



T.C.

BARTIN ÜNİVERSİTESİ  
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ  
MAKİNE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**XS<sub>2</sub>@POLİPİROL (X: V<sup>+4</sup>, Mn<sup>+4</sup> ve Fe<sup>+4</sup>) NANOKOMPOZİTLERİN YÜKSEK  
PERFORMANSLI SÜPERKAPASİTÖR MİMARİSİNDE KATOT OLARAK  
UYGULANMASI**

CEMİL SOBACI

DANIŞMAN

DR. ÖĞR. ÜYESİ MAHİR GÜLEN

BARTIN-2023



**T.C.**

**BARTIN ÜNİVERSİTESİ  
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ  
MAKİNE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**

**XS<sub>2</sub>@POLİPIROL (X: V<sup>+4</sup>, Mn<sup>+4</sup> ve Fe<sup>+4</sup>) NANOKOMPOZİTLERİN YÜKSEK  
PERFORMANSLI SÜPERKAPASİTÖR MİMARİSİNDE KATOT OLARAK  
UYGULANMASI**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Cemil SOBACI**

**BARTIN-2023**

## KABUL VE ONAY

## BEYANNAME

Bartın Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü tez yazım kılavuzuna göre Dr. Öğr. Üyesi Mahir GÜLEN danışmanlığında hazırlamış olduğum “XS<sub>2</sub>@POLİPİROL (X: V<sup>+4</sup>, Mn<sup>+4</sup> ve Fe<sup>+4</sup>) NANOKOMPOZİTLERİN YÜKSEK PERFORMANSLI SÜPERKAPASİTÖR MİMARİSİNDE KATOT OLARAK UYGULANMASI ” başlıklı yüksek lisans tezimin bilimsel etik değerlere ve kurallara uygun, özgün bir çalışma olduğunu, aksinin tespit edilmesi halinde her türlü yasal yaptırımını kabul edeceğimi beyan ederim.

01.09.2023

Cemil SOBACI

## ÖNSÖZ

Bu çalışmanın gerçekleştirilme sürecindeki her aşamada bilgi, tecrübe ve büyük fedakârlıklarıyla bana destek veren, değerli fikirleri ile beni yönlendiren danışmanım Sayın Dr. Öğr. Üyesi Mahir GÜLEN'e, tez yazım ve düzenleme çalışmalarımın çeşitli aşamalarında destek olan Öğr. Gör. Mustafa CEYLAN'a, son olarak sadece bu çalışmamda değil hayatımın her alanında, yaptığım her işte motivasyon ve desteğini benden esirgemeyen, yanımda olan sevgili eşim Mehtap'a, kızlarım Şerife Ela ve Zeynep Ece'ye, anneme, babama, diğer aile bireylerim ve arkadaşlarıma sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Bu Tez çalışmasının gerçekleştirilmesi için gerekli olan maddi desteği sağlayan Bartın Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi'ne (Proje No: 2020-FEN-A) teşekkürlerimi sunarım.

Cemil SOBACI

## ÖZET

### Yüksek Lisans Tezi

# **XS<sub>2</sub>@POLİPİROL (X: V<sup>+4</sup>, Mn<sup>+4</sup> ve Fe<sup>+4</sup>) NANOKOMPOZİTLERİN YÜKSEK PERFORMANSLI SÜPERKAPASİTÖR MİMARİSİNDE KATOT OLARAK UYGULANMASI**

**Cemil SOBACI**

**Bartın Üniversitesi**

**Lisansüstü Eğitim Enstitüsü**

**Makine Mühendisliği Anabilim Dalı**

**Tez Danışmanı: Dr. Öğr. Üyesi Mahir GÜLEN**

**Bartın-2023, sayfa: 47**

Kirliliğin artması ve geleneksel enerji kaynaklarının tükenmesi sonrasında, yenilenebilir enerji üretimi ve düşük CO<sub>2</sub> emisyonlu hibrid elektrikli araçların geliştirilmesi geçen yüzyılın sonundan bu yana çok dikkat çekmektedir. Bununla birlikte, anlık olarak yüksek güç gerektiren taşınabilir sistemler ve hibrid elektrikli araçlara artan talep ile elektrokimyasal kapasitörlerin önemi giderek hız kazanmaktadır. İkincil bataryalarla karşılaştırıldığında, süperkapasitörler (SC'ler) olarak da bilinen elektrokimyasal kapasitörlerin, daha hızlı ve daha yüksek güç kapasitesi, uzun ömür, geniş termal çalışma aralığı ve düşük bakım maliyeti bulunmaktadır. SC (süperkapasitör)'lerin iki enerji depolama mekanizması vardır: elektrokimyasal çift katmanlı kapasitörler (EDLCS) kapasitans ve psödokapasitans. EDLC (elektrokimyasal çift katmanlı kapasitör)'ler için genellikle geniş yüzey alanına sahip karbon bazlı malzemeler kullanılır ve kapasitans, elektrot/elektrolit ara yüzeyinde biriken yüklerle meydana gelir. Öte yandan psödokapasitörler için, elektrot malzemeleri olarak hızlı ve geri dönüşümlü Faradik redoks reaksiyonu geçiren iletken polimerler ve metal oksitler kullanılır. Yapılan çalışmalar, bu malzemeler arasından polianilin, polipirol (PPy) ve politiyofenler gibi hafif iletken polimerlerin yüksek kapasitanslar sergilediğini göstermiştir. Ancak, şarj/deşarj süreci sırasında düşük kararlılık sergilerler. Bu nedenle, metal sülfür ile PPy

(polipirol) içeren kompozitler süper kapasitörlerde elektrot olarak uygulanmış, metal sülfürlerin mükemmel iletkenlik ve mekanik özellikleri ile PPy (polipirol)'nin yüksek psödo-kapasitesinin sinerjik kombinasyonu sayesinde yüksek kapasitans ve kararlılık elde edilmiştir.

Bu çalışmada, PPy (polipirol)'nin elektriksel iletkenliğini, uzun süreli kararlılığını, yüzey alanını ve elektrokimyasal özelliklerini iyileştirmek amacı ile mikrodalga yöntemi sayesinde sentezlenen  $XS_2$  (X:  $V^{+4}$ ,  $Mn^{+4}$  ve  $Fe^{+4}$ ) metal sülfürleri ile nikel köpük üzerine  $XS_2@PPy$  nanokompozitleri üretilerek süper kapasitör mimarisinde aktif elektrot olarak kullanılmıştır. PPy elektrotu 197 F/g spesifik kapasitans ( $C_s$ ) sergilerken,  $FeS_2@PPy$ ,  $MnS_2@PPy$ ,  $VS_2@PPy$  sırasıyla, 1495, 1102 ve 862 F/g'ye ulaşmıştır. Ayrıca PPy'nin enerji yoğunluğu ( $E_d$ ) değeri 4.37 W/kg olurken,  $FeS_2$ 'nin PPy matrisine girmesi ile beraber 33.2,  $MnS_2$ 'nin 24.5 ve  $VS_2$ 'nin ise 19.2 W/kg olmuştur. Diğer taraftan, PPy'nin çevrim kararlılığı %72'de kalırken,  $FeS_2@PPy$ ,  $MnS_2@PPy$ ,  $VS_2@PPy$  sırasıyla, %94, %95 ve %90'a ulaşmıştır. Bu iyileşmelerin nedenleri olarak; i)  $XS_2$  metal sülfürlerin PPy matrisine girmesi ile  $XS_2$  ile PPy arasındaki sinerjik etkiden dolayı oluşan nanokompozit yapıların iletkenliğinin artması, ii) aktif yüzey alanının genişlemesi, iii) iyon difüzyon hızının artması, iv) yük transfer kinetiklerinin iyileşmesi ve v) hacim değişimine karşı kararlılıklarının artması olarak sıralanabilir.

**Anahtar Kelimeler:** Enerji depolama, süperkapasitörler, yenilenebilir enerji, batarya, metal sülfürler

## **ABSTRACT**

**M. Sc. Thesis**

**APPLICATION of XS<sub>2</sub>@POLIPIROL (X: V<sup>+4</sup>, Mn<sup>+4</sup> and Fe<sup>+4</sup>) NANOCOMPOSITES  
as CATHODES in HIGH PERFORMANCE SUPERCAPACITOR  
ARCHITECTURE**

**Cemil SOBACI**

**Bartın University**

**Graduate School**

**Department of Mechanical Engineering**

**Thesis Advisor: Asst. Prof. Dr. Mahir GÜLEN**

**Bartın-2023, pp: 47**

In the wake of increasing pollution and depleting of traditional energy resource, the development of renewable energy production and hybrid electric vehicles with low CO<sub>2</sub> emission have been attracting much attention since the end of last century. However, with the growing demand for portable systems and hybrid electric vehicles, which require high power in short-term pulses, the electrochemical capacitors are gathering pace. Compared with secondary batteries, electrochemical capacitors, also known as supercapacitors or ultracapacitors, exhibit faster and higher power capability, long life, wide thermal operating range, and low maintenance cost. Super capacitors have two energy storage mechanisms, namely the electrochemical double-layer süper capacitor (EDLC) capacitance and the pseudocapacitance. For EDLCs, carbonbased materials with a high surface area are usually used, and the capacitance comes from the charge accumulated at the electrode/electrolyte interface. On the other hand, the pseudocapacitors or redox supercapacitors use conducting polymers and metal oxides as electrode materials, which undergo fast and reversible faradic redox reaction. Among various materials used for supercapacitors, lightweight conducting polymers such as polyaniline, polypyrrole (PPy), and polythiophenes have been shown to display high capacitances. However, they also exhibit poor stabilities during the



charge/discharge process. Therefore, composite materials based on metal sulfur and PPy have been tested as super capacitor electrodes and high capacitances and improved stability have been achieved due to the synergetic combination of the excellent conducting and mechanical properties of metal sulphides and high pseudocapacitance of the PPy.

In this study, to improve the electrical conductivity, long-term stability, surface area, electrical conductivity and electrochemical properties of PPy,  $XS_2$  (X:  $V^{+4}$ ,  $Mn^{+4}$  ve  $Fe^{+4}$ ) metal sulphides fabricated via microwave were incorporated in to PPy matrix, and these nanocomposites were used as active electrodes in supercapacitor architecture. The PPy electrode exhibited a specific capacitance ( $C_s$ ) of 197 F/g, while  $FeS_2@PPy$ ,  $MnS_2@PPy$ ,  $VS_2@PPy$  reached to 1495, 1102 and 862 F/g, respectively. In addition, the energy density ( $E_d$ ) value of PPy was 4.37 W/kg, while  $FeS_2$  incorporated into PPy matrix increased to 33.2, in case of  $MnS_2$  24.5 and  $VS_2$  19.2 W/kg. On the other hand, while the cycle stability of PPy remained at 72%,  $FeS_2@PPy$ ,  $MnS_2@PPy$  and  $VS_2@PPy$  exhibited as 94%, 95% and 90%, respectively. The reasons for these improvements can be listed as; i) the increase in conductivity of nanocomposite structures due to the synergistic effect between  $XS_2$  and PPy, ii) the enlarge of the active surface area, iii) the increase in the ion diffusion rate, iv) the improvement of charge transfer kinetics and v) the increase in their stability against volume change.

**Keywords:** Energy storage, supercapacitors, renewable energy, battery, metal sulfides

## İÇİNDEKİLER

KABUL VE ONAY.....	iii
BEYANNAME .....	iv
ÖNSÖZ .....	v
ÖZET .....	vi
ABSTRACT .....	viii
İÇİNDEKİLER.....	x
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	xii
TABLolar DİZİNİ.....	xiv
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ.....	xv
<b>1. GİRİŞ .....</b>	<b>1</b>
<b>1.1. Süperkapasitörler .....</b>	<b>1</b>
<b>1.1.1. Elektrokimyasal Çift Katmanlı Kapasitörler .....</b>	<b>2</b>
<b>1.1.2. Psödokapasitörler .....</b>	<b>4</b>
<b>1.2. Kapasitansa Karşı Kapasite Kavramı .....</b>	<b>6</b>
<b>1.3. Süperkapasitörlerin Çalışma Prensibi.....</b>	<b>7</b>
<b>1.3.1. Kapasitans .....</b>	<b>9</b>
<b>1.3.2. Enerji ve Güç Yoğunluğu.....</b>	<b>9</b>
<b>1.4. Elektrot Malzemeleri.....</b>	<b>11</b>
<b>2. LİTERATÜR ÖZETİ.....</b>	<b>13</b>
<b>3. MATERYAL VE METOT .....</b>	<b>18</b>
<b>3.1. Mikrodalga Yöntemi ile XS<sub>2</sub> (X: V<sup>+4</sup>, Mn<sup>+4</sup> ve Fe<sup>+4</sup>) Metal Sülfürlerin Sentezlenmesi .....</b>	<b>18</b>
<b>3.2. XS<sub>2</sub>@PPy ve XS<sub>2</sub> Esaslı Elektrotların Hazırlanması.....</b>	<b>20</b>
<b>3.3. XS<sub>2</sub> ve XS<sub>2</sub>@PPy Yapılarının Fiziksel ve Elektriksel Özelliklerinin Karakterize Edilmesi.....</b>	<b>21</b>
<b>3.4. Elektrokimyasal Kinetiklerin İncelenmesi .....</b>	<b>22</b>
<b>4. BULGULAR VE TARTIŞMA .....</b>	<b>23</b>
<b>4.1. Yapısal Karakterizasyon .....</b>	<b>23</b>
<b>4.2. Morfolojik Karakterizasyon .....</b>	<b>26</b>
<b>4.3. Elementel Karakterizasyon.....</b>	<b>30</b>
<b>4.4. Elektrokimyasal Karakterizasyon.....</b>	<b>33</b>

<b>5. SONUÇ VE ÖNERİLER .....</b>	<b>39</b>
<b>KAYNAKLAR.....</b>	<b>40</b>
<b>ÖZGEÇMİŞ .....</b>	<b>46</b>

## ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil No	Sayfa No
Şekil 1.1: Farklı elektrokimyasal enerji dönüşüm sistemlerinin Ragone grafiği, içten yanmalı motor, türbinler ve geleneksel (M. Winter, R.J. Brodd, What are batteries, uel cells and supercapacitors? Chem. Rev. 104 (2004) 4245–4269).....	2
Şekil 1.2: a) EDLC, b) Psödokapasitör ve c) Batarya yapılarının şematik gösterimi.....	6
Şekil 1.3: Tipik elektrokimyasal süperkapasitör ve bataryanın elektrokimyasal davranışı, a) ve b) Döngüsel voltamogram eğrileri ve c) ve d) Galvanostatik şarj-deşarj eğrileri, ESR: eşdeğer seri direnci temsil etmektedir .....	7
Şekil 3.1: Etanol içerisinde çözdürülen metal kaynakları ve Na <sub>2</sub> S-PVP çözeltisi.....	19
Şekil 3.2: Metal kaynaklarına Na <sub>2</sub> S-PVP çözeltisi eklendikten sonra oluşan çözeltiler. .....	19
Şekil 3.3: Çözeltilere mikrodalga işlemi uygulandıktan sonraki görüntüleri .....	20
Şekil 3.4: Son olarak elde edilen FeS <sub>2</sub> , MnS <sub>2</sub> ve VS <sub>2</sub> tozları.....	20
Şekil 3.5: Elektrokimyasal yöntemle elde edilen XS <sub>2</sub> ve XS <sub>2</sub> /PPy yapılı elektrotlar .....	211
Şekil 4.1: XS <sub>2</sub> yapılı metal sülfürlerin a) XRD kırınım desenleri ve b) sıcaklığa karşı TGA eğrileri.....	244
Şekil 4.2: Sentezlenen XS <sub>2</sub> metal sülfürlerin ve XS <sub>2</sub> /PPy kompozitinin FTIR spektrumları.....	266
Şekil 4.3: Elektrokimyasal yöntemle elde edilen PPy polimerinin 20 bin (sol) ve 50 bin (sağ) SEM görüntüleri.....	277
Şekil 4.4: a) ve b) FeS <sub>2</sub> 'nin, c) ve d) FeS <sub>2</sub> /PPy kompozitinin 20 bin (sol) ve 50 bin (sağ) SEM görüntüleri.....	288
Şekil 4.5: a) ve b) MnS <sub>2</sub> 'nin ve c) ve d) MnS <sub>2</sub> /PPy kompozitinin 20 bin (sol) ve 50 bin (sağ) SEM görüntüleri.....	299
Şekil 4.6: a) ve b) VS <sub>2</sub> 'nin, c) ve d) VS <sub>2</sub> /PPy kompozitinin 20 bin (sol) ve 50 bin (sağ) SEM görüntüleri.....	30
Şekil 4.7: a) FeS <sub>2</sub> 'nin genel, b) ve c) Fe ve S'nin EDS haritalama spektrumları .....	311
Şekil 4.8: a) MnS <sub>2</sub> 'nin genel, b) ve c) Mn ve S'nin EDS haritalama spektrumları .....	322
Şekil 4.9: a) VS <sub>2</sub> 'nin genel, b) ve c) V ve S'nin EDS haritalama spektrumları.....	333
Şekil 4.10: a) PPy ve FeS <sub>2</sub> /PPy'nin CV, b) PPy ve c) FeS <sub>2</sub> /PPy'nin farklı akım yoğunluklarındaki GCD eğrileri, d) EIS ve e) çevirim sayısına karşı kapasitans	

kararlılıkları.....	366
<b>Şekil 4.11:</b> a) PPy ve MnS <sub>2</sub> /PPy'nin CV, b) MnS <sub>2</sub> /PPy'nin farklı akım yoğunluklarındaki şarj/deşarj, c) EIS ve d) çevirim sayısına karşı kapasitans kararlılıkları.....	377
<b>Şekil 4.12:</b> a) PPy ve VS <sub>2</sub> /PPy'nin CV, b) VS <sub>2</sub> /PPy'nin farklı akım yoğunluklarındaki şarj/deşarj, c) EIS ve d) çevirim sayısına karşı kapasitans kararlılıkları.....	388

## TABLÖLAR DİZİNİ

<b>Tablo</b>		<b>Sayfa</b>
<b>No</b>		<b>No</b>
<b>5.1:</b>	Üretilen elektrotların elektrokimyasal parametreleri.....	39

## SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

kg	: kilogram
g	: gram
s	: saniye
h	: saat
A	: Amper
Nm	: naometre
m <sup>2</sup>	: metrekare
ml	: mililitre
J	: Joule
W	: Watt
P	: Özdirenç
F	: Farad
C <sub>s</sub>	: Spesifik kapasitans
C	: Kapasitans
P <sub>d</sub>	: Güç yoğunluğu
E <sub>d</sub>	: Enerji yoğunluğu
W	: Watt
V	: Potansiyel
I	: Akım
Q	: Yük miktarı
t	: zaman
W	: İş
R <sub>s</sub>	: Seri direnç
R <sub>ct</sub>	: Yük transfer direnci

## KISALTMALAR

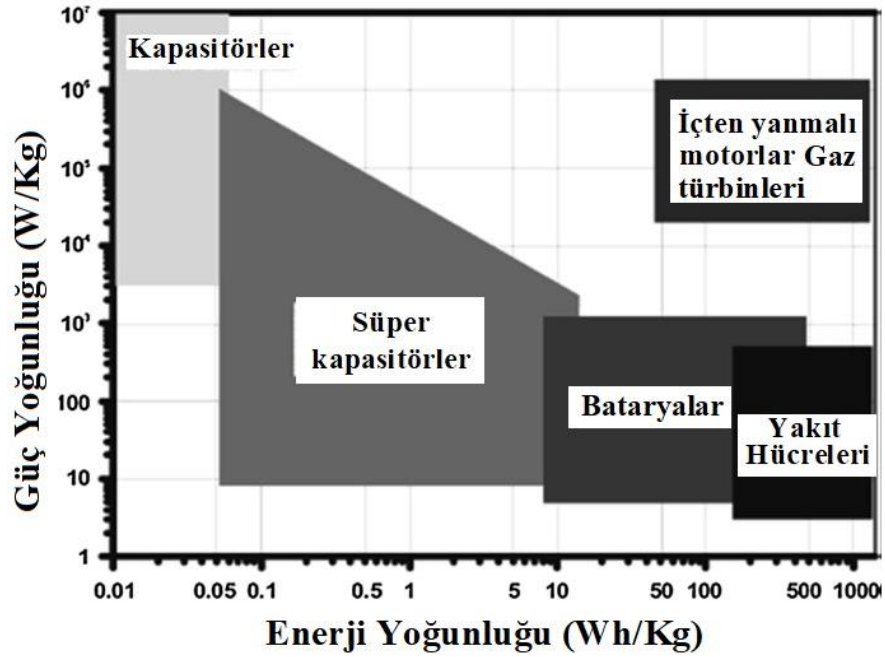
SC	: Süperkapasitör
EDLC	: Eektrokimyasal çift katmanlı kapasitör
PC	: Psödokapasitör
TMO	: Geçiş metal oksit
TMS	: Geçiş metal sülfür
PPy	: Polipirol
FeS <sub>2</sub>	: Demir sülfür
MnS <sub>2</sub>	: Mangan sülfür
VS <sub>2</sub>	: Vanadyum sülfür
Ag	: Gümüş
Cl	: Klor
SSA	: Spesifik yüzey alanı
EIS	: Elektrokimyasal empedans spektroskopisi
XRD	: X-ışını kırınım deseni
TGA	: Termal gravimetrik analiz
SEM	: Taramalı elektron mikroskobu
EDS	: Enerji dağılımlı spektroskopi
FTIR	: Fourier dönüşümlü kızıl ötesi
PVP	: Polivinilpirolidon
C <sub>6</sub> H <sub>9</sub> Na <sub>3</sub> O <sub>9</sub>	: Trisodyum sitrat
Na <sub>2</sub> S	: Sodyum sülfür
NF	: Nikel köpük
LiClO <sub>4</sub>	: Lityumperklorik asit
KOH	: Potasyum hidroksit
CV	: Döngüsel Voltametre
GCD	: Galvanostatik Şarj/Deşarj



# 1. GİRİŞ

## 1.1. Süperkapasitörler

Enerji, insan gelişimi için hayati öneme sahiptir. Enerji tüketimi ve fosil yakıtların yakılmasına dayalı üretim dünya ekonomisini ve ekolojii ciddi şekilde etkilemektedir. Bu nedenle, çevre dostu, yüksek performanslı yenilenebilir enerji depolama cihazlarına olan talep giderek artmaktadır. Elektrokimyasal enerji, temiz enerji portföyünün kaçınılmaz bir parçası olmaya devam etmektedir. Bataryalar, süperkapasitörler (SC'ler) ve yakıt hücreleri, elektrokimyasal enerji dönüşümü prensibi üzerinde çalışan geleneksel olmayan enerji aygıtlarıdır. SC'ler, yüksek spesifik kapasitans ( $C_s$ ), uzun ömür, yüksek güç yoğunluğu ( $P_d$ ), neredeyse hiç bakım gerektirmemesi, hafıza etkisinin olmaması, güvenli olması ve kondansatör (yüksek  $P_d$ ) ile yakıt hücreleri/bataryalar (büyük enerji depolama kapasiteli) arasında var olan güç-enerji farkı için bir köprü görevi görmesi nedeniyle dikkatleri üzerine çekmiştir (Kandalkar vd., 2010; Largeot vd., 2008). Bunlar, kamu şebekelerinin bulunmadığı veya yüksek kablolama ve elektrik sağlama maliyetinin söz konusu olduğu kırsal alanlarda enerji sağlamak için uygun bir çözüm sunmaktadır. Küçük, hafif ve esnek olan SC'ler, cep telefonları, dizüstü bilgisayarlar, dijital kameralar vb. gibi taşınabilir aygıtlar için güç kaynağı olarak da kullanılabilir. Elektrikli ve hibrit araçlarda, SC'ler kısa süreli hızlanma için gereken yüksek  $P_d$ 'yi ve frenleme sırasında enerjinin geri kazanılmasını sağlamak için kullanılabilir. Böylece enerji tasarrufu sağlanır ve akülerin yüksek frekanslı hızlı şarj-deşarj işleminden (dinamik çalışma) korunması sağlanmış olur.  $P_d$  ve enerji yoğunluğu ( $E_d$ ), Ragone çizimi ile temsil edilir (Şekil 1.1). Bu grafik, yakıt hücrelerinin yüksek enerjili sistemler olduğunu açıklar; oysa SC'ler yüksek güçlü sistemlerdir. Bataryaların ara güç ve enerji yetenekleri bulunmaktadır. Yakıt hücrelerinin  $E_d$  ve  $P_d$ 'lerinde ve bataryalı SC'lerde bir miktar örtüşme vardır. Ayrıca, herhangi bir elektrokimyasal cihazın içten yanmalı bir motorla rekabet edemeyeceği şekilden de açıkça anlaşılmaktadır. Bu nedenle, içten yanmalı motorla rekabet edebilmek için elektrokimyasal aygıtların  $E_d$  ve  $P_d$ 'sinin artırılması gerektiği ortaya çıkmaktadır (Winter ve Brodd, 2004).



