

T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**KULLANILMIŞ LİTYUM İYON PİLLERDEN KOBALT
İÇEREN BİLEŞİKLERİN GERİ KAZANILMASI VE BU
MADDELERİN SÜPERKAPASİTÖRLERDE ELEKTROT
MALZEMESİ OLARAK KULLANIMLARININ
ARAŞTIRILMASI**

Sezgin YAŞA

DOKTORA TEZİ

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

Malzeme Programı

Danışman

Doç. Dr. Metin GENÇTEN

Eş Danışman

Dr. Öğr. Üyesi Burak BİROL

Şubat, 2024

T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**KULLANILMIŞ LİTYUM İYON PİLLERDEN KOBALT
İÇEREN BİLEŞİKLERİN GERİ KAZANILMASI VE BU
MADDELERİN SÜPERKAPASİTÖRLERDE ELEKTROT
MALZEMESİ OLARAK KULLANIMLARININ
ARAŞTIRILMASI**

Sezgin YAŞA tarafından hazırlanan tez çalışması 19.02.2024 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Metalurji ve Malzeme Mühendisliği, Malzeme Programı **DOKTORA TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Doç. Dr. Metin GENÇTEN
Yıldız Teknik Üniversitesi
Danışman

Dr. Öğr. Üyesi Burak BİROL
Yıldız Teknik Üniversitesi
Eş-Danışman

Jüri Üyeleri

Doç. Dr. Metin GENÇTEN, Danışman

Yıldız Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Sibel DAĞLILAR, Üye

Yıldız Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Hale BERBER, Üye

Yıldız Teknik Üniversitesi

Doç. Dr. Mustafa BOYRAZLI, Üye

Fırat Üniversitesi

Dr. Öğr. Üyesi Melih Beşir ARVAS, Üye

İstanbul Üniversitesi

Danışmanım Doç. Dr. Metin GENÇTEN sorumluluğunda tarafımca hazırlanan “Kullanılmış Lityum İyon Pillerden Kobalt İçeren Bileşiklerin Geri Kazanılması ve Bu Maddelerin Süperkapasitörlerde Elektrot Malzemesi Olarak Kullanımlarının Araştırılması” başlıklı çalışmada veri toplama ve veri kullanımında gerekli yasal izinleri aldığımı, diğer kaynaklardan aldığım bilgileri ana metin ve referanslarda eksiksiz gösterdiğimi, araştırma verilerine ve sonuçlarına ilişkin çarpıtma ve/veya sahtecilik yapmadığımı, çalışmam süresince bilimsel araştırma ve etik ilkelerine uygun davrandığımı beyan ederim. Beyanımın aksinin ispatı halinde her türlü yasal sonucu kabul ederim.

Sezgin YAŞA

İmza



Bu çalışma, “Yıldız Teknik Üniversitesi Bilimsel Araştırma Proje Koordinatörlüğü’nün FDK-2023-5814” numaralı projesi ile desteklenmiştir.



Aileme
ve
eşime

TEŞEKKÜR

Doktora çalışmalarım boyunca desteklerini esirgemeyen değerli danışman hocam Metin GENÇTEN'e ve eş danışman hocam Burak BİROL'a çok teşekkür ederim.

Değerli meslektaşım Ozan AYDIN'a ve laboratuvardaki arkadaşlarıma çok teşekkür ediyorum.

Mustafa ÇİĞDEM hocama ve bugüne kadarki eğitim hayatım boyunca emeği geçen tüm hocalarıma ve teşekkür etmek istiyorum.

Son olarak değerli anneme, abime ve eşime bana desteklerinden dolayı çok teşekkür ediyorum. Yazmış olduğum bu doktora tezini, daha sonra babasına ithaf edeceği bir doktora tezi olması ümidiyle kızım Zeynep Mira'ya ithaf ediyorum.

Sezgin YAŞA

İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR	v
SİMGE LİSTESİ	ix
KISALTMA LİSTESİ	x
ŞEKİL LİSTESİ	xi
TABLO LİSTESİ	xiv
ÖZET	xv
ABSTRACT	xvii
1 GİRİŞ	1
1.1 Literatür Özeti.....	1
1.2 Tezin Amacı.....	2
1.3 Hipotez.....	2
2 LİTYUM İYON PİLLER	3
2.1 LCO Tipi Piller	4
2.1.1 LCO Tipi Pillerin Geri Dönüşümü	5
2.1.2 LCO'nun Hidrometalurjik Geri Dönüşümü	6
3 SÜPERKAPASİTÖRLER	8
3.1 Süperkapasitör Türleri.....	9
3.1.1 Elektrokimyasal Çift Katmanlı Kapasitör	9
3.1.2 Pseudokapasitörler (Sözde Kapasitörler)	10
3.1.3 Hibrit Süperkapasitörler	11
3.2 Süperkapasitörlerde Kullanılan Elektrot Malzemeleri.....	11
3.2.1 Elektrokimyasal Çift Katmanlı Kapasitör Elektrot Malzemeleri	12
3.2.2 Sözde Kapasitif Elektrot Malzemeleri	12
3.3 Süperkapasitörler için Elektrolitler	13
3.4 Kobalt Hidroksit, Kobalt Oksit ve Kobalt Sülfürün Süperkapasitör Elektrot Malzemesi Olarak Kullanımı	13
4 DENEYSEL ÇALIŞMALAR	19
4.1 Deneylerde Kullanılan Hammadde ve Kimyasallar.....	19
4.2 Karakterizasyonda Kullanılan Ekipmanlar	19
4.3 Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Ekipmanlar	20
4.4 Liç İşlemleri	21
4.4.1 Sülfürik Asit ile Liç İşlemi	21
4.4.2 Nitrik Asit ile Liç İşlemi	22

4.5 Geri Dönüşüm ile CoS Çöktürme İşlemi	22
4.6 Co(OH) ₂ Çöktürme İşlemi ve Co ₃ O ₄ Üretimi.....	22
4.7 Geri Dönüşüm ile Üretilen Co _x S _y İşlemi	23
4.8 Klor Katkılı Grafen Oksit Üretimi	23
4.9 Elektrokimyasal Karakterizasyon	24
4.9.1 R-CoS ile Elektrotların Hazırlanması ve DPTAS Üretimi	24
4.9.2 Co(OH) ₂ ve Co ₃ O ₄ ile Elektrotların Hazırlanması ve DPTAS Üretimi	25
4.9.3 R-Co _x S _y ve KK-GO ile Elektrotların Hazırlanması ve DPTAS Üretimi	26
4.10 Elektrokimyasal Karakterizasyon	27
5 SONUÇLAR VE TARTIŞMA	29
5.1 Hammadde Hazırlama İşlemleri	29
5.2 R-CoS Üretimi ve Karakterizasyonu	29
5.2.1 Liç ve Çöktürme	29
5.2.2 XRD Analizi	31
5.2.3 XPS Analizi	32
5.2.4 Tane Boyutu, Yüzey Alanı ve Porozite Ölçümü	32
5.2.5 SEM ve FE-SEM Görüntüleri	33
5.3 Co(OH) ₂ , Co ₃ O ₄ -450 ve Co ₃ O ₄ -1000 Üretimi ve Karakterizasyonu.....	35
5.3.1 Liç ve Çöktürme	35
5.3.2 Co(OH) ₂ 'nin TGA/DTA Analizi	36
5.3.3 LCO, Co(OH) ₂ , Co ₃ O ₄ -450 ve Co ₃ O ₄ -1000'in XRD Analizi.	37
5.3.4 XPS Analizi	38
5.3.5 Grafit Folyo, Co(OH) ₂ , Co ₃ O ₄ -450 ve Co ₃ O ₄ -1000'in Raman Analizi.	40
5.3.6 Grafit Folyo, Co(OH) ₂ , Co ₃ O ₄ -450 ve Co ₃ O ₄ -1000'ün Morfolojik Analizi	41
5.3.7 Co(OH) ₂ , Co ₃ O ₄ -450 ve Co ₃ O ₄ -1000 Yüzey Alanı ve Porozite Analizleri	42
5.4 R-Co _x S _y Üretim ve Karakterizasyonu.....	42
5.4.1 Liç ve Çöktürme	42
5.4.2 XRD Analizi	43
5.4.3 DSC/TGA Analizi	43
5.4.4 XPS Analizi	44
5.4.5 FT-IR Analizi	45
5.4.6 Yüzey Alanı ve Porozite Ölçümleri	46

5.5	KK-GO üretimi ve Karakterizasyonu	47
5.5.1	FT-IR Analizi	47
5.5.2	XPS Analizi	47
5.5.3	Morfolojik Analiz	48
5.5.4	Yüzey Alanı ve Porozite Ölçümleri	49
5.6	R-CoS Kullanılarak Üretilen DPTAS'ların Elektrokimyasal Karakterizasyonu	49
5.7	R-Co _x S _y ve KK-GO Kullanılarak Üretilen DPTAS'ların Elektrokimyasal Karakterizasyonu	58
5.8	Co(OH) ₂ , Co ₃ O ₄ -450 ve Co ₃ O ₄ -1000 Kullanılarak Üretilen DPTAS'ların Elektrokimyasal Karakterizasyonu	64
6	SONUÇ	71
	KAYNAKÇA	75
	TEZDEN ÜRETİLMİŞ YAYINLAR	91

SİMGE LİSTESİ

°	Derece
μ	Mikro
W	Watt
P	Güç Yoğunluğu
E	Enerji Yoğunluğu
%	Yüzde



KISALTMA LİSTESİ

AK	Aktif Karbon
AS	Asetilen Siyahı
BET	Brunauer–Emmett–Teller
CV	Dönüşümlü Voltametri
cm	Santimetre
DSC	Diferansiyel Taramalı Kalorimetre
DTA	Diferansiyel Termal Analiz
DPTAS	Düğme PİL Tipi Asimetrik Süperkapsitör
EDLC	Elektrokimyasal Çift Katmanlı Kapasitör
EIS	Elektrokimyasal Empedans Spektrometrisi
F	Farad
FE-SEM	Alan Emisyon Taramalı Elektron Mikroskobu
FT-IR	Fourier Dönüşümü Kızılötesi Spektroskopisi
g	Gram
GCD	Galvanostatik Şarj-Deşarj
GO	Grafen Oksit
GT	Grafit Tozu
KK	Karbon Karası
KK-GO	Klor Katkılı Grafen Oksit
LCO	Lityum Kobalt Oksit
mF	Milifarad
ml	mililitre
M	Molar
NMP	N-metil-2-pirolidon
PVDF	Poliviniliden Florür
rGO	İndirgenmiş Grafen Oksit
s	Saniye
R-CoS	Geri Dönüşüm ile Üretilen CoS
R-Co _x S _y	Geri Dönüşüm ile Üretilen Co _x S _y
TGA	Termogravimetri Analiz
XPS	X-Işını Fotoelektron Spektroskopisi
XRD	X-Işını Difraksiyonu

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 2.1	LCO tipi lityum iyon pil şematik gösterimi [41]	5
Şekil 3.1	Farklı türdeki enerji depolama cihazları için Ragone grafikleri [54,55].....	9
Şekil 3.2	Elektrokimyasal çift katmanlı kapasitörlerde Şarj ve deşarj durumu şematik gösterimi [58].	10
Şekil 3.3	Sözde kapasitör şematik gösterimi (M: metal atomunu ifade etmektedir) [60].11	
Şekil 4.1	Film aplikatörü.....	20
Şekil 4.2	Pil kapatma cihazı	21
Şekil 4.3	Klor katkılı grafen oksit üretimi	24
Şekil 5.1	Kullanılmış Li-iyon pilden sağlanan LiCoO ₂ tozunun XRD analizi ..	29
Şekil 5.2	a) 0,05, 0,1, 0,5, 1,0 M H ₂ SO ₄ ve hacimce %10,3 H ₂ O ₂ konsantrasyonundan oluşan çözeltilerde ve b) H ₂ SO ₄ ve hacimce %10,3 H ₂ O ₂ 'den oluşan çözeltide farklı liç sürelerinde Co ²⁺ iyonları için liç verimleri.....	31
Şekil 5.3	R-CoS tozunun XRD analizi.....	31
Şekil 5.4	a) R-CoS'un Co2p ve b) S2p XPS spektrumları	32
Şekil 5.5	Öğütülmüş R-CoS tozunun tane boyutu dağılımı.....	33
Şekil 5.6	(a) Kullanılmış Li-iyon pillerin katodundan geri kazanılan R-CoS'nin 5000 ^x büyütülmüş SEM görüntüsü, (b) R-CoS'un incelenen bölgesinin element haritalaması, (c) kobalt atomlarının elementel haritalaması ve (d) kükürt atomlarının elementel haritalaması.....	34
Şekil 5.7	(a) 50000 ^x büyütmede (K90) kaplı grafit folyonun FE-SEM görüntüleri, b) K90 için FE-SEM'de elementel haritalaması incelenen bölge, c) K90 DPTAS'ın katot elektrodundaki kükürt atomlarının elementel haritalaması, d) K90'daki DPTAS'ın katot elektrodundaki kobaltın elementel haritalaması (e) grafit toz kaplı grafit folyo için FE-SEM'de elementel haritalaması incelenen bölge ve f) karbon atomlarının elementel haritalaması	35
Şekil 5.8	a) %10 H ₂ O ₂ içeren 0,5 M HNO ₃ 'teki kobaltın zamana bağlı liç verimliliği. b) %10 H ₂ O ₂ içeren 1 M HNO ₃ 'teki kobaltın zamana bağlı liç verimliliği.....	36
Şekil 5.9	Co(OH) ₂ 'nin TGA/DTA termogramı.....	37
Şekil 5.10	a) LCO, b) Co(OH) ₂ , c) Co ₃ O ₄ -450 ve d) Co ₃ O ₄ -1000'in XRD patternleri	38
Şekil 5.11	Co(OH) ₂ tozu XPS spektrumları a) Co2p, b) O1s	39
Şekil 5.12	Co ₃ O ₄ -450 tozu XPS spektrumları a) Co2p, b) O1s	39

Şekil 5.13	a) Graphite foil, b) $\text{Co}(\text{OH})_2$, c) Co_3O_4 -450 and d) Co_3O_4 -1000'in Raman spektrumları	40
Şekil 5.14	5000 ve 20000 büyütmedeki SEM Görüntüleri (a) Grafit folyo yüzeyinin b) $\text{Co}(\text{OH})_2$, c) Co_3O_4 -450 ve d) Co_3O_4 -1000.....	41
Şekil 5.15	Üretilen $\text{R-Co}_x\text{S}_y$ 'nin XRD patterni.....	43
Şekil 5.16	Üretilen $\text{R-Co}_x\text{S}_y$ tozunun DSC/TGA garfıği	44
Şekil 5.17	a) $\text{R-Co}_x\text{S}_y$ 'nin $\text{Co}2p$ ve b) $\text{S}2p$ XPS spektrumları	45
Şekil 5.18	$\text{R-Co}_x\text{S}_y$ 'nin FT-IR spektrumları.....	45
Şekil 5.19	$\text{R-Co}_x\text{S}_y$ tozunun FE-SEM görüntüleri ve elementel analizi.....	46
Şekil 5.20	KK-GO'nun FT-IR spektrumları	47
Şekil 5.21	KK-GO a) C 1s, b) O 1s and c) Cl 1s XPS spektrumu.....	48
Şekil 5.22	KK-GO tozunun FE-SEM görüntüleri and elementel haritalaması	49
Şekil 5.23	Farklı potansiyel aralıklarda ve 50 mV.s^{-1} tarama hızında, K80 kodlu DPTAS'ın dönüşümlü voltamogram testleri.....	50
Şekil 5.24	a) K60, b) K70, c) K80 ve d) K90'ın -1,0 V ile 1,0 V arasındaki farklı tarama hızlarında dönüşümlü voltamogram testleri.....	51
Şekil 5.25	a) K60'ın kapasitansının 1000 döngü boyunca değişimi b) 1. ve 1000 döngü dönüşümlü voltamogramları	52
Şekil 5.26	a) K70'in kapasitansının 1000 döngü boyunca değişimi b) 1. ve 1000 döngüdeki dönüşümlü voltamogramları	52
Şekil 5.27	a) K80'nin kapasitansının 1000 döngü boyunca değişimi b) 1. ve 1000 döngüdeki. Dönüşümlü voltamogramları	52
Şekil 5.28	a) K90'nin kapasitansının 1000 döngü boyunca değişimi b) 1. ve 1000 döngüdeki dönüşümlü voltamogramları	53
Şekil 5.29	EIS spektrumlarının yerleştirilmesi için kullanılan eşdeğer devre modeli	54
Şekil 5.30	Başlangıç durumu ve 1000 döngüden sonra a) K60, b) K70, c) K80 ve d) K90 süperkapasitörlerinin fit edilmiş EIS spektrumları	56
Şekil 5.31	a) K60, b) K70, c) K80 ve d) K90 kodlu DPTAS'ların farklı akım yoğunluklarında birinci çevrim GCD sonuçları ve e) Üretilen DPTAS'ların 1 A.g^{-1} akım yoğunluğundaki GCD karşılaştırılması....	58
Şekil 5.32	(a) KS/KK-GO%15 kodlu DPTAS'ın 50 mV.s^{-1} tarama hızında potansiyel aralık optimizasyonu, (b) CS/Cl-GO%15 kodlu DPTAS'ın farklı tarama hızlarındaki dönüşümlü voltamogramları (c) KS/KK-GO%30 kodlu DPTAS'ın farklı tarama hızlarındaki dönüşümlü voltamogramları, (d) KS/KK-GO%45 kodlu DPTAS'ın farklı tarama hızlarındaki dönüşümlü voltamogramları testleri, (e) 10 mV.s^{-1} tarama hızında dönüşümlü voltamogramların karşılaştırılması, (f) 50 mV.s^{-1} tarama hızında dönüşümlü voltamogramların karşılaştırılması	59
Şekil 5.33	(a) KS/KK-GO%15 DPTAS'ın GCD testi, (b) KS/KK-GO%30 DPTAS'ın GCD testi, (c) KS/KK-GO%45 DPTAS'ın GCD testi, (d) Farklı DPTAS'ların GCD davranışlarının karşılaştırılması	62

- Şekil 5.34** (a) KS/KK-GO%15 DPTAS'ın 500 mV.s^{-1} tarama hızında 1000 döngü boyunca kapasitansı, (b) KS/KK-GO%15 DPTAS'ın ilk ve 1000. döngüsü, (c) KS/KK-GO%15 süperkapasitörün başlangıç ve 1000 döngü sonrasında EIS grafikleri..... **63**
- Şekil 5.35** (a) Co_3O_4 -450/KK için 50 mV.s^{-1} 'deki potansiyel aralıklar, (b) $\text{Co}(\text{OH})_2$ /KK, (c) Co_3O_4 -450/KK CB//GP, (d) Co_3O_4 -1000/KK kodlu DPTAS'ar için dönüşümlü voltamogramlar (e) 10 mV.s^{-1} (f) 50 mV.s^{-1} 'de süperkapasitörlerin dönüşümlü voltamogramlarının karşılaştırılması **67**
- Şekil 5.36** (a) Co_3O_4 -450/KK kodlu DPTAS'ın 1000 döngü kapasitans değişimi, (b) Co_3O_4 -450/KK kodlu DPTAS'ın için ilk 500. ve 1000. döngüleri için dönüşümlü voltamogramları (c) Co_3O_4 -450/KK kodlu DPTAS'ın için Başlangıç ve 1000 döngüden sonra EIS, (d) Co_3O_4 -450/KK kodlu DPTAS'ın GCD testi..... **68**
- Şekil 5.37** $\text{Co}(\text{OH})_2$ /KK kodlu ve Co_3O_4 -450/KK kodlu DPTAS' ların 1 mA.cm^{-2} akım yoğunluğunda GCD test sonuçları karşılaştırması..... **70**
- Şekil 6.1** Kullanılmış lityum iyon pilden R-CoS üretimi ve süperkapasitöre dönüşümü..... **72**
- Şekil 6.2** $\text{R-Co}_x\text{S}_y$ ve KK-GO katot bileşimli grafit anot bileşimli üretilen DPTAS'ın şematik gösterimi **73**
- Şekil 6.3** Kullanılmış lityum iyon pilden Co_3O_4 üretimi ve süperkapasitöre dönüşümü..... **74**

TABLO LİSTESİ

Tablo 2.1	Li-iyon pillerin bazı elektrotlarının redoks potansiyelleri, teorik spesifik kapasiteleri ve reaksiyon mekanizmaları [34].....	4
Tablo 2.2	LCO pillerinin inorganik asitler ile liçi sonrası geri dönüşümü üzerine bazı çalışmaların özetleri	7
Tablo 3.1	Kobalt içeren bileşiklerin süperkapasitör elektrot bileşiminde kullanıldığı çalışmaların özeti.....	17
Tablo 3.1	Kobalt içeren bileşiklerin süperkapasitör elektrot bileşiminde kullanıldığı çalışmaların özeti (Devam).....	18
Tablo 4.1	R-CoS ile hazırlanan pozitif elektrot bileşimi ve DPTAS numune kodu.....	25
Tablo 4.2	Co(OH) ₂ ve Co ₃ O ₄ ile hazırlanan pozitif elektrot bileşimi ve DPTAS Numune kodu.....	25
Tablo 4.3	R-Co _x S _y ve KK-GO ile üretilen hazırlanan pozitif elektrot bileşimi ve DPTAS Numune kodu	26
Tablo 5.1	Başlangıç durumu ve 1000 döngü sonrası için fit edilmiş EIS spektrumlarının sayısal değerleri	56
Tablo 5.2	DPTAS'ların spesifik kapasitans, ve alansal kapasitans değerleri.....	57
Tablo 5.3	DPTAS'ların alansal kapasitans değerleri.....	61
Tablo 5.4	KS/KK-GO%15 kodlu DPTAS'ın EIS sonuçları (Başlangıç ve 1000 döngüden sonra).....	64
Tablo 5.5	DPTAS'ların dönüşümlü voltamogram teslerine göre alansal kapasitans değerleri.....	66
Tablo 5.6	EIS spektrumlarının başlangıç durumu ve 1000 döngü sonrası için fit edilmiş empedans değerleri.....	69

Kullanılmış Lityum İyon Pillerden Kobalt İçeren Bileşiklerin Geri Kazanılması ve Bu Maddelerin Süperkapasitörlerde Elektrot Malzemesi Olarak Kullanımlarının Araştırılması

Sezgin YAŞA

Metaller ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

Malzeme Programı

Doktora Tezi

Danışman: Doç. Dr. Metin GENÇTEN

Eş-Danışman: Dr. Öğr. Üyesi Burak BİROL

Dünyada enerji depolama sistemlerine olan ihtiyacın hızla arttığı ve kaynakların sınırlı olduğu göz önüne alındığında, kullanılmış enerji depolama sistemlerinin geri dönüşümden yeni ürünlerin geliştirilmesi oldukça önemli bir konu haline gelmektedir. Dünyadaki kaynakların hızla tüketilmesinin, geri dönüşüm yoluyla üretilen malzemelere olan ihtiyacı artıracak bir gerçektir. Bu çalışma kullanılmış lityum iyon pillerden R-CoS, R-Co_xS_y ve Co(OH)₂ gibi yeni malzemelerin geri dönüşüm yoluyla üretimini kapsamaktadır. Bu çalışmada, kullanılmış ticari LiCoO₂ tipi Li-iyon pil (LCO), asimetrik tip süperkapasitör elektrot bileşenleri için yeni malzemeler üretmek amacıyla kullanılmıştır. Öncelikle kullanılmış lityum iyon piller parçalanarak LCO içeren aktif madde alınmış daha H₂O₂ içeren H₂SO₄ çözeltisinde ve H₂O₂ içeren HNO₃ çözeltisinde liç işlemleri yapılmıştır. Çözeltideki Co⁺² iyonları R-CoS, R-Co_xS_y ve Co(OH)₂ formunda çöktürülmüştür. Co(OH)₂ ayrıca 450 °C ve 1000 °C’ de kalsinasyon

işlemlerine tabi tutularak sırasıyla, Co_3O_4 -450 ve Co_3O_4 -1000 malzemeleri üretilmiştir. Üretilen bütün malzemeler süperkapasitör elektrot malzemesi bileşeni olarak kullanılmış ve düğme pil tipi süperkapasitörler DPTAS'lar üretilmiştir. Üretilen DPTAS'ların elektrokimyasal özelliklerini değerlendirmek için GCD, CV ve EIS ölçümleri kullanılmıştır. Pozitif elektrot bileşiminde farklı oranlarda R-CoS kullanılan DPTAS'lar içindeki en yüksek spesifik kapasitans değeri, 1 A.g^{-1} akım yoğunluğunda 70.5 F.g^{-1} olarak K80 kodlu DPTAS'da elde edilmiştir. 1 A.g^{-1} akım yoğunluğunda en yüksek alansal kapasitans değeri ise K80 kodlu DPTAS'da 1277 mF.cm^{-2} olarak belirlenmiştir. K80 kodlu DPTAS ile yapılan uzun döngü testi sonucunda başlangıç kapasitansını %95,3 oranında koruduğu belirlenmiştir. Pozitif elektrot bileşiminde farklı oranlarda R- Co_xS_y ve KK-GO ile hazırlanan DPTAS'lardan en yüksek alansal kapasitans değerinin, KS/KK-GO%15 kodlu DPTAS'da olduğu belirlenmiştir ve bu değer 3 mA.cm^{-2} akım yoğunluğunda 101 mF.cm^{-2} olarak ölçülmüştür. KS/KK-GO%15 kodlu DPTAS ile yapılan 1000 döngü testi sonucunda başlangıç kapasitansının yaklaşık %94 oranında korunduğu belirlenmiştir. $\text{Co}(\text{OH})_2$, Co_3O_4 -450 ve Co_3O_4 -1000 kullanılarak $\text{Co}(\text{OH})_2$ /KK, Co_3O_4 -450/KK ve Co_3O_4 -1000/KK kodlu DPTAS'lar üretilmiştir. Co_3O_4 -450/KK kodlu DPTAS'da, 1 mA.cm^{-2} akım yoğunluğunda 98 mF.cm^{-2} olan en yüksek alansal kapasitans değerine ulaşılmıştır. Co_3O_4 -450/KK kodlu DPTAS ile yapılan 1000 döngü testi sonucunda başlangıç kapasitansını %100'ün üzerinde koruduğu belirlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Lityum İyon Pil, Geri Dönüşüm, Süperkapasitör, Elektrokimyasal Karakterizasyon

Recovery of Cobalt-Containing Compounds From Spent Lithium ion Batteries and Investigation of the Use of These Materials As Electrode Materials in Supercapacitors

Sezgin YAŞA

Department of Metallurgy and Material Engineering

Doctor of Philosophy Thesis

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Metin GENÇTEN

Co-supervisor: Assist. Prof. Dr. Burak BİROL

Considering that the need for energy storage systems is rapidly increasing in the world and resources are limited, it becomes clear that the development of new products from recycling of spent energy storage products is a very important issue. Another fact is that the rapid consumption of resources in the world will increase the need for materials produced through recycling. This study covers the production of new materials such as R-CoS, R-Co_xS_y, and Co(OH)₂ from used lithium ion batteries by recycling. In this study, spent commercial LiCoO₂ (LCO) type Li-ion battery was used to produce new materials for asymmetric type supercapacitor electrode components. First of all, spent lithium ion batteries were disassembled and the active substance containing LCO was taken, and then leaching processes were carried out in H₂SO₄ solution containing H₂O₂ and HNO₃ solutions containing H₂O₂. Co⁺² ions in the solution were precipitated in the form of R-CoS, R-Co_xS_y and Co(OH)₂. Co(OH)₂ was also subjected to calcination processes at 450 °C and 1000 °C to produce Co₃O₄-450 and Co₃O₄-1000

materials, respectively. All produced materials were used as supercapacitor electrode material components and coin cell type supercapacitors CCTSs were produced. GCD, CV and EIS measurements were used to evaluate the electrochemical properties of the produced DPTASs. The highest specific capacitance value among CCTSs using different rates of R-CoS in the positive electrode composition was obtained in the K80 coded CCTS as 70.5 F.g^{-1} at a current density of 1 A.g^{-1} . The highest areal capacitance value at 1 A.g^{-1} current density was determined as 1277 mF.cm^{-2} in CCTS coded K80. As a result of the long cycle test performed with CCTS coded K80, it was determined that it retained its initial capacitance at a rate of 95.3%. It was determined that the highest areal capacitance value of the CCTS prepared with different ratios of R- Co_xS_y and KK-GO in the positive electrode composition was in the CCTS coded KS/KK-GO%15 and this value was Measured as 101 mF.cm^{-2} at a current density of 3 mA.cm^{-2} . As a result of 1000 cycle tests performed with CCTS coded KS/KK-GO%15, it was determined that the initial capacitance was preserved at approximately 94%. CCTS with codes $\text{Co(OH)}_2/\text{KK}$, $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-450/KK}$ and $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-1000/KK}$ were produced using Co(OH)_2 , $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-450}$ and $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-1000}$. In CCTS coded $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-450/KK}$, the highest areal capacitance value of 98 mF.cm^{-2} was reached at a current density of 1 mA.cm^{-2} . As a result of the 1000 cycle test performed with CCTS coded $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-450/KK}$, it was determined that the initial capacitance was preserved over 100%.

Keywords: Lithium ion Battery, Recycling, Supercapacitor, Electrochemical Characterization

1.1 Literatür Özeti

Enerji talebinin hızla arttığı dikkate alındığında enerji kaynaklarının çeşitliliği önemli bir konu haline gelmektedir. Enerji üretiminin yanı sıra enerji depolama sistemleri de gündeme gelen bir konu haline gelmiştir. Bu nedenle elektrokimyasal piller ve elektrokimyasal kapasitörler (süperkapasitörler) bu açıdan kritik öneme sahiptir [1]. Lityum-iyon piller (LIB'ler) günlük yaşamımızda en çok kullanılan enerji depolama teknolojilerinden biridir [2]. Son yıllarda LIB kullanımındaki artış, her yıl büyük miktarda kullanılmış pilin ortaya çıkmasına neden olmaktadır. Bu nedenle bu pillerde kullanılan değerli metallerin etkin bir şekilde geri dönüştürülmesi üzerinde çalışılması gereken önemli bir konu haline gelmiştir [3]. LiCoO_2 (LCO), LiMn_2O_4 (LMN), $\text{Li}(\text{Ni-Co-Mn})\text{O}_2$ (NCM), $\text{Li}(\text{Ni-Co-Al})$ (NCA) ve LiFePO_4 (LFP) gibi lityum iyon pillerin katot bileşiminde kullanılan farklı elektrot malzemeleridir [3–5]. Bu pillerin içerisinde LCO'nun özellikle taşınabilir elektronik cihazlarda kullanılması ve uzun süredir piyasada olması, yığın miktarda kullanılmış LCO tipi pilin ortaya çıkmasına neden olmaktadır [6-9]. LCO geri dönüşümü için kullanılan dikkat çekici yöntemlerden biri asidik çözeltilerde liç işlemidir [10–18]. Ek olarak, LCO liç prosedürlerinde H_2O_2 kullanılarak Co^{+3} iyonları kolayca Co^{+2} iyonlarına indirgenmektedir [19–21]. LCO'nun liç işleminden sonra çözeltideki kobalt iyonları, kobalt hidroksit ($\text{Co}(\text{OH})_2$), kobalt oksit (Co_3O_4), kobalt karbonat ($\text{Co}(\text{CO})_3$), CoS ve kobalt sülfür (Co_xS_y) gibi farklı kobalt bileşikleri olarak geri kazanılabilmektedir [11,22–26]. Geçiş metali bileşikleri, elektrot malzemeleri ve elektrolit iyonları arasındaki tersinir Faradaik reaksiyonlardan yüksek kapasitans sağlayabilir; bu durum, süperkapasitörlerin, karbon bazlı malzemelerden çok daha fazla enerji depolayabilmesine ve iletken polimer esaslı malzemelerden daha iyi elektrokimyasal kararlılık elde edilmesine olanak sağlayabilir [27].

Grafen, karbon atomlarının tek katmanlı 2 boyutlu kafes yapısıyla belirlenen farklı bir morfolojiye sahiptir. Bu, onun erişilebilir yüzey alanını elektro-çift

katmanlı kapasitörlerde kullanılan diğer karbon malzemelerden ayırır [28]. Heteroatom katkılı grafenin daha iyi fizikokimyasal özelliklere sahip olması onu çeşitli uygulamalar için umut verici bir malzeme haline getirmektedir. Mükemmel iletkenlikleri, kimyasal özellikleri ve katmanlı yapısı sayesinde, heteroatom katkılı grafen esaslı malzemeler, süperkapasitörler ve piller için verimli ve son derece kararlı elektrot malzemeleri olarak ön plana çıkmaktadır [29]. Heteroatom katkılı grafen oksitler kronoamperometrik yöntemle tek adımda üretilir [30–32]. Literatürde klor katkılı GO'ların (KK-GO) kronoamperometrik yöntemle üretildiği ve süperkapasitör uygulamalarında kullanıldığına dair çalışmalar bulunmaktadır [30,33].

1.2 Tezin Amacı

Bu tez kapsamında yapılan çalışmaların amacı, kullanılmış LCO tipi lityum iyon pillerden kobalt içeren bileşiklerin geri kazanımı ve geri kazanılan bu bileşiklerin asimetrik tip süperkapasitörün katot elektrot malzemesi bileşiminde kullanımının araştırılmasıdır. Ayrıca elektrokimyasal karakterizasyonlar ile üretilen asimetrik tip süperkapasitörün elektrokimyasal özelliklerinin belirlenmesidir.

1.3 Hipotez

Eğer atık lityum iyon pillerin hem liç işlemleri hem de geri kazanım işlemleri yüksek verim ile gerçekleştirilebilirse yakın bir gelecekte sürdürülebilir lityum iyon pil üretimi mümkün olabilecektir. Bu kapsamda özellikle ileri teknoloji içeren ve düşük maliyetli geri dönüşüm teknolojilerinin sanayiye entegrasyonu hayati bir önem arz etmektedir. Bu tez kapsamında düşük maliyetli inorganik asitler ve indirgeyici olarak bu asitlerle birlikte hidrojen peroksit kullanılarak LCO tipi pillerdeki kobaltın çözeltiye alınma işlemi gerçekleştirilebilecektir. Bu sayede çözeltideki kobalt iyonunun hem oksit hem de sülfür bileşiği olarak geri dönüşümü sağlanabilecektir.

LİTYUM İYON PİLLER

Enerji talebinin hızla arttığı dikkate alındığında enerji kaynaklarının çeşitliliği önemli bir konu haline gelmektedir. Farklı kaynaklardan enerji üretiminin yanı sıra enerjinin depolanmasına olanak sağlayan enerji depolama sistemleri de önemli bir konu olarak gündeme gelmektedir. Bu nedenle, elektrokimyasal piller ve elektrokimyasal kapasitörler (süperkapasitörler) kritik öneme sahiptir [1]. Lityum-iyon piller (LIB'ler) günlük yaşamımızda en çok kullanılan teknolojiler haline gelmiştir [2]. Son yıllarda LIB kullanımındaki artış, her yıl büyük miktarda kullanılmış atık pilin ortaya çıkmasına neden olmaktadır. Bu nedenle bu pillerde kullanılan değerli metallerin etkin bir şekilde geri dönüştürülmesi, üzerinde çalışılması gereken önemli bir konu haline gelmiştir [3].

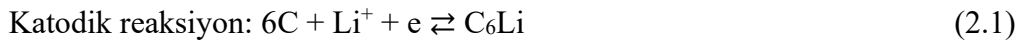
LIB'ler temel olarak elektrotlardan, elektrolitten ve ayırıcı bileşenlerden oluşur. Ticari pillerde anot malzemesi genellikle nano boyutlu grafit kullanılırken katot malzemeleri üretilen pilin temel kimyasını belirlemektedir. Şarj ve deşarj işlemleri sırasında Li^+ iyonları anot üzerindeki genleşmiş grafitte girmekte ve çıkmaktadır. Pilin diğer tarafında (katot) ise Li^+ iyonları elektrolite salınır. Bu noktada lityum iyon pillerde en çok kullanılan katot malzemeleri LiCoO_2 (LCO), LiFePO_4 , LiMn_2O_4 , $\text{LiNi}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{O}_2$ ve $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 'dir [3,34,35]. Farklı tipte katot malzemeleri içeren LIB türlerinin temel reaksiyonları ve pil performansları Tablo 1'de gösterilmiştir [34].

Tablo 2.1 Li-iyon pillerin bazı elektrotlarının redoks potansiyelleri, teorik spesifik kapasiteleri ve reaksiyon mekanizmaları [34]

Katot malzemesi	Reaksiyon mekanizması	Spesifik kapasite mAh.g ⁻¹	Hücre potansiyeli (V)
LiCoO ₂	LiCoO ₂ ↔ CoO ₂ + Li ⁺ + e ⁻	274	3.9
LiFePO ₄	LiFePO ₄ ↔ FePO ₄ + Li ⁺ + e ⁻	170	3.45
LiMn ₂ O ₄	LiMn ₂ O ₄ ↔ 2λ-MnO ₂ + Li ⁺ + e ⁻	148	4.0
LiNi _{0.33} Co _{0.33} Mn _{0.33} O ₂	LiNi _{0.33} Co _{0.33} Mn _{0.33} O ₂ ↔ Ni _{0.33} Co _{0.33} Mn _{0.33} O ₂ + Li ⁺ + e ⁻	278	3.8
LiNi _{0.8} Co _{0.15} Al _{0.05} O ₂	LiNi _{0.8} Co _{0.15} Al _{0.05} O ₂ ↔ Ni _{0.8} Co _{0.15} Al _{0.05} O ₂ + Li ⁺ + e ⁻	279	3.8
Anot malzemesi			
Grafit	6C + Li ⁺ + e ⁻ ↔ LiC ₆	372	0.1

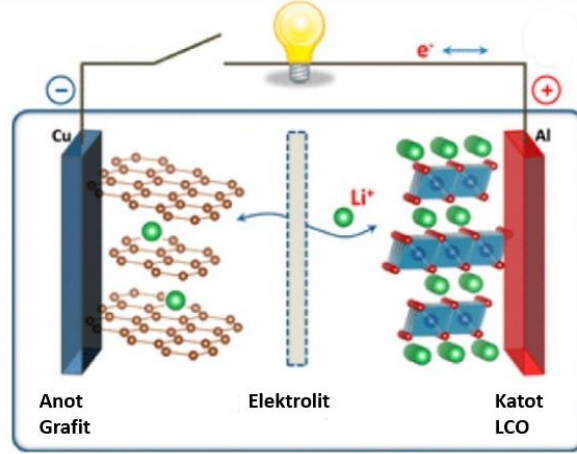
2.1 LCO Tipi Piller

Mizushima ve diğerleri (1981), 1980'lerin başlarında LCO'yu lityum iyon piller için katot malzemesi olarak ilk defa keşfetmişlerdir [36,37]. Lityum iyon pil, yüksek enerji yoğunluğuna sahip, şarj edilebilir bir hücredir. LCO tipi lityum iyon piller pozitif elektrot olarak LCO'nun, negatif elektrot olarak karbonun kullanıldığı ve içerisinde elektrolit ve organik çözücünün bulunduğu bir sistemden oluşmaktadır. İki elektrot, inert bir yalıtım katmanıyla ayrılır. İki elektrottaki kimyasal reaksiyonlar aşağıdaki denklem 2.1 ve 2.2'deki gibi basit bir şekilde ifade edilebilir [38]:



İleri yön şarj reaksiyonudur ve ters yön deşarj reaksiyonudur. LCO, yüksek Li⁺/elektron iletkenliği, ve sıkıştırılmış yoğunluk (4,2 g/cm³), ayrıca yüksek çevrim ömrü ve güvenilirlik gibi diğer katot malzemelerine göre çok sayıda belirgin avantaja sahiptir. LiCoO₂'nin sıkıştırılmış yoğunluğunun Li açısından

zengin katotlardan çok daha büyük olduğu göz önüne alındığında, LCO tipi LIB'ler önemli ölçüde yüksek hacimsel enerji yoğunluğu sergilemekte; bu da taşınabilir cihazlar için enerji depolama sistemleri olarak kullanıldıklarında önemli fayda sağlamaktadır [3,39,40]. LCO tipi lityum iyon pillerin çalışma prensibi şekil 2.1'de gösterilmiştir.



