T.C.

YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

BAĞLAYICI KULLANMADAN ÜRETİLEN MOLİBDEN DİSÜLFÜR KAPLI HETEROATOM KATKILI GRAFEN OKSİT ELEKTRODLARIN SÜPERKAPASİTÖR MALZEMESİ OLARAK KULLANIMI

Ayşe Vidat HACINECİPOĞLU

DOKTORA TEZİ

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Programı

Danışman

Prof. Dr. Metin GENÇTEN

Nisan, 2025

T.C.

YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

BAĞLAYICI KULLANMADAN ÜRETİLEN MOLİBDEN DİSÜLFÜR KAPLI HETEROATOM KATKILI GRAFEN OKSİT ELEKTRODLARIN SÜPERKAPASİTÖR MALZEMESİ OLARAK KULLANIMI

Ayşe Vidat HACINECİPOĞLU tarafından hazırlanan tez çalışması 22.04.2025 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Programı **DOKTORA TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Prof. Dr. Metin GENÇTEN
Yıldız Teknik Üniversitesi
Danışman

Jüri Üyeleri

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

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

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

Prof. Dr. Hale BERBER, Üye
Yıldız Teknik Üniversitesi _____

Prof. Dr. Nilgün KARATEPE YAVUZ, Üye
İstanbul Teknik Üniversitesi _____

Danışmanım Prof. Dr. Metin GENÇTEN sorumluluğunda tarafımca hazırlanan "Bağlayıcı Kullanmadan Üretilen Molibden Disülfür Kaplı Heteroatom Katkılı Grafen Oksit Elektrodların Süperkapasitör Malzemesi Olarak Kullanımı" 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.

Ayşe Vidat HACINECİPOĞLU

İmza

Bu çalışma, “Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu (TÜBİTAK) BİDEB” ile desteklenmiştir. (TÜBİTAK 2211-C Öncelikli Alanlar Bursu 2023/1). Bu çalışma “Yüksek Öğrenim Kurumu (YÖK)” Bursu ile desteklenmiştir. (YÖK 100/2000 Öncelikli Alanlar Bursu - Enerji Depolama Alanı)

Aileme

ve

eşime

TEŞEKKÜR

Tez çalışmam süresince bilgi ve tecrübelerinden büyük ölçüde faydalandığım, her aşamada değerli önerileri ve yol göstericiliğiyle bana rehberlik eden; yüksek lisans ve doktora eğitimim boyunca her türlü imkânı sağlayarak desteğini daima esirgemeyen kıymetli danışman hocam Prof. Dr. Metin GENÇTEN'e en içten teşekkürlerimi sunarım.

Ayrıca, tez izleme komitesi jürimde yer alarak değerli görüş ve önerileriyle çalışmalarıma katkı sağlayan Doç. Dr. Burak BİROL ve Dr. Öğr. Üyesi Nilüfer KOÇYİĞİT hocalarıma teşekkür ederim.

Laboratuvar çalışmalarım süresince birlikte çalıştığım tüm arkadaşlarıma, Gençten Research Group (GRG) bünyesinde yer alan Enerji Depolama Sistemleri için İleri Malzeme Teknolojileri Laboratuvarı (ENDEP-LAB) üyelerine destekleri için teşekkür ederim.

Doktora sürecim boyunca sağladıkları değerli destek için, TÜBİTAK 2211-C Bilim ve Teknolojide Öncelikli Alanlar Ulusal Doktora Burs Programı (2023/1) ile Yükseköğretim Kurulu (YÖK) tarafından yürütülen YÖK 100/2000 Enerji Depolama Öncelikli Alanlar Burs Programı'na teşekkür ederim. Ayrıca, araştırma çalışmalarımın ilerlemesine katkı sağlayan TÜBİTAK 3501 Kariyer Geliştirme Programı'na da teşekkür ederim.

Bugüne kadar bana her koşulda koşulsuz sevgi ve destekleriyle yol gösteren, maddi ve manevi tüm zorlukları paylaşarak desteğini esirgemeyen, üzerimde sonsuz emeği bulunan sevgili AİLEME sonsuz minnetlerimi ve teşekkürlerimi sunarım.

Ayşe Vidat HACINECİPOĞLU

İÇİNDEKİLER

SİMGE LİSTESİ **ix**

KISALTMA LİSTESİ **x**

ŞEKİL LİSTESİ **xi**

TABLO LİSTESİ **xvi**

ÖZET **xvii**

ABSTRACT **xix**

1 GİRİŞ **1**

1.1 Literatür Özeti 1

1.2 Tez Amacı 3

1.3 Hipotez 5

2 SÜPERKAPASİTÖRLER **6**

2.1 Enerji Depolama Sistemleri: Süperkapasitörlerin Başlangıcı ve Bataryaların Rolü 6

2.2 Süperkapasitörler: Türleri ve Yük Depolama Mekanizmaları 9

2.2.1 Elektrikli Çift Katmanlı Kapasitans süperkapasitör (EDLC) 11

2.2.2 Yalancı Kapasitör (PC) 11

2.3 Elektrot Malzeme Tasarımı 14

2.4 Molibden Disulfid (MoS_2) Tabanlı Elektrot Malzemeleri 15

2.4.1 MoS_2'nin Yapısal ve Kimyasal Özellikleri 16

2.4.2 MoS_2'nin Sentez Yöntemleri 17

2.4.3 MoS_2'nin Uygulamaları 26

2.5 Grafen Tabanlı Elektrotlar ve Heteroatom Katkılama 28
2.6 MoS_2/Heteroatom Katkılı Grafen Kompozitleri 34
2.7 Elektrokimyasal Üç Elektrotlu Sistem 36
3 MATERYAL VE YÖNTEM **39**
3.1 Kimyasallar ve Cihazlar 39
3.2 MoS_2-bazlı Kompozit Hazırlanması 40
3.3 Dönüşümlü Voltametri 43
3.4 Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi (EIS) 44
3.5 Karakterizasyon Yöntemleri 46
4 SONUÇ **48**
4.1 Kükürt Katkılı Grafen Oksit (S-GO) Elektrotların Karakterizasyonu 48
4.1.1 S-GO'in Sentezi 48
4.1.2 Sülfür Katkılı Grafen Oksitlerin (S-GO) Karakterizasyonu 52
4.2 MoS_2 S-GO Elektrotların Sentezi ve Karakterizasyonu 55
4.2.1 MoS_2-bazlı Elektrotların Sentezi 55
4.2.2 MoS_2 S-GO'nın Karakterizasyonu 58
4.3 MoS_2/S-GO Kompozit Elektrotların Süperkapasitör Uygulamaları 75
4.4 Cl-GOE'lerin Karakterizasyonu 88
4.4.1 Cl-GOE'lerin Sentezi 88
4.4.2 Cl-GOE'lerin Karakterizasyonu 91
4.5 MoS_2 Cl-GOE'lerin Karakterizasyonu 94
4.5.1 MoS_2-Cl-GOE'lerin Sentezi 94
4.5.2 MoS_2-Cl-GOE'lerin Karakterizasyonu 99
4.6 P-GOE'lerin Karakterizasyonu 114
4.6.1 P-GOE'lerin Sentezi 114
4.7 Genel Değerlendirme ve Öneriler 141

KAYNAKÇA **144**

TEZDEN ÜRETİLMİŞ YAYINLAR **155**

SİMGE LİSTESİ

A	Amper
Cdl	Çift Tabaka Kapasitans
C	Capacitance
Ω	Direnç
P	Charge/discharge power
Q	Charge
I	Current
g	Gram
M	Molar
m	Mass
mA	Miliamper
Mo	Molibden
µ	Mikro
$mV.s^{-1}$	Tarama Hızı
Na	Sodyum
nm	Nanometre
Pt	Platin
R	Resistance
s	Saniye
H_2SO_4	Sülfürik Asit
Rs	Ohmik/Çözelti Direnci
T	Temperature
t	Time
V	Electrochemical Potential
°C	Santigrat Derece
W	Warburg Empedansı
Wh	Watt saat
R_{ct}	Yük Transfer Direnci

KISALTMA LİSTESİ

Ag/AgCl	Gümüş/Gümüş Klorür
CV	Dönüşümlü Voltametri
EES	Elektrik Enerjisi Depolama Sistemi
EDLC	Elektrik çift katmanlı kapasitörler
EDL	Elektriksel çift katman
EIS	Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 2.1 Piller, yakıt hücreleri ve süper kapasitörler gibi temsili enerji depolama cihazları için Ragon grafiği **9**

Şekil 2.2 Süper kapasitörlerin sınıflandırılması; (a) elektriksel çift katmanlı kapasitör (EDLC), (b) psödokapasitör (PC) ve (c) hibrit süperkapasitörün (HSC) şematik gösterimi ve (d) Süper kapasitörlerin taksonomisi **13**

Şekil 2.3 Yük depolama mekanizmasının şematik gösterimi **14**

Şekil 2.4 MoS_2'nin şematik gösterimi **16**

Şekil 2.5 TMD yapısal birim hücrelerinin farklı metal koordinasyonu ve istiflenme sırası. Metal koordinasyonu oktahedral ya da trigonal prizmatik olabilir. Oktahedral koordinasyon, tetragonal simetriye sahip AbC AbC AbC gibi istifleme dizilerine izin verir; trigonal prizmatik tek katmanlar, altıgen simetri (2H) veya rombohedral simetri (3R) veren iki farklı şekilde istiflenebilir **17**

Şekil 2.6 MoS_2 hazırlama yöntemlerinin genel görünümü: (a) Mekanik eksfoliasyon yöntemlerinin şematik diyagramı, (b) Elektrokimyasal lityasyon-interkalarasyon deneysel kurulumu, (c) Kimyasal buhar birikimi sülfürizasyonu MoO_3 ile Kükürt, (d) Termoliz şematik diyagramı, numaralı kaynaktan yeniden basılmıştır. (e) MoS_2 yapısının bulunduğu buhar-sıvı mekanizması için büyüme kurulumu **21**

Şekil 2.7 Molibdenum sülfür (MoS_2) hazırlamak için çözünürlük kimyasal sentezinin şematik gösterimi; (a) Mikrodalga destekli solvotermal yöntemler. (b) Hidrotermal yöntemler, (c) MoS_2/GF kompozitinin hidrotermal sentezi için büyüme diyagramı. **23**

Şekil 2.8 MoS_2'nin bazı uygulama alanları (a) SiO_2/Si yapısı üzerinde desteklenen bir sensör olarak MoS_2'nin kullanımı, (b) MoS_2 tek tabakası kullanılarak atık sudan kurşun giderim mekanizmasının şematik gösterimi. **27**

Şekil 2.9 Hazırlanan elektrotların elektrokimyasal süperkapasitör uygulaması için deney düzeneği **38**

Şekil 3.1 2H-MoS_2@S-GO elektrotlarının hazırlanması..... **41**

Şekil 3.2 2H-MoS_2@Cl-GO elektrotlarının deney şeması **43**

Şekil 3.3 Çalışma elektroduna uygulanan doğrusal potansiyel taraması (solda) ve elde edilen dönüşümlü voltammogram (sağda) **44**

Şekil 3.4 Karmaşık düzlem Nyquist ve Bode grafiklerinin 3D diyagram içindeki izdüşümleri (solda). Çift katman kapasitansı ve yük aktarım direnci (yarım daire çapı, RCT) olmak üzere iki parametre Nyquist grafiğinden çıkarılır (sağda). **45**

Şekil 3.5 Gamry Interface 1010B Potentiostat cihazı ve elektrokimyasal empedans spektroskopisi spektrumlarına uymak için kullanılan eşdeğer devre modeli **47**

Şekil 4.1 (a) SGO-V1.6, SGO-V1.8 ve SGO-V2.1'in dönüşümlü voltammogramları ve (b) elektrokimyasal empedans spektrumları, (c) SGO-1, SGO-3, SGO-5, SGO-10, SGO-12, SGO-15, SGO-17 ve SGO-20'nin voltammogramları ve (d) elektrokimyasal empedans spektrumları **48**

Şekil 4.2 (a) S-GO-1, b S-GO-10 ve c S-GO-20'nin 10.000× büyütme SEM görüntüleri..... **53**

Şekil 4.3 SGO-10'un a 40.000×, b 10.000× ve c 1000× büyütmelerdeki SEM görüntüleri..... **54**

Şekil 4.4 S-GO10 elektrodunun XRD deseni **55**

Şekil 4.5 (a) Farklı potansiyel aralıklarında hazırlanan 2H-MoS_2@S-GO elektrotların dönüşümlü voltammogramları ve (**b)** EIS spektrumları (sırasıyla MoS@S-GO-1, MoS@S-GO-2 ve MoS@S-GO)..... **57**

Şekil 4.6 Sırasıyla MoS@S-GO-1, MoS@S-GO-2 ve MoS@S-GO'nin XRD grafiği..... **59**

Şekil 4.7 (a) Farklı döngü sayıları ile hazırlanan elektrotların döngüsel voltammogramları ve (b) elektrokimyasal empedans spektrumları. **60**

Şekil 4.8 (a) MoS@S-GO10 ve (b) MoS@S-GO40 elektrotlarının SEM görüntüleri, 10.000x büyütme..... **62**

Şekil 4.9 (a) Farklı sülfürik asit konsantrasyonlarında hazırlanan elektrotların dönüşümlü voltammogramları ve (b) elektrokimyasal empedans spektrumları **64**

Şekil 4.10 (a) MoS@S-GO40, (b) MoS@S-GO-A5 ve (c) MoS@S-GO-A1 elektrotlarının 10.000x büyütmede elde edilen SEM görüntüleri **66**

Şekil 4.11 (a) Farklı sodyum molibdat konsantrasyonlarında hazırlanan elektrotların dönüşümlül voltammogramları ve (b) elektrokimyasal empedans spektrumları **68**

Şekil 4.12 2H-MoS_2-S-GO'in a 10.000 ve b 40000× büyütmelerdeki SEM görüntüleri..... **69**

Şekil 4.13 (a) 2H-MoS_2-S-GO'in SEM görüntüleri. (b-e) 2H-MoS_2-S-GO kompozitlerindeki C, O, Mo ve S element haritaları (f) 2H-MoS_2-S-GO kompozitinin EDS desenleri **70**

Şekil 4.14 2H-MoS_2-S-GO'nin XRD Deseni..... **72**

Şekil 4.15 (a) 2H-MoS_2@S-GO ve S-GO-10'un, (b) 2H-MoS_2-S-GO Raman spektrumları **73**

Şekil 4.16 (a) 2H-MoS2@SG'nin tam tarama spektrumu, (b) 2H-MoS2-S-GO'nin Mo3d spektrumu, (c) 2H-MoS2-S-GO'nin S2p spektrumu, (d) SG10 örneğinin C1s spektrumu ve e. S-GO10 örneğinin S2p yüksek çözünürlüklü XPS spektrumu **75**

Şekil 4.17 (a) 5000 döngü için elektrotların alan kapasitans davranışları döngü sayısının fonksiyonu (b) 5000 çalışma döngüsü boyunca 2H-MoS_2@S-GO ve S-GO10 örneğinin kapasitans tutma ve döngü sayıları **81**

Şekil 4.18 (a) 2H-MoS_2@S-GO'lerin farklı akım yoğunluklarında şarj-deşarj testleri ve (b) sabit 0,2 $mA.cm^{-2}$ akımda S-GO10 ve H_2SO_4 elektrolitinde 2H-MoS_2@S-GO, (c) 2H-MoS2@S-GO elektrodunun farklı tarama hızlarında dönüşümlü voltamogramları **82**

Şekil 4.19 Ragone grafiğinde 2H-MoS_2@S-GO ve S-GO10'un enerji yoğunluğu ve güç yoğunluğu **83**

Şekil 4.20 (a) 2H-MoS2@SG elektrodunun Nyquist empedans çizimleri, (b) 2H-MoS2@SGO'nun düşük frekans aralığında çevrimden sonra ve önce Z′ ve $\omega^{-1/2}$, (c) 2H-MoS_2@SGO'nun elektrokimyasal çevriminden sonra CV ölçümleri ve (d) 2H-MoS2@SGO elektrodunun çevrim ömrü kararlılık eğrisi (sol ve alt) ve kolombik verimliliği (sağ ve alt). (e) kaçak akım eğrileri ve (f) SGO ve 2H-MOS_2@SGO süperkapasitör elektrodu için kendi kendine deşarj çizimi **84**

Şekil 4.21 5000 döngüden sonraki Raman spektrumları: (a) 2H-MoS_2@SGO ve SGO10 birlikte, (b) 300-500 cm^{-1} aralığında 2H-MoS_2@SGO'nun Raman spektrumu ve (c) 5000 döngüden sonra XRD deseni **85**

Şekil 4.22 (a) 5000 döngüden sonra 2H-MoS_2@S-GO kompozitinin SEM görüntüleri; (b–e) 2H-MoS_2@S-GO kompozitindeki Mo, S, C ve O'nun element haritalaması; (f) 2H-MoS_2@S-GO kompozitinin EDS spektrumu **86**

Şekil 4.23 (a) SG10 kompozitinin 5000 döngüden sonraki SEM görüntüleri; (b–d) SG10 kompozitindeki S, C ve O'nun element haritalaması; (f) SG10 kompozitinin EDS spektrumu..... **87**

Şekil 4.24 (a) çeşitli sabit potansiyellerde hazırlanan Cl-GOE'lerin döngüsel voltamogramları ve (b) elektrokimyasal empedans spektrumları. (c) çeşitli sabit potansiyellerde hazırlanan Cl-GOE'lerin dönüşümlü voltamogramları ve (d) elektrokimyasal empedans spektrumları..... **90**

Şekil 4.25 Cl-GOE-12'nin a 1000×, b 20.000×, c 30.000× d 50.000x e 100.000x ve f 200.000x büyütmelerdeki FE-SEM görüntüleri **93**

Şekil 4.26 Cl-GOE-12'nin element haritalaması..... **94**

Şekil 4.27 0,1 M Na_2MoO_4-$2H_2O$ ve 1 M H_2SO_4 çözeltisinde oda sıcaklığında hafif karıştırma koşulları altında tekrarlanan dönüşümlü voltametri ile PGE üzerinde MoS_2'nin elektrodepozisyonu **95**

Şekil 4.28 (a) CV eğrileri ve (b). MoS_2-NC-1 ve MoS_2-NC-2 elektrotlarının Nyquist eğrileri, (c) MoS_2-Cl-GO döngü sayısı optimasyonuna ait elektrotlarının CV eğrileri ve (d) Nyquist eğrileri **97**

Şekil 4.29 (a) MoS_2-Cl-GO-SA adlı elektrotların CV eğrileri ve (b) Nyquist grafikleri, (c) MoS_2-NC-SM adlı elektrotların CV eğrileri ve (d) Nyquist grafikleri **98**

Şekil 4.30 MoS_2-Cl-GO-2'nin (a) 50.000× büyütmede MoS_2-Cl-GO-2, (b) 10.000× büyütmede MoS_2-Cl-GO-2 ve (c) 50.000× büyütmede MoS_2-Cl-GO-1'in FE-SEM görüntüleri **103**

Şekil 4.31 MoS_2-Cl-GO-1 ve MoS_2-Cl-GO-2 nanohibritlerin X-ışını kırınım (XRD) spektrumları **104**

Şekil 4.32 MoS_2-Cl-GO-SM-3 nanohibritin farklı büyütmelerdeki FESEM görüntüleri (a) 50.000× ve (b) 100.000× **104**

Şekil 4.33 MoS_2-Cl-GO-SM-3 nanohibritin elementel haritalaması **105**

Şekil 4.34 (a) MoS_2-Cl-GO-SM-3 ve (b) Cl-GOE-12'nin XRD spektrumları. (c) MoS_2-Cl-GO-SM-3'ün Raman spektrumları ve (d) MoS_2-Cl-GO-SM-3, Cl-GOE-12'nin Raman spektrumları **109**

Şekil 4.35 MoS_2-Cl-GO-SM-3'ün XPS araştırma spektrumu (a) ve C 1s, Mo 3d, S 2p, O 1s, Cl 2p'nin yüksek çözünürlüklü spektrumları (b–f). **110**

Şekil 4.36 (a) 1.0 M H_2SO_4 elektrolit çözeltisinde 50 mV s^{-1} tarama hızında CV eğrileri, (b) 2H-MoS_2-Cl-GO'nin çeşitli tarama hızlarında CV eğrileri, (c) GCD eğrileri 0.2 mA cm-² akım yoğunluğunda (d) 2H-MoS2@Cl-GO'nin farklı akım yoğunluklarında GCD eğrileri **112**

Şekil 4.37 2H-MoS_2@Cl-GO ve Cl-GOE için galvanostatik şarj-deşarj döngüleri **113**

Şekil 4.38 2H-MoS_2@Cl-GO döngü öncesi ve sonrası Nyquist grafiklerinin karşılaştırılması **113**

Şekil 4.39 2H-MoS_2@Cl-GO ve Cl-GOE'nin Ragon grafiği **114**

Şekil 4.40 (a) farklı sabit potansiyellerde hazırlanan P-GOE'lerin dönüşümlü voltamogramları ve (b) elektrokimyasal empedans spektrumları **116**

Şekil 4.41 (a) farklı sabit potansiyellerde hazırlanan P-GOE'lerin dönüşümlü voltamogramları ve (b) elektrokimyasal empedans spektrumları **117**

Şekil 4.42 (a) PGO-1.65, (b) PGO-1.9, (c) PGO-2.3 ve (d) PGO-2.5'a ait elektrotların FE-SEM görüntüleri (25.000x). **119**

Şekil 4.43 P-GO-12'e ait farklı büyütmelerde FESEM görüntüleri (a) 10,000 (b) 50,000× ve (c) 75,000× **120**

Şekil 4.44 MoS_2-P-GO'lara ait potasiyel aralık optimizasyonunda (a) CV (b) EIS grafiği (c) XRD grafiği **123**

Şekil 4.45 MoS_2-P-GO'lara ait döngü sayısı optimizasyonunda (a) CV (b) EIS grafiği **124**

Şekil 4.46 Sülfirik asit derişiminin optimizasyonu için (**a)** CV (**b)** EIS grafiği .. **127**

Şekil 4.47 Sodyum Molibdat derişiminin optimizasyonu için (**a)** CV (**b)** EIS grafiği **128**

Şekil 4.48 (a) boş kalem ucu (b) P-GO c) MoS_2-P-GO kompozitinin 50.000× 'de FE-SEM görüntüsü **131**

Şekil 4.49 MoS_2-P-GO Elektrotların SEM- EDS –Elemental Analizi **134**

Şekil 4.50 P-GO Elektrotların SEM- EDS –Elemental Analizi **135**

Şekil 4.51 P-GO ve 2H-MoS_2-P-GO'nun XRD grafiği **136**

Şekil 4.52 2H-MoS_2-P-GO'nin Raman spektrumları **136**

Şekil 4.53 (a) P-GO ve MoS_2-P-GO nanokompozit elektrotların 10,000 döngüde alansal kapasitansları ve **(b)** Döngü öncesi ve sonrası Nyquist grafiklerinin karşılaştırılması **(c)** 2H-MoS_2-P-GO farklı akım yoğunluklarında şarj deşarj testleri **139**

TABLO LİSTESİ

Tablo 4.1 SGV1.6, SGV1.8 ve SGV2.1 elektrotları için Rs, Rct, Cdl ve W değerleri **51**

Tablo 4.2 SG1, SG3, SG5, SG10, SG12, SG15, SG17 ve SG20'nin karşılık gelen Rs, Rct, Cdl ve W değerleri **52**

Tablo 4.3 Farklı potansiyel aralıklarında hazırlanan MoS@SG-1, MoS@SG-2 ve MoS@SG elektrotlarının Rs, Rct, Cdl ve W değerleri. **58**

T**ablo 4.4** Farklı döngü sayıları ile hazırlanan elektrotların uygun Rs, Rct, Cdl ve Warburg empedans değerleri **61**

Tablo 4.5 Farklı sülfürik asit konsantrasyonlarında hazırlanan elektrotların uygun Rs, Rct, Cdl ve Warburg empedans değerleri **65**

Tablo 4.6 Farklı sodyum molibdat konsantrasyonlarında hazırlanan elektrotların empedans değerleri **69**

Tablo 4.7 2H-MoS2@SG elektrodunun EIS ölçümleri **84**

Tablo 4.8 Çeşitli sabit potansiyeller ve değişen süreler için hazırlanan Cl-GOE'lerin EIS değerleri **90**

Tablo 4.9 MoS_2-Cl-GO elektrotların Rs, Rct, Cdl ve Warburg empedans değerleri **98**

Tablo 4.10 MoS_2-NCE'lerin uygun Rs, Rct, Cdl ve Warburg empedans değerleri **99**

Tablo 4.11 2H-MoS2@Cl-GO-NCE döngü öncesi ve sonrası empedans değerleri **114**

Tablo 4.12 P-GO elektrotlara ait empedans değerleri **121**

Tablo 4.13 MPG'lara ait empedans değerleri **124**

Tablo 4.14 MPG-M'lara ait EİS değerleri **129**

Tablo 4.15 MoS_2@P-GO'nin EIS değerleri **138**

Tablo 4.16 MoS_2/Cl-GO, MoS_2/P-GO ve MoS_2/S-GO nanokompozit elektrotların spesifik kapasitanslarının literatür ile kıyası **140**

ÖZET

Bağlayıcı Kullanmadan Üretilen Molibden Disülfür Kaplı Heteroatom Katkılı Grafen Oksit Elektrodların Süperkapasitör Malzemesi Olarak Kullanımı

Ayşe Vidat HACINECİPOĞLU

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı
Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Programı
Doktora Tezi

Danışman: Prof. Dr. Metin GENÇTEN

Bu tez çalışması, süperkapasitörlerde kullanılmak üzere geleneksel enerji depolama sistemlerine potansiyel alternatifler olarak molibden disülfür (MoS_2) ve heteroatom katkılı (kükürt, klor ve fosfor) grafen oksit bazlı malzemelerin geliştirilmesini sunmaktadır. Çalışmada, oda sıcaklığında elektrokimyasal yöntemle sentezlenen 2H-MoS_2 bazlı malzemelerin süperkapasitörlerde bağlayıcı içermeyen elektrot malzemeleri olarak ilk kullanımı rapor edilmektedir. MoS_2'nin sentezi dönüşümlü voltametri (CV) ile gerçekleştirilirken, kükürt katkılı grafen oksit (S-GO), klor katkılı grafen oksit (Cl-GO) ve fosfor katkılı grafen oksit (P-GO) ise kronoamperometri (CA) yöntemiyle sentezlenmiştir. Malzemeler, kimyasal yapıları hakkında bilgi edinmek amacıyla Raman spektroskopisi, X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS) ve X-ışını kırınımı (XRD) teknikleri kullanılarak kapsamlı bir şekilde karakterize edilmiştir. Ayrıca, kompozitlerin yüzey morfolojisi, Enerji Dağılımlı X-ışını Spektroskopisi (EDX) ile birleştirilmiş

Taramalı Elektron Mikroskopisi (SEM) ve FESEM kullanılarak incelenmiştir. Elektrokimyasal performans değerlendirmeleri kapsamında, kapasitif davranış değişiklikleri dönüşümlü voltametri (CV), elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) ve dönüşümlü şarj/deşarj (GCD) testleri ile analiz edilmiştir. Elde edilen en yüksek özgül kapasitans değerleri, 2H-MoS_2-S-GO elektrodu için 10 mA cm^{-2} akım yoğunluğunda 532,8 mF cm^{-2} (0,5 A g^{-1} akım yoğunluğunda 266,4 F g^{-1}), S-GO-10 elektrodu için ise aynı koşullarda 247,4 mF cm^{-2} (190,31 F g^{-1}) olarak belirlenmiştir. Her iki elektrotun kapasitif davranışı 5000 döngü boyunca değerlendirilmiş olup, döngü sonunda kapasitans tutma oranları %99,2'nin üzerinde kalmıştır. 1 M H_2SO_4 elektroliti ortamında test edilen 2H-MoS_2-Cl-GO elektrodu, Cl-GO elektrota kıyasla (414,4 mF cm^{-2}) daha üstün bir performans sergileyerek 915,6 mF cm^{-2} özgül kapasitans değerine ulaşmıştır. Ayrıca bu elektrot, 5000 şarj-deşarj döngüsü sonunda kapasitesinin %90,2'sini koruyarak yüksek döngü kararlılığı göstermiştir. Benzer şekilde, 2H-MoS_2-P-GO elektrodu da uzun vadeli döngü testlerine tabi tutulmuş ve 855,8 mF cm^{-2} özgül kapasitans değeri ile 10.000 döngü sonunda kapasitesinin %83,9'unu muhafaza ederek dikkat çekici bir döngü stabilitesi ortaya koymuştur. Karşılaştırma amacıyla test edilen P-GO elektrodu ise yaklaşık 305,4 mF cm^{-2} kapasitans değeri göstermiş ve döngü sonunda kapasitesinin yalnızca %64,6'sını koruyabilmiştir. Bu sonuçlar, 2H-MoS_2 katkısının elektrot performansını belirgin şekilde iyileştirerek yüksek kapasitif özellikler ve üstün döngü kararlılığı sağladığını açıkça ortaya koymaktadır.

Anahtar Kelimeler: Enerji depolama sistemleri, Süperkapasitör, İki boyutlu malzemeler, Heteroatom katkılı grafen, Molibden disülfür

ABSTRACT

Production Of Molybdenum Disulfide-Coated Heteroatom-Doped Graphene Oxide Electrodes Without Binder And Investigation Of Their Use As Supercapacitor Material

Ayse Vidat HACINECIPOGLU

Department of Metallurgical and Materials Engineering.
Doctor of Philosophy Thesis

Supervisor: Prof. Dr. Metin GENÇTEN

This thesis presents the development of molybdenum disulfide (MoS_2) and heteroatom-doped (sulfur, chlorine, and phosphorus) graphene oxide-based materials as potential alternatives to conventional energy storage systems for supercapacitor applications. The study reports, for the first time, the use of electrochemically synthesized 2H-MoS_2-based materials at room temperature as binder-free electrode materials in supercapacitors. While MoS_2 was synthesized via cyclic voltammetry (CV), the heteroatom-doped graphene oxides—namely sulfur-doped (S-GO), chlorine-doped (Cl-GO), and phosphorus-doped (P-GO)—were synthesized using chronoamperometry (CA). The structural and chemical properties of the materials were comprehensively characterized using Raman spectroscopy, X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), and X-ray diffraction (XRD). Additionally, the surface morphology of the composites was examined using scanning electron microscopy (SEM) and field-emission scanning electron

microscopy (FESEM), combined with energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDX). Electrochemical performance evaluations were carried out through cyclic voltammetry (CV), galvanostatic charge/discharge (GCD), and electrochemical impedance spectroscopy (EIS) to analyze the capacitive behavior of the electrodes. The highest specific capacitance values were obtained for the 2H-MoS_2-S-GO electrode, reaching 532.8 mF cm^{-2} at a current density of 10 mA cm^{-2} (corresponding to 266.4 F g^{-1} at 0.5 A g^{-1}), while the S-GO-10 electrode delivered 247.4 mF cm^{-2} (190.31 F g^{-1}) under the same conditions. The capacitive behavior of both electrodes was evaluated over 5000 charge–discharge cycles, maintaining capacitance retention rates above 99.2%. In 1 M H_2SO_4 electrolyte, the 2H-MoS_2-Cl-GO electrode demonstrated a significantly enhanced performance compared to the Cl-GO electrode (414.4 mF cm^{-2}), achieving a specific capacitance of 915.6 mF cm^{-2}. Furthermore, it exhibited excellent cycling stability by retaining 90.2% of its initial capacitance after 5000 cycles. Similarly, the 2H-MoS_2-P-GO electrode underwent long-term cycling tests and delivered a high specific capacitance of 855.8 mF cm^{-2}, retaining 83.9% of its initial value after 10,000 cycles. In contrast, the P-GO electrode achieved a capacitance of approximately 305.4 mF cm^{-2}, maintaining only 64.6% of its original capacity after cycling. These results clearly indicate that the incorporation of 2H-MoS_2 significantly enhances the electrochemical performance of the electrodes, providing superior capacitive properties and remarkable cycling stability.

Keywords: Energy storage systems, Supercapacitor, Two-dimensional materials, Heteroatom doped graphene, Molybdendisulphide

1
GİRİŞ

1.1 Literatür Özeti

Enerji, fosil yakıtların tükenmesi ve çevresel kirliliğin artması nedeniyle 21. yüzyılda kritik bir konu haline gelmiştir. Bu bağlamda, yenilenebilir ve temiz enerji kaynakları arayışı önem kazanmıştır. Fosil yakıtların tüketimi, sera etkisi, asit yağmuru ve hava kirliliği gibi çevresel sorunlara yol açmaktadır. Enerji depolama, verimli ve çevre dostu enerji kullanımına geçişte önemli bir adımdır ve bu alanda büyük ilgi ve araştırma yapılmaktadır. Enerji depolama tarihi, biyokütle taşıyıcıları ve kömür gibi kaynaklarla güneş enerjisinin depolanmasına dayanmaktadır. Kömür, sanayi devriminde buhar makineleri ve elektrik üretimi için kullanılmıştır. Petrol ise 20. yüzyıldan itibaren yoğun şekilde çıkarılmış ve çok sayıda endüstriyel üründe kullanılmıştır. Elektrik enerjisi, 19. yüzyılda motorlar ve jeneratörlerle önemli bir enerji kaynağı haline gelmiştir ve günümüzde hayatın her alanında vazgeçilmezdir. Modern endüstriler ve artan nüfusla birlikte elektrik tüketimi artmış, enerji depolama teknolojileri karmaşıklaşmıştır. Enerji depolama cihazları, farklı enerji türlerini dönüştürerek depolar. Taşınabilir elektronik cihazlar ve sıfır emisyonlu araçlar için elektrokimyasal enerji depolama cihazları büyük önem taşımaktadır. Güneş ve rüzgâr enerjisi gibi yenilenebilir enerji kaynakları, doğal koşullara bağlıdır ve kesintisiz enerji sağlamak için etkili depolama sistemlerine ihtiyaç vardır [1], [2].

Elektrokimyasal enerji depolama cihazları, piller ve süper kapasitörleri içerir. Pillerde şarj ve deşarj işlemleri elektrotlarda gerçekleşirken, süper kapasitörler elektrikli çift katmanlı ve Faradaik şarj depolama modlarını kullanır. Li-ion piller ve süper kapasitörler, yüksek verimlilik, uzun döngü ömrü ve düşük toksisite gibi avantajlara sahiptir. Bu teknolojiler, özellikle elektrikli araçlar ve hibrit araçlarda

önemli bir rol oynamaktadır [1], [3]. Enerji depolama sistemlerinde grafenin performansını iyileştirmek için çeşitli yöntemler araştırılmaktadır. Bunlar arasında, grafenin elektronik özelliklerinde değişiklik yaratmak ve yük dağılımını iyileştirmek için heteroatomları (O, Cl, S, P, N) grafenin altıgen halka yapısına eklemek, en etkili yöntemlerden biridir. Heteroatom katkıları, grafenin iletken ve yarı iletken özelliklerini geliştirerek enerji depolama sistemlerinin verimliliğini artırmaktadır. Özellikle, azot (N), bor (B), fosfor (P), kükürt (S), klor (Cl) ve flor (F) gibi heteroatomların grafene eklenmesi, malzemenin elektronik özelliklerini geliştirir ve bu malzemeler enerji depolama sistemlerinde kullanılmak üzere uygundur [4]. Heteroatomların grafene katkılanması, aynı zamanda yüzey özelliklerini iyileştirir ve yapısal ilave özellikler kazandırabilir. Bu katkı, grafenin elektronik yapısının gelişmesine, özellikle de bant yapısının iyileşmesine olanak tanır. Elektronik yapıdaki bu değişiklik, grafenin elektrokimyasal performansını güçlendirir, böylece enerji depolama kapasitesini artırır. Ayrıca, heteroatomlar grafene kovalent bağlarla bağlanarak, p tipi veya n tipi elektronik yapıyı etkileyebilir, bu da kapasitif etkilerin ortaya çıkmasına yol açar [5]. Grafene heteroatom katkılaması, dönüşümlü şarj-deşarj testlerinde kararlılığı artırırken, aynı zamanda enerji depolama sistemlerine yeni özellikler kazandırır. Elektronik bant yapısının gelişmesi ve heteroatomların farklı bölgelerine yerleşmesi, grafenin enerji depolama performansını iyileştirir. Bu nedenle, heteroatom katkılı grafen esaslı malzemeler, özellikle süperkapasitörler gibi enerji depolama sistemlerinde büyük potansiyele sahiptir [6].

Geçiş metal oksitleri (TMO'lar), geçiş metal sülfürleri (TMS'ler), iletken polimerler (CP'ler) ve metal hidroksitler (MHO'lar), değişken oksidasyon durumları, redoks reaksiyonlarına karşı yeni kararlılıkları, daha yüksek teorik kapasitansları ve çevre dostu doğaları nedeniyle psödokapasitör uygulamaları için potansiyel elektrot malzemeleridir [7]. Yukarıda belirtilen psödokapasitif malzemeler arasında TMS'ler bol miktarda bulunur ve ayrıca üstün elektrokimyasal performans sergilerler. Ancak, bozulmamış TMS'ler, zayıf döngüsel kararlılıkları ve düşük hız performansları nedeniyle ultra enerji depolama uygulamaları için uygun bir aday değildir. Aslında, bu sorunlar zayıf elektriksel iletkenlikleri ve sınırlı yüzey alanları nedeniyle gelişir. Bu nedenle, elektrokimyasal aktiviteyi artırmak için TMS'lerin elektriksel iletkenliği ve yüzey alanı iyileştirilmelidir. İçsel zayıf elektriksel

iletkenlik (σ), sınırlı özgül yüzey alanı, MoS_2'nin çatlaması ve toz haline gelmesi, enerji depolama cihazlarındaki uygulamalarını sınırlayan ana sorunlardır. Üstün elektriksel iletkenlik ve daha büyük özgül yüzey alanı sırasıyla pseudokapasitif ve EDLC malzemeler için temel gerekliliklerdir [8]. Araştırmacılar, yukarıda belirtilen sorunları ele almak için çeşitli stratejiler benimsemiştir. TMS'lerin nano mimarisinin oluşturulması, sınırlı yüzey alanı sorununu aşmak için başarılı bir stratejidir. Dahası, TMS'lerin gözenekli yapısı, sürekli şarj/deşarj döngüleri sırasında bir tampon görevi görür ve çatlama ve toz haline getirme sürecini en aza indirir. TMS'lerin elektriksel iletkenliği, nanokompozitlerini yüksek iletkenliğe sahip karbonlu matrisle doping veya oluşturma yoluyla iyileştirilebilir. Nanokompozit oluşumu, karbon kuantum noktaları (0D), karbon nanotüp (1D), Grafen (2D) gibi eklenen iletken karbonlu matrisin kendisi kapasitif bir tamamlayıcı görevi gördüğünden daha makul bir seçimdir [9].

1.2 Tez Amacı

Bu tez çalışmasında, literatürde ilk kez kronoamperometri ve dönüşümlü voltametri teknikleri birlikte kullanılarak toksik olmayan, çevre dostu ve düşük maliyetli bir elektrokimyasal yöntemle, bağlayıcı kullanılmadan ve oda sıcaklığında Molibden disülfür (MoS_2) bazlı, kükürt (S), klor (Cl) ve fosfor (P) katkılı grafen oksit(GO), nanokompozitlerin sentezinin gerçekleştirilmesi amaçlanmıştır. Çalışmada, her bir heteroatomun (S, Cl ve P) katkılanmasının MoS_2 bazlı nanokompozitlerin malzeme özellikleri üzerindeki etkileri detaylı bir şekilde incelenmiştir. Yapısal ve kimyasal karakterizasyonlarla nanokompozitlerin kristal yapısı, faz saflığı ve MoS_2'nin tabakalı yapısı incelenmiş, yüzey morfolojisi ve bileşimi detaylı şekilde analiz edilmiştir. Elektrokimyasal karakterizasyonlarla ise üretilen süperkapasitör elektrot malzemelerinin iç direnç, iletkenlik ve performansı değerlendirilmiş, yüksek kapasitans, enerji ve güç yoğunluğu elde edilmiştir. Bu yenilikçi çalışma, MoS_2 sentezinde geleneksel olarak kullanılan toksik ve çevresel riskler barındıran amonyum tiyomolibdat ve yüksek sıcaklıkta bozunan organometalik kompleksler gibi öncüller yerine, çevre dostu ve toksik olmayan alternatiflerin kullanılmasını sağlamıştır. Bağlayıcı gerektirmeyen, yüksek saflıkta ve oda sıcaklığında sentezlenen MoS_2 tabanlı nanokompozitler, sürdürülebilir ve çevre dostu enerji

depolama cihazları için önemli bir çözüm sunmaktadır. Ayrıca bozulmamış geçiş metal sülfürleri (TMS'ler), özellikle zayıf döngüsel kararlılıkları ve düşük hız performansları nedeniyle ultra enerji depolama uygulamaları için uygun adaylar değildir. Bu sorunlar, özellikle MoS_2 gibi TMS'lerin sınırlı yüzey alanı ve zayıf elektriksel iletkenlikleri ile ilişkilidir. Bu nedenle, MoS_2'nin elektrokimyasal aktivitesini artırabilmek için, elektriksel iletkenliğinin ve yüzey alanının iyileştirilmesi gerekmektedir. Bu bağlamda, yüksek mekanik, elektriksel ve optik özelliklere sahip olması nedeniyle GO (Grafen oksit) matrisi, çeşitli iletken malzemeler arasında tercih edilmiştir. Bu bağlamda, 2H-MoS_2'nin yapısal ve kimyasal kararlılığı, onu yüksek kapasitans, enerji yoğunluğu ve döngüsel stabilite gerektiren uygulamalar için daha ideal hale getirir. 1T fazı yüksek elektriksel iletkenlik sunmasına rağmen, 2H fazı daha iyi stabilite ve dayanıklılık sağladığı için enerji depolama uygulamalarında üstünlük gösterir. Özellikle süperkapasitörlerde, 2H-MoS_2 daha yüksek kapasite ve uzun döngüsel kararlılık sunar. Ayrıca, 2H-MoS_2 daha kimyasal ve termal açıdan kararlı olup, bu da uzun vadeli enerji depolama sistemlerinde güvenilirliğini artırır. Ek olarak, kararlı 2H-MoS_2'nin nanoyaprak yapısı, hızlı redoks reaksiyonlarını mümkün kılan aktif bölgeleri sayesinde, nanokompozitlerin enerji depolama kapasitesine önemli katkılar sağlamaktadır. Özellikle psödokapasitif mekanizmaları teşvik eden MoS_2, yük depolama kapasitesini artırırken elektrot malzemesinin hız performansını da iyileştirmektedir. Diğer taraftan, GO'nun heteroatomlarla katkılanması, malzemenin yüzey işlevselliğini artırarak ıslanabilirlik ve iletkenlik özelliklerini geliştirmiştir.

Hibrit elektrot tasarımlarında, tipik bir süperkapasitör (SC) malzemesi olarak GO ve batarya-pseudokapasitif (PC) bir bileşen olarak MoS_2 kullanılmıştır. SC bileşeni, elektrostatik yük depolama için elektrik çift tabaka (EDL) oluştururken; PC bileşeni, faradik yük depolama mekanizması ile kapasiteyi artırmıştır. Bu çift mekanizmanın sinerjik etkisi sayesinde, nanokompozitler hem yüksek enerji yoğunluğu hem de güç yoğunluğu sunarken %99'lara ulaşan uzun süreli yapısal stabilite sağlamıştır. GO ile MoS_2 arasında oluşan güçlü etkileşim, bileşenlerin yığılmasını önlemiş ve mekanik bütünlüğü artırmıştır. Sonuç olarak, bu tez çalışması, MoS_2'nin psödokapasitif etkisinin artırılmasına ve heteroatom katkılı GO tabanlı nanokompozitlerin çevre dostu yöntemlerle sentezlenmesine önemli bir

katkı sağlamış; yüksek performanslı ve sürdürülebilir enerji depolama cihazlarının geliştirilmesine olanak tanımıştır.

1.3 Hipotez

Bu çalışmada, MoS_2 ve heteroatom-katkılı grafen oksit (GO) nanokompozitlerinin elektrot malzemesi olarak kullanılması, süperkapasitörlerin yüksek kapasitans, enerji yoğunluğu ve güç yoğunluğu gibi performans özelliklerini iyileştirebilir. Ayrıca, kararlı 2H-MoS_2 tabanlı nanokompozitlerin çevre dostu ve toksik olmayan alternatiflerle sentezlenmesi, geleneksel yöntemlere göre daha güvenli ve sürdürülebilir enerji depolama sistemleri sunacağı hipotez edilmektedir. Amonyum tiyomolibdat ve organometalik komplekslerin yerine, oda sıcaklığında ve bağlayıcı gerektirmeyen bir yöntemle sentezlenen MoS_2 nanokompozitlerinin, yüksek saflıkta ve çevreye zarar vermeyen özellikleri ile süperkapasitör performansını önemli ölçüde iyileştireceği öngörülmektedir. Bu yaklaşım, enerji depolama cihazlarının verimliliğini artırırken, çevresel etkileri azaltarak sürdürülebilir enerji çözümlerine katkı sağlayacağı düşünülmektedir.

2
SÜPERKAPASİTÖRLER

2.1 Enerji Depolama Sistemleri: Süperkapasitörlerin Başlangıcı ve Bataryaların Rolü

Petrol yakıtlarının azalmakta olan kullanılabilirliği ve atmosferdeki sera gazı emisyonları ile birikiminin yol açtığı zararlar, alternatif enerji kaynaklarının ve bunlara bağlı enerji üretimi, depolama ve koruma yöntemlerinin hızla araştırılmasını zorunlu kılmaktadır. Elektrik temininde güç hattına olan bağımlılık, en büyük engel olarak görülmektedir. Yakın gelecekte kablosuz enerji temininde beklenen gelişmelerin hayata geçmesi ise pek olası görünmemektedir. Elektrokimyasal hücreler, yakıt hücreleri ve piller, günlük yaşamda yaygın bir şekilde kullanılmakta iken, diğerleri daha çok endüstriyel uygulamalarda tercih edilmektedir. Piller, kimyasal yapısına bağlı olarak şarj edilebilir ya da şarj edilemez olabilir. Hem şarj edilebilir hem de şarj edilemez piller, katot ve anotta gerçekleşen redoks reaksiyonları ile kimyasal enerjiyi elektrik enerjisine dönüştürür. Şarj edilebilir pillerde, deşarj işleminin ardından şarj işlemi yapılırken, bunun tam tersi de mümkündür. Günümüzde piller, günlük hayatımızda yaygın olarak kullanılmaktadır. Ancak, piller bazı yönlerden dezavantajlar sergileyebilmektedir [3]. Bu dezavantajlar şunlardır:

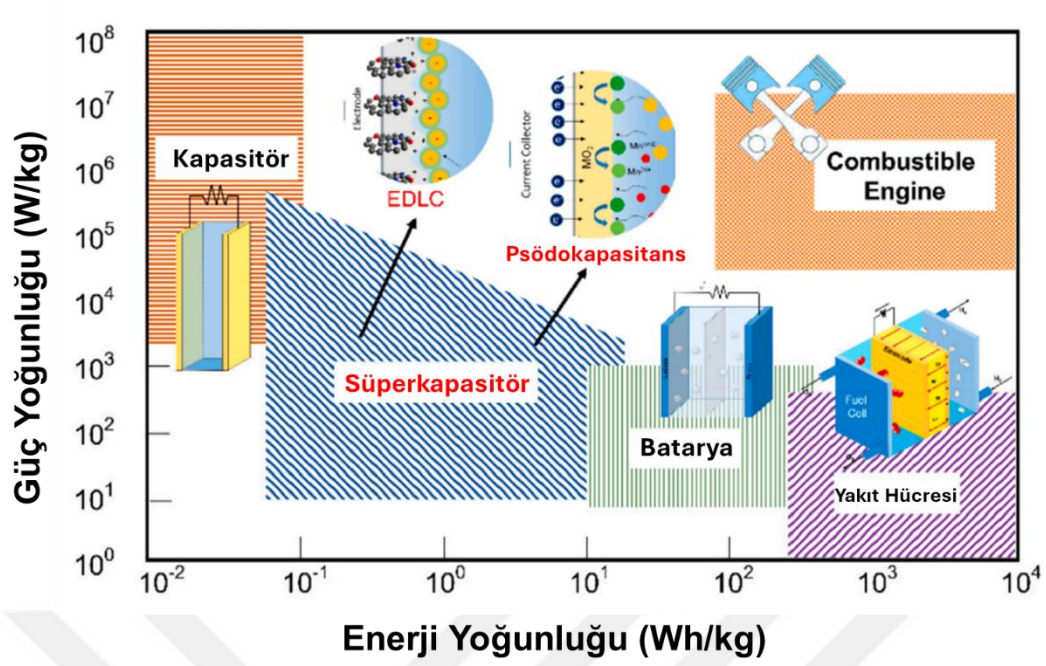
- **Düşük güç yoğunluğu**: Bu sorun, daha yüksek güç deşarjını ve hızlı şarj işlemini engellemektedir.
- **Güvenlik endişeleri**: Birçok pil, yanıcı, aşındırıcı, çevre dostu olmayan ve toksik elektrolitler içermektedir.
- **Isınma etkisi**: Redoks reaksiyonları, pillerin kullanım sırasında ısınmasına yol açar. Eğer etkili bir ısı dağılımı sağlanmazsa, aşırı ısınma, hatta yangın veya küçük patlamalar gibi istenmeyen durumlar meydana gelebilir.

- **Döngü ömrü sınırlıdır**: Pillerin döngü ömrü, genellikle redoks reaksiyonları nedeniyle sınırlıdır.

Yukarıda belirtilen sorunlar nedeniyle, piller tek başına elektrik enerjisi depolamak için yeterli bir çözüm sunmamaktadır. Sürekli ve güvenli bir elektrik enerjisi depolama mekanizması, büyük enerji ve güç performansıyla elektrik enerjisi üretimi, iletimi ve kullanımını devrim niteliğinde değiştirebilir. Ayrıca, tüketiciler, sanayiler ve savunma güçleri daha güvenilir elektrik gücü sistemlerine ihtiyaç duymaktadır. Bu tür bir mekanizmanın yeniliği, bu alandaki en önemli gereksinimlerden biri olmaya devam etmektedir [1], [3].

Bataryalar, gün boyu dayanan araçlar için enerji kaynağıdır ve daha hızlı güç boşaltma ve şarj etme için süper kapasitörler kullanılmaktadır. Yenilenebilir frenleme uygulamalarında ise, süperkapasitörler hibrit araçlarda yolcu ve yük taşımacılığında ısı enerjisini geri kazanmak için kullanılır. Ancak, süperkapasitörler birim kütle veya alan başına daha düşük enerji depolama kapasitesine sahiptir. Hem süperkapasitörler hem de piller, elektrokimyasal reaksiyonlara dayanır. Enerji depolama alanında, yüksek enerji depolama kapasitesine sahip piller ve süperkapasitörlerin çok kısa şarj süreleri ile sürekli enerji sağlayabilme özellikleri üzerine yapılan malzeme araştırmalarında büyük bir artış yaşanmıştır. Pillerdeki ve süperkapasitörlerdeki elektrokimyasal reaksiyonlar, bu cihazların şarj depolama özelliklerindeki farklılıkları ortaya koyar. Lityum iyonlarının eklenmesi, yığın elektrot malzemelerinde gerçekleşen redoks reaksiyonlarını daha yavaş hale getirir ve bu reaksiyonlar difüzyon ile kontrol edilir. Süperkapasitörler veya elektrik çift katmanlı kapasitörler (EDLC'ler), elektrot malzemelerinin yüzeyinde elektrolit iyonlarının adsorpsiyonu ile yük depolar. Potansiyeldeki değişikliklere karşı verilen yanıt ise, yüksek güç ile daha hızlı gerçekleşir. Piller, galvanostatik ve potansiyostatik yöntemlerle süperkapasitörlerden ayırt edilebilir. Çift katman kapasitansını belirlemek için kullanılan karakterizasyon yöntemleri, sabit akım altında zamana bağlı doğrusal potansiyel değişimi ve dikdörtgen şekilli dönüşümlü voltamogramlardır. Uygun bir elektrot malzemesinin yüzeyinde veya yakınında gerçekleşen geri döndürülebilir indirgenme ve oksidasyon reaksiyonları, EDLC özelliklerinin ortaya çıkmasına yol açarken, bu reaksiyonlar aynı zamanda daha yüksek yük depolama kapasitesine de neden olur. Bu yalancı kapasitans yöntemi, enerji depolamanın kapasitif doğasını yansıtır. MnO_2 ve RuO_2, önemli yalancı veya

psödo kapasitörlerdir; son yıllarda diğer nitrürler, oksitler ve karbürler de psödo kapasitans özellikleri göstermiştir [10]. Psödo-kapasitif özelliklere sahip malzemeler, EDLC'lerin daha yüksek güç depolama yoğunluğu, döngü ömrü ve enerji depolama yoğunluğuna sahiptir. Batarya ve süper kapasitörler arasındaki bir diğer fark da nano boyutlardaki malzemeler uygulandığında yanıtlarının değişme şeklidir. İyon ve elektron taşıma yollarının kısalığı, nano ölçekli pil malzemelerinin üretimiyle güç yoğunluklarını artırır. Bataryaların yüksek enerji depolama kapasitesine ve uzun döngü ömrüne sahip malzemeleri ile süperkapasitörlerin yüksek güç yoğunluğu sunan malzemeleri arasındaki mühendislik alanı, henüz yeterince keşfedilmemiştir. Bu alandaki temel sorulardan biri, pil malzemelerinin güç yoğunluğunu artırarak mı, yoksa süperkapasitörlerin enerji yoğunluğunu artırarak mı ilerlemenin daha verimli olacağıdır. Bu bağlamda, Şekil 2.1'de sunulan Ragone grafiği, farklı enerji depolama cihazlarının (piller, yakıt hücreleri ve süper kapasitörler gibi) özgül enerji (Wh kg^{-1}) ve özgül güç (W kg^{-1}) değerlerini karşılaştırmalı olarak göstermektedir. Grafik, bu cihazların enerji ve güç karakteristiklerini görsel olarak değerlendirerek mühendislik tasarımlarına yön verir. Süperkapasitörler yüksek özgül güçleriyle kısa sürede enerji sağlayabilme avantajına sahipken, piller daha yüksek özgül enerji sunarak uzun süreli enerji ihtiyaçlarını karşılamada etkilidir. Yakıt hücreleri ise bu iki özellik arasında bir denge sunmaktadır. Dolayısıyla Ragone grafiği, yeni nesil enerji depolama malzemelerinin performansının değerlendirilmesinde kritik bir referans aracı olarak kabul edilmektedir [11].



Şekil 2.1 Piller, yakıt hücreleri ve süper kapasitörler gibi temsili enerji depolama cihazları için Ragone grafiği [11]

2.2 Süperkapasitörler: Türleri ve Yük Depolama Mekanizmaları

Süperkapasitörler (SC'ler) genel olarak üç ana sınıfa ayrılabilir (Şekil 2.2): yalancı veya psödo kapasitörler, elektrokimyasal çift katmanlı kapasitörler ve hibrit kapasitörler. Bu üç sınıf, yük depolama yöntemlerinin tipik örneklerini temsil eder. Bunlar Faradaik, Faradaik olmayan ve bunların kombinasyonları olarak sınıflandırılmıştır. Faradaik süreçler, örneğin redoks süreçleri, elektrolitleri ve elektrot yük transferlerini içerir. Faradaik olmayan bir yöntemde, kimyasal redoks reaksiyonları uygulanmaz. Yüzey yükleri fiziksel olarak dağıtılır ve kimyasal süreçleri içermez [11], [12].

SC'lerin çalışmasında yer alan üç ana şarj depolama mekanizması olduğu kabul edilir: (a) elektrik çift katmanlı kapasitörlerde (EDLC'ler) elektrik çift katman; (b) yüksek oranda tersinir yüzey indirgeme ve oksidasyon sistemi ve (c) her ikisi de sahte veya psödo-kapasitörlerde (PC'ler) meydana gelen hızlı elektrolitik iyonlar ve interkalasyon mekanizmalardır.

a) **Elektriksel çift katman (EDL),** elektrot/elektrolit arayüzlerinde oluşan iki yüklü katmanı ifade eder. İlk EDL normalde Helmholtz enerjisine bağlıdır ve bu nedenle EDL, Helmholtz'un çift katmanları olarak da bilinir. Detaylı EDL yapıları Gouy-Chapman ve Gouy-Chapman-Stern modelleri ile

tanımlanmaktadır. Aktif karbonun geniş yüzey alanı, genellikle bu mekanizma için tercih edilen malzemedir. Geniş yüzey alanı sayesinde EDLC'ler, Farad (F) cinsinden ölçülen yüksek miktarda elektrik depolayabilir. Buna karşılık, geleneksel elektrolitik ve dielektrik kapasitörler mikrofarad (mF) ve pikofarad (pF) birimlerinde sınırlı kapasiteye sahiptir [12].

b) **Yüzey indirgeme ve oksidasyon mekanizmasını,** Trasatti, süperkapasitörlerde tanımlamıştır. Bu mekanizma, elektrot ile elektrolit arasında kısmi yük transferinin gerçekleştiği, geri dönüşümlü yüzey indirgeme ve oksidasyon reaksiyonlarına dayanır. Şarj sırasında, aktif MnO_2 veya RuO_2 elektrot malzemeleri daha düşük oksidasyon durumuna indirgenir ve elektrolit katyonlarını adsorbe eder. Deşarj sırasında ise bu süreç tersine işler. EDLC'ler, Helmholtz çift katmanlarında faradaik yük transferi olmadan statik olarak yük depolarken, psödo-kapasitörler (PC'ler) elektrot ve elektrolit arayüzünde kısmi faradaik yük transferi gerçekleştirir.

c) **Psödo-kapasitif (PC) mekanizma**, elektrolit iyonlarının şarj ve deşarj sırasında elektrot malzemesi boyunca hareket ettiği, difüzyon kontrollü bir interkalasyon şarj depolama sürecidir [13]. Bu mekanizma şu özellikleriyle lityum-iyon pillerden farklı değildir:

1) Hızlı şarj ve deşarj işlemlerine olanak tanıyan üstün geri dönüşüm yeteneği,
2) Yüke bağlı potansiyel özellikleri.

Ayrıca, molibdenum nitrürler, molibdenum sülfürler, niyobyum pentaoksitler ve titanyum karbürler gibi çeşitli malzemeler de bu amaçla incelenmiştir. Bu mekanizma, hızlı şarj-deşarj ve yüke bağlı potansiyel özelliklerin yanı sıra, elektrot yüzeyinde gerçekleşen faradaik redoks reaksiyonlarını da içerir. Bu yönüyle EDLC'den ayrılır ve lityum-iyon bataryalara benzerlik gösterir [14].

2.2.1 Elektrikli Çift Katmanlı Kapasitans süperkapasitör (EDLC)

EDLC'ler (Elektrostatik Çift Tabaka Kapasitörleri), genellikle standart süperkapasitörler olarak adlandırılır ve iyonların elektrot yüzeyine elektrostatik adsorpsiyonu prensibiyle çalışır. EDLC'lerde kapasitans, elektrot/elektrolit ara yüzeylerinde elektrostatik yük birikimi ile oluşur. Elektrikli Çift Katmanlı Kapasitans süperkapasitöründe (EDLC), elektrostatik enerjinin depolanması, bir elektrolit ile iletken elektrot yüzeyi arasındaki Helmholtz çift katmanının bir

arayüzünde yüklerin ayrılmasıyla gerçekleşir. Çift katmanda yüklerin ayrılmasının statik mesafesi nanometre mertebesindedir. Daha yüksek spesifik yüzey alanı (SSA), çift katmanı şarj ederek ve elektronik elektrotları ileterek yüksek kapasitans elde etmek için önemli bir özelliktir . Deşarj sırasında EDLC ideal voltajı doğrusal olarak azalır. İdeal EDLC'de depolanan enerji voltajın karesine göre değişir. Karbon ve türevleri EDLC elektrotlarında denenmiş ve uygulanmıştır. Yüzey emilimi yoluyla EDLC'ler genellikle yükleri (0,25 atomik yüzey elektronuna kadar) depolar, bu nedenle daha yüksek güç yoğunluğu, uzun yaşam döngüsü ancak daha düşük enerji yoğunluğu deşarj ederler [11].

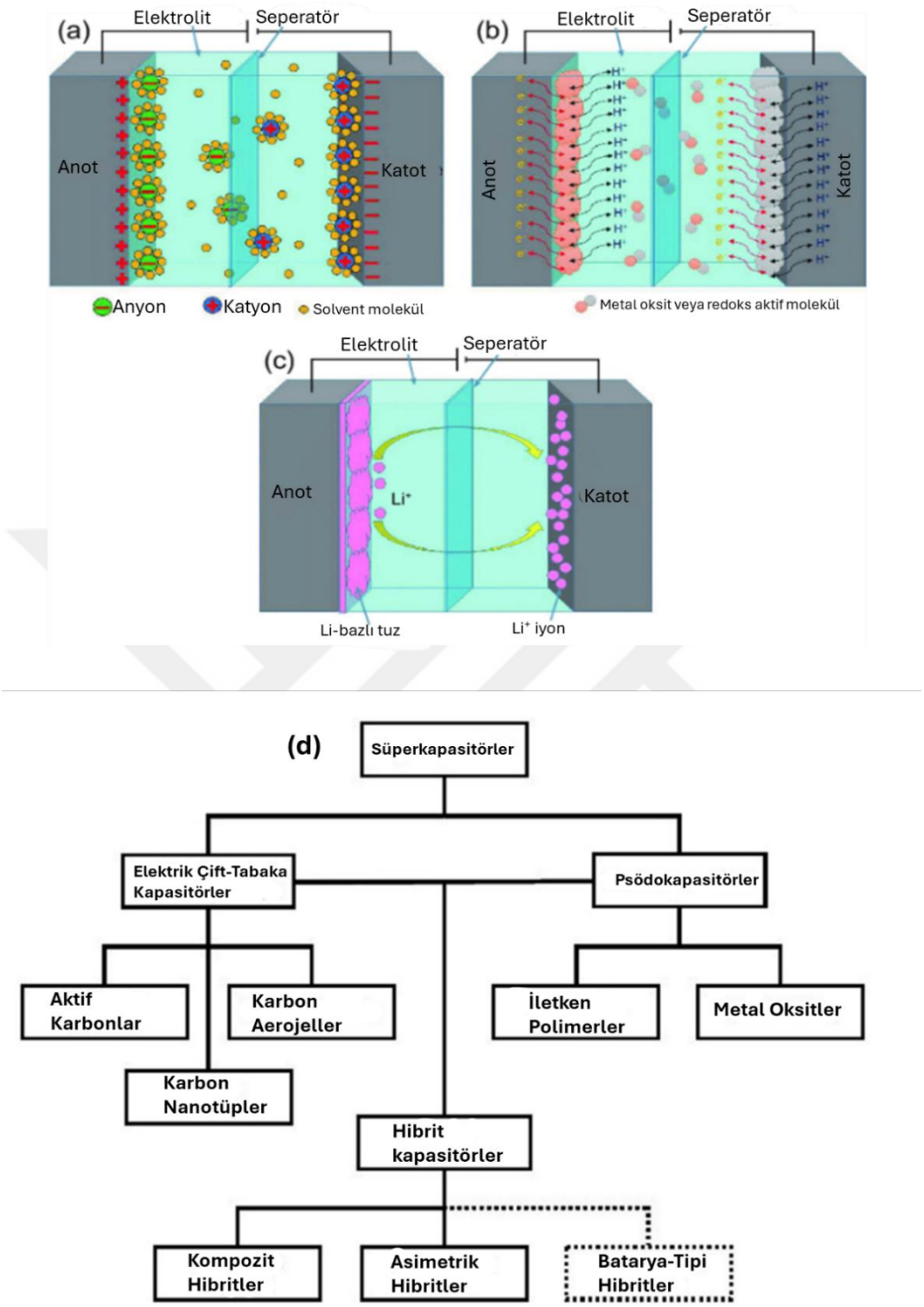
2.2.1 Elektrikli Çift Katmanlı Kapasitans süperkapasitör (EDLC)

EDLC'ler (Elektrostatik Çift Tabaka Kapasitörleri), genellikle standart süperkapasitörler olarak adlandırılır ve iyonların elektrot yüzeyine elektrostatik adsorpsiyonu prensibiyle çalışır. EDLC'lerde kapasitans, elektrot/elektrolit ara yüzeylerinde elektrostatik yük birikimi ile oluşur. Elektrikli Çift Katmanlı Kapasitans süperkapasitöründe (EDLC), elektrostatik enerjinin depolanması, bir elektrolit ile iletken elektrot yüzeyi arasındaki Helmholtz çift katmanının bir arayüzünde yüklerin ayrılmasıyla gerçekleşir. Çift katmanda yüklerin ayrılmasının statik mesafesi nanometre mertebesindedir. Daha yüksek spesifik yüzey alanı (SSA), çift katmanı şarj ederek ve elektronik elektrotları ileterek yüksek kapasitans elde etmek için önemli bir özelliktir . Deşarj sırasında EDLC ideal voltajı doğrusal olarak azalır. İdeal EDLC'de depolanan enerji voltajın karesine göre değişir. Karbon ve türevleri EDLC elektrotlarında denenmiş ve uygulanmıştır. Yüzey emilimi yoluyla EDLC'ler genellikle yükleri (0,25 atomik yüzey elektronuna kadar) depolar, bu nedenle daha yüksek güç yoğunluğu, uzun yaşam döngüsü ancak daha düşük enerji yoğunluğu deşarj ederler [11].