Şekil 1.1: Farklı elektrokimyasal enerji dönüşüm sistemlerinin Ragone grafiği, içten yanmalı motor, türbinler ve geleneksel (Winter ve Brodd, 2004)

Kondansatör teknolojisinin başlangıcı, metal folyolu bir cam kaptan oluşan Leyden Jar'ın (1745-1746) icadından ileri gelir. Metal folyolar elektrot görevi görürken, kavanoz ise bir dielektrik görevi görmektedir. Söz konusu aygıtın şarj işleminde bir elektrotta pozitif (+V<sub>e</sub>) yükler, diğerinde ise negatif (-V<sub>e</sub>) yükler birikmektedir. Bu iki şarj metal bir tel kullanılarak bağlandığında, bir boşaltma işlemi gerçekleşecektir. İlk elektrolitik kondansatör 1920'lerde rapor edilmiştir. 1957'de, plaka olarak aktif kömür kullanılarak General Electric tarafından ilk süper kapasitörün (elektrokimyasal çift katmanlı kapasitörler-EDLC'ler) patenti alınmıştır. Yük depolama mekanizmasına bağlı olarak süperkapasitörler, genellikle ikiye ayrılır: elektrokimyasal çift katmanlı kapasitörler (EDLCs) ya da elektro-statik kapasitörler ve psödokapasitörler (faradik süperkapasitör).

### 1.1.1. Elektrokimyasal Çift Katmanlı Kapasitörler

EDLC'ler, elektrik yükünü doğrudan elektrot/elektrolit arayüzünde çift katmanda depolayan elektrokimyasal malzemeler olarak tanımlanır. EDLC, sırasıyla akım toplayıcıları, bir ayırıcı ve bir iyonik elektrolit çözeltisi ile bir çift polarize edilebilir elektrot kısımlarından oluşmaktadır. EDLC'lerde yük depolama mekanizması, elektrot yüzeyindeki elektrolitik iyonların elektrostatik adsorpsiyonuna bağlıdır. Bu nedenle, EDLC'ler için yüksek kapasitans elde etmenin yolu, iyi elektronik iletkenliğine ek olarak daha verimli bir aktif

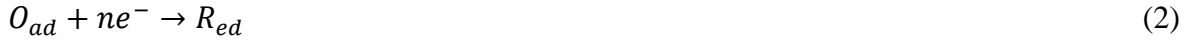
yüzey alanına sahip bir elektrot malzemesi kullanmaktır. Yani elektrot malzemesinin seçimi, SC'lerin davranışını iyileştirmek için kritik bir adım olmaktadır. Bu nedenle, büyük bir aktif yüzey alanına (SSA) ve mükemmel elektronik iletkenliğine sahip nanoyapılı karbon bazlı malzemeler, EDLC'ler için en uygun malzemelerdir. Grafen ve türevlerini (Dong vd., 2017), aktif karbon (Davies ve Yu, 2011) ve karbon-nanotüp (Wang vd., 2016) içeren karbon bazlı malzemeler, düşük maliyetli ve kolay işlenebilir olmasının yanı sıra yüksek elektrokimyasal kararlık, elektriksel iletkenlik ve aktif yüzey alanlı olarak karakterize edilir. Yüksek aktif yüzey alanına ek olarak, aktif malzemenin gözenekliliği, karbon bazlı malzemelerin çift katmanlı kapasitansını etkileyen en önemli faktörlerden biridir (Chmiola vd., 2008). Son yıllarda gözenekli elektrot yapıları, çok yüksek bir spesifik yüzey alanı (SSA) ve elektrolit etkileşimi için iyi tanımlanmış bir yol sağladıklarından SC alanında büyük ilgi görmektedir. Şekil 1.2a, tipik bir EDLC yapısının konfigürasyonunu göstermektedir (Wang vd., 2013). Elektrot yüzeylerinde elektrik yükleri biriktiğinde ve elektrolit tarafında zıt yüklü iyonlar düzenlendiğinde kapasitör yüklenir ve elektrik enerjisi depolanır. Birikmiş iyonlar elektrot yüzeylerinden serbest bırakılarak elektrolit ortamına geri taşındığında, kapasitör deşarj olur (Noori vd., 2019). Geleneksel bir kapasitöre benzer şekilde EDLC'lerin kapasitansı, aşağıdaki yaklaşımla ifade edilebilir (Eşitlik 1).

$$C_{dl} = \epsilon_r \epsilon_0 A/d \quad (1)$$

Denklemden,  $\epsilon_r$  çift tabakadaki nispi dielektrik sabitini,  $\epsilon_0$  boşluğun geçirgenliğini,  $d$  çift tabakanın etkin kalınlığını ve  $A$  yüzey alanını temsil etmektedir. EDLC'lerdeki elektrot yüzeyinde faradaik reaksiyon içermeyen elektrostatik yük depolama mekanizmasının bir sonucu olarak EDLC'ler çok hızlı enerji alımına ve dağıtımına olanak sağlar. Bu yüzden, bataryalara kıyasla daha iyi bir güç performansı sergilerler. Bu nedenle, EDLC'ler için oldukça tersinir şarj/deşarj ve mükemmel döngü ömrü (milyonlarca döngü) elde edilebilirken, bataryalar en fazla birkaç bin döngü çevirim ömrüne sahip olur. Ayrıca, yüksek kapasitansa sahip EDLC'ler, gözenekli yapıların kullanılmasıyla elektrot yüzey alanının genişletilmesi sonucu da elde edilir. Ancak, elektrostatik yüzey yükleme mekanizması nedeniyle, EDLC'lerin enerji yoğunluğu bataryalara nazaran oldukça düşük kalmaktadır (Noori vd., 2019). Bu yüzden, EDLC'lerin bataryalara alternatif olarak kullanılması günümüz gelişmelerine göre imkânsız gibi görünmektedir.

### 1.1.2. Psödokapasitörler

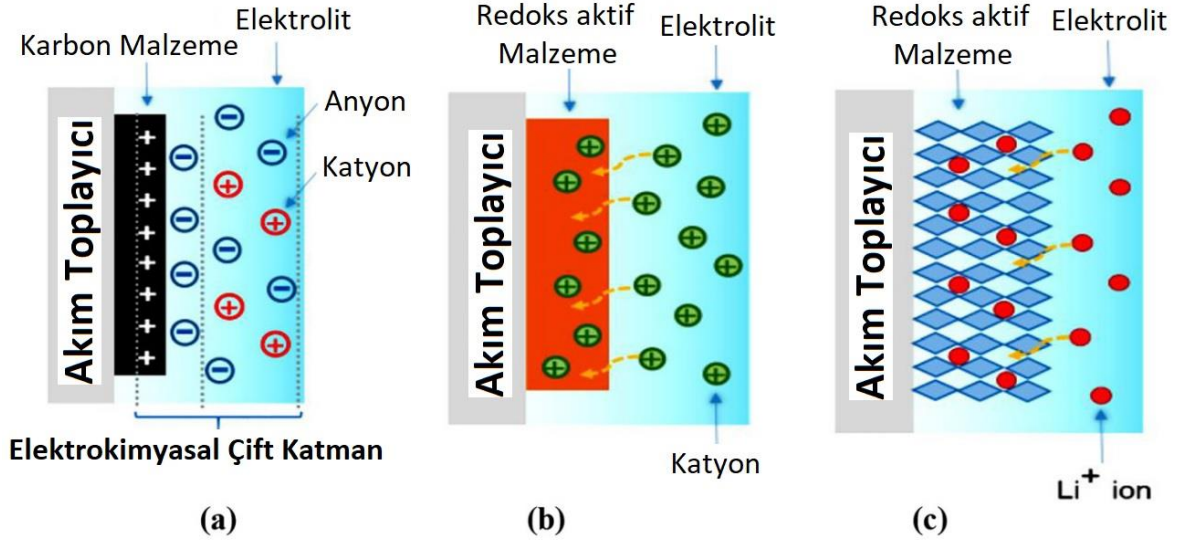
Karbon bazlı malzemelerin yapısındaki olağanüstü geliştirmelere rağmen, düşük enerji yoğunluğu, genellikle EDLC bazlı SC'leri uygulamalarda yalnızca birkaç saniyelik güç sağlama ile sınırlar. Bu yüzden, SC'lerde düşük enerji yoğunluğu sorununun üstesinden gelebilmek için diğer elektrot aktif malzemelerin geliştirilmesine odaklanılmıştır. 1975–1980 yılları arasında B. E. Conway, RuO<sub>2</sub> psödokapasitörleri kapsamlı bir şekilde araştırmıştır. Bu kapasitörler, elektrosorpsiyon, yükseltgenme-indirgenme reaksiyonları ve interkalasyon mekanizması yoluyla yükü depoladıkları anlaşılmıştır (Conway, 1991). EDLC'lere kıyasla daha yüksek enerji yoğunluklarına sahip SC'ler, başka bir elektrot aktif malzeme türü olarak kabul edilen psödokapasitans (PC) malzemeleri kullanılarak elde edilebilir. Burada enerjinin depolanması, iyonlar elektrokimyasal olarak elektrot malzemesinin yüzeyinde veya yakınında adsorbe edildiğinde Faradaik yük transfer reaksiyonları ile gerçekleşir. Yüklerin sabit bir mesafe boyunca statik olarak ayrılması yerine, çift katman boyunca bir yük değişimi, Eşitlik 2'deki gibi ifade edilen yükseltgenme-indirgenme reaksiyonlarıyla sonuçlanır.



Bu reaksiyonda değiş tokuş edilen yük ( $ne^{-}$ ) ve enerji depolama dolaylı bir şekilde gerçekleşmekte olup bataryada meydana gelen mekanizmaya benzerdir. Bu bağlamda geçiş metal oksitler (TMO'lar)/hidroksitler, geçiş metal sülfürler (TMS'ler), MXenler, geçiş metalbalkojenitler, iletken polimerler ve aktif karbon, karbon aerojel, grafen ve yüksek yüzey alanına sahip karbon nanotüpler gibi farklı karbon bazlı malzemeler psödokapasitörde kullanılan katalizlere en iyi örneklerdir (Krishnamoorthy vd., 2016a; 2016b). Şekil 1.2b ve c, sırasıyla PC ve bataryaların genel yapısını göstermektedir. Her ikisinin de Faradaik tersinir reaksiyonlar yoluyla gerçekleşen şarj depolama mekanizmaları benzerdir. Ancak aralarındaki temel fark, batarya malzemesinde Faradaik reaksiyonların, elektrolit katkısını içeren elektrotun bulk kısmı boyunca meydana gelmesidir. Bu nedenle, batarya için kullanılan materyaller, reaksiyona giren iyonların malzeme boyunca kolayca difüzyona izin verecek şekilde seçilmeli ve tasarlanmalıdır. Öte yandan, PC malzemelerinde, malzemenin kütlesi boyunca iyon difüzyonu yoktur. Ancak tüm Faradaik reaksiyonlar aktif elektrot malzemelerinin yüzeyinde veya yakınında gerçekleşir. Bu nedenle PC'lerdeki difüzyon uzunluğu (L), difüzyon tabakası kalınlığından çok daha az olmalıdır. Yani  $L < 2\sqrt{(Dt)}$  (Noori

vd., 2019) burada (D) difüzyon katsayısını ve (t) difüzyon süresini temsil eder. Bununla birlikte, Faradaik reaksiyonların bazıları batarya malzemelerinde olduğu gibi doğası gereği kapasitif olmadığından, tüm Faradaik işlemler PC yük depolamasına katkıda bulunmaz. Faradaik redoks reaksiyonları hem batarya hem de PC malzemelerinde yer alsa da her iki işlemin kinetiği ve elektrokimyasal profilleri tamamen farklıdır.

PC, çözülmüş ve adsorbe edilmiş iyondan kaynaklanan elektrolit ve elektrot arasındaki elektron yük transferine bağlıdır. Adsorbe edilen iyonlar, malzemenin atomları ile reaksiyona girmez, sadece yük transferi gerçekleşir. PC'lere bir potansiyel uygulandığında, elektrot malzemeleri yüzeyinde hızlı ve geri dönüşümlü Faradaik reaksiyonlar (redoks reaksiyonlar) gerçekleşir ve bataryalarda meydana gelen şarj/deşarj süreçlerine benzer şekilde çift katman boyunca yük geçişi meydana gelir. Bu da SC hücresinden geçen Faradaik akımla sonuçlanır. Faradaik elektrotlarda üç tip Faradaik süreç meydana gelir: i) geri dönüşümlü adsorpsiyon (örneğin, platin veya altın yüzeyinde hidrojenin adsorpsiyonu), ii) geçiş metal oksitlerin redoks reaksiyonları ve iii) iletken polimer esaslı elektrotlardaki geri dönüşümlü elektrokimyasal doping-dedoping süreci. Bu Faradaik elektrokimyasal süreçler, sadece çalışma voltajını arttırmakla kalmayıp, aynı zamanda süper kapasitörlerin spesifik kapasitansını da arttırmaktadır (Dong vd., 2006). Dahası, elektrokimyasal süreçler hem yüzeyde hem de katı elektrotun yüzeyine yakın yığın (bulk) halinde meydana geldiğinden dolayı PC'ler, EDLC'lerden çok daha büyük kapasitans değerleri ve enerji yoğunluğu sergiler (Wang vd., 2012). Yapılan çalışmalar, PC'lerin kapasitans değeri EDLC'lerin elektrostatik kapasitansından 10-100 kat daha yüksek olabileceğini göstermektedir. Ancak, redoks reaksiyonları elektrotta meydana gelmesinden dolayı psödokapasite sergileyen elektrotlar şarj/deşarj döngüsü süresince şişme ve büzölmeye yatkındır. Bu da zayıf mekanik kararlılığa ve düşük çevrim ömrüne yol açabilir. Bu yüzden süper kapasitör aygıtının uygulanabilirliği elektrot malzemesine güçlü bir şekilde bağlıdır. İdeal bir elektrot, uzun çevrim kararlılığına, geniş aktif yüzey alanına, düzgün dağılmış boşluklu bir morfolojiye, yüksek elektriksel iletkenliğe ve hızlı iyon difüzyonuna sahip olmalıdır. Bu nedenle, SC'lerin geliştirilmesinde kullanılan elektrotların malzemesi ve tasarımı iki önemli faktör olarak karşımıza çıkmaktadır.

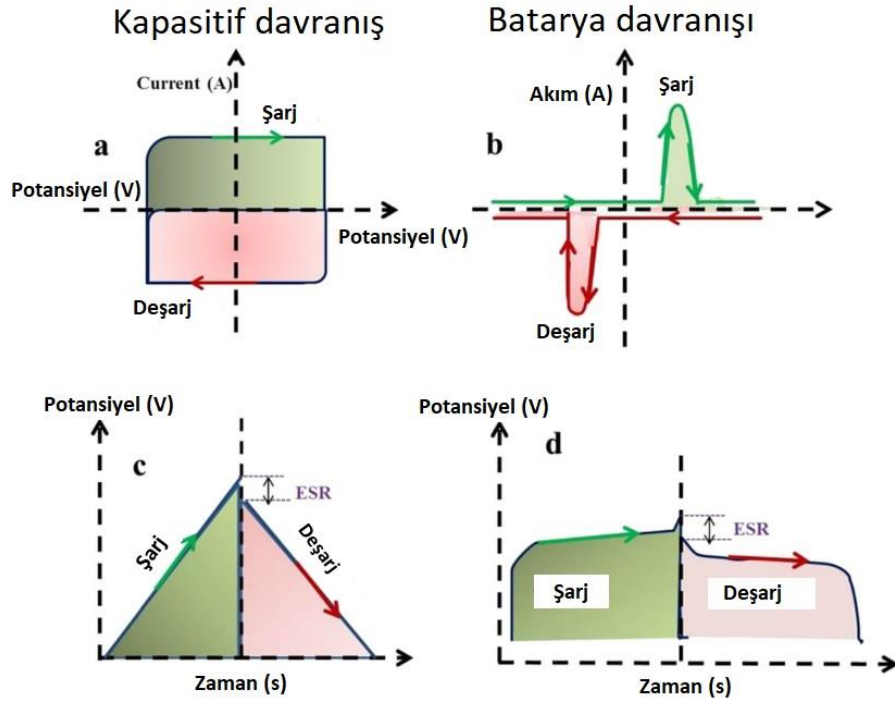


Şekil 1.2: a) EDLC, b) Psödokapasitör ve c) Batarya yapılarının şematik gösterimi

## 1.2. Kapasitansa Karşı Kapasite Kavramı

Şekil 1.3a'da gösterilen klasik dikdörtgen Döngüsel Voltametre (CV) eğrilerinde EDLC ve PC'deki her iki yük depolama sürecindeki akımın, değişen potansiyelle neredeyse sabit olduğu gözlemlenmektedir. Bu da EDLC ve PC'nin kapasitif bir doğası olduğuna işaret etmektedir. Galvanostatik şarj/deşarj (GCD) profilleri, Şekil 1.3c'de gösterildiği gibi yarı üçgen şeklindedir ve burada akım sabit olmak üzere, potansiyelde zamana bağlı doğrusal bir değişiklik gözlemlenmektedir (Shao vd., 2018). Diğer taraftan, batarya tipi malzemelerin CV'leri, Şekil 1.3b'de görüldüğü gibi bariz bir Faradaik redoks çifti ile karakterize edilir ve karşılık gelen GCD profili, Şekil 1.3d'de sergilendiği gibi sabit voltaj aşamasında nispeten doğrusal olmayan zamana bağlı bir şarj/deşarj platosu ile karakterize edilir (Shao vd., 2018). Bu aşamada, kapasitans ile kapasiteyi şu şekilde ayırt etmek önem arz etmektedir: kapasitans, kapasitif yük depolama sürecini (EDLC veya PC) karakterize etmek için kullanılır ve  $C = \Delta Q / \Delta V$  (F) bağıntısı ile ifade edilebilir. Burada  $\Delta Q$ , belirli bir  $\Delta V$  gerilimi ile birlikte depolanan yük miktarıdır. Öte yandan kapasite terimi, kapasitif olmayan Faradaik süreci (batarya tipi malzemelerde olduğu gibi) tanımlamak için kullanılır ve  $\Delta Q / 3,6$  (mAh) ile ifade edilebilir (Noori vd., 2019). Özetle, yük depolama mekanizmaları, EDLC'lerde Faradaik olmayan kapasitif, PC'lerde Faradaik kapasitif ve bataryalarda ise kapasitif olmayan Faradaik şeklinde sınıflandırılabilir. Ancak, buradaki kritik nokta, PC ve bataryaların her ikisinin de yük depolama süreci Faradaik olmasından dolayı ortaya çıkan karışıklıktır. PC'ler ile bataryaları ayırt etmeyi sağlayan iki temel özellik vardır (Simon ve Gogotsi, 2008). Birincisi, bataryalardaki ana aktif malzemenin faz değişimi nedeni ile

belirgin redoks çifti CV tepe noktaları ve GCD plato profilleri ortaya çıkarken, PC'lerde ise ya dikdörtgen şekilli CV eğrileri ya da önemli ölçüde genişletilmiş tepe noktalarına sahip CV profilleri belirlemektedir. İkincisi ise Faradaik süreçlerin içsel kinetiğidir. Çünkü bataryalarda Faradaik redoks reaksiyonları elektrolitteki iyonların difüzyon süreçleri tarafından kontrol edilir ve difüzyon hızı da tarama hızının karekökü ile anodik/katodik reaksiyonların tepe akım yoğunluğu arasında doğru orantı bulunur (Attia vd., 2020). Ancak, PC'lerde akım, tarama hızıyla doğru orantılıdır.



