

T.C.
ERZİNCAN BİNALİ YILDIRIM ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
FİZİK ANABİLİM DALI

SIRALI ÇİFT GEÇİŞ METALİ Ti_2NbAlC_2 MAX FAZININ SENTEZİ VE $Ti_2NbC_2T_x$
MXene'nin SÜPERKAPASİTÖR ÖZELLİKLERİNİN ARAŞTIRILMASI

Ahmad HÜSEYİN

Danışman: Doç. Dr. Fatma Nur TUZLUCA YEŞİLBAĞ

TEZ JÜRİ ÜYELERİ
Prof. Dr. Kemal Volkan ÖZDOKUR
Doç. Dr. Erhan KARACA
Dr. Öğr. Üyesi Yaşar Özkan YEŞİLBAĞ
Dr. Öğr. Üyesi Şahin COŞKUN

DOKTORA TEZİ
ERZİNCAN, 2026

© 2026 (Ahmad HÜSEYİN). Tüm hakları saklıdır.

Kabul ve Onay Sayfası

Doç. Dr. Fatma Nur TUZLUCA YEŞİLBAĞ danışmanlığında, Ahmad HÜSEYİN tarafından hazırlanan bu çalışma 02/07/2026 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Fizik Anabilim Dalı'nda Doktora Tezi olarak oybirliği ile kabul edilmiştir.

Başkan:	Prof. Dr. Kemal Volkan ÖZDOKUR	İmza:
Danışman:	Doç. Dr. Fatma Nur TUZLUCA YEŞİLBAĞ	İmza:
Üye :	Doç. Dr. Erhan KARACA	İmza:
Üye :	Dr. Öğr. Üyesi Yaşar Özkan YEŞİLBAĞ	İmza:
Üye :	Dr. Öğr. Üyesi Şahin COŞKUN	İmza:

Yukarıdaki Yüksek Lisans/Doktora Tezi Enstitü Yönetim Kurulunun / / 20.... tarih ve/..... sayılı kararı ile onaylanmıştır.

Prof. Dr. Kemal Volkan ÖZDOKUR

Enstitü Müdür V.

Not: Bu tezde kullanılan özgün ve başka kaynaklardan yapılan bildirişlerin, şekil ve tabloların kaynak olarak kullanımı, 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri Kanunundaki hükümlere tabidir.

Bilimsel Etięe Uygunluk Sayfası

“SIRALI ÇİFT GEÇİŞ METALİ Ti_2NbAlC_2 MAX FAZININ SENTEZİ VE $Ti_2NbC_2T_x$ MXene’nin SÜPERKAPASİTÖR ÖZELLİKLERİNİN ARAŞTIRILMASI” isimli “Doktora” tezime tarafımda intihal tespit programı ile incelenmiştir. Buna göre tezimde bilimsel etik ihlali ve intihal olarak nitelendirilebilecek herhangi bir durum olmadığını taahhüt ederim. Bu çalışmadaki tüm bilgilerin, akademik ve etik kurallara uygun bir biçimde elde edildiğini; aynı zamanda bu kural ve davranışların gerektirdiğı gibi, bu çalışmanın özünde olmayan tüm materyal ve sonuçları tam olarak aktardığımı ve referans gösterdiğimi beyan ederim. 02/07/2026

(İmza)

Ahmad HÜSEYİN

ÖZET

Sıralı çift geçiş metali Ti_2NbAlC_2 MAX fazının sentezi ve $Ti_2NbC_2T_x$ MXene'nin süperkapasitör özelliklerinin araştırılması

Ahmad HÜSEYİN

Doktora Tezi, Erzincan Binali Yıldırım Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü,

FİZİK Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Fatma Nur TUZLUCA YEŞİLBAĞ

2026, 111 sayfa

Bu doktora tezinde, sıralı çift geçiş metali Ti_2NbAlC_2 MAX fazının sentezi, yapısal karakterizasyonu ve bu fazdan türetilen $Ti_2NbC_2T_x$ MXene yapılarının üretimi ile süperkapasitör uygulamalarındaki elektrokimyasal performansı araştırılmıştır. Bu kapsamda, sıralı Ti_2NbAlC_2 MAX fazı yüksek sıcaklıkta katı hâl reaksiyonu yöntemiyle sentezlenmiş, ardından kimyasal aşındırma işlemi ile $Ti_2NbC_2T_x$ MXene yapıları elde edilmiştir. Elde edilen malzemeler X-ışını kırınımı (XRD), taramalı ve geçirimli elektron mikroskobu (SEM/TEM) ve Raman spektroskopisi ile karakterize edilmiştir. Elektrotların elektrokimyasal performansı döngüsel voltametri (CV), galvanostatik şarj-deşarj (GCD) ve elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) yöntemleriyle incelenmiştir. $Ti_2NbC_2T_x$ MXene elektrodu, $0,5 \text{ A g}^{-1}$ akım yoğunluğunda $1 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$ ve $1 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ elektrolitlerinde sırasıyla 322 ve 642 F g^{-1} spesifik kapasitans sergilemiş, 10.000 çevrim sonunda başlangıç kapasitansının sırasıyla %95 ve %100'ünü koruyarak üstün çevrim kararlılığı göstermiştir. Ayrıca, $Ti_2NbC_2T_x$ MXene ve aktif karbon kullanılarak hazırlanan asimetrik süperkapasitörler ile PVA-Na ve PVA-H jel elektrolitlerinde sırasıyla 31,1 ve $34,0 \text{ Wh kg}^{-1}$ enerji yoğunluklarına ulaşılmıştır. Elde edilen sonuçlar, sıralı Ti_2NbAlC_2 MAX fazının kontrollü sentezinin yüksek kaliteli $Ti_2NbC_2T_x$ MXene üretiminde kritik rol oynadığını ve geliştirilen MXene elektrotların yüksek kapasitans, üstün çevrim kararlılığı ve yüksek enerji yoğunluğu sayesinde yeni nesil süperkapasitörler için umut vadeden elektrot malzemeleri olduğunu ortaya koymaktadır.

Anahtar Kelimeler: Ti_2NbAlC_2 MAX fazı, $Ti_2NbC_2T_x$ MXene, elektrokimyasal enerji depolama, süperkapasitör, 2B malzemeler.

ABSTRACT

Synthesis of ordered double transition metal $\text{Ti}_2\text{NbAlC}_2$ MAX phase and investigation of supercapacitor properties of $\text{Ti}_2\text{NbC}_2\text{T}_x$ MXene

Ahmad HÜSEYİN

Doctoral's Thesis, Erzincan Binali Yıldırım University, Institute of Science and Technology,

Department of Physics

Advisor: Assoc. Prof. Dr. Fatma Nur TUZLUCA YEŞİLBAĞ

2026, 111 pages

This doctoral thesis investigates the synthesis and structural characterization of the ordered double transition metal $\text{Ti}_2\text{NbAlC}_2$ MAX phase, the fabrication of $\text{Ti}_2\text{NbC}_2\text{T}_x$ MXene derived from this precursor, and its electrochemical performance for supercapacitor applications. In this study, the ordered $\text{Ti}_2\text{NbAlC}_2$ MAX phase was successfully synthesized via a high-temperature solid-state reaction, followed by a chemical etching process to produce $\text{Ti}_2\text{NbC}_2\text{T}_x$ MXene structures. The synthesized materials were comprehensively characterized using XRD, SEM/TEM, and Raman spectroscopy. The electrochemical performance of the electrodes was evaluated by CV, GCD, and EIS. The $\text{Ti}_2\text{NbC}_2\text{T}_x$ MXene electrode exhibited specific capacitances of 322 and 642 F g^{-1} at a current density of 0.5 A g^{-1} in 1 M Na_2SO_4 and 1 M H_2SO_4 electrolytes, respectively, while retaining 95% and 100% of its initial capacitance after 10,000 charge–discharge cycles, demonstrating excellent cycling stability. Furthermore, asymmetric supercapacitors assembled using $\text{Ti}_2\text{NbC}_2\text{T}_x$ MXene and activated carbon achieved energy densities of 31.1 and 34.0 Wh kg^{-1} in PVA–Na and PVA–H gel electrolytes, respectively. The results demonstrate that the controlled synthesis of the ordered $\text{Ti}_2\text{NbAlC}_2$ MAX phase plays a critical role in producing high-quality $\text{Ti}_2\text{NbC}_2\text{T}_x$ MXene and significantly influences its electrochemical performance. The developed MXene electrodes exhibit high specific capacitance, excellent cycling stability, and high energy density, highlighting their considerable potential as promising electrode materials for next-generation supercapacitor applications.

Keywords: $\text{Ti}_2\text{NbAlC}_2$ MAX phase, $\text{Ti}_2\text{NbC}_2\text{T}_x$ MXene, electrochemical storage, supercapacitors, 2D materials.

TEŞEKKÜR

Bu tez çalışmasının hazırlanma sürecinde akademik bilgi birikimi, kıymetli rehberliği, sürekli desteği ve bilimsel yönlendirmeleriyle bana yol gösteren danışmanım Sayın Doç. Dr. Fatma Nur TUZLUCA YEŞİLBAĞ'a en içten şükranlarımı sunarım.

Bu tez çalışması, TÜBİTAK 1001 programı kapsamında desteklenen 120F312 numaralı proje çerçevesinde gerçekleştirilmiş olup, sağlanan maddi destek için TÜBİTAK'a teşekkür ederim. Ayrıca doktora sürecim boyunca TÜBİTAK Bilim İnsanı Destek Programları Başkanlığı (BİDEB) 2211-Yurt İçi Lisansüstü Burs Programı kapsamında verilen destek için de teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarım sırasında desteklerini ve yardımlarını esirgemeyen Ahmed Jalal Salih SALIH'e ve değerli katkılarıyla her zaman yanımda olan Dr. Öğr. Üyesi Yaşar Özkan YEŞİLBAĞ'a teşekkürlerimi sunarım.

Bilimsel altyapının sağlanması, araştırma olanaklarının sunulması ve çalışma ortamının geliştirilmesi konularındaki destekleri için Erzincan Binali Yıldırım Üniversitesi Rektörlüğü'ne ve Temel Bilimler Uygulama ve Araştırma Merkezi yönetimine içtenlikle teşekkür ederim.

Bu süreçte maddi ve manevi destekleriyle beni her zaman motive eden aileme ve dostlarıma sonsuz minnettarım.

Ahmad HÜSEYİN

Temmuz, 2026

İÇİNDEKİLER

ÖZET	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜR	iii
İÇİNDEKİLER	iv
TABLolar DİZİNİ	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ	vii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	xii
1. GİRİŞ	1
1.1. Araştırmanın Amacı	3
1.2. Araştırmanın Önemi	4
2. KAVRAMSAL ÇERÇEVE VE İLGİLİ ÇALIŞMALAR	5
2.1. MAX Fazlarına Genel Bir Bakış	5
2.2. MAX Fazlarının Kristal Yapısı ve Bileşimi	6
2.2.1. MAX fazlarının kristal yapısı	6
2.2.2. Kimyasal bileşim ve katmanlı mimari	9
2.2.3. Katı çözeltiler ve konumsal varyasyonlar	10
2.2.4. Katı-çözelti MAX fazları	11
2.2.5. o-MAX fazları	12
2.2.6. i -MAX fazları	14
2.3. MAX Fazların Sentez Yöntemleri	18
2.3.1. Hacimsel (Bulk) MAX fazlarının büyük ölçekte sentezi	20
2.3.2. MAX fazlarından ince filmler, kaplamalar, tozlar ve katı malzemelerin oluşturulması	22
2.3.3. MAX fazı içeren kompozitlerinin sentezi	24
2.4. MAX Fazların Özelliklerini Etkileyen Sentez Parametreleri	25
2.5. MAX Fazlarının Karakterizasyon Teknikleri	26
2.6. MAX Fazlarının Uygulamaları	32
2.7. MAX Fazlarından MXene ve DTM-MXene Yapılarına: Oluşum Mekanizması, Yapısal Özellikler ve Fonksiyonelleşme	33
2.8. MXene Sentez Yöntemleri	37
2.9. Süperkapasitörler	39
2.9.1. Elektrokimyasal Çift Tabakalı Kapasitörler	40
2.9.2. Psödokapasitörler	41
2.9.3. Hibrit Süperkapasitörler	43
2.10. Süperkapasitörlerde MXene Tabanlı Elektrot Malzemelerinin Önemi	45

2.10.1. MXene malzemelerinde elektriksel çift tabakalı kapasitans	46
2.10.2. MXene malzemelerinde psödokapasitif enerji depolama mekanizmaları.....	49
2.10.3. Elektrolit türlerinin MXene elektrotların elektrokimyasal performansına etkisi	52
2.10.4. DTM-MXene yapılarının enerji depolama uygulamaları	54
3. MATERYAL ve YÖNTEM	57
3.1. Ti_2NbAlC_2 MAX Fazının Sentezlenmesi	57
3.2. $Ti_2NbC_2T_x$ MXene Yapısının Sentezlenmesi	62
3.3. Yapısal ve Morfolojik Analizler	65
3.4. Elektrokimyasal Analizler	65
4. ARAŞTIRMA BULGULARI.....	67
4.1. Ti_2NbAlC_2 MAX ve $Ti_2NbC_2T_x$ MXene'nin yapısal ve morfolojik analizleri	67
4.2. Kâğıt formundaki $Ti_2NbC_2T_x$ MXene filmin üç elektrotlu hücredeki ölçüm sonuçları.....	78
4.3. Kâğıt Formundaki $Ti_2NbC_2T_x$ MXene Filmin Asimetrik Süperkapasitör (ASC) Ölçüm Sonuçları	82
4.4. Akordiyon $Ti_2NbC_2T_x$ MXene'nin Üç Elektrotlu Hücredeki Ölçüm Sonuçları.....	91
4.5. Akordiyon $Ti_2NbC_2T_x$ MXene'nin Asimetrik Süperkapasitör (ASC) Ölçüm Sonuçları.....	93
5. TARTIŞMA VE SONUÇ.....	96
6. ÖNERİLER	98
7. KAYNAKLAR	100
8. EKLER	110

TABLÖLER DİZİNİ

Tablo 1. Literatürde sentezlenen MAX, o-MAX ve i-MAX fazları.....	8
Tablo 2. Katı-çözeltili, i-MAX ve o-MAX fazlarının yapısal özelliklerinin karşılaştırılması.15	
Tablo 3. Deneysel olarak sentezlenen MAX fazlarının listesi.	16
Tablo 4. MAX fazlarının sentezinde kullanılan başlıca yöntemler ile bu yöntemlerin temel avantaj ve dezavantajlarının karşılaştırılması.....	24
Tablo 5. MXene sentezinde kullanılan başlıca aşındırma, sentez ve delaminasyon yöntemlerinin karşılaştırılması.	38
Tablo 6. $Ti_2NbC_2T_x$ MXene'nin spesifik kapasitans değerlerinin literatürdeki bazı elektrot malzemeleri ile karşılaştırılması.....	81

ŞEKİLLER DİZİNİ

- Şekil 1. (a) Periyodik tabloda M elementleri mavi, A elementleri turuncu ve X elementleri gri renkle gösterilmektedir. Üçlü MAX fazlarında bulunan elementler koyu tonlarla, ikili ve üçlü ötesi MAX fazlarında bulunan elementler ise açık tonlarla belirtilmiştir. M, A veya X konumlarında katı çözelti oluşturan elementler mor dairelerle, kimyasal olarak düzenli fazların oluşumuna katkı sağlayan elementler ise koyu mavi üçgenlerle gösterilmiştir. (b) Genel formülü $M_{n+1}AX_n$ olan geleneksel MAX fazlarının kristal yapıları ($P6_3/mmc$). (c) Farklı $M_{n+1}X_n$ katman kalınlıklarının ardışık olarak dizilmesiyle oluşan iç içe geçmiş (intergrown) MAX fazlarının kristal yapıları ($R\bar{3}m$). (d) Çift A katmanı içeren MAX fazlarının kristal yapıları; bu fazlar $P6_3/mmc$, $R\bar{3}m$ veya $P\bar{3}m1$ uzay gruplarında kristalleşebilmektedir (Dahlqvist vd., 2023). 3
- Şekil 2. (a) M, A ve X atomlarının sırasıyla mavi, kırmızı ve siyah renklerle gösterildiği MAX fazlarının kristal yapıları. 211, 312 ve 413 tipi MAX fazlarına ait hekzagonal kristal yapılar ve bunlara karşılık gelen birim hücreler, kenar paylaşan M_6X oktahedrelerinden oluşmaktadır. (b) i-MAX ve o-MAX fazlarının atomik yapılarının şematik gösterimi. $(Zr_{1/3}Ti_{2/3})_3AlC_2$ o-MAX katı çözeltisine ait EDS element haritaları, c doğrultusundaki EDS çizgi tarama profili ve yüksek çözünürlüklü taramalı geçirimli elektron mikroskobu (HRSTEM) görüntüsü (Khaledialidusti vd., 2021; Niu vd., 2020; Nick vd., 2021). 6
- Şekil 3. i-MAX $(Cr_{2/3},Zr_{1/3})_2AlC$ fazının (a) $[110]$ ve (a) $[100]$ bölge eksenleri boyunca atomik istiflenme modeli ile bunlara karşılık gelen STEM görüntüleri ve seçilmiş alan elektron kırınımı (SAED) desenleri. Zr, C, Al ve Cr atomları sırasıyla mavi, siyah, gri ve kırmızı kürelerle gösterilmesi (Nick vd., 2021). 7
- Şekil 4. (a) $(MoTi)_{n+1}AlC_n$ ($n = 2$ ve 3) o-MAX fazlarına ait şematik atomik yapı modelleri, STEM ve HAADF-STEM görüntüleri ile EDS element haritaları. Ayrıca Mo_2ScAlC_2 ve $Mo_2Ti_2AlC_3$ o-MAX fazlarının HRSTEM görüntüleri ile geleneksel MAX, o-MAX ve i-MAX fazlarının karşılaştırmalı mikroyapıları (Anasori vd.,2015). (b–d) $(V_{2/3}Zr_{1/3})_2AlC$ i-MAX fazının $[010]$, $[110]$ ve $[100]$ bölge eksenleri boyunca elde edilen HAADF-STEM görüntüleri (Chen vd., 2018). 13
- Şekil 5. (a) $(Mo_{2/3}RE_{1/3})_2AlC$ i-MAX fazına ait monoklinik $C_{2/c}$ birim hücresinin şematik gösterimi. Atomlar arasındaki karakteristik bağlar kırmızı oklarla vurgulanmıştır. (b) $(Mo_{2/3}Dy_{1/3})_2AlC$ tek kristaline ait $[010]$ ve $[110]$ bölge eksenleri boyunca elde edilen yüksek çözünürlüklü STEM (HRSTEM) görüntüleri ve bunlara karşılık gelen atomik yapı modelleri. Şeklin ek kısmında, kırmızı kesikli çizgi boyunca elde edilen Z-kontrast çizgi profili verilmiş olup, istiflenme kusuru içeren bölge kırmızı oklarla gösterilmiştir (Mockute vd., 2019). 15
- Şekil 6. MAX fazlarının sentezinde kullanılan başlıca aşağıdan yukarıya ve yukarıdan aşağıya yöntemler. 20
- Şekil 7. Farklı yöntemlerle sentezlenen MAX fazlarına ait XRD desenleri: (a) M_2AX (V_2AlC), M_3AX_2 (Ti_3AlC_2), M_4AX_3 (Nb_4AlC_3) ve M_5AX_4 (Mo_4VAlC_4) MAX fazlarının XRD desenleri; (002) piki bazal düzlemi, (110) piki ise a-örgü parametresini temsil etmektedir. (b) Ötektik NaCl–KCl tuzu kullanılarak, tuz/başlangıç tozu kütle oranları 1:1 ve 10:1 olacak şekilde 950 °C'de 5 saat