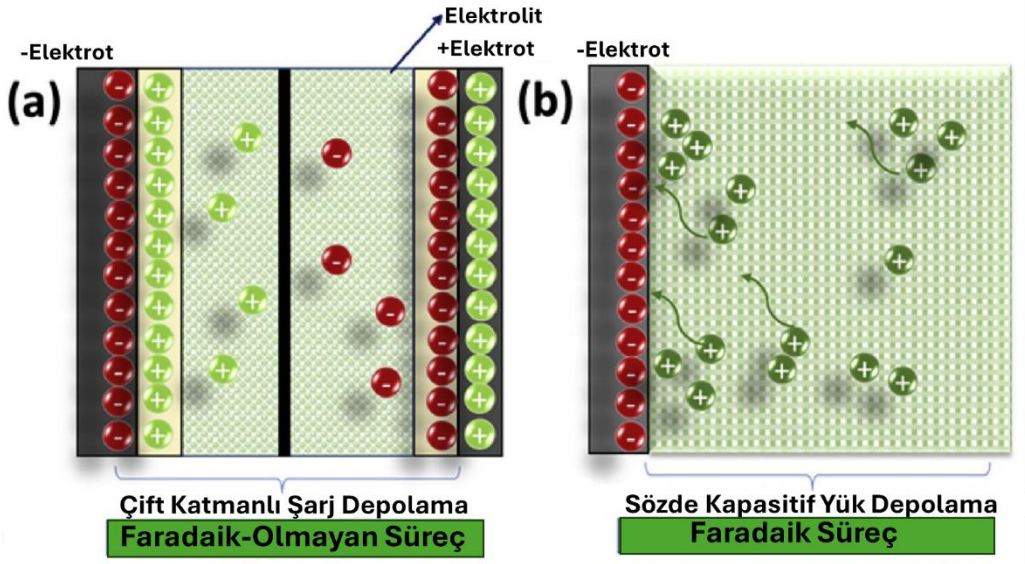
2.2.2 Yalancı Kapasitör (PC)

Yalancı kapasitörler (Psödo kapasitörler), çift tabaka boyunca yük geçişini sağlayan indirgeme ve yükseltgeme reaksiyonlarıyla elektrokimyasal enerji depolama mekanizması ile çalışır. Bu süreçte, yüzeye özgü olarak adsorbe edilmiş elektrolit iyonları, atomların katmanlara yerleşmesi (interkalasyonu) veya difüzyonu, metal veya hidrojenin yüzey kafes noktalarına birikimi gibi mekanizmalar rol oynar ve bu da tersinir bir faradaik yük transferiyle sonuçlanır. Yalancı kapasitörler

genellikle EDLC'lere kıyasla daha yüksek enerji yoğunluğuna sahiptir. Yalancı kapasitörlerde kullanılan temel malzemeler genellikle iletken polimerler ile metal oksitler/nitrürler/sülfürlerdir. Elektrot-elektrolit ara yüzeyinde hızlı ve tersinir redoks reaksiyonlarına giren malzemeler, PC'lerde elektrot malzemesi olarak tercih edilir [11], [12].



Şekil 2.2 Süper kapasitörlerin sınıflandırılması; (a) elektriksel çift katmanlı kapasitör (EDLC), (b) psödokapasitör (PC) ve (c) hibrit süperkapasitörün (HSC) şematik gösterimi ve (d) Süper kapasitörlerin taksonomisi [11]



Şekil 2.3 Yük depolama mekanizmasının şematik gösterimi [15]

2.3 Elektrot Malzeme Tasarımı

Süperkapasitörler için temel olarak üç tür elektrot malzemesi bulunmaktadır: karbon malzemeler [16], iletken polimerler (CPs) ve metal oksitler [10] veya hidroksitler [17]. EDLC elektrot malzemesi olarak yaygın kullanılan malzemeler arasında grafen, karbon aerogeller, aktif karbon ve karbon nanotüpler (CNT'ler) bulunmaktadır. Çift tabaka yük oluşumunu sağlayan elektrot-elektrolit ara yüzeyinde etkin yük depolama için yüksek yüzey alanı gereklidir. Aktif karbon, geniş yüzey alanı, gözenekli yapısı ve iyi elektriksel iletkenliği nedeniyle EDLC elektrotları için yaygın olarak kullanılan bir malzemedir. Aktif karbonun aktivasyon süreci, fiziksel veya kimyasal yöntemlerle safsızlıkların uzaklaştırılması ve karbonun gözenekli bir yapıya kavuşturulmasını içerir. Karbon Nanotüpler (CNT'ler) ise, birbirine kovalent bağlarla bağlı karbon atomlarından oluşan silindirik yapılardır. Yüksek elektriksel iletkenlik, yüzey alanı ve mekanik dayanım özellikleri sayesinde EDLC elektrotları için uygundur. CNT'ler, daha hızlı elektron taşınımı ve şarj/deşarj hızları sağlar. Yüksek çift tabaka kapasitansına ulaşmanın anahtarı, elektrot malzemelerinin özgül yüzey alanlarını maksimize etmektir [18].

Süperkapasitörler enerjiyi bataryalardan daha hızlı depolayabilir ve serbest bırakabilir, ancak yüksek voltaj ömürlerini kısalttığı için çalışma aralıkları 2,8 V ile sınırlıdır. Kapasite ve şarj-deşarj kararlılığı açısından elektrot bileşenleri kritik

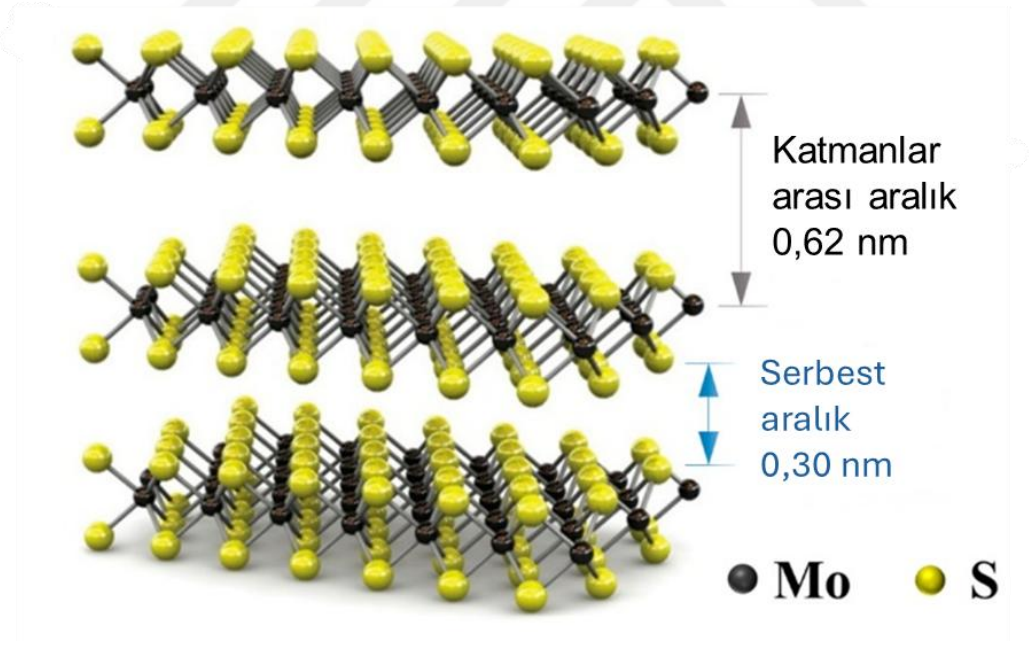
öneme sahiptir. Elektrotlardan, minimum kendi kendine deşarj, uzun kullanım ömrü, yüksek kapasite ve düşük iç direnç beklenir. Bu nedenle, geniş aktif alan, yüksek yüzey alanı, difüzyonu hızlandıran gözenekli yapı, geniş katman aralığı ve mekanik-elektrokimyasal kararlılığa sahip elektrot malzemeleri tercih edilmektedir. Elektrot malzemesi olarak kullanılan karbon bazlı malzemeler başta olmak üzere çeşitli malzemeler kullanılabilmektedir. Karbon bazlı bir malzeme olan grafen tercih edilmiştir. Karbon bazlı elektrotun enerji yoğunluğunu arttırmak için bu malzemenin katmanına çeşitli elektrokimyasal olarak aktif maddeler eklenerek elektrot malzemesinin yapısında değişikliğe neden olmuş ve bunun sonucunda süperkapasitörün performansının arttığı gözlemlenmiştir

Psödokapasitör elektrotları için yaygın olarak kullanılan malzemeler arasında geçiş metali oksitleri (örneğin, rutenyum oksit, manganez dioksit) ve iletken polimerler (örneğin, polianilin, polipirrol) bulunur. Yüksek iletkenlik ve elektrokimyasal stabiliteye sahip geçiş metali nitritleri (örneğin, titanyum nitrit), katmanlı çift hidroksitler (LDH'ler) ve karbürler (örneğin, titanyum karbür) de dahil edilmiştir. LDH'ler, pozitif yüklü metal hidroksit katmanları ve araya giren anyonlardan oluşur. Bunlar arasında, rutenyum oksit (RuO_2), yüksek elektriksel iletkenlik ve elektrokimyasal stabiliteye sahip iyi bilinen bir pseudokapasitif malzemedir. Polianilin ve polipirol gibi iletken polimerler, tersinir doping ve doping işlemlerine girerek elektrik yükü depolanmasına neden olabilir. Geçiş metali hidroksitleri veya oksitleri, önemli elektrokimyasal ve elektronik özellikleri sayesinde pkapasitörlerde tersinir redoks süreçlerini mümkün kılarak daha büyük özgül kapasitanslara yol açar. Metal oksitleri ve hidroksitlerini grafen aerogelleri ile birleştirmek, düşük elektriksel iletkenlikleri ve döngüsel stabiliteleri nedeniyle, şarj transferini, elektriksel iletkenliği ve yapısal stabiliteyi artırabilir. Bir örnek olarak, Luan ve ark. (2013) tarafından yapılan bir çalışmada, nikel oksit nanoflake dizileri katot olarak ve indirgenmiş grafen oksit anot olarak kullanılarak yüksek enerji yoğunluğuna sahip (3000 döngü sonrası %95 kapasitans koruma) asimetrik bir süperkapasitör üretilmiştir [15], [19].

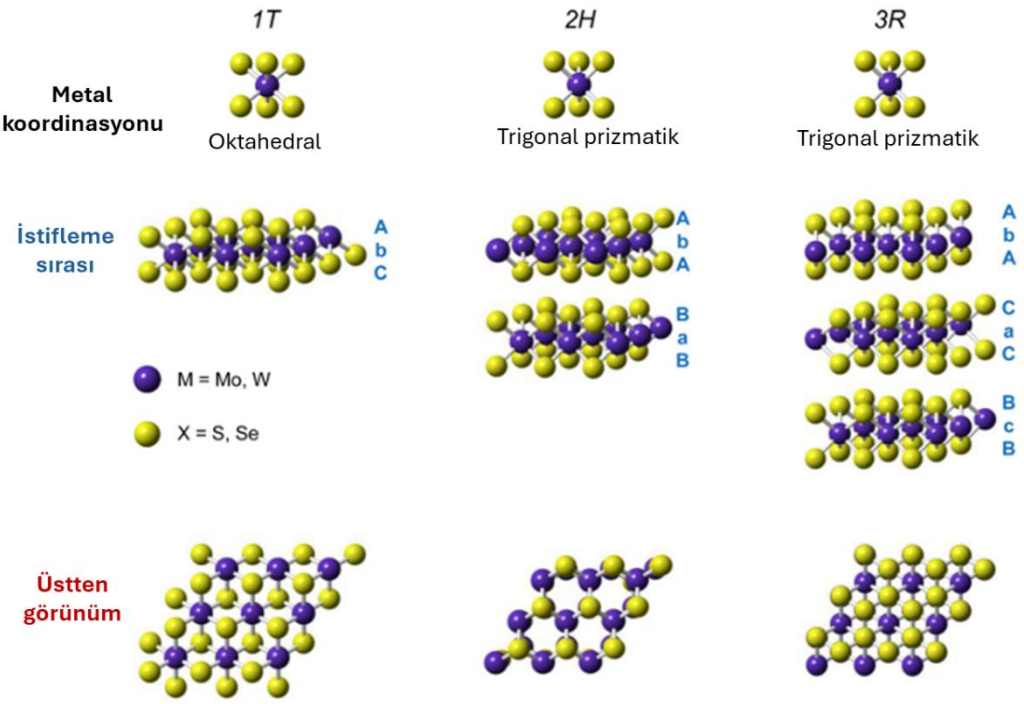
2.4 Molibden Disulfid (MoS_2) Tabanlı Elektrot Malzemeleri

2.4.1 MoS_2'nin Yapısal ve Kimyasal Özellikleri

Son yıllarda karbon bazlı malzemeler (karbon siyahı, karbon nanotüpler, grafen ve aktif karbon gibi) ve geçiş metalleri (WS_2, MoS_2 ve VS_2 gibi), enerji depolama uygulamalarında yaygın olarak kullanılmaktadır [20]. Çeşitli geçiş metali bazlı aktif malzemeler arasında, özellikle iki boyutlu (2D) nanoyapısı ile molibden disülfür (MoS_2) artan bir araştırma ilgisi çekmiştir. MoS_2, Grafit gibi katmanlı bir yapıya sahiptir ve tek tek sandviçlenmiş S-Mo-S katmanları arasında zayıf van der Waals etkileşimleri vardır. Bu katmanlar arasındaki mesafe 0,615 nm olup, grafit tabakaları arasındaki mesafenin (0,335 nm) iki katıdır. MoS_2, yüksek yüzey alanı, elektriksel iletkenliği ve tabaka benzeri morfolojisi sayesinde iyi kapasitif özellikler sergilemektedir. MoS_2, polimorfik bir malzeme olarak, hekzagonal (2H), trigonal (3R) ve sentetik oktahedral (1T) fazlarında bulunmaktadır. 2H yapısı P63/mmc uzay grubuna (a = b = 3.16 Å, c = 12.29 Å), 3R yapısı R3m uzay grubuna (a = b = 3.16 Å, c = 18.37 Å), metastabil 1T MoS_2 yapısı ise P1 uzay grubuna (a = b = 3.36 Å, c = 6.29 Å) aittir [21], [22], [23].



Şekil 2.4 MoS_2'nin şematik gösterimi [21]



Şekil 2.5 TMD yapısal birim hücrelerinin farklı metal koordinasyonu ve istiflenme sırası. Metal koordinasyonu oktahedral ya da trigonal prizmatik olabilir. Oktahedral koordinasyon, tetragonal simetriye sahip AbC AbC AbC gibi istifleme dizilerine izin verir; trigonal prizmatik tek katmanlar, altıgen simetri (2H) veya rombohedral simetri (3R) veren iki farklı şekilde istiflenebilir [22].

2.4.2 MoS_2'nin Sentez Yöntemleri

Geçmişte, az katmanlı, tek katmanlı ve çok katmanlı 2D nanomalzemelerin hazırlanması için çeşitli teknikler kullanılmıştır. MoS_2 sentezinde kullanılan iki genel yaklaşım, **yukarıdan aşağıya (top-down)** ve **aşağıdan yukarıya (bottom-up)** yaklaşımları olarak kategorize edilebilir. Yukarıdan aşağıya yaklaşımı, katmanlı yığın malzemelerin soyulmasına dayanır ve fiziksel veya çözücü destekli süreçler kullanan mekanik ve sıvı faz soyma yöntemlerini içerir. Öte yandan, aşağıdan yukarıya yöntemleri, kimyasal reaksiyonlar yoluyla nano-tabaka malzemesi üretmek için metal tuzlarını öncül madde olarak kullanır. Kullanılan Prekürsörler (Metal Kaynakları) malzemeler genellikle amonyum tetratiyomolibdat [$(NH_4)_2MoS_4$], molibden trioksit (MoO_3) ve Sodyum molibdat (Na_2MoO_4)'dır. Kükürt kaynakları ise, elemental kükürt (S), tiyosülfatlar, hidrojensülfür (H_2S)'dür. Her yöntemin avantajları ve dezavantajları bulunur. Molibden disülfür (MoS_2) sentezinde kullanılan yöntemler **top-down** ve **bottom-up** olmak üzere iki ana kategoriye ayrılır [23].

Top-down yaklaşımları genellikle Mekanik eksfoliasyon ve Sıvı-Faz Eksfoliasyon olmak üzere iki ana yönteme ayrılır: Öncelikle **Mekanik eksfoliasyon**; Fiziksel yöntemlerle (örneğin yapışkan bant veya sürtünme) yığın MoS_2'nin ince katmanlara ayrılması. Genelde küçük ölçekli araştırmalarda kullanılır. Katmanlı yığın malzemelerin soyulmasına dayanır.

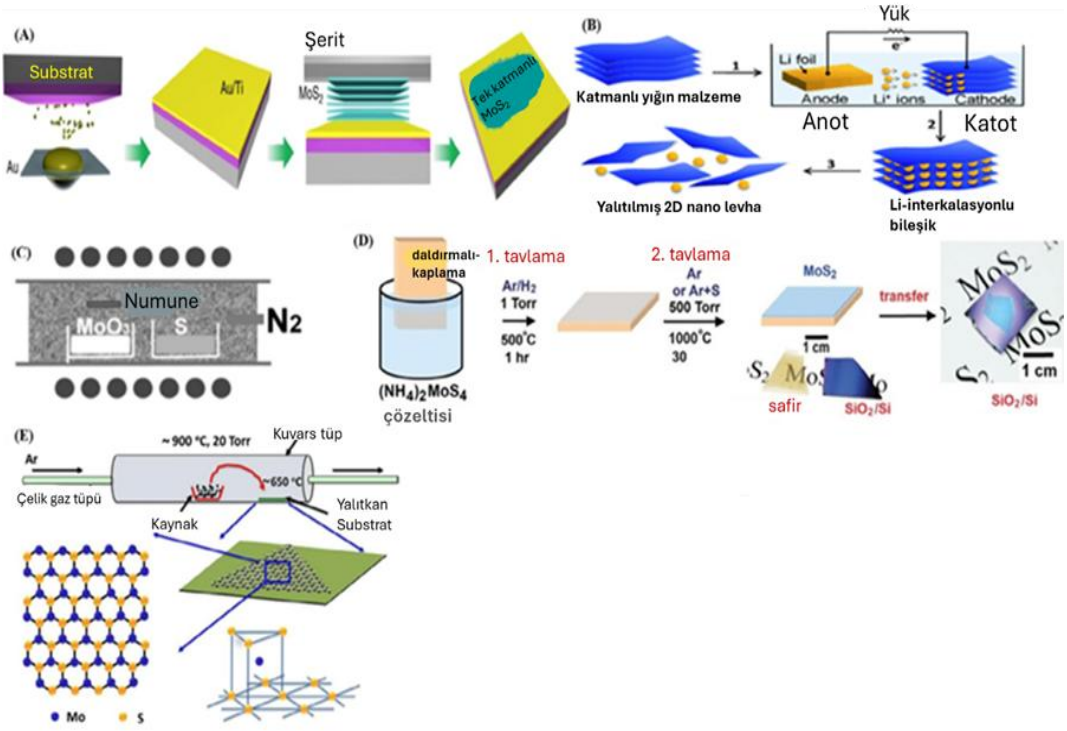
MoS_2 nanoyapılarının ve diğer grafen benzeri 2D malzemelerin mekanik eksfoliasyonu, basit bir 'Scotch bant yöntemi' kullanılarak grafenin yığın grafitten başarılı bir şekilde soyulmasından türetilmiştir. Mekanik eksfoliasyon teknikleriyle elde edilen tek katmanlı (2D) malzemelerin en yüksek kalitesi nedeniyle, bu yöntem geneksel olarak ince nano tabaka üretimi için tercih edilmektedir [23]. Karim ve arkadaşları [24], yüksek kaliteli 2D malzemeler sentezlemek için genel bir yöntem olarak anodik bağlama yöntemini önermiştir. Bu yöntemle, yaklaşık 10 μm'den yüzlerce mikrona kadar değişen daha büyük ve nispeten kontrol edilebilir boyutta birkaç katmanlı MoS_2 elde edilmiştir [24]Benzer şekilde, mikro eksfoliasyon yöntemleri ultra-duyarlı fotodetektörlerde, metal-yalıtkan geçişinin ardındaki fiziğin gözlemlenmesinde, mobilite mühendisliğinde, analog ve dijital devrelerde uygulanabilir MoS_2 monolayerlerinin üretilmesi için kullanılmıştır. Bununla birlikte, birçok geçiş metali dikalkojenidin tipik bir substrata (örneğin, SiO_2) karşı van der Waals bağının grafene göre çok daha zayıf olduğu bulunmuştur. Bu da elde edilen pulların yanal boyutlarının çok küçük olmasına neden olur. Bu sonuçlar, eksfoliasyon yöntemlerini biraz değiştirerek daha büyük alanlara sahip MoS_2 pullarının üretilmesiyle iyileştirilebilir . Magda ve arkadaşları, MoS_2-alt tabakanın yapısını değiştirerek sülfür atomları arasındaki yapışmayı iyileştirerek yüzlerce mikron yanal boyuta sahip bir MoS_2 tek tabakası rapor etmişlerdir. Mekanizma, sülfürün SiO_2 alt katmanlara kıyasla Au (altın) ile daha güçlü bağlanabileceğini göstermiştir. Ancak bu mekanizmanın dezavantajı, eksfoliye edilen MoS_2 pullarının, çoğu uygulamada kullanılan yalıtkan substratlar nedeniyle başka bir yeni substrata aktarılması gerektiğidir [25]. Ek olarak, mekanik eksfoliasyon yöntemi, çok düşük verim sağlaması ve katmanların boyutu ve sayısının kontrolünde sınırlı olması nedeniyle büyük ölçekli üretim için uygun değildir. Bu nedenle, bu yöntem laboratuvar ölçeğinde temel araştırmalar için MoS_2 sentezi ile sınırlıdır [23], [26]. Mekanik yöntemlere ait bir şematik diyagram Şekil 2.6’ da gösterilmiştir.

Sıvı-Faz Eksfoliasyon ise; Yığın MoS_2'nin çözücüler yardımıyla soyulması ve Organik çözücüler veya yüzey aktif maddeler içeren çözeltilerde ultrasonikasyon işlemi uygulanır. Sıvı fazlı eksfoliasyon, çözücü (solvent) destekli bir eksfoliasyon yöntemi olarak da kabul edilir. Bu yöntem, kimyasal bir yolla mekanik eksfoliasyon tekniklerine benzer. Yığın malzemeler organik çözücülere daldırılır ve ardından sonikasyon uygulanır. Bu yöntem, çözücü bazlı ve iyon arası (interkalasyon) eksfoliasyon dahil olmak üzere, katmanlı malzemelerin eksfoliasyonu için en basit yöntem olarak kabul edilmiştir. Coleman ve ekibi (2011) [27], Organik solvent (1-metil-2-pirolidon, NMP) kullanarak MoS_2 eksfoliasyonu gerçekleştirdi. NMP'nin yüzey gerilimi (~40 mJ/m^2) MoS_2 eksfoliasyonunda en etkili solvent olarak belirlendi [28]. Daha sonra O'Neill ve ekibi, yöntemi optimize ederek daha yüksek konsantrasyonlu ve geniş boyutlu MoS_2 nanoyaprakları elde etti. Ancak, NMP'nin toksikliği MoS_2 eksfoliasyonu için etkili bir solvent olarak kullanılmış ancak toksikliği ve nanoyaprakların ayrıştırılmasındaki zorluklar dezavantaj yaratmıştır [29]. Yakın zamanda Zhang ve ekibi, Etanol-su karışımını önererek toksik olmayan ve kolayca dağılan bir yöntem geliştirdi. Kloroform-asetonitril ve H_2O_2-NMP karışımları kullanıldı, ancak oksidasyon önemli bir sorun olarak belirtilmiştir [30]. Başka bir yöntem olarak, **İyon-Arası Eksfoliasyon**, Lityum iyonlarının interkalasyonu ile MoS_2'nin tabakaları arasında yapısal dönüşümler (2H → 1T) sağlandı. Ancak, interkalatörlerin (Li, Na, K) hava ile temasında patlama riski bulunduğu için dikkatli olunmalıdır. Kısaca sıvı fazlı eksfoliasyon, düşük maliyeti, yüksek kaliteli nanoyaprak üretimi ve geniş ölçekli endüstriyel üretime uygunluğu nedeniyle MoS_2 nanoyapraklarının üretiminde en yaygın kullanılan yöntemlerden biridir [31]. Ancak bu yöntem, **yüksek enerji tüketimi, kullanılan solventlerin toksisitesi** ve eksfoliye edilen nanoyaprakların **kontrolsüz boyut ve kalite dağılımı gibi bazı dezavantajlara** sahiptir. Buna rağmen, sıvı fazlı eksfoliasyon, alternatif yöntemlerle karşılaştırıldığında maliyet-etkinliği ve uygulanabilirliği ile öne çıkmaktadır. Elektrokimyasal lityasyon-interkalasyonun deneysel kurulumu Şekil 2.6b'de gösterildiği gibidir.

Bottom-up yaklaşımları ise birden fazla yöntem içerebilir ve temel olarak kimyasal reaksiyonlar aracılığıyla nanosheet üretimine dayanır. En yaygın kullanılan **bottom-up yöntemleri** şunlardır: **Kimyasal Buhar Biriktirme (CVD);** Metal tuzlarının ve kükürt kaynaklarının yüksek sıcaklıkta buharlaştırılarak ince

filmler oluşturmasıdır ve yüksek saflık ve düzgün katmanlı yapı sağlar. Kimyasal Buhar Biriktirme (CVD) yöntemi, yüksek kaliteli ve homojen MoS_2 filmleri üretmek için en yaygın kullanılan yöntemlerden biridir. Bu yöntemde, molibden bazlı tozlar, MoS_2 tozu, kaplanmış molibden filmleri ve amonyum molibdat gibi çeşitli öncüller kullanılmaktadır. Mo esaslı bileşiklerin kükürtlenmesi ilk kez Lain-Jong ve ekibi tarafından, CVD yöntemiyle MoO_3 ve kükürt gibi katı öncüller kullanarak SiO_2 yüzeyinde geniş alanlı ve tek katmanlı MoS_2 filmleri sentezlemeyi başarmışlardır (Şekil 2.6C) [32]. Yakın zamanda Yu ve ekibi ise yaklaşık 2 Torr basınç altında kendi kendini sınırlayan bir CVD tekniği geliştirerek, homojen ve kontrollü MoS_2 filmleri elde etmişlerdir. Yongjie ve ekibi, Mo ve Mo oksitlerin kükürtlenmesi yoluyla geniş alanlarda homojen filmler üreterek yöntemin potansiyelini göstermiştir [33]. Bu yöntemle e-ışını buharlaştırma aracılığıyla SiO_2 yüzeyine 1-5 nm kalınlığında ince Mo katmanları kaplanmış ve ardından yüksek sıcaklıkta (750 °C) kükürt buharı ile işlem uygulanmıştır. Bunun sonucunda iki veya üç katmanlı, yaklaşık 6.6 ± 0.2 Å ara katman mesafesine sahip MoS_2 filmleri üretilmiştir. Çok yakın zamanda, Wu ve ekibi [34], MoS_2 tozundan MoS_2 sentezlemek için doğrudan bir yaklaşım olarak buhar-katı büyüme mekanizmasını önermiştir. Farklı alt tabakalarda tek katmanlı MoS_2 filmlerinin hazırlanmasına ilişkin şematik düzenek (Şekil 2.6e) gösterilmiştir. Yetiştirilen MoS_2 nanosheet'leri, çevre koşullarında çok iyi fotolüminesans (PL) polarizasyonu sergilemiştir, ancak örnek homojenliği, MoS_2 kristallerinin düzensiz ve kontrolsüz bir şekilde büyümesi (rastgele nükleasyonu) nedeniyle kalın bölgelerin oluşması nedeniyle bu yöntem için ana sınırlayıcı faktördür. CVD yönteminin sunduğu bu avantajlara rağmen, bazı önemli sınırlamaları bulunmaktadır. En belirgin dezavantajlardan biri, yöntemin yüksek sıcaklık (genellikle 750 °C ve üzeri) ve düşük basınç gerektirmesidir. Bu tür yüksek enerji gereksinimleri hem enerji tüketimini artırmakta hem de sistem maliyetlerini önemli ölçüde yükseltmektedir. Ayrıca, CVD sürecinde kullanılan kimyasallar, çevreye zarar verebilecek özellikte olup, bu durum atık yönetimi sorunlarını beraberinde getirmektedir. Örneğin, kullanılan kükürt ve molibden oksit türevleri, zararlı gazların açığa çıkmasına neden olabilir. Bunun yanı sıra, film sentezinde rastgele nükleasyon oluşması, filmlerin homojenliğini azaltmakta ve bu da üretilen MoS_2'nin kalite kontrolünü zorlaştırmaktadır. Bunun ötesinde, yöntemin düşük üretim hızı ve karmaşık süreç adımları, ticari uygulamalarda yaygın kullanımını sınırlayan diğer faktörlerdir.

Ayrıca, CVD ile elde edilen filmlerin genellikle substrattan ayrılması gerekmekte ve bu işlem sırasında yüzeyde kirlilik veya film bütünlüğünün bozulması gibi sorunlar ortaya çıkabilmektedir. Bu durum, özellikle heteroyapıların sentezi gibi hassas uygulamalarda önemli bir sınırlama olarak öne çıkmaktadır. Bu nedenlerle, CVD yönteminin avantajlarını korurken dezavantajlarını azaltacak daha enerji verimli, çevre dostu ve ekonomik alternatif yöntemlerin geliştirilmesine ihtiyaç duyulmaktadır [32], [35].

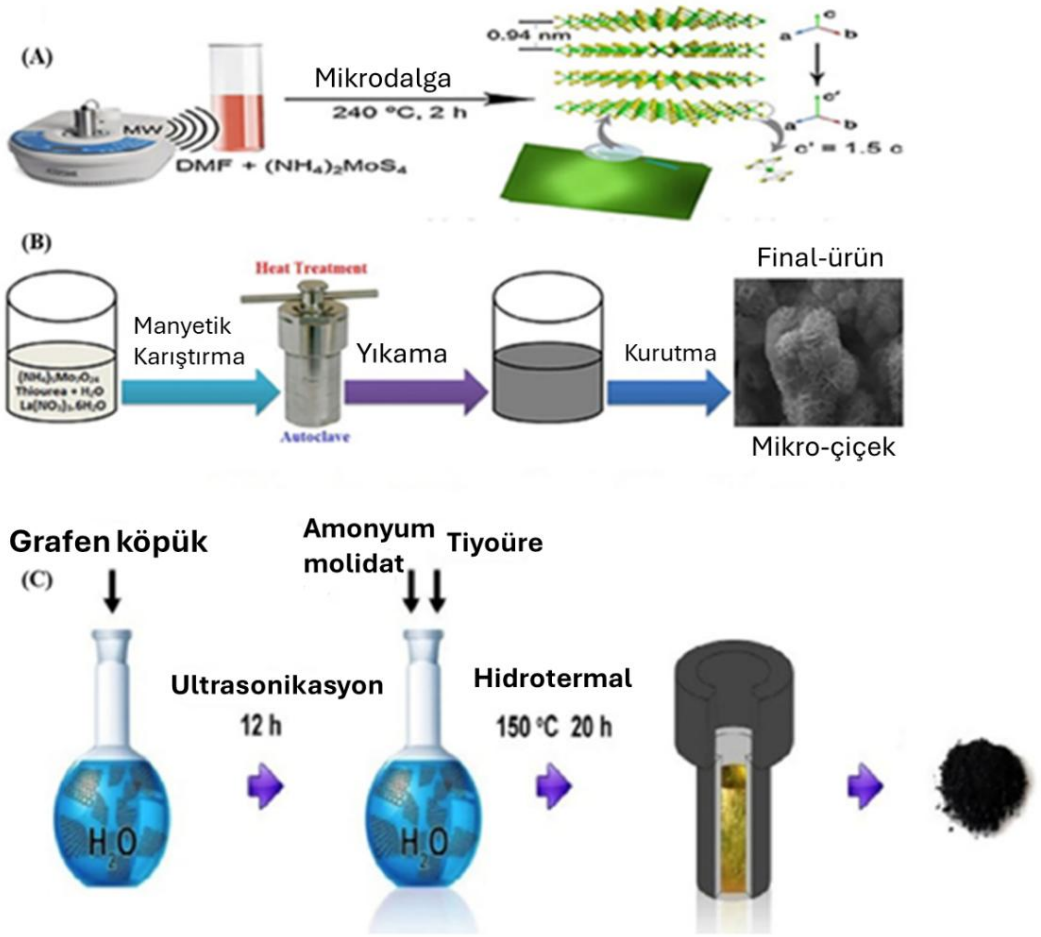


Şekil 2.6 MoS_2 hazırlama yöntemlerinin genel görünümü: (a) Mekanik eksfoliasyon yöntemlerinin şematik diyagramı, (b) Elektrokimyasal lityasyon-interkalarasyon deneysel kurulumu, (c) Kimyasal buhar birikimi sülfürizasyonu MoO_3 ile Kükürt, (d) Termoliz şematik diyagramı, numaralı kaynaktan yeniden basılmıştır. (e) MoS_2 yapısının bulunduğu buhar-sıvı mekanizması için büyüme kurulumu [30], [31], [32], [33]

Hidrotermal/Solvotermal Sentez; Metal tuzları ve kükürt kaynaklarının yüksek sıcaklık ve basınç altında reaksiyona sokulmasıdır ve büyük ölçekli üretime uygundur. Çözünürlük kimyasal sentez yöntemleri, farklı boyutlarda ve kalınlıklarda MoS_2 nanotabakaları hazırlamak için yaygın olarak araştırılmıştır. Bu yöntemler arasında **hidrotermal ve solvotermal yöntemler** öne çıkmaktadır. Her iki yöntem de genellikle otoklav gibi kapalı bir sistemde, **yüksek sıcaklık ve basınç altında** gerçekleştirilir. Hidrotermal yöntem suyu çözücü olarak kullanırken,

solvotermal yöntem organik çözücülere dayanır. Hidrotermal yöntem, basitliği ve geniş uygulama alanı nedeniyle MoS_2 sentezinde büyük ilgi görmektedir. Örneğin, **Rao ve ekibi**, MoO_3 ve KSCN'yi sırasıyla molibden ve kükürt kaynağı olarak kullanarak 453 K sıcaklıkta hidrotermal yöntemle MoS_2 nanosheet'leri sentezlemiştir [36]. Yakın dönemde, hidrotermal yöntemle kusur açısından zengin ve ultra ince MoS_2 nanotabakalar sentezlenmiştir. Bu süreçte tiyoüre indirgeme ve stabilize edici ajan olarak kullanılmış, ayrıca amonyum molibdat ($(NH_4)_2MoS_4$) ve kükürt tozu ile 3D tübüler MoS_2 yapıları elde edilmiştir [37]. Ancak, tiyoüre potansiyel kanserojen etkiler gösterirken, amonyum molibdat ve kükürt tozu tahriş edici ve toksik özelliklere sahip olup sağlık ve çevre açısından risk oluşturabilir. Üretim süreçlerinin daha güvenli ve çevre dostu alternatiflerle geliştirilmesi gerektiğini göstermektedir. Hidrotermal yöntemle iyi dağılmış tek katmanlı **MoS_2 nanosheet'lerinin üretimi zorlu olup**, genelde nanoçiçek ve nanotüp yapıları oluşmaktadır. Elde edilen tozlar, kristal kalite ve saflığı artırmak için genellikle yüksek sıcaklıklarda tavlanmaktadır. Bununla birlikte, **hidrotermal ve solvotermal yöntemlerin dezavantajları arasında yüksek sıcaklık ve basınç gereksinimi, artan enerji tüketimi ve yüksek üretim maliyetleri bulunmaktadır** [38]**. Sıcak enjeksiyon (hot injection),** MoS_2 nanosheet'lerinin sentezinde kullanılan bir diğer yöntemdir. Bu teknikte, yüksek kaynama noktasına sahip organik çözücülerde hızlı çekirdeklenme ve büyüme sağlanır. Örneğin, Altavilla ve ekibi, amonyum tetrathiomolibdatı oleilamin içinde 360°C'de ayrıştırarak MoS_2 nanosheet'ler sentezlemiştir. Oleilamin kaplaması, nanosheet'lerin oksidasyonunu ve agregasyonunu önlemiş, **ancak yüzeyden uzaklaştırılması zorluğundan dolayı iletkenliği sınırlamıştır** [39]**.** Benzer şekilde, Rao ve ekibi, molibdat asidi ve tiyoüre ile 773 K'de N_2 akışı altında MoS_2 nanosheet'leri üretmiştir. MoS_2 nanosheet'lerinin çözünürlük kimyasal sentezi şematik gösterimi **Şekil 2.7 A-C**'ye yerleştirilmiştir [36]. Sonuç olarak, çözünürlük kimyasal sentez yöntemleri, büyük ölçekli MoS_2 üretimi için umut vadetse de, bu süreçlerin yüksek sıcaklık, basınç ve inert gaz gereksinimi gibi kısıtlamaları, hazırlık koşullarını zorlaştırmakta ve enerji verimliliğini olumsuz yönde etkilemektedir. Bu tür zorluklar, özellikle kataliz ve elektronik uygulamalarda

MoS_2 nanotabakaların kullanımını sınırlamaktadır [23]



Şekil 2.7 Molibdenum sülfür (MoS_2) hazırlamak için çözünürlük kimyasal sentezinin şematik gösterimi; a) Mikrodalga destekli solvotermal yöntemler. b) Hidrotermal yöntemler, c) MoS_2/GF kompozitinin hidrotermal sentezi için büyüme diyagramı [37], [39], [40].

Elektrokimyasal Yöntemler; Elektrokimyasal yöntemler, nanomalzeme sentezinde oldukça tercih edilen bir teknik olmakla birlikte, MoS_2 nanosheetlerinin üretimi konusunda henüz yeterince çalışılmamış ve araştırma potansiyeli yüksek bir alandır. L. F. Schneemeyer ve U. Cohen'in 1983'teki çalışması [41], elektrokimyasal yöntemlerle MoS_2 üretimi konusunda önemli bulgular sunsa da, bazı olumsuz yönlere sahiptir. İlk olarak, elde edilen MoS_2'nin kristal kalitesi ve faz safiyeti tam olarak kontrol edilememiştir. Çalışmada genellikle 3R fazı gözlemlenmiş, ancak bu faz süperkapasitörler ve enerji dönüşüm cihazları için daha az istenen özelliklere sahiptir. Ayrıca, kristal büyütme süreci yüksek sıcaklık gereksinimlerini beraberinde getirmiştir; 800-900°C arasındaki sıcaklıklar enerji tüketimini artırarak üretim maliyetlerini yükseltmiştir. Diğer bir sorun, geniş alanlı

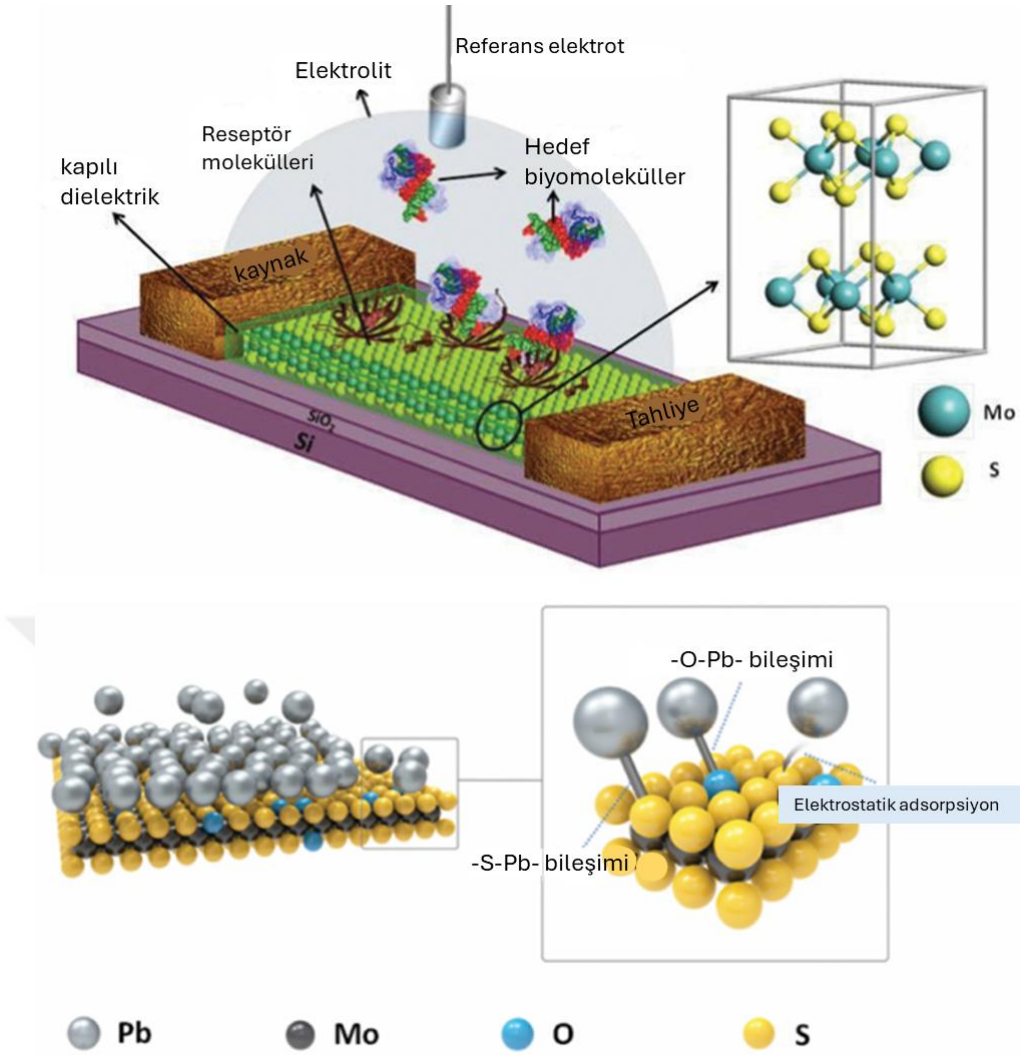
filmlerde kristal büyümesinin ve kalınlık homojenliğinin sağlanmasında zorluklar yaşanmış olmasıdır. Elektrokimyasal yöntemle büyütülen filmlerin kalitesi, kullanılan çözelti bileşimi ve büyüme koşullarına bağlı olarak değişkenlik gösterebilir. Çalışmada ayrıca, depozitlerin temizlenmesi için hidroflorik asit kullanılması gerekmiştir, bu da işlemi daha karmaşık ve çevresel açıdan olumsuz hale getirmiştir. Fotoelektrokimyasal performans açısından ise MoS_2'nin açık devre fotopotansiyeli (Voc) 210 mV ile sınırlı kalmış ve bu da enerji dönüşüm verimliliğini yetersiz kılmıştır. Son olarak, elektrokimyasal yöntemler, büyük kristallerin büyütülmesi açısından etkili olsa da, bu süreç zaman alıcı olabilir ve diğer gelişmiş yöntemlere kıyasla daha düşük saflıkta ürünler verebilir. Ancak tüm bu olumsuzluklara rağmen, çalışma elektrokimyasal yöntemlerin potansiyel avantajlarını göstermiş ve bu alandaki tekniklerin geliştirilmesi için bir temel oluşturmuştur. 2003'te Q. Li ve arkadalşarının [42] bir çalışmasında, molibden disülfür (MoS_2) nano- ve mikroribonları, iki aşamalı bir elektrokimyasal/kimyasal sentez yöntemiyle sentezlenmiştir. İlk aşamada, MoO_2 "prekürsör" nanoyapıları, yüksek oryantasyonlu pirolitik grafit (HOPG) yüzeyine elektrodepoze edilmiştir. Bu işlem, elektrokimyasal adım kenar dekorasyonu (ESED) yöntemiyle gerçekleştirilmiş ve MoO_4^{2-} çözeltisinin -0.70 V civarında indirgenmesiyle MoO_2 nanoyapıları elde edilmiştir. İkinci aşamada, bu MoO_2 nanoyapıları, 800–900 °C arasında H_2S gazı ile reaksiyona sokularak MoS_2'ye dönüştürülmüştür. Bu yöntemle elde edilen MoS_2 ribonları, bulk MoS_2'nin 2H kristal yapısına sahip olup, yüzlerce ribondan oluşan paralel dizilimlere sahip olup, uzunlukları bir milimetreye kadar çıkabilmektedir. Elde edilen MoS_2 nanoribonları, X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS), seçilmiş alan elektron difraksiyonu (SAED) ve X-ışını kırınım (XRD) analizleriyle karakterize edilmiştir. Yapılan analizler, MoS_2'nin 2H kristal yapısını doğrulamış ve HOPG yüzeyine paralel olarak hizalanmış yapılar oluşturduğunu göstermiştir. MoS_2 nanoribonlarının uzunlukları birkaç mikrometreye kadar çıkarken, bunların çapları 50-400 nm arasında değişmektedir ve kalınlıkları 3-35 nm arasındadır. Ancak, bu yöntem karmaşık ve büyük ölçekli üretim için zorluklar yaratabilir. MoO_2 nanoyapılarının elektrokimyasal olarak sentezi ve dönüşüm için yüksek sıcaklıkların kullanımı, enerji tüketimini artırır. Ayrıca, MoS_2 nanoribonları grafit yüzeye zayıf bir şekilde yapışır, bu da uygulamalarda entegrasyonu zorlaştırır. Nanoribonların çap ve kalınlıklarında tutarsızlıklar gözlemlenmiştir, bu da malzeme özelliklerini etkileyebilir. Çalışma,

MoS_2'nin potansiyel sınırlamalarını vurgulasa da, bu malzemenin daha geniş uygulamalarda kullanılabilmesi için daha fazla araştırma yapılması gerekmektedir. Elektrokimyasal yöntem, günümüzde genellikle elektrotlar ve uygun elektrolitler kullanılarak nanosheetlerin doğrudan bir substrat üzerinde veya çökelti olarak üretilmesini Özellikle hassas parametre kontrolü sayesinde, nanosheetlerin boyutları, kristal yapıları ve yüzey özellikleri istenilen şekilde ayarlanabilir. Ancak, MoS_2 nanosheetlerinin elektrokimyasal yöntemlerle üretimi üzerine yapılan araştırmalar sınırlı kalmış, bu da yöntemin sunduğu avantajların daha derinlemesine incelenmesi gerektiğini ortaya koymaktadır [43], [44]. MoS_2 nanosheetlerinin elektrokimyasal üretimi, iki veya üç elektrotlu sistemler kullanılarak gerçekleştirilir. Çalışma elektrodu olarak camyünü, karbon kumaş, grafit veya iletken bir metal yüzey tercih edilebilir. Karşıt elektrot olarak platin tel ya da başka inert bir malzeme kullanılırken, referans elektrot olarak Ag/AgCl veya doymuş kalomel elektrot (SCE) tercih edilir. Elektrokimyasal potansiyelin veya akımın hassas bir şekilde uygulanması, MoS_2'nin istenilen yapıda ve özellikte oluşmasını sağlar. Bu yöntemlerin düşük enerji tüketimi, çevre dostu olması ve üretim sürecinin kolayca ölçeklendirilebilir olması odaklanılması gereken konulardır. Ayrıca, MoS_2 nanosheetlerinin elektrokimyasal sentezinde karşılaşılan zorluklar, özellikle katman kalınlığı, yüzey homojenliği ve kristalinlik kontrolü konularında yoğunlaşmaktadır. Ayrıca, farklı elektrokimyasal koşulların (potansiyel penceresi, elektrolit konsantrasyonu, süre gibi) nanosheet özelliklerine etkisi konusunda daha fazla veri gerekmektedir. Sonuç olarak, MoS_2 nanosheetlerinin elektrokimyasal yöntemlerle üretimi, hem literatürdeki eksiklikler hem de bu yöntemin sunduğu geniş uygulama yelpazesi nedeniyle araştırılmaya açık bir alandır. **Termal Parçalanma Yöntemi;** Molibden oksit (MoO_3) gibi bir öncülün yüksek sıcaklıkta kükürt gazıyla reaksiyona sokulmasdır. **Termal ayrışma (termoliz) yöntemi** de alternatif bir teknik olarak öne çıkmakta olup, **$(NH_4)_2MoS_4$'ün termal ayrışması** yoluyla wafer-boyutunda yüksek kontrollü MoS_2 üretimi mümkün hale gelmiştir. 2012'de Liu ve ekibi, yalıtkan alt tabakalarda sürekli iki veya üç katmanlı MoS_2 filmleri termoliz yöntemiyle hazırlamıştır. **Yüksek sıcaklıkta yapılan** ikinci aşama kükürtlenme işlemi sayesinde örneklerin kristalleşme kalitesinin büyük ölçüde arttığı ve malzemenin üstün elektriksel özellikler gösterdiği belirtilmiştir [40]. **(Şekil 2.7 D) Sol-Jel Yöntemi** ise kısaca, metal tuzlarının jel yapısına dönüştürülerek kontrollü bir şekilde nanomateryal üretilmesidir.

2.4.3 MoS_2'nin Uygulamaları

MoS_2'nin çekici özellikleri, atomik katman kalınlığı ve 2D morfolojisi nedeniyle enerji depolama, kataliz, ışık toplama, gaz sensörleri gibi çeşitli uygulamaların araştırılmasını yeniden canlandırmıştır. 2D nanomalzemelerin bu ilgi çekici özellikleri, gelişmiş nanofabrikasyon ve karakterizasyon tekniklerinde metal dikalkojenit nanotabakaların (nanosheet, tek veya birkaç katmanlı) araştırılmasını artırmıştır. MoS_2, WS_2, TiS_2 gibi tabakalı metal dikalkojenitler ve diğer çeşitli geçiş metali bazlı malzemeler arasında, MoS_2 son yıllarda geniş bir şekilde araştırılmıştır. Yüksek elektriksel iletkenliği, yaprak benzeri ve yüzey morfolojisi, MoS_2'nin iyi kapasitif özellikler sergilemesini sağlar.

MoS_2 heteroyapılarının, organik boyaların fotokatalitik ayrıştırılması ve adsorpsiyonu ile fotokatalitik hidrojen üretimi gibi fotokataliz uygulamalarında yüksek performans gösterdiği kanıtlanmıştır. Ayrıca, tribolojik uygulamalarda sert koşullar altında katı bir yağlayıcı olarak performansı artırdığı bildirilmiştir. Ek olarak, 2D MoS_2 nano-tabakalarından oluşan bazı üç boyutlu (3D) yapılar, geniş ölçüde maruz kalan yüzey alanını koruyarak bireysel nano-levhalarının tam kalitesini sağlayacak şekilde iyi bir dayanıklılık göstermiştir. 2004 yılında grafenin keşfi ve grafen benzeri 2D nanoyapıların gelişimiyle birlikte, MoS_2 nanoyapıları benzersiz fiziksel ve kimyasal özellikleri sayesinde önemli ilerlemeler kaydetmiştir. Düşük maliyeti ve üstün performansı ile çevre dostu uygulamalar için umut vadeden bir aday haline gelmiştir. Son yedi yılda, MoS_2 nanosheet'leri ve kompozitleri süperkapasitörler, piller, güneş panelleri, sensörler, hidrojen üretimi, kanserin fototermal ve kemoterapi tedavisi, nano-elektronik, termoelektrik ve termal yönetim, yağlama ve kükürt giderme gibi alanlarda kapsamlı bir şekilde uygulanmıştır. MoS_2 nanoyapılarının etkileyici ve önemli özellikleri, hidrotermal ve solvotermal yöntemler gibi ıslak kimyasal sentez, kimyasal buhar biriktirme, elektrokimyasal lityum-arası yerleşim ve eksfoliasyon ve mekanik eksfoliasyon gibi çeşitli hazırlama tekniklerinin tasarlanmasına yol açmıştır. MoS_2'nin sensör kullanımı (Şekil 2.8a) ve atık sudan kurşun giderim mekanizması (Şekil 2.8b) gösterilmiştir [45].



Şekil 2.8 MoS_2'nin bazı uygulama alanları **a)** SiO_2/Si yapısı üzerinde desteklenen bir sensör olarak MoS_2'nin kullanımı, **b)** MoS_2 tek tabakası kullanılarak atık sudan kurşun giderim mekanizmasının şematik gösterimi [45].

Bir süperkapasitör geliştirmek için en etkili yöntem, üstün performans sergileyen bir elektrot malzemesi seçmektir. MoS_2, çift katmanlı yük depolama için geniş bir yüzey alanı sunan benzersiz yaprak benzeri yapısı sayesinde süperkapasitör elektrot uygulamaları için büyük ilgi görmektedir. Süperkapasitörlerin enerji depolama kapasitesi, elektrot malzemesinin elektriksel iletkenliği ve yüzey alanı gibi fiziksel özelliklerine doğrudan bağlıdır. Yüksek enerji yoğunluğu gerektiren süperkapasitör uygulamaları için yüksek elektriksel iletkenlik, geniş yüzey alanı ve güçlü redoks aktivitesi temel gerekliliklerdir. MoS_2'nin sağlam yapısal kararlılığı ve hızlı yüzey redoks aktivitesi, süperkapasitif özelliklerini önemli ölçüde artırmaktadır[46]. Bununla birlikte, süperkapasitörlerin enerji yoğunluğu, çalışma voltaj aralığı ve cihazın toplam ağırlığı gibi faktörlerden etkilenmektedir. Özellikle, akım

kollektörlerinin aktif elektrot malzemesine kıyasla daha ağır olması enerji yoğunluğunu sınırlayabilmektedir. Ayrıca, süperkapasitör elektrotlarında kullanılan malzemelerin düşük elektriksel iletkenliği, zayıf performans hızı ve düşük çevrim kararlılığı gibi sorunlara yol açabilmektedir. Metal oksitler ve grafit ile karşılaştırıldığında MoS_2, oksitlere kıyasla daha yüksek iyonik iletkenliği ve grafite kıyasla daha yüksek teorik kapasitesi sayesinde süperkapasitör uygulamaları için daha iyi bir elektrot malzemesi olabilir. Şu ana kadar birçok araştırma grubu, MoS_2'nin elektrokimyasal performansını geliştirmek için çalışmalarını sürdürmektedir. Diğer malzemelerle karşılaştırıldığında, MoS_2, çok daha iyi bir kapasite, daha düşük döngü kaynaklı bozulma oranları ve lityasyon sırasında daha düşük hacimsel genişleme göstermektedir. Ayrıca, MoS_2 nanoyapıları, hidrotermal, kimyasal buhar biriktirme ve sonokimyasal yöntemler gibi düşük maliyetli tekniklerle büyük ölçekte kolayca üretilebilmektedir. Bununla birlikte, MoS_2'nin elektronik iletkenliği, grafen gibi karbon bazlı malzemelere kıyasla hala düşüktür ve MoS_2'nin spesifik kapasitansı, enerji depolama uygulamaları için tek başına kullanılmak üzere hâlâ sınırlıdır. Bu eksikliklerin üstesinden gelmek ve iyi elektrokimyasal karakteristikler elde etmek amacıyla, birçok araştırmacı, MoS_2'yi grafen, karbon aerogeller, karbon nanotüpler, polianilin ve diğer malzemelerle birleştirerek çeşitli nanokompozitler tasarlamıştır. Elektrokimyasal testler, MoS_2 bazlı kompozitlerin saf MoS_2'ye kıyasla çok yüksek spesifik kapasite ve mükemmel döngüsel kararlılık sağladığını göstermiştir [47].

2.5 Grafen Tabanlı Elektrotlar ve Heteroatom Katkılama

Grafen, altıgen kafes yapısında düzenlenmiş tek katmanlı karbon atomlarından oluşan, yüksek elektriksel iletkenlik ve geniş yüzey alanı sunan bir İki boyutlu (2D) malzemedir. Grafenin keşfi 2004 yılında gerçekleştirilmiş olup, katmanlı yapılar benzersiz özellikleri nedeniyle derinlemesine araştırılmaktadır [48]. Grafenin süperkapasitör elektrot malzemesi olarak kullanımı birçok avantaj sunar. Karbon, yaygın bir element olup, ekonomik ve toksik olmayan yapısı ile güvenli bir malzeme sağlar. Grafen bazlı malzemeler (GBM), yüksek özgül yüzey alanları sayesinde daha fazla yük depolama kapasitesi sağlar ve mekanik dayanım gösterir. Ayrıca, bu malzemeler yüksek elektronik iletkenlik sunarak verimli bir elektron taşınımı sağlar ve uzun vadeli kimyasal kararlılık ile güvenilirlik sunar. GBM'ler,

geniş sıcaklık aralıklarında dayanıklıdır [49]. Grafen oksit (GO), güçlü asitlerde eksfoliye edilerek elde edilen oksijenle fonksiyonelleştirilmiş bir grafen türevidir. GO'nun yüzeyinde hidroksil (-OH), epoksi (-C-O-C-), karboksil (-COOH), fenol (-C_6H_4OH), karbonil (C=O) ve kinon gibi oksijen fonksiyonel grupları bulunur. Bu gruplar, GO'nun kimyasal ve elektrokimyasal özelliklerini belirler ve onu enerji depolama uygulamaları için uygun hale getirir. Özellikle hidroksil grupları, GO'nun hidrofilik özelliklerini artırarak elektrolit ile etkili bir temas sağlar; karboksil grupları, kenar bölgelerde yoğunlaşarak negatif yük kazandırır ve stabil kolloidlerin oluşumunu destekler. Epoksi grupları, grafenin düzlemsel yapısını bozarak katmanlar arası mesafeyi artırır ve iyonların daha kolay difüzyonunu sağlar. Karbonil ve kinon grupları ise redoks reaksiyonlarında aktif rol oynar, faradik süreçlere katkıda bulunarak GO'nun spesifik kapasitansını artırır. GO'nun oksijen fonksiyonel grupları, farklı pH değerlerindeki elektrolitlerde elektrostatik kapasitif performans (EDLC) iyileştirmeleri sağlar ve kovalent bağlanma noktaları sunarak ileri düzey fonksiyonelleştirme için olanak tanır. Bu nedenle GO, enerji depolama mekanizmalarını iyileştirerek süperkapasitör uygulamaları için ideal bir malzeme haline gelir. Literatürde, GO için 189 F g^{-1}, indirgenmiş grafen oksit (rGO) için ise 348 F g^{-1} gibi yüksek spesifik kapasitans değerleri bildirilmiştir. rGO, GO'nun hidrazin, hidrojen plazma veya ısıl işlemle indirgenmesiyle elde edilir ve geliştirilmiş elektronik iletkenlik ile yüksek kapasitans sunar [48]. Grafenin düşük yüzey enerjisi ve redoks aktivitesi, heteroatomlar ile modifiye edilerek iyileştirilebilir. Heteroatomlar, grafenin yapısal ve elektronik özelliklerini değiştirir, termal kararlılığı, yük aktarımını ve Fermi seviyesini iyileştirir. Oksijen içeriğinin artışı, fonksiyonel grupların ve kusurların oluşumunu teşvik eder, elektrotların gözenekli yapısını geliştirir ve grafenin elektriksel çift katman kapasitansını (EDLC) ile psödokapasitans sağlama yeteneğini artırır.

Grafenin işlevselleştirilmiş formu olan grafen oksit (GO), bazal düzlemlerinde ve kenarlarında oksijen taşır. Grafenin yüzey morfolojisindeki kusurların ve yüzeye eklenen farklı grupların grafenin elektrokimyasal özelliklerini artırdığı keşfedilmiştir. Elektronik yapıdaki değişim kapasitif bir etkiye sahiptir ve şarj-deşarj performansını ve kararlılığını artırır. Ayrıca çalışmalar, bu yapının grafen okside heteroatomların bağlanmasıyla daha da geliştirildiğini ve enerji depolama uygulamaları için uygun bir elektrot olduğunu göstermiştir. Heteroatomların

katkılanması grafenin bazal düzleminde bir bozulmaya ve bant genişliğinde bir artışa neden olarak iyi elektron difüzyonu ve yüksek elektron yoğunluğu ile sonuçlanmıştır. Heteroatomların grafene eklenmesi, yapısında, elektronik özelliklerinde, termal kararlılığında, optik ve manyetik özelliklerinde ve yük transferinde değişikliklere neden olur. Katılan heteroatomların türü ve nasıl bağlandıkları, yeni grafenin geliştirilmesine ve birçok alanda uygulanmasına olanak sağlar. Grafen düzlemine eklenen fonksiyonel gruplar reaktiviteyi artırmış ve grafenin elektrokimyasal özelliklerini geliştirmiştir. Bu yöntem kolaylığı ve tekrarlanabilirliği nedeniyle birçok farklı çalışmada en çok tercih edilen yöntem haline gelmiştir [50].

Heteroatom dopingi, grafenin fizikokimyasal ve elektronik özelliklerini değiştirmek için etkili bir yöntemdir. **Klor (Cl), azot (N), oksijen (O), fosfor (P), bor (B) ve kükürt (S) gibi heteroatomlar**, grafenin yüzeyinde fonksiyonel gruplar oluşturarak örgüye kusurlar ekler. Bu doping, yalnızca katman ayrımını korumakla kalmaz, aynı zamanda grafenin elektron dağılımını değiştirir, belirli adsorpsiyon bölgeleri oluşturur ve elektrotların spesifik kapasitansını artırabilecek redoks aktif yüzey birimleri sağlar [4]. **Heteroatom grupları (N, S, B, P vb.), elektron alıcıları** olarak işlev görür, psödo-kapasitif şarj transferini teşvik eder ve hidrofiliteyi artırır. Heteroatomlar ile karbon atomları arasındaki elektronegativite farkı, elektronik yapıları değiştiren heteroatom katkılı grafen malzemelerinin yüksek elektrokimyasal aktif alanlar sağlayarak olağanüstü şarj polarizasyonu üretmesine olanak tanır [51]. Bu bağlamda, farklı atomlarla doplanmış grafen malzemeleri, süperkapasitörler için elektrot malzemesi olarak kullanıldığında psödo-kapasitans ve genel performansı önemli ölçüde artırabilir [52] Heteroatom grafen katkı maddelerinin türüne, bağlanma konfigürasyonlarına ve boyutlarına bağlı olarak yeni veya geliştirilmiş özellikler ortaya çıkabilir. Örneğin, bor (B) ve nitrojen (N), karbon (C) ile benzer boyutlara ve değerlik elektron sayılarına sahip oldukları için grafene kolayca dahil edilebilirler [4], [5], [6].

Kükürt (S) Katkılama: Benzer şekilde, kükürt gibi heteroatomlar da karbon kafesine eklenerek, malzemenin fiziksel ve kimyasal özelliklerini iyileştirebilir, böylece enerji depolama kapasitesini artırabilir. Kükürt katkısı, atomik boyutunun büyük olması nedeniyle karbon kafes yapısına eklenmesi sırasında kolayca polarize olabilen ve bu sayede daha yüksek kimyasal aktivite sergileyen elektron çiftleri

oluşturur. Karbon kafesine kükürt eklenmesi, özellikle katalitik aktivitenin iyileştirilmesinde önemli bir rol oynamaktadır ve literatürde, bu katkının üstün performans sağladığı bildirilmiştir. Yüksek elektriksel iletkenlik ve geniş yüzey alanı ile bilinen kükürt katkılı grafen ve karbon nanomalzemeler, enerji depolama cihazlarında elektrot malzemesi olarak kullanılmaktadır. Bu sistemlerin kapasitif davranışının, oksitlenmiş kükürt türleri, özellikle sülfone ve sülfoksitlerin varlığıyla ilişkilendirildiği öne sürülmektedir [53], [54].

Kükürt katkılı karbon nanomalzemeler, enerji depolama sistemlerinde yüksek performans ve uzun ömür sağlayarak, enerji depolama teknolojilerinde önemli ilerlemeler kaydedilmesine olanak tanıyabilir. Birçok çalışma, karbon kafeslerine kükürt eklendiğinde üstün katalitik aktivite ve performans sağlandığını rapor etmiştir. Kükürt katkısı, komşu karbon atomlarında pozitif yük indükleyerek, malzemenin elektriksel özelliklerini güçlendirir. Yüksek elektriksel iletkenlik, geniş yüzey alanları ve yüksek psödo-kapasitans gibi özellikleri sayesinde, kükürt katkılı karbon nanomalzemeler, enerji depolama ve dönüşüm uygulamalarında oldukça popülerdir. Özetle, kükürtün büyük atomik yarıçapı ve kolayca polarize olabilen elektron çiftleri, bu heteroatom katkısının yüksek elektrokimyasal aktivite sağlamasına olanak tanır. Bu nedenle, kükürt katkılı elektrotlar, enerji depolama alanında diğer katkılı elektrotlardan daha üstün performans gösterir .

Klor (Cl) Katkılaması: Halojenler, özellikle flor (F), klor (Cl), brom (Br), iyot (I) ve astat (At), yüksek reaktiviteye sahip elementlerdir ve grafene doping yapıldığında sp^2 karbon bağlarını sp^3 bağlarına dönüştürür. Bu dönüşüm, grafenin yapısal ve elektronik özelliklerinde önemli değişikliklere yol açar ve iletkenlik gibi elektriksel özellikleri etkiler. Özellikle klor doping'i, grafenin iletkenliğini artırabilir. Bu, grafenin yüzeyinde yeni aktif noktalar oluşturarak elektron iletimi için daha uygun bir yapı sağlar. Grafenin Cl atomları ile katkılanmasıyla süperkapasitör (SC) uygulamaları literatürde sınırlı bir şekilde araştırılmış olmakla birlikte, bu doping yöntemiyle yüksek spesifik kapasite elde edilmiştir. Klor katkılamanın, grafen oksidin (GO) elektrokimyasal performansını artırmak için özellikle etkili bir yöntem olduğu öne çıkmaktadır [55], [56]. Klorun yüksek elektronegatifliği, GO yapısındaki elektron dağılımını önemli ölçüde değiştirerek iletkenliğini artırır. Bu halojen tabanlı işlevselleştirme, birçok faradik elektrokimyasal aktif bölge oluşturarak genel elektrokimyasal iyileştirmeye katkıda

bulunur. Sonuç olarak, klor katkılı grafen oksit (Cl-GO), geliştirilmiş güç yoğunluğu ve uzun vadeli çevrim kararlılığı sergileyerek süperkapasitör uygulamaları için oldukça çekici bir aday haline gelmektedir [55]. Örneğin, Jiang ve arkadaşları, basit bir HCl işlemiyle klor katkılı indirgenmiş grafen oksit filmleri (Cl-RGOF) üretmiş ve katkılanmamış rGO'ya kıyasla 2.5 kat artan elektriksel iletkenlik elde etmiştir. Bu Cl-RGOF'ler, 2312 $mF \cdot cm^{-2}$ gibi etkileyici bir yüzey kapasitansı ve yüksek akım yoğunluklarında %78.7 kapasitans koruma sergilemiştir [55]. Benzer şekilde, Kakaei ve arkadaşları da klor katkılı indirgenmiş grafen oksit (RGO) tabanlı süperkapasitörlerde iyileştirilmiş elektrokimyasal performans bildirmiştir [55].