Şekil 1.3: Tipik elektrokimyasal süperkapasitör ve bataryanın elektrokimyasal davranışı, a) ve b) Döngüsel voltamogram eğrileri ve c) ve d) Galvanostatik şarj-deşarj eğrileri, ESR: eşdeğer seri direnci temsil etmektedir

### 1.3. Süperkapasitörlerin Çalışma Prensipleri

Tipik bir kapasitör olan paralel plakalı kapasitör şarj edildiğinde, plakaların zıt ve eşit büyüklükte  $Q$  yüküne sahip olacağı ve kapasitörün terminalleri arasında bir  $V$  voltaj farkı meydana geleceği bilinmektedir. Kondansatör tamamen boşaldığında iki plaka arasındaki voltaj farkı sıfır olur. Yük  $Q$  ve potansiyel fark  $V$ , orantı sabiti  $C$  aracılığıyla birbirleriyle ilişkilendirilir; burada  $C$ , kapasitörün kapasitansını temsil eder. Tipik kondansatör sürecini tanımlayan temel Eşitlik 3 (Noori vd., 2019; Shao vd., 2018);

$$Q = CV \quad (3)$$

Tipik bir kondansatörde kapasitans değeri plakalar üzerinde toplanan yüklerin sayısına değil, yüklü plakaların geometrisinin yanı sıra voltaj farkına da bağlıdır. Kapasitansın ölçüm birimi farad (F) cinsindedir, burada  $1 \text{ F} = 1 \text{ coulomb/volt (C/V)}$ 'tur.

Eşitlik 3'ün zamana göre türevini alırsak:

$$\frac{dQ}{dt} = \frac{CxdV}{\Delta t} \quad (4)$$

Sabit akım tanımından:  $I = dQ/dt$ :

$$dV = \frac{Ixdt}{C} \quad (5)$$

Bununla birlikte, tipik bir kapasitörde kapasitans sabittir, bir kapasitörün kapasitansı gerilime bağlıdır:

$$\int_{V_i}^{V_f} dV = \frac{I}{C} \int_{t_i}^{t_f} dt \quad (6)$$

$$\Delta V = \frac{I}{C} \quad (7)$$

Eşitlik 6'dan şu sonuçlara varabiliriz:

- Tipik bir kapasitörde, kapasitörün plakaları boyunca uygulanan voltaj  $\Delta V$  ile zaman (t) arasında doğrusal bir ilişki vardır.
- $\Delta t$  süresi ile değişen voltaj  $\Delta V$ 'nin eğimi  $I/C$ 'dir.
- Kapasitans ne kadar büyük olursa, kapasitör değişiklikleri boyunca voltaj o kadar yavaş olur (yani, kapasitans ne kadar büyükse, kapasitör boyunca voltaj o kadar yavaş olur, bu da daha fazla zaman alması anlamına gelir).
- Akım ne kadar yüksek olursa, kapasitör boyunca voltaj o kadar hızlı olur, yani daha az zaman alacağı anlamına gelir.
- Şarj sırasında (akım kapasitör boyunca hareket ettikçe) voltaj yükselir ve deşarj sırasında (akım kapasitörden dışarı aktığında) voltaj düşer.



Kapasitörün şarj olması sırasında depolanan enerji veya kapasitörün deşarj olması esnasında iletilen enerji, GCD profilinden elde edilen deşarj eğrisinin altındaki alanın integrasyonu ile elde edilebilir. Belli bir Q yükü üzerinden geçtiğinde kapasitörün yaptığı iş  $W = QV$ 'dir. Şarj işlemi sırasında kapasitörün depoladığı enerji (E), kapasitörün şarj sırasında yaptığı iştir (Eşitlik 8):

$$E = \int VdQ = \int \frac{Q}{C} dQ = \frac{1}{2C} Q^2 = \frac{1}{2C} C^2 V^2 = \frac{1}{2} CV^2 \quad (8)$$

Kapasitörü tanımlamak için kullanılan diğer bir parametre, birim zaman başına depolanan veya iletilen enerji miktarı olarak kabul edilen gücüdür (Noori vd., 2019),  $P = E/t$ .

Genel olarak, SC'lerin performansı, spesifik kapasitans ( $C_s$ ), enerji ve güç yoğunluğu gibi birkaç önemli parametre kullanılarak değerlendirilebilir.

### 1.3.1. Kapasitans

Kapasitans (C), belirli bir voltaj (V) boyunca bir SC'nin şarj/depolama kapasitesi (Q) olarak tanımlandığından;

$$C = \frac{\Delta Q}{\Delta V} = \frac{dQ/dt}{dV/dt} = \frac{I}{dV/dt} \quad (9)$$

burada (dQ/dt) deşarj akımını, (dV/dt) deşarj eğrisinin eğimini ve (dt) deşarj süresini temsil etmektedir. Spesifik kapasitans Eşitlik 11 ile hesaplanabilir.

$$C = \frac{I}{dV/dt} = \frac{I \cdot dt}{dV} \quad (10)$$

$$C_s = \frac{I \cdot dt}{m \cdot dV} \left( \frac{F}{g} \right) \quad (11)$$

### 1.3.2. Enerji ve Güç Yoğunluğu

Elektrot aktif malzemenin veya bir bütün olarak aygıtın spesifik enerjisi veya enerji yoğunluğu (Wh/kg), sırasıyla birim kütle veya hacim/alan tarafından aygıtlarda depolanan

enerji miktarıdır. Spesifik güç (W/kg) veya güç yoğunluğu, bir enerji depolama sisteminin aktif elektrotun veya tüm aygıtın birim kütlesi veya hacim/alan başına sağlayabileceği güç miktarıdır. Bu iki ana parametre arasındaki bağlantı, enerji depolama aygıtlarının performansını karşılaştırmak için önemli bir çizim olan Ragone çiziminde yansıtılır. Daha önce bahsedildiği gibi (Eşitlik 8), kapasitörün şarj edilmesi sırasında depolanan enerji veya kondansatörün deşarj edilmesi sırasında verilen enerji, GCD profilinden elde edilen deşarj eğrisinin altındaki alanın integrasyonu ile elde edilebilir. Eşitlik 8'e göre, enerjinin ölçü birimi Joule'dür bu yüzden (Wh)'ye dönüştürülmelidir:

$$C = \frac{Q}{V} = \frac{Ixt}{V} \left( \frac{Axs}{V} \right) \quad (12)$$

Pay ve paydayı “V” ile çarparsak;

$$C = \frac{IxtxV}{V^2} \left( \frac{AxsxV}{V^2} \right) \text{ ve güç } (W) = I (A)xV(\text{volt}) \rightarrow C = \frac{Pxt}{V^2} \left( \frac{Wxs}{V^2} \right) \quad (13)$$

Eşitlik 13 ve 8 birbirine entegre edilirse enerji yoğunluğu ( $E_d$ );

$$E = \frac{1}{2} \left( \frac{Wxs}{V^2} \right) V^2 \rightarrow E_d = \frac{Wxs}{g} \times \frac{1000}{Kg} \times \frac{h}{3600} = \frac{1}{7,2} \frac{Wh}{Kg} \quad (14)$$

Dolayısıyla;

$$E_d = \frac{1}{7,2} CV^2 \left( \frac{Wh}{Kg} \right) \quad (15)$$

Güç yoğunluğu ( $P_d$ ) ise;

$$P_d = \frac{E_d}{t} \left( \frac{W}{Kg} \right) \rightarrow P_d = \frac{3600xE_d}{t(s)} \left( \frac{W}{Kg} \right) \quad (16)$$

Şeklinde bulunur.

#### 1.4. Elektrot Malzemeleri

Çevre dostu, düşük maliyetli, yüksek kapasite çevrim ömrüne sahip SC'lerin performansı, elektrot malzemelerinin fiziksel ve kimyasal özelliklerine oldukça bağlıdır. SC'lerin yapımında kullanılan elektrotların sahip olması gereken özellikler aşağıdaki gibi sıralanabilir.

- **Yüksek elektrokimyasal aktif yüzey alanları:** Elektrik enerjileri, elektrot/elektrolit arayüzlerine adsorpsiyon veya penetrasyon yoluyla depolanır. Daha büyük elektrokimyasal aktif yüzey alanları, yük/kütle alışverişi için yeterli arabirim sağlayarak daha yüksek enerji yoğunluğuna katkıda bulunur (Yu ve Feng, 2019).
- **Hızlı elektron iletkenliği:** Daha yüksek iletkenlik, elektrot malzemelerinden akım toplayıcılara elektron geçişini kolaylaştırarak aygıtın performansının iyileşmesini sağlar. Ayrıca, iyi iletkenliğe sahip elektrot malzemeleri, akım toplayıcı üzerinde daha kalın kaplama ve daha az iletken katkı maddeleri (genellikle karbon siyahı) sağlar. Bu da büyük uygulanabilir öneme sahiptir (Zhang vd., 2019).
- **Yüksek döngü stabilitesi:** Süper kapasitörler bataryalardan daha az enerji depolar. Bununla birlikte, büyük şarj/deşarj akımlarını karşılayabilir ve bu nedenle, süper kapasitör aygıtları genellikle hızlı şarj/deşarj gerektiren uygulamalarda kullanılır. Yani süper kapasitör aygıtları, bataryalara kıyasla genellikle aynı kullanım süresi boyunca çok daha fazla döngü yaşar. Bu nedenle, süper kapasitör elektrot malzemeleri yüksek döngü kararlılığına sahip olmalıdır (Gogotsi ve Penner, 2018).
- **Uygun gözenek yapıları:** Elektrot malzemeleri içindeki iyon geçişlerini kolaylaştırmak, süper kapasitör aygıtlarının hız kapasitesini önemli ölçüde artırır. Ayrıca EDLC için gözenek boyutu, kapasitansı doğrudan etkiler. Bu nedenle, gözenek yapısı, süper kapasitör elektrot malzemeleri için dikkate alınması gereken önemli bir faktördür (Wang vd., 2018). Ayrıca, malzemenin Faradaik yük aktarımını gerçekleştirme yeteneği, toplam  $C_s$ 'yi arttırdığı bilinmektedir. Genel olarak, gözenekler ne kadar küçükse,  $C_s$  ve dolayısıyla  $E_d$  o kadar yüksek olacaktır. Ancak diğer taraftan, daha küçük gözenek seri direnci artırır ve dolayısıyla  $P_d$ 'yi azaltacaktır. Bu nedenle, daha fazla pik akım gerektiren uygulamalarda daha büyük

gözeneklere sahip SC elektrotları bulunurken, daha küçük gözeneklere sahip elektrot malzemeleri daha yüksek Ed gerektiren uygulamalarda kullanışlı olacaktır (Xie vd., 2016; Frackowiak ve Beguin, 2001).

## 2. LİTERATÜR ÖZETİ

Bataryalar ve kapasitörler enerji depolama sistemleri olarak bilinir. Enerji yoğunluğu yüksek ancak güç çıkışı sınırlı, uzun süreli enerji kullanımı gerektiren uygulamalarda bataryalar tercih edilirken, enerjinin yüksek güçte verilmesi gereken uygulamalarda kapasitörler tercih edilir. Yüksek enerji ve güç yoğunluğu gerektiren uygulamalar için hem bataryalar hem de kapasitörler yetersizdir. Bu durum, elektrokimyasal kapasitörler, SC veya ultra kapasitörler olarak bilinen yeni tip enerji depolama sistemlerinin yoğun bir şekilde araştırılmasına yol açmıştır.

SC'ler, günümüzde giderek artan bir sorun olan enerji talebindeki artışa çözüm bulunmasına katkı sağlamak amacıyla üretilmiş aygıtlardır. Bu tür cihaz geliştirme odaklı araştırmaların arkasındaki temel neden, fosil yakıtların yakında tükeneceği gerçeğidir. Öte yandan, enerji üretimi ne kadar önemliyse, enerjinin nasıl depolanacağı, verimliliği ve çevresel kaygıların en aza indirilmesi de bu araştırmadaki önemli zorluklardan bazılarıdır. Buna göre SC'ler, çevre dostu özellikleri, yüksek spesifik kapasitans değerleri, hızlı şarj-deşarj özellikleri ve gelecek vaat eden depolama yetenekleri nedeniyle çoğunlukla askeri amaçlı endüstriyel alanlarda ve elektrikli araçları içeren otomotiv endüstrisinde birçok uygulamaya sahiptir. SC teknolojisi ve araştırmalarındaki muazzam gelişme sayesinde, son zamanlarda geliştirilmiş enerji yoğunluğu değerleri nedeniyle SC'ler, geleneksel bataryalara bir alternatif olarak daha yakın hale gelmiştir (Reep vd., 2018; Genc vd., 2017). Esasen, enerji toplama sisteminin hem yüksek enerjiyi sağlayıp hem de depolayabildiği ve elektrotlar gibi çok işlevli gelişmiş malzemeleri daha akıllı tasarımlarla birleştirerek yüksek çıkış gücü sunabildiği böyle bir nihai hedefe kolayca ulaşılabilir. Yukarıda bahsedildiği gibi, SC'lerin enerji yoğunluğunun kimyasal güç kaynaklarından çok daha düşük olduğu iyi bilinmektedir. Ancak güç yoğunlukları çok daha yüksektir. Bataryalar ve elektrokimyasal kapasitörler gibi çoğunlukla elektrik enerjisi depolama sistemlerinin gereksinimleri olan düşük maliyetli ve çevre dostu enerji dönüştürme ve depolama bileşenlerinin performansı elektrot malzemelerinin fiziksel ve kimyasal özelliklerine bağlıdır. Bu yüzden, yeni nesil enerji depolama ve dönüştürme cihazları oluşturmak için elektrot malzemeleri büyük önem teşkil etmektedir. Ayrıca, SC teknolojilerinin ilerlemesi, çoğunlukla nanoyapılı elektrot malzemelerinin geliştirilmesine doğru devam etmektedir. Morfoloji açısından bakıldığında, yüksek performanslı elektrot malzemeleri geliştirmek için tek boyutlu (1B) (nanotüpler ve nanoteller), iki boyutlu (2B) (nano levhalar ve nanodiskler) ve üç boyutlu (3B) (nano-mimariler) tasarlanmış ve süper

kapasitörlerin ve bataryaların üretimi için de entegre edilmiştir. Görüldüğü gibi cihazdan yüksek performans alınmasında hem malzeme sentezinin hem de depolama ve hasat sistemlerinin tasarımının büyük rol oynadığı söylenebilir. Genellikle, SC'lerde dört tip elektrot malzemesi ile çalışılmaktadır: i) karbon esaslı malzemeler, ii) metal oksitler/sülfürler, iii) iletken polimerler ve iv) nanokompozitler.

Yüksek SSA'ya sahip olan karbon nanomalzemeler, daha az maliyetle yüksek elektriksel iletkenlik, kimyasal ve elektrokimyasal kararlılık sağlamasından dolayı uygun elektrot materyalleridir. Ayrıca, CV eğrilerinin tam dikdörtgen şekli ve karbon malzemelerin simetrik galvanostatik şarj-deşarj profili, karbon bazlı malzemelerin EDLC'lere daha uygun kapasitif malzemeler olduğuna işaret etmektedir. Karbon bazlı malzemelerin elektrokimyasal performansı esas olarak elektrolit iyonlarına erişilebilirliklerine bağlıdır. Elektrokimyasal performansı etkileyen faktörler; SSA, gözenek yapısı ve şekli, gözenek boyutu dağılımı, elektriksel iletkenlik ve yüzeyin işlevselliği şeklinde sıralanabilir (Arbizzani vd., 2018; Pinero vd., 2006). Conway (1999) tarafından önerildiği gibi, çift katmanlı karbon tipi SC'ler aşağıdaki üç özelliğe sahip olmalıdır: (1) yeterince yüksek 1000 m<sup>2</sup>/g'ye ulaşan SSA; (2) gözenekli matrislerde parçacık içi/parçacıklar arası yeterli iletkenlik; ve (3) elektrolitin karbon bazlı malzemelerin gözenek içi boşluğuna yeterli erişimi. Bu nedenle, SC'lerde kullanılacak elektrot malzemelerinin seçimi, güçlü elektronik iletkenlik ile birlikte yüksek ve erişilebilir yüzey alanları ile karakterize edilmelidir (Chen vd., 2015).

İletken polimerler (CP'ler), yüksek C<sub>s</sub> değerleri (redoks davranışları nedeniyle), hızlı şarj-deşarj süreci, karbon bazlı malzemedan daha düşük maliyet ve düşük ESR değeri sağladıkları için büyük ilgi görmektedir. Özellikle, n/p tipi polimer konfigürasyonu, yüksek E<sub>d</sub> ve P<sub>d</sub> (Snook vd., 2011) için büyük bir potansiyele sahiptir. Ancak, yeterli n-katkılı iletken malzemenin olmaması ve daha az çevrim kararlılığından dolayı CP'ler PC'nin ilerlemesini zorlaştırmaktadır.

Genel olarak, metal oksitler (TMO'lar), SC'ler için geleneksel karbon bazlı malzemelerden çok daha yüksek enerji yoğunluğu ve polimerik malzemelerden daha iyi elektrokimyasal kararlılık sağlayabilir (Poonam vd., 2019). TMO'ların kayda değer redoks özelliklerinden dolayı genellikle, PC'lerde elektrot malzemesi olarak uygulanmaktadır. Enerji depolamaları sadece elektrostatik karbon bazlı malzemeler gibi değil, aynı zamanda uygun voltaj

pencerelerinde elektrot aktif malzemeler ve elektrolitik iyonlar arasında elektrokimyasal Faradaik reaksiyonlar meydana gelir (Zhao vd., 2007). SC uygulamalarındaki metal oksitlerin genel gereksinimleri şu şekildedir (Conway, 1999): (1) oksit elektronik olarak iletken olmalıdır, (2) çoklu oksidasyon durumlarında, metal 3 boyutlu yapının geri döndürülemez modifikasyonlarını içeren herhangi bir fazda değişikliği olmaksızın sürekli bir aralıkta bir arada var olabilmelidir ve (3) indirgeme içindeki oksit kafesine interkalasyon sırasında iyonların hareket etmesi (ve yükseltgenme için de kafesin dışına),  $O^{2-} \leftrightarrow OH^{-}$ 'in kolayca birbirine dönüştürülmesine olanak sağlamalıdır. Bugüne kadar araştırılan TMO (geçiş metal oksit)'ların arasından rutenyum oksit, mangan oksit, kobalt oksit, nikel oksit ve vanadyum oksit yüksek teorik spesifik kapasitansı, düşük maliyeti ve düşük toksisitelerinden dolayı elektrot malzemesi olarak SC (süper kapasitör)'lerde kullanımı için umut verici adaylar olmaktadır (Wang vd., 2012).  $RuO_2$  (rutenyum oksit), yüksek spesifik kapasitansı nedeniyle yaygın olarak en iyi elektrot malzemesi olarak kabul edilmektedir. Ancak, rutenyum oksidin pahalı doğası süper kapasitörlerin seri üretimini sınırlamaktadır. TMO'lar genel olarak değerlendirildiğinde ise, TMO'ların düşük elektrik iletkenliğine ( $10^{-5}$ - $10^{-6}$  S/cm) sahip olmasından dolayı spesifik kapasitans değerleri teorik değerlerinden yüksek bir sapmaya uğramaktadır (Lu vd., 2012). Dahası, düşük elektronik iletkenlik, yük transferini sınırlandırarak  $C_s$  (spesifik kapasitans) değerinin kademeli olarak düşmesine yol açmaktadır (Chen vd., 2014). Bu nedenle, yüksek kapasitans performansına ve yüksek elektriksel iletkenliğe sahip yeni elektrot malzemeleri geliştirmek, SC (süper kapasitör)'lerin performansını üst seviyeye taşımak için önemli bir strateji olmaktadır.

Geçiş metal sülfürler (TMS'ler), yaygın olarak kullanılan TMO (geçiş metal oksit)'lara kıyasla yüksek elektronik iletkenlikleri nedeniyle SC (süper kapasitör)'ler için elektrot malzemeleri olarak umut verici bir aday olarak kabul edilir (Jiang vd., 2012). Ayrıca, TMS'ler, doğada minerallerin varlığı nedeniyle bol ve ucuzdur. Dahası, TMO'ların aksine, TMS'ler, sert baz olan  $O^{2-}$  iyonunun yerine yumuşak baz olan  $S^{2-}/S_2^{2-}$  iyonuyla daha fazla kovalent karakteristiği kazanmasından dolayı genellikle daha yüksek elektriksel iletkenlik, iyonik difüzyon ve anyonik polarizasyon sergilerler. Daha da önemlisi, elektriksel iletkenliğin yüksek olmasının yanında metal iyonunun farklı değerlik durumları arasında redoks geçişlerine uğrar ve bunun sonucunda TMO'lara kıyasla daha yüksek kapasitans değerlerine ulaşılabilir (Lai vd., 2012). Ayrıca, sülfürün düşük elektronegatiflik özelliğinden dolayı anyon değiştirme (oksijenden sülfüre) özelliği metal sülfür yapısını, TMO'lara göre daha esnek hale getirmektedir (Cheng vd., 2017). Örneğin, Liu ve ark., solvotermal yöntemle

kobalt sülfür nanotüp sentezledikten sonra ağırlıkça %80 CoS, %10 asetilen siyah ve %10 polytetrafluorene-ethylene (PTFE) bağlayıcıyı karıştırarak nikel foam alttaş üzerine kaplamışlardır (Liu vd., 2015a). Elektrokimyasal karakterizasyonlardan, 764 F/g spesifik kapasite, %100 kolumbik verim ve 2 A/g akım yoğunluğunda 500 döngüden sonra aygıt %85 kapasite kararlılığı göstermiştir. Ramachandran ve ark., solvotermal yöntemle ZnS sentezleyerek süper kapasitörde elektrot olarak kullanmışlardır (Ramachandran vd., 2015). Elektrokimyasal ölçümlerden, 32.8 F/g spesifik kapasite, 2.62 Wh/kg enerji yoğunluğu ve 5 mV/s tarama hızında yapılan 2000 döngüden sonra aygıt %85 kapasite kararlılığı sergilemiştir. Bir diğer çalışmada, Chauhan ve ark., solvotermal metotla SnS nanoçubuk elde ederek süper kapasitör uygulamasında elektrot olarak uygulamışlardır (Chauhan vd., 2015). Çalışmada, aygıtın spesifik kapasitans, enerji yoğunluğu ve güç yoğunluğu değerleri sırasıyla, 70 F/g, 1.49 Wh/kg ve 248.3 Wh/kg olarak kaydedilirken aygıtın 0.5 A/g akım yoğunluğunda 500 döngüden sonra kapasite kararlılığı %70 olarak belirlenmiştir.

