 .

[123] S. Wang et al., "Three-Dimensional MoS2@CNT/RGO Network Composites for High-Performance Flexible Supercapacitors," Wiley Online Libr., vol. 23, no. 14, pp. 3438–3446, Mar. 2017.

[124] S. Dutta, S. D.-M. T. Proceedings, "MoS2 nanosheet/rGO hybrid: an electrode material for high performance thin film supercapacitor," Elsevier, 2018 .

[125] H. Wu et al., "Enhanced pseudocapacitive performance of MoS2 by introduction of both N-GQDs and HCNT for flexible supercapacitors," Elsevier, 2021.

[126] Y. Cai et al., "The construction of hierarchical PEDOT@ MoS2 nanocomposite for high-performance supercapacitor," Elsevier, 2021.

[127] Y. Zhang, P. Ju, C. Zhao, X. Q.-E. Acta, "In-situ grown of MoS2/RGO/MoS2@ Mo nanocomposite and its supercapacitor performance," Elsevier, 2016.

[128] Y. Lv et al., "A cellulose-based hybrid 2D material aerogel for a flexible all-solid-state supercapacitor with high specific capacitance," RSC Adv., vol. 7, no. 69, pp. 43512–43520, Sep. 2017.

[129] H. Chang, L. Zhang, S. Lyu, and S. Wang, "Flexible and Freestanding MoS_2 Nanosheet/Carbon Nanotube/Cellulose Nanofibril Hybrid Aerogel Film for High-Performance All-Solid-State Supercapacitors," ACS Omega, vol. 7, no. 16, pp. 14390–14399, Apr. 2022

TEZDEN ÜRETİLMİŞ YAYINLAR

Konferans Bildirileri

1.Özge DEMİR, Metin GENÇTEN, Yücel ŞAHİN (2021). "Molibdendisülfit Esaslı Malzemelerin Üretimi ve Süperkapasitörlerde Elektrot Malzemesi Olarak Uygulamalarının İncelenmesi", Türkiye, 3. Ulusal Karbon Kongresi,

11-12 Mart 2021

Ödüller

1. TÜBİTAK 2210-C Öncelikli Alanlara Yönelik Yurt İçi Yüksek Lisans Bursiyerliği,

Ekim 2020