Fosfor (P) Katkılama: Elektron açısından zengin azot (N) dopinginin, grafenin elektronik iletkenliğini ve katalitik aktivitesini artırmak için yaygın olarak kullanıldığı bilinmektedir. Azotla doplanmış grafende karbon atomlarının yerine geçen piridinik N (N-6), pirrolik N (N-5) ve grafitik sp^2 N (N-Q) formları, grafenin kapasitesini artıran özellikler gösterir. Azot ile doplanmış grafen için 287 $F\ g^{-1}$ gibi yüksek kapasitanslar bildirilmiştir. Grafenin yapısal kusurları ve yük yoğunluğu, karbon atomlarından daha büyük bir atom yarıçapına ve daha az elektronegatifliğe sahip oldukları için fosfor atomları tarafından değiştirilebilir. Katkılı grafenin yapısal bozulmanın neden olduğu kapasite düşüşlerini durdurması beklenmektedir [57]. Grafen bant aralığına eklenen fosfor, grafen katmanlarını açmış ve grafenin yapısında değişikliklere neden olmuştur. Grafenin gözenekli yüzey alanını arttırmış ve sonuç olarak grafenin elektronik iletkenliğini arttırmıştır. Karthika ve arkadaşları fosfor katkılı grafenin spesifik kapasitansının 367 $F.g^{-1}$ olduğunu ortaya koyarak fosfor atomlarının katkısının grafenin elektro kimyasal özelliklerini önemli ölçüde değiştirdiğini göstermiştir. Rao ve arkadaşları, P katkılı grafen oksit elektrotun 10.000 döngüden sonra bile kapasitesinin %85'ini koruduğunu gözlemlemiştir [58], [59]. Fosfor (P), N ile aynı ana grupta (15. grup) yer alır ve benzer sayıda valans elektronu bulunur. Ancak P atomlarının elektronegatifliği (2.19), C atomlarınınki (2.55) ile kıyaslandığında daha düşüktür**.** Bu nedenle P, C−P bağında kısmen pozitif yüklü olacak ve C−P bağının kutuplaşması, C−N bağının tersine farklı bir yapısal değişim yaratır. Ayrıca, P atomunun daha büyük yarıçapı, C atomuna kıyasla, P'nin grafen düzleminden dışarıya doğru çıkmasına neden olur. Bu durum, P−C bağının C−C bağından daha uzun olmasına yol açar ve bu da yüzey alanının artmasına ve

grafen katmanlarının daha iyi ayrılmasına olanak tanır. Son yıllarda, fosfor ile doplanmış karbon malzemeleri, süperkapasitörler, piller, alan etkili transistörler ve oksijen indirgeme reaksiyonu (ORR) için katalizörler olarak kullanılması önerilmiştir. Şu ana kadar grafen oksitte kullanılan P miktarı genellikle %3'ten düşüktür. Ancak yapılan bir çalışmada, %7'nin üzerinde doping seviyelerine sahip yüksek fosfor doplanmış grafen oksit (PGO) hazırlanmış ve yüksek P dopinginin, PGO'nun spesifik kapasitansını artırdığı ve döngüsel performansını iyileştirdiği gözlemlenmiştir. GO'nun yapısını ve PGO-elektrolit arayüzündeki iyon dağılımını incelemek için yoğunluk fonksiyonel teori (DFT) hesaplamaları yapılmıştır**. Weixin Song ve arkadaşları** grafen oksidi doplamak için üç fosfor kaynağını (tri-n-octylphosphine (TOP), tri-n-butylphosphine (TBP) ve tetradecylphosphonic acid (TPA)) ve iki farklı tavlama sıcaklığını (800 ve 900 °C) araştırmışlardır. PGOxPS,T adlı 0.7−7 mmol'lik örnek, 10 mL'lik 6.7 g dm^{-3}'lük GO sulu süspansiyonuna eklenerek tavlanmıştır. Hazırlanan örneklerin spesifik kapasitansı, grafen oksit katmanlarına dahil edilen fosfor miktarı ile artmıştır. %7.77 fosfor içeren PGO, 2 ve 10 A g^{-1}'de sırasıyla 95.6 ve 72.4 F g^{-1} spesifik gravimetrik kapasitanslar sergilemiş ve 15 A g^{-1}'de, 5000 döngü sonrasında %82.7 verimlilikle 70.4 F g^{-1} kapasiteyi korumuştur [60]. **Surajit Some ve arkadaşları**, ise doğal grafit tozundan modifiye Hummer yöntemiyle grafen oksit (GO) sentezlemiş ve fosfor katkılı grafen oksit (PGO) üretmek için polifosforik ve fosforik asit kullanmışlardır. pH'ı yaklaşık 5'e ayarladıktan sonra, 90 °C'de 12 saatlik bir işlem gerçekleştirmişlerdir. PGO ve GO mürekkepleri, bez numunelerine daldırma yöntemiyle uygulanmış ve numuneler düşük basınç altında kurutularak alev geciktirme testlerine tabi tutulmuştur [61].

Sonuç olarak, heteroatomların katkılanması grafenin bazal düzleminde bir bozulmaya ve bant genişliğinde bir artışa neden olacak, bu da iyi elektron difüzyonu ve yüksek elektron yoğunluğu ile sonuçlanacaktır. Grafen düzlemine eklenen fonksiyonel gruplar reaktiviteyi artıracak ve grafenin elektrokimyasal özelliklerini geliştirecektir. Süperkapasitörlerde kullanılan bu elektrotların kapasite tutma kapasitesinin yüksek olması, hızlı şarj verimliliğine neden olması ve uzun bir döngüye neden olması bu elektrotların tercih edilmesini sağlamaktadır. P katkılı grafenin diğer hetero atomlara göre daha büyük kovalent yarıçapa sahip olması ve bu nedenle elektron verme eğiliminin daha yüksek olması onu diğer katkılı grafen

elektrotlara göre daha avantajlı kılmaktadır. P- katkısı, grafen bazlı malzemelerdeki diğer heteroatom katkısına göre enerjik olarak tercih edilir. Diğer katkılı elektrotlara kıyasla üstün katalitik aktiviteye sahiptir ve bu nedenle enerji depolama alanlarında iyi performans gösterir [58], [59].

2.6 MoS_2/Heteroatom Katkılı Grafen Kompozitleri

İki boyutlu (2D) malzemeler, kalınlıklarının birkaç nanometreyle sınırlı olması durumunda ortaya çıkan benzersiz özellikleri nedeniyle son yıllarda büyük ilgi görmektedir. Elektronik taşıyıcıların belirli boyutlarda sınırlandırılması, bu tür malzemelerde mekanik, optik, elektriksel, manyetik ve diğer özelliklerde belirgin değişiklikler yaratır. Bu değişimler, elektronik, enerji, kataliz ve sensörler gibi birçok alanda yenilikçi teknolojilerin geliştirilmesine olanak sağlar. Tek bir 2D malzemenin sunduğu özelliklerin ötesine geçmek amacıyla, nano mimari malzemeler olarak adlandırılan, özel olarak tasarlanmış konfigürasyonlara sahip nanomalzemeler üretilmektedir. Nano nesnelerden başlayarak çok bileşenli kompozitlerin tasarlandığı bu strateji, özelleştirilmiş yapı ve bileşenler arasındaki etkileşimler sayesinde optik, mekanik, kimyasal, elektriksel, elektrokimyasal ve katalitik özelliklerde önemli iyileşmeler sağlar.

Geçiş Metali Dikalkojenürleri (TMD) ailesinden 2H-MoS_2, hidrojen üretim reaksiyonları için aktif kenar sitelerine, metal iyon pillerinde elektrot olarak kullanıldığında 669 mAh/g teorik kapasiteye ve katman sayısına bağlı olarak ayarlanabilir bir bant aralığına sahiptir [62]. Bununla birlikte, bu fazın düşük iletkenliği, katalizör ve enerji depolama elektrotu olarak kullanımını sınırlandırmaktadır. Bu sorunları aşmak için 2D/2D heteroyapıları önerilmektedir. Heteroyapılar, aktif sitelerin kararlılığını artırabilir, iyon yerleştirme süreçlerinde düşük difüzyon bariyeri sağlayabilir ve elektronik yük transferini hızlandırabilir.

Grafen ve türevleri, özellikle grafen oksit (GO) ve indirgenmiş grafen oksit (rGO), genellikle MoS_2 için destek malzemesi olarak tercih edilmektedir. Geniş yüzey alanı, yüksek taşıyıcı mobilitesi ve GO yüzeyindeki epoksi ve hidroksil fonksiyonel grupları, MoS_2 ile kolayca etkileşim sağlayarak farklı nano mimarilerin oluşturulmasını mümkün kılar. Alhassan ve arkadaşları, GO ve amonyum tetratiomolibdat içeren asidik bir çözelti kullanarak MoS_2/rGO kompozitlerinin birleştirilmesine yönelik bir strateji geliştirmiştir. Bu yöntem, hidrotermal işlem

sırasında MoS_3'ün ayrışması ve ardından termal işlemle MoS_2/rGO'ya dönüşmesini kapsamaktadır. Wang ve arkadaşları ise MoS_2/GO heteroyapılarında MoS_2 boyutunun fotokatalitik hidrojen üretimi üzerindeki etkisini incelemiş ve daha küçük MoS_2 yapraklarının (~40 nm) ve kuantum noktalarının (~5.1 nm), daha büyük yapraklara (~120 nm) kıyasla daha iyi performans gösterdiğini ortaya koymuştur [63], [64]. Bu çalışmada, 2D/2D heteroyapıları içeren ince ve şeffaf filmler (örneğin, MoS_2/S-GO, MoS_2/Cl-GO ve MoS_2/P-GO) üretilmiştir. Çalışma kapsamında, iki aşamalı bir hazırlama yöntemi geliştirilmiş ve deneysel parametrelerde yapılan değişikliklerin film organizasyonu ile özellikler üzerindeki etkisi incelenmiştir. Sonuç olarak, MoS_2/S-GO, MoS_2/Cl-GO ve MoS_2/P-GO heteroyüzeyleri arasındaki etkileşimler temel alınarak, filmlerin organizasyonu ve bu yapıların çeşitli uygulamalardaki potansiyeli değerlendirilmiştir.

TMD ve MoS_2'nin Avantajları; Geçiş metali dikalkojenürleri (TMD) ailesinden MoS_2 ve grafen, yüksek yük taşıma kapasitesi, aşınma direnci ve mekanik dayanım gibi benzer işlevsel özellikler sunar[9]. Bununla birlikte, MoS_2'nin düşük maliyeti, doğal bolluğu, kuyruklu morfolojisi ve iyi bir ışık absorpsiyonu gibi avantajları, onu grafene kıyasla öne çıkarır. Ancak, MoS_2'nin düşük kristalin yapısı ve katmanların yeniden bir araya gelme eğilimi, süperkapasitif performansını sınırlayabilir. Bu sorunları aşmak için MoS_2/RGO (indirgenmiş grafen oksit) kompozit sentezi veya gözenekli nanoyapıların tasarımı gibi stratejiler önerilmektedir. Grafen'in geniş yüzey alanı ve MoS_2'nin yüksek elektriksel iletkenliğinin birleştirilmesiyle üstün performanslı kompozitlerin elde edilmesi mümkündür [65] .

Grafen: 2D Malzeme Ailesinin Öne Çıkan Üyesi; Grafen, sp^2 bağlı karbon atomlarından oluşmuş tek atom kalınlığında bir tabaka olup, üstün fizikokimyasal özellikleri sayesinde yüksek performanslı enerji depolama sistemleri için uygun bir malzemedir. Geniş yüzey alanı, yüksek esneklik, mükemmel elektriksel iletkenlik, kimyasal ve termal stabilite gibi avantajları bulunmaktadır. Ayrıca, geniş potansiyel aralığı ve bol yüzey fonksiyonel grupları, grafeni süperkapasitör elektrotları için cazip kılmaktadır.

Saf MoS_2'nin Sınırlamaları ve Çözümler; Saf MoS_2'nin elektrokimyasal kapasitörlerdeki kullanımı, düşük elektriksel iletkenlik ve zayıf çevrim kararlılığı nedeniyle sınırlıdır. Bu nedenle, araştırmacılar, MoS_2'yi iletken malzemelerle

birleştirerek bu eksiklikleri gidermeye odaklanmıştır. Grafen, sıfır bant aralığı, üstün elektriksel iletkenlik, geniş yüzey alanı, güçlü mekanik dayanıklılık ve kimyasal kararlılığı sayesinde bu alanda öne çıkmaktadır. Örneğin, Leite ve ark., mikrodalga destekli bir yöntemle 10 mV/s tarama hızında 265 $F.g^{-1}$ özgül kapasitansa sahip bir MoS_2/RGO hibriti üretmiştir. Patil ve ark. ise MoS_2/grafen hibrit film elektrotunun 20 mV/s tarama hızında 282 $F.g^{-1}$ özgül kapasitans sunduğunu rapor etmiştir. Bu sonuçlar, MoS_2 ve grafenin rasyonel bir şekilde birleştirilmesinin, yüksek özgül kapasitansa sahip elektrot malzemeleri üretmek için ideal bir yaklaşım olduğunu göstermektedir [66].

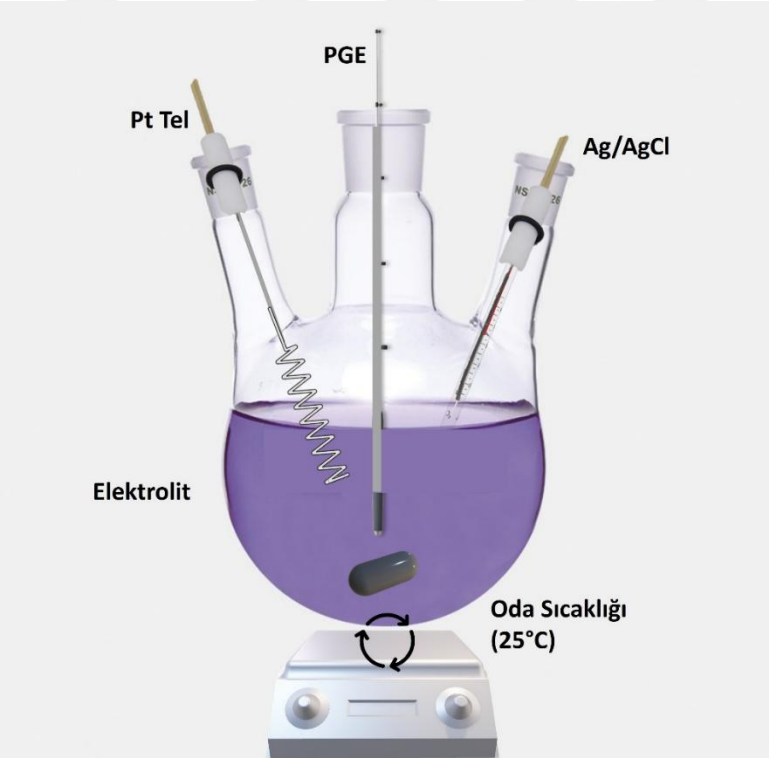
Heteroatom Katkılı MoS_2/Grafen Kompozitleri; Heteroatom katkılama stratejisi, MoS_2 ve grafen kompozitlerinin performansını artırmak için kullanılan bir diğer yaklaşımdır. Sülfür (S), azot (N) ve fosfor (P) gibi heteroatomların entegrasyonu, malzemenin elektriksel iletkenliğini ve iyonik iletkenliğini iyileştirmekte, ayrıca daha fazla aktif bölge sağlayarak enerji depolama performansını artırmaktadır. Bu tür katkılı kompozitler, yalnızca yüksek özgül kapasitans sağlamakla kalmaz, aynı zamanda uzun çevrim ömrü ve kararlılık sunarak süperkapasitör uygulamaları için ideal bir çözüm sunmaktadır. Sonuç olarak, MoS_2/grafen kompozitleri ve heteroatom katkılı nanoyapılar, yüksek enerji ve güç yoğunluğu gerektiren uygulamalar için umut vaat etmektedir. Bu yapıların daha detaylı tasarımı ve optimizasyonu, süperkapasitörlerde elektrot malzemesi geliştirilmesi adına önemli bir araştırma alanı oluşturmaktadır [43].

2.7 Elektrokimyasal Üç Elektrotlu Sistem

Süperkapasitör elektrotlarının üretim ve karakterizasyonunda genellikle elektrokimyasal üç elektrotlu sistem kullanılmaktadır. Bu sistem, elektrot malzemelerinin etkinliğinin elektrokimyasal olarak test edilmesini ve değerlendirilmesini sağlar. Sistem; bir çalışma elektrodu, bir karşıt elektrot ve bir referans elektrot olmak üzere üç ana bileşenden oluşur (Şekil 8) [67]. Genellikle süperkapasitör elektrotları için incelenen malzeme çalışma elektrodu olarak görev yapar. **Çalışma elektrodu**, süperkapasitörün çalışması sırasında elektrokimyasal süreçleri ve yük depolamayı kontrol eder. Çalışma elektrodu üretim süreci genellikle elektrot malzemesinin bir iletken alt tabaka üzerine kaplanmasını veya inşa edilmesini içerir. Üç elektrotlu bir sistemde, çalışma elektrodu potansiyostatın

pozitif portuna bağlanır; bu port uygulanan potansiyeli düzenler ve elektrokimyasal çıktıyı kaydeder. **Karşıt elektrot**, çalışma elektrodunun tamamlayıcısı olarak görev yapar. Elektrokimyasal hücrede elektrik akışını sağlamak ve devreyi tamamlamak için iletken bir yüzey sunar. Karşıt elektrot genellikle platin (Pt) veya paslanmaz çelik gibi deney sırasında önemli elektrokimyasal reaksiyonlara girmeyen bir iletken malzemeden yapılır. Bu elektrot, potansiyostatın negatif terminaline bağlanır ve referans elektrotla sabit bir potansiyel farkı sağlar. **Referans elektrot**, çalışma elektrodunun potansiyelini ölçmek ve kontrol etmek için bir referans noktası olarak kullanılır. Stabil ve tanımlı bir potansiyele sahip bir elektrottan oluşur, bu da hassas potansiyel ölçümleri yapılmasına olanak tanır. Yaygın olarak kullanılan referans elektrotlar arasında gümüş/gümüş klorür elektrodu (Ag/AgCl) bulunur. Referans elektrot, potansiyostatın referans terminaline bağlanır ve çalışma ile referans elektrotlar arasındaki sabit potansiyel farkını korumaya yardımcı olur. Üç elektrotlu sistem, çalışma elektroduna uygulanan potansiyelin hassas bir şekilde kontrol edilmesini ve ortaya çıkan akımın doğru bir şekilde ölçülmesini sağlar. Bu kurulum, süperkapasitör elektrotlarının kapasitans, şarj/deşarj hızları, çevrim kararlılığı ve elektrokimyasal davranış gibi temel elektrokimyasal özelliklerinin belirlenmesine olanak tanır. Potansiyel dalga formları ve akım yanıtı ölçülerek, elektrotların elektrokimyasal performansıyla ilgili veriler elde edilir. Bu ölçümler, enerji depolama kapasitesi, güç yoğunluğu ve elektrot malzemelerinin verimliliği hakkında bilgi verir. Bu sayede, süperkapasitörlerin optimizasyonu ve yüksek performanslı cihazların geliştirilmesi sağlanabilir. Üç elektrotlu sistem, daha karmaşık ve daha fazla malzeme gerektiren düğme pil hücre üretimine kıyasla daha maliyet etkilidir. Ayrıca, bu sistemle tanımlanan elektrot malzemeleri, optimize edildikten sonra daha büyük ölçekli süperkapasitör üretimine kolaylıkla ölçeklendirilebilir. Kalem grafit elektrotlar (PGE'ler), düşük maliyetli, kolay temin edilebilir ve üretim açısından pratik bir seçenektir. Bu elektrotlar, elektrokimyasal reaksiyonlarda yük transferini etkin bir şekilde sağlayan yüksek iletkenlikleri sayesinde süperkapasitörlerde yüksek performans için uygun bir temel oluşturur. PGE'ler, bağlayıcı madde kullanılmadan üretilen elektrotlar için uygun bir platform sağlar. Bu tür bir üretim süreci, aktif malzemenin doğrudan grafit yüzeyine kaplanmasıyla gerçekleştirilir ve bu yöntem "bağlayıcı içermeyen sentez" olarak bilinir. Normalde, aktif elektrot malzemesinin elektrot yüzeyine yapışmasını sağlamak için polimer bağlayıcılar kullanılır. Ancak, bağlayıcı olmadan yapılan

sentezde aktif madde, doğrudan grafit elektrot üzerine kaplanarak, yüzeyle güçlü bir etkileşim kurar. Grafit elektrotların gözenekli yapısı, aktif malzeme ile yakın etkileşime girerek, grafit yüzeyine mekanik olarak kilitlenmesine olanak tanır. Bu sayede, elektrot ve elektrolit arasındaki arayüzde elektriksel iletkenlik ve yük transfer hızı artar. Aktif malzeme, grafit yüzeyine Van der Waals kuvvetleri aracılığıyla sıkıca tutunur. Bu düşük güçlü kuvvetler, komşu moleküller arasındaki elektron bulutları etkileşimlerinden kaynaklanır ve aktif madde parçacıklarının grafit yüzeyine bağlanmasını sağlar. Sonuç olarak, bu etkileşim, elektrotun kararlılığını artırır ve grafitin yüksek elektriksel iletkenliğinden faydalanarak şarj ve deşarj sırasında elektronların verimli bir şekilde taşınmasını sağlar. Bu mekanizmalar, süperkapasitörlerde enerji depolama verimliliğini artırarak daha verimli ve dayanıklı cihazların üretimine olanak tanır [68].



Şekil 2.9 Hazırlanan elektrotların elektrokimyasal süperkapasitör uygulaması için deney düzeneği

3
MATERYAL VE YÖNTEM

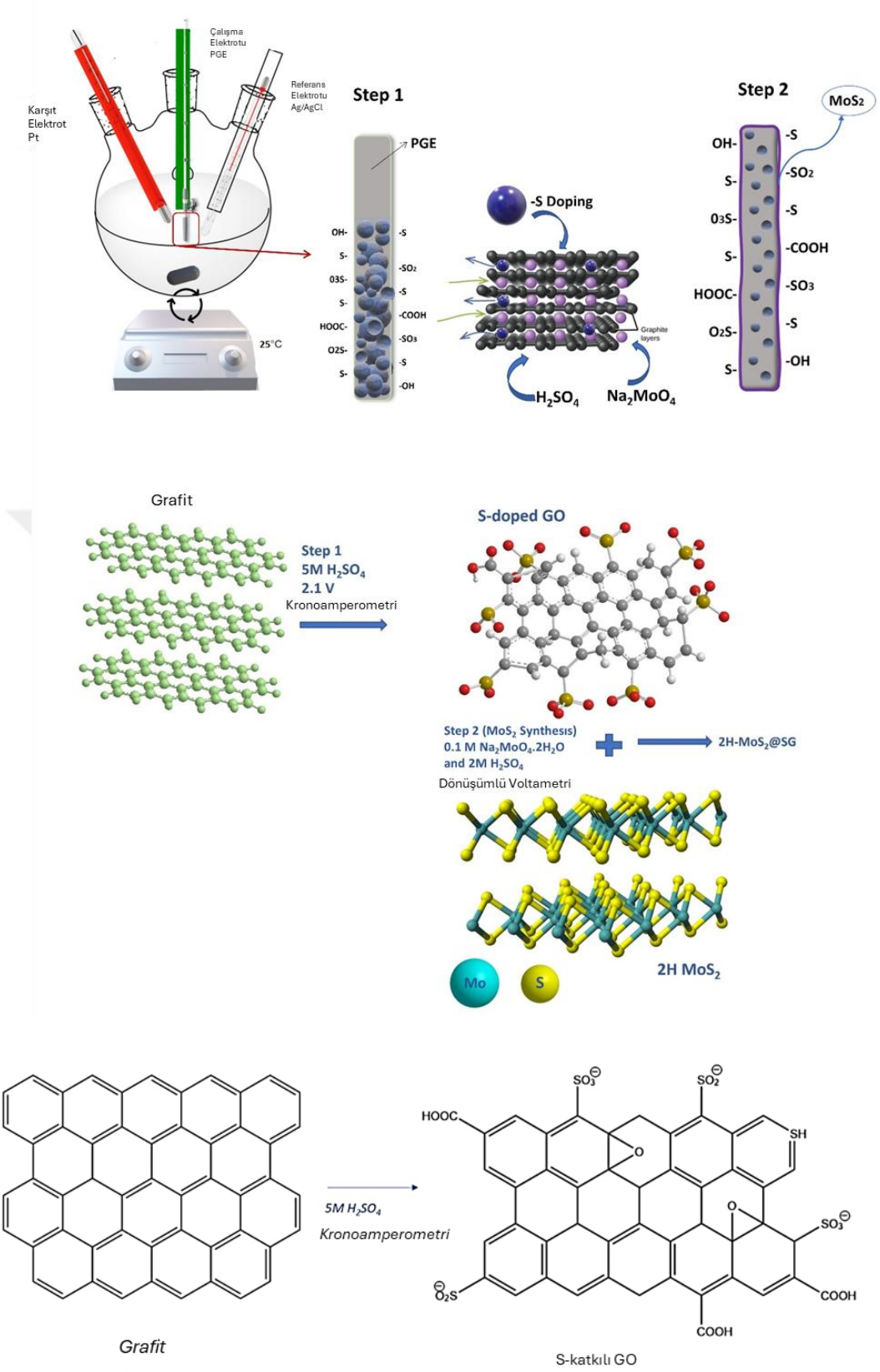
3.1 Kimyasallar ve Cihazlar

Deneysel çalışmalarda farklı bileşimlerdeki elektrolit çözeltileri; Kükürt (S-GO) katkılı grafen oksit elektrotları 5.0 M sülfürik asit (H_2SO_4, Merck, %98) çözeltileri içinde hazırlanmıştır. MoS_2-bazlı Kompozit elektrotların sentezlenmesi için olan deneysel çalışmalarda, H_2SO_4 (Merck,>%98) çözeltisi içerisinde $Na_2MoO_4.2H_2O$ (Merck,> 98%) kullanılmıştır. Ag/AgCl (3 M KCl içinde), Pt tel ve 0.1 cm2 aktif yüzey alanına sahip kalem grafit elektrot (Tombow kalem model, HB, 0.5mm) sırasıyla referans elektrot, karşı elektrot ve çalışma elektrotu olarak kullanılmıştır. Kullanılan çift damıtılmış su deiyonize edilmiş ve aMillipore Milli-Q Direct 16 ile sağlanan 18 MΩcm-1 ultra saf su ile saflaştırılmıştır. Deney boyunca beş boyunlu cam hücre kullanılmıştır. Çalışma elektrodu olarak kalem grafit elektrot (Tombow kalem model, HB, 0.5mm) kullanılmıştır. Referans ve karşı elektrot olarak sırasıyla Ag/AgCl (3,0 M KCl içinde) ve Pt tel kullanılmıştır. Kurşun kalem uçları (Tombow, HB, 0,5 mm) iki ayrıca parçaya kesilmiş ve her bir parçanın önce 1 cm'si sonra hibrit elektrot için ise 0,5 cm'si (0,1 cm2 yüzey alanına sahip) çözeltiye daldırılmıştır.

Tüm elektrokimyasal ölçümler için Gamry Reference 1010B Potentiostat/ Galvanostat kullanılmıştır. Klor katkılı grafen oksit (Cl-GO) elektrotları 5,0 M perklorik asit (Merck, %70-72) elektrolit kullanılarak hazırlanmıştır [56]. P-doped grafen oksit elektrotları(P-GO), 5.0 M fosforik asit (Merck, %98) çözeltisinde hazırlanmıştır. Her aşama için MoS_2 bazlı nanokompozit elektrotların sentezi için kullanılmış olan kimyasallar; sodyum molibdat dihidrat (Na_2MoO_4-$2H_2O$, Merck, >%98) sülfürik asitttir (H_2SO_4, Merck, >%98) [43], [44].

3.2 MoS_2-bazlı Kompozit Hazırlanması

S-GO ve MoS_2 bazlı Kompozitlerin Sentezlenmesi: Optimum sabit potansiyeli belirlemek için, sülfürle doplanmış grafen oksit (S-GO) elektrotları, 5M sülfürik asit (H_2SO_4, Merck, >98%) elektrolitinde tek adımlı kronoamperometrik (CA) teknikle 1.6V, 1.8V ve 2.1V'de hazırlanmış ve sırasıyla SGO-V1.6, SGO-V1.8 ve SGO-V2.1 olarak adlandırılmıştır. Elektrotlar daha sonra farklı sürelerle (1, 3, 5, 10, 12, 17 ve 20 dakika) elektrokimyasal olarak oksitlenmiş ve sırasıyla SGO-1, SGO-3, SGO-5, SGO-10, SGO-12 ve SGO-20 olarak etiketlenmiştir [85,90,91]. Molibden disülfür (MoS2) bazlı nanokompozit elektrotlar sentezlemek için sodyum molibdat dihidrat ($Na_2MoO_4.2H_2O$, Merck, > 98%) sülfürik asitte (H_2SO_4, Merck, >98%) çözündürülmüştür [43]. Deneyler boyunca, bir üç-elektrot sistemi kullanılmıştır; bu sistemde çalışma elektrodu olarak kurşun kalem grafit elektrodu (Tombow kalem modeli, HB, 0.5mm), referans elektrodu olarak Ag/AgCl (3.0 M KCl içinde) ve karşı elektrot olarak Pt tel kullanılmıştır. MoS2-sülfür-doplu grafen oksit (S-GO) kompozit elektrotlarının Deney şeması **Şekil 3.1**'de gösterilmektedir.



Şekil 3.1 2H-MoS_2@S-GO elektrotlarının hazırlanması

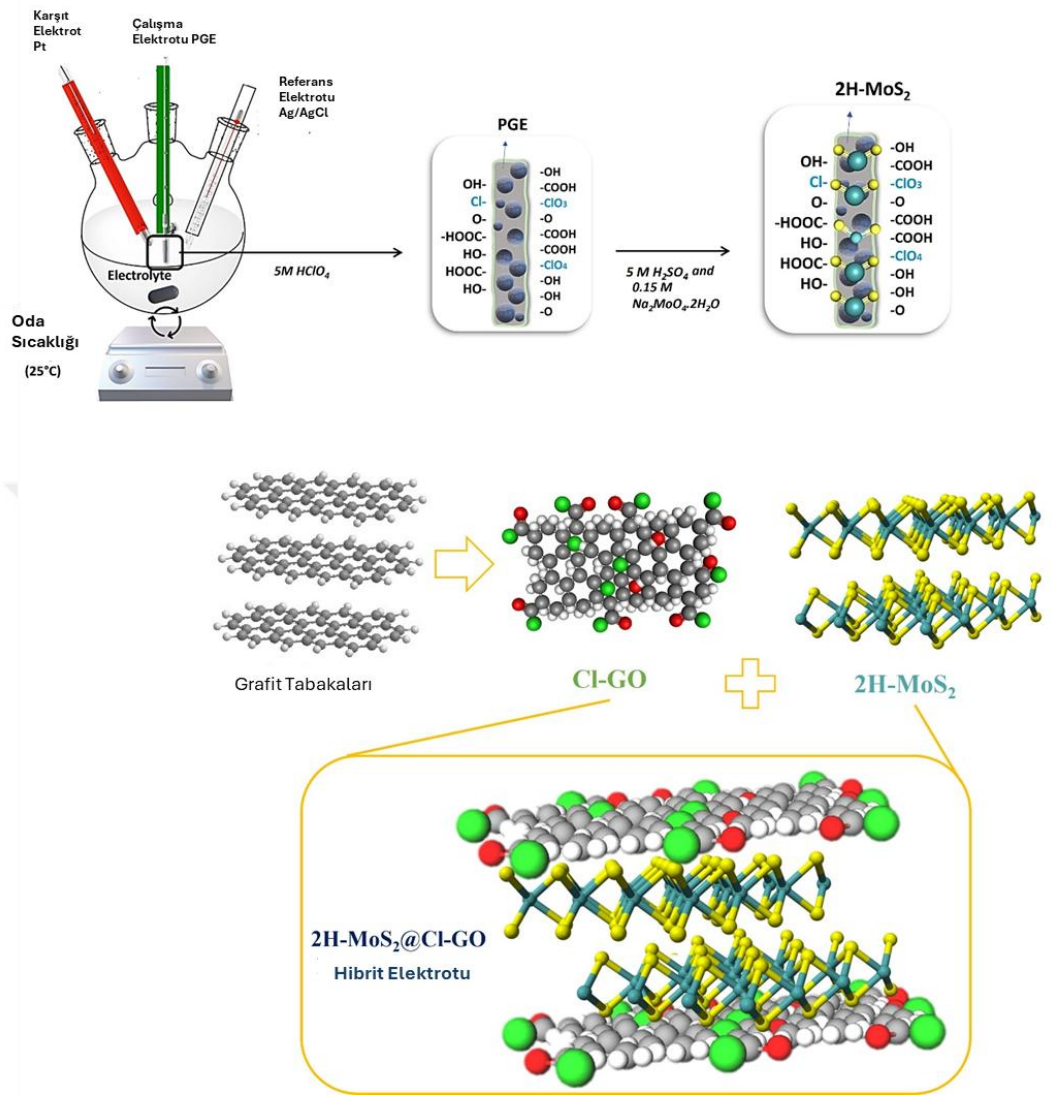
Cl-GO Elektrodu Hazırlığı: Klorla doplanmış grafen oksit elektrotları (Cl-GOE'ler), çeşitli sabit potansiyellerde (+1.6 V, +1.8 V ve +2.1 V) tek adımlı

kronoamperometrik (CA) yöntem kullanılarak sentezlenmiştir. Optimum potansiyel belirlendikten sonra, Cl-GOE'ler bu potansiyelde farklı sürelerle (1, 3, 5, 10, 12, 15, 17 ve 20 dakika) CA yöntemi ile sentezlenmiştir [56]. Bunlar sırasıyla Cl-GO-1, Cl-GO-3, Cl-GO-5, Cl-GO-10, Cl-GO-12, Cl-GO-15, Cl-GO-17 ve Cl-GO-20 olarak adlandırılmıştır.

2H-MoS_2-Cl-GO Kompozit Elektrodu Sentezi: Molibden disülfür bazlı nanokompozit elektrotlar (MoS_2-Cl-GO'ler) tek adımlı bir siklik voltammetri (CV) yöntemi kullanılarak sentezlenmiştir, bu işlem referansta detaylandırılmıştır [19]. Sentez, 1 M sülfürik asit ve 0.1 M sodyum molibdat çözeltileri kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Bir dizi potansiyel aralığı test edilmiştir, bunlar arasında (-1.6 V ila 1.9 V) ve (-1.6 V ila 0.4 V) bulunmakta olup, 20 voltammetrik döngü boyunca yapılan ölçümler sonucunda elde edilen materyaller MoS_2-Cl-GO-1 ve MoS_2-Cl-GO-2 olarak adlandırılmıştır. Optimum potansiyel aralığı belirlendikten sonra, sentez, daha verimli koşulları belirlemek amacıyla farklı döngü sayıları (10, 20, 30, 40 ve 50) ile gerçekleştirilmiştir. Elde edilen bileşikler sırasıyla MoS_2-Cl-GO -10, MoS_2-Cl-GO -20, MoS_2-Cl-GO-30, MoS_2-Cl-GO-40 ve MoS_2-Cl-GO-50 olarak adlandırılmıştır. Ardından, reaktantların konsantrasyonlarını optimize etmek için deneyler yapılmıştır; bu reaktantlar sülfürik asit (0.1 M, 0.5 M, 1.0 M, 2.0 M, 3.0 M, 4.0 M, 5.0 M ve 6.0 M) ve sodyum molibdat (0.05 M, 0.10 M, 0.15 M, 0.2 M, 0.3 M) idi. Elektrotlar, sülfürik asit optimizasyonu için şu şekilde etiketlenmiştir: MoS_2-Cl-GO-SA-1, MoS_2- Cl-GO -SA-2, MoS_2-Cl-GO-SA-3, MoS_2- Cl-GO -SA-4, MoS_2-Cl-GO-SA-5, MoS_2-Cl-GO-SA-6, MoS_2-Cl-GO-SA-7 ve MoS_2-Cl-GO-SA-8. Sodyum molibdat konsantrasyonunu optimize etmek amacıyla elektrotlar MoS_2-Cl-GO-SM-1, MoS_2-Cl-GO-SM-2, MoS_2-Cl-GO-SM-3, MoS_2- Cl-GO -SM-4 ve MoS_2- Cl-GO -SM-5 olarak etiketlenmiştir. MoS_2-klor-doplu grafen oksit (Cl-GO) elektrotlarının deney şeması **Şekil 3.2**'de gösterilmektedir.

2H-MoS_2-P-GO Kompozit Elektrodu Sentezinde, fosfor katkılı grafen oksit elektrotlarının elektrokimyasal hazırlanışı, kalem grafit elektrotu kullanılarak, zarar verici kimyasallar kullanılmadan, düşük maliyetle ve oda sıcaklığında, tek adımda kronoamperometri yöntemiyle gerçekleştirilmiştir. Elektrotu üretmek için Şekil 'de görüldüğü gibi bir düzenek hazırlanmıştır. Geleneksel bir 3-elektrotlu sistem kullanılmıştır. Karşı elektrot olarak platin tel (%99,9) ve referans elektrot olarak Ag/AgCl (3.0 M KCl) kullanılmıştır. P-doplu grafen oksit (P-GO) elektrotları, 5.0

M fosforik asit (Merck, %98) çözeltisinde, farklı potansiyel aralıklarında (1.9 V; 2.1 V; 2.3 V; 2.5 V) kronoamperometri yöntemiyle üretilmiştir.



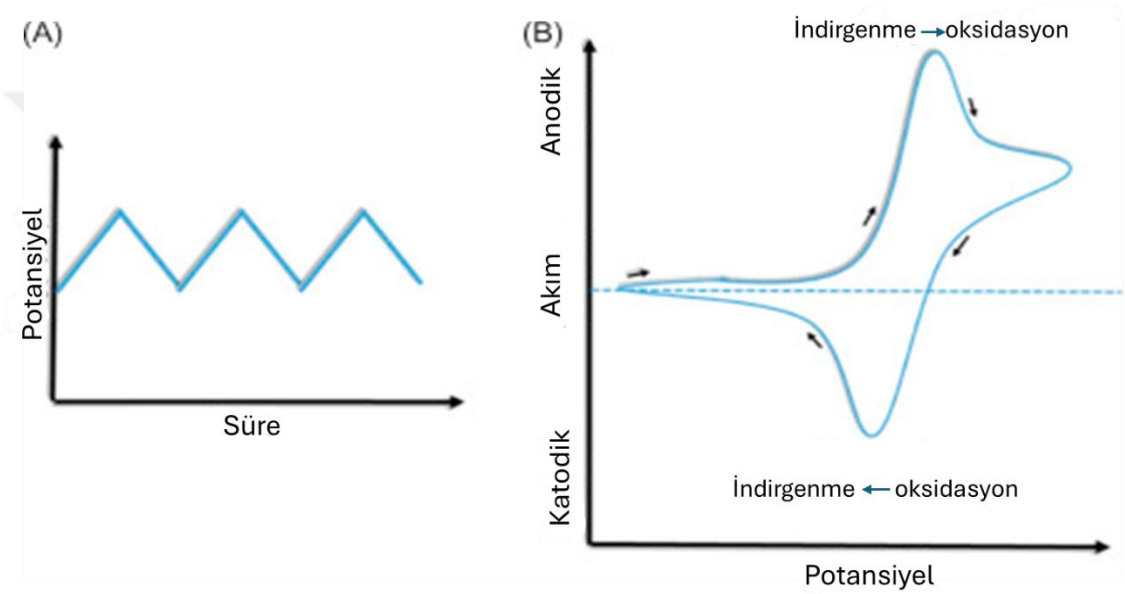
Şekil 3.2 2H-MoS_2@Cl-GO elektrotlarının deney şeması

3.3 Dönüşümlü Voltametri

Voltametri, bir çalışma veya indikatör elektrodun polarize edildiği koşullarda, uygulanan potansiyelin bir fonksiyonu olarak akımın ölçülmesiyle analit hakkında bilgi sağlayan elektroanalitik yöntemlerin genel adıdır. Voltametri yönteminde, uygulanan potansiyel ve ölçülen akım değerlerinden elde edilen grafikler voltamogram olarak adlandırılır. Bu yöntemlerde genellikle çalışma, referans ve karşıt elektrottan oluşan üç elektrotlu sistemler kullanılır.

Dönüşümlü voltametri (CV), elektrokimyasal analizde yaygın olarak tercih edilen bir tekniktir. Bu yöntemde, potansiyel zamanla doğrusal bir şekilde artırılarak

taranır ve ardından ters yönde çevrilerek başlangıç noktasına geri dönülür. Dönüşümlü voltametri, hem elektrokimyasal olayların nitel analizi hem de nicel çalışmalarda kullanılabilir. Nitel analizde pik potansiyelleri, nicel analizde ise pik akım değerleri ile analit derişimi arasındaki ilişki değerlendirilir. Elektrodaki redoks dengesi, Nernst denklemiyle hesaplanabilir: Başlangıçta, uygulanan potansiyel E, redoks çiftinin potansiyeli bir redoks çiftinin denge durumundaki potansiyelinden (Eref, referans potansiyel) küçükse, indirgenmiş tür daha fazladır ve akım yoktur. Uygulanan potansiyel Eref'ye yaklaştıkça denge oksitlenmiş tür lehine kayar ve akım artar. (bkz. Şekil 3.3) [69], [70].

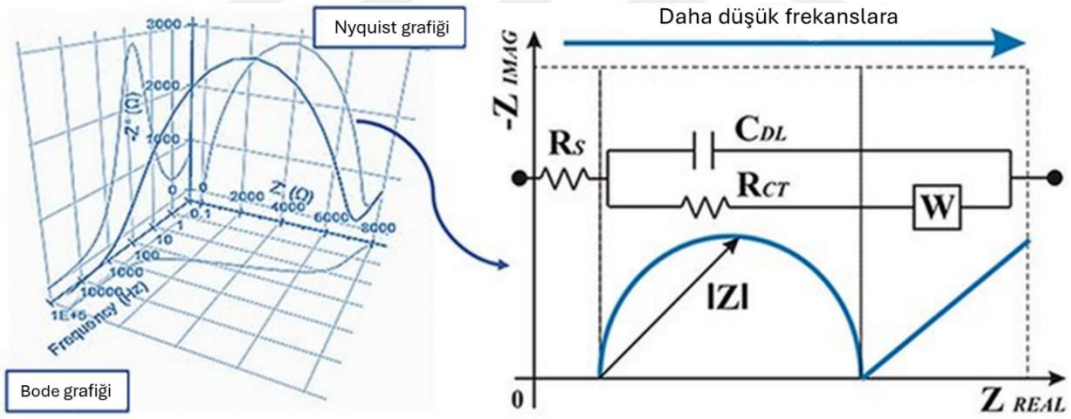


Şekil 3.3 Çalışma elektroduna uygulanan doğrusal potansiyel taraması (solda) ve elde edilen dönüşümlü voltammogram (sağda) [71].

3.4 Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi (EIS)

Elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS), sabit bir potansiyelde frekansın fonksiyonu olarak sinyalleri inceleyen elektroanalitik bir tekniktir. Geleneksel elektrokimyasal yöntemlerin akım, yük veya potansiyel zaman ilişkilerini incelemesine karşın, EIS geniş bir frekans aralığında detaylı analizler yapma olanağı sunar. Bu özellik, elektrokimyasal sistemlerin dinamik davranışlarını anlamada EIS'i benzersiz kılar. EIS, redoks reaksiyonları, adsorpsiyon, kütle transferi gibi elektrot yüzeyinde gerçekleşen süreçlerin yanı sıra gözenekli elektrotlar ve çözelti direnci gibi geometrik etkilerin değerlendirilmesinde de kullanılır. Ayrıca, enerji depolama cihazları (piller, süperkapasitörler), korozyon,

sensörler, iletken polimerler ve biyolojik membranlar gibi çok çeşitli alanlarda yaygın uygulamalara sahiptir. Elde edilen grafikler, sistemin empedans özelliklerini değerlendirmede önemli bir rol oynar. Nyquist grafikleri, gerçek empedansın hayali empedansa karşı çizildiği karmaşık düzlem grafikleri olarak, sistemin yük transferi ve difüzyon özelliklerini görselleştirir. Bode grafikleri ise empedans büyüklüğü ile faz açısını frekansla ilişkilendirerek daha geniş bir analiz sağlar. EIS analizlerinde sıklıkla Randles devresi gibi eşdeğer devre modelleri kullanılır. Bu devre, çift tabaka kapasitansı, yük transfer direnci ve Warburg empedansı gibi temel bileşenleri içerir. Örneğin, yüksek frekanslarda yük transfer direnci ve çift tabaka kapasitans bir yarım daire oluştururken, düşük frekanslarda Warburg empedansı nedeniyle eğri doğrusal bir hale gelir. Şekil 3.4, difüzyonlu redoks sistemi için Nyquist grafiğini ve Warburg empedansının toplam empedans üzerindeki etkisini göstermektedir. EIS, doğru veri analizi ve sistem karakterizasyonu sağlayarak, elektrokimyasal süreçlerin anlaşılmasını ve malzeme performansının iyileştirilmesini destekler [72].



Şekil 3.4 Karmaşık düzlem Nyquist ve Bode grafiklerinin 3D diyagram içindeki izdüşümleri (solda). Çift katman kapasitansı ve yük aktarım direnci (yarım daire çapı, RCT) olmak üzere iki parametre Nyquist grafiğinden çıkarılır (sağda) [73].

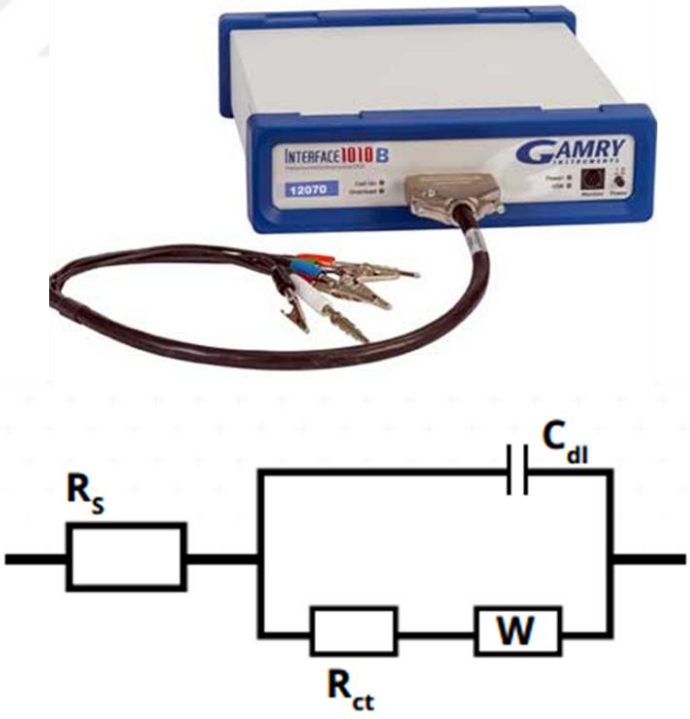
Çözelti Direnci (Rs), diğer bir deyişle ohmik direnç, elektrot ve çözelti dirençlerini kapsar ve elektrot/elektrolit temasında oluşan direnci ifade eder. Rs, çözeltinin iletkenliği ile doğrudan ilişkilidir ve aynı zamanda elektrot bağlantılarının oluşturduğu direnç olarak da bilinir. **Yük Transfer Direnci (Rct)**, EIS analizlerinden elde edilen yük transfer direnci, elektrot kinetiğini değerlendirmek için kullanılır. Düşük Rct değeri, elektrot yüzeyindeki redoks reaksiyonlarının kinetiği için daha yüksek bir etkinlik gösterir. Ayrıca Rct, elektrot/elektrolit

arayüzündeki elektron transferini tanımlamada kritik bir parametredir. Tarama hızına bağlı olarak kontrol edilen elektrokimyasal reaksiyonlarda, yük transfer direnci korozyon süreçlerinde de önemli bir role sahiptir. **Çift Tabaka Kapasitansı (Cdl)**, elektrot/elektrolit arayüzünün kapasitif özelliklerini tanımlar ve sistemin toplam kapasitansının belirlenmesinde kullanılır. Cdl değerleri, kapasitif davranışın analizi için önemli bilgiler sağlar ve elektrot yüzeyinin kapasite özellikleri hakkında yorum yapılmasına olanak tanır. **Warburg Empedansı (W)**: Elektrokimyasal empedans, malzemelerin arayüzey ve kitlesel özelliklerini anlamak ve ilgili fizikokimyasal parametreleri ölçmek için yaygın bir yöntemdir. Warburg difüzyon bölgesi, genellikle Nyquist grafiğinde 45° eğimli bir çizgi olarak görülür ve iyonların gözenekli bir elektrottaki difüzyonu ile ilişkilidir. W empedansı, difüzyon kontrollü reaksiyonların karakterizasyonunda temel bir devre elemanı olarak değerlendirilir. Bu parametreler, elektrokimyasal süreçlerin detaylı analizinde ve sistem performansının iyileştirilmesinde kritik bir role sahiptir [72].

3.5 Karakterizasyon Yöntemleri

X-ışını kırınımı (XRD) analizi, PANalytical X'Pert PRO sistemi kullanılarak yapılmıştır. Bu sistem, CuKα radyasyonu (λ = 1.54 Å) ile 10°–90° aralığında ve 1°/dakika hızında tarama gerçekleştirilmiştir. Bu analiz, örneklerin kristal yapısındaki değişiklikleri ve faz dönüşümlerini incelemek amacıyla kullanılmıştır. Sonuçların analizi, PDXL yazılımı kullanılarak yapıldı ve kütüphane verileriyle karşılaştırıldı. Örneklerin yüzey morfolojisi, bileşimi ve yapısı, Zeiss EVO LS10 taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile farklı büyütme seviyelerinde incelenmiştir. SEM, enerji dağılmış X-ışını spektrometresi (EDS) ile kullanılarak, örneklerin kimyasal bileşimi hakkında daha fazla bilgi edinilmiştir. SEM analizi sırasında örnekler, 30 mA akımda 40 saniye boyunca Au-Pd tabakasıyla kaplanmıştır. Bu kaplama, örneklerin yüzey özelliklerini geliştirmek ve yüksek kaliteli görüntüler elde etmek için yapılmıştır. Tüm elektrotlarındaki fonksiyonel gruplar, X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS) ile analiz edilmiştir. XPS analizleri, Thermo Scientific K-Alpha sistemi kullanılarak gerçekleştirilmiştir ve bu sistemde Al Kα kaynağı kullanılmıştır. XPS, yüzeydeki elementel bileşenleri ve kimyasal bağları belirlemek için kullanılır ve özellikle materyallerin yüzeyindeki oksitlenme, indirgemenin veya diğer kimyasal değişikliklerin anlaşılmasına yardımcı olur.

Raman spektroskopisi, Thermo Scientific DXR Raman cihazı ile yapılmıştır. Bu cihaz, lazer uyarımı kullanarak malzemenin yapısını ve fonksiyonel gruplarını incelemiştir. Raman spektroskopisi, özellikle moleküler düzeydeki titreşimleri analiz ederek materyalin kimyasal yapısını ve yapısal değişikliklerini anlamada oldukça etkili bir tekniktir. Elektrokimyasal testler, bir üç elektrotlu sistem kullanılarak yapıldı; çalışma elektrodu olarak kurşun kalem grafiti elektrotu, referans elektrodu olarak Ag/AgCl elektrodu (3 M KCl içinde), karşıt elektrot olarak ise Pt tel elektrodu kullanıldı. Elektrokimyasal özelliklerin değerlendirilmesi, 1.0 M H_2SO_4 içeren bir çözeltide 0.0 ile 1.2 V arasında, 50 mV/s hızında dönüşümlü voltametri (CV) ile gerçekleştirildi. Ayrıca, EIS testleri, Interface 1010B Potansiyostat kullanılarak, 0.01 ile 20,000 Hz arasında bir frekans aralığında ve 5 mV potansiyel ile 1.0 M H_2SO_4 çözeltisinde yapıldı. Galvanostatik şarj-deşarj deneyleri, 0.0 ile 1.2 V arasında, her bir elektrot için belirlenmiş akım yoğunlukları ile 5.000 ila 10.000 döngüye kadar 1.0 M sülfürik asit çözeltisinde gerçekleştirildi. Her EIS spektrumu, Şekil 3.5'te gösterilen bir eşdeğer devre modeli kullanılarak analiz edildi ve her birinin uyum hatası %5'ten az oldu.



Şekil 3.5 Gamry Interface 1010B Potentiostat cihazı ve elektrokimyasal empedans spektroskopisi spektrumlarına uymak için kullanılan eşdeğer devre modeli

4
SONUÇ

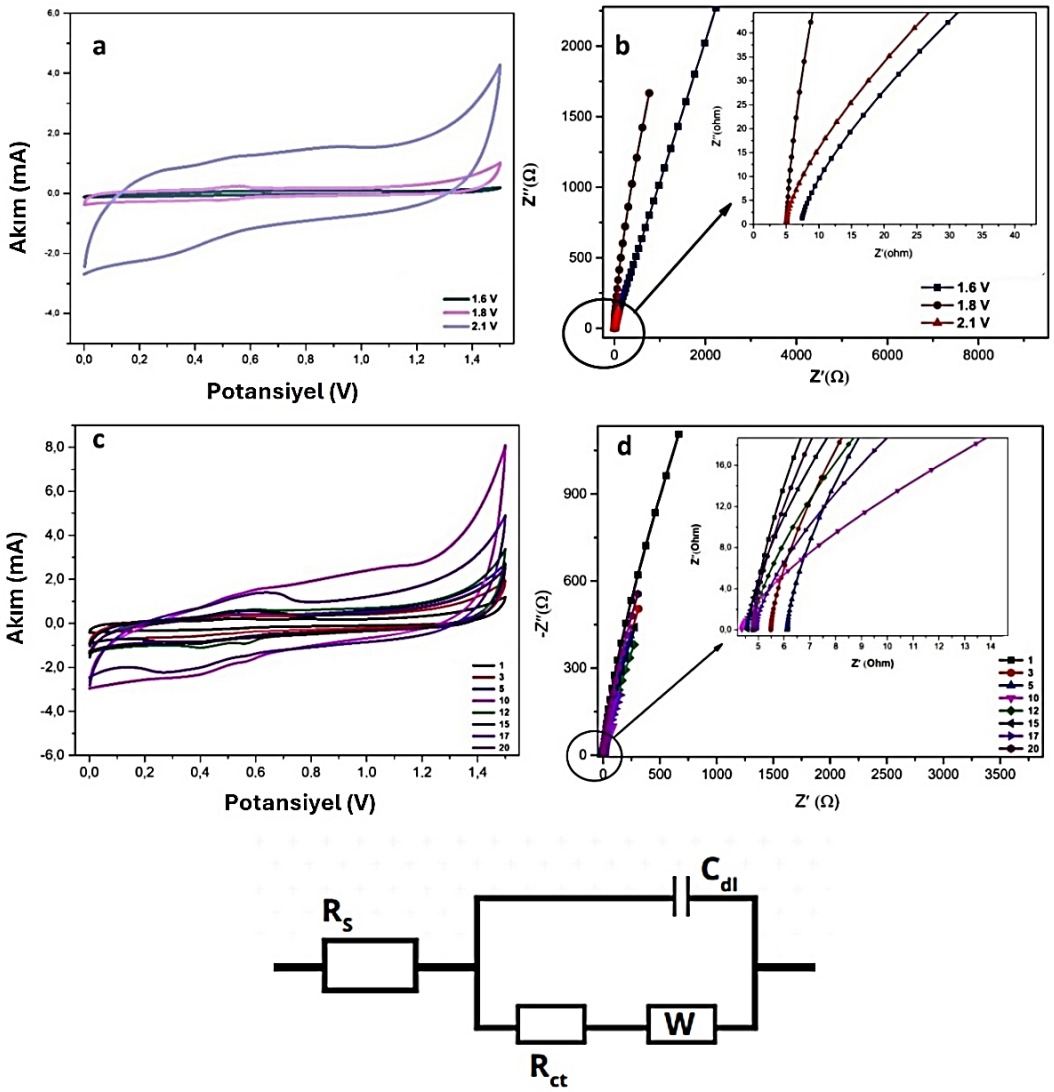
4.1 Kükürt Katkılı Grafen Oksit (S-GO) Elektrotların Karakterizasyonu

4.1.1 S-GO'in Sentezi

SGO-V1.6, SGO-V1.8 ve SGO-V2.1, tek adımlı kronoamperometri (CA) tekniği kullanılarak hazırlanmıştır. 2.1V'de hazırlanan SGO-V2.1 elektrodu, en yüksek pik akımını ve kapasitif performansı sergileyerek üstün elektrokimyasal aktivite göstermiştir (Şekil 4.1a). Ardından, SGV2.1 optimizasyonu kullanılarak SG1, SG3, SGO-5, SGO-10, SGO-12 ve SGO-20 elektrotları tek adımlı CA ile sentezlenmiştir. Süperkapasitör elektrotlarının kapasitif davranışı, döngüsel voltametri (CV) ve elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) kullanılarak analiz edilmiştir, bu da Şekil 4.1'de gösterilmiştir. Şekil 4.1c'deki voltamogramlar, 1 ile 10 dakika arasındaki zaman diliminde pik akımının arttığını göstermektedir, bu da elektrotun daha uzun hazırlık sürelerinde daha elektrokimyasal aktif hale geldiğini göstermektedir [43]. Ayrıca, 10 dakikadan sonra, akımda belirgin bir artış ve voltamogramların dikdörtgen şeklinin değişmesi gözlemlenmiştir. Bu sonuçlar, modifikasyon süreci sırasında oksijen içeriğinin artmasıyla elektrotların oksijen, fonksiyonel gruplar, kusur bölgeleri ve gözenekli yapılarının arttığını göstermektedir. Şekil 4.1a ve 4.1c'deki voltamogramlar, dikdörtgen şeklinin, redoks pikin artışı nedeniyle distorsiyona uğradığını göstermektedir. Bu durum, kükürtün heteroatom doping için yüksek reaktivite, elektron çekme karakteri ve kolay polarize olma özelliği nedeniyle çok reaktif olduğunu kanıtlamaktadır. Şekil 1c'de 17 dakikadan kısa sürelerde gözlemlenen redoks çift aktivitesi, elektrot materyalinin modifikasyonu sırasında meydana gelen bir dizi anahtarlama sürecine bağlanabilir. Başlangıçta, elektrot yüzeyine hidroksil (-OH), karboksil (-COOH) ve

karbonil (-C=O) grupları gibi oksijen içeren fonksiyonel gruplar elektro-kimyasal oksidasyonla eklenir [74]. Bu gruplar, Faradaik reaksiyonları kolaylaştırarak gözlemlenen redoks aktivitesine katkıda bulunur. İkinci olarak, kükürt dopinginin rolü özel bir öneme sahiptir. Kükürt atomlarının karbon yapısına dahil edilmesi, kükürtün yüksek reaktivitesi, elektron çekici doğası ve polarize olma özellikleri nedeniyle elektrokimyasal özelliklerin iyileşmesine yol açar. Ayrıca, doping süreci, elektrot üzerindeki kusur yoğunluğunu artırarak redoks reaksiyonları için ek aktif bölgeler oluşturur. Ayrıca, hazırlık süreci sırasında sabit bir potansiyelin uygulanması, su moleküllerinin oksidasyonunu sağlayarak hidroksil radikalleri ve diğer oksijen türlerinin oluşumuna yol açar. Bu reaksiyonlar, grafit katmanlarının genişlemesine neden olarak, grafen benzeri yapıların ve kusurlu bölgelerin oluşmasını sağlar, bu da gözlemlenen redoks aktivitesini artırır. Ayrıca, kullanılan asidik ortamda, sülfürik asit ile denge reaksiyonları yoluyla sülfonuyum iyonları (HSO_4^-) üretilir. Bu iyonlar, elektrot yüzeyi ile etkileşime girerek Faradaik reaksiyonları güçlendirir. Özetle, fonksiyonel grup oluşumu, kükürt doping, kusur oluşumu ve sülfonuyum iyonlarıyla etkileşim süreçleri, 17 dakikadan kısa sürelerdeki voltamogramlarda gözlemlenen redoks aktivitesinin nedeni olarak bir arada rol oynamaktadır [75]. S-doplu karbon tabanlı elektrotlar, Faradaik redoks reaksiyonlarına girer ve bu da artan yanıltıcı kapasitans ile sonuçlanır. Sabit potansiyel altında oksidasyon süreci sırasında oksijen içeren gruplar oluşur ve bu, grafit katmanlarının açılmasına yol açar. Uygulanan sabit potansiyel etkisi altında su molekülleri oksitlenerek hidroksil gruplarını oluşturur. Yüksek potansiyellerde oksijen radikallerinin oluşumu da grafit katmanlarının genişlemesine katkıda bulunur. Bu, kusurlu bölgelerin görünmesini sağlar. S-doplu GO oluşumu sırasında, sülfürik asit ile denge reaksiyonu nedeniyle çevrede sülfonuyum iyonları (HSO_4^-) bulunur. Şekil 3.1'de, kronoamperometri yöntemiyle 5 M H_2SO_4 elektrolitinde 1.65 V, 1.8 V ve 2.1 V potansiyellerde sentezlenen sülfür-doplu grafen oksit elektrotlarının mekanizması gösterilmektedir. XPS'ye göre, sentezlenen grafen oksit elektrotlarının yapısı hidroksil (OH), epoksi (C-O-C), karboksilik (COOH) ve sülfat (SOx) gruplarını içermektedir. Elektrot yüzeyinde meydana gelen oksidasyon süreci sonucunda, uygulanan potansiyelle orantılı olarak oksijen ve sülfür gruplarının grafit elektrot yüzeyine nüfuz ettiği gözlemlenmiştir. Ayrıca, sülfürün grafen oksit yapısına dahil edilmesi, kükürt içeren gruplar eklenerek elektrokimyasal aktivitesini artırır. Modifiye edilmiş elektrotların elektrokimyasal

özellikleri, EIS analizi ile belirlenmiştir. Her spektrum, Şekil 4.1'de gösterilen bir eşdeğer devre modeliyle uyarlanmıştır. Analiz, çözünürlük direnci (Rs), şarj transfer direnci (Rct), çift katman kapasitansı (Cdl) ve Warburg empedansı (W) değerlerini incelemiştir. Rct değerleri elektrokimyasal reaksiyonlarla ilişkilidir. Cdl değerleri, elektrotun kapasitif özellikleri hakkında bilgi verirken, W değerleri ise mobil iyonların gözenekli elektrot yüzeyine difüzyon hızını gösterir. Şekil 4.1b ve 4.1d, sülfür-doplu grafen oksit tabanlı elektrotların uygun elektrokimyasal empedans spektrumlarını göstermektedir. Analiz, aynı 5M H_2SO_4 çözüm bileşiminde yapılmış ve her elektrot için neredeyse aynı çözünürlük direnci elde edilmiştir. En yüksek mobil iyon difüzyonu SGO-V2.1 ve SGO-10'da gözlemlenmiştir (Tablo 4.1 ve 4.2'ye bakınız). SGO-10'un EIS spektrumları, kükürt modifiye edilmiş fonksiyonel grupların etkisiyle grafit pul tabakalarının grafen pul tabakalarına dönüşmesi sırasında PGE (kalem grafit elektrodu) yüzeyinde artan kapasitif özellikler ve elektrokimyasal aktiviteyi göstermektedir (Şekil 4.1b ve 4.1d'ye bakınız). CV ve EIS analizlerine dayalı olarak, optimal elektrot bileşimlerinin 10 dakika süreyle hazırlanan SGO-10 elektrotları olduğu belirlenmiştir.