Yapılan literatür taramalarından anlaşılacağı üzere, saf haldeki metal sülfürlerin uzun süreli kararlılıkları, iletkenlikleri, aktif yüzey alanı ve elektrokimyasal performanslarının görece düşük olmasından dolayı bu malzemeler SC'lerde arzu edilen performansları gösterememektedir. Bu yüzden, TMS'lerin dezavantajlarını elimine etmek amacıyla iletkenliği yüksek ve sinerjistik etkiye sahip CP (iletken polimer)'lerle birleştirilerek kompozitler oluşturulmaktadır. Özellikle, iletken polimerler ailesinden olan polipirol (PPy) sahip olduğu yüksek iletkenlik, termal ve çevresel kararlılık ve elektrokimyasal özelliklerinden dolayı TMS'lerle birleştirilerek çok fonksiyonlu kompozitler tasarlanmaktadır. Örneğin, Peng ve ark., CuS (bakır sülfür) ikili yapısını solvotermal yöntemle sentezledikten sonra yerinde polimerleştirme (*in situ*) ile farklı oranlarda CuS/PPy kompozitleri elde ederek süper kapasitörde elektrot olarak kullanmışlardır [20]. Bu çalışmada, 1 A/g akım yoğunluğunda spesifik kapasitans değeri saf PPy, CuS ve CuS/PPy için sırasıyla, 275, 212 ve 427 F/g olarak kaydedilmiştir. 1000 döngüden sonra ise PPy, CuS ve CuS/PPy sırasıyla ilk kapasitelerinin %56, %81 ve %88'nini korumuşlardır. CuS/PPy nanokompozitli süper kapasitörün saf haldeki CuS ve PPy göre artmasının nedenleri olarak; i) CuS ikili yapısının yüksek iletkenliği sayesinde yük transfer direnci ( $R_{ct}$ ) düşerek yük transfer kinetiklerinin iyileşmesi, ii) CuS (bakır sülfür) metal sülfür yapısının sinerjik etkisinden dolayı aktif yüzey alanının genişlemesi ve bu sayede elektrolit/elektrot etkileşimi ve difüzyon hızının artması sayesinde kapasitenin artması ve iii) yük deşarj süreçleri sırasında PPy polimerinin hacim değişikliğini hiyerarşik yapılu CuS tamponlayarak CuS/PPy



elektrotun mekanik ve elektrokimyasal dayanımının artması olarak sıralanabilir. Bir diğer çalışmada, Huo ve ark.,  $\text{Co}_3\text{S}_4$  (kobalt sülfür) nanoçubuk yapısını hidrotermal yöntemle sentezleyip yerinde polimerleştirme ile  $\text{Co}_3\text{S}_4/\text{PPy}$  nanokompozit elde ederek süper kapasitörde elektrot olarak uygulamışlardır (Huo vd., 2020). Çalışmada,  $\text{Co}_3\text{S}_4$  ve  $\text{Co}_3\text{S}_4/\text{PPy}$ 'nin  $R_{ct}$  (yük transfer direnci) değerleri sırasıyla, 0.78 ve 0.48  $\Omega$  olarak ölçülmüştür. Bu da iyon difüzyonu ve elektriksel iletkenliğin arttığını göstermektedir. Ayrıca,  $\text{Co}_3\text{S}_4$  ile PPy arasındaki sinerjik etkinin sonucu olarak,  $\text{Co}_3\text{S}_4/\text{PPy}$ 'nin spesifik kapasitansı 723 F/g ve 8 A/g akım yoğunluğunda 1000 döngüden sonra ilk kapasitans değerinin %98'ni korumuştur. Açıkça görülmektedir ki, metal sülfür ve PPy yapılarının birlikte kullanılması süper kapasitör uygulamalarının seri üretimleri için umut verici adaylardır.

Bu tez çalışmasında, PPy'nin elektriksel iletkenliğini, uzun süreli kararlılığını, yüzey alanını ve elektrokimyasal özelliklerini iyileştirmek için  $\text{XS}_2$  (X:  $\text{V}^{+4}$ ,  $\text{Mn}^{+4}$  ve  $\text{Fe}^{+4}$ ) metal sülfürleri ile  $\text{PPy}/\text{XS}_2$  nanokompozitleri üretilip süper kapasitör mimarisinde aktif elektrot olarak kullanılması hedeflenmiştir. Metal sülfürlerin ucuz, hızlı ve yüksek verime sahip mikrodalga yöntemi ile sentezlenmesi ve daha sonra pirol monomeri ile karıştırılarak elektrokimyasal yöntemle direkt nikel köpük alttaş yüzeyine  $\text{PPy}/\text{XS}_2$  nanokompozitlerin film olarak sentezlenmesi amaçlanmıştır. Bu sayede hem polimerleştirme prosesi gerçekleşmiş olup hem de film kaplanmıştır. Bu da, elektrotların herhangi bir bağlayıcı kullanılmadan üretilebileceğini göstermiştir. Yapılan literatür araştırmalarına göre  $\text{PPy}/\text{XS}_2$  yapılı nanokompozitler ilk defa bu çalışmada SC'lerde elektrot malzemesi olarak kullanılmıştır. Ayrıca, mikrodalga yöntemi ile sentezlenen metal sülfürler kullanılarak ilk defa elektrokimyasal yöntemle  $\text{PPy}/\text{XS}_2$  nanokompozitleri üretilmiştir. Yüksek elektriksel iletkenliğine, sinerjik etkiye, karalılığa ve elektrokimyasal özelliklere sahip  $\text{XS}_2$  metal sülfürlerin PPy matrisine girmesi sonucu, oluşan nanokompozitlerin iletkenlikleri, yüzey alanları, yük transfer kinetikleri ve daha da önemlisi elektrokimyasal performansları arttırılmıştır. Dolayısıyla,  $\text{PPy}/\text{XS}_2$  yapılı elektrotlarla yapılan süper kapasitörlerin spesifik kapasitansı ( $C_s$ ), güç yoğunluğu ( $P_d$ ), enerji yoğunluğu ( $E_d$ ) ve döngü kararlılıkları iyileşerek bunun sonucunda yüksek performansa sahip SC'ler üretilmiştir.

### 3. MATERYAL VE METOT

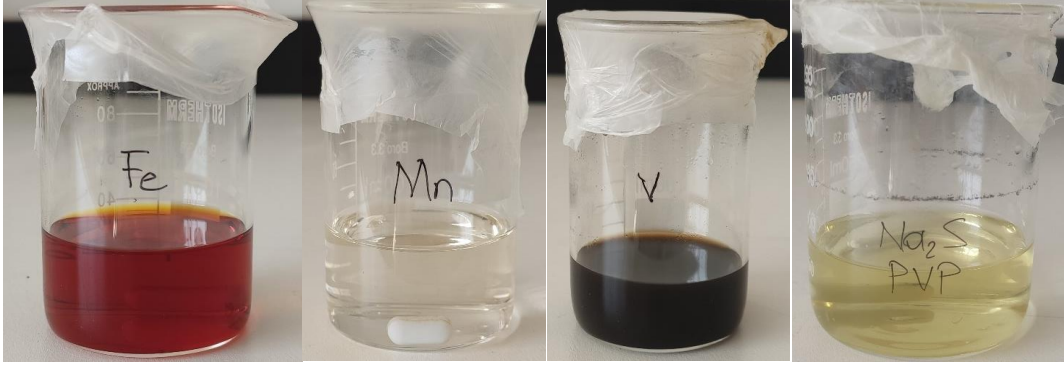
#### 3.1. Mikrodalga Yöntemi ile XS<sub>2</sub> (X: V<sup>+4</sup>, Mn<sup>+4</sup> ve Fe<sup>+4</sup>) Metal Sülfürlerin Sentezlenmesi

TMS yapıları, genellikle kimyasal, katı-reaksiyon, elektrokimyasal, atomik katman biriktirme, hidrotermal ve solvotermal gibi yöntemler ile sentezlenmektedir. Ancak, kullanılan bu yöntemlerin çoğu, yüksek sıcaklık, yüksek basınç, uzun süre, karmaşık ekipmanlar ve inert ortam gerektirmesi nedeniyle hem maliyeti arttırmakta hem de ürün kalitesini düşürmektedir. Geleneksel yöntemlere kıyasla mikrodalga destekli yöntemin kendine has birçok benzersiz üstünlüğü vardır. Birincisi, sentez ortamındaki düşük termal gradyanlar sayesinde üniformal boyutlarda ve yüksek saflıkta malzeme üretimine olanak sağlar (Meher vd., 2011). İkincisi, mikrodalga'nın yüksek nüfuz derinliğinin olması, homojen hacimsel ısıtma sağlaması, yüksek reaksiyon seçiciliğinin olması ve homojen çekirdeklenme hızının yüksek olmasından dolayı sentez çok hızlı bir şekilde gerçekleşir ve bunun sonucunda zaman ve enerjiden tasarruf sağlamakla beraber üretim verimliliği de yükselir (Yuan vd., 2009). Üçüncüsü, mikrodalga yöntemi toksik, template (şablon) ve yüzey aktif malzemelere ihtiyaç duymadığından dolayı çevre dostu olması ile büyük ölçekli üretimlere olanak sağlamaktadır (Peng vd., 2015). Ayrıca, yüksek basınç ve sıcaklık uygulanmadan sadece sentez süresi ve mikrodalga gücü değiştirilerek ürünün morfolojisi ve parçacık boyutu kolayca kontrol edilebilmektedir (Pang vd., 2014). Bu üstünlüklerinden dolayı, önerilen projede XS<sub>2</sub> (X: V<sup>+4</sup>, Mn<sup>+4</sup> ve Fe<sup>+4</sup>) metal sülfür yapılarının mikrodalga yöntemi kullanılarak sentezlenmesi planlanmıştır.

**Sentezlerde kullanılan kimyasallar:** XS<sub>2</sub> yapıların sentezinde; X: V<sup>+4</sup>, Mn<sup>+4</sup> ve Fe<sup>+4</sup> metal kationlarının kaynağı olarak hidrat tuzları; C<sub>6</sub>H<sub>9</sub>Na<sub>3</sub>O<sub>9</sub> (trisodyum sitrat dihidrat), polivinilpirolidon (PVP, PVP10, MW ~ 10000), pirol, perklorik, oksalik ve hidroklorik asit, çözücü olarak; de-iyonize su ve sülfür kaynağı olarak; Na<sub>2</sub>S (sodyum sülfür) kullanılmıştır. Yıkama süreçleri için etanol, aseton, elektrolit için asetonitril ve lityum perklorür kullanılmıştır.

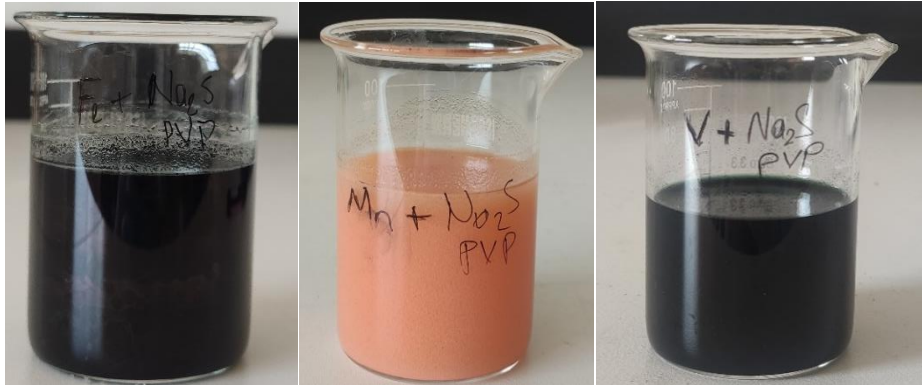
Bu çalışmada (X: V<sup>+4</sup>, Mn<sup>+4</sup> ve Fe<sup>+4</sup>) yapıları, Luo ve ark., tarafından yapılmış olan mikrodalga ile nano çiçek benzeri CoS<sub>2</sub> sentezindeki aşamalar izlenerek sentezlenmiştir (Luo vd., 2014). Sentez aşamaları FeS<sub>2</sub> üzerinden anlatılmıştır. İlk olarak, 0.012 M demir

asetat tetrahidrat, mangan asetat tatrahidrat ve vanadyum klorür ayrı ayrı çözdürülerek oda koşullarında karıştırılmıştır (Şekil 3.1). Daha sonra, 0.1 M polivinilpirolidon (PVP, PVP10, MW ~ 10000) ve 0.2 M Na<sub>2</sub>S çözeltisi hazırlanmıştır (Şekil 3.1).



Şekil 3.1: Etanol içerisinde çözdürülen metal kaynakları ve Na<sub>2</sub>S-PVP çözeltisi

Daha sonra, elde edilen metal kaynakları çözeltilerine Na<sub>2</sub>S-PVP çözeltisi eşit olacak şekilde bölünerek oda koşullarında karıştırılmıştır (Şekil 3.2).



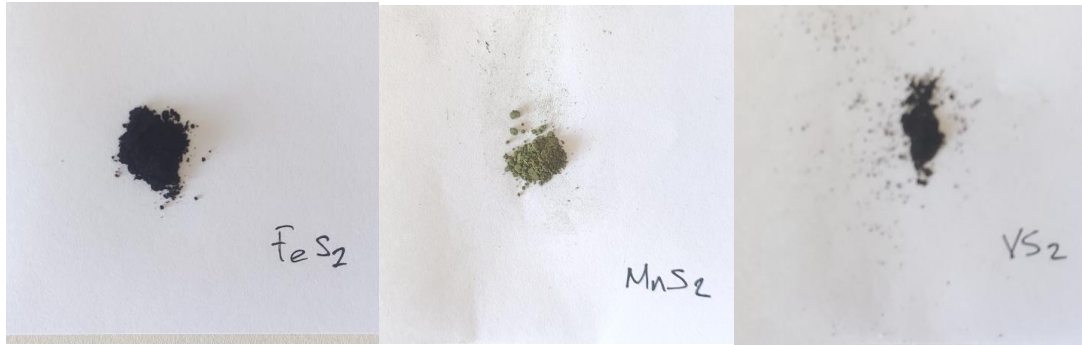
Şekil 3.2: Metal kaynaklarına Na<sub>2</sub>S-PVP çözeltisi eklendikten sonra oluşan çözeltiler.

Daha sonra, FeS<sub>2</sub>, MnS<sub>2</sub> ve VS<sub>2</sub> elde etmek için hazırlanan çözeltiler 150 °C'de 10 d boyunca mikrodalga ışınımına maruz bırakılmıştır. Mikrodalga işleminden sonra elde edilen çözeltiler Şekil 3.3'te sergilenmiştir.



Şekil 3.3: Çözeltilere mikrodalga işleme uygulandıktan sonraki görüntüleri

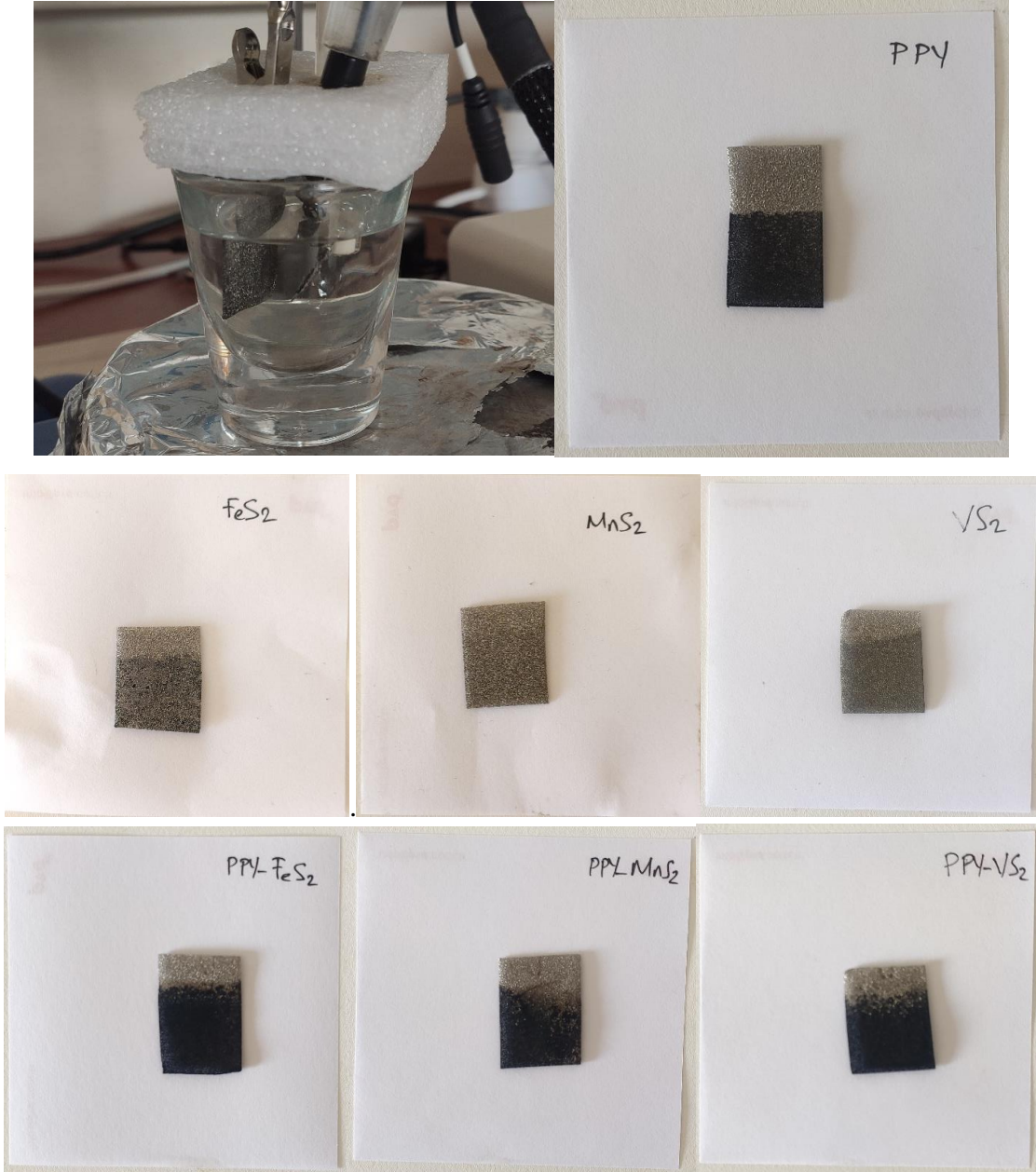
Son olarak, elde edilen sentezler sırasıyla, etanol, de-iyonize su ve etanol ile santrifüjle yıkama işlemi uygulanıp kurutma işlemi yapılmıştır. (Şekil 3.4).



Şekil 3.4: Son olarak elde edilen  $FeS_2$ ,  $MnS_2$  ve  $VS_2$  tozları.

### 3.2. $XS_2@PPy$ ve $XS_2$ Esashı Elektrotların Hazırlanması

$XS_2@PPy$  ve  $XS_2$  sentez aşamaları şu şekilde yapılmıştır; i) 0.5 M pirol, 1 M lityum perkloroik asit ve ağırlıkça %7  $XS_2$  de-iyonize su içerisinde 30 d boyunca karıştırılmıştır, ii) referans elektrot Ag/AgCl, karşıt elektrot Pt levha ve çalışma elektrotu nikel köpük olmak üzere 3-elektrotlu potansiyostat/galvanostat sistemin kronoamperiyometre metodu ile -1,2 V gerilim uygulanarak  $50 \text{ mC/cm}^2$  olacak şekilde  $XS_2@PPy$  kompozitleri direkt nikel köpük üzerine sentezlenmiştir. (X:  $V^{+4}$ ,  $Mn^{+4}$  ve  $Fe^{+4}$ ) metal sülfürleri ise monomersiz ortamda aynı koşullarda nikel köpük üzerine kaplanmıştır. Bu sayede,  $XS_2$  ve  $XS_2@PPy$  elektrotları hazırlanmıştır (Şekil 3.5).



Şekil 3.5: Elektrokimyasal yöntemle elde edilen  $Xs_2$  ve  $Xs_2@PPy$  yapıları elektrotlar

### 3.3. $Xs_2$ ve $Xs_2@PPy$ Yapılarının Fiziksel ve Elektriksel Özelliklerinin Karakterize Edilmesi

#### - Yapısal, optiksel, morfolojik ve elektriksel özelliklerin incelenmesi:

Malzemelerin kristal yapısı ve oluşan fazlar hakkında bilgi veren X-ray ışını kırınımı (XRD) ölçümleri yapılarak  $Xs_2$  tozlarının kristal yapıları ve formları araştırılmıştır. Hazırlanan tüm elektrotların yüzey topografisi, malzemeyi oluşturan tanelerin şekli, boyutu ve büyüme dinamikleri hakkında bilgi toplamak için taramalı elektron mikroskobu (SEM) görüntüleri

alınmıştır. Ayrıca, metal sülfürlerin bileşimleri hakkında bilgi veren enerji dağılımlı spektroskopisi (EDS) ölçümleri de alınmıştır. Kompozit yapıyı oluşturan malzemelerin arasında oluşan bağ yapılarını incelemek için Fourier dönüşümlü kızıl ötesi (FTIR) ölçümleri alınmıştır. Malzemelerin iletkenliklerini hesaplayabilmek amacı ile dört nokta tekniği kullanılarak oda koşullarında -1.8-1.8V aralığında akım-gerilim (I-V) eğrileri ölçülmüştür. Ayrıca, XS<sub>2</sub> metal sülfürlerin termal özelliklerini incelemek için termal gravimetrik analiz (TGA) gerçekleştirilmiştir.