Şekil 2.1 LCO tipi lityum iyon pil şematik gösterimi [41]

2.1.1 LCO Tipi Pillerin Geri Dönüşümü

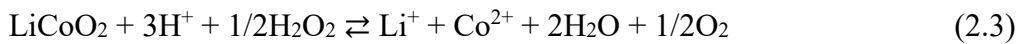
LIB kullanımının son yıllarda hızla artması, her yıl binlerce ton pil atığına neden olmaktadır. Bu pillerin üretiminde kullanılan değerli metaller göz önüne alındığında ilgili atıkların etkin bir şekilde geri dönüştürülmesi önemli bir konu haline gelmektedir [3]. Bu nedenle son atık pillerin geri dönüşümü büyük önem taşımaktadır. Doğrudan geri dönüşüm, pirometalurjik, hidrometalurjik ve piro/hidrometalurjik işlemlerin kombinasyonu şeklinde kategorize edilebilmektedir. Geri dönüşüm ile Metal alaşımları, yüksek saflıkta metaller, ara ürünler, çeşitli hammaddeler, aktif pil malzemelerigibi, ürünlergeri kazanılabilmektedir [42].

Hidrometalurjik prosesler, düşük enerji gereksinimi, yüksek saflıkta ürün ve minimum hava emisyonu nedeniyle kullanılmış LIB'lerin geri dönüşümü için uygun bir yöntem olarak kabul edilmektedir [43]. LCO, taşınabilir elektroniklerin hızla gelişmesiyle birlikte dizüstü bilgisayar pilleri ve akıllı telefonlar için en popüler ve kullanılan katot malzemesi haline gelmiştir. Bu taşınabilir cihazların geliştirilmesi ve popüleritesinin bir sonucu olarak her yıl LCO katotlu önemli miktarda atık LIB çıkmıştır. Harcanan LCO'nun geri dönüşümü, hem metalik

kaynaklar olması hem de ağır metal kirliliğini önlemesi açısından dikkat çeken Li ve Co içeriği nedeniyle son zamanlarda büyük ilgi görmüştür [44].

2.1.2 LCO'nun Hidrometalurjik Geri Dönüşümü

Hidrometalurjik geri dönüşüm, batarya elektrotunun aktif maddelerini asidik veya alkalın sulu çözeltiler kullanılarak çözeltiye alınması ve çeşitli yöntemlerle çözelti içerisindeki elektrot bileşenlerinin kazanılması işlemlerini kapsamaktadır. Bu yöntem, yüksek metal geri kazanım oranları, maliyet etkinliği, çok yönlülük, sürdürülebilirlik ve diğer yöntemlere kıyasla daha az atık ve emisyon üreten çevre dostu yaklaşımı gibi sayısız avantajı nedeniyle özellikle LIB'lerin geri dönüşümü için uygun bir yöntem olarak göze çarpmaktadır. Kullanılmış LIB'lerin sürdürülebilir yönetimi, bu tür cihazların ömrünün sonuna ulaşması nedeniyle acil ve kritik bir süreçtir. Geri dönüşüm, lityum ve kobalt gibi temini kritik önem taşıyan değerli hammaddelerin geri kazanılması için bir yol sunmuştur. Bu nedenle, Li ve Co'nun seçici olarak geri kazanılması için etkili yolların geliştirilmesi zorunluluk haline gelmiştir [45]. LCO'nun geri kazanılmasına yönelik hidrometalurjik proses, solvent ekstraksiyonu veya seçici çökeltme yoluyla asit liçini, bir saflaştırma ve bir metal ayırma adımını içermektedir. Asit liçi, HNO₃ ve H₂SO₄ gibi yaygın inorganik asitlerde mekanik işlem sonrasında katot aktif malzemelerinin asit çözeltilisinde çözülmesinden oluşmaktadır [10–14,46]. Ek olarak, H₂O₂ kullanılan LCO liç işlemlerinde Co³⁺ iyonları kolaylıkla Co²⁺ iyonlarına dönüştürülebilmektedir. Lee ve diğerleri. (2002), LCO'nun liç işlemi sırasında H₂O₂'nin HNO₃ ile birlikte kullanılmasının kobalt ve lityumun liç verimliliğini önemli ölçüde arttırdığını belirtmiştir [19]. LCO'nun asidik ortamda H₂O₂ ile liç işlemi Denklem 2.3'te özetlenmiştir [47].



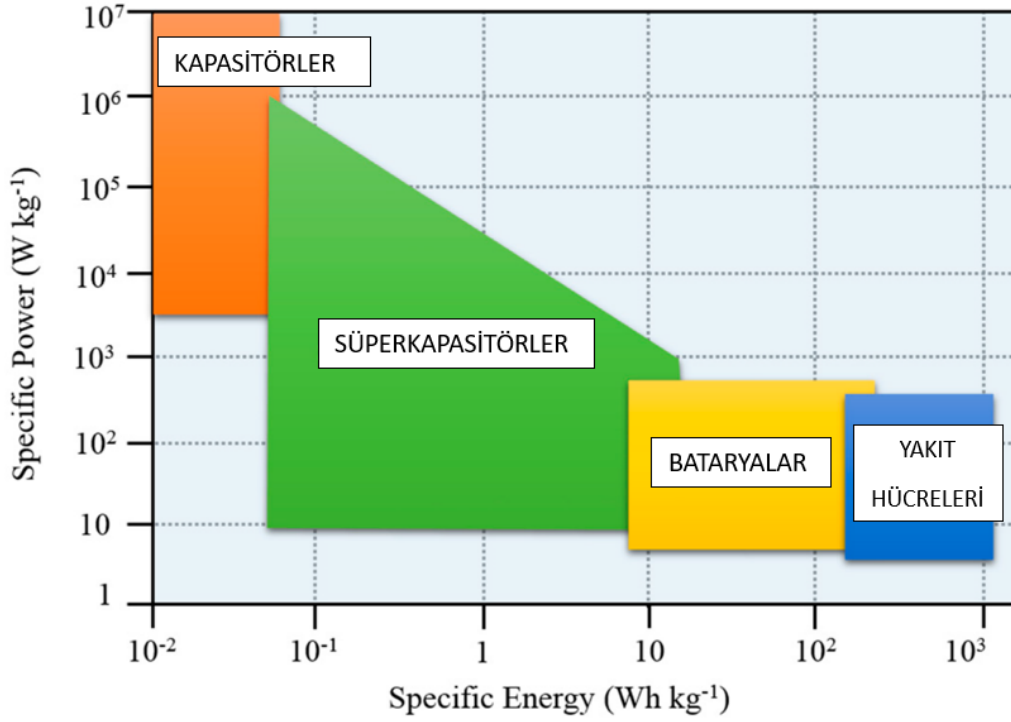
LCO'nun liçinden sonra çözeltideki kobalt iyonları, kobalt hidroksit (Co(OH)₂), Kobalt oksit (Co₃O₄), kobalt karbonat (Co(CO)₃) ve kobalt sülfür gibi farklı kobalt bileşikleri halinde geri kazanılabilir [11,22–25]. LCO tipi lityum iyon pillerin HNO₃ and H₂SO₄ gibi inorganik asitler kullanılarak yapılan liç işlemleri ve sonrasındaki geri dönüşüm işlemleri için literatürdeki çalışmaların bazıları özet olarak tablo 2'de gösterilmektedir.

Tablo 2.2 LCO pillerinin inorganik asitler ile liçi sonrası geri dönüşümü üzerine bazı çalışmaların özetleri

Kullanılan liç çözeltisi	Liç koşulları	Liç verimi (%)	Geri dönüşüm ürünü	Uygulama alanı	Ref.
1,5 M HNO ₃ Hacimce %1 H ₂ O ₂ ,	80 °C, 20 g/L 90 Dak.	Co: 98.99 Li: 98.23	Co(OH) ₂ Li ₂ (CO) ₃	LCO tipi piller için katot malzemesi	[48]
4 M H ₂ SO ₄ Hacimce %1 H ₂ O ₂ ,	80 °C, 60 g/L 90 Dak.	Co: 94.69 Li: 94.96	Co(OH) ₂ Li ₂ (CO) ₃	LCO tipi piller için katot malzemesi	[48]
2 M H ₂ SO ₄ Hacimce %2 H ₂ O ₂ ,	60 °C 33 g/L 120 Dak.	Co: 96.3 Li: 87.5	CoC ₂ O ₄ ·2H ₂ O Li ₂ (CO) ₃	-	[49]
3 M HNO ₃ Hacimce %1.7 H ₂ O ₂ ,	90°C 20 g/L 30 Dak.	Co: 98.01	-	-	[12]
2 M H ₂ SO ₄ Hacimce %10 H ₂ O ₂ ,	Oda sıcaklığı 75 g/L 120 Dak.	Co: 97 Li: 99.99	CoSO ₄	-	[43]
1.2 M H ₂ SO ₄ Hacimce %2 H ₂ O ₂ ,	80°C, 20 mL/g 90 Dak.	-	CoS Li ₂ CO ₃	CoS süperkapasitör elektrotu	[25]
2 M H ₂ SO ₄ Hacimce %5 H ₂ O ₂ ,	30°C, 100 g/L 30 Dak. 360 W ultrasonik güç	Co: 94.63 Li: 98.62	-	-	[20]
2 M H ₂ SO ₄ Hacimce %5 H ₂ O ₂ ,	75°C 100 g/L 60 Dak.	Co: 70 Li: 99.1	-	-	[50]
1 M HNO ₃ Hacimce %10 H ₂ O ₂ ,	Oda sıcaklığı 20 g/L 90 Dak.	Co: 95	Co(OH) ₂ Co ₃ O ₄	Süperkapasitör elektrot malzemesi	[51]

SÜPERKAPASİTÖRLER

Süperkapasitörler veya ultra kapasitörler olarak da adlandırılan elektrokimyasal kapasitörler, belirli miktarda enerjiyi depolayabilen elektrokimyasal enerji depolama sistemleridir. Süperkapasitörlerin gelişimi 20. yüzyılın 50'li yıllarında başlamıştır. İlk deneyler 50'li ve 70'li yıllar arasında başlamış ve ABD'li şirketler General Electric ve Standard Oil of Ohio (SOHIO) tarafından yürütülmüştür. Bu ilk elektrokimyasal süperkapasitörler 1 F civarında kapasiteye ulaşmıştır. Bu tip süperkapasitörlerin patenti 1971 yılında SOHIO tarafından alınmıştır. “Gold Cap” adı verilen yüksek eşdeğer seri dirence sahip ilk süperkapasitörler, 1982 yılında Panasonic tarafından ticari pazara sunulmuştur. 1982 yılında Pinnacle Araştırma Enstitüsü tarafından askeri amaçlar için eşdeğer seri direnci düşük ilk elektrikli çift katmanlı kapasitör (EDLC) süperkapasitör geliştirilmiştir.. On yıl sonra, 1992'de Maxwell Laboratuvarları, 1 kF nominal kapasitansa sahip "BoostCap" adı verilen düşük eşdeğer seri dirence sahip çok çeşitli EDLC süperkapasitörlerini ticari pazara sunmuştur. 2007'den beri yeni hibrit süperkapasitörler geliştirilmiştir. Bu tür süperkapasitörler, geleneksel EDLC süperkapasitörlere göre daha yüksek hacimsel ve gravimetrik enerji yoğunluğunun yanı sıra daha yüksek nominal gerilime ulaşmıştır. Uygulama açısından ana avantajları, çalışabilecekleri son derece yüksek akımdır (bataryalara kıyasla). Bu karakteristik özelliği sayesinde süperkapasitörler, piller (akümülatörler) ve kapasitörler arasındaki enerji depolama cihazları arasındaki boşluğu doldurmaktadır [52]. Süperkapasitörler, aynı kullanılabilir hacimdeki pillerden yüz ila bin kat daha fazla gücü üretebilen cihazlardır. Bu nedenle süperkapasitörler, enerji depolama kapasitesine fazla ihtiyaç duyulmayan ve güç patlamalarının gerekli olduğu uygulamalarda daha çok tercih edilmektedir [53]. Şekil 3.1'de güç yoğunluklarının enerji yoğunluğunun bir fonksiyonu olarak farklı enerji depolama sistemlerinin karşılaştırılması gösterilmektedir [52,54,55] .



Şekil 3.1 Farklı türdeki enerji depolama cihazları için Ragone grafikleri [54,55].

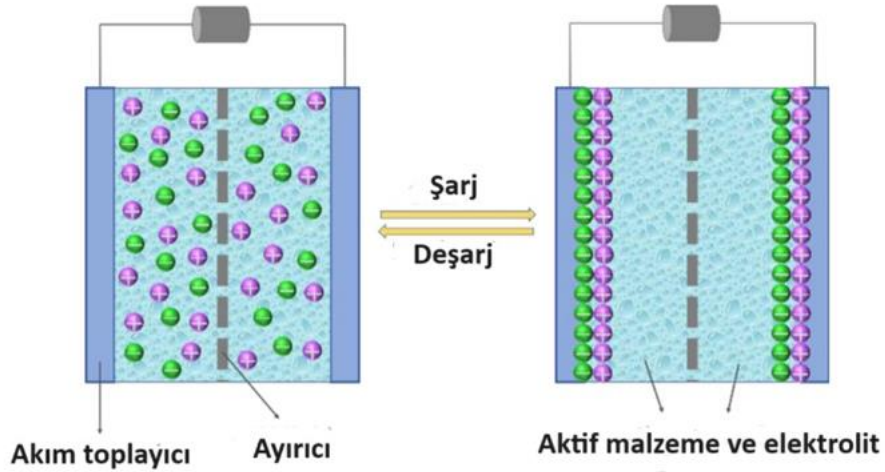
3.1 Süperkapasitör Türleri

Süperkapasitörler üç genel sınıfa ayrılmaktadır ve her sınıf, yükü depolamak için kendine özgü bir mekanizma ile karakterize edilmektedir. Bunlar Oksidasyon-indirgeme reaksiyonları gibi Faradaik süreçleri içeren sözde kapasitörler, elektrot ve elektrolit arasındaki yük transferini içeren ve Faradaik olmayan elektrokimyasal çift katmanlı kapasitörler ve her ikisinin birleşimi şeklinde olan hibrit kapasitörlerdir. Faradaik olmayan bir sistemde, kimyasal bir mekanizma kullanılmaz ve bunun yerine yükler, kimyasal bağların oluşumunu veya kırılmasını içermeyen fiziksel süreçlerle yüzeylere dağıtılmaktadır [56].

3.1.1 Elektrokimyasal Çift Katmanlı Kapasitör

Elektrokimyasal çift katmanlı kapasitörler, iki karbon bazlı elektrot, bir elektrolit ve bir ayırıcıdan oluşmaktadır. Geleneksel kapasitörler gibi, EDLC'ler de yükü elektrostatik olarak veya Faradaik olmayan şekilde depolar ve elektrot ile elektrolit arasında herhangi bir yük aktarımı yoktur [56]. Enerji, katı elektrot malzeme yüzeyi ile elektrotların mikro gözeneklerindeki sıvı elektrolit arasındaki arayüzde oluşturulan çift katmanda yük ayrımı olarak çift katmanlı kapasitörde

depolanır. Gözeneklerdeki çift tabakaları oluştururken yer değiştiren iyonlar, elektrolitten difüzyon yoluyla elektrotlar arasında aktarılır. Kapasitans öncelikle elektrot malzemesinin özelliklerine (yüzey alanı ve gözenek boyutu dağılımı) bağlıdır [57]. Şematik olarak elektrokimyasal çift katmanlı süperkapasitör Şekil 3.2’de gösterilmektedir [58].

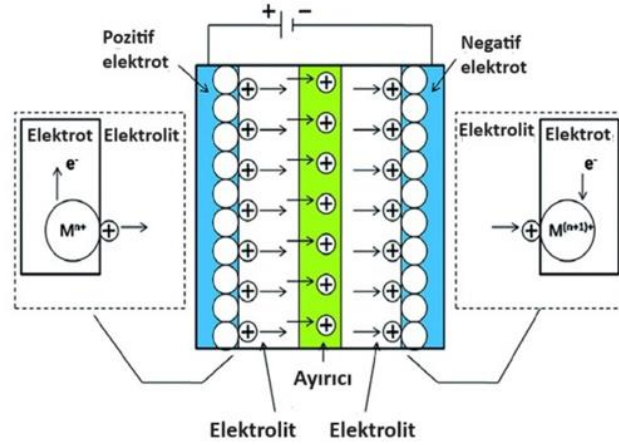


Şekil 3.2 Elektrokimyasal çift katmanlı kapasitörlerde Şarj ve deşarj durumu şematik gösterimi [58].

3.1.2 Pseudokapasitörler (Sözde Kapasitörler)

Sözde kapasitörlerin çalışma prensibi kapasitörlerden ziyade pillere daha yakındır. Sözde kapasitans, elektrot malzemelerinin elektron transferine aracılık ettiği ve redoks reaksiyonlarına maruz kaldığı bir olgudur. Psödokapasitans, faradaik reaksiyonların ve batarya şarjı veya deşarjına benzer şekilde enerjinin çift katman boyunca geçişini içeren reaksiyonların ortaya çıktığı elektrot yüzeylerinde ortaya çıkmaktadır [52].

Sözde kapasitör bir voltaja maruz bırakıldığında, elektrot malzemesi üzerinde hem indirgeme hem de oksidasyon meydana gelir. Sözde kapasitörlerde kullanılan faradaik süreç, EDLC'lere kıyasla daha yüksek spesifik kapasitans ve enerji yoğunluğu elde edilmesini sağlayan elektrokimyasal reaksiyonları içermektedir [59]. Şekil 3.3’de sözde kapasitörün çalışma sistemi şematik olarak gösterilmektedir. [60].



Şekil 3.3 Sözde kapasitör şematik gösterimi (M: metal atomunu ifade etmektedir) [60].

3.1.3 Hibrit Süperkapasitörler

Hibrit kapasitörlerde, daha iyi performans özellikleri elde etmek için EDLC'lerin ve sözde kapasitörlerin avantajlarından yararlanılmaya ve dezavantajları azaltılmaya çalışılmaktadır. Şarjı depolamak için hem Faradaik hem de Faradaik olmayan süreçleri kullanan hibrit kapasitörler, sözde kapasitörleri sınırlayan çevrim kararlılığına ve EDLC'lerden daha yüksek enerji ve güç yoğunluklarına ulaşmıştır. Hibrit süperkapasitörler kompozit, asimetrik ve batarya tipi gibi farklı tiplerde bulunabilmektedir [56].

3.2 Süperkapasitörlerde Kullanılan Elektrot Malzemeleri

Yüksek performanslı süperkapasitörlerin ve elektrot malzemelerinin üretimi, elektriksel ve termal kararlılığın yanı sıra yüksek spesifik yüzey alanına ve yüksek elektrik iletkenliğine sahip olmalıdır. Süperkapasitörlerde EDLC'ler, sözde kapasitörler ve hibrit kapasitörler gibi farklı yük depolama mekanizmaları için farklı elektrot malzemeleri önerilmektedir. Bir süperkapasitörün elektrot malzemeleri, cihazdaki yükün depolanmasına ve dolayısıyla son cihazın kapasitansına karar vermektedir. Elektrik iletkenliği de dahil olmak üzere etkili yüzey alanı, yüksek kapasitans üretmek için önemli bir parametredir [61].

3.2.1 Elektrokimyasal Çift Katmanlı Kapasitör Elektrot Malzemeleri

EDLC elektrot malzemeleri karbon malzemelerine dayanmaktadır. Yüksek yüzey alanı, uygun gözenek boyutu, gözenek boyutu dağılımı ve fonksiyonel grupların varlığı EDLC'nin kapasitansını etkileyici faktörlerdir. Yaygın olarak kullanılan karbon bazlı ilgi çekici malzemelerden bazıları grafit, grafen, karbon nanotüp, aktif karbon vb.'dir. [61].

3.2.2 Sözde Kapasitif Elektrot Malzemeleri

Sözde kapasitif malzemeler, yüksek kapasitansları ve düşük maliyetleri nedeniyle süperkapasitör uygulamalarında kullanılmaktadır. Sözde kapasitif malzemelerin yüksek aktif kütle yüklemelerinde iyi kapasitif performansı, yeni nesil süperkapasitör cihazlarının geliştirilmesi için hayati öneme sahiptir. Sözde kapasitör malzemeleri, çift katmanlı kapasitör malzemelerine kıyasla daha yüksek kapasitans sergilmektedir. Birçok geçiş metali oksit ve iletken polimer, sözde kapasitif özellikler sergilemektedir [62]. İletken polimerler, karbon bazlı elektrot malzemeleriyle karşılaştırıldığında gelişmiş iletkenlik, kapasitans ve daha az eşdeğer seri direnci ortaya çıkarmıştır. Hiçbir faz geçişi meydana gelmediğinden iletken polimerler, gelişmiş döngü stabilitesi sağlayan oldukça geri dönüşümlü reaksiyonlar sergilmektedirler. Artan iletkenliği indükleyen redoks reaksiyonları tarafından pozitif veya negatif olarak yüklenirler [59]. Süperkapasitör elektrotlarında, Cobalt oxide (Co_3O_4), mangan oksit (MnO_2), bakır oksit (CuO), demir oksit (Fe_3O_4), nikel oksit (NiO), Cobalt hidroksit ($\text{Co}(\text{OH})_2$) ve nikel hidroksit ($\text{Ni}(\text{OH})_2$) gibi kullanılan Birçok farklı geçiş metal oksitleri ve hidroksitleri kullanılabilir. [63–69]. Metal sülfürler veya karışık metal sülfürler, elektron transferini kolaylaştıran kükürt varlığı nedeniyle elektriksel iletkenlik ve esneklik açısından metal oksitler ve karbon malzemeleri gibi yaygın olarak kullanılan diğer malzemelerden daha iyi olduğu belirtilmektedir [70]. Asimetrik süperkapasitörler için elektrot malzemesi olarak Katmansız M_xS_y ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Zn}, \text{vb.}$), genellikle yüksek kapasiteler sergileyen çok elektronlu redoks reaksiyonlarıyla oluşmaktadır. Genel olarak, farklı geçiş metali sülfürlerin alkalın elektrolitlerinde meydana gelen tersinir elektrokimyasal redoks reaksiyonları yaklaşık olarak aynıdır; burada geçiş metali sülfürlerin deşarj

ürünleri sülfido-hidroksit türleridir ve daha sonra deşarj olacak ve sülfoksit'e dönüşecektir. Olası reaksiyonlar Denklem 3.1 ve 3.2'de özetlenmiştir () [71]:



Geçiş metali kalkojenitlerin önemli bir sınıfı kobalt sülfürlerdir [72]. Doğada farklı kimyasal bileşimlerde ($Co_{1-x}S$, CoS , CoS_2 , Co_9S_8 , and Co_3S_4), bulunur, bir fazdan diğer faza kolaylıkla dönüşebilmektedir [73]. CoS , CoS_2 , Co_3S_4 , Co_9S_8 gibi farklı kobalt sülfür bileşiklerinin süperkapasitör elektrot bileşiminde kullanıldığı bir çok farklı çalışma yapılmıştır [74–77].

3.3 Süperkapasitörler için Elektrolitler

Elektrolitler, elektrokimyasal enerji depolama cihazlarının hayati bileşenlerinden biridir ve bunların fiziksel ve kimyasal özellikleri, kapasitans, güç yoğunluğu, hız performansı, dönüştürülebilirlik ve güvenlik dahil olmak üzere bu cihazların performansında önemli bir rol oynamaktadır. Elektrokimyasal süperkapasitörlerin hem performansını hem de pratik uygulamalarını etkileyen ana faktörler iyonik iletkenlik, iyon hareketliliği, çalışma voltajı, çalışma sıcaklık aralığı ve elektrolitlerin elektrokimyasal ve termal stabiliteleridir [78]. Elektrolitler, sulu, organik, iyonik sıvılar, katı hal veya yarı katı hal ve ayrıca redoks aktif elektrolitler dahil olmak üzere çeşitli kategorilere ayrılmaktadır [79]. Sulu elektrolitler ise asit, baz ve nötral olmak üzere temelde 3 gruba ayrılmaktadır [80].

3.4 Kobalt Hidroksit, Kobalt Oksit ve Kobalt Sülfürün Süperkapasitör Elektrot Malzemesi Olarak Kullanımı

Bu bölümde, kobalt hidroksit, kobalt oksit ve kobalt sülfür bazlı malzemelerin süperkapasitör elektrotu olarak kullanıldığı çalışmalar için bir literatür araştırması sunulacaktır. Ayrıca sonuçların derlendiği tablo ile her bir bileşiğin kendi içinde ve diğer bileşiklerle, özellikle spesifik kapasitans değerleri kolayca kıyaslanabilecektir. Üretilen süperkapasitörlerin hangi sistemde test edildiği (iki elektrot, üç elektrot, simetrik, asimetrik) veya elektrot malzemelerinin üretim yöntemi önemli parametrelerdir. Bu nedenlerle, literatür taramasında tüm bu

faktörler dikkate alınarak sonuçların daha doğru bir biçimde anlaşılması sağlanacaktır.

Subramani ve diğerleri (2017), CoS'u iki ve üç elektrotlu sistemlerde süperkapasitör elektrot malzemesi olarak kullanmışlardır. Üç elektrotlu sistemde 5 A/g akım yoğunluğunda ve 0-0.6 V potansiyel aralığında, CoS'un spesifik kapasitans değerini 310 F/g olarak bulmuşlardır. Uzun döngü testinde ise başlangıç kapasitansını 5000 döngü sonucunda %95 oranında koruduğunu belirlemişlerdir. Ayrıca üretilen CoS ile esnek asimetrik süperkapasitör üretimi yapmışlardır. Üretilen esnek süperkapasitörün pozitif elektrotu, solvent olarak N-metil-2-pirolidon (NMP) içinde CoS nanoparçacıkları, aktif karbon (AK) ve poliviniliden florür (PVDF)'in sırasıyla 75:20:5 ağırlık oranında karıştırılmasıyla hazırlanmıştır. Negatif elektrot ise NMP içinde %95 AK ve %5 PVDF ile hazırlanmıştır. Üretilen esnek süperkapasitörün spesifik kapasitans değeri 2 A/g akım yoğunluğunda ve 0-1.8 V potansiyel aralığında, 47 F/g olarak tespit edilmiş ve 10 A/g akım yoğunluğunda, 5000 döngü sonunda başlangıç kapasitansını %92 oranında korumuştur. Elektrolit olarak üç elektrotlu sistemde 3.5 M KOH ve iki elektrotlu sistemde ise PVA/KOH kullanılmıştır [81]. Kumar ve diğerleri (2019), hidrotermal yöntem ile sentezledikleri CoS'u elektrot bileşiminde kullanarak iki ve üç elektrotlu sistemlerde süperkapasitör denemeleri yapmışlardır. Üç elektrotlu sistemde 0-0.4 V potansiyel aralığında, 1 A/g akım yoğunluğunda, CoS'un spesifik kapasitans değerini 348 F/g olarak tespit etmişlerdir. 3 A/g akım yoğunluğunda 1000 döngü testi sonucunda başlangıç kapasitansın %97.2 oranında korunduğunu belirlemişlerdir. Ayrıca, iki elektrotlu asimetrik sistemde süperkapasitör üretilmiştir. Asimetrik süperkapasitör üretiminde akım toplayıcı olarak karbon keçe kullanılmıştır. Pozitif elektrot bileşimi CoS malzemesi, asetilen siyahı (AS) ve %5 PVDF bağlayıcı, sırasıyla 80:15:5 olacak şekilde, solvent olarak NMP ile birlikte karıştırılmasıyla üretilmiştir. Negatif elektrot AK kullanılarak aynı şekilde üretilmiştir. 0-1.8 V potansiyel aralığında ve 1 A/g akım yoğunluğunda asimetrik süperkapasitörün spesifik kapasitans değeri 57 F/g olarak belirlenmiştir. Ayrıca 2 A/g akım yoğunluğunda yapılan 2000 döngü testi sonucunda başlangıç kapasitans değerini %97.9 oranında koruduğu belirlenmiştir. Yapılan çalışmalarda iki ve üç elektrotlu sistemlerde elektrolit olarak 6 M KOH kullanılmıştır [82]. Dubal ve diğerleri (2014), Katot malzemesi olarak kobalt

sülfür nanoşerit dizileri (CoSx-NSA) ve anot olarak indirgenmiş grafen oksit (rGO) ile hazırlanmıştır. CoSx-NSA, üç boyutlu (3D) nikel (Ni) köpük üzerinde sentezlenmiş ve Üç elektrotlu ve iki elektrotlu sistemde süperkapasitör çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Üç elektrotlu sistemde, 2 mA/cm² akım yoğunluğunda -0.3 ve 0.5 V potansiyel aralığında, CoSx-NSA'nın en yüksek spesifik kapasitans değeri 448 F/g olarak belirlenmiştir. Ayrıca, üretilen asimetrik süperkapasitörde pozitif elektrot olarak CoSx-NSA ve anot malzemesi olarak da rGO kullanılmıştır. Üretilen asimetrik süperkapasitörde 0-1.5 V potansiyel aralığında ve 10 mV/s tarama hızındaki spesifik kapasitans değeri 47 F/g olarak tespit edilmiştir. Dönüşümlü voltametri yöntemi ile 3000 döngünün üzerinde yapılan uzun döngü testi, 0 ile 1,5 V arasında 100 mV/s tarama hızında gerçekleştirilmiş ve sonuç olarak %84 oranında başlangıç kapasitansını koruduğu gözlemlenmiştir. Yapılan üç ve iki elektrotlu sistemdeki süperkapasitör denemelerinde elektrolit olarak 1 M Na₂SO₄ çözeltisi kullanılmıştır [83]. Shen ve diğerleri (2022), ürettikleri kobalt sülfürü Co_xS_y olarak adlandırmışlardır. Çalışma elektrotunun bileşimi Co_xS_y, AS ve politetrafloroetilen (PTFE) bağlayıcı Kütle oranları sırasıyla 8:1:1 olacak şekilde, homojen bir şekilde hazırlanmıştır. Ayrıca iki elektrotlu sistemde kullanılmak üzere negatif elektrot olarak AK kullanılmıştır. Üç elektrotlu sistemde, 0-0.6 V potansiyel aralığında ve 0.5 A/g akım yoğunluğunda spesifik kapasitans değeri 347.4 F/g değerine ulaşmıştır. Uzun döngü testi, 4 A/g akım yoğunluğunda ve 3000 döngü olarak yapılmış, sonuç olarak başlangıç kapasitansı %70.8 oranında korunmuştur. Üretilen asimetrik süperkapasitörde ise 0-1.6 V potansiyel aralığında ve 0.5 A/g akım yoğunluğunda spesifik kapasitans değeri 186.8 F/g olarak belirlenmiştir. 1 A/g akım yoğunluğunda yapılan 3000 döngü dayanım testi sonucunda başlangıçta 161.1 F/g olan spesifik kapasitans değeri 86.6 F/g değerine düşmüştür. Yapılan süperkapasitör çalışmalarında elektrolit olarak 6 M KOH kullanılmıştır [26]. Patil ve diğerleri (2017), Co₃S₄ ve Co₃S₄-rGO'yu nikel köpük üzerinde hidrotermal yöntem ile üretmişlerdir. Daha sonra üretilen bu malzemeleri elektrot olarak kullanmış, iki ve üç elektrotlu sistemde elektrokimyasal karakterizasyonlarını yapmışlardır. Üç elektrotlu, elektrolit olarak 2 M KOH kullanılan sistemde, 0-0.6 V potansiyel aralığında ve 2 mV.s⁻¹ tarama hızında Co₃S₄ için 6.95 F.cm⁻²'ye kadar maksimum alansal kapasitans ve Co₃S₄-rGO için 8.3 F.cm⁻² alansal kapasitans değerleri, elde edilmiştir. 100 mV.s⁻¹ tarama hızında yapılan 1000 döngü testinde ise Co₃S₄ ile üretilen süperkapasitör

başlangıç kapasitansının %19.8'ini ve Co_3S_4 -rGO ile üretilen süperkapasitör başlangıç kapasitansının % 7.4'ünü kaybetmiştir. Co_3S_4 'ün pozitif ve Co_3S_4 -rGO'nin ise negatif elektrot olarak kullanıldığı ve elektrolit olarak da PVA/KOH'ın kullanıldığı iki elektotlu asimetrik tip süperkapasitör sisteminde, 0-1.5 V potansiyel aralığında ve 10 mV.s^{-1} tarama hızında, 14 F/g spesifik kapasitans ve 2 mA.cm^{-2} akım yoğunluğunda ise 14 mF.cm^{-2} alansal kapasitans değerine ulaşılmıştır. 100 mV.s^{-1} tarama hızında yapılan 5000 döngü testinde ise başlangıç kapasitansını %89.56 oranında korumuştur [84]. Chen ve diğerleri (2014), tarafından yapılan bir çalışmada, Ni-Co-S pozitif elektrot ve grafen filmin negatif elektrot olarak kullanıldığı sistemde, 1 M KOH , 0-1.8 V potansiyel aralıkta ve 2 A/g akım yoğunluğunda, 136 F/g spesifik ve 263 mF.cm^{-2} alansal kapasitans değerleri elde edilmiştir. 20000 döngü sonunda başlangıç kapasitansını %82.2 oranında korumuştur [85]. Sharma ve diğerleri (2021), tarafından yapılan çalışmada ise iki elektotlu sistemde her iki elektrot bileşiminde de Co_3O_4 kullanılarak simetrik süperkapasitör yapılmıştır. 1 M KOH , 0-1.6 V potansiyel aralık ve 10 mV.s^{-1} tarama hızında alansal kapasitans değeri 93 mF.cm^{-2} ve spesifik kapasitans değeri 106 F/g olarak hesaplanmıştır. 8 mA.cm^{-2} akım yorgunluğunda yapılan 10000 döngü sonucunda başlangıç kapasitansını %91.4 oranında koruduğu belirlenmiştir [86]. XU ve diğerleri (2017), pozitif elektrotta nikel köpük üzerinde üretilen Co_3O_4 ve negatif elektrotta nikel köpük üzerinde üretilen Co_3O_4 /polypirrol olan sistemde 1 M KOH 'ı elektrolit olarak kullanılmış ve 0-1.4 V potansiyel aralığında maksimum alansal kapasitans değerine 480 mF.cm^{-2} olarak ulaşmıştır [87]. Jagadale ve diğerleri (2013), Co(OH)_2 ince filmlerinin paslanmaz çelik altlık üzerine hazırlanması için potansiyodinamik elektro kaplama yöntemi kullanmıştır. Elektrolit olarak 1 M KOH kullanarak Co(OH)_2 ince film elektrotlarına dayanan simetrik süperkapasitör cihazı üretmişlerdir. Potansiyel aralık olarak 0-1.2 V aralığında CV testleri yapılmıştır ve 5 mV.s^{-1} tarama hızında spesifik kapasitans değeri 44 F/g olarak belirlenmiştir. Üretilen simetrik süperkapasitör, 5000 döngü şarj-deşarj testi sonucunda başlangıç kapasitansını %81 koruduğu belirlenmiştir [68].

Tablo 3.1 Kobalt içeren bileşiklerin süperkapasitör elektrot bileşiminde kullanıldığı çalışmaların özeti

Çalışma elektrotu bileşimi	Karşıtlı elektrot bileşimi	Elektrot sistemi	Elektrolit	Çalışma Potansiyel Aralığı (V)	Akım yoğunluğu (A/g) / Tarama hızı (mV/s)	Kapasitans (F/g) / (mF/cm ²)	Ref.
CoS	-	Üç elektrotu	3.5 M KOH	0 – 0.6	5 A/g	310 F/g	[81]
CoS: %75 AK: %20 PVDF: %5	AK: %95 PVDF: %5	İki elektrot	PVA/KOH	0 – 1.8	2 A/g	47 F/g	[81]
CoS	-	Üç elektrotu	6 M KOH	0 – 0.4	3 A/g	348 F/g	[82]
CoS: %80 AS: %15 PVDF: %5	AK	İki elektrot	6 M KOH	0 – 1.8	1 A/g	57 F/g	[82]
CoS _x -NSA	-	Üç elektrotu	1 M Na ₂ SO ₄	-0,3 – 0.5	2 mA/cm ²	448 F/g	[83]
CoS _x -NSA	İGO	iki elektrotu	1 M Na ₂ SO ₄	0 – 1.5	10 mV/s	47 F/g	[83]
Co _x S _y : %80 AS: %10 PTFE: %10	-	Üç elektrotu	6 M KOH	0 – 0.6	0.5 A/g	347.4 F/g	[26]
Co _x S _y : %80 AS: %10 PTFE: %10	AK	İki elektrot	6 M KOH	0 – 1.6	0.5 A/g	186.6 F/g	[26]
Co ₃ S ₄	-	Üç elektrotu	2 M KOH	0 – 0.6	2 mV/s	6.95 F/cm ²	[84]
Co ₃ S ₄ -rGO	-	Üç elektrotu	2 M KOH	0 – 0.6	2 mV/s	8.3 F/cm ²	[84]
Co ₃ S ₄	Co ₃ S ₄ -rGO	İki elektrot	PVA/KOH	0 – 1.5	10 mV/s	14 F/g	[84]
Co ₃ S ₄	Co ₃ S ₄ -rGO	İki elektrot	PVA/KOH	0 – 1.5	2 mA/cm ²	14 mF/cm ²	[84]

Tablo 3.1 Kobalt içeren bileşiklerin süperkapasitör elektrot bileşiminde kullanıldığı çalışmaların özeti (Devam)

Ni-Co-S	Grafen film	İki elektrot	1 M KOH	0 – 1.8	2 A/g	136 F/g 263 mF/cm ²	[85]
Co ₃ S ₄	Co ₃ S ₄	İki elektrot	1 M KOH	0 – 1.6	10 mV/s	93 mF/cm ² 106 F/g	[86]
Co ₃ S ₄	Co ₃ O ₄ - polypirrol	İki elektrot	1 M KOH	0 – 1.4	2.5 mA/cm ²	480 mF/cm ² 96.43 F/g	[87]
Co(OH) ₂	Co(OH) ₂	İki elektrot	1 M KOH	0 – 1.2	5 mV/s	46 F/g	[68]

DENEYSEL ÇALIŞMALAR

4.1 Deneylerde Kullanılan Hammadde ve Kimyasallar

Deneyisel çalışmalarda HP marka kullanılmış laptop bataryası, LiCoO₂ tipi lityum iyon pil kaynağı olarak kullanılmıştır. Deneyisel çalışmalarda kullanılan kimyasallar ve diğer malzemeler; nitrik asit (HNO₃, %65 (kütlece), Isolab), sülfürik asit (H₂SO₄, %95-98 (kütlece), Isolab), hidrojen peroksit (H₂O₂, %30 ve %35 (kütle/hacim), TEKKIM), N-Methyl-2-pyrrolidone (NMP, 99.5% chemsolute) polivinilidin florür (PVDF), sodyum hidroksit (NaOH, %99 (kütlece), MERCK), KOH (%85 (kütlece), AFG), yüksek saflıkta grafit tozu (GT), grafit çubuk, karbon karası (KK), sodyum sülfür (Na₂S.xH₂O, %60), perklorik asit (HClO₄, 70-72% (kütlece), Isolab)) ve grafit folyo şeklindedir.

