



T.C.
KONYA TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ



$Ti_3C_2T_x$ MXENE FİLMLERİNİN ÜRETİMİ VE
SÜPERKAPASİTÖR UYGULAMALARI

Aleyna AKILLI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Ocak-2024
KONYA
Her Hakkı Saklıdır

TEZ KABUL VE ONAYI

Aleyna AKILLI tarafından hazırlanan “Ti₃C₂T_x MXene Filmlerinin Üretimi ve Süperkapasitör Uygulamaları” adlı tez çalışması 08/01/2023 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği / oy çokluğu ile Konya Teknik Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı’nda YÜKSEK LİSANS tezi olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri

İmza

Başkan

Prof. Dr. Handan KAMIŞ
(Konya Teknik Üniversitesi)

.....

Danışman

Prof. Dr. Handan KAMIŞ
(Konya Teknik Üniversitesi)

.....

Üye

Doç. Dr. Volkan ESKİZEYBEK
(Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi)

.....

Üye

Doç. Dr. Bircan HASPULAT TAYMAZ
(Konya Teknik Üniversitesi)

.....

Yukarıdaki sonucu onaylarım.

Prof. Dr. Mevlüt UYAN
Enstitü Müdürü

Bu tez çalışması TÜBİTAK tarafından 221M523 nolu proje ve Konya Teknik Üniversitesi BAP tarafından 221016030 nolu proje ile desteklenmiştir.

TEZ BİLDİRİMİ

Bu tezdeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edildiğini ve tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada bana ait olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.

DECLARATION PAGE

I hereby declare that all information in this document has been obtained and presented in accordance with academic rules and ethical conduct. I also declare that, as required by these rules and conduct, I have fully cited and referenced all material and results that are not original to this work.

Aleyna AKILLI

08.01.2024

ÖZET

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Ti₃C₂T_x MXENE FİLMLERİNİN ÜRETİMİ VE SÜPERKAPASİTÖR UYGULAMALARI

Aleyna AKILLI

**Konya Teknik Üniversitesi
Lisansüstü Eğitim Enstitüsü
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı**

Danışman: Prof. Dr. Handan KAMIŞ

2024, 99 Sayfa

**Jüri
Prof. Dr. Handan KAMIŞ
Doç. Dr. Volkan ESKİZEYBEK
Doç. Dr. Bircan HASPULAT TAYMAZ**

Son zamanlarda teknolojinin gelişmesiyle artan enerji talebi ile birlikte enerji depolama cihazlarına olan ihtiyaç da giderek artmaktadır. Enerji depolama cihazlarından süperkapasitörler pillere oranla hızlı şarj-deşarj özellikleri ile daha çok tercih edilen enerji depolama cihazlarıdır. Bu sebeple yüksek kapasitif özelliğe sahip, düşük maliyetli ve çevreye zararsız süperkapasitör elektrot malzemelerinin geliştirilmesi önemli bir çalışma alanı haline gelmiştir. 2B Ti₃C₂T_x MXeneler yüksek kapasitans, hızlı şarj-deşarj ve yüksek çevrim ömrüyle süperkapasitör çalışmaları için umut verici malzemelerdir.

Bu çalışmada, Ti₃C₂T_x MXene filmlerinin üretimi ve karakterizasyonları detaylı bir şekilde incelenmiştir. MXene üretimi için sentez parametrelerinin optimizasyonu tamamlandıktan sonra MXene filmi oluşturulmuş, döngüsel voltametri, galvonastatik şarj-deşarj ve elektrokimyasal impedans spektroskopisi yöntemleri ile elektrokimyasal özellikleri belirlenmiştir.

Çalışmanın ilk aşamasında MXene, Ti₃AlC₂ (MAX) fazından kimyasal dağlama ile üretilip vakum filtrasyonu yöntemi ile film oluşturulmuştur. Elde edilen filmlerin yapısal özellikleri XRD ve FTIR, yüzey morfolojisi SEM, EDX, AFM ve termal özellikleri TGA ve DSC analizleri ile detaylı bir şekilde incelenmiştir. Ardından MXene filmlerinin elektrokimyasal performansına çeşitli deney parametrelerinin etkileri incelenmiştir. Üretilen MXene filmlerinin kapasitif performanslarına, elektrolit türü (1 ve 3 M H₂SO₄, 1 ve 3 M KOH ve 1 ve 3 M MgSO₄), potansiyel aralığı (-0,6-0,6; -0,6-0; 0-0,6 ve -1-1 V) ve potansiyel tarama hızı (1 mV s⁻¹, 5 mV s⁻¹, 10 mV s⁻¹, 50 mV s⁻¹, 100 mV s⁻¹ ve 500 mV s⁻¹) parametrelerinin etkileri döngüsel voltametri yöntemi ile incelenmiştir. En yüksek kapasitans değeri 3 M H₂SO₄ elektroliti kullanılarak 555 F/g olarak elde edilmiş ve bu değeri 488 F/g ile 3 M MgSO₄ ve 475 F/g ile 3 M KOH çözeltileri izlemiştir. MXene filmlerinin enerji depolama kapasiteleri galvonastatik şarj-deşarj eğrileri kullanılarak belirlenmiştir. Ayrıca elektrokimyasal impedans spektroskopisi ile MXene filminin yüzey direnci ve elektrokimyasal etkileşim mekanizmaları incelenmiştir. MXene elektrot malzemelerinin kararlılık performansları 5000 döngüde 500 mV/s hızda ve -0,6-0,6 potansiyel aralığında çalışılmış ve sonuçta %95'in üzerinde kapasitans korunumu oranıyla sentezlenen MXene filminin yüksek kimyasal stabilitesi kanıtlanmıştır.

Anahtar Kelimeler: Enerji depolama, süperkapasitör, Ti₃C₂T_x, MXene film, kapasitans, kapasitans korunumu, enerji ve güç yoğunluğu, elektrolit

ABSTRACT

MS THESIS

PRODUCTION AND SUPERCAPACITOR APPLICATIONS OF $Ti_3C_2T_x$ MXENE FILMS

Aleyna AKILLI

Konya Technical University
Institute of Graduate Studies
Department of Chemical Engineering

Advisor: Prof. Dr. Handan KAMIŞ

2024, 99 Pages

Jury

Prof. Dr. Handan KAMIŞ
Doç. Dr. Volkan ESKİZEYBEK
Doç. Dr. Bircan HASPULAT TAYMAZ

Recently, with the increasing energy demand due to the development of technology, the need for energy storage devices is also increasing. Supercapacitors, are more preferred energy storage devices with fast charge-discharge features compared to batteries. For this reason, the development of supercapacitor electrode materials with high capacitive properties, low cost and environmentally friendly is becoming an important field of study. 2B $Ti_3C_2T_x$ MXenes have been shown to be promising materials with high capacitance, fast charge-discharge and high cycle life.

In this study, the production and characterization of $Ti_3C_2T_x$ MXene films were examined in detail. After the optimization of the synthesis parameters for MXene production was completed, the MXene film was created and its electrochemical properties were determined by cyclic voltammetry, galvanostatic charge discharge and electrochemical impedance spectroscopy methods.

In the first stage of the study, MXene was produced from Ti_3AlC_2 (MAX) phase by chemical etching and the film was formed by vacuum filtration method. Structural properties of the obtained films were examined in detail by XRD and FTIR, surface morphology by SEM, EDX, AFM and thermal properties by TGA and DSC analyses. Then, the effects of various experimental parameters on the electrochemical performance of MXene films were examined. The capacitive performances of the produced MXene films depend on the electrolyte type (1 and 3 M H_2SO_4 , 1 and 3 M KOH and 1 and 3 M $MgSO_4$), potential range (-0.6-0.6; -0.6-0; 0-0.6 and -1-1 V) and potential scanning rate (1 mV s⁻¹, 5 mV s⁻¹, 10 mV s⁻¹, 50 mV s⁻¹, 100 mV s⁻¹ and 500 mV s⁻¹) effects are cyclic. It was examined by cyclic voltammetry method. The highest capacitance value was obtained as 555 F/g using 3 M H_2SO_4 electrolyte, and this value was followed by 3 M $MgSO_4$ with 488 F/g and 3 M KOH solutions with 475 F/g. Energy storage capacities of MXene films were determined using galvanostatic charge-discharge curves. Additionally, the surface resistance and electrochemical interaction mechanisms of the MXene film were examined by electrochemical impedance spectroscopy. The stability performances of MXene electrode materials were studied for 5000 cycles at 500 mV/s and in the potential range of -0,6-0,6, and as a result, the high chemical stability of the synthesized MXene film with a capacitance conservation rate of over 95% was proven.

Keywords: Energy storage, supercapacitor, $Ti_3C_2T_x$ MXene film, capacitance, capacitance retention, energy and power density, electrolyte

ÖNSÖZ

Bu tez çalışmamı tamamlamanın gururunu yaşarken, bu süreçte desteklerini esirgemeyen birçok kişiye teşekkür etmek isterim.

Öncelikle, danışman hocam Prof. Dr. Handan KAMIŞ'a her zaman bilgi ve ilham dolu yönlendirmeleri ile desteğini esirgemediği için sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Doç. Dr. Bircan HASPULAT TAYMAZ'a ilgi, öneri ve değerli katkıları ile bu uzun ve zor süreçte rehberlik ettiği için minnettarım. Ayrıca Doç. Dr. Volkan ESKİZEYBEK'e de değerli fikirleri, önerileri ve yardımları için teşekkürlerimi sunarım.

Laboratuvar çalışma arkadaşlarım Halime AK ve Ayşenur Özler'e içten teşekkürlerimi iletmek isterim. Sizinle birlikte geçirdiğimiz zaman, birlikte edindiğimiz deneyim ve yardımlaşma bu çalışmayı daha keyifli hale getirdi.

Aileme, annem, babam, kardeşime destekleri ve anlayışları için teşekkür ederim. Ayrıca, bu süreçte desteğini esirgemeyen Engin Burak Samur'a teşekkür etmek isterim.

Son olarak, bu tez çalışmasının gerçekleştirilmesindeki katkılarından dolayı, TÜBİTAK (Proje no: 221M523) ve Konya Teknik Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü'ne (Proje no: 221016030) katkılarından dolayı teşekkürlerimi sunarım.

Aleyna AKILLI
KONYA-2024

İÇİNDEKİLER

ÖZET	iv
ABSTRACT	v
ÖNSÖZ	vi
İÇİNDEKİLER.....	vii
SİMGELER VE KISALTMALAR	ix
ŞEKİL LİSTESİ	x
ÇİZELGE LİSTESİ	xiii
1. GİRİŞ.....	1
1.1. Elektrokimyasal Enerji Depolama ve Süperkapasitörler.....	1
1.2. Süperkapasitörlerin Sınıflandırılması	5
1.2.1. Elektriksel çift katmanlı kapasitans (EDLC).....	5
1.2.2. Psödokapasitörler	6
1.2.3. Hibrit kapasitörler	7
1.3. Süperkapasitörlerde Elektrokimyasal Teknikler.....	8
1.3.1. Döngüsel voltametri (CV)	9
1.3.2. Galvanostatik şarj-deşarj (GCD).....	10
1.3.3. Elektrokimyasal impedans spektroskopisi (EIS)	11
1.4. Süperkapasitör Elektrot Malzemeleri	13
1.5. Elektrokimyasal Enerji Depolamada MXeneler	14
1.6. MXenelerin Özellikleri.....	16
1.6.1. Elektronik özellikler	16
1.6.2. Manyetik özellikler	18
1.6.3. Optik özellikler.....	19
1.6.4. Mekanik özellikler	20
1.6.5. Termal özellikler	20
1.7. Süperkapasitör Elektrot Malzemesi Olarak MXene	21
1.7.1. Elektrolitin performans üzerindeki etkisi	21
1.7.2. Yüzey fonksiyonel gruplarının performans üzerindeki etkisi	24
1.7.3. Elektrot yapısının performans üzerindeki etkisi	25
1.8. Süperkapasitörlerde Yük Depolama Mekanizması.....	26
2. KAYNAK ARAŞTIRMASI.....	29
3. MATERYAL VE YÖNTEM	33
3.1. Kimyasal Maddeler.....	33
3.2. DeneySEL Malzemeler ve Kullanılan Cihazlar.....	33
3.3. MXene Filmlerinin Yapısal Karakterizasyonu	36
3.4. Elektrokimyasal Karakterizasyonlar.....	36
3.5. Elektrokimyasal Teknikler	37

3.6. MXene Sentezi	38
3.7. MXene filmlerinin üretilmesi.....	39
4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA	40
4.1. Yapısal ve Morfolojik Karakterizasyonlar	40
4.2. MXene Filmlerinin Elektriksel Özellikleri.....	50
4.3. Elektrokimyasal Karakterizasyonlar.....	52
4.3.1. MXene filmlerinin H ₂ SO ₄ ortamında süperkapasitör performansının incelenmesi	53
4.3.2. MXene filmlerinin KOH ortamında süperkapasitör performansının incelenmesi	66
4.3.3. MXene filmlerinin MgSO ₄ ortamında süperkapasitör performansının incelenmesi	71
4.4. MXene Filmi için Yük Depolama Mekanizması	78
4.5. Enerji ve Güç Yoğunluğunun Belirlenmesi	81
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	88
KAYNAKLAR.....	92

SİMGELER VE KISALTMALAR

Simgeler

C: Kapasitans

C_{dl} : Çift tabaka kapasitansı

C_F : Psödokapasitans

E: Enerji (W h) / spesifik enerji (W h kg⁻¹) / enerji yoğunluğu (W h cm⁻²)

P: Güç (W) / spesifik güç (W kg⁻¹) / güç yoğunluğu (W cm⁻²)

q: Yük (C)

R_{ct} : Yük transfer direnci (Ω)

σ : Warburg katsayısı (S s^{-1/2})

t: Zaman (s)

V: Hücre potansiyeli (V)

ω : Açısal frekans (rad s⁻¹)

Z: Empedans

eV: Elektrovolt

Å: Armstrong

I: Akım

Kısaltmalar

EES: Elektrokimyasal enerji depolama

EDLC: Elektriksel çift katmanlı kapasitans

LIB: Lityum iyon pilleri

CV: Döngüsel voltametri

GCD: Galvonastatik dolma-boşalma

EIS: Elektrokimyasal impedans spektroskopisi

2B: İki boyutlu

FT-IR: Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi

MILD: Minimal yoğun katman delaminasyonu

SEM: Taramalı elektron mikroskobu

UV: Ultraviyole

XRD: X-ışını kırınımı

XPS: X-ışını fotoelektron spektroskopisi

AFM: Atomik kuvvet mikroskobu

TGA: Termogravimetrik analiz

TMD: Geçiş metali dikalkonijitleri

TMO: Geçiş metal oksitleri

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 1.1. Süperkapasitör yapısı (Jalal ve diğ., 2021).....	4
Şekil 1.2. Farklı türdeki enerji depolama cihazları için Ragone grafikleri (Kö Tz ve Carlen, 2000)	5
Şekil 1.3. Süperkapasitör türlerinin enerji depolamasının şematik diyagramı (a) EDLC'ler; (b)psödokapasitörler; (c) hibrit kapasitörler (Jalal ve diğ., 2021)	7
Şekil 1.4. Periyodik tablo üzerinde MXene ve MXenelerin atomik şeması (Gogotsi ve Huang, 2021)	15
Şekil 1.5. MXenelerin bugüne kadarki uygulamaları ve özelliklerinin pasta grafiği ile gösterimi (Gogotsi ve Anasori, 2019).....	16
Şekil 1.6. Elektrokimyasal süperkapasitörler için elektrolitlerin sınıflandırılması (Pal ve diğ., 2019).....	23
Şekil 3.1. a) Yıkama işleminde kullanılan santrifüj cihazı, b) MXene filmi hazırlamak için vakumlu süzme işleminin şematik gösterimi	33
Şekil 3.2. Dört nokta yöntemi ile 2B filmlerin elektriksel iletkenlik ölçüm cihazı	34
Şekil 3.3. a) Devre tamamlanmamış (led lamba yanmıyor) ve b) devre 2B MXene film ile tamamlanmış (led lamba yanıyor)	35
Şekil 3.4. Swagelok hücre elemanları: (Soldan sağa: Hg/Hg ₂ Cl ₂ /KCl kalomel elektrot, swagelok hücre, Ti ₃ C ₂ T _x filmi yerleştirilmiş elektrot, karşıt elektrot (AC) elektrot ve Celgard membran).....	35
Şekil 3.5. Elektrokimyasal analizör	36
Şekil 3.6. 3-elektrotlu swagelok hücrenin şematik diyagramı	37
Şekil 3.7. MXene sentezi şematik gösterimi	38
Şekil 4.1. Vakum filtrasyonu yöntemi ile üretilmiş esnek, bağımsız MXene film fotoğrafı a) sarılmış ve b) üstten görünümü	40
Şekil 4.2. MAX fazına ait XRD spektrumu	41
Şekil 4.3. MXene filmine ait XRD spektrumu.....	42
Şekil 4.4. MXene filmine ait FTIR spektrumu	43
Şekil 4.5. MXene çözeltisinin görüntüleri a) mikroskop görüntüsü, b) ikili (binary) görüntüsü (MXene derişimi: 17 mg/ml; seyreltme faktörü: 1000; büyütme miktarı: 40x; çözelti derinliği: 5 cm)	44
Şekil 4.6. MXene çözeltisinin parçacık boyutu dağılım grafiği (MXene derişimi: 17 mg/ml; seyreltme faktörü: 1000).....	44
Şekil 4.7. a-i ve b-i) MXene AFM fotoğrafı, a-ii) yatay ve b-ii) dikey düzlemde MXene tabakalarının kalınlığının belirlenmesi	45
Şekil 4.8. Silikon alttaş üzerine damlatılan MXene/su kolloidinin SEM fotoğrafı	46
Şekil 4.9. a- c) MXene film yüzeyinden farklı bölgelerden kaydedilmiş MXene SEM fotoğrafları b) a şıkında verilen d) b şıkında SEM fotoğrafında yüzeydeki tabakaların kabaca işaretlenmiş hali, e-f) farklı bölgelerden çekilmiş kesit SEM görüntüleri	47
Şekil 4.10. a) MXene film yüzeyine ait SEM görüntüsü, yüzeyi oluşturan elementlerin renklendirilmesi ile elde edilen b) genel dağılım, c) Ti, d) C, e) O, f) F elementlerinin EDX haritalama görüntüleri (turkuaz: Ti; kırmızı: C; yeşil: O ve pembe: F elementleri) ve g) EDX spektrumu	48
Şekil 4.11. MXene filmine ait 25–1000 °C aralığında argon atmosferinde elde edilen a) TGA, b) DSC grafikleri	49
Şekil 4.12. MXene tabakalarının a) UV-vis. absorpsiyon spektrumu ve b) Eg hesaplaması.....	50
Şekil 4.13. Ti ₃ C ₂ T _x -5 filmi için 1-100 mV/s hızlarında a,b) -0.6-0 arası, c,d) 0-0.6 arası, e,f) -0.6-0.6 potansiyel aralıklarında elde edilen alansal ve gravimetrik voltamogramlar	54

Şekil 4.14. $Ti_3C_2T_x$ -10 filmi için 1-100 mV/s hızlarında a,b) -0.6-0 arası, c,d) 0-0.6 arası, e,f) -0.6-0.6 potansiyel aralıklarında elde edilen alansal ve gravimetrik voltamogramlar	55
Şekil 4.15. $Ti_3C_2T_x$ -15 filmi için 1-100 mV/s hızlarında a,b) -0.6-0 arası, c,d) 0-0.6 arası, e,f) -0.6-0.6 potansiyel aralıklarında elde edilen alansal ve gravimetrik voltamogramlar	56
Şekil 4.16. MXene filmi için 1-500 mV/s hızlarında a) -0,6-0,6 arası, b) -0,1-0,6 c) -0,6-0,1 ve d)-1,0 – 1,0 potansiyel aralıklarında 1 M H_2SO_4 elektrolit çözeltisi kullanılarak elde edilen voltamogramlar	60
Şekil 4.17. MXene filmi için 1-500 mV/s hızlarında a)-0.6-0.6 arası, b) -0.1-0.6 c) -0.6-0.1 ve d) -1-1 potansiyel aralıklarında 3 M H_2SO_4 elektrolit çözeltisinde elde edilen voltamogramlar	61
Şekil 4.18. a)1 M H_2SO_4 , b) 3 M H_2SO_4 ortamında $Ti_3C_2T_x$ filmleri için farklı akım yoğunluklarında GCD eğrileri	64
Şekil 4.19. MXene filmleri için H_2SO_4 elektrolit ortamında elde edilen Nyquist diyagramı	66
Şekil 4.20. MXene filmi için 1-500 mV/s hızlarında a) -0,6-0,6 arası, b) -0,1-0,6, c) -0,6-0,1 ve d) -1,0-1,0 potansiyel aralıklarında 1 M KOH elektrolit çözeltisinde elde edilen voltamogramlar	67
Şekil 4.21. MXene filmi için 1-500 mV/s hızlarında a) -0,6-0,6 arası, b) -0,1-0,6 ve c) -0,6-0,1 ve d) -1,0-1,0 potansiyel aralıklarında 3 M KOH elektrolit çözeltisinde elde edilen voltamogramlar	68
Şekil 4.22. a) 1 M KOH, b) 3 M KOH ortamında MXene filmleri için farklı akım yoğunluklarında GCD eğrileri	70
Şekil 4.23. MXene filmleri için KOH elektrolit ortamında Nyquist diyagramları	71
Şekil 4.24. MXene filmi için 1-500 mV/s hızlarında a) -0,6-0,6 arası, b) -0,1-0,6 ve c) -0,6-0,1 ve d) -1,0-1,0 potansiyel aralıklarında 1M $MgSO_4$ elektrolit çözeltisinde elde edilen voltamogramlar	72
Şekil 4.25. MXene filmi için 1-500 mV/s hızlarında a) -0,6-0,6 arası, b) -0,1-0,6 ve c) -0,6-0,1 ve d) -1,0-1,0 potansiyel aralıklarında 3M $MgSO_4$ elektrolit çözeltisinde elde edilen voltamogramlar	73
Şekil 4.26. a)1 M $MgSO_4$, b) 3 M $MgSO_4$ ortamında MXene filmleri için farklı akım yoğunluklarında GCD eğrileri	75
Şekil 4.27. MXene filmleri için $MgSO_4$ elektrolit ortamında Nyquist diyagramı	75
Şekil 4.28. 3 M H_2SO_4 , 3 M $MgSO_4$ ve 3 M KOH elektrolitlerinde 100 mV/s hızda elde edilen CV eğrilerinin karşılaştırılması	76
Şekil 4.29. 3 M H_2SO_4 , 3 M $MgSO_4$, 3 M KOH elektrolit ortamlarında 1A/g akım yoğunluğunda elde edilen GCD eğrilerinin karşılaştırılması	77
Şekil 4.30. 3 M H_2SO_4 , 3 M $MgSO_4$, 3M KOH elektrolit ortamlarında Nyquist grafiklerinin karşılaştırılması	78
Şekil 4.31. a,b) 3 M H_2SO_4 , c,d) 3 M $MgSO_4$, e,f) 3 M KOH elektrolit çözeltileri için Trassati metodu ile yük depolama mekanizmasının belirlenmesi	79
Şekil 4.32. Farklı elektrolit ortamları için % kapasitans katkısı (PC: pseudokapasitans, EDLC: elektriksel çift katmanlı kapasitans)	80
Şekil 4.33. Süperkapasitör GCD eğrisi	81
Şekil 4.34. Farklı elektrolit ortamları için çizilen Ragone grafiği.	82
Şekil 4.35. 1 M ve 3 M H_2SO_4 çözeltileri için 5000 döngü kararlılık performansları a) 1 M H_2SO_4 , b) 3 M H_2SO_4 çözeltileri için 5000 döngü sonucu CV grafikleri c) 1M H_2SO_4 d) 3 M H_2SO_4 çözeltileri için % kapasitans korunumu grafikleri	84

Şekil 4.36. 1 M ve 3 M MgSO_4 çözeltileri için 5000 döngü kararlılık performansları a) 1 M MgSO_4 , b) 3 M MgSO_4 çözeltileri için 5000 döngü sonucu CV grafikleri c) 1 M MgSO_4 d) 3 M MgSO_4 çözeltileri için % kapasitans korunumu grafikleri.	85
Şekil 4.37. 1 M ve 3 M KOH çözeltileri için 5000 döngü kararlılık performansları a) 1 M KOH, b) 3 M KOH çözeltileri için 5000 döngü sonucu CV grafikleri c) 1 M KOH d) 3 M KOH çözeltileri için % kapasitans korunumu grafikleri.....	86



ÇİZELGE LİSTESİ

Çizelge 1.1. Elektrokimyasal enerji depolama teknolojilerinin karşılaştırılması (By ve Mohammed, 2018)	3
Çizelge 1.2. Süperkapasitörler için temel elektrot malzemelerinin performans karşılaştırmaları	13
Çizelge 4.1. 2B MXene filminin Dört Nokta yöntemi ile ölçülen S/cm cinsinden elektriksel iletkenlik sonuçları.....	52
Çizelge 4.2. $Ti_3C_2T_x-5$, $Ti_3C_2T_x-10$, $Ti_3C_2T_x-15$ filmlerinin ve farklı tarama hızlarında (1-500 mV/s) ve potansiyel aralıklarında elde edilen voltamogramlardan hesaplanan alansal ve gravimetrik kapasitans değerleri.....	58
Çizelge 4.3. $Ti_3C_2T_x$ filmlerinin H_2SO_4 ortamında ve farklı tarama hızlarında (1-500 mV/s) ve potansiyel aralıklarında elde edilen voltamogramlardan hesaplanan gravimetrik kapasitans değerleri	63
Çizelge 4.4. MXene filmlerinin KOH ortamında ve farklı tarama hızlarında (1-500 mV/s) ve potansiyel aralıklarında elde edilen voltamogramlardan hesaplanan gravimetrik kapasitans değerleri.	69
Çizelge 4.5. MXene filmlerinin $MgSO_4$ ortamında ve farklı tarama hızlarında (1-500 mV/s) ve potansiyel aralıklarında elde edilen voltamogramlardan hesaplanan gravimetrik kapasitans değerleri.	74
Çizelge 5.1. Çeşitli elektrolit çözeltileri ile çalışılan $Ti_3C_2T_x$ MXene elektrot malzemelerinin spesifik kapasitans değerleri	90

1. GİRİŞ

Günümüzde çevre ve enerji kavramları tüm dünyada oldukça önemli konular haline gelmiştir. Uluslararası Enerji Ajansı tarafından yayınlanan istatistiklere göre, enerji kaynakları arasında fosil kaynaklar, 2022 yılında dünyanın enerji tüketiminin yaklaşık %82'sini oluşturmaktadır (Anonim, 2022). Fosil kaynakların tüketiminin neden olduğu çevre sorunları, insanlık için tehdit oluşturmaktadır. Bu nedenle fosil yakıtlara olan bağımlılığı azaltmak ve yenilenebilir ve sürdürülebilir enerji kaynakları geliştirmek oldukça önemlidir. Enerji kaynaklarının yanı sıra, enerji depolama ve dağıtım teknolojileri de enerji takviyesinde kritik rol oynamaktadır.

1.1. Elektrokimyasal Enerji Depolama ve Süperkapasitörler

Elektrokimya, kimyasal ve elektrik enerjisi arasındaki dönüşümle ilgilenir. Bu sistemde bir anot, bir katot ve bir elektrolit bulunur. Elektrot/elektrolit arayüzlerinde, elektrik enerjisiyle yönlendirilen veya tam tersine elektrik enerjisi üreten kimyasal reaksiyonlar meydana gelir. Tipik olarak elektrokimyasal cihazlar, elektrot-elektrolit-elektrot yapısının sıkıştırıldığı katmanlı ince film yapılarıdır. Bu tasarım, bileşenler arasındaki mesafeleri kısaltarak sistemdeki enerji kayıplarını en aza indirmek için kullanılır.

Elektrokimyasal enerji depolama teknolojileri, aynı taşıyıcıyı yani elektronu paylaştıklarından elektrik ve kimyasal enerjinin verimli bir şekilde dönüştürülmesine olanak tanır. Prensip olarak, elektrokimyasal sistemler normalde kimyasal enerjinin elektrik enerjisine (ΔG) doğrudan dönüştürülmesini sağlayan daha tersinir bir süreç iken yanma işlemi ise termodinamik Carnot döngüsü faktörleri ile sınırlıdır. Sonuç olarak, elektrik enerjisinin elektrokimyasal enerji depolama sistemlerinde depolanmasının verimliliği genellikle yakıt yakma sistemlerinden daha yüksektir (Conway ve diğ., 1999).

Genel olarak, elektrokimyasal enerji depolama cihazları iki elektrot, bir ayırıcı, bir elektrolit, akım toplayıcılar ve bir gövdeden oluşur. Bağlayıcılar ve iletken katkı maddeleri ile birlikte farklı türde aktif malzemelerden yapılmış negatif ve pozitif elektrotlar olmak üzere iki elektrot vardır. Elektrotlar genellikle elektronları aktarmak için akım toplayıcılara yerleştirilir.

Elektrotlar arasında iyonik olarak iletken gözenekli bir ayırıcı, doğrudan elektrik kısa devrelerini önler ve elektrolitlere kanallar sağlar. Gövde ise tüm hücreyi korur.

En yaygın kullanılan elektrokimyasal enerji depolama cihazları sistemleri, elektrot aktif malzemelerinin yük depolama mekanizmalarına bağlı olarak piller, elektrokimyasal kapasitörler ve hibrit cihazlar (HD'ler) olarak sınıflandırılabilir. Pil tipi malzemeler, kapasitif malzemeler ve psödokapasitif malzemeler dahil olmak üzere elektrokimyasal enerji depolama cihazları için kullanılan üç ana aktif malzeme türü vardır (Conway ve diğ., 1999). Piller, genellikle kimyasal dönüşümler ve faz değişimleri ile birlikte elektrolitlerle faradayik redoks reaksiyonları yoluyla enerjiyi depolar ve yüksek enerji iletimi/depolaması sağlar (Conway ve diğ., 1999). Bu pil tipi faradayik reaksiyonlar, sınırlı güç performansına ve kullanım ömrüne yol açan ağır kinetiklere ve geri dönüşü olmayan malzeme süreçlerine maruz kalır (Dunn ve diğ., 2023). Buna karşılık, kapasitif malzemeler, EDLC olarak bilinen fiziksel iyon adsorpsiyon/desorpsiyon işlemiyle bir yük ayrımı yoluyla yükü elektrot/elektrolit arayüzünde depolar. İdeal olarak EDLC, faradayik olmayan kapasitif bir işlemle elde edilir, çünkü yük birikimleri sırasında arayüz boyunca elektron transferi olmaz, bu da depolanan yükün ve değişen potansiyelin doğrusal bir bağımlılığına neden olur. Bu hızlı, yüzeyle sınırlı ve yüksek oranda tersine çevrilebilir depolama mekanizmaları, kapasitif malzemeleri yüksek güç yoğunluğu ve uzun çevrim ömrü için mükemmel adaylar haline getirir. Bununla birlikte, kapasitif malzemelerin enerji yoğunluğu genellikle pil tipi malzemelerden çok daha küçüktür. Psödokapasitif malzemeler, kapasitif elektrotların benzer elektrokimyasal davranışlarını sergileyen, elektrot malzemesinin yüzeyinde sınırlı, difüzyonla sınırlı olmayan hızlı redoks reaksiyonlarını içerir (Conway ve diğ., 1999). Sonuç olarak, psödokapasitif malzemeler, bu pil tipi malzemelerden çok daha hızlı şarj/deşarj olabilir ve EDLC'ye kıyasla daha yüksek enerji sergiler (Choi ve diğ., 2020). Bu tür aktif malzemeler, aynı zamanda daha yüksek enerji ve güç performansı elde etmek için fırsat sunar.

Pil sistemleri birincil (şarj edilemez) ve ikincil piller (şarj edilebilir) olarak sınıflandırılabilir. Birincil piller, boşaldıktan sonra tekrar şarj edilemedikleri için tek kullanımlık EES cihazlarıdır. Birincil pillerin başlıca avantajları yüksek enerji yoğunluğu, düşük kendi kendinedeşarj özelliği, genellikle ucuz, kullanım ve bakım kolaylığıdır. Bununla birlikte, birincil pillerin çoğu, güç performanslarını önemli ölçüde sınırlayan yüksek iç dirence sahiptir (Anasori ve diğ., 2017).

Öte yandan, şarj edilebilir piller olarak da adlandırılan ikincil piller, birçok kez boşalabilir/şarj edilebilir.

Daha düşük enerji yoğunluğu ve daha yüksek maliyet sorunları olmasına rağmen, genellikle birincil pile kıyasla daha yüksek bir deşarj oranına sahiptirler. Son yıllarda, özellikle lityum-iyon pillerin (LIB) geliştirilmesiyle, ikincil pil alanında önemli gelişmeler kaydedilmiştir. İlk LIB yaklaşık 40 yıl önce piyasaya sunulmuş ve 2019 Nobel Kimya Ödülü lityum iyon pilleri mucitlerine (S. Wittingham, J., Goodenough ve A. Yoshino) verilmiştir. Bu sistemlerde şarj/deşarj işlemleri sırasında iki elektrot arasında Li^+ iyonları alışverişi yapılır. LIB'ler, 300 Wh kg^{-1} 'e kadar yüksek enerji yoğunluğu sağlayabilir; ancak bu cihazlar, Li^+ iyonlarının difüzyon sınırlaması ve elektrot malzemelerinin faz değişimi nedeniyle nispeten düşük bir güç performansına sahiptir (Li ve diğ., 2018). Çizelge 1.1'de elektrokimyasal enerji depolama teknolojilerinin enerji yoğunluğu (Wh kg^{-1}), güç yoğunluğu (W kg^{-1}), dolma ve boşalma sürelerinin karşılaştırılması verilmiştir.

Çizelge 1.1. Elektrokimyasal enerji depolama teknolojilerinin karşılaştırılması (By ve Mohammed, 2018)

Karakteristikler	Kapasitör	Süperkapasitör	Pil
Enerji yoğunluğu (Wh/kg)	<0,1	1-10	10-250
Güç yoğunluğu (W/kg)	>>10000	500-10,000	<1000
Boşalma süresi	10^{-6} - 10^{-3} s	1-30 s	0,3-3 sa.
Dolma süresi	10^{-6} - 10^{-3} s	1-30 s	1-5 sa.

Kapasitif malzemeler, elektrokimyasal kapasitörler için aktif malzemeler olarak kullanılır. Kinetik olarak hızlı şarj depolama mekanizmalarından yararlanan elektrokimyasal kapasitörler, yüksek güç yoğunlukları sağlayabilirler. Çalışma elektrotları olarak yüksek özgül yüzey alanına sahip aktif karbon kullanan EDL kapasitörünün şematik gösterimi Şekil 1.1'de gösterilmektedir. Günümüzde mevcut olan ticari EDLC cihazları, pillere kıyasla yüksek güç yoğunluğu ve ultra uzun döngü ömrü sağlayan, çoğunlukla karbon bazlı malzemelerden yapılmıştır; bununla birlikte, enerji yoğunluğu (en iyi ticari cihazlar için $\sim 10 \text{ Wh kg}^{-1}$), teknolojinin büyük gelişimi için hala bir sınırlamadır. İlk olarak 1970'lerde Conway tarafından ortaya çıkarılan psödokapasitif malzemeler, bu malzemelerdeki faradayik reaksiyonlar sayesinde çok daha yüksek kapasitans elde edilebildiğinden, EES'lerin enerji yoğunluğunu artırma vaadini taşımaktadır (Conway ve diğ., 1999).

Her iki elektrodun da tek tip şarj depolama mekanizmasına dayalı olduğu piller, EDLC'ler ve psödokapasitörlerden farklı olarak hibrit cihazlar (HD), pil tipi bir elektrot ile kapasitif bir elektrotu birleştirir (Noori ve diğ., 2019). Bu hibrit kapasitörlerin motivasyonu, pil tipi elektrotun varlığı ve kapasitif elektrottan yüksek güç sayesinde yüksek enerji sağlamaktır.

“Süperkapasitör” ve “ultrakapasitör” terimlerini ilk defa 1971’de Nippon Electric Company (NEC) tarafından elektronik cihazlarda güç tasarruf birimi olarak üretilen ticari elektrokimyasal kapasitör ile kullanmaya başlanmıştır (Noori ve diğ., 2019). Günümüzde süperkapasitörler hibrit elektrikli arabalarda, metro, tren ve tramvaylarda, yenilebilir enerji üretimi ve havacılık sistemleri gibi yüksek güç gereksinimi olan sistemlerden dijital iletişim ve taşınabilir elektronik cihazlara kadar değişen geniş alanda uygulama alanlarına sahiptirler (Rafai ve diğ., 2019). Süperkapasitörler doğrudan iki elektrot arasında enerji depolaması sebebiyle şarj/deşarj süreleri oldukça hızlıdır. Süperkapasitörler, geleneksel kapasitörlere göre önemli ölçüde daha yüksek kapasitanslar ve daha yüksek enerji yoğunlukları sağlayabilen, yüksek yüzey alanlı elektrotlar ve ince bir dielektrik ayırıcı içerir (Miller, 2006; Sugimoto ve diğ., 2006). Ek olarak, süperkapasitörler pillerden ve yakıt hücrelerinden daha yüksek güç yoğunluklarına sahiptir ancak depolanan enerji miktarı daha azdır (Anasori ve diğ., 2017). Aktif karbon gibi yüzey alanı büyük malzemeler kullanılarak süperkapasitörlerin enerji yoğunluğunu artırılabilir. Kapasite, çalışma potansiyeli, iç direnç, çevrim ömrü ve maliyet gibi diğer özellikler de süperkapasitörler için önemli değerlendirme özellikleridir.

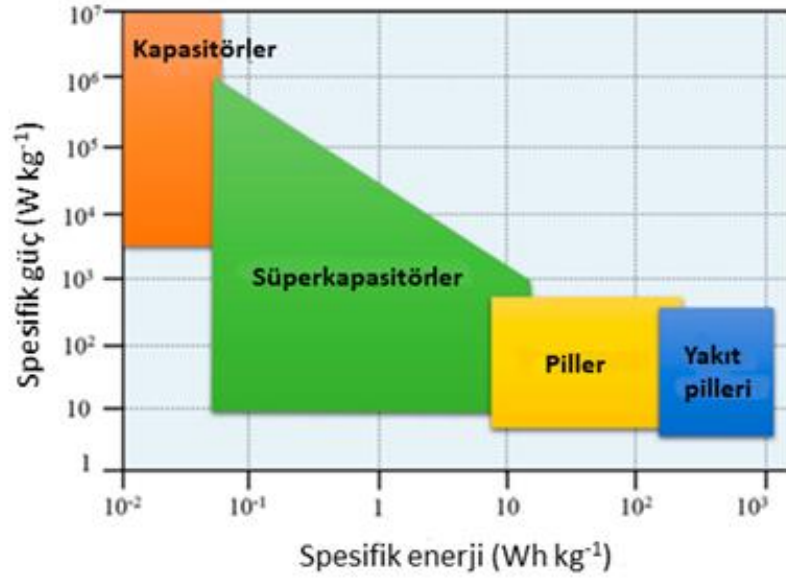


Şekil 1.1. Süperkapasitör yapısı (Jalal ve diğ., 2021)

Şekil 1.2'de gösterildiği gibi, spesifik enerjiye karşı spesifik güç değerlerinin gösterildiği Ragone grafiği, çeşitli enerji depolama cihazlarının genel performansını karşılaştırır.

Bu gösterimde, süperkapasitörler geleneksel kapasitörler ile piller arasında yer alır ve bu da süperkapasitörlerin geleneksel kapasitörlerden daha fazla özgül enerjiye sahip olduğunu gösterir.

Bununla birlikte, süperkapasitörlerin özgül enerjisinin, pillerin ve yakıt hücrelerinin performansı ile karşılaştırılabilir hale getirilmesi için hala iyileştirilmesi gerekmektedir.



Şekil 1.2. Farklı türdeki enerji depolama cihazları için Ragone grafikleri (Kö Tz ve Carlen, 2000)

1.2. Süperkapasitörlerin Sınıflandırılması

Süperkapasitörler yük depolama mekanizmalarına göre elektriksel çift katmanlı kapasitörler, psödokapasitörler ve hibrit kapasitörler olarak üçe ayrılırlar. EDLC'lerde yük iyonların elektrosorpsiyonu, psödokapasitörlerde ise yüzey redoks reaksiyonları ile depolanır. Psödokapasitörler, tersinir faradayik reaksiyonlar ile EDLC'lerden daha yüksek kapasitans değerlerine sahiptirler (Zhang ve diğ., 2018).

1.2.1. Elektriksel çift katmanlı kapasitans (EDLC)

EDLC'ler hızlı şarj ve deşarj süresine ve yüksek güç yoğunluğuna sahiptirler. EDLC'lerde enerji, üzerinde bir katman oluşturan elektrolit iyonlarının adsorpsiyonu ile aktif malzemenin yüzeyinde depolanır. EDLC'lerdeki enerji depolaması, herhangi bir

faradayik reaksiyon olmaksızın yalnızca iyonların adsorpsiyonuna dayandığından, piller veya yakıt hücreleri gibi diğer depolama cihazlarına kıyasla yalnızca daha yüksek güç yoğunluklarına sahip olmakla kalmaz, aynı zamanda milyonlarca döngülük bir döngü ömrüne kolayca ulaşabilirler (Béguin ve diğ., 2014; Rafai ve diğ., 2019; Simon, 2008; Wang ve diğ., 2012a).

Özetle, elektrot şarj edildiğinde, moleküller arası kuvvetlerin etkisi altında elektrot ve elektrolitin temas yüzeyinde zıt işaretli sabit bir çift yük katman oluşturur, arayüzde bariyerler olduğu için yüklerin çift katmanı nötralize edilemez ve böylece elektrotun yüzeyinde arayüz çift katmanı adı verilen sıkı bir çift katman oluşturur (Ma ve diğ., 2021; Wang ve diğ., 2020; Zha ve diğ., 2016).

Ancak enerji depolama mekanizması için yalnızca aktif malzemenin yüzeyi kullanıldığından, EDLC'lerin enerji yoğunluğu pillerden daha düşüktür ($2-8 \text{ Wh kg}^{-1}$), bu da EDLC'lerin elektrokimyasal depolama olarak kullanılabileceği alanları sınırlamaktadır (Béguin ve diğ., 2014). Bu nedenle hem bilimsel hem de endüstriyel araştırmalar, EDLC'lerin enerji yoğunluğunu artırmanın yollarını bulmaya odaklanmıştır.

Genel olarak kapasitans değeri kullanılan aktif malzeme ile ilgilidir ancak kullanılabilir potansiyel elektrolit-elektrot arayüzünün elektrokimyasal kararlılığı ile sınırlıdır. Bu nedenle, EDLC'lerin enerji depolama özelliklerini en üst düzeye çıkarmak için malzeme seçimi oldukça önemlidir (Wang ve diğ., 2012b).

1.2.2. Psödokapasitörler

“Psödo” kelimesi yunanca “sahte, yalancı” anlamına gelir ve psödokapasitans kelimesi “pseudos” kelimesi ile “kapasitans” kelimesinin birleşiminden oluşur. “Yaklaşık, neredeyse kapasitif” anlamında kullanılan psödokapasitans elektrokimyasal tepki olarak bir elektrotun kapasitör gibi davranışını tanımlar (Béguin ve diğ., 2014).

Psödokapasitörlerde elektrotlar ve elektrolitler arasında faradayik yük aktarımı vardır. Redoks yük transferi psödokapasitörlerde önemli rol oynar. Elektrostatik adsorpsiyonun ötesinde, elektrik yüklerinin redoks reaksiyonları ve elektrot malzemelerinin interkalasyon/deinterkalasyon işlemleri yoluyla aktarılmasına dayanan psödokapasitif elektrotların olduğu bilinmektedir.