Şekil 4.1 (a) SGO-V1.6, SGO-V1.8 ve SGO-V2.1'in dönüşümlü voltammogramları ve (b) elektrokimyasal empedans spektrumları, (c) SGO-1, SGO-3, SGO-5, SGO-10, SGO-12, SGO-15, SGO-17 ve SGO-20'nin voltammogramları ve (d) elektrokimyasal empedans spektrumları

Tablo 4.1 SGO-V1.6, SGO-V1.8 ve SGO-V2.1 elektrotları için Rs, Rct, Cdl ve W değerleri

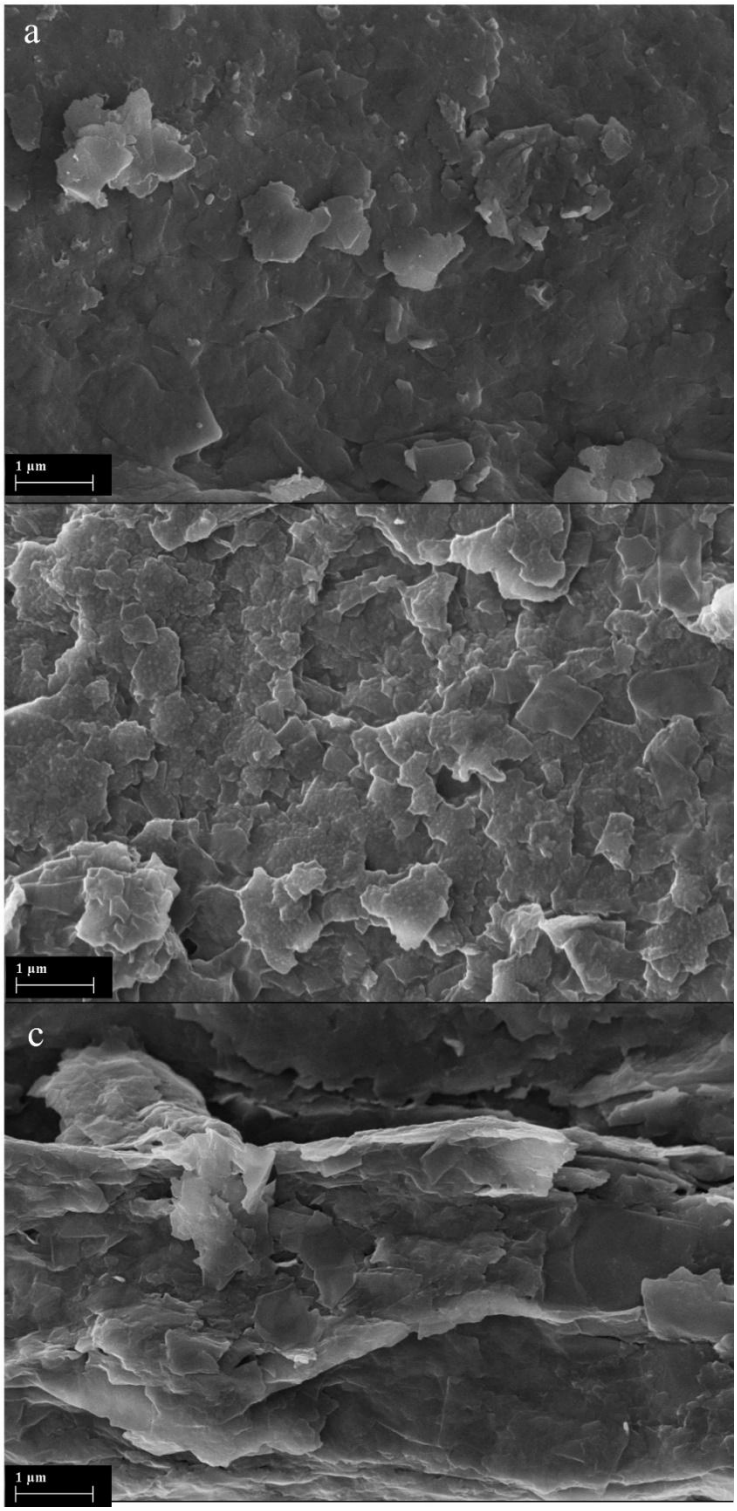
Potensiyel /V	Rs / Ω	Cdl/F×10-6	Rct / Ω	W×10-6
1.65	7.30	5.479	134.5	349.7
1.8	5.10	537.7	81.0	824.3
2.1	5.02	367.5	8.02	761.3

Tablo 4.2 SGO-1, SGO-3, SGO-5, SG10, SGO-12, SGO-15, SGO-17 ve SGO-20'nin karşılık gelen Rs, Rct, Cdl ve W değerleri

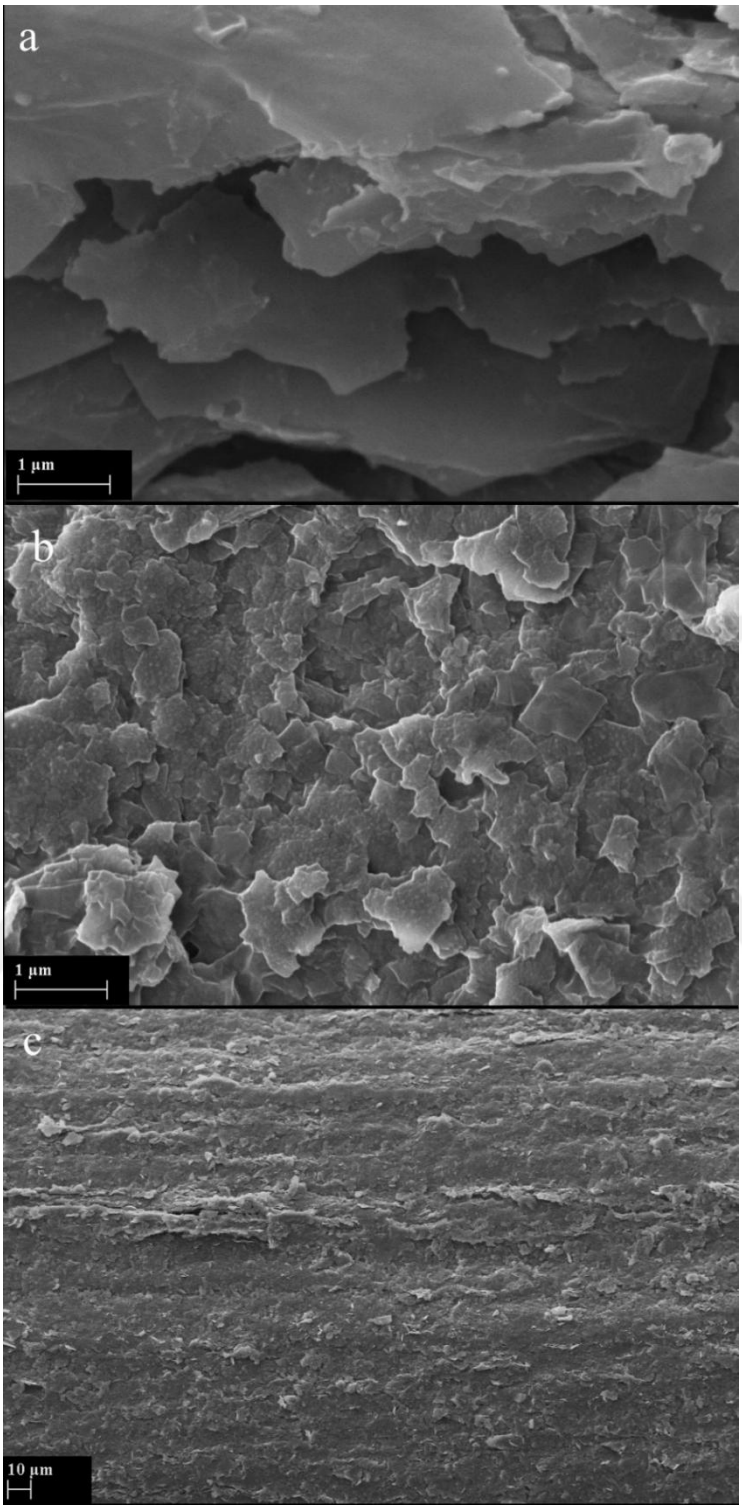
Süre / t/dk	Rs / Ω	Cdl/F×10^{-6}	Rct / Ω	W×10^{-6}
1	**4.76**	**537.3**	**5,5**	**796.1**
3	**5.48**	**116.4**	**5.,5**	**175.4**
5	**6.11**	**162.4**	**6.,1**	**208.1**
10	**4.36**	**218.3**	**4,02**	**984**
12	**4.78**	**109.1**	**6,33**	**246.7**
15	**4.58**	**124.7**	**6,98**	**203.9**
17	**4.90**	**209**	**5.85**	**452.3**
20	**4.80**	**129.4**	**6.97**	**150.6**

4.1.2 Sülfür Katkılı Grafen Oksitlerin (S-GO) Karakterizasyonu

S-GO elektrotlarının morfolojik özelliklerini karakterize etmek için SEM analizi kullanılmıştır. Şekil 4.2, farklı zaman aralıklarında PGE yüzeyinde hazırlanan S-GO-1, S-GO-10 ve S-GO-20 elektrotlarını göstermektedir. Şekil 4.3 ise PGE yüzeyinde elektrokimyasal olarak sentezlenmiş S-GO-10'un çeşitli büyütmelerde alınmış SEM görüntülerini sunmaktadır. Daha yüksek büyütmelerde, optimum SG10 elektrotunda PGE yüzeyinde grafen oksit tabakalarının oluşumu açıkça gözlemlenmiştir (Şekil 4.3). Şekil 4.2a, S-GO1 elektrodunun grafen oksit tabakalarının henüz oluşmadığını göstermektedir. Buna karşın, Şekil 4.2c, SGO-20 elektrotunda aşırı katlanma ve istiflenme olduğunu ortaya koymaktadır; bunun kapasitif davranış üzerinde olumsuz bir etki yarattığı düşünülmektedir. Burada oluşan tabakaların optik olarak geçirgen olmadığı belirtilmiştir [76]. Elektrot yüzeyleri sülfür fonksiyonel grupları ile modifiye edilmiştir.



Şekil 4.2 (a) S-GO-1, (b) S-GO-10 ve (c) S-GO-20'nin 10.000× büyütme SEM görüntüleri

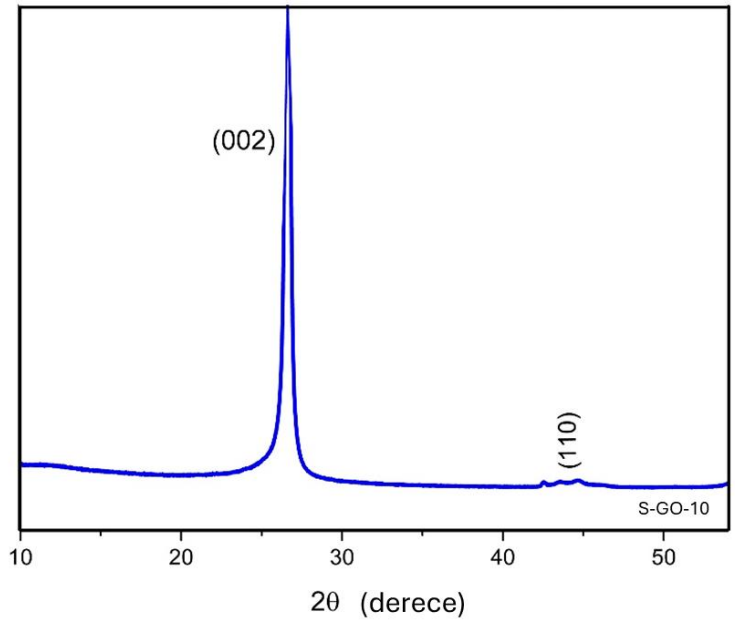


Şekil 4.3 SGO-10'un (a) 40.000×, (b) 10.000× ve (c) 1000× büyütmelerdeki SEM görüntüleri.

X-ışını Kırınımı (XRD) Analizi, SG10 elektrodunun kristal yapısını belirlemek için gerçekleştirilmiştir. Numune, elektrokimyasal karakterizasyona dayanarak optimal olduğu belirlenen 2.1 V sabit potansiyelinde ve 5M sülfürik asit içerisinde 10 dakika süreyle kronoamperometri (CA) yöntemiyle hazırlanmıştır. Kristal tepe

noktaları Şekil 4.4'te gösterilmektedir. X-ışını kırınımı deseni, elde edilen bileşiklerin kristal yapıda olduğunu ortaya koymaktadır. Bu tepelerin şiddeti, SEM görüntüleri ile uyumlu olup bu SGO yapısının oluşumunu temsil etmektedir.

Şekil 4.4'teki XRD deseni, karakteristik bir (002) pikini yaklaşık 26° (2θ) civarında gösteren sülfür-doplu grafen oksit ile örtüşmektedir. Bununla birlikte, grafitik pikin gözlenen genişlemesi, sülfür doplamasına bağlı olarak kristallikte azalma olduğunu işaret etmektedir ve bu durum, referans çalışmalardaki bulgularla tutarlıdır. Ayrıca, yaklaşık 43° civarında görülen daha küçük bir pik, sülfür doplamasına atfedilmekte olup, malzeme yapısındaki doplama etkisini daha da doğrulamaktadır [74].



Şekil 4.4 S-GO10 elektrodunun XRD deseni

4.2 MoS_2 S-GO Elektrotların Sentezi ve Karakterizasyonu

4.2.1 MoS_2-bazlı Elektrotların Sentezi

MoS_2 bazlı Elektrotlar, 1 M sülfürik asit ve 0.1 M sodyum molibdat çözeltisi kullanılarak, farklı potansiyel aralıklarında (-1.6 V) – (1.0 V), (-1.4 V) – (0.0 V) ve (-1.6 V) – (0.4 V) arasında 20 döngüde yapılan dönüşümlü voltametrisi (CV) taramaları ile hazırlanmıştır. Elde edilen elektrotlar sırasıyla MoS@S-GO-1, MoS@S-GO-2 ve MoS@S-GO olarak adlandırılmıştır [92]. MoS_2'nin tek adımlı sentezi için olası bir elektrokimyasal mekanizma, Eşitlikler (4.1)–(5.5) ile açıklanmıştır [43], [77] [78]. Bu reaksiyonlar, süreçteki olası reaksiyonları

özetlemektedir. Sentez, molibden türlerinin indirgenmesi ile başlar. Başlangıçta sülfürik asit, Eşitlik (4.1)' de gösterildiği gibi eş zamanlı su oluşumuyla birlikte sülfüröz aside indirgenir. Daha sonra, sülfüröz asit Eşitlik (4.2)'de gösterildiği gibi elementel sülfür oluşturmak için daha fazla indirgenmeye uğrar. Bu elementel sülfür daha sonra Eşitlik (4.3)'te gösterildiği gibi sülfür iyonlarına indirgenir. Sülfür iyonları asidik ortamda molibdat iyonları ile reaksiyona girerek Eşitlik (4.4)'te açıklandığı gibi tiyomolibdat iyonlarını oluşturur. Son olarak, tiyomolibdat iyonları hidrojen sülfür varlığında molibden disülfüre indirgenir ve böylece Eşitlik (4.5)'te gösterildiği gibi reaksiyon dizisi tamamlanır [43], [44], [79]. Bu süreçte oluşan ara ürünler, çekirdeklenme ve büyüme süreçlerinden geçerek 2H-MoS_2 nanoparçacıkları veya ince filmlerinin oluşumuna yol açar [77], [80].

$$2H_2SO_4 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2SO_3 + 2H_2O \quad (4.1)$$

$$H_2SO_3 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow S + 3H_2O \quad (4.2)$$

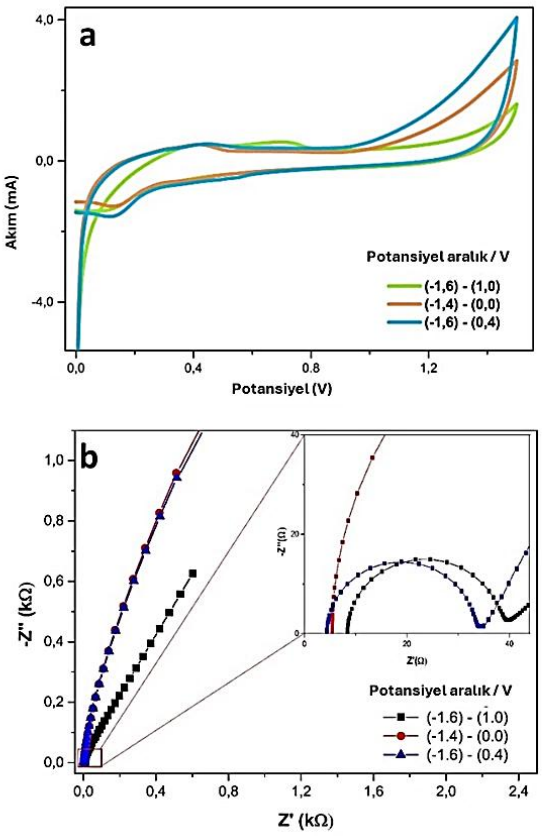
$$S + 2e^- \rightarrow S^{2-} \quad (4.3)$$

$$MoO_4^{2-} + 4S^{2-} + 8H^+ \rightarrow MoS_4^{2-} + 4H_2O \quad (4.4)$$

$$MoS_4^{2-} + 2H^+ + 2e^- \rightarrow MoS_2 + 2HS^- \quad (4.5)$$

Hazırlanan elektrotların kapasitif davranışını incelemek için, 0 V ile 1.3 V potansiyel aralığında, 1.0 M sülfürik asit içerisinde dönüşümlü voltametri taramaları alınmıştır (Şekil 4.5a). Şekil 5a'da gösterilen -1.6V ila 0.4V aralığı, en yüksek pik akımı ve psödokapasitif davranışı sergileyerek elektrotlar için optimum çalışma aralığı olduğunu göstermektedir. Şekil 4.5b'deki EIS spektrumu da bu sonucu desteklemektedir, çünkü bu aralıkta Rc ve Rs değerleri daha düşük, Warburg empedansı ise daha yüksektir (Tablo 3.3). Ayrıca elektrot yüzeyi, bu aralıkta daha belirgin bir psödokapasitif davranış sergilemektedir. Ayrıca, elektrolit bu aralıkta daha yüksek iletkenlik gösterdiğinden Rc ve Rs değerleri azalır. Dahası, Warburg empedansı bu aralıkta daha yüksektir, bu da iyon difüzyonunun daha kolay olduğunu göstermektedir. Şekil 4.5'te sunulan sonuçlar, -1.6V ila 0.4V aralığının elektrotlar için en uygun çalışma aralığı olduğunu ve bu aralığın sonraki deneylerde kullanıldığını göstermektedir [43]. Tüm CV eğrilerinde 0 V'de gözlenen negatif akım, şarj-deşarj döngüleri sırasında elektrot malzemelerinde meydana

gelen elektrokimyasal süreçlere atfedilmektedir. Özellikle, MoS_2 bazlı elektrotlarda 0 V'de gözlenen negatif akım, kapasitif deşarj süreci ile ilişkilendirilmektedir Bu potansiyelde, malzeme depolanan yükü elektrolite bırakır ve sistem kapasitif deşarj geçirirken negatif bir akım akışına neden olur. Bu davranış hem kapasitif hem de Faradaik süreçleri kapsayan elektrotun elektrokimyasal aktivitesinin tipik bir özelliğidir. Ek olarak, MoS_2'nin elektrokimyasal sentezi ve çevrimleri sırasında, iyon interkalasyonu ve potansiyele bağlı yapısal yeniden düzenlemeler, 0 V civarında en belirgin hale gelir. Bu süreçler, elektrotun tersinir redoks reaksiyonları veya yük transfer süreçleri geçirmesiyle gözlenen negatif akıma katkıda bulunur. 0 V civarındaki belirgin kapasitif etki, malzemenin elektrokimyasal özelliklerinin doğrudan bir sonucudur ve potansiyel taraması sırasında yük salınımı veya emilimini yansıtır. Bu nedenle, CV taramalarında MoS_2 bazlı elektrot malzemelerinde 0 V'de gözlenen negatif akım, malzemenin içsel elektrokimyasal süreçlerini yansıtan tipik ve beklenen bir özelliktir [81], [82].



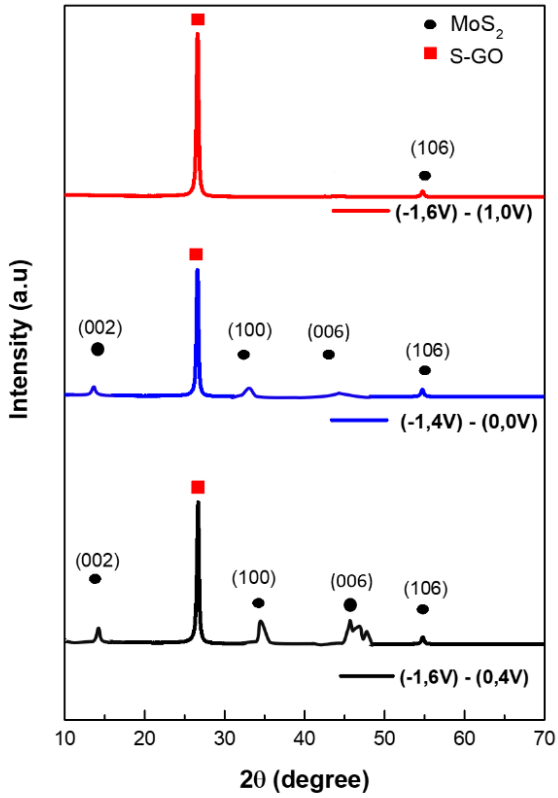
Şekil 4.5 (a) Farklı potansiyel aralıklarında hazırlanan 2H-MoS_2@S-GO elektrotların dönüşümlü voltammogramları ve (**b)** EIS spektrumları (sırasıyla MoS@S-GO-1, MoS@S-GO-2 ve MoS@S-GO)

Tablo 4.3 Farklı potansiyel aralıklarında hazırlanan MoS@S-GO-1, MoS@S-GO-2 ve MoS@S-GO elektrotlarının Rs, Rct, Cdl ve W değerleri.

Elektrot	Potensiyel Aralık /V	Rs / Ω	Cdl/F×10-6	Rct / Ω
MoS@S-GO-1	**-1,6 – 1,0**	**8.232**	**155.3**	**29.13**
MoS@S-GO-2	**-1,4 - 0,0**	**5.408**	**861.4**	**166.7**
MoS@S-GO	**-1,6 - 0,4**	**4.630**	**796.1**	**28.80**

4.2.2 MoS_2 S-GO'nın Karakterizasyonu

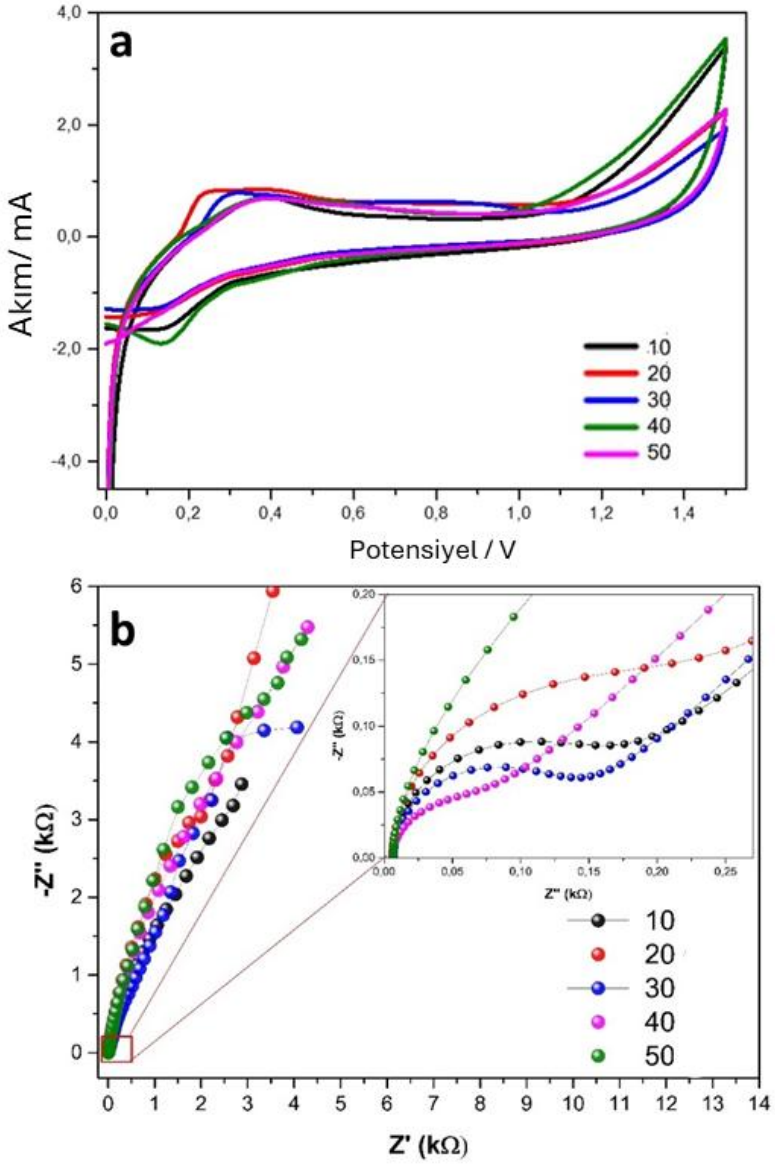
X-ışını kırınımı (XRD) analizleri, MoS_2'nin S-GO yapısına dahil edilmesiyle meydana gelen yapısal değişimleri incelemek amacıyla gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.6'da, MoS@S-GO-1, MoS@S-GO-2 ve MoS@SO-G'nin tüm XRD spektrumlarında grafene ait temel karakteristik zirveler gösterilmiştir. Ayrıca, MoS@S-GO elektrotunda (-1.6V)–(+0.4V) potansiyel aralığında MoS_2'nin 2H (hekzagonal) fazına ait karakteristik zirvelerin varlığı, malzemenin oluşumunu desteklemektedir. 2H-MoS_2 modeli, yaklaşık 2θ = 14.5°'de (002) düzlemine karşılık gelen ve 6.3 Å'lik bir d aralığına sahip belirgin bir düşük kristallinite zirvesi sergilemektedir [53,112–114]. Bulk MoS_2'den farklı olarak, MoS@S-GO örneklerinde (002) düzleminin konumunda hafif bir sapma gözlemlenmiş olup, bu sapma yaklaşık 2θ = 14.5°'lik bir daha yüksek saçılma açısı göstermektedir. Bu durum, MoS@S-GO'nin iyi düzenlenmiş tabakalı yapısını koruduğunu göstermektedir [113]. MoS_2@S-GO'nin (002) yansımasındaki bu kayma, elektrodepozisyon işlemi sırasında S-GO ve MoS_2 tabakaları arasındaki etkileşimlere atfedilmekte olup, MoS_2'nin tabakalar arası mesafesinde değişimlere neden olmaktadır [113]. Grafen yapısına ait (002) düzlemine karşılık gelen 26.4°'de keskin bir pik gözlemlenmiştir. Bununla birlikte, MoS_2'ye ait kırınım zirvelerinin, özellikle (002) pikinin, grafenin dahil edilmesiyle azaldığı dikkat çekicidir [75], [83].



Şekil 4.6 Sırasıyla MoS@S-GO-1, MoS@S-GO-2 ve MoS@S-GO'nin XRD grafiği

Döngü sayısının optimizasyonu aşamasında, elektrotlar, -1.6V ila 0.4V arasındaki optimum potansiyel aralığında, 1M H_2SO_4 ve 0.1M Na_2MoO_4 çözeltisi içerisinde 10, 20, 30, 40 ve 50 döngü kullanılarak hazırlanmıştır. Elde edilen elektrotlar sırasıyla MoS@S-GO10, MoS@S-GO20, MoS@S-GO30, MoS@S-GO40 ve MoS@S-GO50 olarak adlandırılmıştır. Şekil 4.7a'da gösterilen voltamogramlardan da görülebileceği gibi, döngü sayısı, MoS_2 kaplı elektrotların indirgenme ve yükseltgenme zirvelerini ve psödokapasitif davranışlarını olumlu yönde etkilemektedir. Ayrıca, voltamogramda grafenin psödokapasitif davranış sergilediği ve EDLC'ye özgü dikdörtgen voltamogram özelliklerinden sapma gösterdiği açıkça görülmektedir [84]. İlk döngüler sırasında, MoS_2 yüzeyi, yüksek elektrokimyasal aktivite sergileyen ve elektrotların yüksek kapasitansına katkıda bulunan MoS_2-H^+ kompleksleri oluşturmak için yükseltgenmektedir [85]. Sonuç olarak, elektrotların kapasitansı, döngü sayısı 10'dan 40'a arttıkça yükselmektedir. Ancak, döngü sayısı 50'ye ulaştığında pik akımı düşmektedir [57]. Bu nedenle, 40 döngü ile hazırlanan MoS@SGO-40 elektrodu, optimum olarak seçilmiştir. Bu

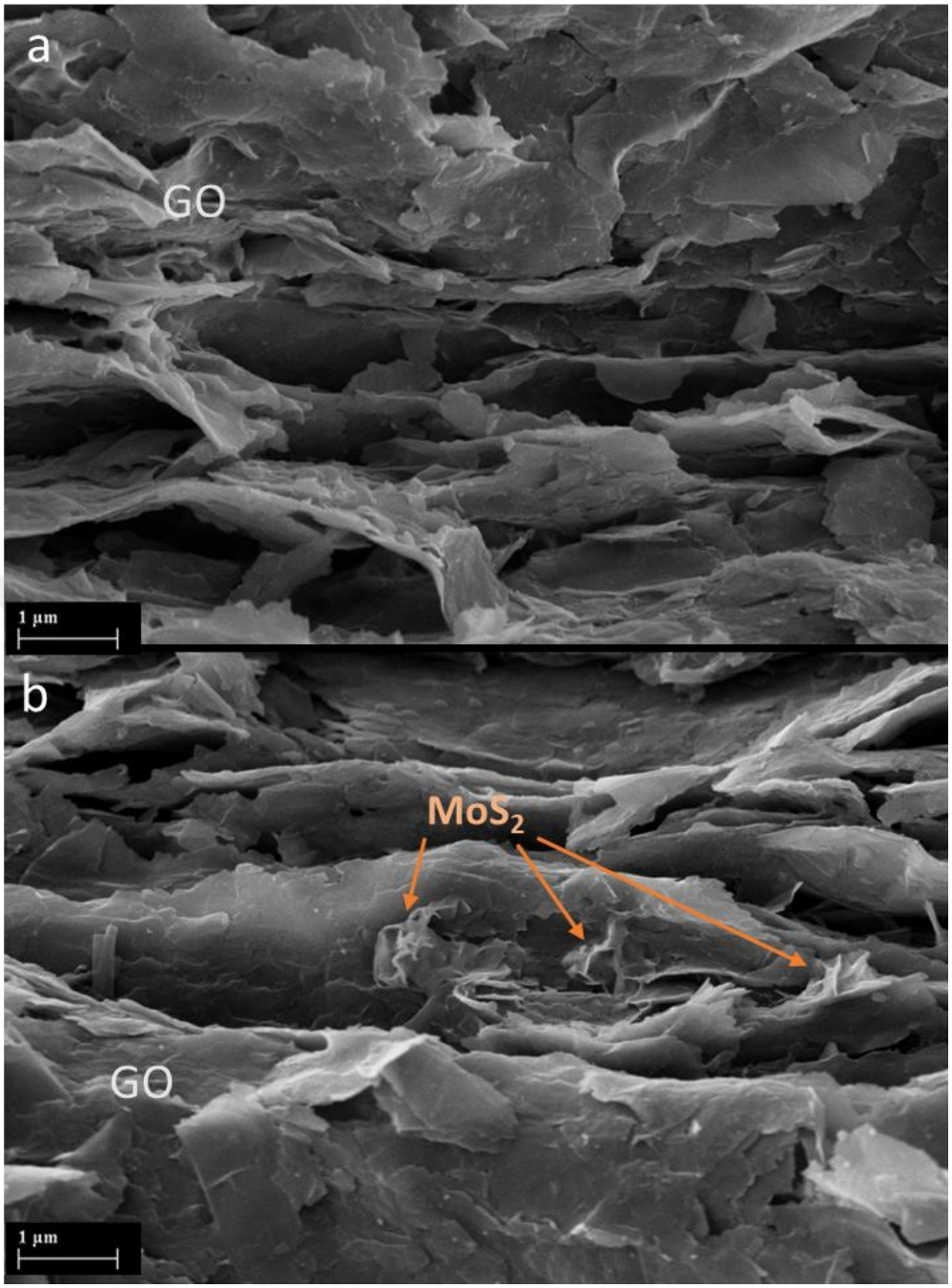
seçim, Şekil 4.8b ve Tablo 4.4'te sunulan EIS spektrumu sonuçlarıyla desteklenmektedir. Şekil 7b'deki EIS spektrumu, 40 döngü ile hazırlanan elektrodun en düşük Rs ve Rct değerlerine ve en yüksek Warburg (W) impedansına sahip olduğunu göstermektedir. Şekil 4.8'de, MoS@SGO-10 ve MoS@SGO-40 elektrotlarının SEM görüntüleri gösterilmektedir. MoS@SGO-10'da MoS_2 tabakaları görünmezken, MoS@SGO-40'ta grafen tabakaları arasında ince MoS_2 tabakaları belirgin hale gelmiştir.



Şekil 4.7 (a) Farklı döngü sayıları ile hazırlanan elektrotların döngüsel voltammogramları ve (b) elektrokimyasal empedans spektrumları.

Tablo 4.4 Farklı döngü sayıları ile hazırlanan elektrotların uygun Rs, Rct, Cdl ve Warburg empedans değerleri

Elektrot	Döngü sayısı	Rs / Ω	Cdl/F×10-6	Rct / Ω	W×10-6
MoS@S-GO10	**10**	**5.943**	**438.0**	**144.9**	**820.3**
MoS@S-GO20	**20**	**5.971**	**359.2**	**199.6**	**531.8**
MoS@S-GO30	**30**	**6.966**	**252.5**	**118.4**	**855.6**
MoS@S-GO40	**40**	**5.914**	**714.4**	**59.07**	**833.9**
MoS@S-GO50	**50**	**6.015**	**652.2**	**160.0**	**503.5**

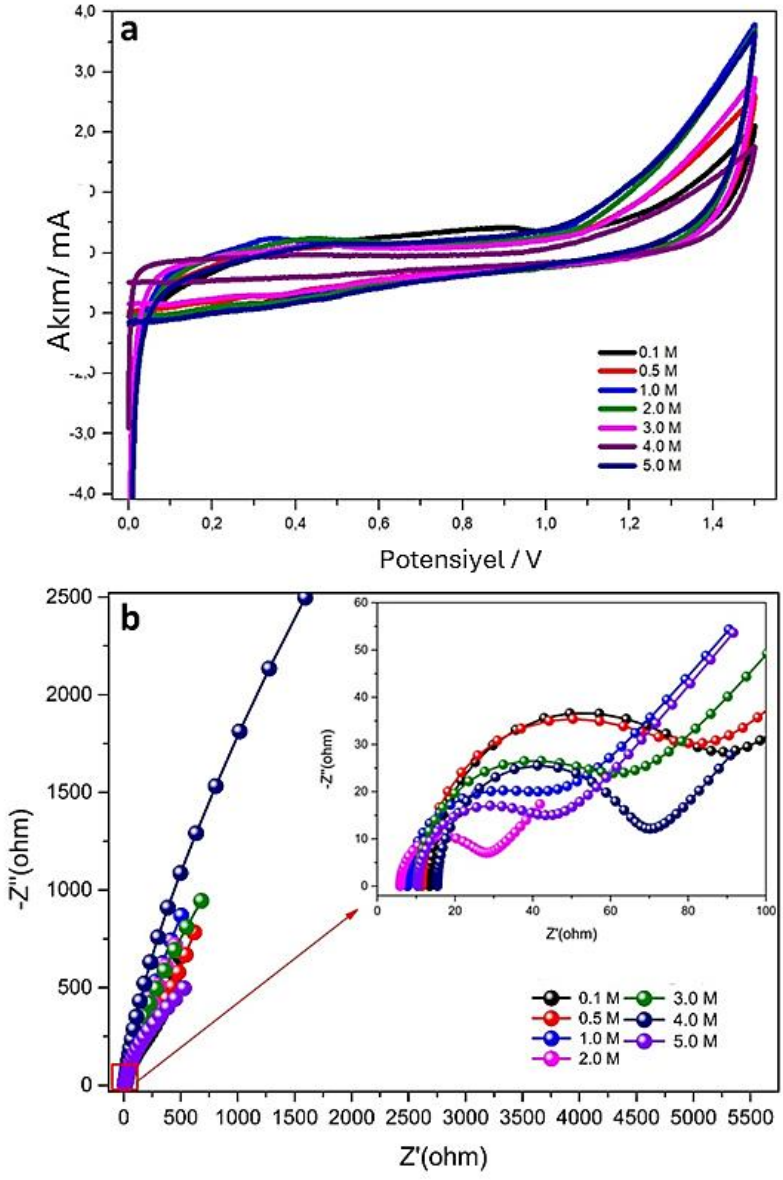


Şekil 4.8 a MoS@S-GO10 ve b MoS@S-GO40 elektrotlarının SEM görüntüleri, 10.000x büyütme.

Bu çalışmanın sülfürik asit optimizasyonu aşamasında, kurşun kalem grafit elektrot yüzeyindeki kaplamalar çeşitli yöntemlerle (CV, EIS, SEM) karakterize edilmiştir. Şekil 9, sabit bir 0.1 M Na_2MoO_4 konsantrasyonu ve 40 voltametrik döngü ile farklı sülfürik asit konsantrasyonlarında (0.1 M, 0.5 M, 1 M, 2 M, 3 M, 4 M ve 5 M) hazırlanan voltamogramları ve EIS spektrumlarını göstermektedir. Şekil 9a'da yer alan CV, pik akımının asit konsantrasyonunun 0.1 M'den 2 M'ye artmasıyla yükseldiğini ortaya koymaktadır. Bu durum, daha yüksek asit konsantrasyonunun

elektrolitteki iyon sayısını artırarak iletkenliği yükseltmesine bağlanabilir. Ayrıca, aktif yüzey alanının genişlemesi ile elektrokimyasal reaksiyonlar sırasında daha fazla akım akışının sağlanması da bu olguyla ilişkilendirilebilir [85], [86]. Bununla birlikte, daha yüksek asit konsantrasyonlarında (3 M, 4 M ve 5 M), elektrot yüzeyinin reaksiyon ürünleri veya yan ürünler ile daha yoğun bir şekilde kaplanması, redoks reaksiyonları için kullanılabilir aktif yüzey alanını azaltabilir ve bu da pik akımının düşmesine neden olabilir. Bu nedenle, MoS@S-GO40 elektrodu için optimum sülfürik asit konsantrasyonu 2 M olarak belirlenmiştir. Bu konsantrasyon, çalışmanın bu aşamasında en yüksek psödokapasitans ve en uzun döngü ömrüne sahip elektrotların elde edilmesini sağlamıştır. Ek olarak, daha yüksek asit konsantrasyonlarında (5 M sülfürik asit) hazırlanan kaplamalarda aglomerasyon meydana gelmiştir. Bu durum, yüzeyde veya MoS_2 üretiminde beklenen ince tabakalı yapıların oluşumunu engellemiş ve kaplamada pul pul dökülmelere yol açmıştır. Şekil 4.9b, bu elektrotların elektrokimyasal empedans spektrumlarını göstermektedir ve elde edilen Rs, Rct, W ve Cdl değerleri Tablo 4.5'te detaylandırılmıştır. EIS spektrumlarından elde edilen verilere göre, 2 M sülfürik asit konsantrasyonunda sentezlenen MoS@S-GO40 elektrodu, çok düşük Rs ve Rct değerleri sergilemektedir. MoS@S-GO40 elektrodunda gözlemlenen düşük Rct değeri, bu sistemin psödokapasitif davranışından sorumlu olan redoks reaksiyonlarının daha kolay gerçekleştiğini göstermektedir [84]. Ayrıca, MoS_2 içeren kurşun kalem grafit elektrodunda elektron taşınımı, elektrot-elektrolit çift katman arayüzündeki reaksiyonlara veya elektrolitteki iyonların difüzyonuna bağlanabilir. Buna ek olarak, bu elektrottaki yüksek Warburg empedansı ve çift katman kapasitans değerleri, elektrolitteki hareketli iyonların gözenekli elektrot yüzeyine hızlı bir şekilde difüze olduğunu ve difüzyon direncini temsil eden doğru çizgi açısının nispeten büyük olduğunu göstermektedir. Bu bulgular, düşük frekanslı bölgelerde iyi kapasitif performansa işaret etmektedir [87]. Şekil 4.9, farklı asit konsantrasyonlarında üretilen MoS@S-GO40, MoS@S-GO-A5 ve MoS@S-GO-A1 elektrotlarının SEM görüntülerini sunmaktadır ve bu sonuçlar elektrokimyasal bulgularla uyumludur. Şekil 4.9a, düşük asit konsantrasyonlarında hazırlanan MoS@S-GO-A5 elektrodunun MoS_2 yapısının sentezlenemediğini ve homojen olmayan, bozulmuş bir yapı oluşturduğunu göstermektedir. Ayrıca, yüksek asit konsantrasyonunda (5 M sülfürik asit) hazırlanan MoS@S-GO-A5 elektrodunda aglomerasyon meydana gelmiştir. Bu durum, yüzeyde veya MoS_2

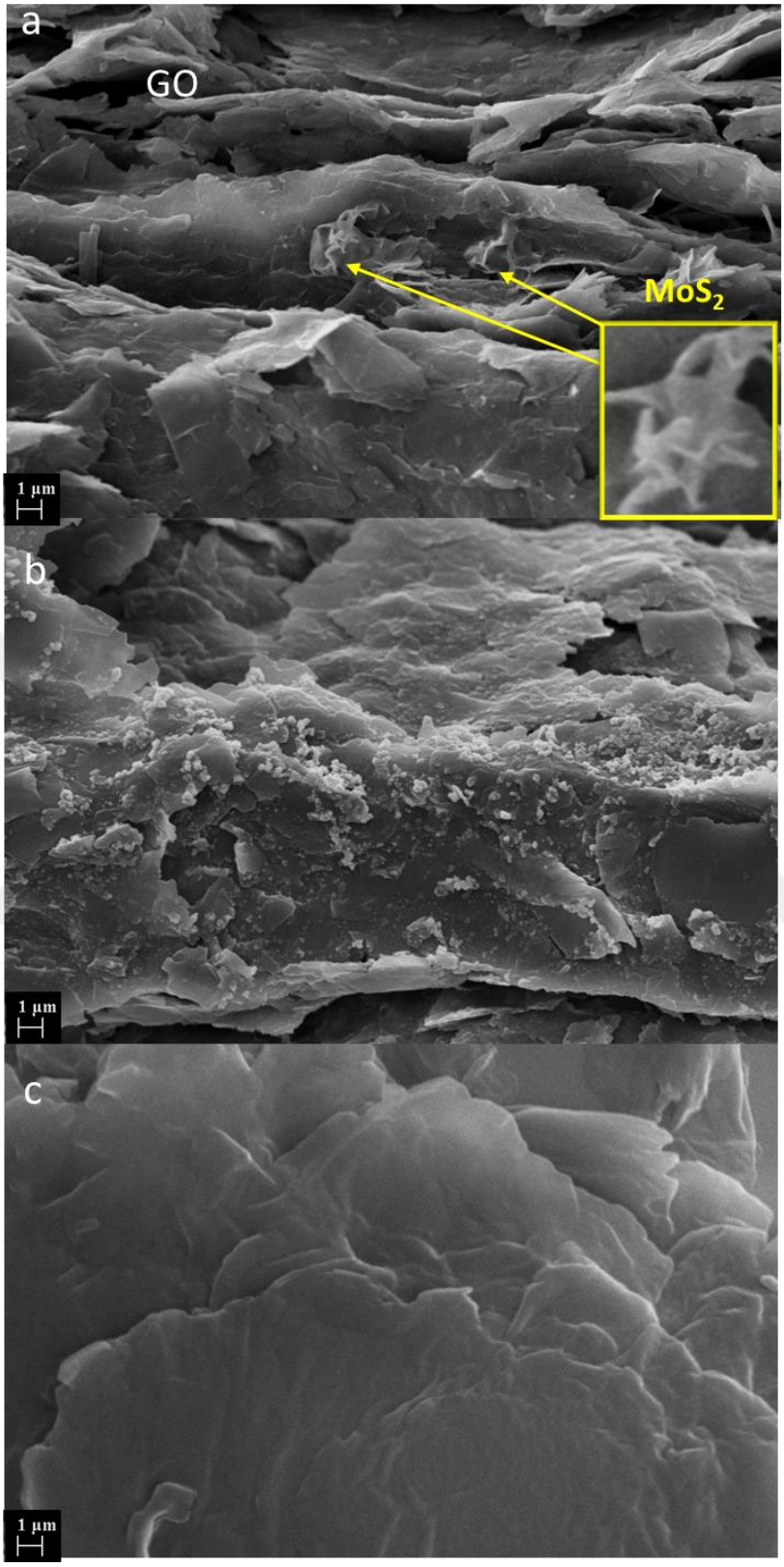
üretiminde beklenen ince tabakalı yapıların kapanmasına ve kaplamada pul pul dökülmelere neden olmuştur. Bu sonuç, Şekil 4.9'daki CV ve EIS spektrumları ile desteklenmektedir. Şekil 4.9b'de görüldüğü üzere, 2 M H_2SO_4 konsantrasyonunda, MoS_2 kaplı grafen oksit katmanları düzenli bir şekilde istiflenerek az katmanlı ve ince tabakalı MoS_2 morfolojisinin oluşumunu teşvik etmektedir [88], [89].



Şekil 4.9 (a) Farklı sülfürik asit konsantrasyonlarında hazırlanan elektrotların dönüşümlü voltammogramları ve (b) elektrokimyasal empedans spektrumları

Tablo 4.5 Farklı sülfürik asit konsantrasyonlarında hazırlanan elektrotların uygun Rs, Rct, Cdl ve Warburg empedans değerleri

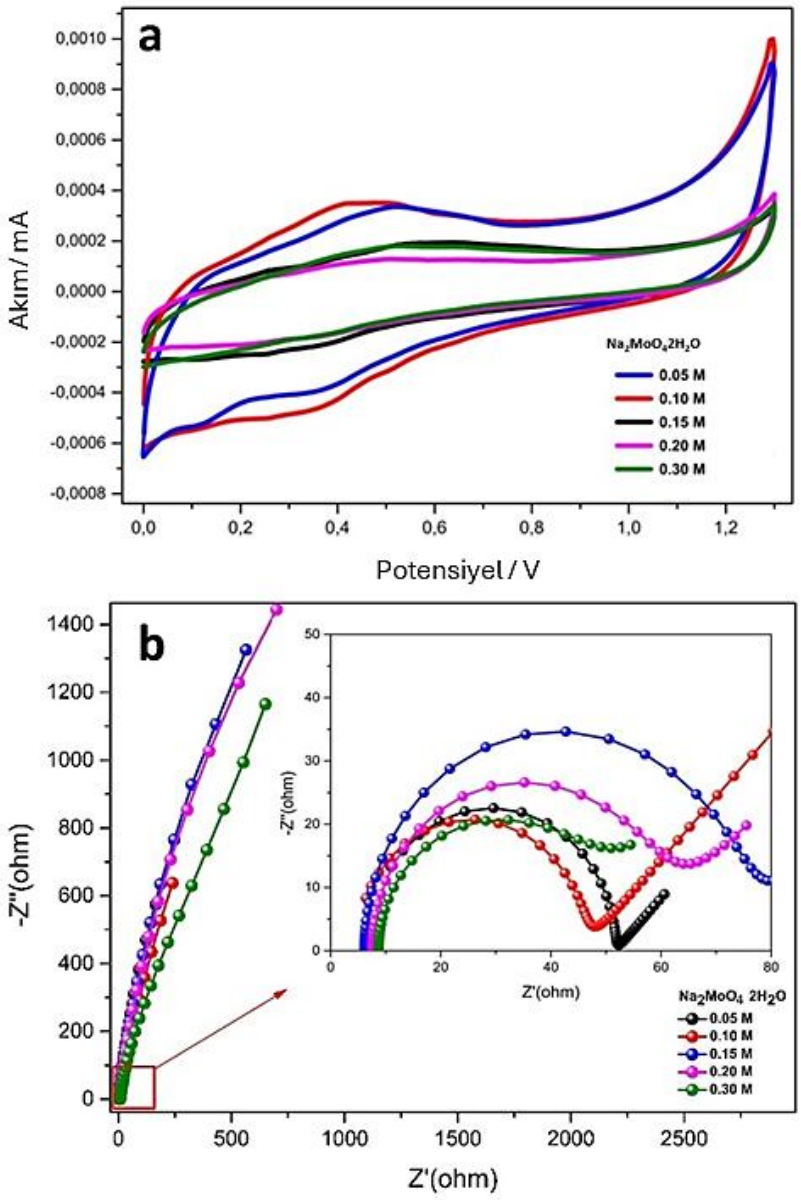
Elektrot	H_2SO_4 / M	Rs / Ω	Cdl/F×10^{-6}	Rct / Ω	W×10-6
MoS@S-GO-A1	**0.1**	**13.11**	**435.1**	**65.8**	**200.9**
MoS@S-GO-A2	**0.5**	**11.10**	**488.4**	**61.4**	**169.4**
MoS@S-GO-A3	**1**	**7.780**	**606.2**	**32.05**	**188.8**
MoS@S-GO40	**2**	**5.914**	**714.4**	**19.07**	**533.9**
MoS@S-GO-A5	**3**	**10.44**	**524.8**	**45.28**	**135.5**
MoS@S-GO-A6	**4**	**15.70**	**299.8**	**48.22**	**377.4**
MoS@S-GO-A7	**5**	**10.45**	**670.2**	**29.20**	**180.1**



Şekil 4.10 (a) MoS@S-GO40, (b) MoS@S-GO-A5 ve (c) MoS@S-GO-A1 elektrotlarının 10.000x büyütmede elde edilen SEM görüntüleri

Çalışmanın bu aşamasında $Na_2MoO_42H_2O$ konsantrasyon optimizasyonu gerçekleştirilmiştir. MoS2 üretimi için optimum öncü konsantrasyonu, farklı $Na_2MoO_42H_2O$ öncü konsantrasyonlarında (0,05 M, 0,1 M, 0,015 M, 0,2 M ve 0,3 M) sentezlenen malzemelerin SEM, CV ve EIS verilerine dayanarak belirlenmiştir. Şekil 4.11a, sabit 2 M H_2SO_4 konsantrasyonunda hazırlanan farklı MoS_2 kaplı kalem grafit elektrotların elektrokimyasal davranışını gösteren voltammogramı göstermektedir. Oksidasyon piklerindeki önemli artış, MoS_2 içeren malzemenin mükemmel bir elektrokimyasal tepki sergilediğini ortaya koymaktadır [117]. Voltammogram, voltaj belirli bir aralığın üzerine çıktıkça elektrokimyasal hücreden akan akımı göstermektedir. Şekil 4.11a'daki voltammogramlara göre, 0,1 M Na_2MoO_4 ile hazırlanan 2H-MoS_2-S-GO elektrot en yüksek pik akımına ve pik redoks kapasitesine ulaştığı için optimum olarak seçilmiştir[84]. Başka bir deyişle, elektrotun elektrik iletkenliğinin bu optimum değerde arttığını desteklemektedir [75], [90]. Bu konsantrasyonda, MoS_2 tabakası ve elektrolit arasındaki spesifik etkileşim hızlı ve tersinir redoks reaksiyonlarını kolaylaştırarak daha iyi yük depolama kapasitesine ve daha yüksek yalancı kapasitansa yol açmıştır. Bu elektrotların EIS spektrumları Şekil 4.11b'de gösterilmektedir. EIS spektrumlarının Şekil 4.11b'ye uydurulmasıyla elde edilen değerler Tablo 4.6'da gösterilmiştir. EIS spektrumlarından elde edilen verilere göre Nyquist grafiğindeki yüksek frekanslı yarı dairesel alan çözelti direncini, seri direnci ve yük transfer direncini sembolize etmektedir. MoS@S-GO-MO2 elektrodunun en düşük Rs ve Rct değerlerine sahip olduğu görülmektedir (Şekil 4.11b ve Tablo 4.6). MoS@S-GO-MO2 elektrotta gözlenen minimum Rct değeri, öncelikle sistemin psödokapasitif özelliklerinin göstergesi olan oldukça küçük yarı dairesel alana atfedilen hızlandırılmış bir redoks reaksiyonu oranına işaret etmektedir[91]. Bu durumda, en uygun 2H-MoS2@SG elektrodu, 0,10 M $Na_2MoO_4.2H_2O$ ve 2 M H_2SO_4 içeren MoS@S-GO-MO2 olarak tanımlanmıştır. Farklı sodyum molibdat konsantrasyonlarında üretilen elektrotların SEM görüntüleri elektrokimyasal bulguları desteklemektedir. CV ve EIS spektrum analizlerinde en yüksek kapasitif davranışı sergilediği belirlenen 0,1 M öncül konsantrasyonuyla hazırlanan elektrodun SEM görüntüsünde grafen oksit tabakaları arasında amorf ince birkaç katmanlı bir yapı gözlenmektedir (Şekil 4.12). Sentezlenen SGO ve MoS2 kompozitinin kimyasal bileşimini oluşturan elementlerin dağılımını belirlemek için enerji spektrumunu analiz eden enerji dağılımlı X-ışını spektroskopisi (SEM-EDS) Şekil 4.13'te gösterilmektedir. EDS

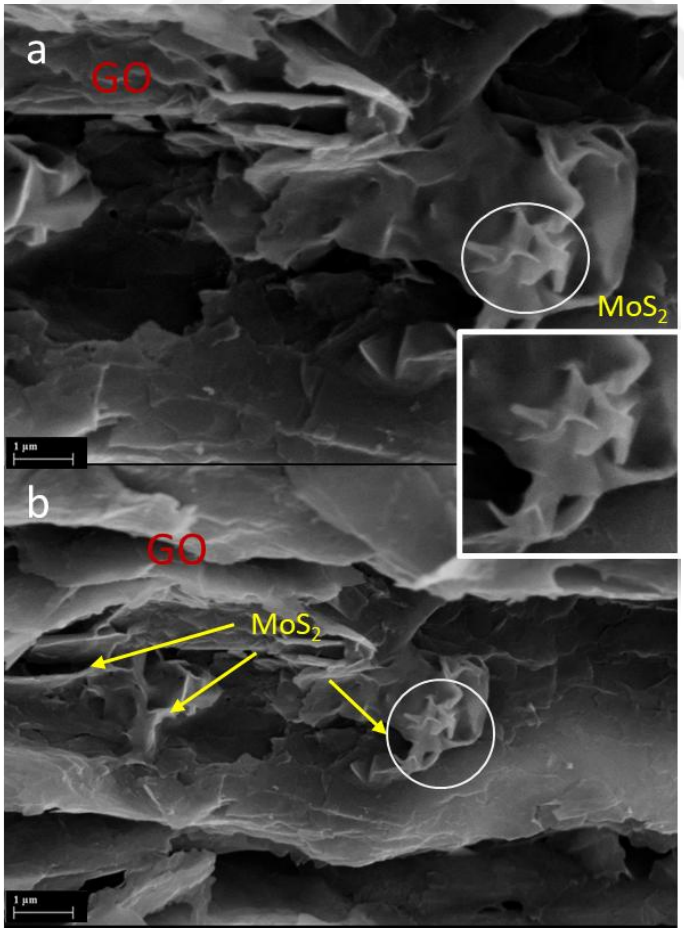
haritası ve spektrumu incelendiğinde, üretilen atomların yapı içerisinde düzgün bir şekilde dağıldığı gözlemlenmiştir. EDS analizine göre, sentezlenen malzemenin Mo (%26), S (%27), O (%33) ve C (%15) elementlerinden oluştuğu tespit edilmiştir. Oksijen ve sülfürün sentezde kullanılan H_2SO_4'ten kaynaklandığı tahmin edilmektedir. Ayrıca, Şekil 4.13a'daki EDS analizine göre, bileşim C (%30), O (%43) ve S (%28) elementlerini içermektedir.



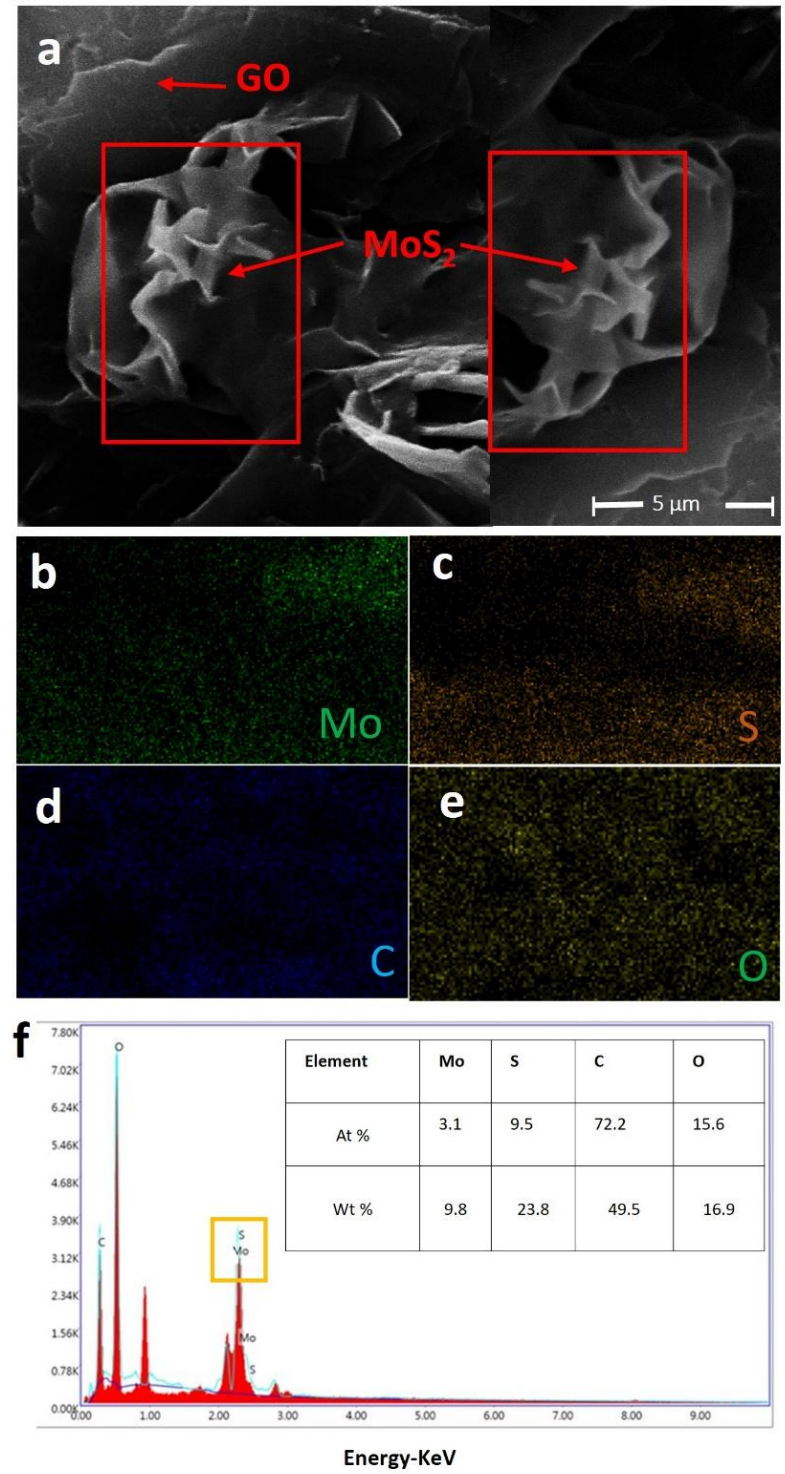
Şekil 4.11 (a) Farklı sodyum molibdat konsantrasyonlarında hazırlanan elektrotların dönüşümlül voltammogramları ve (b) elektrokimyasal empedans spektrumları

Tablo 4.6 Farklı sodyum molibdat konsantrasyonlarında hazırlanan elektrotların empedans değerleri

Elektrot	Na_2MoO_4 /M	Rs / Ω	Cdl/F	Rct / Ω	W
MoS@S-GO-MO-1	**0.05**	**6.65**	**1.095e-3**	**45,43**	**99,89e-6**
MoS@S-GO-MO-2	**0.10**	**4.68**	**1.841e-3**	**41,05**	**144,4e-3**
MoS@S-GO-MO-3	**0.15**	**6.16**	**669.1e-6**	**67,69**	**483,9e-6**
MoS@S-GO-MO-4	**0.20**	**7.57**	**549.3e-6**	**50,53**	**486,7e-6**
MoS@S-GO-MO-5	**0.30**	**8. 71**	**371.0e-6**	**36,98**	**754,5e-6**



Şekil 4.12 2H-MoS_2-S-GO'in (a) 10.000 ve (b) 40000× büyütmelerdeki SEM görüntüleri



Şekil 4.13 (a) 2H-MoS_2-S-GO'in SEM görüntüleri. (b-e) 2H-MoS_2-S-GO kompozitlerindeki C, O, Mo ve S element haritaları (f) 2H-MoS_2-S-GO kompozitinin EDS desenleri

XRD analizi, 2H-MoS_2-S-GO elektrotlarının moleküler yapısını araştırmak için gerçekleştirilmiştir. Scherrer denklemi kullanılarak, Eşitlik (4.7)'de belirtildiği gibi, 2H-MoS_2-S-GO içindeki katman sayısı hesaplanmıştır [92]

Scherrer formülü ile ortalama kristalit boyutu L:

$$L = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (4.7)$$

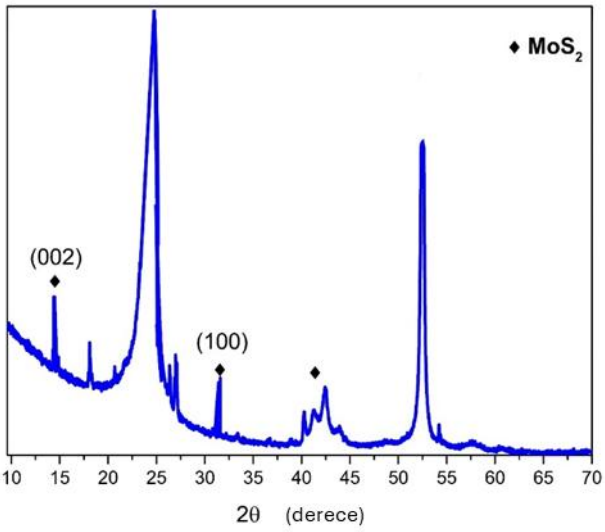
Burada, λ X-ışını dalga boyunu (nm), β difraksiyon pik profiline ait tam genişlik-yarı maksimum (FWHM) değerini ifade ederken, K Scherrer sabitini (genellikle 0.94 olarak kabul edilir) temsil etmektedir. XRD analizleri için λ = 0.154 nm dalga boyuna sahip CuKα radyasyonu kullanılmıştır [93].

Katman sayısı:

$$\text{Katman sayısı} = \frac{L}{d} \quad (4.8)$$

Bragg Yasası; 2dsinθ=nλ, kristalit boyutunun (L) tabakalar arası mesafeye (d) oranı olarak hesaplanan katman sayısı boyutsuzdur, çünkü hem L hem de d uzunluğu temsil eder. MoS_2'nin kristalit boyutu, yaklaşık 14.5° konumundaki (002) pikindeki genişleme dikkate alınarak Scherrer formülü kullanılarak hesaplanmış ve 3.64 nm olarak bulunmuştur. Bu hesaplama, Şekil 4.14'teki XRD grafiği kullanılarak yapılmıştır. Elde edilen kristalit boyutu 3.64 nm olup, tam genişlik-yarı maksimum (FWHM) değeri Eq. (7) için 2.3 olarak belirlenmiştir. Ayrıca, Eşitlik (4.8) ile katman sayısı 5.4 nm olarak hesaplanmıştır. Şekil 4.14'te, SG10 ve 2H-MoS_2-SG için grafit (002) düzleminde yaklaşık 26.40°'ye karşılık gelen önemli bir difraksiyon piki gözlemlenmiştir [132]. 2H fazının düşük kristalli pikleri, MoS_2'nin hekzagonal yapısındaki (002), (100) ve (006) düzlemleri için sırasıyla yaklaşık 14.5°, 33.3° ve 44°'te tipik XRD difraksiyon piklerini göstermektedir [75], [94]. (002), (100) ve (006) difraksiyon pikleri, 2H fazının oluşumunu işaret eden MoS_2'nin karakteristik hekzagonal yapısına uyumludur. Bu pikler, sadece kristal yapının oluşumunu değil, aynı zamanda korunmasını da göstermektedir. Ayrıca, üretilen kristallerin zayıf kristalli disülfidler olarak tanımlandığını göstermektedir. Bu olgu, genellikle geleneksel sentez yöntemlerinde gözlemlenmekte ve zayıf kristalize olmuş MoS_2 genellikle hekzagonal (2H) yapı benimsemektedir [95]. (002) pikinin varlığı, nanosheet'ler arasındaki tabakalar arası mesafeye atfedilmekte olup, bu pikin zayıflığı, MoS_2 nanosheet'in toplu MoS_2'ye kıyasla oldukça eksfoliye olmuş yapısını göstermektedir. 2H-MoS_2'nin (006) piki, düzleme dik büyümeye işaret etmektedir [79,114,136]. (002), (003) ve (006) pikleri, grafen piklerine göre

çok küçük olmasına rağmen, Şekil 4.14'te büyütme kullanılmış ve XRD cihazı bu pikleri kolayca doğrulamıştır [75].

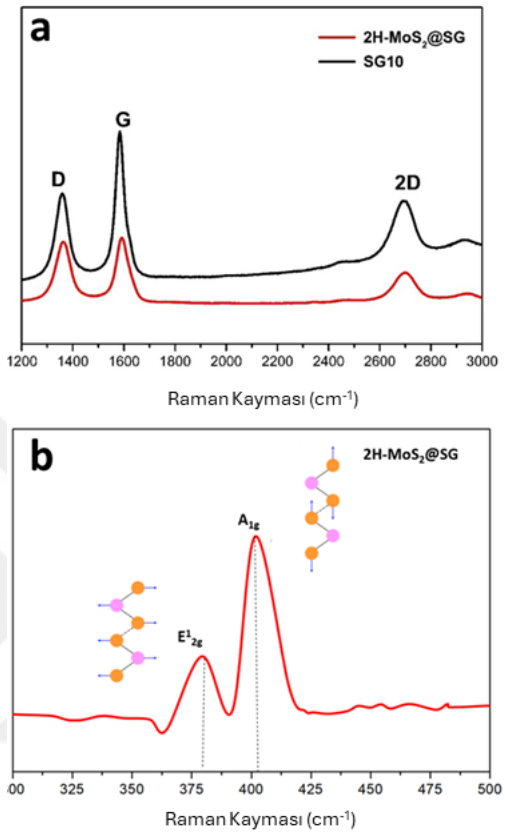


Şekil 4.14 2H-MoS_2-S-GO'nin XRD Deseni

Kompozitlerin kimyasal bileşimi Raman ve X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS) kullanılarak analiz edilmiştir. Grafen tabanlı S-GO-10 elektrodundan ve MoS_2 tabanlı 2H-MoS_2-S-GO kompozitinden alınan Raman spektrumları Şekil 4.15'te sunulmuştur. Pikler D (1353 cm^{-1}), G (1597 cm^{-1}) ve 2D (2700 cm^{-1}) bantlarına karşılık gelmektedir. D bandı grafendeki yapısal kusurlarla ilişkilidir, G bandı sp^2 karbon atomlarının düzlem içi titreşimine karşılık gelir ve 2D bandı grafen karbon atomlarının katmanlar arası istiflenmesiyle ilgilidir. Raman analizine göre, S-GO-10 elektrot için I(D)/I(G) oranı yaklaşık 0,58 'tür ve MoS_2 tabanlı 2H-MoS_2-S-GO kompoziti için 0,97'e yükselir, bu da MoS_2 ilavesiyle daha yüksek bir kusur yoğunluğuna işaret eder [96]. MoS_2 ilavesi, artan kusur yoğunluğuna ve MoS_2 ile grafen desteği arasındaki etkileşime atfedilebilecek bantların genişlemesine neden olmuştur. Bu etkileşim grafen yapısındaki düzensizliği artırarak grafitik kristalliğin azalmasını yansıtmaktadır. MoS_2 varlığı, sp^2 hibritleşmiş karbon iskeletini bozarak grafen matrisinde yapısal kusurların artmasına yol açmaktadır. Ayrıca, 380 cm^{-1} ve 404 cm^{-1} civarında gözlemlenen pikler, MoS_2'deki S-Mo-S bağının düzlem içi titreşim modlarına karşılık gelir ve MoS_2 katmanlarının sayısı hakkında bilgi sağlar. Bu pikler arasındaki enerji farkı, spektral analizde belirtildiği gibi (Δ=A1g-E12g) az sayıda MoS_2 katmanının varlığını daha da desteklemektedir [97]. Sonuç olarak,

Raman spektrumları 2H-MoS_2@S-GO kompozitinde hem MoS_2 hem de grafen nano katmanlarının varlığını doğrulamaktadır [98].