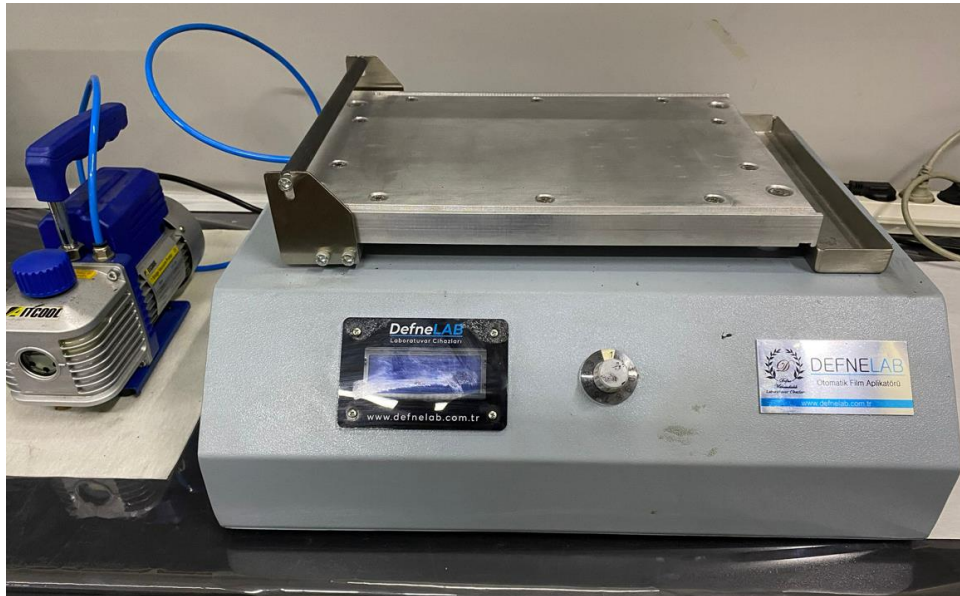
4.2 Karakterizasyonda Kullanılan Ekipmanlar

R-CoS tozunun yüzey morfolojisini gözlemlemek için Zeiss EVO LS10 marka taramalı elektron mikroskobu (SEM) kullanılmıştır. R-CoS tozundaki elementlerin analizi için Shimadzu SPM-9600 cihazıyla birlikte bir EDAX Element Analizörü kullanılmıştır. Üretilen Elektrotların, R-Co_xS_y ve Cl-GO tozlarının yüzey morfoloji karakterizasyonu Thermo Scientific Apreo 2 S LoVac FE-SEM cihazı kullanılarak yapılmıştır. R-CoS üretiminde kullanılan LCO tozunun, R-CoS ve R-Co_xS_y tozlarının faz analizleri (PANalytical) marka X-ışını kırınımı (XRD) cihazı kullanılarak Cu Ka radyasyonlu X-ışını difraktometresi ile yapılmıştır. Oluşan fonksiyonel grupların belirlenmesi amacıyla R-Co_xS_y ve Cl-GO tozlarının FT-IR analizleri (Perkin Elmer, Spectrum 100) yapılmıştır. Azot atmosferinde sıcaklığa bağlı faz değişimleri ve kütle değişimleri hakkında bilgi edinmek amacıyla R-Co_xS_y tozunun DSC-TG (Netzsch, STA 449F3 Jüpiter) analizi yapılmıştır. Co(OH)₂ üretiminde kullanılan LCO, Co(OH)₂, Co₃O₄-450 ve Co₃O₄-1000 fazlarının analizi, X-ışını kırınımı (XRD) analizleri ile Cu Ka radyasyonu kullanılarak Bruker, D8 ADVANCE marka cihazda yapılmıştır. Co(OH)₂'nin

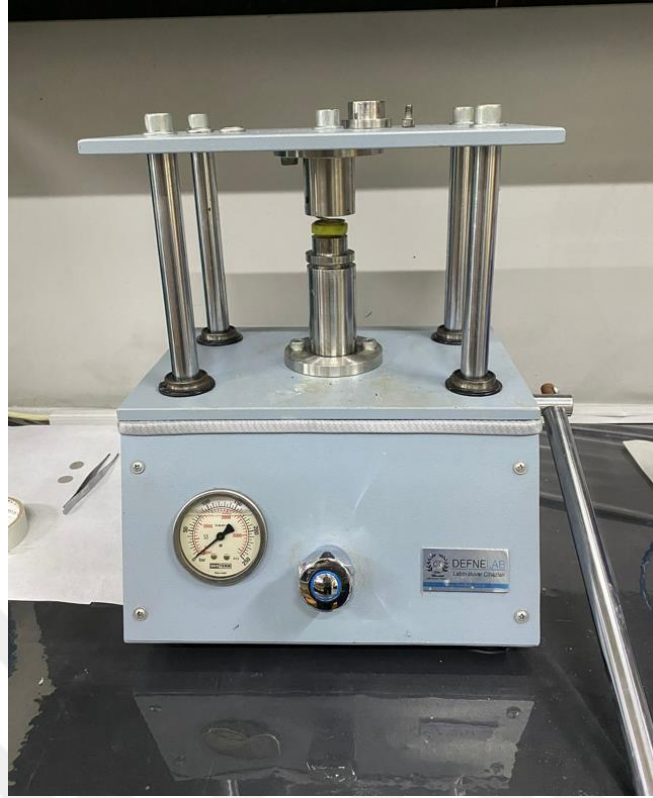
termal analizi Shimadzu DTG-60H Diferansiyel Termal Gravimetrik Analiz cihazıyla yapılmıştır. Bütün fonksiyonel grup analizleri SPECS yüzey nano analiz GmbH marka X-ışını fotoelektron spektroskopisi cihazı ile gerçekleştirilmiştir. XPS spektrumları OriginPro 9 yazılımındaki Gaussian modeli kullanılarak fit edilmiştir. Gözenek boyutunun ve yüzey alanının ölçümünde Micromeritics Asap 2020 marka BET cihazı kullanılmıştır. Tane boyutu ölçümü bir Malvern Hydro 2000MU model mastersizer cihazı ile yapılmıştır. Co(OH)_2 , Co_3O_4 -450, Co_3O_4 -1000 ve grafit folyonun Raman analizi, eş odaklı bir mikroskop üzerine monte edilmiş bir Raman sistemi (Renishaw inVia) kullanılarak yapılmıştır.

4.3 Deneyisel Çalışmalarda Kullanılan Ekipmanlar

Deneyisel çalışmalarda çözelti hazırlama, liç işlemleri, çöktürme işlemleri ve atomik absorpsiyon için numune hazırlamak üzere, çeşitli hacimlerde beherler ve balon jojeler, ısıtıcıli manyetik karıştırıcılar, hassas terazi, farklı boyutlarda manyetik balıklar, mikro pipet, farklı boyutlarda cam pipet ve mezürler, süzgeç kağıdı gibi çeşitli laboratuvar malzemeleri kullanılmıştır. Hammadde ve üretilen tozların kurutulmasında etüv ve kalsinasyon işlemlerinde ise kül fırını kullanılmıştır. Elektrotların hazırlanmasında kullanılan film aplikatörü şekil 4.1’de ve DPTAS üretimi için kullanılan pil kapatma cihazı ise şekil 4.2’de gösterilmektedir.



Şekil 4.1 Film aplikatörü



Şekil 4.2 Pil kapatma cihazı

Elektrokimyasal işlemlerde Gamry 1010B ve Gamry 1000 marka potansiyostat/galvanostat cihazları kullanılmıştır.

4.4 Liç İşlemleri

Laptop bataryaları içerisindeki hücreler alınmış ve parçalanarak katot kısmındaki aktif madde polimer separatör üzerinden sıyrılarak alınmıştır. Liç işlemlerine başlamadan önce geri dönüştürülen LCO elektrotundaki kobalt miktarını belirlemek için HNO_3 ve HCl 1:3 oranında kral suyu hazırlanmış ve LCO aktif malzemesi oda sıcaklığında 12 saat süreyle liç edilmiştir. Böylece kral suyunda liç işleminden sonra LCO bataryasındaki aktif maddedeki kobalt miktarı belirlenmiştir. Başka bir yöntem olarak, LCO aktif malzemesinin HNO_3 çözeltisi ile mikrodalga içerisinde liç işlemi yapılarak da aktif malzemedeki kobalt miktarı belirlenebilmiştir.

4.4.1 Sülfürik Asit ile Liç İşlemi

Sülfürik asit ile liç deneyleri, farklı konsantrasyonlarda (0.05, 0.1, 0.5 ve 1.0 M) H_2SO_4 ve % 10.3 sabit H_2O_2 (%30) ve 5 g/L (1/200) katı-sıvı oranı kullanılarak

oda sıcaklığında gerçekleştirilmiştir. Çözeltinin kobalt içeriği atomik absorpsiyon spektrometresinde (Perkin Elmer) 15 dakika aralıklarla çözeltilerden örnekler alınarak hesaplanmıştır. Çözelti daha karbon parçacıklarını ve diğer çözünmeyen parçacıkları ayırma için filtre kağıdı ile filtrelenmiştir.

4.4.2 Nitrik Asit ile Liç İşlemi

Liç deneyleri sabit 1/50 katı-sıvı oranında gerçekleştirilmiştir. Optimum konsantrasyon ve süre, hacimce sabit %10 H₂O₂ (%35) içeren 0,5 M ve 1 M olmak üzere iki farklı HNO₃ asit konsantrasyonu ile 10, 20, 40 ve 60 dakikada ve oda sıcaklığında liç yapılarak belirlenmiştir. Çözeltinin Co⁺² konsantrasyonu atomik absorpsiyon spektrometresi (Perkin Elmer) ile belirlenmiştir. Daha sonra çözelti, karbon parçacıkları ve diğer çözünmeyen parçacıkları ayırmak için filtre kağıdı ile süzülmüştür. Ayrıca, hacimce sabit %10 H₂O₂ (%35) içeren 2 M HNO₃ ile 80 °C’de ve 1 saat süre liç işlemi yapılmıştır.

4.5 Geri Dönüşüm ile CoS Çöktürme İşlemi

Sülfürik asit ile liç işlemi yapıp süzme işleminden sonra Co⁺² iyonu içeren çözelti alınarak geri dönüşüm ile üretilen CoS (R-CoS) çöktürme işlemine geçilmiştir. Na₂SxH₂O çözeltisinin katı/sıvı oranı 17g/L olacak şekilde sulu çözeltisi hazırlanmıştır kobalt içeren çözelti ile karıştırılmıştır. Co(OH)₂ oluşumunu önlemek için başlangıçta Na₂S çözeltisinin pH’ı HNO₃ eklenerek, yaklaşık 8’e ayarlanmıştır. Daha sonra hazırlanan Na₂S çözeltisi kobalt/kükürt oranı yaklaşık 1/3 olacak şekilde kobalt çözeltisine ilave edilmiş ve NaOH çözeltisi eklenerek pH 4-6 arasına tutulmuştur. Elde edilen Çökelti süzölmüş ve filtre kağıdı üzerindeki katı madde saf su ile yıkanmıştır. Son olarak katı 100°C’de etüvde kurutulmuştur.

4.6 Co(OH)₂ Çöktürme İşlemi ve Co₃O₄ Üretimi

Hacimce sabit %10 H₂O₂ (%35) içeren 1 M HNO₃ çözeltisi ile oda sıcaklığında 1 saatte çözeltiye alma işlemi yapılmış ve daha sonra Co⁺² iyonu içeren çözeltinin pH’ı 2 M NaOH çözeltisi kullanılarak 10 civarına getirilmiştir. Oluşan Co(OH)₂ filtre kağıdı süzölmüştür ve bu işlem boyunca pH yaklaşık 8.5 ve 10 arasında kalmıştır. Üretilen Co(OH)₂ fırında 70°C’de 12 saat kurutulmuştur. Co₃O₄ üretimi

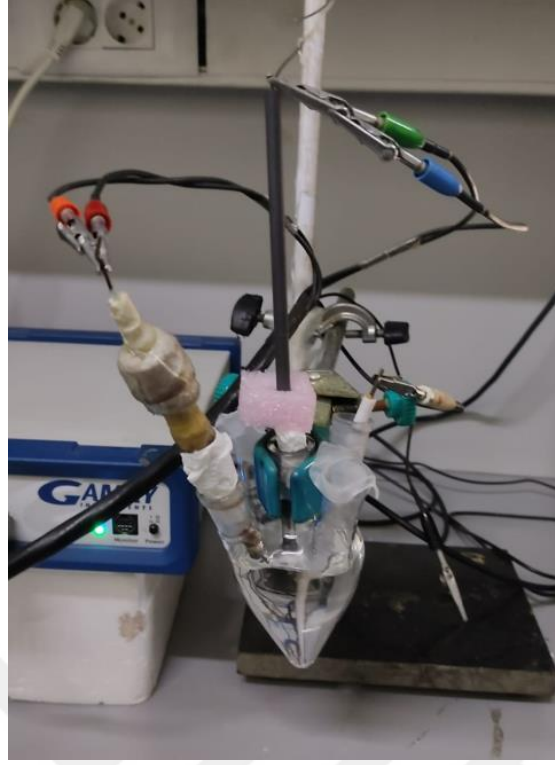
için kalsinasyon işlemi 450 °C ve 1000 °C'de kül fırınında 3 saat süreyle gerçekleştirilmiştir. 450°C ve 1000°C'de üretilen Co₃O₄ sırasıyla Co₃O₄-450 ve Co₃O₄-1000 olarak adlandırılmıştır.

4.7 Geri Dönüşüm ile Üretilen Co_xS_y İşlemi

Hacimce sabit %10 H₂O₂ (%35) içeren 2 M HNO₃ ile 80 °C'de ve 1 saat süre ile işlemi yapıldıktan sonra çözelti süzgeç kağıdı süzölmüş ve elde Co⁺² iyonu içeren çözelti geri dönüşüm ile üretilen Co_xS_y (R-Co_xS_y) çöktürme işleminde kullanılmıştır. R-Co_xS_y çöktürmek için kükürt kaynağı olarak Na₂SxH₂O kullanılmıştır. R-Co_xS_y çöktürmesi için 75 ml kobalt bakımından zengin çözelti kullanılmıştır. Yaklaşık 4,51 g Na₂S.xH₂O (stokiyometrik Co:S oranı 1:1) 75 ml saf su içerisinde çözülmüş ve çöktürme işlemi için kobalt içeren çözeltiye ilave edilmiştir. Çöktürme işlemi sırasında çözeltinin pH'ını ayarlamak için 2 M NaOH çözeltisi kullanılmıştır. Ayrıca Co(OH)₂ çökelmesini önlemek için pH'ın 6'yı geçmemesine dikkat edilmiştir. Daha sonra çöktürme süzölmüş ve saf suyla yıkandıktan sonra 80°C'de 4 saat kurutulmuştur.

4.8 Klor Katkılı Grafen Oksit Üretimi

Klor katkılı grafen oksit (KK-GO) üretim süreci tek adımda ve oda sıcaklığında gerçekleştirilmiştir. Bu yöntemi uygulamak için Gamry 1010B potansiyostat-galvanostat kullanılmıştır. Çalışma elektrotu olarak grafit çubuk, karşı elektrot olarak Pt %99,99 saflıkta tel ve referans elektrot olarak Ag/AgCl (3 M KCl içinde) kullanılmıştır. KK-GO üretimi, referans elektrotu karşı 2,1 V sabit potansiyelde 5 M HClO₄ çözeltisi kullanılarak yapılmıştır (Şekil 4.3). Daha sonra üretilen malzeme saf su ile yıkanmış ve 70 °C'de 2 saat kurutulmuştur.



Şekil 4.3 Klor katkılı grafen oksit üretimi

4.9 Elektrokimyasal Karakterizasyon

Bu işlem farklı bileşimde elektrot malzemelerinin hazırlanması, elektrotların üretimi, DPTAS üretimi ve elektrokimyasal karakterizasyonların yapılması aşamalarını kapsamaktadır.

4.9.1 R-CoS ile Elektrotların Hazırlanması ve DPTAS Üretimi

Üretilen negatif elektrotların bileşimi tez kapsamındaki üretilen bütün DPTAS'larda aynı olduğu için tablolarda pozitif elektrotların bileşimleri verilecektir. Numune kodu verilen bütün DPTAS'ların negatif elektrot bileşimi %90 grafit tozu ve %10 PVDF olacak şekilde belirlenmiştir. Solvent olarak kullanılan NMP içerisinde manyetik karıştırıcıda karıştırılmıştır. Negatif elektrot bileşimi grafit folyo üzerine film aplikatörü kullanılarak, Doktor bıçak yöntemi ile kaplanmış ve etüvde kurutulmuştur. R-CoS kullanılarak oluşturulan pozitif elektrotların bileşimi ve DPTAS numune kodu Tablo 4.1' de görülmektedir.

Tablo 4.1 R-CoS ile hazırlanan pozitif elektrot bileşimi ve DPTAS numune kodu

DPTAS Numune kodu	R-CoS	KK	PVDF
K90	%90	-	%10
K80	%80	%10	%10
K70	%70	%20	%10
K60	%60	%30	%10

Tablo 4.1’de gösterildiği şekli ile pozitif elektrot bileşimleri ayrı ayrı hazırlanarak bağlayıcı ve NMP ile karıştırılmıştır. Daha sonra her bir karışım grafit folyo üzerine film aplikatörü kullanılarak doktor bıçak yöntemi ile 200 µm kalınlıkta kaplanmıştır. Kaplanan malzeme ile birlikte grafit folyo etüvde kurutulmuştur. Asimetrik süperkapasitörler, pozitif elektrot olarak Tablo 4.1’deki farklı miktarda R-CoS ile hazırlanan bileşimler, negatif elektrot olarak grafit tozu ile hazırlanan elektrot ve elektrolit olarak 2 M KOH kullanılarak pil kapatma cihazı ile üretilmiştir. Pozitif ve negatif elektrotları ayırmak için watman ayırıcı kullanılmıştır. Üretilen DPTAS’lar Tablo 4.1’deki gibi kodlanmıştır.

4.9.2 Co(OH)₂ ve Co₃O₄ ile Elektrotların Hazırlanması ve DPTAS Üretimi

Hazırlanan Pozitif elektrot bileşimleri ve DPTAS numune kodları Tablo 4.2’de gösterilmektedir.

Tablo 4.2 Co(OH)₂ ve Co₃O₄ ile hazırlanan pozitif elektrot bileşimi ve DPTAS Numune kodu

DPTAS Numune kodu	Co(OH) ₂	Co ₃ O ₄ -450	Co ₃ O ₄ -1000	KK	PVDF
Co(OH) ₂ /KK	%80	-	-	%10	%10
Co ₃ O ₄ -450/KK	-	%80	-	%10	%10
Co ₃ O ₄ -1000/KK	-	-	%80	%10	%10

Tüm elektrotlar kütlege Tablo 4.2'deki oranlarda $\text{Co}(\text{OH})_2$, Co_3O_4 -450 ve Co_3O_4 -1000'in, KK ve PVDF bağlayıcı ile birleştirilmesiyle üç farklı elektrot hazırlanmıştır solvent olarak NMP ile karıştırılmış ve manyetik karıştırıcıda karıştırılarak elektrot bileşimi hazırlanmıştır. Hazırlanan elektrot bileşimi film aplikatörü cihazı ile doktor bıçak yöntemi kullanılarak grafit folyo üzerine 200 μm kalınlıkta kaplanmış ve etüvde 90 °C'de 12 saat boyunca kurutulmuştur. Pozitif ve negatif elektrotları ayırmak için watman ayırıcı kullanılmıştır. DPTAS'lar, pozitif elektrot olarak $\text{Co}(\text{OH})_2$, Co_3O_4 -450 ve Co_3O_4 -1000, negatif elektrot olarak grafit tozu ile hazırlanan elektrot ve elektrolit olarak 6 M KOH kullanılarak pil kapatma cihazı ile üretilmiştir. Üretilen DPTAS'lar Tablo 4.2'deki gibi adlandırılmıştır.

4.9.3 R- Co_xS_y ve KK-GO ile Elektrotların Hazırlanması ve DPTAS Üretimi

Üretilen pozitif elektrot bileşimi ve DPTAS kodları Tablo 4.3'de gösterilmektedir.

Tablo 4.3 R- Co_xS_y ve KK-GO ile üretilen hazırlanan pozitif elektrot bileşimi ve DPTAS Numune kodu

DPTAS Numune Kodu	R- Co_xS_y	KK-GO	PVDF
KS/KK-GO%15	%75	%15	%10
KS/KK-GO%30	%60	%30	%10
KS/KK-GO%45	%45	%45	%10

Hazırlanan elektrot malzemeleri, bağlayıcı solvent NMP ile beherde manyetik karıştırıcı ile karıştırılmıştır. Hazırlanan karışım film aplikatör cihazı kullanılarak, doktor bıçak yöntemi ile grafit folyo üzerine 200 μm kalınlıkta kaplanmıştır. Elektrot malzemesi ile kaplanan grafit folyo, fırında 90 °C'de 12 saat kurutulmuştur. Üretilen elektrotlar (pozitif ve negatif) watman ayırıcı kullanılarak ayrıştırılmış ve sisteme elektrolit olarak 2,0 M KOH eklenmiştir. Daha sonra pil kapatma cihazı ile DPTAS'lar üretilmiştir.

4.10 Elektrokimyasal Karakterizasyon

Üretilen DPTAS'ların elektrokimyasal karakterizasyonları dönüşümlü voltametri (CV), galvanostatik şarj-deşarj (GCD) ve elektrokimyasal empedans spektrometrisi (EIS) testleri ile yapılmıştır. R-CoS aktif malzemesi kullanılarak üretilen K60, K70, K80 ve K90 kodlu DPTAS'ların potansiyel aralık optimizasyonu (0)–(0.6), (0)–(0.8), (0)–(1.0), (–0.4)–(1.0), (–0.6)–(1.0), (–0.8)–(1.0) ve (–1)–(1.0) V aralıklarında 50 mV/s tarama hızında yapılmıştır. (–1)–(1.0) V potansiyel aralığında 10 mV/s ile 500 mV/s arasındaki çeşitli tarama hızlarında Dönüşümlü voltamogramlar alınmıştır. 1 A/g, 2 A/g, 3 A/g gibi farklı akım yoğunluklarında ve (–1)–(1.0) V potansiyel aralığında üretilen DPTAS'ların şarj-deşarj davranışını belirlemek için GCD testleri gerçekleştirilmiştir. Ayrıca, 200 mV/s tarama hızında ve (–1)–(1.0) V potansiyel aralığında üretilen DPTAS'ların uzun döngü karalılığını belirlemek için 1000 döngü testi uygulanmıştır. Tüm elektrokimyasal analizler Gamry 1010B marka potansiyostat/galvanostat cihazı kullanılarak yapılmıştır.

Co(OH)₂ ve Co₃O₄ aktif malzemeleri kullanılarak yapılan Co(OH)₂/KK, Co₃O₄-450/KK ve Co₃O₄-1000/KK kodlu DPTAS'ların potansiyel aralık optimizasyonları, (0)–(0.8), (0)–(1.0), (0)–(1.2), (0)–(1.4) ve (0)–(1.6) V potansiyel aralıklarında 50 mV/s tarama hızında yapılmıştır. (0)–(1.6) V potansiyel aralığında ve 10 mV/s ile 500 mV/s arasındaki çeşitli tarama hızlarında Dönüşümlü voltamogramlar alınmıştır testleri uygulanmıştır. Co₃O₄-450/KK kodlu DPTAS'ına 1, 2, 3, 4, ve 5 mA.cm⁻² akım yoğunluklarında ve (0)–(1.6) V potansiyel aralığında GCD testi uygulanmıştır. 500 mV.s⁻¹ tarama hızında ve (0)–(1.6) V potansiyel aralığında 1000 döngü testi uygulanmıştır. Tüm elektrokimyasal testler Gamry 1000 marka potansiyostat/galvanostat cihazı kullanılarak yapılmıştır.

R-Co_xS_y ve KK-GO aktif malzemeleri ile üretilen KS/KK-GO%15, KS/KK-GO%30 ve KS/KK-GO%45 kodlu DPTAS'ların potansiyel aralık optimizasyonları, (0)–(1.0), (0)–(1.2), (0)–(1.4) ve (0)–(1.6) V potansiyel aralıklarında 50 mV/s tarama hızında yapılmıştır. 0)–(1.6) V potansiyel aralığında 10 mV/s ile 500 mV/s arasındaki çeşitli tarama hızlarında Dönüşümlü voltamogramlar alınmıştır. 3, 3.5, ve 4 mA.cm⁻² akım yoğunluklarında ve (0)–(1.6) V potansiyel aralığında GCD testi uygulanmıştır. 500 mV.s⁻¹ tarama

hızında ve (0)–(1.6) V potansiyel aralığında 1000 döngü testi uygulanmıştır. Tüm elektrokimyasal testler Gamry 1000 marka potansiyostat/galvanostat cihazı kullanılarak yapılmıştır.

EIS analizi 0,1 ile 10000 Hz arasında 10 mV genlikli gerilim kullanılarak açık devre potansiyeline göre gerçekleştirilmiştir. GCD testleri sonucunda, spesifik kapasitans değerleri Echem Analayst uygulaması ile cihazdan direkt olarak okunan kapasitans değeri elektrotlardaki malzemelerin kütlesine bölünerek F/g cinsinden bulunabilmektedir. Uygulamadan okunan kapasitans değerinin elektrot alanına bölünmesi ile de mF/cm² cinsinden alansal kapasitans hesaplanabilmektedir. Alansal kapasitans değerleri Denklem 4.1'e göre hesaplanmıştır. Potansiyel aralığı, tarama hızı ve katodun ölçülen alanı sırasıyla V, v ve a ile temsil edilmektedir [88].

$$C_S = \int \frac{IdV}{\Delta V \times v \times a} \quad (4.1)$$

Süperkapasitörlerin enerji yoğunluğu (E) ve güç yoğunluğu (G), denklem 4.2 ve denklem 4.3'den hesaplanmıştır. burada Cs, Δt ve ΔV sırasıyla kapasitans deşarj süresi ve potansiyel aralığıdır [89,90].

$$E = \frac{C_S \cdot (\Delta V)^2}{2} \quad (4.2)$$

$$P = \frac{E}{\Delta t} \quad (4.3)$$

SONUÇLAR VE TARTIŞMA

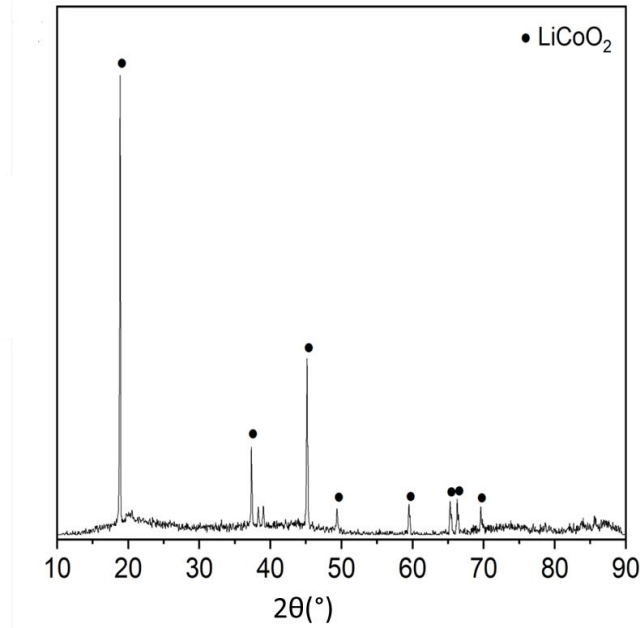
5.1 Hammadde Hazırlama İşlemleri

Deneylerde LCO tipi kullanılmış lityum iyon pil içeren laptop bataryaları kullanılmıştır. Bu bataryaların her birinde 6 adet hücre bulunmaktadır. Bu hücreler mekanik olarak parçalanmış ve katot aktif malzemesi polimer ayırıcı üzerinden sıyrılarak LCO içeren hammadde elde edilmiştir. Bu hammadde önce etüvde kurutulmuş daha sonra liç işleminde kullanılmıştır.

5.2 R-CoS Üretimi ve Karakterizasyonu

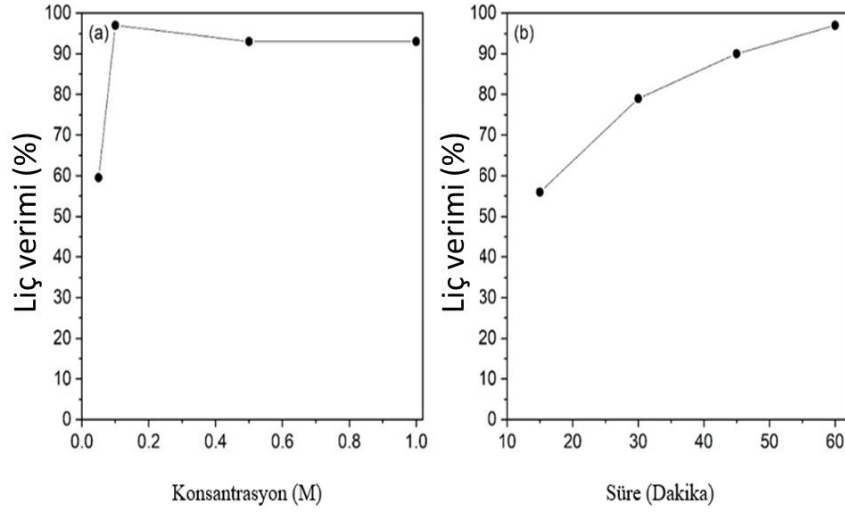
5.2.1 Liç ve Çöktürme

Liç işleminde kullanılan LCO tipi kullanılmış lityum iyon pilin XRD patternleri sonucu Şekil 5.1’de gösterilmiştir. Analiz sonucuna göre kullanılan pilin, LCO tipi lityum iyon pil olduğu anlaşılmaktadır. LCO içerisinde çok az karbon bulunduğundan XRD’de önemli bir karbon piki gözlemlenmemiştir (Referans kodu: 01-075-0532).



Şekil 5.1 Kullanılmış Li-iyon pilden sağlanan LiCoO₂ tozunun XRD analizi

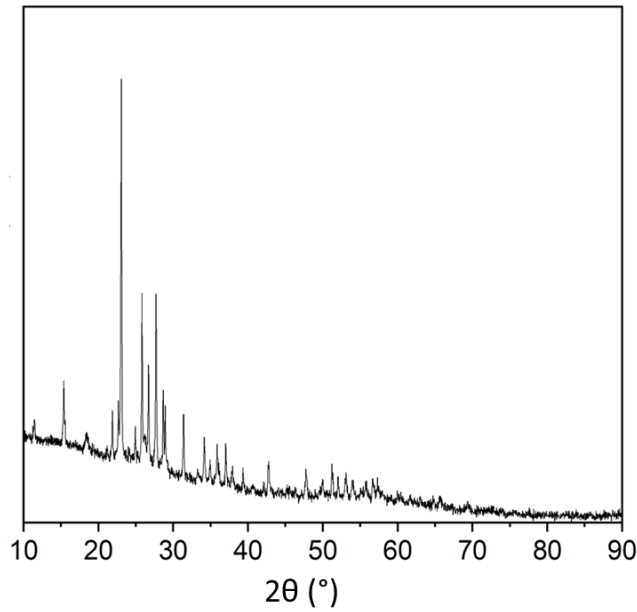
Kullanılmış Li-iyon pillerden elde edilen LCO içeren katot malzemesine liç işlemi uygulanmıştır. Ön kalsinasyon yapılmadığından Li-iyon bataryanın katot malzemelerinin yapısındaki karbon, liç sonunda filtrasyon ile çözültiden ayrılmıştır. Liç koşullarını optimize etmek için çözültiye alma işlemleri, Şekil 5.2a'da gösterildiği gibi hacimce %10,3 M H_2O_2 içeren farklı konsantrasyonlardaki sülfürik asit çözültileri ile 1 saat süreyle gerçekleştirilmiştir. Minimum asit konsantrasyonunda maksimum liç verimi elde etmek amacıyla farklı konsantrasyonlarda (0,05 M, 0,1 M, 0,5 M ve 1,0 M) sülfürik asit ve hacimce %10,3 M H_2O_2 içeren çözültilerde LCO içeren aktif malzemenin çözültiye alma işlemleri yapılmıştır. Sülfürik asit konsantrasyonu 0,1 M olduğunda, kobalt iyonunun çözültiye alma verimliliğinin maksimum olduğu belirlenmiştir (Şekil 5.2a). Bu esas olarak eşitlik 3'e göre $LiCoO_2$ 'nin asidik ortamda yüksek çözünürlüğü ile ilgilidir. Böylece diğer sülfürik asit konsantrasyonları daha sonraki işlemler için elimine edilmiştir. Daha sonra liç işleminin süresi optimize edilmiştir. Kobalt türlerinin 0.1 M sülfürik asit çözültisindeki çözünürlüğü, 15 dakikadan itibaren artan liç süresinin bir fonksiyonu olarak artma eğilimindedir (Şekil 5.2b). Bu aynı zamanda esas olarak $LiCoO_2$ 'nin asidik ortamdaki çözünme kinetiği ile de ilgilidir [16]. Artan liç süresinin bir fonksiyonu olarak, daha fazla miktarda $LiCoO_2$, hidronyum iyonları ile etkileşime girmiştir. Deneyler 5 g/L sabit S/L oranında yapıldığından optimum liç çözücüsü 0,1 M H_2SO_4 ve hacimce %10,3 M H_2O_2 'den oluşmuştur. Yapılan çalışmalarda, asidik ortamda H_2O_2 'nin, $LiCoO_2$ katot malzemesinin çözünmesi üzerinde olumlu bir etkisi olduğunu göstermiştir [16,18,21,91]. Literatürdeki bazı $LiCoO_2$ çözünmesi çalışmaları 1 M ile 4 M H_2SO_4 konsantrasyonu arasında, 25-100 g/L S/L oranı için ve hacimce %10 kadar H_2O_2 ilavesi ile gerçekleştirilmiştir [16,18,21,91–95]. Bu çalışmada, 5 g/L'lık bir S/L oranı için yaklaşık hacimce %10 H_2O_2 içeren 0,1 M H_2SO_4 konsantrasyonu kullanılarak, %95 Co geri kazanım verimliliği elde edilmiştir. liç çözültisindeki Co^{+2} iyonlarının, oda sıcaklığında kükürt kaynağı olarak kullanılan Na_2S ile karıştırılmasıyla R- CoS , çöktürülmüştür.



Şekil 5.2 a) 0,05, 0,1, 0,5, 1,0 M H_2SO_4 ve hacimce %10,3 H_2O_2 konsantrasyonundan oluşan çözeltilerde ve b) H_2SO_4 ve hacimce %10,3 H_2O_2 'den oluşan çözeltide farklı liç sürelerinde Co^{2+} iyonları için liç verimleri

5.2.2 XRD Analizi

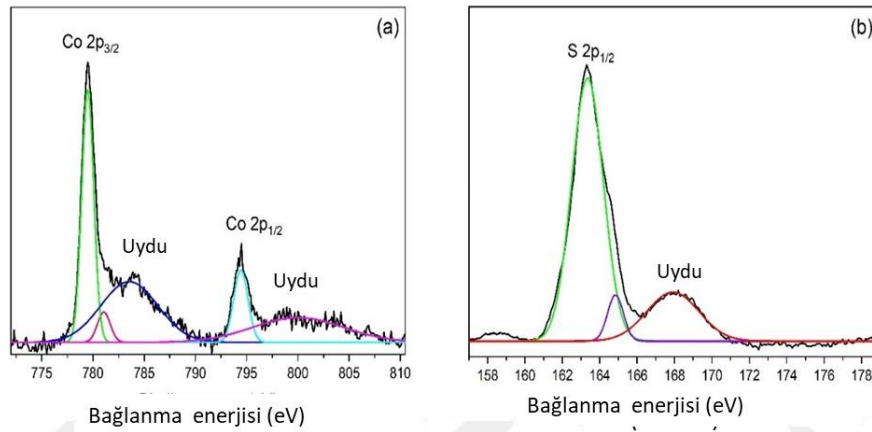
Oda sıcaklığında çöktürülerek üretilen R-CoS, yüksek sıcaklıklarda kalsine edilmediğinden amorf olması bekleniyordu, ancak R-CoS örneğinin XRD analizinde kükürt metal fazına (S8; Referans kodu: 01-078-1888) ait kristal fazlar (Şekil 5.3) gözlenmiştir [96].



Şekil 5.3 R-CoS tozunun XRD analizi

5.2.3 XPS Analizi

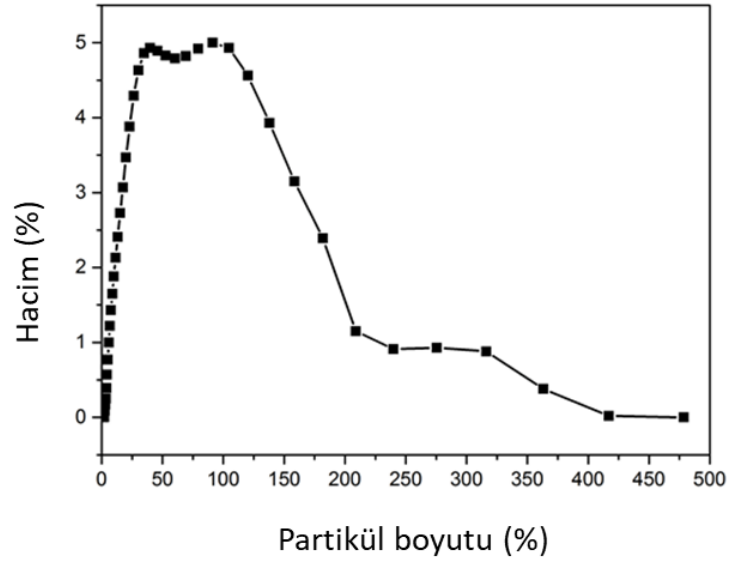
R-CoS tozlarındaki fonksiyonel gruplar hakkında bilgi elde etmek için XPS analizi yapılmıştır. Co2p XPS spektrumu, amorf R-CoS'de sırasıyla Co2p_{3/2} ve Co2p_{1/2}'yi gösteren 794.4 ve 779.5 eV'de iki pik noktası göstermiştir (Şekil 5.4a) [97]. Öte yandan, S2p spektrumundaki 163.3 eV'deki pik, S2p_{1/2} metal-kükürt bağlarını ve 167.9 eV'deki pikiyse, uydu pik noktasını gösteren iki büyük piktir. Ayrıca, 167.9 eV'deki pik noktası, yüksek oksidasyon durumundaki kükürt türlerine aittir (Şekil 5.4b) [25,97–99].



Şekil 5.4 a) R-CoS'un Co2p ve b) S2p XPS spektrumları

5.2.4 Tane Boyutu, Yüzey Alanı ve Porozite Ölçümü

Üretilen R-CoS tozu, süperkapasitör elektrotunda kullanılmadan önce agat havan ile öğütülmüştür. Bu işlemde tozun parçacık boyutu mümkün olduğu kadar küçültülmüştür. Üretilen R-CoS tozu tane boyutu öğütme sonrasındaki tane boyut dağılımı Şekil 5.5'de görülmektedir.