- sentezlenen Ti_3AlC_2 ve Ti_2AlC fazlarının XRD desenleri (Liu vd., 2020). (c) $Al-Ti_3AlC_2$ (mavi) ile HCl yıkaması sonrasında elde edilen geleneksel Ti_3AlC_2 'nin (yeşil) XRD desenlerinin karşılaştırılması. (d) $(TiTa)_5AlC_4$ (M_5AX_4) MAX fazının XRD deseni; yaklaşık $2\theta = 6,1^\circ$ 'de gözlenen (002) kırınım piki tabakalı MAX fazı yapısı (Alam vd., 2024). 27
- Şekil 8. Ti_3AlC_2 -1300, $Ti_3Al_{1.1}C_2$ -1300 ve $Ti_{2.9}Al_{1.1}C_{1.9}$ -1300 toz numunelerinin SEM görüntüleri ve ilgili işaretlerin EDS spektrumları (Zetan Liu vd. 2023). Ti_3SiC_2 -1300 ve $Ti_3Si_{1.1}Al_{0.3}C_2$ -1300'ün SEM görüntüleri ve ilgili işaretlerin EDS spektrumları. Çeşitli MAX fazlarının, yani Ti_2AlC , Cr_2AlC , Ti_3SiC_2 ve Ti_3AlC_2 'nin karakteristik katmanlı yapı SEM görüntüleri (Jesus Gonzalez-Julian vd., 2021). 29
- Şekil 9. (a–c) Erimiş tuz yöntemiyle 950, 1050 ve 1150 °C'de 2 saat sentezlenen Ti_2AlC tozlarının morfolojik evrimine ait FESEM görüntüleri. (a) 950 °C'de reaksiyona girmemiş karbon parçacıkları (sarı oklar), (b) 1050 °C'de plaka benzeri yapıların oluşumu ve (c) 1150 °C'de gelişmiş lamelli yapı görülmektedir. (d) Ti_2AlC nanofiberlerine ait TEM ve HRTEM görüntüleri. (e) Katmanlı MAX fazı yapısını ve tane sınırlarını gösteren TEM görüntüleri (Shao vd., 2023). 31
- Şekil 10. Deneysel olarak sentezlenmiş ve teorik olarak öngörülmüş çift geçiş metalli (DTM) M_2X , M_3X_2 ve M_4X_3 MAX fazlarının yapısal düzenlenmeleri. Yeşil ve mor renkler sırasıyla M' ve M'' geçiş metallerini temsil etmektedir. (a) Düzlem içi sıralı yapılar; alt kısımda $M'_{4/3}M''_{2/3}X$, üst kısımda ise katman içi boşluk düzenlenmesine sahip $M'_{4/3}X$ yapısı şematik olarak gösterilmektedir. (b) Düzlem dışı sıralı $M'_2M''X_2$ ve $M'_2M''_2X_3$ yapı konfigürasyonları gösterilmektedir. (c) M' ve M'' geçiş metallerinin kristal örgü içerisinde rastgele dağıldığı düzensiz katı çözelti yapıları sunulmaktadır. 35
- Şekil 11. Süperkapasitörlerin yük depolama mekanizmalarına göre sınıflandırılması. 39
- Şekil 12. EDLC'nin çalışma prensibi ve elektrot/elektrolit arayüzünde elektriksel çift tabaka oluşumunun şematik gösterimi. 41
- Şekil 13. Psödokapasitans oluşum mekanizmalarının şematik gösterimi ve ilgili döngüsel voltametri davranışları: (a) redoks psödokapasitansı (RuO_2), (b) interkalasyon psödokapasitansı (Nb_2O_5), (c) katkılama psödokapasitansı (PPy) ve (d) biriktirme psödokapasitansı (Au/Pb) (Noori vd., 2019). 42
- Şekil 14. (a) Kapasitif elektrot ve batarya tipi elektrottan oluşan hibrit süperkapasitörün çalışma prensibinin şematik gösterimi. (b) Hibrit süperkapasitörlerde kullanılan kapasitif elektrot, psödokapasitif elektrot, batarya tipi elektrot ve elektrolit malzemelerinin sınıflandırılması. 44
- Şekil 15. Süperkapasitörlerde enerji yoğunluğunu belirleyen temel parametreler ve enerji yoğunluğunun artırılmasına yönelik başlıca stratejilerin şematik gösterimi. 45
- Şekil 16. MXene tabanlı EDLC ilişkin temel elektrokimyasal özellikler: (a) Simetrik bir EDLC şematik gösterimi. (b) $Ti_3C_2T_x$ MXene tabanlı simetrik süperkapasitöre ait 1 mV s⁻¹ tarama hızında kaydedilen CV eğrisi. (c) 3 M KOH sulu elektroliti kullanılarak hazırlanan $Ti_3C_2T_x$ MXene tabanlı simetrik süperkapasitörün farklı akım yoğunluklarında elde edilen GCD eğrileri. (d, e) Farklı sulu elektrolitlerde $Ti_3C_2T_x$ MXene elektrotlarına ait 20 mV s⁻¹ tarama hızında kaydedilen CV eğrileri. (f) 1 M KOH elektroliti içerisinde soyulmuş çok katmanlı $Ti_3C_2T_x$ MXene elektroduna ait in-situ elektrokimyasal XRD desenleri. (g) Deniz suyunda yüksek

dirençli $Ti_3C_2T_x$ MXene elektroduna ait "balık" şeklindeki CV eğrileri ve (h) aynı elektrodun farklı akım yoğunluklarında elde edilen "Thor Dağı" görünümündeki GCD eğrileri. (i) Kanada'daki Thor Dağı'nın görünümü; bu görsel, (h) panelindeki GCD eğrisinin karakteristik tepe profilini açıklamak amacıyla verilmiştir (Jiang vd., 2023).	47
Şekil 17. Farklı elektrolit ortamlarında $Ti_3C_2T_x$ MXene elektrotlarına ait CV eğrileri: (a) 1 M H_2SO_4 ve (b) 3 M H_2SO_4 elektrolitlerinde farklı tarama hızlarında, (c) 1 M TEABF ₄ /asetonitril elektrolitinde 1 mV s ⁻¹ tarama hızında ve (d) saf EMI-TFSI iyonik sıvısı kullanılan iki elektrotlu Swagelok hücresinde 20–500 mV s ⁻¹ tarama hızlarında elde edilen CV eğrileri (Jiang vd., 2023).	51
Şekil 18. (a) $Ti_3C_2T_x$ MXene bileşiğinin, 2 mV s ⁻¹ tarama hızında üç farklı organik elektrolit çözeltisi içerisindeki CV eğrileri. (b) $Ti_3C_2T_x$ MXene bileşiğinin, belirtilen tarama hızlarında saf EMI-TFSI elektroliti içerisindeki CV eğrileri. (c) Ti_2CT_x MXene bileşiğinin, 1.0 mol L ⁻¹ Li ₂ SO ₄ içeren nötr sulu elektrolit ile Li(TFSI) _{0.7} (BETI) _{0.3} .2H ₂ O sulu eriyiği içerisindeki elektrokimyasal davranışı; burada TFSI, bis(trifloro metansülfonil)imid, BETI ise bis(pentafloro etan sülfonil)imid anlamına gelmektedir. (d) $Ti_3C_2T_x$ MXene esaslı süperkapasitörler için farklı elektrolit türlerinin karşılaştırılması (Jiang vd., 2023).	53
Şekil 19. Toz karıştırma işleminde kullanılan 5 mm çapındaki itriya stabilize zirkonya (YSZ) bilyeler.	57
Şekil 20. Bilyalı öğütme işleminde kullanılan paslanmaz çelik dış jar ve kestamit iç hazne.	58
Şekil 21. (a) Stokiyometrik oranlarda tartılan öncü tozlar, (b) argon atmosferine sahip glove box, (c) glove box içerisinde inert atmosferin oluşturulması ve (d) öncü tozlar ile YSZ bilyelerin jar içerisine yerleştirilerek argon atmosferinde kapatılması.	58
Şekil 22. Restch PM 100 marka bilyalı öğütme cihazı.	59
Şekil 23. MAX fazı sentezinde öncü tozların hazırlanması: şematik olarak bilyalı öğütme ile homojen karıştırılması ve soğuk presleme ile peletlenmesi (üst); deneysel görüntüler: (a) 1,5 cm çapında pres kalıbı (die set), (b) hidrolik pres sistemi, (c) grafit bot içerisine yerleştirilen peletler ve (d) alümina bot içerisine yerleştirilen peletler.	59
Şekil 24. (a) Vakum odası teknik çizimi, (b) kabin tipi fırını teknik çizimi, (c) vakum odası ve (d) kabin tipi fırın.	60
Şekil 25. MAX fazlarının sentezinde uygulanan deneysel işlem basamaklarının şematik gösterimi.	61
Şekil 26. Sinterleme sonrası tozların parçalanması ve elenmesi.	62
Şekil 27. Ti_2NbAlC_2 MAX fazından $Ti_2NbC_2T_x$ MXene yapısının elde edilmesi deney aşamaları.	63
Şekil 28. Ti_2NbAlC_2 MAX fazı aşındırma işlemi.	63
Şekil 29. (a) Santrifüj cihazı, (b) pH metre ve (c) Ultrasonik prob.	64
Şekil 30. MXene yapısının kâğıt ve toz halinde elde edilmesi.	64
Şekil 31. Potansiyostat / galvanostat cihazı ile iki ve üç elektrotlu test hücrelerinin gösterimi.	65
Şekil 32. Kâğıt formunda aktif karbon elektrot.	66

- Şekil 33. (a) Ti_2NbAlC_2 , $TiNbAlC$ ve MAX faz tozlarının karışımının XRD desenleri (ortadaki desen, ağırlıkça %50:50), (b) MAX fazlarının (002) piklerinin yakından görünümü, (c) Ti_2NbAlC_2 ve Ti_3AlC_2 MAX fazlarının XRD desenleri (iç desen döngü sabiti kaymasıdır), (d) Ti_2NbAlC_2 MAX'ın XRD desenleri ile $Ti_2NbC_2T_x$ MXene kâğıt elektrotunun karşılaştırılması (iç kısım (002) kristal düzleminin tepe kaymasıdır), (e) $Ti_2NbC_2T_x$ MXene'nin Raman spektrumu. 68
- Şekil 34. Katı çözelti yapısındaki $(Ti_{0.8}Nb_{0.2})_3AlC_2$, $(Ti_{0.5}Nb_{0.5})_3AlC_2$ ve $(Ti_{0.2}Nb_{0.8})_3AlC_2$ MAX fazlarının XRD ölçüm sonuçları. 70
- Şekil 35. (a1–a2) Ti_2NbAlC_2 MAX tozlarının tabakalı yapısını gösteren FESEM görüntüleri; (a3) Ti_2NbAlC_2 MAX tozlarının elementel bileşimini doğrulayan EDS analizi. (b1–b3) Serbest duran $Ti_2NbC_2T_x$ MXene ince filminin homojen morfolojisini ve tabakalı yapısını gösteren FESEM görüntüleri. (c) Sentezlenen $Ti_2NbC_2T_x$ MXene'e ait C, O, Ti, Nb ve F elementlerinin homojen dağılımını gösteren elementel haritalama görüntüleri. 72
- Şekil 36. $Ti_2NbC_2T_x$ MXene nano tabakalarına ait FESEM görüntüleri. 72
- Şekil 37. (a, b) Ti_2NbAlC_2 MAX fazı tozlarına ait FESEM görüntüleri ve (c, d) $Ti_2NbC_2T_x$ MXene'e ait FESEM görüntüleri. 73
- Şekil 38. Serbest duran $Ti_2NbC_2T_x$ MXene ince film elektrodu. 74
- Şekil 39. (a–c) $Ti_2NbC_2T_x$ MXene tabakalarının 2B nanobaka yapısını gösteren TEM görüntüleri; (d, e) 0,92 nm katmanlar arası mesafenin ölçüldüğü atomik dizilimi gösteren yandan görünüş HRTEM görüntüleri; (f) Bir MXene tabakasına ait HRTEM görüntüsü ve ek şekilde (inset) karşılık gelen SAED deseni, hekzagonal kristal yapıyı doğrulamaktadır; (g, h) 0,266 nm olarak ölçülen örgü saçaklarını gösteren düzlemler arası mesafe analizleri. 75
- Şekil 40. (a) $Ti_2NbC_2T_x$ MXene'in elementel bileşimini gösteren tam XPS spektrumu. (b) Nb 3d, (c) Ti 2p, (d) C 1s, (e) O 1s ve (f) F 1s orbitallerine ait yüksek çözünürlüklü dekonvolüsyonlu XPS spektrumları; malzemede bulunan kimyasal bağ yapılarını ve yüzey sonlanma gruplarını göstermektedir. 77
- Şekil 41. (a) $Ti_2NbC_2T_x$ MXene'in azot (N_2) adsorpsiyon–desorpsiyon izotermi ve (b) BJH yöntemine göre hesaplanan gözenek boyutu dağılımı. 78
- Şekil 42. Üç elektrotlu Swagelok yarı test hücresi. 78
- Şekil 43. $Ti_2NbC_2T_x$ elektrotunun elektrokimyasal analizi. (a, b) Sırasıyla 1 M Na_2SO_4 ve 1 M H_2SO_4 elektrolitindeki CV eğrileri. (c) 10 $mV s^{-1}$ tarama hızında farklı voltaj pencereleriyle CV eğrilerinin karşılaştırılması. (d) Akım yoğunluklarında 0,5 ile 10 $A g^{-1}$ arasında değişen spesifik kapasitans değerleri. (e, f) 0,5 ila 10 $A g^{-1}$ akım yoğunluklarında GCD eğrileri. (g, h) 10 $A g^{-1}$ akım yoğunluğunda 1 M Na_2SO_4 ve 1 M H_2SO_4 elektrolitlerinde 10.000 döngü sonrasında kapasitansın korunması. 80
- Şekil 44. a) $Ti_2NbC_2T_x$ ve $Ti_3C_2T_x$ elektrotları için 5 $mV s^{-1}$ 'deki CV ve b) 1 $A g^{-1}$ 'deki GCD eğrileri. 82
- Şekil 45. (a) Pozitif elektrot olarak $Ti_2NbC_2T_x$ MXene, negatif elektrot olarak aktif karbon ve jel elektrolit kullanılan asimetrik süperkapasitörün (ASC) şematik gösterimi. (b) PVA-H ve PVA-Na jel elektrolitleri kullanılarak hazırlanan ASC'lere ait 5 $mV s^{-1}$ tarama hızında kaydedilen CV eğrileri. (c) 1 M Na_2SO_4 elektrolitinde 10 $mV s^{-1}$ tarama hızında aşırı kapasitif aktif karbon ve $Ti_2NbC_2T_x$ MXene elektrotlarının çalışma potansiyeli aralıkları. (d) Aynı elektrotların 1 M H_2SO_4 elektrolitinde 10

mV s ⁻¹ tarama hızında elde edilen çalışma potansiyeli aralıkları; asidik ortamda daha geniş çalışma potansiyeli penceresini ve artan redoks aktivitesini göstermektedir.	84
Şekil 46. ASC tasarımındaki yük depolama mekanizmasının (kapasitif katkı ve difüzyon sınırlı katkı) toplam spesifik kapasitans ile karşılaştırılması. (a) PVA-H ₂ SO ₄ ve (b) PVA-Na ₂ SO ₄ jel elektrolitleri için tarama hızının sırasıyla 3 mV s ⁻¹ 'den 20 mV s ⁻¹ 'e değişmesi sonucu CV eğrilerinin alanı. (c) PVA-H ₂ SO ₄ ve (d) PVA-Na ₂ SO ₄ için farklı akım yoğunluklarında spesifik kapasitansa yüzde katkıları.	86
Şekil 47. PVA-Na ve PVA-H jel elektrolitleri kullanılarak iki elektrotlu Swagelok hücresinde gerçekleştirilen asimetrik süperkapasitörün (ASC) elektrokimyasal analizleri. (a, b) 5 mV s ⁻¹ tarama hızında farklı çalışma potansiyeli pencerelerinde (PVA-Na için 1,0–1,5 V; PVA-H için 1,0–1,3 V) elde edilen CV eğrileri. (c, d) 3–100 mV s ⁻¹ aralığındaki farklı tarama hızlarında kaydedilen CV eğrileri. (e, f) 0,5–10 A g ⁻¹ aralığındaki farklı akım yoğunluklarında elde edilen GCD eğrileri ve ASC aygıtlarının şarj–deşarj performansı.	88
Şekil 48. (a) PVA-H ve PVA-Na jel elektrolitleri kullanılarak hazırlanan asimetrik süperkapasitörlerin (ASC) farklı akım yoğunluklarındaki spesifik kapasitans değerleri. (b) Elektrokimyasal empedans davranışını gösteren Nyquist diyagramları ve eşdeğer devre ekleri. (c, d) Sırasıyla PVA-Na ve PVA-H elektrolitleri için 10 A g ⁻¹ akım yoğunluğunda 10.000 çevrim sonrasındaki kapasitans korunum oranları. (e) Her iki jel elektrolit kullanılarak hazırlanan ASC enerji ve güç yoğunluklarını karşılaştıran Ragone diyagramı.	90
Şekil 49. Seri bağlı üç adet ASC cihazı tarafından beslenen kırmızı LED'in görüntüleri: (a) başlangıç durumu ve (b) yaklaşık 20 saniye sonraki durumu.	91
Şekil 50. Sprey tabancası ile elektrotların hazırlanması.	92
Şekil 51. Ti ₂ NbC ₂ T _x MXene elektrotunun a) CV eğrileri, b) farklı akım yoğunluklarındaki GCD eğrileri, c) spesifik kapasitans değerleri.	93
Şekil 52. (a) Asimetrik yapıdaki süperkapasitörün gösterimi, (b) farklı tarama hızlarındaki CV eğrileri, (c) farklı akım yoğunluklarındaki GCD eğrileri, (d) spesifik kapasitans değerleri, (e) EIS ölçümü, (f) Ragon eğrisi.	94
Şekil 53. Ti ₂ NbC ₂ T _x MXene elektrotu ile oluşturulan ASC'nin 3 mV s ⁻¹ ve 20 mV s ⁻¹ tarama hızlarındaki kapasitif katkı değişimi.	95

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler

A	Alan
A	Amper
$\text{\AA}$	Angstrom
C	Coulomb
C	Kapasitans
$^{\circ}C$	Santigrat derece
E	Enerji
eV	Elektron Volt
F	Farad
g	Gram
I	Sabit deşarj akımı
kg	Kilogram
kHz	Kilohertz
mAh	Mili amper hour
mg	Miligram
mHz	Milihertz
ml	Mililitre
μL	Mikrolitre
μm	Mikrometre
mV	Milivolt
nm	Nanometre
P	(Power) Güç
Pa	Pascal
q	Yük
Q	Yük
s	Saniye
t	Zaman
Δt	Deşarj süresi
V	Volt
ΔV	Voltajdaki değişimi
v	Tarama hızı
W	Watt
Wh	Watt hour
Z	Empedans
Ω	Ohm
σ	Yüzey yük yoğunluğu

Kısaltmalar

GCD	Galvanostatik Şarj–Deşarj
CV	Döngüsel Voltametri
EIS	Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi
MXene	Geçiş Metali Karbürleri, Nitrürleri ve/veya Karbonitrürleri
GO	Grafen Oksit
ODH	Oksidatif Dehidrojenasyonu
2B	İki boyutlu
DMSO	Dimetil Sülfoksit
h-BN	Hekzagonal Bor Nitrür
LDH	Tabakalı Çift Hidroksitler
TMD	Geçiş Metali Dikalkojenitler
FESEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
EDS	Enerji Dağılımlı X-Işınları Spektroskopisi
XPS	X-Işını Fotoelektron Spektroskopisi
XRD	X-Işını Kırınımı
HAADF-STEM	Yüksek Açılı Halkasal Karanlık Alan Taramalı Geçirimli Elektron Mikroskobu
HRSTEM	Yüksek Çözünürlüklü Taramalı Geçirimli Elektron Mikroskobu
PVD	Fiziksel Buhar Biriktirme
SHS	Kendiliğinden İlerleyen Yüksek Sıcaklık Sentezi
HIP	Sıcak İzostatik Presleme
SPS	Kıvılcım Plazma Sinterleme
SC	Döküm Yöntemi
PSHS	Basınç Destekli Kendiliğinden İlerleyen Yüksek Sıcaklık Sentezi
CVD	Kimyasal Buhar Biriktirme
SSR	Katı/Sıvı Faz Reaksiyonları
TS	Termal Püskürtme
MS	Ergimiş Tuz
VAM	Vakum Ark Ergitme

1. GİRİŞ

Malzeme bilimi ve mühendisliği alanında yaşanan hızlı gelişmeler, modern teknolojilerin ihtiyaç duyduğu yüksek performans kriterlerini karşılayabilecek yeni malzeme sınıflarının geliştirilmesini ve keşfedilmesini hızlandırmıştır. Bu bağlamda, seramik ve metal özelliklerini aynı bünyede birleştiren MAX fazları, sahip oldukları benzersiz kristal yapıları ve fonksiyonel özellikleri sayesinde son yıllarda dikkat çeken ileri fonksiyonel malzemeler arasında yer almaktadır. Katmanlı yapıları sayesinde MAX fazları, metallerin yüksek elektriksel ve termal iletkenliği ile seramiklerin üstün mekanik dayanıklılığını bir arada sunarak enerji depolama sistemleri, nükleer teknoloji, yüksek sıcaklık uygulamaları ve elektronik sistemler gibi birçok alanda önemli bir uygulama potansiyeli sergilemektedir.