### 3.4. Elektrokimyasal Kinetiklerin İncelenmesi

Döngüsel voltmetre (CV) ölçümleri genel olarak belirli bir malzemenin kapasitif davranışını ortaya çıkarmak ve elektrokimyasal kinetiklerini incelemek için alınan elektrokimyasal bir ölçümdür. Sentezlenen PPy ve XS<sub>2</sub>@PPy esaslı elektrotların CV, GCD ve elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) ölçümleri, ZIVE SP1 3 elektrotlu potansiyostat-galvanostat sistemi ile gerçekleştirilmiştir. Sistemde, karşıt elektrot Pt levha, referans elektrotu Ag/AgCl ve çalışma elektrotu ile üretilen numuneler kullanılmıştır. Ölçüm amacıyla sıvı ortam olarak ise 2 M potasyum hidroksit sulu çözeltisi kullanılmıştır. CV ve GCD ölçümleri, potansiyel pencere 0,4 V tutularak değişik tarama hızlarında ve değişik akım yoğunluklarında gerçekleştirilmiştir. Spesifik kapasitans değerleri (C<sub>s</sub>), GCD ölçümlerinden Eşitlik 11'den faydalanarak belirlenmiştir. Elektrotların enerji yoğunluğunu (E<sub>d</sub>) ve güç yoğunluğunu (P<sub>d</sub>) hesaplamak için sırasıyla, Eşitlik 15 ve 16 kullanılmıştır. Ayrıca, elektrotların kararlılıklarını belirlemek için 1, 2, 3, 4 ve 5 A/g akım yoğunluğunda 1000 döngü şarj/deşarj ölçümleri alınmıştır. Elektrotların arayüzeyleri arasındaki yük transfer kinetiklerini analiz etmek için elektrokimyasal empedans spektroskopileri (EIS) 100 kHz-0,1 Hz arasında 10 mV ac genlik parametreleri girilerek 3 elektrotlu potansiyostat-galvanostat yardımı ile ölçülmüştür.

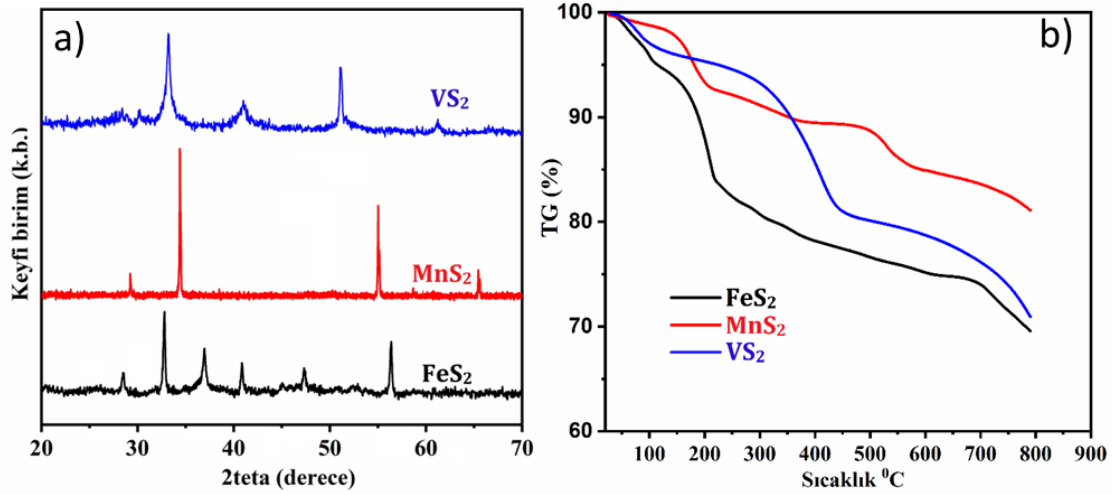
## 4. BULGULAR VE TARTIŞMA

### 4.1. Yapısal Karakterizasyon

Mikrodalga ile sentezlenen FeS<sub>2</sub>, MnS<sub>2</sub> ve VS<sub>2</sub> toz numunelerinin faz saflığı ve kristalliği, X-ışını toz kırınımı (XRD) ile analiz edilmiştir. Şekil 4.1a'da görüldüğü üzere, FeS<sub>2</sub> metal sülfürüne ait  $2\theta = 28.5^{\circ}, 33^{\circ}, 37^{\circ}, 40.7^{\circ}$  ve  $56.3^{\circ}$  açılarında kırınım desenleri konumlanmıştır. Bu kırınım pikleri sırasıyla, (111), (200), (210), (211), (220) ve (311) yönelimlerine aittir. Elde edilen tüm kırınım desenleri incelendiğinde, FeS<sub>2</sub>'nin saf kübik pirit fazının (kübik PDF# 42-1340) rapor edilen verileriyle iyi uyum sağlamaktadır ve hiçbir belirgin kirlilik piki gözlenmemiştir (Morales-Gallardo vd., 2016). Ayrıca, en baskın pikin  $2\theta = 33^{\circ}$ 'de olmasından dolayı tercihli yönelimin (200) düzleminde olduğu söylenebilir. MnS<sub>2</sub> (200), (210), (311) ve (411) düzlemlerine denk gelen kırınım desenleri  $2\theta = 29.2^{\circ}, 33^{\circ}, 55.2^{\circ}$  ve  $65.7^{\circ}$ 'de ortaya çıkmıştır. Bu maksimum kırınım pikleri MnS<sub>2</sub>'nin kübik standart kart fazı ile tutarlıdır (JCPDS 01-076-2051) (Mariyappan vd., 2021). MnS<sub>2</sub>'nin kırınım pikleri üretilen diğer metal sülfürlere nazaran daha keskin ve şiddetli olduğu gözlenmiştir. Bu da kristal kalitesinin çok yüksek olduğuna işaret etmektedir (Priya vd., 2022). Diğer taraftan, VS<sub>2</sub>'ye ait kırınım desenleri incelendiğinde,  $2\theta = 30,28^{\circ}, 32,28^{\circ}, 35,92^{\circ}, 45,32^{\circ}, 57,33^{\circ}$  ve  $69,60^{\circ}$ 'de olduğu görülmektedir. (002), (100), (011), (012), (110) ve (201) kristal düzlemlerine denk gelen kırınım pikleri, VS<sub>2</sub>'nin 1T hegzagonal fazına denk gelmektedir (JPCDS card No.89-1640) (Zhang vd., 2017). Bu sonuçlar, VS<sub>2</sub>'nin daha fazla tavlama veya kükürtleme işlemine tabi tutulmadan mikrodalga destekli yöntemle kısa sürede saf ve yüksek kristaliteye sahip lamel yapıda sentezlendiğini ortaya koymaktadır. XRD sonuçları tümü ile incelendiğinde ise, mikrodalga yöntemiyle XS<sub>2</sub> metal sülfürleri çok kısa bir sürede, safsızlıkların olmadığı ve yüksek bir kristal yapıda başarılı bir şekilde sentezlendiği söylenebilir.

Mikrodalga ile üretilen XS<sub>2</sub> metal sülfürlerin termal davranışlarını belirlemek için Şekil 4.1b'de gösterildiği üzere sıcaklığa bağlı TGA ölçümleri alınmıştır. Şekil 4.1b'de gösterildiği gibi, XS<sub>2</sub> metal sülfürlerin kütle değişimleri çok aşamalı olarak görülmektedir. 150 °C'nin altındaki ilk ağırlık kaybı, yapıdaki suyun uzaklaşmasından kaynaklandığı söylenebilir (Zhang vd., 2012). 200-550 °C arasındaki ana ağırlık kaybı, yapıdaki sülfürün ayrılarak MnS ve mangan sülfatlı yapılara dönüştüğü söylenebilir. 600 °C'den sonra ise, mangan oksitlerin oluştuğu söylenebilir. Ana ağırlık kaybının 200-550 °C arasında

gerçekleşmesinden dolayı  $MnS_2$ 'nin yaklaşık olarak  $550\text{ }^\circ\text{C}$ 'ye kadar termal kararlılığa sahip olduğu gözlemlenmektedir. Elde edilen  $MnS_2$  metal sülfür yapısının TGA sonuçları literatürdeki yapılarla benzerlik göstermektedir.  $FeS_2$  yapısının TGA grafiği incelendiğinde, belirgin bir şekilde iki ana ağırlık kaybı görülmektedir. İlk ağırlık kaybı, su moleküllerinin kaybı nedeniyle  $130\text{ }^\circ\text{C}$ 'nin altındaki sıcaklıklarda meydana gelmektedir. İkinci ağırlık kaybı ( $150\text{--}270\text{ }^\circ\text{C}$ ),  $FeS_2$ 'nin  $FeS$ 'e dönüşümünden ve bazı  $FeS_2$ 'nin  $Fe_2(SO_4)_3$ 'e oksitlenmesinden kaynaklanmaktadır.  $700\text{ }^\circ\text{C}$ 'den sonra ise, demir oksitlerin oluştuğu söylenebilir (Middya vd., 2014). Elde edilen TGA sonuçlarına dayanarak  $FeS_2$ 'nin yaklaşık olarak  $650\text{ }^\circ\text{C}$ 'ye kadar termal kararlılığa sahip olduğu söylenebilir.  $VS_2$  metal sülfür yapısı ise,  $150\text{ }^\circ\text{C}$ 'nin altındaki ağırlık kaybı, yapıdaki suyun uzaklaşmasına ve bazı organik türlerin yapıdan ayrışmasına atfedilebilir.  $200\text{--}450\text{ }^\circ\text{C}$  arasındaki, ikinci ağırlık kaybı,  $VS_2$ 'nin  $VS$ 'ye ya da vanadyum sülfata dönüşmesi olarak düşünülebilir (Pramanik vd., 2018).  $400\text{ }^\circ\text{C}$ 'den sonra ise, vanadyum oksitlerin oluştuğu söylenebilir (Wu vd., 2020). TGA eğrisinden,  $VS_2$ 'nin  $400\text{ }^\circ\text{C}$ 'ye kadar termal bir kararlılığının olduğu söylenebilir. Elde edilen termal sonuçlar, yapı içerisinde ayrılan sülfür miktarı açısından bakıldığında, metal sülfürlerin mikrodalga yöntemi ile başarılı bir şekilde elde edildiğini göstermektedir.

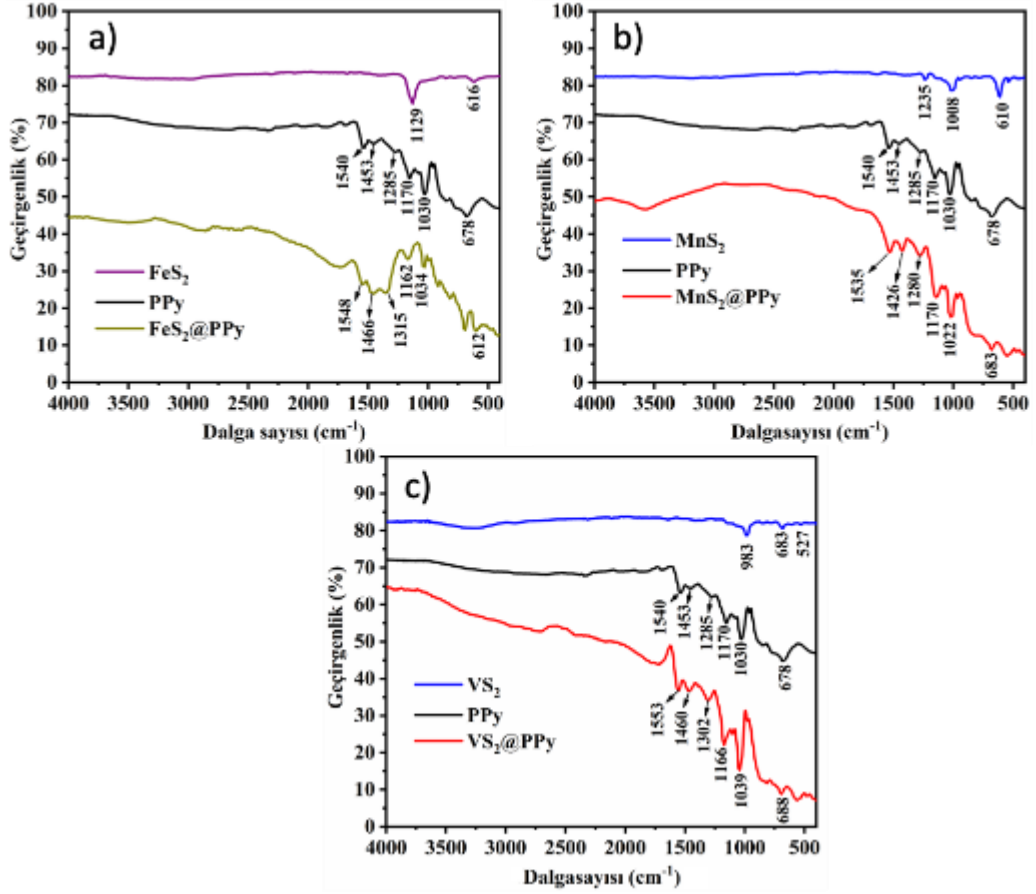


Şekil 4.1:  $XS_2$  yapıları metal sülfürlerin a) XRD kırınım desenleri ve b) sıcaklığa karşı TGA eğrileri

Polipirolün varlığını doğrulamak için, numune Fourier dönüşümü kızılötesi (FTIR) ile karakterize edilmiştir ve Şekil 4.2a'daki FTIR bantları, polipirol için literatürde rapor edilenlerle iyi bir uyum içindedir (Liang vd., 1992).  $1540$  ve  $1453\text{ cm}^{-1}$ 'deki bantlar polipirol halkasının temel titreşimlerine atfedilir.  $1285$  ve  $1170\text{ cm}^{-1}$ 'dekiler  $=C-H$  düzlem içi



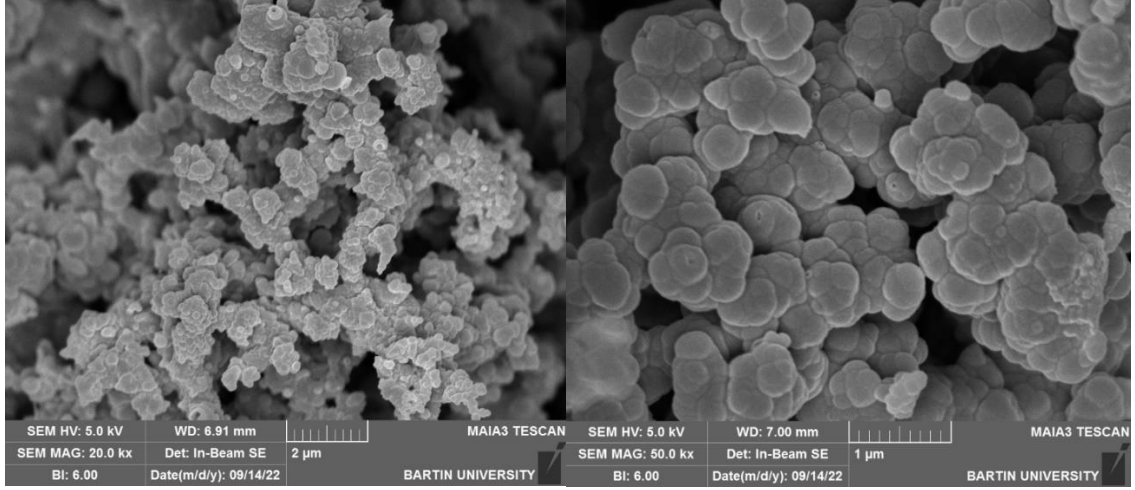
titreşimlerinden kaynaklanır ve  $1030\text{ cm}^{-1}$ 'deki bantlar, C–N germe titreşimlerini göstermektedir (Liang vd., 2011). Ayrıca,  $678\text{ cm}^{-1}$ 'deki pik, PPy'nin C–H deformasyon titreşim modu ile ilişkilendirilebilir.  $\text{FeS}_2$  nanoçubukların FTIR spektrumları, Fe=S, Fe–S ve S–S fonksiyonel gruplarına işaret etmektedir.  $\text{FeS}_2$ 'nin titreşim modu, Fe=S  $1129$  ve  $616\text{ cm}^{-1}$  de, disülfid esnemesi (S–S)  $1588\text{ cm}^{-1}$  de bulunur (Khabbaz ve Entezari, 2016).  $\text{FeS}_2$ @PPy kompozitinin spektrumu,  $\text{FeS}_2$  ve PPy spektrumlarından pikler içermektedir; bu, PPy polimer zincirlerin  $\text{FeS}_2$  nanoçubukları ile kompozit oluşturduğunu göstermektedir. Ayrıca, PPy'nin fonksiyonel gruplarına ait bantlarında sağa/sola kaymaların gözlenmesi,  $\text{FeS}_2$ @PPy nanokompozitinin sentezlendiğine işaret etmektedir. Şekil 4.2b'de sergilenen  $\text{MnS}_2$ , PPy ve  $\text{MnS}_2$ @PPy'nin titreşim özelliklerini gösteren spektrumuna (FTIR spektrumuna) bakıldığında,  $1235$  ve  $1008\text{ cm}^{-1}$ 'de bulunan pikler,  $\text{MnS}_2$ 'deki aktif bölgelerle kompleks kükürt oluşumuna atfedilebilir. Dahası,  $610\text{ cm}^{-1}$ 'deki pik, Mn-S gerilme titreşimine atfedilir. Bu da MnS'nin mikrodalga destekli yöntemle başarılı bir şekilde sentezlendiğini gösterir (Heiba vd., 2020).  $\text{MnS}_2$ @PPy kompozitinin spektrumunda, PPy'nin tüm karakteristik pikleri spektrumda görülmesinin yanında yaklaşık olarak  $600\text{ cm}^{-1}$ 'de yeni bir pik belirmiştir ve bu da  $\text{MnS}_2$ 'nin PPy matrisine dahil edildiğine işaret etmektedir. Ayrıca saf PPy spektrumunda görülen bantlar,  $\text{MnS}_2$ 'nin PPy'ye dahil edilmesi ile bant konumlarının biraz daha düşük dalga sayılarına kaydığı gözlenmektedir. Bu da moleküler derecelerde meydana gelen elektronik/sinerjistik etkileşimin olduğuna işarettir (Niaz vd., 2020). Şekil 4.2c,  $\text{VS}_2$ , PPy ve  $\text{VS}_2$ @PPy'nin FTIR spektrumlarını karşılaştırmalı göstermektedir. Saf  $\text{VS}_2$  spektrumunda,  $527$ ,  $683$  ve  $983\text{ cm}^{-1}$  merkezli pikler sırasıyla  $\nu(\text{V-S-V})$  çift sınırlı  $\text{S}^{-2}$ , çift köprülü  $\text{S}^{-2}$  ve  $\nu(\text{V=S})$  terminal S'ye atfedilebilir. Bu da  $\text{VS}_2$ 'nin başarılı bir şekilde mikrodalga yardımcı yöntemle sentezlendiğini kanıtlamaktadır (Murugan vd., 2005). Öte yandan,  $\text{VS}_2$ 'nin PPy matrisine dahil edilmesiyle, PPy'nin tüm karakteristik tepe noktaları hafifçe daha yüksek dalga sayılarına kaydığı ve bu da  $\text{VS}_2$ 'nin PPy ile bağ kurarak güçlü bir nanokompozit oluştuğunu doğrulamaktadır.



Şekil 4.2: Sentezlenen XS<sub>2</sub> metal sülfürlerin ve XS<sub>2</sub>/PPy kompozitinin FTIR spektrumları.

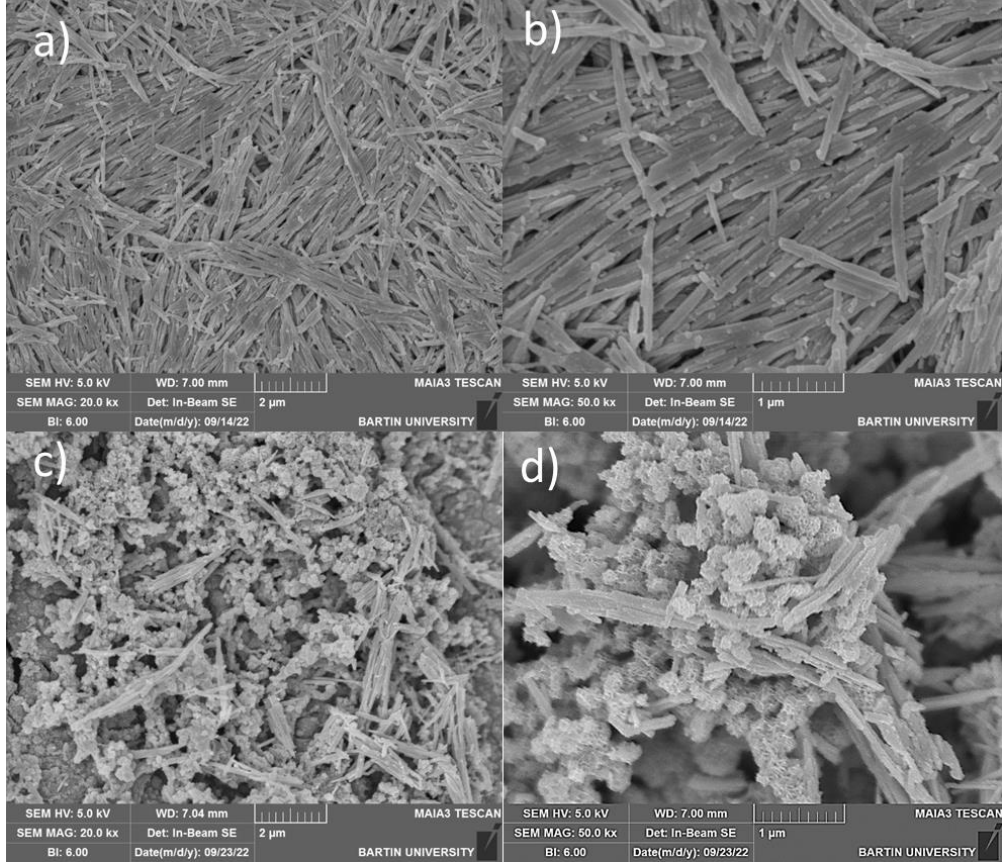
## 4.2. Morfolojik Karakterizasyon

Elektropolimerizasyon yöntemi ile büyütülen PPy polimerinin (Şekil 4.3), FeS<sub>2</sub> ve FeS<sub>2</sub>@PPy (Şekil 4.4), MnS<sub>2</sub> ve MnS<sub>2</sub>@PPy (Şekil 4.5), VS<sub>2</sub> ve VS<sub>2</sub>@PPy (Şekil 4.6) metal sülfür ve kompozitlerinin yüzey morfolojileri farklı büyütme yapıları olarak incelenmiştir. Şekil 4.3'te görüldüğü üzere, PPy polimerinin morfolojisi, boyutları yaklaşık 400 nm olan küresel tanelerden oluşmaktadır. Ayrıca, küresel yapıların birbirine bağlı yoğun paketlenmiş bir şekilde olduğu gözlemlenmektedir.