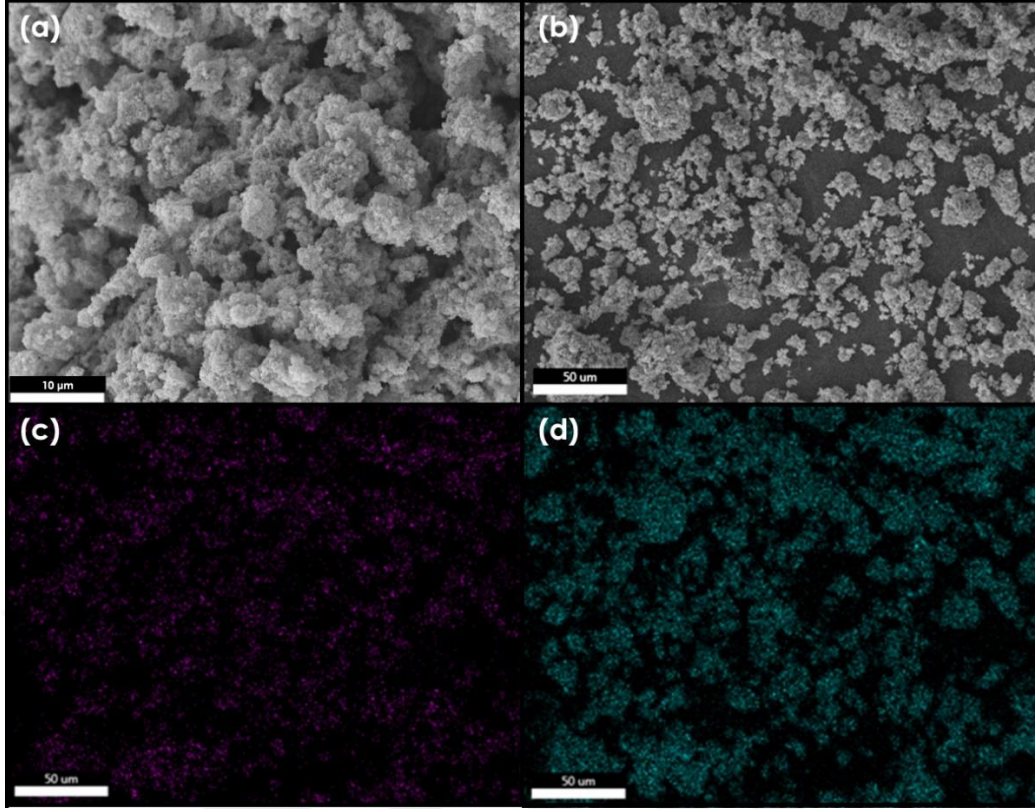


Şekil 5.5 Öğütülmüş R-CoS tozunun tane boyutu dağılımı

R-CoS tozunun yüzey alanını ve gözenek boyutunu elde etmek için BET analizi yapılmıştır. R-CoS'un yüzey alanı ve ortalama gözenek boyutu sırasıyla 10,19 $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$ ve 36,73 nm olarak ölçülmüştür. Spesifik yüzey alanı, literatürde kobalt sülfür için bulunan değerlere (11,7 $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$ ve 12,7 $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$) yakındır [26],[100]. Daha yüksek gözenek boyutları, süperkapasitör uygulamalarında çözeltiden elektrot yüzeyine mobil iyonlar için daha iyi iyon dönüşümleri sağlamaktadır [101–103].

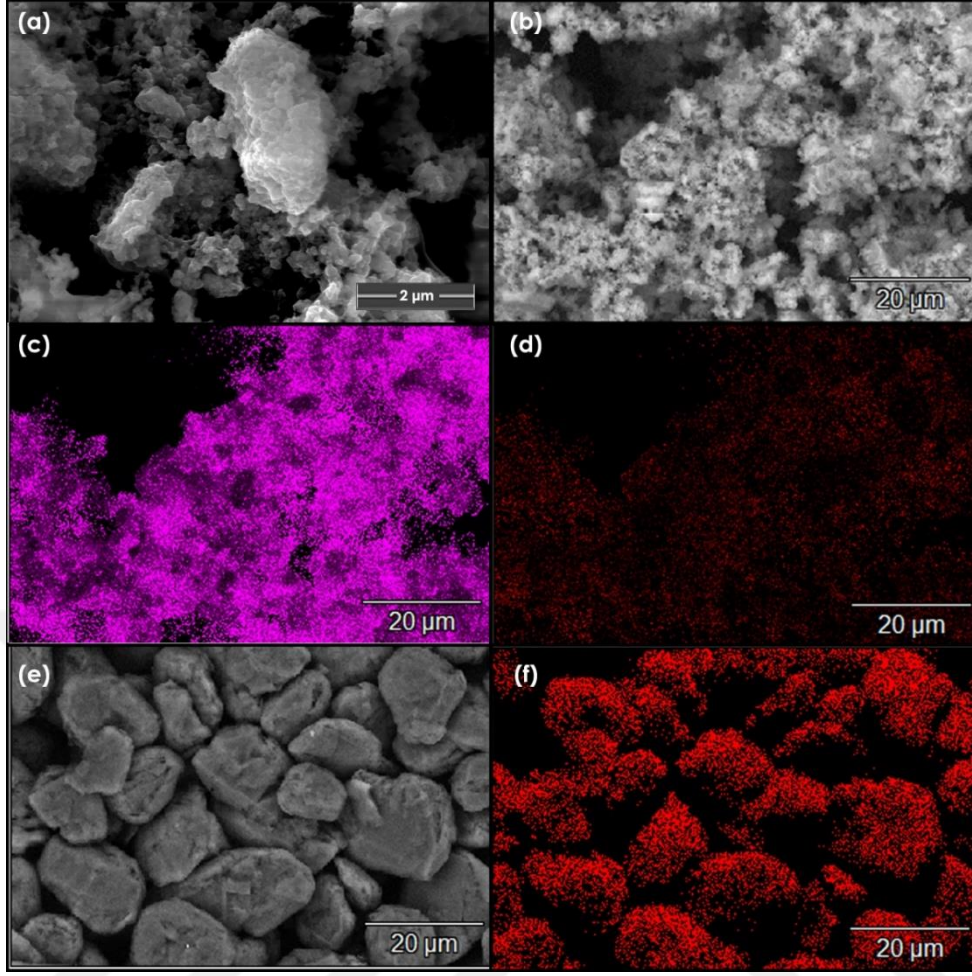
5.2.5 SEM ve FE-SEM Görüntüleri

Öğütülmüş kobalt sülfür tozunun SEM görüntüleri ve EDX elementel haritalaması Şekil 5.6(a-d)'de gösterilmektedir. Şekil 5.6a'da, çökeltilmiş R-CoS numunesinin mikro yapısı, üst üste binmiş tabaka yapısı göstermektedir. Bu tabakaların redoks süreçlerini hızlandırdığı ve hareketli iyonlar için kısa bir difüzyon yolu sağladığı düşünülmektedir [104]. Elementel haritalama, Co ve S'nin R-CoS'un yapısında bulunduğunu göstermektedir. (Şekil 5.6(b-d)).



Şekil 5.6 (a) Kullanılmış Li-iyon pillerin katodundan geri kazanılan R-CoS'nin 5000^x büyütülmüş SEM görüntüsü, (b) R-CoS'un incelenen bölgesinin element haritalaması, (c) kobalt atomlarının elementel haritalaması ve (d) kükürt atomlarının elementel haritalaması

, kobalt sülfürün (K90) bileşiminin ve grafit folyo üzerine kaplanmış grafit tozunun mikro yapı incelemeleri FE-SEM ile gerçekleştirilmiştir. Şekil 5.7(a-g), K90 elektrot bileşimi ve grafit tozuyla kaplanmış grafit folyonun elementel haritalamasını ve FE-SEM görüntülemesini göstermektedir. Şekil 5.7c'ye göre kükürtün baskın olduğu görülmektedir ve bu sonuç XRD analizini desteklemektedir. Sülfürün baskınlığı, elementel haritalamada kobaltın daha az görünmesine neden olabildiği düşünülmektedir. Bu nedenle elementel haritalama analizinde kobaltın kükürt atomlarından daha az olduğu görülmektedir (Şekil 5.7(c-d)). Grafit tozuyla kaplanmış grafit folyonun elementel haritalaması neredeyse %100 karbon atomunu göstermektedir. FE-SEM görüntüsünde grafit tozunun küresel ve düzgün şekilli olduğu görülmektedir.



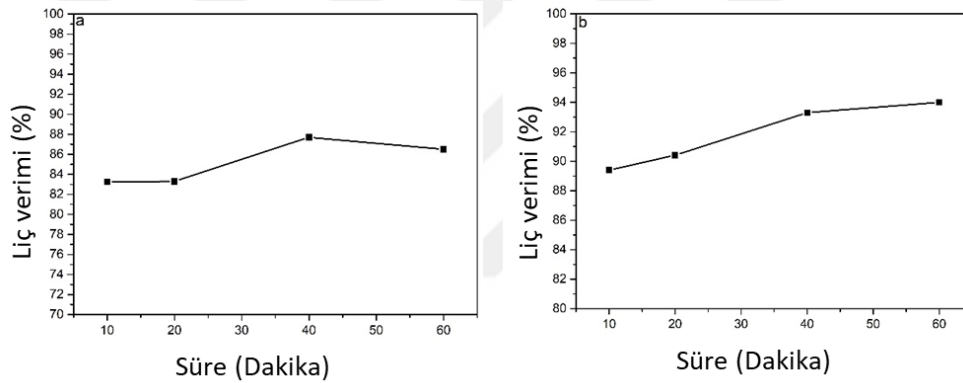
Şekil 5.7 (a) 50000^x büyütmede (K90) kaplı grafit folyonun FE-SEM görüntüleri, b) K90 için FE-SEM'de elementel haritalaması incelenen bölge, c) K90 DPTAS'ın katot elektrodundaki kükürt atomlarının elementel haritalaması, d) K90'daki DPTAS'ın katot elektrodundaki kobaltın elementel haritalaması (e) grafit toz kaplı grafit folyo için FE-SEM'de elementel haritalaması incelenen bölge ve f) karbon atomlarının elementel haritalaması

5.3 Co(OH)₂, Co₃O₄-450 ve Co₃O₄-1000 Üretimi ve Karakterizasyonu

5.3.1 Liç ve Çöktürme

Hacimce %10 H₂O₂ ve 0,5 M ve 1 M HNO₃ asit konsantrasyonu içeren bir çözeltide, oda sıcaklığında ve 20 g/L katı/sıvı oranında liç veriminin süreye bağlı olarak değişimi Şekil 5.8(a,b)'de gösterilmektedir. Bu sistemde H₂O₂'nin asitle birlikte kullanılmasının nedeni, bu reaksiyon sırasında kobalt ile oksijen arasındaki kimyasal bağın kopması ve kobaltın Co⁺³'dan Co⁺²'ye indirgenmesidir. Bu durum kobalt türlerinin +2 oksidasyon durumuna indirgenerek LCO'nun

çözünmesi üzerinde önemli bir etkiye sahip olmasını sağlamaktadır [19][105]. 10 dakikalık liç işleminden sonra hem 0,5 M hem de 1 M asit konsantrasyonunda önemli bir değişiklik gözlenmemiştir. Öte yandan, liç süresinin artmasıyla birlikte liç veriminde bir miktar artış gözlenmiştir. Ayrıca 0,5 M asit konsantrasyonunun liç verimliliği açısından düşük kaldığı belirlenmiştir (Şekil 5.8a). Maksimum liç verimliliğine 1 M asit konsantrasyonunda ulaşılmış ve kobaltın liç verimliliği, 60 dakikalık bir liç periyodundan sonra yaklaşık %94'e ulaşmıştır (Şekil 5.8b). Çözeltildeki Co^{2+} iyonlarının $\text{Co}(\text{OH})_2$ bileşiği halinde çökmesi için sisteme 2 M NaOH çözeltisi eklenmiş ve pH 10'da Çöktürme işlemi yapılmıştır. Çöktürme işlemi sırasında pH'ın yaklaşık olarak 8,5-10 aralığında olduğu belirlenmiştir. Co^{2+} iyonlarının %99'undan fazlası $\text{Co}(\text{OH})_2$ formunda çöktürülmüştür.

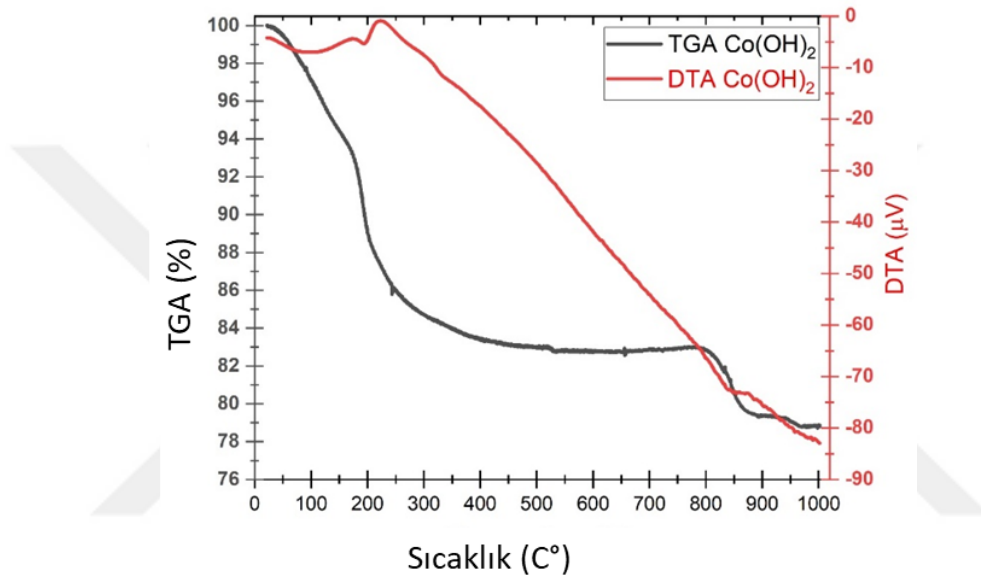


Şekil 5.8 a) %10 H₂O₂ içeren 0,5 M HNO₃'teki kobaltın zamana bağlı liç verimliliği. b) %10 H₂O₂ içeren 1 M HNO₃'teki kobaltın zamana bağlı liç verimliliği.

5.3.2 Co(OH)₂'nin TGA/DTA Analizi

Şekil 5.9, Co(OH)₂'nin yaklaşık 1000°C'ye kadar TGA/DTA termogramını göstermektedir. Oda sıcaklığından 500 °C'ye kadar olan kütle kaybının fiziksel suyun buharlaşması, safsızlıkların desorpsiyonu ve Co(OH)₂'nin dehidroksilasyonundan kaynaklandığı söylenebilir. 500°C'den sonra, özellikle 800 ila 1000°C aralığında yaklaşık %5'lik kütle kaybının Co₃O₄'ten CoO'ya dönüşüm nedeniyle olması muhtemeldir [106]. Süperkapasitör uygulamaları için 450 °C'de Co₃O₄ üretmek amacıyla ilgili literatürde bazı çalışmalar bulunmaktadır [106,107]. Bir çalışmada Co(OH)₂'den Co₃O₄ üretmek için kalsinasyon sıcaklığı

250'den 450 °C'ye çıkarılmış, parçacık boyutu bir miktar artmıştır [108]. Sirajul Haq ve ark. kalsinasyon sıcaklığı 300 °C'den 450 °C'ye çıktığında parçacık boyutunun 38,35 nm'den 51,85 nm'ye değiştiğini göstermiştir [109]. Başka bir çalışmada, kalsinasyon sıcaklığı 450 °C'den 600 °C'ye çıktığında Co_3O_4 'ün BET spesifik yüzey alanı 38,23'ten 26,01 $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ 'e düşmüştür [110]. Ayrıca Şekil 5.9'daki kütle değişimini gösteren diyagramın yaklaşık 400–450 °C aralığından sonra büyük ölçüde sabit kaldığı ve bununda Co_3O_4 oluşumunun neredeyse tamamlandığı anlamına geldiği görülmektedir.

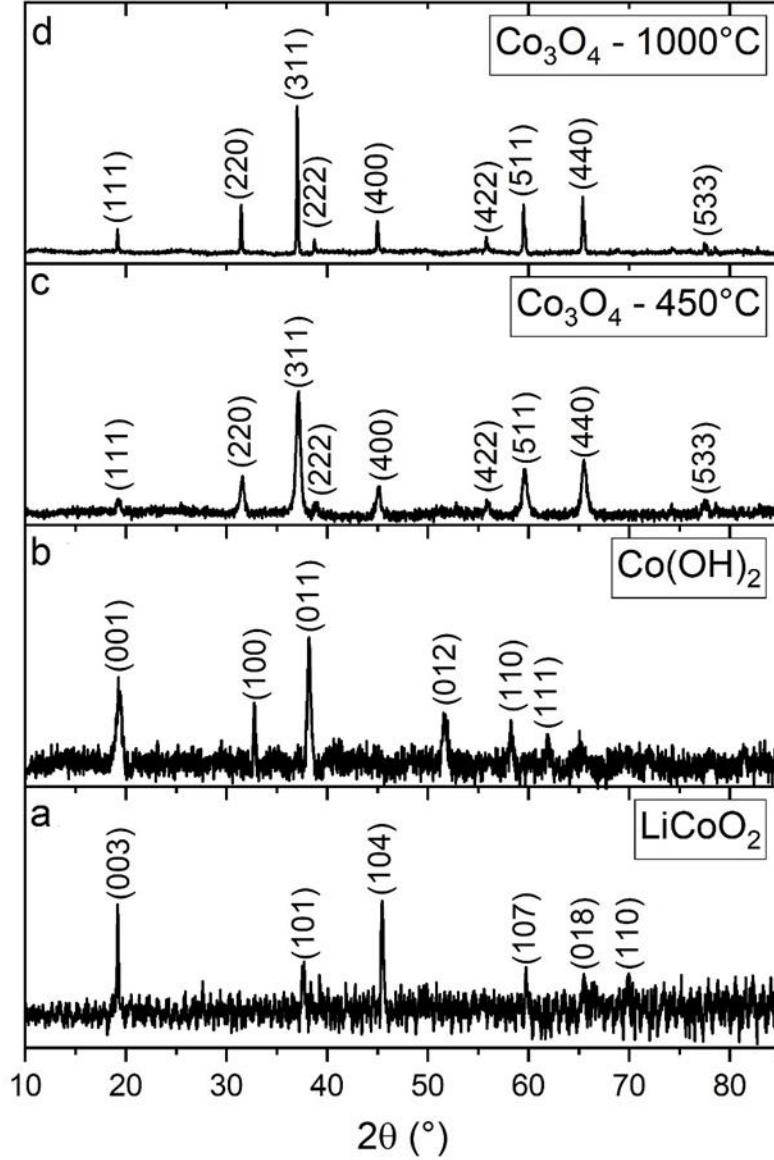


Şekil 5.9 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 'nin TGA/DTA termogramı

5.3.3 LCO, $\text{Co}(\text{OH})_2$, Co_3O_4 -450 ve Co_3O_4 -1000'in XRD Analizi.

LCO, $\text{Co}(\text{OH})_2$, Co_3O_4 -450 ve Co_3O_4 -1000'nun kimyasal içeriği ve kristal yapısı XRD analizi ile belirlenmiştir. Liç işleminde ve $\text{Co}(\text{OH})_2$ 'nin üretimi için kullanılan LCO, $\text{Co}(\text{OH})_2$, Co_3O_4 -450 ve Co_3O_4 -1000 tozunun XRD karakterizasyonu Şekil 5.10 (a-d)'de gösterilmektedir. LCO'nun XRD analizindeki (003), (101), (104), (107), (018) ve (110)'daki kırınım pikleri, JCPDS: 00-016-0427'ye göre LCO'nun yansıması olarak atfedilmiştir [111]. Şekil 5.10b, üretilen $\text{Co}(\text{OH})_2$ 'nin XRD analiz sonuçlarını göstermektedir. (001), (100), (011), (012), (110) ve (111)'deki kırınım pikleri β - $\text{Co}(\text{OH})_2$ için beklenen XRD modeline karşılık gelmektedir (JCPDS: 01-074-1057) [111]. Co_3O_4 -450 ve Co_3O_4 -1000'in XRD sonuçları sırasıyla Şekil 5.10c ve 5.10d'de gösterilmiştir. Co_3O_4 -450 ve Co_3O_4 -1000'in XRD patternleri (111), (220), (311), (222), (400), (422), (511),

(440) ve (533)'teki kırınım piklerini göstermektedir. Gözlenen pikler JCPDS: 01-080-1533 ile uyumludur [112]. $\text{Co}(\text{OH})_2$ 'nin 450 ve 1000 °C sıcaklıklardaki kalsinasyonlarında başarılı Co_3O_4 üretimi gözlemlenmiştir. Ayrıca 1000 °C'de üretilen Co_3O_4 'ün piklerinin daha keskin olduğu belirlenmiştir.

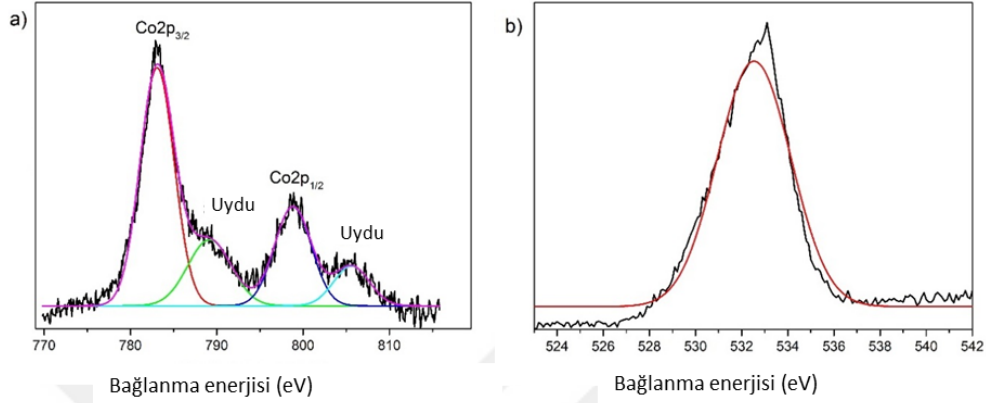


Şekil 5.10 a) LCO, b) $\text{Co}(\text{OH})_2$, c) Co_3O_4 -450 ve d) Co_3O_4 -1000'in XRD patternleri

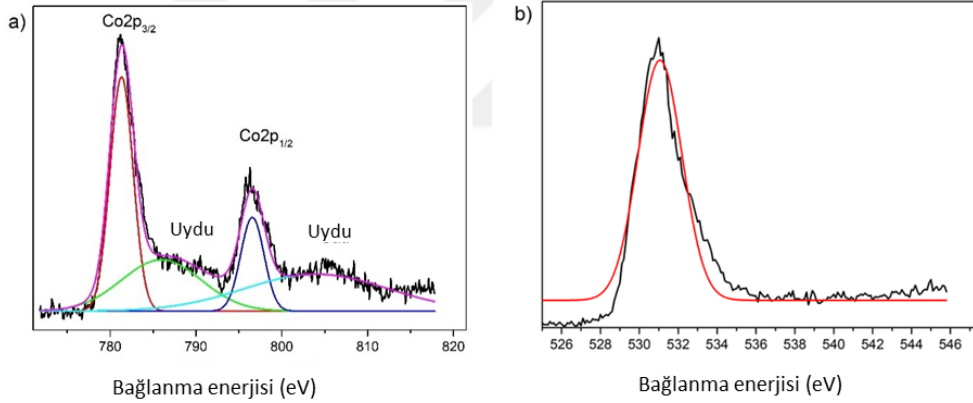
5.3.4 XPS Analizi

$\text{Co}(\text{OH})_2$, Co_3O_4 -450 ve tozlarının XPS spektrumları Şekil 5.11'de görülmektedir. Şekil 5.11a'da gösterildiği gibi Co2p spektrumu, Co $2p_{3/2}$ ve Co $2p_{1/2}$ 'ye karşılık gelen 783 ve 798,8 eV bağlanma enerjilerine sahip iki karakteristik pik noktası

göstermektedir [113]. Co(OH)_2 'nin $\text{Co}2p_{3/2}$ XPS piki, 783, 789.1 eV'de, iki bölgeye ayrıştırılabilir ve Co^{+2} 'nin varlığını ortaya çıkarabilir [114]. Şekil 5.11b'deki $\text{O}1s$ spektrumundaki 532,5 eV'de bulunan pik, hidroksite ve Co(OH)_2 'deki oksijen iyonlarına ve atfedilebilmektedir [113,114].



Şekil 5.11 Co(OH)_2 tozu XPS spektrumları a) $\text{Co}2p$, b) $\text{O}1s$

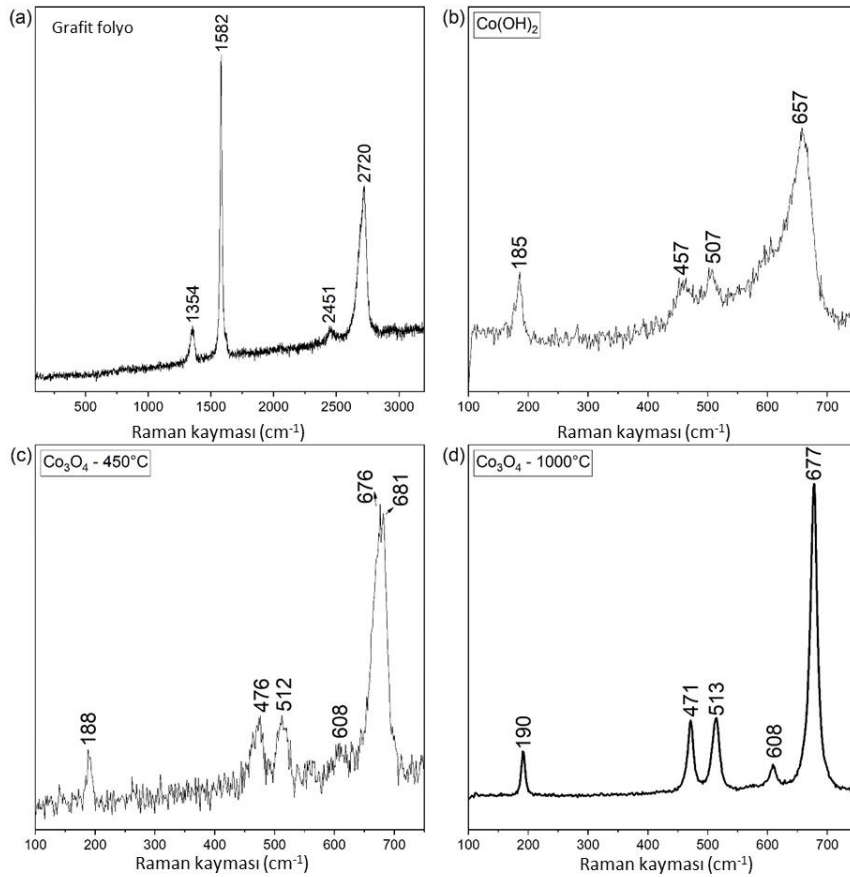


Şekil 5.12 Co_3O_4 -450 tozu XPS spektrumları a) $\text{Co}2p$, b) $\text{O}1s$

Şekil 5.12a, sırasıyla 781,3 ve 796,5 eV'de $\text{Co} 2p_{3/2}$ ve $\text{Co} 2p_{1/2}$ piklerini gösteren $\text{Co} 2p$ spektrumunu göstermiştir [115][116]. Ayrıca $\text{Co}2p_{1/2}$ ve $\text{Co}2p_{3/2}$ 'ye karşılık gelen iki farklı sarsılma zirvesi, 804 ve 785,9 eV bağlanma enerjisinde de gözlemlenebilir. Şekil 5.12b'deki $\text{O}1s$ spektrumunda 531 eV'lik bağlanma enerjisindeki pik, Co_3O_4 'te düşük oksijen koordinasyonu içeren kusurlu bölgelere atfedilebilmektedir [116].

5.3.5 Grafit Folyo, Co(OH)_2 , Co_3O_4 -450 ve Co_3O_4 -1000'in Raman Analizi.

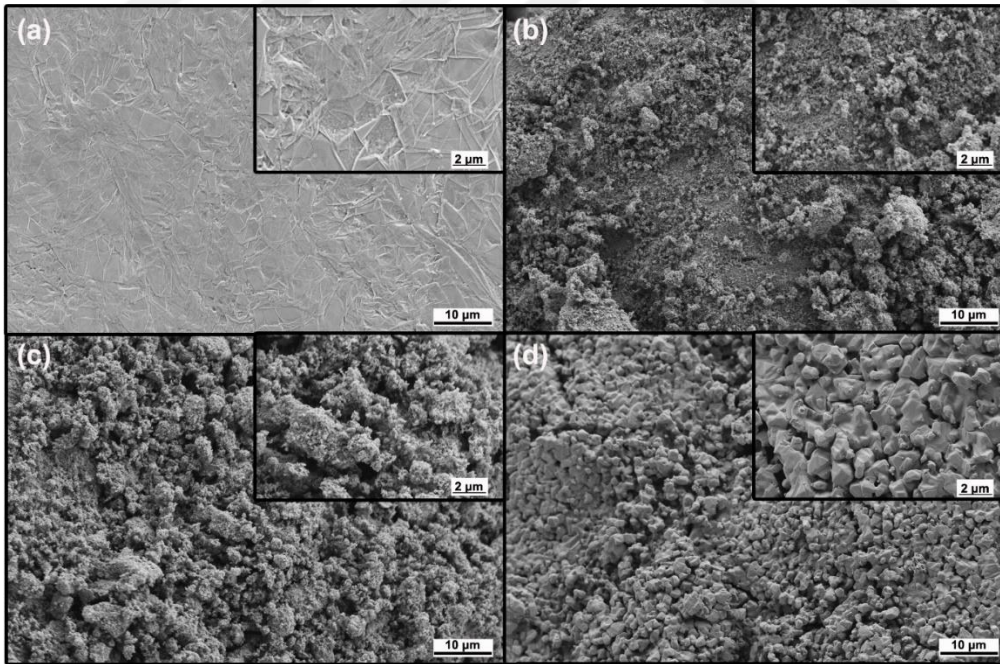
Grafit folyo, Co(OH)_2 , Co_3O_4 -450 ve Co_3O_4 -1000'in Raman spektrumları, Şekil 5.13(a-d)'deki gibi gösterilmektedir. Şekil 5.13a, grafit folyonun Raman spektrumunu göstermektedir. Sırasıyla 1354 ve 1582 cm^{-1} 'de D ve G bantları ve 2720 cm^{-1} civarında aşırı tonlu 2D bant görülmektedir [117]. Şekil 19b'deki Raman verileri Co(OH)_2 ile tutarlıdır, ancak 185 cm^{-1} 'de bir miktar Co_3O_4 'ün de üretildiğini gösterebilecek ayrı bir pik noktası bulunmaktadır [117]. Co-O (Ag) simetri germe modu 457 cm^{-1} 'deki güçlü bantı belirtmektedir. Eg modu 657 cm^{-1} 'deki banda atfedilmiştir [117]. Bir diğer ana bant ise 507 cm^{-1} 'de tespit edilmiştir [118]. Co_3O_4 -450 ve Co_3O_4 -1000'in Raman spektrumları Şekil 5.13(c, d)'de gösterilmektedir. Co_3O_4 -450, sırasıyla F2g, Eg, F2g, F2g ve A1g titreşim modlarına ait olan 188, 476, 512, 608 ve 676-681 cm^{-1} 'de 5 Raman pikine sahiptir. Benzer pikler Co_3O_4 -1000'de de görülmüştür ve Raman pikleri daha keskindir [119,120].



Şekil 5.13 a) Graphite foil, b) Co(OH)_2 , c) Co_3O_4 -450 and d) Co_3O_4 -1000'in Raman spektrumları

5.3.6 Grafit Folyo, $\text{Co}(\text{OH})_2$, Co_3O_4 -450 ve Co_3O_4 -1000'ün Morfolojik Analizi

Şekil 5.14(a-d), Grafit folyo, $\text{Co}(\text{OH})_2$, Co_3O_4 -450 ve Co_3O_4 -1000'in farklı büyütme oranlarındaki SEM görüntülerini göstermektedir. Şekil 5.14a'da grafit folyonun görüntüsü incelendiğinde yüzeydeki katmanlı yapı görülmektedir. Şekil 5.14b'de sunulan öğütülmüş $\text{Co}(\text{OH})_2$ morfolojisine göre, tozların çok ince taneli olduğu ve parçacık boyutunun 1 mikrondan çok daha küçük olduğu gözlemlenmiştir. Yapı boyunca bazı topaklanma alanları gözlemlenmesine rağmen, bu topaklanmalar fizikseldir ve elektrot üretimi sırasında NMP ile manyetik karıştırma yoluyla dağıtılabilmektedir. Şekil 5.14c, 450 °C'deki kalsinasyon sonrasında elde edilen kristal yapı Co_3O_4 'ün, gözenekli yapıya sahip ince parçacıklar halinde elde edildiğini göstermektedir. Ayrıca bu yapıda topaklaşmış parçacıklar ortaya çıkmış ancak sinterlenmiş bir yapı gözlemlenmemiştir. Şekil 5.14d'deki Co_3O_4 -1000'in tane yapısı incelendiğinde yüksek sıcaklığa bağlı olarak tanelerde kısmi sinterleme meydana geldiği görülmüştür. Böylece süperkapasitif özelliklerde bir miktar azalmaya neden olabilecek şekilde, gözeneklilik azalmıştır.



Şekil 5.14 5000 ve 20000 büyütmedeki SEM Görüntüleri (a) Grafit folyo yüzeyinin b) $\text{Co}(\text{OH})_2$, c) Co_3O_4 -450 ve d) Co_3O_4 -1000

5.3.7 Co(OH)₂, Co₃O₄-450 ve Co₃O₄-1000 Yüzey Alanı ve Porozite

Analizleri

Üretilen Co(OH)₂, Co₃O₄-450 ve Co₃O₄-1000 tozlarının BET spesifik yüzey alanı ölçüm sonuçları sırasıyla 19,97 m²/g, 35,62 m²/g ve 12,50 m²/g olarak belirlenmiştir. Bu sonuçlara göre, Co₃O₄-450 tozunun en büyük spesifik yüzey alanına sahip olduğu görülmüştür. Adsorpsiyon ortalama gözenek genişliği sonuçları Co(OH)₂, Co₃O₄-450 ve Co₃O₄-1000 tozları için sırasıyla 44,98 nm, 37,16 nm ve 16,56 nm olarak elde edilmiştir. Bu sonuçlara göre Co₃O₄-1000 tozunun gözenek boyutunun diğer tozlara göre daha küçük olduğu görülmüştür. Bunun muhtemel nedeninin yüksek sıcaklıkta kalsinasyonun neden olduğu kısmi sinterleme ile gözeneklerin kapanması olduğu düşünülmektedir. Şekil 5.14 d'deki SEM görüntüsü bu varsayımı desteklemektedir. Ayrıca Co(OH)₂'nin gözenek hacmi ölçüm sonucu 0,22 cm³/g olarak belirlenmiştir (P/Po = 0,988'de 167,5429 nm çapından küçük gözeneklerin tek nokta adsorpsiyon toplam gözenek hacmi). Co₃O₄-450 gözenek hacmi ölçüm sonucu 0,33 cm³/g olmuştur (P/Po = 0,99'da 192,65 nm çapından küçük gözeneklerin tek nokta adsorpsiyonlu toplam gözenek hacmi). Co₃O₄-1000'in gözenek hacmi 0,051 cm³/g olarak ölçülmüştür (P/Po = 0,99'da 197,96 nm çapından küçük gözeneklerin tek nokta adsorpsiyon toplam gözenek hacmi). Co₃O₄-1000 tozunun düşük gözenek hacmi, Co₃O₄-1000 tozunun diğer üretilen tozlara göre daha düşük özgül yüzey alanına ve daha küçük gözenek boyutuna sahip olmasının nedenini açıkça ortaya koymaktadır.

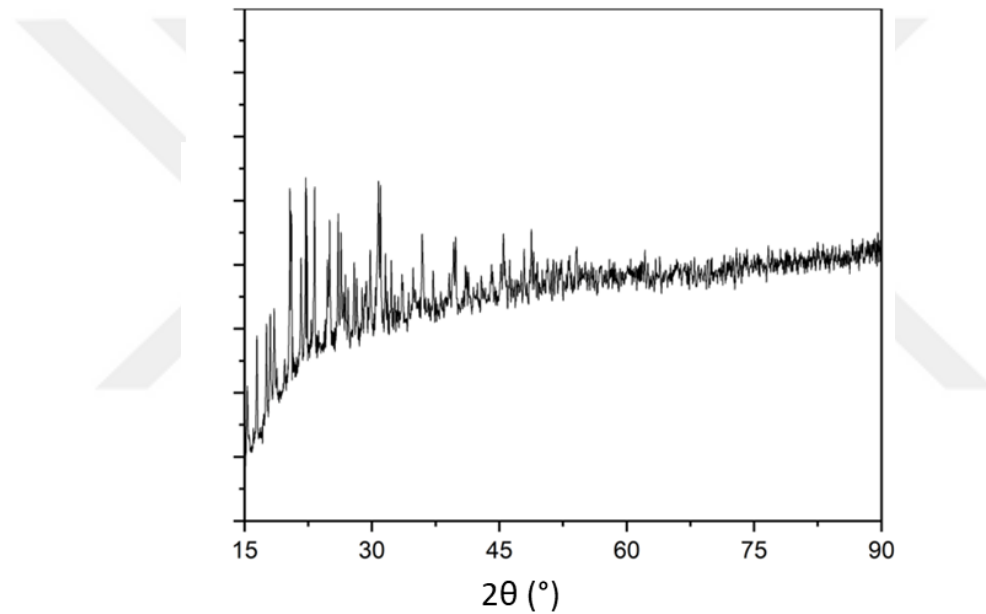
5.4 R-Co_xS_y Üretim ve Karakterizasyonu

5.4.1 Liç ve Çöktürme

LCO'nun Liç işlemi hacimce %10 H₂O₂ içeren 2 M HNO₃ çözeltisiyle, yaklaşık 80 °C'de, 1 saat boyunca ve katı/sıvı oranı 1/20 g/L olacak şekilde tek kademedeki gerçekleştirilmiştir. Daha sonra çözeltideki Co⁺² iyonlarının kobalt sülfür olarak çöktürülmesi için deneysel kısımda anlatıldığı gibi kobalt ve sülfür sitokiyometrik olarak eşit olacak şekilde karışım yapılmış ve R-Co_xS_y çöktürme işlemi gerçekleştirilmiştir.

5.4.2 XRD Analizi

Şekil 5.15, üretilen R-Co_xS_y tozunun XRD patternlerini göstermektedir. Üretilen kobalt kükürt bazlı tozdaki kobalt kükürt yapısının, yüksek sıcaklıklarda kalsinasyon yapılmadığından amorf olması beklenmekteydi [96,121]. XRD grafiği incelendiğinde kobalt sülfürün keskin karakteristik bir piki gözlenmemiş ancak bazı düşük yoğunluklu kobalt sülfür pikleri bulunmuştur. Keskin piklerin genel olarak elementel kükürt (PDF: 98-001-7780) ve oksitlenmiş kükürt yapısı (sülfat) (PDF: 98-000-8111) olduğu görülmüştür. Ayrıca kobalt sülfürün amorf oluşumu, bileşiminin kesin olarak belirlenmesini zorlaştırmış ve oluşan kobalt sülfür R-Co_xS_y olarak adlandırılmıştır.