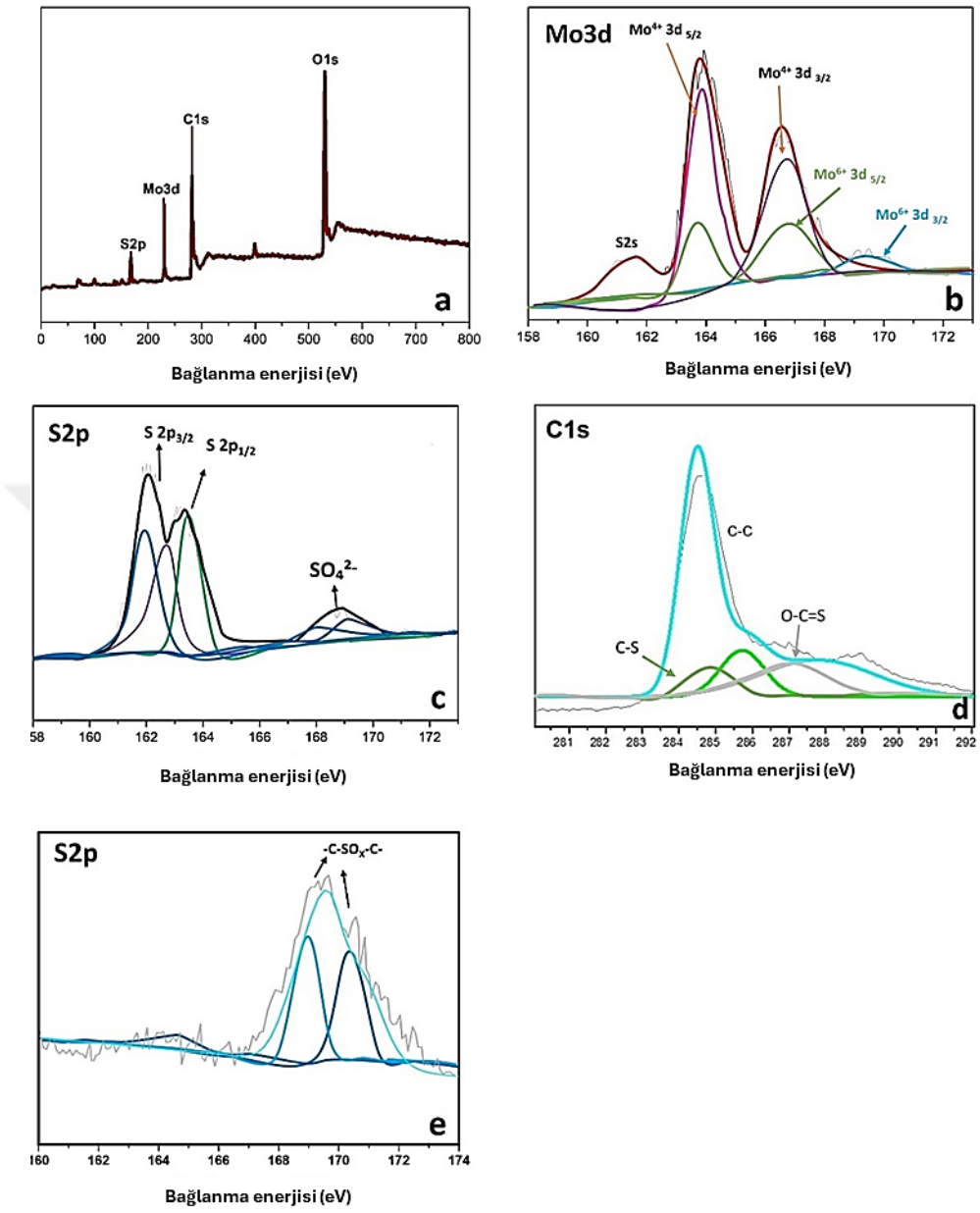
$$I_D/I_G = C(\lambda)/L_\alpha \quad (4.9)$$



Şekil 4.15 (a) 2H-MoS_2@S-GO ve S-GO-10'un, (b) 2H-MoS_2@S-GO Raman spektrumları

0,1 M Na_2MoO_4 içinde hazırlanan 2H-MoS_2@S-GO ve 5,0 M H_2SO_4 içinde hazırlanan SGO10'un XPS spektrumları Şekil 4.16'da gösterilmektedir. Şekil 16a, 2H-MoS_2@SG'nin tam XPS spektrumunu göstermekte ve C, Mo, S ve O bileşenlerinin varlığını ortaya koymaktadır. Şekil 4.16b'deki Mo3d spektrumu, MoS_2 yapısının Mo(IV) oksidasyon durumuna atfedilen 232,5 eV ve 229,5 eV'de iki karakteristik pik göstermektedir. Ek olarak, 226,5 eV'de S2s'ye atfedilen bir pik gözlenmektedir. Ayrıca, 235,7 eV, 232,7 eV ve 229,4 eV'deki diğer üç zayıf pik Mo(VI) oksidasyon durumuna atfedilen Mo3d5/2 ve Mo3d5/2'dir [99]. 2H-MoS_2@S-GO'nin Mo3d spektrumunda 230 eV'nin altındaki bağlanma enerjisi değerlerinin S2s spektrumu ile örtüşmesi dikkat çekicidir. 2H-MoS_2@SG'nin S2s sinyali, S-Mo-S bağlanmasının kapsamını gösteren Raman analiziyle tutarlı olarak,

farklı S tiplerine (S^{2-}, S_2^{2-}, S^0) karşılık gelen 226,7 eV'de gözlenmektedir. Ayrıca, XPS analizinin ortaya koyduğu gibi önemli miktarda S^0'ın varlığı, Raman analizinde gözlemlendiği gibi iki grafen katmanı arasında artan interstisyel S atomlarıyla ilişkilendirilebilir. S atomlarının kimyasal durumları, Mo^{4+} durumunun öncelikle MoS_2 konfigürasyonundaki 2H-MoS_2@S-GO kompoziti için S atomları ile bağ oluşturduğunu göstermektedir. Ek olarak, S-GO10 elektrotunda yaklaşık 165 eV'de interstisyel S0'a atfedilen bir sinyal belirir. S2p spektrumları C-S bağlarının varlığını doğrulayarak S atomlarının SG10 elektrotundaki GO yapısına başarılı katkısını gösterir (Şekil 4.16e) [96]. Bu sonuçlar SEM görüntülerindeki gözlemlerle iyi bir uyum içindedir. Şekil 4.16d'deki 2H-MoS_2@S-GO'nin yüksek çözünürlüklü C1s bandı 284.4 eV, 285.3 eV ve 287.8 eV'de üç Gauss piki sergilemektedir [56,148,149]. Dikkatli bir analiz sonucunda baskın pik 284,5 eV'de tespit edilmiştir, bu da C atomlarının çoğunluğunun grafitteki sp2 C'ye benzer şekilde ağırlıklı olarak konjuge petek kafesinde kaldığını göstermektedir. S2p çekirdek seviyesi XPS spektrumları 164,5 eV ve 166,7 eV'de örtüşen büyük ölçüde çözülmüş iki bileşen sergilemektedir. Ayrıca, 165,5 eV'yi aşan bağlanma enerjilerine sahip C-SO_x (x: 2,3), SO_2^{-4} ve SO_2^{-3} dahil olmak üzere sülfat veya sülfür fonksiyonel gruplarını gösteren sinyaller gözlemlenmiştir [100].



Şekil 4.16 (a) 2H-MoS2@SG'nin tam tarama spektrumu, (b) 2H-MoS2-S-GO'nin Mo3d spektrumu, (c) 2H-MoS2@S-GO'nin S2p spektrumu, (d) SGO-10 örneğinin C1s spektrumu ve e. SGO-10 örneğinin S2p yüksek çözünürlüklü XPS spektrumu

4.3 MoS_2/S-GO Kompozit Elektrotların Süperkapasitör Uygulamaları

2H-MoS_2@S-GO elektrodu, 0.10 M $Na_2MoO_4 \cdot 2H_2O$ ve 2 M H_2SO_4 içeren bir çözelti kullanılarak, 40 döngülük dönüşümlü voltametri yöntemi ile sentezlenmiştir. Buna karşılık, SGO-10 elektrodu, 2.1 V'da 10 dakika süreyle 5 M

H_2SO_4 kullanılarak kronopotansiyometri yöntemiyle üretilmiştir. 2H-MoS_2@S-GO ve SG10 elektrotlarının süperkapasitör performansını incelemek amacıyla, her bir elektrot üzerinde 5.000 şarj-deşarj döngüsü gerçekleştirilmiştir. Elektrotların 1.0 M H_2SO_4 içindeki şarj-deşarj testleri Şekil 4.17a'da gösterilmiştir. 2H-MoS_2@S-GO elektrodu, 1.0 M H_2SO_4 içinde en yüksek başlangıç yüzey kapasitansı değerini sergilemiştir. SG10 elektrodu başlangıçta 247.4 mF.cm^{-2} yüzey kapasitans değerine sahipken, bu değer 5000 döngü sonunda yaklaşık 176.2 mF.cm^{-2}'ye düşmüştür (Şekil 4.17 ve Tablo 4.7). S-GO10 elektrodu, 1000 döngüde başlangıç yüzey kapasitansının %30.3'ünü kaybetmiştir. Bu durum, elektrot yüzeyindeki yüksek miktardaki heteroatom (-S) içeren fonksiyonel grupların, elektrolit iyonlarının desorpsiyon oranını azaltmasıyla ilişkilendirilebilir. Diğer taraftan, 2H-MoS_2@SG elektrodu başlangıçta 531 mF.cm^{-2} yüzey kapasitans değerini korurken, 5000 döngü sonunda yalnızca %0.8 kayıpla 527.2 mF.cm^{-2}'lik bir değere ulaşmıştır (Şekil 4.17). Bu durum, Şekil 4.17b'de açıkça görüldüğü gibi, döngü esnasında artan stabiliteyi göstermektedir. Dolayısıyla, MoS_2 nanoparçacıkları, ilk birkaç şarj-deşarj döngüsü sırasında H_2S gibi gazların sıkışmasına neden olmuş olabilir. Bu, şarj depolama için aktif bölgelerin kaybına ve kapasitede hafif bir düşüşe yol açabilir. Ancak, bu azalmanın ana nedeni olarak H_2S gibi gazların MoS_2'den sızması pek olası değildir [101]. Genellikle H_2S, MoS_2 sentezi sırasında üretilir ve galvanostatik şarj-deşarj döngüleri sırasında serbest kalmaz; fakat redoks reaksiyonları nedeniyle gözeneklerin kapanması göz ardı edilen bir sebep olabilir. Bu elektrotlar, 5000 şarj-deşarj döngüsü boyunca iyi döngüsel stabilite göstermiştir. Bu sonuç, kimyasal yapının XPS analiziyle ortaya konulan kükürt içeren oksijenli fonksiyonel grupların S-GO10 yüzey halkalarına kovalent bağlanmasından kaynaklanabilir. S-C ve Mo-S bağlarının katalitik etkisi nedeniyle, 2H-MoS_2@S-GO elektrodu şarj-deşarj testlerinde en yüksek kapasitans değerine ulaşmıştır [38]. Ayrıca, 2H-MoS_2@S-GO elektrodunun yüzeyinde daha gözenekli bir yapı oluşmuştur. Bunun yanı sıra, 2H-MoS_2@S-GO elektrodunun yüzeyindeki elektron çekici etkiler ve sterik etkiler, daha yüksek yüzey kapasitansına yol açmış olabilir. Ayrıca, grafen oksit yapısına S atomlarının dahil edilmesi ve MoS_2 yapısına bağlı daha büyük şarj kapasitansı, hem elektron hareketliliğini hem de iyonların ulaşabileceği yüzey alanlarını artırabilir. Bu da elektriksel iletkenliğin artırılmasını sağlar [102]. Şekil 4.18a, 2H-MoS_2@SG'nin 1.0 M H_2SO_4 içindeki 0.1–5 mA.cm^{-2} deşarj akımlarında GCD eğrilerini gösterirken, Şekil 18b, 0.2 mA.cm^{-2} akım

yoğunluğunda 2H-MoS_2@S-GO ve S-GO10 elektrotlarını 0 ile +1.2 V arasında karşılaştırmaktadır. Deşarj sırasında doğrusal potansiyel değişimleri, çift katmanlı kapasitansı işaret eder ve şarj ile deşarj potansiyelleri arasında önemli bir boşluk yoktur. Neredeyse üçgen GCD profilleri, özellikle daha yüksek akımlarda iç direnç, polarizasyon ve psödokapasitif etkiler nedeniyle hafif bozulmalara rağmen, enerji depolama ve salınımının verimli olduğunu göstermektedir. Bu sonuçlar, 2H-MoS_2-S-GO'nin yüksek performanslı bir süperkapasitör elektrodu olarak potansiyelini ortaya koymaktadır. Şekil 18c'de, bu elektrotların redoks reaksiyonları sırasında kütle transfer mekanizmasını incelemek amacıyla 10, 20, 30, 40, 50, 80, 100, 200, 300, 400 ve 500 $mV.s^{-1}$ tarama hızlarında 0 V ile +1.2 V çalışma potansiyeli aralığında elde edilen dönüşümlü voltametriler gösterilmektedir. Artan tarama hızına bağlı olarak sürekli büyüyen akım, elde edilen voltametrilerde belirgindir ve kütle transfer türünün esas olarak difüzyon olduğunu göstermektedir (Şekil 18c). Elektrotların gözenekli yapısına mobil iyonların difüzyonu bu sonuçlarla büyük ölçüde desteklenmiştir; bu durum elektrotların morfolojik karakterizasyonunda da görülmüştür [103]. 2H-MoS_2-S-GO elektrodu, 1.0 M H_2SO_4 içinde yaklaşık %100 koulombik verimlilik sergilemiş ve 5000 şarj-deşarj döngüsü boyunca stabil kalmıştır. 2H-MoS_2@SG elektrodunun son güç yoğunluğu ve enerji yoğunluğu sırasıyla 383.04 $mJ.cm^{-2}$ ve 7.66 $mW.cm^{-2}$ olarak belirlenirken, SG10 elektrodu için bu değerler sırasıyla 178.128 $mJ.cm^{-2}$ ve 6.36 $mW.cm^{-2}$ olarak ölçülmüştür. Tablo 4.9, modifiye edilmiş elektrotların literatürdeki değerlere göre daha yüksek yüzey kapasitanslarına sahip olduğunu göstermektedir. 2H-MoS_2@S-GO, hem saf MoS_2 tabanlı hem de MoS_2/grafen tabanlı elektrotlardan daha yüksek yüzey kapasitans sergileyerek, kapasitansı iki katından fazla artırmıştır (Tablo 4.7).

$$C = \frac{I.\Delta t}{\Delta V..A} \tag{4.10}$$

$$E = \frac{CV^2}{2} \tag{4.11}$$

$$P = \frac{E}{\Delta t} \tag{4.12}$$

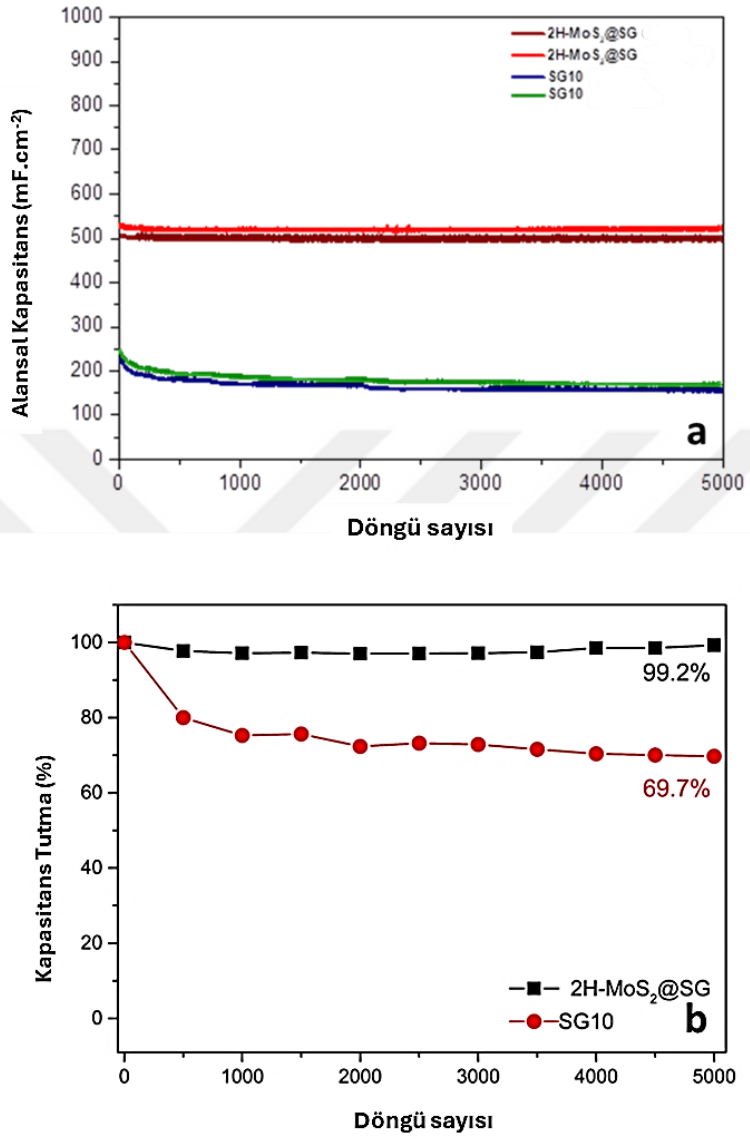
2H-MoS_2@SG ve SG10 elektrotlarının yüzey kapasitans değerleri Eşitlik (4.10) kullanılarak hesaplanmıştır. Bu çalışma, 2H MoS_2 tabanlı ve kükürt-oksijen fonksiyonel grup-grafen kompozitlerinin yüksek enerji yoğunluklu hibrit süperkapasitörler için uygun elektrot malzemeleri olduğunu güçlü bir şekilde ortaya

koymaktadır. Elektrotların spesifik enerji ve güç yoğunlukları, sırasıyla Eşitlik (4.11) ve (4.12) ile hesaplanarak Ragone grafiğinde (Şekil 4.19) sunulmuştur [104]. Şekil 20'de, 2H-MoS_2@S-GO hibrit süperkapasitör elektrodunun Nyquist empedans grafiği, EIS analizinin sonuçlarını göstermektedir ve parametreler Tablo 4.8'de belirtilmiştir. Şarj-deşarj öncesi Rs değeri 8.55 Ω iken, 5000 döngü sonrasında bu değer 8.89 Ω'a yükselmiştir. Şarj-deşarj öncesi ve sonrası Rct değerlerindeki artış Rs değerlerindeki artışa benzer olmuştur. Şarj-deşarj öncesinde Cdl değeri 44.98e-3 F iken, 5000 döngü sonrasında bu değer 30.86e-3 F'ye düşmüştür. Şarj-deşarj öncesi ve sonrası elde edilen W empedans değerleri arasındaki fark, Cdl değerlerindeki farka göre daha küçüktür. Hibrit süperkapasitör elektrotlarının yüzeyinde iyon adsorpsiyon ve desorpsiyon verimliliğinin, asidik elektrolitin (1.0 M H_2SO_4) etkisi ve döngü sayısının artmasıyla azaldığı tespit edilmiştir. Sonuç olarak, 2H-MoS_2@SG hibrit süperkapasitörünün uzun vadeli stabilitesi (Şekil 17b) kanıtlanmıştır. Ayrıca, elektrot üretim kolaylığı, hibrit süperkapasitör cihazının düşük maliyetine katkıda bulunmuştur. 2H-MoS_2@SG hibrit süperkapasitörü, 5000 döngü sonrasında başlangıç performansının % 99.2'sini koruyarak dikkate değer bir stabilite sergilemiştir. Bu sonuç, hibrit süperkapasitörün yüksek elektrokimyasal stabiliteye sahip olduğunu göstermektedir. Bu çalışmanın dikkat çekici bir yönü, aktif malzemenin substrat üzerindeki nispeten yüksek kütle yükleme oranıdır (13–20 mg/cm²). Yüksek kütle yükleme oranına rağmen, süperkapasitörler yüksek spesifik kapasitans (Csp) değerlerini ve mükemmel stabiliteyi koruyabilmiştir. Reaktant konsantrasyonu ve substrat özelliklerinin, MoS_2 nanoyapılarının kütle yükleme, morfoloji ve kapasitans özellikleri üzerindeki etkilerinin daha fazla araştırılması gerekmektedir. Çalışma, kütle yüklemesinin elektrotların elektrokimyasal performansı üzerinde önemli bir etkisi olduğunu hem kapasitans hem de şarj/deşarj özelliklerini etkilediğini göstermektedir. Daha yüksek kütle yüklemeye sahip MoS_2 elektrodu, 532.8 mF/cm² kapasitans ve 0.5 A/g akım yoğunluğunda 266.4 F/g spesifik kapasitans sergileyerek üstün bir enerji depolama kapasitesi göstermiştir. Daha yüksek kütle yüklemesi, iyonların elektrot yüzeyine erişimini bir miktar sınırlasa da bu etki minimaldir ve MoS_2 elektrodu hala olağanüstü performans sergilemektedir. Buna karşılık, daha düşük aktif malzeme yüklemesine sahip (0.0013 g) S-GO elektrodu, 247.4 mF/cm² kapasitansa sahip olmasına rağmen daha hızlı şarj/deşarj kinetiği ile daha yüksek akım yoğunluklarında (7.6 A/g) iyi

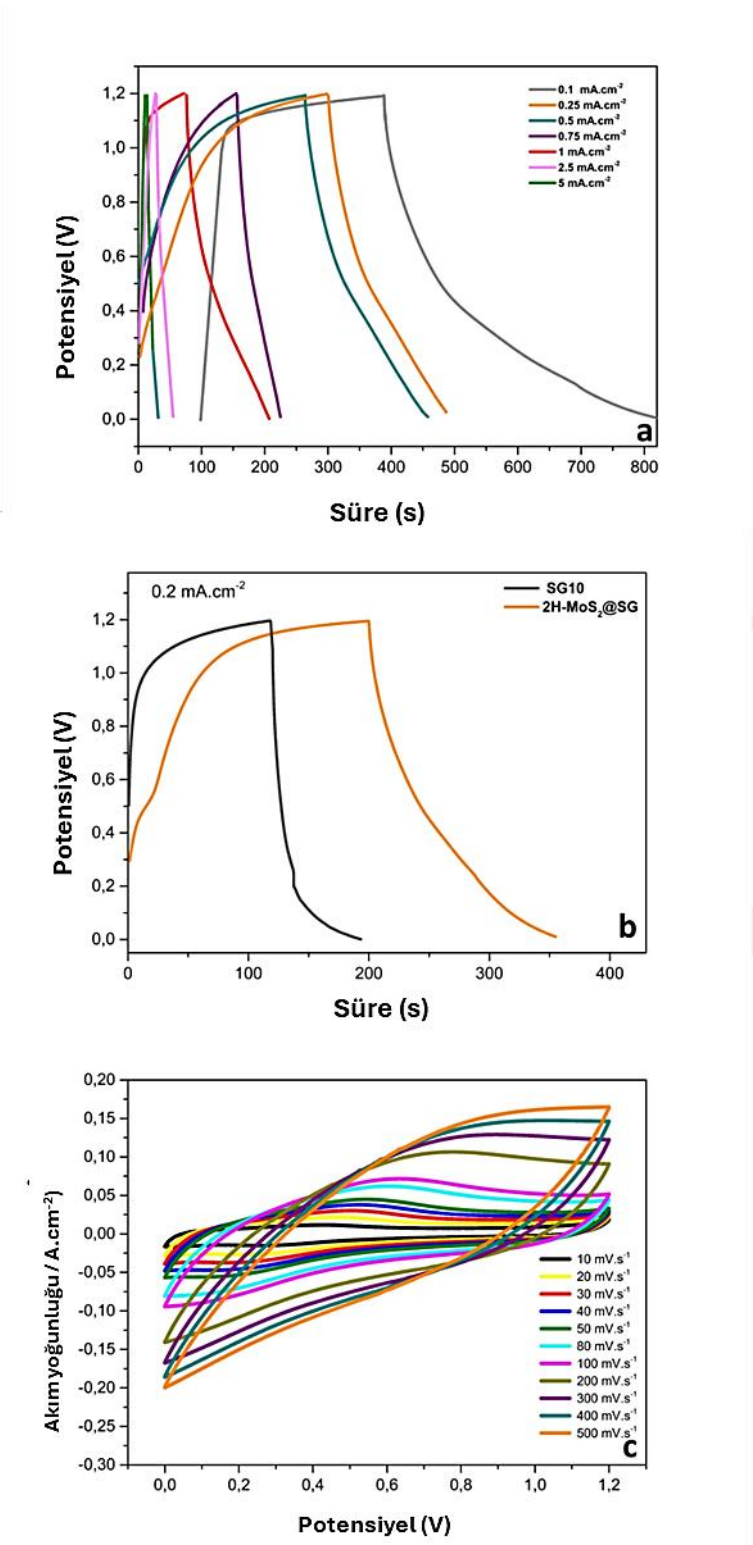
performans göstermektedir. Sonuç olarak, kütle yüklemesi, kapasitans ve şarj/deşarj davranışlarında kritik bir rol oynamaktadır ve bu parametrelerin optimize edilmesi, elektrotların elektrokimyasal performansını artırmak için önemlidir [47]. Şekil 4.18a ve 4.18b'de sunulan şarj-deşarj profilleri, referans elektrot malzemesiyle karşılaştırıldığında daha uzun deşarj süresi ve daha düşük potansiyel düşüş ile malzemenin üstün elektrokimyasal performansını ortaya koymaktadır. Şarj depolama ve salınımında yüksek verimliliği vurgulayan Kulombik verimlilik (CE), 5000 döngü boyunca sürekli olarak %100'ün üzerinde kalmıştır (Şekil 4.20d). 5000 döngü sonrası alınan dönüşümlü voltametri (CV) profilleri ise elektrodun olağanüstü döngüsel stabilitesini doğrulamaktadır. İlk döngü ve 5000. döngü CV eğrileri karşılaştırıldığında, minimal farklar ve korunmuş redoks pikleri gözlemlenmiştir (Şekil 4.20c). Şekil 4.20e, 2H-MoS_2@SGO ve SGO elektrotlarının 1.2 V'deki gerilim tutma testlerinde sızıntı akımı davranışını göstermektedir. 2H-MoS_2@SGO elektrodu, SGO elektroduna kıyasla belirgin şekilde daha düşük sızıntı akımı göstermektedir. 2H-MoS_2@SGO elektrodunun sızıntı akımı, ilk saniyelerde hızla yaklaşık 0.4 mA'ya düşmekte, ardından daha yavaş bir düşüş izleyerek nihayetinde 0.2 mA civarında stabilize olmaktadır. Buna karşılık, SGO elektrodu test boyunca daha yüksek bir sızıntı akımı göstermektedir, bu da daha fazla enerji kaybını işaret eder. 2H-MoS_2@SGO elektrodundaki düşük sızıntı akımı, MoS_2 ve S-GO arasındaki sinerjik etkilere bağlanmaktadır, bu etkileşimler elektrokimyasal stabiliteyi artırır ve yan reaksiyonları baskılayarak enerji kaybını minimize eder. Şekil 4.20f, öz-deşarj davranışını gösterir ve açık devre geriliminin zamanla nasıl azaldığını ortaya koyar. 2H-MoS_2@SGO elektrodu, SGO elektroduna kıyasla daha yavaş bir gerilim düşüşü sergileyerek üstün bir şarj tutma yeteneği gösterir. SGO elektrodu ise daha hızlı gerilim düşüşü gösterir; bu, zayıf şarj tutma kapasitesi ve daha fazla iç enerji kaybı ile ilişkilidir. 2H-MoS_2@SGO elektrodunun iyileşmiş şarj tutma kapasitesi, MoS_2'nin pseudokapasitif özellikleri ve S-GO'nun yüksek iletkenliği kombinasyonu sayesinde, şarj rekombine ve öz-deşarj etkilerini baskılar. Genel olarak, bu bulgular, 2H-MoS_2@S-GO kompozit elektrodunun yüksek performanslı süperkapasitör uygulamaları için umut verici bir aday olduğunu vurgulamaktadır, çünkü bu malzeme hem enerji tutma (daha düşük sızıntı akımı ile) hem de şarj depolama stabilitesi (daha yavaş öz-deşarj davranışı) açısından üstün elektrokimyasal performans göstermektedir [9]. Döngü sonrası taramalı elektron

mikroskobu (SEM) görüntüleri, elektrot malzemesinin katmanlı yapısını ve morfolojik bütünlüğünü koruduğunu gösterir, bu da uzun vadeli elektrokimyasal performansın sürdürülebilmesi için kritik öneme sahiptir. Ayrıca, farklı tarama hızlarında alınan CV profilleri (Şekil 4.18c), malzemenin stabil, yarı-dikdörtgen şekiller sergileyerek hem elektrik çift katman kapasitansı (EDLC) hem de pseudokapasitif davranış sergilediğini gösterir. Bu sinerjik EDLC ve redoks tabanlı kapasitans kombinasyonu, gözlemlenen döngüsel stabilite, yüksek enerji tutma ve güvenilir uzun vadeli performansta önemli bir rol oynamaktadır [47]. Şekil 4.21, grafen bazlı SG10 elektrodu ve MoS_2 bazlı 2H-MoS_2@S-GO kompozitinin 5000 döngü sonrası Raman spektrumlarını göstermektedir. D, G ve 2D bantları sırasıyla 1353 cm^{-1}, 1597 cm^{-1} ve 2700 cm^{-1}'de gözlemlenmektedir. D bandı, grafen yapısındaki yapısal hataları işaret ederken, G bandı sp^2 karbon atomlarının düzlem içi titreşimini gösterir. 2D bandı ise grafen katmanlarının arasındaki yığılmaya işaret eder. 2H-MoS_2@SGO kompozitinde, MoS_2'nin E12g ve A1g modlarına ait yaklaşık 380 cm^{-1} ve 404 cm^{-1}'deki zirveler, birkaç katmanlı MoS_2 yapısının varlığını gösterir. Şekil 4.21, 5000 döngü sonrası 2H-MoS_2@S-GO kompozitinin XRD spektrumlarını sunmaktadır. Yaklaşık $2\theta = 14.5°$'de gözlemlenen (002) piki, 2H-MoS_2'nin katmanlı yapısını işaret eder. Bu, iyi korunmuş bir katmanlı düzeni gösterir. Bulk MoS_2 ile karşılaştırıldığında, (002) pikindeki hafif kayma, SGO matrisiyle etkileşimlerden kaynaklanan, interkatman mesafesindeki değişikliklere işaret eder. Diğer düzlemlere ait zirveler, örneğin (100), (006) ve (106), kompozitin uzun süreli döngüleme sonrasında yapısal stabilitesini ve kristalliniğini doğrular [105]. Şekil 4.23a, 5000 döngü sonrası 2H-MoS_2@S-GO kompozitinin morfolojik stabilitesini gösterir ve malzemenin uzun süreli döngülemede yapısal bütünlüğünü koruma yeteneğini vurgular. Element haritalaması (Şekil 4.22b-e), Mo, S, C ve O elementlerinin kompozit içinde homojen dağılımını doğrular ve döngüler boyunca stabil ve uniform bir kompozisyonu gösterir. EDS spektrumu (Şekil 4.22f), kompozit bileşenlerinin başarılı entegrasyonunu ve malzemenin geniş döngüleme sonrası dayanıklılığını daha da doğrular. Benzer şekilde, Şekil 4.23a, SG10 kompozitinin 5000 döngü sonrası yapısal bütünlüğünü minimal bozulma ile koruma yeteneğini gösterir. Element haritalaması (Şekil 4.23b-d), döngülerden sonra malzemenin stabil bileşimini gösterir. EDS spektrumu (Şekil 4.23f), kompozitin elementsel stabilitesini doğrular. Şekil 4.24, 5000 döngü sonrası 2H-MoS_2@S-GO (Şekil 4.24a) ve S-GO10 (Şekil 4.24b) kompozitlerinin morfolojik

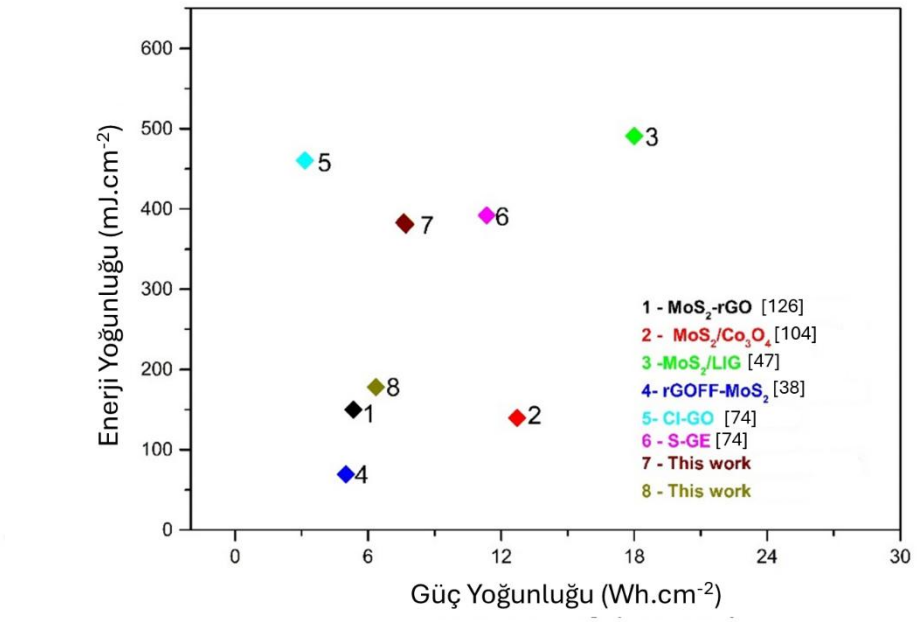
karşılaştırmasını sunar, yapısal farklılıklarını vurgular ve bu malzemelerin uzun süreli döngüleme koşulları altındaki stabiliteleri hakkında içgörüler sağlar [106].



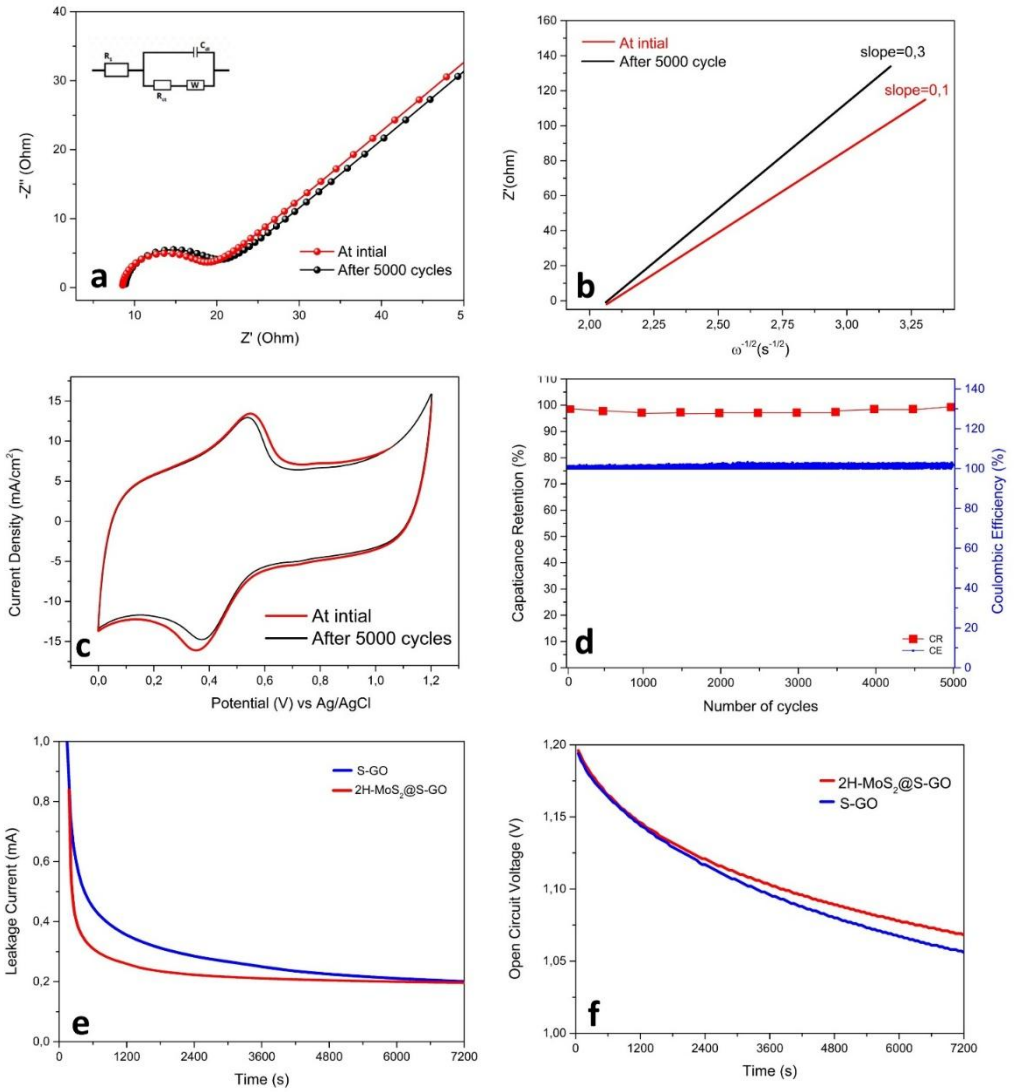
Şekil 4.17 (a) 5000 döngü için elektrotların alan kapasitans davranışları döngü sayısının fonksiyonu (b) 5000 çalışma döngüsü boyunca 2H-MoS_2@S-GO ve S-GO10 örneğinin kapasitans tutma ve döngü sayıları



Şekil 4.18 (a) 2H-MoS_2@S-GO'lerin farklı akım yoğunluklarında şarj-deşarj testleri ve (b) sabit 0,2 mA.cm^{-2} akımda S-GO10 ve H_2SO_4 elektrolitinde 2H-MoS_2@S-GO, (c) 2H-MoS2@S-GO elektrodunun farklı tarama hızlarında dönüşümlü voltamogramları



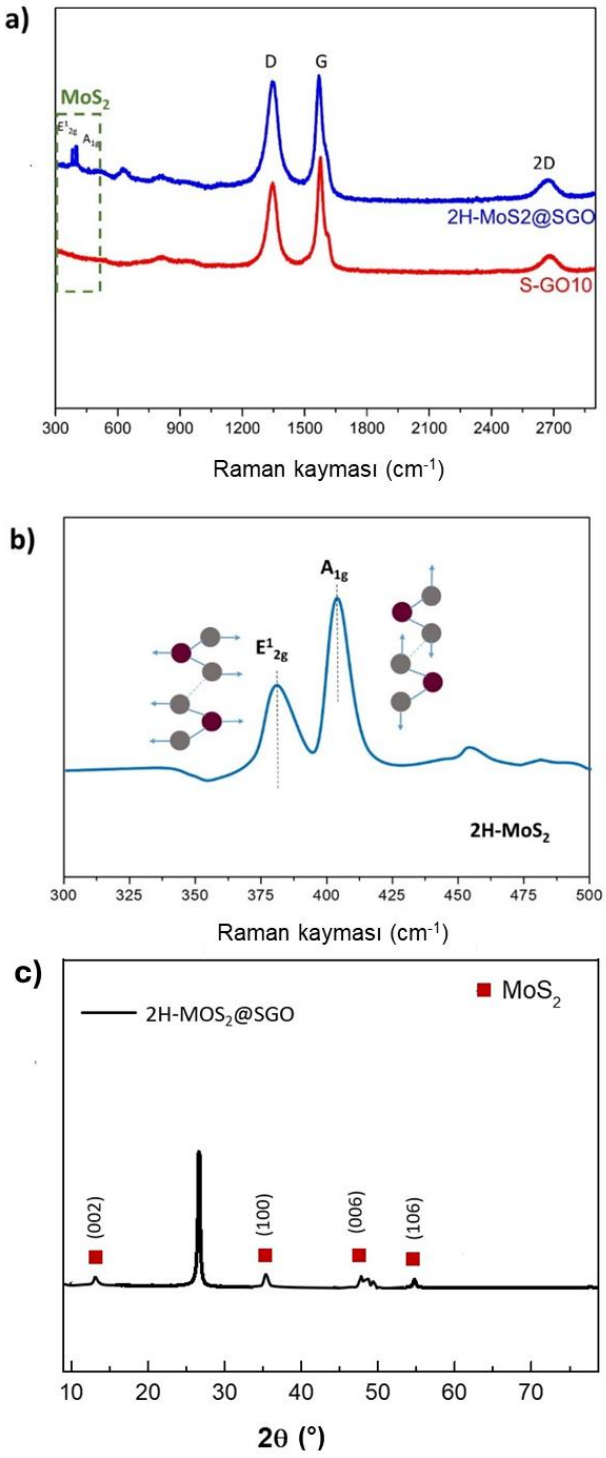
Şekil 4.19 Ragone grafiğinde 2H-MoS_2@S-GO ve S-GO10'un enerji yoğunluğu ve güç yoğunluğu



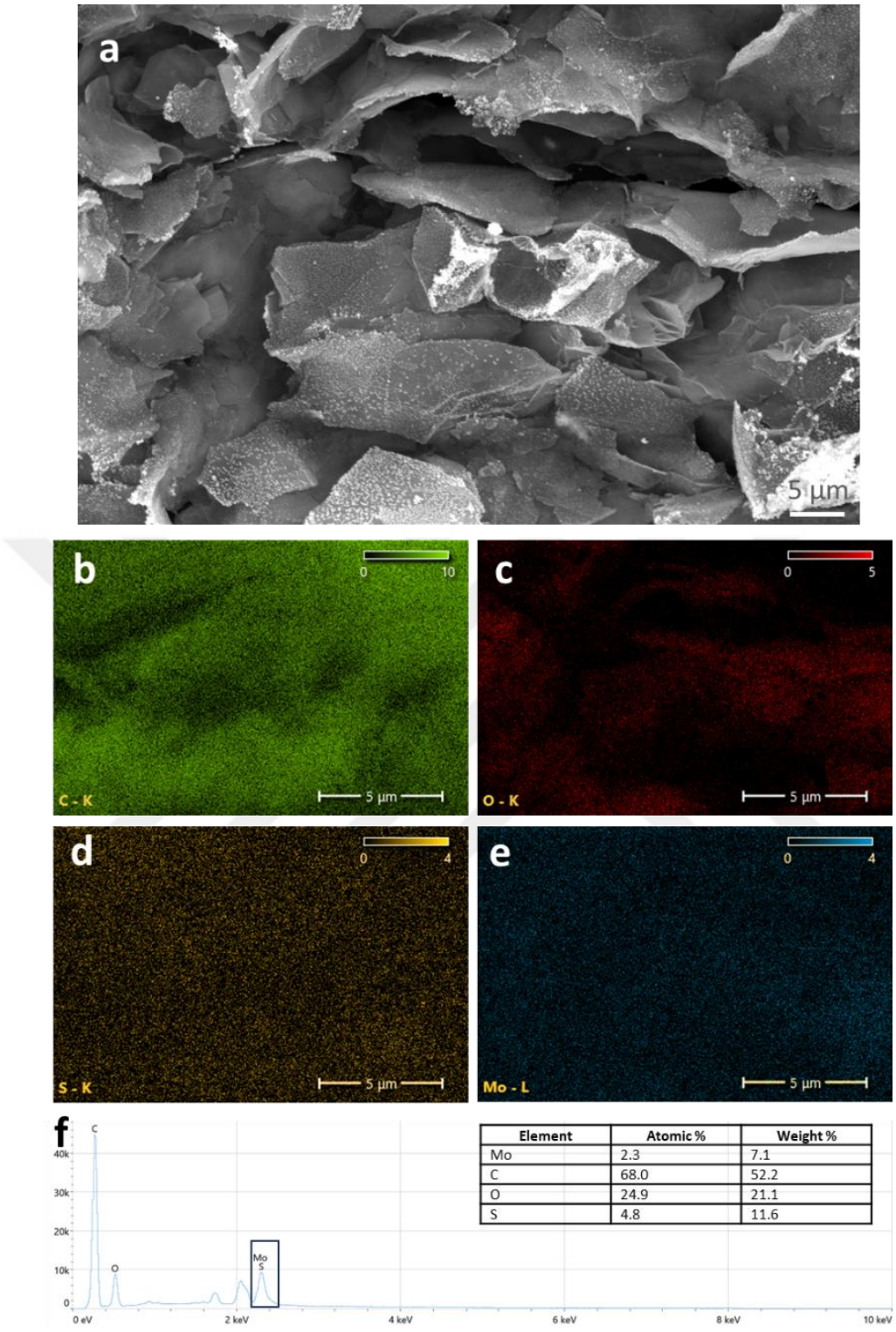
Şekil 4.20 (a) 2H-MoS2@SG elektrodunun Nyquist empedans çizimleri, (b) 2H-MoS2@SGO'nun düşük frekans aralığında çevrimden sonra ve önce Z′ ve $\omega^{-1/2}$, (c) 2H-MoS2@SGO'nun elektrokimyasal çevriminden sonra CV ölçümleri ve (d) 2H-MoS2@SGO elektrodunun çevrim ömrü kararlılık eğrisi (sol ve alt) ve kolombik verimliliği (sağ ve alt). (e) kaçak akım eğrileri ve (f) SGO ve 2H-MOS2@SGO süperkapasitör elektrodu için kendi kendine deşarj çizimi

Tablo 4.7 2H-MoS2@S-GO elektrodunun EIS ölçümleri

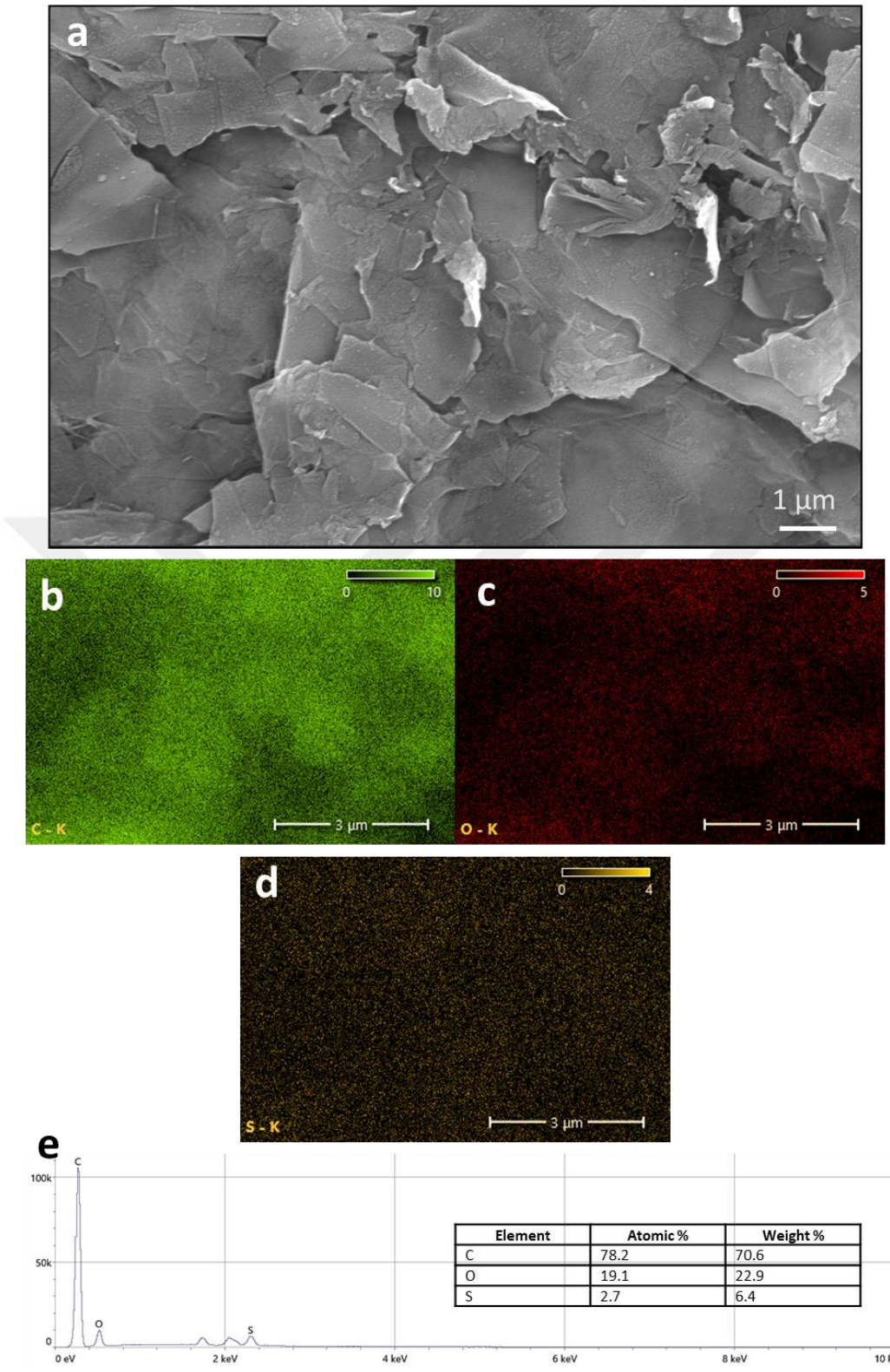
Elektrot	R_s / Ω	R_{ct} / Ω	C_{dl}/F	W
Şarj deşarj öncesi	**8.55**	**9.01**	**44.98e-3**	**18.44e-3**
5000 döngü sonrası	**8.89**	**10.21**	**30.86e-3**	**14.62e-3**



Şekil 4.21 5000 döngüden sonraki Raman spektrumları: (a) 2H-MoS_2@SGO ve SGO10 birlikte, (b) 300-500 cm^{-1} aralığında 2H-MoS_2@SGO'nun Raman spektrumu ve (c) 5000 döngüden sonra XRD deseni



Şekil 4.22 (a) 5000 döngüden sonra 2H-MoS_2@S-GO kompozitinin SEM görüntüleri; (b–e) 2H-MoS_2@S-GO kompozitindeki Mo, S, C ve O'nun element haritalaması; (f) 2H-MoS_2@S-GO kompozitinin EDS spektrumu



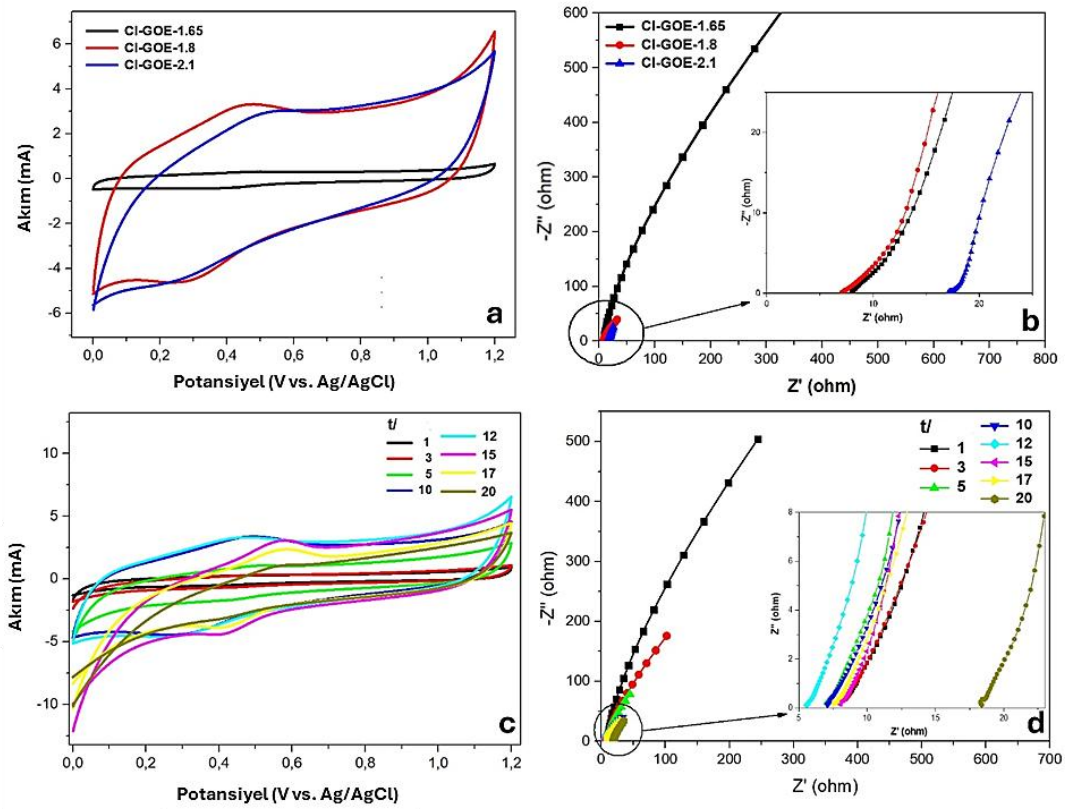
Şekil 4.23 (a) SG10 kompozitinin 5000 döngüden sonraki SEM görüntüleri; (b–d) SG10 kompozitindeki S, C ve O'nun element haritalaması; (f) SG10 kompozitinin EDS spektrumu

4.4 Cl-GOE'lerin Karakterizasyonu

4.4.1 Cl-GOE'lerin Sentezi

Tek adımlı kronoamperometri yöntemi kullanılarak sentezlenen klor-doplanmış grafen oksit elektrotlarının (Cl-GOE'ler) kapasitif davranışı, döngüsel voltametri (CV) ve elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) ile analiz edilmiştir (Şekil 1) [107]. Bu elektrotların, oda sıcaklığında halojen içeren asidik çözeltilerde (5.0 M $HClO_4$) hazırlanarak yapılan CV analizi, elektrokimyasal performanslarına dair önemli bilgiler sunmaktadır. Şekil 4.24a ve c, 1 M H_2SO_4 sulu çözeltisi içinde 0 ile 1.2 V arasında bir potansiyel penceresinde, 50 $mV.s^{-1}$ tarama hızında Cl-GOE'lerin karşılaştırmalı CV eğrilerini göstermektedir. +1.6 V'de 10 dakika süreyle hazırlanan Cl-GOE-1.6, H_2SO_4 içinde sınırlı bir yük depolama katkısı gösterirken, +1.8 V ve +2.1 V'de sentezlenen Cl-GOE-1.8 ve Cl-GOE-2.1 elektrotları, ideal bir elektrokimyasal süperkapasitörün karakteristiği olan daha dikdörtgen bir voltamogram sergilemektedir. Spesifik kapasitans, CV eğrilerinin altındaki alan ile tahmin edilebilir; Cl-GOE-1.8, Cl-GOE-2.1'e kıyasla daha yüksek bir spesifik kapasitansa sahiptir. Şekil 4.24c'de gösterildiği gibi, voltamogramlar, 1 ila 12 dakika arasında pik akımındaki artışı göstermekte olup, uzatılmış hazırlama sürelerinin elektrokimyasal aktivitenin artırılmasına yol açtığını göstermektedir. 12 dakikadan sonra, akımda önemli bir artış ve daha dikdörtgen bir voltamogram şekline geçiş gözlemlenmektedir [74]. Bu iyileşme, özellikle sentez süreci sırasında klor doplamanın etkisiyle, elektrotun elektrokimyasal performansını önemli ölçüde artıran bir gelişmedir. Redoks piklerinin ve pseudokapasitif davranışın ortaya çıkması, Cl-GOE levhalarının yüzeyinde karboksil ve karbonil gibi oksijen içeren fonksiyonel grupların varlığına bağlanabilir. Bu gruplar, hem faradik hem de non-faradik süreçleri kolaylaştırarak enerji depolama mekanizmasına katkıda bulunur ve genel kapasitif performansı artırır. Klor-doplanmış elektrotlar, örneğin +1.8 V'de 12 dakika süreyle sentezlenen Cl-GOE-12 (Şekil 4.24d), birçok avantajlı özelliği sergiler. Tablo 4.8'de sunulan elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) değerleri ile kanıtlandığı gibi, klorun eklenmesi, malzemenin elektronik yapılandırmasını geliştirir, bu da dirençte (Rs) bir azalma ve elektron hareketliliğinde bir artışa yol açar. Cl-GOE-12, 5.17 Ω gibi düşük bir Rs'ye sahip olup, süperkapasitörler veya pillerde hızlı elektron transferi için kritik olan mükemmel iletkenliği göstermektedir. Klor doplaması ayrıca grafen oksidin yüzey

kimyasını değiştirerek, malzemenin çift katman oluşturma ve yük depolama yeteneğini artırır. Cl-GOE-12'nin 9.418 µF'lik orta düzeyde bir çift katman kapasitesine (Cdl) sahip olması, elektrolit iyon etkileşimi için optimize edilmiş bir yüzey alanı gösterir. Cl-GOE-12'nin yük transfer direnci (Rct) 216.0 Ω olup, bu da klor doplamanın daha iyi iyon difüzyonunu ve elektron taşınmasını kolaylaştırdığını gösterir. Bu, yük hareketi için enerji bariyerlerini azaltarak, enerji depolama uygulamalarında genel verimliliği artırır. Warburg empedansı (W değeri 32.43e-3), klor doplamanın daha porlu veya defekt zengin bölgeler yarattığını, bu sayede iyon difüzyonunu iyileştirip kütle transferi sınırlamalarını azalttığını göstermektedir. Ayrıca, klor doplaması, grafen oksit matrisinin stabilitesine katkı sağlayarak, zamanla bozulmayı azaltabilir ve uzun süreli döngülerde yapısal bütünlüğü artırabilir. Malzemenin iyileşmiş stabilitesi, uzun süreli kullanımda, kapasitans ve yük transfer verimliliği gibi elektrokimyasal özelliklerin sürdürülebilirliğini sağlar. Özetle, klor doplaması, Cl-GOE-12 elektrotunun elektriksel iletkenliğini, kapasitansını, yük transfer kinetiğini ve difüzyon özelliklerini önemli ölçüde artırır, bu da onu enerji depolama uygulamaları için optimize eder (Tablo 4.8). Üstün performans, düşük Rs (5.17 Ω) ile, diğer potansiyellerde hazırlanan elektrotlarla karşılaştırıldığında, daha iyi yük taşıma özelliklerini yansıtmaktadır. +1.6 V'de hazırlanan Cl-GOE-1.6, daha yüksek bir Rs (41.48 Ω) göstererek, daha düşük verimli yük taşıma ve daha yüksek iç direnç işaret etmektedir. +1.8 V'de 10 dakika süreyle hazırlanan Cl-GOE-1.8, en yüksek Cdl'yi (14.76 µF) göstererek, daha büyük bir yüzey alanı ve geliştirilmiş elektrokimyasal performans sergilemektedir. Buna karşılık, +2.1 V ve +1.6 V'de hazırlanan Cl-GOE'ler daha düşük Cdl değerleri (sırasıyla 1.95 µF ve 1.26 µF) sergileyerek, alt düzeyde yük depolama ve yüzey alanı gelişimi göstermektedir (Tablo 4.8)[76].



Şekil 4.24 (a) çeşitli sabit potansiyellerde hazırlanan Cl-GOE'lerin döngüsel voltamogramları ve (b) elektrokimyasal empedans spektrumları. (c) çeşitli sabit potansiyellerde hazırlanan Cl-GOE'lerin dönüşümlü voltamogramları ve (d) elektrokimyasal empedans spektrumları

Tablo 4.8 Çeşitli sabit potansiyeller ve değişen süreler için hazırlanan Cl-GOE'lerin EIS değerleri

Elektrot	Potansiyel (V)	Süre (dk)	Rs (Ω)	Cdl (µF)	Rct (Ω)	W (Ω s−1/2)
Cl-GOE-1.6	+ 1.6	10	41.48	1.26 e-3	41.48	1.453 e-3
Cl-GOE-1.8	+ 1.8	10	7.05	14.77 e-3	13.72	20.25 e-3
Cl-GOE-2.1	+ 2.1	10	51.18	1.95 e-3	51.18	18.20 e-3
Cl-GOE-1	+1.8	1	8.41	1.399 e-3	28.36	1.424 e-3
Cl-GOE-3	+1.8	3	8.25	3.499 e-3	18.81	4.403 e-3

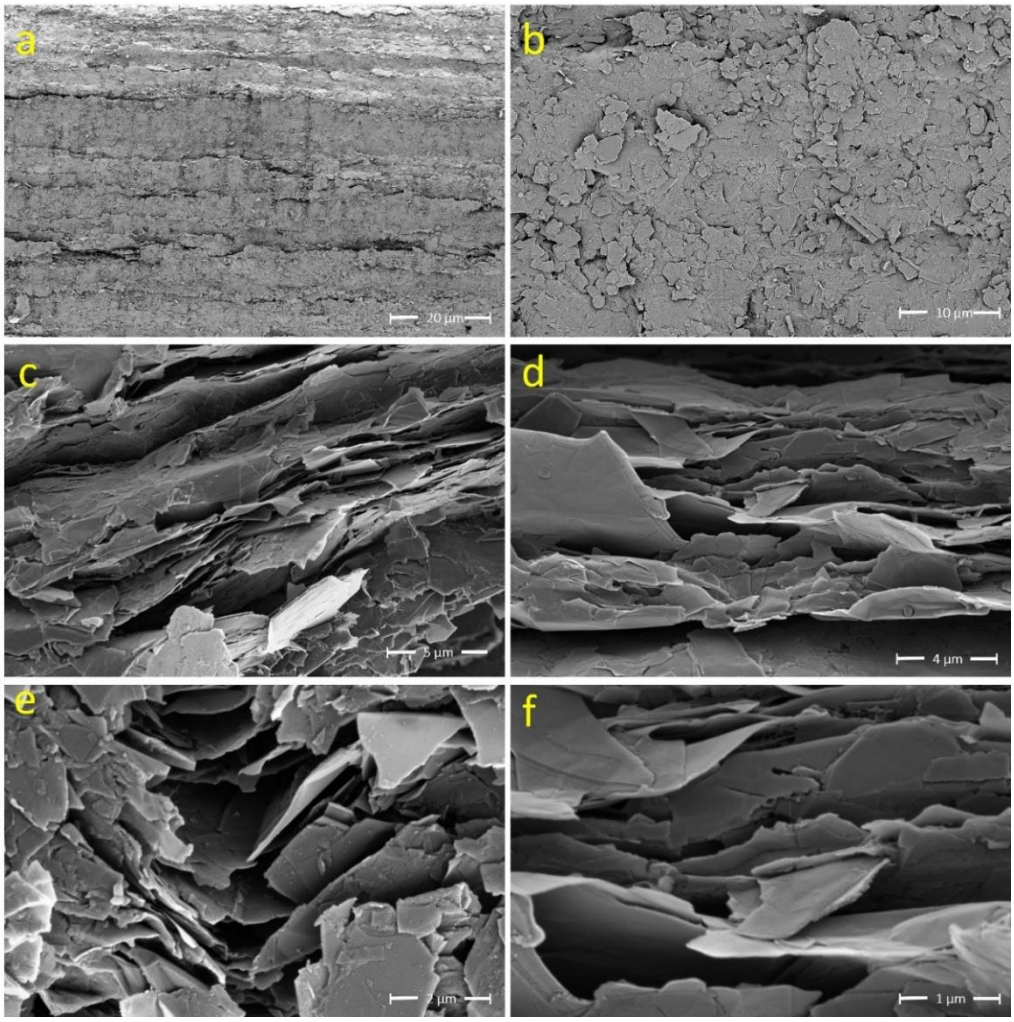
Tablo 4.8 Çeşitli sabit potansiyeller ve değişen süreler için hazırlanan Cl-GOE'lerin EIS değerleri (devamı)

Cl-GOE-5	**+1.8**	**5**	**7.04**	**9.452e-3**	**14.36**	**9.090 e-3**
Cl-GOE-10	**+1.8**	**10**	**7.05**	**14.76e-3**	**13.71**	**20.26e-3**
Cl-GOE-12	**+1.8**	**12**	**5.17**	**9.418e-3**	**216.0e-3**	**32.43e-3**
Cl-GOE-15	**+1.8**	**15**	**7.98**	**15.07e-3**	**326.4e-3**	**27.18e-3**
Cl-GOE-17	**+1.8**	**17**	**7.53**	**7.505e-3**	**369.2e-3**	**27.57e-3**
Cl-GOE-20	**+1.8**	**20**	**19.03**	**20.18e-3**	**380.0e-3**	**20.52e-3**

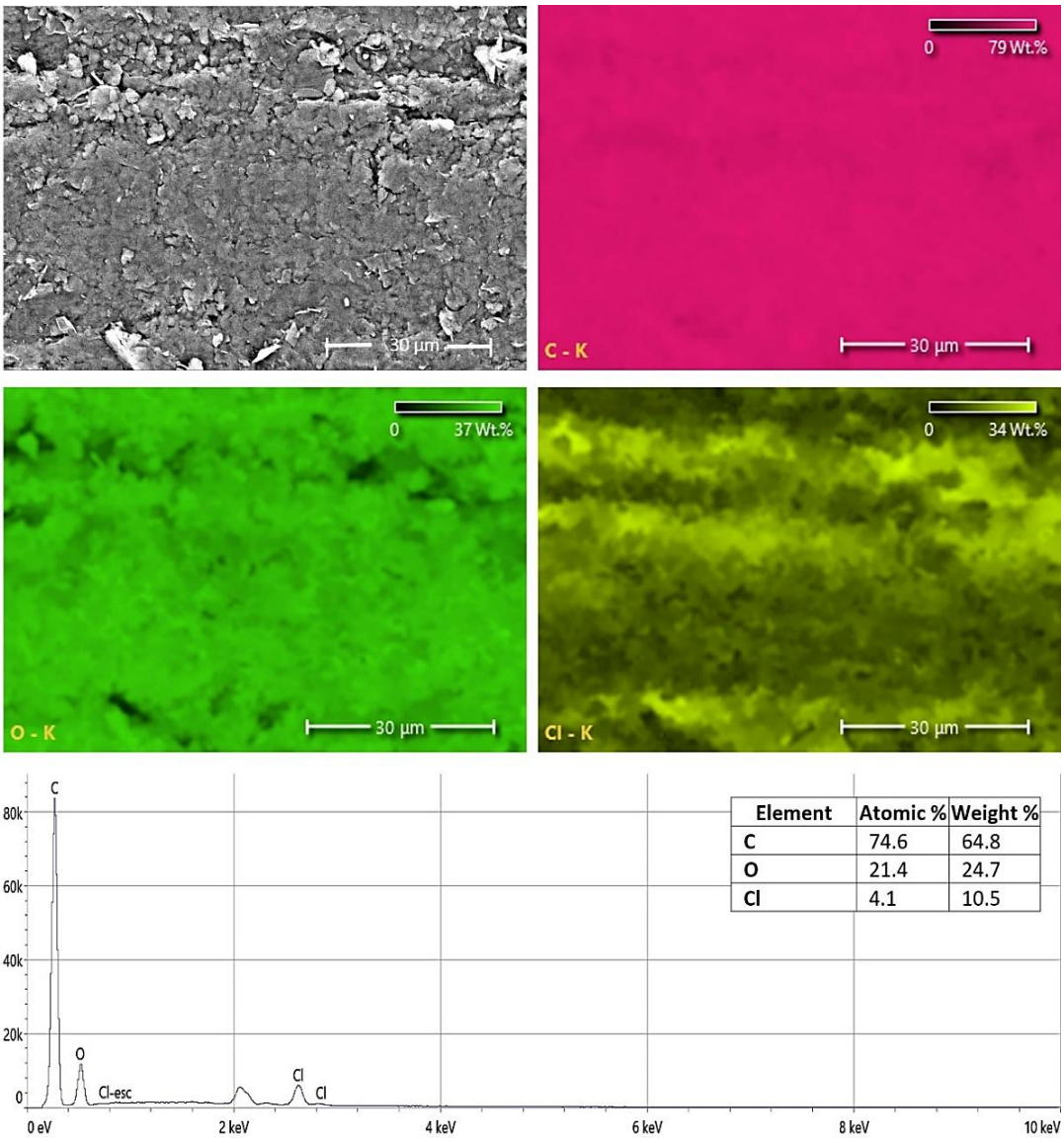
4.4.2 Cl-GOE'lerin Karakterizasyonu

Klor-doplanmış grafen oksit elektrotlarının (Cl-GOE-12) morfolojik özellikleri, alan emisyonlu taramalı elektron mikroskobu (FE-SEM) kullanılarak çeşitli büyütmelerde karakterize edilmiştir ve bu analiz Şekil 4.25 (a-f)'de gösterilmektedir. Bu analiz, iyi yapılandırılmış ve katmanlı bir malzeme ortaya koymuştur [107]. Şekil 4.25 (a-b)'de daha düşük büyütmelerde (1000× ve 20,000×), görüntüler, elektrokimyasal reaksiyonlar için yüzey alanının arttığını gösteren sıkı, katmanlı bir yapı ve soyulmuş pul benzeri grafen oksit yapısını ortaya koymaktadır. Daha yüksek büyütmelerde (30,000× ila 200,000×), katmanlar arası boşluk, yüzey pürüzlülüğü ve defekt alanları daha ayrıntılı olarak gözlemlenmiştir, bu da iyon erişilebilirliğini, yük depolamayı ve pseudokapasitif davranışı artırmaktadır. Şekil 4.25 (f)'de [200,000× büyütme] elektrotun nanometre ölçeğindeki özelliklerinin yakın plan görüntüsü yer almakta olup, burada daha küçük gözenekler ve defekt alanları görünmektedir. Yukarıda bahsedilen defektler, genellikle klor doplaması sırasında oluşur ve yük depolama ve iyon taşıma için ek bölgeler yaratarak pseudokapasitif davranışı daha da artırabilir. SEM analizi, bu şekilde, klor doplamasının malzemenin elektrokimyasal aktivitesini, iyon difüzyonunu ve elektrot stabilitesini artırdığı hipotezini desteklemektedir, bu da malzemeyi enerji depolama uygulamaları için umut verici bir aday yapmaktadır. Cl-GOE-12 elektrotlarının yüzeyleri, Şekil 4.26'te sunulan SEM-EDS elementsel haritalama ile

kanıtlandığı gibi, başarılı bir şekilde klor fonksiyonel gruplarıyla modifiye edilmiştir. Elementsel haritalama, grafen oksit yapısı üzerinde klor, karbon ve oksijenin homojen bir şekilde dağıldığını göstermektedir, bu da klor doplama sürecinin homojen olduğunu ve elektrot malzemesine etkili bir şekilde entegre olduğunu göstermektedir. İlgili tablodaki veriler, %4.4 klor, %21.4 oksijen ve %74.6 karbon bulunduğunu ortaya koymaktadır. Klor içeriği özellikle önemlidir, çünkü başarılı doplamanın bir göstergesi olarak, ek aktif bölgeler yaratarak elektrotun elektrokimyasal performansını artırması beklenmektedir. Oksijen içeriği, pseudokapasitif davranışı katkıda bulunabilecek karboksil ve karbonil gibi oksijen içeren fonksiyonel grupların varlığını gösterir. Baskın karbon içeriği, iyon adsorpsiyonu ve yük transferi için yüksek bir yüzey alanı sağlayan sağlam grafen oksit iskeletinin varlığını vurgulamaktadır. EDS analizi, böylece, klorun grafen oksit matrisine homojen bir şekilde entegrasyonunu doğrulamaktadır, bu da Cl-GOE-12 elektrotlarının elektrokimyasal aktivitesini artırmada ve kapasitif performansını iyileştirmede kritik bir rol oynamaktadır. Elementlerin dağılımındaki bu homojenlik, grafen oksidin yapısal avantajlarıyla birleşerek malzemenin geliştirilmiş enerji depolama kapasitesine katkıda bulunması beklenmektedir [107], [108].