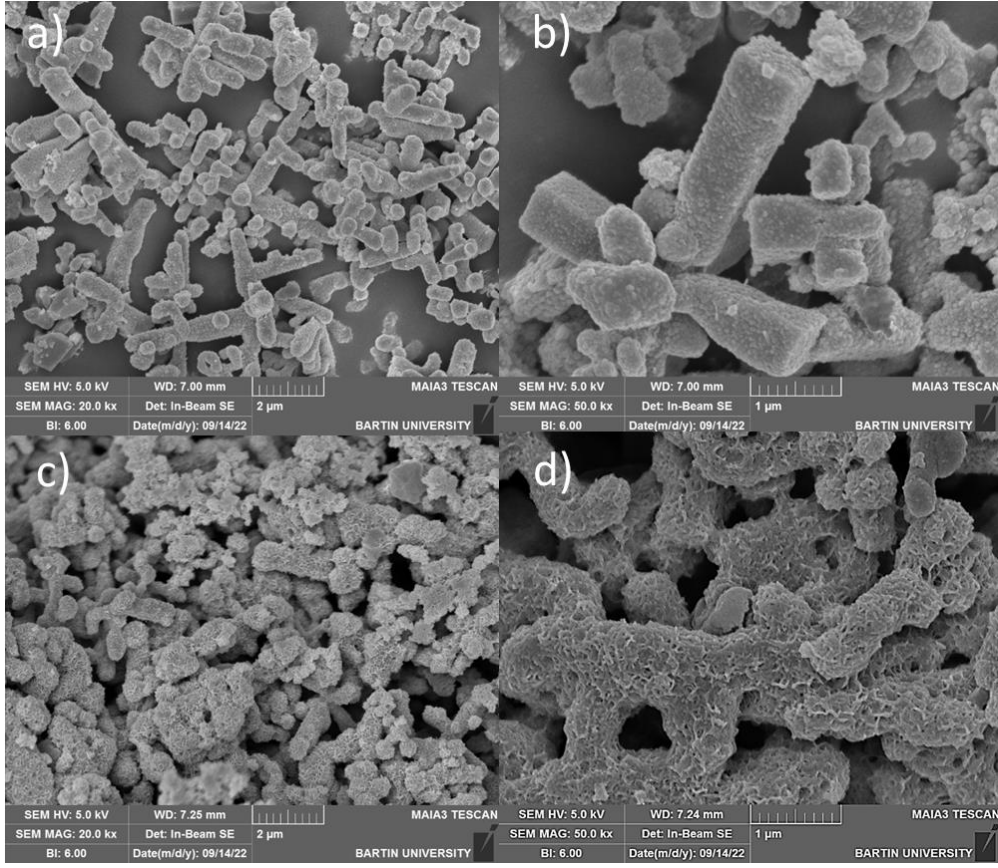
Şekil 4.3: Elektrokimyasal yöntemle elde edilen PPy polimerinin 20 bin (sol) ve 50 bin (sağ) SEM görüntüleri

Şekil 4.4a-b’de görüldüğü üzere  $\text{FeS}_2$  metal sülfürü gelişi güzel bir şekilde dizilmiş 100 nm çaplı ve 1.5 mikron uzunluğunda nano-çubuk benzeri bir morfoloji sergilemektedir. Ayrıca, nano-çubukların haricinde bir oluşumun olmadığı görülmektedir. Bu da XRD analizinde olduğu gibi  $\text{FeS}_2$ ’nin saf bir şekilde oluştuğuna işaret etmektedir. Şekil 4.4c-d incelendiğinde ise, nanokompozit yapı içerisinde hem nano-çubuk benzeri  $\text{FeS}_2$  hem de küresel tanelerden oluşan PPy polimerinin olduğu açıkça görülmektedir. Bu yüzden,  $\text{FeS}_2$ @PPy nanokompozitinin başarılı bir şekilde sentezlendiği söylenebilir. Ayrıca,  $\text{FeS}_2$  metal sülfürü PPy’nin büyüme dinamiklerini değiştirerek küresel yapıların üzerinde nano levhalar oluşmuştur. PPy matriksine  $\text{FeS}_2$ ’nin girmesi makro boşluklara neden olurken, küresel yapıların üzerinde nano levhaların oluşması nano boşlukların oluşumuna neden olmuştur. Bu nedenle, nanokompozit yapının aktif yüzey alanının dramatik bir şekilde genişlediği söylenebilir (Liu vd., 2019). Yüzey alanının genişlemesi SC için birçok avantaj sağlamaktadır. Birincisi, elektrot ve elektrolitler arasında yeterli yüzey teması sağlar ve faraday reaksiyonlarını hızlandırmakla beraber reaksiyon oranını artırır (Xiong vd., 2019). İkincisi, daha hızlı kütle transferi için büyük miktarda elektrolitin erişilebilir olmasını sağlar (Kumar vd., 2021). Üçüncüsü, spesifik yüzey alanının artırılması sonucu yüksek mekanik esnekliği teşvik ederek zorlu çevirim performansı sırasında, elektroaktif malzemelerin pulverizasyonunu azaltır (Song vd., 2020). PPy matriksine  $\text{FeS}_2$ ’nin girmesi sonucu yüzey alanının genişlemesinden dolayı  $\text{FeS}_2$ @PPy nanokompozitinin elektrokatalitik performansının daha yüksek olması beklenebilir.



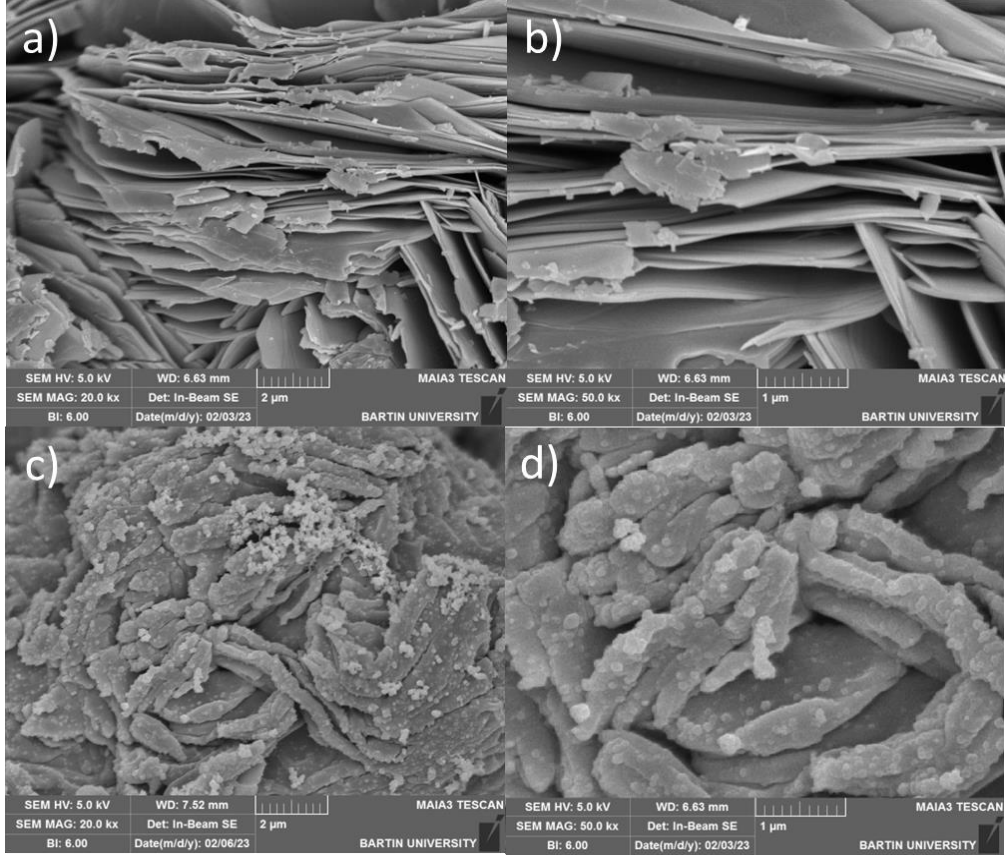
Şekil 4.4: a) ve b)  $\text{FeS}_2$ 'nin, c) ve d)  $\text{FeS}_2$ @PPy kompozitinin 20 bin (sol) ve 50 bin (sağ) SEM görüntüleri

Şekil 4.5a-b'de görüldüğü üzere  $\text{MnS}_2$  metal sülfürünün morfolojisi, 500 nm genişliğinde küplerden ve 200 mikron uzunluğunda prizmalardan oluşmaktadır. Ayrıca, kübik ve prizmatik yapıların haricinde bir oluşumun olmadığı görülmektedir. Bu da XRD analizinde olduğu gibi  $\text{MnS}_2$ 'nin saf bir şekilde oluştuğuna işaret etmektedir. Şekil 4.5c-d incelendiğinde ise, nanokompozit yapısının morfolojisi, hem kübik ve prizmatik  $\text{MnS}_2$  yapılarından hem de PPy polimerinin küresel tanelerinden oluşmaktadır. Bu yüzden,  $\text{MnS}_2$ @PPy nanokompozitinin başarılı bir şekilde sentezlendiği söylenebilir. Ayrıca,  $\text{MnS}_2$  metal sülfürü PPy'nin büyüme dinamiklerini değiştirerek  $\text{MnS}_2$  yapıları üzerinde nano levhalar ve aynı zamanda PPy küresel yapıları üzerinde de nano levhalar oluşmuştur. PPy matriksine  $\text{MnS}_2$ 'nin girmesi sonucu hem makro hem de nano boşlukların oluşumuna neden olmuştur. Bu da nanokompozit yapının aktif yüzey alanının ciddi bir şekilde arttığına işaret etmektedir. Ancak,  $\text{MnS}_2$  yapılarının boyutları mikron seviyesinde olmasından dolayı yüzey alanının  $\text{FeS}_2$ @PPy nanokompozitine nazaran daha düşük olduğu söylenebilir.



Şekil 4.5: a) ve b)  $MnS_2$ 'nin ve c) ve d)  $MnS_2@PPy$  kompozitinin 20 bin (sol) ve 50 bin (sağ) SEM görüntüleri

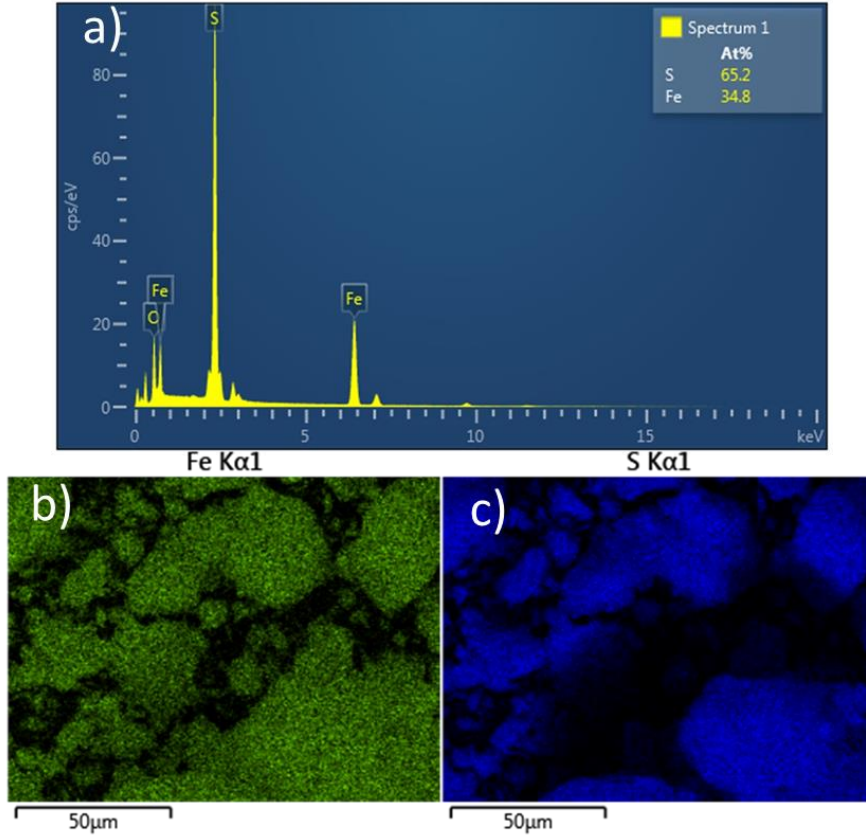
Şekil 4.6a-b'de gösterildiği gibi,  $VS_2$  metal sülfürün morfolojisi, 85 nm kalınlığında oldukça geniş nano-levhalar içermektedir. Şekil 4.6c-d incelendiğinde,  $VS_2@PPy$  nanokompozitinin morfolojisi hem  $VS_2$  nano-levhalardan hem de PPy küresel tanelerinden oluşmaktadır. Bu durum,  $VS_2@PPy$  yapıları nanokompozitin elektrokimyasal polimerizasyon tekniği kullanılarak başarıyla hazırlandığını göstermektedir. Ayrıca,  $VS_2$  nano-levhalar üzerinde oluşan PPy, nano-levhaların kalınlığının yaklaşık 250 nm kadar artmasına neden olmuştur. Bu, elde edilen nanokompozit yapının yüzey alanının önemli ölçüde arttığını ve  $VS_2$  nano-levhalarının PPy küresel parçacıklarla yoğun bir şekilde çevrelendiğini göstermektedir. Bu nedenle, nanokompozit yapının aktif yüzey alanının dramatik bir şekilde genişlediği söylenebilir.



Şekil 4.6: a) ve b)  $VS_2$ 'nin, c) ve d)  $VS_2/PPy$  kompozitinin 20 bin (sol) ve 50 bin (sağ) SEM görüntüleri

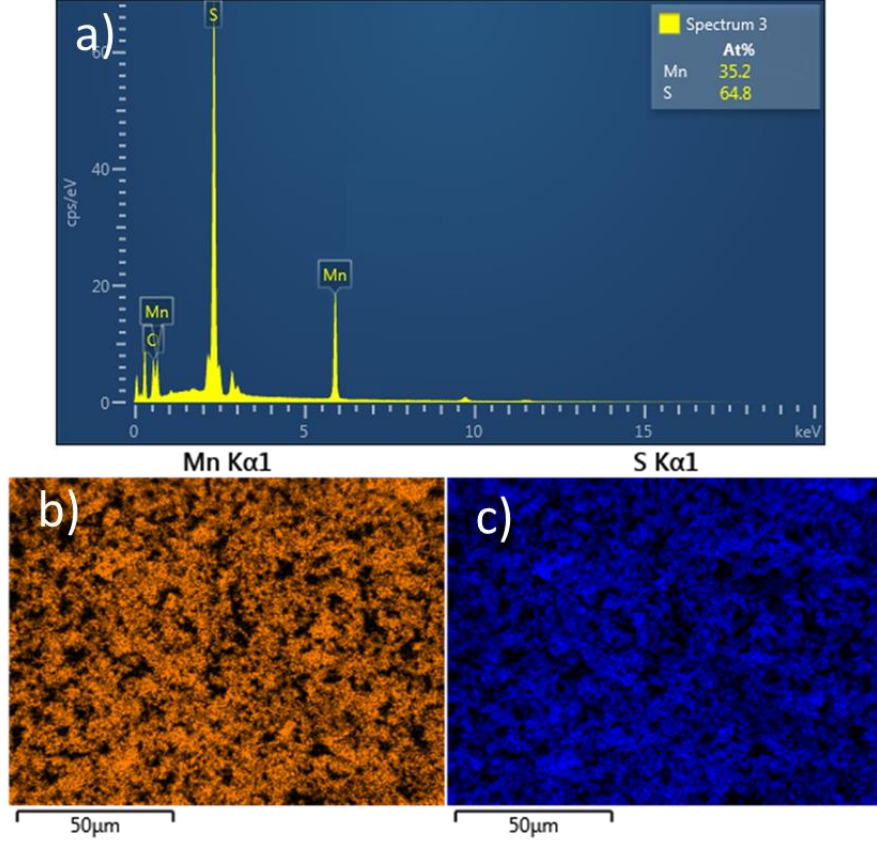
#### 4.3. Elementel Karakterizasyon

Enerji dağılımlı X-ışını spektroskopisi (EDS), malzemeyi oluşturan elementlerin saptanmasında kullanılan bir analiz yöntemidir. Elementlerin içerisindeki atomların kendine has iyonlaşma enerjileri vardır. Bu sayede elementler ve element miktarları tespit edilebilmektedir. Mikrodalga yöntemle üretilen  $XS_2$  metal sülfürlerin stokiometrik kompozisyonunu belirlemek amacı ile genel EDS ve EDS haritalama analizleri yapılmıştır. Şekil 4.7, 4.8 ve 4.9 sırasıyla,  $FeS_2$ ,  $MnS_2$  ve  $VS_2$  EDS analizlerini göstermektedir.  $XS_2$  metal sülfürlerde ideal durumda sülfür miktarının ağırlıkça metalin iki katı olmalıdır. Ancak, Şekil 4.7 incelendiğinde, S/Fe oranı yaklaşık olarak 1.87 olarak elde edilmiştir. Elde edilen oran ideal olmasa da ideale oldukça yakındır (Kar ve Chaudhuri, 2004). Bu da  $FeS_2$  yapısının mikrodalga yöntemi ile başarılı bir şekilde sentezlendiğine işaret etmektedir. Diğer taraftan, EDS haritalama incelendiğinde Fe ve S elementlerinin yapı içerisinde homojen bir dağılım gösterdiği anlaşılmaktadır.



Şekil 4.7: a) FeS<sub>2</sub>'nin genel, b) ve c) Fe ve S'nin EDS haritalama spektrumları

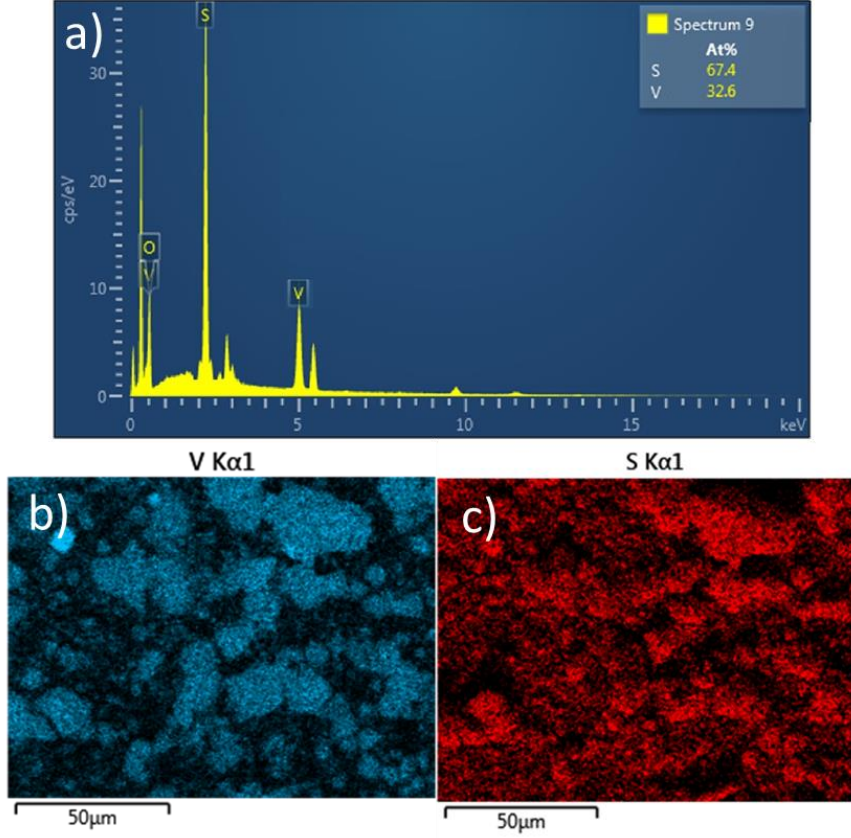
Şekil 4.8 incelendiğinde, S/Mn oranı yaklaşık olarak 1.84 olarak belirlenmiştir. Belirlenen oran ideal değere oldukça yakındır. Elde edilen oranlar, literatürde yapılan çalışmalardaki oranlarla benzerdir (Biswas vd., 2007). Bu da MnS<sub>2</sub> yapısının mikrodalga yöntemi ile başarılı bir şekilde sentezlendiğine işaret etmektedir. Diğer taraftan, EDS haritalama incelendiğinde Mn ve S elementlerinin yapı içerisinde homojen bir dağılım gösterdiği anlaşılmaktadır. Ayrıca, alınan EDS spektrumu, nanoyapının sadece Mn ve S içeren saf mangan sülfür olduğunu gözler önüne sermektedir.



Şekil 4.8: a)  $MnS_2$ 'nin genel, b) ve c) Mn ve S'nin EDS haritalama spektrumları

Şekil 4.9 incelendiğinde, S/V oranı yaklaşık olarak 2.04 olarak belirlenmiştir. Belirlenen oran ideal değere oldukça yakındır. Elde edilen oranlar, literatürde yapılan çalışmalardaki oranlarla benzerdir (Murugan vd., 2005). Bu da  $VS_2$  yapısının mikrodalga yöntemi ile başarılı bir şekilde sentezlendiğine işaret etmektedir. Ayrıca, genel EDS spektrumu incelendiğinde sadece vanadyum ve sülfür elementlerinden oluşması  $VS_2$ 'nin saf halde elde edildiğini göstermektedir. Diğer taraftan, EDS haritalama incelendiğinde V ve S elementlerinin yapı içerisinde homojen bir dağılım gösterdiği anlaşılmaktadır. Ayrıca, alınan EDS spektrumu, nanoyapının sadece V ve S içeren saf vanadyum sülfür olduğunu gözler önüne sermektedir. Son olarak, EDS sonuçlarından elde edilen sonuçlar, XRD kırınım desenlerinden elde edilen sonuçlar birbirini desteklemektedir.