Kapasite değerleri potansiyel aralık içerisinde nispeten sabittir. Redoks reaksiyonu, oksidasyon ve redüksiyonun aynı anda gerçekleştiği reaksiyondur. Depolanan Q yükü, Denklem 1.1'deki gibi ifade edilebilir.

$$Q = C \times V \quad (1.1)$$

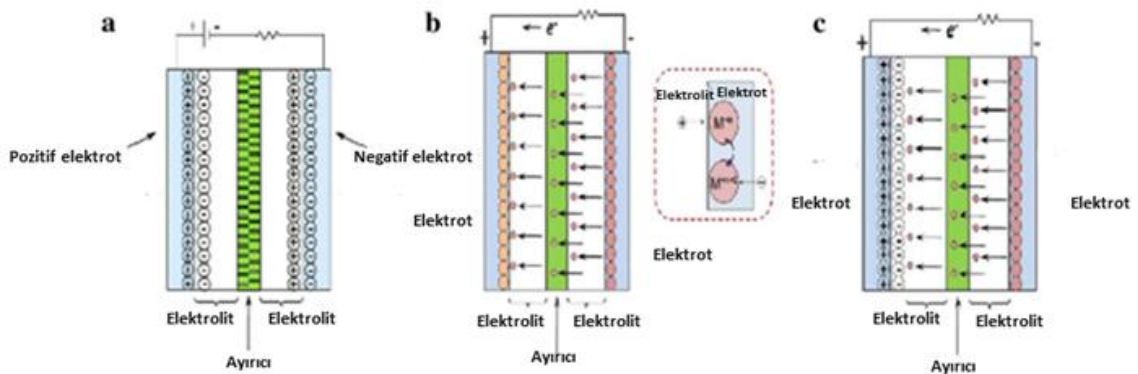
Yükün (Q) zamana (t) göre farklılaşması, Denklem 1.2'de açıklandığı gibi akımı (I) verir.

$$I = C \times \frac{dV}{dt} \quad (1.2)$$

Burada C, $F g^{-1}$ veya $F cm^{-2}$ cinsinden ölçülen spesifik kapasitans değeridir. Psödokapasitörlerin elektrokimyasal performansı, piller ve EDLC'ler arasında yer alır. EDLC'lere göre yüksek kapasitansa ve düşük güç yoğunluğuna sahiptirler.

1.2.3. Hibrit kapasitörler

Hibrit kapasitörler yük depolamanın en önemli kategorisidir. Adındaki hibrit kelimesi, EDLC ve psödokapasitif malzemelerin birleşimi olduğunu ifade etmektedir. Psödokapasitörler, yüksek spesifik kapasitanslara sahiptir, ancak zayıf güç yoğunluğu ve döngüsel kararlılık özelliklerine sahiptir. Alternatif olarak, EDLC'ler yüksek güç yoğunluğu ve mükemmel döngüsel stabilite sergiler ancak düşük spesifik kapasitansa sahiptir (Er ve diğ., 2014). Şekil 1.3'te EDLC, psödokapasitör ve hibrit kapasitörlerin enerji depolamalarının şematik diyagramı verilmiştir.



Şekil 1.3. Süperkapasitör türlerinin enerji depolamasının şematik diyagramı (a) EDLC'ler; (b)psödokapasitörler; (c) hibrit kapasitörler (Jalal ve diğ., 2021)

Yüksek güç yoğunlukları elde etmek ve hem EDLC'lerde hem de psödokapasitörlerde dezavantajlı olan düşük çevrimselliği azaltmak için hem faradayik hem de faradayik olmayan işlemler yükü depolamak için birlikte kullanılabilir (Zhang ve diğ., 2009).

Sonuç olarak, hibrit süperkapsitörler ile daha yüksek enerji ve güç yoğunlukları elde edebilir ve daha uzun döngü ömürleri ve kararlılığı korunabilir (Yu ve diğ., 2013) Genel olarak, hibrit süperkapsitörler, kompozit, asimetrik ve pil türleri dahil olmak üzere konfigürasyonlarına göre sınıflandırılabilirler (Iro ve diğ., 2016).

Burada, kompozit elektrotlar, karbon bazlı malzemeleri psödokapasitif malzemelerle birleştirerek üretilir (Zang ve diğ., 2017). Asimetrik süperkapsitörlerde ise, bir elektrotta redoks reaksiyonları, diğerinde faradayik olmayan reaksiyonlar meydana gelir ve pil tipi süperkapsitörler, süperkapsitör elektrotları ile pil elektrotlarını birleştirir (Iro ve diğ., 2016).

1.3. Süperkapsitörlerde Elektrokimyasal Teknikler

Süperkapsitörlerin karakterizasyonu ve performans testleri için başlıca yöntemler elektrokimyasal döngüsel voltametri, galvanostatik şarj-deşarj ve elektrokimyasal empedans spektroskopisi yöntemleri kullanılmaktadır.

Bu yöntemler genel olarak akım (I), potansiyel (V) ve zaman (t) olmak üzere üç parametreyi ölçerler. Enerji, güç, kapasitans, eşdeğer seri direnç (ESR), çalışma potansiyel aralığı, şarj-deşarj ömrü ve kararlılığı gibi veriler elde edilen bu üç temel parametreden bulunur.

Enerji depolama performansını değerlendirmede 3-elektrotlu hücre süperkapsitör elektrotların, 2-elektrotlu hücre ise süperkapsitör cihazların enerji depolama performansını değerlendirmede kullanılmaktadır. 3-elektrotlu hücre düzeneğinde referans elektrot sabit bir potansiyel sağlar ve bu nedenle elektrot aktif malzemeleri hakkında bilgi verir. Dolayısıyla her bir elektrotta hangi redoks davranışının olduğu anlaşılır. Elektrot reaksiyonlarının tersinirliği ve proses mekanizmaları CV ile kolay şekilde belirlenebilir. Kapasitans değerleri CV ve GCD ile hem 2-elektrot hem de 3-elektrot sistemlerinde hesaplanabilir. GCD yöntemi ile kapasitans, enerji ve güç değerleri, EIS ile ESR ve CV yöntemi ile kapasitörün karakteristik özellikleri belirlenebilir (Noori ve diğ., 2019).

1.3.1. Döngüsel voltametri (CV)

CV, süperkapasitörlerde yaygın olarak kullanılan bir elektroanalitik tekniktir ve potansiyel çalışma aralığı, kapasitans ve kapasite değerlendirmeleri, kinetik analiz vb. gibi elektrokimyasal özelliklerin belirlenmesini sağlar. Q yükünün V potansiyeline göre türevi, diferansiyel kapasitans C' 'yi verir ve sabit akım yoğunluğu ile mVs^{-1} biriminde farklı tarama hızlarında gerçekleştirilen CV ölçümleri süreç hakkında ilgili bilgileri ifade eder.

İdeal kapasitif proseslerde uygulanan potansiyelin yönünün değişmesi ile akımın yönü anında değişir. EDLC'lerde CV profillerinin şekli dikdörtgene yakındır. Genellikle süperkapasitör CV'lerinde düşük tarama hızlarında CV profili dikdörtgene yakinken yüksek tarama hızlarında yuvarlak-dikdörtgen yapısındadır. CV eğrisinin ideal dikdörtgen yapısının köşelerinde oluşan yuvarlaklaşma potansiyel değişmesine karşılık gelen akımdaki gecikmeyi ifade eder. Bu ohmik düşme (IR düşme) olarak adlandırılan çözelti direncinden (R_s) kaynaklanır ve eğimli CV ise bir yük transfer direncinin (R_{ct}) olmasından dolayıdır.

Üç elektrotlu bir elektrokimyasal hücrede çalışma elektrodu elektrokimyasal reaksiyonun gerçekleştiği elektrottur ve yüklerin çözeltiye gidip gelebilmesi için iletken olmalıdır. Çalışma elektroduna örnek olarak platin, altın, grafit elektrotlar örnek verilebilir. Eylemsizliğe ulaşmak için reaktif olmayan malzemeden yapılmıştır ve kendi başına herhangi bir redoks özelliğine sahip olmamalıdır. Çalışma elektrodunun elektrolitinin özellikleri, CV deneyleri için kullanılabilecek potansiyel aralığını etkiler. Çalışma elektrodunun özellikleri deneyden deneye değişebilir. Elektrot yüzeyi temiz olmalı ve yüzey alanı iyi tanımlanmış olmalıdır. Elektrot yüzeyinin temizliği, mekanik cilalama ve ardından ultra saf su içerisinde sonikasyon ile yapılır. Referans elektrot kararlı ve polarize olmayan bir elektrottur. Bir elektrokimyasal hücrede diğer elektrotların potansiyelinin ölçülebileceği bir referans noktası olarak kullanılır. En yaygın referans elektrotlar, doymuş kalomel elektrot ve AgCl/Ag elektrottur. Sulu olmayan elektrotlu solventlerde genellikle Ag^+/Ag çiftine dayalı referans elektrotlar kullanılır. Hücreye bir potansiyel uygulandığında akım çalışma elektrodu ve karşıt elektrot arasında akar ve bu akım, bir elektrokimyasal hücrede elektrik devresini tamamlamak için karşıt elektrot tarafından kaydedilir. Karşıt elektrot olarak genellikle geniş alanlı Pt elektrot, kafes tipi Pt elektrot kullanılır.

Elektrot aktif malzemesinin adsorpsiyonu ya da faradayik değişimin elektrot yüzeyi üzerinde baskın özellikleri yüksek tarama hızlarındaki çalışmalara sınırlamalar getirmektedir. Ayrıca CV şeklinin değişmesi aktif malzemenin bozunmuş olduğunu gösterebilir. Gaz oluşumu da gözenekli malzemelerde gözenekleri tıkanmasıyla da CV şeklinin kapasitiften rezistif eğri şekli göstermesine neden olabilir (Noori ve diğ., 2019).

CV verilerini kullanarak üretilen elektrotların spesifik kapasitansını C_s (Ahmad ve diğ., 2020) enerji yoğunluğunu ve güç yoğunluğunu değerlendirebiliriz.

Elektrolit iyonlarının elektrot yüzeyinde adsorpsiyon/desorpsiyona uğraması için daha uzun sürenin elde edilebilmesi nedeniyle düşük tarama hızında gravimetrik kapasitans değeri yüksektir. Elektrotların spesifik kapasitansı (C , Fg^{-1}), Denklem 1.3 (Stambouli ve diğ., 2002) yardımıyla CV eğrisinden hesaplanabilir.

$$C_s = \frac{1}{2 \times m \times v \times \Delta V} \times \int_{V_0}^V I(V) dV \quad (1.3)$$

Burada m , elektrot üzerindeki aktif malzemenin gram cinsinden kütlesi; v ($mV s^{-1}$), potansiyel tarama hızı; ΔV , potansiyel aralığı ve $\int_{V_0}^V I(V) dV$, eğrinin altındaki alanı ifade eder.

CV eğrilerinden hesaplanan kapasitans değerlerine en yüksek spesifik kapasitans en düşük tarama hızında veya akım yoğunluğunda elde edilir ve tarama hızı arttıkça azalır.

1.3.2. Galvanostatik şarj-deşarj (GCD)

GCD analizinde sabit bir akım uygulanır ve zaman ile hücredeki potansiyel değişim gözlemlenir. Kapasitör şarj olurken pozitif elektrotun potansiyeli pozitif yöndedir, negatif elektrotun potansiyeli ise negatif yöne doğrudur ve bu sebeple potansiyel artar. Deşarj aşamasında bu proses tersine işler.

Farklı yük yoğunluklarında (örneğin $1 Ag^{-1}$, $2 Ag^{-1}$ vb.) gerçekleştirilen bu ölçümler, zamanla potansiyel değişimi kaydeder. Döngüsel stabilite, şarj-deşarj süresi ölçülerek GCD eğrisi ile belirlenebilir. Psödokapasitif malzemeler için, şarj-deşarj profilleri, yarı tersinir faradayik reaksiyonlardan dolayı doğrusal olmayan bir değişime sahiptir. Bu faradayik reaksiyonların yük/gerilim oranı artık sabit kalmaz, zamanla

değişir ve simetrik olmayan bir eğri verir. GCD verilerinden üretilen elektrodun spesifik kapasitansı aşağıdaki Denklem 1.4 kullanılarak hesaplanabilir.

$$C_s = \frac{I \times \Delta t}{\Delta V \times M} \quad (1.4)$$

Burada I, Δt , ΔV ve m ifadeleri sırasıyla deşarj akımına (A), deşarj süresine (s), potansiyel aralık (V) ve aktif maddelerin kütlesine (g) karşılık gelir.

Şarj-deşarj döngü sayısı arttıkça genellikle kapasitans değerinde azalma görülür. Psödokapasitörlerde yüksek şarj-deşarj sayılarında malzemenin bozulması ihmal edilebilir düzeyde olmasının sebebi elektrokimyasal redoks reaksiyonlarının elektrot malzemesinin yüzeyinde veya yüzey civarında olmasından kaynaklanmaktadır.

Süperkapasitörün daha iyi elektrokimyasal performansı için hızlı şarj-deşarj ve ihmal edilebilir potansiyel düşüşü (düşük iç direnç) gereklidir. Akım yoğunluğunun artmasıyla birlikte güç yoğunluğu azalmakta, enerji yoğunluğu ise tam tersine artmaktadır. Kilogram başına watt-saat birimindeki spesifik enerji yoğunluğu E, Denklem 1.5'te ve kilogram başına watt birimindeki spesifik güç yoğunluğu P, Denklem 1.6'da açıklanmaktadır.

$$E = \frac{1}{2 \times 3,6} \times C_s \times (\Delta V)^2 \quad (1.5)$$

$$P = \frac{E \times 3600}{t} \quad (1.6)$$

Burada ΔV , potansiyel aralığı; C_s , üretilen elektrotun spesifik kapasitansı ifade eder.

1.3.3. Elektrokimyasal impedans spektroskopisi (EIS)

EIS analizi, elektrot malzemelerinin arayüz direncini değerlendirmek için kullanılan bir yöntemdir. EIS, seri direnç (R_s), yük transfer direnci (R_{ct}), çift katmanlı kapasitans (C_{dl}) ve difüzyonla oluşturulan Warburg empedansı (Z_w) hakkında bilgi sağlayan güçlü bir elektrokimyasal karakterizasyon yöntemidir (Mei ve diğ., 2022).

$10^{10} \Omega$ 'a eşit impedans çoğu EIS cihazının ölçüm kapasitesinin sınırındadır. Ortak elektrik devresi elemanları direnç ($Z = R$), indüktör ($Z_l = i\omega L$) ve kapasitördür ($Z_c = 1/i\omega C$).

EIS süperkapasitörlere 0,01 Hz. ile 1 mHz frekans aralığında alternatif akım sağlar (Mei ve d., 2018; Sharma ve Chand, 2023). Bu elektrik devreleri Nyquist ve Bode grafiğine sahiptir. $Z_{(w)} = Z_0(\cos\theta + i\sin\theta)$ şeklinde çizilen Nyquist (Sedlakova ve diğ., 2015) grafiğinde impedansın gerçek kısmı x eksenini, sanal kısmı ise y eksenini göstermektedir. Faz açısı $\theta = \arg.Z'$ dir.

Bu grafikler, faradayik redoks reaksiyonlarının veya elektrotun elektronik iletiminin bir özelliği olan yüksek frekans bölgesinde yarım daireler içerir.

Warburg bölgesi olarak bilinen moleküler difüzyonla ilgili orta frekanslarda 45° düz çizgi ve düşük frekansta 90° düz çizgi, çift katman oluşumunu gösterir. Yarım dairenin yüksek frekans bölgesinden orta frekans bölgesine doğru genişlemesi durumunda elektrot-elektrolit arayüzleri arasında yük aktarımı olayı mümkündür. Eşdeğer seri direnç R_s , x eksenini ile yarım dairenin kesişmesiyle temsil edilir (Jovic ve Jovic, 2003). Yük aktarım direnci R_{ct} , düşük frekanslı bölgelerin analiz edilmesiyle tahmin edilir. Düşük değeri hızlı şarj aktarım mekanizması sağlar. Bode grafiği, x eksenini boyunca w ile y eksenini boyunca faz kayması θ veya $\log Z$ arasında çizilir. Yük aktarımı ve difüzyon süreçleri için faradayik empedans R_f , Denklem 1.7 kullanılarak belirlenir.

$$R_f = R_{ct} + R_w \quad (1.7)$$

Burada R_w , Warburg katsayısı olup $R_w = \frac{\sigma}{w^{1/2}}$ şeklinde ifade edilir ve σ 'nın birimi $\Omega \text{ rad}^{1/2} \text{s}^{-1}$ 'dir. Warburg empedansı Z_f ise Denklem 1.8 kullanılarak hesaplanır.

$$Z_f = \left(\frac{2}{w}\right)^{1/2} \sigma \quad (1.8)$$

Teorik olarak bode grafiği için faz açısı Denklem 1.9 kullanılarak belirlenir.

$$\theta = \tan^{-1} \left(\frac{\sigma/w^{1/2}}{R_{ct} + \frac{\sigma}{w^{1/2}}} \right) \quad (1.9)$$

Tersinir işlem için $R_{ct} = 0 < 45^\circ$ ve yarı-tersinir işlem için, $R_{ct} > 0 < 45^\circ$ 'dir. Elektriksel çift katmanlı kapasitans (C_{dl}) Denklem (1.10) kullanılarak belirlenir.

$$C_{dl} = \frac{1}{\sigma w^{1/2}} \quad (1.10)$$

Burada, $w = \text{rad s}^{-1}$ birimi cinsinden açısal frekansı ifade eder.

1.4. Süperkapasitör Elektrot Malzemeleri

Elektrot malzemelerinin seçimi ve üretimi süperkapasitörlerin kapasitif performansını arttırmada çok önemli bir rol oynamaktadır.

Süperkapasitörlerin elektrotları termal stabilite, yüksek yüzey alanı, korozyon direnci, yüksek elektrik iletkenliği ve uygun kimyasal stabilite gibi özellikleri sağlamalıdır. Ayrıca düşük maliyetli ve çevreye duyarlı olmakla birlikte faradayik yükü aktarma yetenekleri kapasitans performansını arttırmak için önemlidir (Xie ve diğ., 2016). Aslında, spesifik kapasitans faktörü yalnızca yüzey alanından etkilenmez, aynı zamanda gözenek boyutu dağılımlarının yanı sıra gözenek şekli, bunların elektrolit için kullanılabilirliği de dahil olmak üzere başka temel parametreler de etkilidir (Kim ve diğ., 2015; Sevilla ve Mokaya, 2014). Daha küçük gözeneklere sahip elektrot malzemesi ile daha yüksek kapasitans değerleri elde edilir. Bununla birlikte, gözenek boyutu ne kadar küçük olursa, ESR daha yüksek olmasına ve dolayısıyla güç yoğunluğunun azalmasına neden olur. Bu durum elektrot malzemesinin uygulanmasını ve malzeme seçimini etkiler (Miller ve diğ., 2006; Shang ve diğ., 2020). Elektrot malzemeleri, karbonlu malzemeler, geçiş metali oksitleri (TMO) ve iletken polimerler dahil olmak üzere üç ana sınıfa göre kategorize edilir (Vangari ve diğ., 2013). Süperkapasitörler için elektrot malzemelerinin performans karşılaştırmaları Çizelge 1.2’de verilmiştir (Dunn ve diğ., 2023).

Çizelge 1.2. Süperkapasitörler için temel elektrot malzemelerinin performans karşılaştırmaları

Malzeme sınıfı	Kapasitans	Avantaj- dezavantaj
CNT, grafen, aktif karbon	75-200 F g ⁻¹	Kararlı, ucuz, düşük kapasitans
İletken polimerler (PANI, PEDOT, PPy)	100-500 F g ⁻¹	Yüksek kapasitans, kararlı değil, pahalı
Geçiş metal oksitler	100-1000 F g ⁻¹	Kararlı, yüksek kapasitans, pahalı

2B malzemeler ailesine yeni eklenen “MXene” olarak bilinen geçiş metali karbürleri tabakalarının özel morfolojisi, bol miktarda yüzey sonlandırılmış gruplar, mükemmel elektriksel iletkenlik ve iyi psödokapasitif performans dahil olmak üzere benzersiz özelliklerinden dolayı süperkapasitörler için gelecek vaat eden bir elektrot

malzemesi türü olarak kabul edilmektedir. Elektrot olarak saf $Ti_3C_2T_x$ MXene bazlı süperkapasitörlerin elektrokimyasal ve mekanik performansı temel olarak elektrolit, yüzey fonksiyonel grupları ve elektrot yapısı faktörlerden etkilenir. Kısaca potansiyel aralığı ve iyonik taşıma verimliliği öncelikle elektrolitle ilgilidir.

$Ti_3C_2T_x$ 'in elektrokimyasal davranışı yüzey sonlandırmalarıyla güçlü bir şekilde belirlenir ve üç boyutlu gözenekli veya hiyerarşik elektrot yapıları erişilebilir yüzey alanını ve elektrokimyasal olarak aktif bölgeleri artırabilir.

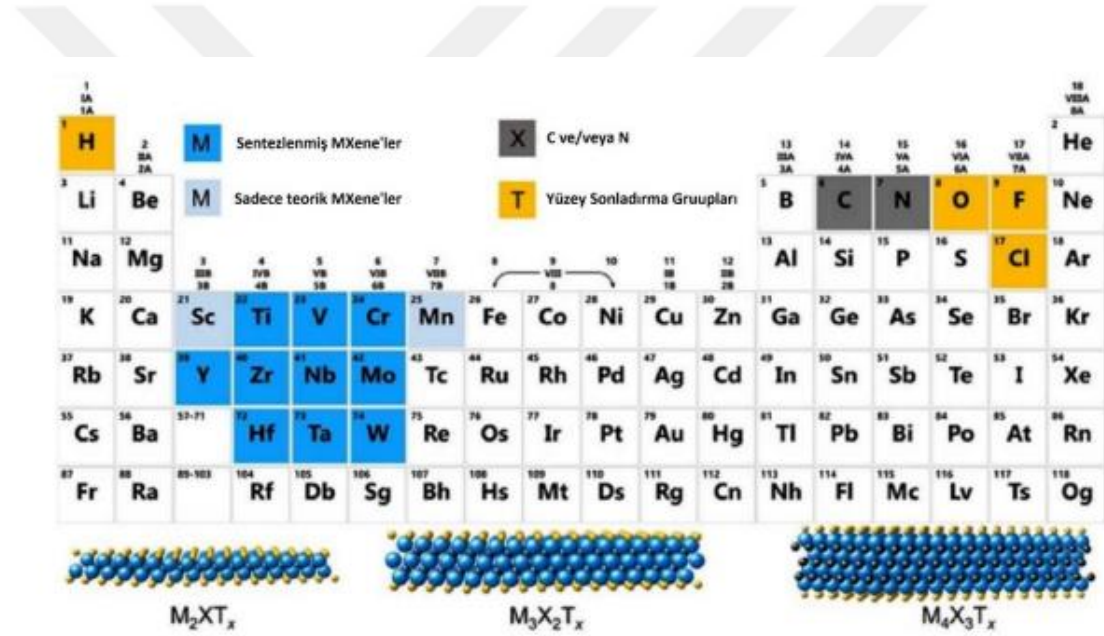
1.5. Elektrokimyasal Enerji Depolamada MXeneler

Hem piller hem de süperkapasitörler için elektrokimyasal enerji depolama, yüzeyde veya arayüzeyde fiziksel etkileşimi ve/veya kimyasal reaksiyonu içerir (Zhou ve Xu, 2017). Bu nedenle, daha iyi özellikteki pillerin ve süperkapasitörlerin temel anahtarı, geniş spesifik yüzey alanına, yüksek elektrokimyasal aktiviteye ve azaltılmış iyon taşıma mesafesine sahip gelişmiş elektrot malzemeleri tasarlamaktır (Lukatskaya ve diğ., 2016; Nitta ve diğ., 2015). Çok sayıda nano yapıli aktif malzemeler arasından 2B malzemeler, atom düzeyinde kalınlık, üstün yüzey-hacim oranı, ayarlanabilir elektronik özellikler ve ilgi çekici kimyasal aktivitenin yanı sıra olağanüstü mekanik dayanıklılık gibi özellikleri nedeniyle büyük ilgi görmektedir. Bugüne kadar grafen (Gupta ve diğ., 2015), TMD'ler (Leng ve diğ., 2016; Li ve diğ., 2016) LDH'ler (Long ve diğ., 2016), silisen (Liu ve diğ., 2017) ve siyah fosfor (Goriparti ve diğ., 2014) içeren zengin bir 2B malzeme ailesi keşfedilmiş ve kapsamlı bir şekilde araştırılmıştır. 2004 yılında keşfedilen grafen, yüksek yüzey alanı, mükemmel elektriksel iletkenliği ve iyi mekanik ve kimyasal stabilitesi nedeniyle araştırmaların büyük ilgisini çekmiş ve elektrokimyasal enerji depolama alanında kapsamlı potansiyel uygulamalar göstermiştir.

2B malzemeler ailesine yeni eklenen geçiş metali karbürleri, karbonitrürler ve nitrürler (MXeneler) ilk kez 2011 yılında Gogotsi'nin grubu tarafından rapor edilmiştir (Kurtoglu ve diğ., 2012). Genellikle A katmanlarının, $M_{n+1}AX_n$ ($n= 1-3$) olarak gösterilen formüllere sahip bir grup katmanlı üçlü karbür veya nitrür olan MAX katmanlı benzerlerinden seçici aşındırılmasıyla üretilirler; burada M, geçiş metalini (Sc, Ti, Zr, V, Nb, Cr veya Mo gibi), A genellikle IIIA veya IVA grubunu elementlerini (yani grup 13 veya 14) ve X, karbon ve/veya azotu temsil etmektedir (Ivanovskii ve Enyashin, 2013).

MXenelerin benzersiz morfolojileri, yüksek elektronik iletkenlikleri ve zengin kimyaları da dahil olmak üzere ayırt edici özellikleri, onları birçok uygulamada, özellikle enerji depolamada oldukça cazip hale getirmektedir (Tao ve diğ., 2017). MXene ailesinin tipik bir temsilci olan $Ti_3C_2T_x$, iyi bilinen dağlama koşulları ve fiziksel ve elektrokimyasal özelliklerine ilişkin ayrıntılı teorik ve deneysel çalışmalar nedeniyle birçok araştırmacının öncelikli odak noktasıdır (Er ve diğ., 2014). Tipik olarak MXeneler, A elemanlarının MAX faz öncüllerinden HF içeren bir çözelti yoluyla seçici olarak aşındırılmasıyla hazırlanır.

Şekil 1.4.'te gösterilen MAX fazı öncüllerinin zengin kimyası göz önüne alındığında (günümüzde 155 MAX'tan fazlası mevcuttur.) (Lian ve diğ., 2017) yeni MXenler hala rutin olarak keşfedilmektedir.

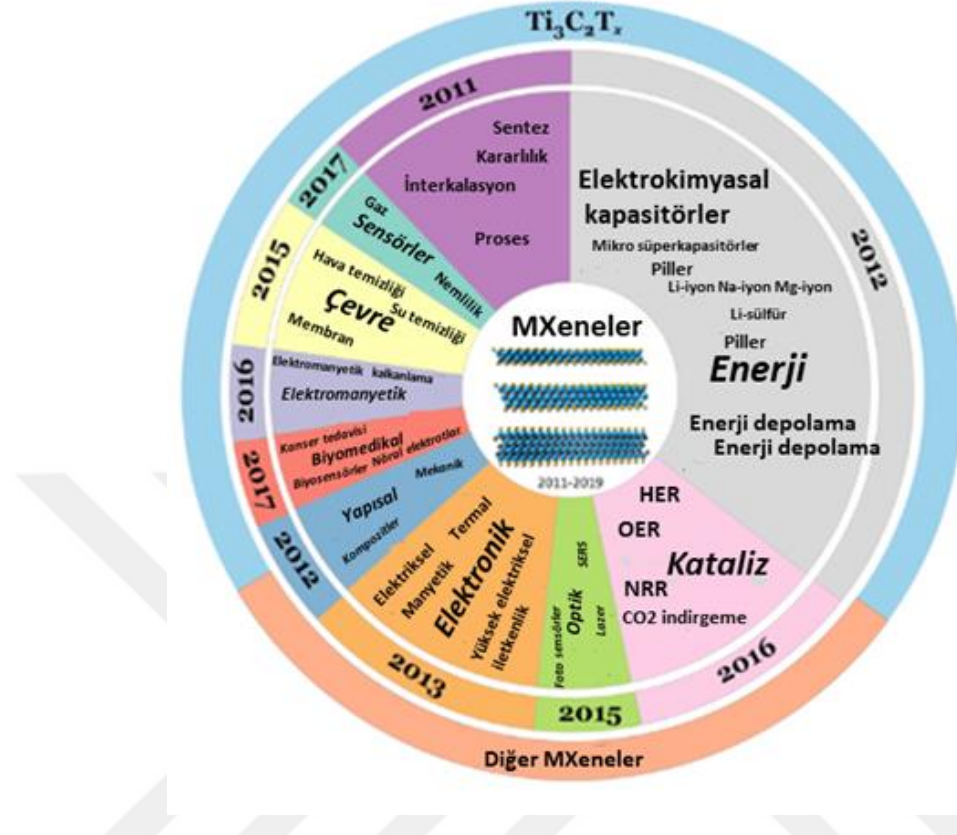


Şekil 1.4. Periyodik tablo üzerinde MXene ve MXenelerin atomik şeması (Gogotsi ve Huang, 2021)

Geçiş metali karbürleri/nitrürlerinin sağladığı mekanik özellikler, yüksek elektriksel iletkenlik, yüzeylerin işlevselleştirilmesinden kaynaklanan hidrofiliklik, elektromanyetik dalgaları verimli bir şekilde absorbe etme yeteneği ve kararlı kolloidal çözeltilerin oluşmasını sağlayan yüksek negatif zeta potansiyeli bugüne kadar araştırılan önemli özelliklerdir.

Şekil 1.5'teki pasta grafiğinde, MXenelerin uygulamalarının sektörlere göre dağılımını gösterilmektedir. Grafik incelendiğinde MXene'ler enerji depolama uygulamalarında ve son zamanlarda çevre sektörlerinde de kendilerine yer bulmuşlardır. Enerji depolama alanı, MXenelerle ilgili faaliyetlerinin büyük bölümünü

oluşturmaktadır. Enerji sektörü, MXenelerin elektrokimyasal kapasitörler, mikro süper kapasitörler, Li-iyon piller gibi alanlarda kullanımını içermektedir.



Şekil 1.5. MXenelerin bugüne kadar olan uygulamaları ve özelliklerinin pasta grafiği ile gösterimi (Gogotsi ve Anasori, 2019)

1.6. MXenelerin Özellikleri

1.6.1. Elektronik özellikler

MXenelerin elektronik özellikleri çoğunlukla yüzey sonlandırma gruplarının özelliğine bağlıdır. MAX fazları gibi MXeneler de metalik özelliklere sahiptir, ancak yüzey işlevselleştirmesi onları yarı iletken hale getirir. DFT analizi, MXene'e yüzey fonksiyonel gruplarının eklenmesinin enerji bant aralığını etkilediğini ortaya çıkarmıştır.

Örneğin, saf MXene Ti_3C_2 metalik bir iletken gibi davranır, ancak F veya OH gibi yüzey fonksiyonel gruplarının eklenmesi onu sırasıyla 0,05 eV ve 0,1 eV bant aralığına sahip bir yarı iletkene dönüştürür. F ve OH yüzey grupları, MXene yüzeyinden yalnızca bir elektronu barındırma eğilimleri nedeniyle MXene'nin elektronik özelliklerini benzer şekilde etkiler. Buna karşılık, O yüzey grubu, MXene yüzeyini stabilize etmek için iki elektron gerektirir (Naguib ve diğ., 2011).

MXene'nin bant aralığı, geçiş metali katmanının elemanlarının ayarlanmasıyla da değiştirilebilir.

Örneğin, $Ti_3C_2(OH)_2$ 'de iki Ti geçiş metali katmanının Mo ile ikamesi, özelliğini 0,05 eV'lik dar bir bant aralığı ve bozulmamış yüzey fonksiyonel grupları ile metalikten yarı iletkenliğe değiştirir (Anasori ve diğ., 2016). Geçiş metalleri (Cr, Mn, Ti veya V) katkılı $Sc_2C(OH)_2$ ve Sc_2CO_2 MXeneler sırasıyla n tipi ve p tipi yarı iletkenlerdir. Bu geçiş metali atomları katkılı MXenelerin davranışındaki farklılık, OH'nin O'dan daha düşük doldurulmamış p yörüngelerine atfedilmiştir (Yang ve diğ. 2016).

Geçiş metali karbürlerinin veya nitrürlerinin çoğu yüksek stabilite, yüksek erime noktası ve nispeten daha düşük iş fonksiyonu gösterir. Daha düşük iş fonksiyonuna sahip olan MXenelerin, iş fonksiyonunun uygun geçiş metali M ve X (genellikle C veya N) elemanları seçimiyle ayarlanabilmesi nedeniyle çeşitli uygulamalar için potansiyel bir malzeme olduğu kanıtlanmıştır. Ayrıca MXene sentezi sırasında yüzeyi doğal olarak işlevsel hale gelir, bu da yüzeye yakın elektrostatik potansiyeli değiştirir ve elektronik yapıyı etkiler, böylece fermi seviyesinin değişmesine neden olur (Sang ve diğ., 2016). İş fonksiyonu, fermi enerjisi ile yüzeyden uzaktaki elektrostatik potansiyel arasındaki fark olarak tanımlanır. OH işlevselleştirilmiş MXene'nin iş fonksiyonunun, geçiş metalinin türüne bağlı olarak iş işlevi artan veya azalan F ve O işlevselleştirilmiş MXene ile karşılaştırıldığında büyük ölçüde düşük olduğu gösterilmiştir (Khazaei ve diğ., 2015). Poisson denklemi, elektrostatik potansiyel ile yüzey dipol momentini arasındaki ilişkiyi gösterir ve dolayısıyla iş fonksiyonuyla ilişkilendirilebilir. Dolayısıyla iş fonksiyonunun değişimi, U ve P'nin sırasıyla iş fonksiyonunu ve yüzey dipol momentini gösterdiği $DU = -180.95DP$ denkleminde gösterildiği gibi birbirlerine doğrusal olarak bağımlı oldukları için yüzey dipol momentinin yardımıyla iyi bir şekilde açıklanabilir (Leung ve diğ., 2003). Yüzey işlevselleştirmesi, yüzey dipol momentini değiştirerek yüzey gruplarının yeniden dağılımını, yük aktarımını ve yüzey gevşemesini göstererek grupların polaritesine neden olur.

Daha kapsamlı analizler, bu özelliklerin yerine, OH gruplarının içsel dipol momentinin toplam dipol momentine katkıda bulunduğunu, bunun da sonuçta OH- işlevselleştirilmiş MXene'nin düşük iş fonksiyonuyla sonuçlandığını ortaya çıkarmıştır (Khazaei ve diğ., 2015) Teorik çalışmalar, işlevselleştirilmiş MXenelerin 1,6 eV ile 8 eV arasında değişen iş fonksiyonlarına sahip olduğunu ortaya çıkarmıştır (Kim ve diğ., 2019). Bu geniş çalışma aralığı, geleneksel metallerle karşılaştırıldığında elektronik cihazlardaki uygulamalar için büyük bir umut vaat etmektedir.

Mashtalir ve diğ., (2013) MXene'nin direncinin, aynı zamanda MXene'nin atomik katmanlarının sayısına da bağlı olan interkalasyonla arttığını incelemişlerdir.

Beş katmanlı M_3X_2 MXene durumunda direnç bir büyüklük mertebesindeyken, M_2X MXene durumunda direnç iki büyüklük mertebesinde (Meshkian ve diğ., 2015). MAX olmayan faz malzemesi Mo_2Ga_2C 'den aşındırılan Mo_2CT_x MXene'nin, sıcaklığın 300 K'den 10 K'ye düşmesiyle birlikte malzemenin öz direncinin artmasıyla yarı iletken bir davranış gösterdiğini bildirmişlerdir. HF aşındırılmış Nb_4C_3 MXene, 0,0046 ohm'luk bir öz direnç göstermiştir. Bu da onun daha yüksek iletkenlik gibi umut verici özelliğini ortaya çıkarmıştır (Ghidiu ve diğ., 2014). LiF/HCl ile aşındırılmış Ti_2CT_x MXene ($8,3 \times 10^3 \text{ S cm}^{-1}$), HF ile aşındırılmış Ti_2CT_x ($1,5 \times 10^3 \text{ S cm}^{-1}$) (Naguib ve diğ., 2011) ile karşılaştırıldığında daha yüksek bir iletkenlik göstermiştir. Ayrıca sulu bir süspansiyonda elektroforetik biriktirme yöntemiyle sentezlenen bağımsız MXene filmleri, kolay vakumlu filtreleme ve döndürerek kaplama yöntemleriyle sentezlenen MXenelere kıyasla 7400 S/cm'lik üstün bir elektrik iletkenliği sergilemiştir.

1.6.2. Manyetik özellikler

MXene'nin manyetik özellikleri çoğunlukla yüzey işlevselleştirmesinden, tek katmanların kusurlarından ve geçiş metallerinin özelliklerinden kaynaklanmaktadır. Spin-polarize DFT hesaplamaları, geleneksel ve işlevselleştirilmiş MXenlerin çoğunun temel durumunun, geçiş metali, X elementleri ve yüzey fonksiyonel grupları arasındaki güçlü kovalent bağ nedeniyle manyetik olmayan davranış gösterdiğini ortaya çıkarmıştır. Ancak herhangi bir dış gerilim uygulanarak kovalent bağların ayarlanması d-elektronlarını serbest bırakır ve bu da MXene'nin manyetik özelliklerine yol açar (Zhao, Kang ve Xue 2014). Yüzey işlevselleştirmesi olmayan MXenlerin çoğunun manyetik davranış gösterdiği gözlemlenmiştir.

Hu ve diğ., (2014) V_2C MXene'nin F veya OH yüzey fonksiyonel grupları tarafından işlevselleştirilmesinin, onu küçük bant aralığına sahip bir antiferromanyetik yarı iletkenle dönüştürdüğünü gözlemlemişlerdir. MXenelerin, yüzey fonksiyonel gruplarının elektronegatifliğinin manyetik özelliklere bağlı olduğunu ortaya çıkarmışlardır. -1 değerlikli yüke (F, Cl veya OH) sahip gruplarla işlevselleştirme ferromanyetik davranış gösterirken, diğer değerlikli yüklere (O^{+2} , H^+) sahip gruplarla işlevselleştirme antiferromanyetik bir davranış sergilemiştir. Sang ve diğ., (2016), MXene'nin atomik katmanlarındaki kusurların, elektronun yeniden dağıtımı ve kusur

bölgelerinin yakınında sarkan bağların oluşumu nedeniyle manyetik özelliklerini değiştirebileceğini ortaya çıkarmıştır (Sang ve diğ., 2016).

1.6.3. Optik özellikler

MXenelerin optik özellikleri geçiş metallerinin bant yapısına ve aralarındaki elektronik geçişlere bağlıdır. Yansıma, kırılma, soğurma, iletim, kırınım, dağılım vb. gibi optik özellikleri Denklem 1.11’de gösterildiği gibi, karmaşık dielektrik sabitinin gerçekte ve sanal kısımları değerlendirilerek teorik olarak tahmin edilebilir.

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i \varepsilon_2(\omega) \quad (1.11)$$

Burada ω optik frekanstır ve $\varepsilon_1(\omega)$ ve $\varepsilon_2(\omega)$ sırasıyla karmaşık dielektrik sabitinin gerçekte ve sanal kısımlardır (Lashgari ve diğ., 2014)

Ti₃C₂T_x MXene’e dair deneysel bulgular sonucunda, 550 nm’lik görünür dalga boyuna maruz bırakıldığında %77 geçirgenlik gösterdiği belirlenmiştir (Mariano ve diğ., 2016).

Flor içermeyen sonikasyon yöntemiyle sentezlenen MXene kuantum noktaları, 808 nm’de 52,8 L g⁻¹ cm⁻¹ sönüm katsayısı ve %52,2 fototermal dönüşüm verimliliği ile yakın kızılötesi bölgede güçlü bir absorpsiyon spektrumu sergilemiştir (Yu ve diğ., 2017). MXene’nin yüzey gruplarıyla işlevselleştirilmesinin optik özelliklerini oldukça etkilemektedir. MXene’nin F veya OH yüzey gruplarıyla işlevselleştirilmesi benzer optik davranış göstermekte ancak O gruplarıyla yüzey işlevselleştirilmesi farklı bir optik davranış göstermektedir (Berdiyorov, 2016). Görünür spektrumda, F ve OH işlevselleştirilmiş MXenler, O işlevselleştirilmiş MXenler ile karşılaştırıldığında daha düşük emilim ve yansıtma sergilemektedir.

Fonksiyonelleştirilmiş MXenelerin ultraviyole bölgede işlevselleştirilmemiş MXenelere göre daha yüksek oranda yansıtma gösterdiği gözlenmiştir (Berdiyorov, 2016). Başka bir çalışma, bazı MXenelerin doğrusal olmayan absorpsiyon sergilediğini, bu da onları optik cihazlar için yararlı kıldığını (Hantanasirisakul ve Gogotsi, 2018) ve bazı MXenelerin ise 500-700 nm aralığında absorpsiyona ve yüksek iletkenliğe sahip olduğunu, bu da onları şeffaf elektrotlar için uygun hale getirdiğini göstermiştir.

1.6.4. Mekanik özellikler

MXenelerin olağanüstü mekanik özellikleri, güçlü M–C ve M–N bağlarından kaynaklanır ve bu da onları endüstriyel uygulamalar için uygun bir malzeme haline getirir. Bileşimleri, yüzey fonksiyonel grupları ve atomik katman sayıları nedeniyle MXeneler, MAX fazından önemli ölçüde daha yüksek olan 400–1000 GPa'lık yüksek bir Young modülüne sahiptir (Zha ve diğ., 2015). –F ve –OH işlevselleştirilmiş MXenelerle karşılaştırıldığında –O işlevselleştirilmiş MXene'lerin daha küçük kafes parametreleri ve daha güçlü mekanik mukavemet sergilemişlerdir. Fu ve diğ., (2016) Teorik olarak O-işlevselleştirilmiş Ti_3C_2 MXene'nin daha yüksek stabilitesinin, iç Ti–C bağlarından dış Ti–O yüzey bağlarına yük transferinden kaynaklandığı öngörülmektedir (Fu ve diğ., 2016).

Borysiuk ve diğ., (2015) Young modülünün Ti_2C , Ti_3C_2 ve Ti_4C_3 MXeneler için sırasıyla 597, 502 ve 534 GPa olarak öngörmüştür. Bu, grafinin Young modülünden iki kat daha az olmakla birlikte MoS_2 Young modülünden iki kat daha fazladır. Katman sayısı ve tek katman kalınlığının artmasıyla hem karbür hem de nitrit bazlı MXenelerin Young modülü azalmaktadır. Nitrür bazlı MXenelerin Young modülleri, karbür bazlı MXen'lerden daha yüksektir (Borysiuk ve diğ., 2015).

1.6.5. Termal özellikler

MXene'nin termal özellikleri geniş uygulama alanlarında önemli bir rol oynamaktadır. Isıya maruz kalma durumu MXene'nin yapısal ve bileşimsel davranışını değiştirerek termal özelliklerini etkiler. Çözelti ve film halindeki termal kararlılıkları, MXenelerin daha uzun kullanım ömrü için önemli faktörlerdir. MXenelerin termal kararlılığının kimyasal bileşimine, yüzey sonlandırma gruplarına ve çevre koşullarına bağlı olduğu gözlemlenmiştir (Wang ve diğ., 2018). Li ve diğ., (2016) $Ti_3C_2T_x$ MXenelerin 500 °C'e kadar termal olarak kararlı olduğunu ve Ti_3C_2 altıgen kristallerinin Ar atmosferi altında 800 °C'de kararlı olduğunu bildirmiştir. Bununla birlikte, bir O_2 atmosferinde, $Ti_3C_2T_x$ MXeneler 200 °C'de anataz TiO_2 oluşturmak üzere oksitlenirken, 1000°C'de tamamen oksitlenerek rutil TiO_2 oluştururlar (Li ve diğ., 2016). Ayrıca, MXenelerin termal özellikleri, nano-tabakaların yanal boyutuna bağlıdır. Hf_2CO_2 'nin termal kararlılığı 5 mm tabakalar için $86,25 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ iken 100 mm için $131,2 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ 'dir (Zhang ve diğ., 2020).