MAX fazlarına yönelik bilimsel çalışmalar, 1960'lı yıllarda Wolfgang Jeitschko ve Hans Nowotny tarafından yürütülen öncü araştırmalarla başlamış ve bu dönemde geçiş metalleri, A grubu elementleri ile karbon veya azottan oluşan çok sayıda yeni karbür ve nitrür bileşiği sentezlenmiştir. Daha sonra Ti_2SC ve Zr_2SC gibi ilk MAX fazı örneklerinin raporlanmasıyla bu malzeme ailesi literatürde yerini almıştır. Bu çalışmalar sonucunda, genel formülü $M_{n+1}AX_n$ ($n = 1-4$) olan ve n değerine bağlı olarak 211, 312 ve 413 gibi farklı kristal yapılarına ayrılan geniş bir malzeme ailesi tanımlanmıştır. 1996 yılında M. W. Barsoum ve çalışma arkadaşları tarafından Ti_3SiC_2 'nin başarılı bir şekilde sentezlenmesi, MAX fazlarına yönelik bilimsel ilgiyi önemli ölçüde artırmış ve bu malzemelerin seramik-metal hibrit karakterini deneysel olarak doğrulamıştır. Barsoum'un 2000 yılında yayımladığı kapsamlı çalışma ise MAX fazlarının yüksek elastik rijitlik, üstün elektriksel ve termal iletkenlik, işlenebilirlik ve oksidasyon direnci gibi karakteristik özelliklerini sistematik biçimde ortaya koyarak literatürde bu malzemelere ilişkin modern bilimsel yaklaşımın şekillenmesine öncülük etmiştir (Barsoum vd., 1996; Barsoum vd., 2000; Barsoum vd., 2001; Dahlqvist vd., 2023).

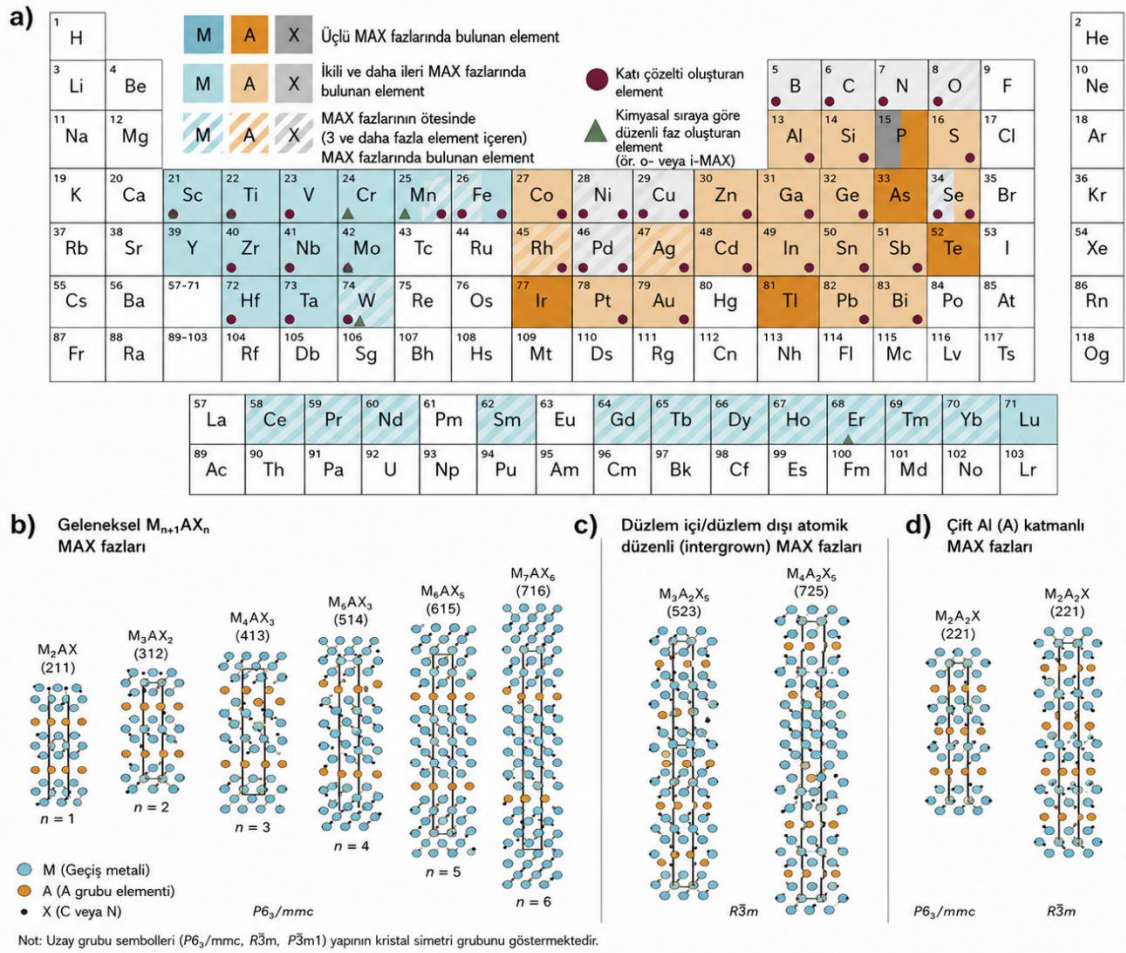
Günümüzde 155'ten fazla MAX fazı tanımlanmış olup, bu durum söz konusu malzeme ailesinin kimyasal çeşitliliğini ve yeni bileşiklerin sentezlenmesine yönelik yüksek potansiyelini ortaya koymaktadır. MAX fazları, $P6_3/mmc$ uzay grubunda kristalleşen hekzagonal bir kristal yapıya sahiptir. Bu yapıda geçiş metali (M) atomları düzenli katmanlar oluştururken, karbon ve/veya azot (X) atomları oktahedral boşluklarda konumlanmaktadır. A grubu elementleri ise (genellikle IIIA–IVA veya 13. ve 14. grup elementleri) güçlü M–X katmanları arasına görece zayıf bağlarla yerleşerek MAX fazlarına özgü nanolaminat kristal yapının oluşmasını

sağlamaktadır. Bu özgün kristal yapı sayesinde MAX fazları; yüksek mekanik dayanım, üstün termal kararlılık, metalik iletkenlik ve iyi işlenebilirlik gibi özellikleri aynı anda sergileyebilmektedir (Şekil 1) (Dahlqvist vd., 2023).

İki boyutlu (2B) malzemelere yönelik artan ilgi, MAX fazlarının da fonksiyonel nano-yapılara dönüştürülmesinin önünü açmıştır. 2004 yılında grafenin keşfiyle ivme kazanan bu gelişmeler, 2011 yılında Barsoum ve Yury Gogotsi liderliğindeki araştırma grubu tarafından Ti_3AlC_2 MAX fazından Al tabakalarının seçici olarak uzaklaştırılmasıyla ilk MXene olan Ti_3C_2 'nin sentezlenmesiyle önemli bir dönüm noktasına ulaşmıştır. Bu gelişmeyle birlikte MAX fazları, "yukarıdan aşağı" (top-down) yaklaşımıyla 2B MXene yapılarına dönüştürülebilen öncü malzemeler hâline gelmiştir. MXene'ler, $M_{n+1}X_nT_x$ genel formülüne sahip, yüzeylerinde $-OH$, $-O$ ve $-F$ gibi fonksiyonel gruplar bulunduran; yüksek elektriksel iletkenlik, hidrofilik karakter ve üstün yüzey kimyası sunan 2B karbür, nitrür ve karbonitrür malzemeleridir. Özellikle $Ti_3C_2T_x$ filmlerinde $15.000\ S\ cm^{-1}$ seviyesine ulaşan elektriksel iletkenlik değerlerinin raporlanması, MXene'leri süperkapasitörler, bataryalar, sensörler, elektromanyetik girişim (EMI) kalkanlama ve elektrokataliz gibi birçok ileri teknoloji uygulaması için en umut verici 2B malzemelerden biri hâline getirmiştir (Naguib vd., 2012; Anasori vd., 2015).

Son yıllarda MXene araştırmalarındaki en önemli gelişmelerden biri, çift geçiş metalleri içeren MXene yapılarının (Double Transition Metal MXenes; DTM MXenes) geliştirilmesidir. Bu yapılarda M katmanı, iki farklı geçiş metali (M' ve M'') tarafından oluşturulmakta olup, malzemenin elektronik, manyetik ve elektrokimyasal özelliklerinin atomik ölçekte hassas biçimde kontrol edilmesine olanak sağlayan yeni bir malzeme tasarım yaklaşımı sunmaktadır. DTM MXene'ler temel olarak iki farklı yapısal formda sınıflandırılmaktadır: (i) katı çözelti (solid-solution) fazları ve (ii) düzlem içi (in-plane) veya düzlem dışı (out-of-plane) atomik olarak sıralı (ordered) fazlarıdır. Özellikle düzlem dışı atomik düzenlenme, bazı sistemlerde daha kararlı yapıların oluşmasını sağlarken metalik–yarı iletken geçişi gibi dikkat çekici elektronik özelliklerin de ortaya çıkmasına katkıda bulunmaktadır (Anasori vd., 2023; VahidMohammadi vd., 2021).

Bu gelişmeler doğrultusunda, MXene malzemelerinin atomik ölçekte tasarlanmasına yönelik çalışmalar, başta enerji depolama teknolojileri olmak üzere elektromanyetik girişim (EMI) kalkanlama, elektrokataliz, sensörler ve esnek elektronikler gibi birçok ileri teknoloji uygulaması için yeni nesil 2B malzemelerin geliştirilmesinde önemli bir rol oynamaktadır (Naguib vd., 2012; Wang vd., 2015; Naguib vd., 2020; Ghidui vd., 2023).



Şekil 1. (a) Periyodik tabloda M elementleri mavi, A elementleri turuncu ve X elementleri gri renkle gösterilmektedir. Üçlü MAX fazlarında bulunan elementler koyu tonlarla, ikili ve üçlü ötesi MAX fazlarında bulunan elementler ise açık tonlarla belirtilmiştir. M, A veya X konumlarında katı çözelti oluşturan elementler mor dairelerle, kimyasal olarak düzenli fazların oluşumuna katkı sağlayan elementler ise koyu mavi üçgenlerle gösterilmiştir. (b) Genel formülü $M_{n+1}AX_n$ olan geleneksel MAX fazlarının kristal yapıları ($P6_3/mmc$). (c) Farklı $M_{n+1}X_n$ katman kalınlıklarının ardışık olarak dizilmesiyle oluşan iç içe geçmiş (intergrown) MAX fazlarının kristal yapıları ($R\bar{3}m$). (d) Çift A katmanlı içeren MAX fazlarının kristal yapıları; bu fazlar $P6_3/mmc$, $R\bar{3}m$ veya $P\bar{3}m1$ uzay gruplarında kristalleşebilmektedir (Dahlqvist vd., 2023).

1.1. Araştırmanın Amacı

Bu araştırmanın temel amacı, Ti_2NbAlC_2 MAX fazı ile bu fazın katı çözelti formunun sentez parametrelerini ve atomik düzen mekanizmalarını incelemek, ayrıca $TiNbAlC$ MAX fazını sentezleyerek yapısal özelliklerini ortaya koymaktır. Bunun yanı sıra, Ti_2NbAlC_2 MAX fazından kontrollü yöntemlerle $Ti_2NbC_2T_x$ MXene yapıları üretilmiş ve geliştirilen malzemelerin süperkapasitör elektrotlarındaki elektrokimyasal performansları kapsamlı olarak değerlendirilmiştir. Çalışmada, özellikle sıralı çift geçiş metalli Ti_2NbAlC_2 MAX fazından türetilen $Ti_2NbC_2T_x$ MXene'nin süperkapasitör elektrodu olarak kullanım potansiyeli araştırılarak literatürdeki önemli bir boşluğun doldurulması hedeflenmiştir. Ayrıca, sentez-

yapı–özellik ilişkisinin ortaya konulmasıyla, enerji depolama uygulamalarında kullanılabilecek yüksek performanslı, güvenilir ve yeni nesil elektroaktif malzemelerin geliştirilmesine bilimsel katkı sunulması amaçlanmıştır.

1.2. Araştırmanın Önemi

MAX fazlarından türetilen MXene malzemeleri, son yıllarda enerji depolama alanında en fazla araştırılan 2B malzeme sınıflarından biri hâline gelmiştir. Bununla birlikte, mevcut çalışmaların büyük bölümü $Ti_3C_2T_x$ ve birkaç yaygın MXene bileşiği üzerinde yoğunlaşmış olup, sıralı çift geçiş metalli MAX fazlarından türetilen MXene yapılarının elektrokimyasal özellikleri hâlen sınırlı düzeyde araştırılmıştır. Özellikle sıralı Ti_2NbAlC_2 MAX fazından elde edilen $Ti_2NbC_2T_x$ MXene'nin süperkapasitör elektrodu olarak performansına ilişkin literatürde yeterli sayıda çalışma bulunmamaktadır. Bu durum, DTM MXene'lerin enerji depolama uygulamalarındaki potansiyelinin ortaya konulmasını önemli bir araştırma konusu hâline getirmektedir.

Bu tez çalışması, Ti_2NbAlC_2 MAX fazından sentezlenen $Ti_2NbC_2T_x$ MXene'nin yapısal, morfolojik ve elektrokimyasal özelliklerini sistematik olarak inceleyerek literatürdeki bu boşluğun giderilmesine katkı sağlamaktadır. Ayrıca, sentez–mikroyapı–elektrokimyasal performans ilişkisini ortaya koyması ve DTM MXene tabanlı yeni nesil süperkapasitör elektrotlarının geliştirilmesine yönelik bilimsel altyapı sunması bakımından önem taşımaktadır. Elde edilen bulguların, yalnızca süperkapasitör teknolojilerine değil, aynı zamanda bataryalar, elektrokataliz ve diğer elektrokimyasal enerji depolama sistemlerinde kullanılabilecek yeni MXene tabanlı malzemelerin geliştirilmesine de katkı sağlaması beklenmektedir.

2. KAVRAMSAL ÇERÇEVE VE İLGİLİ ÇALIŞMALAR

2.1. MAX Fazlarına Genel Bir Bakış

“MAX fazı” terimi literatürde 2000 yılında Barsoum tarafından kullanılmaya başlanmış olsa da bu malzeme ailesinin kökeni 1950’li yıllarda gerçekleştirilen üçlü geçiş metali karbür ve nitrür çalışmalarına kadar uzanmaktadır. İlk araştırmalarda Cr_2AlC fazının oluşumu gözlemlenmiş, daha sonra Kudielka ve Rohde (1960) tarafından Ti_2SC fazının kristal yapısı rapor edilmiştir. Bunu izleyen yıllarda Jeitschko, Nowotny ve Benesovsky tarafından yürütülen çalışmalar, Cr_2AlC , Ti_2SC ve birçok üçlü geçiş metali karbürünün T_2MX formülüne sahip izomorfik bileşikler olduğunu ortaya koymuş ve bu yapılar daha sonra H-fazları olarak adlandırılmıştır. Aynı dönemde 211 ve 312 tipi MAX fazları tanımlanmış, Schuster tarafından Ti_3AlC_2 fazının keşfiyle birlikte 312 fazlarının kapsamı daha da genişlemiştir. MAX fazlarına yönelik araştırmalar, Barsoum ve çalışma arkadaşlarının 1990’lı yılların ortalarında Ti_3SiC_2 ’yi yoğun ve tek fazlı olarak sentezlemesiyle önemli ölçüde ivme kazanmıştır. Bunu takiben Ti_2AlC , V_2AlC , Ti_2SnC ve Nb_2AlC gibi birçok yeni MAX fazı sentezlenmiş, 1999 yılında ise ilk 413 fazı olan Ti_4AlN_3 literatüre kazandırılmıştır. Böylece, genel formülü $\text{M}_{n+1}\text{AX}_n$ olan MAX fazları modern malzeme biliminin en önemli araştırma alanlarından biri hâline gelmiştir (Barsoum vd., 1996; Barsoum vd., 2000; Barsoum vd., 2001; Dahlqvist vd., 2023). Daha sonraki yıllarda Nb_4AlC_3 , Ta_6AlC_5 , Ti_3IrC_2 , Ti_2ZnC ve V_2SnC gibi yeni MAX fazlarının sentezlenmesiyle bu malzeme ailesi önemli ölçüde genişlemiştir. Bunun yanı sıra, farklı istiflenme düzenlerine sahip hibrit MAX fazları da geliştirilmiştir. Palmquist ve çalışma arkadaşları tarafından tanımlanan $\text{Ti}_5\text{Si}_2\text{C}_3$ ve $\text{Ti}_7\text{Si}_2\text{C}_5$ fazları, klasik MAX yapılarının birleşiminden oluşan hibrit fazlara örnek teşkil etmektedir (Palmquist vd., 2004). Daha sonra Lane ve çalışma arkadaşları üçgen simetrlili 523 hacimsel faz başarıyla sentezlenmiş ve MAX fazlarının yapısal çeşitliliği daha da artırılmıştır (Lane vd., 2013).

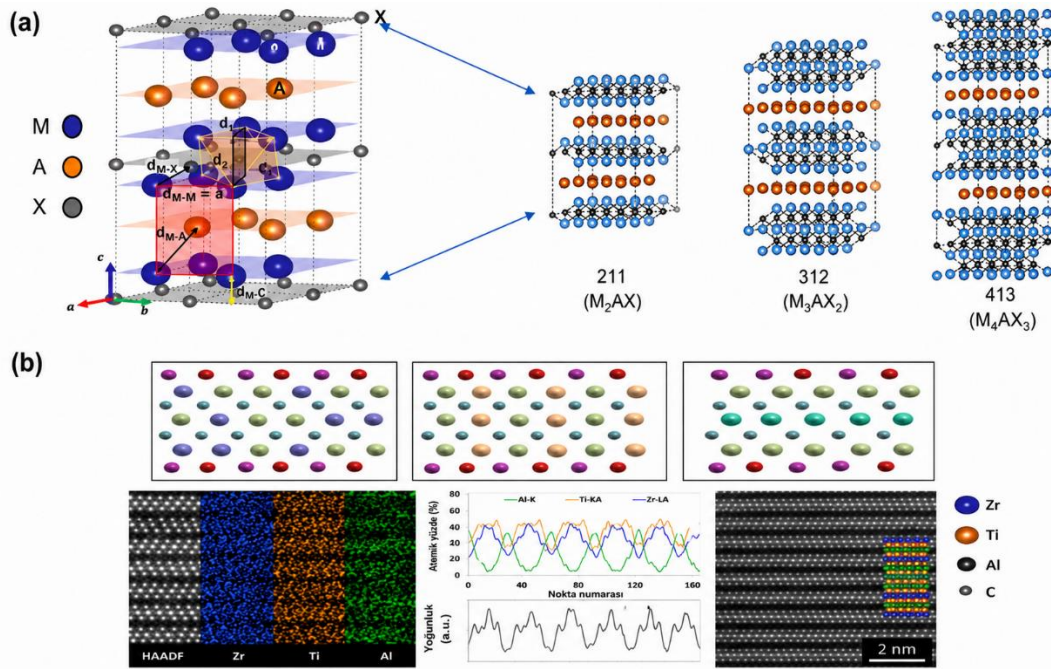
MAX fazlarının gelişimi, bor içeren MAB fazlarının keşfi ve bu fazlardan türetilen 2B MXene malzemelerinin geliştirilmesiyle yeni bir boyut kazanmıştır. Özellikle Barsoum ve Gogotsi araştırma grubu tarafından 2011–2012 yıllarında geliştirilen MXene ailesi, sahip olduğu yüksek elektriksel iletkenlik, hidrofilik yüzey yapısı ve zengin yüzey fonksiyonel grupları sayesinde enerji depolama, elektrokataliz, elektromanyetik girişim (EMI) kalkanlama, sensörler ve biyomedikal uygulamalar başta olmak üzere birçok alanda yoğun ilgi görmüştür. Sonraki yıllarda atomik olarak sıralı o-MAX (ordered MAX) ve i-MAX (in-plane ordered MAX) fazlarının keşfi, MAX tabanlı malzemelerin yapısal çeşitliliğini ve fonksiyonel özelliklerini

daha da zenginleştirmiştir. Günümüzde MAX fazları ve bunlardan türetilen MXene, o-MAX ve i-MAX malzemeleri; sentez yöntemleri, kristal yapıları, termodinamik kararlılıkları ve ileri teknoloji uygulamaları bakımından yoğun olarak araştırılmaya devam etmektedir (Shekhirev, 2021; Hong, 2020; Hussain vd., 2024; Li vd., 2020; Anasori, 2015).