Şekil 4.9: a) VS<sub>2</sub>'nin genel, b) ve c) V ve S'nin EDS haritalama spektrumları

#### 4.4. Elektrokimyasal Karakterizasyon

Mikrodalga yöntemi ile elde edilen toz formdaki XS<sub>2</sub> metal sülfürlere basınç uygulanarak 1 cm çapında ve 2 mm kalınlığında peletler hazırlanmıştır. Peletler iletkenlik ölçüm cihazına yerleştirilerek, dört nokta tekniği ile oda koşullarında -1.8-1.8V aralığında akım-gerilim (I-V) eğrileri kaydedilmiştir. Elde edilen I-V eğrilerinden, malzemelerin ayırt edici bir özelliği olan öz dirençler ( $\rho$ ) belirlenmiştir. “1” sayısı öz direnç değerlerine bölüldüğünde malzemelerin iletkenlik değerine ( $\sigma$ , S cm<sup>2</sup>) ulaşılmış olur. Üretilen malzemelerin iletkenlik değerleri, FeS<sub>2</sub>, MnS<sub>2</sub> ve VS<sub>2</sub> metal sülfürler için sırasıyla,  $5 \cdot 10^{-1}$ ,  $3 \cdot 10^{-1}$  ve  $2 \cdot 10^{-1}$  S-cm<sup>-1</sup> olarak elde edilmiştir.

PPy, FeS<sub>2</sub>@PPy, MnS<sub>2</sub>@PPy ve VS<sub>2</sub>@PPy kompozitlerinin elektrokimyasal davranışı, üç elektrotlu bir sistemle 2M KOH sulu elektrolitinde araştırılmıştır. Her bir elektrot için döngülü voltametre (CV), galvaniktik şarj/deşarj döngüleri (GCD), elektrokimyasal empedans spektroskopisi ve kararlılık ölçümleri gerçekleştirilmiştir. CV ölçümleri 0 ile 0.5 V arasında 20 mV/s tarama hızında, GCD eğrileri 0 ile 0.4 V arasında farklı akım

yoğunluklarında (1A/g, 2A/g, 3A/g, 4A/g ve 5 A/g), EIS eğrileri, 100 kHz-0.01 Hz arasında ve kararlılık ölçümleri ise, 2A/g akım yoğunluğunda 1000 çevirim olarak alınmıştır. Üç elektrot sisteminde Pt levha karşıt elektrot, Ag/AgCl referans elektrot ve üretilen malzemeler ise çalışma elektrotu olarak kullanılmıştır. Şekil 4.10-4.12 sırasıyla, FeS<sub>2</sub>@PPy, MnS<sub>2</sub>@PPy ve VS<sub>2</sub>@PPy kompozitleri ile oluşturulan SC'lerin elektrokimyasal performanslarını göstermektedir. Açıkça, 0-0,4 V voltaj penceresi üzerindeki tüm CV eğrilerinde, Pseudokapasitif özellikleri gösteren bir çift redoks piki gözlemlenmektedir (Xu vd., 2019).

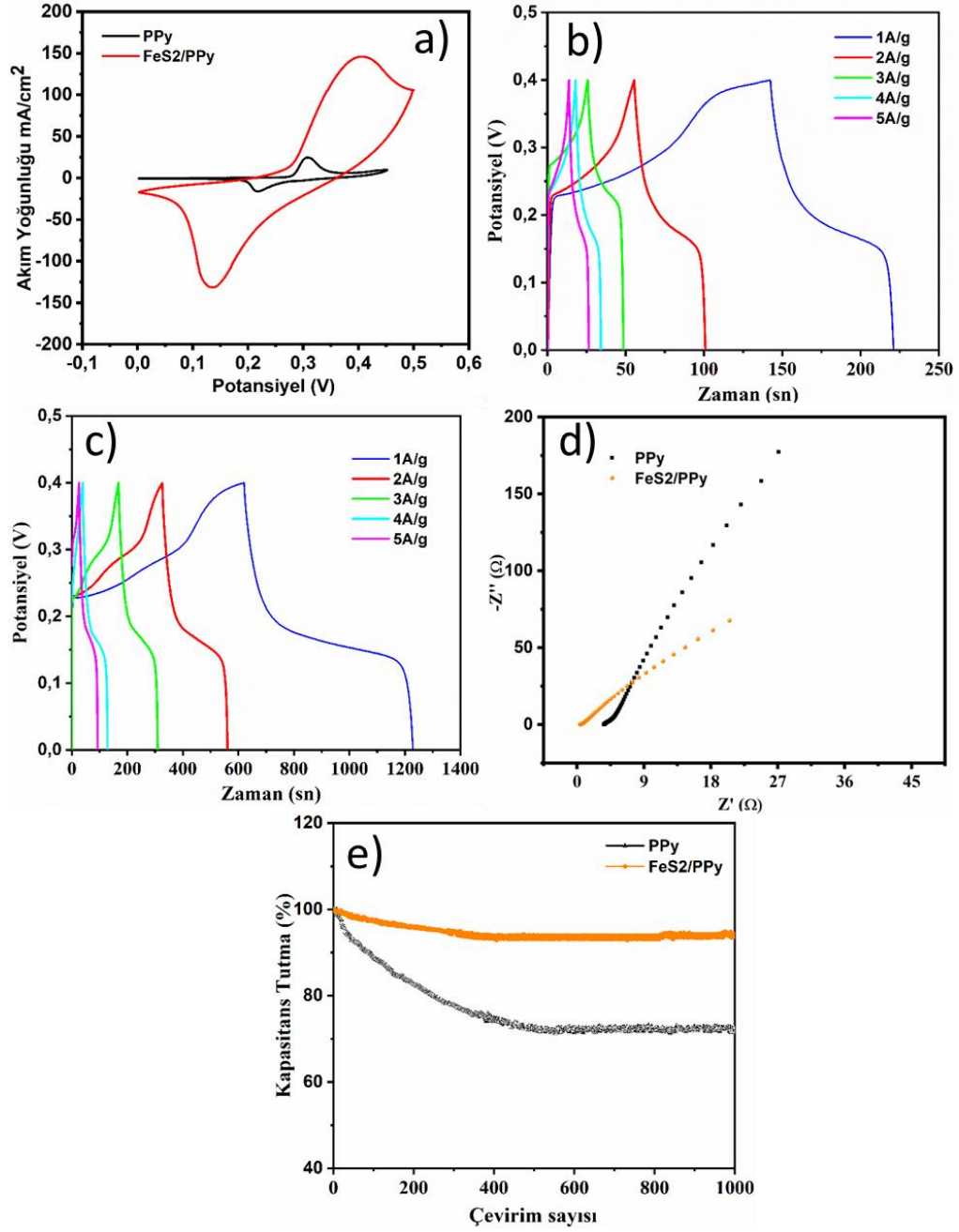
Şekil 4.10a incelendiğinde, PPy polimerinin oksidasyon ve redüksiyon pik akım yoğunlukları 25 ve 17 mA/cm<sup>2</sup> olurken, polimer matriksinin içerisine FeS<sub>2</sub> girmesi sonucu pik akım yoğunlukları, sırasıyla, 147 ve 132 mA/cm<sup>2</sup>'ye ulaşmıştır. Dahası, redoks pik konumları değişerek pik arası mesafe PPy'e göre ciddi bir artış göstermiştir. Bu da FeS<sub>2</sub> metal sülfürün elektron transfer oranını ve hızını dramatik bir şekilde arttırdığına işaret etmektedir (Liu vd., 2015b). Dahası, nanokompozit elektrotun saf polimere nazaran daha büyük bir kapasite ve daha düşük bir iç direnç göstereceğine işaret etmektedir (Wang vd., 2019). Ayrıca, PPy ile FeS<sub>2</sub>@PPy ile karşılaştırıldığında, FeS<sub>2</sub>@PPy daha büyük CV entegre alanları göstermektedir ve bu da daha yüksek elektrokimyasal kapasitansa sahip olduğunu gösterir (Zhang vd., 2020). FeS<sub>2</sub>@PPy yapıları nanokompozitin saf polimere göre elektrokimyasal özelliklerinin kayda değer bir şekilde artması, FeS<sub>2</sub> nanoçubuk yapılarının PPy zincirleri arasında köprü görevi görerek nanokompozitin elektriksel iletkenliğinin artmasından ve yüzey morfolojisinin farklılaşarak spesifik yüzey alanının genişlemesinden ileri gelmektedir (Yasoda vd., 2021).

Şekil 4.10b-c, sırasıyla, PPy ve FeS<sub>2</sub>@PPy elektrotlarına ait farklı akım yoğunlarındaki GCD eğrileri sergilenmiştir. Hızlı şarj ve deşarj sırasında, elektrolit iyonlarının difüzyonu nedeniyle deşarj eğrilerindeki iç direnç ihmal edilebilir bir iç direnç göstermektedir. Akım yoğunlukları yükseltildiğinde, şarj-deşarj eğrisinin şekli ve boyutunun aynı kalması, elektrotun kararlı davranışına işaret etmektedir. Hesaplanan spesifik kapasitans değerleri, tarama hızının artması ile beraber azalmaktadır. Bunun nedeni, daha yüksek tarama hızlarında şarj ve deşarj süreçlerinin çok hızlı meydana gelmesidir. Bu nedenle, iyonlar elektrotun derinliklerine nüfuz edemez, bu da düşük spesifik kapasitans ile sonuçlanır. GCD eğrilerinden, 1 A/g akım yoğunluğundaki PPy ve FeS<sub>2</sub>@PPy elektrotlarının C<sub>s</sub> değerleri sırasıyla, 197 ve 1495 F/g olarak elde edilmiştir. C<sub>s</sub> değeri yaklaşık olarak 7.5 kat arttırılmıştır. Ayrıca, enerji (E<sub>d</sub>) ve güç yoğunlukları (P<sub>d</sub>) sırasıyla, 4.37 ile 33.2 W/kg ve

199.5 ile 199.8 Wh/kg olarak belirlenmiştir. Bu durum, elektron transfer oranının ve hızının artırılmasına ve ayrıca yüzey alanın genişlemesine atfedilebilir. Dahası, bu sonuçlardan, daha yüksek akım hızlarında bile FeS<sub>2</sub>@PPy nanokompozitin PPy'ye göre spesifik kapasitansın mükemmel depolama kapasitesi gösterdiği açıkça görülmektedir.

Şekil 4.10d'de gösterildiği üzere, üretilen elektrotların gelişmiş elektrokimyasal performansını doğrulamak için EIS analizleri gerçekleştirilmiştir. Tüm elektrotların Nyquist çizimleri, yüksek frekans alanı içinde tek bir yarım daire ve düşük frekans bölgesinde ise eğimli bir çizgi sergilemektedir. Yarım dairenin çapı, elektrolitin geçirgenliğini yansıtabilen yük transfer direncini ( $R_{ct}$ ) temsil eder (Xiong vd., 2019). Doğrusal kısımlar, iyon difüzyon direncini temsil edebilen Warburg empedansına (W) karşılık gelmektedir. Ayrıca, eğrinin x-eksenini kestiği değer, iç direnci, arayüzün temas direncini (elektrolit/elektrot) ve elektrolitin iyonik direncini içeren eşdeğer seri direnci ( $R_s$ ) temsil eder (Li vd., 2019). Şekil 4.10d incelendiğinde, PPy, FeS<sub>2</sub>@PPy nanokompozite kıyasla daha yüksek  $R_{ct}$ ,  $R_s$  ve W değerlerine sahip olduğu gözlemlenmektedir. Bu da FeS<sub>2</sub>@PPy nanokompozitinin saf polimere göre mükemmel bir elektron transfer kinetiğinin, düşük enerji kaybının ve elektrolitin elektrot yüzeyindeki daha yüksek difüzyonun olduğunu göstermektedir. EIS analiz sonuçları CV ve GCD ölçümleri ile birbirini desteklemektedir.

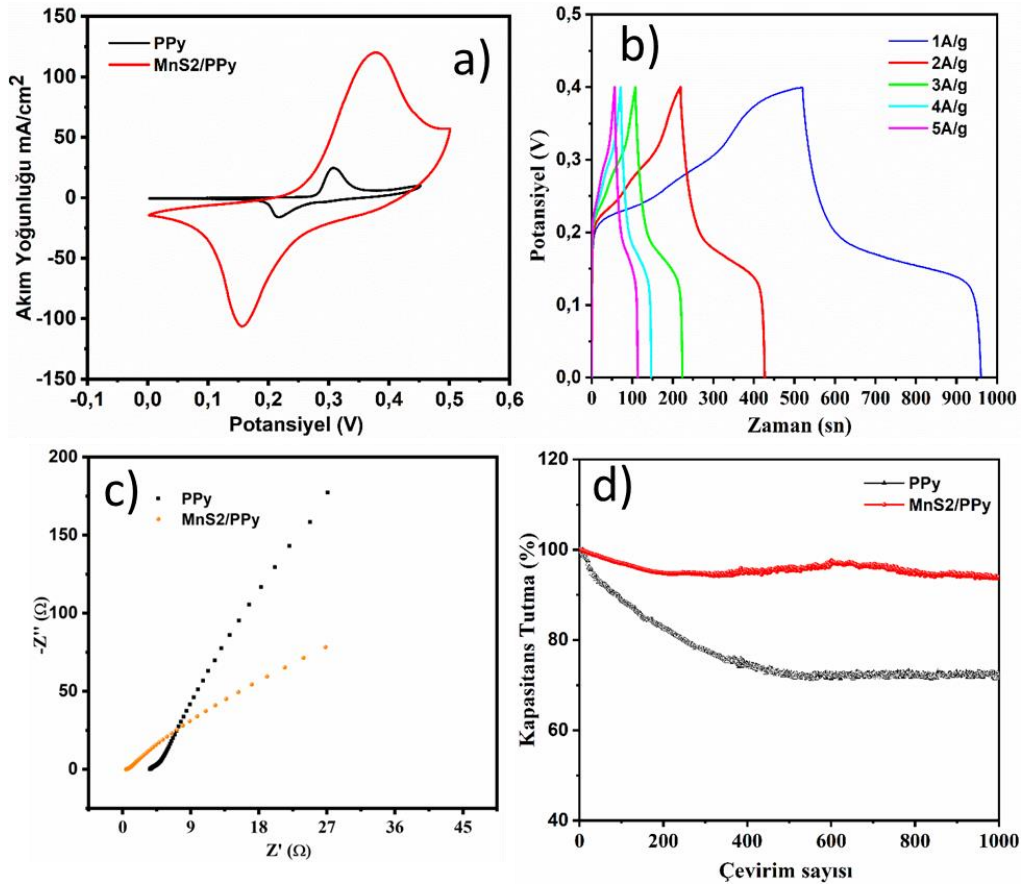
SC'lerin pratik uygulamaları için, çevirim sayısına karşın kapasite tutma, dikkate alınması gereken önemli bir parametredir. Şekil 10e'de görüldüğü üzere, 1000 çevirimden sonra PPy'nin spesifik kapasitansı ilk değerinden %72'ye düşerken, FeS<sub>2</sub>@PPy nanokompozitinininki ise, %94 olmuştur. PPy matriksine FeS<sub>2</sub>'nin girmesi sadece elektrokimyasal aktiviteyi arttırmamış aynı zamanda çevirim kararlılığını da ciddi oranda arttırmıştır.



Şekil 4.10: a) PPy ve FeS<sub>2</sub>@PPy'nin CV, b) PPy ve c) FeS<sub>2</sub>@PPy'nin farklı akım yoğunluklarındaki GCD eğrileri, d) EIS ve e) çevrim sayısına karşı kapasitans kararlılıkları

Şekil 4.11a'da görüldüğü üzere, PPy polimerinin oksidasyon ve redüksiyon pik akım yoğunlukları 25 ve 17 mA/cm<sup>2</sup> olurken, polimer matrisi içerisine MnS<sub>2</sub> girmesi sonucu pik akım yoğunlukları, sırasıyla, 121 ve 107 mA/cm<sup>2</sup>'ye ulaşmıştır. Dahası, redoks pik konumları değişerek pik arası mesafe PPy'e göre ciddi bir artış göstermiştir. Bu da MnS<sub>2</sub> metal sülfürün PPy'nin elektron transfer oranını ve hızını ayrıca kapasitesini ciddi bir şekilde

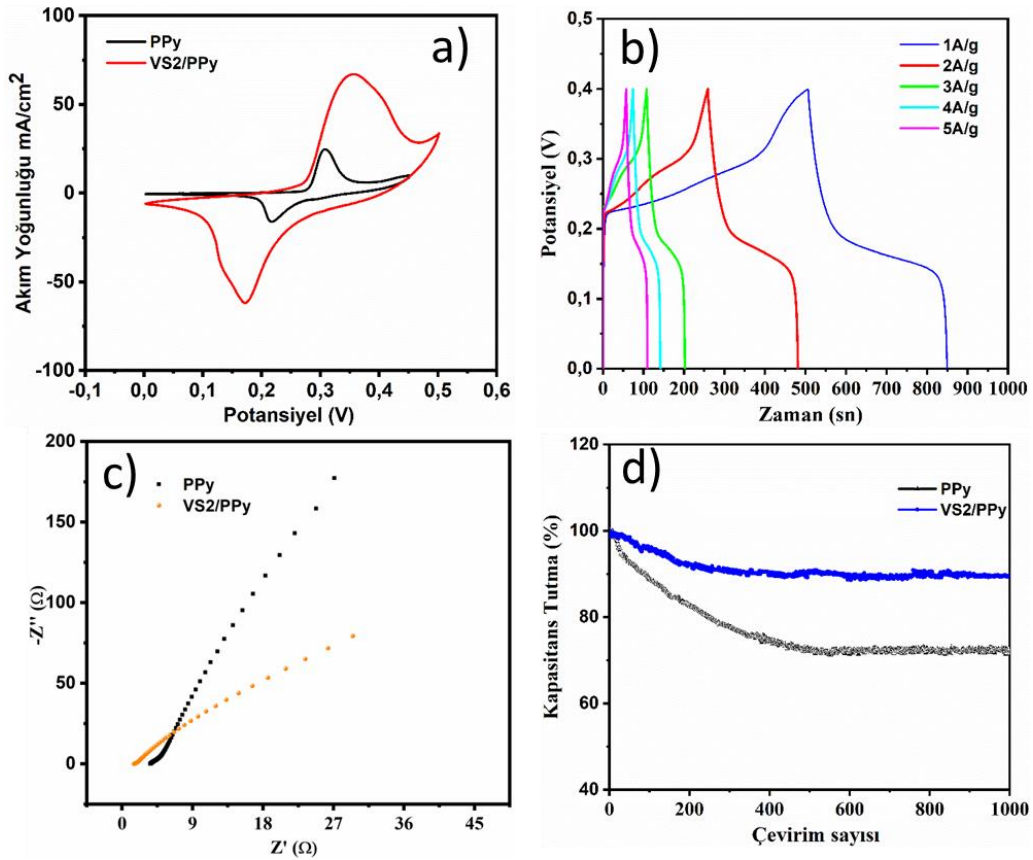
arttırdığına işaret etmektedir. Bu iyileşmeler, aktif yüzey alanının genişlemesine ve elektriksel iletkenliğin artmasına, bunun sonucunda da elektron transfer kinetiklerinin iyileşmesine atfedilebilir. Şekil 4.11b’de sergilenen GCD eğrilerinden, 1 A/g akım yoğunluğunda, PPy’nin  $C_s$ ,  $E_d$  ve  $P_d$  değerleri 197 F/g, 4.37 W/kg ve 199.5 Wh/kg olurken,  $MnS_2@PPy$  nanokompozitinin ise sırasıyla, 1102 F/g, 24.5 W/kg ve 200 Wh/kg’dır. Şekil 4.11c’de verilen Nyquist eğrileri incelendiğinde ise,  $MnS_2@PPy$  nanokompoziti PPy’ye kıyasla daha düşük  $R_{ct}$ ,  $R_s$  ve  $W$  değerlerine sahip olduğu görülmektedir ki bu da polimer matrisine  $MnS_2$ ’nin girmesi elektron transfer dinamiklerini kayda değer bir şekilde arttırdığına işaret etmektedir. Şekil 4.11d’ye bakıldığında, PPy 1000 çevrimden sonra %72 kapasitans tutma gösterirken,  $MnS_2@PPy$  nanokompoziti ise %95 olarak sergilemiştir.



Şekil 4.11: a) PPy ve  $MnS_2@PPy$ ’nin CV, b)  $MnS_2@PPy$ ’nin farklı akım yoğunluklarındaki şarj/deşarj, c) EIS ve d) çevrim sayısına karşı kapasitans kararlılıkları

Şekil 4.12’de görüldüğü üzere, PPy polimerinin oksidasyon ve redüksiyon pik akım yoğunlukları 25 ve 17 mA/cm<sup>2</sup> olurken, polimer matrisi içerisine  $VS_2$  girmesi sonucu pik akım yoğunlukları, sırasıyla, 67 ve 62 mA/cm<sup>2</sup>’ye yükselmiştir. Dahası, redoks pik

konumları değişerek pik arası mesafe PPy'e göre ciddi bir artış göstermiştir. Bu da VS<sub>2</sub> metal sülfürün PPy'nin elektron transfer kinetiklerini ve kapasitesini büyük bir oranda arttırdığına işaret etmektedir. Bu iyileşmeler, aktif yüzey alanının genişlemesine ve elektriksel iletkenliğin artmasına bunun sonucunda da elektron transfer direncinin düşmesine atfedilebilir. Şekil 4.12b'de sergilenen GCD eğrilerinden, 1 A/g akım yoğunluğunda, PPy'nin C<sub>s</sub>, E<sub>d</sub> ve P<sub>d</sub> değerleri 197 F/g, 4.37 W/kg ve 199.5 Wh/kg olurken, VS<sub>2</sub>/PPy nanokompozitinin ise sırasıyla, 862 F/g, 19.16 W/kg ve 200 Wh/kg'dır. Şekil 18c'de verilen Nyquist eğrileri incelendiğinde ise, VS<sub>2</sub>@PPy nanokompoziti PPy'ye kıyasla daha düşük R<sub>ct</sub>, R<sub>s</sub> ve W değerlerine sahip olduğu görülmektedir ki bu da polimer matrisine MnS<sub>2</sub>'nin girmesi elektron transfer dinamiklerini kayda değer bir Şekilde arttırdığına işaret etmektedir. Şekil 4.12d'ye bakıldığında, PPy 1000 evirimden sonra %72 kararlılık gösterirken, VS<sub>2</sub>@PPy nanokompoziti ise %90 olarak sergilemiştir. Bu yüzden, VS<sub>2</sub>'nin polimer matrisine girmesi sayesinde redoks reaksiyonları boyunca nanokompozitin kararlılığı artmış olduğu söylenebilir.