1.7.Süperkapasitör Elektrot Malzemesi Olarak MXene

MXeneler hızlı iyon interkalasyon davranışına sahiptir, bu da asit sulu elektrolit ve sulu olmayan elektrolitte elektrokimyasal olarak erişilebilir geniş aktif yüzey ve psödokapasitif mekanizma ile sonuçlanır. Örneğin, $Ti_3C_2T_x$ MXene, H_2SO_4 elektrolitinde şarj/deşarj sırasında Ti oksidasyon durumunun değişmesiyle bağlantılı olarak oksijen içeren uçlar ve H^+ protonları arasında tersinir redoks reaksiyonlarına maruz kalır.

$Ti_3C_2T_x$ MXene, özellikle tabakalarının özel morfolojisi, çeşitli yüzey sonlu gruplar, mükemmel elektriksel iletkenlik ve iyi psödokapasitif performans dahil olmak üzere benzersiz özellikleri nedeniyle süperkapasitörler için umut verici bir elektrot malzemesi türü olarak kabul edilmektedir. Elektrot olarak saf $Ti_3C_2T_x$ MXene'e dayalı süperkapasitörlerin elektrokimyasal ve mekanik performansı esas olarak elektrolit, yüzey fonksiyonel grupları ve elektrot yapısı özelliklerinden etkilenir. Kısaca, potansiyel aralığı ve iyonik taşıma verimliliği öncelikle elektrolit ile ilgilidir; $Ti_3C_2T_x$ 'in elektrokimyasal davranışı, yüzey sonlandırıcıları tarafından güçlü bir şekilde belirlenir ve gözenekli veya hiyerarşik elektrot yapıları, erişilebilir yüzey alanını ve elektrokimyasal olarak aktif bölgeleri artırabilir. Sonuç olarak MXene, yüksek psödokapasitans, iyi çevrim kararlılığı ve yüksek hız kapasitesi sergileyerek onu süperkapasitörler için umut verici bir yüksek performanslı elektrot malzemesi haline getirir.

1.7.1. Elektrolitin performans üzerindeki etkisi

Elektrolitler, süperkapasitörün elektrokimyasal mekanizmasında ve performansında önemli rol oynarlar. Elektrot potansiyelini ve hücre potansiyel aralığını belirler hem EDLC hem de Faradayik kapasitanslarını (ve aynı zamanda Nernstian kapasitesini) etkiler, elektriksel nötrallığı korumak için yük aktarımı ve taşıma işlemleri için iyonları sağlar, özellikle iyon olmak üzere yük depolamanın hızını ve tersinirliğini kontrol eder. Elektrolitler, katyon interkalasyonu yoluyla MXene'nin katmanlar arası aralığını artırır. Üstün kimyasal ve elektrokimyasal stabiliteye sahip elektrolitler, performanstan ödün vermeden daha geniş potansiyel aralıkları sunar.

Elektrolit malzemeleri, elektrokimyasal depolama cihazlarının güvenli bir şekilde çalışmasını kolaylaştırmak için minimum uçuculuk, yanıcılık ve korozyon potansiyeline sahip olmalıdır.

Elektrolit seçiminde önemli olan faktörler aşağıda listelenmiştir:

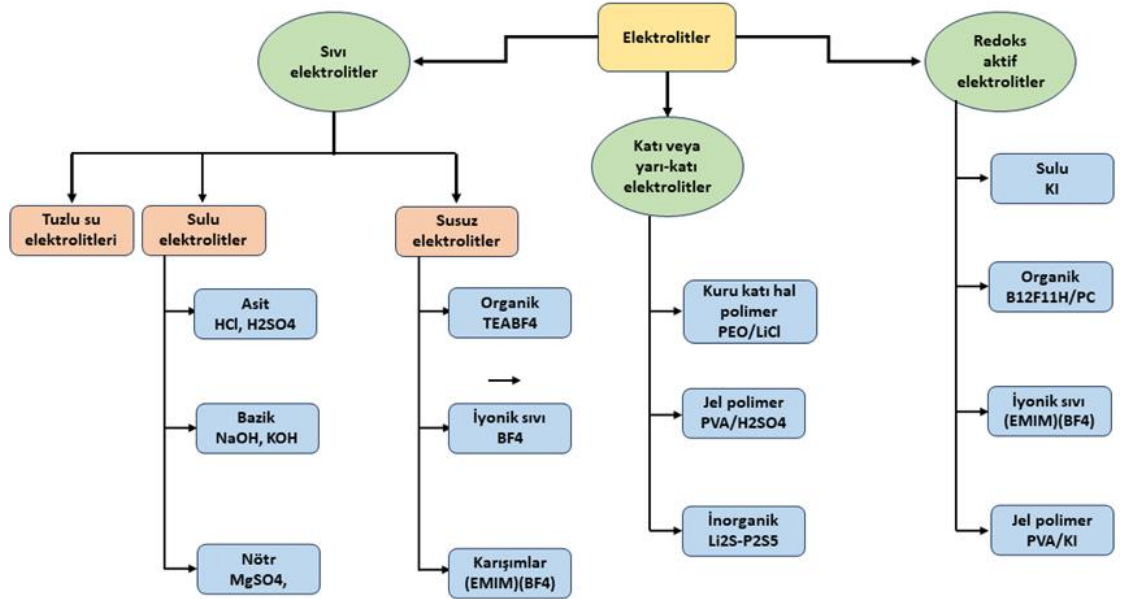
- İyonun boyutu ve türü
- İyon konsantrasyonu
- Çözücü türü
- İyonlar ve solvent arasındaki etkileşim
- Elektrot malzemesi ile elektrolit arasındaki etkileşim
- Potansiyel aralığı

Tüm bu faktörlerin süper kapasitörlerin kapasitansı, güç yoğunluğu, enerji yoğunluğu ve çevrim ömrü üzerinde büyük etkisi vardır.

Şekil 1.6'da elektrokimyasal süperkapasitörler için elektrolitlerin sınıflandırılması gösterilmiştir. Elektrolitler organik, sulu, iyonik ve katı elektrolitlere olmak üzere gruplandırılırlar. Organik elektrolitler, propilen karbonat veya asetonitril gibi organik çözücüler içinde çözünen TEABF₄ gibi iletken tuzları içerir. Sulu elektrolitlerle karşılaştırıldığında organik elektrolitler süperkapasitörün potansiyel aralığını genişletebilir (Hu ve diğ., 2017). Ancak organik elektrolitler oldukça uçucu, yanıcı, pahalı ve zehirli yapıda olduklarından pratik uygulanabilirlikleri sınırlı kalmaktadır. Düşük spesifik kapasitans ve zayıf iletkenlik de kullanımlarını olumsuz etkileyen faktörlerdendir. Organik çözücüler diğer çözücülere göre daha fazla tuz barındırabilse de asetonitriller çevreye zarar verebilir. Ancak propilen karbonat çevre dostudur. En önemlisi, geniş bir çalışma sıcaklığı aralığında geniş bir potansiyel aralık sağlar. Kullanılan elektrolit ne olursa olsun, maksimum spesifik kapasitansa ulaşmak için, elektrolitteki iyonların boyutuyla karşılaştırıldığında elektrot malzemesinin gözenek boyutu eşit veya daha büyük bir oranda olmalıdır (Jung ve diğ., 2013). Aksi takdirde reaksiyon bölgelerine iyonlar erişemeyecektir. Kapasitör için mümkün olan maksimum potansiyel çıkışını elde etmek için elektrolit çözeltisinin konsantrasyonunun daha fazla olması gerekir. Çünkü 3 ila 5 ppm'den daha büyük bir su miktarı bile potansiyeli önemli ölçüde düşürebilir. Sulu elektrolit asidik, bazik veya nötr olabilir. Organik elektrolitlerle karşılaştırıldığında daha yüksek iyon konsantrasyonuna ve bunun sonucunda yüksek iletkenliğe sahiptirler. Ancak potansiyel aralıkları 1,2 V civarında çok küçük bir değerle sınırlıdır (Jung ve diğ., 2013). Asidik elektrolitteki Ti₃C₂T_x 'in psödokapasitif doğası, su

molekülleri tarafından çok önemli bir role sahiptir. Su molekülleri Ti redoks aktivitesini tetikleyebilir ve böylece protonları dağıtarak yükü telafi edebilir. Katmanlar arasındaki su ara katmanı, optimum miktarda OH fonksiyonel grubu tarafından sağlanır.

Bunun $Nb_2C_3T_x$, $V_2C_2T_x$ ve benzeri MXenelere uygulanabilirliği enerji depolamaya önemli ölçüde katkıda bulunabilir (Shao ve diğ., 2019). Ancak sülfürik asit elektrolitindeki yüksek kapasitans esas olarak hidrojen depolama mekanizmasından kaynaklanmaktadır (Dall'Agnese ve diğ., 2014; Ghidui ve diğ., 2014; Lukatskaya ve diğ., 2016). Titanyum bazlı MXeneler genellikle organik ve iyonik sıvı elektrolitlerde daha iyi kapasitans gösterir. Polimer bazlı katı elektrolitler ise esnek süperkapasitör uygulamalarında kullanılan en modern olanıdır (Zhao ve diğ., 2018). Asimetrik süperkapasitörlerde kullanılan PVA bazlı KOH katı elektrolit, mükemmel enerji yoğunluğu ve kararlılık gösterir (Zhao ve diğ., 2018). Katı elektrolitin temel avantajı, yüksek esnekliğe sahip tüm katı süperkapasitörler için gerekli olmasıdır.



Şekil 1.6. Elektrokimyasal süperkapasitörler için elektrolitlerin sınıflandırılması (Pal ve diğ., 2019)

Çözücü bileşenleri, sıvı/jel elektrolitlerin iletkenliğini büyük ölçüde etkiler. Çözücülerin elektrolitin iletkenliğini doğrudan etkileyen iki ana özelliği dielektrik sabiti ve viskozitedir. Dielektrik sabiti tuzların ayrışmasına, viskozite tuzun iyonik hareketliliğine karar verir (Jiang ve diğ., 2023).

Literatür verileri, yüksek viskoziteye sahip çözücünün aynı zamanda yüksek bir dielektrik sabitine sahip olduğunu göstermiştir (Anasori ve diğ., 2017). Bu nedenle,

süperkapasitif cihazlar için uygun bir çözücü sistemi bulmanın yaygın yöntemi, düşük viskoziteli ve yüksek dielektrik sabitli bir çözücüyü karıştırmaktır.

Literatürde en sık kullanılan sulu elektrolitler KOH, NaOH, LiOH, Na₂SO₄, H₂SO₄, (NH₄)₂SO₄, K₂SO₄, Li₂SO₄, MgSO₄, CaSO₄, BaSO₄, KCl, NaCl, LiCl, HCl, CsCl, CaCl₂, KNO₃, LiNO₃ 'tür (He ve diğ., 2021). Sülfürik asit, hidronyum iyonları ve MXene arasındaki çok hızlı redoks reaksiyonları nedeniyle elektrolit çözeltisi olarak kullanılması oldukça popülerdir. Yaygın olarak kullanılan diğer bir elektrolit, nispeten daha küçük bir hidrasyon kabuğuna (3,31 Å) ve nispeten daha yüksek iyon iletkenliğine (Gao ve diğ., 2019) sahip olan ve MXene ara katmanları arasında hızlı K⁺ birleşmesine izin veren potasyum hidroksittir.

1.7.2. Yüzey fonksiyonel gruplarının performans üzerindeki etkisi

Süperkapasitör elektrotları olarak Ti₃C₂T_x MXeneler çoğunlukla HF ve florür bazlı tuz aşındırma yöntemleriyle hazırlanır ve bunlar genellikle önemli fonksiyonel gruplarla (–OH, –F ve –O) sonlandırılır. Yüzeyde sonlandırılmış Ti₃C₂T_x gruplarının elektrokimyasal enerji depolama performansını güçlü bir şekilde etkilemektedir (Kurtoglu ve diğ., 2012).

Birçok çalışma, protonların Ti₃C₂T_x yüzeyindeki O terminaline bağlanabilmesi nedeniyle, daha fazla –O fonksiyonel grubunun ve daha az –F fonksiyonel grubunun, özellikle asit elektrolitlerde daha yüksek kapasitanslara katkıda bulunduğunu göstermiştir (Rakhi ve diğ., 2015). Bu bakımdan Ti₃C₂T_x elektrotların optimum elektrokimyasal performansını elde etmek için yüzey fonksiyonel gruplarının tipini ve içeriğini kontrol etmek büyük önem taşımaktadır.

Oksijen içeren sonlanmaların (–O, –OH) varlığının, MXenlere olağanüstü hidrofiliklik kazandırabildiği ve elektrolitteki iyonlarla bağlanmayı/bağdan ayrılmayı indükleyerek psödokapasitif davranışla sonuçlanabildiği gösterilmiştir (Hu ve diğ., 2017); ancak –F sonlanmalarının varlığı elektrolit iyon taşınmasını bloke edebilir, aktif redoks bölgelerini sınırlayabilir ve elektronik iletkenliği azaltabilir (Lutaskaya ve diğ., 2016). Flor içermeyen dağlama yollarıyla hazırlanan MXenler –F sonlandırmalarını azaltır (Y. Li ve diğ., 2020; Y. Li ve diğ., 2018; Yang ve diğ., 2018). Bununla birlikte, elde edilen malzemelerin elektrokimyasal performansı, muhtemelen flor içermeyen dağlamanın düşük kalitesinden dolayı bir şekilde sınırlı olmaktadır (Y. Li ve diğ., 2020).

Aşındırma yöntemlerinin çoğu, aşındırma maddeleri olarak HF veya LiF/HCl kullandığından, MXene yüzeyinde $-F$ ile sonlanmaktadır. Tavlama, sonlandırma modifikasyonu için yaygın bir yöntemdir.

N_2/H_2 atmosferinde tavlanan MXene, yüksek iyon erişilebilirliği sağlayarak KOH elektrolitindeki kapasitif performansı artıran daha düşük yüzey flor içeriği sergilemiştir (Rakhi ve diğ., 2015b). Ayrıca Simon ve ark. Ti-F bağları bazik çözeltide kararsız hale geldiğinden, MXene yüzeyindeki $-F$ sonlanmalarının, alkali çözeltide reaktif olarak işlenerek $-O$ sonlanmalarıyla değiştirilebileceğini bulmuştur (Dall'Agnese ve diğ., 2014). Ar atmosferi altında daha fazla tavlamanın ardından, düşük sonlandırma konsantrasyonuna ve yüksek psödokapasitansa sahip $Ti_3C_2T_x$ MXene elektrotları elde edilmiştir (Li ve diğ., 2018).

Elektrot malzemeleri olarak $Ti_3C_2T_x$ bazlı malzemelerin elektrokimyasal performansı, yüzey özellikleriyle büyük ölçüde ilişkilidir. $Ti_3C_2T_x$ MXene'nin arayüz işlevselleştirmesi, elektrokimyasal performansı iyileştirmek için etkili bir stratejidir. Elektrokimyasal enerji depolamayı kolaylaştıracak şekilde, daha fazla $-O$ sonlandırma ve daha az $-F$ fonksiyonel grup içeren $Ti_3C_2T_x$ süperkapasitör elektrotlarının tasarlanması uygun bir öneridir.

1.7.3. Elektrot yapısının performans üzerindeki etkisi

MXene elektrotlarının yapısı elektrokimyasal performansının belirlenmesinde büyük rol oynamaktadır. Nano tabakalar arasındaki güçlü Van der Waals kuvvetleri nedeniyle $Ti_3C_2T_x$ MXeneler, pratik uygulamalarda tabakaların yeniden istiflenmesi ve toplanması gibi zorluklarla karşılaşmıştır; bu da erişilebilir yüzey alanını ve mevcut elektrokimyasal olarak aktif bölgeleri önemli ölçüde azaltmaktadır (Cao ve diğ., 2019). Bu sorun, elektrokimyasal enerji depolama cihazlarında $Ti_3C_2T_x$ 'in geliştirilmesini engellemektedir. Zhu ve diğ., (2020) MXene tabakalarının MgO nanopartikülleri kullanılarak genişletilebileceğini belirtmişler ve 1 Ag^{-1} 'de 180 F g^{-1} kapasitans değeri elde etmişlerdir. Kapasitans korunum çalışmalarını GCD eğrilerinde gerçekleştirmişler ve 5000 şarj-deşarj döngüsü boyunca 5 A g^{-1} 'de %99 dayanıklılığı koruduğunu belirtmişlerdir. Ayrıca MXene-üre kompozitinin 550°C 'de ısıtılmasının, Ag^{-1} 'de 203 F g^{-1} spesifik bir kapasitans sergileyen ve 5000 döngüden sonra %99 oranında stabilitesini koruyan gözenekli MXene aerogel ile sonuçlandığını da gözlemlediler.

Buna karşılık, modifiye edilmemiş MXene aynı çalışma koşulunda 82 F g^{-1} kapasitans göstermiştir (Zhu ve diğ., 2020). MXene bazlı elektrotların elektrokimyasal kapasitansı, elektrotların spesifik yüzey alanının artırılmasıyla geliştirilebilir. Yüzey alanındaki artış, elektrolitlerin elektrotlara daha fazla erişmesine neden olarak psödokapasitif performanslarını artırır. Elektrotların yüzey alanı sentez parametreleri değiştirilerek değiştirilebilir. Yüzey kusurlarının oluşumu iyonların ara katmanlaşmasını artırır ancak elektrolit bozulmasını uyararak potansiyel aralığını azaltır. Kusurların oluşumu aynı zamanda MXene'nin yüzey yapısını da değiştirir ve iletkenliğini artırır (Sang ve diğ., 2016). Sulu bir süspansiyonda, MXene filmlerinin yüksek biriktirme potansiyelinde elektroforetik biriktirme yöntemiyle sentezi, MXene elektrotlarının elektrokimyasal performansının artırılmasına yardımcı olan gözenekli yüzey yapılı MXenelerin oluşumuna yol açar. Ayrıca MXene filminde basıncın artması filmi daha yoğun hale getirir, böylece hacimsel kapasitansın artırır (Yang ve diğ., 2018).

1.8.Süperkapasitörlerde Yük Depolama Mekanizması

Enerji depolama mekanizmasına göre süperkapasitörler, (i) iyonların elektrolit ile elektrot arasındaki bir elektrik katmanı tarafından adsorbe edildiği elektrikli çift katmanlı kapasitör (Huang ve diğ., 2017) ve (ii) enerjiyi depolamak için elektrot yüzeyinde meydana gelen hızlı bir Faradik reaksiyonu kullanan pseudokapasitörler (Imaduddin ve diğ., 2021) olmak üzere ikiye ayrılırlar. MXene, elektrolit katyonlarının boyutuna, fonksiyonel gruplara, morfolojik yapıya vb. bağlı olarak farklı kapasitans özellikleri sergiler. MXene tabakaları $-F$, $-O$ ve $-OH$ gibi negatif fonksiyonel gruplarla negatif yüklüdür. Elektrolit katyonları MXene katmanlarında hareket ettiğinde zıt yükler arasında elektrostatik çekim meydana gelir. Bu sırada, eğer elektrolit katyonu MXene katmanlarından geçecek kadar küçükse, bu da elektrotun deforme olmasına neden olur ve psödokapasitans oluşturulur (Huang ve diğ., 2017). Tersine, daha büyük iyonlar katmanlara nüfuz edemez ve yüksek döngü stabilitesini korumak için yalnızca ara katmanın kenarında elektrostatik itme oluşturabilir ve elektrikli çift katmanlı kapasitans, elektrokimyasal adsorpsiyonla oluşturulur (Huang ve diğ., 2017).

Ayrıca, MXene'de elektriksel çift katmanlı kapasitansın oluşup oluşmayacağı, elektrolit iyonlarının çapına ve katmanlar arası boşluğun boyutuna bağlıdır. Elektrolit iyonlarının çapı katman alanından küçükse, enerji elektroadsorpsiyon yerine interkalasyon yoluyla depolanır. H_2SO_4 elektrolitindeki katyon küçük boyutlu bir

hidrojen iyonu olduğundan yüksek iyonik iletkenliğe neden olur. MXene'nin H_2SO_4 elektrolit ortamında psödokapasitansın depolama mekanizması baskındır (Liu ve diğ., 2018).

Süperkapsitörlerde yük depolama mekanizması genel olarak Trasatti ve Dunn metodu ile incelenmektedir. Trasatti metodunda genel olarak, toplam kapasitans, bu kapasitans türlerinin her ikisinin de katkısıdır. Bu nedenle, daha iyi bir yük depolama elektrot malzemesi tasarlanabilmesi için, bireysel tiplerin yük depolama katkısını bilmek önemlidir. Maksimum gravimetrik kapasitans Denklem 1.12'ye göre hesaplanabilir (Liu ve diğ., 2018).

$$C^{-1} = av^{0.5} + C_T^{-1} \quad (1.12)$$

C, deneysel kütleli kapasitans, v tarama hızı ve C_T toplam kapasitansı ifade eder. Kütleli kapasitansa karşı tarama hızlarının karekökünün tersinin ($v^{-0.5}$) çizilmesi, aşağıdaki Denklem 1.13 ile açıklanan doğrusal bir korelasyon verir (eğer iyonların yarı sonsuz difüzyonu varsayılıyorsa).

$$C = av^{-0.5} + C_{dl} \quad (1.13)$$

Grafiği doğrusallaştırıp ve y ekseninin kesişimi grafikten okunursa maksimum elektriksel çift katmanlı kapasitans (C_{dl}) değeri elde edilir. C_{dl} 'nin C_T 'den çıkarılması ile de maksimum C_p değeri bulunur.

Dunn yöntemi, kapasitans katkısını yüzey kapasitif etkilerden (EDL kapasitif etkiler) ve difüzyon kontrollü işlemlerden (psödokapasitif reaksiyonlar) kapasitif etkilerden niceliksel olarak ayırt etmeyi sağlar.

Sabit bir potansiyelde, döngüsel voltamogramlardan okunan akım yoğunluğu $[i(V)]$ iki terimin birleşimi olarak ifade edilebilir;

$$i(V) = k_1v + k_2v^{1/2} \quad (1.14)$$

Burada k_1v terimi, EDL kapasitif etkilerinden kaynaklanan akım yoğunluğunu açıklar, $k_2v^{1/2}$ terimi ise psödokapasitif reaksiyonlarla ilişkili akım yoğunluğunu belirtir. Yukarıdaki denklemin her iki tarafına $v^{1/2}$ 'nin bölünmesi ile Denklem 1.15 elde edilir.

$$i(V)/v^{1/2} = k_1 v^{1/2} + k_2 \quad (1.15)$$

Bu nedenle, birkaç tarama hızında elde edilen döngüsel voltamogramlardan $i(V)$ okunarak ve ardından $i(V)/v^{1/2}$ ve $v^{1/2}$ grafiği çizilerek, eğimi k_1 'e eşit olan doğrusal bir denklem elde edilmesi beklenir ve y kesme noktası k_2 'ye eşittir. Elde edilen k_1 ve k_2 'nin Denklem (14)'e yerleştirilmesi, spesifik potansiyel V ve seçilen tarama hızı v 'de EDLC ve psödokapasitanstan gelen kapasitans katkısını ayırt etmeye olanak sağlar.

2. KAYNAK ARAŞTIRMASI

2B nanotabakaların yeniden istiflenme eğiliminden dolayı 2B MXenelerin yüksek kalitede hazırlanması oldukça zordur (Mei ve diğ., 2022). 2B MXeneleri elde etmek için yukarıdan aşağıya sentez ve aşağıdan yukarıya sentez olmak üzere iki temel strateji geliştirilmiştir. Yukarıdan aşağıya sentez stratejisinde, birkaç katmanlı veya tek katmanlı tabakalara pul pul dökülmesine dayanırken, aşağıdan yukarıya sentez yöntemi, malzemelerin atomlardan veya moleküllerden büyütüldüğü tam tersi bir süreçtir. Bu yöntem, az kusurlu ve büyük yanal boyutlu MXeneler üreterek bunların içsel özelliklerinin incelenmesini kolaylaştırır. Yukarıdan aşağıya sentez için MXeneler, belirli atomik katmanların katmanlı MAX öncüllerinden seçici olarak aşındırılmasıyla üretilir. Örneğin, $Ti_3C_2T_x$ MXene ilk olarak Al'un konsantre HF içerisinde Ti_3AlC_2 'den aşındırılmasıyla sentezlenmiştir (Naguib ve diğ., 2011).

2014 yılında LiF/HCl karışımının dağlama çözeltisi olarak kullanılması, MXene'nin H_2SO_4 elektrolitindeki kapasitif performansını önemli ölçüde artırmıştır (Tang ve diğ., 2018). Bağımsız ve esnek filmler olarak hazırlanan LiF/HCl'ten hazırlanmış Ti_3C_2 , -0,35-0,2 potansiyel aralığında 2 mV s^{-1} tarama hızında 245 F g^{-1} 'lik yüksek bir gravimetrik kapasitans ve 900 F cm^{-3} değerinde hacimsel kapasitans göstermiştir. Ayrıca kapasitans korunumu performansı da oldukça yüksek olup 10 A g^{-1} 'de 10.000 döngü sonrasında ihmal edilebilir düzeyde bir kapasitans kaybı olmuştur.

Florür içermeyen aşındırma sentez yollarının geliştirilmesi, MXene'i daha güvenli ve çevresel açıdan sürdürülebilir kılmakla kalmaz, aynı zamanda hazırlanan MXenelerin F içeren sonlandırmalarının ortadan kaldırılması nedeniyle gelişmiş elektrokimyasal performansla sonuçlanmıştır (Mashtalir ve diğ., 2016). Alkali destekli hidrotermal yöntemle hazırlanan çok katmanlı $Ti_3C_2T_x$, $52 \mu\text{m}$ kalınlığında ve $1,63 \text{ g cm}^{-3}$ yoğunluğunda, H_2SO_4 elektrolitinde 2 mV s^{-1} 'de 314 F g^{-1} gravimetrik kapasitans ve 511 F cm^{-3} hacimsel kapasitans gösteren bir film elektrotu halinde üretilmiştir (Li ve diğ., 2018). Sulu $NH_4Cl/TMAOH$ çözeltisi ile hazırlanan tek veya iki katmanlı $Ti_3C_2T_x$ nano tabakaları ile birleştirilmiş MXene filmi, 10 mV s^{-1} 'de 220 mF cm^{-2} ve 439 F cm^{-3} alansal ve hacimsel kapasitans değerleri elde edilmiştir (Yang ve diğ., 2018). Bununla birlikte, sulu elektrolit, kapasitans açısından mükemmel bir elektrokimyasal performans sunarken, su elektrolizi nedeniyle yaklaşık 1 V'a kadar olan sınırlı potansiyel aralığı, hücrelerin enerji yoğunluğunu büyük ölçüde sınırlamaktadır.

Sulu olmayan elektrolitler için MXene malzemelerinin tasarlanması önemli bir zorluktur. Lewis asidik erimiş tuz aşındırma yöntemiyle hazırlanan $-O$ ve $-Cl$ sonlandırmalarına sahip $Ti_3C_2T_x$ MXene, sulu olmayan elektrolitler içeren Li-iyonda 200 mAh g^{-1} yüksek kapasitesiyle birlikte dikkate değer psödokapasitif benzeri elektrokimyasal özellik göstermiştir (Yang ve diğ., 2018).

MXenelerde psödokapasitans, hızlı iyon interkalasyonu ile toplu redoks reaksiyonu yoluyla meydana gelir. Bu nedenle, katmanlar arası aralıktaki bir artış, daha fazla iyon ara katmanını ve elektrolitlere daha fazla maruz kalmayı sağlayabilir ve bu da enerji yoğunluğunun artmasına yardımcı olabilir. MXene'nin katyonlar/büyük boyutlu moleküller ile sonikasyon veya interkalasyon kullanılarak delaminasyonu, katmanlar arası boşluğu artırır ve dolayısıyla kapasitansı artırır (Dall'Agnese ve diğ., 2014).

Film elektrotları, toz malzemelere göre daha iyi yapısal stabiliteleri nedeniyle $Ti_3C_2T_x$ 'te kapsamlı bir şekilde incelenmiştir. İnce film elektrotları hazırlamak için döndürerek kaplama, vakumla süzme, yuvarlama vb. yöntemler kullanılmaktadır (Zhang ve diğ., 2017).

Süperkapasitörler tipik olarak yüksek enerji yoğunluğuna ve hızlı deşarj oranına sahiptir; bu nedenle yüksek iletkenliğe sahip elektrotlara ihtiyaç duyarlar. Ti_3AlC_2 (MAX) fazından ilave alüminyumun çıkarılmasıyla yapılan $Ti_3C_2T_x$, bilinen tüm MXene'ler arasında en yüksek elektrik iletkenliğine (20.000 S cm^{-1}) sahiptir.

Yüksek elektronik iletkenlikleri, hidrofilik ve psödokapasitif özellikleri nedeniyle MXeneler, yüksek gravimetrik kapasitanslara (C_g) sahip olduğundan süperkapasitörlerde elektrot olarak yüksek potansiyel göstermiştir. MXene bazlı süperkapasitörlerin elektrokimyasal performansı, elektrolitin değiştirilmesiyle değiştirilebilir (Zhu ve diğ., 2021). Elektrolit, katyon interkalasyonu yoluyla MXene'nin katmanlar arası aralığını artırır. Bununla birlikte süperkapasitörün potansiyel aralığı, iletkenliği, pseudokapasitif davranışı ve etkinliği elektrolite bağlıdır (Anasori ve diğ., 2017). Benzer şekilde elektrolit konsantrasyonu süperkapasitif performansı etkileyebilir. Elektrolit konsantrasyonu daha yüksekse iyon göçü daha kolay ve daha derin olur, bu da daha yüksek kapasitansla sonuçlanır (Jiang ve diğ., 2023). Konsantrasyon çok yüksek olursa çözeltinin önemsiz miktarda su hidrasyonu nedeniyle çözelti iyon hareketliliği üzerinde olumsuz bir etkiye sahip olabilir. Ayrıca elektrolitlerdeki tuz ve çözücü miktarı da iyonların taşınmasını ve çözünmüş iyonların boyutunu etkiler (Syamsai ve diğ., 2017).

Dall'Agnese ve arkadaşları (2014) MXene ailesinden 2B Ti_3C_2 'nin H_2SO_4 elektrolitindeki elektrokimyasal davranışını incelemişlerdir.

Yüzey kimyasının kapasitif performans üzerindeki etkisini göstermek için Ti_3C_2 , delaminasyon veya interkalasyon işlemleriyle değiştirilmiştir. Elektrokimyasal test, oksijen içeren fonksiyonel gruplara atfedilen kapasitanstaki artışı ortaya çıkarmıştır. Sadece $98 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ spesifik yüzey alanına sahip elektrotlardan $5 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 'de $415 \text{ F}\cdot\text{cm}^{-3}$ değerinde yüksek bir kapasitans değeri elde edilmiştir. $2 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ 'de MXene filmleri için $520 \text{ F}\cdot\text{cm}^{-3}$ hacimsel kapasitans değerleri elde edilmiştir.

Gao ve ekibi (2015) 2B Ti_3C_2 'yi, Ti_3AlC_2 'nin HF aşındırma yöntemi ile sentezlemiş ve 3 M KOH elektrolitte süperkapasitör performans araştırmasını incelemişlerdir. Sentezlenen Ti_3C_2 'nin spesifik yüzey alanı (SSA) $22,35 \text{ m}^2/\text{g}$ 'dır. Ti_3C_2 bazlı süperkapasitör elektrotlar, iyi bir enerji depolama yeteneği sergilemiş ve $2,5 \text{ A/g}$ akım yoğunluğunda $119,8 \text{ F/cm}^3$ hacimsel kapasitans değerine ulaşmışlardır.

Syamsai ve arkadaşları (2017) 2B titanyum karbür MXeneler, alüminyumun MAX fazlarından HF kullanılarak aşındırılmasıyla başarılı bir şekilde sentezlemişler ve titanyum alüminyum karbürün sentezlenmesi için basit bir bilyalı öğütme yöntemi kullanmışlardır. Pul pul dökülmüş katmanlı yapılar, elektrolitin elektrot malzemesine nüfuz etmesi için uygundur, böylece iyonların elektrot içine nüfuz etmesi için yol sağlar. Elektrokimyasal incelemeler sonucu, 6 M KOH elektrolitte 1 mV/s tarama hızında Ti_3C_2 için 447 F/g civarında ve Ti_2C için 248 F/g civarında maksimum spesifik kapasitans olduğunu ortaya koymuşlardır. Bu özellikler, elektrot malzemelerinin süperkapasitör uygulamalarında kullanılabileceğini ima etmektedir. Genel olarak bu çalışma, süperkapasitör elektrot malzemesi olarak titanyum karbürün güvenli, etkili ve ayrıntılı bir şekilde incelenmesini sağlamaktadır.

He ve arkadaşları (2021) Mo_2CT_x MXene sentezlemişler ve elektrot malzemesi olarak kullanmışlardır. Mo_2CT_x MXene elektrodu, üç elektrotlu test sisteminde gerçekleştirilen ve DFT hesaplamalarının sonuçlarıyla tutarlı olan NaOH ve MgSO_4 elektrolitleriyle karşılaştırıldığında H_2SO_4 elektrolitinde en iyi elektrokimyasal performansı sergilemiştir. Mo_2CT_x MXene elektrotu, $0,3 \text{ A g}^{-1}$ akım yoğunluğunda $79,14 \text{ F g}^{-1}$ ve $390,74 \text{ F cm}^{-3}$ 'lük mükemmel bir spesifik kapasitans, 5000 döngüden sonra bile %98 kapasitans korunumu ile olağanüstü döngü stabilitesi sergilemiştir. Önerilen $\text{Mo}_2\text{CT}_x//\text{Mo}_2\text{CT}_x$ süperkapasitör cihazı, $1449,1 \text{ W L}^{-1}$ güç yoğunluğunda $16,0 \text{ Wh L}^{-1}$ enerji yoğunluğu göstermiştir.

Zheng ve diğ., (2022a), dört farklı sulu elektrolit (H_2SO_4 , KOH, LiCl ve LiBr) kullanarak sentezlenen $Ti_3C_2T_x$ elektrotunun elektrokimyasal performansını araştırmışlardır.

LiCl ve LiBr elektrolitlerinde elde edilen şarj-deşarj hızı tuz konsantrasyonunun bir fonksiyonu olarak değiştiği ve tuz konsantrasyonun artmasıyla şarj-deşarj hızının azaldığı gözlemlenmiştir. Kapasitans korunumu 10 saat sonra 14 M LiCl ve LiBr'de sırasıyla %78,3 ve %81,5'tir.

Murugesan ve diğ., (2023) birçok genişletilebilir nano tabaka ile birleştirilmiş $Ti_3C_2T_x$ MXene'yi sentezlemek için HF aşındırma ıslak kimyasal yöntemi kullanmışlardır $Ti_3C_2T_x$ MXene elektrotlarının mevcut çalışmasında sulu elektrolit bileşiminin kapasitans davranışı üzerindeki son derece önemli etkisi ortaya çıkmıştır. Spesifik kapasitans açısından, 2 A/g'de KOH'da maksimum 92 F g⁻¹ ve Na₂SO₄ elektrolitlerinde 75 F g⁻¹ maksimum değerlerini elde etmişlerdir. Bununla birlikte, $Ti_3C_2T_x$ MXene'nin 10.000 döngüden sonra 3 M KOH elektrolitinde %51, 3 M Na₂SO₄ elektrolitinde %73 oranında oldukça kararlı bir kapasitans korunumu değerleri elde edilmiştir. Yüksek iletkenliği ve psödokapasitifliği nedeniyle, $Ti_3C_2T_x$ MXene'nin 3 M KOH alkalın elektroliti, 3 M Na₂SO₄ nötr elektrolite göre mükemmel elektrokimyasal kapasitör uygulaması göstermiştir.

Bu yüksek lisans tezinde MXene üretimi için LiF+HCl asit kullanılarak yerinde HF sentezi yöntemi kullanılmıştır. Sentezlenen MXene sulu çözeltisi vakum filtrasyonu ile film haline getirilmiş ve MXene filminin elektrokimyasal performansı CV, GCD ve EIS yöntemleri ile H₂SO₄, KOH ve MgSO₄ elektrolit çözeltileri kullanarak 3-elektrotlu swagelok hücrede araştırılmıştır. Tarama hızı, potansiyel aralığı ve elektrolit çözeltisi türü üretilen MXene filmlerinin elektrokimyasal performansı üzerindeki etkileri incelenmiştir.

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Kimyasal Maddeler

Bu tez çalışmasında kullanılan kimyasal maddeler aşağıda verilmiştir.

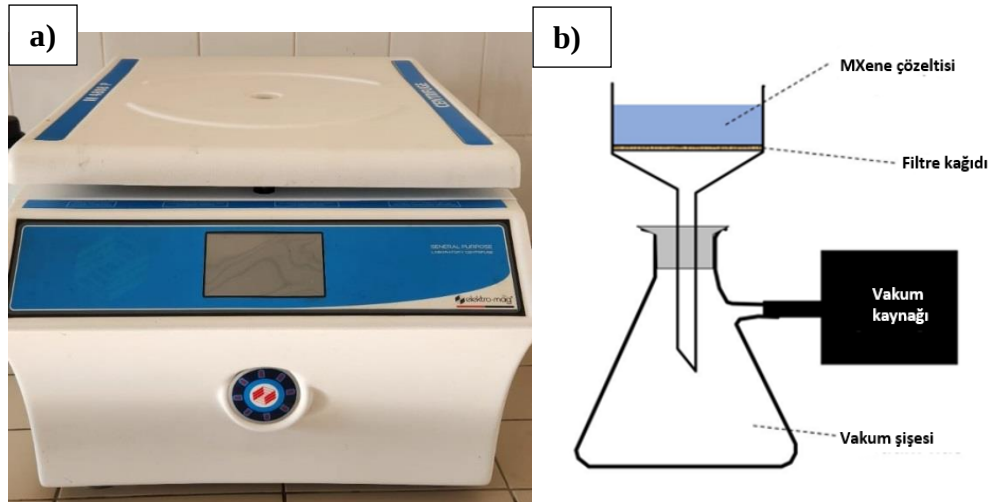
MXene sentezinde: MAX fazı (Carbon-Ukraine), %37'lik hidroklorik asit (Sigma Aldrich) ve Lityum florür tuzu (Merck)

Karşıt elektrodun hazırlanmasında: Aktif karbon (Sigma Aldrich) ve nafion bağlayıcı (%5, Sigma Aldrich)

Elektrolit çözeltilerinin hazırlanması: H_2SO_4 , %95-97, (Merck), KOH (Merck) ve $MgSO_4$ (Merck)

3.2. Deneysel Malzemeler ve Kullanılan Cihazlar

MXene sentezi ve film üretimi: MXene sentezi 100 mL plastik beher ve balık kullanılarak gerçekleştirilmiş ve sentez tamamlandıktan sonra yıkama işlemi için Şekil 3.1a'da gösterilen Elektro-mag santrifüj cihazı kullanılmıştır. MXene filmi hazırlamak için vakumlu süzme işleminin şematik gösterimi Şekil 3.1b'de verilmiştir.



Şekil 3.1. a) Yıkama işleminde kullanılan santrifüj cihazı, b) MXene filmi hazırlamak için vakumlu süzme işleminin şematik gösterimi

Dört noktalı elektriksel iletkenlik ölçümü: Üretilen MXene filmleri dört noktalı elektriksel iletkenlik ölçümünde yalıtkan bir yüzey üzerine yerleştirilen filme bir

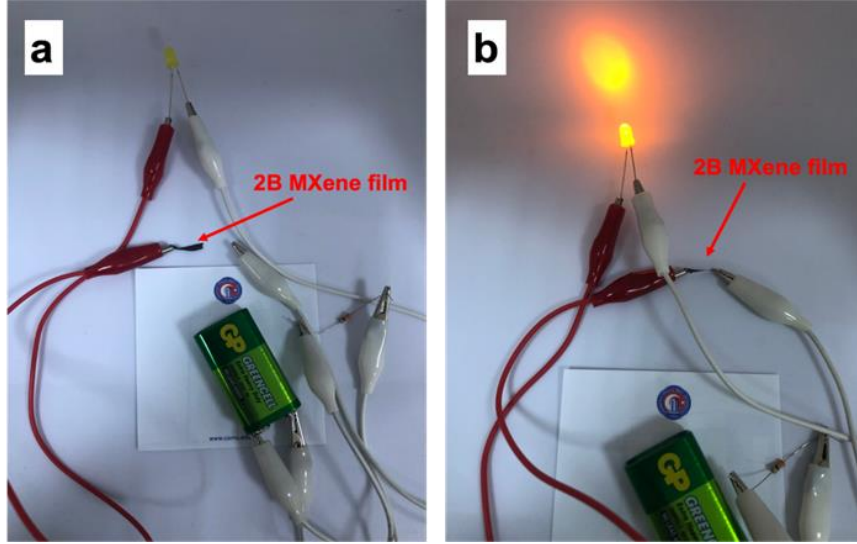
düzlem üzerinde eşit aralıklarla sıralanmış elektrotlar dört farklı noktadan temas ettirilmiştir.

En dıştaki iki uç arasından sabit akım geçirilirken, iç kısımdaki uçlardan geçen potansiyel ölçülür. Uygulanan sabit akım ve ölçülen potansiyel değeri kullanılarak Ohm yasasına göre direnç hesaplanır. Bilinen sabit akım birinci uçtan filme uygulanır ve dördüncü uça ise akım toplanılır. Bu esnada 2 ve 3 numaralı uç arasındaki potansiyel fark ölçülür. Bu tez çalışmasında dört nokta elektriksel iletkenlik ölçümleri Şekil 3.2’de gösterilen ENTEK Elektronik Dört Nokta Elektriksel İletkenlik ölçüm sistemi ile ölçülmüştür. Filmlerin kalınlığı bir dijital mikrometre ile ölçülüp, cihaza girilmiş ve ekranda görülen elektriksel iletkenlik değeri $S\ cm^{-1}$ olarak kaydedilmiştir.



Şekil 3.2. Dört nokta yöntemi ile 2B filmlerin elektriksel iletkenlik ölçüm cihazı

Açık devre sistemi: Elektriksel iletkenliklerini kontrol etmek amacıyla bir açık devre sistemi kurulmuş ve filmlerin hatta bağlanarak led ışığın yanmasıyla elektriksel iletken olup olmadığı incelenmiştir. Elektriksel iletkenliklerinin kontrolü için kurulan basit devrede devre tamamlanmamış iken (Şekil 3.3.a) ile led yanmamaktadır. Ancak Şekil 3.3.b’de gösterilen 1,0 cmx0,3 cm boyutlarında şerit şeklinde kesilen MXene filmi ile devre tamamlandığında led lambanın yanması ile MXene filminin elektriksel olarak iletken olduğu tespit edilmiştir.



Şekil 3.3. a) Devre tamamlanmamış (led lamba yanmıyor) ve b) devre 2B MXene film ile tamamlanmış (led lamba yanıyor)

Elektrokimyasal Hücre: Vakum filtrasyonu yöntemi ile üretilen MXene'nin elektrokimyasal karakterizasyonu için swagelok hücre, camı karbon elektrot (Merck), referans elektrot olarak Hg/Hg₂Cl₂/KCl doymuş kalomel elektrot (CHI-150), karşıt elektrot olarak aktif karbon ve nafion bağlayıcısı kullanılmış ve Şekil 3.4'te gösterilmiştir. Elektrokimyasal hücrede ayırıcı olarak selüloz nitrat membran (Gözenek boyutu: 0,45 µm, Celgard) kullanılmıştır. Karşıt elektrot, aktif karbon ile nafion 1:3 oranında olarak şekilde karıştırılarak hazırlanmıştır.