2.2. MAX Fazlarının Kristal Yapısı ve Bileşimi

2.2.1. MAX fazlarının kristal yapısı

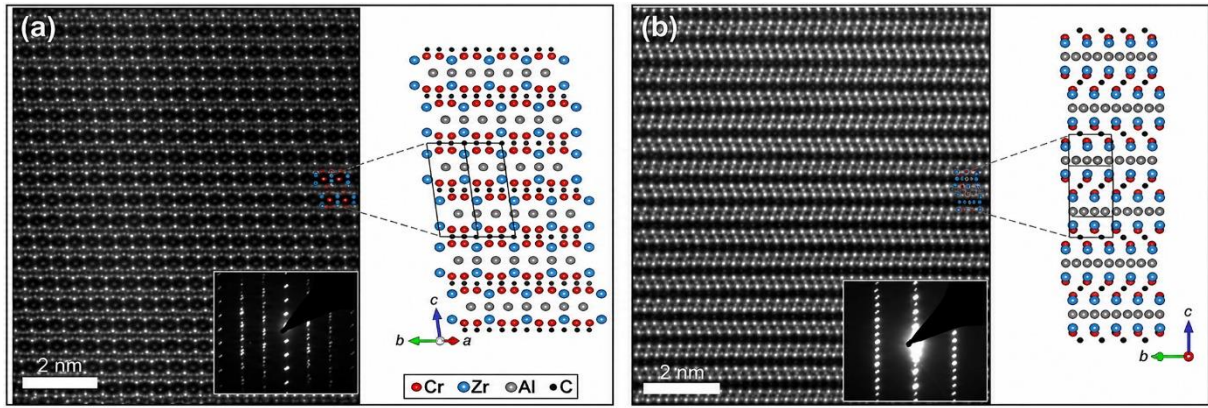
MAX fazları, genel formülü $M_{n+1}AX_n$ olan ve tabakalı kristal yapıları sayesinde seramik ile metalik özellikleri aynı yapıda bir arada sergileyen ileri mühendislik malzemeleridir. Kristal yapıları, $P6_3/mmc$ uzay grubuna ait hekzagonal ve anizotropik birim hücre ile tanımlanmaktadır. Bu yapı, kenar paylaşılan M_6X oktahedreleri ile bunlar arasında yer alan A elementi katmanlarından oluşmaktadır. M–X katmanları c eksenı boyunca zig-zag istiflenme gösterirken, fazlar A katmanları arasındaki M katmanları sayısına bağlı olarak 211, 312 ve 413 tipleri şeklinde sınıflandırılmaktadır (Şekil 2). Bu düzenli kristal mimarisi, MAX fazlarının mekanik, elektronik ve termal özelliklerini belirleyen temel yapısal özelliktir.



Şekil 2. (a) M, A ve X atomlarının sırasıyla mavi, kırmızı ve siyah renklerle gösterildiği MAX fazlarının kristal yapıları. 211, 312 ve 413 tipi MAX fazlarına ait hekzagonal kristal yapılar ve bunlara karşılık gelen birim hücreler, kenar paylaşılan M_6X oktahedrelerinden oluşmaktadır. (b) i-MAX ve o-MAX fazlarının atomik yapılarının şematik gösterimi. $(Zr_{1/3}Ti_{2/3})_3AlC_2$ o-MAX katı çözeltisine ait EDS element haritaları, c doğrultusundaki EDS çizgi tarama profili ve

yüksek çözünürlüklü taramalı geçirimli elektron mikroskobu (HRSTEM) görüntüsü (Khaledialidusti vd., 2021; Niu vd., 2020; Nick vd., 2021).

MAX fazları, kristal istiflenmeleri ve kimyasal bileşimleri bakımından oldukça geniş bir malzeme ailesini oluşturmaktadır. Günümüze kadar yaklaşık 80 tek geçiş metalli MAX fazı başarıyla sentezlenmiştir. Son yıllarda ise atomik olarak düzenli geçiş metalli yapılar olan o-MAX ve i-MAX fazları keşfedilmiştir. o-MAX fazlarında farklı geçiş metalleri katmanlar boyunca düzlem dışı olarak düzenlenmekte olup, ilk örneklerden biri $\text{Cr}_2\text{TiAlC}_2$ bileşiğidir. Bu fazlar genellikle $(\text{M}', \text{M}'')_3\text{AX}_2$ veya $(\text{M}', \text{M}'')_4\text{AX}_3$ genel formüllerine sahip olup, $(\text{Mo}_2\text{Ti})\text{AlC}_2$, $(\text{Mo}_2\text{Sc})\text{AlC}_2$ ve $(\text{Ti}_2\text{Zr})\text{AlC}_2$ gibi bileşikler içermektedir. Bununla birlikte, yüksek saflıkta hacimsel o-MAX seramiklerinin sentezi günümüzde hâlen önemli araştırma konularından biri olmayı sürdürmektedir.



Şekil 3. i-MAX $(\text{Cr}_{2/3}, \text{Zr}_{1/3})_2\text{AlC}$ fazının (a) $[110]$ ve (a) $[100]$ bölge eksenleri boyunca atomik istiflenme modeli ile bunlara karşılık gelen STEM görüntüleri ve seçilmiş alan elektron kırınımı (SAED) desenleri. Zr, C, Al ve Cr atomları sırasıyla mavi, siyah, gri ve kırmızı kürelerle gösterilmesi (Nick vd., 2021).

i-MAX fazları ise ilk kez $(\text{Mo}_{2/3}\text{Sc}_{1/3})_2\text{AlC}$ bileşiğinde tanımlanmış olup, M atomlarının düzlem içi atomik düzenlenmesiyle karakterize edilmektedir (Şekil 3). Monoklinik veya ortorombik simetriye sahip bu fazlar, klasik MAX fazlarına kıyasla daha karmaşık kristal yapılara ve daha yüksek kimyasal çeşitliliğe sahiptir. $(\text{Mo}_{2/3}\text{Sc}_{1/3})_2\text{AlC}$, $(\text{V}_{2/3}\text{Zr}_{1/3})_2\text{AlC}$, $(\text{Mo}_{2/3}\text{Y}_{1/3})_2\text{AlC}$ ve $(\text{Cr}_{2/3}\text{Zr}_{1/3})_2\text{AlC}$ bu gruba ait başlıca örnekler arasında yer almaktadır. Günümüzde tek geçiş metalli MAX fazlarının sayısı çok daha fazla olmakla birlikte, düzenli atomik dizilimleri sayesinde o-MAX ve i-MAX fazları, ayarlanabilir elektronik yapı, seçici kimyasal aşındırma davranışı ve bu fazlardan türetilen düzenli MXene yapıları nedeniyle son yıllarda önemli bir araştırma alanı hâline gelmiştir (Khaledialidusti vd., 2021; Nick vd., 2021). Günümüze kadar sentezlenen MAX, o-MAX ve i-MAX fazlarının özeti Tablo 1’de sunulmuştur.

Tablo 1. Literatürde sentezlenen MAX, o-MAX ve i-MAX fazları.

Al	Ti ₂ AlC, V ₂ AlC, Cr ₂ AlC, Zr ₂ AlC, Nb ₂ AlC, Hf ₂ AlC, Ta ₂ AlC, Ti ₂ AlN, Ti ₃ AlC ₂ , Zr ₃ AlC ₂ , Ta ₃ AlC ₂ , Hf ₃ AlC ₂ , V ₄ AlC ₃ , Nb ₄ AlC ₃ , Ta ₄ AlC ₃ , Ti ₄ AlN ₃ , Ta ₆ AlC ₅ Ti ₅ Al ₂ C ₃	Si	Ti ₃ SiC ₂ , Ti ₄ SiC ₃ , Ti ₅ Si ₂ C ₃ , Ti ₇ Si ₂ C ₅
P	Ti ₂ AlC, V ₂ AlC, Cr ₂ AlC, Zr ₂ AlC, Nb ₂ AlC, Hf ₂ AlC, Ta ₂ AlC, Ti ₂ AlN, Ti ₃ AlC ₂ , Zr ₃ AlC ₂ , Ta ₃ AlC ₂ , Hf ₃ AlC ₂ , V ₄ AlC ₃ , Nb ₄ AlC ₃ , Ta ₄ AlC ₃ , Ti ₄ AlN ₃ , Ta ₆ AlC ₅ Ti ₅ Al ₂ C ₃	S	Ti ₂ SC, Zr ₂ SC, Nb ₂ SC, Hf ₂ SC, Zr ₂ SB, Nb ₂ SB, Hf ₂ SB
Fe	Ta ₂ FeC, Nb ₂ FeC, Ti ₂ FeN	Co	Nb ₂ CoC, Ta ₂ CoC
Ni	Nb ₂ NiC, Ta ₂ NiC	Cu	Nb ₂ CuC, Ti ₄ CuN ₃ Ti ₂ GaC, V ₂ GaC, Cr ₂ GaC, Mn ₂ GaC, Nb ₂ GaC, Mo ₂ GaC, Ta ₂ GaC, Ti ₂ GaN, V ₂ GaN, Cr ₂ GaN, Ti ₃ GaC ₂ , Ti ₄ GaC ₃ , Mo ₂ Ga ₂ C
Zn	Ti ₂ ZnC, V ₂ ZnC, Ti ₃ ZnC ₂ , Nb ₂ ZnC, Ti ₂ ZnN	Ga	
Ge	Ti ₂ GeC, V ₂ GeC, Cr ₂ GeC, Nb ₂ GeC, Zr ₂ GeC, Ti ₃ GeC ₂ , Ti ₄ GeC ₃ , Ti ₅ Ge ₂ C ₃ , Ti ₇ Ge ₂ C ₅	As	V ₂ AsC, Nb ₂ AsC
Se	Zr ₂ SeC, Hf ₂ SeC, Zr ₂ SeB, Hf ₂ SeB,		
Cd	Ti ₂ CdC, Ti ₃ Cd ₂ C ₂	In	Ti ₂ InC, Zr ₂ InC, Hf ₂ InC, Nb ₂ InC, Ti ₂ InN, Zr ₂ InN, Ti ₃ InC ₂ , Zr ₃ InC ₂ , Hf ₃ InC ₂ , Hf ₂ InN
Sn	Sc ₂ SnC, Ti ₂ SnC, V ₂ SnC, Zr ₂ SnC, Nb ₂ SnC, Hf ₂ SnC, Lu ₂ SnC, Hf ₂ SnN, Nb ₂ SnB, Ti ₃ SnC ₂ , Zr ₃ SnC ₂ , Hf ₃ SnC ₂ , Ti ₇ SnC ₆	Sb	Ti ₂ SbP, Zr ₂ SbP, Hf ₂ SbP, Nb ₂ SbC, Ti ₃ SbC ₂
Te	Hf ₂ TeB		
Ir	Hf ₂ TeB		
Ir	Ti ₃ IrC	Pt	Nb ₂ PtC
Au	Ti ₃ AuC ₂ , Ti ₃ Au ₂ C ₂ , Ti ₂ Au ₂ C, Mo ₂ AuC, Nb ₂ AuC, Cr ₂ AuC, Ti ₂ AuN	Ti	Ti ₂ TiC, Zr ₂ TiC, Hf ₂ TiC, Zr ₂ TiN

Pb	Sc ₂ PbC, Ti ₂ PbC, Zr ₂ PbC, Hf ₂ PbC, Zr ₃ PbC ₂ , Hf ₃ PbC ₂	Bi	Nb ₂ Bi ₂ C
o-MAX	(Cr _{2/3} V _{1/3}) ₃ AlC ₂ , (Cr _{2/3} Ti _{1/3}) ₃ AlC ₂ , (Mo ₂ Ti)AlC ₂ , Cr ₂ TiAlC ₂ , (Cr _{0.75} V _{0.25}) ₂ VAlC ₂ , (Mo ₂ Sc)AlC ₂	o-MAX	(Cr ₂ V ₂)AlC ₃ , (Mo ₂ Ti ₂)AlC ₃ , Cr _{2+x} Ti _{2-x} AlC ₃ (x=0.5), (Cr _{0.7} V _{0.3}) ₂ (Cr _{0.2} V _{0.8}) ₂ AlC ₃ , Mo ₂ Nb ₂ AlC ₃
i-MAX	(Mo _{2/3} Sm _{1/3}) ₂ AlC, (Mo _{2/3} Nd _{1/3}) ₂ AlC, (Mo _{2/3} Gd _{1/3}) ₂ AlC, (Mo _{2/3} Tb _{1/3}) ₂ AlC, (Mo _{2/3} Ho _{1/3}) ₂ AlC, (Mo _{2/3} Dy _{1/3}) ₂ AlC, (Mo _{2/3} Er _{1/3}) ₂ AlC, (Mo _{2/3} Tm _{1/3}) ₂ AlC, (Mo _{2/3} Gd _{1/3}) ₂ GaC, (Mo _{2/3} Lu _{1/3}) ₂ AlC, (Mo _{2/3} Tb _{1/3}) ₂ GaC, (Mo _{2/3} Dy _{1/3}) ₂ GaC, (Mo _{2/3} Er _{1/3}) ₂ GaC, (Mo _{2/3} Ho _{1/3}) ₂ GaC, (Mo _{2/3} Tm _{1/3}) ₂ GaC, (Mo _{2/3} Lu _{1/3}) ₂ GaC, (Mo _{2/3} Yb _{1/3}) ₂ GaC, W _{4/3} Y _{2/3} AlC, W _{4/3} Gd _{2/3} AlC, W _{4/3} Tb _{2/3} AlC, W _{4/3} Dy _{2/3} AlC, W _{4/3} Ho _{2/3} AlC, W _{4/3} Er _{2/3} AlC, (Mn _{2/3} Sc _{1/3}) ₂ GaC, (Cr _{2/3} Sc _{1/3}) ₂ GaC, (Mo _{2/3} Ce _{1/3}) ₂ AlC, (Mo _{2/3} Pr _{1/3}) ₂ AlC, Mo _{4/3} Sc _{2/3} AlC, Mo _{4/3} Y _{2/3} AlC, W _{4/3} Tm _{2/3} AlC, W _{4/3} Lu _{2/3} AlC, Cr _{4/3} Sc _{2/3} GaC, V _{4/3} Sc _{2/3} AlC, V _{4/3} Zr _{2/3} AlC, Cr _{4/3} Sc _{2/3} AlC, Cr _{4/3} Y _{2/3} AlC, Cr _{4/3} Zr _{2/3} AlC, (W _{2/3} Sc _{1/3}) ₂ AlC, (Mo _{2/3} Y _{1/3}) ₂ AlC, (V _{2/3} Zr _{1/3}) ₂ AlC, (W _{2/3} Y _{1/3}) ₂ AlC, (Cr _{2/3} Sc _{1/3}) ₂ AlC, (Mo _{2/3} Y _{1/3}) ₂ GaC, (Mo _{2/3} Sc _{1/3}) ₂ GaC, Cr _{4/3} Gd _{2/3} AlC, Cr _{4/3} Tb _{2/3} AlC, Cr _{4/3} Dy _{2/3} AlC, Cr _{4/3} Ho _{2/3} AlC, Cr _{4/3} Er _{2/3} AlC, Cr _{4/3} Tm _{2/3} AlC, Cr _{4/3} Lu _{2/3} AlC, W _{4/3} Sc _{2/3} AlC, Mn _{4/3} Sc _{2/3} GaC, Mo _{4/3} Sc _{2/3} GaC, Mo _{2/3} Y _{2/3} GaC, Mo _{4/3} Gd _{2/3} GaC, Mo _{4/3} Tb _{2/3} GaC, Mo _{4/3} Dy _{2/3} GaC, Mo _{4/3} Ho _{2/3} GaC, Mo _{4/3} Er _{2/3} GaC, Mo _{4/3} Tm _{2/3} GaC, Mo _{4/3} Yb _{2/3} GaC, Mo _{4/3} Lu _{2/3} GaC, (W _{0.5} Mo _{0.5}) _{4/3} Y _{2/3} AlC, W _{2/3} Mo _{2/3} Gd _{2/3} AlC, (W _{0.5} Mo _{0.5}) _{4/3} Tb _{2/3} AlC, (W _{0.5} Mo _{0.5}) _{4/3} Dy _{2/3} AlC, (W _{0.5} Mo _{0.5}) _{4/3} Ho _{2/3} AlC, (W _{0.5} Mo _{0.5}) _{4/3} Er _{2/3} AlC, Mo ₂ (Ga _{0.1} Au _{0.9}) ₂ C, Nb ₂ (Al _{0.2} Au _{0.8})C, Ti ₃ (Al _{1/3} Cu _{2/3})C ₂ , (Mo _{2/3} Sc _{1/3}) ₂ AlC, (Cr _{2/3} Y _{1/3}) ₂ AlC, (Cr _{2/3} Zr _{1/3})AlC ₂ , Mo _{4/3} Ce _{2/3} AlC, Mo _{4/3} Pr _{2/3} AlC, Mo _{4/3} Nd _{2/3} AlC, Mo _{4/3} Sm _{2/3} AlC, Mo _{4/3} Dy _{2/3} AlC, Mo _{4/3} Ho _{2/3} AlC, Mo _{4/3} Er _{2/3} AlC, Mo _{4/3} Tm _{2/3} AlC, Mo _{4/3} Eu _{2/3} AlC		

2.2.2. Kimyasal bileşim ve katmanlı mimari

MAX fazları, M_{n+1}AX_n genel formülüne sahip olup geniş bir kimyasal ve yapısal çeşitlilik sunan tabakalı seramik malzemelerdir. Bu malzemeler, P6₃/mmc uzay grubunda kristalleşen hekzagonal kristal yapıları ve karakteristik nanolaminat mimarileri ile tanımlanmaktadır. Birim hücrelerinde, kenar paylaşılan M₆X oktahedreleri ile A elementi katmanları ardışık olarak dizilmektedir. Bu kristal yapı, c eksenı boyunca zikzak biçiminde bir istiflenme oluştururken, A katmanları MX blokları arasında ayna düzlemi görevi görmektedir. MAX fazlarının temel yapısal özelliği, A katmanları arasında bulunan M katmanlarının sayısına bağlıdır. Buna göre 211, 312, 413 ve 514 fazları sırasıyla iki, üç, dört ve beş M katmanından oluşmaktadır. M–X bağları güçlü kovalent/iyonik karakter gösterirken, M–A bağları görece zayıf metalik karaktere sahiptir. Bu iki farklı bağ karakterinin aynı kristal yapı içerisinde birlikte bulunması, MAX fazlarına hem yüksek elektriksel ve termal iletkenlik gibi metalik özellikleri hem de yüksek mekanik dayanım ve termal kararlılık gibi seramik özelliklerini aynı anda kazandırmaktadır (Dahlqvist vd., 2023). Bu benzersiz bağlanma yapısı, MAX fazlarının literatürde "seramiklerin

dayanıklılığı ile metallerin işlenebilirliğini bir araya getiren malzemeler" olarak tanımlanmasının temel nedenini oluşturmaktadır.

2.2.3. Katı çözeltiler ve konumsal varyasyonlar

Son yıllarda, klasik üçlü MAX fazlarının ötesine geçilerek M, A veya X bölgelerinde atomik yer değiştirmelerin gerçekleştirildiği dördü sistemler geliştirilmiştir. Bu gelişme, MAX fazlarında katı çözeltiler davranışlarının ortaya çıkmasını sağlamış ve malzemelerin bileşimsel esnekliğini önemli ölçüde artırmıştır. Katı çözeltiler, belirli atomların farklı elementlerle kısmen yer değiştirmesi sonucu oluşmakta olup, kristal simetrisini büyük ölçüde korurken yapısal, elektronik ve mekanik özelliklerin kontrollü biçimde ayarlanmasına olanak sağlamaktadır.

Katı çözeltiler, atomik yer değişiminin gerçekleştiği konuma bağlı olarak tek konumlu (single-site) ve çift konumlu (dual-site) olmak üzere iki gruba ayrılmaktadır. Tek konumlu katı çözeltilerde atomik yer değişimi yalnızca tek bir alt kafeste (örneğin M veya A bölgesinde) gerçekleşirken, çift konumlu katı çözeltilerde aynı anda iki farklı alt kafeste atomik yer değişimi meydana gelmektedir. Bu durum daha karmaşık atomik düzenlerin oluşmasına ve yeni kristal yapıların geliştirilmesine olanak sağlamaktadır.