Şekil 4.12: a) PPy ve VS<sub>2</sub>@PPy'nin CV, b) VS<sub>2</sub>@PPy'nin farklı akım yoğunluklarındaki şarj/deşarj, c) EIS ve d) evirim sayısına karşı kapasitans kararlılıkları

## 5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu tez çalışmasında,  $XS_2$  (X:  $V^{+4}$ ,  $Mn^{+4}$  ve  $Fe^{+4}$ ) metal sülfürleri, mikro dalga yönteminde başarılı bir şekilde sentezlenmiş ve elektropolimerizasyon yöntemiyle  $XS_2@PPy$  nanokompozitleri nikel köpük üzerine sentezlenmiştir. Elde edilen metal sülfürler, XRD, TGA, EDS ve dört nokta iletkenlik ile analiz edilmiştir. Sonuçlardan, her üç metal sülfürün ekstra tavlama yapılmadan çok kısa bir sürede yüksek bir kristal yapıda ve saflıkta mikrodalga yöntemi ile sentezlenebileceği görülmüştür. Gerçekleştirilen FTIR ve SEM analizlerinden,  $XS_2@PPy$  nanokompozitlerinin oluştuğu gözlemlenmiştir. Nanokompozit sistemine metal sülfürlerin girmesi sonucu PPy polimerinin çekirdeklenme ve büyüme kinetikleri farklılaşarak spesifik yüzey alanı genişlemiştir. Bunun sonucunda, farklı yüzey morfolojileri elde edilmiştir. Daha sonra, sentezlenen PPy ve  $XS_2@PPy$  nanokompozitlerin elektrokimyasal karakterizasyonları yapılmıştır. Elde edilen elektrokimyasal parametreler Tablo 5.1’de sergilenmiştir. Tablo 5.1’den görüleceği üzere, PPy matrisine metal sülfürlerin girmesi sonucu oluşan nanokompozit yapının yüzey alanının genişlemesi ve elektronik iletkenliğinin artması sayesinde elektron transfer oranları ve hızları dramatik bir şekilde artmaktadır. Bunun sonucunda, spesifik kapasitans, enerji yoğunluğu ve çevirim kararlılığı gibi parametreler ciddi bir oranda iyileşmektedir. Nanokompozitleri kendi aralarında kıyaslayacak olursak; Tablo 5.1’den de anlaşılacağı üzere en iyi performansı  $FeS_2@PPy$  nanokompoziti sergilerken en düşüğünü  $VS_2@PPy$  göstermiştir.

Tablo 5.1: Üretilen elektrotların elektrokimyasal parametreleri

Elektrot	$J_{ox}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	$J_{red}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	$C_s$ (F/g)	$E_d$ (W/kg)	$P_d$ (Wh/kg)	Kararlılık (%)
PPy	25	17	197	4.37	199.5	72
$FeS_2@PPy$	147	132	1495	33.2	199.8	94
$MnS_2@PPy$	121	107	1102	24.5	200	95
$VS_2@PPy$	67	62	862	19.2	200	90

Sonuç olarak, bu çalışmadan elde edilen sonuçlar ışığında özellikle  $FeS_2@PPy$  yapılı nanokompozitin SC uygulaması için ümit verici bir aday olduğu açıkça görülmektedir. Ancak, üç elektrotlu sıvı ortamda test sayısı ve süresinin kısıtlı olmasından dolayı söz konusu malzemelerin ticari bir ürüne dönüşebilmesi için SC prototipleri üretilerek başta kararlılık olmak üzere diğer elektrokimyasal özelliklerinin test edilmesi önerilmektedir.

## KAYNAKLAR

- Arbizzani, C., Mastragostino, M. ve Soavi, F. (2001). New trends in electrochemical supercapacitors. *Journal of Power Sources*, 100 (1-2) 164–170.
- Attia, S. Y., Barakat, Y. F., Hassan, H. H. ve Mohamed, S. G. (2020). A single-step synthesis and direct growth of microspheres containing the nanoflakes-like structure of  $Zn_{0.76}Co_{0.24}S$  as a high-performance electrode for supercapacitors, *Journal of Energy Storage*, 29: 101349.
- Biswas, S., Kar, S. ve Chaudhuri, S. (2007). Growth of different morphological features of micro and nanocrystalline manganese sulfide via solvothermal process. *Journal of Crystal Growth*, 299 (1): 94-102.
- Chauhan, H., Singh, M. K., Hashmi, S. A. ve Deka, S. (2015). Synthesis of surfactant-free SnS nanorods by a solvothermal route with better electrochemical properties towards supercapacitor applications. *RSC Advances*, 5 (22): 17228-17235.
- Chen, H., Hu, L., Chen, M., Yan, Y. ve Wu, L. (2014). Nickel–cobalt layered double hydroxide nanosheets for high-performance supercapacitor electrode materials. *Advanced Functional Materials*, 24 (7): 934-942.
- Chen, K., Song, S., Liu, F. ve Xue, D. (2015). Structural design of graphene for use in electrochemical energy storage. *Chemical Society Reviews*, 44 (17): 6230-6257.
- Cheng, S., Shi, T., Chen, C., Zhong, Y., Huang, Y., Tao, X., Li, J., Liao, G. ve Tang, Z. (2017). Construction of porous  $CuCo_2S_4$  nanorod arrays via anion exchange for high-performance asymmetric supercapacitor. *Scientific Reports*, 7 (1): 6681.
- Chmiola, J., Largeot, C., Taberna, P., Simon, P. ve Gogotsi, Y. (2008). Desolvation of ions in subnanometer pores and its effect on capacitance and double-layer theory. *Angewandte Chemie International Edition*, 47 (18): 3392-3395.
- Conway, B. E. (1991). Transition from supercapacitor to battery behavior in electrochemical energy storage. *Journal of the Electrochemical Society*, 138 (6) 1539–1548.
- Conway, B. E. (1999). *Electrochemical Supercapacitors: Scientific Fundamentals and Technological Applications*. 1. Ed., Springer Science + Business Media LLC, New York, 698 s.
- Davies, A. ve Yu, A. (2011). Material advancements in supercapacitors: from activated carbon to carbon nanotube and graphene. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 89 (6): 1342-1357.
- Dong, X., Shen, W., Gu, J., Xiong, L., Zhu, Y., Li, H. ve Shi, J. (2006).  $MnO_2$ -embedded-in-mesoporous-carbon-wall structure for use as electrochemical capacitors. *The Journal of Physical Chemistry B*, 110 (12): 6015-6019.



- Dong, Y., Wu, Z., Ren, W., Cheng, H. ve Bao, X. (2017). Graphene: a promising 2D material for electrochemical energy storage. *Science Bulletin*, 62 (10): 724-740.
- Frackowiak, E. ve Beguin, F. (2001). Carbon materials for the electrochemical storage of energy in capacitors. *Carbon*, 39 (6): 937–950.
- Genc, R., Alas, M. O., Harputlu, E., Repp, S., Kremer, N., Castellano, M., Colak, S. G., Ocakoglu, K. ve Erdem, E. (2017). High-capacitance hybrid supercapacitor based on multi-colored fluorescent carbon-dots. *Scientific Reports*, 7: 11222.
- Gogotsi, Y. ve Penner, R. M. (2018). Energy storage in nanomaterials - capacitive, pseudocapacitive, or battery-like?. *ACS Nano*, 12 (3): 2081-2083.
- Heiba, Z. K., Mohammed, M. B., Ahmed, S. I., El-naggar, A. M. ve Albassam, AA. (2020). Effect of composition ratio on the structural and optical properties of MnS@ZnS nanocomposites. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 31: 14746-14755.
- Huo, W., Zhang, X., Liu, X., Liu, H., Zhu, Y., Zhang, Y., Ji, J., Dong, F. ve Zhang, Y. (2020). Construction of advanced 3D Co<sub>3</sub>S<sub>4</sub>@PPy nanowire anchored on nickel foam for high-performance electrochemical energy storage. *Electrochimica Acta*, 334: 135635.
- Jiang, J., Li, Y., Liu, J., Huang, X., Yuan, C. ve Lou, X. W. D. (2012). Recent advances in metal oxide-based electrode architecture design for electrochemical energy storage. *Advanced Materials*, 24 (38): 5166-5180.
- Kandalkar, S. G., Dhawale, D.S., Kim, C. ve Lokhande, C. D. (2010). Chemical synthesis of cobalt oxide thin film electrode for supercapacitor application. *Synthetic Metals*, 160 (11-12): 1299–1302.
- Khabbaz, M. ve Entezari, M. H. (2016). Simple and versatile one-step synthesis of FeS<sub>2</sub> nanoparticles by ultrasonic irradiation. *Journal of Colloid and Interface*, 470: 204-210.
- Krishnamoorthy, K., Pazhamalai, P., Veerasubramani, G. K. ve Kim, S. J. (2016a). Mechanically delaminated few layered MoS<sub>2</sub> nanosheets based high performance wire type solid-state symmetric supercapacitors. *Journal of Power Sources*, 321: 112 -119.
- Krishnamoorthy, K., Thangavel, S., Veetil, J. C., Raju, N., Venugopal, G. ve Kim, S. J. (2016b). Graphdiyne nanostructures as a new electrode material for electrochemical supercapacitors. *International Journal of Hydrogen Energy*, 41 (3): 1672-1678.
- Kar, S. ve Chaudhuri, S. (2004). Solvothermal synthesis of nanocrystalline FeS<sub>2</sub> with different morphologies. *Chemical Physics Letters*, 398 (1-3): 22-26.

- Kumar, S., Riyajuddin, S., Afshan, M., Aziz, S. T., Maruyama, T. ve Ghosh, K. (2021). In-situ growth of urchin manganese sulfide anchored three-dimensional graphene ( $\gamma$ -MnS@3DG) on carbon cloth as a flexible asymmetric supercapacitor. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 12 (28): 6574-6581.
- Lai, C., Lu, M. ve Chen, L. (2012). Metal sulfide nanostructures: synthesis, properties and applications in energy conversion and storage. *Journal of Materials Chemistry*, 22 (1): 19-30.
- Largeot, C., Portet, C., Chmiola, J., Taberna, P., Gogotsi, Y. ve Simon, P. (2008). Relation between the ion size and pore size for an electric double-layer capacitor. *Journal of the American Chemical Society*, 130 (9): 2730-2731.
- Li, X., Zhang, M., Wu, L., Fu, Q. ve Gao, H. (2019). Annealing temperature dependent ZnCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanosheet arrays supported on Ni foam for high-performance asymmetric supercapacitor. *Journal of Alloys and Compounds*, 773: 367-375.
- Liang, W., Lei, J. ve Martin, C. R. (1992). Effect of synthesis temperature on the structure, doping level and charge-transport properties of polypyrrole. *Synthetic Metals*, 52 (2): 227-239.
- Liang, X., Liu, Y., Wen, Z., Huang, L., Wang, X. ve Zhang, H. (2011). A nano-structured and highly ordered polypyrrole-sulfur cathode for lithium-sulfur batteries. *Journal of Power Sources*, 196 (16): 6951-6955.
- Liu, S., Mao, C., Niu, Y., Yi, F., Hou, J., Lu, S., Jiang, J., Xu, M. ve Li, C. (2015a). Facile synthesis of novel networked ultralong cobalt sulfide nanotubes and its application in supercapacitors. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 7 (46): 25568-25573.
- Liu, S., Hui, K. S. ve Hui, K. N. (2015b). 1 D hierarchical MnCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanowire@MnO<sub>2</sub> sheet core-shell arrays on graphite paper as superior electrodes for asymmetric supercapacitors. *Chemnanomat*, 1 (8): 593-602.
- Liu, Y., Hu, P., Liu, H., Song, J., Umar, A. ve Wu, X. (2019). Toward high performance asymmetric hybrid capacitor by electrode optimization. *Inorganic Chemistry Frontiers*, 6 (10): 2824-2831.
- Lu, X., Zhai, T., Zhang, X., Shen, Y., Yuan, L., Hu, B., Gong, L., Chen, J., Gao, Y., Zhou, J., Tong, Y. ve Wang, Z. L. (2012). WO<sub>3-x</sub>@Au@MnO<sub>2</sub> core-shell nanowires on carbon fabric for high-performance flexible supercapacitors. *Advanced Materials*, 24 (7): 938-944.
- Luo, F., Li, J., Yuan, H. ve Xiao, D. (2014). Rapid synthesis of three-dimensional flower-like cobalt sulfide hierarchitectures by microwave assisted heating method for high-performance supercapacitors. *Electrochimica Acta*, 123: 183-189.
- Mariyappan, V., Murugan, K. ve Chen, S. (2021). Solvothermal synthesis of carbon incorporated MnS<sub>2</sub> spheres; high sensing performance towards the detection of furazolidone in bio-fluids. *Journal of Alloys and Compounds*, 882: 160744.

- Meher, S. K., Justin, P. ve Rao, G. R. (2011). Microwave-mediated synthesis for improved morphology and pseudocapacitance performance of nickel oxide. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 3 (6): 2063-2073.
- Middya, S., Layek, A., Dey, A. ve Ray, P. P. (2014). Synthesis of nanocrystalline FeS<sub>2</sub> with increased band gap for solar energy harvesting. *Journal of Materials Science & Technology*, 30 (8): 770-775.
- Morales-Gallardo, M. V., Ayala, A. M., Pal, M., Jacome, M. A. C., Antonio, J. A. T. ve Mathews, N. R. (2016). Synthesis of pyrite FeS<sub>2</sub> nanorods by simple hydrothermal method and its photocatalytic activity. *Chemical Physics Letters*, 600: 93-98.
- Murugan, A. V., Quintin, M., Delville, M., Campet, G. ve Vijayamohanan, K. (2005). Entrapment of poly(3,4-ethylenedioxythiophene) between VS<sub>2</sub> layers to form a new organic-inorganic intercalative nanocomposite. *Journal of Materials Chemistry*, 15 (8): 902-909.
- Niaz, N. A., Shakoor, A., Imran, M., Khalid, N. R., Hussain F., Kanwal, H., Maqsood, M. ve Afzal, S. (2020). Enhanced electrochemical performance of MoS<sub>2</sub>/PPy nanocomposite as electrodes material for supercapacitor applications. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 31: 11336-11344.
- Noori, A., El-Kady, M. F., Rahmanifar, M. S., Kaner, R. B. ve Mousavi, M. F. (2019). Towards establishing standard performance metrics for batteries, supercapacitors and beyond. *Chemical Society Reviews*, 48 (5): 1272-1341.
- Pang, H., Wei, C., Li, X., Li, G., Ma, Y., Li, S., Chen, J. ve Zhang, J. (2014). Microwave-assisted synthesis of NiS<sub>2</sub> nanostructures for supercapacitors and cocatalytic enhancing photocatalytic H<sub>2</sub> production. *Scientific Reports*, 4: 3577.
- Peng, L., Ji, X., Wan, H., Ruan, Y., Xu, K., Chen, C., Miao, L. ve Jiang, J. (2015). Nickel sulfide nanoparticles synthesized by microwave-assisted method as promising supercapacitor electrodes: an experimental and computational study. *Electrochimica Acta*, 182: 361-367.
- Pinero, E. R., Kierzek, K., Machnikowski, J. ve Beguin, F. (2006). Relationship between the nanoporous texture of activated carbons and their capacitance properties in different electrolytes. *Carbon*, 44 (12) 2498–2507.
- Poonam, Sharma, K., Arora, A. ve Tripathi, S. K. (2019). Review of supercapacitors: materials and devices. *Journal of Energy Storage*, 21: 801-825.
- Pramanik, A., Maiti, S., Dhawa, T., Sreemany, M. ve Mahanty, S. (2018). High faradaic charge storage in ZnCo<sub>2</sub>S<sub>4</sub> film on Ni-foam with a hetero-dimensional microstructure for hybrid supercapacitor. *Materialstoday Energy*, 9: 416-427.
- Priya, B. A., Sivakumar, T. ve Venkateswari, P. (2022). Controlled loading of MnS<sub>2</sub> on porous TiO<sub>2</sub> nanosheets for enhanced photocatalytic hydrogen evolution. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 33: 6646-6656.

- Ramachandran, R., Saranya, M., Kollu, P., Raghupathy, B. P. C., Jeong, S. K. ve Grace, A. N. (2015). Solvothermal synthesis of zinc sulfide decorated graphene (ZnS/G) nanocomposites for novel supercapacitor electrodes. *Electrochimica Acta*, 178: 647-657.
- Repp, S., Harputlu, E., Gurgen, S., Castellano, M., Kremer, N., Pompe, N., Wörner, J., Hoffmann, A., Thomann, R., Emen, F. M., Weber, S., Ocakoglu, K. ve Erdem, E. (2018). Synergetic effects of Fe<sup>3+</sup> doped spinel Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub> nanoparticles on reduced graphene oxide for high surface electrode hybrid supercapacitors. *Nanoscale*, 10 (4): 1877-1884.
- Shao, Y., El-Kady, M. F., Sun, J., Li, Y., Zhang, Q., Zhu, M., Wang, H., Dunn, B. ve Kaner, R. B. (2018). Design and mechanisms of asymmetric supercapacitors. *Chemical Reviews*, 118 (18): 9233-9280.
- Simon, P. ve Gogotsi, Y. (2008). Materials for electrochemical capacitors. *Nature Materials*, 7: 845-854.
- Snook, G. A., Kao, P. ve Best, A. S. (2011). Conducting-polymer-based supercapacitor devices and electrodes. *Journal of Power Sources*, 196 (1): 1-12.
- Song, S., Zuo, D., An, C., Zhang, X., Li, J., He, Z., Li, Y. ve Zheng, J. (2020). Self-assembled GeO<sub>x</sub>/Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>x</sub> composites as promising anode materials for lithium ion batteries. *Inorganic Chemistry*, 59 (7): 4711-4719.
- Wang, B., Hu, C. ve Dai, L. (2016). Functionalized carbon nanotubes and graphene-based materials for energy storage. *Chemical Communications*, 52 (100): 14350-14360.
- Wang, F., Xiao, S., Hou, Y., Hu, C., Liu, L. ve Wu, Y. (2013). Electrode materials for aqueous asymmetric supercapacitors. *RSC Advances*, 3 (32): 13059-13084.
- Wang, G., Zhang, L. ve Zhang, J. (2012). A review of electrode materials for electrochemical supercapacitors. *Chemical Society Reviews*, 41 (2): 797-828.
- Wang, Y., Lin, X., Liu, T., Chen, H., Chen, S., Jiang, Z., Liu, J., Huang, J. ve Liu, M. (2018). Wood-derived hierarchically porous electrodes for high-performance all-solid-state supercapacitors. *Advanced Functional Materials*, 28 (52): 1806207.
- Wang, Y., Huang, J., Xiao, Y., Peng, Z., Yuan, K., Tan, L. ve Chen, Y. (2019). Hierarchical nickel cobalt sulfide nanosheet on MOF-derived carbon nanowall arrays with remarkable supercapacitive performance. *Carbon*, 147: 146-153.
- Winter, M. ve Brodd, R. J. (2004). What are batteries, fuel cells and supercapacitors? *Chemical Reviews*, 104 (10): 4245-4270.
- Wu, D., Wang, C., Wu, M., Chao, Y., He, P. ve Ma, J. (2020). Porous bowl-shaped VS<sub>2</sub> nanosheets/graphene composite for high-rate lithium-ion storage. *Journal of Energy Chemistry*, 43: 24-32.

- Xie, L., Sun, G., Su, F., Guo, X., Kong, Q., Li, X., Huang, X., Wan, L., Song, W., Li, K., Lv, C. ve Chen, C. (2016). Hierarchical porous carbon microtubes derived from willow catkins for supercapacitor applications. *Journal of Materials Chemistry A*, 4 (5): 1637–1646.
- Xiong, X., Chen, J., Zhang, D., Li, A., Zhang, J. ve Zeng, X. (2019). Hetero-structured nanocomposites of Ni/co/O/S for high-performance pseudo-supercapacitors. *Electrochimica Acta*, 299: 298-311.
- Xu, T., Li, G., Yang, X., Guo, Z. ve Zhao, L. (2019). Design of the seamless integrated C@NiMn-OH-Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub>/Ni foam advanced electrode for supercapacitors. *Chemical Engineering Journal*, 362: 783-793.
- Yasoda, K. Y., Kumar, S., Kumar, M. S., Ghosh, K. ve Batabyal, S. K. (2021). Fabrication of MnS/GO/PANI nanocomposites on a highly conducting graphite electrode for supercapacitor application. *Materialstoday Chemistry*, 19: 100394.
- Yu, M. ve Feng, X. (2019). Thin-film electrode-based supercapacitors. *Joule*, 3 (2): 338-360.
- Yuan, C., Zhang, X., Su, L., Gao, B. ve Shen, L. (2009). Facile synthesis and self-assembly of hierarchical porous NiO nano/micro spherical superstructures for high performance supercapacitors. *Journal of Materials Chemistry*, 19 (32): 5772-5777.
- Zhang, D., Mai, Y. J., Xiang, J. Y., Xia, X. H., Qiao, Y. Q. ve Tu, J. P. (2012). FeS<sub>2</sub>/C composite as an anode for lithium ion batteries with enhanced reversible capacity. *Journal of Power Sources*, 217: 229-235.
- Zhang, G., Xuan, H., Wang, R., Guan, Y., Li, H., Liang, X., Han, P. ve Wu, Y. (2020). Enhanced supercapacitive performance in Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub>/MnS composites via an ion-exchange process for supercapacitor applications. *Electrochimica Acta*, 353: 136517.
- Zhang, J., Zhang, C., Wang, Z., Zhu, J., Wen, Z., Zhao, X., Zhang, X., Xu, J. ve Lu, Z. (2017). Synergistic interlayer and defect engineering in VS<sub>2</sub> nanosheets toward efficient electrocatalytic hydrogen evolution reaction. *Small*, 14 (9): 1703098.
- Zhang, N., Li, Y., Xu, J., Wei, B., Ding, Y., Amorim, I., Thomas, R., Thalluri, S. M., Liu, Y., Yu, G. ve Liu, L. (2019). High-performance flexible solid-state asymmetric supercapacitors based on bimetallic transition metal phosphide nanocrystals. *ACS Nano*, 13 (9): 10612-10621.
- Zhao, D., Bao, S. Zhou, W. ve Li, H. (2007). Preparation of hexagonal nanoporous nickel hydroxide film and its application for electrochemical capacitor. *Electrochemistry Communications*, 9 (5): 869-874.

## ÖZGEÇMİŞ