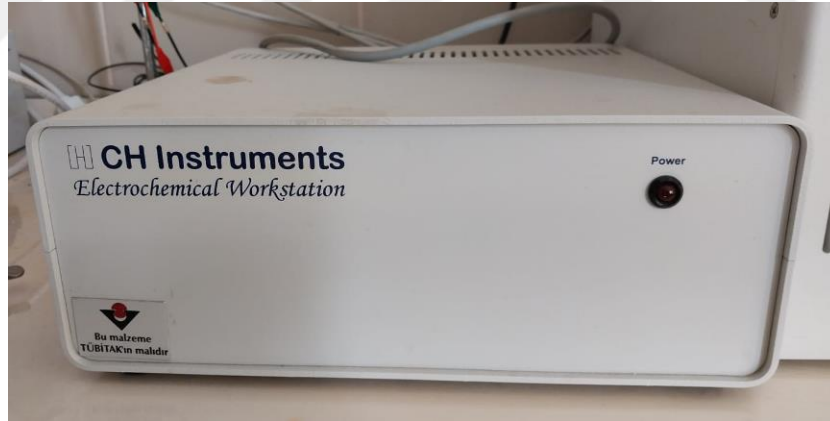
Şekil 3.4. Swagelok hücre elemanları: (Soldan sağa: Hg/Hg₂Cl₂/KCl kalomel elektrot, swagelok hücre, Ti₃C₂T_x filmi yerleştirilmiş elektrot, karşıt elektrot (AC) elektrot ve Celgard membran)

3.3. MXene Filmlerinin Yapısal Karakterizasyonu

MXene filmlerinin kristal yapısını aydınlatmak için X-ışını kırınımı, (XRD, D4 ve D8 kırınım ölçer, Bruker), yüzey fonksiyonel gruplarını incelemek amacıyla Perkin Elmer marka Spectrum 100 model Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR), MXene tabakalarının tabaka boyutlarının belirlenmesi için atomik kuvvet mikroskobu (AFM, NT-MDT NTEGRA Solaris), elementel dağılımını incelemek amacıyla SEM-EDX (ZEISS Evo LS10), optik özelliklerini belirlemek amacıyla UV-vis absorpsiyon spektroskopisi (Ocean Optics HR 4000) ve termal özelliklerini incelemek amacıyla argon atmosferinde TGA ve DSC (SETARAM Labsys Evo) analizleri kullanılmıştır.

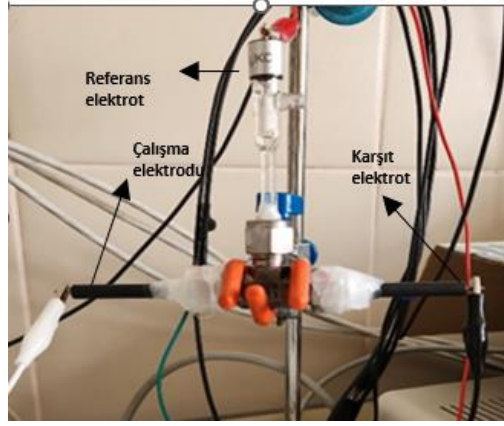
3.4. Elektrokimyasal Karakterizasyonlar

Hazırlanan MXene filmlerinin elektrokimyasal analizleri Şekil 3.5'te gösterilen CHI660A potantiyastat galvanostat cihazı kullanarak yapılmıştır.



Şekil 3.5. Elektrokimyasal analizör

Bu tez kapsamında elektrokimyasal çalışmalar için 3-elektrotlu swagelok hücre kullanılmıştır. Şekil 3.6'da kullanılan hücrenin fotoğrafı verilmiştir.



Şekil 3.6. 3-elektrotlu swagelok hücrenin şematik diyagramı

3-elektrotlu hücre, çalışma elektrodunun elektrokimyasal kararlılık, kapasite, kapasitans, elektrokimyasal kinetik gibi elektrokimyasal özelliklerini incelemek için kullanılan tipik bir elektrokimyasal hücredir.

3.5. Elektrokimyasal Teknikler

Süperkapasitörleri karakterize etmek için en yaygın kullanılan elektroanalitik teknikler döngüsel voltametri, sabit akım şarj/deşarj ve elektrokimyasal impedans spektroskopisidir.

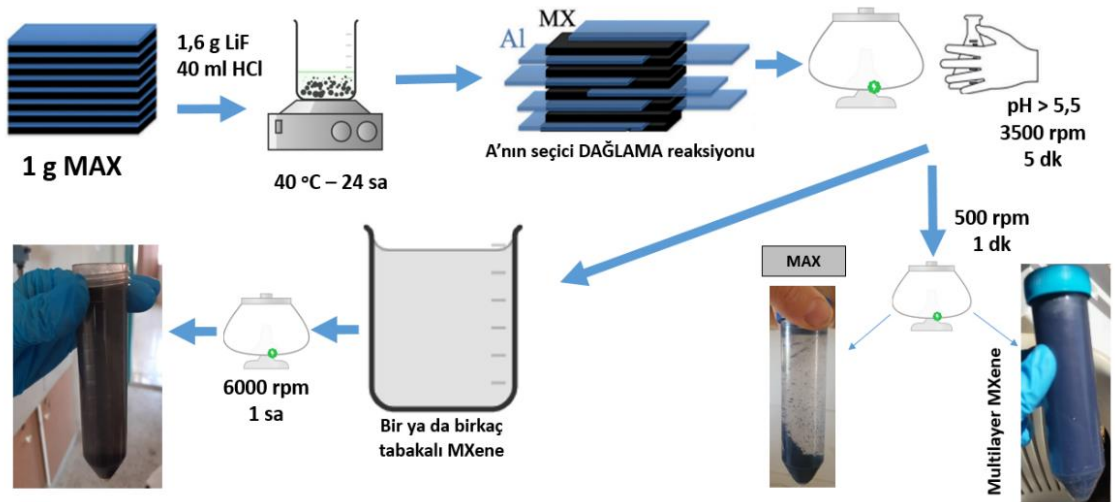
Döngüsel voltametri, bir elektrokimyasal hücreye potansiyel bir dalga formunun uygulanmasını ve ortaya çıkan akımın ölçülmesini içerir. Potansiyel, başlangıç potansiyeli (E_i) olarak adlandırılan bir başlangıç değerinden başlayarak son potansiyele (E_f) ve daha sonra tekrar başlangıç potansiyeline doğru zamanla doğrusal olarak taranır. GCD, bir malzemeyi/sistemi belirlenmiş bir potansiyel limit dahilinde şarj etmek ve boşaltmak için sabit pozitif ve negatif akımların uygulanmasını içerir; çoğu zaman bu süreç birden fazla döngü boyunca tekrarlanır. EIS, geniş bir frekans aralığında sinüzoidal bir sinyalin (AC voltajı veya AC akımı) uygulanması ve sistemin uygulanan sinyale karşı sinüzoidal tepkisinin izlenmesi yoluyla dengede veya kararsız durumdaki bir elektrokimyasal sistemin bozulmasına dayanır (Sharma ve Chand, 2023).

Her teknikte farklı türde giriş sinyalleri ve yöntemler kullanılsa da bu tekniklerin temeli, elektrotun elektrokimyasal reaksiyonlarını anlamak için belirli bir süre boyunca akım-potansiyel (i - V) ilişkisini bulmaktır.

Bu çalışmada çalışma elektrodu olarak kullanılan MXene filminin farklı potansiyel aralıkları (-0,6-0,6; -0,6-0; 0-0,6 ve -1-1 V) ve tarama hızlarında (1 mV/s, 5 mV/s, 10 mV/s, 50 mV/s, 100 mV/s ve 500 mV/s) CV eğrileri elde edilmiş ve farklı elektrolit çözeltileri için kapasitans değerleri ve kapasitans korunumu hesaplanmıştır. Galvanostatik sarj-deşarj çalışmaları -0,6-0,6 potansiyel aralığında ve 1 A/g, 2A/g, 3A/g, 5A/g ve 10 A/g akım yoğunluklarında gerçekleştirilmiştir. Elektrokimyasal impedans spektroskopisi deneyleri 0,001Hz- 10 kHz frekans aralığında 5 mV genlikte gerçekleştirilmiştir.

3.6. MXene Sentezi

Çalışmalar kapsamında üretilen MXene, MAX fazından Al elementinin dağlama yöntemi kullanılarak uzaklaştırılması ile sentezlenmiştir (Cheng ve diğ., 2018; Eom ve diğ., 2020; Seyedin ve diğ., 2020). MILD yöntemi olarak adlandırılan dağlama ve delaminasyon işleminin eş zamanlı yapılabildiği bu ortamda LiF/HCl ortamında MXene üretilmiştir (Vahidmohammadi ve diğ., 2018). MXene sentezinin şematik gösterimi Şekil 3.7’de verilmiştir.



Şekil 3.7. MXene sentezi şematik gösterimi

Plastik bir beherde 1,6 gr LiF, 12 M HCl, 40 ml çözeltisinin içinde çözülmüştür. Ardından 1 gr Ti_3AlC_2 tozu yavaşça (1 gr/5 dk) bu çözeltiliye eklenip 300 rpm, 40 °C’de 24 saat boyunca karıştırılmıştır (Zhang ve diğ., 2020). Siyah renkli çökelek elde edilmiş ise yıkama işlemine pH>5,5 olana dek 3500 rpm’de 5 dk boyunca santrifüj yapılmaya devam edilmiştir (Kumar ve diğ., 2021).

Bu aşamadan itibaren üstteki siyah renkli solüsyon ayrı bir beherde toplanmıştır. Çökenler çok tabakalı MXene ve reaksiyona girmeyen MAX olarak adlandırılmıştır. Elde edilen MXene kolloidinin derişimi belirlenip buzdolabında saklanmıştır.

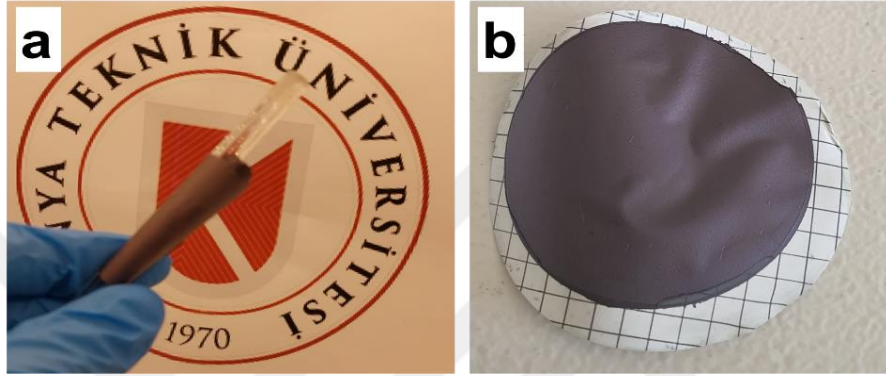
3.7. MXene filmlerinin üretilmesi

MXene filmlerin üretimi MXene/su çözeltilerinin oda sıcaklığında vakum filtrasyon ünitesi kullanılarak süzülmesi ile gerçekleştirilmiştir. Vakum filtrasyon ünitesinde filtrasyon için 0,45 µm gözenekli Celgard membran bir filtre yerleştirilerek vakum yardımıyla MXene filmleri oluşturulmuştur. Üretilen filmler etüvde 50 °C’de 3 saat kurutma işleminin ardından filtre kağıdından ayrılarak bağımsız MXene filmleri elde edilmiştir. Vakum filtrasyon yöntemi ile elde edilen filmler oldukça esnek özelliklere sahiptir.

4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA

4.1. Yapısal ve Morfolojik Karakterizasyonlar

Vakum filtrasyonu ile üretilen MXene filmleri 50 °C’de etüvde kurutulmuştur. Kuruyan filmler Şekil 4.1a’dan da açıkça görüleceği gibi MXene filmi kırılmadan cam bir bagetin etrafına sarılabilmektedir. Şekil 4.1b’de verilen üstten görünüşünde ise pürüzsüz ve metalik parlaklıktaki rengi dikkat çekmektedir.

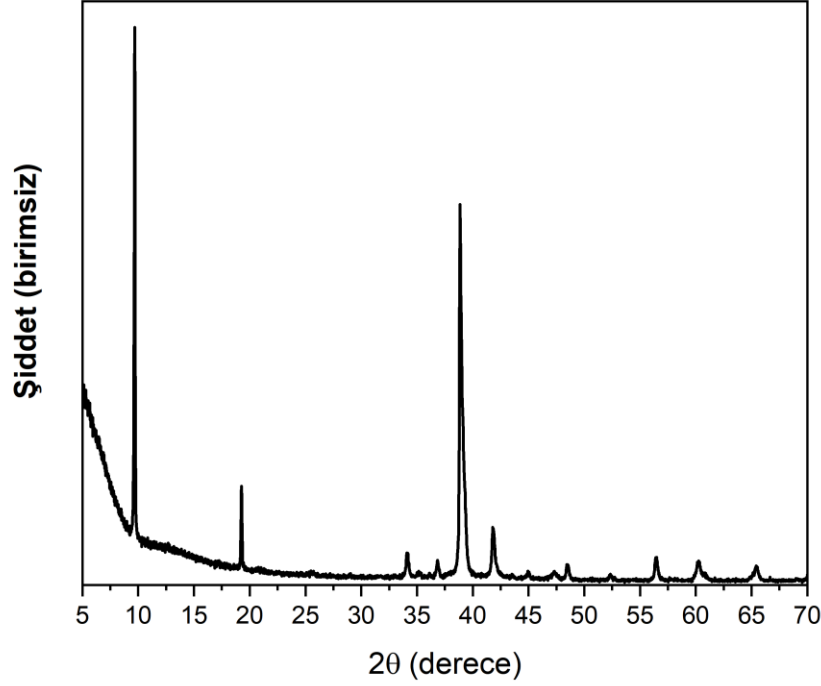


Şekil 4.1. Vakum filtrasyonu yöntemi ile üretilmiş esnek, bağımsız MXene film fotoğrafı a) sarılmış ve b) üstten görünümü

Yüksek mukavemet ve yüksek elektrik iletkenliği sergileyen bağımsız filmler, elektromanyetik girişim (EMI) koruyucu kaplamalar ve piller ve süperkapasitörler için kritik öneme sahiptir. 2B $Ti_3C_2T_x$ tabakaları, yüksek mukavemetleri ve metalik iletkenlikleri nedeniyle iletken filmler yapmak için ideal adaylardır (Zhang ve diğ., 2020).

MXene tabakalarının yapısal ve morfolojik karakterizasyonları XRD, FTIR, AFM, SEM-EDX, UV-vis, TGA ve DSC analizleri ile belirlenmiştir.

Şekil 4.2’de başlangıç maddesi olan Ti_3AlC_2 MAX fazının XRD spektrumu verilmiştir. Şekil 4.2, Ti_3AlC_2 MAX fazı XRD profillerini göstermektedir. Keskin pikler, MAX fazının kristal yapıda olduğunu göstermektedir. Kristal MAX fazı 9,52° (002), 19,53° (004), 34° (101), 35,1° (102), 36,8° (103), 38,99° (104), 41,76° (105), 48,48° (107), 52,36° (108), 56,5° (109), 60,16° (110), 52,36° (1011), 64,98° (1011), 70,34° (1012) ve 74,02° (118)’de keskin 2 teta pikleri oluşturur (Gogotsi ve Huang, 2021).

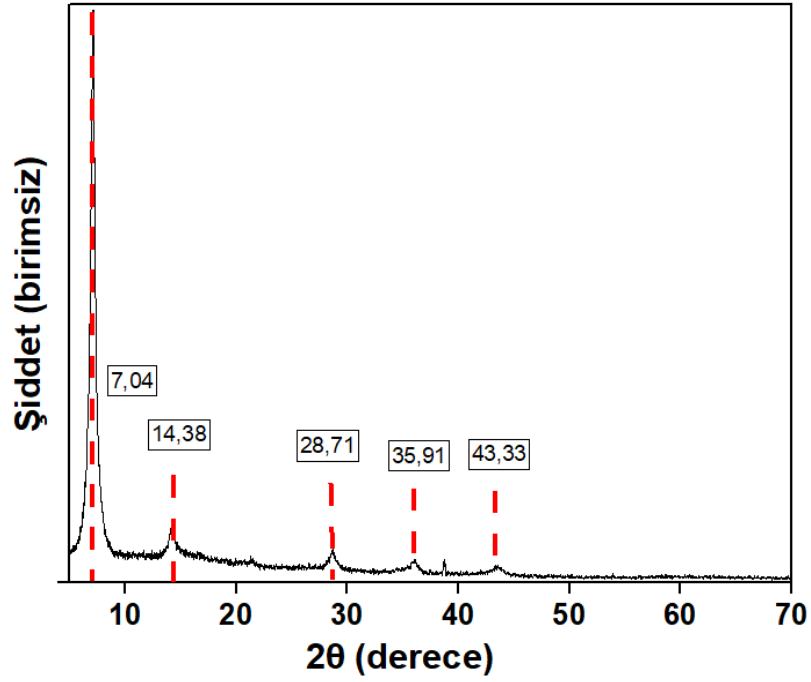


Şekil 4.2. MAX fazına ait XRD spektrumu

Optimum koşullarda üretilen MXene filmine ait XRD spektrumu Şekil 4.3'te verilmiştir. XRD spektrumundan görüldüğü gibi MAX fazının (002) düzlemine ait olan ve yaklaşık 10° 2θ 'da görülen pik MXene XRD spektrumunda $7,04^\circ$ 2θ 'ya kaymıştır. Ayrıca MAX fazının (104) düzlemine ait olan pik neredeyse tamamen kaybolmuştur. (002) düzlemindeki pikin daha küçük 2θ değerine kayması ve (104) düzlemine ait pikin ise tamamen kaybolması, MXene sentezinin başarılı bir şekilde tamamlandığının kanıtıdır (Seyedin ve diğ., 2020). Bunlar dışında $14,38^\circ$, $28,71^\circ$, $35,91^\circ$, $43,33^\circ$ 2θ noktalarında görülen pikler de sırasıyla MXene takalarının karakteristik (004), (006), (008) ve (001) düzlemlerine aittir. Tabakalar arasındaki mesafe MXene (002) düzlemi ile Bragg Kanunundan yararlanarak Denklem 4.1 (Anasori ve diğ., 2017). ile hesaplanmış ve $1,25$ nm olarak bulunmuştur.

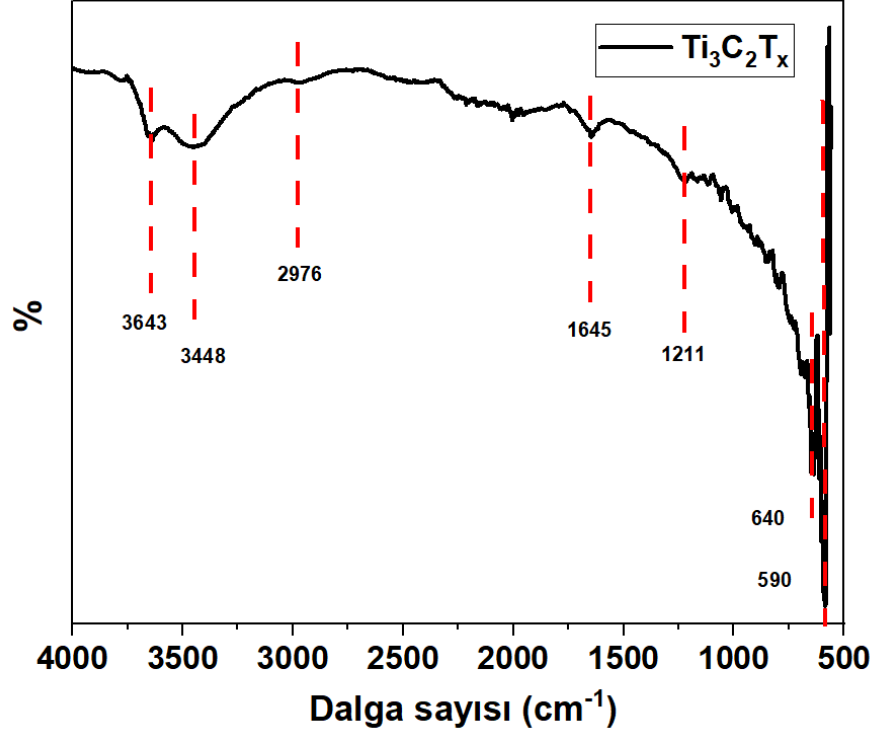
$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (4.1)$$

Burada n , λ , d ve θ sırasıyla yansıma düzlemi numarası, kırınıma uğrayan dalga boyu, düzlemler arası uzaklık, dalga boyu geliş ve yansıma açısını temsil etmektedir.



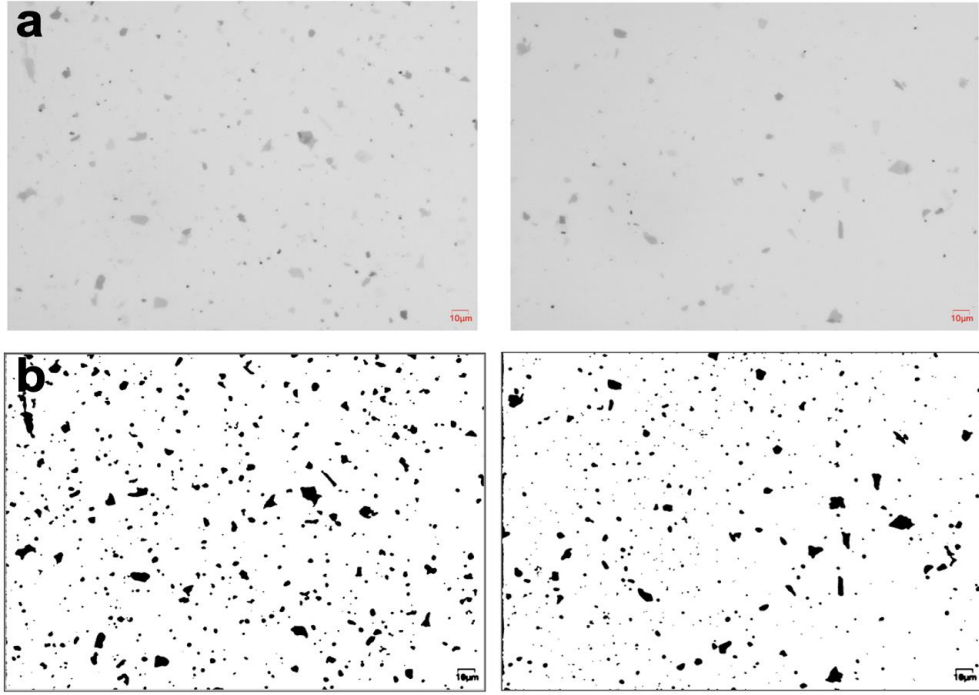
Şekil 4.3. MXene filmine ait XRD spektrumu

MXene kristal yapısı aydınlatıldıktan sonra FTIR analizi ile MXene tabakalarının yüzeylerindeki fonksiyonel gruplar belirlenmiştir. Şekil 4.4'te MXene filmine ait FTIR spektrumu verilmektedir. Şekil 4.4. incelendiğinde 3643 , 3448 ve 1645 cm^{-1} 'de yer alan absorpsiyon pikleri, absorbe edilen su molekülünün güçlü hidrojen bağına sahip $-\text{OH}$ grubunun gerilme titreşiminden ve $\text{C}-\text{OH}$ bağının bükülme titreşiminden kaynaklanmaktadır. $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ için karakteristik bir pik olan 2976 cm^{-1} 'deki pik $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ MXene'nin $\text{C}-\text{H}$ bağlarının simetrik ve asimetrik gerilme titreşimlerini gösterir. 1211 cm^{-1} 'de yer alan pik $\text{C}-\text{F}$ bağının gerilme titreşiminden kaynaklanmaktadır. 640 ve 590 cm^{-1} 'deki pikler ise sırasıyla $\text{Ti}-\text{O}-\text{Ti}$ bağlantısı ve $\text{Ti}-\text{O}$ bağının deformasyon titreşiminden kaynaklanmaktadır (Jiang ve diğ., 2023).

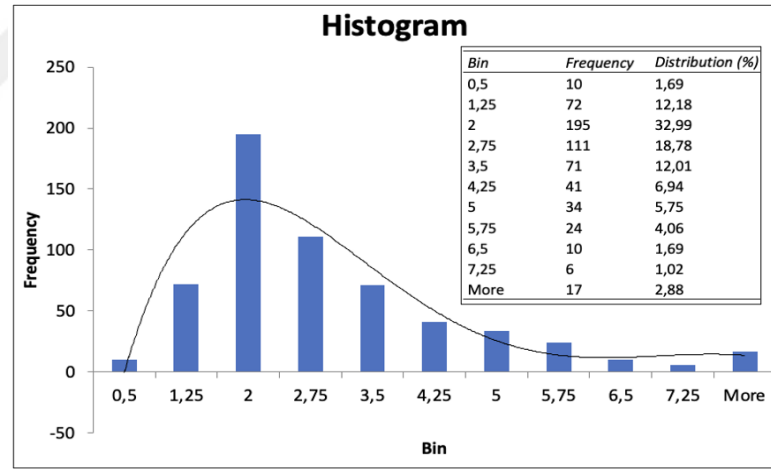


Şekil 4.4. MXene filmine ait FTIR spektrumu

MXene'in stok çözelti içerisindeki parçacık boyutları ve dağılımları ışık mikroskobu kullanılarak belirlenmiştir. Farklı seyreltme faktörleri ve çözeltinin farklı derinliklerinden alınan örnekler Image J programı kullanılarak görüntü işleme teknikleri ile ikili (binary) resimlere dönüştürülmüştür (Şekil 4.5). İkili resimlere uygulanan filtreler ile işlenen görüntülerden parçacık sınırları hassas bir şekilde belirlenerek alanları hesaplanmış ve bu alanı temsil edecek hidrodinamik çap değerleri hesaplanmıştır. Elde edilen değerler frekans-boyut sütun grafiğinde histogram olarak gösterilmiştir (Şekil 4.6). Dağılım incelendiğinde parçacıkların genel olarak büyük olduğu görülmektedir.



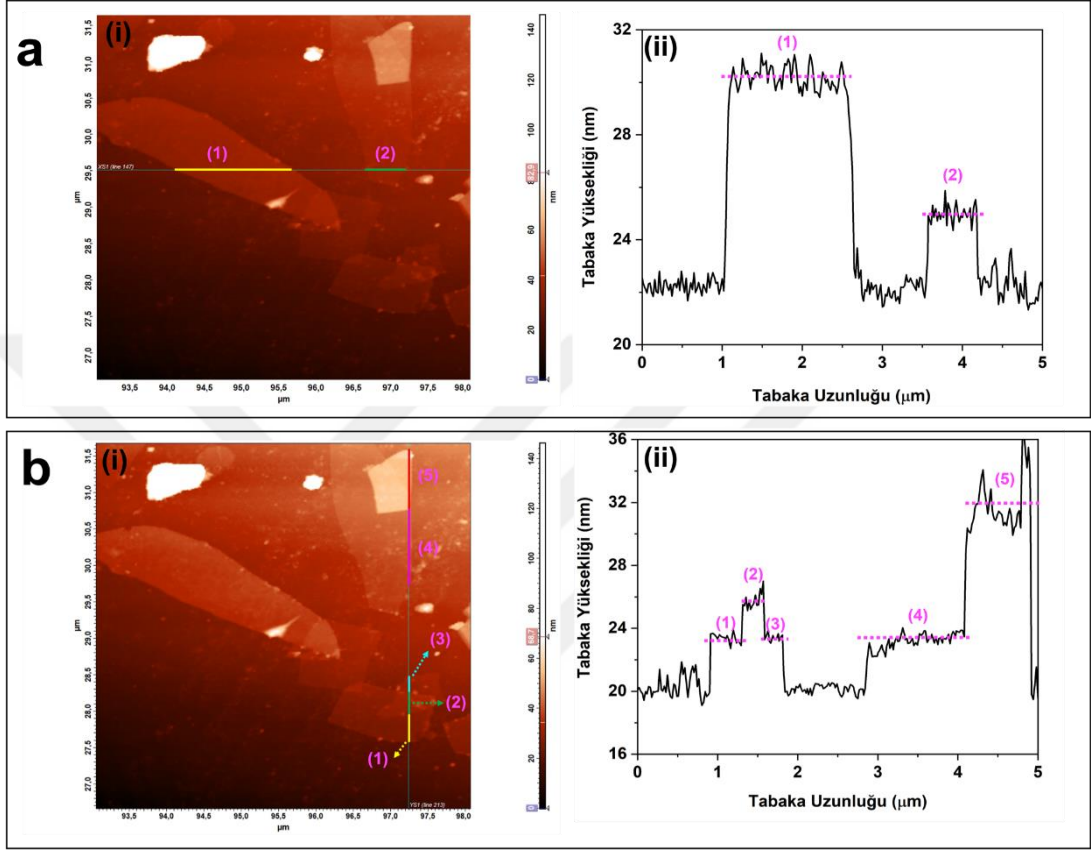
Şekil 4.5. MXene çözeltisinin görüntüleri a) mikroskop görüntüsü, b) ikili (binary) görüntüsü (MXene derişimi: 17 mg/ml; seyreltme faktörü: 1000; büyüme miktarı: 40x; çözelti derinliği: 5 cm)



Şekil 4.6. MXene çözeltisinin parçacık boyutu dağılım grafiğı (MXene derişimi: 17 mg/ml; seyreltme faktörü: 1000)

MXene tabakalarının tabaka boyutlarının belirlenmesinde atomik kuvvet mikroskobu (AFM) kullanılmıştır. AFM analizi atomik boyutlara kadar sivriltilmiş bir iğne ucu yardımıyla, yüzeyin yüksek çözünürlükte üç boyutlu görüntülenmesini sağlar. Şekil 4.7’de MXene tabakalarına ait 2B AFM fotoğrafı ve seçilen doğrultuda kalınlıkta meydana gelen değişimi veren grafikler verilmiştir. 2000 kat seyreltilmiş MXene/su kolloidleri önceden temizlenmiş silikon alttaşlara damlatılmış ve vakumlu etüvde 40 °C kurutulan yüzeyden AFM görüntüleri kaydedilmiştir.

Tek tabaka MXene tabakasının kalınlığı 0,98 nm olarak kabul edilmektedir. Ancak deneysel olarak AFM yardımıyla ölçülen tek tabaka MXene'lerin kalınlığı su gibi bazı molekülleri adsorplamasından kaynaklı olarak 2,5 ile 3,5 nm arasında değişmektedir (Li ve diğ., 2015).

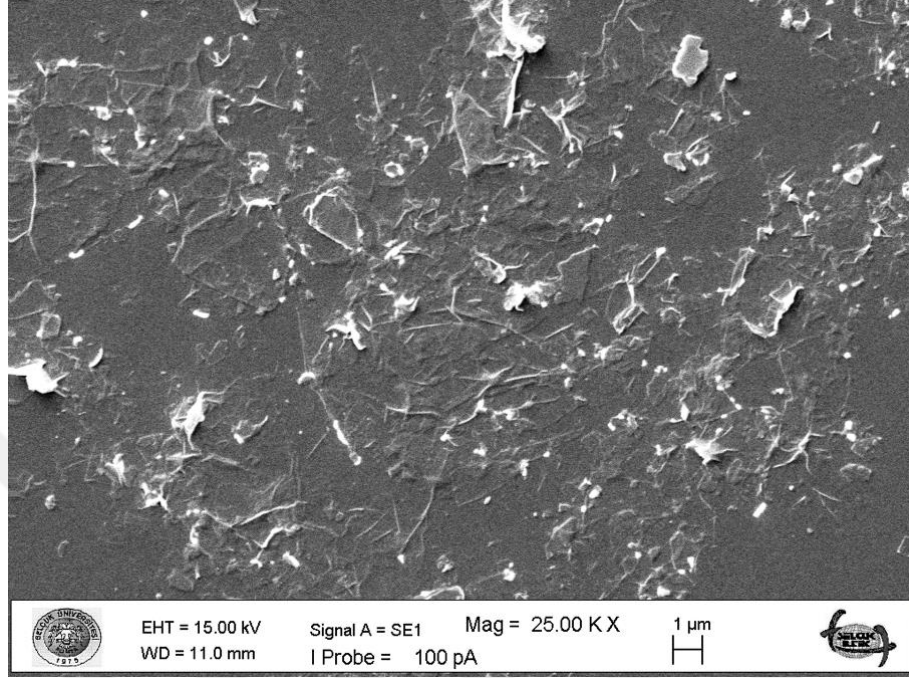


Şekil 4.7. a-i ve b-i) MXene AFM fotoğrafı, a-ii) yatay ve b-ii) dikey düzlemde MXene tabakalarının kalınlığının belirlenmesi

Şekil 4.7a-i’de yatay düzlemde 1 ile işaretli tabaka iki tabakalı ve kalınlığı 7,54 nm’dir. Ancak 2 ile işaretli tabaka tek tabakalıdır ve kalınlığı 3,03 nm’dir. Şekil 4.7b-ii’de ise dikey düzlemde 1, 2 ve 3 ile işaretli tabakalar tek tabakalı olan iki tabaka üst üste binmiş ve kalınlıkları sırasıyla 3,35, 2,63 ve 3,29 nm’dir. 4 numaralı tabaka ise 5 numaralı tabakanın altında olan tek tabakaya ait olmakla birlikte yaklaşık 3 nm’dir. 5 numaralı ölçüm ise yaklaşık 4 tabakalıdır (Mariano ve diğ., 2016).

MXene tabakalarının yüzey ve kesit alan görüntüleri alınarak morfolojik özellikleri taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile incelenmiştir. SEM analizleri esnasında kaydedilen görüntü kalitesinin iyileştirilmesi için 5-8 nm kalınlığında Au ile numuneler kaplanmıştır.

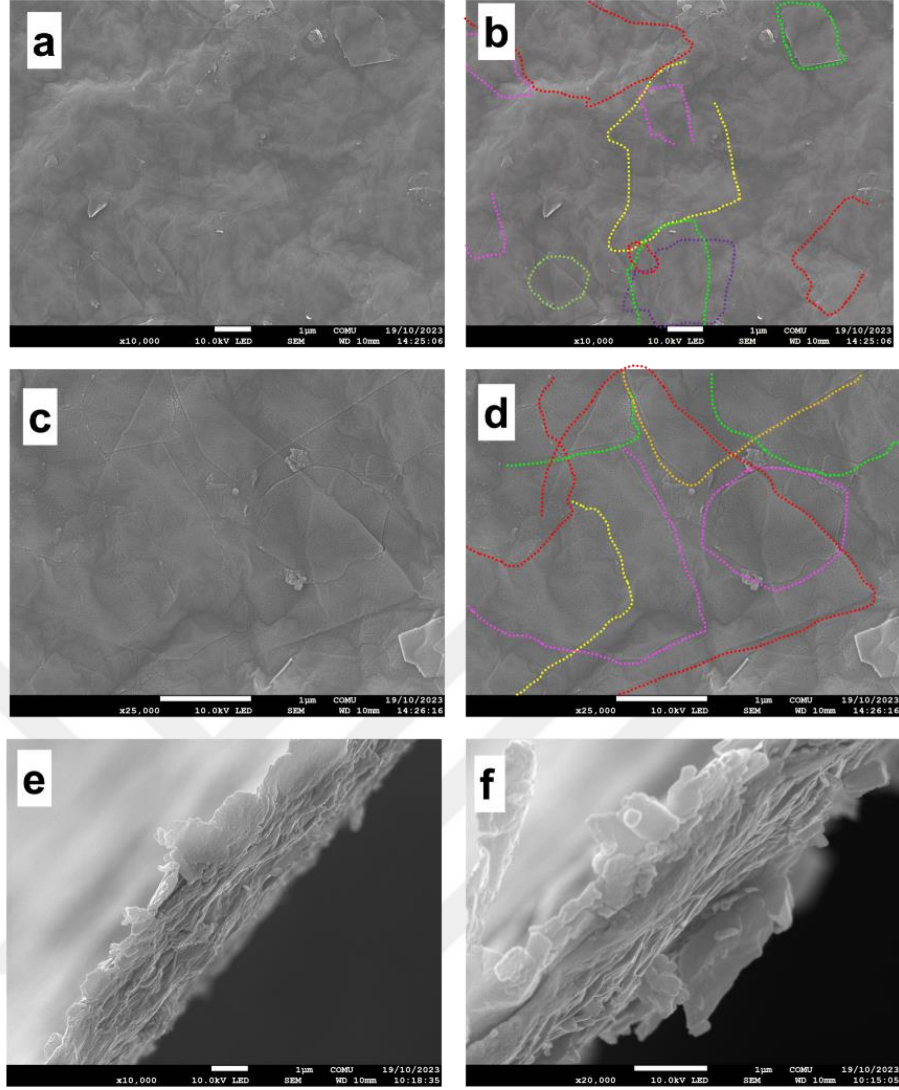
Şekil 4.8’de MXene tabakalarına ait SEM fotoğrafı verilmiştir. 1000 kat seyreltilmiş MXene/su kolloidleri önceden temizlenmiş silikon alttaşlara damlatılmış ve vakumlu etüvde 40 °C kurutulan yüzeyden SEM görüntüleri kaydedilmiştir.



Şekil 4.8. Silikon alttaş üzerine damlatılan MXene/su kolloidinin SEM fotoğrafı

Şekil 4.8 incelendiğinde MXene yapılarının farklı boyutlarda iki boyutlu tabakalardan meydana geldiği açıkça görülmektedir. Yoğun bir çözeltiden numune hazırlandığı için tabakalar üst üste binmiş şekilde görülmektedir.

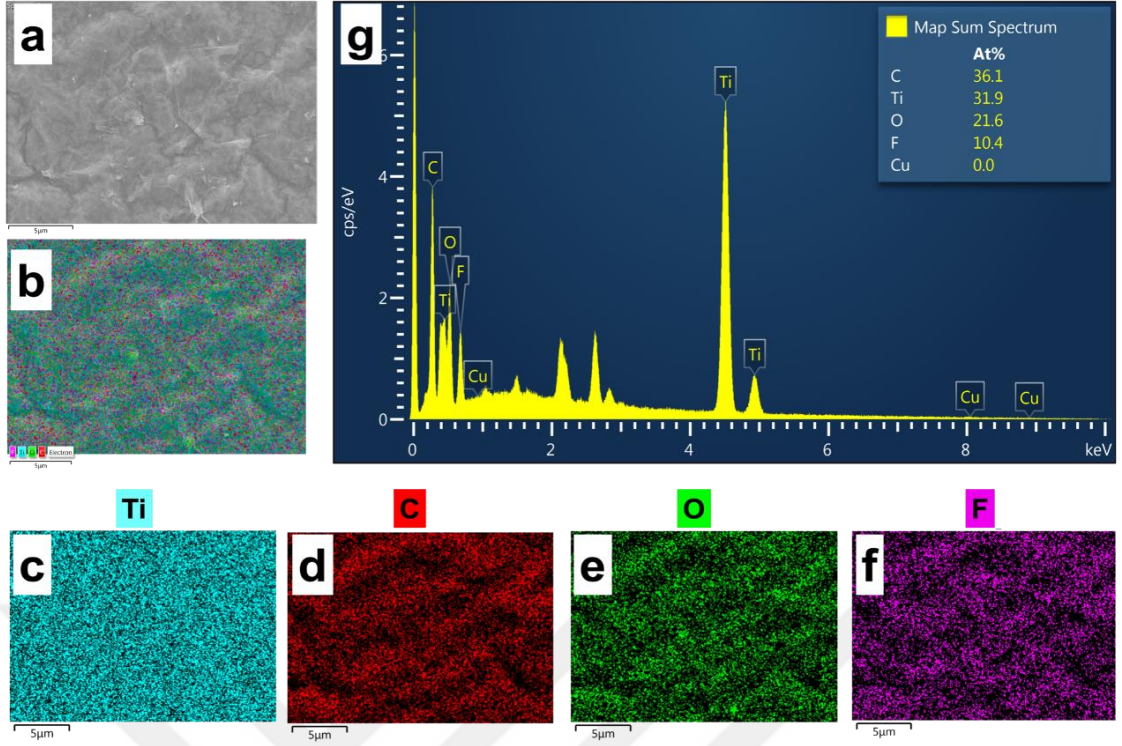
Aynı zamanda 2B MXene filmlerinin yüzey ve kesit alanlarını ve elementel dağılımı incelemek için SEM ve EDX analizleri gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.9’da MXene film yüzeyinden ve kesitinden alınmış görüntüler verilmektedir.



Şekil 4.9. a- c) MXene film yüzeyinden farklı bölgelerden kaydedilmiş MXene SEM fotoğrafları b) a şıkında verilen d) b şıkında SEM fotoğrafında yüzeydeki tabakaların kabaca işaretlenmiş hali, e-f) farklı bölgelerden çekilmiş kesit SEM görüntüleri

Şekil 4.9’da film yüzeyinde farklı bölgelerden kaydedilen görüntüler incelendiğinde MXene tabakalarının yüzeyde konumlandığı görülmekte ve Şekil 4.9b ve d fotoğraflarında bu tabakaları belirtmek için renkli çerçeveler içine alınmıştır. Şekil 4.9e-f’de ise MXene filminin kesit yüzeyinin farklı bölgelerinden kaydedilmiş olan kesit alan görüntüleri verilmiştir. Kesit alan görüntüleri incelendiğinde MXene tabakalarının meydana getirdiği tabakalı yapı net bir şekilde görülmektedir (Sevilla ve Mokaya, 2014).

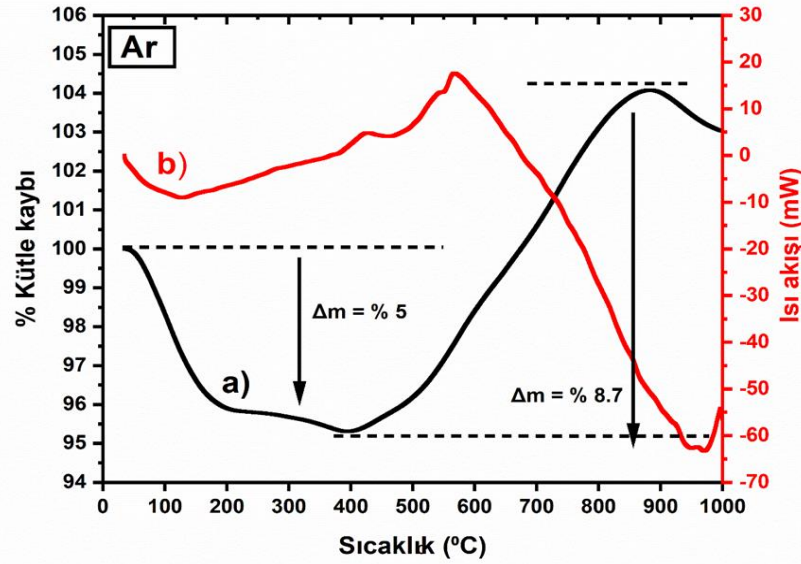
MXene tabakalarının yüzeyindeki fonksiyonel grupları incelemek ve yüzeyde bulunana elementleri %at. olarak dağılımını görmek amacıyla EDX analizi gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.10’da SEM-EDX elementel haritalama fotoğrafları ve EDX spektrumu verilmiştir.