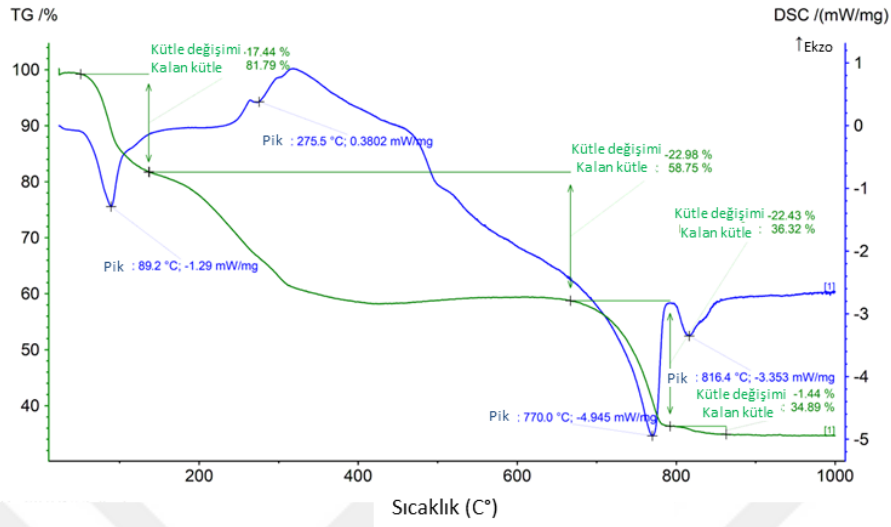


Şekil 5.15 Üretilen R-Co_xS_y'nin XRD patterni

5.4.3 DSC/TGA Analizi

Üretilen R-Co_xS_y tozunun DSC/TGA analiz sonuçları Şekil 5.16'da verilmektedir. Bu grafiğe göre, birinci bölgedeki yaklaşık %17,5'lik kütle kaybının muhtemel nedeni fiziksel suyun uzaklaştırılmasıdır. 200-600 °C arasındaki 2. bölgedeki kütle kaybı, kobalt sülfürün kükürt içeriği daha düşük diğer Co_xS_y türlerine ayrışması ve içerikteki elementel sülfürün uzaklaştırılmasından kaynaklanabilmektedir [122,123]. 100 ila 500 °C arasındaki ilerleyen ağırlık kaybı, ekzotermik süreçlerin neden olduğu kobalt sülfürlerin kobalt oksitlere faz

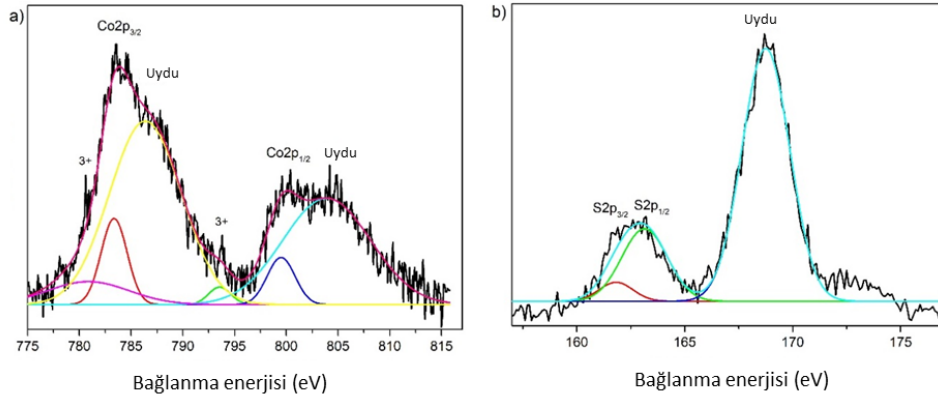
değişimine de atfedilebilir [124]. Özellikle 700-800 °C arasında kobalt sülfatın yapıda ayrışması nedeniyle kütle kaybı muhtemeldir. [125,126].



Şekil 5.16 Üretilen R-Co_xS_y tozunun DSC/TGA garfı

5.4.4 XPS Analizi

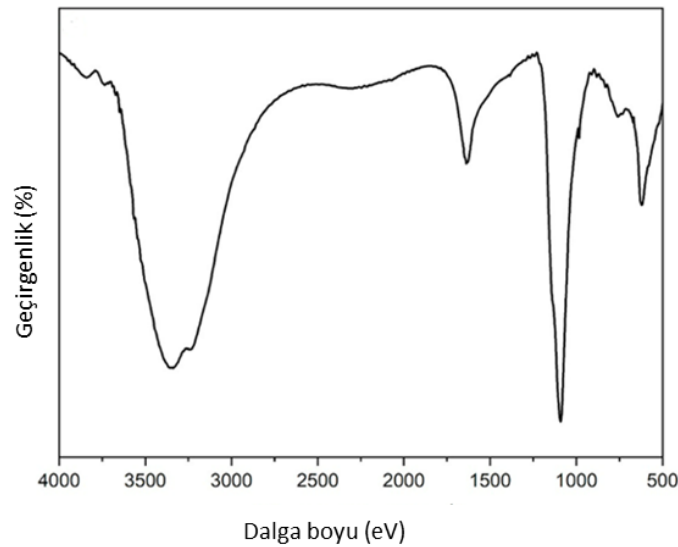
R-Co_xS_y tozunun yüksek çözünürlüklü XPS spektrumları, numunelerin elementel bileşimini ve kimyasal durumlarını doğrulamak için Şekil 5.17'de verilmiştir [127]. Şekil 5.17, R-Co_xS_y tozunun fitlenmiş XPS analiz bulgularını göstermektedir. Şekil 5.17a'da gösterildiği gibi Co2p spektrumu 780.6, 783.3, 786.3, 799.5, 793.5 ve 803.9 eV'de zirveler göstermektedir. 783,3 ve 799,5 eV'deki pikler, Co₃S₄'teki Co²⁺'nin 2p_{3/2} ve 2p_{1/2} yörüngelerine karşılık gelmekte ve Co³⁺, 780,6'da görünmektedir. [128]. 786.3 ve 803.9 iki ayrı uydu zirvesini gösterir. Şekil 5.17b'deki S2p spektrumunda, 163.1 ve 161.8 eV'deki zirveler sırasıyla S2p_{1/2} ve S2p_{3/2}'ye atfedilebilir [129]. R-Co_xS_y tozunun genel XPS spektrumu da Co₉S₈ için oldukça uygun görünmektedir [126,130]. 163,1 ve 161,8 eV'lik bağlanma enerjileri Co-S bağının varlığını göstermektedir [131–133]. S2p'nin 168,75 eV'deki XPS zirvesi, SO₄²⁻'nin S-O'suna atfedilmekte ve bu, R-Co_xS_y'nin oksidasyonunu göstermektedir [134]. Bu aynı zamanda kobaltın bir kısmının oksijenin katılımıyla sülfürü bağladığını da gösterebilmektedir [135]. Kobaltın farklı değerlikleri ve kobalt sülfürün farklı bileşik türleri olması nedeniyle tek bir saf kobalt sülfür fazı üretmek kolay değildir.



Şekil 5.17 a) R-Co_xS_y'nin Co2p ve b) S2p XPS spektrumları

5.4.5 FT-IR Analizi

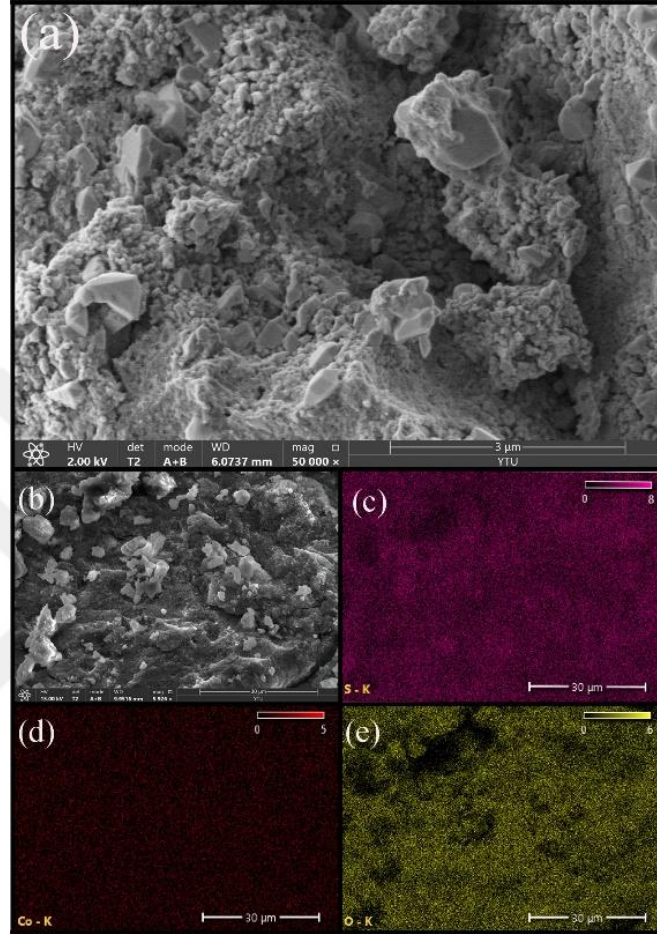
Şekil 5.18, üretilen R-Co_xS_y tozunun FT-IR spektrumunu göstermektedir. 620 cm⁻¹'deki orta-güçlü bir pik, metal sülfürün (Co-S) gerilme titreşim bandına karşılık gelir ve kobalt sülfürün varlığını doğrular [136]. Literatürde 620 cm⁻¹'deki pikin Co'nun CoS, Co₉S₈ ve CoS₂ yüzeylerindeki gerilme titreşimi ile ilişkili olabileceğini gösteren çalışmalar mevcuttur [122,137,138]. 1091 ve 1637 cm⁻¹'deki diğer iki pik noktası, sülfonlanmış grupların bükülme titreşimini ve H₂O'nun bükülme titreşimini göstermektedir [121,139,140]. OH grubuna karşılık gelen karakteristik bant 3408 cm⁻¹'de gözlenmektedir [141].



Şekil 5.18 R-Co_xS_y'nin FT-IR spektrumları

Morfolojik Analizi R-Co_xS_y tozunun morfolojik ve elementel analizleri FE-SEM ile incelenmiş ve sonuçlar Şekil 5.19'de gösterilmiştir. İki farklı fazın

(muhtemelen amorf ve kristal) varlığı Şekil 5.19a'da gözlemlenebilir. Şekil 5.19(b-e)'deki R-Co_xS_y tozunun element haritalaması, XPS, XRD ve FT-IR'den elde edilen sonuçları doğrulayan kobalt, kükürt ve oksijenin varlığını göstermektedir.



Şekil 5.19 R-Co_xS_y tozunun FE-SEM görüntüleri ve elementel analizi

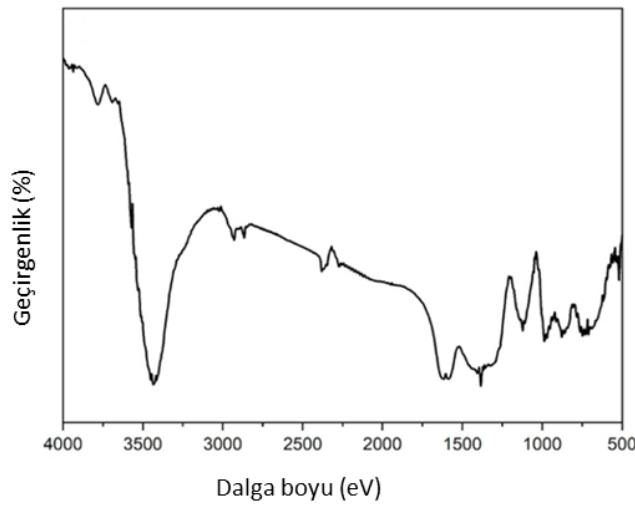
5.4.6 Yüzey Alanı ve Porozite Ölçümleri

R-Co_xS_y'nin spesifik yüzey alanı, gözenek boyutu ve gözenek hacmi BET analizi ile belirlenmiştir. R-Co_xS_y tozunun BET yüzey alanı 5,98 m².g⁻¹ olarak ölçülmüş olup, ortalama adsorpsiyon gözenek genişliği ve gözenek hacmi sırasıyla 30,27 nm ve 0,045 cm³.g⁻¹ olarak belirlenmiştir. tozların gözenek boyutları 2 ile 50 nm arasında olduğundan mezo gözeneğe sahip olduğu söylenebilir [142].

5.5 KK-GO üretimi ve Karakterizasyonu

5.5.1 FT-IR Analizi

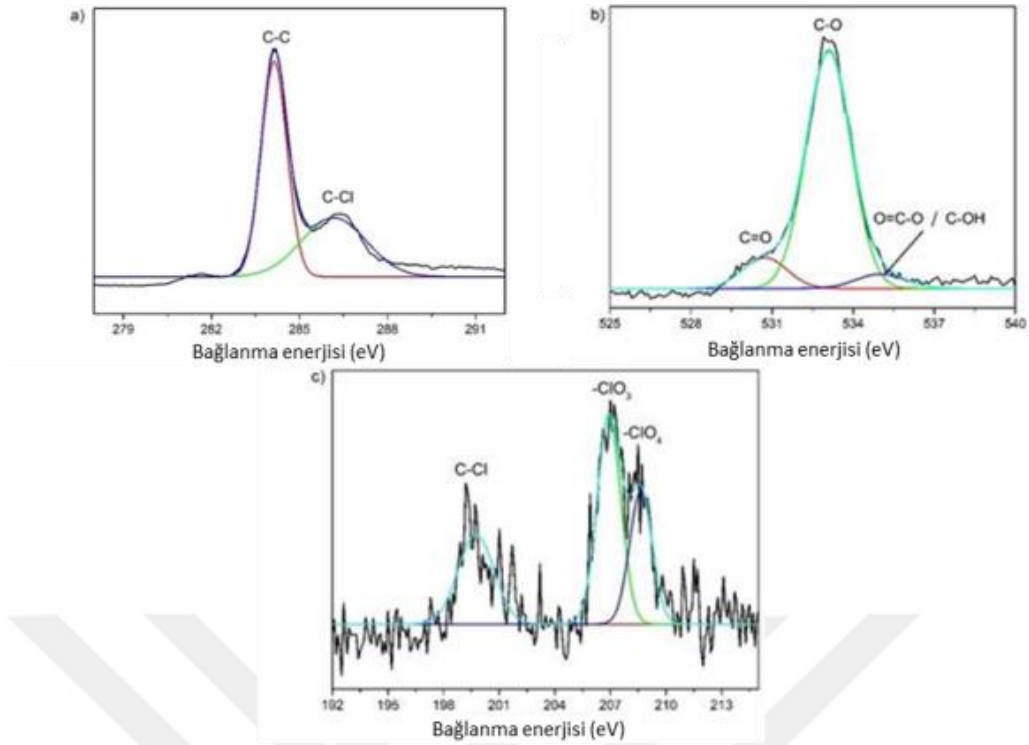
Şekil 5.20'de Cl-GO'nun FT-IR spektrumunda 879 cm^{-1} 'deki piki C-Cl titreşimi olarak gözlenmektedir. Grafen iskeletinin tipik C=C titreşimi yaklaşık 1660 cm^{-1} 'de gözlenmiştir [143]. 1121 ve $979,5\text{ cm}^{-1}$ 'deki pikler C-Cl gerilmesi ve karbonil halojenür gruplarından asimetrik gerilmeyeyle ilişkili olabilmektedir [144]. Ek olarak Cl-GO, 3435 cm^{-1} 'de güçlü bir OH germe titreşim bandına sahiptir [145].



Şekil 5.20 KK-GO'nun FT-IR spektrumları

5.5.2 XPS Analizi

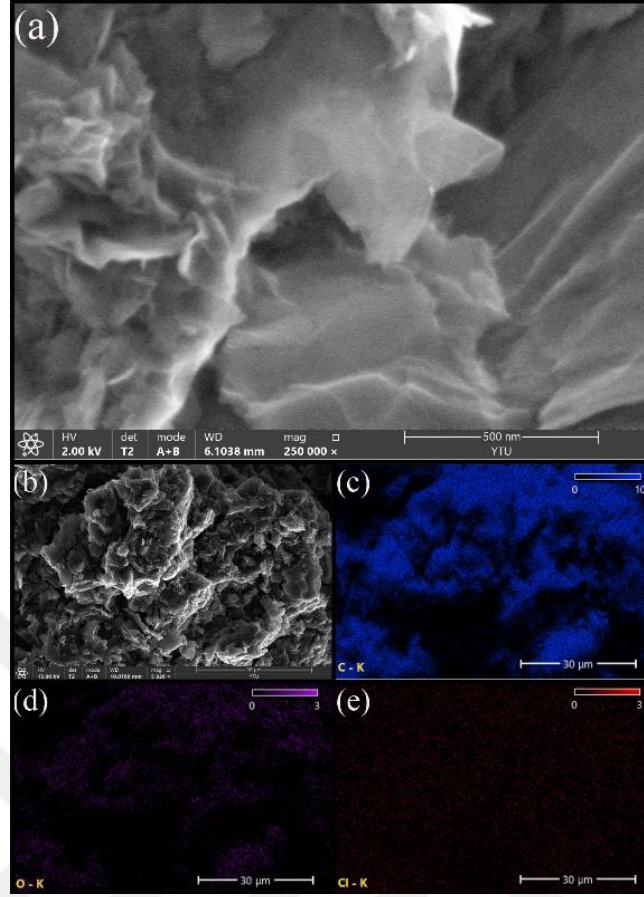
KK-GO tozlarının kimyasal bileşimlerini belirlemek için XPS analizi kullanılmıştır [146]. KK-GO'nun Fit edilmiş XPS spektrumları Şekil 21(a-c)'de gösterilmiştir. KK-GO'nun C 1s spektrumlarında, 284.13 ve 286.17 civarındaki pik noktaları sırasıyla C-C bağı ve C-Cl bağı ile ilgilidir (Şekil 5.21a) [146,147]. KK-GO'nun O 1s spektrumları Şekil 5.21b'de gösterilmektedir ve 530.73 ve 533.09 civarındaki zirveler sırasıyla C=O ve C-O'ya atfedilebilir [146]. 535.01 civarındaki pik, literatüre göre C=O-C veya C-OH bağlarına da atfedilebilir [146,148]. C-Cl kovalent bağ oluşumu -ClO_3 ve -ClO_4 'ün zirveleri sırasıyla yaklaşık $199,75$, $206,92$ ve $208,64\text{ eV}$ 'de gözlenmektedir (Şekil 5.21c) [146,147,149,150].



Şekil 5.21 KK-GO a) C 1s, b) O 1s and c) Cl 1s XPS spektrumu

5.5.3 Morfolojik Analiz

KK-GO tozunun morfolojisi ve elementel analizi FE-SEM ile incelenmiş ve sonuçlar Şekil 5.22'de gösterilmiştir. Klor katkılı grafen oksidin katmanlı yapısı Şekil 5.22a'daki FE-SEM görüntüsünde görülebilmektedir. FE-SEM ile elementel haritalaması karbon, oksijen ve klorun varlığını göstermektedir (Şekil 5.22(b-e)). Diğer karakterizasyon yöntemleri ile bu sonuç değerlendirildiğinde, elementel haritalamasındaki klor, klor katkılı grafen oksitin kronoamperometrik yöntemle üretilbileceğini göstermektedir.



Şekil 5.22 KK-GO tozunun FE-SEM görüntüleri and elementel haritalaması

5.5.4 Yüzey Alanı ve Porozite Ölçümleri

KK-GO'nun BET yüzey alanı $6,93 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ olarak ölçülmüş ve Adsorpsiyon ortalama gözenek genişliği ve gözenek hacmi sırasıyla 40,61 nm ve $0,070 \text{ cm}^3.\text{g}^{-1}$ olarak belirlenmiştir. KK-GO tozlarının gözenek boyutları 2 ile 50 nm arasında olduğundan mezo gözeneğe sahip olduğu söylenebilir [142]. Yüksek spesifik yüzey alanı ve uygun gözenek yapısı daha aktif alanlar sağlayabilir, iyon taşınmasını kolaylaştırıp elektrokimyasal performansı geliştirebilmektedir [151].

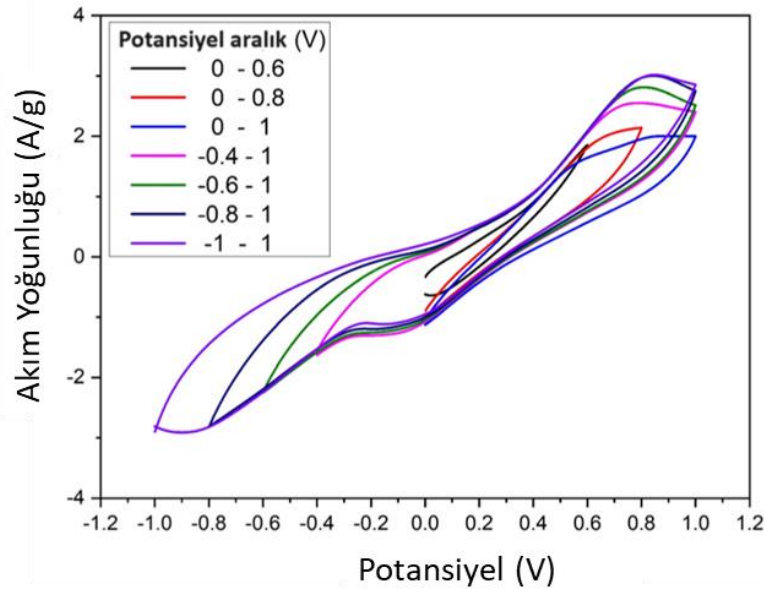
5.6 R-CoS Kullanılarak Üretilen DPTAS'ların Elektrokimyasal Karakterizasyonu

Üretilen süperkapasitörlerin elektrokimyasal performansı CV, EIS ve GCD gibi elektrokimyasal karakterizasyon testleri uygulanarak incelenmiştir. CV, süperkapasitörlerin kapasitif davranışlarını anlamak için yararlı bir yöntemdir süperkapasitörlerin yük depolama sistemlerinin, sözde kapasitif veya EDLC gibi hangi sistemin etkisi altında olduğunu anlamamızı sağlayabilmektedir [102,152–

155]. Şekil 5.23, K80'in farklı potansiyel aralıklarında 50 mV.s^{-1} tarama hızında Dönüşümlü voltamogramlarını göstermektedir. Dönüşümlü voltametrik analizler -1,0 V ile 1,0 V arasında yapıldığında kobalt sülfürün redoks reaksiyonları açıkça gözlenmiştir. -1,0 V ile 1,0 V arasında elde edilen voltamogramlardaki iki oksidasyon ve redüksiyon piki görülmüştür. Oksidasyon zirveleri, ilk aşamada CoSOH oluşturmak üzere CoS'nin oksidasyonunu ve daha sonra iki aşamalı işlemde CoSOH'dan CoSO oluşturduğunu göstermiştir. Tersi yönde reaksiyon aynı zamanda CoSO'dan CoSOH'nin ve CoSOH'dan CoSOH oluşumunu da göstermiştir (Şekil 5.23). Bu tersinir elektron transfer işlemleri, süperkapasitörlerde dahil olmak üzere R-CoS'da sözde kapasitansa sahip olunmasına izin vermektedir ve bu reaksiyonlar denklem 5.1 ve 5.2'de gösterilmektedir [156,157].

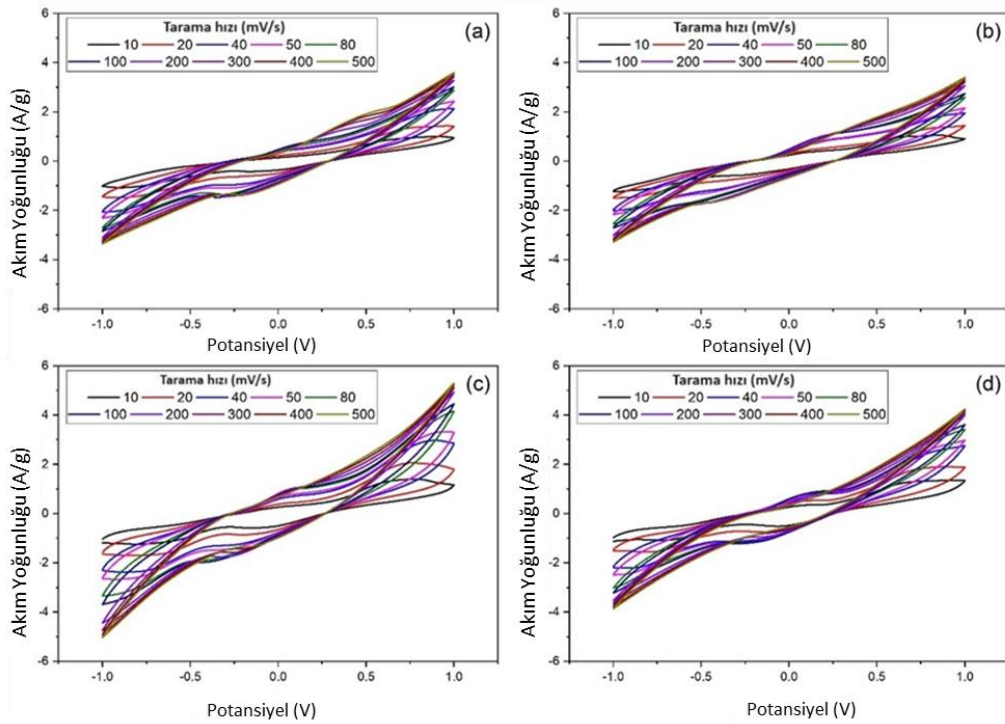


Bu nedenle yüksek performanslı süperkapasitörler elde etmek için R-CoS tabanlı asimetrik tip süperkapasitörler için optimum potansiyel aralığı -1,0 V ve 1,0 V olarak belirlenmiştir.



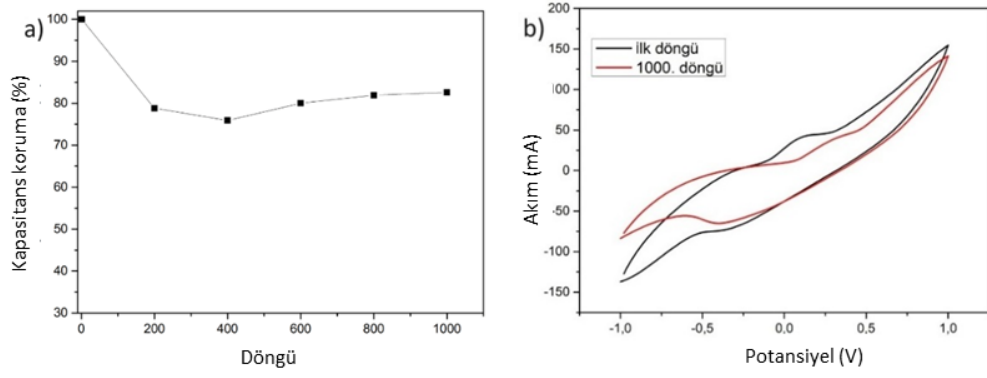
Şekil 5.23 Farklı potansiyel aralıklarda ve 50 mV.s^{-1} tarama hızında, K80 kodlu DPTAS'ın dönüşümlü voltamogram testleri

Şekil 5.24a, 5.24b, 5.24c ve 5.24d, $-1,0$ V ile $1,0$ V potansiyel aralığında farklı tarama hızlarında (10 ile 500 mV.s^{-1}) sırasıyla K60, K70, K80 ve K90 kodlu DPTAS'ların Dönüşümlü voltamogramlarını sonuçlarını göstermektedir. Sonuç olarak tüm elektrotların belirgin redoks piklerine sahip olduğunu görülmüştür; bu, R-CoS bazlı süperkapasitörlerin sözde kapasitif davranışlarının karakteristiğini doğrulamaktadır [158]. Kobalt sülfürün elektrokimyasal oksidasyonu ve indirgenmesinde OH^- iyonu çok önemli bir rol oynamaktadır (denklem 9 ve denklem 10) [156,157]. İndirgeme ve oksidasyon işlemleri sırasında, sırasıyla, gözlemlenen redoks pikleri, elektrolitten elektrot yüzeyine ve elektrottan elektrolite OH^- geçişini içermektedir. [153]. Dönüşümlü voltametri analizlerinde artan tarama hızının bir fonksiyonu olarak pik akım ve kapasiteler düzenli olarak artma eğilimindedir. Bu durum kütle aktarım mekanizmasının adsorpsiyonun yanı sıra difüzyonla da gerçekleştiğinin bir göstergesidir [159].

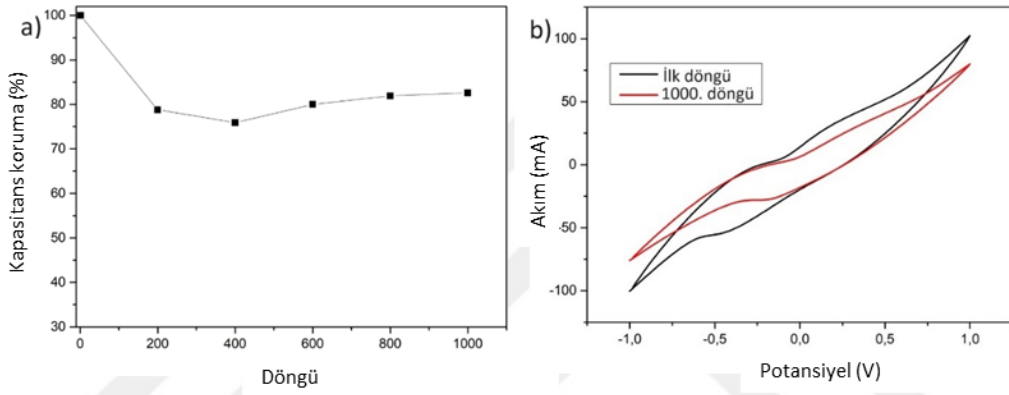


Şekil 5.24 a) K60, b) K70, c) K80 ve d) K90'ın $-1,0$ V ile $1,0$ V arasındaki farklı tarama hızlarında dönüşümlü voltamogram testleri

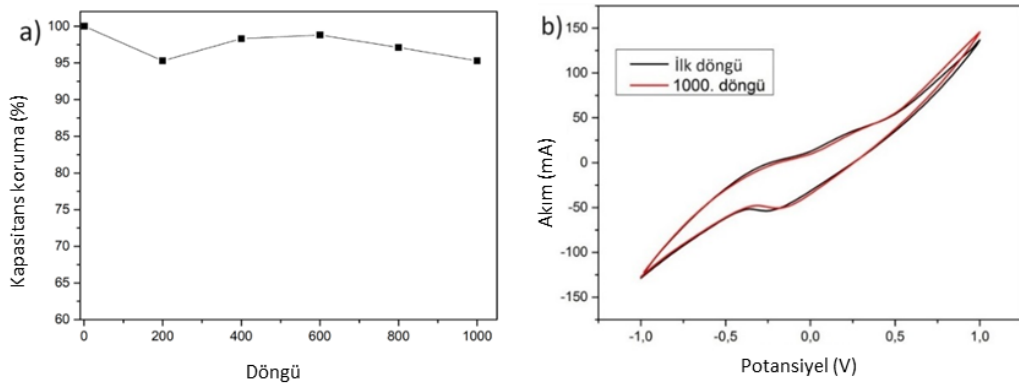
Hazırlanan R-CoS tabanlı süperkapasitörlerin döngüsel ömrünü belirlemek için 200 mV.s^{-1} tarama hızıyla 1000 çevrim için uzun çevrim voltametrik analizler yapılmıştır. Analizlerin sonuçları ve elde edilen voltamogramlar Şekil 5.25(a,b), şekil 5.26(a,b), şekil 5.27(a,b) ve şekil 5.28(a,b)'de gösterilmektedir.



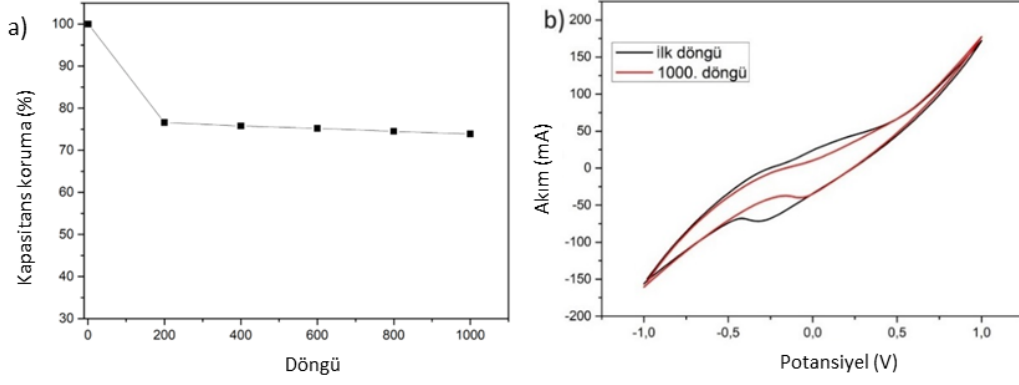
Şekil 5.25 a) K60'ın kapasitansının 1000 döngü boyunca değişimi b) 1. ve 1000 döngü dönüşümlü voltamogramları



Şekil 5.26 a) K70'in kapasitansının 1000 döngü boyunca değişimi b) 1. ve 1000 döngüdeki dönüşümlü voltamogramları



Şekil 5.27 a) K80'nın kapasitansının 1000 döngü boyunca değişimi b) 1. ve 1000 döngüdeki. Dönüşümlü voltamogramları

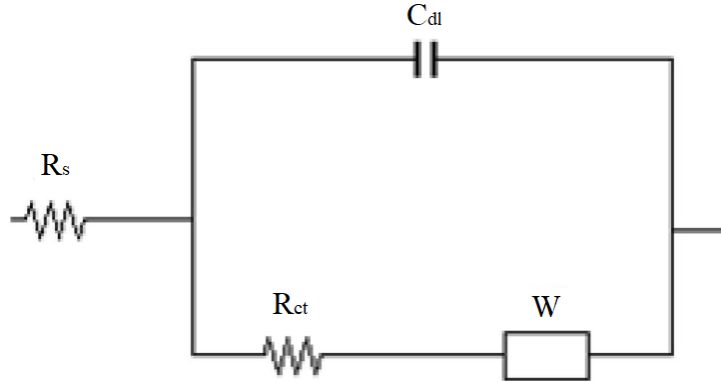


Şekil 5.28 a) K90'nın kapasitansının 1000 döngü boyunca değişimi b) 1. ve 1000 döngüdeki dönüşümlü voltamogramları

K60 ve K70 süperkapasitörlerinde gözlemlenen düşük döngü kararlılığının nedeni, KK ile karışım halindeki R-CoS'un, artan döngü sayısının bir fonksiyonu olarak hidroksil ile redoks reaksiyonlarının tersine çevrilebilirliğini sınırlaması olabilir (şekil 5.25(a-b) ve şekil 5.26(a-b)). K60 ve K70 kodlu DPTAS'larda yüksek karbon oranının yüksek elektrik iletkenliğine bağlı olarak meydana gelen redoks reaksiyonları sonucu oluşan türlerin geri dönüşümü kısıtlanmış ve bu durum sonucunda bu sistemlerin kapasitesi 1000.döngü sonunda bir miktar düşme eğilimine girmiştir. K80 kodlu DPTAS mükemmel elektrokimyasal kararlılık göstermiş ve başlangıç kapasitansını %95 civarında korumuştur (Şekil 5.27a-b). Bu durumun nedeni R-CoS tabanlı süperkapasitörlerde meydana gelen tersinir redoks reaksiyonlarıdır. CV'lerden görülebileceği gibi, K80 kodlu DPTAS'da net oksidasyon ve indirgeme pikleri gözlemlenmiştir (Şekil 5.24c). Bu mükemmel kararlılık, elektrolit ve kobalt sülfat bazlı elektrotların oldukça geri dönüşümlü bir yüzey redoks işlemi gerçekleştirdiğini göstermektedir [104]. K90 kodlu DPTAS'da ise ilk 200 döngü civarında kapasitansta ciddi bir düşüş meydana gelmiş daha sonra kararlı bir şekilde ilerlemiştir (şekil 5.28(a-b)). Bunun nedeni pozitif elektrot bileşiminde KK bulunmayan süperkapasitörün düşük iletkenliği ve bu nedenle başlangıçta dengeye ulaşmaması olabilir. Ancak K80 kodlu DPTAS'da olduğu gibi elektrod içerisindeki %10 oranında KK ilavesinin kararlılığı büyük oranda artırdığı görülmektedir.

Elektrokimyasal performans özelliklerini daha iyi anlayabilmek için 10 mV genlikli AC voltaj uygulanarak açık devre potansiyelinde 10000 Hz ile 0,1 Hz

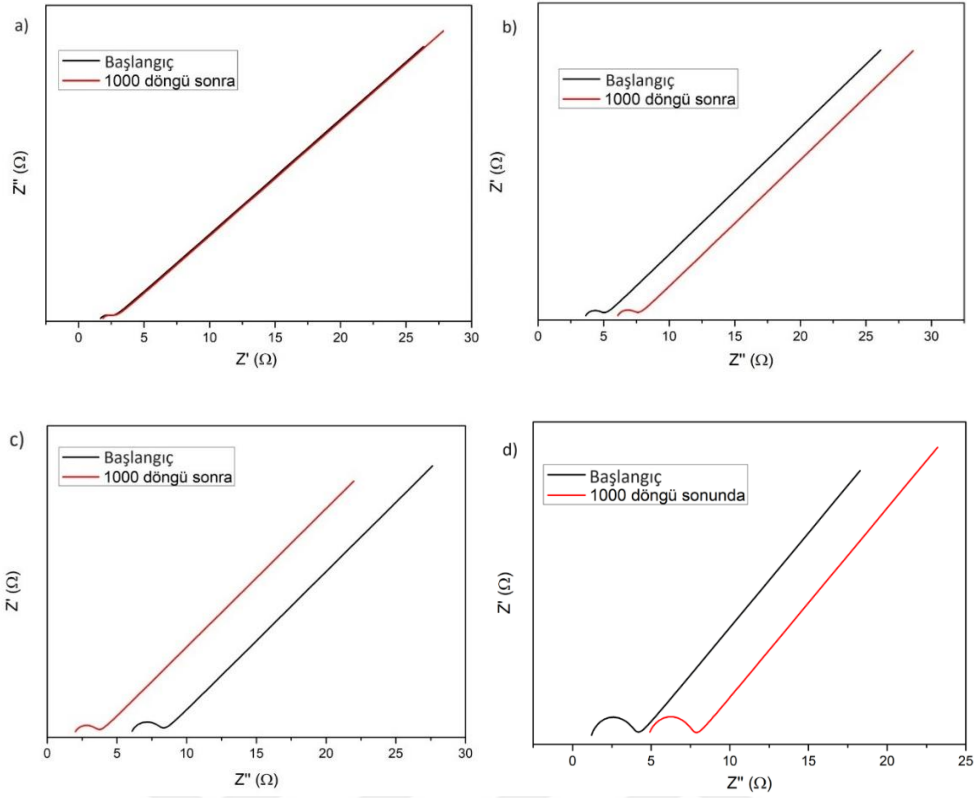
frekans aralığında elektrokimyasal empedans spektroskopisi analizleri yapılmıştır. Her spektrum, Şekil 5.29'da verilen eşdeğer bir devre modeline fit edilmiştir.