Şekil 4.25 Cl-GOE-12'nin (a) 1000×, (b) 20.000×, (c) 30.000× (d) 50.000x € 100.000x ve f 200.000x büyütmelerdeki FE-SEM görüntüleri



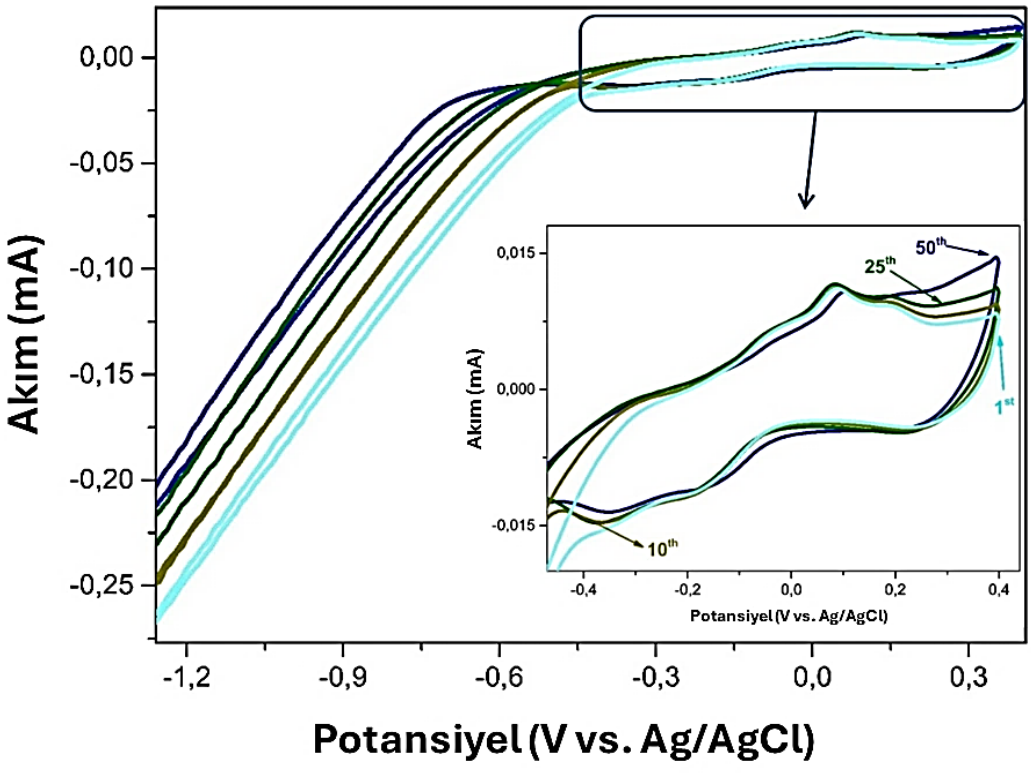
Şekil 4.26 Cl-GOE-12'nin element haritalaması

4.5 MoS_2 Cl-GOE'lerin Karakterizasyonu

4.5.1 MoS_2-Cl-GOE'lerin Sentezi

MoS_2'nin tek adımlı elektrokimyasal sentezinde, süreç bölüm 4.2.1'de verilen Eşitlik 1-5 ile açıklanmıştır: Sülfürik asit, sülfür iyonlarına indirgenir, molibdat iyonlarıyla reaksiyona girerek tiyomolibdat oluşturur ve bu da molibden disülfüre dönüşerek 2H-MoS_2 oluşumunu sağlar. Dönüşümlü voltametri (CV) ile elektrot kaplama işlemi için, tarama hızı 50 mV s^{-1} olarak belirlenmiş ve potansiyel aralığı -1.6 V ile 0.4 V arasındadır (Ag/AgCl karşısında). Ancak, 0.4 V üzerindeki tarama potansiyellerinde belirgin oksidasyon piki gözlemlenmemiştir. Potansiyel Aralığı

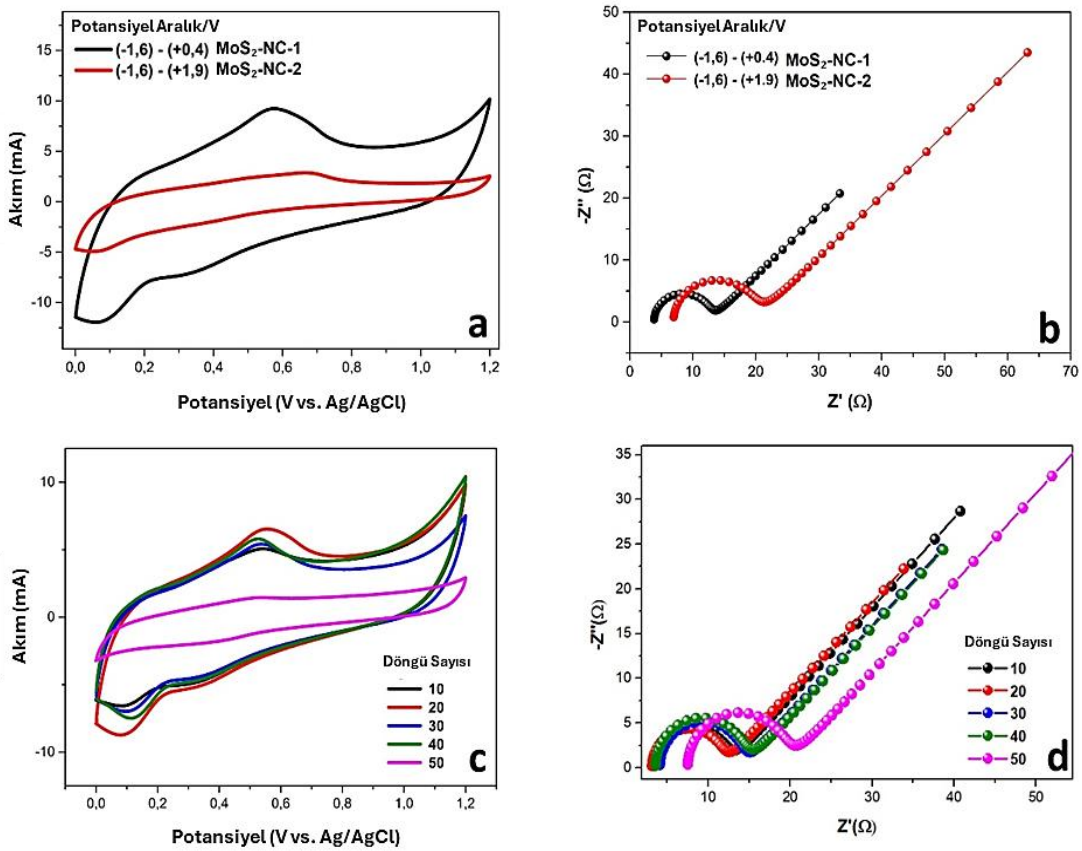
ve Döngü Optimizasyon Aşaması: Şekil 4.27'te, farklı döngü sayılarından elde edilen eğriler sunulmuştur. Akım yoğunluğu, döngü sayısına bağlı olarak artmaktadır. Örneklerin yüzeyi, ilk döngüden hemen sonra koyu sarıya dönmeye başlar ve yüzey filmle sürekli kaplandıkça kademeli olarak koyu maviye dönüşür. Biriktirilen malzemenin oksidasyon ve indirgeme sinyalleri sırasıyla yaklaşık -0.15 V ve -1 V civarında (Ag/AgCl'ye karşı) görülmektedir. Bu sinyaller, ilk tarama sırasında açıkça gözlemlenir, ancak akım yoğunluğu arttıkça sonraki taramalarda daha geniş bir sinyale gömülür. Döngü sayısı uygun şekilde ayarlanarak, bağların tam kaplanması sağlanmış, gözenek tıkanması ve kalın film oluşumu önlenmiştir. Yaklaşık 5 döngü sonunda, MoS_2'nin oluşumu nedeniyle çözeltinin kararması, karıştırma sonucunda maviye dönmesi gözlemlenmiştir. MoS_2'nin rengi, elektronik geçişlerle ilişkilidir ve bu, çözeltide MoS_2'nin bulunduğunu ve reaksiyonların ilerlediğini gösterir [43].



Şekil 4.27 0,1 M Na_2MoO_4-$2H_2O$ ve 1 M H_2SO_4 çözeltisinde oda sıcaklığında hafif karıştırma koşulları altında tekrarlanan dönüşümlü voltametri ile PGE üzerinde MoS_2'nin elektrodepozisyonu

MoS_2- Cl-GO elektrotlarının kapasitif davranışı ve elektrokimyasal performansı, 1.0 M sülfürik asitte (Şekil 4.28) döngüsel voltametri (CV) ve elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) ile ayrıntılı olarak değerlendirilmiştir. Sonuçlar, çeşitli MoS_2-NC elektrotları arasında kapasitif özelliklerde önemli farklılıklar göstererek, şarj depolama mekanizmaları ve genel elektrokimyasal özellikleri hakkında önemli bilgiler sunmaktadır. CV eğrileri, elektriksel çift katman kapasitansı (EDLC) ve psökapasite davranışının bir kombinasyonunu gösteren belirgin redoks pikleri sergilemektedir. MoS_2-ClGO-1, MoS_2-ClGO-2'ye kıyasla daha yüksek akım yoğunluğu göstererek, aynı voltaj penceresinde daha büyük bir şarj depolama kapasitesine sahip olduğunu belirtmektedir. Bu, MoS_2-ClGO-1'in üstün elektrokimyasal performansını vurgulamaktadır. CV profilleri, döngü sayısı arttıkça akımda artış göstererek elektrotların zamanla aktivasyon ve stabilizasyonunu göstermektedir. Redoks piklerinin genişlemesi ve pik akımlarının artan döngülerle kayması, iyileşmiş iyon difüzyonu ve daha güçlü elektrot-elektrolit etkileşimleriyle desteklenen gelişmiş elektrokimyasal aktiviteyi göstermektedir. Nyquist diyagramları, iki elektrot arasında empedans özelliklerinde belirgin farklılıklar göstermektedir (Şekil 4.28b ve Şekil 4.28d). MoS_2- ClGO -1, yüksek frekansta daha küçük bir yarım daire göstererek daha düşük bir yük transfer direnci (Rct) olduğunu belirtmektedir. Ayrıca, MoS_2-Cl-GO-1, düşük frekansta daha üstün iyon difüzyon davranışı sergileyerek, daha iyi iyon yolları ve genel kapasitif performans göstermektedir. Döngü sayısının artması, empedans özelliklerini önemli ölçüde etkilemektedir. MoS_2-Cl-GO-50 için düşük frekansta empedansın gerçek kısmının (Z') artması ve yarım dairelerin büyümesi, yüzey bozulması veya pasivasyon nedeniyle yük transfer kinetiğinde kötüleşme ve artan direnç olduğunu göstermektedir [109]. Tablo 4.9'de, MoS_2-Cl-GO-20, en düşük Rs değerini (3,107 Ω) sergileyerek, geliştirilmiş elektrolit iletkenliğini ve elektrot üzerinden daha iyi iyon taşımasını yansıtmaktadır. Buna karşılık, MoS_2-Cl-GO-50, yüzey bozulması ve pasivasyon nedeniyle yüksek Rs değerini (7,461 Ω) gösterir. MoS_2-Cl-GO-1 örneği, daha büyük bir erişilebilir yüzey alanına sahip olduğunu belirten daha yüksek bir Cdl değeri (36,95e-6 μF) sergileyerek, üstün ilk elektrokimyasal performansı ile uyumludur. Buna karşılık, MoS_2-Cl-GO-20, yüzey yapısının elektriksel çift katman oluşumunu artıracak şekilde yeniden yapılandırılmasıyla daha büyük bir Cdl (38,29e-6 μF) gösterir. Ayrıca, genel elektrokimyasal performans, Rs ve Rct gibi diğer parametrelerdeki iyileşmelerle optimal

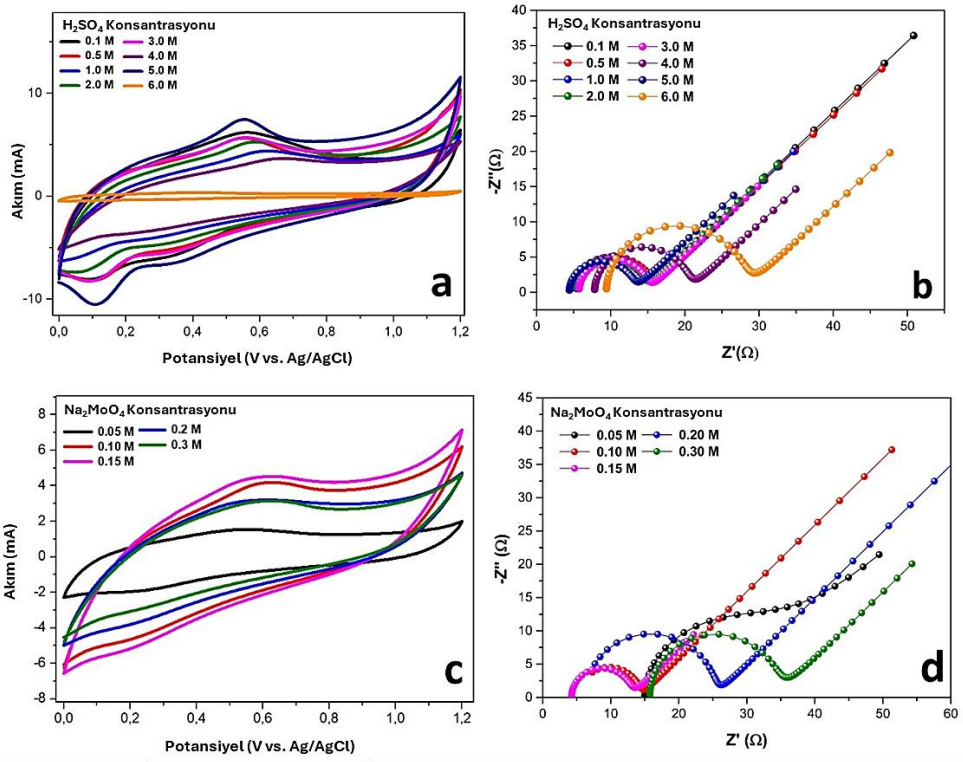
kalmaktadır. MoS_2-Cl-GO-20, en düşük Rct değerine (8,510 Ω) sahip olup, döngü sonrası daha verimli yük transfer kinetiğini ve üstün elektrokimyasal performansı göstermektedir [110]. Diğer taraftan, MoS_2-Cl-GO-50, çok daha yüksek bir Rct (11,91 Ω) sergileyerek, uzun süreli döngülemenin yük transfer özellikleri üzerindeki olumsuz etkisini vurgulamaktadır. MoS_2-ClGO-20, en yüksek Warburg empedansını (44,89e−3 Ωs−1/2) sergileyerek, yüksek performanslı süperkapasitörler için kritik olan mükemmel iyon difüzyonunu ve elektrolit penetrasyonunu göstermektedir. Bu bağlamda, sonraki deneyler için optimal potansiyel aralığı -1.6 V ile 0.4 V olarak belirlenmiştir. Ayrıca, MoS_2-ClGO-20 örneği, döngü sonrası en optimize edilmiş performansı sergileyerek, geliştirilmiş elektrot stabilitesi ve elektrokimyasal davranışı göstermektedir [111].



Şekil 4.28 (a) CV eğrileri ve (b). MoS_2-Cl-GO-1 ve MoS_2- Cl-GO -2 elektrotlarının Nyquist eğrileri, (c) MoS_2-Cl-GO döngü sayısı optimasyonuna ait elektrotlarının CV eğrileri ve (d) Nyquist eğrileri

Tablo 4.9 MoS_2-Cl-GO elektrotların Rs, Rct, Cdl ve Warburg empedans değerleri

Elektrot	Rs (Ω)	Cdl (µF)	Rct (Ω)
MoS_2-ClGO-1	**3,829**	**36,95e-6**	**8,843**
MoS_2- ClGO -2	**6,929**	**19,95e-6**	**12,84**
MoS_2- ClGO -10	**3,407**	**29,64e-6**	**8,702**
MoS_2- ClGO -20	**3,107**	**38,29e-6**	**8,510**
MoS_2- ClGO -30	**4,043**	**22,99e-6**	**10,05**
MoS_2- ClGO -40	**3,540**	**30,99e-6**	**10,82**
MoS_2- ClGO -50	**7,461**	**19,92e-6**	**11,91**



Şekil 4.29 (a) MoS_2-Cl-GO-SA adlı elektrotların CV eğrileri ve (b) Nyquist grafikleri, (c) MoS_2-NC-SM adlı elektrotların CV eğrileri ve (d) Nyquist grafikleri

Tablo 4.10 MoS_2-Cl-GO'lerin uygun Rs, Rct, Cdl ve Warburg empedans değerleri

Elektrot	Rs (Ω)	Cdl (µF)	Rct (Ω)	W / Ω $s^{-1/2}$
MoS_2-Cl-GO-SA-1	**4,934**	**18,00e-6**	**9,541**	**24,48e-3**
MoS_2-Cl-GO-SA-2	**5,197**	**20,00e-6**	**9,712**	**28,13e-3**
MoS_2-Cl-GO-SA-3	**5,220**	**26,95e-6**	**9,475**	**44,64e-3**
MoS_2-Cl-GO-SA-4	**5,380**	**29,60e-6**	**9,006**	**49,34e-3**
MoS_2-Cl-GO-SA-5	**5,706**	**30,60e-6**	**9,119**	**59,34e-3**
MoS_2-Cl-GO-SA-6	**7,820**	**38,90e-6**	**12,54**	**61,02e-3**
MoS_2-Cl-GO-SA-7	**4,427**	**49,95e-6**	**8,469**	**65,04e-3**
MoS_2-Cl-GO-SA-8	**9,420**	**30,95e-6**	**18,470**	**45,04e-3**
MoS_2-Cl-GO-SM-1	**6,246**	**2,900e-6**	**18,890**	**24,48e-3**
MoS_2-Cl-GO-SM-2	**15,02**	**3,455e-3**	**18,123**	**45,62e-3**
MoS_2-Cl-GO-SM-3	**4,246**	**97,82e-6**	**8,540**	**94,48e-3**
MoS_2-Cl-GO-SM-4	**15,75**	**38,00e-6**	**18,544**	**44,48e-3**
MoS_2-Cl-GO-SM-5	**15,24**	**28,54e-6**	**18,890**	**24,72e-3**

4.5.2 MoS_2-Cl-GOE'lerin Karakterizasyonu

Alan Emisyon-Taramalı Elektron Mikroskobu (FE-SEM), tüm örneklerin morfolojisini incelemek için kullanılmıştır. Şekil 4.30 (a ve b), MoS_2-Cl-GO-2'nin sırasıyla 50.000x ve 10.000x büyütmelerdeki morfolojisini göstermektedir. PGE substratlarında gözlemlenen yuvarlak ve çubuk benzeri şekiller, molibden oksitler veya kısmen sülfürlenmiş molibden yapıları gibi ara veya ikincil fazları temsil edebilir [84]. Sentezde kullanılan geniş potansiyel aralık, düzensiz çekirdeklenme

ve karışık morfolojilere yol açabilir. Çubuk benzeri yapılar, yerel konsantrasyon gradyanlarından veya yüksek potansiyellerdeki elektrik alan değişikliklerinden kaynaklanan anizotropik büyüme ile oluşabilir [112]. Alternatif potansiyeller, birden fazla morfolojinin bir arada bulunmasına yol açabilir ve yüksek potansiyeller oksidasyonu teşvik eder. Şekil 4.30 b, levha benzeri kristalleri gösterirken, sağdaki görüntüde yuvarlak partiküller görülmektedir. Şekil 4.30 a, -1.6V ila +1.9V potansiyel aralığında oluşan çubuk benzeri molibden oksitleri ortaya koyduğu düşünülmektedir [113]. Şekil 4.30 c, katodik aralıkta (-1.6V ila 0.4V) molibdat iyonlarının indirgenmesiyle oluşan ince, tabakalı, çiçek benzeri MoS_2 yapıları göstermektedir. Şekil 4.28'teki voltamogramda, düşük negatif potansiyellerde (-1.6V ila -0.4V) kükürt katılımının desteklendiği ve MoS_2'nin baskın olduğu görülmektedir. Daha yüksek potansiyellerde (0V'un üzerinde, 1.9V'a kadar) oksidasyon veya indirgeme koşullarına bağlı olarak karışık fazlar veya oksitler oluşabilir [44].

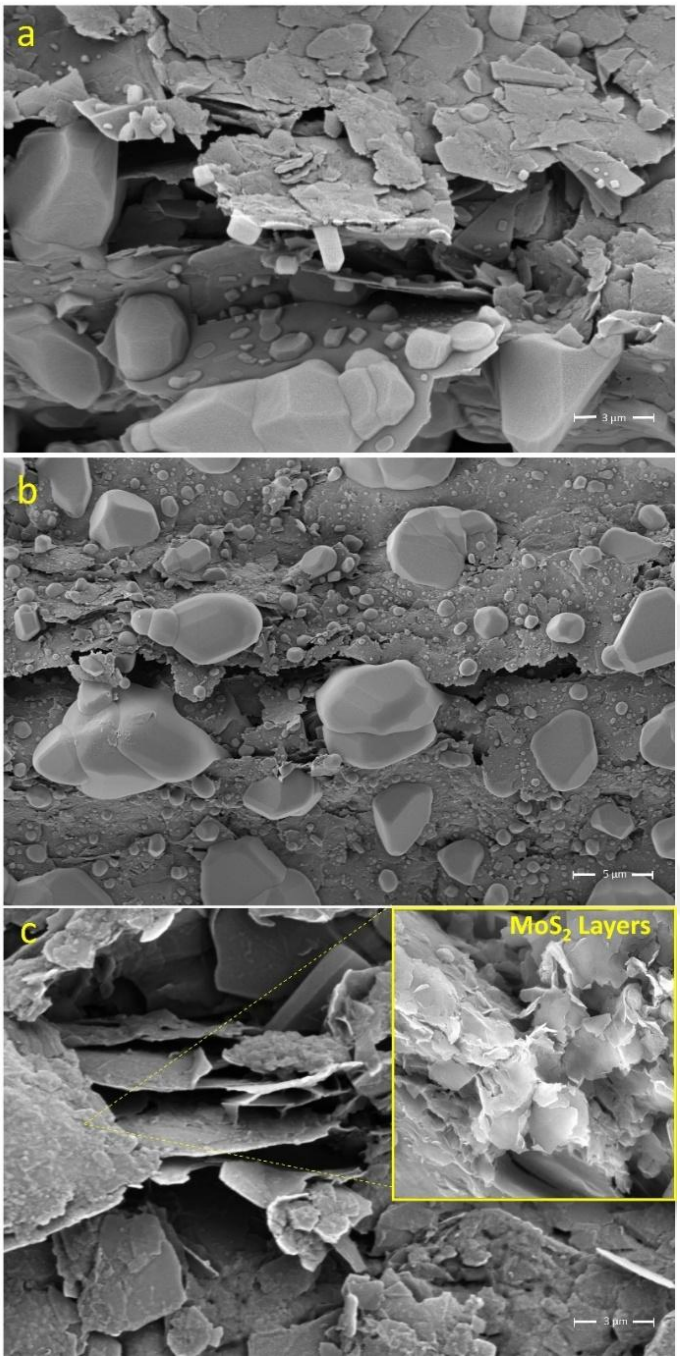
XRD sonuçları, hem MoS_2-Cl-GO-1 hem de MoS_2-Cl-GO-2'nin özellikle yaklaşık 14.5°'deki (002) pik ile karakteristik 2H-MoS_2 yapısını sergilediğini ortaya koymaktadır [80,81]. 4.31'de görülen yaklaşık 39°, 44.5° ve 55° civarındaki ek pikler sırasıyla (103), (006) ve (105) düzlemlerine karşılık gelmekte olup, kristal yapıda MoS_2'nin başarılı bir şekilde oluştuğunu doğrulamaktadır [102]. Ayrıca, yaklaşık $2\theta = 26.4°$'de gözlemlenen belirgin bir kırınım piki, grafen tabakasına işaret eden C (002) pikine atfedilmiştir. Bu bulgu, Cl-GO'nun kompozit yapıya etkili bir şekilde dahil edildiğini göstermektedir. Şekil 4.30'deki FE-SEM görüntülerinde iki örnek arasındaki önemli yapısal farklılıklar belirgindir. MoS_2-NC-1, daha kompakt ve tabakalı bir yapı sergilerken, MoS_2-NC-2 daha büyük partikül boyutlarına ve tabakalar arasında daha belirgin bir ayrılığa sahiptir. XRD paternlerinde her iki örnek de karakteristik 2H-MoS_2 piklerini sergilemesine rağmen, MoS_2-Cl-GO-1'deki (002) düzlem piki, daha keskin ve belirgin olup[114], bu örneğin MoS_2 tabakalarının daha düzenli istiflendiğini ve daha yüksek kristalitesine sahip olduğunu göstermektedir. FE-SEM görüntüleri de MoS_2-Cl-GO-1'in daha ince tabakalı bir yapıya sahip olduğunu, MoS_2-Cl-GO-2'nin ise nispeten daha kalın ve daha geniş aralıklı tabakalara sahip olduğunu doğrulamaktadır (Şekil 4.30 ve 4.32). MoS_2-Cl-GO-1'deki ince tabakalar, yüzey alanını artırarak iyon difüzyonunu hızlandırabilir ve malzemenin iletkenliğini

geliştirebilir. Sentez sürecini daha da optimize etmek için döngü sayısı ve döngü voltametrisi sırasında öncül madde konsantrasyonu gibi parametrelerin kontrolü, gelecekteki çalışmalarda daha ince ve daha düzenli MoS_2 tabakalarının elde edilmesine yol açabilir. MoS_2'nin tabakalı morfolojisi, süperkapasitör ve batarya uygulamalarında yüzey alanını ve elektrokimyasal özellikleri iyileştirme potansiyeline sahip olduğunu göstermektedir. Özellikle MoS_2-Cl-GO-2'deki MoS_2'nin Cl-GO matrisi içindeki dağılımı, enerji depolama sistemlerinde bu malzemelerin performansını artırabilecek ek iyon difüzyon yolları sunmaktadır [86].

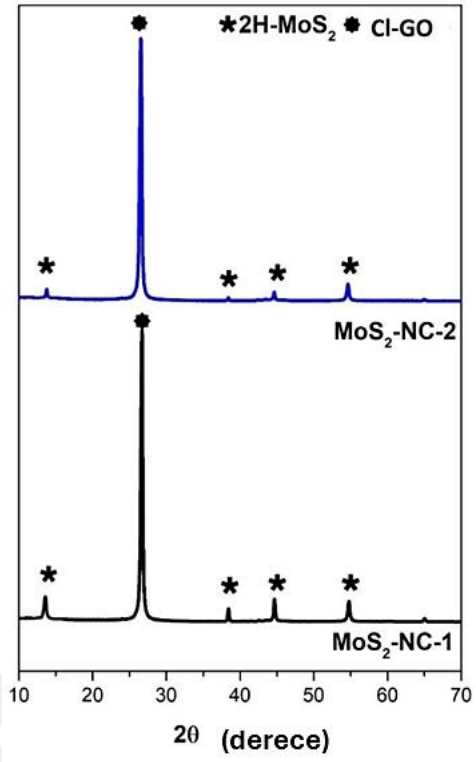
Şekil 4.33'te sunulan SEM-EDS elementsel haritalama sonuçları, MoS_2'nin yapıya başarılı bir şekilde entegre edildiğini kanıtlamaktadır. İlgili tablodaki veriler, %2.9 molibden ve %6.2 kükürt içeriği ile MoS_2'nin stokiyometrik oranına uyduğunu ve malzemeye etkin bir şekilde dahil edildiğini göstermektedir. Bu uyum, MoS_2'nin düzenli bir yapı oluşturduğunu ve elektrot malzemesinin aktif yüzey alanını genişleterek yük transferini iyileştirdiğini ortaya koymaktadır. Bunun yanı sıra, %3.1 klor, %17.8 oksijen ve %70 karbon oranları, grafen oksit yapısı üzerinde klor fonksiyonel gruplarının başarılı bir şekilde modifiye edildiğini ve elektrot malzemesine etkili bir şekilde entegre olduğunu göstermektedir. SEM-EDS haritalama sonuçları, bu elementlerin belirli bir dağılım gösterdiğini ortaya koymaktadır. MoS_2'nin stokiyometrik oranına uygun şekilde sentezlenmesi, elektrokimyasal stabiliteyi artırarak malzemenin süperkapasitör uygulamalarındaki performansını iyileştirebilir [115].

MoS_2/Cl katkılı grafen oksit kompozitinin (MoS_2-Cl-GO-SM-3) X-ışını kırınım (XRD) spektrumu, 5 M sülfürik asit ve 0.15 M $Na_2MoO_4 \cdot 2H_2O$ bileşimi kullanılarak sentezlenmiş ve Şekil 4.34a'da sunulmuştur. Bu bileşim, elektrokimyasal karakterizasyon sonuçlarına dayanarak en uygun kompozisyon olarak belirlenmiştir. Şekil 4.34b'de ise Cl-GOE-12 örneğine ait XRD deseni verilmiştir. Cl katkılı grafen tabakaları, yaklaşık $2\theta = 26.48°$'de keskin ve belirgin bir (002) pikine sahiptir. Buna karşılık MoS_2–NC–SM–3 örneğinde C(002) kırınım pikinin şiddeti daha düşük ve genişliği daha fazladır; bu durum, grafen tabakaları arasında kısa menzilli bir düzenin hâkim olduğunu göstermektedir. MoS_2–NC–SM–3 örneğinde bu pik yaklaşık olarak $2\theta = 26.5°$'de gözlemlenmiş ve (002) düzlemine karşılık gelmiştir. MoS_2-Cl-GO-SM-3 örneğinin XRD deseninde,

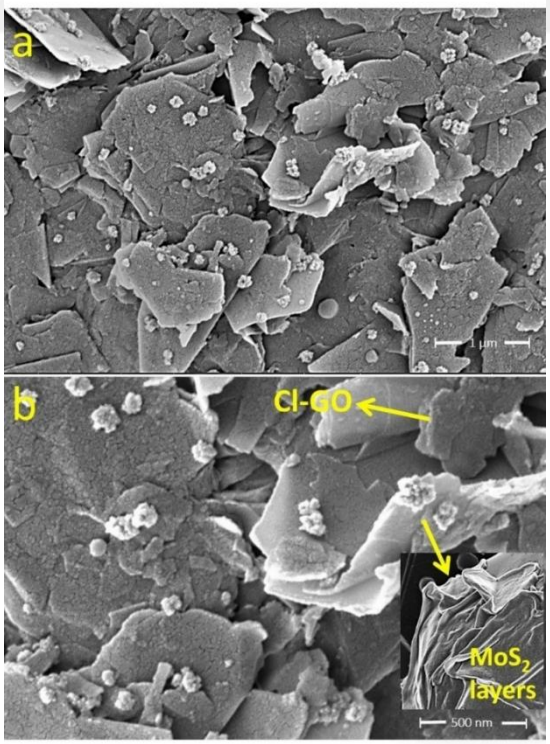
yaklaşık 2θ = 14.5°'de belirgin bir (002) pikine ek olarak, 39°, 44.5° ve 55° açılarında sırasıyla (103), (006) ve (105) düzlemlerine karşılık gelen kırınım pikleri yer almaktadır. Ayrıca yaklaşık 82° civarında gözlemlenen bir pik, yığın MoS_2'ye ait (205) düzlemini temsil etmektedir. Bu karakteristik pikler, kompozit içinde kristalin MoS_2'nin başarıyla sentezlendiğini ve yapısal bütünlüğünün korunduğunu göstermektedir. MoS_2-Cl-GO-1 ve 2H-MoS_2-Cl-GO-SM-3 örneklerinin kristalit boyutları, daha önce Denklem 4.8 olarak verilen Scherrer denklemi kullanılarak hesaplanmıştır. Bu analizlerde λ = 0.154 nm dalga boyuna sahip CuKα radyasyonu kullanılmıştır. Kristalit boyutu, yaklaşık 14.5°'de gözlenen (002) kırınım piki esas alınarak belirlenmiştir. MoS_2-NC-1 örneği için FWHM yaklaşık 2.4° olup, hesaplanan kristalit boyutu 3.5 nm'dir. MoS_2-Cl-GO-SM-3 örneğinde ise FWHM yaklaşık 2.3° ve kristalit boyutu 3.6 nm olarak bulunmuştur. FWHM değerinin azalması ve kristalit boyutunun hafif artması, MoS_2-Cl-GO-SM-3 örneğinde kristalliliğin iyileştiğini ve yapısal düzenin arttığını göstermektedir. Katman sayısı ise daha önce Denklem 4.9 olarak verilen ilişki kullanılarak hesaplanmıştır. Bu hesaplamaya göre MoS_2-NC-SM-3 örneğinde tahmini katman sayısı yaklaşık beş olarak bulunmuştur. Bu sonuç, yapının daha düzenli ve düşük kusur yoğunluğuna sahip olduğunu ortaya koymaktadır. Elde edilen bulgular, MoS_2-Cl-GO-SM-3 örneğinin MoS_2-Cl-GO-1'e kıyasla daha yüksek kristallik derecesine sahip olduğunu ve bu durumun büyüyen kristalit boyutu ile ilişkili olduğunu göstermektedir.



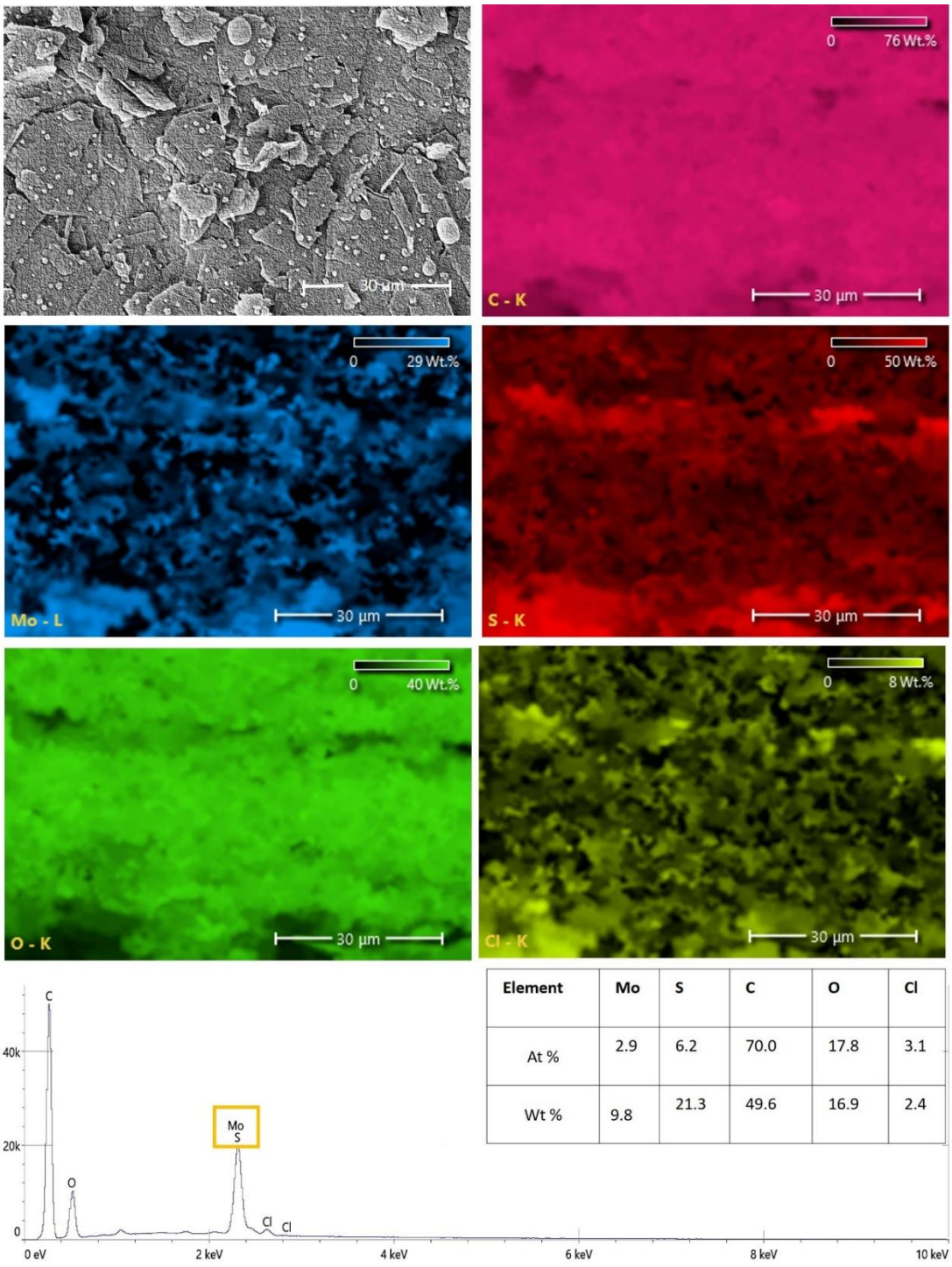
Şekil 4.30 MoS_2-Cl-GO-2'nin (a) 50.000× büyütmede MoS_2-Cl-GO-2, (b) 10.000× büyütmede MoS_2-Cl-GO-2 ve (c) 50.000× büyütmede MoS_2-Cl-GO-1'in FE-SEM görüntüleri



Şekil 4.31 MoS_2-Cl-GO-1 ve MoS_2-Cl-GO-2 nanohibritlerin X-ışını kırınım (XRD) spektrumları



Şekil 4.32 MoS_2-Cl-GO-SM-3 nanohibritin farklı büyütmelerdeki FESEM görüntüleri (a) 50.000× ve (b) 100.000×



Element	Mo	S	C	O	Cl
At %	2.9	6.2	70.0	17.8	3.1
Wt %	9.8	21.3	49.6	16.9	2.4

Şekil 4.33 MoS_2-Cl-GO-SM-3 nanohibritin elementel haritalaması

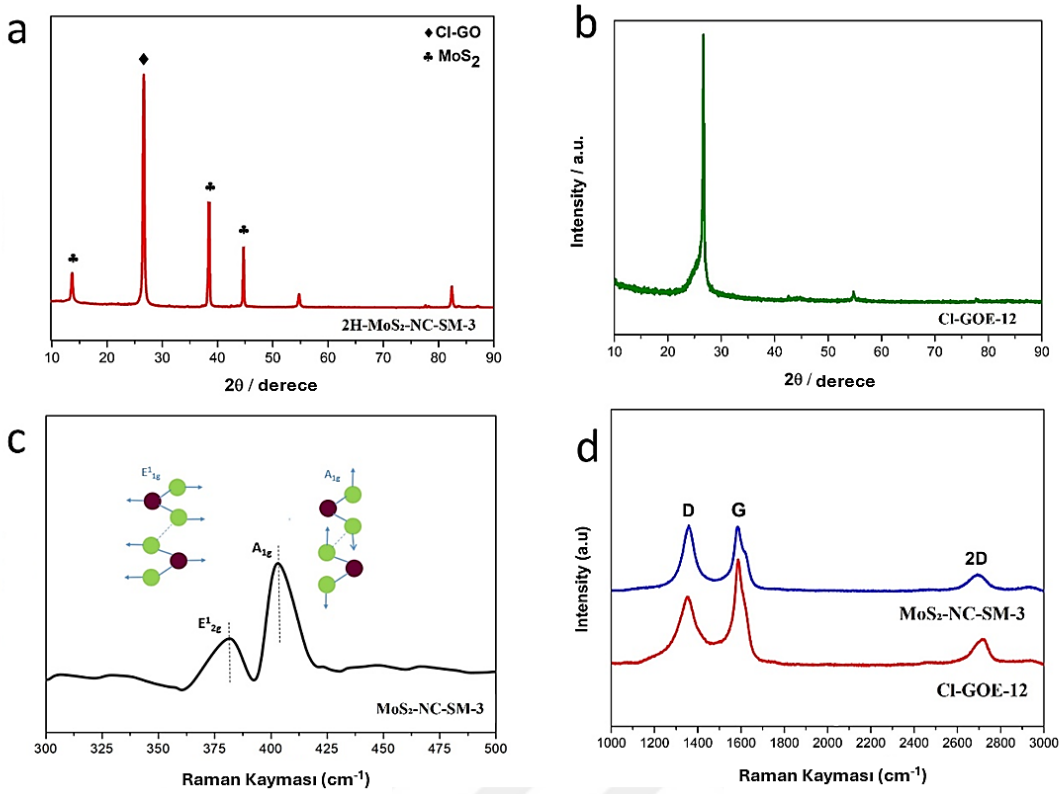
MoS_2-Cl-GO-SM-3 ve Cl-GOE-12 örneklerinin yapısal özelliklerini değerlendirmek amacıyla Raman spektrumları kaydedilmiştir (Şekil 11c-d). MoS_2-NC-SM-3'e ait Raman spektrumu (Şekil 4.34c), sırasıyla 2H-MoS_2'ye özgü düzlemsel titreşim modu olan $E^1{}_2g$ ve düzleme dik titreşim modu olan A_1g titreşimlerine karşılık gelen 377 cm^{-1} ve 403 cm^{-1}'de iki belirgin pik göstermektedir. Bu iki pik arasındaki 25 cm^{-1}'lik frekans farkı ($\Delta = A_1g - E^1{}_2g$),

elektrokimyasal süreç sırasında MoS_2 nanosheet'lerinin grafen oksit filmleri üzerinde düzenli bir şekilde yığıldığını göstermektedir. Ayrıca, bu pikler 2H fazlı MoS_2 oluşumunu doğrulamakta ve faz saflığının sağlandığını göstermektedir. Şekil 4.34d'de, MoS_2-Cl-GO-SM-3 ve Cl-GOE-12 örneklerine ait Raman spektrumları karşılaştırılmıştır. Bu spektrumlarda, sırasıyla yapısal bozukluklara işaret eden D bandı (~1355 cm^{-1}) ve sp^2-hibritleşmiş grafitik karbon atomlarına karşılık gelen G bandı (~1588 cm^{-1}) açıkça görülmektedir [107]. Raman analizine göre, Cl-GOE-12 elektrodu için I(D)/I(G) oranı yaklaşık 0,59 iken, MoS_2 katkılı MoS_2-Cl-GO-SM-3 kompozitinde bu oran 0,98'e yükselmiştir. Bu artış, yapıya MoS_2 eklenmesiyle birlikte kusur yoğunluğunda bir artış olduğunu göstermektedir. Ancak, ID/IG oranının tamamen amorf yapılarla karşılaştırıldığında hala düşük seviyelerde kalması, karbon iskeletinin grafen benzeri düzenini büyük ölçüde koruduğuna işaret etmektedir. MoS_2 katkılı kompozitte elde edilen ID/IG oranının saf grafen yapısına yakın olması, sp^2 hibritleşmiş karbon yapısının korunarak elektriksel iletken ağın sürdürüldüğünü göstermektedir [74]. Ayrıca, Raman spektrumunda D ve G bantlarının frekanslarında gözlenen yukarı kaymalar, MoS_2 ile grafen oksit arasındaki etkileşimin ve 2H-MoS_2 fazının oluşumunun bir göstergesidir. Şekil 4.34d'de G bandı civarında gözlemlenen ek pik ise, yapısal kusurların ve ikincil grafit benzeri yapıların varlığına işaret etmektedir. Cl-GOE-12 örneğinde G bandının daha yüksek şiddette olması, daha yüksek grafitlenme derecesi ve daha az kusur yoğunluğu ile tutarlıdır. Sonuç olarak, MoS_2-Cl-GO-SM-3 kompoziti, kontrollü kusur yapısı ve korunan iletken karbon ağı sayesinde enerji depolama ve elektrokataliz gibi yük taşınımının kritik olduğu uygulamalar için potansiyel sunmaktadır [107] .

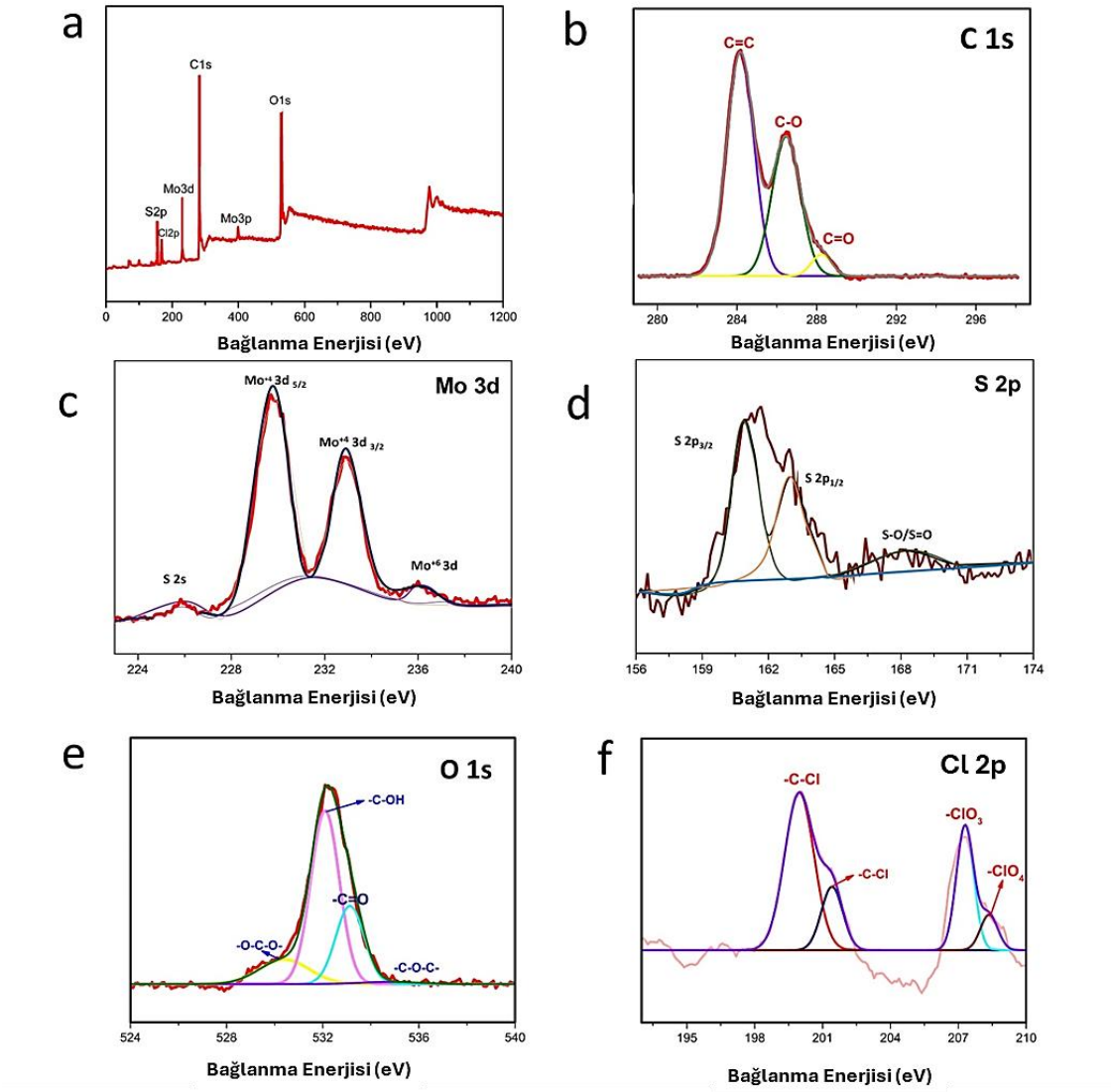
MoS_2-Cl-GO-SM-3 örneğinde bulunan elementlerin kimyasal bağlanma durumlarını ve oksidasyon basamaklarını analiz etmek amacıyla X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS) ölçümleri gerçekleştirilmiştir (Şekil 4.35). Şekil 4.35a'daki genel tarama spektrumu, kompozitte C, O, Cl, Mo ve S elementlerinin varlığını doğrulamakta ve Mo ile S elementleri arasında yaklaşık 1:2 atomik oranının bulunduğunu göstermektedir. Bu oran, MoS_2'nin stokiyometrisi ile uyumludur [109,110]. Bu sonuçlar, malzemenin kimyasal bileşiminin enerji depolama uygulamaları için uygun olduğunu ve MoS_2 yapısının etkili elektron iletimi ve redoks aktivitesine katkı sağladığını göstermektedir. Yüksek

çözünürlüklü C 1s spektrumu (Şekil 4.35b), sp^2 hibritleşmiş karbon türlerine (C=C) karşılık gelen 284.5 eV'de baskın bir pik göstermektedir. Ayrıca, 286.0 eV ve 288.3 eV'de sırasıyla sp^3 hibritleşmiş karbon türlerine (C–O ve C=O) karşılık gelen pikler yer almaktadır. sp^2 hibritleşmiş karbon, iletken bir ağ oluşturarak elektriksel iletkenliği artırırken, oksijen içeren fonksiyonel gruplar elektrolit ile yüzey etkileşimlerini geliştirerek iyon taşınımını ve yük aktarımını kolaylaştırır. Bu özellikler birlikte malzemenin elektrokimyasal kinetiğini artırmaktadır. Şekil 4.35c'deki Mo 3d spektrumu, MoS_2'deki Mo^{4+} iyonlarına karşılık gelen 228.5 eV ve 232.2 eV'de iki ana pik içermektedir. Buna ek olarak, 235.7 eV civarında Mo^{6+} türlerine ve 225.1 eV civarında S 2s'ye ait zayıf birer pik gözlemlenmiştir. Spektrum ayrıca Mo(IV) oksidasyon durumlarına ait karakteristik 228.8 eV (Mo $3d_{5/2}$) ve 232.4 eV (Mo $3d_{3/2}$) piklerini içermekte; 226.1 eV'de ise S 2s'ye karşılık gelen zayıf bir pik yer almaktadır. Yaklaşık 235.7 eV civarındaki zayıf bir diğer pik ise Mo(VI) oksidasyon durumlarını temsil etmektedir. GO'nun Cl ile katkılanmasının ardından, 235.7 eV civarında Mo^{6+}'e karşılık gelen yeni bir pik oluşmuştur. Cl katkısı sonucunda oluşan Mo^{6+} türleri, şarj-deşarj döngüleri sırasında Mo ve Mo^{6+} arasında gerçekleşen redoks reaksiyonlarını artırarak geri dönüşümlü kapasiteyi iyileştirebilir. Bu Mo^{6+} iyonlarının varlığı, redoks aktif bölgeleri artırmakta ve tersinir redoks reaksiyonları yoluyla yük depolamayı kolaylaştırmaktadır. Böylece, malzemenin özgül kapasitesi ve döngü stabilitesi artmakta ve psödokapasitif özellikleri gelişmektedir [107]. Şekil 4.35d'deki S 2p spektrumu, S^{2-} iyonlarına karşılık gelen 161.7 eV (S $2p_{3/2}$) ve 163.0 eV (S $2p_{1/2}$) piklerine sahiptir. Ayrıca, 169.2 eV civarındaki pik sülfat gruplarına karşılık gelmektedir. Sülfür türleri burada çift işlev görmektedir: S^{2-} iyonları MoS_2 matrisi içinde elektron taşınımını kolaylaştırırken, sülfat grupları iyon hareketliliğini artırarak elektro-kimyasal kararlılığı desteklemektedir. 168.5 eV civarında gözlemlenen zayıf bir pik ise S–O ve S=O bağlarına karşılık gelmekte olup, MoS_2 içindeki sülfür ve eser miktarda GO'dan kaynaklanıyor olabilir. MoS_2-Cl-GO-SM-3'teki S $2p_{3/2}$ ve S $2p_{1/2}$ bağlanma enerjileri, saf MoS_2 ile büyük ölçüde örtüşmekte olup, MoS_2 ile grafitleşmiş karbon arasında iyi bir bütünleşme olduğunu göstermektedir. Şekil 4.35e'deki O 1s spektrumu, yaklaşık 530.3 eV, 532.2 eV, 533.1 eV ve 534.4 eV'de sırasıyla −O–C–O−, −C–OH, −C=O ve −C–O–C gruplarına karşılık gelen dört pik içermektedir. Bu oksijen içeren fonksiyonel gruplar yüzeyin hidrofilikliğini artırarak elektrolit ile daha iyi temas sağlar, böylece

iyon iletkenliği gelişir ve elektrot yüzeyinde daha düzgün yük dağılımı gerçekleşir. Şekil 4.35f'te görülen Cl 2p spektrumu ise, sırasıyla yaklaşık 199.8 eV, 201.6 eV, 207.1 eV ve 208.4 eV'de −C–Cl, $-ClO_2$, $-ClO_3$ ve $-ClO_4$ gruplarına ait pikler içermekte ve GO yüzeyinin başarılı bir şekilde Cl ile katkılandığını doğrulamaktadır. Bu klor içeren türler yüzey yük yoğunluğunu artırarak etkili redoks reaksiyonlarını teşvik etmekte ve elektrotun uzun vadeli kararlılığını iyileştirmektedir [76]. Cl katkılaması ayrıca, elektrokimyasal performansı daha da artıran ek fonksiyonel grupların oluşumunu da kolaylaştırmaktadır. Sonuç olarak, XPS analizleri, MoS_2-Cl-GO-SM-3 malzemesinin elektrokimyasal özelliklerinin gelişiminde kimyasal bağlanma türlerinin ve oksidasyon durumlarının rolünü ortaya koymaktadır. Mo^{4+} ve Mo^{6+} iyonlarının varlığı, etkili redoks reaksiyonlarını desteklerken; sülfür ve oksijen türleri yük taşınımı ile iyon hareketliliğini artırmaktadır. Cl kaynaklı fonksiyonel gruplar ise yüzey yük yoğunluğunu ve döngü kararlılığını yükseltmektedir. Bu sinerjik etkiler sayesinde, malzeme üstün enerji depolama kapasitesi, hızlı şarj/deşarj kinetiği ve genel performans özellikleri açısından yüksek performanslı süperkapasitör uygulamaları için son derece uygun hale gelmektedir [107].



Şekil 4.34 (a) MoS_2-Cl-GO-SM-3 ve (b) Cl-GOE-12'nin XRD spektrumları. (c) MoS_2-Cl-GO-SM-3'ün Raman spektrumları ve (d) MoS_2-Cl-GO-SM-3, Cl-GOE-12'nin Raman spektrumları

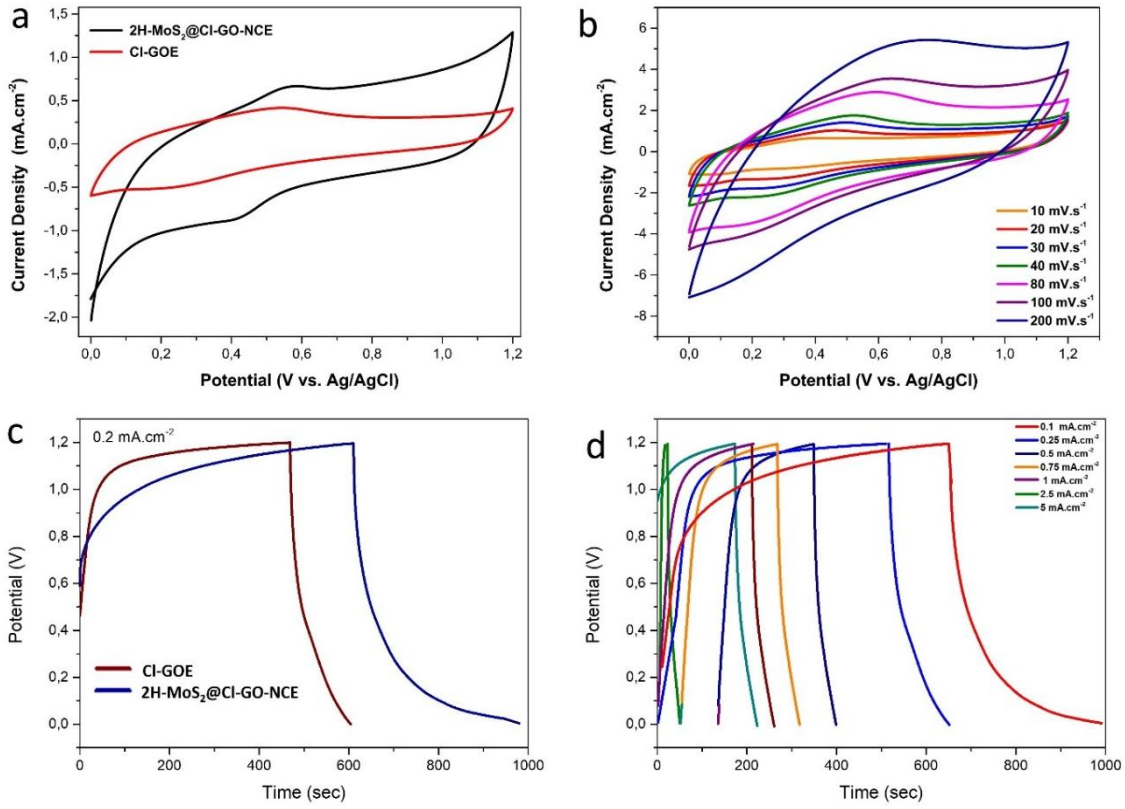


Şekil 4.35 MoS_2-Cl-GO-SM-3'ün XPS araştırma spektrumu (a) ve C 1s, Mo 3d, S 2p, O 1s, Cl 2p'nin yüksek çözünürlüklü spektrumları (b–f).

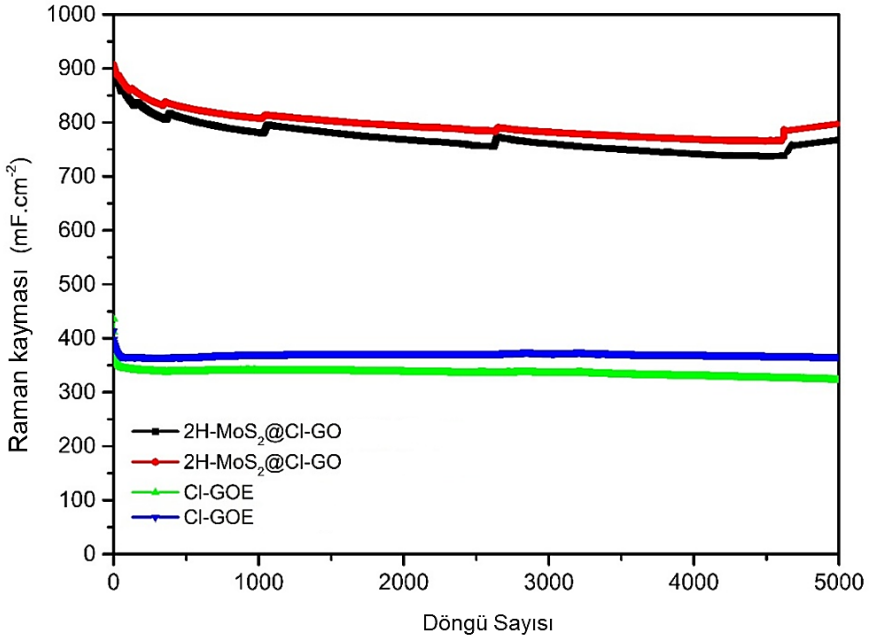
Elektrotların elektrokimyasal performansı, 2H-MoS_2-Cl-GO ve Cl-GOE elektrotları kullanılarak değerlendirilmiştir. 2H-MoS_2-Cl-GO elektrodu, 0.15 M $Na_2MoO_4 \cdot 2H_2O$ ve 5 M H_2SO_4 içeren bir çözelti kullanılarak sentezlenmiş ve 20 çevrimlik döngüsel voltametri (CV) işlemine tabi tutulmuştur. Buna karşılık, Cl-GOE elektrodu ise 5 M perklorik asit çözeltisi içerisinde 1.8 V sabit potansiyelde 12 dakika süreyle gerçekleştirilen kronoamperometri (CA) yöntemi ile hazırlanmıştır. Her iki elektrotun süperkapasitör performansını değerlendirmek amacıyla 5.000 şarj-deşarj döngüsü uygulanmıştır. Bu bölümde, 2H-MoS_2 kaplı klor katkılı grafen oksit nanokompozit elektrot (2H-MoS_2-Cl-GO) ile klor katkılı grafen oksit elektrotun (Cl-GOE) elektrokimyasal performansı incelenmiştir.