Şekil 4.10. a) MXene film yüzeyine ait SEM görüntüsü, yüzeyi oluşturan elementlerin renklendirilmesi ile elde edilen b) genel dağılım, c) Ti, d) C, e) O, f) F elementlerinin EDX haritalama görüntüleri (turkuaz: Ti; kırmızı: C; yeşil: O ve pembe: F elementleri) ve g) EDX spektrumu

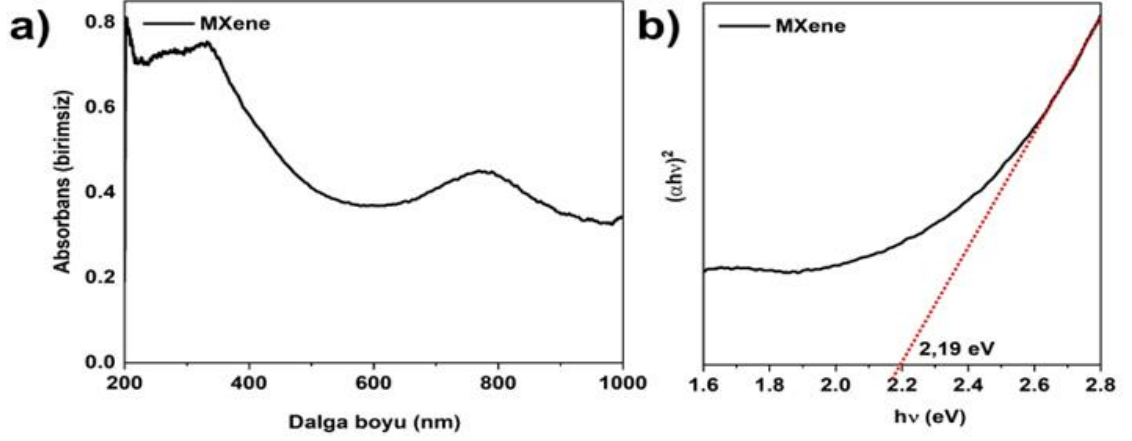
MXene filminin yüzeyindeki elementlerin dağılımını incelemek amacıyla Şekil 4.10a'da verilen yüzeye odaklanılmış ve yüzeyde bulunan elementler Ti, C, O ve F elementleri sırasıyla turkuaz, kırmızı, yeşil ve mor olacak şekilde renklendirilerek hem genel dağılımı (Şekil 4.10b) hem de elementlerin yüzeyde bireysel dağılımları fotoğraflandırılmıştır (Şekil 4.10c-f). Fotoğraflardan da açıkça görüleceği gibi MXene tabakalarını oluşturan elementler yüzeyde homojen bir şekilde dağılmaktadır. MXene filminin yüzeyinde bulunan elementlerin %at. olarak dağılımlarına ait EDX spektrumu ise Şekil 4.10g'de gösterilmektedir. Şekil 4.10g'deki dört güçlü pik C, Ti, O ve F' ye aittir ve yüzeyde sırasıyla %36,1, %31,9, %21,6, %10,4 oranında dağılmaktadırlar. 2-3 keV arasında görülen üç pik sırasıyla Al, Cl ve Au elementlerine aittir. Au görüntü kalitesini arttırmak için yüzeye kaplandığından ve Al ve Cl ise %at olarak sırasıyla 0,2 ve 0,1 oranında olduğu için ihmal edilerek spektrumdan ve haritalama fotoğrafından çıkarılmıştır. Al yüzeyde başlangıç maddesinden kalan bir safsızlık ve Cl ise sentez ortamından veya yıkama kaynaklı kalan bir safsızlık olarak değerlendirilmiştir. Ayrıca yüzeydeki O elementinin yüzdesel olarak fazlalığı sentezlenen MXene yüzey sonlandırıcı gruplarının çoğunun O elementi olduğunu göstermektedir (Zhang ve diğ., 2017).

MXene filminin 25–1000°C aralığında argon atmosferinde termal davranışı incelenmiş ve Şekil 4.11’de gösterilmiştir. Şekil 4.11a’da gösterilen TGA eğrisinden, MXene’in yapısındaki kütle değişiminin üç aşamadan meydana geldiği açıkça görülebilir. İlk aşamada ~350 °C’ye kadar olan %5’lik kütle kaybı eş zamanlı olarak su ve kısmi yüzey fonksiyonel gruplarının kaybı meydana gelir. İkinci aşamada ~ 800 °C’ye kadar olan kütledeki %8,7 ’lik bir artış ise MXenlerin oksidasyonundan kaynaklanmakta ve bu durum Şekil 4.11b’de gösterilen MXene ait DSC eğrisinde 970 °C’de bulunan geniş bir ekzotermik pike karşılık gelmektedir. Son aşamada ise MXene’in yapısında bozulmaya ve TiO₂ ve TiC fazlarının oluşumuna atfedilen katmanlı yapının tahrip olması eşlik eder. Ayrıca literatürde MXeneler için, yüksek sıcaklıkların (>350 °C) hem oksidasyonu hem de bozunmayı hızlandırdığı açıkça bildirilmiştir (Sang ve diğ., 2016).



Şekil 4.11. MXene filmine ait 25–1000 °C aralığında argon atmosferinde elde edilen a) TGA, b) DSC grafikleri

MXene’nin, optik özellikleri UV-vis absorpsiyon spektroskopisi ile incelenmiştir. MXene’nin bant boşluğu ise Tauc yöntemi ile hesaplanmıştır. Şekil 4.12’de MXene tabakalarının UV-vis. absorpsiyon spektrumu ve E_g hesaplamasına ait grafikler verilmiştir.



Şekil 4.12. MXene tabakalarının a) UV-vis. absorpsiyon spektrumu ve b) Eg hesaplaması

MXene UV- vis absorpsiyon spektrumunda UV bölgeyi kapsayan ve 270 nm ve 330 nm arasında bir omuz oluşturan pik ile görünür bölgenin 650 nm ile 900 nm arasını kapsayan bir pike sahip olduğu görülmektedir. 270-330 nm civarında olan omuz şeklinde olan pikin küçük MXene tabakaların absorpsiyonundan kaynaklandığı bilinmektedir. Görünür bölgedeki geniş pik ise büyük MXene tabakalarından kaynaklanan absorpsiyonu ifade etmektedir. MXene tabakalarının bant boşluğu değeri Tauc metodu kullanılarak $(\alpha h\nu)^2$ karşı $h\nu$ grafiğinden okunmuştur. Şekil 4.12b’de görüldüğü Eg değeri 2,19 eV hesaplanmıştır. Bu sonuç literatürde yapılan çalışmalarda MXene için hesaplanan Eg değerleriyle de uyumludur (Gogotsi ve Anasori, 2019).

4.2. MXene Filmlerinin Elektriksel Özellikleri

MXenelerin enerji depolama, sensörler, elektromanyetik kalkanlama gibi alanlardaki performansı doğrudan elektriksel iletkenlikle ilgilidir ve bu nedenle MXene’in metalik iletkenliğini daha da arttırmak oldukça önemlidir. Küçük MXene parçacıklarının ($<1 \mu\text{m}$) iyon difüzyon yoluyla iyonik iletkenlik sağladığı ancak elektriksel iletkenliğin büyük MXene parçacıklarına göre daha düşük olduğu sonucuna ulaşılmıştır (Eskizeybek, 2018; Kayali ve diğ., 2018). Farklı ortalama boyutlarına sahip karışımlardan elde edilen film mühendislik malzemelerin elektriksel iletkenliği ve elektrokimyasal performansı, yapı taşı olan MXene tabakalarının boyutu arttıkça arttırmaktadır (Uzun ve diğ., 2019).

MXene'nin elektrik iletkenliği, aşındırma koşullarına da büyük ölçüde bağıdır. Bu değişkenler esnek bir MXene filmi için çok katmanlı bir MXene filminin iletkenliğini 1 S cm^{-1} 'den $15\,000 \text{ S cm}^{-1}$ 'e kadar değiştirebilir (Shayesteh Zeraati ve diğ., 2021a). Genellikle, $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 'in hazırlanması için iki HF bazlı aşındırma protokolü kullanılır: doğrudan hidroflorik (HF) aşındırma ve yerinde HF oluşturma yöntemi. Genellikle, yerinde HF oluşumu (ve özellikle de Minimal Yoğun Katman Delaminasyonu (MILD), doğrudan HF aşındırma yaklaşımıyla karşılaştırıldığında daha büyük yanal boyutlara, daha az kusura ve daha yüksek elektrik iletkenliğine sahiptir (Shayesteh Zeraati ve diğ., 2021a). Lipatov ve diğ., (2021) geliştirilmiş bir sentez yöntemiyle hazırlanan yüksek kaliteli tek katmanlı $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ tabakalarının elektriksel ölçümlerini gerçekleştirmişler ve bunların $11\,000 \text{ S cm}^{-1}$ 'e kadar elektriksel iletkenlik gösterdiklerini bulmuşlardır. Zhang ve diğ., (2020) büyük MXene tabakaları içeren güçlü ve yüksek iletkenliğe sahip saf MXene filmlerinin üretimi için ölçeklenebilir bir yöntem ile sentezledikleri 214 nm kalınlıkta saf MXene için $15\,100 \text{ S cm}^{-1}$ elektrik iletkenlik değeri elde etmişlerdir. Oh ve diğ., (2022) yaptıkları çalışmada MXenlerin üretim verimini arttırmak amacıyla, yüksek kaynama noktasına sahip çözücü olarak dimetil-sülfoksit, dağlayıcı olarak NH_4HF_2 , asit olarak $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ ve ara katkı maddesi olarak NH_4PF_6 'dan oluşan susuz bir aşındırma çözeltisi kullanmışlardır. Ti_3AlC_2 MAX kristallerinin aşındırılmasını ve delaminasyonunu hızlandırmak için reaksiyon sıcaklığı $100 \text{ }^\circ\text{C}$ 'ye kadar artırmışlardır. Sonuç olarak, aşındırma reaksiyonu $100 \text{ }^\circ\text{C}$ 'de 4 saatte tamamlanmış ve 8200 S cm^{-1} değeriinde elektrik iletkenlik ve %70'in üzerinde verime sahip yüksek kaliteli tek katmanlı $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ üretmişlerdir. Shayesteh Zeraati ve diğ., (2021) ise ilk kez yüksek kaliteli MXene tabakalarını sentezleyen bir "Buharlaştırılmış Azot" Minimal Yoğun Katman Delaminasyonu (EN-MILD) sentez yaklaşımı ile MXene üretimi gerçekleştirmişlerdir. EN-MILD yönteminde asitlerin ve Li iyonların konsantrasyonları dağlama işlemi sırasında sürekli olarak arttırılır. EN-MILD yaklaşımının uygulanmasıyla elektriksel iletkenlik, $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ MXeneleri için bugüne kadar bildirilen en yüksek değeri olan $2,4 \times 10^4 \text{ S cm}^{-1}$ 'e kadar ulaşmıştır (geleneksel MILD sentez yaklaşımı ile iletkenlik değeri yaklaşık olarak $5,8 \times 10^3 \text{ S cm}^{-1}$ ile sonuçlanır). H. Wang ve diğ., (2015) yaptıkları çalışmada 2B MXene Ti_3C_2 nanotabakalarını, Ti_3AlC_2 'nin sulu HF çözeltisi içinde sıvı fazda dağlanması, ardından alkalileştirme ve kalsinasyon yoluyla hazırlamışlardır. İşlem sonrası süreçlerin, MXene Ti_3C_2 'nin elektriksel özelliklerini geliştirmek için 2B nano tabakaların yüzeyindeki fonksiyonel grupları etkili bir şekilde çıkarabildiği bulmuşlardır.

Sonuç olarak, 600 °C'de kalsinasyondan sonra MXene Ti_3C_2 nano tabakaları, işlenmemiş Ti_3C_2 numunelerinininkinden neredeyse üç kat daha yüksek olan 2140 S/cm'lik yüksek bir iletkenlik sergilemiştir.

Tez çalışması kapsamında üretilen MXene filmleri dört noktalı elektriksel iletkenlik ölçümünde yalıtkan bir yüzey üzerine yerleştirilen filme bir düzlem üzerinde eşit aralıklarla sıralanarak ve elektrotlar dört farklı noktadan temas ettirilerek ölçümler alınmıştır. Her bir film için 8 farklı noktadan ölçüm alınmıştır. Bu tez kapsamında kullanılan 0,012 mm kalınlıkta MXene filminin ve elektriksel iletkenlik sonuçları Çizelge 4.1'de verilmiş ve $12\,300 \pm 10\, S\, cm^{-1}$ olarak ölçülmüştür.

Çizelge 4.1. 2B 0,012 mm kalınlıkta MXene filminin Dört Nokta yöntemi ile ölçülen S/cm cinsinden elektriksel iletkenlik sonuçları

Tekrar	Elektriksel İletkenlik (S/cm)×10 ⁴
1	2,4
2	2,84
3	7,34
4	10
5	20,3
6	20
7	19,3
8	20

Literatür verileri ile kıyaslandığında üretilen MXene filmlerinin iletkenlik değerlerinin oldukça yüksek olduğu görülmektedir. Bunun nedeninin partikül boyutlarının büyük olması ve çalışmalar kapsamında üretilen film kalınlığının oldukça düşük olması olarak değerlendirilmektedir.

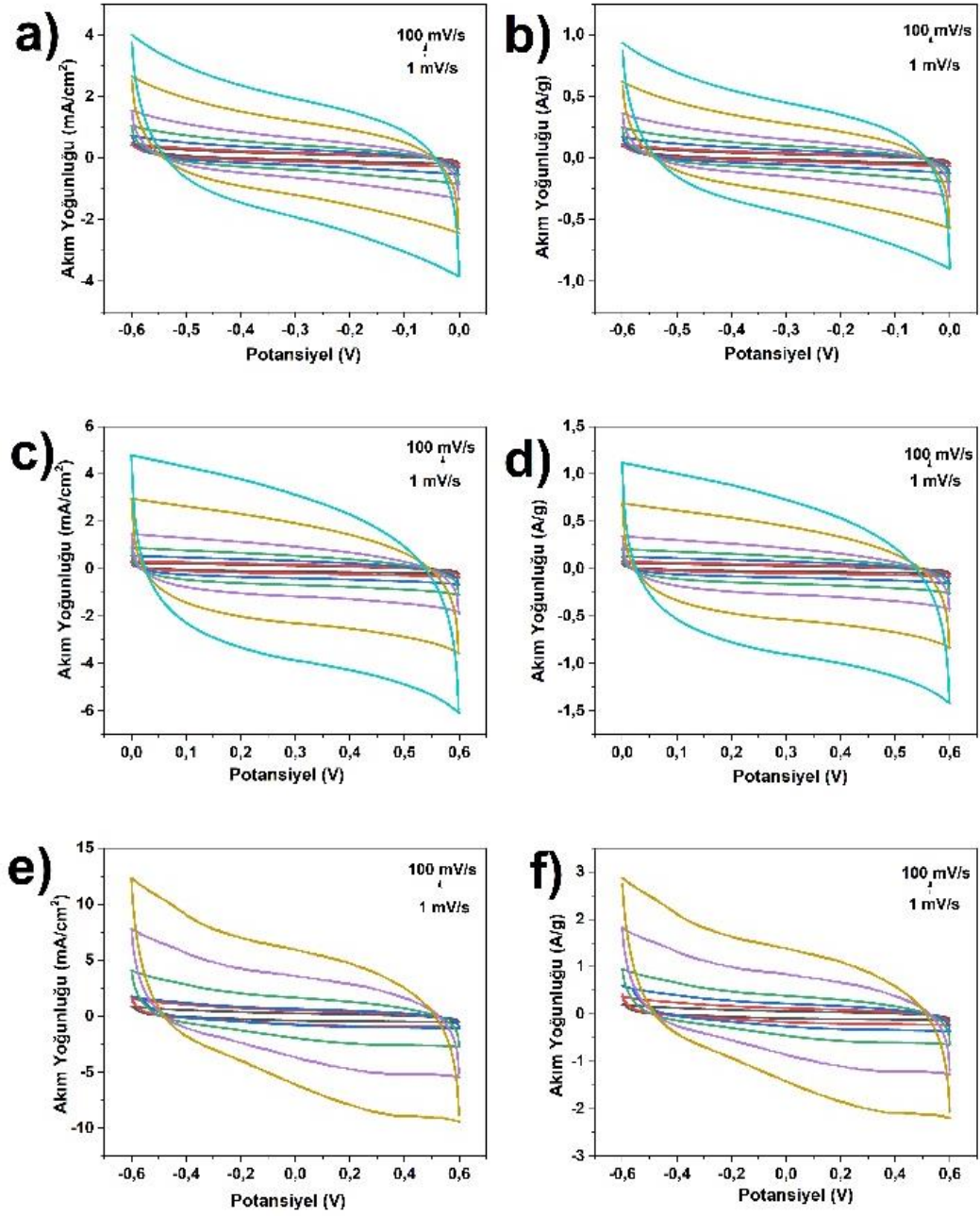
4.3. Elektrokimyasal Karakterizasyonlar

MXene filmlerinin elektrokimyasal karakterizasyonu swagelok hücre kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Bu elektrokimyasal konfigürasyonun ana avantajı, karşıt elektrot potansiyelinin neredeyse sabit olması ve bu nedenle çalışma elektrotunun belli potansiyel aralığındaki davranışının incelenmesine izin vermesidir. Çalışma elektrotu olarak camısı karbon elektrot üzerine yerleştirilmiş 5 mg/ml, 10 mg/ml ve 15 mg/ml olmak üzere 3 farklı derişimde hazırlanan single layer $Ti_3C_2T_x$ filmleri kullanılmış ve 5 mg/ml derişiminde hazırlanan $Ti_3C_2T_x$ filmi $Ti_3C_2T_{x-5}$, 10 mg/ml derişiminde hazırlanan $Ti_3C_2T_x$ filmi $Ti_3C_2T_{x-10}$ ve 15 mg/ml derişiminde hazırlanan

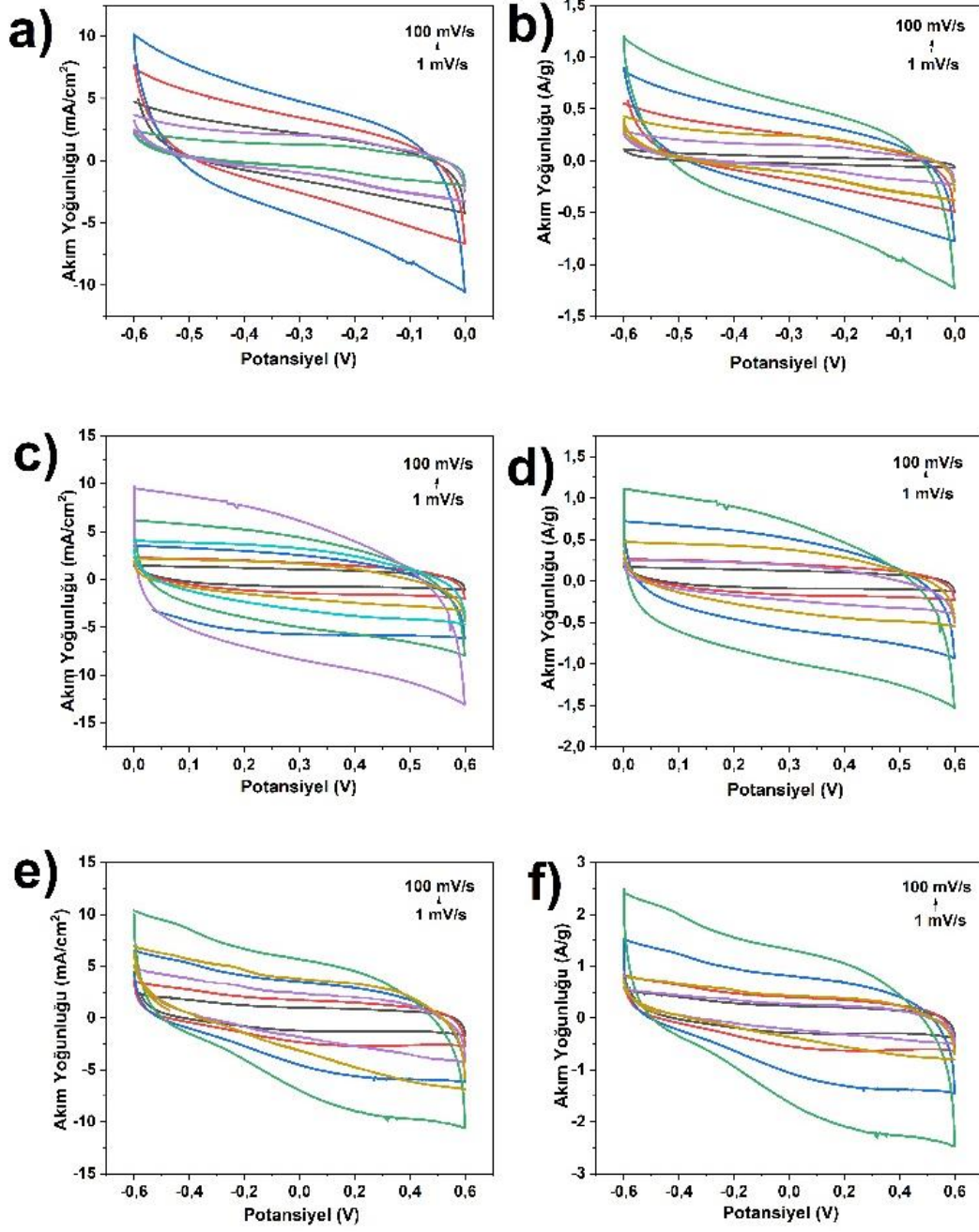
$Ti_3C_2T_x$ filmi $Ti_3C_2T_x-15$ olarak adlandırılmıştır. Her bir derişimde hazırlanan filmler çalışma elektrodu olarak kullanılabilmesi amacıyla 1 mm çapında kesilmiştir. Karşıt elektrot olarak aktif karbon kullanılmıştır. Aktif karbonun (AC) nafion (Sigma Aldrich) ile karışımı hazırlanıp elektrot yüzeyine emdirilmesi ve kurutulması sonucu karşıt elektrot olarak kullanılmıştır. Karşıt elektrot olarak kullanılan AC kaplanmış elektrot ile çalışma elektrodu aralarına 6 mm çapında kesilen Celgard membran konarak swagelok hücrenin her iki yanından karşılıklı olarak sıkıştırılmıştır. Referans elektrot olarak $Hg/Hg_2Cl_2/KCl$ kalomel elektrot kullanılmıştır. Referans elektrot ise hücreye çalışmalarda elektrolit çözeltisi olarak kullanılan elektrolit çözeltisinin hücreye damla damla üst kısımdan eklenmesi ile hücrenin üst açıklığından hücreye entegre edilmiştir.

4.3.1. MXene filmlerinin H_2SO_4 ortamında süperkapasitör performansının incelenmesi

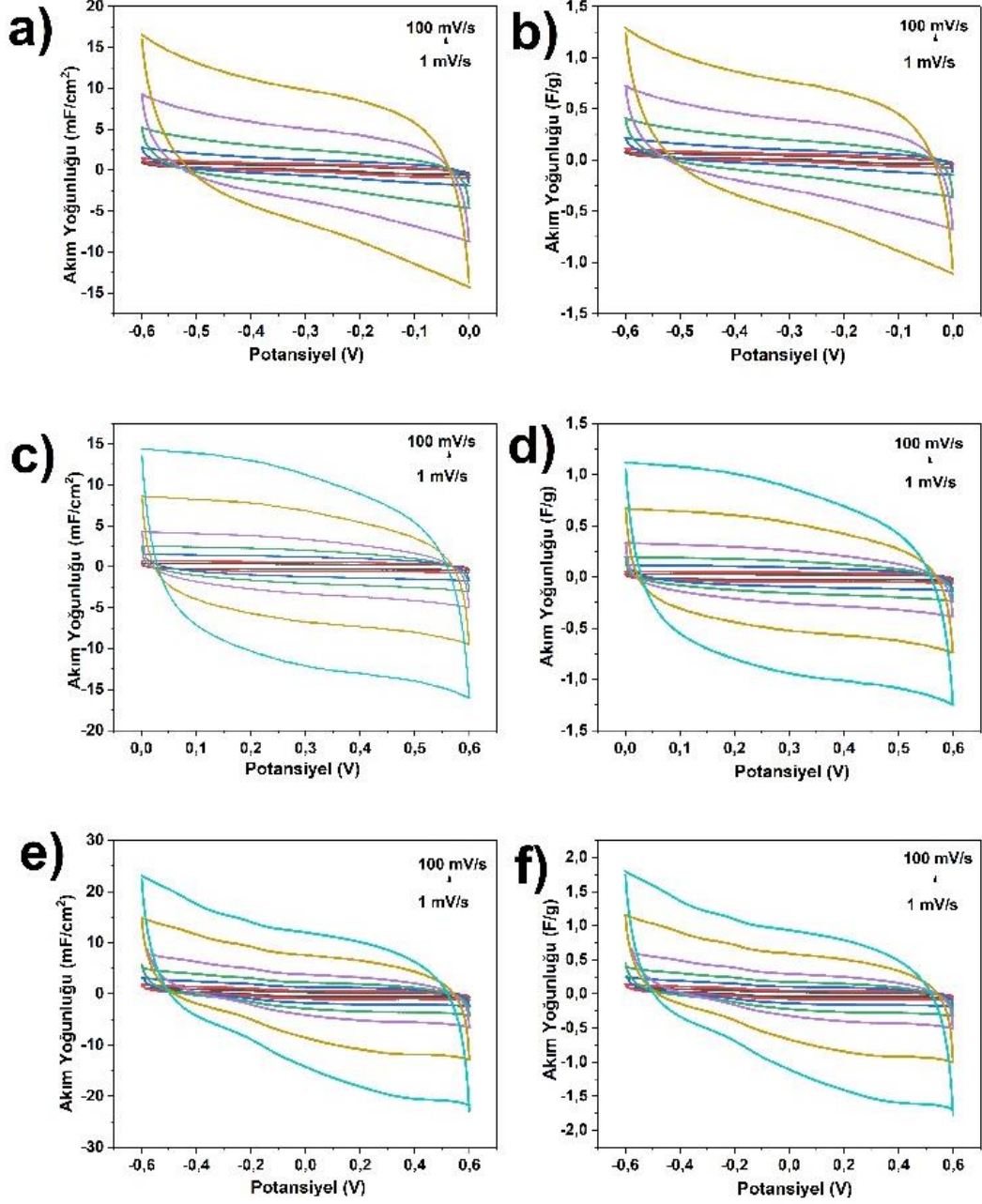
Tez alışması kapsamında üç farklı derişimde sentezlenen (5 mg/ml, 10 mg/ml ve 15 mg/ml) $Ti_3C_2T_x$ filmleri çalışma elektrotu olarak kullanılmış olup literatürde belirtildiğı üzere karşıt elektrodun alanının çalışma elektrotu alanından büyük olması gerektiğinden 1 mm çapında kesilmiş ve her bir film için 1 mV/s, 2 mV/s, 5 mV/s, 10 mV/s, 20 mV/s, 50 mV/s, 100 mV/s, 200 mV/s ve 500 mV/s hızlarında ve -0,4-0, -0,6-0, 0-0,4, 0-0,6, -0,4-0,4 ve -0,6-0,6 potansiyel tarama aralıklarında akımlar hem mA/cm² hem de A/g olacak şekilde voltamogramlar kaydedilmiştir. 1 mm çapındaki $Ti_3C_2T_x$ filmlerinin alanı 0,07 cm² olup, ağırlıkları $Ti_3C_2T_x-5$ için 0,3 mg, $Ti_3C_2T_x-10$ için 0,6 mg ve $Ti_3C_2T_x-15$ için 0,9 mg'dır.



Şekil 4.13. $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x-5$ filmi için 1-100 mV/s hızlarında a,b) -0,6-0 arası, c,d) 0-0,6 arası, e,f) -0,6-0,6 potansiyel aralıklarında elde edilen alansal ve gravimetrik voltamogramlar



Şekil 4.14. $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x-10$ filmi için 1-100 mV/s hızlarında a,b) -0,6-0 arası, c,d) 0-0,6 arası, e,f) -0,6-0,6 potansiyel aralıklarında elde edilen alansal ve gravimetrik voltamogramlar



Şekil 4.15. $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x\text{-15}$ filmi için 1-100 mV/s hızlarında a,b) -0,6-0 arası, c,d) 0-0,6 arası, e,f) -0,6-0,6 potansiyel aralıklarında elde edilen alansal ve gravimetrik voltamogramlar

Şekil 4.13-4.15, aynı elektrolitte çalışılan $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x\text{-5}$, $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x\text{-10}$, $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x\text{-15}$ filmleri $1\text{-}100\text{ mV s}^{-1}$ arasında kaydedilen deneysel döngüsel voltamogramlarını göstermektedir. Hız değerleri arttıkça voltamogramlarda görülen dikdörtgen yapının dairesel yapıya kayması ve fazla miktarda denenen hız parametrelerine ait voltamogramların hepsi çizildiğinde voltamogramların açıkça seçilememesinden dolayı grafiklerden 200 ve 500 mV/s hızları çıkarılmıştır.

Voltamogramlar incelendiğinde, pozitif potansiyel aralığında dairesel-dikdörtgen özelliği gözlenirken negatif bölgede daha dikdörtgen yapısında voltamogramlar elde edilmiştir.

CV'lerin önemli bir özelliği de artan potansiyel tarama oranları ile anodik pik potansiyellerinin daha yüksek potansiyele kaymasıdır. CV'lerde artan potansiyel tarama hızıyla birlikte pik kayması, elektrotun içsel elektrokimyasal kinetiğini yavaşlatmaya veya ohmik sınırlamaya bağlanabilir, çünkü potansiyel tarama hızının artması akımda bir artışa neden olur. Ayrıca katodik pikler için böyle bir davranışın gözlenmediğini fark edilmiş, bu da indirgeme işlemindeki kinetik sınırlamaların kaynağının anodikten farklı olduğunu göstermektedir (Lukatskaya ve diğ. 2015). Ayrıca -0,6-0,6 potansiyel aralığında bir çift redoks piki gözlenmiş ve bu durumun da $Ti_3C_2T_x$ 'in asidik elektrolitte interkalasyonu pseudokapasitif enerji depolama mekanizmasını göstermesinden kaynaklandığı düşünülmektedir. Ayrıca elde edilen voltamogramlardan hesaplanan kapasitans değerleri Çizelge 4.2'de gösterilmiştir.

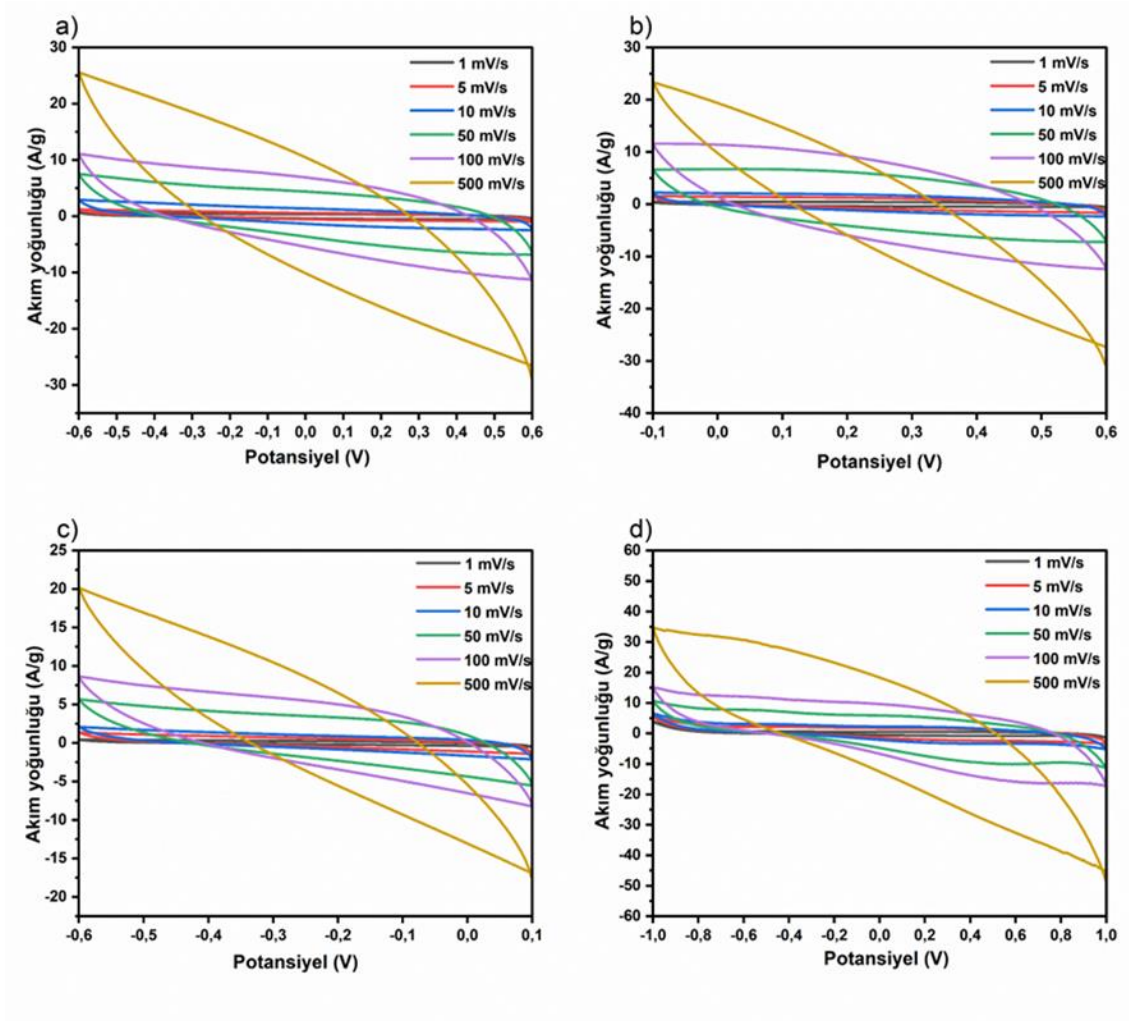
Çizelge 4.2. $Ti_3C_2T_x$ -5, $Ti_3C_2T_x$ -10, $Ti_3C_2T_x$ -15 filmlerinin ve farklı tarama hızlarında (1-500 mV/s) ve potansiyel aralıklarında elde edilen voltamogramlardan hesaplanan alansal ve gravimetrik kapasitans değerleri

Potansiyel Aralığı (V)	Potansiyel Tarama Hızı (V/s)	Kapasitans (mF/cm ²)			Kapasitans (F/g)		
		5 mg/ml	10 mg/ml	15 mg/ml	5 mg/ml	10 mg/ml	15 mg/ml
0 ile -0,4	0.001	82.5	410	220	19.12	96.25	17.13
	0.002	70.62	431.88	181.25	16.5	100	14.38
	0.005	59	295.75	137.5	13.75	69	10.75
	0.01	51.62	226.63	116.25	12	59.12	9
	0.02	44.56	206.69	96.25	10.37	48.12	7.5
	0.05	35.65	157.22	80.5	8.32	36.75	6.25
	0.1	29.46	117.75	69.25	6.87	27.37	5.37
	0.2	24.11	78.75	52.44	5.6	18.12	4.06
	0.5	15.47	9.5	31.43	3.6	8.9	2.45
0 ile 0,4	0.001	83.75	606.25	225	82.5	141.25	17.5
	0.002	72.5	523.12	225	79.45	121.87	17.5
	0.005	60.25	510	175	75.68	117.5	13.75
	0.01	53	313.75	147.5	65.2	73.25	11.5
	0.02	44.56	264.19	125	50.1	61.62	9.75
	0.05	35.75	212.5	103.37	37.2	49.57	8.05
	0.1	30.13	164.75	79.85	25.12	38.44	6.25
	0.2	25	111	69.12	20.63	25.87	5.37
	0.5	17.45	50.6	41.65	18.56	11.75	3.22
0 ile -0,6	0.001	89.17	422.42	262.5	20.83	80.55	20.42
	0.002	66.67	410.23	220.83	15.63	71.25	16.67
	0.005	48.67	333.33	189.83	11.33	78.17	14.67
	0.01	38.75	285.13	105	9	64.42	8.17
	0.02	30.75	161.5	82.33	7.17	49.67	6.4
	0.05	22.67	124.42	73.33	5.28	37.67	5.7
	0.1	17.88	91.17	53.63	4.17	29	4.17
	0.2	14.01	60.15	45.88	3.27	21.25	3.86
	0.5	9.9	50.18	33.87	2.31	11.25	2.89
0 ile 0,6	0.001	112.5	762.5	291.67	26.25	177.5	22.5
	0.002	84.17	667.92	259.17	19.58	155.83	20.17
	0.005	66	715.33	207.5	15.33	166.67	16.67
	0.01	55.83	401.7	176.67	13.08	93.67	13.75
	0.02	47.08	319.58	145.83	11	74.58	11.25
	0.05	37.33	250.67	117.83	8.73	58.5	9.17
	0.1	30.67	204.25	99.5	7.14	47.67	7.75
	0.2	24	155.17	80.71	5.6	36.21	6.3
	0.5	16.55	86.4	134.08	3.87	20.15	4.17
-0,4 ile 0,4	0.001	134.06	759.37	312.5	31.25	176.87	23.75
	0.002	100	536.87	243.75	23.44	147.18	18.75
	0.005	90.25	487	215	21	113.75	16.63
	0.01	78.12	385.75	174.38	18.25	90	13.56
	0.02	66.25	304.56	143.12	15.47	71.06	11.12
	0.05	55	233.25	116.12	12.81	54.42	9.05
	0.1	45.33	186.25	99.31	10.58	43.44	7.75
	0.2	36.44	150.34	81.09	8.5	35.06	6.3
	0.5	25.65	88.92	56.1	6	20.62	4.4
-0,6 ile 0,6	0.001	142.5	933.33	333.33	45.67	437	25.84
	0.002	111.92	867.08	243.75	34.86	202.08	26.04
	0.005	81.25	697.25	215	25.8	162.5	21
	0.01	65.25	543.75	174.4	20.4	126.92	17.33
	0.02	53.79	426.85	143.12	19.8	99.58	13.04
	0.05	43.16	312.33	116.12	17.4	72.92	11.25
	0.1	30.97	248.21	99.32	15.65	57.92	9.17
	0.2	25.35	187.67	81.09	10.3	43.77	7.56
	0.5	20.18	111.46	56.1	7.8	26	5.37

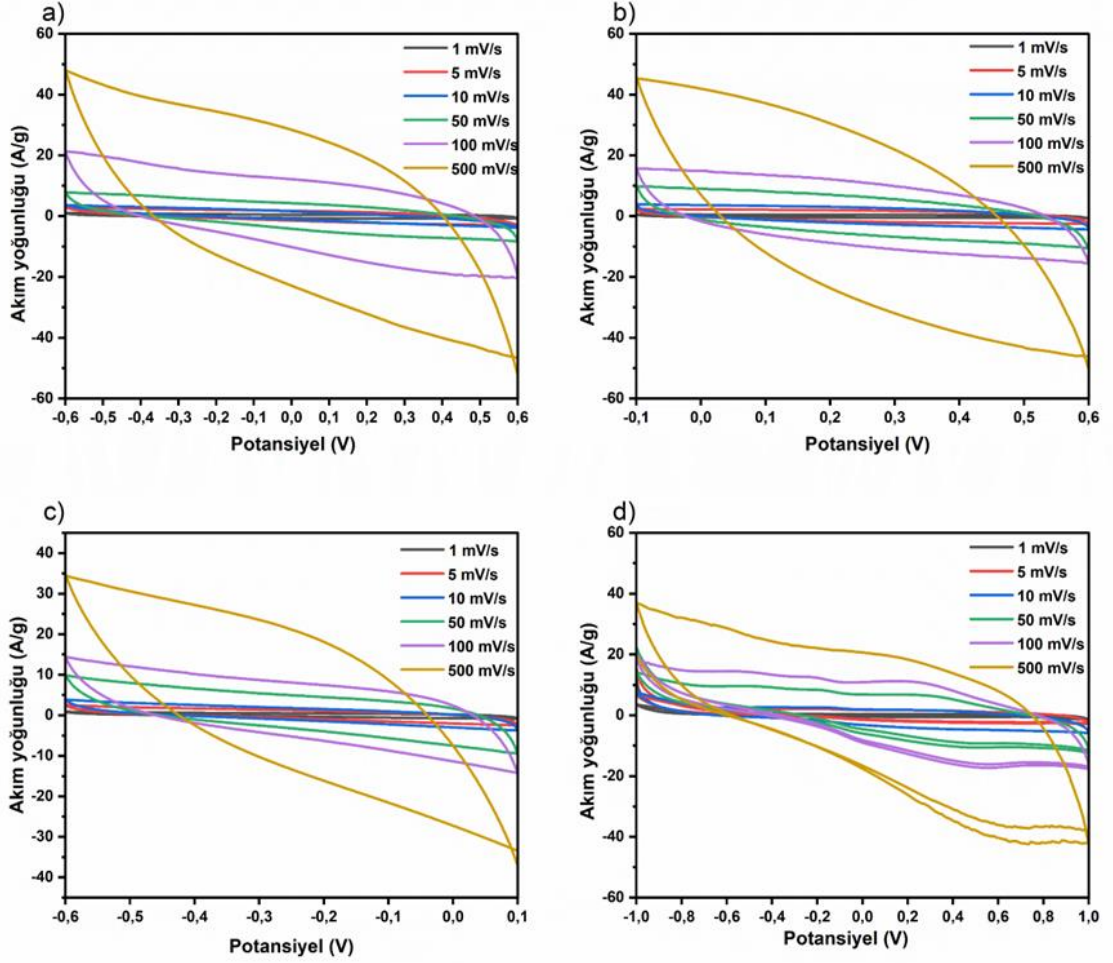
Çizelge 4.2 incelendiğinde, en yüksek kapasitans değerlerinin düşük tarama hızlarında elde edildiği görülmektedir. $Ti_3C_2T_x-5$ filmde 1 mV/s tarama hızında elde edilen alansal kapasitans değerleri 82-142 mF/cm² iken, gravimetrik kapasitans değerleri 20-82 F/g aralığındadır. $Ti_3C_2T_x-10$ filmde 1 mV/s tarama hızında elde edilen alansal kapasitanslar 410- 933 mF/cm² arasında ve gravimetrik kapasitanslar 80- 216 F/g arasındadır. $Ti_3C_2T_x-15$ filminde 1 mV/s tarama hızında elde edilen alansal kapasitans değerleri 220-333 mF/cm² iken gravimetrik kapasitans değerleri 17-25 F/g arasındadır. Bu sonuçlar, $Ti_3C_2T_x-10$ filminde bu kadar düşük özgül yüzey alanlı elektrotlar için literatürle kıyaslandığında oldukça yüksek değerlerdir (Wang ve diğ. 2016, Zhan ve diğ. 2017). Film kalınlığının artmasının belli bir noktadan sonra kapasitansta önemli düşüşe sebep olduğu görülmüştür. Ghidiu ve ark (2014) yaptıkları çalışmada $Ti_3C_2T_x$ film kalınlığının 5'ten 75 µm'ye yükseldiğinde kapasitans değerinin ~900'den ~370 F/cm³e düştüğü gözlemlenmiştir. Bu durum kısmen daha büyük bir kalınlıkta daha açık bir yapıya sahip daha düşük bir paketleme yoğunluğuna atfedilir ve bu da elektrot morfolojisinin MXenelerin performansı için önemini gösterir.

En yüksek alansal ve gravimetrik kapasitans değerleri 10 mg/mL derişiminde hazırlanan MXene filmi ile elde edildiğinden çalışmalara 10 mg/mL derişimindeki MXene filmi ile devam edilmiştir. Bütün çalışmalarda aynı kalınlıkta MXene filmi kullanılmıştır. MXene filmlerinin kapasitif performansı asidik (1 M ve 3 M H₂SO₄), bazik (1 M ve 3 M KOH) ve nötral elektrolit ortamlarında (1 M ve 3 M MgSO₄) çalışılmıştır. Bu üç elektrolit arasında H₂SO₄ en küçük katyon H⁺ ile asidik, KOH daha büyük K⁺ iyonu ile alkalidir ve MgSO₄ iki değerlikli Mg⁺² iyonu ile nötr bir elektrolittir. Bu üç elektrolit, MXene bazlı enerji depolama sistemindeki elektrolitlerin rolünü incelemek için seçilmiştir, çünkü MXene tabakalarının elektrokimyasal özelliklerinin büyük ölçüde elektrolit tipine bağlı olduğu bilinmektedir.

MXene filmlerinin asidik ortamdaki elektrokimyasal davranışı H₂SO₄ ortamında aktif karbon nafion karışımı (1:3) karşıt elektrot, 1 mm çapında kesilmiş 10 mg/mL derişimindeki MXene filmi çalışma elektrodu ve kalomel referans elektrotu ile üç elektrotlu swagelok hücrede incelenmiştir. Şekil 4.16 ve Şekil 4.17'de farklı potansiyel tarama hızlarında ve potansiyel aralıklarında 1 M ve 3 M H₂SO₄ elektrolit varlığında kaydedilmiş CV'ler verilmektedir.