Bu katı çözeltiler sistemleri, son yıllarda keşfedilen o-MAX ve i-MAX fazlarının temelini oluşturmaktadır. o-MAX fazlarında farklı geçiş metali atomları katmanlar boyunca, yani *c* eksenine doğrultusunda düzenli biçimde dizilerek düzlem dışı atomik düzen oluşturur. Buna karşılık i-MAX fazlarında farklı metal atomları aynı tabaka içerisinde belirli bir düzenle yerleşerek düzlem içi atomik düzen meydana getirir. Bu nedenle o-MAX fazları genellikle yüksek simetrik kristal yapıyı korurken, i-MAX fazları atomik düzenlenmeye bağlı olarak çoğunlukla monoklinik veya ortorombik kristal simetrisi sergilemektedir.

o-MAX ve i-MAX fazları, klasik MAX fazlarına kıyasla çok daha yüksek bileşimsel esneklik ve atomik tasarım olanağı sunmaktadır. Bu yapılar sayesinde elektronik bant yapısı, manyetik özellikler, mekanik kararlılık ve termal davranış gibi birçok özellik atomik ölçekte kontrol edilebilmektedir. Ayrıca, düzenli atomik dizilimleri nedeniyle bu fazlar, seçici aşındırma işlemleri sonucunda sıralı DTM MXene yapılarının elde edilmesine olanak sağlamaktadır. Dolayısıyla katı çözeltiler davranışı ile o-MAX ve i-MAX fazlarının geliştirilmesi, MAX tabanlı malzemelerin yapısal mühendisliğinde önemli bir dönüm noktası olmuş ve yeni nesil fonksiyonel malzemelerin tasarlanmasına yönelik geniş bir araştırma alanı oluşturmuştur (Alam vd., 2024; Kubitza vd., 2023).

2.2.4. Katı-çözeltili MAX fazları

Katı çözeltiler, bir elementin kristal kafesinde başka bir elementin yerini kısmen aldığı, temel kristal yapının korunduğu homojen katı fazlardır. MAX fazlarında katı çözeltili oluşumu, yalnızca tabakalar arası boşluklara atomların yerleşmesi (interkalasyon) ile değil, esas olarak kristal kafesindeki belirli atomların ikame edilmesiyle gerçekleşmektedir. Bu süreçte yeni elementler mevcut atomların yerini kısmen alırken kristal simetrisi büyük ölçüde korunur ve malzemenin kimyasal bileşimi ile fiziksel özellikleri ayarlanabilir hâle gelir. Bu özellik, MAX fazlarının kimyasal esnekliğini ve tasarlanabilirliğini önemli ölçüde artırmaktadır.

Atomik yer değişimi başlıca üç farklı bölgede gerçekleşebilmektedir:

- M konumu (geçiş metali katmanı): En yaygın ikame bölgesidir. Benzer atom yarıçapına ve bağ karakterine sahip geçiş metalleri (örneğin Ti–V, Ti–Nb ve Cr–Mo) birbirinin yerine geçebilir. $(Ti_{1-x}V_x)_3AlC_2$ ve $(Ti_{1-x}W_x)_3AlC_2$ bu gruba örnek olarak verilebilir.
- A konumu (A grubu elementi katmanı): Al, Si, Sn ve Ge gibi A grubu elementleri arasında da ikame gerçekleşebilir. $Ti_3(Al_{1-x}Si_x)C_2$ fazı bu tür yer değişiminin tipik örneklerinden biridir.
- Çift konumlu (dual-site) sistemler: Atomik yer değişiminin aynı anda hem M hem de A bölgelerinde gerçekleşmesiyle oluşur. $(Zr,Nb)_2(Al,Sn)C$ gibi sistemlerde atomlar daha karmaşık bir düzen içinde dağılarak düzenli o-MAX ve i-MAX fazlarının oluşmasına zemin hazırlamaktadır.

Katı çözeltili MAX fazlarında atomlar aynı kristal kafes konumlarını istatistiksel olarak paylaşırken uzun menzilli kimyasal düzen genellikle bulunmaz. Bu yapılar çoğunlukla yüksek sıcaklıkta katı hâl reaksiyonları veya kıvılcım plazma sinterleme (Spark Plasma Sintering, SPS) yöntemiyle sentezlenmektedir. X-ışını kırınımı (XRD) analizlerinde yeni kırınım piklerinin oluşması yerine mevcut piklerde konum kaymaları gözlenmesi, kristal simetrisinin korunduğunu ancak kafes parametrelerinin değiştiğini göstermektedir. Buna ek olarak, yüksek çözünürlüklü STEM–EDS analizleri elementlerin kristal yapı içerisindeki homojen dağılımını doğrulamaktadır.

Bugüne kadar M, A ve X bölgelerinde atomik ikame içeren çok sayıda katı çözeltili MAX fazı rapor edilmiş olup, bunlar arasında tek konumlu $(M',M'')_{n+1}AX_n$ ve $M_{n+1}(A',A'')X_n$ sistemlerinin yanı sıra, $(M',M'')_{n+1}(A',A'')X_n$ genel formülüne sahip çift konumlu katı çözeltiler de bulunmaktadır. Ayrıca W ve Fe gibi alışılmadık elementlerin ilavesi veya Ti_3SiC_2 yapısına

Al eklenmesi gibi alaşımlama stratejileri, faz saflığının artırılması ve malzeme özelliklerinin optimize edilmesi amacıyla yaygın olarak kullanılmaktadır. Son yıllarda ise beşinci element katkısıyla neredeyse saf MAX seramiklerinin sentezine yönelik çalışmalar hız kazanmıştır.

Katı çözelti oluşumu ve kontrollü alaşımlama sayesinde MAX fazlarının termal genleşme katsayısı, yüksek sıcaklık kararlılığı, sertliği, kırılma tokluğu, manyetik davranışı ve elektronik özellikleri önemli ölçüde değiştirilebilmektedir. Bu değişimler aynı zamanda kafes parametreleri (a ve c) ile birim hücre anizotropisini de doğrudan etkilemektedir. Sonuç olarak katı çözelti yaklaşımı, kristal yapının bütünlüğünü koruyarak yeni elementlerin kontrollü biçimde yapıya dâhil edilmesini sağlayan etkili bir malzeme mühendisliği stratejisidir. Bu nedenle katı çözelti MAX fazları, yüksek bileşimsel esneklikleri ve ayarlanabilir özellikleri sayesinde yeni nesil fonksiyonel MAX ve MXene malzemelerinin geliştirilmesinde önemli bir araştırma platformu oluşturmaktadır (Alam vd., 2024; Kubitza vd., 2023).

2.2.5. o-MAX fazları

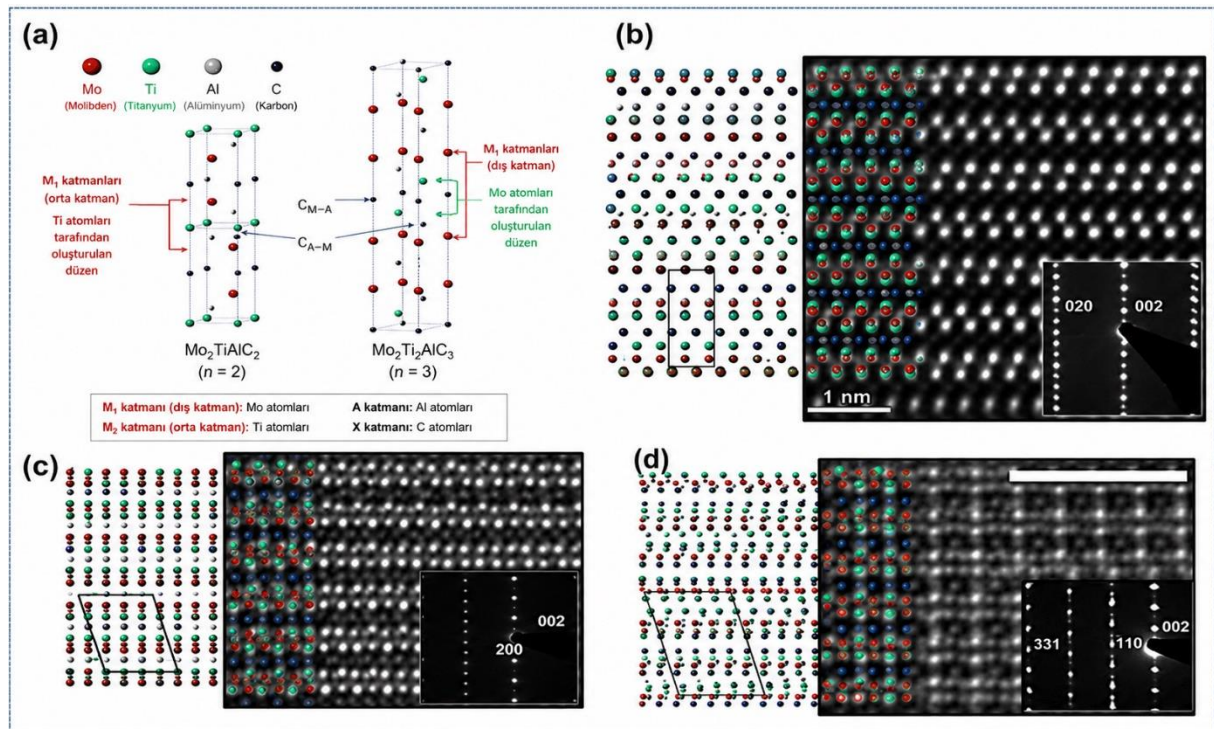
o-MAX (*out-of-plane ordered MAX*) fazları, farklı geçiş metali atomlarının kristal düzlemlerine dik doğrultuda (*out-of-plane*) düzenli olarak istiflendiği özel bir MAX fazı alt grubunu oluşturmaktadır. Bu yapılarda farklı metal atomları belirli katmanlar boyunca periyodik olarak dizilmekte ve böylece klasik MAX fazlarından farklı bir atomik düzen meydana gelmektedir. Düzlem dışı atomik düzenlenme, malzemenin kristal yapısını, elektronik özelliklerini, mekanik dayanımını ve kimyasal kararlılığını doğrudan etkileyerek geleneksel MAX fazlarına kıyasla daha üstün özelliklere sahip yeni malzemelerin geliştirilmesine olanak sağlamaktadır.

o-MAX fazlarının temel yapısal özelliği, farklı geçiş metallereinden oluşan M_1 ve M_2 katmanlarının belirli bir periyodik düzen içerisinde istiflenmesidir. Bu yapılarda M_1 katmanları, M_2 katmanlarını çevreleyen simetrik bir dizilim oluşturur. İlk o-MAX fazı olan $(Cr_{2/3}Ti_{1/3})_3AlC_2$, Cr_2AlC ve TiC 'nin katı hâl reaksiyonu sonucunda sentezlenmiştir. Nötron kırınımı ve XRD analizleri, Cr ve Ti atomlarının 2a ve 4f Wyckoff konumlarında düzenli olarak yerleştiğini ortaya koymuştur. Bu düzenli atomik dizilimin oluşumu, Cr ve Ti atomları arasındaki elektronegatiflik ve kovalent atom yarıçapı farklılıkları ile açıklanmaktadır.

Daha sonraki çalışmalarda, $n = 2$ ve $n = 3$ için $(Cr_{1/2}V_{1/2})_{n+1}AlC_n$ fazlarında benzer düzlem dışı atomik düzenlenmeler rapor edilmiştir. Nötron kırınımı sonuçları, V atomlarının 2a ve 4f Wyckoff konumlarını tercih ettiğini göstermiştir. Benzer şekilde, $(MoTi)_{n+1}AlC_n$ ($n = 2$ ve 3) fazlarında da düzenli katmanlaşma gözlenmiş, dış M katmanlarının orta M katmanını

çevrelediği belirlenmiştir. Bununla birlikte, bazı örneklerde metal atomlarının kısmen birbirinin yerine geçmesi nedeniyle tam atomik düzen yerine kısmi düzensizlik olduğu bildirilmiştir. Tüm o-MAX fazlarında Al atomları A katmanlarını, C atomları ise X katmanlarını işgal etmektedir.

Bugüne kadar 211 yapısında herhangi bir o-MAX fazı gözlenmemiş olup, bunun temel nedeni bu yapıda düzlem dışı atomik düzenlenmeyi destekleyecek uygun Wyckoff konumlarının bulunmamasıdır. Günümüze kadar yalnızca altı farklı o-MAX fazı başarıyla sentezlenmiştir: $(\text{Cr}_{2/3}\text{Ti}_{1/3})_3\text{AlC}_2$, $(\text{Cr}_{1/2}\text{V}_{1/2})_3\text{AlC}_2$, $(\text{Cr}_{1/2}\text{V}_{1/2})_4\text{AlC}_3$, $(\text{MoTi})_3\text{AlC}_2$, $(\text{MoTi})_4\text{AlC}_3$ ve $(\text{Mo}_2\text{Sc})\text{AlC}_2$ (Şekil 4). Bu fazların keşfi, MAX malzemelerinin atomik ölçekte tasarlanabileceğini göstermiş ve özellikle sıralı DTM MXene yapılarının geliştirilmesine önemli katkılar sağlamıştır. Günümüzde o-MAX fazları, atomik düzenlenme ile malzeme özellikleri arasındaki ilişkinin anlaşılması ve yeni nesil fonksiyonel MAX ile MXene malzemelerinin tasarlanması açısından yoğun olarak araştırılmaktadır (Alam vd., 2024; Meshkian vd., 2017; Anasori vd., 2015; Kubitza vd., 2023).



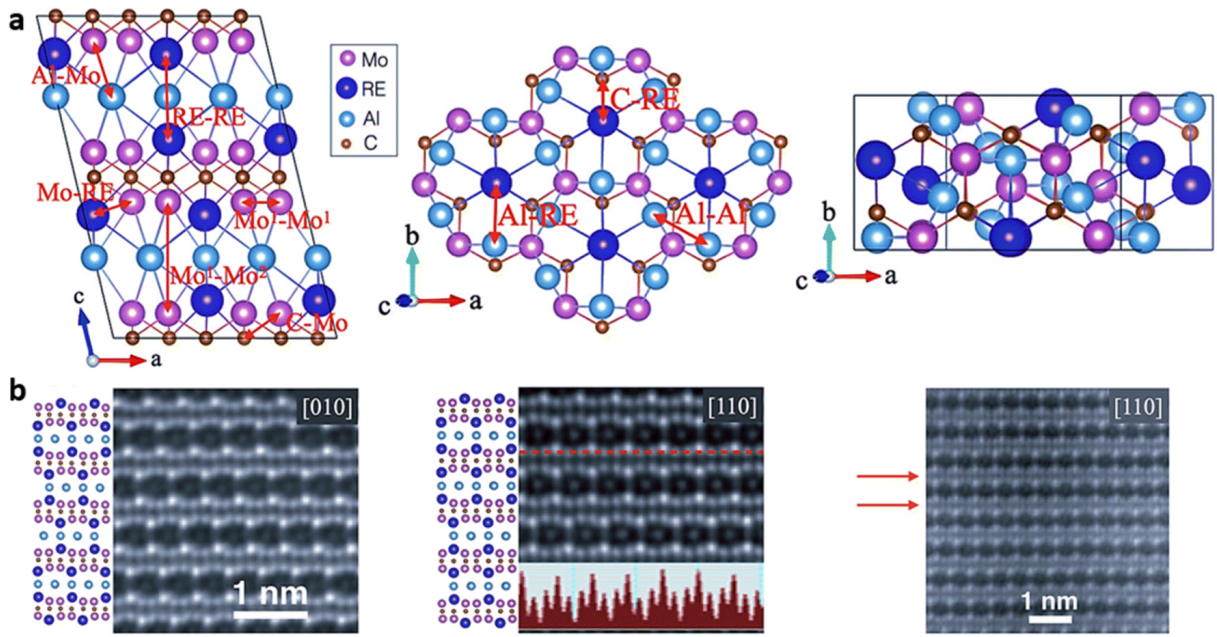
Şekil 4. (a) $(\text{MoTi})_{n+1}\text{AlC}_n$ ($n = 2$ ve 3) o-MAX fazlarına ait şematik atomik yapı modelleri, STEM ve HAADF-STEM görüntüleri ile EDS element haritaları. Ayrıca $\text{Mo}_2\text{ScAlC}_2$ ve $\text{Mo}_2\text{Ti}_2\text{AlC}_3$ o-MAX fazlarının HRSTEM görüntüleri ile geleneksel MAX, o-MAX ve i-MAX fazlarının karşılaştırmalı mikroyapıları (Anasori vd., 2015). (b–d) $(\text{V}_{2/3}\text{Zr}_{1/3})_2\text{AlC}$ i-MAX fazının [010], [110] ve [100] bölge eksenleri boyunca elde edilen HAADF-STEM görüntüleri (Chen vd., 2018).

2.2.6. i-MAX fazları

i-MAX (*in-plane ordered MAX*) fazları, farklı geçiş metali atomlarının aynı kristal düzlemi içerisinde düzenli olarak yerleşmesiyle karakterize edilen özel bir MAX fazı alt grubudur. Bu düzlem içi (*in-plane*) atomik düzenlenme, klasik MAX fazlarına kıyasla daha karmaşık kristal yapılar oluşturmakta ve malzemelerin kimyasal, elektronik, manyetik ve mekanik özelliklerinin atomik ölçekte ayarlanabilmesine olanak sağlamaktadır. Ayrıca i-MAX fazları, seçici aşındırma işlemleri sonucunda sıralı DTM MXene yapılarının elde edilebilmesi nedeniyle son yıllarda yoğun ilgi gören araştırma alanlarından biri hâline gelmiştir.

İlk i-MAX fazı, $(\text{Mo}_{2/3}\text{Sc}_{1/3})_2\text{AlC}$ bileşiği olarak tanımlanmış olup, 211 stokiyometrisine sahip bu yapı a ve b eksenleri boyunca uzanan karmaşık bir atomik düzen sergilemektedir. Yapının eşdeğer olmayan metal atomu konumlarının hem monoklinik ($C_{2/c}$) hem de ortorombik (C_{mcm}) kristal simetrileri altında kararlı olduğu deneysel ve teorik çalışmalarla gösterilmiştir. Daha sonra $(\text{V}_{2/3}\text{Zr}_{1/3})_2\text{AlC}$, $(\text{Mo}_{2/3}\text{Y}_{1/3})_2\text{AlC}$ ve $(\text{Cr}_{2/3}\text{Zr}_{1/3})_2\text{AlC}$ gibi farklı i-MAX fazları da başarıyla sentezlenmiş ve ayrıntılı olarak karakterize edilmiştir.

Yüksek açılı halkasal karanlık alan taramalı geçirimli elektron mikroskobu (HAADF-STEM) görüntüleri, Al atom kolonlarının oluşturduğu Kagomé benzeri düzlem içi atomik düzeni açıkça ortaya koymuştur. Yoğunluk fonksiyoneli teorisi (DFT) hesaplamaları ile deneysel analizler ise i-MAX fazlarının oluşum mekanizmasını ve kararlılık koşullarını açıklamış; özellikle $M_1:M_2$ atom oranı, geçiş metallerinin atom yarıçapları ve A elementi boyutunun düzenli yapının oluşumunda belirleyici parametreler olduğunu göstermiştir. Son yıllarda nadir toprak elementleri içeren RE-i-MAX fazları da geliştirilmiş olup, bu yapılar elektronik ve manyetik özelliklerin kontrollü olarak ayarlanabilmesine olanak sağlamaktadır. Örneğin, $(\text{Mo}_{2/3}\text{RE}_{1/3})_2\text{AlC}$ bileşiği $C_{2/c}$ kristal yapısında düzenli atomik dizilim ve minimum istiflenme kusuru sergilemiş, bu durum HAADF-STEM analizleri ile doğrulanmıştır (Şekil 5). Bununla birlikte, yüksek faz saflığına sahip i-MAX seramiklerinin sınırlı sayıda sentezlenebilmiş olması, bu malzemelerin temel fiziksel ve kimyasal özelliklerinin tam olarak anlaşılmasının önündeki önemli engellerden biri olmaya devam etmektedir (Mockute vd., 2019; Alam vd., 2024).



Şekil 5. (a) $(\text{Mo}_{2/3}\text{RE}_{1/3})_2\text{AlC}$ i-MAX fazına ait monoklinik $C_{2/c}$ birim hücresinin şematik gösterimi. Atomlar arasındaki karakteristik bağlar kırmızı oklarla vurgulanmıştır. (b) $(\text{Mo}_{2/3}\text{Dy}_{1/3})_2\text{AlC}$ tek kristaline ait [010] ve [110] bölge eksenleri boyunca elde edilen yüksek çözünürlüklü STEM (HRSTEM) görüntüleri ve bunlara karşılık gelen atomik yapı modelleri. Şeklin ek kısmında, kırmızı kesikli çizgi boyunca elde edilen Z-kontrast çizgi profili verilmiş olup, istiflenme kusuru içeren bölge kırmızı oklarla gösterilmiştir (Mockute vd., 2019).

Katı-çözelti, i-MAX ve o-MAX fazları arasındaki temel farklılıklar; atomik dağılım, kristal düzeni ve türetilen MXene yapıları bakımından Tablo 2'de karşılaştırmalı olarak verilmiştir.