Şekil 5.29 EIS spektrumlarının yerleştirilmesi için kullanılan eşdeğer devre modeli

Her DPTAS için fit edilmiş EIS spektrumları Şekil 5.30(a-d)'de gösterilmektedir. Yüksek frekans alanında, x eksenini kesişimi, doğal elektrot direncini ve elektrolit/elektrottaki temas direncini birleştiren çözelti direncini (R_s) temsil etmektedir [160]. R_{ct} , bir elektrokimyasal reaksiyon direnci temsilidir ve daha küçük R_{ct} değeri, daha yüksek elektrik iletkenliğini göstermektedir. [140]. Elektrolit ile elektrot yüzeyi arasındaki arayüzde C_{dl} (çift katmanlı kapasitans) oluşmaktadır [161]. Elektrolit difüzyon mekanizması warburg empedansı ile belirlenmektedir [162]. Yarım daireden sonraki doğrusal kısım iyonların difüzyon sürecini gösterir ve daha yüksek eğimi, elektrot ile elektrolit arasında daha hızlı iyon transfer hızlarını gösterir [158]. Çizimlerdeki daha küçük bir yarım daire yarıçapı, elektrotların daha yüksek elektrokimyasal aktivitesini göstermektedir [163,164]. K60 süperkapasitörünün başlangıçtaki ve 1000 çevrim sonrasındaki R_s değeri birbirine benzerdir ve R_s değerinde çok küçük bir değişim meydana gelmiştir (şekil 5.30a). Kütlece en az R-CoS içeren sistem olan K60'ta çözelti direncinin 1000 çevrim sonrasında hemen hemen değişmediği görülmektedir. Şekil 5.30(b-d) Başlangıç durumunda ve 1000 döngüden sonra K70, K80 ve K90 süperkapasitörleri için fit edilmiş EIS spektrumlarını göstermektedir. Süperkapasitörlerin R_s değerlerinin 1000 döngüden sonra değiştiği görülmektedir. K80 süperkapasitörde 1000 döngü sonunda R_s değeri azalırken K70 ve K90'nın R_s değerleri artmıştır. Bu durumun nedeni, R-CoS'un taranan potansiyel aralıklarında gerçekleştirdiği redoks reaksiyonları dikkate alındığında elektrolit

sistemindeki hidroksil iyonu miktarının değişmesidir. Süperkapasitörlerin R_{ct} değerleri incelendiğinde, K90 ve K70 süperkapasitörlerde 1000 döngü sonunda başlangıca göre artışlar gözlenmiştir. Bu durum, bu sistemlerin çözelti direncinin artması nedeniyle ortamdaki hidroksil iyon konsantrasyonunun azalmasıyla ilgili olabilir. Ayrıca K90 pilinin bileşiminde KK kullanılmaması bu sistemin iletkenliğinin önemli ölçüde azalmasına neden olmuştur. Genel olarak bakıldığında pozitif elektrottaki KK miktarının azalmasıyla birlikte R_{ct} değerlerinin arttığı gözlenmektedir. Bu durum pozitif elektrottaki KK miktarı azaldıkça iletkenliğin düştüğünü göstermektedir. Dolayısıyla CV testlerinde yük aktarım direncindeki en yüksek artış K90 kodlu DPTAS'da görülmüştür. Bu aynı zamanda bu süperkapasitörün en düşük spesifik kapasitansa ulaşabilmesine neden olmuştur. K80 kodlu DPTAS 'ın fit edilmiş empedans spektrumunda 1000 çevrim sonunda R_{ct} değerinin düştüğü gözlenmiştir. Bu karışım oranında KK ve R-CoS'un karıştırılmasıyla oluşan elektrot, redoks reaksiyonlarının daha kolay gerçekleşebileceği aktif alanlar oluşturmuştur. Bu durumun bir fonksiyonu olarak K80 süperkapasitöründe R-CoS'un yükseltgenme ve indirgenme işleminde kullanılan hidroksil iyonu deşarj sonunda elektrolit sistemine kolaylıkla aktarılabilmiştir. Böylece GCD testinde en yüksek spesifik kapasitans değerine, bu süperkapasitörde ulaşılmıştır. Tablo 5.1'de R_s , R_{ct} , C_{dl} ve W değerlerinin sayısal verileri gösterilmektedir.



Şekil 5.30 Başlangıç durumu ve 1000 döngüden sonra a) K60, b) K70, c) K80 ve d) K90 süperkapasitörlerinin fit edilmiş EIS spektrumları

Tablo 5.1 Başlangıç durumu ve 1000 döngü sonrası için fit edilmiş EIS spektrumlarının sayısal değerleri

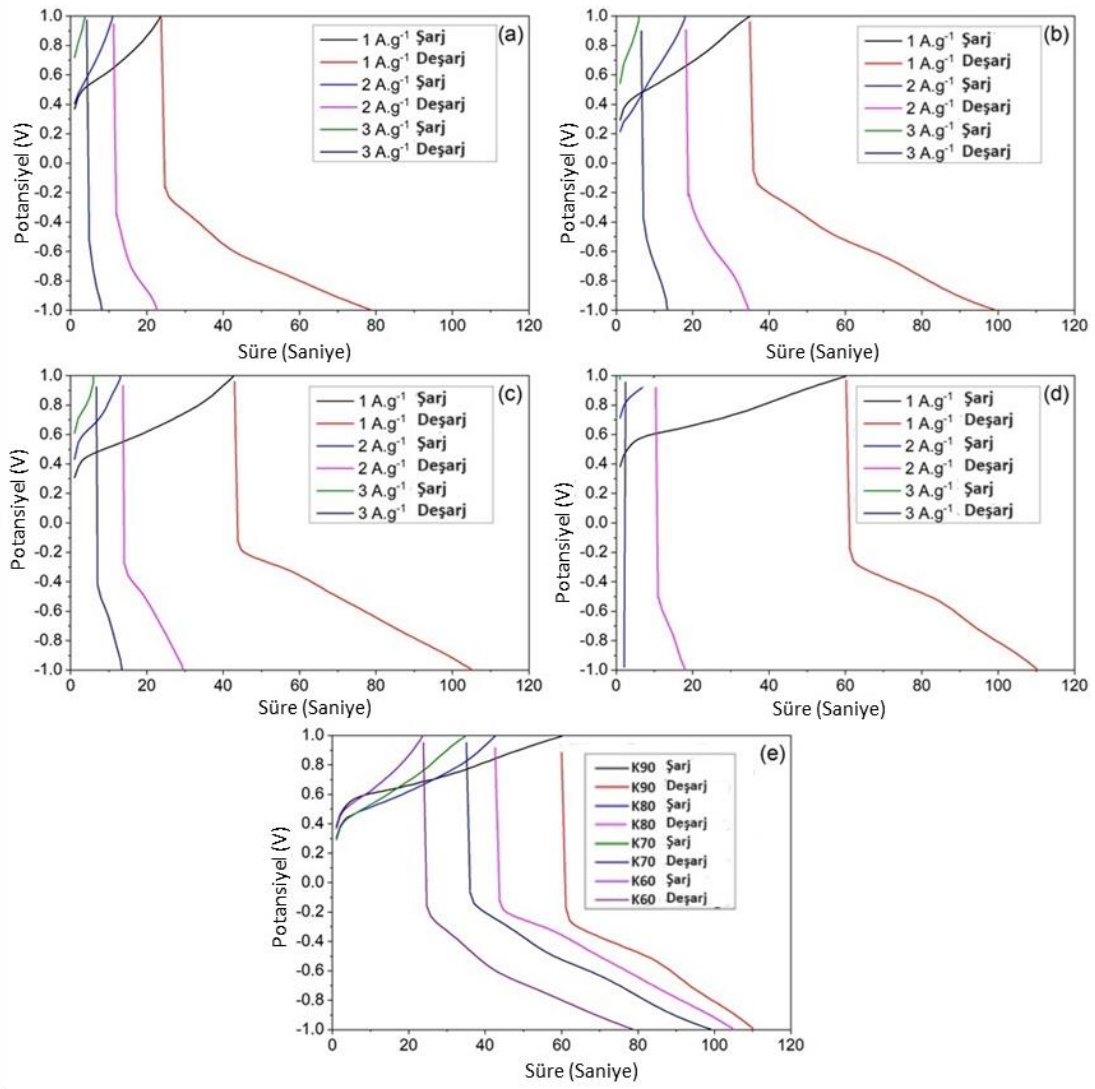
DPTAS	Rs/ohm	Rct/ohm	Cdl/mF	Warburg
K60 başlangıç	1.60	0.87	0.055	37.3×10^{-3}
1000 döngü sonra K60	1.78	0.849	0.057	35.29×10^{-3}
K70 başlangıç	3.54	1.31	0.042	41.88×10^{-3}
1000 döngü sonra K70	6.001	1.403	0.042	42.02×10^{-3}
K80 başlangıç	5.99	2.06	0.033	45.51×10^{-3}
1000 döngü sonra K80	1.905	1.602	0.036	48.21×10^{-3}
K90 başlangıç	1.126	2.741	0.032	61.87×10^{-3}
1000 döngü sonra K90	4.759	2.797	0.023	56.98×10^{-3}

Üretilen R-CoS tabanlı süperkapasitörlerin spesifik kapasitansını belirlemek için farklı akım yoğunluklarında GCD testleri yapılmıştır. Elektrot ve elektrolit arasındaki ara yüzde bir elektrokimyasal redoks reaksiyonu meydana gelmiş ve

bu, potansiyelin zamana bağımlılığında doğrusal olmayan bir değişime neden olmuştur; bu durum, tipik bir sözde kapasitif davranışı göstermektedir. Elektrot/elektrolit arayüzü boyunca yük ayrımına dayanan elektrikli çift katmanlı kapasitans, deşarj eğrilerinin diğer kısımlarında potansiyelin zamana bağımlılığının doğrusal bir değişimi ile görülmektedir [157]. Her süperkapasitörde yüksek voltaj verimliliği ve kolombik verimlilik gözlenmektedir (Şekil 5.31). Bu durum esas olarak sistemlerin R-CoS nedeniyle yüksek sözde kapasitif davranışlarıyla ilgilidir. Şekil 5.31 e'de görüldüğü gibi en yüksek deşarj süresi K80 kodlu DPTAS 'da 1 A.g^{-1} şarj/deşarj akım yoğunluklarında belirlenmiştir. K60, K70, K80 ve K90 kodlu DPTAS'ların spesifik kapasitansları da sırasıyla 65, 69, 70.5 ve 60 F.g^{-1} olarak belirlenmiştir (Tablo 5.2). K70 ve K80 kodlu DPTAS'ların spesifik kapasitans değerleri birbirine yakın ancak, K80 kodlu DPTAS'ın spesifik kapasitans değeri daha yüksek değere ulaşmıştır. Artan KK miktarına bağlı olarak K70 kodlu DPTAS'ın elektriksel iletkenlik değeri daha yüksek olmuş ve süperkapasitörde kapasitif davranışın oluşmasında çift katmanlı kapasitansın önemli etkisi olmuştur [165,166]. Bununla birlikte, K80 kodlu DPTAS'ın ölçülen spesifik kapasitans değerinin daha yüksek olması, R-CoS miktarının artması nedeniyle etkisi daha da artan sözde kapasitif davranıştır. K80 kodlu DPTAS için enerji ve güç yoğunluğu değerleri sırasıyla $0.454 \text{ mWh.cm}^{-2}$ ve $26.268 \text{ mW.cm}^{-2}$ olarak ölçülmüştür.

Tablo 5.2 DPTAS'ların spesifik kapasitans, ve alansal kapasitans değerleri

DPTAS kodu	Spesifik kapasitans (Akım yoğunluğu 1 A.g^{-1})	Alansal kapasitans (Akım yoğunluğu 1 A.g^{-1})
K60	65 F.g^{-1}	1159 mF.cm^{-2}
K70	69 F.g^{-1}	1193 mF.cm^{-2}
K80	70.5 F.g^{-1}	1277 mF.cm^{-2}
K90	60 F.g^{-1}	976 mF.cm^{-2}

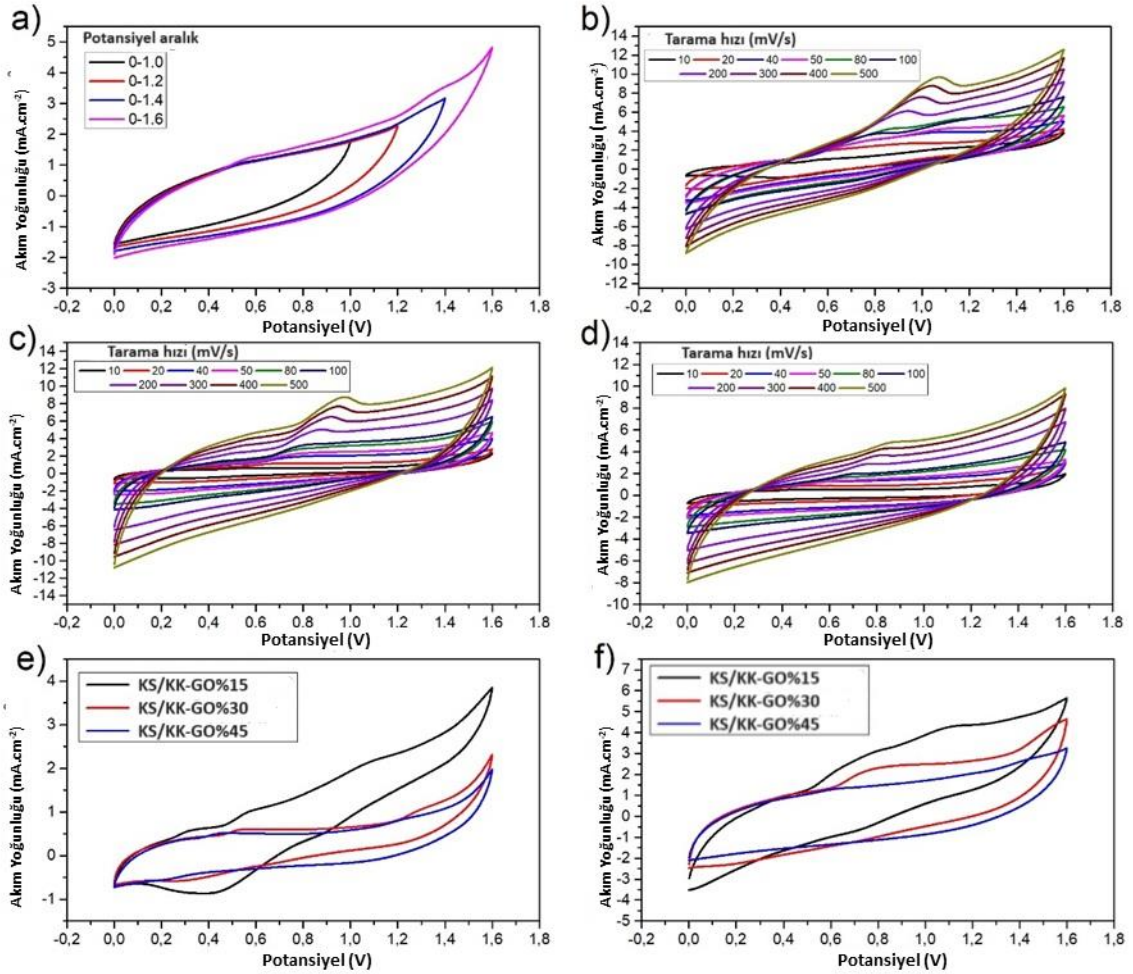


Şekil 5.31 a) K60, b) K70, c) K80 ve d) K90 kodlu DPTAS'ların farklı akım yoğunluklarında birinci çevrim GCD sonuçları ve e) Üretilen DPTAS'ların 1 A.g⁻¹ akım yoğunluğundaki GCD karşılaştırılması

5.7 R-Co_xS_y ve KK-GO Kullanılarak Üretilen DPTAS'ların Elektrokimyasal Karakterizasyonu

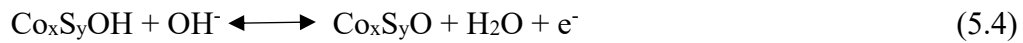
KK-GO, R-Co_xS_y ve grafit kullanılarak hazırlanan asimetrik süperkapasitörlerin elektrokimyasal davranışlarını incelemek için CV analizleri yapılmıştır. Bu kapsamda öncelikle hazırlanan sistemin çalışma potansiyel aralığını belirlemek için farklı potansiyel aralıklarında dönüşümlü voltamogramlar alınmıştır. Şekil 5.32a'da verildiği gibi hazırlanan süperkapasitör 0 ila 1,6 V aralığında çalıştırıldığında en yüksek kapasitif davranışı sergilemiştir. Daha sonra KS/KK-GO%15, KS/KK-GO%30 ve KS/KK-GO%45 kodlu DPTAS'ların farklı tarama

hızlarında dönüşümlü voltamogramları alınmıştır. Bu voltamogramlar sırasıyla Şekil 5.32(b-d)'de gösterilmektedir. Voltamogramlara göre, çalışılan tüm sistemlerde artan tarama hızının bir fonksiyonu olarak pik akımları neredeyse doğrusal olarak artmış; bu, kütle transferinin tipinin ağırlıklı olarak difüzyon mekanizması tarafından olduğunu göstermiştir.



Şekil 5.32 (a) KS/KK-GO%15 kodlu DPTAS'ın 50 mV.s^{-1} tarama hızında potansiyel aralık optimizasyonu, (b) CS/Cl-GO%15 kodlu DPTAS'ın farklı tarama hızlarındaki dönüşümlü voltamogramları (c) KS/KK-GO%30 kodlu DPTAS'ın farklı tarama hızlarındaki dönüşümlü voltamogramları, (d) KS/KK-GO%45 kodlu DPTAS'ın farklı tarama hızlarındaki dönüşümlü voltamogramları, (e) 10 mV.s^{-1} tarama hızında dönüşümlü voltamogramların karşılaştırılması, (f) 50 mV.s^{-1} tarama hızında dönüşümlü voltamogramların karşılaştırılması

Tarama hızı arttıkça dönüşümlü voltamogram profili optimum kapasitif davranıştan sapmıştır. Bunun temel nedeni redoks işlemlerinin alkali iyonların veya protonların elektrolitten hareketine bağlı olmasıdır. İyonların elektrolitten difüzyonu, elektrotun erişilebilir tüm gözeneklerine yavaş tarama hızlarında ulaşabilir. Tarama hızı arttığında iyonlar ve elektrot arasındaki etkili temas önemli ölçüde azalmakta ve bu da kapasitansın azalmasına neden olmaktadır [167]. Üretilen süperkapasitörlerin dönüşümlü voltamogramlarındaki redoks (oksidasyon-redüksiyon) reaksiyonlarında elektrolit içerisindeki OH⁻ iyonu önemli rol oynamaktadır [157]. İndirgeme ve oksidasyon işlemleri sırasında, elde edilen redoks pikleri, sırasıyla elektrolitten elektrot yüzeyine ve elektrottan elektrolite OH⁻ taşınmasını içermektedir. Süperkapasitörler, 0-1,6 V'ta sözde kapasitans ve EDLC'ların sinerjistik etkileşimini gösteren redoks ile güçlü dikdörtgen şekilli dönüşümlü voltamogram profilleri sergilemektedir [153]. KS/KK-GO%15 kodlu DPTAS'ın dönüşümlü voltamogram testleri yakından incelendiğinde, oksidasyon pik noktaları 0,7 V ve 1,1 V civarında görülürken indirgeme pik noktaları yaklaşık 0,7 V ve 1,3 V'de gözlenmektedir (Şekil 5.32f). Ayrıca KS/KK-GO%15 süperkapasitöründe gözlenen yükseltgenme ve indirgeme pik akımlarının yoğunlukları birbirine yakındır ve bu durum bu sistemde sürecin tersinir olduğunu göstermektedir [168]. Süperkapasitörlerin olası oksidasyon ve indirgeme reaksiyonları Denklem 5.3 ve 5.4'de verilmiştir. [26].



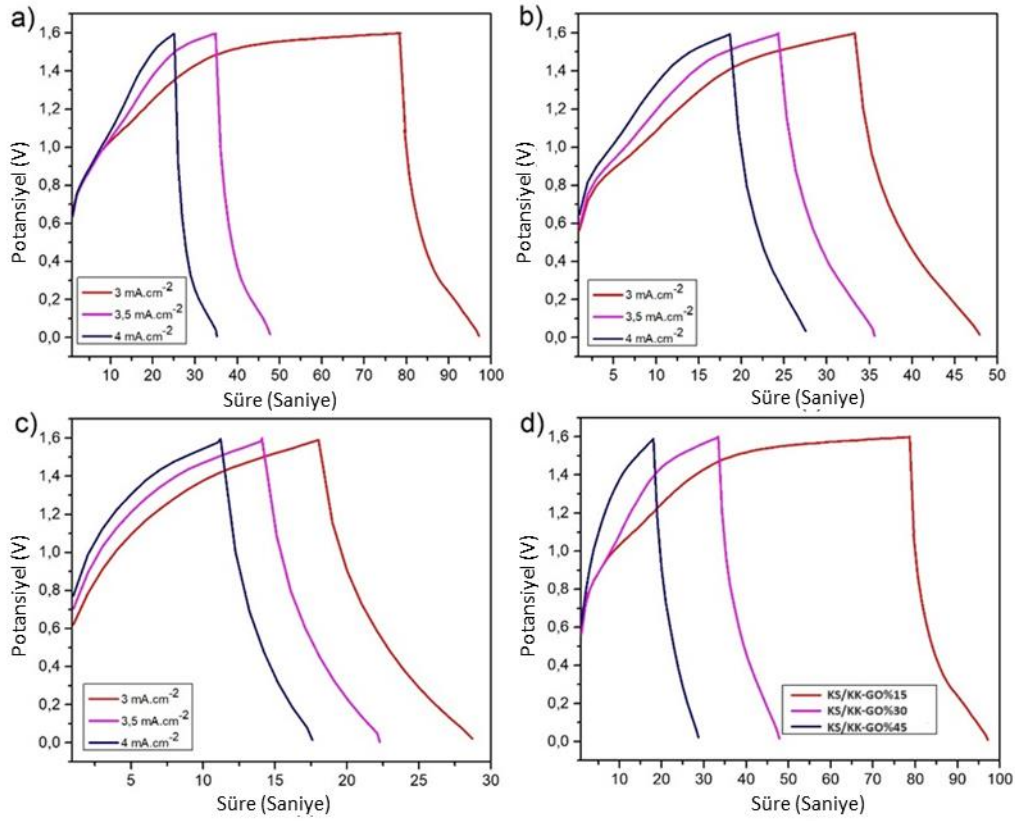
Süperkapasitör pozitif elektrot bileşimindeki Cl-GO miktarı arttıkça redoks reaksiyonlarından ziyade difüzyon kontrollü dikdörtgen voltamogram profilinin olduğu gözlenmiştir (Şekil 5.32f).

Tablo 5.3 üretilen DPTAS'ların alansal kapasitans, ölçüm sonuçlarını göstermektedir. CV analizi ile alansal kapasitans ölçümlerine göre KS/KK-GO%15 kodlu DPTAS'ta maksimum alansal kapasitansı 10 mV.s⁻¹ tarama hızında 101 mF.cm⁻² olarak hesaplanmıştır. Bu süperkapasitörde en yüksek alansal kapasitans değerine ulaşılmasının nedeni katot bileşimindeki R-Co_xS_y miktarının yüksek olmasıdır. Ayrıca katottaki KK-GO miktarı arttıkça ve dolayısıyla R-Co_xS_y miktarı azaldıkça alansal kapasitansta da azalma olduğu görülmektedir. Bu

durumun olası nedenlerinden birinin sistemin sözde kapasitif davranışının azalması olduğu söylenebilir. Ancak katottaki KK-GO miktarının %30 ve %45 olması durumunda alansal kapasitans değerlerinde radikal bir değişiklik olmadığı gözlenmiştir. Bu esas olarak katottaki KK-GO bileşimi miktarı %30'dan %45'e çıktığında artan çift katmanlı kapasitans etkisi, aktif yüzey alanı ve elektriksel iletkenlik ile ilgili olabilir.

Tablo 5.3 DPTAS'ların alansal kapasitans değerleri

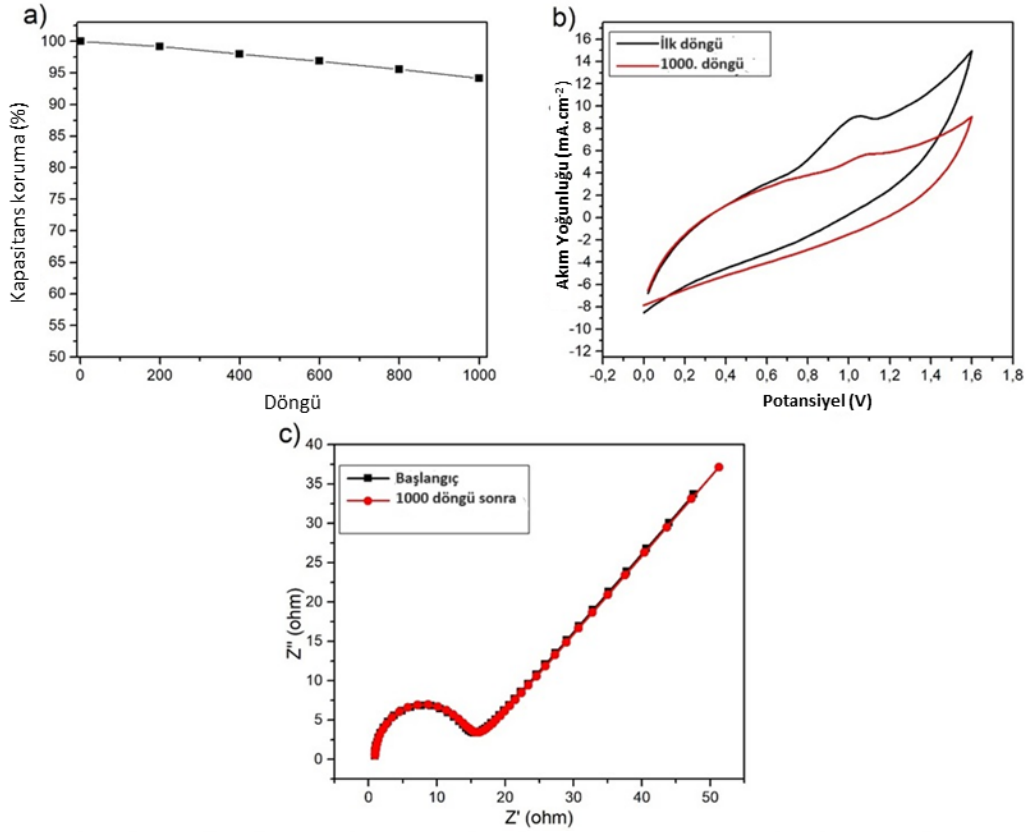
DPTAS kodu	Alansal kapasitans (Akım yoğunluğu 3 mA.cm⁻²)	Alansal kapasitans (tarama hızı 10 mV.s⁻¹)
KS/KK-GO%15	51.75 mF.cm ⁻²	101 mF.cm ⁻²
KS/KK-GO %30	35.95 mF.cm ⁻²	67 mF.cm ⁻²
KS/KK-GO %45	28.42 mF.cm ⁻²	71 mF.cm ⁻²



Şekil 5.33 (a) KS/KK-GO%15 DPTAS'ın GCD testi, (b) KS/KK-GO%30 DPTAS'ın GCD testi, (c) KS/KK-GO%45 DPTAS'ın GCD testi, (d) Farklı DPTAS'ların GCD davranışlarının karşılaştırılması

Üretilen DPTAS'ların farklı akım yoğunluklarında GCD davranışları Şekil 5.33(a-d)'de gösterilmektedir. Sonuçlara göre, deşarj eğrilerinin şekli yalnızca saf çift katmanlı bir kapasitörün kapasitans özelliklerini göstermediği görülmektedir [157]. Tüm DPTAS'ların farklı akım yoğunluklarındaki potansiyel-zaman eğrileri Şekil 5.33(a-c)'de gösterilmektedir. Farklı DPTAS'ların GCD davranışlarının karşılaştırılması için 3 mA.cm^{-2} akım yoğunluğundaki potansiyel ve zamana bağlı GCD grafikleri gösterilmiştir (Şekil 5.33d). Maksimum alansal kapasitansa KS/KK-GO%15 kodlu kodlu DPTAS'ta, 3 mA.cm^{-2} akım yoğunluğunda 51.75 mF.cm^{-2} olarak ulaşılmıştır. KS/KK-GO%15 kodlu DPTAS'ta enerji ve güç yoğunluğu değerleri sırasıyla $18.4 \text{ } \mu\text{Wh.cm}^{-2}$ ve $3770 \text{ } \mu\text{W.cm}^{-2}$, KS/KK-GO%30 kodlu DPTAS'ta enerji ve güç yoğunluğu değerleri sırasıyla $12.7 \text{ } \mu\text{Wh.cm}^{-2}$ $3376 \text{ } \mu\text{W.cm}^{-2}$ ve KS/KK-GO%45 kodlu DPTAS'ta enerji ve güç yoğunluğu değerleri sırasıyla $10.1 \text{ } \mu\text{Wh.cm}^{-2}$ ve $3747 \text{ } \mu\text{W.cm}^{-2}$ olarak ölçülmüştür. Katottaki KK-GO

miktarının artmasıyla enerji yoğunluklarının azaldığı ancak güç yoğunluklarında önemli bir değişiklik olmadığı belirlenmiştir.



Şekil 5.34 (a) KS/KK-GO%15 DPTAS'ın 500 mV.s⁻¹ tarama hızında 1000 döngü boyunca kapasitansı, (b) KS/KK-GO%15 DPTAS'ın ilk ve 1000. döngüsü, (c) KS/KK-GO%15 süperkapasitörün başlangıç ve 1000 döngü sonrasında EIS grafikleri

Üretilen KS/KK-GO%15 DPTAS'ın döngü ömrünü değerlendirmek için 500 mV.s⁻¹ tarama hızında 1000 döngü boyunca uzun döngü testi yapılmıştır. Şekil 5.34a, KS/KK-GO%15 kodlu DPTAS'ın 1000 döngü boyunca kapasitansının değişimini göstermektedir. DPTAS mükemmel elektrokimyasal kararlılık sergilemiş ve 1000 çevrimden sonra başlangıçtaki alansal kapasitans değerini yaklaşık %94'te korumuştur. KS/KK-GO%15 kodlu DPTAS'ın birinci ve 1000. döngüdeki dönüşümlü voltamogramları Şekil 5.34b'de gösterilmektedir. Bu sonuçlar KS/KK-GO%15 kodlu DPTAS'ın oldukça geri dönüşümlü elektrokimyasal davranış sergilediğini göstermektedir. Elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS), elektrokimyasal özellikleri daha doğru değerlendirmek için 10 mV genlikli bir AC voltajı kullanılarak 10000 Hz ile 0,1 Hz frekans aralığında açık devre

potansiyelinde yapılmıştır. Şekil 5.29 'deki eşdeğer devre potansiyeline göre Fit edilmiş EIS grafiği Şekil 5.34c'de gösterilmektedir. Bu grafiğe göre ilk ve 1000 döngü sonrasında DPTAS'ın EIS sonuçları birbirine çok benzerdir. EIS sonuçlarının sayısal değerleri Tablo 5.4'de gösterilmektedir.

Tablo 5.4 KS/KK-GO%15 kodlu DPTAS'ın EIS sonuçları (Başlangıç ve 1000 döngüden sonra)

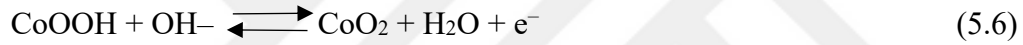
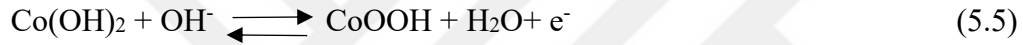
DPTAS kodu	Rs (ohm/cm²)	Rct (ohm/cm²)	Cdl (mF/cm²)	Warburg
KS/KK-GO%15 başlangıç	0.894	13.10	35.28x10 ⁻³	26.46x10 ⁻³
KS/KK-GO%15 1000 Döngü sonra	0.944	13.30	30.41x10 ⁻³	24.03x10 ⁻³

KS/KK-GO%15 süperkapasitörünün başlangıçtaki ve 1000 döngüden sonraki Rs değeri birbirine benzerdir. Rct, bir elektrokimyasal reaksiyon direnci temsilidir ve daha küçük Rct değeri, daha yüksek elektrik iletkenliğini göstermektedir [140]. Tablo 5.4'deki verilere göre 1000. döngüden sonraki Rct değeri ile başlangıç Rct değeri birbirine çok benzerdir. Elektrolit ile elektrot yüzeyi arasındaki arayüzde Cdl (çift katmanlı kapasitans) oluşmuştur [161]. Elektrolit difüzyon mekanizması Warburg empedansı ile belirlenmektedir [162]. Tablo 5.4'e göre hem Cdl (çift katmanlı kapasitans) hem de Warburg empedansı değerlerindeki değişimin düşük olduğu görülmektedir. Bu sonuçların, 1000 çevrimden sonra kapasitans değerindeki düşük düşüşle tutarlı olduğu değerlendirilmektedir.

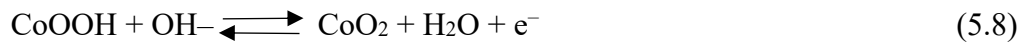
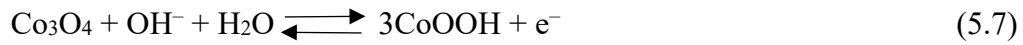
5.8 Co(OH)₂, Co₃O₄-450 ve Co₃O₄-1000 Kullanılarak Üretilen DPTAS'ların Elektrokimyasal Karakterizasyonu

Üretilen DPTAS'ların elektrokimyasal performansını belirlemek için, CV, EIS ve GCD testleri uygulanmıştır. Co₃O₄-450/KK kodlu DPTAS'ın farklı potansiyel aralıklarındaki dönüşümlü voltamogram testi sonuçları (Şekil 5.35a)'da görülmektedir. Redoks pik noktalarının açıkça görülebildiği ve gaz oluşumunun olmadığı optimum potansiyel aralığı olarak 0-1,6 V seçilmiş ve böylece şekil

5.35(b-f)'de görülen CV testleri bu potansiyel aralıkta yapılmıştır. 10-500 mV.s⁻¹ aralığında üç farklı DPTAS'a ait dönüşümlü voltamogram'lar Şekil 5.35(b-d)'de gösterilmektedir. Artan tarama hızıyla birlikte pik akımındaki ve pik alanlarındaki artış, her üç sistemdeki kütle transferinin ağırlıklı olarak difüzyonun yanı sıra adsorpsiyonla da olduğunu göstermektedir. Dönüşümlü voltamogram test sonuçları, DPTAS'ların kapasitans karakteristiğinin, neredeyse mükemmel bir dikdörtgen şekle sahip dönüşümlü voltomogramla sonuçlanacak olan elektrikli çift katmanlı kapasitanstan farklı olduğunu göstermektedir [157]. Dönüşümlü voltamogram profilleri sözde (pseudo)-dikdörtgen bir form sergilemiştir [169]. Yükseltgenme ve indirgeme pikleri, Şekil 5.35b'deki Co(OH)₂/KK kodlu DPTAS'ın dönüşümlü voltomogram testlerinde açıkça görülmektedir. Co(OH)₂'nin yükseltgenmesi ve indirgenmesi sırasındaki elektrokimyasal tepkimeler Denklem 5.5 ve denklem 5.6'de örneklenmiştir [170].



Öte yandan, sırasıyla Şekil 5.35(c ve d)'deki Co₃O₄-450/KK ve Co₃O₄-1000/KK kodlu DPTAS'ların dönüşümlü voltamogramlarıdır. Bu süperkapasitörlerin redoks reaksiyonları Denklem 5.7 ve Denklem 5.8'deki gibidir [171].

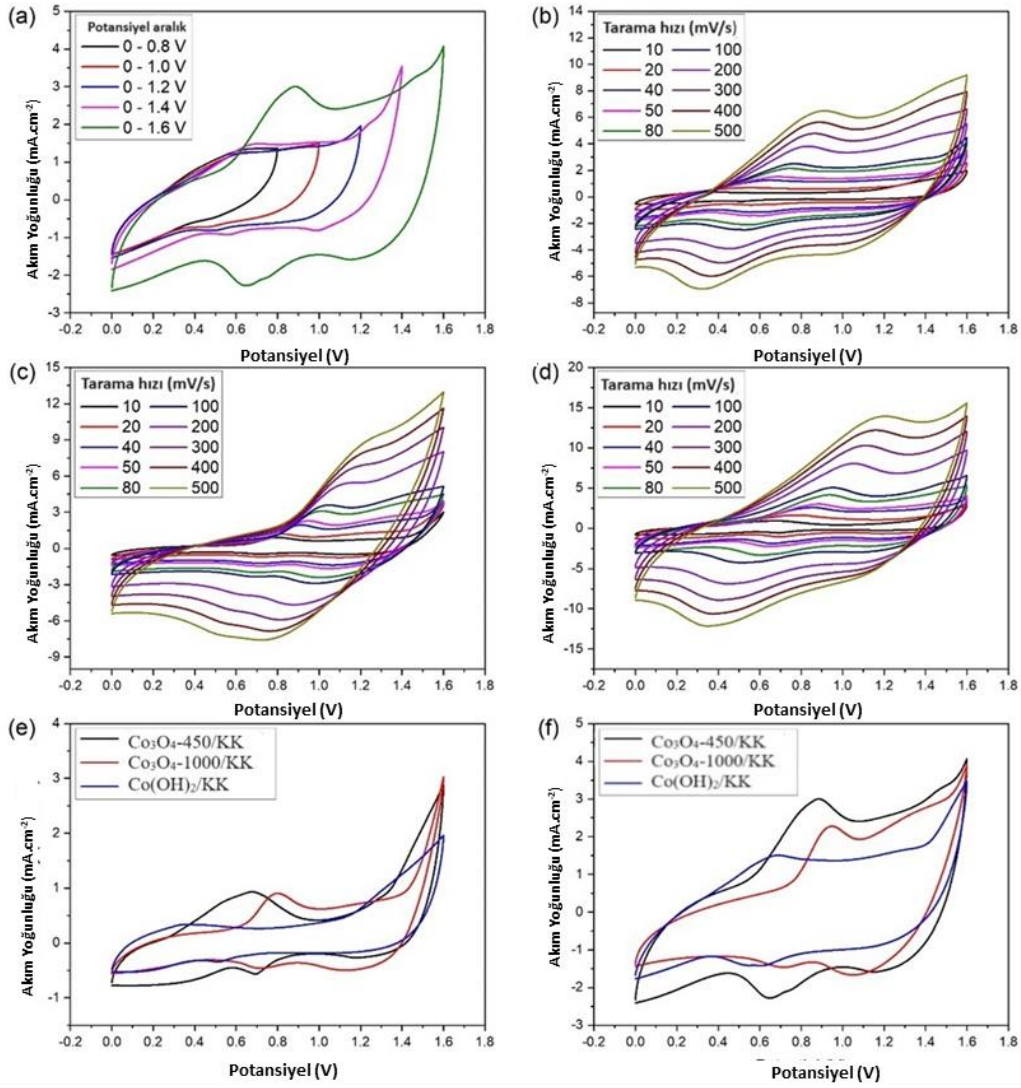


Şekil 5.35e, 10 mV.s⁻¹ tarama hızında farklı süperkapasitörlerin dönüşümlü voltamogramlarının karşılaştırmasını göstermektedir. Co₃O₄-450/KK kodlu DPTAS'ın en büyük kapasitif davranışı gösterdiği gözlenmiştir. Co₃O₄-450/KK, Co₃O₄-1000/KK ve Co(OH)₂/KK kodlu DPTAS'lar için 10 mV.s⁻¹ tarama hızında alansal kapasitans değerleri sırasıyla 98, 79 ve 68 mF.cm⁻² olarak belirlenmiştir. Bu sistemler için 50 mV.s⁻¹ tarama hızında elde edilen dönüşümlü voltamogramların karşılaştırılması Şekil 5.35f'de gösterilmektedir. Co₃O₄-450/KK Co₃O₄-100/KK ve Co(OH)₂/KK için 50 mV.s⁻¹ tarama hızında alansal kapasitans değerleri Sırasıyla 63, 44 ve 40 mF.cm⁻² olarak belirlenmiştir. Bu değerler Tablo 5.5'de gösterilmektedir.