Şekil 4.16. MXene filmi için 1-500 mV/s hızlarında a) -0,6-0,6 arası, b) -0,1-0,6 c) -0,6-0,1 ve d) -1,0 – 1,0 potansiyel aralıklarında 1 M H₂SO₄ elektrolit çözeltisi kullanılarak elde edilen voltamogramlar



Şekil 4.17. MXene filmi için 1-500 mV/s hızlarında a) -0,6-0,6 arası, b) -0,1-0,6 c) -0,6-0,1 ve d) -1-1 potansiyel aralıklarında 3 M H₂SO₄ elektrolit çözeltisinde elde edilen voltamogramlar

3 M H₂SO₄ (Şekil 4.17) elektrolitinin voltamogramları, 1 M H₂SO₄ (Şekil 4.16) elektrolitine kıyasla daha dikdörtgenimsi şekli vermiştir ve CV profilleri, tarama hızının artmasıyla birlikte belirgin bir bozulma göstermemekte ve mükemmel yüksek performans sergilemektedir.

Literatürde, MXene elektrotlarının bazik ve nötr elektrolitlerden farklı bir yük depolama mekanizmasının bir sonucu olarak, mükemmel hız performanslarıyla birlikte H₂SO₄ elektrolitinde en yüksek kapasitansı gösterdiği (Dall'Agnese ve diğ., 2014), H₂SO₄ elektrolitinde CV grafikleri, geniş redoks pikleriyle dikdörtgenimsi şekil gösterdiği (Dall'Agnese ve diğ., 2014) belirtilmektedir. Bu durum pseudokapasitif davranışın varlığının işareti olarak yorumlanmıştır.

Voltamogramlar incelendiğinde, pozitif potansiyel aralığında dairesel-dikdörtgen özelliği gözlenirken negatif bölgede daha dikdörtgen yapısında voltamogramlar elde edilmiştir.

CV'lerin önemli bir özelliği de artan potansiyel tarama hızları ile anodik pik potansiyellerinin daha yüksek potansiyele kaymasıdır. CV'lerde artan potansiyel tarama hızıyla birlikte pik kayması, elektrotun içsel elektrokimyasal kinetiğini yavaşlatmaya veya ohmik sınırlamaya bağlanabilir, çünkü potansiyel tarama hızının artması akımda bir artışa neden olur. Ayrıca katodik pikler için böyle bir davranışın gözlenmediği fark edilmiş, bu da indirgeme işlemindeki kinetik sınırlamaların kaynağının anodikten farklı olduğunu göstermektedir (Panda ve diğ., 2022).

Gravimetrik kapasitans değerleri ile elde edilen voltamogramlardan ise Denklem 4.2 ile hesaplanmıştır (Anasori ve diğ., 2017b).

$$C_g = S/2 \times \Delta U \times v \quad (4.2)$$

Burada C_g , gravimetrik kapasitansı (F/g), ΔU potansiyel aralığını (V), S döngüsel voltamogramların alanını ($A \times V/g$) ve v tarama hızını (V/s) ifade etmektedir (Zhu ve diğ., 2019).

Çizelge 4.3'te Şekil 4.16 ve Şekil 4.17'de verilen CV'ler ve Denklem (4.2) yardımıyla hesaplanmış olan farklı H_2SO_4 elektrolit ortamında elde edilen gravimetrik kapasitans değerleri verilmiştir.

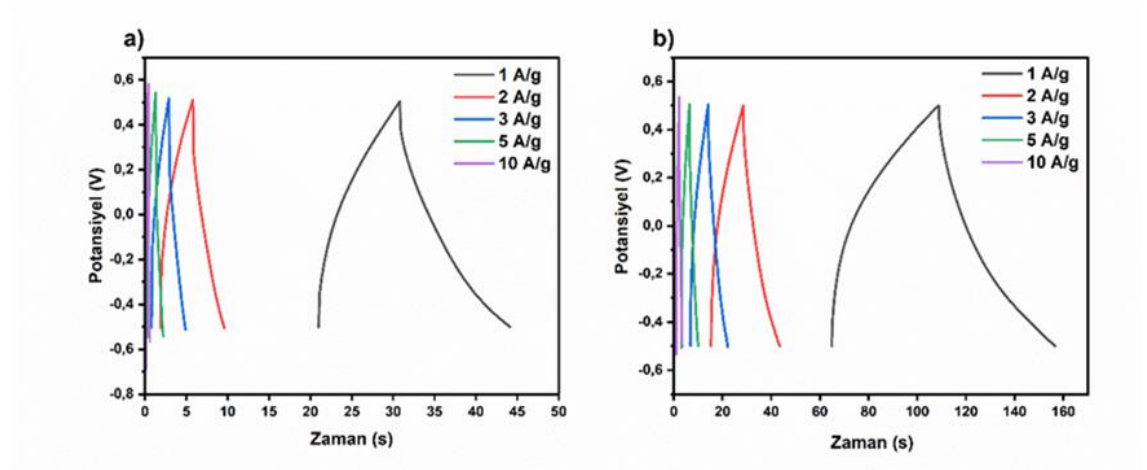
Çizelge 4.3. $Ti_3C_2T_x$ filmlerinin H_2SO_4 ortamında ve farklı tarama hızlarında (1-500 mV/s) ve potansiyel aralıklarında elde edilen voltamogramlardan hesaplanan gravimetrik kapasitans değerleri

Potansiyel Aralığı (V)	Potansiyel Tarama Hızı (mV/s)	Kapasitans (F/g)	
		1M H_2SO_4	3M H_2SO_4
-0,6 ile 0,6	1	325	494
	5	240	258
	10	118	110
	50	68	179
	100	49	80
	500	15	48
-0,1 ile 0,6	1	322	414
	5	167	300
	10	129	217
	50	83	105
	100	58	81
	500	11	40
-0,6 ile 0,1	1	176	358
	5	101	182
	10	80	137
	50	45	76
	100	32	59
	500	9	25
-1,0 ile 1,0	1	437	555
	5	265	267
	10	176	210
	50	90	104
	100	70	81
	500	20	32

Çizelge 4.3 incelendiğinde, en yüksek kapasitans değeri 555 F g^{-1} ile 3 M H_2SO_4 ortamında -1,0 ile 1,0 V potansiyel aralığında 1 mV/s hızda elde edildiği görülmektedir. 1 M H_2SO_4 ortamında ise en yüksek kapasitans değeri aynı potansiyel aralığında 1 mV s^{-1} hızda 437 F g^{-1} 'dir. Ayrıca, artan tarama hızıyla birlikte spesifik kapasitansın azaldığı gözlemlenmiştir; bu, elektrolit iyonlarının elektrokimyasal reaksiyonu daha yüksek tarama hızlarında tamamlaması için yeterli zamanın olmamasından kaynaklanabilmektedir (Syamsai ve diğ., 2017). Elektrolit konsantrasyonu daha yüksek olduğunda iyon geçişi daha kolay ve daha derin olur, bu da daha yüksek kapasitansla sonuçlanır. Ancak konsantrasyonun çok yüksek olması, çözeltinin önemsiz miktarda su hidrasyonu nedeniyle çözelti iyon hareketliliği üzerinde olumsuz bir etkiye sahip olabilir (Murugesan ve diğ., 2023). Kayali ve diğ. (2018) yaptıkları çalışmada 2B tabaka boyutunun MXene elektrotlarının elektrokimyasal performansını önemli ölçüde etkilediğini ve tabaka boyutunun kontrol edilmesiyle elektrotların performansının iyileştirilebileceğini göstermişlerdir ve düşük tarama hızlarında, küçük ve büyük tabakaların bir karışımı kullanılarak üretilen elektrotlar ile sırasıyla yaklaşık 435 F g^{-1} gibi yüksek spesifik gravimetrik kapasitanslar elde edilmiştir.

Mustafa ve diğ., (2022) yaptıkları çalışmada yapısına Au NP'leri dahil edilmiş Ti_3C_2Tx nano tabakaları, $HAuCl_4$ sulu çözeltisini kullanarak sentezlenmiştir. Çözelti, kompozit filmler oluşturmak için vakumla filtrelenmiştir. Daha sonra 3 M H_2SO_4 elektroliti ortamında süperkapasitörde elektrot malzemesi olarak MX/Au filmi kullanılmıştır. 1 M H_2SO_4 'teki saf Ti_3C_2Tx elektrotları ($383,5 \text{ Fg}^{-1}$) ve MX/Au NP'lerle karşılaştırıldığında (697 Fg^{-1}), 3 M H_2SO_4 'teki MXene/Au Np'leri süperkapasitörünün elektrokimyasal özellikleri büyük ölçüde geliştirmiştir. Tang ve diğ. (2018) Ti_3C_2 MXene'i uzun aşındırma süresine maruz bırakarakmışlar ve C atomlarının daha fazla açığa çıkmasıyla MXene tabakalarının delaminasyonunu bulmuşlardır. 216 saatlik aşındırma süresi için kapasite değerinde önemli bir gelişme olmamış 216 saat sonunda kapasitansta önemli bir artışla 5 mV s^{-1} tarama hızında 118 Fg^{-1} değerinde kapasitans değeri elde edilmiştir. Kapasitanstaki artışın, iletkenliği artıran yüksek karbon içeriğine, daha hızlı elektron iletimine ve elektrolitlerin elektrotlara erişimini artıran daha yüksek spesifik yüzey alanına atfedildiği sonucuna varmışlardır. Bu tez çalışmasında ise saf MXene ile bu yüksek gravimetrik kapasitans değerinin üzerinde (555 F/g) kapasitans değerleri elde edilmiştir.

MXene filmlerinin H_2SO_4 ortamındaki elektrokimyasal performansı GCD yöntemi ile de incelenmiştir. Şekil 4.18'de MXene film elektrotun farklı H_2SO_4 derişiminde ve 1 A g^{-1} , 2 A g^{-1} , 3 A g^{-1} , 5 A g^{-1} ve 10 A g^{-1} değerinde elde edilen GCD eğrilerini görülmektedir.



Şekil 4.18. a) 1 M H_2SO_4 , b) 3 M H_2SO_4 ortamında Ti_3C_2Tx filmleri için farklı akım yoğunluklarında GCD eğrileri

Şekil 4.18’de verilen GCD eğrileri neredeyse doğrusaldır ancak eğimlerinde redoks piklerine karşılık gelen hafif bir değişiklik vardır. Bu nedenle MXene elektrotlarının psödokapasitif davranış sergilediği söylenebilmektedir (Pal ve diğ., 2019).

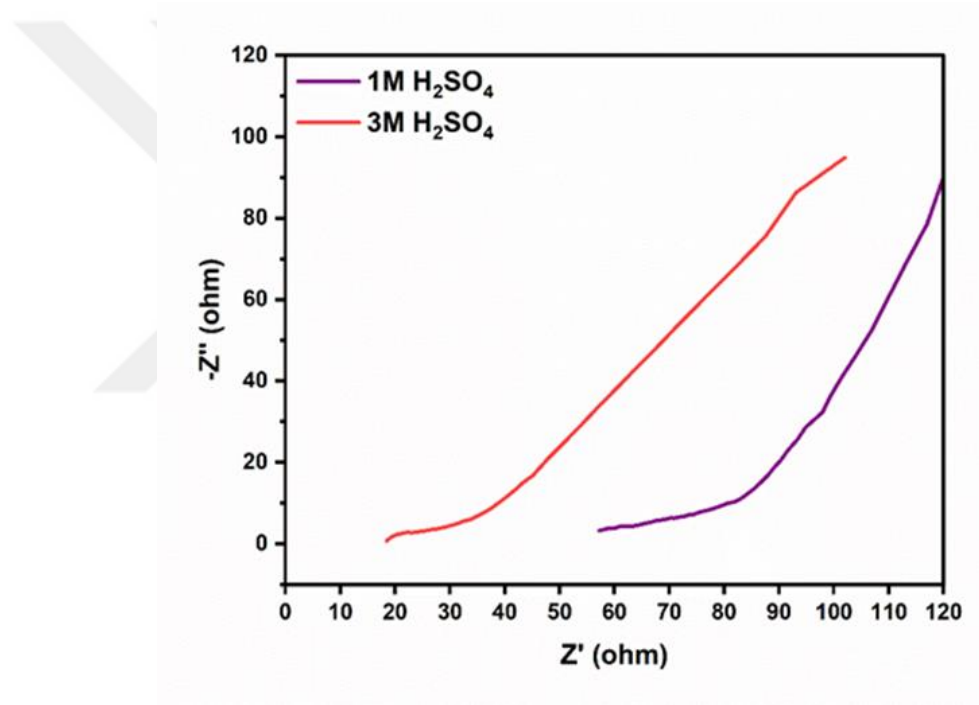
1 M H₂SO₄ elektrolitindeki 1 A/g akım yoğunluğunda deşarj süresi 30 s, 3 M H₂SO₄ elektrolitindeki 1 A/g akım yoğunluğunda deşarj süresi yaklaşık 100 s’dir. Şekil 4.13 incelendiğinde, 3 M H₂SO₄ elektrolitindeki deşarj süreleri 1 M H₂SO₄ elektrolitinden daha uzundur. Elde edilen şarj-deşarj eğrileri, elektrot malzemesinin mükemmel performansını gösteren ve döngüsel voltametri grafikleriyle uyum içinde olup üçgen şeklindedir. Daha yüksek akım yoğunluklarında, elektrolitten yayılan iyonlar erişim kazanmak ve farklı MXene katmanları arasındaki boşlukların derinliklerine kolayca nüfuz etmek için daha uzun zamana sahiptir ve sıkı bir şekilde tutunarak iyi bir şarj-deşarj oranına yol açar (Shao ve diğ., 2018). Bununla birlikte, daha düşük akım yoğunluklarında, MXene tabakalarının farklı katmanları arasındaki boşluklara iyonların rahatça nüfuz etmesi giderek azalır ve elektrolitten yayılan iyonların miktarı çok daha azdır ve en üst katmanda gevşek bir şekilde tutulabilir ki bu durum MXene elektrodunun daha hızlı bir deşarjına yol açmaktadır (Shao ve diğ., 2018).

MXene bazlı asimetric süperkapasitörlerin impedansı, akım toplayıcıların, elektrolitin ve elektrot-elektrolit arayüzlerinin impedansından oluşmaktadır (Zhu ve diğ., 2021b). Dolayısıyla, süperkapasitörler için Nyquist grafiklerinin şekli, üç ana bölümden (yüksek, orta ve düşük frekans bölgeleri) elektrot malzemelerinin doğal özelliğini tanımlamaktadır. Yüksek frekans bölgesinde bir yarım daire ve orta frekans bölgesinde difüzyon empedansına karşılık gelen iki doğrusal bölümden ve elektrotların elektrokimyasal kapasitansı için düşük frekans bölgesinden oluşmaktadır.

MXene filmlerin direnci, 10 kHz ile 0,001 Hz. frekans aralığında 5 mV sinüsoidal sinyalde gerçekleştirilen Nyquist impedans grafiklerine dayanan EIS ölçümleri kullanılarak çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Yüksek frekanslarda iyonlar yalnızca elektrotun dış yüzeyine ulaşabilir, dolayısıyla empedans elektrolit direncine, akım toplayıcı direncine ve elektrotların elektronik direncine bağlıdır. Şematik olarak frekans düştüğünde iyonlar gözeneklerin daha derinlerine ulaşabilir, böylece iyonların gözeneklere difüzyonu nedeniyle direnç artmaktadır. Frekans azaldıkça direncin maksimuma ulaştığı frekansa karşılık gelen diz frekansına ulaşmaktadır. Daha düşük frekanslarda, kapasitif bir davranışa karşılık gelen bir düz çizgi gözlemlenmektedir.

Şekil 4.19, MXene filmleri için H_2SO_4 elektrolit ortamında elde edilen Nyquist grafiklerini göstermektedir.

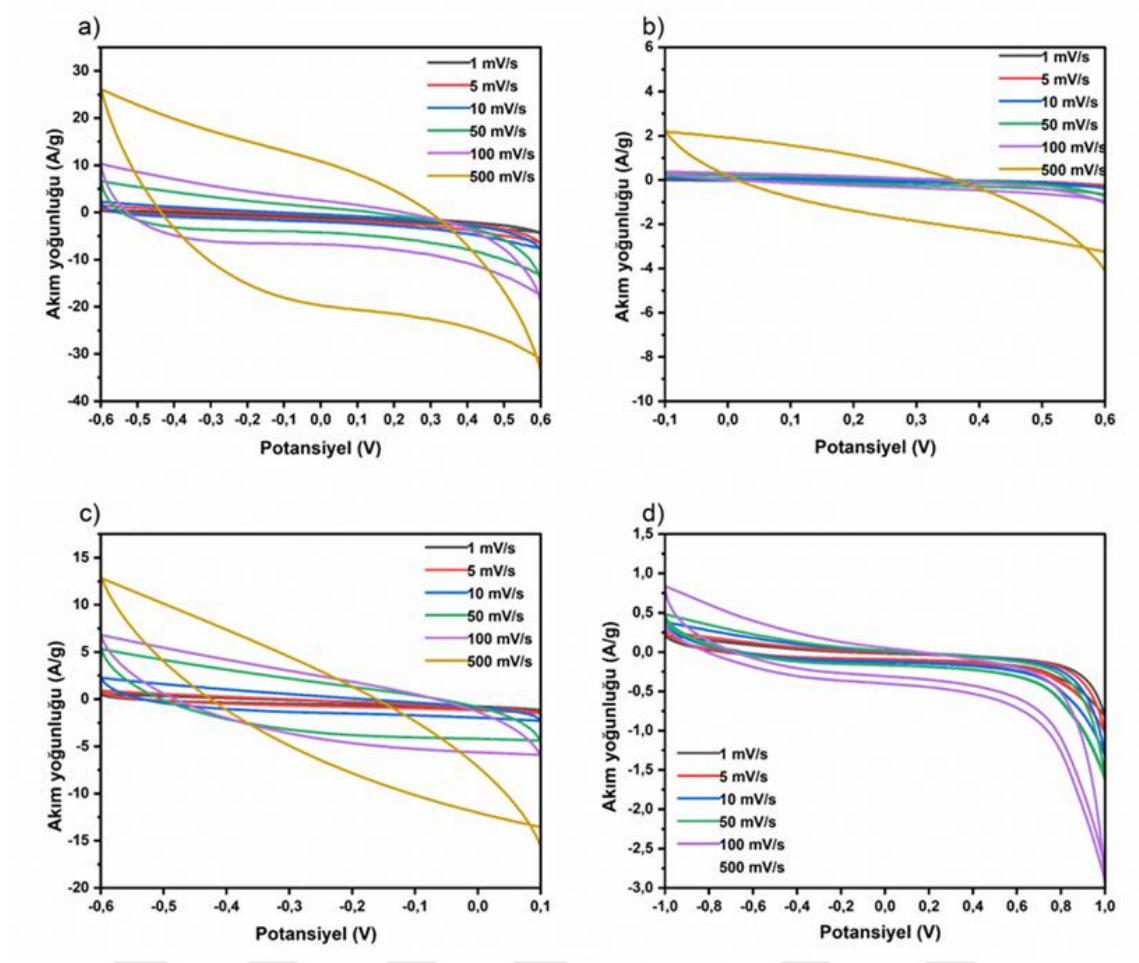
Yüksek frekans bölgesindeki yarım dairenin çapı, elektrot malzemelerinin yük transfer direncine (R_{ct}) karşılık gelir (Zhu ve diğ. 2016, Wang ve diğ. 2016). Şekilde MXene filminin yük transfer ile karşılaştırıldığında 3 M H_2SO_4 elektrolit ortamında direncinin nispeten küçük olduğunu ortaya koymaktadır. Düşük frekans bölgesinde 3 M H_2SO_4 , 1 M H_2SO_4 ortamından daha yüksek Nyquist grafikleri eğimi (~ 10) sergilemiş, bu da MXene filminin 3 M H_2SO_4 elektrolit ortamında daha düşük iyon difüzyon direncine ve daha iyi elektrokimyasal davranışa sahip olduğunu göstermiştir (Wang ve diğ., 2020).



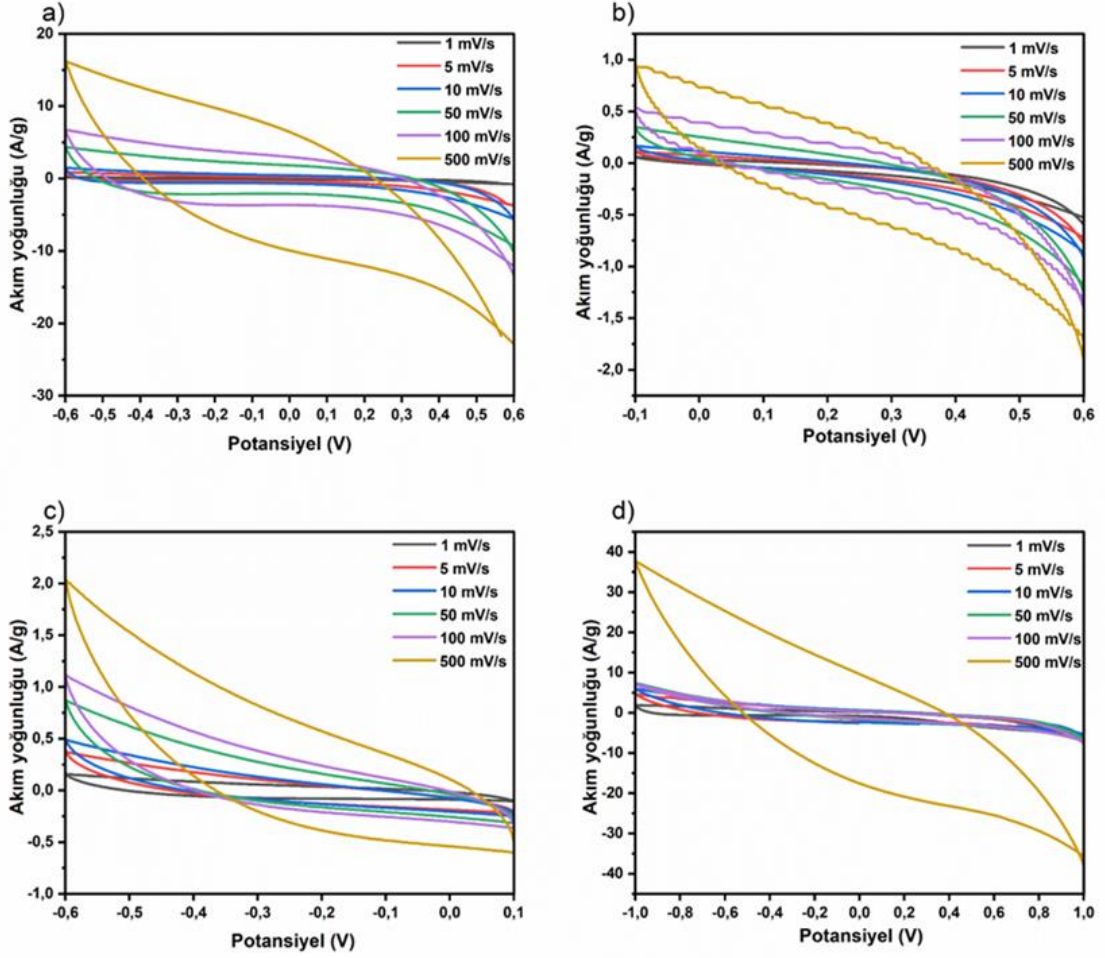
Şekil 4.19. MXene filmleri için H_2SO_4 elektrolit ortamında elde edilen Nyquist diyagramı

4.3.2. MXene filmlerinin KOH ortamında süperkapasitör performansının incelenmesi

MXene filmlerinin KOH ortamında elektrokimyasal karakterizasyonunu incelemek amacıyla üç elektrotlu swagelok hücrede farklı elektrolit derişimlerinde, farklı potansiyel aralıklarında ve potansiyel tarama hızlarında CV'leri kaydedilmiştir. Şekil 4.20 ve Şekil 4.21'de farklı potansiyel tarama hızlarında ve potansiyel aralıklarında 1 M ve 3 M KOH elektrolit varlığında kaydedilmiş CV'ler verilmektedir.



Şekil 4.20. MXene filmi için 1-500 mV/s hızlarında a) -0,6-0,6 arası, b) -0,1-0,6, c) -0,6-0,1 ve d) -1,0-1,0 potansiyel aralıklarında 1 M KOH elektrolit çözeltisinde elde edilen voltamogramlar



Şekil 4.21. MXene filmi için 1-500 mV/s hızlarında a) -0,6-0,6 arası, b) -0,1-0,6 ve c) -0,6-0,1 ve d) -1,0-1,0 potansiyel aralıklarında 3 M KOH elektrolit çözeltisinde elde edilen voltamogramlar

Şekil 4.20 ve Şekil 4.21’de elde edilen döngüsel voltamogramlar, MXene için yük depolama mekanizması başlığında da belirtilen EDLC davranışına benzeyen ve kapasitif davranışın yüksek tersinirliğini gösteren neredeyse dikdörtgen şeklindedir. CV döngüsündeki sınır alanı, katmanlı yapıdan ve bileşenler arasındaki sinerjik etkiden kaynaklanıyor olabilir. Aşırı K^+ katyonları, MXene katmanları arasına kolayca girebilir. Ayrıca, tarama hızı azaldıkça, MXene tabakaları arasındaki boşluğun derinliklerine doğru hareket eden K^+ iyonları aşırı akımlara neden olur.

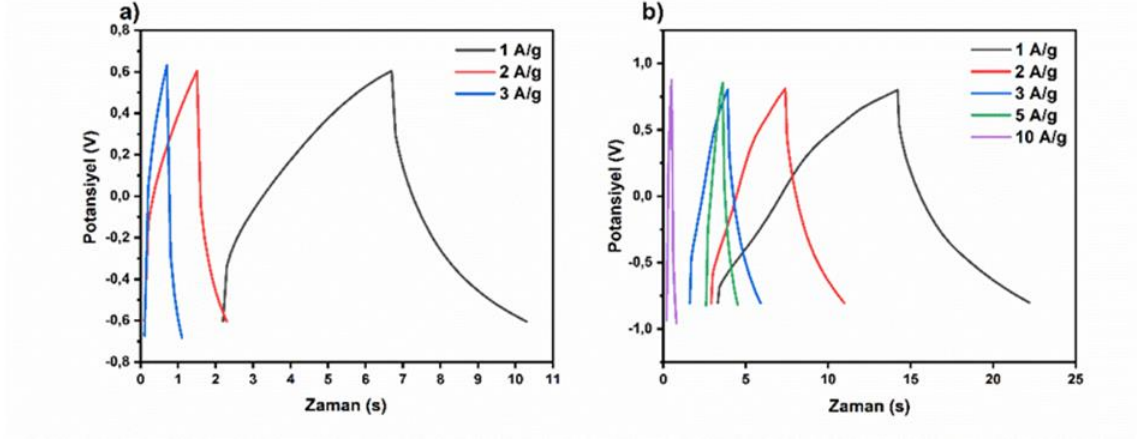
Çizelge 4.4’te Şekil 4.20 ve Şekil 4.21’de verilen CV’ler ve Denklem 4.2 yardımıyla hesaplanmış olan 1 M ve 3 M KOH elektrolit ortamında MXene filmlerinin kapasitans değerleri verilmiştir.

Çizelge 4.4. MXene filmlerinin KOH ortamında ve farklı tarama hızlarında (1-500 mV/s) ve potansiyel aralıklarında elde edilen voltamogramlardan hesaplanan gravimetrik kapasitans değerleri

Potansiyel Aralığı (V)	Potansiyel Tarama Hızı (mV/s)	Kapasitans (F/g)	
		1M KOH	3M KOH
-0,6 ile 0,6	1	132	144
	5	57	80
	10	44	69
	50	27	37
	100	22	27
	500	11	11
-0,1 ile 0,6	1	19	29
	5	5	9
	10	4	6
	50	2	2
	100	1.5	1.5
	500	2	0.6
-0,6 ile 0,1	1	74	51
	5	64	16
	10	39	10
	50	21	3
	100	14	2
	500	3	0.8
-1,0 ile 1,0	1	263	475
	5	123	153
	10	65	79
	50	31	11
	100	10	6
	500	7	13

Çizelge incelendiğinde, en yüksek kapasitans değeri 3M KOH ortamında -1,0 V- +1,0 V potansiyel aralığında 1mV/s hızda 475F/g olarak elde edilmiştir. Syamsai ve diğ., (2017) yaptıkları çalışmada, deneysel parametreler üzerinde seçici optimizasyon yaparak iki tür MXene sentezlemişler ve elektrokimyasal çalışmaları 6 M KOH elektrolit kullanarak 1 mV/s tarama hızında gerçekleştirmişler ve $Ti_3C_2T_x$ için 447 F/g ve 248 F/g Ti_2CT_x civarında maksimum spesifik kapasitans değerlerini bulmuşlardır (Syamsai ve diğ., 2017). Murugesan ve Nagamuthu Raja yaptıkları çalışmada HF aşındırma yöntemi ile MXene sentezlemişler ve sulu elektrolit bileşiminin etkisini çalışmışlardır. Spesifik kapasitans açısından, 2 A/g'de 3M KOH elektrolitinde maksimum 92 F/g ve 3 M Na_2SO_4 elektrolitlerinde 75 F/g değerleri elde edilmiştir (Murugesan ve Nagamuthu Raja, 2023).

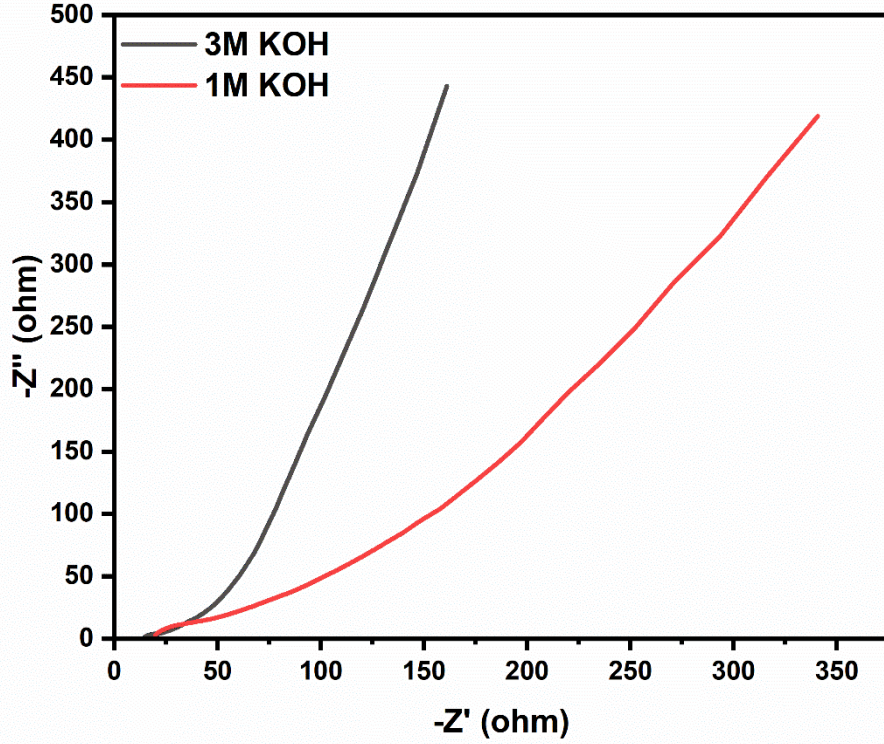
MXene filmlerinin KOH ortamındaki elektrokimyasal performansı GCD yöntemi ile de incelenmiştir. Şekil 4.22'de -0,6 ile 0,6 V volt aralığında 1 ila 10 A/g aralığında değişen farklı akım yoğunlukları için 1 M ve 3 M KOH elektrolitleri için MXene'nin GCD eğrileri verilmiştir.



Şekil 4.22. a) 1 M KOH, b) 3 M KOH ortamında MXene filmleri için farklı akım yoğunluklarında GCD eğrileri

MXene, düşük dirençli doğasına ithafen her iki elektrolitte de asimetrik eğriler göstermiştir ve akım yoğunluğunun artmasıyla şarj ve deşarj süresi azalmıştır. Ayrıca, elektrolit iyonlarının hızlı hareketi ve elektrotun aktif yüzey alanına erişim için yeterli zamanın olmaması nedeniyle, akım yoğunluğunun artmasıyla GCD'nin spesifik kapasitansı azalmıştır. Elektrot malzemesinin deşarjı üç aşamadan oluşur. Başlangıçta, iç direnç nedeniyle ani akım düşüşleri meydana gelir, ardından çift katmanlı kapasitansın neden olduğu doğrusal bir zaman-potansiyel bağımlılığı ve ardından psödokapasitif davranışın bir sonucu olarak zamana bir eğim bağımlılığı gelir. Her iki durumda da bu davranışlar elektrot-elektrolit ara yüzeyindeki redoks reaksiyonları ile elde edilir (Feng ve diğ., 2021).

Alkali elektrolit için MXene'nin Nyquist grafiği, Şekil 4.23'te gösterilmektedir. MXene filmlerin direnci, 100 kHz ila 0,1 Hz frekans aralığında gerçekleştirilen Nyquist impedans grafiklerine dayanan EIS ölçümleri kullanılarak çalışmalar gerçekleştirilmiştir.



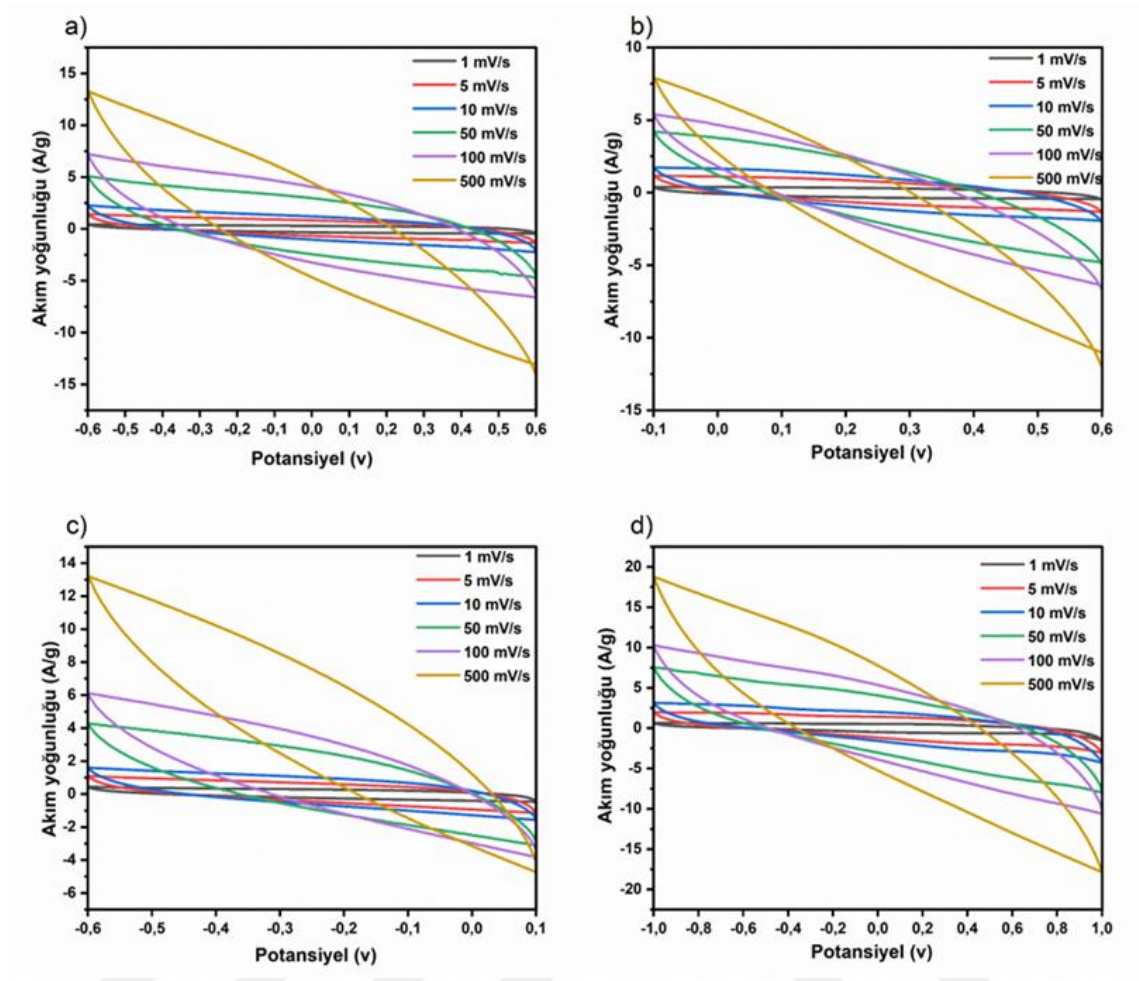
Şekil 4.23. MXene filmleri için KOH elektrolit ortamında Nyquist diyagramları

EIS grafikleri incelendiğinde, daha büyük impedans değerine sahip olduğunu gösteren 1 M KOH elektrolite ait yarım dairenin çapının ($R_{ct}=14\Omega$) 3 M KOH ($R_{ct}=6\Omega$) elektrolitine kıyasla daha geniş olduğu görülmüştür.

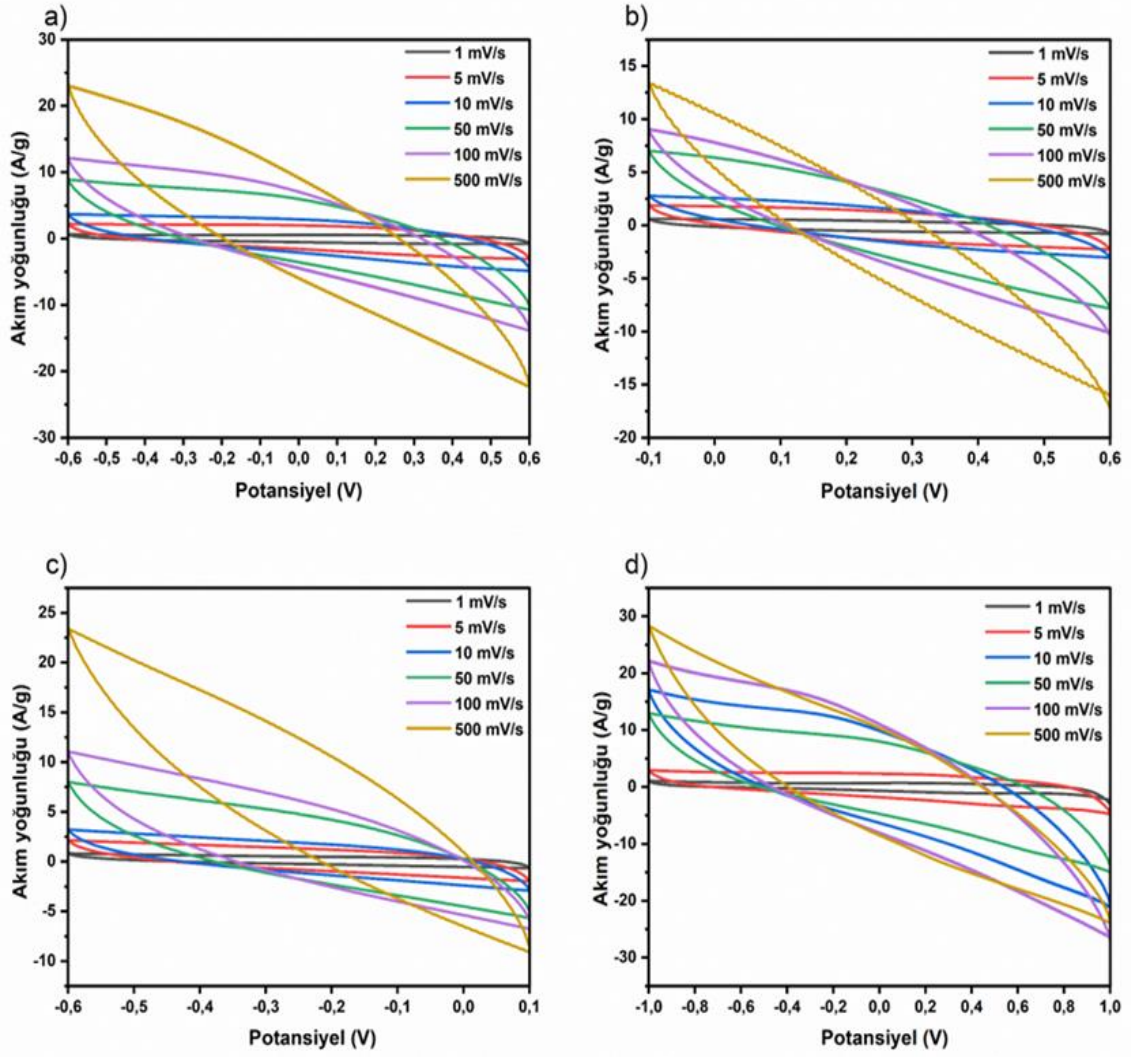
4.3.3. MXene filmlerinin $MgSO_4$ ortamında süperkapasitör performansının incelenmesi

MXene filmlerinin nötral ortamdaki elektrokimyasal davranışlarını incelemek amacıyla $MgSO_4$ ortamında üç elektrotlu swagelok hücrede CV'leri kaydedilmiştir.

Şekil 4.24 ve Şekil 4.25'te farklı potansiyel tarama hızlarında ve potansiyel aralıklarında 1 M ve 3 M $MgSO_4$ elektrolit varlığında kaydedilmiş CV'ler verilmektedir.



Şekil 4.24. MXene filmi için 1-500 mV/s hızlarında a) -0,6-0,6 arası, b) -0,1-0,6 ve c) -0,6-0,1 ve d) -1,0-1,0 potansiyel aralıklarında 1 M MgSO₄ elektrolit çözeltisinde elde edilen voltamogramlar



Şekil 4.25. MXene filmi için 1-500 mV/s hızlarında a) -0,6-0,6 arası, b) -0,1-0,6 ve c) -0,6-0,1 ve d) -1,0-1,0 potansiyel aralıklarında 3 M MgSO₄ elektrolit çözeltisinde elde edilen voltamogramlar

Şekil 4.24 ve Şekil 4.25'te 1 M ve 3 M MgSO₄ elektrolitlerinde elde edilen CV eğrileri, yük depolama mekanizmalarının esasen içsel Psödokapasitif (Pc) davranış olduğunu göstermiştir. Bu CV eğrileri, tarama hızı 1'den 500 mVs⁻¹'e yükseldikçe benzer şekilleri korumakta olduğu görülmekte ve bu durum MXene elektrotlarının hızlı bir iyonik tepkiye sahip olduğunu göstermiştir. Ayrıca H₂SO₄ ve KOH elektrolitlerindeki CV eğrilerine benzer şekilde düşük tarama hızlarında daha büyük bir spesifik kapasitans sağlandığı, yüksek tarama hızlarında ise daha küçük bir spesifik kapasitans sağladığı gözlemlenmiştir. Literatüre göre, tarama hızı yavaşlatılırsa elektrolitlerin nano tabakalara daha derinlemesine nüfuz edebileceğine ve dolayısıyla elektrot malzemesiyle daha fazla temasa sahip olacağına ve bunun sonucunda daha büyük bir kapasitansa sahip olacağı ifade edilmektedir.

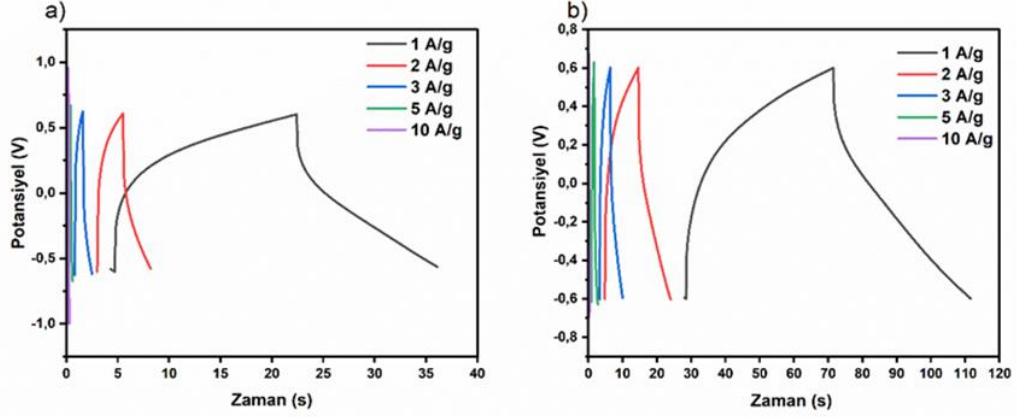
Çizelge 4.5'te 1 ve 3 M derişimlerinde MgSO_4 elektrolitinde CV eğrilerinden hesaplanan kapasitans değerleri verilmiştir.