Tablo 2. Katı-çözelti, i-MAX ve o-MAX fazlarının yapısal özelliklerinin karşılaştırılması.

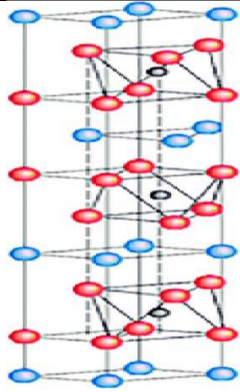
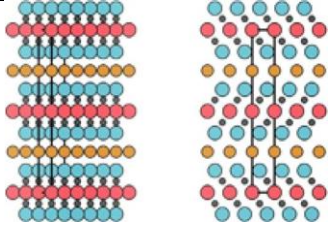
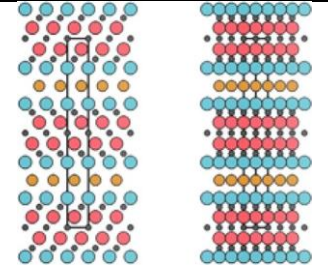
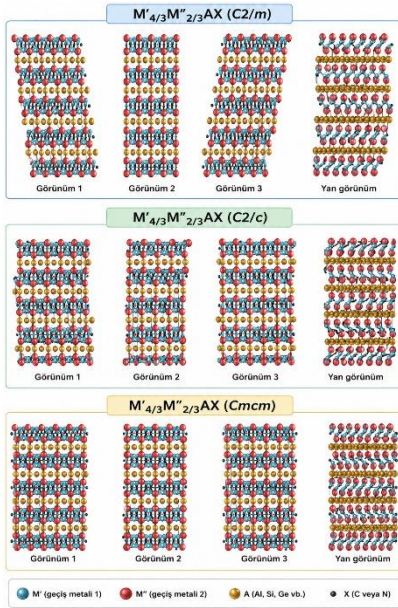
Faz türü	Düzen yönü	Atomik dağılım	MXene türü	Temel özellikler
Katı-çözelti	Rastgele	Homojen karışım	Katı-çözelti MXene	Ayarlanabilir özellikler
i-MAX	Düzlem içi	Periyodik düzen	i-MXene	Özgün elektronik/manyetik davranış
o-MAX	Düzlem dışı	Katmanlar arası ardışık düzen	o-MXene	Yöne bağımlı özellikler

Tablo 3'de, bugüne kadar deneysel olarak sentezlenmiş MAX fazlarının sınıflandırılmış bir özeti sunulmaktadır. Tablodan görüldüğü üzere, tek geçiş metalli MAX fazlarının sayısı, o-MAX ve i-MAX fazlarına kıyasla belirgin şekilde daha fazladır. Bu durum, tek metal MAX fazlarının daha basit kristal yapıya sahip olmaları, sentezlerinin görece daha kolay gerçekleştirilmesi ve termodinamik olarak daha kararlı olmaları ile ilişkilendirilmektedir. Buna karşılık, o-MAX ve

i-MAX fazları düzenli atomik dizilimleri ve daha karmaşık kristal yapıları nedeniyle sentez açısından daha büyük zorluklar içermekte olup, günümüzde araştırmaları hızla devam eden yeni nesil MAX malzemeleri arasında yer almaktadır.

Tablo 3. Deneysel olarak sentezlenen MAX fazlarının listesi.

Türü	Tek metal MAX fazları	Yapısı
211	Ti_2AlC , Ti_2GaC , Ti_2GeC , Ti_2SiC , Zr_2SiC , Hf_2AlC , Hf_2GaC , Hf_2GeC , Hf_2InC , Hf_2SiC , V_2AlC , V_2AuC , V_2CdC , V_2ZnC , V_2GaC , Nb_2AlC , Nb_2AuC , Nb_2CdC , Nb_2GaC , Nb_2InC , Nb_2IrC , Nb_2TiC , Nb_2ZnC , Ta_2AlC , Ta_2AuC , Ta_2GaC , Ta_2InC , Ta_2ZnC , Cr_2AuC , Cr_2GaC , Cr_2ZnC , Mo_2AlC , Mo_2ZnC , Ti_2AlN , Ti_2GaN , Hf_2AlN , V_2ZnN	
312	Ti_3AlC_2 , Ti_3AuC_2 , Ti_3CdC_2 , Ti_3GaC_2 , Ti_3GeC_2 , Ti_3InC_2 , Ti_3IrC_2 , Ti_3SiC_2 , Ti_3TiC_2 , Ti_3ZnC_2 , Zr_3AlC_2 , Hf_3AlC_2 , Hf_3AuC_2 , Hf_3CdC_2 , Hf_3CuC_2 , Hf_3GaC_2 , Hf_3GeC_2 , Hf_3InC_2 , Hf_3IrC_2 , Hf_3PbC_2 , Hf_3SiC_2 , Hf_3SnC_2 , Hf_3TiC_2 , Hf_3ZnC_2 , V_3AlC_2 , V_3AuC_2 , V_3CdC_2 , V_3GaC_2 , V_3ZnC_2 , Nb_3AlC_2 , Nb_3AuC_2 , Nb_3CdC_2 , Nb_3GaC_2 , Nb_3GeC_2 , Nb_3InC_2 , Nb_3IrC_2 , Nb_3TiC_2 , Nb_3ZnC_2 , Ta_3AlC_2 , Ta_3AuC_2 , Ta_3CdC_2 , Ta_3GaC_2 , Ta_3IrC_2 , Ta_3ZnC_2 , Ti_3AlN_2 , Ti_3ZnN_2 , Hf_3AlN_2	
413	Ti_4AlC_3 , Ti_4AsC_3 , Ti_4AuC_3 , Ti_4CdC_3 , Ti_4GaC_3 , Ti_4GeC_3 , Ti_4InC_3 , Ti_4IrC_3 , Ti_4SiC_3 , Ti_4TiC_3 , Ti_4ZnC_3 , Zr_4AlC_3 , Zr_4CdC_3 , Zr_4GaC_3 , Zr_4InC_3 , Zr_4IrC_3 , Zr_4SiC_3 , Zr_4ZnC_3 , Hf_4AlC_3 , Hf_4AuC_3 , Hf_4BiC_3 , Hf_4CdC_3 , Hf_4GaC_3 , Hf_4GeC_3 , Hf_4InC_3 , Hf_4IrC_3 , Hf_4PbC_3 , Hf_4SiC_3 , Hf_4SnC_3 , Hf_4TiC_3 , Hf_4ZnC_3 , V_4AlC_3 , V_4GaC_3 , V_4ZnC_3 , Nb_4AlC_3 , Nb_4AuC_3 , Nb_4CdC_3 , Nb_4GaC_3 , Nb_4GeC_3 , Nb_4InC_3 , Nb_4IrC_3 , Nb_4SnC_3 , Nb_4TiC_3 , Ta_4AlC_3 , Ta_4AuC_3 , Ta_4CdC_3 , Ta_4GaC_3 , Ta_4InC_3 , Ta_4IrC_3 , Ta_4TiC_3 , Ta_4ZnC_3 , Ti_4AlN_3 , Ti_4GaN_3	

212, 314, 211, 222	Hf_2InB_2 , Hf_2SnB_2 , Zr_2TlB_2 , Zr_2PbB_2 , Zr_2InB_2 , Ti_2InB_2 , Hf_3PB_4 , Zr_3CdB_4 , Hf_2BiB , Hf_2PbB , $\text{Hf}_2\text{B}_2\text{F}_2$, $\text{Hf}_2\text{B}_2\text{Cl}_2$, $\text{Zr}_2\text{B}_2\text{F}_2$, $\text{Zr}_2\text{B}_2\text{FCl}_2$	
Türü	o-MAX	Yapısı
312	$(\text{Cr}_{2/3}\text{V}_{1/3})_3\text{AlC}_2$, $(\text{Cr}_{2/3}\text{Ti}_{1/3})_3\text{AlC}_2$, $(\text{Mo}_2\text{Ti})\text{AlC}_2$, $\text{Cr}_2\text{TiAlC}_2$, $(\text{Cr}_{0.75}\text{V}_{0.25})_2\text{VAlC}_2$, $(\text{Mo}_2\text{Sc})\text{AlC}_2$	
413	$(\text{Cr}_2\text{V}_2)\text{AlC}_3$, $(\text{Mo}_2\text{Ti}_2)\text{AlC}_3$, $\text{Cr}_{2+x}\text{Ti}_{2-x}\text{AlC}_3$ ($x=0.5$), $^a(\text{Cr}_{0.7}\text{V}_{0.3})_2(\text{Cr}_{0.2}\text{V}_{0.8})_2\text{AlC}_3$, $^a\text{Mo}_2\text{Nb}_2\text{AlC}_3$	
Türü	i-MAX	Yapısı
211	$(\text{Mo}_{2/3}\text{Sm}_{1/3})_2\text{AlC}$, $(\text{Mo}_{2/3}\text{Nd}_{1/3})_2\text{AlC}$, $(\text{Mo}_{2/3}\text{Gd}_{1/3})_2\text{AlC}$, $(\text{Mo}_{2/3}\text{Tb}_{1/3})_2\text{AlC}$, $(\text{Mo}_{2/3}\text{Ho}_{1/3})_2\text{AlC}$, $(\text{Mo}_{2/3}\text{Dy}_{1/3})_2\text{AlC}$, $(\text{Mo}_{2/3}\text{Er}_{1/3})_2\text{AlC}$, $(\text{Mo}_{2/3}\text{Tm}_{1/3})_2\text{AlC}$, $(\text{Mo}_{2/3}\text{Lu}_{1/3})_2\text{AlC}$, $(\text{Mn}_{2/3}\text{Sc}_{1/3})_2\text{GaC}$, $(\text{Cr}_{2/3}\text{Sc}_{1/3})_2\text{GaC}$, $(\text{Mo}_{2/3}\text{Ce}_{1/3})_2\text{AlC}$, $(\text{Mo}_{2/3}\text{Pr}_{1/3})_2\text{AlC}$, $(\text{Mo}_{2/3}\text{Gd}_{1/3})_2\text{GaC}$, $(\text{Mo}_{2/3}\text{Tb}_{1/3})_2\text{GaC}$, $(\text{Mo}_{2/3}\text{Dy}_{1/3})_2\text{GaC}$, $(\text{Mo}_{2/3}\text{Er}_{1/3})_2\text{GaC}$, $(\text{Mo}_{2/3}\text{Ho}_{1/3})_2\text{GaC}$, $(\text{Mo}_{2/3}\text{Tm}_{1/3})_2\text{GaC}$, $(\text{Mo}_{2/3}\text{Lu}_{1/3})_2\text{GaC}$, $(\text{Mo}_{2/3}\text{Yb}_{1/3})_2\text{GaC}$, $\text{W}_{4/3}\text{Er}_{2/3}\text{AlC}$, $(\text{V}_{2/3}\text{Zr}_{1/3})_2\text{AlC}$, $(\text{Mo}_{2/3}\text{Sc}_{1/3})_2\text{AlC}$, $(\text{W}_{2/3}\text{Sc}_{1/3})_2\text{AlC}$, $(\text{Mo}_{2/3}\text{Y}_{1/3})_2\text{AlC}$, $(\text{W}_{2/3}\text{Y}_{1/3})_2\text{AlC}$, $(\text{Cr}_{2/3}\text{Sc}_{1/3})_2\text{AlC}$, $(\text{Mo}_{2/3}\text{Y}_{1/3})_2\text{GaC}$, $(\text{Cr}_{2/3}\text{Y}_{1/3})_2\text{AlC}$, $(\text{Mo}_{2/3}\text{Sc}_{1/3})_2\text{GaC}$, $(\text{Cr}_{2/3}\text{Zr}_{1/3})\text{AlC}_2$, $\text{W}_{4/3}\text{Sc}_{2/3}\text{AlC}$, $\text{W}_{4/3}\text{Y}_{2/3}\text{AlC}$, $\text{W}_{4/3}\text{Gd}_{2/3}\text{AlC}$, $\text{W}_{4/3}\text{Tb}_{2/3}\text{AlC}$, $\text{W}_{4/3}\text{Dy}_{2/3}\text{AlC}$, $\text{W}_{4/3}\text{Ho}_{2/3}\text{AlC}$, $\text{W}_{4/3}\text{Tm}_{2/3}\text{AlC}$, $\text{W}_{4/3}\text{Lu}_{2/3}\text{AlC}$, $\text{Mo}_{4/3}\text{Sc}_{2/3}\text{AlC}$, $\text{V}_{4/3}\text{Zr}_{2/3}\text{AlC}$, $\text{Mo}_{4/3}\text{Y}_{2/3}\text{AlC}$, $\text{Mo}_{4/3}\text{Ce}_{2/3}\text{AlC}$, $\text{Mo}_{4/3}\text{Dy}_{2/3}\text{AlC}$, $\text{Mo}_{4/3}\text{Ho}_{2/3}\text{AlC}$, $\text{Mo}_{4/3}\text{Er}_{2/3}\text{AlC}$, $\text{Mo}_{4/3}\text{Tm}_{2/3}\text{AlC}$, $\text{Mo}_{4/3}\text{Eu}_{2/3}\text{AlC}$, $\text{Mo}_{4/3}\text{Pr}_{2/3}\text{AlC}$,	

$\text{Mo}_{4/3}\text{Nd}_{2/3}\text{AlC}$, $\text{Mo}_{4/3}\text{Sm}_{2/3}\text{AlC}$, $\text{Cr}_{4/3}\text{Sc}_{2/3}\text{GaC}$, $\text{V}_{4/3}\text{Sc}_{2/3}\text{AlC}$, $\text{Cr}_{4/3}\text{Sc}_{2/3}\text{AlC}$, $\text{Cr}_{4/3}\text{Y}_{2/3}\text{AlC}$, $\text{Cr}_{4/3}\text{Zr}_{2/3}\text{AlC}$, $\text{Cr}_{4/3}\text{Gd}_{2/3}\text{AlC}$, $\text{Cr}_{4/3}\text{Tb}_{2/3}\text{AlC}$, $\text{Cr}_{4/3}\text{Dy}_{2/3}\text{AlC}$, $\text{Cr}_{4/3}\text{Ho}_{2/3}\text{AlC}$, $\text{Cr}_{4/3}\text{Er}_{2/3}\text{AlC}$, $\text{Cr}_{4/3}\text{Tm}_{2/3}\text{AlC}$, $\text{Cr}_{4/3}\text{Lu}_{2/3}\text{AlC}$, $\text{Mn}_{4/3}\text{Sc}_{2/3}\text{GaC}$, $\text{Mo}_{4/3}\text{Sc}_{2/3}\text{GaC}$, $(\text{Mo}_{2/3}\text{Y}_{2/3}\text{GaC}$, $\text{Mo}_{4/3}\text{Gd}_{2/3}\text{GaC}$, $\text{Mo}_{4/3}\text{Tb}_{2/3}\text{GaC}$, $\text{Mo}_{4/3}\text{Dy}_{2/3}\text{GaC}$, $\text{Mo}_{4/3}\text{Ho}_{2/3}\text{GaC}$, $\text{Mo}_{4/3}\text{Er}_{2/3}\text{GaC}$, $\text{Mo}_{4/3}\text{Tm}_{2/3}\text{GaC}$, $\text{Mo}_{4/3}\text{Yb}_{2/3}\text{GaC}$, $\text{Mo}_{4/3}\text{Lu}_{2/3}\text{GaC}$, $(\text{W}_{0.5}\text{Mo}_{0.5})_{4/3}\text{Y}_{2/3}\text{AlC}$, $^b\text{W}_{2/3}\text{Mo}_{2/3}\text{Gd}_{2/3}\text{AlC}$, $^b(\text{W}_{0.5}\text{Mo}_{0.5})_{4/3}\text{Tb}_{2/3}\text{AlC}$, $^b(\text{W}_{0.5}\text{Mo}_{0.5})_{4/3}\text{Dy}_{2/3}\text{AlC}$, $^b(\text{W}_{0.5}\text{Mo}_{0.5})_{4/3}\text{Ho}_{2/3}\text{AlC}$, $^b(\text{W}_{0.5}\text{Mo}_{0.5})_{4/3}\text{Er}_{2/3}\text{AlC}$, $^b\text{Nb}_2(\text{Al}_{0.2}\text{Au}_{0.8})\text{C}$, $^b\text{Ti}_3(\text{Al}_{1/3}\text{Cu}_{2/3})\text{C}_2$	
^a İdeal o-MAX fazının aksine kısmi karıştırma veya stokiometri dışı. ^b Katı çözelti i-MAX (düzlem içi metal sıralaması).	

2.3. MAX Fazların Sentez Yöntemleri

Saf MAX fazlarının sentezi, kompozit malzemelerin ve MXene yapılarının üretiminde öncül malzeme olarak kullanılmaları nedeniyle büyük önem taşımaktadır. Teorik olarak çok sayıda MAX fazının sentezlenmesi mümkün olmakla birlikte, karbürler, nitrürler ve intermetalik bileşikler gibi termodinamik olarak kararlı ikincil fazların eş zamanlı oluşumu nedeniyle %95'in üzerinde saflığa sahip tek fazlı ürünlerin elde edilmesi hâlen önemli bir zorluktur. Ayrıca birçok M–A–X sistemi için faz diyagramlarının yeterince bilinmemesi, yüksek saflıkta ve büyük miktarlarda MAX fazı üretimini sınırlandırmaktadır.

MAX fazlarının sentezinde başlıca katı hâl reaksiyonları, ergiyik (molten salt) yöntemleri ve fiziksel buhar biriktirme (Physical Vapor Deposition, PVD) teknikleri kullanılmaktadır. PVD yöntemleri yüksek kristal kalitesine sahip ince film ve kaplamaların üretiminde başarılı sonuçlar vermesine rağmen, büyük ölçekli toz üretimi için uygun değildir. Buna karşılık katı ve sıvı hâl reaksiyonlarına dayanan yöntemler, toz üretimi açısından daha avantajlı olmakla birlikte; ürün saflığı, maliyet, ölçeklenebilirlik ve tekrarlanabilirlik gibi konularda hâlen geliştirilmeye ihtiyaç duymaktadır (Rackl vd., 2019; Du vd., 2021; Zhou vd., 2021).

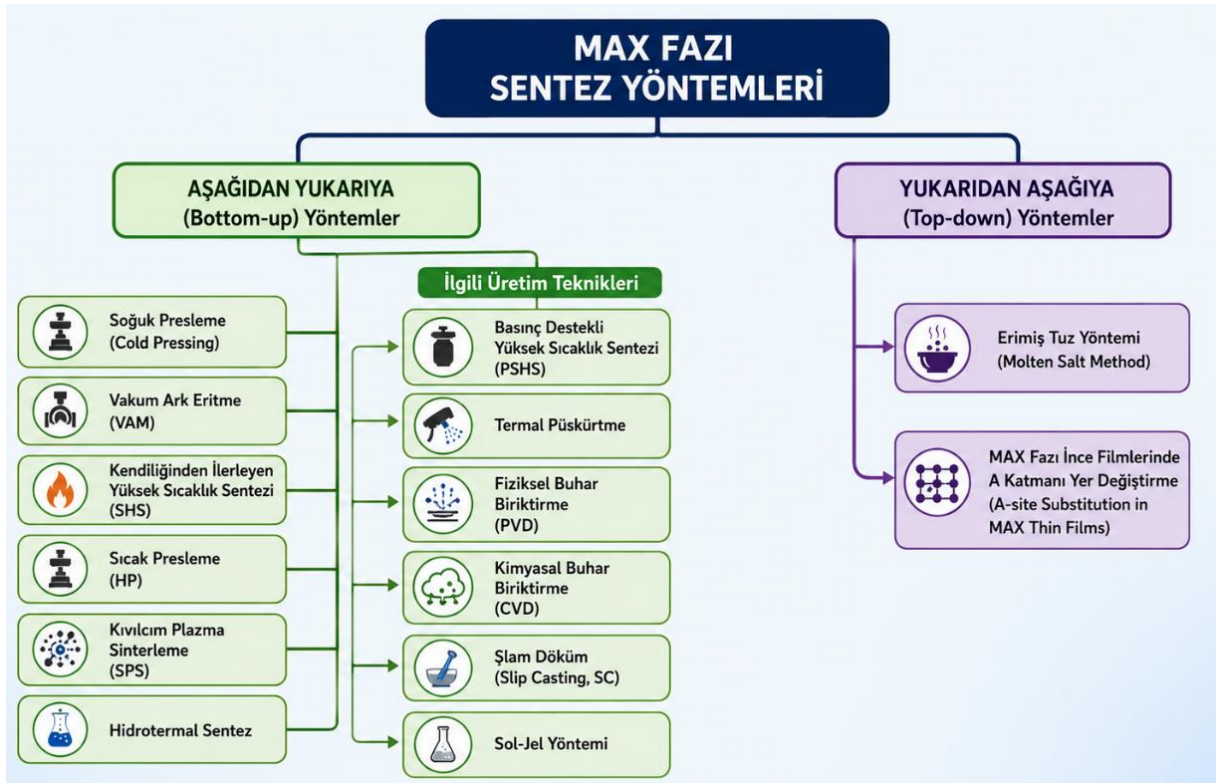
MAX fazlarının sentez stratejileri genel olarak aşağıdan yukarıya (bottom-up) ve yukarıdan aşağıya (top-down) yaklaşımları olmak üzere iki grupta değerlendirilmektedir (Şekil 6). Klasik MAX fazları büyük ölçüde aşağıdan yukarıya yöntemlerle sentezlenmekte olup, bu yaklaşım yalnızca geleneksel üçlü MAX fazlarının değil, aynı zamanda katı çözelti, düzenli atomik

yapıya sahip o-MAX ve i-MAX ile yüksek entropili MAX fazlarının geliştirilmesine de olanak sağlamaktadır. Ayrıca A konumunda farklı elementlerin kullanılmasıyla yeni fiziksel, mekanik ve elektrokimyasal özelliklere sahip bileşikler elde edilebilmektedir.