Elektrokimyasal performans değerlendirmeleri, üç elektrotlu düzende ve 1 M H_2SO_4 elektroliti kullanılarak döngüsel voltametri (CV), elektro-kimyasal empedans spektroskopisi (EIS) ve galvanostatik şarj/deşarj (GCD) testleri ile gerçekleştirilmiştir. CV testleri 0 ila 1.2 V potansiyel aralığında yapılmıştır. Şekil 4.36 a'da gösterildiği gibi, 2H-MoS_2-Cl-GO, 50 mV/s tarama hızında Cl-GOE'ye kıyasla daha geniş bir CV eğrisi alanı sergileyerek üstün yüzey spesifik kapasitans gösterdi. MoS_2'nün toplam kapasitansa katkısının Cl-GOE'ye göre dikkate değer olduğu görülmektedir. Eğrilerde faradaik piklerle karakterize edilen bir şekil gözlenmiş ve bu durumun psödokapasitans fenomenine atfedilebileceği belirtilmiştir [98]. Ancak, CV eğrilerinin uçlarındaki piklerin varlığı, malzemede hafif bir psödokapasitif doğanın oluştuğunu göstermektedir [98,99]. Şekil 4.36 b'de, tarama hızının 10 mV/s'den 200 mV/s'ye artışıyla birlikte, 2H-MoS_2-Cl-GO'nin CV eğrisi şeklinin tutarlı bir trend sergilediği görülmektedir. Bu durum, mükemmel bir hız yeteneğini göstermektedir. Klor içeren grupların, depolama için ek psödokapasitans sağladığı belirtilmiştir [116]. Daha yüksek tarama hızlarında, elektrot malzemesiyle elektrolit iyonlarının etkileşim süresi azaldığından iyonların elektrotun iç yapısına ve gözeneklerine difüzyonu engellenmektedir. Ayrıca, yüksek tarama hızlarında CV eğrilerinde şekil değişimi az, ancak dikey hizalanma artışı gözlenmektedir. Bu durum, tarama hızı arttıkça akım yoğunluğundaki artışla ilişkilendirilmiştir. Şekil 4.36c, 2H-MoS_2-Cl-GO ve Cl-GOE'nin 0.0–1.2 V (vs. Ag/AgCl) potansiyel penceresinde, 0.2 mA/cm² akım yoğunluğunda GCD eğrilerini göstermektedir. 2H-MoS_2@Cl-GO'nin, deşarj süresini artırdığı ve elektrotun deşarj süresi özelliklerini optimize ettiği gözlenmiştir. Şekil 4.36d'de, farklı akım yoğunluklarındaki (0.1 mA/cm² - 5 mA/cm²) spesifik kapasitans histogramı verilmiştir. Düşük akım yoğunluklarında, daha uzun deşarj süresi ve daha yüksek enerji depolama kapasitesi gözlenmiştir. Bu, malzemenin orta akım yoğunluklarında yüksek kapasitans koruyarak uygulamalara uygun olduğunu göstermektedir [117]. Uzun döngü performansını incelemek için, 2H-MoS_2-Cl-GO ve Cl-GOE üzerinde 5000 şarj-deşarj döngüsü yapılmıştır (Şekil 4.37). 2H-MoS_2-Cl-GO'nin 1.0 M H_2SO_4'teki başlangıç yüzey kapasitans değeri en yüksek seviyede ölçülmüştür. MoS_2 ve Cl-GO'nun sinerjik etkisi, enerji depolama yeteneklerini artırmıştır. MoS_2 tabakalarının Cl-doplu grafen oksit üzerine yerleşimi, psödokapasitans katkısı sağlayan daha fazla aktif bölgeyi açığa çıkarmıştır. Ayrıca, MoS_2'nün etkili bir iletken kanal sağlaması, yüksek spesifik kapasitans elde

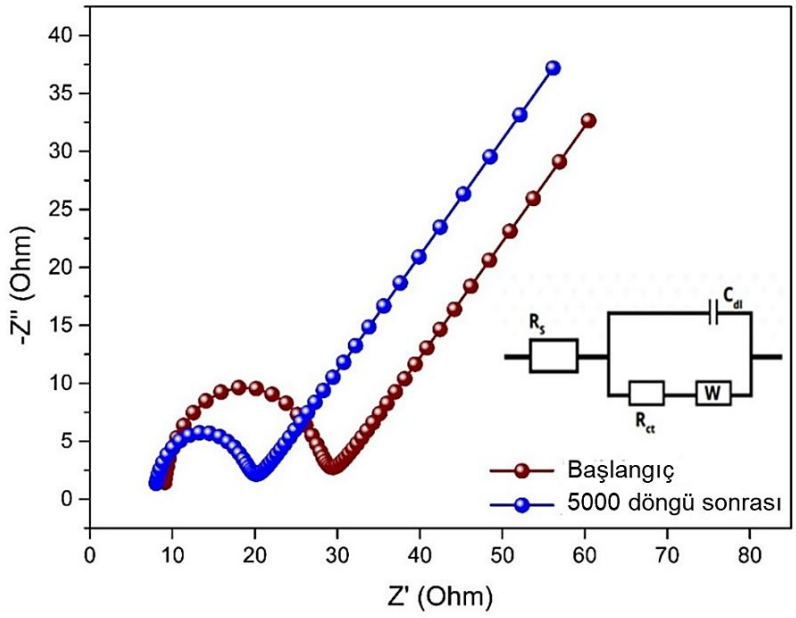
edilmesini sağlamıştır. 2H-MoS_2-Cl-GO, %90.2'lik yüksek kapasitans koruma ile pratik enerji depolama uygulamaları için uygun olduğunu kanıtlamıştır. EIS sonuçları (Şekil 4.38), şarj depolama performansı hakkında bilgi sağlamaktadır. Nyquist eğrileri, yüksek frekansta gerçek eksenle kesişme, orta frekansta yarım daire ve düşük frekansta düz çizgi gibi özellikler sergilemektedir. 2H-MoS_2@Cl-GO-NCE, düşük frekans bölgesindeki en düşük eğime sahip olup, yavaş iyon difüzyon hızını göstermektedir. Şarj/deşarj döngüleri sonrasında Rs değerlerinin azalması (8.96'dan 7.88'e) iletkenlikte iyileşme olduğunu göstermektedir. Şekil 4.39'daki Ragone grafiği, enerji ve güç yoğunluklarını göstermektedir. 2H-MoS_2-Cl-GO hibrit elektrot, yaklaşık 3.4×10^{-4} Wh/cm² enerji yoğunluğu ve yaklaşık 0.0121 W/cm² güç yoğunluğu sergilemiştir. Bu bulgular, 2H-MoS_2-Cl-GO elektrotun hızlı enerji iletimi ve yüksek enerji depolama gerektiren uygulamalarda üstün performans sunduğunu göstermektedir [118].



Şekil 4.36 (a) 1.0 M H_2SO_4 elektrolit çözeltisinde 50 mV s^{-1} tarama hızında CV eğrileri, (b) 2H-MoS_2-Cl-GO'nin çeşitli tarama hızlarında CV eğrileri, (c) GCD eğrileri 0.2 mA cm-² akım yoğunluğunda (d) 2H-MoS2@Cl-GO'nin farklı akım yoğunluklarında GCD eğrileri



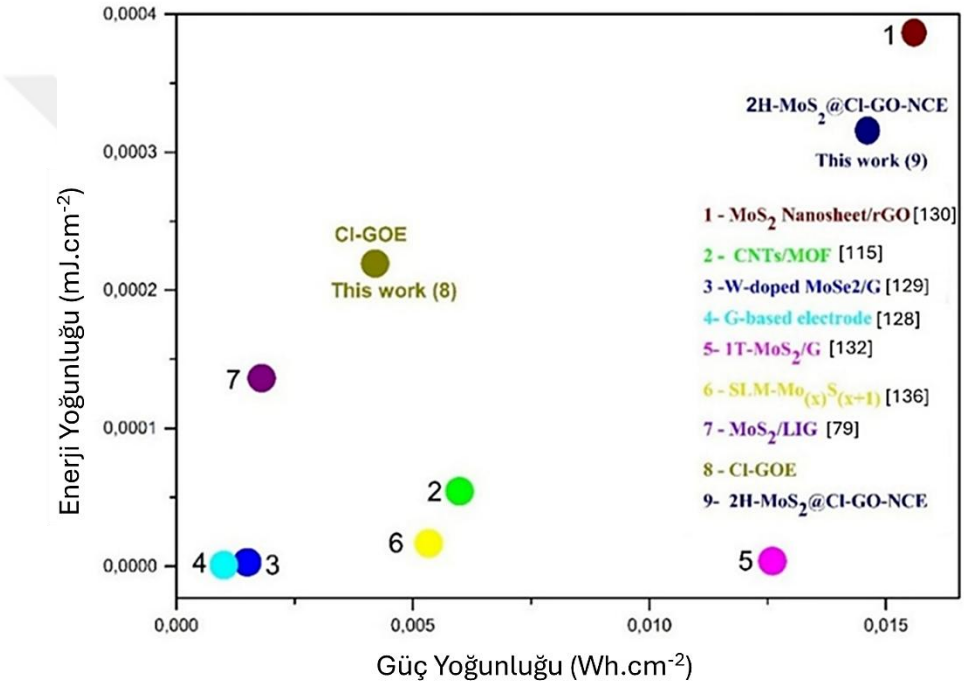
Şekil 4.37 2H-MoS_2@Cl-GO ve Cl-GOE için galvanostatik şarj-deşarj döngüleri



Şekil 4.38 2H-MoS_2@Cl-GO döngü öncesi ve sonrası Nyquist grafiklerinin karşılaştırılması

Tablo 4.11 2H-MoS_2-Cl-GO döngü öncesi ve sonrası empedans değerleri

	Rs / Ω	Cdl/F	Rct / Ω	W ×e-6 / Ω s−1/2
Önce	**8.96**	**10.88e-6**	**18.91**	**27.32e-3**
Sonra	**7.88**	**11.39e-6**	**11.14**	**23.98e-3**



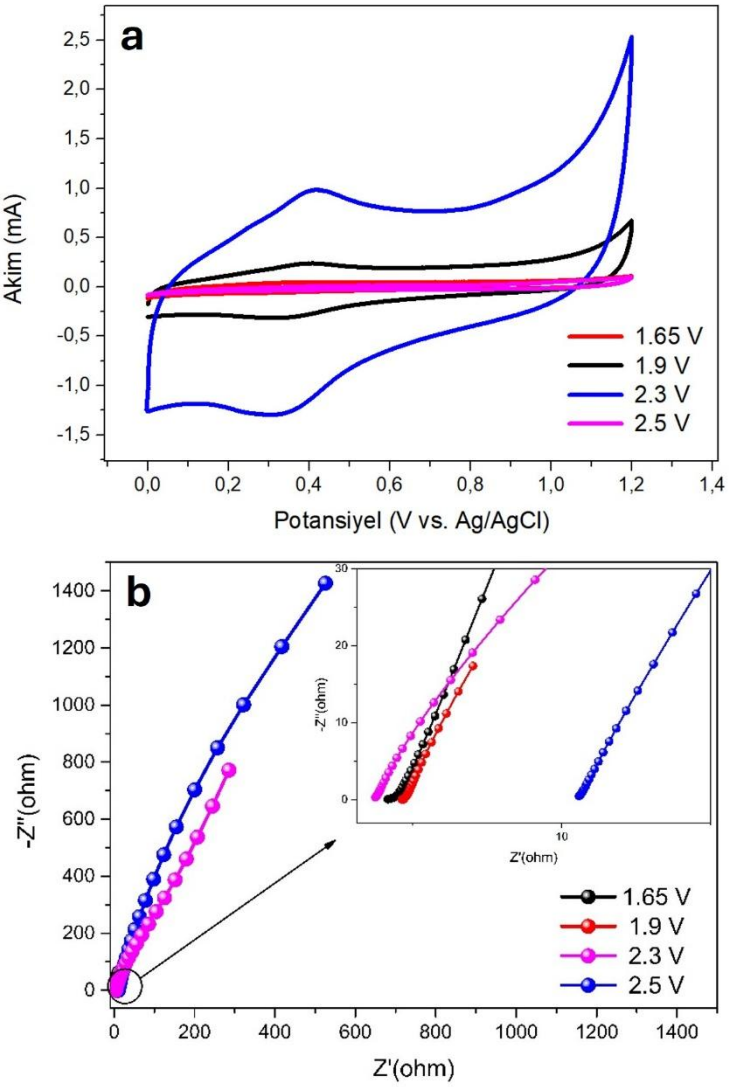
Şekil 4.39 2H-MoS_2-Cl-GO ve Cl-GOE'nin Ragon grafiği

4.6 P-GOE'lerin Karakterizasyonu

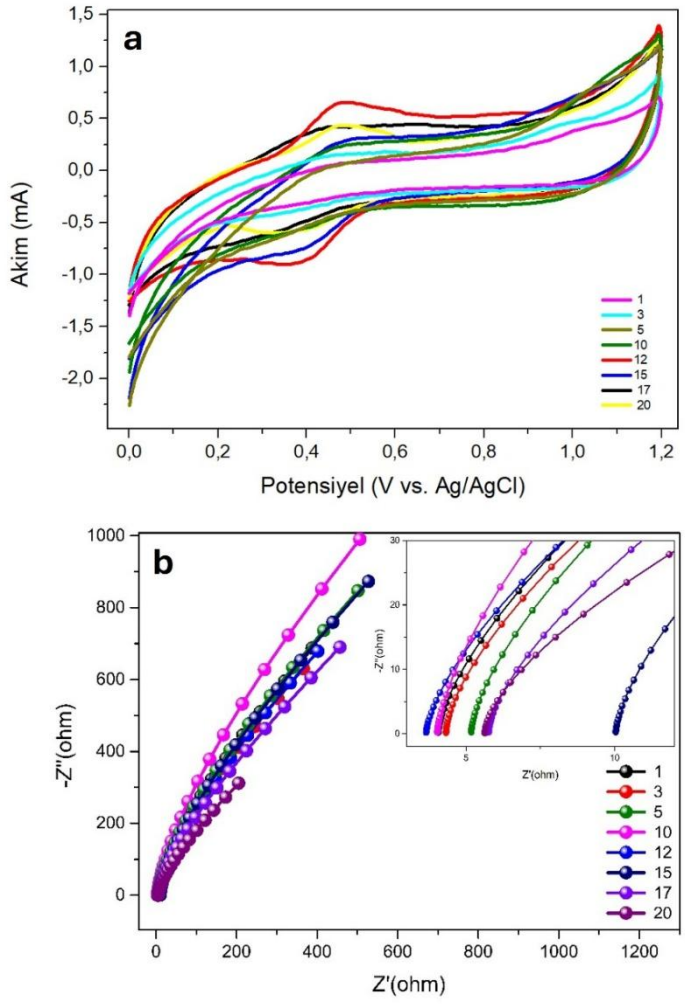
4.6.1 P-GOE'lerin Sentezi

Elektrotlar, 5M fosforik asit (H_3PO_4, Merck,>%98) elektroliti içinde 3 elektrotlu bir sistemle sentezlenmiştir. Çalışma elektrodu olarak kalem grafit elektrot kullanılmıştır. Kronoamperometri yöntemi ile elektrotlara farklı potansiyeller uygulanmıştır (1,9 V, 2,1 V, 2,3 V ve 2,5 V). Grafen tabakalarını gözlemlemek için elektrokimyasal ve spektroskopik teknikler uygulandı. Enerji depolama özelliklerini incelemek için döngüsel şarj-deşarj testleri gerçekleştirilmiştir.

Elektrotların kapasitif özelliklerini araştırmak için çeşitli elektrolitlerde analizler yapılmıştır. Bu elektrotlar sırasıyla P-GO-1.65, P-GO-1.9, P-GO-2.3 ve P-GO-2.5 olarak adlandırılmıştır. Molibden disülfür (MoS_2) bazlı nanokompozit elektrotların sentezi için, sodyum molibdat dihidrat ($Na_2MoO_4 \cdot 2H_2O$, Merck, > %98) sülfürik asit (H_2SO_4, Merck, > %98) içinde çözülmüştür. Tüm deneylerde, bir üç elektrotlu sistem kullanılmıştır. Çalışma elektrodu olarak bir kurşun kalem grafit elektrot (Tombow kalem modeli, HB, 0.5mm), referans elektrot olarak Ag/AgCl (3.0 M KCl içinde) ve karşıt elektrot olarak bir Pt tel kullanılmıştır. Tüm elektrokimyasal ölçümler Gamry Reference 1010B Potansiyostat/Galvanostat ile gerçekleştirilmiştir. Elektrokimyasal analizlerin değerlendirilmesi sonucunda, P-GO elektrotlarının Şekil 4.40 ve Şekil 4.41 'da görüldüğü gibi, dönüşümlü voltametri (CV) ve elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) ölçümleri, farklı potansiyel ve sürelerde hazırlanmış örnekler üzerinden incelenmiştir. Dönüşümlü voltamogramlar incelendiğinde, +2.3 V potansiyelinde hazırlanan PG-2.3 elektrotunun diğer potansiyellere kıyasla en yüksek akım yoğunluğunu sergilediği görülmüştür. Bu durum, P-GO elektrotlarında optimum potansiyelin +2.3 V olduğunu ortaya koymaktadır. CV eğrilerinin genişliği ve simetrisi, elektrotların kapasitif özelliklerini yansıtmaktadır. Ancak, +2.5 V potansiyelinde hazırlanan örneklerde akım yoğunluğunun düştüğü gözlenmiş, bu da aşırı potansiyelin elektrot performansını olumsuz etkilediğini göstermektedir [119]. Şekil 4.41 b ve Tablo 4.12 'de görülen EIS analizleri sonuçlarında, +2.3 V potansiyelinde hazırlanan PGO-2.3 elektrotunun en düşük yük transfer direnci (Rct: 5.707 Ω) ve iyi iyonik iletkenlik sergilediği belirlenmiştir. Bu durum, elektrotun optimum performansını doğrulamaktadır. Diğer potansiyel ve sürelerde ise yük transfer direncinde artış gözlenmiştir; bu artış, elektrot yüzeyinde oluşan direnç ile reaksiyon kinetiğinin azaldığını göstermektedir. Özellikle daha uzun süreler ve yüksek potansiyeller, elektrotun performansını olumsuz etkileyen parametreler arasında yer almıştır. Ayrıca, elektrolit direncinin en düşük olduğu değer +2.3 V potansiyelinde gözlenmiş, bu durum optimum koşulların belirlenmesinde etkili olmuştur. Elde edilen bulgular, +2.3 V potansiyelinin P-GO elektrotları için hem düşük direnç hem de yüksek kapasitans değerleri sunarak en uygun çalışma potansiyeli olduğunu göstermektedir [120].



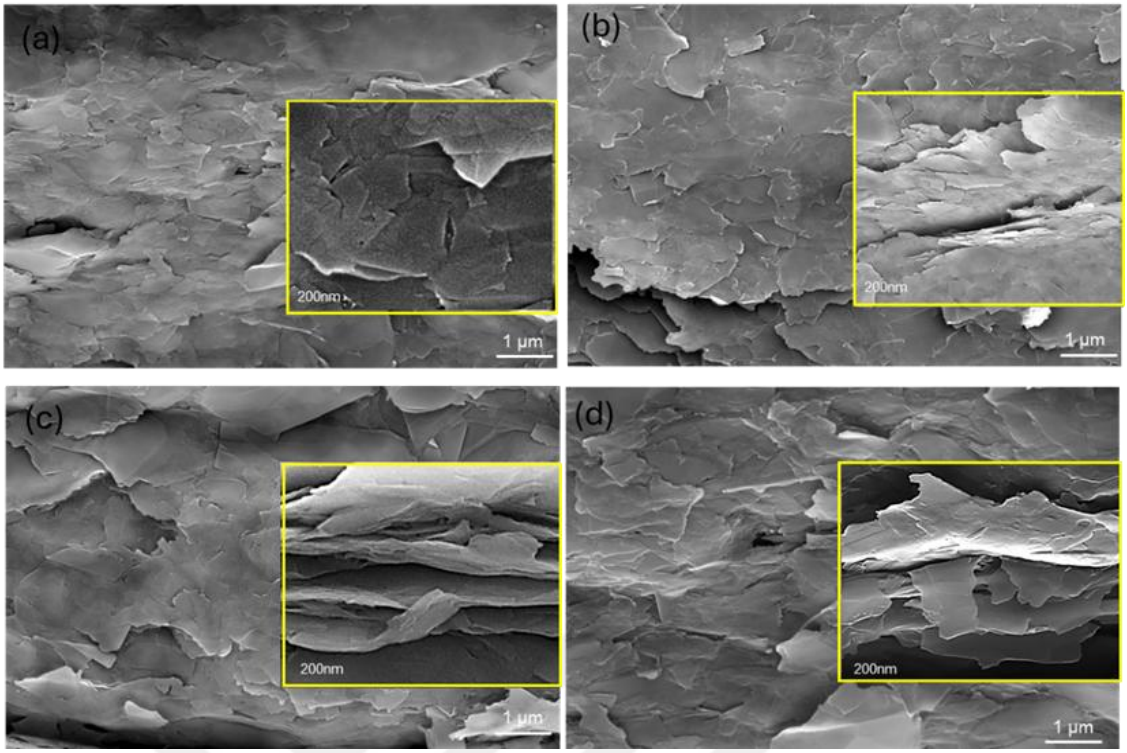
Şekil 4.40 (a) farklı sabit potansiyellerde hazırlanan P-GOE'lerin dönüşümlü voltamogramları ve **(b)** elektrokimyasal empedans spektrumları



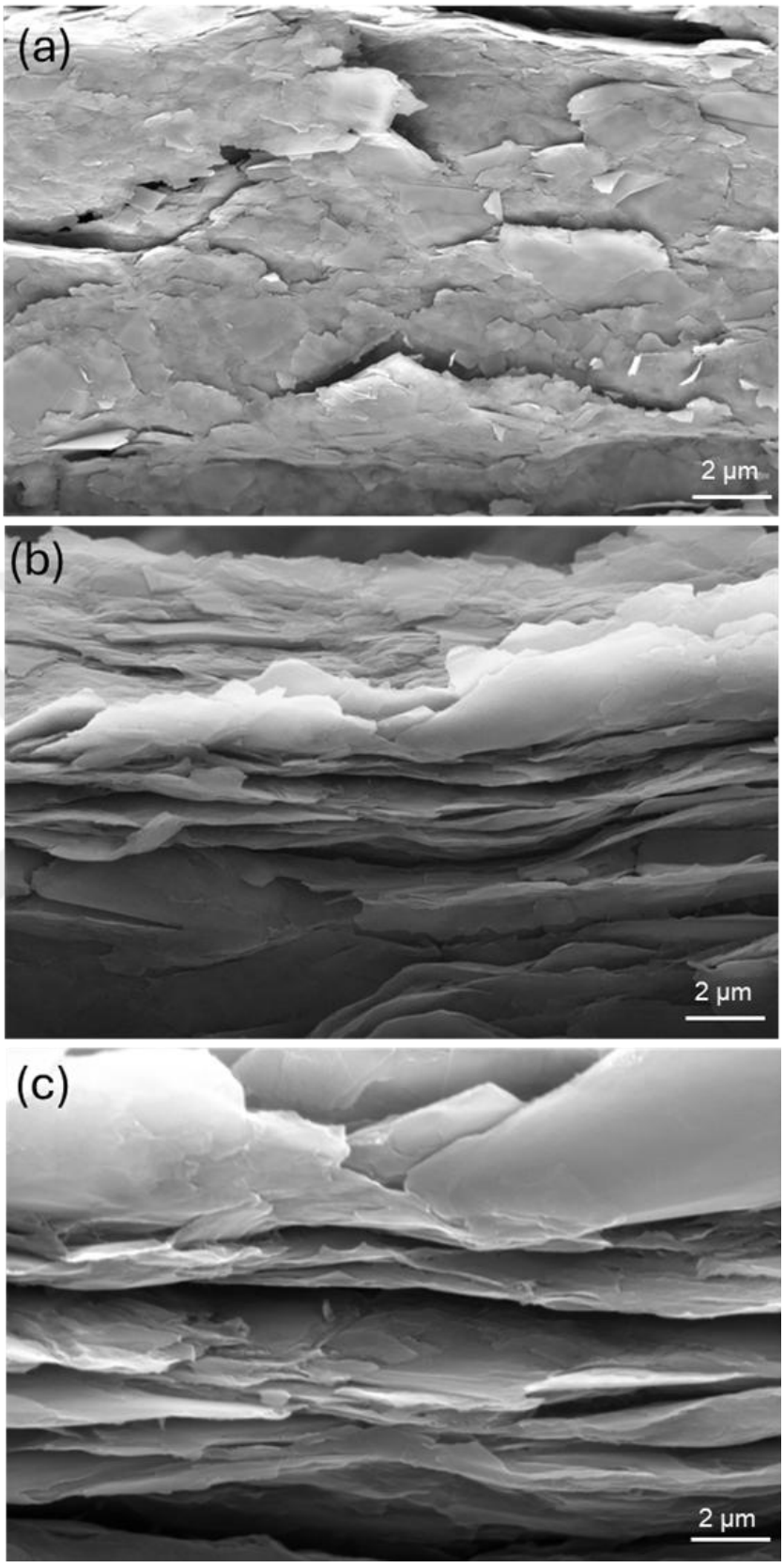
Şekil 4.41 (a) farklı sabit potansiyellerde hazırlanan P-GOE'lerin dönüşümlü voltamogramları ve (b) elektrokimyasal empedans spektrumları

Grafen elektrotlarının yüzeyindeki değişiklikleri incelemek amacıyla FE-SEM görüntüleri alındı ve bu görüntüler, yüzeye P-doplanmış grafen oksit katmanlarının oluşumu sırasında elde edilen değişiklikleri gösterdi. 1.65 V, 1.9 V, 2.3 V ve 2.5 V'de sentezlenen P-doplanmış grafen oksit elektrotlarının SEM görüntüleri sırasıyla Şekil 42(a-d)'de sunulmuştur. Görüntüler incelendiğinde, grafen katmanları arasındaki farklar dikkat çekiciydi. Grafen oksit katmanlarının bazal düzeylerinde, karboksilik asit, epoksi ve hidroksil grupları gibi kimyasal olarak reaktif oksijen grupları bulunur. 2.3 V uygulandığında, fosfor içeren oksitlenmiş fonksiyonel gruplarda bir artış olduğu ve grafen katmanlarının daha fazla açıldığı gözlemlenmiştir. Daha poröz bir yapı oluşmuştur. SEM görüntülerinde, grafenin morfolojik yapısının kronoamperometri yöntemiyle bozulduğu ve grafen oksit katmanlarının katlanmış bir yapıya sahip olduğu gözlemlenmiştir. Uygulanan

potansiyel aralığına bağlı olarak bu katlanmalar ve gözeneklerde değişiklikler gözlemlenmiştir [119]. Ayrıca Şekil 4.43'de PG-12'ye ait farklı büyütmelerde FESEM görüntüleri sunulmuştur: (a) 10,000x, (b) 50,000x ve (c) 75,000x. FESEM görüntülerinde, PG-12'nin yüzey yapısındaki morfolojik farklar açıkça gözlemlenmiştir. 10,000x büyütmede, genel yüzey yapısı ve katman düzeni belirginleşirken, 50,000x ve 75,000x büyütmelerde katmanlar arasındaki boşluklar, gözenekli yapılar ve yüzeyin pürüzlülüğü daha ayrıntılı olarak görülmektedir. Bu yapısal özellikler, elektrotun performansını etkileyebilecek önemli parametrelerdir. Özellikle yüksek büyütmelerde gözlemlenen açık katman yapıları, iyonların yüzeyle etkileşimini artırarak daha verimli enerji depolama potansiyeline işaret etmektedir. P-GO'nun yüzeyinde belirgin bir katman yapısı varsa, bu, malzemenin elektrokimyasal özelliklerini doğrudan etkileyebilir. Katmanlar arasındaki mesafeler, iyon difüzyonunu kolaylaştırarak elektrot malzemesinin verimliliğini artırabilir. Gözenekli yapıların varlığı, yüzey alanını artırarak daha fazla aktif alan sağlar. Bu, süperkapasitörlerin enerji depolama kapasitesini yükseltebilir ve daha hızlı şarj-deşarj döngülerine olanak tanır. P katkılı grafen oksit elektrodun moleküler yapısını incelemek için XRD analizi yapılmıştır. XRD analizleri λ =0.154 nm dalga boyunda CuKα radyasyonu ile gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.51 görüldüğü üzere, 2.3 V'de sentezlenen optimum P-GO olan PGO-12 için grafitin (002) düzlemine karşılık gelen yaklaşık 26.40° büyük kırınım zirve gözlenmiştir. Bu belirgin zirve, kristal yapının korunduğunu göstermektedir [120].



Şekil 4.42 (a) PGO-1.65, (b) PGO-1.9, (c) PGO-2.3 ve (d) PGO-2.5'a ait elektrotların FE-SEM görüntüleri (25.000x).



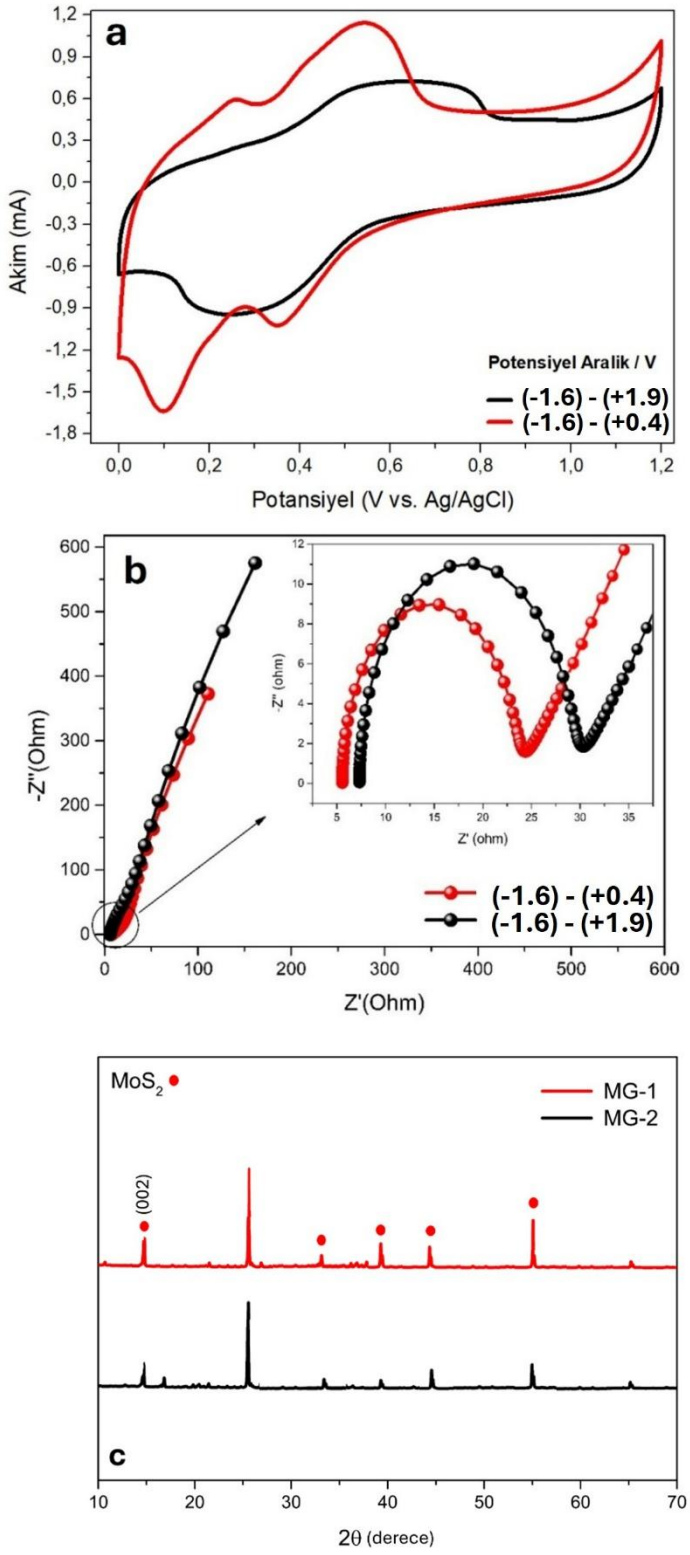
Şekil 4.43 P-GO-12'e ait farklı büyütmelerde FESEM görüntüleri (a) 10,000 (b) 50,000× ve (c) 75,000×

Tablo 4.12 P-GO elektrotlara ait empedans değerleri

Elektrot	Potansiyel (V)	Süre (dakika)	Rs (Ω)	Cdl (µF)	Rct (Ω)	W($\Omega s^{-1/2}$)
PGO-1.65	**+ 1.65 V**	**10**	**4,980**	**84,82 e^{-6}**	**5,940**	**807,1 e^{-6}**
PGO-1.9	**+ 1.9 V**	**10**	**4,182**	**2,047 e^{-3}**	**6,775**	**1,906 e^{-3}**
PGO-2.3	**+ 2.3 V**	**10**	**3,741**	**72,94 e^{-6}**	**5,707**	**360,9 e^{-6}**
PGO-2.5	**+ 2.5 V**	**10**	**10,58**	**56,82 e^{-6}**	**30,38**	**152,1 e^{-6}**
PGO-1	**+ 2.3 V**	**1**	**4,070**	**79,96 e^{-6}**	**17,71**	**349,0 e^{-6}**
PGO-3	**+ 2.3 V**	**3**	**4,325**	**85,63 e^{-6}**	**32,69**	**386,3 e^{-6}**
PGO-5	**+ 2.3 V**	**5**	**3,658**	**72,92 e^{-6}**	**7,006**	**9.090 e^{-6}**
PGO-10	**+ 2.3 V**	**10**	**4,036**	**63,52 e^{-6}**	**11,32**	**229,7 e^{-6}**
PGO-12	**+ 2.3 V**	**12**	**5,174**	**60,09 e^{-6}**	**27,79**	**290,5 e^{-6}**
PGO-15	**+ 2.3 V**	**15**	**10,03**	**56,07 e^{-6}**	**15,44**	**283,4 e-6**
PGO-17	**+ 2.3 V**	**17**	**5,761**	**59,45 e^{-6}**	**25,90**	**374,3 e-6**
PGO-20	**+ 2.3 V**	**20**	**5,633**	**147,7 e^{-6}**	**28,14**	**823,8 e-6**

2. Aşama – MoS_2 Sentezi: Öncelikle, MoS_2 bazlı P-GO (MoS_2-P-GO) elektrotları için uygun potansiyel aralığının belirlenmesi aşaması gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.44 ve Şekil 4.45 ile Tablo 4.13'te sunulan veriler ışığında, MPG elektrotlarının potansiyel aralığı ve döngü sayısına bağlı olarak elektrokimyasal performansları detaylı bir şekilde incelenmiştir. MoS-P-GO -1 ve MoS-P-GO -2 sırasıyla (-1,6 V)-(0,4 V) ve (-1,6 V)-(1,9 V) potasiyel aralığını temsil etmektedir. Şekil 4.44'te, potansiyel aralık optimizasyonu süreci değerlendirilmiştir. Dönüşümlü voltametri (CV) grafiğinde, potansiyel aralığı olan MoS-P-GO-1 adlı elektrota ait (-1,6 V)-(0,4 V) arasında elde edilen voltamogram, daha yüksek akım yoğunluğu ve geniş

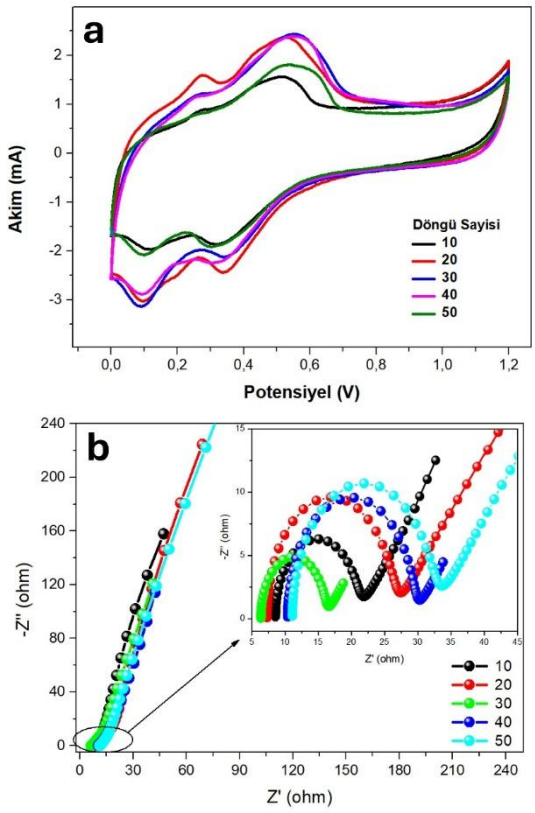
kapasitif davranış sergilemiştir. Bu, elektroaktif yüzey alanının daha etkin kullanıldığını ve elektrot kapasitansının artırıldığını göstermektedir. Geniş potansiyel aralığı (-1,6 V)-(1,9 V) ise daha düşük akım yoğunluğu ile sınırlı bir kapasitans sergilemiştir. Elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) grafiğinde, geniş potansiyel aralığının daha düşük yük transfer direnci (Rct) sağladığı, bu durumun ise elektrot/elektrolit arayüzünde daha iyi reaksiyon kinetiğine işaret ettiği görülmüştür. Ayrıca, Nyquist eğrisindeki daha düşük eğim, iyonik iletkenliğin artığını göstermektedir. Şekil 4.45, döngü sayısının elektrot performansına etkisini değerlendirmiştir. CV grafiğinde, döngü sayısının artışı ile akım yoğunluğunun arttığı gözlemlenmiş, ancak 50 döngü sonrasında elektrot yüzeyindeki bozulmalar nedeniyle performans düşüşü yaşanmıştır. EIS analizinde ise 30 döngüye kadar Rs ve Rct değerlerinin azaldığı, bu döngüden sonra artış gösterdiği tespit edilmiştir. Bu durum, 40 ve 50 döngü sonrasında elektrot yüzeyinde bozunma ve pasif tabaka oluşumuna bağlı olarak performans kaybı yaşandığını göstermektedir. Tablo 4.14'te yer alan empedans parametreleri detaylı bir şekilde incelendiğinde, 30 döngüde en yüksek çift tabaka kapasitansı (Cdl = 279,2 μF) elde edilmiştir. Bu, iyonların yüzeye daha etkin adsorpsiyonunu ve yüzey modifikasyonunun optimum seviyeye ulaştığını göstermektedir. Aynı zamanda, 30 döngüde en düşük yük transfer direnci (Rct = 9,644 Ω) elde edilerek reaksiyon kinetiğinin hızlandığı tespit edilmiştir. Warburg direnci (W) değerinin 30 döngüde maksimum seviyeye ulaşması, iyon difüzyonunun optimum düzeyde gerçekleştiğini işaret etmektedir. Ancak 40 ve 50 döngüde kapasitansın azalması, yük transfer direncinin artması ve iyon difüzyonunun bozulması, yüzey bozulmasını ve aktif alanların kaybını göstermektedir. Sonuç olarak, MoS_2-P-GO elektrotları için optimum elektrokimyasal performans, geniş potansiyel aralığı (-1,6 V)-(0,4 V) ve 30 döngü sayısı ile elde edilmiştir. Bu koşullar altında en düşük yük transfer direnci, en yüksek kapasitans ve optimum iyon difüzyonu sağlanmıştır. Ancak daha yüksek döngü sayıları veya dar potansiyel aralıkları, elektrot performansında belirgin düşüşlere neden olmuştur. Bu veriler, 30 döngü sayısı ve (-1,6 V)-(0,4 V) potansiyel aralığının, MoS_2-P-GO elektrotları için uygun koşullar sunduğunu ortaya koymaktadır.



Şekil 4.44 MoS_2-P-GO'lara ait potasiyel aralık optimizasyonunda (a) CV (b) EIS grafiği (c) XRD grafiği

Tablo 4.13 MoS_2-P-GO 'lara ait empedans değerleri

Elektrot	Rs (Ω)	Cdl (µF)	Rct (Ω)	$W/\Omega s^{-1/2}$
MPG-1	5,558	156,0 e^{-6}	17,84	211,6 e^{-3}
MPG-2	7,330	105,6 e^{-6}	21,87	171,6 e^{-3}
MPG-10	8,538	106,9 e^{-6}	12,33	98,5 e^{-3}
MPG-20	7,278	164,2 e^{-6}	18,92	159,9 e^{-3}
MPG-30	6,371	279,2 e^{-6}	9,644	323,1 e^{-3}
MPG-40	10,40	99,10 e-6	18,97	201,3 e^{-3}
MPG-50	11,09	72,64 e-6	21,04	84,70 e^{-3}

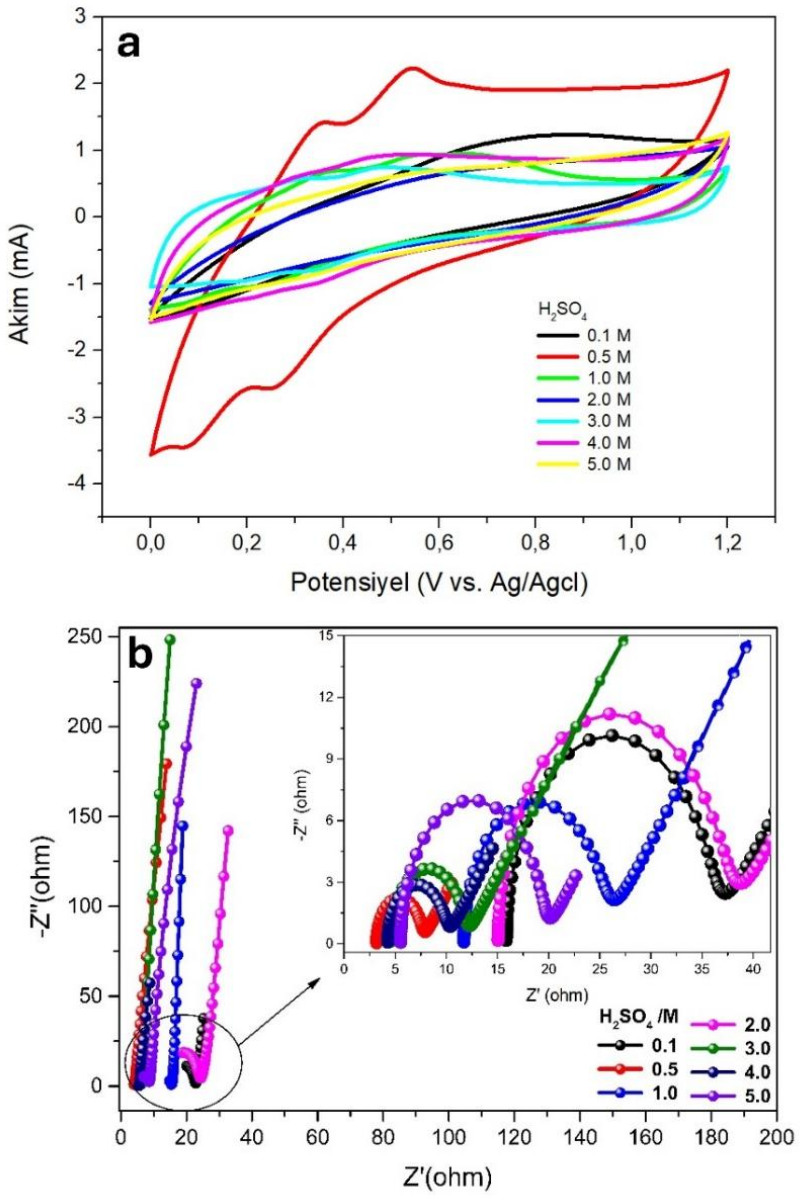


Şekil 4.45 MoS_2-P-GO'lara ait döngü sayısı optimizasyonunda (a) CV (b) EIS grafiği

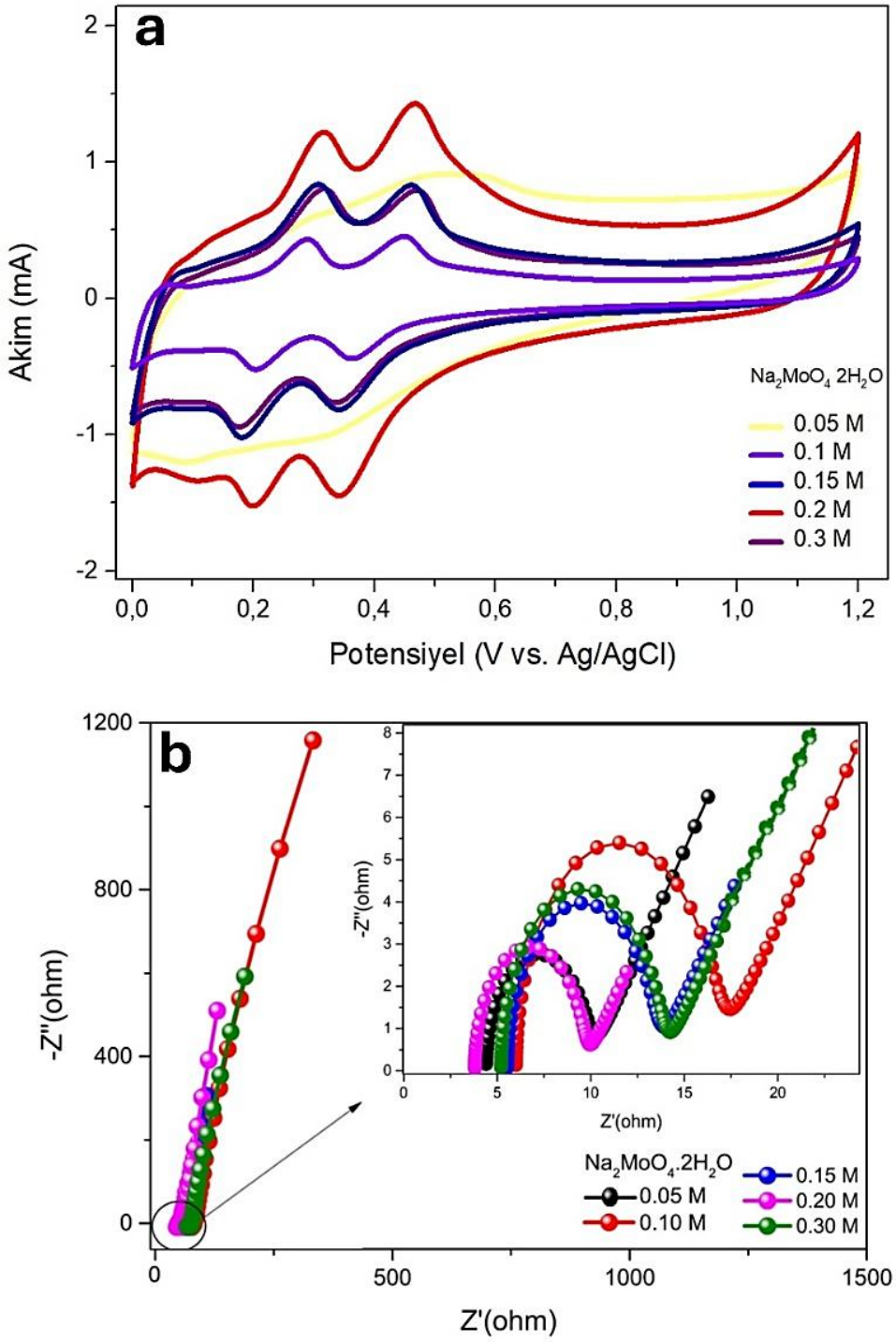
Sülfürik asit derişiminin optimizasyonu, elektrolit olarak kullanılan H_2SO_4'nin etkisini değerlendirmek amacıyla gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.46'da, sülfürik asit derişiminin optimize edilmesi süreci, a) CV ve b) EIS grafikleri ile sunulmuştur. Farklı sülfürik asit (H_2SO_4) derişimlerinde elde edilen döngü voltametri (CV) eğrileri, elektrokimyasal aktivitenin değerlendirilmesi açısından önemli bilgiler sağlamaktadır. CV grafikleri incelendiğinde, yüksek akım yoğunluğunun genellikle daha iyi kapasitif davranışı ve elektrot-elektrolit etkileşimini temsil ettiği görülmektedir. 0.5 M H_2SO_4 derişimi, diğer derişimlere kıyasla en geniş CV alanını sunmuş ve bu durum kapasitansın en yüksek olduğu noktaya işaret etmiştir. Ancak, derişim 3.0 M ve üzerine çıktığında, difüzyon sınırlamaları nedeniyle kapasitif alanın daraldığı gözlenmiştir. EIS grafiğinde ise Nyquist eğrileri, elektrot malzemelerinin yük transferi ve iç dirençlerine dair önemli veriler sağlamıştır. 0.5 M H_2SO_4'de gözlemlenen daha küçük yarı çember, daha düşük yük transfer direnci (Rct) ve daha yüksek iyonik iletkenlik ile ilişkilendirilmiştir. Buna karşın, daha yüksek veya daha düşük derişimlerde Rct değerinin arttığı ve iyon hareketliliğinin azaldığı belirlenmiştir. Ayrıca Şekil 4.46a'da 0.5 M H_2SO_4 derişiminde indirgenme ve yükseltgenme piklerinin diğer derişimlere kıyasla daha belirgin olması, elektrot-elektrolit etkileşiminin optimum seviyede gerçekleştiğini ve redoks süreçlerinin daha etkin bir şekilde yürüdüğünü göstermektedir. Bu durum, H_2SO_4 derişiminin redoks reaksiyonlarına olan etkisiyle açıklanabilir. 0.5 M H_2SO_4 derişimi, redoks reaksiyonları için yeterli miktarda H^+ iyonu sağlayarak MoS_2'nin oksidasyon ve indirgenme süreçlerini desteklemekte ve optimum iyonik iletkenlik ile yük transferini teşvik etmektedir. Daha düşük derişimlerde H^+ iyonunun yetersizliği nedeniyle redoks reaksiyonları sınırlanırken, daha yüksek derişimlerde artan iyonik yoğunluğun difüzyon sınırlamaları yaratması, diğer derişimlerde piklerin daha az belirgin olmasına yol açmaktadır. Bu sonuçlar, elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) verilerindeki düşük seri direnç (Rs) ve yük transfer direnci (Rct) ile de ilişkilidir. 0.5 M H_2SO_4 derişiminde düşük Rs değeri, elektrot ile elektrolit arasındaki iyonik iletkenliğin artığını ve enerji kayıplarının minimize edildiğini göstermektedir. Aynı zamanda düşük Rct değeri, MoS_2 yüzeyinde yük transferinin hızlandığını ve redoks reaksiyonlarının kinetik olarak desteklendiğini işaret etmektedir. Bu derişimde MoS_2'nin tabakalı yapısı, elektrot yüzeyindeki aktif bölgelerin tam anlamıyla reaksiyona katılmasını sağlayarak redoks reaksiyonlarının daha net ve etkin bir şekilde gerçekleşmesine olanak tanımıştır. Düşük Rs ve Rct

değerleri, MoS_2'nin elektrolit ile uyumlu bir yapı sergilediğini ve iyonik hareketliliğin etkin olduğunu ortaya koymaktadır. Bu koşullar, 0.5 M H_2SO_4 derişiminde redoks reaksiyonlarının daha belirgin ve etkin bir şekilde gerçekleşmesine katkıda bulunmuş, böylece enerji depolama performansını ve kapasitansı artırmıştır. Tüm bu faktörler, 0.5 M H_2SO_4 derişiminin MoS_2 elektrotlarının elektrokimyasal etkinliğini en üst düzeye çıkaran optimum koşulları sağladığını göstermektedir. Sodyum molibdat derişiminin optimizasyonu, prekürsör malzeme olarak Na_2MoO_4'nin etkisini belirlemek amacıyla yapılmıştır. Şekil 4.47'de, sodyum molibdat derişiminin optimize edilmesi süreci, a) CV ve b) EIS grafikleri ile değerlendirilmiştir. Bu optimizasyon, elektrot malzemelerinin elektrokimyasal performansını iyileştirmeye yönelik önemli bir adım olarak belirlenmiştir. Sodyum molibdat ($Na_2MoO_4 \cdot 2H_2O$) derişimlerinin optimizasyonuna ilişkin CV grafikleri incelendiğinde, 0.15 M derişimin en yüksek kapasitif alanı sağladığı ve bu derişimde optimum elektrokimyasal aktivitenin gerçekleştiği tespit edilmiştir. Bu durum, iyon alışverişinin en verimli şekilde gerçekleştiğini göstermektedir. Ancak, daha yüksek derişimlerde (örneğin, 0.30 M), kapasitansın azaldığı ve reaksiyon kinetiğinin yavaşladığı görülmüştür. EIS grafikleri, 0.15 M $Na_2MoO_4 \cdot 2H_2O$ derişiminin en düşük yük transfer direncine (Rct) ve en iyi iyon hareketliliğine sahip olduğunu göstermiştir. Ancak derişim arttıkça iyonik hareketliliğin azalması, yük transfer direncini artırmış ve difüzyon sınırlamalarına yol açmıştır. Tablo 4.14'te yer alan elektrotların EIS parametreleri incelendiğinde, MoS-P-GO-A-2 ve MoS-P-GO-M-4 elektrotlarının düşük seri direnç (Rs) ve yük transfer direnci (Rct) ile öne çıktığı görülmüştür. MPG-A-2 elektrodu, 3.190 Ω seri direnci ve 4.380 Ω yük transfer direnci ile oldukça iyi bir iletkenlik sağlamıştır. MoS-P-GO-M-4 elektrodu ise 3.810 Ω seri direnci ve 5.812 Ω yük transfer direnci ile dikkat çekmiştir. Çift katman kapasitansı (Cdl) açısından değerlendirildiğinde, MoS-P-GO-M-4, 277.2 μF değeri ile en yüksek aktif yüzey alanına ve dolayısıyla daha fazla yük depolama kapasitesine sahip olduğunu göstermiştir. Frekans bağımlılığı (W) açısından da MoS-P-GO-M-4, en yüksek değer olan 382.9×10^{-3} Ω $s^{-1/2}$ ile iyon taşınımında üstün performans sergilemiştir. Genel olarak, sülfürik asit için 0.5 M derişimi, optimum elektrokimyasal performansı sağlarken, sodyum molibdat için 0.15 M derişimi en ideal koşulları sunmuştur. MoS-P-GO-A-2 ve MoS-P-GO-M-4 elektrotlarının düşük dirençleri, yüksek kapasitans değerleri ve iyi yük transfer performansları ile öne çıkması, bu

elektrotların enerji depolama uygulamaları için umut vaat ettiğini göstermektedir [121].



Şekil 4.46 Sülfirik asit derişiminin optimizasyonu için **(a)** CV **(b)** EIS grafiği



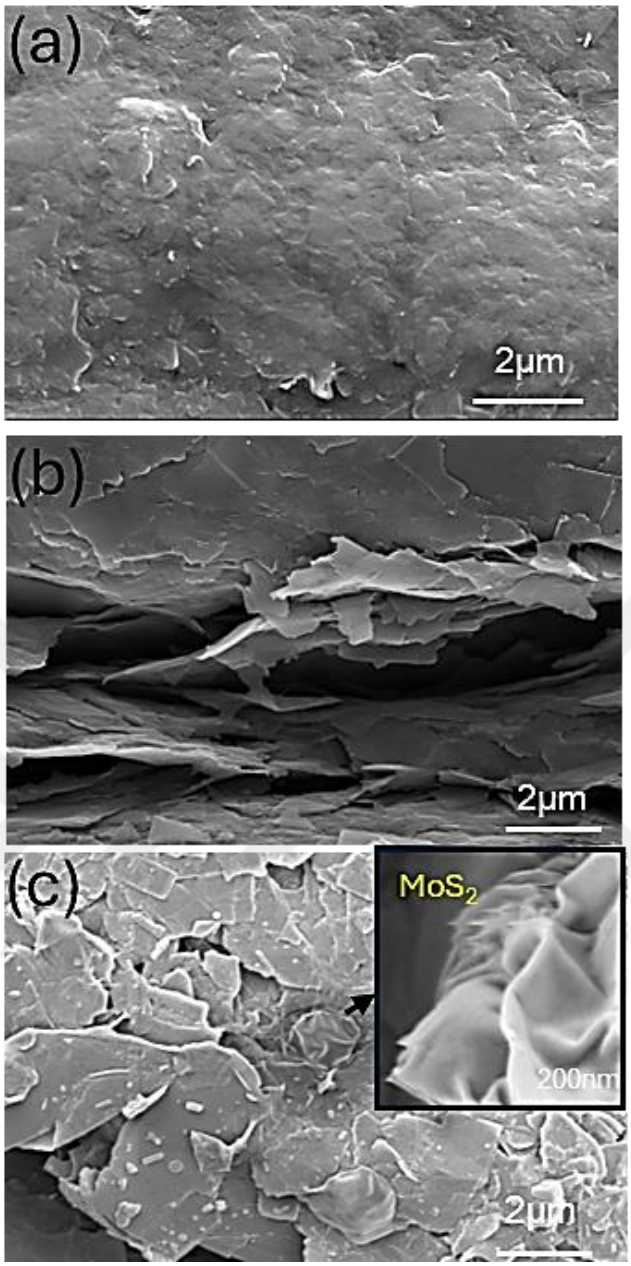
Şekil 4.47 Sodyum Molibdat derişiminin optimizasyonu için (**a)** CV (**b)** EIS grafiği

Tablo 4.14 MoS-P-GO-M'lara ait EİS değerleri

Elektrot adı	Rs (Ω)	Cdl (µF)	Rct (Ω)	W / Ω s−1/2
MPG-A-1	**15,86**	**95,26 e-6**	**19,97**	**99,32 e^{-3}**
MPG-A-2	**3,190**	**265,9 e-6**	**4,380**	**303,2 e^{-3}**
MPG-A-3	**11,72**	**166,3 e^{-6}**	**13,50**	**110,7 e^{-3}**
MPG-A-4	**15,05**	**90,40 e^{-6}**	**21,99**	**82,20 e^{-3}**
MPG-A-5	**4,527**	**189,7 e^{-6}**	**7,208**	**218,9 e^{-3}**
MPG-A-6	**4,260**	**183,2 e^{-6}**	**5,640**	**192,5 e^{-3}**
MPG-A-7	**5,540**	**205,5 e^{-6}**	**13,85**	**272,4 e^{-3}**
MPG-M-1	**4,401**	**96,30 e^{-6}**	**5,429**	**137,5 e^{-3}**
MPG-M-2	**6,012**	**112,4 e^{-3}**	**10,60**	**125,8 e^{-3}**
MPG-M-3	**5,540**	**198,9 e^{-6}**	**7,808**	**204,5 e^{-3}**
MPG-M-4	**3,810**	**277,2 e^{-6}**	**5,812**	**382,9 e^{-3}**
MPG-M-5	**5,211**	**191,7 e^{-6}**	**8,505**	**260,2 e^{-3}**

Şekil 4.48'deki FE-SEM görüntüleri, boş kalem ucu, P-GO ve MoS_2-P-GO kompozitinin morfolojik farklılıklarını ortaya koymaktadır. Bu görüntüler üzerinden yapılan değerlendirme şu şekildedir: Boş kalem ucu görüntüsü (a), yüzeyin düzgün bir yapıya sahip olduğunu göstermektedir. Bu durum, elektrotun doğal halde düşük bir yüzey alanına ve sınırlı bir elektro aktif bölgeye sahip olduğunu ortaya koymaktadır. Yüzeyin homojen olmaması, elektrokimyasal performansın geliştirilmesi için yüzey modifikasyonuna ihtiyaç duyulduğunu işaret etmektedir. P-GO görüntüsü Şekil 4.48 (b), grafen oksit yapıların düzenli bir şekilde tabakalanarak yüzey alanının artırıldığını göstermektedir. Bu düzenli yapı,

iyon difüzyonu ve yük transferi açısından avantaj sağlayabilecek bir morfoloji sunmaktadır. Ancak görüntüde tabakaların kısmen açık olduğu gözlenmektedir, bu da materyalin belirli ölçüde heterojen bir yapıya sahip olduğunu göstermektedir. MoS_2-P-GO kompoziti Şekil 4.48 (c) incelendiğinde, MoS_2 tabakalarının P-GO yüzeyine biriktiği gözlemlenmektedir. Bununla birlikte, büyütülen görüntüde MoS_2'nin ince az katmanlı yapısı net şekilde seçilebilmekte ve bu yapının iyon difüzyonu ile yük transfer mekanizmasını destekleyebileceği öngörülmektedir. Sonuç olarak, üç yapı arasında yapılan kıyaslamada, MoS_2-P-GO kompozitinin, yüzey modifikasyonu açısından en avantajlı yapı olduğu görülmüştür. Kompozit yapının elektrokimyasal performansının daha da iyileştirmiştir [121], [122].



Şekil 4.48 (a) boş kalem ucu (b) P-GO c) MoS_2-P-GO kompozitinin 50.000× 'de FE-SEM görüntüsü

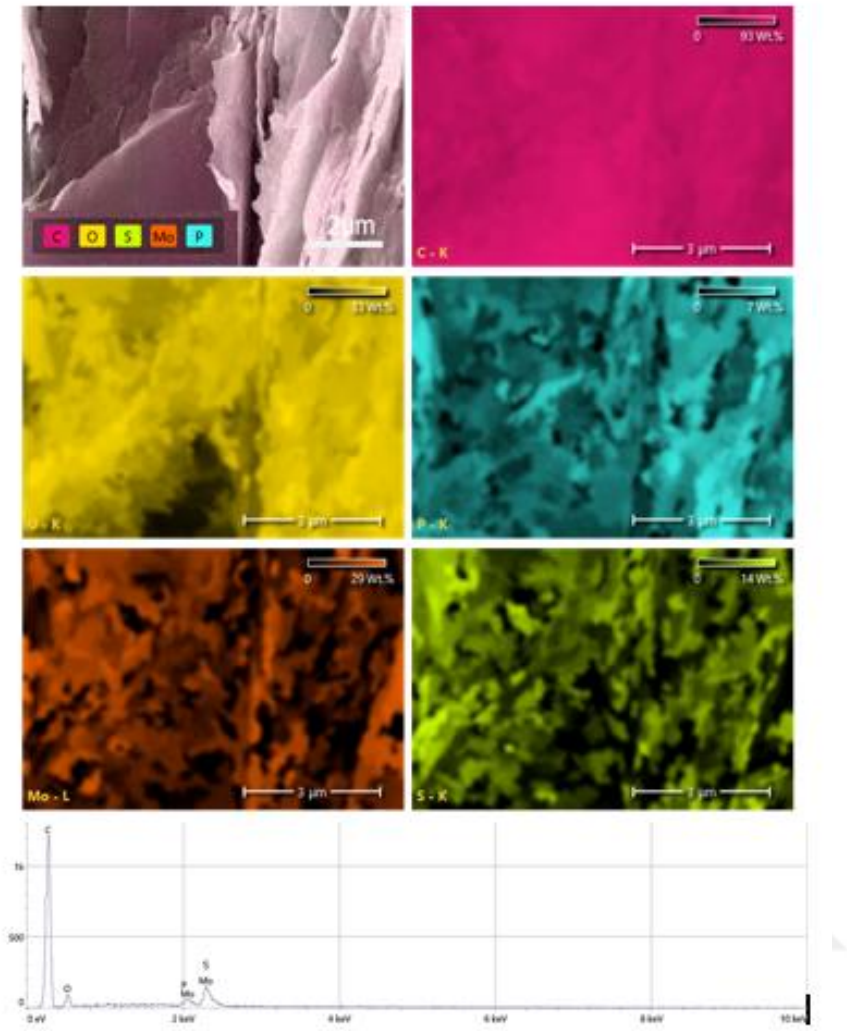
Şekil 4.49'de görülen SEM-EDS analizi, MoS_2-P-GO elektrotunun optimum bileşimde olduğunu ortaya koymaktadır. Yüksek karbon içeriği (%78.2 atomik, %60.4 ağırlık) yüzey alanını ve iletkenliği artırırken, Mo (%3.5 atomik, %18.2 ağırlık) ve S (%6.8 atomik, %7.6 ağırlık) oranları, MoS_2'nin aktif bir bileşen olarak kapasitans katkısını doğrulamaktadır. Fosfor katkısı (%1.6 atomik, %3.0 ağırlık) düşük seviyede olmasına rağmen, yüzey modifikasyonunda etkili bir rol oynamıştır. Bu kompozisyon, süperkapasitör uygulamaları için ideal bir elektrot malzemesi sunmaktadır. MoS_2 yapısının ideal kimyasal formülüne göre, her bir

molibden (Mo) atomuna karşılık iki kükürt (S) atomu bulunmalıdır. Elementel analiz sonuçlarında Mo atomik yüzde 3.5, S ise atomik yüzde 6.8 oranında tespit edilmiştir. Bu değerler, S/Mo oranının yaklaşık 1.94 olduğunu göstermekte ve teorik olarak beklenen 1:2 stokiyometriye oldukça yakın bir yapı sergilemektedir. Sonuçlar, MoS_2'nin kimyasal bütünlüğünün korunduğunu ve elde edilen kompozisyonun süperkapasitör performansı açısından optimize edilmiş bir yapıya sahip olduğunu göstermektedir [46]. SEM-EDS analizi, P katkılı grafen oksit (P-GO) elektrodun elementel bileşimini detaylandırmıştır (Şekil 4.49). Oksijen atomik yüzde 27.9 ve ağırlıkça yüzde 31.6 oranında tespit edilmiştir, bu da grafen oksit yapısındaki oksijen fonksiyonel gruplarının varlığını doğrulamaktadır. Bu gruplar yüzey modifikasyonu ve hidrofilik özelliklerin gelişimi açısından önem taşımaktadır. Fosfor atomik yüzde 5.2 ve ağırlıkça yüzde 11.4 oranında bulunmuştur; bu katkı, grafen oksidin elektronik özelliklerini iyileştirebilecek ve enerji depolama performansını artırabilecek bir modifikasyon etkisi sunmaktadır. Karbon ise atomik yüzde 66.9 ve ağırlıkça yüzde 57.0 oranında belirlenmiştir. Yüksek karbon içeriği, grafen oksidin temel yapısının karbon tabanlı olduğunu ve iletkenlik ile yüzey alanına önemli katkılar sunduğunu göstermektedir. Ayrıca, P-GO elektrodun moleküler yapısını ve kristal özelliklerini değerlendirmek amacıyla XRD analizi yapılmıştır. Bu analiz, fosfor katkısının grafen oksidin düzenli tabakalı yapısını nasıl etkilediğini, kristal yapıda herhangi bir değişime veya yeni fazların oluşumuna neden olup olmadığını ortaya koyacaktır. Bu tür yapısal bilgiler, elektrot malzemesinin süperkapasitör performansını anlamak açısından kritik öneme sahiptir. P-GO MoS_2 elektrodunun moleküler yapısını ve kristal özelliklerini değerlendirmek amacıyla yapılan XRD analizi, MoS_2-P-GO elektrotunda özellikle yaklaşık 14.5°'deki (002) pik ile karakteristik 2H-MoS_2 yapısını sergilediğini ortaya koymaktadır. Yaklaşık 39°, 44.5° ve 55° civarındaki ek pikler sırasıyla (103), (006) ve (105) düzlemlerine karşılık gelmekte olup, kristal yapıda MoS_2'nin başarılı bir şekilde oluştuğunu doğrulamaktadır (Şekil 4.44c ve Şekil 4.51). Ayrıca, yaklaşık $2\theta = 26.4°$'de gözlemlenen belirgin bir kırınım piki, grafen tabakasına işaret eden C (002) pikine atfedilmiştir. Bu bulgu, P-GO'nun kompozit yapıya etkili bir şekilde dahil edildiğini göstermektedir [123].