Çizelge 4.5. MXene filmlerinin MgSO_4 ortamında ve farklı tarama hızlarında (1-500 mV/s) ve potansiyel aralıklarında elde edilen voltamogramlardan hesaplanan gravimetrik kapasitans değerleri

Potansiyel Aralığı (V)	Potansiyel Tarama Hızı (mV/s)	Kapasitans (F/g)	
		1M MgSO_4	3M MgSO_4
-0,6 ile 0,6	1	257	467
	5	123	292
	10	93	203
	50	42	73
	100	28	43
	500	7	12
-0,1 ile 0,6	1	257	394
	5	293	208
	10	84	119
	50	30	47
	100	16	24
	500	4	5
-0,6 ile 0,1	1	219	336
	5	95	179
	10	68	125
	50	27	51
	100	16	31
	500	5	8
-1,0 ile 1,0	1	368	488
	5	212	355
	10	146	620
	50	58	100
	100	37	37
	500	10	14

1 M MgSO_4 elektrolitinde -1,0- 1,0 V potansiyel aralığında 1 mV/s, 5mV/s, 10 mV/s, 50 mV/s, 100 mV/s ve 500 mV/s hızlarda elde edilen spesifik kapasitans değerleri sırasıyla 368, 212, 146, 58, 37 ve 10 F/g iken bu değerler 3 M MgSO_4 ortamında sırasıyla 488, 355, 220, 100, 37 ve 14 F/g'dır. Bu durum hazırlanan MXene filminin 3 M MgSO_4 ortamında daha iyi performans sergilediğini göstermektedir.

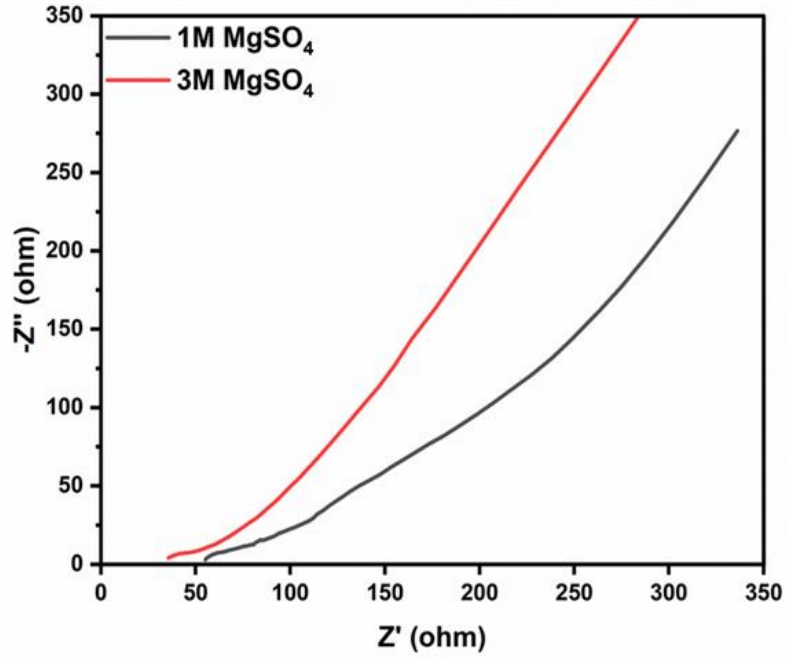
Şekil 4.26'da ise 1 M MgSO_4 ve 3 M MgSO_4 ortamında MXene filmleri için farklı akım yoğunluklarında GCD eğrileri verilmiştir.



Şekil 4.26. a) 1M MgSO_4 , b) 3M MgSO_4 ortamında MXene filmleri için farklı akım yoğunluklarında GCD eğrileri

Şekil 4.26'da 1 M ve 3 M MgSO_4 elektrolitinde elde edilen ve simetrik üçgen olmayan GCD eğrileri, MXene elektrot malzemelerinin psödokapasitif davranışının olduğunu göstermektedir.

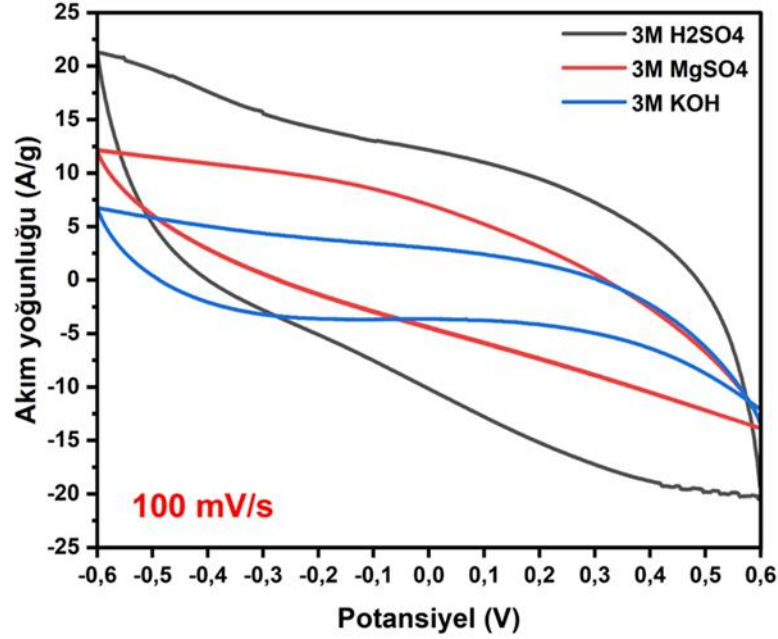
Şekil 4.27, MXene filmleri için ölçülen Nyquist grafiklerini göstermektedir. Daha önce de belirtildiği gibi yüksek frekans bölgesindeki yarım dairenin çapı, elektrot malzemelerinin yük transfer direncine (R_{ct}) karşılık gelmektedir.



Şekil 4.27. MXene filmleri için MgSO_4 elektrolit ortamında Nyquist diyagramı

Şekilde 3 M MgSO_4 elektrolit ortamındaki MXene filminin Nyquist grafiği, 1 M MgSO_4 elektrolitindeki filmin yük transfer ile karşılaştırıldığında nispeten küçük olduğunu ortaya koymaktadır. Düşük frekans bölgesinde de 3 M MgSO_4 , 1 M MgSO_4 'ten daha yüksek Nyquist grafikleri eğimi sergiler, bu da MXene filmlerinin 3M MgSO_4 elektrolit ortamında daha düşük iyon difüzyon direncine ve daha iyi elektrokimyasal davranışa sahip olduğunu gösterir (Zhu ve diğ 2016, Wang ve diğ. 2016).

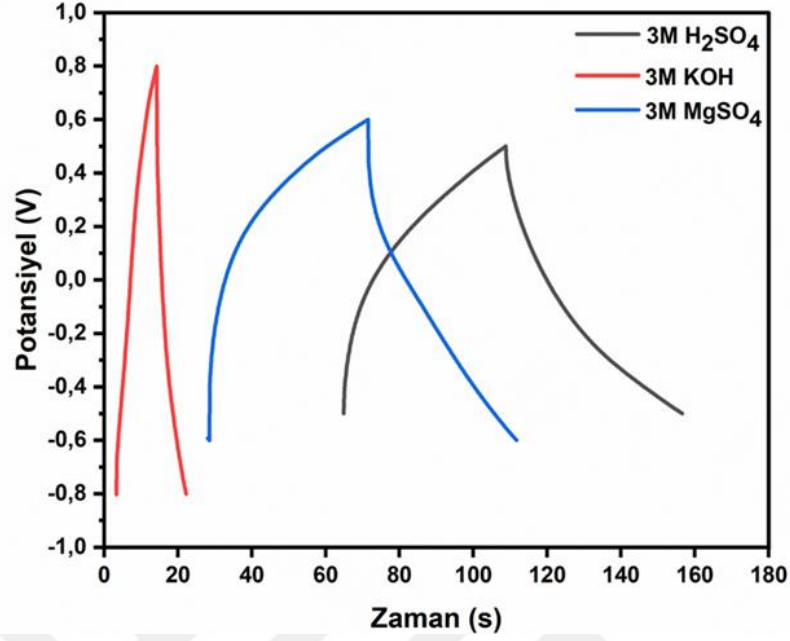
MXene filminin üç farklı elektrolit ortamındaki (asidik-bazik-nötr) elektrokimyasal performansını kıyaslamak için farklı ortamlarda kaydedilen CV ve GCD eğrileri kıyaslanmıştır. Şekil 4.28'de farklı elektrolitlerdeki MXene filminin CV eğrilerini göstermektedir.



Şekil 4.28. 3 M H_2SO_4 , 3 M MgSO_4 ve 3 M KOH elektrolitlerinde 100 mV/s hızda elde edilen CV eğrilerinin karşılaştırılması

Burada, H_2SO_4 elektrolitinin CV eğrileri, diğer iki elektrolite kıyasla en dikdörtgen şekli vermiştir. Bu, MXene elektrodunun H_2SO_4 elektrolitinde en iyi kapasitif davranışa sahip olduğunu gösterir.

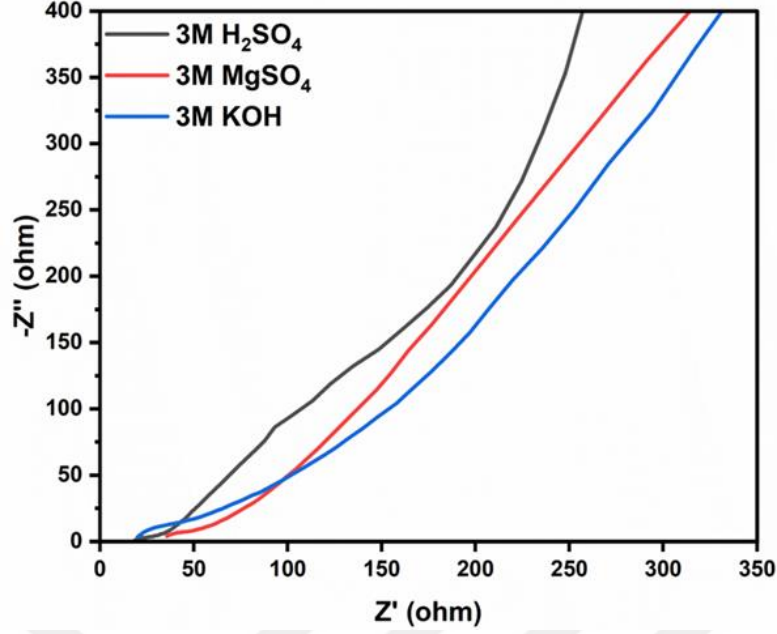
Şekil 4.29'da çalışılan her üç elektrolitte 1A/g akım yoğunluğunda elde edilen GCD eğrileri gösterilmiştir.



Şekil 4.29. 3 M H₂SO₄, 3 M MgSO₄, 3 M KOH elektrolit ortamlarında 1A/g akım yoğunluğunda elde edilen GCD eğrilerinin karşılaştırılması

Şekil 4.29 incelendiğinde, H₂SO₄ elektrolitindeki deşarj süreleri, en yüksek kapasitif performans özelliğini gösteren diğer elektrolitlerden daha uzundur.

Asidik, alkali ve nötr elektrolit için MXene'nin Nyquist grafikleri Şekil 4.30'da gösterilmiştir.

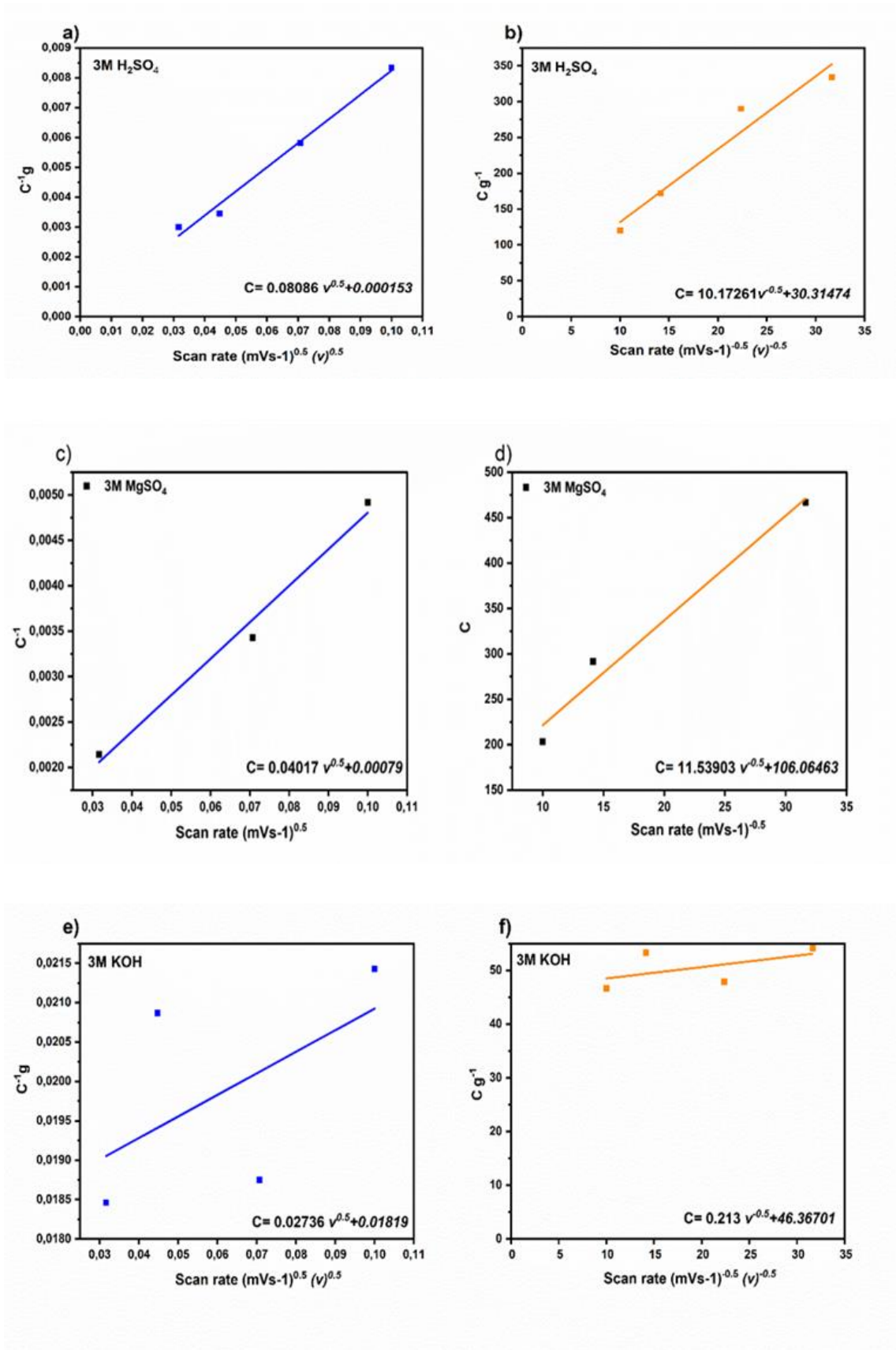


Şekil 4.30. 3 M H₂SO₄, 3 M MgSO₄, 3 M KOH elektrolit ortamlarında Nyquist grafiklerinin karşılaştırılması

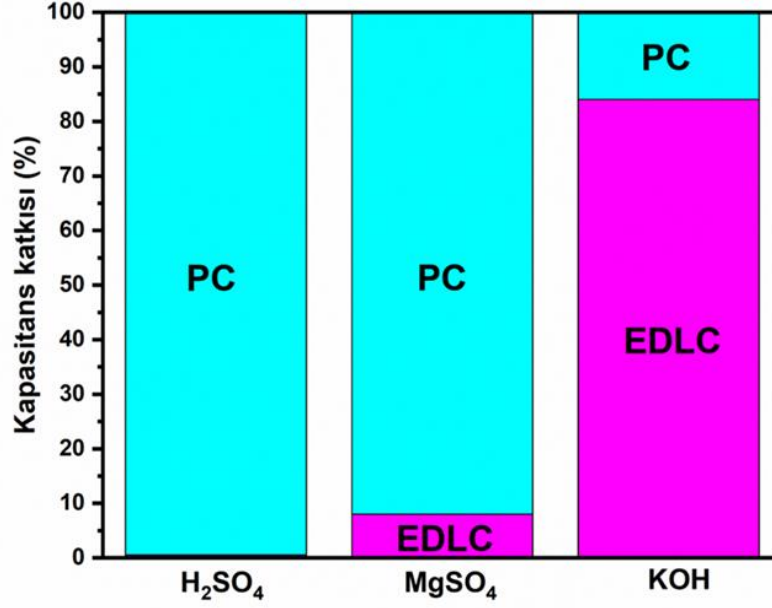
Şekil 4.30 incelendiğinde, asidik elektrolitteki Nyquist grafiğinden MXene elektrodunun sola kayması nedeniyle daha iletken olduğu açıktır (Murugesan ve Nagamuthu Raja, 2023). Ayrıca 3 M H₂SO₄ çözeltisinde EIS incelendiğinde yüksek frekans bölgesinde bir yarım daire göstermemiştir. Bu, MXene filminin iyi elektriksel iletkenliği ve MXene elektrodu ile akım arasındaki güçlü yapışma nedeniyle neredeyse ihmal edilebilir bir yük aktarım direnci (R_{ct}) olduğunu göstermektedir (Zhu ve diğ., 2016).

4.4. MXene Filmi için Yük Depolama Mekanizması

Şekil 4.31’de MXene filminin 3 M H₂SO₄, 3 M MgSO₄ ve 3 M KOH elektrolit çözeltileri için Trassati metodu ile yük depolama mekanizmasının belirlenmesine ait grafikler verilmiş ve Şekil 4.32’de bu elektrolit çözeltileri için Trassati metodu ile hesaplanan mekanizmanın % katkısı gösterilmiştir.



Şekil 4.31. a,b) 3 M H₂SO₄, c,d) 3 M MgSO₄, e,f) 3 M KOH elektrolit çözeltileri için Trassati metodu ile yük depolama mekanizmasının belirlenmesi



Şekil 4.32. Farklı elektrolit ortamları için % kapasitans katkısı (PC: pseudokapasitans, EDLC: elektriksel çift katmanlı kapasitans)

Şekil 4.31'de H₂SO₄ ortamında toplam kapasitans (C_T), hem yüzey kontrollü çift katmanlı kapasitansın (C_{dL}) hem de difüzyon kontrollü psödokapasitansın (C_p) toplamıdır. Asidik ortamda yük depolama mekanizması incelendiğinde Şekil 4.31 (a)'dan elde edilen lineer çizimin kesişimi (C^{-1} 'e karşı n^0 , $C \rightarrow 0$ varsayılarak) 6535 F g⁻¹'lik toplam kapasitansı verir. Şekil 4.31b, C 'ye karşı $n^{-0,5}$ 'ten elde edilen doğrusal grafiğin kesişimi, $C \rightarrow \infty$ varsayılarak, C_{dL} 'yi 31 F g⁻¹olarak verir. Böylece, ortaya çıkan C_p 'nin ($C_{Total} - C_{dL}$) 6504 F g⁻¹ olduğu tahmin edilir. Trasatti grafiklerinden elde edilen sonuçlar, yük depolama işleminin neredeyse %0,5 katkı ile çift katmanlı kapasitansa (C_{dL}) atfedildiğini, geri kalan %99,5'nin ise difüzyon kontrollü psödokapasitansa (C_p) katkıda bulunduğunu gösterir.

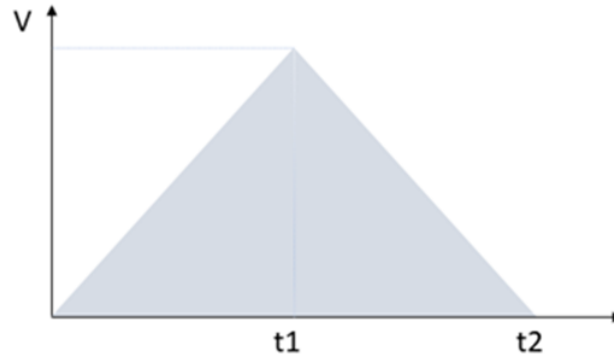
MgSO₄ ortamında yük depolama mekanizması incelendiğinde Şekil 4.31c'den elde edilen lineer çizimin kesişimi (C^{-1} 'e karşı $n^{0,5}$, $C \rightarrow 0$ varsayılarak) 1266 F g⁻¹'lik toplam kapasitansı verir. Şekil 4.31d, C 'ye karşı $n^{-0,5}$ 'ten elde edilen doğrusal grafiğin kesişimi, $C \rightarrow \infty$ varsayılarak, C_{dL} 'yi 106 F g⁻¹ olarak verir. Böylece, ortaya çıkan C_p 'nin ($C_{Total} - C_{dL}$) 1160 F g⁻¹ olduğu tahmin edilir.

Trasatti grafiklerinden elde edilen sonuçlar, yük depolama işleminin neredeyse %8 oranında bir katkı ile çift katmanlı kapasitansa (C_{dl}) atfedildiğini, geri kalan %92'nin ise difüzyon kontrollü psödokapasitansa (C_p) katkıda bulunduğunu gösterir.

KOH ortamda yük depolama mekanizması incelendiğinde Şekil 4.31e'den elde edilen lineer çizimin kesişimi (C^{-1} 'e karşı $n^{0.5}$, $C \rightarrow 0$ varsayılarak) 55 F g^{-1} 'lik toplam kapasitansı verir. Şekil 4.31f, C 'ye karşı $n^{-0.5}$ 'ten elde edilen doğrusal grafiğin kesişimi, $C \rightarrow \infty$ varsayılarak, C_{dl} 'yi 46 F g^{-1} olarak verir. Böylece, ortaya çıkan C_p 'nin ($C_{Total} - C_{dl}$) 9 F g^{-1} olduğu tahmin edilir. Trasatti grafiklerinden elde edilen sonuçlar, yük depolama işleminin neredeyse %84 oranında bir katkı ile çift katmanlı kapasitansa (C_{dl}) atfedildiğini, geri kalan %16'nın ise difüzyon kontrollü psödokapasitansa (C_p) katkıda bulunduğunu gösterir.

4.5. Enerji ve Güç Yoğunluğunun Belirlenmesi

Süperkapasitör performans parametrelerinin değerlendirilmesinde önemli parametreler olan enerji (E) ve güç (P) yoğunlukları Şekil 4.33'te verilen GCD eğrisi yardımıyla sırasıyla Denklem 4.3 ve Denklem 4.4'e göre hesaplanmaktadır (Li ve diğ., 2022).



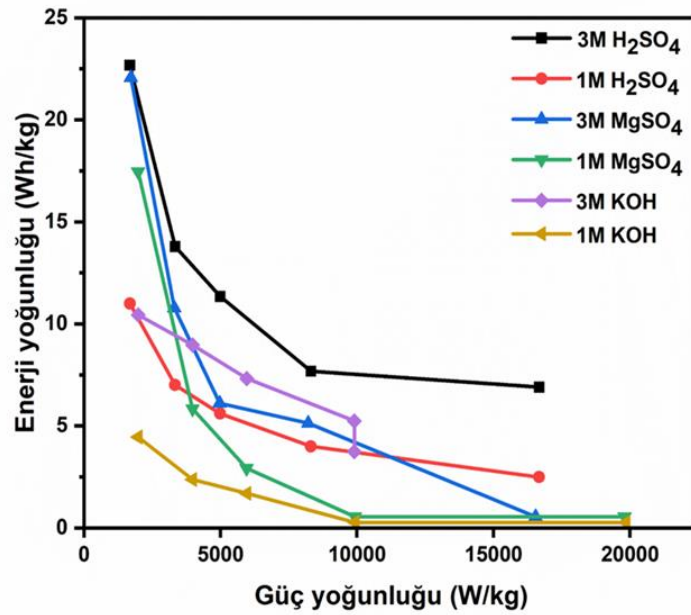
Şekil 4.33. Süperkapasitör GCD eğrisi

$$E (\text{Wh kg}^{-1}) = 0,5 \times CV^2 / 3,61 \quad (4.3)$$

$$P (\text{W kg}^{-1}) = E \times 3600 / (t_2 - t_1) \quad (4.4)$$

Burada, C (F); kapasitans, V(volt); çalışma potansiyelini temsil etmektedir.

Süperkapasitörler, geleneksel kapasitör türlerine göre daha düşük potansiyel aralığına ve daha yüksek enerji yoğunluğuna sahip bir elektrokimyasal kapasitörlerdir (Cho ve diğ., 2022). Elektrolitik kapasitörlere kıyasla birim kütle veya hacim başına önemli miktarda enerji depolanabilmesi nedeniyle bu kapasitör, süperkapasitör olarak bilinir. Yüksek güç, uzun ömür, hızlı şarj-deşarj oranları gibi önemli özelliklere sahiptirler (Mustafa ve diğ., 2022b). Süperkapasitörler daha düşük enerji yoğunluğuna ancak daha yüksek güç yoğunluğuna (daha hızlı enerji deşarjı) sahiptir. Sonuç olarak piller kadar enerji depolayamazlar ancak çok daha hızlı şarj edilip deşarj edilebilirler. Bu özellik, onları hızlı enerji patlamalarına ihtiyaç duyulan ve kolayca yeniden şarj edilebilecekleri uygulamalar için daha uygun hale getirir. Enerji ve güç yoğunluğundaki farklılıklar, bu teknolojilerin her birinin, kapasitanslarını ve enerji yoğunluğunu etkileyen yükleri depolama biçiminden kaynaklanmaktadır. Süperkapasitörler enerjiyi elektrot yüzeylerinde elektrostatik olarak depolar. Enerji, daha yavaş bir elektrokimyasal reaksiyon yerine iyonların basit bir hareketi ile açığa çıkar. Yükler (iyonlar) yalnızca elektrot yüzeyinde depolandığından ve aktif malzeme içinde iyonlar bulunmadığından, şarj-deşarj işlemine yalnızca yüzey katılır ve pillerden çok daha düşük bir enerji yoğunluğu sağlar (Meng ve diğ., 2013).



Şekil 4.34. Farklı elektrolit ortamları için çizilen Ragone grafiği

Farklı elektrolit ortamlarında GCD eğrileri esas alınarak hazırlanan Ragone grafiği, Şekil 4.34'te gösterilmiştir.

Bu çalışmada 3 M H_2SO_4 elektrolit ortamında, 10 A/g deşarj akım yoğunluğunda 6,78 Wh/kg enerji yoğunluğuna ve 16,615 kW/kg güç yoğunluğuna sahiptir.

Enerji yoğunluğu, 1 A/g sabit akımda 22,72 Wh/kg'a yükselirken güç yoğunluğu 16,4672 kW/kg'a düşmektedir. 1 M H_2SO_4 sulu elektrolit ortamında, 10 A/g deşarj akım yoğunluğunda 3 Wh/kg enerji yoğunluğuna ve 16,616 kW/kg güç yoğunluğuna sahiptir. Enerji yoğunluğu, 1 A/g sabit akımda 11 Wh/kg'a yükselirken güç yoğunluğu 16,7 kW/kg'a düşmektedir.

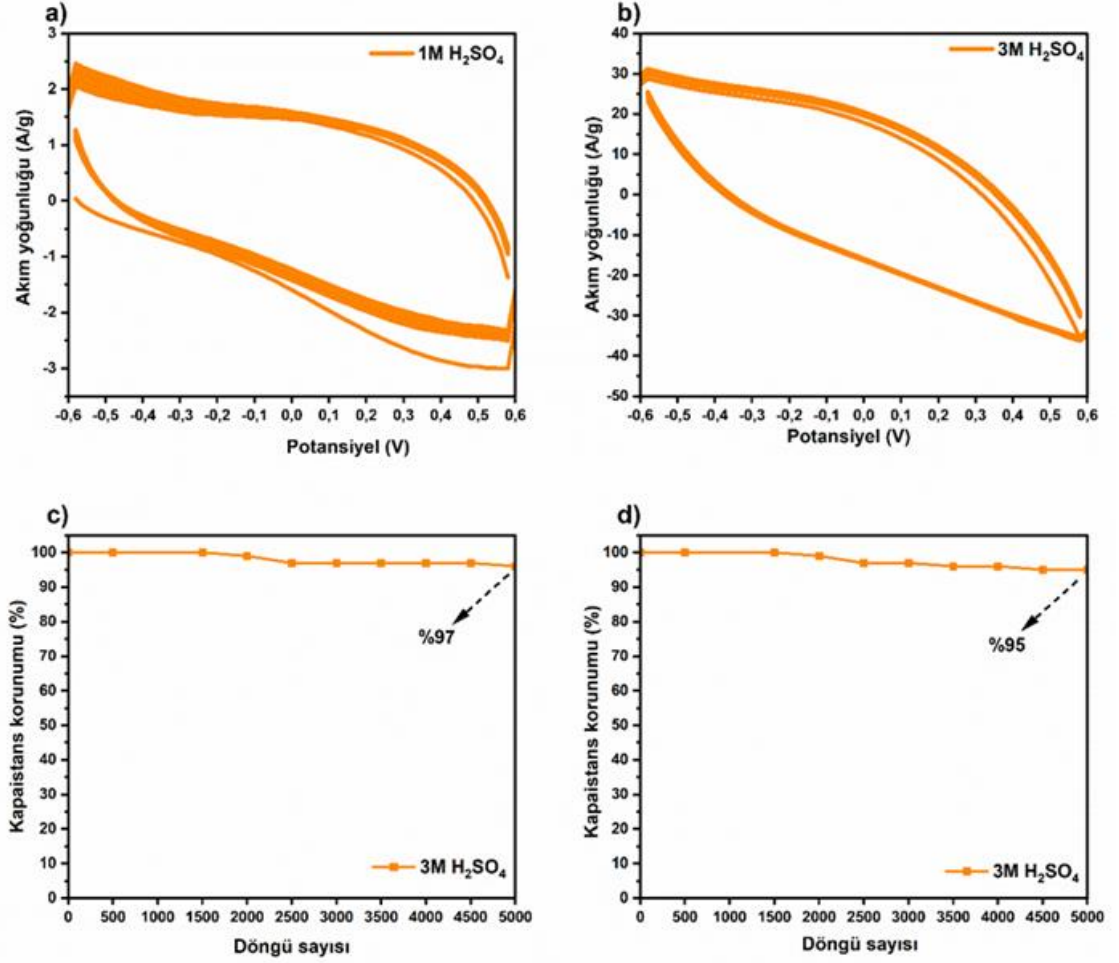
3 M $MgSO_4$ sulu elektrolit içinde üretilen süperkapasitör hücresi de yüksek spesifik enerji yoğunluğu ve güç yoğunluğuna sahiptir. Bu çalışmada 3 M $MgSO_4$ elektrolit ortamında, 10 A/g deşarj akım yoğunluğunda 0,52 Wh/kg enerji yoğunluğuna ve 16,528 kW/kg güç yoğunluğuna sahiptir. Enerji yoğunluğu, 1 A/g sabit akımda 22 Wh/kg'a yükselirken güç yoğunluğu 16,88 kW/kg'a düşmektedir. 1 M $MgSO_4$ sulu elektrolit ortamında, 10 A/g deşarj akım yoğunluğunda 0,66 Wh/kg enerji yoğunluğuna ve 19,714 kW/kg güç yoğunluğuna sahiptir. Enerji yoğunluğu, 1 A/g sabit akımda 18 Wh/kg'a yükselirken güç yoğunluğu 1,949 kW/kg'a düşmektedir.

3 M KOH sulu elektrolit ortamında, 10 A/g deşarj akım yoğunluğunda 4 Wh/kg enerji yoğunluğuna ve 9,936 kW/kg güç yoğunluğuna sahiptir. Enerji yoğunluğu, 1 A/g sabit akımda 10 Wh/kg'a yükselirken güç yoğunluğu 2,036 kW/kg'a düşmektedir. 1M KOH sulu elektrolit ortamında, 10 A/g deşarj akım yoğunluğunda 0,4 Wh/kg enerji yoğunluğuna ve 19,88 kW/kg güç yoğunluğuna sahiptir. Enerji yoğunluğu, 1 A/g sabit akımda 4 Wh/kg'a yükselirken güç yoğunluğu 1,995 kW/kg'a düşmektedir.

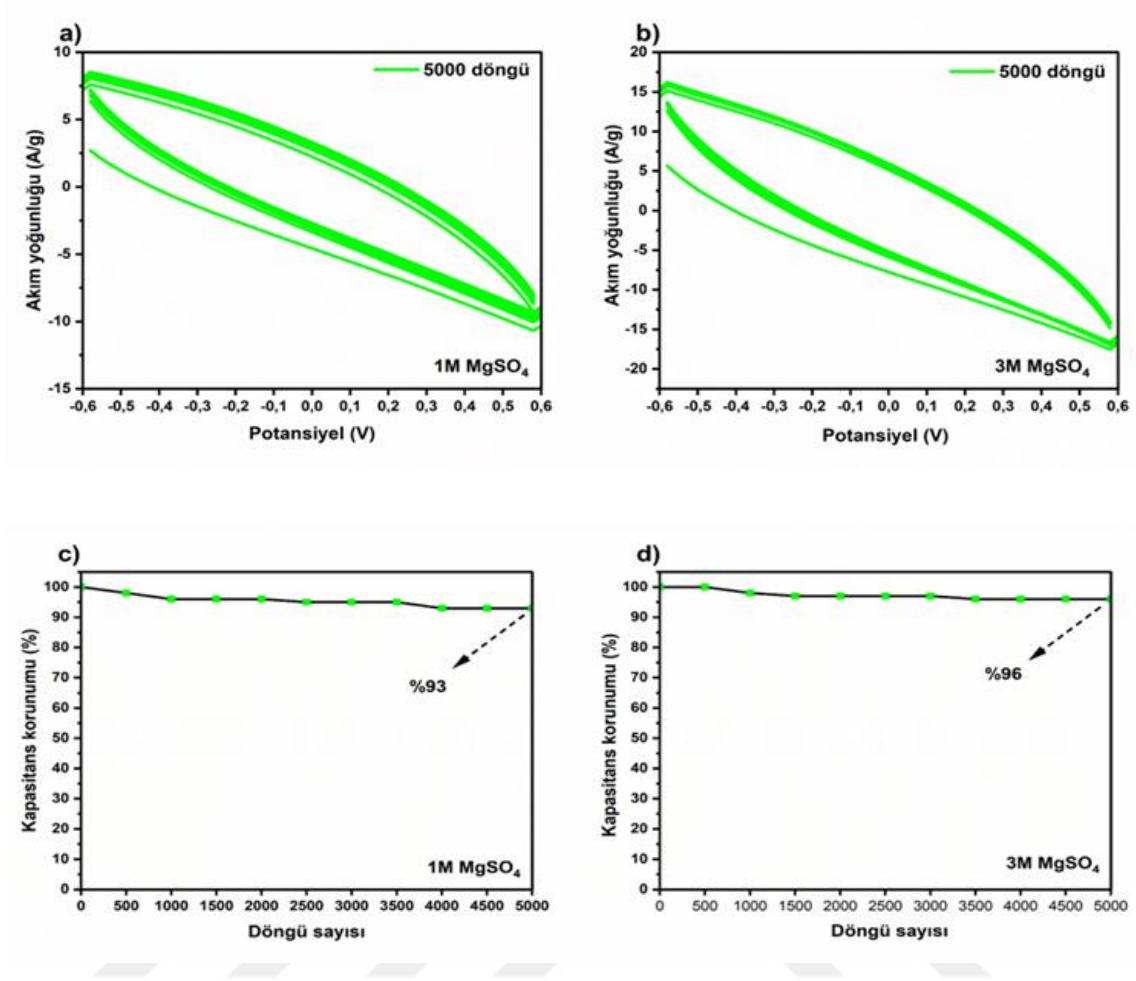
Asimetrik süperkapasitörler, 374 W kg^{-1} güç yoğunluğunda $63,7 \text{ Wh kg}^{-1}$ ultra yüksek enerji yoğunluğuna ve $21,8 \text{ kW kg}^{-1}$ yüksek güç yoğunluğunda bile $25,7 \text{ Wh kg}^{-1}$ yüksek enerji yoğunluğuna ulaşabilir (Wang ve diğ., 2020). Çalışmalarımız sonucu oldukça yüksek enerji (22,72 Wh/kg) ve güç yoğunluğu (19,88 kW/kg) değerlerine ulaşılmıştır.

4.6. Kullanım Ömrünün Belirlenmesi

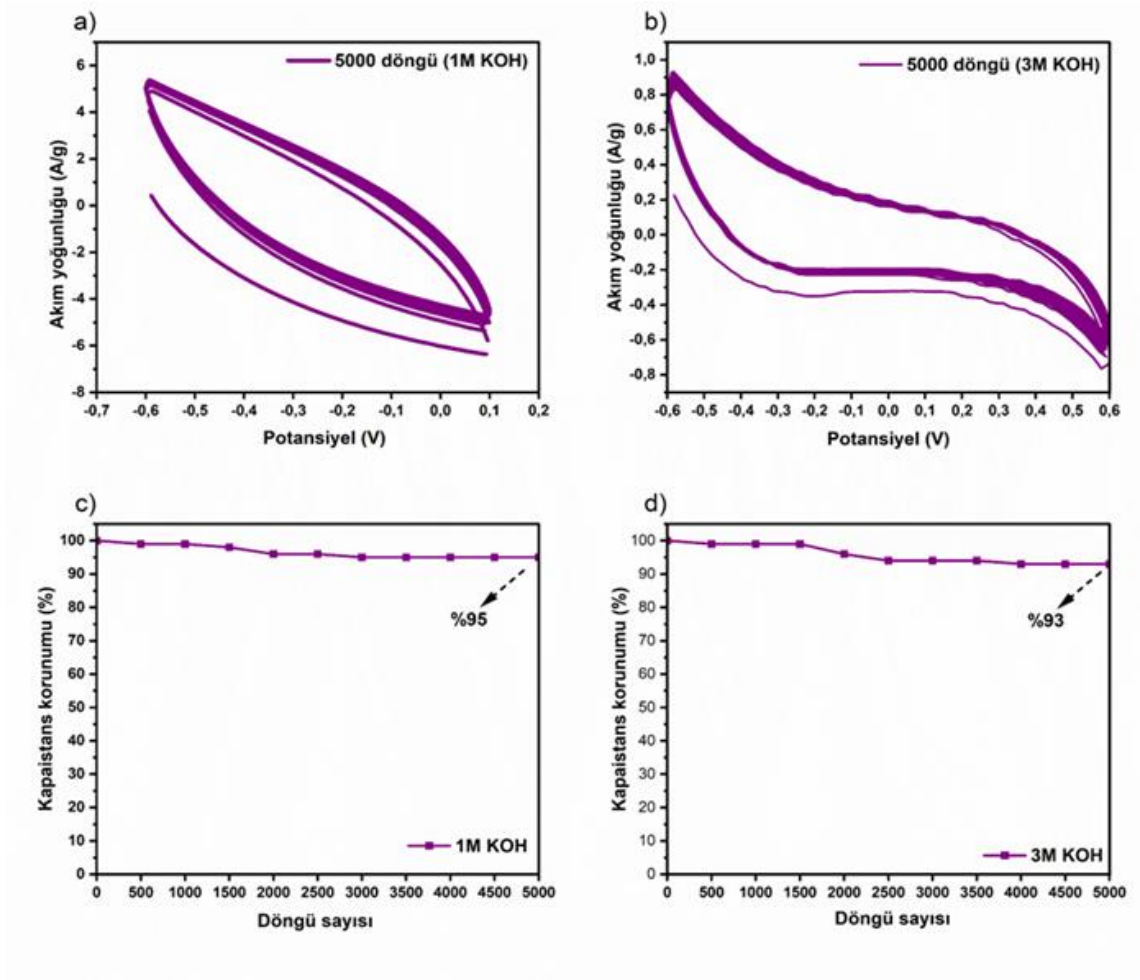
MXene elektrot malzemelerinin kararlılık performansları 1 M H_2SO_4 , 3 M H_2SO_4 , 1 M MgSO_4 , 3 M MgSO_4 ve 1 M KOH ve 3M KOH elektrolit çözeltilerinde 5000 döngüde 500 mV/s hızda ve -0,6-0,6 potansiyel aralığında çalışılmış ve elde edilen sonuçlar Şekil 4.35, Şekil 4.36 ve Şekil 4.37’de gösterilmiştir.



Şekil 4.35. 1 M ve 3 M H_2SO_4 çözeltileri için 5000 döngü kararlılık performansları a) 1 M H_2SO_4 , b) 3 M H_2SO_4 çözeltileri için 5000 döngü sonucu CV grafikleri c) 1 M H_2SO_4 d) 3 M H_2SO_4 çözeltileri için % kapasitans korunumu grafikleri



Şekil 4.36. 1 M ve 3 M MgSO_4 çözeltileri için 5000 döngü kararlılık performansları a) 1 M MgSO_4 , b) 3 M MgSO_4 çözeltileri için 5000 döngü sonucu CV grafikleri c) 1 M MgSO_4 d) 3 M MgSO_4 çözeltileri için % kapasitans korunumu grafikleri



Şekil 4.37. 1 M ve 3 M KOH çözeltileri için 5000 döngü kararlılık performansları a) 1 M KOH, b) 3 M KOH çözeltileri için 5000 döngü sonucu CV grafikleri c) 1 M KOH d) 3 M KOH çözeltileri için % kapasitans korunumu grafikleri

Şekil 4.35a ve b’de sırasıyla 1 M H_2SO_4 ve 3 M H_2SO_4 elektrolit ortamlarında CV grafikleri verilmiş ve Şekil 4.35c ve d’de ise yine sırasıyla 1 M H_2SO_4 ve 3 M H_2SO_4 elektrolit ortamlarında elde edilen yüzde kapasitans korunum grafikleri verilmiştir. Şekil 4.35 incelendiğinde, 5000 döngü sonunda MXene elektrotunun kapasitans korunumu 1 M ve 3 M H_2SO_4 elektrolit çözeltilerinde sırasıyla %95 ve %96’dır. Şekil 4.36a ve b’de sırasıyla 1 M $MgSO_4$ ve 3 M $MgSO_4$ elektrolit ortamlarında CV grafikleri verilmiş ve Şekil 4.36c ve d’de ise yine sırasıyla 1 M $MgSO_4$ ve 3 M $MgSO_4$ elektrolit ortamlarında elde edilen yüzde kapasitans korunum grafikleri verilmiştir. Şekil 4.36 incelendiğinde, 5000 döngü sonunda MXene elektrodunun kapasitans korunumu 1 M ve 3 M $MgSO_4$ elektrolit çözeltilerinde sırasıyla %90 ve %92’dır.

Şekil 4.37a ve b’de sırasıyla 1 M KOH ve 3 M KOH elektrolit ortamlarında CV grafikleri verilmiş ve Şekil 4.37c ve d’de ise yine sırasıyla 1 M KOH ve 3 M KOH elektrolit ortamlarında elde edilen yüzde kapasitans korunum grafikleri verilmiştir. Şekil 4.37 incelendiğinde, 5000 döngü sonunda MXene elektrodunun kapasitans korunumu 1 M ve 3 M KOH elektrolit çözeltilerinde sırasıyla %95 ve %93’tür. Oldukça yüksek bu döngü performansları hazırlanan MXene elektrot malzemelerinin güçlü yapısına ve mükemmel kimyasal stabilitesini göstermektedir.



5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu çalışmada $Ti_3C_2T_x$ MXene MAX fazından MILD yöntemi ile sentezlenmiş ve vakum filtrasyonu yardımıyla film haline getirilerek çalışma elektrodu olarak kullanılmıştır. Geleneksel MXene sentezi yerine LiF tuzu ve HCl asit öncülüğünde yerinde HF sentezi kullanılması tercih edilmesinin sebebi HF'in insan sağlığına olan olumsuz etkileri ve Li^+ iyonlarının sentez esnasında MXene tabaklarının arasına yerleşerek delaminasyon ve interkalasyon gibi ikinci adımları ortadan kaldırmasıdır.