En yaygın sentez yöntemlerinden biri mekanik karıştırma ve ardından uygulanan soğuk presleme işlemidir. Bu yöntemde başlangıç tozları belirli süre mekanik olarak karıştırıldıktan sonra preslenerek yeşil kompakt hâline getirilmekte ve daha sonra yüksek sıcaklıkta sinterleme veya tavlama işlemine tabi tutulmaktadır. Nihai ürünün faz saflığı ve mikroyapısı; öğütme süresi, dönme hızı, bilye-toz oranı ve bilye boyutu gibi işlem parametrelerinden doğrudan etkilenmektedir. Özellikle büyük bilyelerin daha yüksek enerji transferi sağlaması, Ti_3SiC_2 gibi MAX fazlarının oluşumunu kolaylaştırmaktadır. Uygun ısı işlem sonrasında Ti_3SiC_2 ve Ti_2AlC başta olmak üzere birçok MAX fazı yüksek saflıkta başarıyla sentezlenmiştir.

Bir diğer önemli yöntem ise Kendiliğinden İlerleyen Yüksek Sıcaklık Sentezi (Self-propagating High-temperature Synthesis, SHS) yöntemidir. SHS, başlangıç tozları arasında gerçekleşen ekzotermik reaksiyonlara dayanmakta olup, reaksiyon bir kez başlatıldıktan sonra oluşan ısı sayesinde yanma cephesi numune boyunca kendiliğinden ilerlemektedir. Süreç sırasında sıcaklık $1400\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'nin üzerine çıkabilmekte ve yanma yaklaşık 10 mm s^{-1} hızla ilerleyebilmektedir (Li vd., 2002; Li vd., 2003; Nejat vd., 2023). SHS yöntemi; yüksek reaksiyon hızı, düşük enerji tüketimi ve kısa işlem süresi nedeniyle MAX fazlarının üretiminde yaygın olarak tercih edilmektedir. Örneğin Ti_3AlC_2 fazı, Ti, Al ve grafit tozlarının veya Ti_3AlC_2 ile grafitin reaksiyonu sonucunda sentezlenebilmekte, reaksiyon sırasında oluşan Ti_2AlC gibi ara fazlar zamanla nihai MAX fazına dönüşmektedir. Ayrıca başlangıç tozlarının parçacık boyutunun küçültülmesi, temas yüzey alanını artırarak reaksiyon kinetiğini ve MAX fazı oluşumunu olumlu yönde etkilemektedir.

Sonuç olarak, seçilen sentez yöntemi MAX fazlarının kristal yapısını, mikroyapısını, kimyasal bileşimini, faz saflığını ve dolayısıyla fiziksel özelliklerini doğrudan belirlemektedir. Bu nedenle uygun sentez yönteminin seçimi, enerji depolama sistemleri, elektrokimyasal kataliz, elektromanyetik uygulamalar ve ileri elektronik teknolojileri için yüksek performanslı MAX fazlarının geliştirilmesinde kritik öneme sahiptir. Bununla birlikte, yüksek faz saflığının sağlanması, üretim veriminin artırılması ve endüstriyel ölçekte ekonomik üretim süreçlerinin geliştirilmesi, bu alandaki araştırmaların öncelikli hedefleri arasında yer almaktadır (Hendaoui vd., 2002; Högberg vd., 2005; Yeh vd., 2009).



Şekil 6. MAX fazlarının sentezinde kullanılan başlıca aşağıdan yukarıya ve yukarıdan aşağıya yöntemler.

2.3.1. Hacimsel (Bulk) MAX fazlarının büyük ölçekte sentezi

Enerji depolama sistemleri, ileri elektronik uygulamaları ve yüksek performanslı yapısal malzemelerde MAX fazlarının kullanımının giderek artması, bu malzemelerin yüksek saflık ve yoğunlukta üretilebilmesini sağlayan gelişmiş sentez tekniklerinin geliştirilmesini teşvik etmiştir. Bu amaçla sıcak presleme (Hot Pressing, HP), sıcak izostatik presleme (Hot Isostatic Pressing, HIP), kıvılcım plazma sinterleme (Spark Plasma Sintering, SPS), döküm yöntemi (Slip Casting, SC) ve basınç destekli kendiliğinden ilerleyen yüksek sıcaklık sentezi (Pressure-Assisted Self-Propagating High-Temperature Synthesis, PSHS) gibi farklı yöntemler geliştirilmiştir.

Sıcak presleme, yüksek yoğunluk ve yüksek faz saflığına sahip MAX fazlarının üretiminde en yaygın kullanılan yöntemlerden biridir. Bu yöntemde başlangıç tozları grafit kalıp içerisinde tek eksenli basınç altında koruyucu atmosferde ısıtılarak sinterlenmektedir. HP yöntemi yüksek yoğunluklu ürünlerin elde edilmesini sağlamakla birlikte, uygulanan tek eksenli basınç nedeniyle tanelerde tercihli yönlenme oluşabilmektedir. Bu yöntem kullanılarak Zr_2AlC başta olmak üzere birçok MAX fazı başarıyla sentezlenmiştir (Haemers vd., 2020).

Sıcak izostatik presleme yöntemi, basıncın tüm yönlerden eş zamanlı uygulanması sayesinde HP yöntemine göre daha homojen mikroyapılar oluşturmakta ve tercihli tane yönlenmesini önemli ölçüde azaltmaktadır. Bununla birlikte, yüksek basınçlı ekipman gereksinimi ve yüksek işlem maliyetleri nedeniyle kullanım alanı görece sınırlıdır (Procopio vd., 2000).

Kıvılcım plazma sinterleme, yüksek ısıtma hızları ve kısa işlem süreleri sayesinde MAX fazlarının üretiminde en yaygın kullanılan ileri sinterleme tekniklerinden biridir. SPS yöntemi, daha düşük sıcaklıklarda yüksek yoğunluklu ve yüksek saflıkta ürünlerin elde edilmesine olanak sağlarken tane büyümesini sınırlandırarak mikroyapının etkin biçimde kontrol edilmesini mümkün kılmaktadır. Bu nedenle katı çözelti MAX fazları, kompozitler ve MAX tabanlı kaplamaların üretiminde yaygın olarak kullanılmaktadır. Ancak üretilen numunelerin geometrik şekillerinin sınırlı olması yöntemin temel dezavantajlarından biridir (Guillon vd., 2015; Ali vd., 2023).

Döküm yöntemi, özellikle büyük boyutlu ve karmaşık geometrili MAX fazı seramiklerinin üretiminde tercih edilen şekillendirme tekniklerinden biridir. Bu yöntemde hazırlanan kararlı seramik süspansiyonu gözenekli kalıplarda şekillendirilmekte olup, süspansiyonun kolloidal kararlılığı ve parçacıkların yüzey kimyası elde edilen ürünün mikroyapısını doğrudan etkilemektedir. Bu nedenle bu yöntem kontrollü mikroyapıya sahip büyük ölçekli MAX fazı bileşenlerinin üretimi için uygun bir yaklaşım sunmaktadır (Sun vd., 2009).

Basınç destekli kendiliğinden ilerleyen yüksek sıcaklık sentezi yöntemi ise SHS tekniğinin hızlı reaksiyon kinetiğini basınç altında yoğunlaştırma işlemiyle birleştirmektedir. Bu yöntemle Ti_3SiC_2 ve Ti_2AlC gibi çeşitli MAX fazları yüksek saflıkta sentezlenebilmiştir. Başlangıç tozlarının bileşimi, mol oranları ve parçacık özellikleri nihai faz oluşumunda belirleyici rol oynamaktadır. PSHS, düşük enerji tüketimi ve kısa işlem süresi gibi önemli avantajlara sahip olmakla birlikte, reaksiyon süresinin kısa olması nedeniyle tam yoğunluğa ulaşmak her zaman mümkün olmayabilmektedir (Bai vd., 2009).

Genel olarak HP, HIP, SPS, SC ve PSHS yöntemleri; MAX fazlarının faz saflığını, yoğunluğunu, tane morfolojisini ve mikroyapısını doğrudan belirleyen başlıca üretim teknikleridir. Bu nedenle uygun sentez yönteminin seçimi, yalnızca faz oluşumunu değil, aynı zamanda malzemelerin mekanik, termal ve elektrokimyasal özelliklerini de doğrudan etkilemekte olup, hedeflenen uygulama alanına göre optimize edilmesi gerekmektedir.

2.3.2. MAX fazlarından ince filmler, kaplamalar, tozlar ve katı malzemelerin oluşturulması

MAX fazlarının ince film, kaplama, toz veya hacimsel seramik formunda sentezi; mikroyapı, kimyasal bileşim ve nihai malzeme özelliklerinin kontrolünü amaçlayan farklı biriktirme, reaksiyon ve sinterleme tekniklerini kapsamaktadır. Kullanılan sentez yöntemi, faz saflığını, kristal yapıyı, tane morfolojisini ve yoğunluğu doğrudan etkilediğinden, hedeflenen uygulamaya uygun yöntemin seçimi büyük önem taşımaktadır. Bu amaçla fiziksel ve kimyasal buhar biriktirme yöntemleri, katı ve sıvı faz reaksiyonları, basınçsız sinterleme, termal püskürtme, ergimiş sistem reaksiyonları, vakum ark ergitme ve mikrodalga destekli sentez teknikleri yaygın olarak kullanılmaktadır.

Buhar fazı biriktirme yöntemleri, fiziksel buhar biriktirme ve kimyasal buhar biriktirme (Chemical Vapor Deposition, CVD) olmak üzere iki ana gruba ayrılmaktadır. PVD yöntemi, yüksek aderansa sahip MAX fazı ince filmleri ve kaplamalarının üretiminde yaygın olarak kullanılmaktadır. Özellikle reaktif saçıtırma işlemlerinde azot gazının kullanılması, nitrür MAX fazlarının oluşumunu desteklemektedir. MAX fazları, biriktirme sırasında veya biriktirme sonrasında uygulanan tavlama işlemiyle elde edilebilmektedir. Buna karşılık CVD yöntemi, gaz fazındaki öncül bileşiklerin altlık yüzeyinde reaksiyona girmesi esasına dayanmakta olup, film kalınlığının, kristal yapının ve mikroyapının hassas biçimde kontrol edilmesine olanak sağlamaktadır (Eklund vd., 2012; Sabzi vd., 2023).

Katı/sıvı faz reaksiyonları (Solid-State Reaction, SSR), MAX fazlarının sentezinde en yaygın kullanılan yöntemlerden biridir. Bu yöntemde elementel tozlar ile karbür veya hidrit öncü malzemeleri yüksek sıcaklıkta reaksiyona sokulmaktadır. Basit ve ölçeklenebilir bir süreç olmasına rağmen, çok aşamalı reaksiyon mekanizması nedeniyle karbürler, nitrürler ve intermetalik bileşikler gibi ikincil fazların oluşumu önemli bir dezavantaj oluşturmaktadır (Mane vd., 2018).

Basınçsız sinterleme, başlangıç tozlarının vakum veya inert atmosfer altında yüksek sıcaklıklarda ısıtılma işlemi tabii tutulmasına dayanmaktadır. Uygun sıcaklıklarda MAX fazı oluşumu gerçekleşirken, sıcaklığın aşırı yükselmesi bozunmaya ve yan fazların oluşumuna neden olabilmektedir. Bu yöntem özellikle MAX fazı tozlarının ekonomik ve büyük ölçekli üretiminde yaygın olarak tercih edilmektedir (Ud Din vd., 2019).

Termal püskürtme (Thermal Spraying, TS) yöntemi, ergimiş veya yarı ergimiş parçacıkların yüksek hızla altlık üzerine püskürtülmesi esasına dayanmaktadır. Özellikle Ti_2AlC ve $Ti-Si-C$

esaslı MAX fazı kaplamaları, aşınma, oksidasyon ve korozyon dirençleri bakımından başarılı sonuçlar vermiştir. Bununla birlikte, yüksek işlem sıcaklıkları nedeniyle belirli miktarda ikincil faz oluşumu yöntemin temel sınırlamalarından biri olarak değerlendirilmektedir (Liu vd., 2015).

Ergimiş sistem yöntemleri, erimiş tuz (Molten Salt, MS) ve ergiyik infiltrasyon reaksiyonu (Reactive Melt Infiltration, RMI) tekniklerini kapsamaktadır. Erimiş tuz ortamı iyon difüzyonunu hızlandırarak daha düşük sıcaklıklarda senteze olanak sağlamakta ve son yıllarda iyonik yer değiştirme reaksiyonları yoluyla Cl-sonlanımlı MXene türevlerinin üretiminde de kullanılmaktadır. RMI yönteminde ise ergimiş metaller gözenekli karbon veya seramik öncüller içerisine infiltre edilerek Ti_3SiC_2 , Ti_3AlC_2 ve Ti_2SnC gibi MAX fazları sentezlenmektedir (Foratirad vd., 2017; Ma vd., 2015; Li vd., 2019).

Vakum ark ergitme (Vacuum Arc Melting, VAM/VAR) yöntemi, elementlerin vakum veya inert atmosfer altında elektrik arkı ile ergitilmesine dayanmaktadır. Yüksek sıcaklık sayesinde homojen alaşımlar ve yüksek saflıkta kompozit yapılar elde edilebilmekte olup, yöntem özellikle $TiAl/Ti_2AlC$ kompozitlerinin üretiminde başarıyla uygulanmıştır. Karbon kaynağının türünün, elde edilen kompozitlerin mikroyapısı ve mekanik özellikleri üzerinde belirleyici olduğu gösterilmiştir.

Mikrodalga destekli sentez, hızlı ısıtma ve yüksek enerji verimliliği sayesinde son yıllarda dikkat çeken alternatif sentez yöntemlerinden biridir. V_2AlC , Cr_2AlC , Ti_2AlN ve Ti_3SiC_2 gibi birçok MAX fazı bu yöntemle başarıyla sentezlenmiştir. Mikrodalga etkisi, aktivasyon enerjisini düşürerek difüzyon hızını artırmakta ve kısa işlem sürelerinde yüksek saflıkta ürünlerin elde edilmesini sağlamaktadır. Bununla birlikte, ürünlerin gözenekli yapıda olması ve büyük ölçekli üretimde sıcaklık kontrolünün güçleşmesi yöntemin başlıca sınırlamaları arasında yer almaktadır (Zhou vd., 2018; Chen vd., 2020; Ebrahimi vd., 2020; Song vd., 2017).

Sonuç olarak, MAX fazlarının sentezinde kullanılan yöntemler; ürün formu (ince film, kaplama, toz veya hacimsel seramik), faz saflığı, mikroyapı, üretim maliyeti ve ölçeklenebilirlik açısından farklı avantaj ve sınırlamalar sunmaktadır. Bu nedenle uygun sentez yönteminin seçimi, hedeflenen uygulama alanına ve istenen malzeme özelliklerine bağlı olarak belirlenmekte olup, yüksek performanslı MAX fazlarının geliştirilmesinde temel belirleyici faktörlerden biri olarak değerlendirilmektedir.

2.3.3. MAX fazı içeren kompozitlerinin sentezi

MAX fazı esaslı kompozitlerin üretiminde en yaygın kullanılan yöntemlerden biri sıcak presleme yöntemidir. Zhang ve çalışma arkadaşları, HP yöntemi kullanarak Cu/Ti₃AlC₂ kompozitleri üretmiş ve bu kompozitlerin yapısal kararlılığını ayrıntılı olarak incelemiştir. XRD analizleri, Cu ve Ti₃AlC₂ fazlarının 850 °C'nin altındaki sıcaklıklarda birlikte kararlı olduğunu göstermiştir. 850–950 °C sıcaklık aralığında Ti₃AlC₂ ile Cu arasında sınırlı düzeyde reaksiyonlar gözlenirken, 950 °C'nin üzerinde reaksiyonların belirgin şekilde arttığı belirlenmiştir. Bu reaksiyonlar, Ti₃AlC₂ fazından Cu matrisine Al atomlarının difüzyonu ile başlamış ve bunun sonucunda Cu(Al) katı çözeltilisi oluşmuştur (Zhang, J vd., 2007).

Tablo 4. MAX fazlarının sentezinde kullanılan başlıca yöntemler ile bu yöntemlerin temel avantaj ve dezavantajlarının karşılaştırılması.

Sentez yöntemi	Açıklama ve amaç	Avantajları	Dezavantajları
Sıcak izostatik presleme (HIP)	Yüksek saflıkta ve yüksek yoğunlukta hacimsel MAX fazlarının üretimi	Homojen yoğunlaşma, yüksek faz saflığı, izotropik mikroyapı	Yüksek ekipman maliyeti, sınırlı üretim kapasitesi
Kendiliğinden ilerleyen yüksek sıcaklık sentezi (SHS)	Ekzotermik reaksiyonlarla kısa sürede MAX fazı sentezi	Düşük enerji tüketimi, kısa işlem süresi, ekonomik üretim	Düşük ürün yoğunluğu, reaksiyon kontrolünün zor olması
Sıcak presleme (HP)	Tek eksenli basınç altında yoğun MAX fazı üretimi	Yüksek yoğunluk, yüksek faz saflığı, iyi mekanik özellikler	Tercihli tane yönelmesi, küçük numune boyutu, yüksek ekipman maliyeti
Basınçsız sinterleme (PS)	Yeşil kompaktların vakum veya inert atmosfer altında sinterlenmesi	Basit proses, düşük maliyet, kolay ölçeklenebilirlik	Reaktan kaybı, düşük yoğunluk, yan faz oluşumu
Katı hâl reaksiyonu (SSR)	Elementel tozlar veya öncüllerin yüksek sıcaklıkta reaksiyonu	Basit yöntem, düşük maliyet, büyük ölçekli üretime uygunluk	Uzun reaksiyon süresi, yüksek sıcaklık gereksinimi, ikincil faz oluşumu
Mekanik alaşımlama (MA)	Tozların yüksek enerjili bilyalı değirmende homojen karıştırılması	İnce taneli yapı, homojen bileşim, yüksek reaktivite	Uzun öğütme süresi, yüksek enerji tüketimi, olası kontaminasyon
Kimyasal buhar biriktirme (CVD)	Gaz fazındaki öncüllerden ince film ve kaplama üretimi	Yüksek saflık, kalınlık ve mikroyapı kontrolü, kaliteli ince filmler	Karmaşık ekipman, yüksek işlem sıcaklığı, düşük üretim hızı
Sıvı faz sentezi	Öncü maddelerin çözündürülmesi ve çöktürülmesine dayalı sentez	Karmaşık şekiller üretilebilir, bileşim kontrolü yüksektir	Çözücü saflığı ve reaksiyon koşullarının hassas kontrolü gerekir
Kıvılcım plazma sinterleme (SPS)	Elektrik akımı ve basınç altında hızlı yoğunlaştırma	Kısa sinterleme süresi, düşük tane büyümesi, yüksek yoğunluk ve faz saflığı	Numune geometrisinin sınırlı olması, yüksek ekipman maliyeti

Hacimsel MAX fazı üretiminde kullanılan katı hâl reaksiyonu ve sinterleme yöntemleri, ince film üretiminde kullanılan fiziksel buhar biriktirme tekniklerinden önemli ölçüde farklılık

göstermektedir. Hacimsel sentezde faz oluşumu büyük ölçüde yüksek sıcaklıkta gerçekleşen difüzyon kontrollü reaksiyonlara bağlı iken, PVD yönteminde film büyümesi için gerekli enerji yalnızca altlık sıcaklığıyla değil, aynı zamanda iyon bombardımanı ve enerjik atom taşınımı gibi mekanizmalarla da sağlanmaktadır. Bu nedenle PVD yöntemi ile geleneksel katı hâl sentezine kıyasla daha düşük altlık sıcaklıklarında MAX fazı ince filmleri üretilebilmektedir (Alam vd., 2024).