P-GO ve 2H-MoS_2-P-GO kompozitinin Raman spektrumları Şekil 4.52'de karşılaştırmalı olarak sunulmuştur. Her iki numunede de karbon esaslı yapılar için

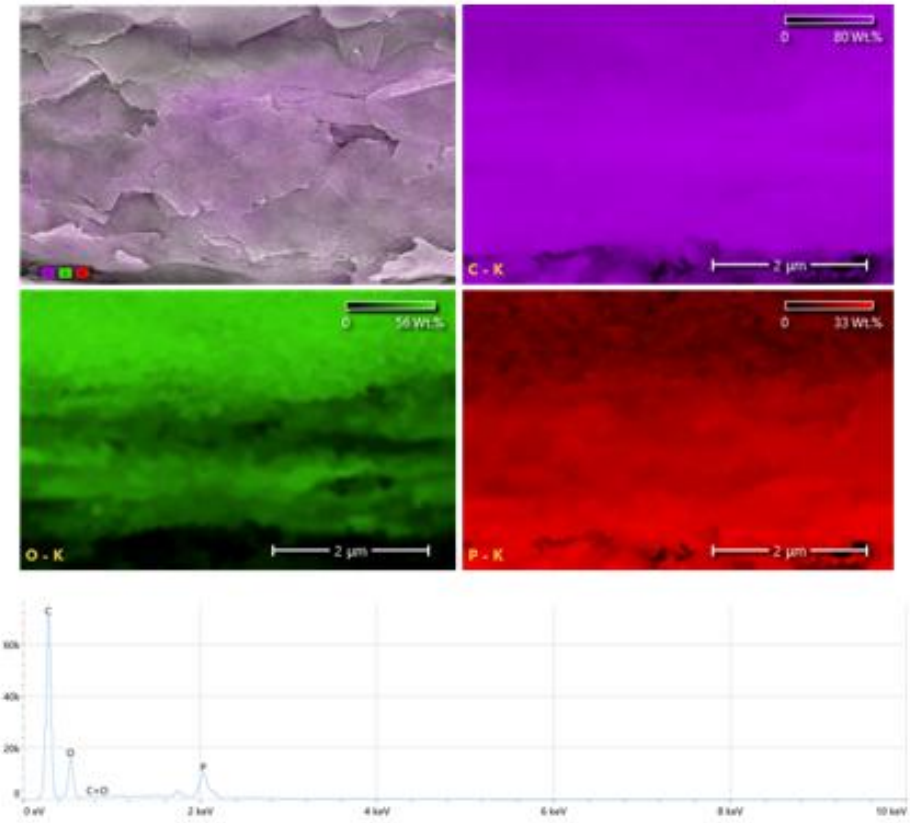
karakteristik olan D (~1350 cm^{-1}) ve G (~1585–1590 cm^{-1}) bantları gözlemlenmiştir. G bandı sp^2 hibritleşmiş C–C bağlarının düzlemsel gerilme moduna, D bandı ise karbon iskeletindeki bozukluklara ve kenar kusurlarına karşılık gelmektedir.

Şekil 4.52'de görüldüğü üzere, P katkılı grafen oksit (P-GO) yapısına 2H fazlı MoS_2 ilave edildiğinde, D bandının şiddeti artarken G bandı daha belirgin hale gelmiştir. Bu değişim, ID/IG oranında anlamlı bir artışı işaret etmektedir. Raman analizine göre, P-GO örneğinde I(D)/I(G) oranı yaklaşık 0.56 iken, bu oran 2H-MoS_2@P-GO kompozitinde yaklaşık 0.95'e yükselmiştir. Söz konusu artış, MoS_2'nin karbon yapısına yapısal kusurlar kazandırdığını ve kusur yoğunluğunu artırdığını göstermektedir. Bununla birlikte, ID/IG oranının 1'e yakın olması, sp^2 hibritleşmiş karbon iskeletinin büyük ölçüde korunduğunu ve iletken ağ yapısının sürdürüldüğünü ortaya koymaktadır. Ayrıca, 2H-MoS_2@P-GO kompozitine ait Raman spektrumunda, MoS_2'nin karakteristik titreşim modları olan $E_1{}^2g$ (~379 cm^{-1}) ve A_1g (~403 cm^{-1}) pikleri net bir şekilde gözlemlenmiştir. Bu pikler, 2H fazlı MoS_2'nin başarılı bir şekilde sentezlendiğini ve P katkılı grafen yapısıyla güçlü etkileşimler geliştirdiğini göstermektedir [124]. $E_1{}^2g$ modu düzlem içi Mo–S titreşimlerine, A_1g modu ise düzlem dışı Mo–S titreşimlerine karşılık gelir. Bu iki pik arasındaki frekans farkı (~24 cm^{-1}), 2H fazındaki MoS_2'nin başarılı bir şekilde sentezlendiğini ve yapının birkaç katmanlı (few-layer) yapıda olduğunu göstermektedir. Bu katman yapısı, hem yüksek kristallik hem de iyon difüzyonuna elverişli açık yapıyı beraberinde getirerek elektrokimyasal performansı olumlu yönde etkilemektedir. Sonuç olarak, Raman analizleri, 2H-MoS_2-P-GO kompozitinin başarılı bir şekilde elde edildiğini ve MoS_2'nin karbon yapısı üzerinde yapısal değişikliklere neden olarak aktif yüzey alanını ve fonksiyonel performansı artırabileceğini göstermektedir [125].



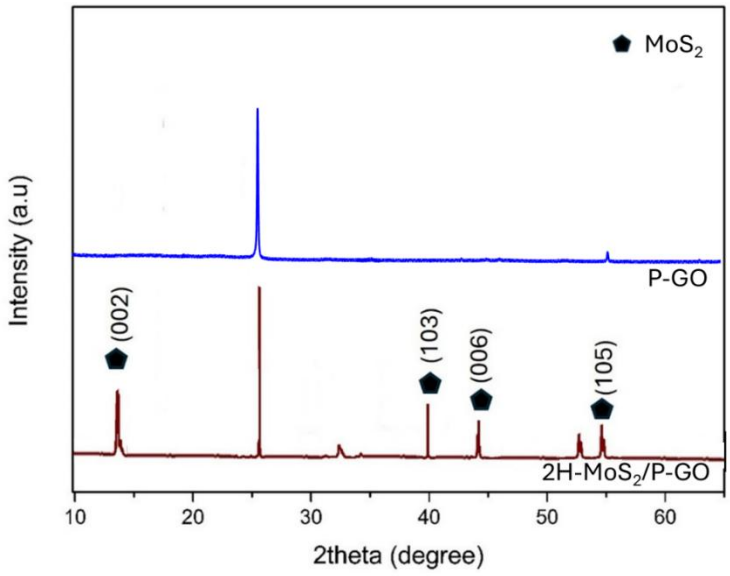
Element	Atomik %	Ağırlık %
P	1.6	3.0
Mo	3.5	18.2
C	78.2	60.4
O	9.9	10.9
S	6.8	7.6

Şekil 4.49 MoS_2-P-GO Elektrotların SEM- EDS –Elemental Analizi

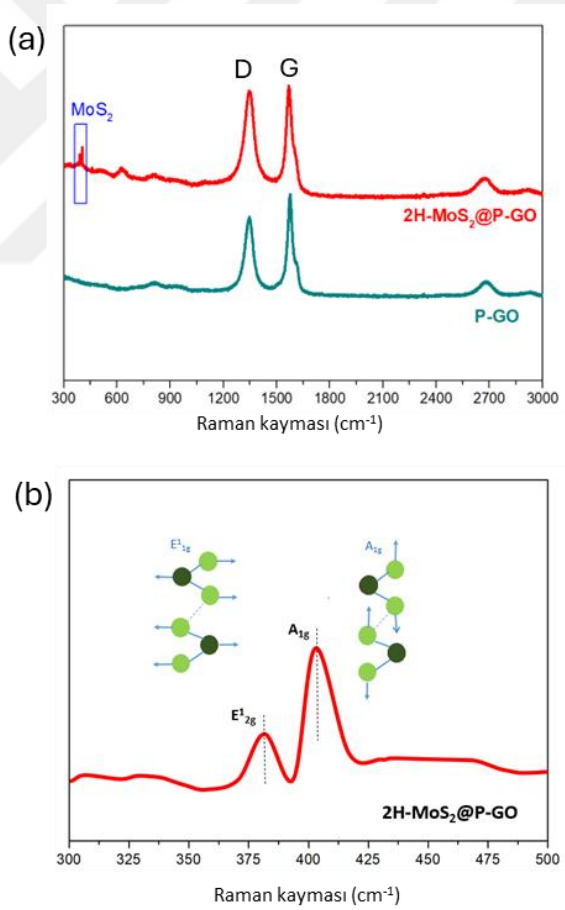


Element	Atomik %	Ağırlık %
O	27.9	31.6
P	5.2	11.4
C	66.9	57.0

Şekil 4.50 P-GO Elektrotların SEM- EDS –Elemental Analizi



Şekil 4.51 P-GO ve 2H-MoS_2-P-GO'nun XRD grafiği



Şekil 4.52 2H-MoS_2-P-GO'nin Raman spektrumları

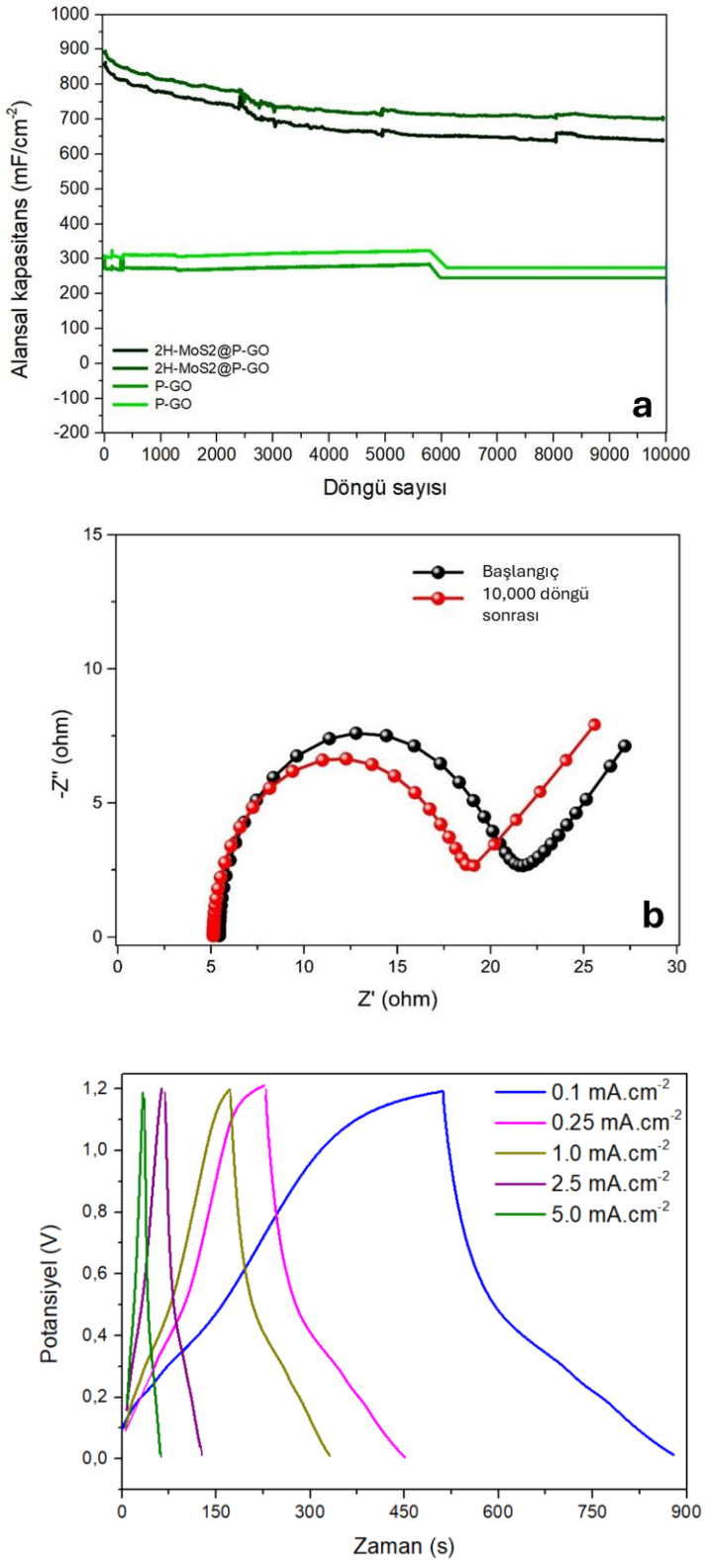
Elektrokimyasal karakterizasyon, fosfor katkılı grafen oksit (P-GO) elektrotları üzerinde gerçekleştirilmiştir. Analizler, dönüşümlü voltametri (CV) ve

elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) yöntemleriyle, 5M H_3PO_4 çözeltisinde yapılmıştır. CV ölçümleri, 0.0-1.2 V potansiyel aralığında ve 50 mV/s tarama hızında gerçekleştirilmiştir. EIS, 0.01 Hz-20 kHz frekans aralığında ve 5 mV alternatif potansiyel ile uygulanmıştır. Dönüşümlü şarj-deşarj testleri, 10 mA/cm² akım yoğunluğunda 0.0-1.2 V arasında 10,000 çevrim boyunca gerçekleştirilmiştir. EIS spektrumları, hata oranı %5'in altında tutularak eşdeğer devre modeliyle analiz edilmiştir. Şekil 4.53a, P-GO ve 2H-MoS_2-P-GO nanokompozit elektrotlarının 10 mA/cm² akım yoğunluğunda 10,000 döngü boyunca alansal kapasitans değişimini göstermektedir. Grafik, 2H-MoS_2-P-GO nanokompozitinin başlangıçta yaklaşık 850–870 mF/cm² gibi yüksek bir kapasitans değeri sergilediğini, bu değerin ilk döngülerde bir miktar düşüş gösterdikten sonra 600–650 mF/cm² civarında dengelendiğini ortaya koymaktadır. Bu durum, malzemenin yüksek enerji depolama kapasitesine sahip olduğunu ve uzun döngüler boyunca kararlı bir performans sergilediğini göstermektedir. Buna karşılık, P-GO elektrotları başlangıçta yaklaşık 300 mF/cm² kapasitans sergilemiş, döngüler boyunca bu değer küçük bir düşüşle 200–250 mF/cm² civarında stabilize olmuştur. Bu, P-GO'nun enerji depolama performansının sınırlı olduğunu ancak stabil bir yapı sergilediğini göstermektedir. 2H-MoS_2-P-GO nanokompoziti, yüksek kapasitans değerlerini koruması ve uzun döngülerde kararlılık göstermesiyle P-GO'ya kıyasla üstün bir performans sergilemektedir. Bu durum, MoS_2 ile P-GO arasındaki sinerjinin, enerji depolama kapasitesini artırmada ve yapı stabilitesini korumada önemli bir rol oynadığını kanıtlamaktadır. Düşük akım yoğunluğunda bile 2H-MoS_2-P-GO nanokompozitinin üstün performans sergilemesi, bu malzemenin yüksek enerji depolama potansiyeline sahip olduğunu göstermektedir. Bununla birlikte, grafikte bazı döngülerde görülen ani düşüşler ölçüm sırasında oluşabilecek cihaz etkilerine veya başka faktörlere bağlanabilir . Genel olarak, bu sonuçlar, 2H-MoS_2-P-GO nanokompozitlerinin uzun ömürlü ve yüksek performanslı enerji depolama uygulamaları için umut verici bir elektrot malzemesi olduğunu ortaya koymaktadır [121], [126]. Tablo 4.15 dan ve Şekil 4.53b göre, MoS_2-P-GO elektrotunun stabilite testi öncesi ve sonrası bazı elektro kinetik özelliklerinde değişiklikler gözlemleniyor. Seri direnç (Rs), stabilite testi öncesi 5.13 Ω iken, sonrasında 5.45 Ω'ya yükselmiş. Bu küçük artış, elektrotun iletkenliğinde azalma yaşandığını gösterebilir, ancak etki oldukça sınırlıdır. Çift katman kapasitansı (Cdl) ise stabilite testi öncesinde 338.0 µF, sonrasında ise 345.2

μF'ye çıkmış. Bu artış, elektrot yüzeyinin aktif alanının biraz daha geliştiğini ve daha fazla yük taşıma kapasitesine sahip olduğunu gösterebilir. Ancak, geçici direnç (Rct) stabilite testi öncesinde 12.92 Ω iken, sonrasında 14.80 Ω'ya yükselmiş. Bu artış, elektrot malzemesinin yük transferinde bir zorluk yaşadığını ve performansında bir düşüş olduğunu gösteriyor. Frekans bağımlılığı ($W \times e^{-6}$) ise stabilite sonrası hafif bir azalma göstermiş, bu da elektrotun içsel yapısındaki değişiklikleri işaret edebilir [121].

Tablo 4.15 MoS_2-P-GO'nin EIS değerleri

	Rs / Ω	**Cdl/F**	**Rct / Ω**	**W $\times e^{-6}$ / Ω $s^{-1/2}$**
Döngü öncesi	**5.13**	**338,0e^{-6}**	**12.92**	**128,9e^{-3}**
Döngü sonrası	**5.45**	**345.2e^{-6}**	**14.80**	**126,8e^{-3}**



Şekil 4.53 (a) P-GO ve MoS_2-P-GO nanokompozit elektrotların 10,000 döngüde alansal kapasitansları ve **(b)** Döngü öncesi ve sonrası Nyquist grafiklerinin karşılaştırılması **(c)** 2H-MoS_2-P-GO farklı akım yoğunluklarında şarj deşarj testleri

Tablo 4.16 MoS_2/Cl-GO, MoS_2/P-GO ve MoS_2/S-GO nanokompozit elektrotların spesifik kapasitanslarının literatür ile kıyası

Malzeme	Elektrolit	Kapasitans	Tutma oranı/döngü sayısı	Ref.
MoS_2-rGO	**1M H_2SO_4**	**14.09 mF.cm^{-2} (5 mV.s^{-1})**	**95% (1000)**	[127]
MoS_2@rGO- Fiber	**1M H_2SO_4**	**1330 mF.cm^{-2} (1 mA.cm^{-2})**	**95% (10000)**	[128]
MoS_2/RGO/P	**1M H_2SO_4**	**241 mF.cm^{-2} (0.5 mA.cm^{-2})**	**93.7% (5000)**	[129]
MoS_2 nano pullar	**1M Na_2SO_4**	**416.9 mF.cm^{-2} (1 mA.cm^{-2})**	**90.1% (3000)**	[99]
2H-MoS_2-grafit hibrit	**1M H_2SO_4**	**251 mF.cm^{-2} (0.2 mA.cm^{-2})**	**100% (4000)**	[44]
S-GO	**1 M H_2SO_4**	**247.4 mF cm^{-2} (10 mA cm^{-2})**	**66.7% (5000)**	**Bu çalışma**
2H-MoS_2/S-GO	**1 M H_2SO_4**	**532.8 mF cm^{-2}**	**99.2% (5000)**	**Bu çalışma**
Cl-GOE	**1 M H_2SO_4**	**414.4 mF.cm^{-2}**	**88.4% (5000)**	**Bu çalışma**
2H-MoS_2/Cl-GO	**1 M H_2SO_4**	**915.6 mF.cm^{-2}**	**90.2% (5000)**	**Bu çalışma**
P-GO	**1 M H_2SO_4**	**305.4 mF.cm^{-2}**	**83.9% (10,000)**	**Bu çalışma**
2H-MOS_2/P-GO	**1 M H_2SO_4**	**855.8 mF.cm^{-2}**	**64.6% (10,000)**	**Bu çalışma**

4.7 Genel Değerlendirme ve Öneriler

Bu tez çalışmasında, **bağlayıcı içermeyen elektrokimyasal yöntemlerle sentezlenen MoS_2 kaplı, S, Cl ve P heteroatom katkılı grafen oksit (GO) kompozitlerinin** süperkapasitör elektrot malzemesi olarak potansiyelleri sistematik olarak incelenmiştir. Çalışmada uygulanan **heteroatom katkı stratejisi**, grafen oksidin elektronik özelliklerini iyileştirerek aktif yüzey alanını artırmakta; **MoS_2 ile oluşturulan kompozit yapı** ise iyon difüzyonunu kolaylaştırarak yük depolama kapasitesini ve elektrokimyasal performansı geliştirmektedir.

Araştırmanın sonucunda, **Cl katkılı GO üzerine kaplanan 2H fazlı MoS_2'nin**, diğer katkılı sistemlere kıyasla **en yüksek alan kapasitansı** ve **en uzun çevrim ömrü** sunduğu belirlenmiştir. Bu durum, **C–Cl bağlarının kimyasal kararlılığı**, **yüzey aktifliği** ve **yüksek elektronegatiflik özellikleri** ile ilişkilendirilmektedir. **P katkılı sistemlerde**, fosfor atomunun **büyük atomik yarıçapı** nedeniyle yapısal bozulmaların meydana geldiği ve bunun da kapasitans değerlerinde düşüşe yol açtığı gözlemlenmiştir. **S katkılı yapılarda** ise başlangıçta **redoks katkısı sağlanmasına** rağmen, **C–S bağlarının görece düşük kararlılığı** nedeniyle çevrim sayısına bağlı olarak kapasitans değerlerinde düşüş yaşandığı tespit edilmiştir.

Yapılan XRD, CV, EIS, GCD, XPS ve Raman analizleri sonucunda, katkı atomlarının GO yapısında oluşturduğu **defekt türlerinin kristal yapıya ve iyon iletkenliğine etkileri** açık bir şekilde ortaya konmuştur. Elde edilen sonuçlar, yalnızca **katkı türünün değil**, aynı zamanda **sentez parametrelerinin de performans üzerinde önemli etkileri** olduğunu göstermiştir. **Sentez parametrelerinin optimize edilmesi** ile **−1.6 V / +0.4 V potansiyel aralığının** MoS_2 oluşumu ve kristal faz korunumu açısından en uygun aralık olduğu, 20 döngü sayısının ise kaplama kalınlığı ve gözenek yapısı açısından optimum şartı sağladığı belirlenmiştir. Ayrıca, kullanılan H_2SO_4 ve Na_2MoO_4 derişimlerinin de indirgenme mekanizması, iyon transferi ve MoS_2 çökelme verimliliği açısından kritik rol oynadığı ortaya konulmuştur.

Bu çalışmada, farklı katkıların yalnızca **özgül kapasitans** üzerindeki etkileri değil; aynı zamanda **kendiliğinden deşarj davranışı**, **sızma akımı**, **redoks süreçleri**, **kristallik seviyesi** ve **gözenek yapısı** gibi parametreler üzerindeki etkileri de detaylı bir şekilde incelenmiştir. Sonuçlar, **MoS_2'nin yalnızca hidrojen evrimi reaksiyonu (HER) ve batarya uygulamaları için değil, yüksek performanslı süperkapasitör elektrotları için de etkin bir malzeme adayı** olduğunu göstermiştir.

Bu çalışmadan elde edilen sonuçlar doğrultusunda gelecekte gerçekleştirilebilecek çalışmalar için aşağıdaki öneriler sunulmaktadır:

- **Geliştirilen elektrotların simetrik veya asimetrik süperkapasitör hücrelerine entegre edilerek** tam cihaz performanslarının (**enerji yoğunluğu, güç yoğunluğu, çalışma voltaj aralığı, çevrim ömrü**) değerlendirilmesi önerilmektedir.
- **Sentezlenen malzemelerin çevre dostu ve düşük sıcaklıklı yöntemlerle üretilebiliyor olması**, sürdürülebilir üretim teknolojileri açısından önemli bir avantaj sağlamaktadır. Bu doğrultuda, **yöntemlerin endüstriyel ölçekli üretime uyarlanmasına yönelik çalışmalar** yapılmalıdır.
- **Farklı heteroatom kombinasyonları kullanılarak** (örneğin Cl+N, S+P gibi ikili veya üçlü katkı sistemleri), **elektrotların iletkenlik ve redoks kapasitesi** gibi özelliklerinin daha da iyileştirilmesi hedeflenmelidir.
- **Organik, jelleştirilmiş veya iyonik sıvı bazlı alternatif elektrolit ortamlarının kullanımıyla** daha geniş potansiyel pencereleri ve daha yüksek enerji yoğunlukları elde edilebilir. Bu bağlamda, **farklı elektrolit sistemlerinin performans üzerindeki etkileri** incelenmelidir.
- **Malzemelerin uzun vadeli çevrim kararlılığı, yaşlanma dayanımı ve termal stabilitesi gibi parametreler** gerçek kullanım koşulları altında test edilmelidir. Bu sayede **taşınabilir enerji sistemleri, giyilebilir teknolojiler ve elektrikli araç uygulamaları** için uygunlukları değerlendirilebilir.
- Ayrıca, **MoS_2 üretiminde laboratuvar ölçekli kesikli üretim (batch) yöntemleri yerine sürekli üretim hattı (continuous line) yaklaşımına geçilmesi**, büyük ölçekli üretimin standardizasyonu açısından kritik bir

adım olacaktır. **Elektrokimyasal kaplama sürecinin optimize edilen potansiyel, süre, döngü sayısı ve iyon derişimi gibi parametrelerle sürekli üretime adapte edilmesi** sayesinde, **üretim verimliliği artırılabilir, maliyetler düşürülebilir ve endüstriyel uygulamalara uygunluk sağlanabilir**.

KAYNAKÇA

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

[2] L. Gibson, E. N. Wilman, and W. F. Laurance, 'How Green is "Green" Energy?', Dec. 01, 2017, *Elsevier Ltd*. doi: 10.1016/j.tree.2017.09.007.

[3] F. Battery-Supercapacitor Energy, M. Astaneh, J. Andric, D. Lemian, and F. Bode, 'Battery-Supercapacitor Energy Storage Systems for Electrical Vehicles: A Review', *Energies 2022, Vol. 15, Page 5683*, vol. 15, no. 15, p. 5683, Aug. 2022, doi: 10.3390/EN15155683.

[4] X. Wang, G. Sun, P. Routh, D.-H. Kim, W. Huang, and P. Chen, 'Heteroatom-doped graphene materials: syntheses, properties and applications', *Chem. Soc. Rev.*, vol. 43, no. 20, pp. 7067–7098, 2014, doi: 10.1039/C4CS00141A.

[5] Z. Li, J. Lin, B. Li, C. Yu, H. Wang, and Q. Li, 'Construction of heteroatom-doped and three-dimensional graphene materials for the applications in supercapacitors: A review', *J Energy Storage*, vol. 44, p. 103437, Dec. 2021, doi: 10.1016/j.est.2021.103437.

[6] L. K. Putri, W.-J. Ong, W. S. Chang, and S.-P. Chai, 'Heteroatom doped graphene in photocatalysis: A review', *Appl Surf Sci*, vol. 358, pp. 2–14, Dec. 2015, doi: 10.1016/j.apsusc.2015.08.177.

[7] W. Peng *et al.*, 'Two-dimensional MoS2/Mn-MOF/multi-walled carbon nanotubes composite material for high-performance supercapacitors', *Microchemical Journal*, vol. 179, p. 107506, Aug. 2022, doi: 10.1016/j.microc.2022.107506.

[8] H. Sabeeh *et al.*, 'Flake-like MoS2 nano-architecture and its nanocomposite with reduced Graphene Oxide for hybrid supercapacitors applications', *Ceram Int*, vol. 46, no. 13, pp. 21064–21072, Sep. 2020, doi: 10.1016/j.ceramint.2020.05.179.

[9] M. Szkoda, A. Ilnicka, K. Trzciński, Z. Zarach, D. Roda, and A. P. Nowak, 'Synthesis and characterization of MoS2-carbon based materials for enhanced energy storage applications', *Sci Rep*, vol. 14, no. 1, p. 26128, Oct. 2024, doi: 10.1038/s41598-024-77545-w.

[10] A. V. Hacinecipoğlu, S. Efeoğlu, B. Kir, B. Balik, and M. Gencten, 'Production and applications of lead (II) oxide/poly(aniline-co-thiophene) composite materials for enhanced supercapacitor performance', *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, vol. 35, no. 14, p. 941, May 2024, doi: 10.1007/s10854-024-12706-1.

[11] S. Karthikeyan, B. Narenthiran, A. Sivanantham, L. D. Bhatlu, and T. Maridurai, ‘Supercapacitor: Evolution and review’, *Mater Today Proc*, vol. 46, pp. 3984–3988, 2021, doi: 10.1016/j.matpr.2021.02.526.

[12] X. Chen, R. Paul, and L. Dai, ‘Carbon-based supercapacitors for efficient energy storage’, *Natl Sci Rev*, vol. 4, no. 3, pp. 453–489, May 2017, doi: 10.1093/nsr/nwx009.

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

[14] J. Sun *et al.*, ‘Synthesis Methods of Two-Dimensional MoS2: A Brief Review’, *Crystals (Basel)*, vol. 7, no. 7, p. 198, Jul. 2017, doi: 10.3390/cryst7070198.

[15] S. Fleischmann *et al.*, ‘Pseudocapacitance: From Fundamental Understanding to High Power Energy Storage Materials’, *Chem Rev*, vol. 120, no. 14, pp. 6738–6782, Jul. 2020, doi: 10.1021/acs.chemrev.0c00170.

[16] E. Frackowiak, ‘Carbon materials for supercapacitor application’, *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 9, no. 15, p. 1774, 2007, doi: 10.1039/b618139m.

[17] M. S. Vidhya *et al.*, ‘Nickel–cobalt hydroxide: a positive electrode for supercapacitor applications’, *RSC Adv*, vol. 10, no. 33, pp. 19410–19418, 2020, doi: 10.1039/D0RA01890B.

[18] L. L. Zhang and X. S. Zhao, ‘Carbon-based materials as supercapacitor electrodes’, *Chem Soc Rev*, vol. 38, no. 9, p. 2520, 2009, doi: 10.1039/b813846j.

[19] T.-C. Liu, W. G. Pell, and B. E. Conway, ‘Stages in the development of thick cobalt oxide films exhibiting reversible redox behavior and pseudocapacitance’, *Electrochim Acta*, vol. 44, no. 17, pp. 2829–2842, Apr. 1999, doi: 10.1016/S0013-4686(99)00002-X.

[20] W.-J. Zhang and K.-J. Huang, ‘A review of recent progress in molybdenum disulfide-based supercapacitors and batteries’, *Inorg Chem Front*, vol. 4, no. 10, pp. 1602–1620, 2017, doi: 10.1039/C7QI00515F.

[21] P. O. Oviroh, T.-C. Jen, J. Ren, and A. van Duin, ‘Towards the realisation of high permi-selective MoS2 membrane for water desalination’, *NPJ Clean Water*, vol. 6, no. 1, p. 14, Feb. 2023, doi: 10.1038/s41545-023-00228-y.

[22] A. Rehman and S.-J. Park, ‘State of the art two-dimensional materials-based photodetectors: Prospects, challenges and future outlook’, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, vol. 89, pp. 28–46, Sep. 2020, doi: 10.1016/j.jiec.2020.06.009.

[23] I. T. Bello, S. A. Adio, A. O. Oladipo, O. Adedokun, L. E. Mathevula, and M. S. Dhlamini, ‘Molybdenum sulfide-based supercapacitors: From synthetic, bibliometric, and qualitative perspectives’, *Int J Energy Res*, vol. 45, no. 9, pp. 12665–12692, Jul. 2021, doi: 10.1002/er.6690.

[24] K. Gacem, M. Boukhicha, Z. Chen, and A. Shukla, ‘High quality 2D crystals made by anodic bonding: a general technique for layered materials’,

Nanotechnology, vol. 23, no. 50, p. 505709, Dec. 2012, doi: 10.1088/0957-4484/23/50/505709.

[25] G. Z. Magda, J. Pető, G. Dobrik, C. Hwang, L. P. Biró, and L. Tapasztó, 'Exfoliation of large-area transition metal chalcogenide single layers', *Sci Rep*, vol. 5, no. 1, p. 14714, Oct. 2015, doi: 10.1038/srep14714.

[26] M. B. Wazir *et al.*, 'Synergistic properties of molybdenum disulfide (MoS2) with electro-active materials for high-performance supercapacitors', *Int J Hydrogen Energy*, vol. 44, no. 33, pp. 17470–17492, Jul. 2019, doi: 10.1016/j.ijhydene.2019.04.265.

[27] J. N. Coleman *et al.*, 'Two-Dimensional Nanosheets Produced by Liquid Exfoliation of Layered Materials', *Science (1979)*, vol. 331, no. 6017, pp. 568–571, Feb. 2011, doi: 10.1126/science.1194975.

[28] J. N. Coleman *et al.*, 'Two-Dimensional Nanosheets Produced by Liquid Exfoliation of Layered Materials', *Science (1979)*, vol. 331, no. 6017, pp. 568–571, Feb. 2011, doi: 10.1126/science.1194975.

[29] A. O'Neill, U. Khan, and J. N. Coleman, 'Preparation of High Concentration Dispersions of Exfoliated MoS_2 with Increased Flake Size', *Chemistry of Materials*, vol. 24, no. 12, pp. 2414–2421, Jun. 2012, doi: 10.1021/cm301515z.

[30] K. Zhou, N. Mao, H. Wang, Y. Peng, and H. Zhang, 'A Mixed-Solvent Strategy for Efficient Exfoliation of Inorganic Graphene Analogues', *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 50, no. 46, pp. 10839–10842, Nov. 2011, doi: 10.1002/anie.201105364.

[31] E. Benavente, 'Intercalation chemistry of molybdenum disulfide', *Coord Chem Rev*, vol. 224, no. 1–2, pp. 87–109, Jan. 2002, doi: 10.1016/S0010-8545(01)00392-7.

[32] Y. Lee *et al.*, 'Synthesis of Large-Area MoS_2 Atomic Layers with Chemical Vapor Deposition', *Advanced Materials*, vol. 24, no. 17, pp. 2320–2325, May 2012, doi: 10.1002/adma.201104798.

[33] 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 Rep*, vol. 3, no. 1, p. 1866, May 2013, doi: 10.1038/srep01866.

[34] S. Wu, C. Huang, G. Aivazian, J. S. Ross, D. H. Cobden, and X. Xu, 'Vapor–Solid Growth of High Optical Quality MoS_2 Monolayers with Near-Unity Valley Polarization', *ACS Nano*, vol. 7, no. 3, pp. 2768–2772, Mar. 2013, doi: 10.1021/nn4002038.

[35] I. Song, C. Park, M. Hong, J. Baik, H. Shin, and H. C. Choi, 'Inside Back Cover: Patternable Large-Scale Molybdenium Disulfide Atomic Layers Grown by Gold-Assisted Chemical Vapor Deposition (Angew. Chem. Int. Ed. 5/2014)', *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 53, no. 5, pp. 1449–1449, Jan. 2014, doi: 10.1002/ANIE.201311155.

[36] H. S. S. Ramakrishna Matte *et al.*, 'MoS_2 and WS_2 Analogues of Graphene', *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 49, no. 24, pp. 4059–4062, Jun. 2010, doi: 10.1002/anie.201000009.

[37] Y. Lu, X. Yao, J. Yin, G. Peng, P. Cui, and X. Xu, 'MoS $_2$ nanoflowers consisting of nanosheets with a controllable interlayer distance as high-performance lithium ion battery anodes', *RSC Adv*, vol. 5, no. 11, pp. 7938–7943, 2015, doi: 10.1039/C4RA14026E.

[38] T. Guan *et al.*, 'Hydrothermal-Assisted In Situ Growth of Vertically Aligned MoS $_2$ Nanosheets on Reduced Graphene Oxide Fiber Fabrics toward High-Performance Flexible Supercapacitors', *Ind Eng Chem Res*, vol. 61, no. 11, pp. 3840–3849, Mar. 2022, doi: 10.1021/acs.iecr.2c00067.

[39] C. Altavilla, M. Sarno, and P. Ciambelli, 'A Novel Wet Chemistry Approach for the Synthesis of Hybrid 2D Free-Floating Single or Multilayer Nanosheets of MS $_2$ @oleylamine (M═Mo, W)', *Chemistry of Materials*, vol. 23, no. 17, pp. 3879–3885, Sep. 2011, doi: 10.1021/cm200837g.

[40] K.-K. Liu *et al.*, 'Growth of Large-Area and Highly Crystalline MoS $_2$ Thin Layers on Insulating Substrates', *Nano Lett*, vol. 12, no. 3, pp. 1538–1544, Mar. 2012, doi: 10.1021/nl2043612.

[41] L. F. Schneemeyer and U. Cohen, 'Electrochemical Synthesis of Photoactive MoS2', *J Electrochem Soc*, vol. 130, no. 7, pp. 1536–1539, Jul. 1983, doi: 10.1149/1.2120027.

[42] Q. Li, J. T. Newberg, E. C. Walter, J. C. Hemminger, and R. M. Penner, 'Polycrystalline Molybdenum Disulfide (2H−MoS $_2$) Nano- and Microribbons by Electrochemical/Chemical Synthesis', *Nano Lett*, vol. 4, no. 2, pp. 277–281, Feb. 2004, doi: 10.1021/nl035011f.

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

[44] A. V. Hacinecipoglu, Ö. Demir, M. GENÇTEN, and Y. Sahin, 'One-Step Electrochemical Synthesis of Molybdenum-Disulfide-Based Materials for Enhanced Supercapacitor Performance', *ECS Journal of Solid State Science and Technology*, Jul. 2024, doi: 10.1149/2162-8777/ad6639.

[45] C. Vidya, C. Manjunatha, A. Pranjal, I. Faraaz, and K. Prashantha, 'A multifunctional nanostructured molybdenum disulphide (MoS $_2$): an overview on synthesis, structural features, and potential applications', *Materials Research Innovations*, vol. 27, no. 3, pp. 177–193, Apr. 2023, doi: 10.1080/14328917.2022.2109887.

[46] M. Mohan, N. P. Shetti, and T. M. Aminabhavi, 'Recent developments in MoS2-based flexible supercapacitors', *Mater Today Chem*, vol. 27, p. 101333, Jan. 2023, doi: 10.1016/j.mtchem.2022.101333.

[47] I. T. Bello, D. Tsotetsi, B. Shaku, O. Adedokun, D. Chen, and M. S. Dhlamini, 'Advances in MoS2-based nanomaterials for supercapacitors, batteries and photovoltaics applications', *J Energy Storage*, vol. 103, p. 114355, Dec. 2024, doi: 10.1016/j.est.2024.114355.

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

[49] Z. Zhai *et al.*, ‘A review of carbon materials for supercapacitors’, *Mater Des*, vol. 221, p. 111017, Sep. 2022, doi: 10.1016/j.matdes.2022.111017.

[50] L. Li *et al.*, ‘Review—Progress of Research on the Preparation of Graphene Oxide via Electrochemical Approaches’, *J Electrochem Soc*, vol. 167, no. 15, p. 155519, Dec. 2020, doi: 10.1149/1945-7111/abbbc0.

[51] R. Kumar *et al.*, ‘Heteroatom doped graphene engineering for energy storage and conversion’, *Materials Today*, vol. 39, pp. 47–65, Oct. 2020, doi: 10.1016/j.mattod.2020.04.010.

[52] A. Chenwittayakhachon *et al.*, ‘Machine learning approach to understanding the “synergistic” pseudocapacitive effects of heteroatom doped graphene’, *2d Mater*, vol. 10, no. 2, p. 025003, Apr. 2023, doi: 10.1088/2053-1583/acaf8d.

[53] W. S. V. Lee, M. Leng, M. Li, X. L. Huang, and J. M. Xue, ‘Sulphur-functionalized graphene towards high performance supercapacitor’, *Nano Energy*, vol. 12, pp. 250–257, Mar. 2015, doi: 10.1016/j.nanoen.2014.12.030.

[54] D. J. Tarimo, K. O. Oyedotun, A. A. Mirghni, and N. Manyala, ‘Sulphur-reduced graphene oxide composite with improved electrochemical performance for supercapacitor applications’, *Int J Hydrogen Energy*, vol. 45, no. 24, pp. 13189–13201, May 2020, doi: 10.1016/j.ijhydene.2020.03.059.

[55] K. Kakaei and A. Balavandi, ‘Synthesis of halogen-doped reduced graphene oxide nanosheets as highly efficient metal-free electrocatalyst for oxygen reduction reaction’, *J Colloid Interface Sci*, vol. 463, pp. 46–54, Feb. 2016, doi: 10.1016/j.jcis.2015.10.030.

[56] W. Ye *et al.*, ‘Halogen-based functionalized chemistry engineering for high-performance supercapacitors’, *Chinese Chemical Letters*, vol. 34, no. 1, p. 107198, Jan. 2023, doi: 10.1016/j.cclet.2022.02.004.

[57] M. Etesami *et al.*, ‘Phosphonated graphene oxide with high electrocatalytic performance for vanadium redox flow battery’, *Int J Hydrogen Energy*, vol. 43, no. 1, pp. 189–197, Jan. 2018, doi: 10.1016/j.ijhydene.2017.11.050.

[58] Y. Rao *et al.*, ‘One-step laser fabrication of phosphorus-doped porous graphene electrodes for high-performance flexible microsupercapacitor’, *Carbon N Y*, vol. 180, pp. 56–66, Aug. 2021, doi: 10.1016/j.carbon.2021.05.001.

[59] P. Karthika, N. Rajalakshmi, and K. S. Dhathathreyan, ‘Phosphorus-Doped Exfoliated Graphene for Supercapacitor Electrodes’, *J Nanosci Nanotechnol*, vol. 13, no. 3, pp. 1746–1751, Mar. 2013, doi: 10.1166/jnn.2013.7112.

[60] S. Some, I. Shackery, S. J. Kim, and S. C. Jun, ‘Phosphorus-Doped Graphene Oxide Layer as a Highly Efficient Flame Retardant’, *Chemistry – A European Journal*, vol. 21, no. 44, pp. 15480–15485, Oct. 2015, doi: 10.1002/chem.201502170.

[61] W. Song *et al.*, ‘Tuning the Double Layer of Graphene Oxide through Phosphorus Doping for Enhanced Supercapacitance’, *ACS Energy Lett*, vol. 2, no. 5, pp. 1144–1149, May 2017, doi: 10.1021/acsenergylett.7b00275.

[62] C. Tsai, F. Abild-Pedersen, and J. K. Nørskov, ‘Tuning the MoS_2 Edge-Site Activity for Hydrogen Evolution via Support Interactions’, *Nano Lett*, vol. 14, no. 3, pp. 1381–1387, Mar. 2014, doi: 10.1021/nl404444k.

[63] A. Schmidt, A. F. Pereira, and A. J. G. Zarbin, ‘Tailored Nanoarchitectures: MoS_2/Graphene and MoS_2 /Graphene Oxide Thin Films via Liquid-Liquid Interfacial Route’, *Chem Asian J*, vol. 20, no. 1, Jan. 2025, doi: 10.1002/asia.202401036.

[64] Y. Wang, M. Zhen, H. Liu, and C. Wang, ‘Interlayer-expanded MoS2/graphene composites as anode materials for high-performance lithium-ion batteries’, *Journal of Solid State Electrochemistry*, vol. 22, no. 10, pp. 3069–3076, Oct. 2018, doi: 10.1007/S10008-018-4018-8.

[65] M. Serrapede *et al.*, ‘The combination of MoS2/reduced graphene oxide composite electrode and ionic liquid for high-temperature supercapacitor’, *J Energy Storage*, vol. 73, p. 109180, Dec. 2023, doi: 10.1016/j.est.2023.109180.

[66] D. Vikraman *et al.*, ‘One-pot facile methodology to synthesize MoS2-graphene hybrid nanocomposites for supercapacitors with improved electrochemical capacitance’, *Compos B Eng*, vol. 161, pp. 555–563, Mar. 2019, doi: 10.1016/j.compositesb.2018.12.143.

[67] J. F. Rusling and S. L. Suib, ‘Characterizing Materials with Cyclic Voltammetry’, *Advanced Materials*, vol. 6, no. 12, pp. 922–930, Dec. 1994, doi: 10.1002/adma.19940061204.

[68] S. S. Shah, A. Aziz, and M. Oyama, ‘Electrochemical Techniques for Supercapacitors’, in *Biomass-Based Supercapacitors*, Wiley, 2023, pp. 81–92. doi: 10.1002/9781119866435.ch5.

[69] J. Heinze, ‘Cyclic Voltammetry—“Electrochemical Spectroscopy”. New Analytical Methods (25)’, *Angewandte Chemie International Edition in English*, vol. 23, no. 11, pp. 831–847, Nov. 1984, doi: 10.1002/anie.198408313.

[70] N. Elgrishi, K. J. Rountree, B. D. McCarthy, E. S. Rountree, T. T. Eisenhart, and J. L. Dempsey, ‘A Practical Beginner’s Guide to Cyclic Voltammetry’, *J Chem Educ*, vol. 95, no. 2, pp. 197–206, Feb. 2018, doi: 10.1021/acs.jchemed.7b00361.

[71] A. A. Taherpour and F. Mousavi, ‘Carbon nanomaterials for electroanalysis in pharmaceutical applications’, in *Fullerens, Graphenes and Nanotubes*, Elsevier, 2018, pp. 169–225. doi: 10.1016/B978-0-12-813691-1.00006-3.

[72] B.-Y. Chang and S.-M. Park, ‘Electrochemical Impedance Spectroscopy’, *Annual Review of Analytical Chemistry*, vol. 3, no. 1, pp. 207–229, Jun. 2010, doi: 10.1146/annurev.anchem.012809.102211.

[73] T. Bertok *et al.*, ‘Electrochemical Impedance Spectroscopy Based Biosensors: Mechanistic Principles, Analytical Examples and Challenges towards Commercialization for Assays of Protein Cancer Biomarkers’,

ChemElectroChem, vol. 6, no. 4, pp. 989–1003, Feb. 2019, doi: 10.1002/celc.201800848.

[74] M. B. Arvas, H. Gürsu, M. Gencten, and Y. Sahin, 'Preparation of different heteroatom doped graphene oxide based electrodes by electrochemical method and their supercapacitor applications', *J Energy Storage*, vol. 35, p. 102328, Mar. 2021, doi: 10.1016/J.EST.2021.102328.

[75] J. Chen, Y. Xia, J. Yang, and B. Chen, 'Fabrication of monolayer MoS2/rGO hybrids with excellent tribological performances through a surfactant-assisted hydrothermal route', *Applied Physics A*, vol. 124, no. 6, p. 430, Jun. 2018, doi: 10.1007/s00339-018-1843-7.

[76] S. Yazar, M. B. Arvas, and Y. Sahin, 'S, N and Cl Separately Doped Graphene Oxide/Polyaniline Composites for Hybrid Supercapacitor Electrode', *J Electrochem Soc*, vol. 169, no. 12, p. 120536, Dec. 2022, doi: 10.1149/1945-7111/acadb1.

[77] A. D. Nguyen, P. T. Pham, A. T. Dam, and P. D. Tran, 'New insights into the formation of amorphous molybdenum sulfide from a tetrathiomolybdate precursor', *Vietnam Journal of Science, Technology and Engineering*, vol. 61, no. 4, pp. 9–13, Dec. 2019, doi: 10.31276/VJSTE.61(4).09-13.

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

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

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

[81] Y. J. Noori *et al.*, 'Large-Area Electrodeposition of Few-Layer MoS_2 on Graphene for 2D Material Heterostructures', *ACS Appl Mater Interfaces*, vol. 12, no. 44, pp. 49786–49794, Nov. 2020, doi: 10.1021/acsami.0c14777.

[82] J.-H. Ye, C.-K. Cheng, J.-Y. Lin, C.-H. Huang, T.-K. Yeh, and C.-K. Hsieh, 'Potential-controlled pulse electrochemical deposition of poly nanostructural two-dimensional molybdenum disulfide thin films as a counter electrode for dye-sensitized solar cells', *Surf Coat Technol*, vol. 394, p. 125855, Jul. 2020, doi: 10.1016/j.surfcoat.2020.125855.

[83] M. R and G. Raina, 'Hydrothermally synthesized 2H-MoS_2 under optimized conditions – A structure and morphology analysis', *Phys Scr*, vol. 97, no. 12, p. 125808, Dec. 2022, doi: 10.1088/1402-4896/ac9d6f.

[84] S. Fleischmann *et al.*, 'Pseudocapacitance: From Fundamental Understanding to High Power Energy Storage Materials', *Chem Rev*, vol. 120, no. 14, pp. 6738–6782, Jul. 2020, doi: 10.1021/acs.chemrev.0c00170.

[85] 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, doi: 10.1016/J.ELECTACTA.2015.10.130.

[86] S. S. Balaji, A. Elavarasan, and M. Sathish, 'High performance supercapacitor using N-doped graphene prepared via supercritical fluid processing with an oxime nitrogen source', *Electrochim Acta*, vol. 200, pp. 37–45, May 2016, doi: 10.1016/j.electacta.2016.03.150.

[87] B. D. Falola, T. Wiltowski, and I. I. Suni, 'Electrodeposition of MoS_2 for Charge Storage in Electrochemical Supercapacitors', *J Electrochem Soc*, vol. 163, no. 9, pp. D568–D574, Jul. 2016, doi: 10.1149/2.0011610jes.

[88] G. Yang *et al.*, 'Self-supporting network-structured MoS_2 /heteroatom-doped graphene as superior anode materials for sodium storage', *RSC Adv*, vol. 13, no. 18, pp. 12344–12354, 2023, doi: 10.1039/D2RA08207A.

[89] F. Fioravanti *et al.*, 'Effect of MoS2 in doped-reduced graphene oxide composites. Enhanced electrocatalysis for HER', *Electrochim Acta*, vol. 441, p. 141781, Feb. 2023, doi: 10.1016/j.electacta.2022.141781.

[90] M. Magureanu *et al.*, 'Engineering hydrogenation active sites on graphene oxide and N-doped graphene by plasma treatment', *Appl Catal B*, vol. 287, p. 119962, Jun. 2021, doi: 10.1016/j.apcatb.2021.119962.

[91] S. Silambarasan and T. Maiyalagan, 'Enhanced electrochemical performance of cobalt doped MoS2/N, S-rGO composite as Electrode Materials for Supercapacitor Application', *Mater Lett*, vol. 299, p. 130075, Sep. 2021, doi: 10.1016/j.matlet.2021.130075.

[92] F. T. L. Muniz, M. A. R. Miranda, C. Morilla dos Santos, and J. M. Sasaki, 'The Scherrer equation and the dynamical theory of X-ray diffraction', *Acta Crystallogr A Found Adv*, vol. 72, no. 3, pp. 385–390, May 2016, doi: 10.1107/S205327331600365X.

[93] K. C. Lalithambika, K. Shanmugapriya, and S. Sriram, 'Photocatalytic activity of MoS2 nanoparticles: an experimental and DFT analysis', *Applied Physics A*, vol. 125, no. 12, p. 817, Dec. 2019, doi: 10.1007/s00339-019-3120-9.

[94] R. A. Murugesan and K. C. N. Raja, 'A comparative study on the electrochemical capacitor performance of 1T/2H hybridized phase and 2H pure phase of MoS_2 nanoflowers', *Nanotechnology*, vol. 33, no. 3, p. 035402, Jan. 2022, doi: 10.1088/1361-6528/ac2e24.

[95] S. Wang, Z. Wang, J. Qin, W. Wang, W. Li, and D. He, 'Nanocrystalline MoS2 through directional growth along the (0 0 2) crystal plane under high pressure', *Mater Chem Phys*, vol. 130, no. 1–2, pp. 170–174, Oct. 2011, doi: 10.1016/j.matchemphys.2011.06.024.

[96] Y. Wang *et al.*, 'Sulfur-doped reduced graphene oxide/MoS2 composite with exposed active sites as efficient Pt-free counter electrode for dye-sensitized solar cell', *Appl Surf Sci*, vol. 452, pp. 232–238, Sep. 2018, doi: 10.1016/j.apsusc.2018.04.276.

[97] M. G. Ersozoglu, H. Gursu, M. Gencten, A. S. Sarac, and Y. Sahin, 'A green approach to fabricate <scp>binder-free S-doped</scp> graphene oxide

electrodes for vanadium redox battery', *Int J Energy Res*, vol. 45, no. 2, pp. 2126–2137, Feb. 2021, doi: 10.1002/er.5906.

[98] M. U. Jewel, M. A. Monne, B. Mishra, and M. Y. Chen, 'Inkjet-Printed Molybdenum Disulfide and Nitrogen-Doped Graphene Active Layer High On/Off Ratio Transistors', *Molecules*, vol. 25, no. 5, p. 1081, Feb. 2020, doi: 10.3390/molecules25051081.

[99] A. M. Teli *et al.*, 'Electrodeposited crumpled MoS2 nanoflakes for asymmetric supercapacitor', *Ceram Int*, vol. 48, no. 19, pp. 29002–29010, Oct. 2022, doi: 10.1016/j.ceramint.2022.04.208.

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

[101] B. E. Conway, V. Birss, and J. Wojtowicz, 'The role and utilization of pseudocapacitance for energy storage by supercapacitors', *J Power Sources*, vol. 66, no. 1–2, pp. 1–14, May 1997, doi: 10.1016/S0378-7753(96)02474-3.

[102] G. A. M. Ali, M. R. Thalji, W. C. Soh, H. Algarni, and K. F. Chong, 'One-step electrochemical synthesis of MoS2/graphene composite for supercapacitor application', *Journal of Solid State Electrochemistry*, vol. 24, no. 1, pp. 25–34, Jan. 2020, doi: 10.1007/s10008-019-04449-5.

[103] M. B. Arvas, H. Gürsu, M. Gencten, and Y. Sahin, 'New Approach Synthesis of S, N Co-Doped Graphenes for High-Performance Supercapacitors', *ChemistrySelect*, vol. 7, no. 21, Jun. 2022, doi: 10.1002/slct.202200360.

[104] Md. H. Ahmad, R. B. Alam, A. Ul-hamid, S. F. U. Farhad, and M. R. Islam, 'Hydrothermal synthesis of Co3O4 nanoparticles decorated three dimensional MoS2 nanoflower for exceptionally stable supercapacitor electrode with improved capacitive performance', *J Energy Storage*, vol. 47, p. 103551, Mar. 2022, doi: 10.1016/j.est.2021.103551.

[105] W. Zhao *et al.*, 'Synthesis of Novel 1T/2H-MoS2 from MoO3 Nanowires with Enhanced Photocatalytic Performance', *Nanomaterials*, vol. 10, no. 6, p. 1124, Jun. 2020, doi: 10.3390/nano10061124.

[106] M. B. Askari *et al.*, 'Construction of MnCo2O4/rGO hybrid nanostructures as promising electrode material for high-performance pseudocapacitors', *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, vol. 32, no. 11, pp. 14863–14873, Jun. 2021, doi: 10.1007/s10854-021-06039-6.

[107] A. V. Hacinecipoglu and M. Gencten, 'High-performance binder-free supercapacitors based on electrochemically synthesized 2H-molybdenum disulfide/chlorine-doped graphene oxide (2H-MoS_2/Cl-GO) composite electrodes', *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 987, p. 119112, Jun. 2025, doi: 10.1016/j.jelechem.2025.119112.

[108] Y. Wu *et al.*, 'Exceptional dielectric properties of chlorine-doped graphene oxide/poly (vinylidene fluoride) nanocomposites', *Carbon N Y*, vol. 89, pp. 102–112, Aug. 2015, doi: 10.1016/j.carbon.2015.02.074.

[109] F. Scaglione, Y. Xue, F. Celegato, P. Rizzi, and L. Battezzati, 'Amorphous molybdenum sulphide @ nanoporous gold as catalyst for hydrogen evolution

reaction in acidic environment', *J Mater Sci*, vol. 53, no. 17, pp. 12388–12398, Sep. 2018, doi: 10.1007/s10853-018-2490-2.

[110] A. Splendiani *et al.*, 'Emerging Photoluminescence in Monolayer MoS $_2$', *Nano Lett*, vol. 10, no. 4, pp. 1271–1275, Apr. 2010, doi: 10.1021/nl903868w.

[111] S. S. Bangade, V. M. Raut, S. E. Bhandarkar, and D. P. Gulwade, 'Synthesis of ferric chloride doped in polyaniline and its characterization', *Mater Today Proc*, vol. 29, pp. 1067–1070, 2020, doi: 10.1016/j.matpr.2020.04.790.

[112] J. M. Soon and K. P. Loh, 'Electrochemical Double-Layer Capacitance of MoS[sub 2] Nanowall Films', *Electrochemical and Solid-State Letters*, vol. 10, no. 11, p. A250, 2007, doi: 10.1149/1.2778851.

[113] B. Gowtham, V. Ponnuswamy, G. Pradeesh, J. Chandrasekaran, and D. Aradhana, 'MoO3 overview: hexagonal plate-like MoO3 nanoparticles prepared by precipitation method', *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, vol. 29, no. 8, pp. 6835–6843, Apr. 2018, doi: 10.1007/s10854-018-8670-7.

[114] B. Xie *et al.*, 'Hydrothermal synthesis of layered molybdenum sulfide/N-doped graphene hybrid with enhanced supercapacitor performance', *Carbon N Y*, vol. 99, pp. 35–42, Apr. 2016, doi: 10.1016/j.carbon.2015.11.077.

[115] S. Ali *et al.*, '2H-MoS2 nanosheets-based binder-free electrode material for supercapacitor', *J Appl Phys*, vol. 132, no. 14, Oct. 2022, doi: 10.1063/5.0100522.

[116] S. Yasa, O. Kumbasi, M. B. Arvas, M. Gencten, M. Sahin, and Y. Sahin, 'Construction of a ternary composite of S-doped GO, Cl-doped GO, and PANI for coin cell-type asymmetric supercapacitor', *Ionics (Kiel)*, vol. 30, no. 5, pp. 3021–3031, May 2024, doi: 10.1007/s11581-024-05482-9.

[117] Q. Lin *et al.*, 'Molybdenum disulfide with enlarged interlayer spacing decorated on reduced graphene oxide for efficient electrocatalytic hydrogen evolution', *J Mater Sci*, vol. 55, no. 15, pp. 6637–6647, May 2020, doi: 10.1007/s10853-020-04478-w.

[118] D. Gupta, V. Chauhan, and R. Kumar, 'A comprehensive review on synthesis and applications of molybdenum disulfide (MoS2) material: Past and recent developments', *Inorg Chem Commun*, vol. 121, p. 108200, Nov. 2020, doi: 10.1016/j.inoche.2020.108200.

[119] E. Kalkan, M. B. Arvas, S. Yazar, and Y. Sahin, 'Investigation of supercapacitor electrode performances of phosphorus-doped graphene oxide electrodes in various deep eutectic solvents and symmetric supercapacitor application', *J Energy Storage*, vol. 73, p. 109184, Dec. 2023, doi: 10.1016/j.est.2023.109184.

[120] M. B. Arvas, H. Gürsu, M. Gencten, and Y. Sahin, 'Supercapacitor applications of novel phosphorus doped graphene-based electrodes', *J Energy Storage*, vol. 55, p. 105766, Nov. 2022, doi: 10.1016/j.est.2022.105766.

[121] S. Zhao, W. Xu, Z. Yang, X. Zhang, and Q. Zhang, 'One-pot hydrothermal synthesis of nitrogen and phosphorus Co-doped graphene decorated with

flower-like molybdenum sulfide for enhanced supercapacitor performance', *Electrochim Acta*, vol. 331, p. 135265, Jan. 2020, doi: 10.1016/j.electacta.2019.135265.

[122] Y. Wen, B. Wang, C. Huang, L. Wang, and D. Hulicova-Jurcakova, 'Synthesis of Phosphorus-Doped Graphene and its Wide Potential Window in Aqueous Supercapacitors', *Chemistry – A European Journal*, vol. 21, no. 1, pp. 80–85, Jan. 2015, doi: 10.1002/chem.201404779.

[123] S. Some, I. Shackery, S. J. Kim, and S. C. Jun, 'Phosphorus-Doped Graphene Oxide Layer as a Highly Efficient Flame Retardant', *Chemistry – A European Journal*, vol. 21, no. 44, pp. 15480–15485, Oct. 2015, doi: 10.1002/chem.201502170.

[124] R. Singh *et al.*, 'Porous polyaniline/flower-like hybrid phase MoS2/phosphorus-doped graphene ternary nanocomposite for efficient room temperature ammonia sensors', *Synth Met*, vol. 307, p. 117676, Sep. 2024, doi: 10.1016/j.synthmet.2024.117676.

[125] S. B. Patil, M. S. Raghu, B. Kishore, and G. Nagaraju, 'Enhanced electrochemical performance of few-layered MoS2–rGO nanocomposite for lithium storage application', *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, vol. 30, no. 1, pp. 316–322, Jan. 2019, doi: 10.1007/s10854-018-0295-3.

[126] K. Guruprasad, T. Maiyalagan, and S. Shanmugam, 'Phosphorus Doped MoS_2 Nanosheet Promoted with Nitrogen, Sulfur Dual Doped Reduced Graphene Oxide as an Effective Electrocatalyst for Hydrogen Evolution Reaction', *ACS Appl Energy Mater*, vol. 2, no. 9, pp. 6184–6194, Sep. 2019, doi: 10.1021/acsaem.9b00629.

[127] S. Pal, S. Dutta, and S. De, 'Synthesis of MoS2/rGO nanosheets hybrid materials for enhanced visible light assisted photocatalytic activity', 2018, p. 050129. doi: 10.1063/1.5028760.

[128] T. Guan *et al.*, 'Hydrothermal-Assisted In Situ Growth of Vertically Aligned MoS_2 Nanosheets on Reduced Graphene Oxide Fiber Fabrics toward High-Performance Flexible Supercapacitors', *Ind Eng Chem Res*, vol. 61, no. 11, pp. 3840–3849, Mar. 2022, doi: 10.1021/acs.iecr.2c00067.

[129] Y. Chen, J. Bai, D. Yang, P. Sun, and X. Li, 'Excellent performance of flexible supercapacitor based on the ternary composites of reduced graphene oxide/molybdenum disulfide/poly (3,4-ethylenedioxythiophene)', *Electrochim Acta*, vol. 330, p. 135205, Jan. 2020, doi: 10.1016/j.electacta.2019.135205.

TEZDEN ÜRETİLMİŞ YAYINLAR

Konferans Bildirileri

1. Hacinecipoglu, A. V., Gencten, M., (2024) Süperkapasitör Uygulamaları için Tabakalı S-GO/Mos2 Bazlı Kompozit Elektrot Malzemelerinin Üretimi ve İncelenmesi (Tam Metin Bildiri/Sözlü Sunum) 35. Ulusal Kimya Kongresi

2. Şahin, A. S , Hacinecipoglu, A. V., Al-Bujasim M.., Gencten, M., & Sahin, Y. (2024). Production of Molybdenum Disulfide Powders and Investigation of Their Use as Li-ion Battery Anode Materials. 8 th Int. Symposium on Materials for Energy Storage and Conversion Baku, Azerbaijan (Özet Bildiri/Sözlü Sunum)

3. Hacinecipoglu, A. V., Şahin, A. S., Gencten, M., & Sahin, Y. (2024). : Kükürt Katkılı Grafen-Molibden Disülfür Tozların Üretimi ve Li-iyon Pil Anot Malzemesi Olarak Kullanımlarının İncelenmesi 34. Ulusal Kimya Kongresi, 169 (Özet Bildiri/Poster Sunum)

4. Hacinecipoglu, A. V., Gencten, M. (2022). Metal Oksit İçeren İletken Polimer Esaslı Kompozit Malzemelerin Hazırlanması Ve Süperkapasitör Özelliklerinin İncelenmesi (Tam Metin Bildiri/Sözlü Sunum). 34. Ulusal Kimya Kongresi, 169 (Özet Bildiri/Poster Sunum)

Makaleler

1. Hacinecipoglu, A. V., & Gencten, M. (2024). Efficient electrochemical synthesis of 2H-MoS2/S-Doped graphene oxide composites for Binder-Free High-Performance supercapacitor electrodes. FlatChem, 100800. https://doi.org/10.1016/j.flatc.2024.100800

2. Hacinecipoglu, A. V., Demir, O., Gencten, M., & Sahin, Y. (2024). One-Step Electrochemical Synthesis of Molybdenum-Disulfide-Based Materials for Enhanced Supercapacitor Performance. ECS Journal of Solid State Science and Technology, 13(7), 071005. DOI 10.1149/2162 8777/ad6639

3. Hacinecipoğlu, A.V., Efeoğlu, S., Kir, B. *et al.* Production and applications of lead (II) oxide/poly(aniline-co-thiophene) composite materials for enhanced supercapacitor performance. *J Mater Sci: Mater Electron* **35**, 941 (2024). https://doi.org/10.1007/s10854-024-12706-1

4. Hacinecipoglu, A. V., Gencten, M, The Synthesis of Binder-Free Electrodes for High-Performance Supercapacitors Using Electrochemical Techniques: 2H-Molybdenum Disulfide(MoS2)/Chlorine-Doped Graphene Oxide(Cl-GO) Composites and Their Application in Supercapacitors. https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2025.119112

5. Hacinecipoglu, A. V., Gencten, M, The Synthesis of Binder-Free Electrodes for High-Performance Supercapacitors Using Electrochemical Techniques: 2H-Molybdenum Disulfide(MoS2)/Phousprous-Doped Graphene Oxide(P-GO) Composites and Their Application in Supercapacitors. (Hazırlık aşamasında)

Kitaplar

1. Gencten, M., Almarzoge, M., Hacınecipoğlu, A. V., & Birol, B. (2024). Graphene. Elsevier.

Projeler

1. Bilimsel Araştırma Projesi Araştırmacı: "Sülfür Katkılı Grafen-Molibden Disülfür Tozlarının Üretimi ve Li-İyon Pil Anot Malzemesi Olarak Kullanımlarının İncelenmesi" TÜBİTAK 3501 Kariyer Geliştirme Programı (123M274).

Ödüller

1. Ödül 1 Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu (TÜBİTAK) 2211-C Bilim Alanında Öncelikli Alanlarda Doktora Burs Programı, 2023/1

2. Yükseköğretim Kurumu Öncelikli Alanlar Bursu: Enerji Depolama Kritik Alan, 2021

3. TÜBİTAK 2250 - Doktora için Performansa Dayalı Burs Programı ve Doktora Sonrası Bursiyerler, 2024/1 ve 2024/2.

4. TÜBİTAK 2224-B - Bilimsel Toplantılara Katılımı Yurt içi Destekleme Programı, 2023.