Tablo 5.5 DPTAS'ların dönüşümlü voltamogram teslerine göre alansal kapasitans değerleri

DPTAS kodu	Alansal kapasitans (tarama hızı 10 mV.s⁻¹)	Alansal kapasitans (tarama hızı 50 mV.s⁻¹)
Co ₃ O ₄ -450/KK	98 mF.cm ⁻²	63 mF.cm ⁻²
Co ₃ O ₄ -1000/KK	79 mF.cm ⁻²	44 mF.cm ⁻²
Co(OH) ₂ /KK	68 mF.cm ⁻²	40 mF.cm ⁻²

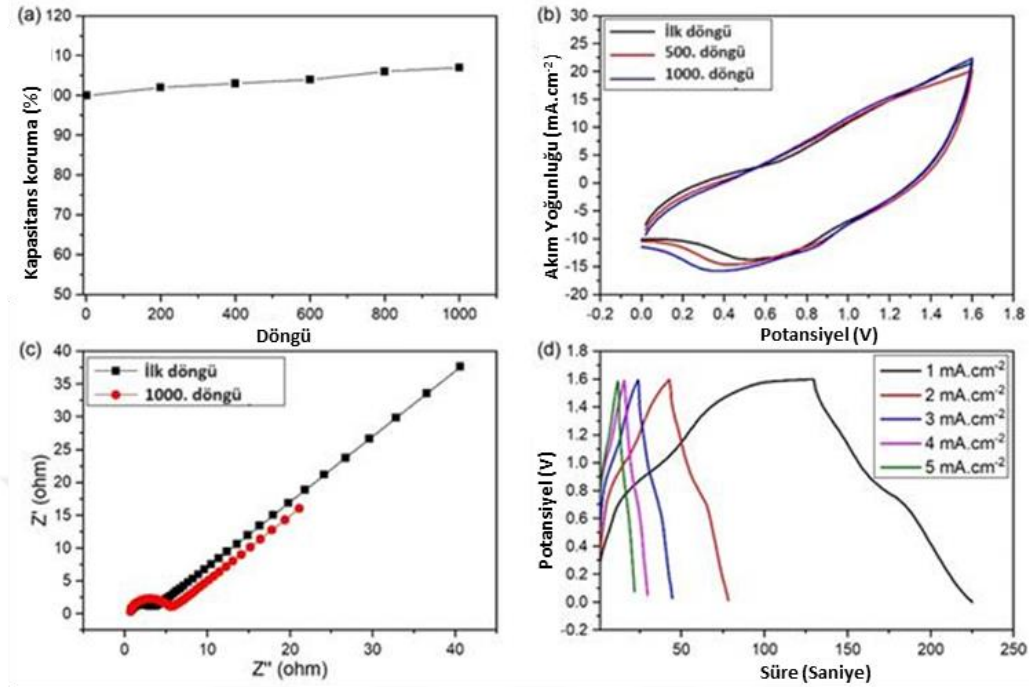
Co₃O₄-450'nin daha büyük spesifik yüzey alanı, elektrolit/elektrot temas alanını arttırmış, faradaik reaksiyon için daha aktif bölgelere izin vermiş ve böylece gelişmiş elektrokimyasal performans ortaya çıkmıştır [172]. Düşük tarama hızlarında alansal kapasitansın daha büyük olduğu belirlenmiştir. Bunun nedeni, elektroaktif elektrolitin elektrot yüzeyine daha verimli difüzyonudur, bu da yük transfer reaksiyonlarını kolaylaştırmıştır [173]. Tarama hızının artmasıyla yavaşlayan OH⁻ difüzyonu ile iyonlar Co(OH)₂, Co₃O₄-450 ve Co₃O₄-1000'in iç yüzeylerine ulaşamamıştır [174][175]. Daha yavaş tarama hızlarında, elektrolitten iyon difüzyonu hemen hemen tüm erişilebilir elektrot gözeneklerine erişim sağlayabilmektedir, Ancak tarama hızı arttığında iyonlar ile elektrotlar arasındaki etkin temas azalır ve bu da kapasitansın azalmasına neden olmaktadır [167].



Şekil 5.35 (a) $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-450/KK}$ için 50 mV.s^{-1} 'deki potansiyel aralıkları, (b) $\text{Co(OH)}_2\text{/KK}$, (c) $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-450/KK CB//GP}$, (d) $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-1000/KK}$ kodlu DPTAS'ar için dönüşümlü voltamogramlar (e) 10 mV.s^{-1} (f) 50 mV.s^{-1} 'de süperkapasitörlerin dönüşümlü voltamogramlarının karşılaştırılması

Üretilen $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-450/KK}$ kodlu DPTAS'ın uzun döngü ömrünü belirlemek için 0 ile 1,6 V arasında 500 mV.s^{-1} tarama hızıyla 1000 döngü boyunca CV testleri yapılmıştır. Şekil 5.36a, $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-450/KK}$ DPTAS'ın 1000 döngü testini göstermektedir. Sistemin başlangıç kapasitesinin 1000 çevrimden sonra %100'den fazla korunduğu belirlenmiştir. Cihazın kapasitesindeki küçük bir artış muhtemelen elektrotun kendi kendine aktivasyon sürecinin bir sonucudur. Bu, elektrotlar ve elektrolit yeterli temas kurduğunda elektrottaki daha aktif bölgelerin elektrokimyasal reaksiyonlara girdiğini göstermektedir [176]. $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-450/KK}$

kodlu DPTAS'ın Dönüşümlü voltamogramlarında 1000 döngüde çok az değişiklik olduğu ve döngüsel kararlılığının oldukça iyi olduğu belirlenmiştir (Şekil 5.36b).



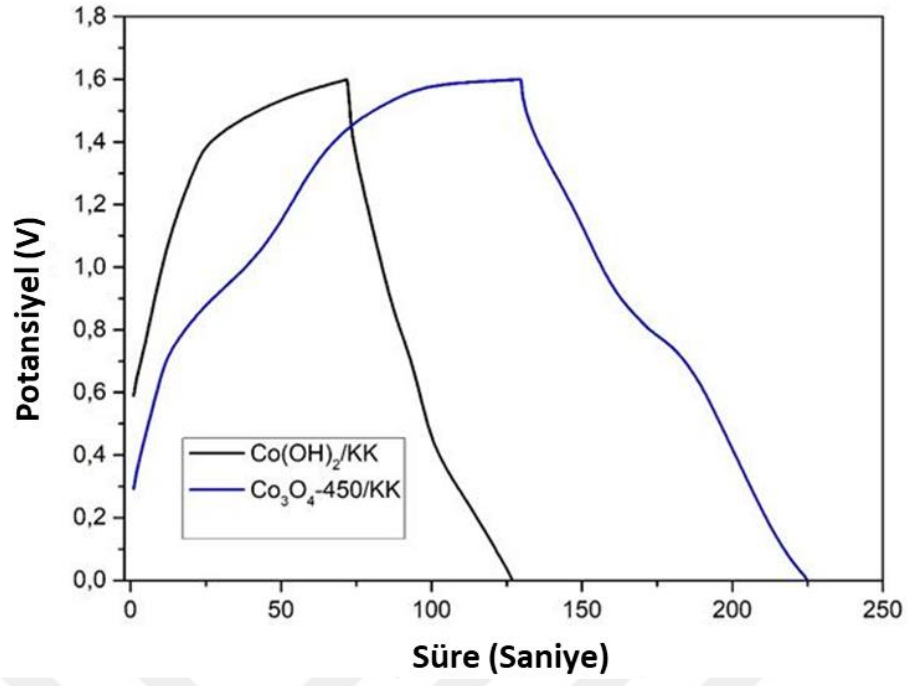
Şekil 5.36 (a) Co₃O₄-450/KK kodlu DPTAS'ın 1000 döngü kapasitans değişimi, (b) Co₃O₄-450/KK kodlu DPTAS'ın için ilk 500. ve 1000. döngüleri için dönüşümlü voltamogramları (c) Co₃O₄-450/KK kodlu DPTAS'ın için Başlangıç ve 1000 döngüden sonra EIS, (d) Co₃O₄-450/KK kodlu DPTAS'ın GCD testi.

Şekil 5.36c, bir Co₃O₄-450/KK kodlu DPTAS'ın başlangıçta ve 1000 döngü sonrasındaki şekil 5.29'deki modele göre fit edilmiş EIS sonuçlarını göstermektedir. Co₃O₄-450/KK kodlu DPTAS'ın başlangıç Rs değeri 1000 döngüden sonra çok az artmıştır. Bu durum muhtemelen Co₃O₄'ün şarj-deşarj reaksiyonu sırasında tüketilen OH⁻ iyon konsantrasyonunun azalmasıyla ilgilidir. Düşük Rct, süperkapasitörün başlangıçtaki elektrik iletkenliğinin, 1000 döngüden sonra süperkapasitördeki elektrik iletkenliğinden daha büyük olduğunu göstermektedir [140]. Warburg empedansı ve Cdl değerlerindeki artış Tablo 5.6'de görülmektedir. Bu sonuçlar, difüze iyon kapasitesinin ve çift katmanlı kapasitansın arttığını göstermiştir.

Tablo 5.6 EIS spektrumlarının başlangıç durumu ve 1000 döngü sonrası için fit edilmiş empedans değerleri

DPTAS kodu	Rs/ohm	Rct/ohm	Cdl/mF	Warburg
Co ₃ O ₄ -450/KK başlangıç	0.680	2.353	0.03	23.69 x10 ⁻³
Co ₃ O ₄ -450/KK 1000 döngü sonra	0.712	4.393	0.051	55.6 x10 ⁻³

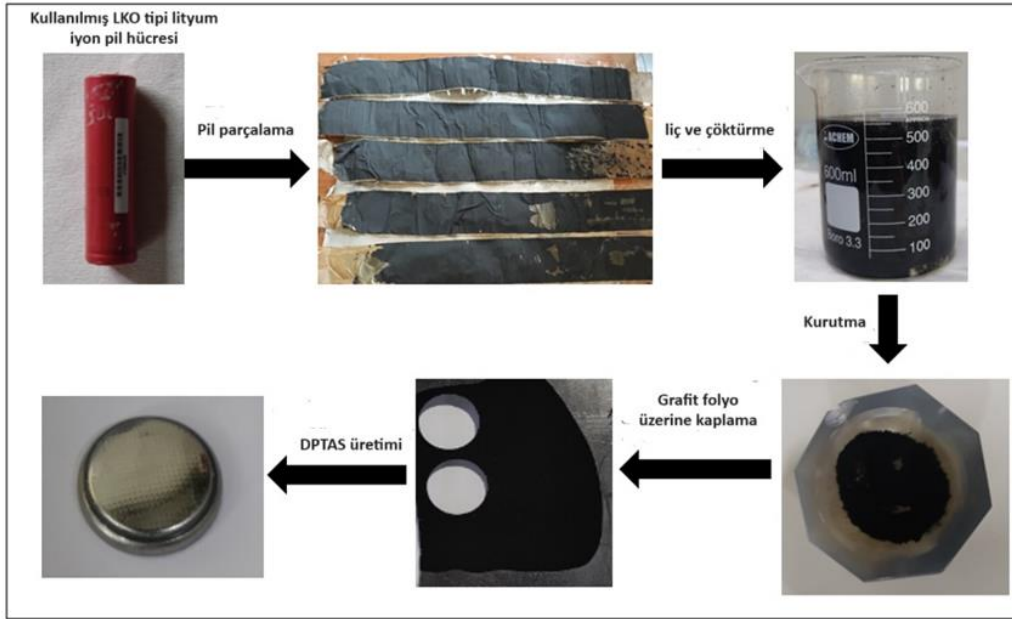
Co₃O₄-450/KK kodlu DPTAS'ın farklı akım yoğunluklarında ve 0-1.6V potansiyel aralığında şarj-deşarj davranışları, GCD testi yapılarak belirlenmiştir (Şekil 5.36d). Potansiyelin zamana bağımlılığındaki doğrusal olmayan değişiklikler, elektrot-elektrolit ara yüzündeki elektrokimyasal redoks reaksiyonunun neden olduğu tipik bir sözde kapasitans karakteristiğini göstermektedir. Deşarj eğrilerinin diğer bölgelerinde, potansiyelin zamana bağımlılığındaki doğrusal değişim, katmanlar arasındaki arayüz boyunca yük ayırımından kaynaklanan çift katmanlı elektriksel kapasitansı gösterir [157]. 1 mA.cm⁻² akım yoğunluğunda alansal kapasitans değeri 62 mF.cm⁻² olarak hesaplanmıştır. Enerji yoğunluğu ve güç yoğunluğu sırasıyla 0,022 mWh.cm⁻² ve 0,84 mW.cm⁻² olarak belirlenmiştir. GCD testine göre deşarj potansiyellerinin 1,6 V'ye çok yakın olduğu görülmüştür. Bu sonuç çok iyi GCD davranışı anlamına gelmektedir. Şekil 5.37'de Co(OH)₂/KK ve Co₃O₄-450/KK kodlu DPTAS'larının 1 mA.cm⁻² akım yoğunluğundaki şarj deşarj test sonuçları karşılaştırması gösterilmektedir. Co(OH)₂/KK kodlu DPTAS'ın alansal kapasitans değeri 37 mF.cm⁻² olarak belirlenmiştir. Co₃O₄-450/KK'nın sözde kapasitans etkisi şekil 5.37'de görülmekte ve bu etkiyle birlikte alansal kapasitansının Co(OH)₂/KK kodlu DPTAS'dan daha iyi olduğu görülmüştür.



Şekil 5.37 Co(OH)₂/KK kodlu ve Co₃O₄-450/KK kodlu DPTAS' ların 1 mA.cm⁻² akım yoğunluğunda GCD test sonuçları karşılaştırması

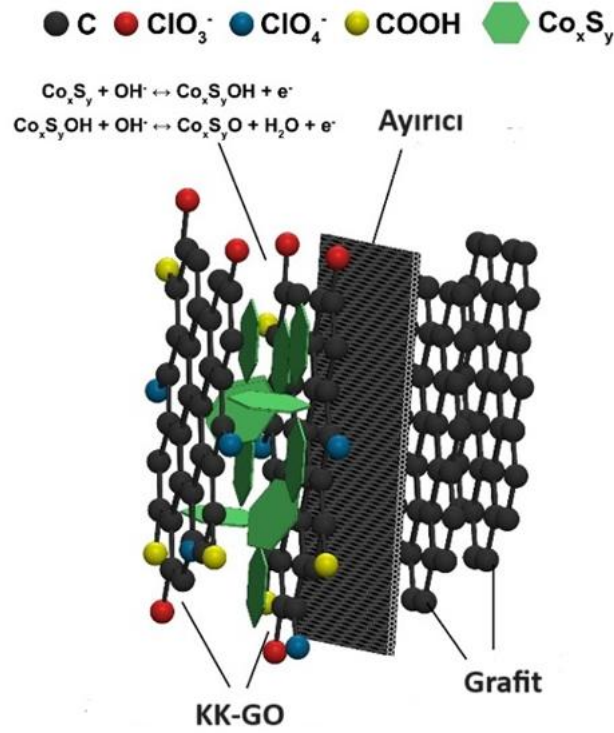
Bu tez çalışması kapsamında R-CoS, R-Co_xS_y, Co(OH)₂ kullanılmış lityum iyon pillerden geri dönüşümle elde edilmiş ayrıca Co(OH)₂'ın 450 °C ve 1000 °C'de kalsinasyonu ile sırasıyla Co₃O₄-450 ve Co₃O₄-1000 üretilmiştir. Üretilen malzemelerin karakterizasyonları yapılmış ve bu malzemelerin katot ana bileşeni olduğu DPTAS'lar üretilerek elektrokimyasal karakterizasyonları yapılmıştır.

Literatürde ilk kez süperkapasitörlerin elektrot malzemesi olarak kullanılmak üzere oda sıcaklığında Na₂S kullanılarak kullanılmış LCO pilinden oda sıcaklığında liç işlemiyle Co²⁺ iyonları elde edilmiş R-CoS çöktürülmüştür. Hacimce %10,3 H₂O₂ (%30) içeren 0,1 M H₂SO₄ çözeltisi ile liç işleminde katı/sıvı oranı 1/200 (g/ml), oda sıcaklığında ve 1saatte liç verimliliği %95'in üzerine ulaşmıştır. Çözeltideki Co²⁺, Na₂S kullanılarak kobalt sülfür halinde çökeltirilmiştir. Çökeltilen R-CoS ile farklı bileşimlere sahip DPTAS'lar üretilmiş ve elektrokimyasal testleri gerçekleştirilmiştir. Üretilen süperkapasitörlerden K80 kodlu DPTAS'da 1 A.g⁻¹'de maksimum 70,5 F.g⁻¹ kapasitans değeri elde edilmiştir. Ayrıca 1000 çevrim boyunca kapasitif davranışları CV testleri ile analiz edilmiş ve K80 kodlu DPTAS başlangıç kapasitans değerini yaklaşık %95.3 oranında korumuştur. İşlem adımlarını özetleyen bir görsel şekil 6.1'da gösterilmektedir.



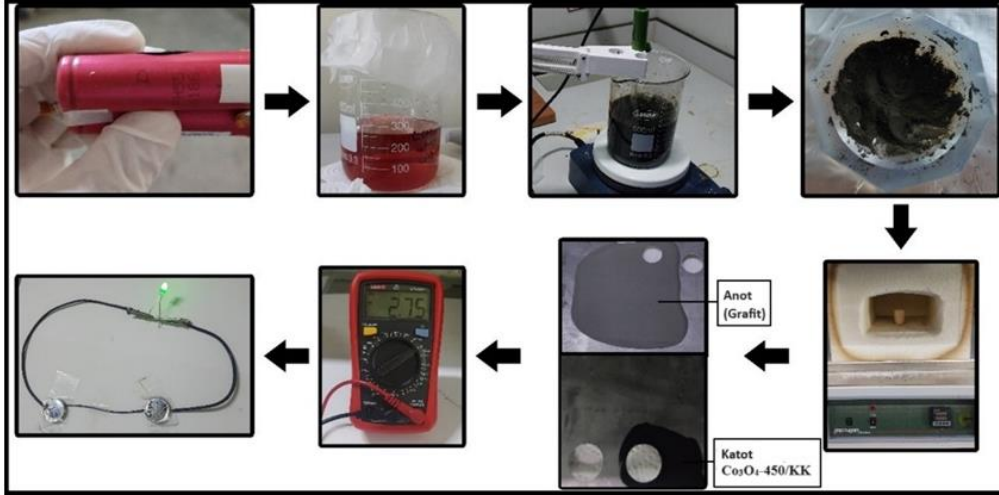
Şekil 6.1 Kullanılmış lityum iyon pilden R-CoS üretimi ve süperkapasitöre dönüşümü

R-Co_xS_y üretimi için LCO tipi Li-iyon pil bileşimindeki kobaltın Hacimce %10 H₂O₂ (%35) içeren 2 M HNO₃ çözeltisi ile liç işlemi, katı/sıvı oranı 1/20 (g/ml), 80 °C sıcaklıkta ve 1 saatte yapılmıştır. sülfür kaynağı olarak Na₂S kullanılarak çözeltideki Co²⁺, Co_xS_y bazlı malzeme olarak çöktürülmüştür. Ayrıca klor katkılı grafen oksit üretimi kronoamperometrik yöntem kullanılarak başarıyla üretilmiştir. Hazırlanan DPTAS'ın pozitif elektrot bileşimindeki R-Co_xS_y ve KK-GO tozlarının farklı oranlarının süperkapasitörlerin elektrokimyasal performansları üzerindeki etkileri araştırılmıştır. Alansal kapasitans değeri en yüksek (10 mV.s⁻¹ tarama hızında 101 mF.cm⁻²) olarak KS/KK-GO%15 kodlu DPTAS'da bulunmuştur. Ayrıca 3 mA.cm⁻² akım yoğunluğunda alansal kapasitans değeri 51,75. olarak ölçülmüştür. üretilen süperkapasitörün şematik gösterimi şekil 6.2 'daki gibidir. KS/KK-GO%15 kodlu DPTAS'da 1000 döngü CV testi sonucunda başlangıç kapasitansını yaklaşık %94 oranında koruduğu belirlenmiştir. Ayrıca bu KS/KK-GO%15 kodlu DPTAS'da 3 mA.cm⁻² akım yoğunluğunda, enerji yoğunluğu ve güç yoğunluğu değerleri sırasıyla 18,4 µWh.cm⁻² ve 3770 µW.cm⁻² olarak bulunmuştur.



Şekil 6.2 R- Co_xS_y ve KK-GO katot bileşimli grafit anot bileşimli üretilen DPTAS'ın şematik gösterimi

Kullanılmış LCO tipi lityum iyon pilden kobaltın liç ile çözeltiye alınması ve $\text{Co}(\text{OH})_2$ olarak çökeltmesi başarıyla gerçekleştirilmiştir. Kobaltın liç verimliliği, Oda sıcaklığında, 1/50 (g/ml), katı/sıvı oranında ve 60 dakikadaki liç işleminde %10 hacimce H_2O_2 içeren 1 M HNO_3 çözeltisinde %94'e ulaşmıştır. Ayrıca, çökeltme işlemi sırasında yaklaşık 8.5/10 arasındaki bir pH'ta %99'dan yüksek verimle $\text{Co}(\text{OH})_2$ çökelmiştir. Üretilen $\text{Co}(\text{OH})_2$ 'nin 450 ve 1000 °C'de kalsinasyonu ile iki farklı Co_3O_4 üretilmiş ve sırasıyla Co_3O_4 -450 ve Co_3O_4 -1000 olarak adlandırılmıştır. DPTAS'ların elektrokimyasal özelliklerini değerlendirmek için elektrokimyasal karakterizasyon işlemleri yapılmıştır. Co_3O_4 -450 bazlı DPTAS'da (Co_3O_4 -450/KK) 10 mV.s^{-1} tarama hızında 98 mF.cm^{-2} maksimum alansal kapasitans değeri elde edilmiştir. 500 mV/s tarama hızında 1000 döngü testinden sonra başlangıç kapasitansını %100'den fazla korumuştur. GCD testi sonucunda 1 mA.cm^{-2} akım yoğunluğunda alansal kapasitans 62 mF.cm^{-2} olarak belirlenmiştir. Ayrıca enerji yoğunluğu ve güç yoğunluğu sırasıyla 0,022 mWh.cm^{-2} ve 0,84 mW.cm^{-2} olarak bulunmuştur. İşlem adımlarını özetleyen bir görsel şekil 6.3 'de görülmektedir.



Şekil 6.3 Kullanılmış lityum iyon pilden Co₃O₄ üretimi ve süperkapasitöre dönüşümü

Dünyamızdaki kaynakların çok hızlı tükendiği günümüz dünyasında, kullanılan sistemlerin malzemelerinin geri dönüştürülerek katma değeri yüksek ürünlere dönüştürülmesi önem taşımaktadır. Bu noktada bu tez çalışması kapsamında, lityum iyon pil gibi kullanılmış bir enerji depolama sisteminden düşük maliyetli, süperkapasitör şeklinde yeni bir enerji depolama sistemi üretmek için umut verici bir sonuçlar elde edilmiştir.

- [1] Q. Abbas, R. Raza, I. Shabbir, A.G. Olabi, Heteroatom doped high porosity carbon nanomaterials as electrodes for energy storage in electrochemical capacitors: A review, *J. Sci. Adv. Mater. Devices.* 4 (2019) 341–352. <https://doi.org/10.1016/j.jsamd.2019.07.007>.
- [2] Z. Zhang, Z. Fang, Y. Li, Y. Huang, Y. Shen, B. Xiong, W. Zhao, X. Li, X. Lang, H. Yang, A Review of Recovering Lithium and Cobalt from Spent LiCoO₂ Lithium-İyon Batteries Cathode, *ChemistrySelect.* 8 (2023). <https://doi.org/10.1002/slct.202301983>.
- [3] S. Yasa, O. Aydin, M. Al-Bujasim, B. Birol, M. Gencten, Recycling valuable materials from the cathodes of spent lithium-ion batteries: A comprehensive review, *J. Energy Storage.* 73 (2023) 109073. <https://doi.org/10.1016/j.est.2023.109073>.
- [4] S. Afroze, M.S. Reza, K. Kuterbekov, A. Kabyshev, M.M. Kubenova, K.Z. Bekmyrza, A.K. Azad, Emerging and Recycling of Li-İyon Batteries to Aid in Energy Storage, A Review, *Recycling.* 8 (2023) 48. <https://doi.org/10.3390/recycling8030048>.
- [5] N. Akhmetov, A. Manakhov, A.S. Al-Qasim, Li-İyon Battery Cathode Recycling: An Emerging Response to Growing Metal Demand and Accumulating Battery Waste, *Electronics.* 12 (2023) 1152. <https://doi.org/10.3390/electronics12051152>.
- [6] J. Wang, Z. Liang, Y. Zhao, J. Sheng, J. Ma, K. Jia, B. Li, G. Zhou, H.-M. Cheng, Direct conversion of degraded LiCoO₂ cathode materials into high-performance LiCoO₂: A closed-loop green recycling strategy for spent lithium-ion batteries, *Energy Storage Mater.* 45 (2022) 768–776. <https://doi.org/10.1016/j.ensm.2021.12.013>.
- [7] Y. Lyu, X. Wu, K. Wang, Z. Feng, T. Cheng, Y. Liu, M. Wang, R. Chen, L. Xu, J. Zhou, Y. Lu, B. Guo, An Overview on the Advances of LiCoO₂ Cathodes for Lithium-İyon Batteries, *Adv. Energy Mater.* 11 (2021). <https://doi.org/10.1002/aenm.202000982>.
- [8] M. Kaya, State-of-the-art lithium-ion battery recycling technologies, *Circ. Econ.* 1 (2022) 100015. <https://doi.org/10.1016/j.cec.2022.100015>.
- [9] A. Zanoletti, E. Carena, C. Ferrara, E. Bontempi, A Review of Lithium-İyon Battery Recycling: Technologies, Sustainability, and Open Issues, *Batteries.* 10 (2024) 38. <https://doi.org/10.3390/batteries10010038>.
- [10] J. Kang, G. Senanayake, J. Sohn, S.M. Shin, Recovery of cobalt sulfate from spent lithium ion batteries by reductive leaching and solvent extraction with Cyanex 272, *Hydrometallurgy.* 100 (2010) 168–171. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2009.10.010>.
- [11] S. Yasa, B. Birol, M. Gencten, Recovery of cobalt as CoS from spent Li-ion batteries and investigation of its use as an electrode material for supercapacitors, *New J. Chem.* 47 (2023) 6224–6234.

<https://doi.org/10.1039/d3nj00380a>.

- [12] Yuliusman, R. Fajaryanto, A. Nurqomariah, Silvia, Acid leaching and kinetics study of cobalt recovery from spent lithium-ion batteries with nitric acid, E3S Web Conf. 67 (2018) 03025. <https://doi.org/10.1051/e3sconf/20186703025>.
- [13] C.K. Lee, K.-I. Rhee, Reductive leaching of cathodic active materials from lithium ion battery wastes, Hydrometallurgy. 68 (2003) 5–10. [https://doi.org/10.1016/S0304-386X\(02\)00167-6](https://doi.org/10.1016/S0304-386X(02)00167-6).
- [14] L. Li, R. Chen, F. Sun, F. Wu, J. Liu, Preparation of LiCoO₂ films from spent lithium-ion batteries by a combined recycling process, Hydrometallurgy. 108 (2011) 220–225. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2011.04.013>.
- [15] S. Zhou, Y. Zhang, Q. Meng, P. Dong, Z. Fei, Q. Li, Recycling of LiCoO₂ cathode material from spent lithium ion batteries by ultrasonic enhanced leaching and one-step regeneration, J. Environ. Manage. 277 (2021) 111426. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2020.111426>.
- [16] C. Peng, J. Hamuyuni, B.P. Wilson, M. Lundström, Selective reductive leaching of cobalt and lithium from industrially crushed waste Li-ion batteries in sulfuric acid system, Waste Manag. 76 (2018) 582–590. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2018.02.052>.
- [17] S.M. Shin, N.H. Kim, J.S. Sohn, D.H. Yang, Y.H. Kim, Development of a metal recovery process from Li-ion battery wastes, Hydrometallurgy. 79 (2005) 172–181. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2005.06.004>.
- [18] B. Swain, J. Jeong, J. Lee, G.-H. Lee, J.-S. Sohn, Hydrometallurgical process for recovery of cobalt from waste cathodic active material generated during manufacturing of lithium ion batteries, J. Power Sources. 167 (2007) 536–544. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2007.02.046>.
- [19] C.K. Lee, K.I. Rhee, Preparation of LiCoO₂ from spent lithium-ion batteries, J. Power Sources. 109 (2002) 17–21. [https://doi.org/10.1016/S0378-7753\(02\)00037-X](https://doi.org/10.1016/S0378-7753(02)00037-X).
- [20] F. Jiang, Y. Chen, S. Ju, Q. Zhu, L. Zhang, J. Peng, X. Wang, J.D. Miller, Ultrasound-assisted leaching of cobalt and lithium from spent lithium-ion batteries, Ultrason. Sonochem. 48 (2018) 88–95. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2018.05.019>.
- [21] M. Aaltonen, C. Peng, B.P. Wilson, M. Lundström, Leaching of metals from spent lithium-ion batteries, Recycling. 2 (2017). <https://doi.org/10.3390/recycling2040020>.
- [22] G. Granata, E. Moscardini, F. Pagnanelli, F. Trabucco, L. Toro, Product recovery from Li-ion battery wastes coming from an industrial pre-treatment plant: Lab scale tests and process simulations, J. Power Sources. 206 (2012) 393–401. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2012.01.115>.
- [23] N. Djoudi, M. Le Page Mostefa, H. Muhr, Precipitation of Cobalt Salts for Recovery in Leachates, Chem. Eng. Technol. 42 (2019) 1492–1499. <https://doi.org/10.1002/ceat.201800696>.
- [24] R. Qadir, F. Gulshan, Reclamation of Lithium Cobalt Oxide from Waste

- Lithium İyon Batteries to Be Used as Recycled Active Cathode Materials, *Mater. Sci. Appl.* 09 (2018) 142–154. <https://doi.org/10.4236/msa.2018.91010>.
- [25] H. Chen, X. Zhu, Y. Chang, J. Cai, R. Zhao, 3D flower-like CoS hierarchitectures recycled from spent LiCoO₂ batteries and its application in electrochemical capacitor, *Mater. Lett.* 218 (2018) 40–43. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2018.01.144>.
- [26] Y. Shen, Z. Yang, H. Lv, J. Ye, K. Sun, J. Pang, L. Chen, One-pot synthesis of Co_xS_y nanomaterials for high-performance supercapacitors, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 33 (2022) 10013–10020. <https://doi.org/10.1007/s10854-022-07992-6>.
- [27] R. Liu, A. Zhou, X. Zhang, J. Mu, H. Che, Y. Wang, T.-T. Wang, Z. Zhang, Z. Kou, Fundamentals, advances and challenges of transition metal compounds-based supercapacitors, *Chem. Eng. J.* 412 (2021) 128611. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.128611>.
- [28] S. Korkmaz, İ.A. Kariper, Graphene and graphene oxide based aerogels: Synthesis, characteristics and supercapacitor applications, *J. Energy Storage.* 27 (2020) 101038. <https://doi.org/10.1016/j.est.2019.101038>.
- [29] S.J. Lee, J. Theerthagiri, P. Nithyadharseni, P. Arunachalam, D. Balaji, A. Madan Kumar, J. Madhavan, V. Mittal, M.Y. Choi, Heteroatom-doped graphene-based materials for sustainable energy applications: A review, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 143 (2021) 110849. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2021.110849>.
- [30] M.B. Arvas, H. Gürsu, M. Gencten, Y. Sahin, Preparation of different heteroatom doped graphene oxide based electrodes by electrochemical method and their supercapacitor applications, *J. Energy Storage.* 35 (2021) 102328. <https://doi.org/10.1016/j.est.2021.102328>.
- [31] E. Kalkan, M.B. Arvas, S. Yazar, Y. Sahin, Investigation of supercapacitor electrode performances of phosphorus-doped graphene oxide electrodes in various deep eutectic solvents and symmetric supercapacitor application, *J. Energy Storage.* 73 (2023) 109184. <https://doi.org/10.1016/j.est.2023.109184>.
- [32] S. Yasa, O. Kumbasi, M.B. Arvas, M. Gencten, M. Sahin, Y. Sahin, S-Doped Graphene Oxide/N-Doped Graphene Oxide/PANI: A Triple Composite for High-Performance Supercapacitor Applications, *ECS J. Solid State Sci. Technol.* 12 (2023) 051002. <https://doi.org/10.1149/2162-8777/acd3af>.
- [33] S. Yazar, M.B. Arvas, Y. Sahin, S, N and Cl Separately Doped Graphene Oxide/Polyaniline Composites for Hybrid Supercapacitor Electrode, *J. Electrochem. Soc.* 169 (2022) 120536. <https://doi.org/10.1149/1945-7111/acadb1>.
- [34] L. Zhou, K. Zhang, Z. Hu, Z. Tao, L. Mai, Y.M. Kang, S.L. Chou, J. Chen, Recent Developments on and Prospects for Electrode Materials with Hierarchical Structures for Lithium-İyon Batteries, *Adv. Energy Mater.* 8 (2018) 1701415. <https://doi.org/10.1002/aenm.201701415>.

- [35] N. Nitta, F. Wu, J.T. Lee, G. Yushin, Li-ion battery materials: Present and future, *Mater. Today*. 18 (2015) 252–264. <https://doi.org/10.1016/j.mattod.2014.10.040>.
- [36] K. Mizushima, P.C. Jones, P.J. Wiseman, J.B. Goodenough, Li_xCoO_2 ($0 < x < 1$): A new cathode material for batteries of high energy density, *Mater. Res. Bull.* 15 (1980) 783–789. [https://doi.org/10.1016/0025-5408\(80\)90012-4](https://doi.org/10.1016/0025-5408(80)90012-4).
- [37] K. Mizushima, P.C. Jones, P.J. Wiseman, J.B. Goodenough, Li_xCoO_2 (2, Solid State *Ionics*. 3–4 (1981) 171–174. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0167273881900771>.
- [38] P. Zhang, T. Yokoyama, O. Itabashi, T.M. Suzuki, K. Inoue, Hydrometallurgical process for recovery of metal values from spent lithium-ion secondary batteries, *Hydrometallurgy*. 47 (1998) 259–271. [https://doi.org/10.1016/S0304-386X\(97\)00050-9](https://doi.org/10.1016/S0304-386X(97)00050-9).
- [39] K. Wang, J. Wan, Y. Xiang, J. Zhu, Q. Leng, M. Wang, L. Xu, Y. Yang, Recent advances and historical developments of high voltage lithium cobalt oxide materials for rechargeable Li-ion batteries, *J. Power Sources*. 460 (2020) 228062. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2020.228062>.
- [40] Y. Lyu, X. Wu, K. Wang, Z. Feng, T. Cheng, Y. Liu, M. Wang, R. Chen, L. Xu, J. Zhou, Y. Lu, B. Guo, An Overview on the Advances of LiCoO_2 Cathodes for Lithium-Ion Batteries, *Adv. Energy Mater.* 11 (2021) 2000982. <https://doi.org/10.1002/aenm.202000982>.
- [41] J.B. Goodenough, K.-S. Park, The Li-Ion Rechargeable Battery: A Perspective, *J. Am. Chem. Soc.* 135 (2013) 1167–1176. <https://doi.org/10.1021/ja3091438>.
- [42] Y. Yang, E.G. Okonkwo, G. Huang, S. Xu, W. Sun, On the sustainability of lithium ion battery industry – A review and perspective, 36 (2021) 186–212. <https://doi.org/10.1016/j.ensm.2020.12.019>.
- [43] D. Dutta, A. Kumari, R. Panda, S. Jha, D. Gupta, S. Goel, M.K. Jha, Close loop separation process for the recovery of Co, Cu, Mn, Fe and Li from spent lithium-ion batteries, *Sep. Purif. Technol.* 200 (2018) 327–334. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2018.02.022>.
- [44] J. Wang, Z. Liang, Y. Zhao, J. Sheng, J. Ma, K. Jia, B. Li, G. Zhou, H. Cheng, Direct conversion of degraded LiCoO_2 cathode materials into high-performance LiCoO_2 : A closed-loop green recycling strategy for spent lithium-ion batteries, *Energy Storage Mater.* 45 (2022) 768–776. <https://doi.org/10.1016/j.ensm.2021.12.013>.
- [45] R. Morina, D. Merli, P. Mustarelli, C. Ferrara, Lithium and Cobalt Recovery from Lithium-Ion Battery Waste via Functional Ionic Liquid Extraction for Effective Battery Recycling, *ChemElectroChem*. 10 (2023). <https://doi.org/10.1002/celec.202201059>.
- [46] A. Aboulaich, A. Yaden, N. Elhalya, M. Tayoury, M. Aqil, L. Hdidou, M. Dahbi, J. Alami, Synthesis and Recyclability of Sheet-like Cobalt Carbonate Recovered from Spent Li-Ion Batteries Using a Simple Hydrometallurgy Process, *Sustainability*. 14 (2022) 2552.

<https://doi.org/10.3390/su14052552>.