Oksijen içeren sonlanmaların ($-O$, $-OH$) varlığının, MXenlere olağanüstü hidrofiliklik kazandırabildiği ve elektrolitteki iyonlarla bağlanmayı/bağdan ayrılmayı indükleyerek psödokapasitif davranışla sonuçlanabildiği gösterilmiştir (Hu ve diğ., 2017); ancak $-F$ sonlanmalarının varlığı elektrolit iyon taşınmasını bloke edebilir, aktif redoks bölgelerini sınırlayabilir ve elektronik iletkenliği azaltabilir (Lutaskaya ve diğ., 2016). XRD, FTIR, SEM-EDX ve AFM analizleriyle başarılı bir şekilde saf MXene üretiminin gerçekleştiği ve $-O$ sonlandırıcı grubunun baskın olduğu ve bu durumun elde edilen yüksek iletkenlik ve yüksek kapasitif performans üzerinde etkili olabileceği sonucuna varılmıştır. Uv-vis absorpsiyon spektrumundan E_g değeri 2,19 eV hesaplanmıştır. Bu sonuç literatürde yapılan çalışmalarda MXene için hesaplanan E_g değerleriyle de uyumludur.

Sentezlenen tek tabakalı saf MXeneler vakum filtrasyonu ile film haline getirildikten sonra farklı elektrolit ortamlarında (1 M ve 3 M H_2SO_4 , 1 M ve 3 M KOH ve 1 M ve 3 M $MgSO_4$) elektrokimyasal testleri gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmalar sonucunda en yüksek kapasitans değeri 3 M H_2SO_4 elektrolit çözeltisinde 555 F/g olarak elde edilmiş ve bunu 3 M $MgSO_4$ ve 3 M KOH'te sırasıyla 488 F/g ve 475 F/g kapasitans değerleri izlemiştir.

Şarj ve deşarj sırasında Mg^{+2} iyonları hareketlilikleri ve iletkenlikleri nedeniyle hızla göç eder. MXene elektrot malzemesinin nötr elektrolit ($MgSO_4$) içindeki yüksek aktivitesinden molar iletkenlik ve katyonik etki sorumludur. Mg^{+2} molar iletkenliğinin ($106 \text{ S cm}^2 \text{ mol}^{-1}$) (Tomsic ve diğ., 2002) K^+ 'dan ($73,5 \text{ S cm}^2 \text{ mol}^{-1}$) (Murugesan ve Nagamuthu Raja, 2023) daha yüksek olduğunu belirtmek önemlidir.

Ancak, SO_4^{2-} iyonları ($8,3 \times 10^{-8} \text{ m}^2/\text{Vs}$) OH^- iyonlarından ($20,6 \times 10^{-8} \text{ m}^2/\text{Vs}$) (Rani & Sahu, 2020) daha düşük hareketliliğe sahiptir.

Potasyumun hidrasyon entalpisi (5-10 (Mahler ve Persson, 2012) magnezyumun hidrasyon entalpisinden (4-6) daha büyüktür (Mahler ve Persson, 2012), dolayısıyla sulu ortamda Mg, K'dan daha yüksek iyonik hareketliliğe sahiptir. Daha fazla hidrasyon entalpisi, daha fazla hidrasyon derecesi anlamına gelir, yani daha fazla su molekülü, hidratlı formdaki iyonla bağlar oluşturur. Sonuç olarak, hidrasyon küresi genişler. Hidrasyon küresi, merkezinde iyon ve çevresinde su moleküllerinin bulunduğu bir küre olarak tasvir edilebilir. Küre büyüdükçe hareket kabiliyeti azalır. Sonuç olarak, daha yüksek hidrasyon entalpisine (veya hidrasyon derecesine) sahip metallerin iyonik mobilitesi düşük iyonik mobiliteye sahiptir. Ayrıca K iyonunun atomik yarıçapı 280 pm (Hayatshahi ve diğ., 2017), Mg iyonunun atomik yarıçapı 79 pm'dir (Hayatshahi ve diğ., 2017). Daha küçük hidrasyon küresi yarıçapı, elektrolit/elektrot arayüzünde daha fazla iyon adsorpsiyonuna izin vererek daha hızlı yük aktarımını kolaylaştırır. Özetle kapasitans değerlerinin MgSO_4 elektrolitinde KOH'ten daha yüksek çıkmasının nedeni Mg^{+2} iyonunun yarıçapının (79 pm) K^+ iyon çapından (280 pm) daha düşük olması ve Mg^{+2} molar iletkenliğinin K^+ molar iletkenliğine oranla daha yüksek olmasına dayandırılabilir. Çizelge 5.1'te çeşitli çalışmalarda elektrot malzemesi olarak kullanılan $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ MXene elektrot malzemelerinin spesifik kapasitans değerleri özetlenmiştir. Çizelge 5.1 incelendiğinde bu çalışma kapsamında üç farklı elektrolit çözeltisinde elde edilen kapasitans değerlerinin oldukça yüksek olduğu görülmektedir (En yüksek değer 3M H_2SO_4 çözeltisinde elde edilen 555 F/g'dır. Bunun dışında bazik ve nötr elektrolitlerde de elde edilen kapasitans değerleri literatürde elde edilen değerlerden oldukça yüksektir.

Çizelge 5.1. Çeşitli elektrolit çözeltileri ile çalışılan $Ti_3C_2T_x$ MXene elektrot malzemelerinin spesifik kapasitans değerleri

Elektrot malzemesi	Sentez	Elektrolit	Spesifik kapasitans	Ref.
$Ti_3C_2T_x$	HCl+LiF dağlama	1 M H_2SO_4	180 F g^{-1}	(Ghidiu ve diğ., 2017)
$Ti_3C_2T_x$	HCl+LiF dağlama	1 M H_2SO_4	194.2 F/ g^{-1}	(Yun ve diğ., 2022)
$Ti_3C_2T_x$	HCl+LiF dağlama	1 M H_2SO_4	245 F g^{-1}	(Ghidiu ve diğ., 2014)
$Ti_3C_2T_x$	HF dağlama	1 M H_2SO_4	238 F g^{-1}	(Boota ve diğ., 2016)
Ti_3C_2T	HCl+LiF dağlama	1 M H_2SO_4	192 F g^{-1}	(Wen ve diğ., 2017)
$Ti_3C_2T_x$	HCl+LiF dağlama	1 M H_2SO_4	250 F g^{-1}	(Mashtalir ve diğ., 2016)
Mo_2CT_x	HCl+LiF dağlama	1 M H_2SO_4	11 F g^{-1}	(He ve diğ., 2021)
	ve HF dağlama	1 M $MgSO_4$	19 F g^{-1}	
		1 M KOH	79 F g^{-1}	
$Ti_3C_2T_x$	HCl+LiF dağlama	1 M H_2SO_4	435 F g^{-1}	(Kayali ve diğ., 2018)
$Ti_3C_2T_x$	HF dağlama	3 M KOH	61 F g^{-1}	(Murugesan ve diğ., 2023)
		3 M Na_2SO_4	71 F g^{-1}	
$Ti_3C_2T_x$	HF dağlama	1 M KOH	120 F cm^{-3}	(Shayesteh Zeraati ve diğ., 2021b)

MXene filminin yük depolama mekanizması incelendiğinde H_2SO_4 ve $MgSO_4$ elektrolitlerinde psödokapasitansın baskın olduğu, KOH elektrolitinde ise çift katmanlı kapasitansın baskın olduğu gözlenmiştir. Yükler redoks reaksiyonları yoluyla atomik veya moleküler seviyede depolandığından, psödokapasitörler genellikle EDLC'lerden daha yüksek kapasitansa sahiptir. Elektrolit katyonlarının göreceli boyutuna göre MXene'nin EDLC kapasitif veya psödokapasitif baskınlıkta bir performans gösterebileceği literatürde açıkça belirtilmiştir. Elektrolit katyonları, yük aktarımının meydana gelmesiyle MXene katmanları arasına girecek kadar küçük olduğunda, redoks reaksiyonlarından daha büyük bir kapasitans ortaya çıkabilir. Öte yandan, daha büyük iyonlar yalnızca elektrostatik bir bölge oluşturabildiğinden EDLC kapasitansı varsayılmıştır. H_2SO_4 elektrolitindeki MXenelerin kapasitif mekanizmasında tartışıldığı gibi, yüzey terminal grupları ve yüzey durumu, bir MXene elektrodunun elektrokimyasal davranışında önemli rol oynar. F- fonksiyonel gruplarla karşılaştırıldığında O- fonksiyonel gruplar, asidik elektrolitteki protonlarla hidrojen bağları oluşturabildikleri ve kapasitansın artmasına yol açabildikleri için daha uygundur.

F-terminal grupları, MXene'nin yüzeyindeki aktif bölgeleri işgal eder, ancak herhangi bir kapasitif katkı sağlayamayan herhangi bir redoks yükü depolama işlemine katılıp katılmadıkları bilinmemektedir (Gao ve diğ., 2019). Katyonun MXene katmanları arasındaki ara boşluğa eklenmesi de kapasitans sağlayabilir ve bu nedenle ara katman alanı büyük önem taşır.

Bazı durumlarda, yüzeylerdeki Cl- fonksiyonel gruplar, klorun daha büyük atom boyutundan dolayı MXenlerde daha büyük bir katmanlar arası boşluk meydana getirebilir ve dolayısıyla elektrokimyasal döngü sırasında yük transferini iyileştirebilir (Vahidmohammadi ve diğ., 2018).

Enerji depolama cihazları için yüksek enerji ve güç yoğunluğu önemli hedeflerdir. MXeneler, molekül düzeyinde kalınlık, yüksek iletkenlik ve verimli fonksiyonel gruplar gibi gelişmiş enerji depolama performansına faydalı olan birçok benzersiz özelliğe sahiptir. Enerji ve güç yoğunluklarının belirlenmesi için farklı elektrolit ortamlarında GCD eğrileri esas alınarak hazırlanan Ragone grafiğinden enerji yoğunluğu değerleri 10 A/g akım yoğunluğunda 3 M H₂SO₄, 3 M MgSO₄ ve 3 M KOH elektrolitlerinde sırasıyla 6,78 Wh/kg 0,52 Wh/kg ve 4 Wh/kg iken güç yoğunluğu değerleri yine sırasıyla 16,615 kW/kg 16,572 kW/kg ve 9,936 kW/kg'dir. Enerji yoğunluğu değerleri 1 A/g sabit akımda 3 M H₂SO₄, 3 M MgSO₄ ve 3 M KOH elektrolitlerinde sırasıyla 22,72 Wh/kg, 22 Wh/kg, 10 Wh/kg iken güç yoğunluğu değerleri 16, 47 kW/kg 16,88 kW/kg ve 2,036 kW/kg değerlerine ulaşmıştır. Asimetrik süperkapasitörler, 374 W kg⁻¹ güç yoğunluğunda 63,7 Wh kg⁻¹ ultra yüksek enerji yoğunluğuna ve 21,8 kW kg⁻¹ yüksek güç yoğunluğunda bile 25,7 Wh kg⁻¹ yüksek enerji yoğunluğuna ulaşabilir (Wang ve diğ., 2020).

Elde edilen sonuçlar, MXene filmlerinin elektrokimyasal özelliklerinin potansiyel aralık ve tarama hızına bağlı olarak nasıl değiştiğini göstermektedir. Bu bulgular, MXenelerin süperkapasitör uygulamalarında potansiyel avantajlarını anlamak ve gelecekteki uygulamalara yönelik tasarım stratejilerini geliştirmek için önemli bir temel oluşturmaktadır.

KAYNAKLAR

- Ahmad, R., Khan, U. A., Iqbal, N., & Noor, T. (2020). Zeolitic imidazolate framework (ZIF)-derived porous carbon materials for supercapacitors: An overview. *Içinde RSC Advances* (C. 10, Sayı 71, ss. 43733-43750). Royal Society of Chemistry. <https://doi.org/10.1039/d0ra08560j>
- Anasori, B., Lukatskaya, M. R., & Gogotsi, Y. (2017). 2D metal carbides and nitrides (MXenes) for energy storage. *Içinde Nature Reviews Materials* (C. 2, Sayı 2). Nature Publishing Group. <https://doi.org/10.1038/natrevmats.2016.98>
- Anasori, B., Shi, C., Moon, E. J., Xie, Y., Voigt, C. A., Kent, P. R. C., May, S. J., Billinge, S. J. L., Barsoum, M. W., & Gogotsi, Y. (2016). Control of electronic properties of 2D carbides (MXenes) by manipulating their transition metal layers. *Nanoscale Horizons*, 1(3), 227-234. <https://doi.org/10.1039/c5nh00125k>
- Béguin, F., Presser, V., Balducci, A., & Frackowiak, E. (2014). Carbons and electrolytes for advanced supercapacitors. *Advanced Materials*, 26(14), 2219-2251. <https://doi.org/10.1002/adma.201304137>
- Berdiyev, G. R. (2016). Optical properties of functionalized Ti₃C₂T₂ (T = F, O, OH) MXene: First-principles calculations. *AIP Advances*, 6(5). <https://doi.org/10.1063/1.4948799>
- Borysiuk, V. N., Mochalin, V. N., & Gogotsi, Y. (2015). Molecular dynamic study of the mechanical properties of two-dimensional titanium carbides Ti_n+1C_n (MXenes). *Nanotechnology*, 26(26), 1-10. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/26/26/265705>
- By, P., & Mohammed, M. R. (2018). REPUBLIC OF TURKEY ERCIYES UNIVERSITY GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCE DEPARTMENT OF CHEMISTRY (Physical Chemistry) SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF SOME CARBON/LAYERED DOUBLE HYDROXIDE FOR SUPERCAPACITOR APPLICATIONS.
- Cao, L., Zhang, B., Ou, X., Wang, C., Peng, C., & Zhang, J. (2019). Synergistical Coupling Interconnected ZnS/SnS 2 Nanoboxes with Polypyrrole-Derived N/S Dual-Doped Carbon for Boosting High-Performance Sodium Storage. *Small*, 15(9). <https://doi.org/10.1002/smll.201804861>
- Cheng, X., Zu, L., Jiang, Y., Shi, D., Cai, X., Ni, Y., Lin, S., & Qin, Y. (2018). A titanium-based photo-Fenton bifunctional catalyst of mp-MXene/TiO₂-x nanodots for dramatic enhancement of catalytic efficiency in advanced oxidation processes. *Chemical Communications*, 54(82), 11622-11625. <https://doi.org/10.1039/c8cc05866k>
- Choi, C., Ashby, D. S., Butts, D. M., DeBlock, R. H., Wei, Q., Lau, J., & Dunn, B. (2020). Achieving high energy density and high power density with pseudocapacitive materials. *Içinde Nature Reviews Materials* (C. 5, Sayı 1, ss. 5-19). Nature Research. <https://doi.org/10.1038/s41578-019-0142-z>
- Dall'Agnese, Y., Lukatskaya, M. R., Cook, K. M., Taberna, P. L., Gogotsi, Y., & Simon, P. (2014). High capacitance of surface-modified 2D titanium carbide in acidic electrolyte. *Electrochemistry Communications*, 48, 118-122. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2014.09.002>
- Dunn, B., Kamath, H., & Tarascon, J.-M. (t.y.). Electrical Energy Storage for the Grid: A Battery of Choices System power ratings, module size. <http://science.sciencemag.org/>

- Eom, W., Shin, H., Ambade, R. B., Lee, S. H., Lee, K. H., Kang, D. J., & Han, T. H. (2020). Large-scale wet-spinning of highly electroconductive MXene fibers. *Nature Communications*, 11(1). <https://doi.org/10.1038/s41467-020-16671-1>
- Er, D., Li, J., Naguib, M., Gogotsi, Y., & Shenoy, V. B. (2014). Ti₃C₂ MXene as a high capacity electrode material for metal (Li, Na, K, Ca) ion batteries. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 6(14), 11173-11179. <https://doi.org/10.1021/am501144q>
- Fu, Z. H., Zhang, Q. F., Legut, D., Si, C., Germann, T. C., Lookman, T., Du, S. Y., Francisco, J. S., & Zhang, R. F. (2016). Stabilization and strengthening effects of functional groups in two-dimensional titanium carbide. *Physical Review B*, 94(10). <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.94.104103>
- Gao, Z. W., Zheng, W., & Lee, L. Y. S. (2019). Highly Enhanced Pseudocapacitive Performance of Vanadium-Doped MXenes in Neutral Electrolytes. *Small*, 15(40). <https://doi.org/10.1002/sml.201902649>
- Ghidiu, M., Naguib, M., Shi, C., Mashtalir, O., Pan, L. M., Zhang, B., Yang, J., Gogotsi, Y., Billinge, S. J. L., & Barsoum, M. W. (2014). Synthesis and characterization of two-dimensional Nb₄C₃ (MXene). *Chemical Communications*, 50(67), 9517-9520. <https://doi.org/10.1039/c4cc03366c>
- Gogotsi, Y., & Anasori, B. (2019). The Rise of MXenes. *İçinde ACS Nano* (C. 13, Sayı 8, ss. 8491-8494). American Chemical Society. <https://doi.org/10.1021/acsnano.9b06394>
- Gogotsi, Y., & Huang, Q. (2021). MXenes: Two-Dimensional Building Blocks for Future Materials and Devices. *İçinde ACS Nano* (C. 15, Sayı 4, ss. 5775-5780). American Chemical Society. <https://doi.org/10.1021/acsnano.1c03161>
- Goriparti, S., Miele, E., De Angelis, F., Di Fabrizio, E., Proietti Zaccaria, R., & Capiglia, C. (2014). Review on recent progress of nanostructured anode materials for Li-ion batteries. *İçinde Journal of Power Sources* (C. 257, ss. 421-443). Elsevier B.V. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2013.11.103>
- Gupta, A., Sakthivel, T., & Seal, S. (2015). Recent development in 2D materials beyond graphene. *İçinde Progress in Materials Science* (C. 73, ss. 44-126). Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2015.02.002>
- Hantanasirisakul, K., & Gogotsi, Y. (2018). Electronic and Optical Properties of 2D Transition Metal Carbides and Nitrides (MXenes). *İçinde Advanced Materials* (C. 30, Sayı 52). Wiley-VCH Verlag. <https://doi.org/10.1002/adma.201804779>
- He, H., Wang, J., Xia, Q., Wang, L., Hu, Q., & Zhou, A. (2021). Effect of electrolyte on supercapacitor performance of two-dimensional molybdenum carbide (Mo₂CT_x) MXene prepared by hydrothermal etching. *Applied Surface Science*, 568. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2021.150971>
- Hu, J., Xu, B., Ouyang, C., Yang, S. A., & Yao, Y. (2014). Investigations on V₂C and V₂CX₂ (X = F, OH) monolayer as a promising anode material for Li Ion batteries from first-principles calculations. *Journal of Physical Chemistry C*, 118(42), 24274-24281. <https://doi.org/10.1021/jp507336x>
- Hu, T., Li, Z., Hu, M., Wang, J., Hu, Q., Li, Q., & Wang, X. (2017). Chemical Origin of Termination-Functionalized MXenes: Ti₃C₂T₂ as a Case Study. *Journal of Physical Chemistry C*, 121(35), 19254-19261. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.7b05675>
- Huang, Z.-H., Liu, T., Song, Y., Li, Y., & Liu, X.-X. (2017). Supporting Information Balancing the Electrical Double Layer Capacitance and Pseudocapacitance of Hetero-atom Doped Carbon Electronic Supplementary Material (ESI) for.
- Imaduddin, I. S., Majid, S. R., Aziz, S. B., Brevik, I., Yusuf, S. N. F., Brza, M. A., Saeed, S. R., & Kadir, M. F. Z. A. (2021). Fabrication of co₃o₄ from cobalt/2,6-

- naphthalenedicarboxylic acid metal-organic framework as electrode for supercapacitor application. *Materials*, 14(3), 1-18. <https://doi.org/10.3390/ma14030573>
- Inorganic Electrolytes in Supercapacitor. (2019). <https://doi.org/10.21741/9781644900499-2>
- Iro, Z. S., Subramani, C., & Dash, S. S. (2016). A brief review on electrode materials for supercapacitor. *Çinde International Journal of Electrochemical Science* (C. 11, Sayı 12, ss. 10628-10643). Electrochemical Science Group. <https://doi.org/10.20964/2016.12.50>
- Ivanovskii, A. L., & Enyashin, A. N. (2013). Graphene-like transition-metal nanocarbides and nanonitrides. *Russian Chemical Reviews*, 82(8), 735-746. <https://doi.org/10.1070/rc2013v082n08abeh004398>
- Jalal, N. I., Ibrahim, R. I., & Oudah, M. K. (2021). A review on Supercapacitors: Types and components. *Journal of Physics: Conference Series*, 1973(1). <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1973/1/012015>
- Jiang, T., Wang, Y., & Chen, G. Z. (2023). Electrochemistry of Titanium Carbide MXenes in Supercapacitor. *Çinde Small Methods* (C. 7, Sayı 8). John Wiley and Sons Inc. <https://doi.org/10.1002/smt.202201724>
- Jovic, V., & Jovic, V. D. (2003). Determination of the Correct Value of Cdl from the Impedance Results Fitted by the Commercially Available Software Determination of the correct value of C dl from the impedance results fitted by the commercially available software. <http://www.gamry.com>
- Jung, N., Kwon, S., Lee, D., Yoon, D. M., Park, Y. M., Benayad, A., Choi, J. Y., & Park, J. S. (2013). Synthesis of chemically bonded graphene/carbon nanotube composites and their application in large volumetric capacitance supercapacitors. *Advanced Materials*, 25(47), 6854-6858. <https://doi.org/10.1002/adma.201302788>
- Khazaei, M., Arai, M., Sasaki, T., Ranjbar, A., Liang, Y., & Yunoki, S. (2015). OH-terminated two-dimensional transition metal carbides and nitrides as ultralow work function materials. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, 92(7). <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.92.075411>
- Kim, B. K., Sy, S., Yu, A., & Zhang, J. (2015). Electrochemical Supercapacitors for Energy Storage and Conversion. *Çinde Handbook of Clean Energy Systems* (ss. 1-25). Wiley. <https://doi.org/10.1002/9781118991978.hces112>
- Kim, H., Wang, Z., & Alshareef, H. N. (2019). MXetronics: Electronic and photonic applications of MXenes. *Çinde Nano Energy* (C. 60, ss. 179-197). Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2019.03.020>
- Kö Tz, R., & Carlen, M. (2000). Principles and applications of electrochemical capacitors. *Çinde Electrochimica Acta* (C. 45). www.elsevier.nl/locate/electacta
- Kumar, S., Rehman, M. A., Lee, S., Kim, M., Hong, H., Park, J. Y., & Seo, Y. (2021). Supercapacitors based on Ti3C2Tx MXene extracted from supernatant and current collectors passivated by CVD-graphene. *Scientific Reports*, 11(1). <https://doi.org/10.1038/s41598-020-80799-9>
- Kurtoglu, M., Naguib, M., Gogotsi, Y., & Barsoum, M. W. (2012). First principles study of two-dimensional early transition metal carbides. *MRS Communications*, 2(4), 133-137. <https://doi.org/10.1557/mrc.2012.25>
- Lashgari, H., Abolhassani, M. R., Boochani, A., Elahi, S. M., & Khodadadi, J. (2014). Electronic and optical properties of 2D graphene-like compounds titanium carbides and nitrides: DFT calculations. *Solid State Communications*, 195, 61-69. <https://doi.org/10.1016/j.ssc.2014.06.008>

- Leng, K., Chen, Z., Zhao, X., Tang, W., Tian, B., Nai, C. T., Zhou, W., & Loh, K. P. (2016). Phase Restructuring in Transition Metal Dichalcogenides for Highly Stable Energy Storage. *ACS Nano*, 10(10), 9208-9215. <https://doi.org/10.1021/acsnano.6b05746>
- Leung, C., Kao, L., Su, S., Feng, J., & Chan, T. (2003). Relationship between surface dipole, work function and charge transfer: Some exceptions to an established rule. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, 68(19). <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.68.195408>
- Li, S., Wang, M., & Lian, Y. (2016). Electrochemical capacitors based on the composite of graphene and nickel foam. *Science China Chemistry*, 59(4), 405-411. <https://doi.org/10.1007/s11426-016-5559-2>
- Li, T., Yao, L., Liu, Q., Gu, J., Luo, R., Li, J., Yan, X., Wang, W., Liu, P., Chen, B., Zhang, W., Abbas, W., Naz, R., & Zhang, D. (2018). Fluorine-Free Synthesis of High-Purity $Ti_3C_2T_x$ ($T=OH, O$) via Alkali Treatment. *Angewandte Chemie*, 130(21), 6223-6227. <https://doi.org/10.1002/ange.201800887>
- Li, Y., Shao, H., Lin, Z., Lu, J., Liu, L., Duployer, B., Persson, P. O. Å., Eklund, P., Hultman, L., Li, M., Chen, K., Zha, X. H., Du, S., Rozier, P., Chai, Z., Raymundo-Piñero, E., Taberna, P. L., Simon, P., & Huang, Q. (2020). A general Lewis acidic etching route for preparing MXenes with enhanced electrochemical performance in non-aqueous electrolyte. *Nature Materials*, 19(8), 894-899. <https://doi.org/10.1038/s41563-020-0657-0>
- Li, Z., Wang, L., Sun, D., Zhang, Y., Liu, B., Hu, Q., & Zhou, A. (2015). Synthesis and thermal stability of two-dimensional carbide MXene Ti_3C_2 . *Materials Science and Engineering: B*, 191(C), 33-40. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2014.10.009>
- Lian, P., Dong, Y., Wu, Z. S., Zheng, S., Wang, S., Sun, C., Qin, J., Shi, X., & Bao, X. (2017). Alkalized Ti_3C_2 MXene nanoribbons with expanded interlayer spacing for high-capacity sodium and potassium ion batteries. *Nano Energy*, 40, 1-8. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2017.08.002>
- Lipatov, A., Goad, A., Loes, M. J., Vorobeva, N. S., Abourahma, J., Gogotsi, Y., & Sinitskii, A. (2021). High electrical conductivity and breakdown current density of individual monolayer Ti_3C_2Tx MXene flakes. *Matter*, 4(4), 1413-1427. <https://doi.org/10.1016/j.matt.2021.01.021>
- Liu, T., Wiley, J., & China, S. (2018). How to Differentiate Capacitances using Trasatti and Dunn Methods. <https://www.researchgate.net/publication/330016029>
- Liu, X., Gao, J., Zhang, G., & Zhang, Y. W. (2017). MoS_2 -graphene in-plane contact for high interfacial thermal conduction. *Nano Research*, 10(9), 2944-2953. <https://doi.org/10.1007/s12274-017-1504-8>
- Long, X., Wang, Z., Xiao, S., An, Y., & Yang, S. (2016). Transition metal based layered double hydroxides tailored for energy conversion and storage. *Çinde Materials Today (C. 19, Sayı 4, ss. 213-226)*. Elsevier. <https://doi.org/10.1016/j.mattod.2015.10.006>
- Lukatskaya, M. R., Dunn, B., & Gogotsi, Y. (2016). Multidimensional materials and device architectures for future hybrid energy storage. *Çinde Nature Communications (C. 7)*. Nature Publishing Group. <https://doi.org/10.1038/ncomms12647>
- Ma, G., Shao, H., Xu, J., Liu, Y., Huang, Q., Taberna, P. L., Simon, P., & Lin, Z. (2021). Li-ion storage properties of two-dimensional titanium-carbide synthesized via fast one-pot method in air atmosphere. *Nature Communications*, 12(1). <https://doi.org/10.1038/s41467-021-25306-y>

- Mariano, M., Mashtalir, O., Antonio, F. Q., Ryu, W. H., Deng, B., Xia, F., Gogotsi, Y., & Taylor, A. D. (2016). Solution-processed titanium carbide MXene films examined as highly transparent conductors. *Nanoscale*, 8(36), 16371-16378. <https://doi.org/10.1039/c6nr03682a>
- Mashtalir, O., Lukatskaya, M. R., Kolesnikov, A. I., Raymundo-Piñero, E., Naguib, M., Barsoum, M. W., & Gogotsi, Y. (2016). The effect of hydrazine intercalation on the structure and capacitance of 2D titanium carbide (MXene). *Nanoscale*, 8(17), 9128-9133. <https://doi.org/10.1039/c6nr01462c>
- Mashtalir, O., Naguib, M., Mochalin, V. N., Dall'Agnese, Y., Heon, M., Barsoum, M. W., & Gogotsi, Y. (2013). Intercalation and delamination of layered carbides and carbonitrides. *Nature Communications*, 4. <https://doi.org/10.1038/ncomms2664>
- Mei, B. A., Munteshari, O., Lau, J., Dunn, B., & Pilon, L. (2018). Physical Interpretations of Nyquist Plots for EDLC Electrodes and Devices. *Journal of Physical Chemistry C*, 122(1), 194-206. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.7b10582>
- Mei, J., Liao, T., & Sun, Z. (2022). 2D/2D Heterostructures: Rational Design for Advanced Batteries and Electrocatalysis. *Çinde Energy and Environmental Materials* (C. 5, Sayı 1, ss. 115-132). John Wiley and Sons Inc. <https://doi.org/10.1002/eem2.12184>
- Meshkian, R., Näslund, L. Å., Halim, J., Lu, J., Barsoum, M. W., & Rosen, J. (2015). Synthesis of two-dimensional molybdenum carbide, Mo₂C, from the gallium based atomic laminate Mo₂Ga₂C. *Scripta Materialia*, 108, 147-150. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2015.07.003>
- Miller, J. M., Dunn, B., Tran, T. D., & Pekala, R. W. (t.y.). ELECTROCHEMICAL SOCIETY LETTERS Deposition of Ruthenium Nanoparticles on Carbon Aerogels for High Energy Density Supercapacitor Electrodes.
- Miller, J. R. (2006). Electrochemical capacitor thermal management issues at high-rate cycling. *Electrochimica Acta*, 52(4), 1703-1708. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2006.02.056>
- Naguib, M., Kurtoglu, M., Presser, V., Lu, J., Niu, J., Heon, M., Hultman, L., Gogotsi, Y., & Barsoum, M. W. (2011). Two-dimensional nanocrystals produced by exfoliation of Ti₃AlC₂. *Advanced Materials*, 23(37), 4248-4253. <https://doi.org/10.1002/adma.201102306>
- Nitta, N., Wu, F., Lee, J. T., & Yushin, G. (2015). Li-ion battery materials: Present and future. *Çinde Materials Today* (C. 18, Sayı 5, ss. 252-264). Elsevier B.V. <https://doi.org/10.1016/j.mattod.2014.10.040>
- Noori, A., El-Kady, M. F., Rahmanifar, M. S., Kaner, R. B., & Mousavi, M. F. (2019). Towards establishing standard performance metrics for batteries, supercapacitors and beyond. *Çinde Chemical Society Reviews* (C. 48, Sayı 5, ss. 1272-1341). Royal Society of Chemistry. <https://doi.org/10.1039/c8cs00581h>
- Oh, T., Lee, S., Kim, H., Ko, T. Y., Kim, S. J., & Koo, C. M. (2022). Fast and High-Yield Anhydrous Synthesis of Ti₃C₂T_x MXene with High Electrical Conductivity and Exceptional Mechanical Strength. *Small*, 18(46). <https://doi.org/10.1002/smll.202203767>
- Pal, B., Yang, S., Ramesh, S., Thangadurai, V., & Jose, R. (2019). Electrolyte selection for supercapacitive devices: A critical review. *Nanoscale Advances*, 1(10), 3807-3835. <https://doi.org/10.1039/c9na00374f>
- Rafai, S., Qiao, C., Naveed, M., Wang, Z., Younas, W., Khalid, S., & Cao, C. (2019). Microwave-anion-exchange route to ultrathin cobalt-nickel-sulfide nanosheets for hybrid supercapacitors. *Chemical Engineering Journal*, 362, 576-587. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.01.059>

- Rakhi, R. B., Ahmed, B., Hedhili, M. N., Anjum, D. H., & Alshareef, H. N. (2015a). Effect of Postetch Annealing Gas Composition on the Structural and Electrochemical Properties of Ti₂CTx MXene Electrodes for Supercapacitor Applications. *Chemistry of Materials*, 27(15), 5314-5323. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.5b01623>
- Rakhi, R. B., Ahmed, B., Hedhili, M. N., Anjum, D. H., & Alshareef, H. N. (2015b). Effect of Postetch Annealing Gas Composition on the Structural and Electrochemical Properties of Ti₂CTx MXene Electrodes for Supercapacitor Applications. *Chemistry of Materials*, 27(15), 5314-5323. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.5b01623>
- Sang, X., Xie, Y., Lin, M. W., Alhabeb, M., Van Aken, K. L., Gogotsi, Y., Kent, P. R. C., Xiao, K., & Unocic, R. R. (2016). Atomic defects in monolayer titanium carbide (Ti₃C₂Tx) MXene. *ACS Nano*, 10(10), 9193-9200. <https://doi.org/10.1021/acs.nano.6b05240>
- Sedlakova, V., Sikula, J., Majzner, J., Sedlak, P., Kuparowitz, T., Buegler, B., & Vasina, P. (2015). Supercapacitor equivalent electrical circuit model based on charges redistribution by diffusion. *Journal of Power Sources*, 286, 58-65. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2015.03.122>
- Sevilla, M., & Mokaya, R. (2014). Energy storage applications of activated carbons: Supercapacitors and hydrogen storage. *Energy and Environmental Science*, 7(4), 1250-1280. <https://doi.org/10.1039/c3ee43525c>
- Seyedin, S., Uzun, S., Levitt, A., Anasori, B., Dion, G., Gogotsi, Y., & Razal, J. M. (2020). MXene Composite and Coaxial Fibers with High Stretchability and Conductivity for Wearable Strain Sensing Textiles. *Advanced Functional Materials*, 30(12). <https://doi.org/10.1002/adfm.201910504>
- Shang, T., Xu, Y., Li, P., Han, J., Wu, Z., Tao, Y., & Yang, Q. H. (2020). A bio-derived sheet-like porous carbon with thin-layer pore walls for ultrahigh-power supercapacitors. *Nano Energy*, 70. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2020.104531>
- Shao, H., Lin, Z., Xu, K., Taberna, P. L., & Simon, P. (2019). Electrochemical study of pseudocapacitive behavior of Ti₃C₂Tx MXene material in aqueous electrolytes. *Energy Storage Materials*, 18, 456-461. <https://doi.org/10.1016/j.ensm.2018.12.017>
- Sharma, S., & Chand, P. (2023). Supercapacitor and electrochemical techniques: A brief review. *Içinde Results in Chemistry (C. 5)*. Elsevier B.V. <https://doi.org/10.1016/j.rechem.2023.100885>
- Shayesteh Zeraati, A., Mirkhani, S. A., Sun, P., Naguib, M., Braun, P. V., & Sundararaj, U. (2021a). Improved synthesis of Ti₃C₂T: XMXenes resulting in exceptional electrical conductivity, high synthesis yield, and enhanced capacitance. *Nanoscale*, 13(6), 3572-3580. <https://doi.org/10.1039/d0nr06671k>
- Shayesteh Zeraati, A., Mirkhani, S. A., Sun, P., Naguib, M., Braun, P. V., & Sundararaj, U. (2021b). Improved synthesis of Ti₃C₂T: XMXenes resulting in exceptional electrical conductivity, high synthesis yield, and enhanced capacitance. *Nanoscale*, 13(6), 3572-3580. <https://doi.org/10.1039/d0nr06671k>
- simon 2008. (t.y.).
- Stambouli, A. B., Traversa, E., & Stambouli, A. (2002). Solid oxide fuel cells (SOFCs): a review of an environmentally clean and efficient source of energy. *Içinde Renewable and Sustainable Energy Reviews (C. 6)*. www.elsevier.com/locate/rser
- Sugimoto, W., Yokoshima, K., Murakami, Y., & Takasu, Y. (2006). Charge storage mechanism of nanostructured anhydrous and hydrous ruthenium-based oxides. *Electrochimica Acta*, 52(4), 1742-1748. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2006.02.054>

- Syamsai, R., Kollu, P., Kwan Jeong, S., & Nirmala Grace, A. (2017). Synthesis and properties of 2D-titanium carbide MXene sheets towards electrochemical energy storage applications. *Ceramics International*, 43(16), 13119-13126. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.07.003>
- Tang, H., Hu, Q., Zheng, M., Chi, Y., Qin, X., Pang, H., & Xu, Q. (2018). MXene–2D layered electrode materials for energy storage. *Progress in Natural Science: Materials International*, 28(2), 133-147. <https://doi.org/10.1016/j.pnsc.2018.03.003>
- Tao, Q., Dahlqvist, M., Lu, J., Kota, S., Meshkian, R., Halim, J., Palisaitis, J., Hultman, L., Barsoum, M. W., Persson, P. O. Å., & Rosen, J. (2017). Two-dimensional Mo_{1.33}C MXene with divacancy ordering prepared from parent 3D laminate with in-plane chemical ordering. *Nature Communications*, 8. <https://doi.org/10.1038/ncomms14949>
- Thulasi, K. M., Thalappan Manikkoth, S., Paravannoor, A., Palantavida, S., & Kizhakkekilikoodayil Vijayan, B. (t.y.). Supercapacitor electrodes based on modified titania nanotube arrays on flexible substrates.
- Vahidmohammadi, A., Moncada, J., Chen, H., Kayali, E., Orangi, J., Carrero, C. A., & Beidaghi, M. (2018). Thick and freestanding MXene/PANI pseudocapacitive electrodes with ultrahigh specific capacitance. *Journal of Materials Chemistry A*, 6(44), 22123-22133. <https://doi.org/10.1039/c8ta05807e>
- Vangari, M., Pryor, T., & Jiang, L. (2013). Supercapacitors: Review of Materials and Fabrication Methods. *Journal of Energy Engineering*, 139(2), 72-79. [https://doi.org/10.1061/\(asce\)ey.1943-7897.0000102](https://doi.org/10.1061/(asce)ey.1943-7897.0000102)
- Wang, C. Y., Zheng, Z. J., Feng, Y. Q., Ye, H., Cao, F. F., & Guo, Z. P. (2020). Topological design of ultrastrong MXene paper hosted Li enables ultrathin and fully flexible lithium metal batteries. *Nano Energy*, 74. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2020.104817>
- Wang, G., Zhang, L., & Zhang, J. (2012a). A review of electrode materials for electrochemical supercapacitors. *Chemical Society Reviews*, 41(2), 797-828. <https://doi.org/10.1039/c1cs15060j>
- Wang, G., Zhang, L., & Zhang, J. (2012b). A review of electrode materials for electrochemical supercapacitors. *Chemical Society Reviews*, 41(2), 797-828. <https://doi.org/10.1039/c1cs15060j>
- Wang, H., Wu, Y., Yuan, X., Zeng, G., Zhou, J., Wang, X., & Chew, J. W. (2018). Clay-Inspired MXene-Based Electrochemical Devices and Photo-Electrocatalyst: State-of-the-Art Progresses and Challenges. *Çinde Advanced Materials (C. 30, Sayı 12)*. Wiley-VCH Verlag. <https://doi.org/10.1002/adma.201704561>
- Wang, H., Wu, Y., Zhang, J., Li, G., Huang, H., Zhang, X., & Jiang, Q. (2016). Enhancement of the electrical properties of MXene Ti₃C₂ nanosheets by post-treatments of alkalization and calcination. *Materials Letters*, 160, 537-540. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2015.08.046>
- World Energy Outlook 2022. (t.y.). www.iea.org/t&c/
- Xie, L., Sun, G., Su, F., Guo, X., Kong, Q., Li, X., Huang, X., Wan, L., Song, W., Li, K., Lv, C., & Chen, C. M. (2016). Hierarchical porous carbon microtubes derived from willow catkins for supercapacitor applications. *Journal of Materials Chemistry A*, 4(5), 1637-1646. <https://doi.org/10.1039/c5ta09043a>
- Yang, J., Luo, X., Zhang, S., & Chen, L. (2016). Investigation of magnetic and electronic properties of transition metal doped Sc₂CT₂ (T = O, OH or F) using a first principles study. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 18(18), 12914-12919. <https://doi.org/10.1039/c6cp00138f>

- Yang, S., Zhang, P., Wang, F., Ricciardulli, A. G., Lohe, M. R., Blom, P. W. M., & Feng, X. (2018). Fluoride-Free Synthesis of Two-Dimensional Titanium Carbide (MXene) Using A Binary Aqueous System. *Angewandte Chemie - International Edition*, 57(47), 15491-15495. <https://doi.org/10.1002/anie.201809662>
- Yu, G., Xie, X., Pan, L., Bao, Z., & Cui, Y. (2013). Hybrid nanostructured materials for high-performance electrochemical capacitors. *Çinde Nano Energy (C. 2, Sayı 2, ss. 213-234)*. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2012.10.006>
- Yu, X., Cai, X., Cui, H., Lee, S. W., Yu, X. F., & Liu, B. (2017). Fluorine-free preparation of titanium carbide MXene quantum dots with high near-infrared photothermal performances for cancer therapy. *Nanoscale*, 9(45), 17859-17864. <https://doi.org/10.1039/c7nr05997c>
- Zang, X., Sun, C., Dai, Z., Yang, J., & Dong, X. (2017). Nickel hydroxide nanosheets supported on reduced graphene oxide for high-performance supercapacitors. *Journal of Alloys and Compounds*, 691, 144-150. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.08.233>
- Zha, X. H., Huang, Q., He, J., He, H., Zhai, J., Francisco, J. S., & Du, S. (2016). The thermal and electrical properties of the promising semiconductor MXene Hf₂CO₂. *Scientific Reports*, 6. <https://doi.org/10.1038/srep27971>
- Zha, X. H., Luo, K., Li, Q., Huang, Q., He, J., Wen, X., & Du, S. (2015). Role of the surface effect on the structural, electronic and mechanical properties of the carbide MXenes. *EPL*, 111(2). <https://doi.org/10.1209/0295-5075/111/26007>
- Zhang, C. J., Anasori, B., Seral-Ascaso, A., Park, S. H., McEvoy, N., Shmeliov, A., Duesberg, G. S., Coleman, J. N., Gogotsi, Y., & Nicolosi, V. (2017). Transparent, Flexible, and Conductive 2D Titanium Carbide (MXene) Films with High Volumetric Capacitance. *Advanced Materials*, 29(36). <https://doi.org/10.1002/adma.201702678>
- Zhang, C., Ma, Y., Zhang, X., Abdolhosseinzadeh, S., Sheng, H., Lan, W., Pakdel, A., Heier, J., & Nüesch, F. (2020). Two-Dimensional Transition Metal Carbides and Nitrides (MXenes): Synthesis, Properties, and Electrochemical Energy Storage Applications. *Çinde Energy and Environmental Materials (C. 3, Sayı 1, ss. 29-55)*. John Wiley and Sons Inc. <https://doi.org/10.1002/eem2.12058>
- Zhang, Y., Feng, H., Wu, X., Wang, L., Zhang, A., Xia, T., Dong, H., Li, X., & Zhang, L. (2009). Progress of electrochemical capacitor electrode materials: A review. *Çinde International Journal of Hydrogen Energy (C. 34, Sayı 11, ss. 4889-4899)*. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2009.04.005>
- Zhao, R., Wang, M., Zhao, D., Li, H., Wang, C., & Yin, L. (2018). Molecular-Level Heterostructures Assembled from Titanium Carbide MXene and Ni-Co-Al Layered Double-Hydroxide Nanosheets for All-Solid-State Flexible Asymmetric High-Energy Supercapacitors. *ACS Energy Letters*, 3(1), 132-140. <https://doi.org/10.1021/acsenergylett.7b01063>
- Zhao, S., Kang, W., & Xue, J. (2014). Manipulation of electronic and magnetic properties of M₂C (M = Hf, Nb, Sc, Ta, Ti, V, Zr) monolayer by applying mechanical strains. *Applied Physics Letters*, 104(13). <https://doi.org/10.1063/1.4870515>
- Zhou, X., & Xu, L. (2017). Insight into the reaction mechanism of graphene oxide with oxidative free radical. *Chemical Research in Chinese Universities*, 33(5), 689-694. <https://doi.org/10.1007/s40242-017-7070-5>
- Zhu, Q., Li, J., Simon, P., & Xu, B. (t.y.). Two-dimensional MXenes for electrochemical capacitor applications: Progress, challenges and perspectives. <https://doi.org/10.1016/j.ensm.2020.11.035i>

Zhu, Y., Rajouâ, K., Le Vot, S., Fontaine, O., Simon, P., & Favier, F. (2020).
Modifications of MXene Layers for Supercapacitors.