- [47] M.M. Cerrillo-Gonzalez, M. Villen-Guzman, C. Vereda-Alonso, J.M. Rodriguez-Maroto, J.M. Paz-Garcia, Acid leaching of LiCoO₂ enhanced by reducing agent. Model formulation and validation, *Chemosphere*. 287 (2022) 132020. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.132020>.
- [48] M. Aannir, R. Hakkou, Towards a closed loop recycling process of end-of-life lithium-ion batteries : Recovery of critical metals and electrochemical performance evaluation of a regenerated LiCoO₂, 580 (2023). <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2023.233341>.
- [49] S. Zhu, W. He, G. Li, X. Zhou, X. Zhang, J. Huang, Recovery of Co and Li from spent lithium-ion batteries by combination method of acid leaching and chemical precipitation, *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*. 22 (2012) 2274–2281. [https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(11\)61460-X](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(11)61460-X).
- [50] M.K. Jha, A. Kumari, A.K. Jha, V. Kumar, J. Hait, B.D. Pandey, Recovery of lithium and cobalt from waste lithium ion batteries of mobile phone, *Waste Manag.* 33 (2013) 1890–1897. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2013.05.008>.
- [51] S. Yasa, B. Birol, K.B. Donmez, M. Gencten, Recovery of cobalt based materials from spent Li-ion batteries and their use as electrode material for supercapacitor, *J. Energy Storage*. 81 (2024) 110291. <https://doi.org/10.1016/j.est.2023.110291>.
- [52] J. Libich, J. Máca, J. Vondrák, O. Čech, M. Sedlářiková, Supercapacitors: Properties and applications, *J. Energy Storage*. 17 (2018) 224–227. <https://doi.org/10.1016/j.est.2018.03.012>.
- [53] R. Dubey, V. Guruviah, Review of carbon-based electrode materials for supercapacitor energy storage, *İyonics (Kiel)*. 25 (2019) 1419–1445. <https://doi.org/10.1007/s11581-019-02874-0>.
- [54] R. Kötz, M. Carlen, Principles and applications of electrochemical capacitors, *Electrochim. Acta*. 45 (2000) 2483–2498. [https://doi.org/10.1016/S0013-4686\(00\)00354-6](https://doi.org/10.1016/S0013-4686(00)00354-6).
- [55] S. Kulandaivalu, Y. Sulaiman, Recent Advances in Layer-by-Layer Assembled Conducting Polymer Based Composites for Supercapacitors, *Energies*. 12 (2019) 2107. <https://doi.org/10.3390/en12112107>.
- [56] J.C.E. M.S. Halper, Supercapacitors: A Brief Overview, The MITRE Corporation, Mclean, Virginia, USA, 2006.
- [57] A. Burke, Ultracapacitors: why, how, and where is the technology, *J. Power Sources*. 91 (2000) 37–50. [https://doi.org/10.1016/S0378-7753\(00\)00485-7](https://doi.org/10.1016/S0378-7753(00)00485-7).
- [58] Y. Liu, S.P. Jiang, Z. Shao, Intercalation pseudocapacitance in electrochemical energy storage: recent advances in fundamental understanding and materials development, *Mater. Today Adv.* 7 (2020) 100072. <https://doi.org/10.1016/j.mtadv.2020.100072>.
- [59] T. Prasankumar, J. Jose, S. Jose, S. P. Balakrishnan, Pseudocapacitors, in: *Supercapacitors Next Gener.*, IntechOpen, 2022. <https://doi.org/10.5772/intechopen.98600>.

- [60] R.S. Kate, S.A. Khalate, R.J. Deokate, Overview of nanostructured metal oxides and pure nickel oxide (NiO) electrodes for supercapacitors: A review, *J. Alloys Compd.* 734 (2018) 89–111. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.10.262>.
- [61] K.D. Verma, P. Sinha, S. Banerjee, K.K. Kar, Characteristics of Electrode Materials for Supercapacitors, in: 2020: pp. 269–285. https://doi.org/10.1007/978-3-030-43009-2_9.
- [62] R. Chen, M. Yu, R.P. Sahu, I.K. Puri, I. Zhitomirsky, The Development of Pseudocapacitor Electrodes and Devices with High Active Mass Loading, *Adv. Energy Mater.* 10 (2020). <https://doi.org/10.1002/aenm.201903848>.
- [63] S.K. Meher, G.R. Rao, Ultralayered Co₃O₄ for High-Performance Supercapacitor Applications, *J. Phys. Chem. C.* 115 (2011) 15646–15654. <https://doi.org/10.1021/jp201200e>.
- [64] M. Zhang, Y. Chen, D. Yang, J. Li, High performance MnO₂ supercapacitor material prepared by modified electrodeposition method with different electrodeposition voltages, *J. Energy Storage.* 29 (2020) 101363. <https://doi.org/10.1016/j.est.2020.101363>.
- [65] S.K. Shinde, S.M. Mohite, A.A. Kadam, H.M. Yadav, G.S. Ghodake, K.Y. Rajpure, D.S. Lee, D.-Y. Kim, Effect of deposition parameters on spray pyrolysis synthesized CuO nanoparticle thin films for higher supercapacitor performance, *J. Electroanal. Chem.* 850 (2019) 113433. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2019.113433>.
- [66] B. Xu, M. Zheng, H. Tang, Z. Chen, Y. Chi, L. Wang, L. Zhang, Y. Chen, H. Pang, Iron oxide-based nanomaterials for supercapacitors, *Nanotechnology.* 30 (2019) 204002. <https://doi.org/10.1088/1361-6528/ab009f>.
- [67] H. Xiao, F. Qu, X. Wu, Ultrathin NiO nanoflakes electrode materials for supercapacitors, *Appl. Surf. Sci.* 360 (2016) 8–13. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.10.171>.
- [68] A.D. Jagadale, V.S. Kumbhar, D.S. Dhawale, C.D. Lokhande, Performance evaluation of symmetric supercapacitor based on cobalt hydroxide [Co(OH)₂] thin film electrodes, *Electrochim. Acta.* 98 (2013) 32–38. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2013.02.094>.
- [69] F. Liu, X. Chu, H. Zhang, B. Zhang, H. Su, L. Jin, Z. Wang, H. Huang, W. Yang, Synthesis of self-assembly 3D porous Ni(OH)₂ with high capacitance for hybrid supercapacitors, *Electrochim. Acta.* 269 (2018) 102–110. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2018.02.130>.
- [70] R. Barik, P.P. Ingole, Challenges and prospects of metal sulfide materials for supercapacitors, *Curr. Opin. Electrochem.* 21 (2020) 327–334. <https://doi.org/10.1016/j.coelec.2020.03.022>.
- [71] Y. Gao, L. Zhao, Review on recent advances in nanostructured transition-metal-sulfide-based electrode materials for cathode materials of asymmetric supercapacitors, *Chem. Eng. J.* 430 (2022) 132745. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.132745>.
- [72] H. Wan, X. Ji, J. Jiang, J. Yu, L. Miao, L. Zhang, S. Bie, H. Chen, Y. Ruan,

- Hydrothermal synthesis of cobalt sulfide nanotubes: The size control and its application in supercapacitors, *J. Power Sources*. 243 (2013) 396–402. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2013.06.027>.
- [73] J. Theerthagiri, K. Karuppasamy, G. Durai, A. Rana, P. Arunachalam, K. Sangeetha, P. Kuppasami, H.-S. Kim, Recent Advances in Metal Chalcogenides (MX; X = S, Se) Nanostructures for Electrochemical Supercapacitor Applications: A Brief Review, *Nanomaterials*. 8 (2018) 256. <https://doi.org/10.3390/nano8040256>.
- [74] G. Liu, B. Wang, L. Wang, T. Liu, T. Gao, D. Wang, Facile controlled synthesis of a hierarchical porous nanocoral-like Co₃S₄ electrode for high-performance supercapacitors, *RSC Adv*. 6 (2016) 54076–54086. <https://doi.org/10.1039/c6ra10427d>.
- [75] P. Justin, G. Ranga Rao, CoS spheres for high-rate electrochemical capacitive energy storage application, *Int. J. Hydrogen Energy*. 35 (2010) 9709–9715. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2010.06.036>.
- [76] S. Amaresh, K. Karthikeyan, I.C. Jang, Y.S. Lee, Single-step microwave mediated synthesis of the CoS₂ anode material for high rate hybrid supercapacitors, *J. Mater. Chem. A*. 2 (2014) 11099–11106. <https://doi.org/10.1039/c4ta01633e>.
- [77] R.B. Rakhi, N.A. Alhebshi, D.H. Anjum, H.N. Alshareef, Nanostructured cobalt sulfide-on-fiber with tunable morphology as electrodes for asymmetric hybrid supercapacitors, *J. Mater. Chem. A*. 2 (2014) 16190–16198. <https://doi.org/10.1039/c4ta03341h>.
- [78] B. Pal, S. Yang, S. Ramesh, V. Thangadurai, R. Jose, Electrolyte selection for supercapacitive devices: a critical review, *Nanoscale Adv*. 1 (2019) 3807–3835. <https://doi.org/10.1039/C9NA00374F>.
- [79] C. Zhong, Y. Deng, W. Hu, J. Qiao, L. Zhang, J. Zhang, A review of electrolyte materials and compositions for electrochemical supercapacitors, *Chem. Soc. Rev*. 44 (2015) 7484–7539. <https://doi.org/10.1039/C5CS00303B>.
- [80] M.Z. Iqbal, S. Zakar, S.S. Haider, Role of aqueous electrolytes on the performance of electrochemical energy storage device, *J. Electroanal. Chem*. 858 (2020) 113793. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2019.113793>.
- [81] K. Subramani, N. Sudhan, R. Divya, M. Sathish, All-solid-state asymmetric supercapacitors based on cobalt hexacyanoferrate-derived CoS and activated carbon, *RSC Adv*. 7 (2017) 6648–6659. <https://doi.org/10.1039/C6RA27331A>.
- [82] K. Ashok Kumar, A. Pandurangan, S. Arumugam, M. Sathiskumar, Effect of Bi-functional Hierarchical Flower-like CoS Nanostructure on its Interfacial Charge Transport Kinetics, Magnetic and Electrochemical Behaviors for Supercapacitor and DSSC Applications, *Sci. Rep*. 9 (2019) 1228. <https://doi.org/10.1038/s41598-018-37463-0>.
- [83] D.P. Dubal, G.S. Gund, C.D. Lokhande, R. Holze, Controlled Growth of CoS x Nanostrip Arrays (CoS x -NSA) on Nickel Foam for Asymmetric Supercapacitors, (2014) 401–408. <https://doi.org/10.1002/ente.201300193>.

- [84] S.J. Patil, J.H. Kim, D.W. Lee, Graphene-nanosheet wrapped cobalt sulphide as a binder free hybrid electrode for asymmetric solid-state supercapacitor, *J. Power Sources*. 342 (2017) 652–665. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2016.12.096>.
- [85] W. Chen, C. Xia, H.N. Alshareef, One-Step Electrodeposited Nickel Cobalt Sulfide Nanosheet Arrays for High-Performance Asymmetric Supercapacitors, *ACS Nano*. 8 (2014) 9531–9541. <https://doi.org/10.1021/nn503814y>.
- [86] M. Sharma, R. Adalati, A. Kumar, V. Chawla, R. Chandra, Elevated performance of binder-free Co_3O_4 electrode for the supercapacitor applications, *Nano Express*. 2 (2021) 010002. <https://doi.org/10.1088/2632-959X/abd686>.
- [87] J. Xu, T. Xiao, X. Tan, P. Xiang, L. Jiang, D. Wu, J. Li, S. Wang, A new asymmetric aqueous supercapacitor: $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{Co}_3\text{O}_4$ @polypyrrole, *J. Alloys Compd.* 706 (2017) 351–357. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.02.253>.
- [88] V.M. Kumar, S.R. Polaki, R. Krishnan, R.M. Sarguna, T. Mathews, Binder-free vertical graphene nanosheets templated NiO petals for high-performance supercapacitor applications, *J. Alloys Compd.* 931 (2023) 167420. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2022.167420>.
- [89] O. Aydin, B. Birol, M. Gencten, Production of ZnS based supercapacitor electrode material from ferrochrome ash waste, *İyonics (Kiel)*. 29 (2023) 3335–3352. <https://doi.org/10.1007/s11581-023-05018-7>.
- [90] S. Li, P. Cheng, J. Luo, D. Zhou, W. Xu, J. Li, R. Li, D. Yuan, High-Performance Flexible Asymmetric Supercapacitor Based on CoAl-LDH and rGO Electrodes, *Nano-Micro Lett.* 9 (2017) 31. <https://doi.org/10.1007/s40820-017-0134-8>.
- [91] J. Zhao, X. Qu, J. Qu, B. Zhang, Z. Ning, H. Xie, X. Zhou, Q. Song, P. Xing, H. Yin, Extraction of Co and Li_2CO_3 from cathode materials of spent lithium-ion batteries through a combined acid-leaching and electro-deoxidation approach, *J. Hazard. Mater.* 379 (2019) 120817. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.120817>.
- [92] A.A. Nayl, R.A. Elkhatab, S.M. Badawy, M.A. El-Khateeb, Acid leaching of mixed spent Li-ion batteries, *Arab. J. Chem.* 10 (2017) S3632–S3639. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2014.04.001>.
- [93] L. Sun, K. Qiu, Vacuum pyrolysis and hydrometallurgical process for the recovery of valuable metals from spent lithium-ion batteries, *J. Hazard. Mater.* 194 (2011) 378–384. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.07.114>.
- [94] P. Meshram, B.D. Pandey, T.R. Mankhand, Recovery of valuable metals from cathodic active material of spent lithium ion batteries: Leaching and kinetic aspects, *Waste Manag.* 45 (2015) 306–313. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2015.05.027>.
- [95] L. Chen, X. Tang, Y. Zhang, L. Li, Z. Zeng, Y. Zhang, Process for the recovery of cobalt oxalate from spent lithium-ion batteries, *Hydrometallurgy*. 108 (2011) 80–86.

<https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2011.02.010>.

- [96] S.A. Kosa, E.Z. Hegazy, Extraction of Nanosized Cobalt Sulfide from Spent Hydrocracking Catalyst, *J. Nanomater.* 2013 (2013) 1–7. <https://doi.org/10.1155/2013/471210>.
- [97] P. Guo, Y. Wu, W. Lau, H. Liu, L. Liu, CoS nanosheet arrays grown on nickel foam as an excellent OER catalyst, *J. Alloys Compd.* 723 (2017) 772–778. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.06.299>.
- [98] J. Shi, X. Li, G. He, L. Zhang, M. Li, Electrodeposition of high-capacitance 3D CoS/graphene nanosheets on nickel foam for high-performance aqueous asymmetric supercapacitors, *J. Mater. Chem. A* 3 (2015) 20619–20626. <https://doi.org/10.1039/C5TA04464B>.
- [99] J. Jiang, J. Xu, W. Wang, L. Zhang, G. Xu, Phosphate Iyon-Functionalized CoS with Hexagonal Bipyrmaid Structures from a Metal–Organic Framework: Bifunctionality towards Supercapacitors and Oxygen Evolution Reaction, *Chem. – A Eur. J.* 26 (2020) 14903–14911. <https://doi.org/10.1002/chem.202001547>.
- [100] S. Zhang, C. Li, H. Xiao, G. Wei, Y. Zhou, Z. Wang, J. Zhang, C. An, Synthesis of 3D flower-like cobalt sulfide hierachitecture for high-performance electrochemical energy storage, *J. Nanoparticle Res.* 19 (2017) 202. <https://doi.org/10.1007/s11051-017-3905-8>.
- [101] D. Wang, W. Ni, H. Pang, Q. Lu, Z. Huang, J. Zhao, Electrochimica Acta Preparation of mesoporous NiO with a bimodal pore size distribution and application in electrochemical capacitors, *Electrochim. Acta.* 55 (2010) 6830–6835. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2010.05.084>.
- [102] M.B. Arvas, H. Gürsu, M. Gencten, Y. Sahin, New Approach Synthesis of S, N Co-Doped Graphenes for High-Performance Supercapacitors, *ChemistrySelect.* 7 (2022). <https://doi.org/10.1002/slct.202200360>.
- [103] M. Besir Arvas, M. Gencten, Y. Sahin, Investigation of supercapacitor properties of chlorine-containing functional groups doped graphene electrodes, *J. Electroanal. Chem.* 918 (2022) 116438. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2022.116438>.
- [104] K. Huang, J. Zhang, G. Shi, Y. Liu, One-step hydrothermal synthesis of two-dimensional cobalt sul fi de for high-performance supercapacitors, *Mater. Lett.* 131 (2014) 45–48. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2014.05.148>.
- [105] C. Jiang, Z. Tang, Z. Zhang, From hydrated layered-spinel lithium manganate composite to high-performance spinel LiMn2O4: A novel synthesis tuned by the concentration of LiOH, *Ceram. Int.* 43 (2017) 11773–11779. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.06.013>.
- [106] R. Liang, S. Yonezawa, J.-H. Kim, T. Inoue, Low-temperature synthesis of LiCoO2 with eutectic of lithium precursors via the solid-state reaction method, *J. Asian Ceram. Soc.* 6 (2018) 332–341. <https://doi.org/10.1080/21870764.2018.1523105>.
- [107] E.M.S. Barbieri, E.P.C. Lima, M.F.F. Lelis, M.B.J.G. Freitas, Recycling of cobalt from spent Li-ion batteries as β -Co(OH) 2 and the application of Co

- 3 O 4 as a pseudocapacitor, *J. Power Sources*. 270 (2014) 158–165. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2014.07.108>.
- [108] L.J. Cardenas-Flechas, A.M. Raba, J. Barba-Ortega, L.C. Moreno, M.R. Joya, Effect of Calcination Temperature on the Behavior of the Agglomerated Nanoparticles Obtained Through the Sol–Gel Method, *J. Inorg. Organomet. Polym. Mater.* 31 (2021) 121–128. <https://doi.org/10.1007/s10904-020-01685-5>.
- [109] S. Haq, F. Abbasi, M. Ben Ali, A. Hedfi, A. Mezni, W. Rehman, M. Waseem, A.R. Khan, H. Shaheen, Green synthesis of cobalt oxide nanoparticles and the effect of annealing temperature on their physiochemical and biological properties, *Mater. Res. Express*. 8 (2021) 075009. <https://doi.org/10.1088/2053-1591/ac1187>.
- [110] Y. Liu, X. Zhang, Effect of calcination temperature on the morphology and electrochemical properties of Co₃O₄ for lithium-ion battery, *Electrochim. Acta*. 54 (2009) 4180–4185. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2009.02.060>.
- [111] Z. Qi, G.M. Koenig, High-Performance LiCoO₂ Sub-Micrometer Materials from Scalable Microparticle Template Processing, *ChemistrySelect*. 1 (2016) 3992–3999. <https://doi.org/10.1002/slct.201600872>.
- [112] Z. Elyasi, J.S. Ghomi, G.R. Najafi, Ultrasound-Engineered fabrication of immobilized molybdenum complex on Cross-Linked poly (Ionic Liquid) as a new acidic catalyst for the regioselective synthesis of pharmaceutical polysubstituted spiro compounds, *Ultrason. Sonochem.* 75 (2021) 105614. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2021.105614>.
- [113] Y. Luo, X. Li, X. Cai, X. Zou, F. Kang, H.-M. Cheng, B. Liu, Two-Dimensional MoS₂ Confined Co(OH)₂ Electrocatalysts for Hydrogen Evolution in Alkaline Electrolytes, *ACS Nano*. 12 (2018) 4565–4573. <https://doi.org/10.1021/acsnano.8b00942>.
- [114] M. Chen, H. Li, C. Wu, Y. Liang, J. Qi, J. Li, E. Shangguan, W. Zhang, R. Cao, Interfacial Engineering of Heterostructured Co(OH)₂/NiP_x Nanosheets for Enhanced Oxygen Evolution Reaction, *Adv. Funct. Mater.* 32 (2022). <https://doi.org/10.1002/adfm.202206407>.
- [115] A. Younis, D. Chu, X. Lin, J. Lee, S. Li, Bipolar resistive switching in p-type Co₃O₄ nanosheets prepared by electrochemical deposition, *Nanoscale Res. Lett.* 8 (2013) 36. <https://doi.org/10.1186/1556-276X-8-36>.
- [116] H. Yin, J. Zhu, J. Chen, J. Gong, Q. Nie, PEG-templated assembling of Co₃O₄ nanosheets with nanoparticles for enhanced sensitive non-enzymatic glucose sensing performance, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 29 (2018) 17305–17313. <https://doi.org/10.1007/s10854-018-9825-2>.
- [117] A.V. Ramya, B. Manoj, A.N. Mohan, Extraction and Characterization of Wrinkled Graphene Nanolayers from Commercial Graphite, *Asian J. Chem.* 28 (2016) 1031–1034. <https://doi.org/10.14233/ajchem.2016.19577>.
- [118] J. Yang, H. Liu, W.N. Martens, R.L. Frost, Synthesis and Characterization of Cobalt Hydroxide, Cobalt Oxyhydroxide, and Cobalt Oxide Nanodiscs,

- J. Phys. Chem. C. 114 (2010) 111–119. <https://doi.org/10.1021/jp908548f>.
- [119] Y. Wang, X. Wei, X. Hu, W. Zhou, Y. Zhao, Effect of Formic Acid Treatment on the Structure and Catalytic Activity of Co₃O₄ for N₂O Decomposition, *Catal. Letters*. 149 (2019) 1026–1036. <https://doi.org/10.1007/s10562-019-02681-2>.
- [120] V.G. Hadjiev, M.N. Iliev, I. V Vergilov, The Raman spectra of Co₃O₄, *J. Phys. C Solid State Phys.* 21 (1988) L199–L201. <https://doi.org/10.1088/0022-3719/21/7/007>.
- [121] R. Ramachandran, S. Felix, M. Saranya, C. Santhosh, V. Velmurugan, B.P.C. Ragupathy, S.K. Jeong, A.N. Grace, Synthesis of Cobalt Sulfide–Graphene (CoS/G) Nanocomposites for Supercapacitor Applications, *IEEE Trans. Nanotechnol.* 12 (2013) 985–990. <https://doi.org/10.1109/TNANO.2013.2278287>.
- [122] S.M. Pourmortazavi, M. Rahimi-Nasrabadi, B. Larijani, M.S. Karimi, S. Mirsadeghi, Electrochemical synthesis of cobalt disulfide nanoparticles and their application as potential photocatalyst, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 29 (2018) 13833–13841. <https://doi.org/10.1007/s10854-018-9514-1>.
- [123] S. Zhang, Understanding of Sulfurized Polyacrylonitrile for Superior Performance Lithium/Sulfur Battery, *Energies*. 7 (2014) 4588–4600. <https://doi.org/10.3390/en7074588>.
- [124] R. Balu, A. Dakshanamoorthy, A facile one-pot hydrothermal synthesis of cobalt sulfide nanospheres integrated with graphene nanocomposite as electrode material for high-performance supercapacitors, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 33 (2022) 10057–10071. <https://doi.org/10.1007/s10854-022-07996-2>.
- [125] Z. Jianjun, Z. Jianling, Mechanism and kinetic parameters of thermal decomposition of cobalt bichloride hexahydrate, *Rare Met.* 19 (2000) 229–230.
- [126] J. Wang, H. Liu, Y. Liu, W. Wang, Q. Sun, X. Wang, X. Zhao, H. Hu, M. Wu, Sulfur bridges between Co₉S₈ nanoparticles and carbon nanotubes enabling robust oxygen electrocatalysis, *Carbon N. Y.* 144 (2019) 259–268. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2018.12.031>.
- [127] Y. Zhao, J. Wang, L. Zheng, P. Sun, N. Huang, X. Huang, X. Sun, One-step in situ growing CoS_{1.097} nanoplates on flexible graphite paper as efficient and stable FTO-free counter electrodes for dye-sensitized solar cells, *J. Nanoparticle Res.* 21 (2019) 123. <https://doi.org/10.1007/s11051-019-4553-y>.
- [128] A. Ramesh, A. Ajith, N.S. Gudipati, S.R.K. Vanjari, S.A. John, V. Biju, C. Subrahmanyam, Hybridization of Co₃S₄ and Graphitic Carbon Nitride Nanosheets for High-performance Nonenzymatic Sensing of H₂O₂, *Biosensors*. 13 (2023) 108. <https://doi.org/10.3390/bios13010108>.
- [129] Y. Tian, L. Xu, M. Li, D. Yuan, X. Liu, J. Qian, Y. Dou, J. Qiu, S. Zhang, Interface Engineering of CoS/CoO@N-Doped Graphene Nanocomposite for High-Performance Rechargeable Zn–Air Batteries, *Nano-Micro Lett.* 13 (2021) 3. <https://doi.org/10.1007/s40820-020-00526-x>.

- [130] J. Mujtaba, H. Sun, G. Huang, Y. Zhao, H. Arandiyan, G. Sun, S. Xu, J. Zhu, Co₉S₈ nanoparticles encapsulated in nitrogen-doped mesoporous carbon networks with improved lithium storage properties, *RSC Adv.* 6 (2016) 31775–31781. <https://doi.org/10.1039/C6RA03126A>.
- [131] P. Sennu, M. Christy, V. Aravindan, Y.-G. Lee, K.S. Nahm, Y.-S. Lee, Two-Dimensional Mesoporous Cobalt Sulfide Nanosheets as a Superior Anode for a Li-Ion Battery and a Bifunctional Electrocatalyst for the Li-O₂ System, *Chem. Mater.* 27 (2015) 5726–5735. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.5b02364>.
- [132] X. Lin, Z. Xie, B. Su, M. Zheng, W. Dai, Y. Hou, Z. Ding, W. Lin, Y. Fang, S. Wang, Well-defined Co₉S₈ cages enable the separation of photoexcited charges to promote visible-light CO₂ reduction, *Nanoscale.* 13 (2021) 18070–18076. <https://doi.org/10.1039/D1NR04812K>.
- [133] A.A. Khan, S. Kumari, A. Chowdhury, S. Hussain, Phase Tuned Originated Dual Properties of Cobalt Sulfide Nanostructures as Photocatalyst and Adsorbent for Removal of Dye Pollutants, *ACS Appl. Nano Mater.* 1 (2018) 3474–3485. <https://doi.org/10.1021/acsanm.8b00656>.
- [134] Z. Liang, J. Zhang, W. Suo, H. Zheng, Y. Wang, R. Cao, Hollow nanoparticles doped hierarchical hexagonal star shaped cobalt-based phosphosulfides for water splitting, *J. Alloys Compd.* 971 (2024) 172775. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2023.172775>.
- [135] L. Liu, Porous Co₁₆S₁₆O₉₆ nanosheets as a new electrode material for use in supercapacitors, *J. Power Sources.* 239 (2013) 24–29. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2013.03.109>.
- [136] C. Sambathkumar, N. Nallamuthu, M.K. Kumar, S. Sudhahar, P. Devendran, Electrochemical exploration of cobalt sulfide nanoparticles synthesis using cobalt diethyldithiocarbamate as single source precursor for hybrid supercapacitor device, *J. Alloys Compd.* 920 (2022) 165839. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2022.165839>.
- [137] M. Sivakumar, M. Sakthivel, S.-M. Chen, Simple synthesis of cobalt sulfide nanorods for efficient electrocatalytic oxidation of vanillin in food samples, *J. Colloid Interface Sci.* 490 (2017) 719–726. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2016.11.094>.
- [138] M. Kristl, B. Dojer, S. Gyergyek, J. Kristl, Synthesis of nickel and cobalt sulfide nanoparticles using a low cost sonochemical method, *Heliyon.* 3 (2017) e00273. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2017.e00273>.
- [139] T. V. Sathisha, B.E.K. Swamy, S. Reddy, B.N. Chandrashekar, B. Eswarappa, Clay modified carbon paste electrode for the voltammetric detection of dopamine in presence of ascorbic acid, *J. Mol. Liq.* 172 (2012) 53–58. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2012.05.005>.
- [140] X. Meng, J. Deng, J. Zhu, H. Bi, E. Kan, X. Wang, Cobalt Sulfide/Graphene Composite Hydrogel as Electrode for High-Performance Pseudocapacitors, *Sci. Rep.* 6 (2016) 21717. <https://doi.org/10.1038/srep21717>.
- [141] M.B. Muradov, O.O. Balayeva, A.A. Azizov, A.M. Maharramov, L.R.

- Qahramanli, G.M. Eyvazova, Z.A. Aghamaliyev, Synthesis and characterization of cobalt sulfide nanoparticles by sonochemical method, *Infrared Phys. Technol.* 89 (2018) 255–262. <https://doi.org/10.1016/j.infrared.2018.01.014>.
- [142] J. Cao, Y. Hu, Y. Zhu, H. Cao, M. Fan, C. Huang, Synthesis of mesoporous nickel-cobalt-manganese sulfides as electroactive materials for hybrid supercapacitors, *Chem. Eng. J.* 405 (2021) 126928. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.126928>.
- [143] M.B. Arvas, H. Gürsu, M. Gençten, Y. Sahin, Preparation of different heteroatom doped graphene oxide based electrodes by electrochemical method and their supercapacitor applications, *J. Energy Storage.* 35 (2021) 102328. <https://doi.org/10.1016/j.est.2021.102328>.
- [144] F.J. García-Picazo, S. Pérez-Sicairos, G.A. Fimbres-Weihs, S.W. Lin, M.I. Salazar-Gastélum, B. Trujillo-Navarrete, Preparation of Thin-Film Composite Nanofiltration Membranes Doped with N- and Cl-Functionalized Graphene Oxide for Water Desalination, *Polymers (Basel).* 13 (2021) 1637. <https://doi.org/10.3390/polym13101637>.
- [145] Z. Çiplak, N. Yildiz, A. Çalimli, Investigation of Graphene/Ag Nanocomposites Synthesis Parameters for Two Different Synthesis Methods, *Fullerenes, Nanotub. Carbon Nanostructures.* 23 (2015) 361–370. <https://doi.org/10.1080/1536383X.2014.894025>.
- [146] H. Gursu, Y. Guner, M.B. Arvas, K.B. Dermenci, U. Savaci, M. Gençten, S. Turan, Y. Sahin, Production of chlorine-containing functional group doped graphene powders using Yucel's method as anode materials for Li-ion batteries, *RSC Adv.* 11 (2021) 40059–40071. <https://doi.org/10.1039/D1RA07653A>.
- [147] H. Gursu, M. Gençten, Y. Sahin, Novel chlorine doped graphene electrodes for positive electrodes of a vanadium redox flow battery, *Int. J. Energy Res.* 42 (2018) 3303–3314. <https://doi.org/10.1002/er.4083>.
- [148] B. Gupta, N. Kumar, K. Panda, V. Kanan, S. Joshi, I. Visoly-Fisher, Role of oxygen functional groups in reduced graphene oxide for lubrication, *Sci. Rep.* 7 (2017) 45030. <https://doi.org/10.1038/srep45030>.
- [149] K.-P. Wang, Y.-C. Zhang, X. Zhang, L. Shen, Green preparation of chlorine-doped graphene and its application in electrochemical sensor for chloramphenicol detection, *SN Appl. Sci.* 1 (2019) 157. <https://doi.org/10.1007/s42452-019-0174-4>.
- [150] Y. Wu, X. Lin, X. Shen, X. Sun, X. Liu, Z. Wang, J.-K. Kim, Exceptional dielectric properties of chlorine-doped graphene oxide/poly (vinylidene fluoride) nanocomposites, *Carbon N. Y.* 89 (2015) 102–112. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2015.02.074>.
- [151] Z. Ma, J. Zhao, Y. Fan, X. Qin, G. Shao, High surface area of crystalline/amorphous ultrathin MnO₂ nanosheets electrode for high-performance flexible micro-supercapacitors, *J. Alloys Compd.* 920 (2022) 166012. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2022.166012>.
- [152] H. Yildirim Kalyon, M. Gençten, S. Gorduk, Y. Sahin, Novel composite

- materials consisting of polypyrrole and metal organic frameworks for supercapacitor applications, *J. Energy Storage*. (2021) 103699. <https://doi.org/10.1016/j.est.2021.103699>.
- [153] K. Subramani, N. Sudhan, R. Divya, M. Sathish, All-solid-state asymmetric supercapacitors based on cobalt hexacyanoferrate-derived CoS and activated carbon, *RSC Adv.* (2017) 6648–6659. <https://doi.org/10.1039/c6ra27331a>.
- [154] O. Gorduk, S. Gorduk, M. Gençten, M. Sahin, Y. Sahin, One-step electrochemical preparation of ternary phthalocyanine/acid-activated multiwalled carbon nanotube/polypyrrole-based electrodes and their supercapacitor applications, *Int. J. Energy Res.* 44 (2020) 9093–9111. <https://doi.org/10.1002/er.5634>.
- [155] M.B. Arvas, N. Karatepe, M. Gençten, Y. Sahin, One-step synthesis of nitrogen-doped graphene powders and application of them as high-performance symmetrical coin cell supercapacitors in different aqueous electrolyte, *Int. J. Energy Res.* 46 (2022) 7348–7373. <https://doi.org/10.1002/er.7642>.
- [156] J.I.A. Zhu, L.E.I. Xiang, D. Xi, Y. Zhou, J. Yang, One-step hydrothermal synthesis of flower-like CoS architectures for application in supercapacitors, *Bull. Mater. Sci.* 41 (2018) 1–6. <https://doi.org/10.1007/s12034-018-1570-x>.
- [157] F. Tao, Y.Q. Zhao, G.Q. Zhang, H.L. Li, Electrochemical characterization on cobalt sulfide for electrochemical supercapacitors, *Electrochem. Commun.* 9 (2007) 1282–1287. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2006.11.022>.
- [158] X. Meng, J. Deng, J. Zhu, H. Bi, E. Kan, X. Wang, Cobalt Sulfide / Graphene Composite Hydrogel as Electrode for High- Performance Pseudocapacitors, *Nat. Publ. Gr.* (2016) 1–9. <https://doi.org/10.1038/srep21717>.
- [159] M.B. Arvas, M. Gençten, Y. Sahin, A two-dimensional material for high capacity supercapacitors: S-doped graphene, *Int. J. Energy Res.* 44 (2020) 1624–1635. <https://doi.org/10.1002/er.4973>.
- [160] J. Zhu, W. Zhou, Y. Zhou, X. Cheng, J. Yang, Cobalt Sulfide/Reduced Graphene Oxide Nanocomposite with Enhanced Performance for Supercapacitors, *J. Electron. Mater.* 48 (2019) 1531–1539. <https://doi.org/10.1007/s11664-018-06910-z>.
- [161] S.J. Patil, J.H. Kim, D.W. Lee, Graphene-nanosheet wrapped cobalt sulphide as a binder free hybrid electrode for asymmetric solid-state supercapacitor, *J. Power Sources*. 342 (2017) 652–665. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2016.12.096>.
- [162] N. He, O. Yildiz, Q. Pan, J. Zhu, X. Zhang, P.D. Bradford, Pyrolytic-carbon coating in carbon nanotube foams for better performance in supercapacitors, *J. Power Sources*. 343 (2017) 492–501. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2017.01.091>.
- [163] M. Mao, L. Mei, L. Wu, Q. Li, M. Zhang, RSC Advances shell / core

- composites for high performance, (2014) 12050–12056. <https://doi.org/10.1039/c4ra00485j>.
- [164] F. Luo, J. Li, H. Yuan, D. Xiao, *Electrochimica Acta* Rapid synthesis of three-dimensional flower-like cobalt sulfide hierarchitectures by microwave assisted heating method for high-performance supercapacitors, *Electrochim. Acta.* 123 (2014) 183–189. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2014.01.009>.
- [165] S. Park, S. Kim, Effect of carbon blacks filler addition on electrochemical behaviors of Co₃O₄/graphene nanosheets as a supercapacitor electrodes, *Electrochim. Acta.* 89 (2013) 516–522. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2012.11.075>.
- [166] D. Zha, P. Xiong, X. Wang, Strongly coupled manganese ferrite/carbon black/polyaniline hybrid for low-cost supercapacitors with high rate capability, *Electrochim. Acta.* 185 (2015) 218–228. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2015.10.139>.
- [167] V. Subramanian, H. Zhu, R. Vajtai, P.M. Ajayan, B. Wei, Hydrothermal Synthesis and Pseudocapacitance Properties of MnO₂ Nanostructures, *J. Phys. Chem. B.* 109 (2005) 20207–20214. <https://doi.org/10.1021/jp0543330>.
- [168] E.M. Espinoza, J.A. Clark, J. Soliman, J.B. Derr, M. Morales, V.I. Vullev, Practical Aspects of Cyclic Voltammetry: How to Estimate Reduction Potentials When Irreversibility Prevails, *J. Electrochem. Soc.* 166 (2019) H3175–H3187. <https://doi.org/10.1149/2.0241905jes>.
- [169] M.K. Paliwal, S.K. Meher, Co₃O₄/NiCo₂O₄ Perforated Nanosheets for High-Energy-Density All-Solid-State Asymmetric Supercapacitors with Extended Cyclic Stability, *ACS Appl. Nano Mater.* 3 (2020) 4241–4252. <https://doi.org/10.1021/acsanm.0c00419>.
- [170] X. Wu, L. Jiang, C. Long, T. Wei, Z. Fan, Dual Support System Ensuring Porous Co-Al Hydroxide Nanosheets with Ultrahigh Rate Performance and High Energy Density for Supercapacitors, *Adv. Funct. Mater.* 25 (2015) 1648–1655. <https://doi.org/10.1002/adfm.201404142>.
- [171] R.B. Rakhi, W. Chen, D. Cha, H.N. Alshareef, Substrate Dependent Self-Organization of Mesoporous Cobalt Oxide Nanowires with Remarkable Pseudocapacitance, *Nano Lett.* 12 (2012) 2559–2567. <https://doi.org/10.1021/nl300779a>.
- [172] I. Rabani, J. Yoo, H.-S. Kim, D. Van Lam, S. Hussain, K. Karupphasamy, Y.-S. Seo, Highly dispersive Co₃O₄ nanoparticles incorporated into a cellulose nanofiber for a high-performance flexible supercapacitor, *Nanoscale.* 13 (2021) 355–370. <https://doi.org/10.1039/D0NR06982E>.
- [173] E.M.S. Barbieri, E.P.C. Lima, S.J. Cantarino, M.F.F. Lelis, M.B.J.G. Freitas, Recycling of spent ion-lithium batteries as cobalt hydroxide, and cobalt oxide films formed under a conductive glass substrate, and their electrochemical properties, *J. Power Sources.* 269 (2014) 158–163. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2014.06.162>.
- [174] H. Xu, L. Gao, Q. Zhang, J. Li, J. Diwu, X. Chou, J. Tang, C. Xue,

Preparation Method of Co₃O₄ Nanoparticles Using Degreasing Cotton and Their Electrochemical Performances in Supercapacitors, *J. Nanomater.* 2014 (2014) 1–9. <https://doi.org/10.1155/2014/723057>.

- [175] Y. Zuo, J.-J. Ni, J.-M. Song, H.-L. Niu, C.-J. Mao, S.-Y. Zhang, Y.-H. Shen, Synthesis of Co₃O₄/NiO nanofilms and their enhanced electrochemical performance for supercapacitor application, *Appl. Surf. Sci.* 370 (2016) 528–535. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.02.193>.
- [176] B. Yao, L. Yuan, X. Xiao, J. Zhang, Y. Qi, J. Zhou, J. Zhou, B. Hu, W. Chen, Paper-based solid-state supercapacitors with pencil-drawing graphite/polyaniline networks hybrid electrodes, *Nano Energy*. 2 (2013) 1071–1078. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2013.09.002>.



TEZDEN ÜRETİLMİŞ YAYINLAR

Konferans Bildirileri

1. Sezgin Yaşı, Burak Birol, Metin Gençten, Recovery of Cobalt as CoS from Spent Li-ion Batteries and investigation of Supercapacitor performance of its composite with Cl-doped Graphene Oxide, 7th International Symposium on Materials for Energy Storage and Conversion, 17-21 July 2023, Mugla, Türkiye
2. Sezgin Yaşı, Burak Birol, Metin Gençten, Recycling of spent Li-ion batteries for production of metal sulphide as supercapacitor electrode material, 12th Aegean Analytical Chemistry Days, 19-22 October 2023, İstanbul, Türkiye.

Makaleler

1. S. Yasa, B. Birol, M. Gencten, Recovery of cobalt as CoS from spent Li-ion batteries and investigation of its use as an electrode material for supercapacitors, New J. Chem. 47 (2023) 6224–6234.
2. S. Yasa, B. Birol, K.B. Donmez, M. Gencten, Recovery of cobalt based materials from spent Li-ion batteries and their use as electrode material for supercapacitor, J. Energy Storage. 81 (2024) 110291.

Projeler

1. Atık Li-iyon Pillerden Kobalt Oksitin Elde Edilmesi ve Bu Maddenin Süperkapasitörlerde Elektrot Malzemesi Olarak Kullanımının İncelenmesi
Yükseköğretim Kurumları Destekli Proje
GENÇTEN M. (Yürütücü), YAŞA S., BİROL B., TÜRÜ İ. C., DÖNMEZ K. B.