Literatürde farklı MAX fazlarının sentezi amacıyla çok sayıda yöntem geliştirilmiş olup, her yöntemin kendine özgü avantajları ve sınırlamaları bulunmaktadır. Kullanılan sentez tekniği; faz saflığını, mikroyapıyı, tane boyutunu, yoğunluğu ve dolayısıyla malzemenin nihai özelliklerini doğrudan etkilemektedir. Tablo 4'te MAX fazlarının sentezinde kullanılan başlıca yöntemler ile bu yöntemlerin avantaj ve dezavantajları özetlenmiştir (Guan vd., 2016).

2.4. MAX Fazların Özelliklerini Etkileyen Sentez Parametreleri

MAX fazlarının fiziksel ve kimyasal özellikleri, bileşimleri ile kristal yapıları arasındaki güçlü etkileşim sonucu şekillenmektedir. Sentez sürecinde uygulanan sinterleme yöntemi (inert atmosfer, vakum veya açık atmosfer sinterlemesi), tavlama ve soğutma koşulları, sıcaklık, basınç, başlangıç bileşimi, stokiyometri, atom boyutu ve kristalografik yönelim gibi parametreler; malzemelerin mikroyapısını, faz saflığını ve kusur yoğunluğunu belirleyerek mekanik, elektriksel ve termal özelliklerini doğrudan etkilemektedir. Liao ve çalışma arkadaşları, Ti_3SiC_2 tabanlı MAX fazları üzerinde gerçekleştirdikleri çalışmada, geçiş metali ile karbon ve azot oranlarının değiştirilmesiyle mekanik özelliklerin kontrollü biçimde ayarlanabileceğini göstermiştir. Bu sonuçlar, MAX fazlarında bileşim ile malzeme özellikleri arasında güçlü bir ilişki bulunduğunu ve sentez parametrelerinin dikkatli bir şekilde optimize edilmesi gerektiğini ortaya koymaktadır (Liao vd., 2020).

MAX fazlarının özellikleri; kimyasal bileşim, kristal yapı, mikroyapı ve sentez koşullarının birlikte etkisiyle belirlenmektedir. Örneğin, Ti_2AlC yapısında Si ikamesi termal iletkenliği artırırken, tane boyutunun küçülmesi sertliği artırabilmektedir. Benzer şekilde, işleme sıcaklığı tabaka kusurlarının oluşumunu etkileyerek mekanik ve elektriksel davranış üzerinde belirleyici rol oynamaktadır. Bunun yanında tabaka kalınlığı, bağ karakteri, safsızlıklar, kristal kusurları ve tane sınırları da MAX fazlarının performansını etkileyen önemli parametrelerdir. Bu parametrelerin anlaşılması ve kontrol edilmesi, belirli uygulamalara yönelik özellikleri optimize edilmiş MAX fazlarının tasarlanmasını mümkün kılmaktadır. Nitekim Ti katkısıyla

oksidasyon direnci artırılmış Ti_3SiC_2 yapılarının geliştirilmesi, bileşim ve sentez parametrelerinin malzeme performansını iyileştirmedeki önemini açıkça göstermektedir (Yang vd., 2024).

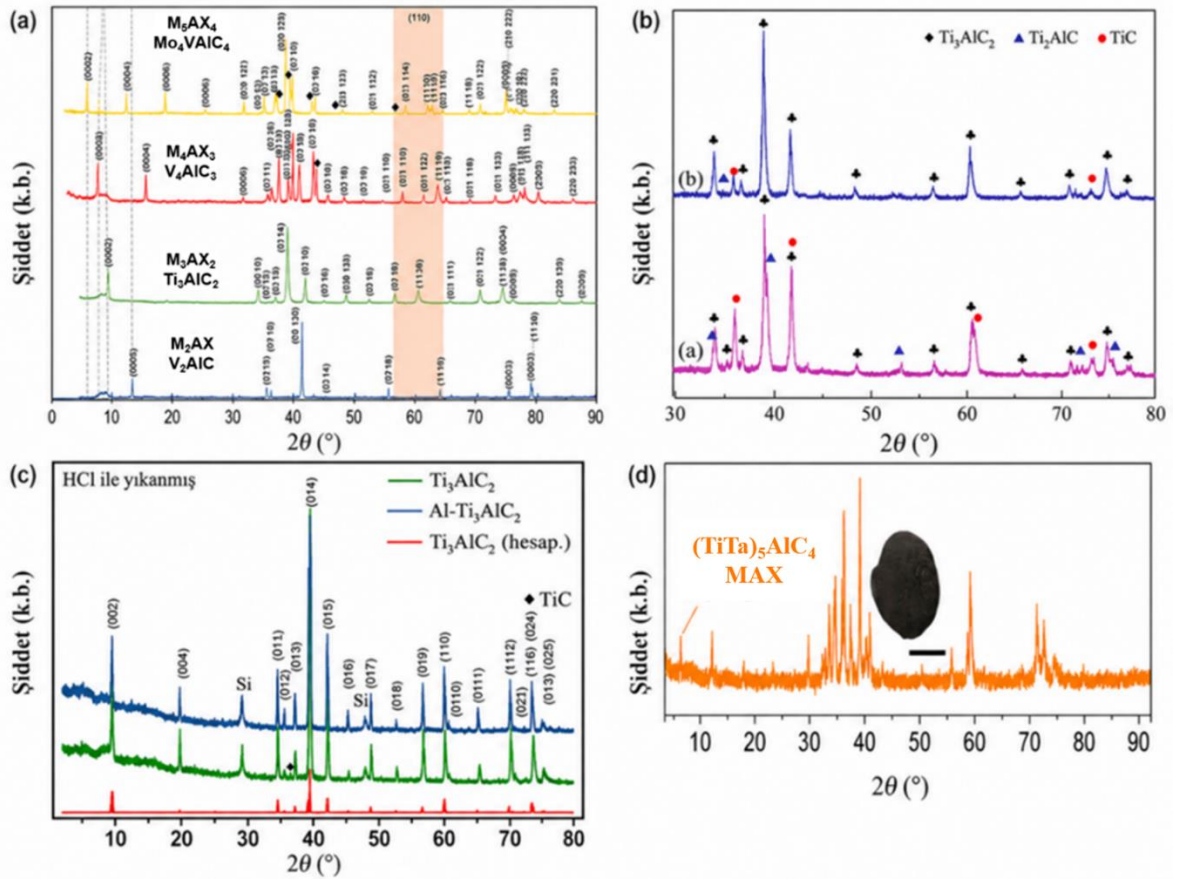
2.5. MAX Fazlarının Karakterizasyon Teknikleri

MAX fazlarının karakterizasyonu; bu malzemelerin yapısal, kimyasal, morfolojik, termal, mekanik ve elektriksel özelliklerinin belirlenmesi amacıyla kullanılan çok sayıda analitik tekniği kapsamaktadır. Karmaşık kristal yapıları ve çok bileşenli kimyasal yapıları nedeniyle MAX fazlarının güvenilir şekilde karakterize edilebilmesi için birden fazla analiz yönteminin birlikte kullanılması gerekmektedir. Bu kapsamda X-ışını kırınımı (XRD), taramalı elektron mikroskobu (SEM), enerji dağılımlı X-ışını spektroskopisi (EDS), geçirimli elektron mikroskobu (TEM), atomik kuvvet mikroskobu (AFM) ve Raman spektroskopisi en yaygın kullanılan karakterizasyon teknikleridir. Ayrıca diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC) ve termogravimetrik analiz (TGA) gibi termal analiz yöntemleri de MAX fazlarının termal kararlılığının incelenmesinde önemli rol oynamaktadır. Kullanılacak karakterizasyon yöntemleri, incelenen MAX fazının özelliklerine ve araştırmanın amacına bağlı olarak belirlenmektedir. Genel olarak, MAX fazlarının yapısal karakterizasyonunda en yaygın kullanılan XRD, SEM ve TEM teknikleri özetlenmiştir.

XRD, MAX fazlarının kristal yapısını, faz bileşimini ve faz saflığını belirlemede temel karakterizasyon yöntemidir. XRD analizleri sayesinde kristal simetrisi, kafes (ızgara) parametreleri (a ve c), kristallenme derecesi ve olası ikincil fazlar belirlenebilmektedir. Ayrıca karakteristik kırınım pikleri kullanılarak MAX fazlarına özgü tabakalı kristal yapının oluşumu doğrulanabilmektedir. Özellikle MXene sentezinden önce, elde edilen MAX fazının tek fazlı yapıda olduğunun ve istenilen kristal yapının başarıyla oluştuğunun doğrulanması açısından XRD analizleri kritik öneme sahiptir. MAX fazlarının sentezi sırasında uygulanan basınç nedeniyle, yüksek derecede anizotropik yapıya sahip kristaller çoğunlukla (002) doğrultusunda tercihli yönlenme göstermektedir. Bu durum, özellikle Rietveld analizi kullanılarak yapılan faz miktarı hesaplamalarında belirsizliklere neden olabilmektedir. Bu nedenle literatürde yönlenmiş ve yönlenmemiş numuneler üzerinde XRD analizlerinin gerçekleştirilmesi önerilmektedir.

MAX fazlarının karakterizasyonunda yalnızca karakteristik kırınım piklerinin verilmesi yeterli değildir. Özellikle a ve c kafes parametrelerinin hesaplanarak raporlanması, farklı araştırma

grupları tarafından elde edilen sonuçların karşılaştırılabilmesi açısından büyük önem taşımaktadır. Bu durum; katı çözelti, çoklu M veya X elementi içeren sistemler ile yüksek entropili MAX fazlarında daha da kritik hâle gelmektedir. Çünkü kafes parametrelerindeki değişimler, atomik ikame derecesi ve gerçek kimyasal bileşim hakkında doğrudan bilgi vermektedir. Bunun yanında, sentez koşullarına bağlı olarak aynı MAX fazı farklı politip yapılar oluşturabilmektedir. Özellikle M_3AX_2 , M_4AX_3 ve daha yüksek mertebeli sistemlerde farklı istiflenme dizilimleri rapor edilmiş olup, bu yapıların ilerleyen aşamalarda MXene oluşumu ve elektrokimyasal davranış üzerinde etkili olabileceği düşünülmektedir. Ayrıca çok bileşenli sistemlerde intermetalik bileşikler, karbürler ve nitrürler gibi ikincil fazların oluşması, gerçek bileşimin belirlenmesini zorlaştırabilmektedir. Bu nedenle XRD sonuçlarının yalnızca faz tanımlaması amacıyla değil, aynı zamanda kristal yapı, kafes parametreleri ve faz saflığının birlikte değerlendirilmesi amacıyla yorumlanması gerekmektedir. Çeşitli MAX fazlarına ait tipik XRD desenleri ile bu fazların oluşum koşulları Şekil 7'de verilmektedir (Shekhirev vd., 2021; Liu vd., 2020; Downes vd., 2023).



Şekil 7. Farklı yöntemlerle sentezlenen MAX fazlarına ait XRD desenleri: (a) M_2AX (V_2AlC), M_3AX_2 (Ti_3AlC_2), M_4AX_3 (Nb_4AlC_3) ve M_5AX_4 (Mo_4VAlC_4) MAX fazlarının XRD desenleri; (002) piki bazal düzlemi, (110) piki ise a-örgü parametresini temsil etmektedir. (b) Ötektik NaCl–KCl tuzu kullanılarak, tuz/başlangıç tozu kütle oranları 1:1 ve 10:1 olacak şekilde 950

°C'de 5 saat sentezlenen Ti_3AlC_2 ve Ti_2AlC fazlarının XRD desenleri (Liu vd., 2020). (c) $Al-Ti_3AlC_2$ (mavi) ile HCl yıkaması sonrasında elde edilen geleneksel Ti_3AlC_2 'nin (yeşil) XRD desenlerinin karşılaştırılması. (d) $(TiTa)_5AlC_4$ (M_5AX_4) MAX fazının XRD deseni; yaklaşık $2\theta = 6,1^\circ$ 'de gözlenen (002) kırınım piki tabakalı MAX fazı yapısı (Alam vd., 2024).

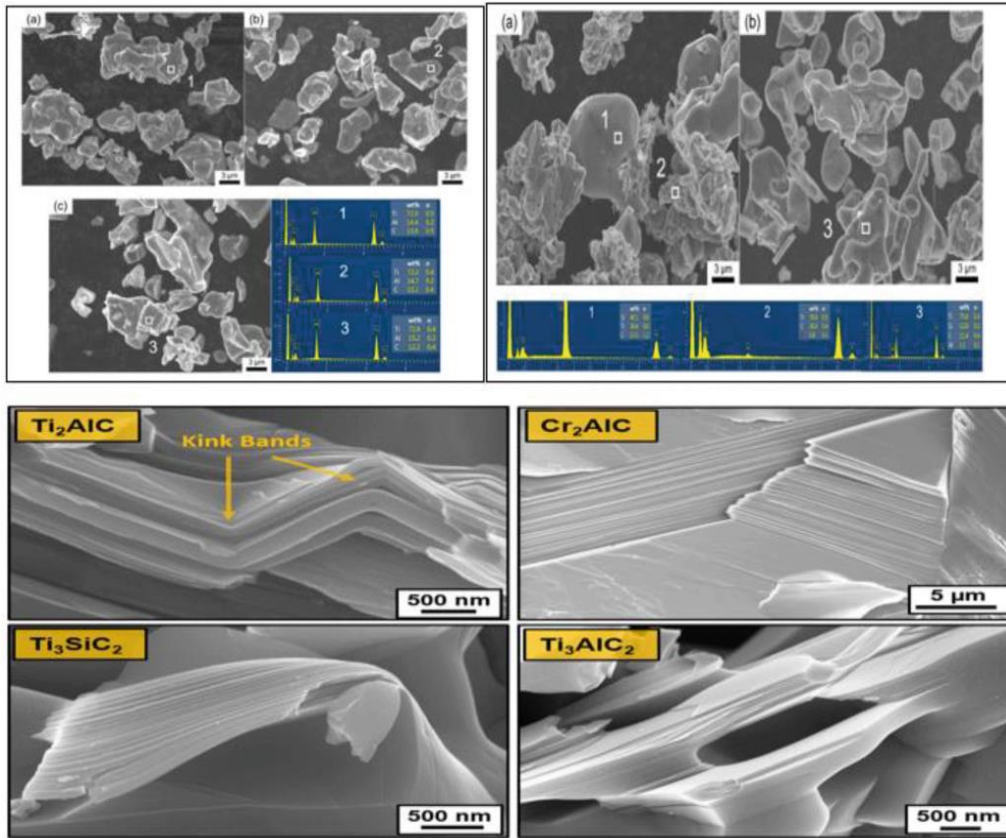
MAX fazlarında (örneğin Ti_3AlC_2 , Ti_3SiC_2 ve Ti_3GeC_2) ilk belirgin XRD tepe noktaları yaklaşık $2\theta = 9,5-10^\circ$ aralığında yer almaktadır. MAX fazlarının karakteristik kırınım pikleri genel olarak $2\theta = 1-16^\circ$ aralığında görülmektedir. Bunun yanı sıra, yaklaşık 20° , 22° , 26° , 34° , 38° ve 39° civarında gözlenen diğer önemli tepe noktaları da MAX fazlarının oluşumunun doğrulanmasında kullanılmaktadır. Çoğu araştırmacı, Ti_3AlC_2 için ilk belirgin tepeyi (002) düzlemine karşılık gelecek şekilde $2\theta = 9-9,7^\circ$ aralığında tespit etmiştir.

Downes ve çalışma arkadaşları, M_5AX_4 ailesine ait MAX fazları üzerine araştırmalar yapmış ve bu yeni MAX fazı ailesinin karakteristik XRD tepe noktalarını belirlemişlerdir (Downes vd., 2023). XRD sonuçlarında ilk tepe, $2\theta = 6,1^\circ$ 'de gözlenmiş olup M_5AX_4 yapısının karakteristik özelliği olarak değerlendirilmiştir. Örneğin, $(TiNb)_5AlC_4$ için (002) tepe noktası $2\theta = 6,10^\circ$ 'de kaydedilmiş ve c-örgü parametresi $28,9 \text{ \AA}$ olarak belirlenmiştir. Buna karşılık, $(TiTa)_5AlC_4$, bilinen MAX fazları arasında en büyük c-örgü parametresine sahip olup, (002) tepe noktası $2\theta = 5,98^\circ$ 'de gözlenmiş ve c-örgü parametresi $29,5 \text{ \AA}$ olarak hesaplanmıştır. $(TiTa)_5AlC_4$ ve $(TiNb)_5AlC_4$ yapılarındaki Ta ve Nb atomlarının daha büyük atomik yarıçapları, Mo_5ValC_4 'ün $28,22 \text{ \AA}$ 'lik c-örgü parametresine kıyasla daha yüksek c-örgü parametrelerinin elde edilmesine neden olmuştur.

Chlubny ve çalışma arkadaşları, SHS yöntemiyle üretilen MAX fazı esaslı malzemelerin sentezi ve özellikleri üzerine araştırmalar gerçekleştirmiş ve karakteristik XRD tepe noktalarını raporlamışlardır. Bulgular, SHS yöntemiyle sentezlenen tozlarda baskın fazların üçlü MAX fazları olduğunu göstermiştir. 312 fazına ait toz bileşimi ağırlıkça %73,8 Ti_3AlC_2 ($2\theta = 9,8^\circ$), %11,3 Ti_2AlC ($2\theta = 10,5^\circ$) ve %14,8 TiC'den oluşurken, 211 fazına ait tozda ise ağırlıkça %95,4 Ti_2AlC ve %4,6 $TiAl_2$ tespit edilmiştir. Ayrıca, ölçek büyütme işleminin Ti-Al-C sistemindeki üçlü MAX fazı malzemeleri için aktif sinterleme öncüllerinin faz bileşimini değiştirmediği, hatta bazı durumlarda iyileştirdiği gösterilmiştir. Elde edilen XRD sonuçları Şekil 7 (b)'de sunulmuştur (Chlubny vd., 2015).

Alimohamadi ve çalışma arkadaşları, 2023 yılında Cr_2AlC MAX fazının XRD analizi üzerine bir çalışma yayımlamıştır. XRD deseninde gözlenen keskin kırınım pikleri, malzemenin yüksek kristallenme derecesinin güçlü bir göstergesidir. Bu belirgin pikler, Cr_2AlC MAX fazının

başarılı bir şekilde oluştuğunu doğrulamaktadır. MAX fazının hekzagonal yapısı, $2\theta = 14,1^\circ$, $28,0^\circ$, $36,4^\circ$, $37,0^\circ$, $42,2^\circ$, $46,4^\circ$, $51,5^\circ$, $57,0^\circ$, $63,2^\circ$, $65,4^\circ$ ve $77,3^\circ$ konumlarında gözlenen karakteristik kırınım pikleri ile ortaya konulmuştur. Bu tepe noktaları sırasıyla (002), (004), (100), (101), (103), (104), (105), (107), (110) ve (109) kristal düzlemlerine karşılık gelmektedir (Alimohamadi vd., 2023). SEM, MAX fazlarının oluşumunu doğrulamak ve mikro yapısal özelliklerini incelemek için en yaygın kullanılan karakterizasyon yöntemlerinden biridir. Yüksek çözünürlüklü görüntüleme yeteneği sayesinde SEM, tane morfolojisi, tabakalı yapı, tane sınırları, gözeneklilik ve yüzey kusurları gibi özelliklerin ayrıntılı olarak değerlendirilmesine olanak sağlamaktadır. Barsoum ve çalışma arkadaşları, SEM analizleriyle MAX fazlarının karakteristik laminasyonlu yapısını ortaya koymuş ve bu yapının mekanik özellikler ile kırılma davranışı üzerindeki etkisini göstermiştir. SEM analizlerinin EDS ile birlikte kullanılması ise malzemenin elementel bileşiminin ve olası ikincil fazların belirlenmesini sağlayarak sentezlenen MAX fazının saflığının doğrulanmasına katkıda bulunmaktadır. Bu yaklaşım, farklı sentez koşullarında meydana gelebilecek faz dönüşümlerinin izlenmesi ve elde edilen malzemenin kimyasal bileşiminin değerlendirilmesi açısından büyük önem taşımaktadır.



Şekil 8. Ti_3AlC_2 -1300, $\text{Ti}_3\text{Al}_{1.1}\text{C}_2$ -1300 ve $\text{Ti}_{2.9}\text{Al}_{1.1}\text{C}_{1.9}$ -1300 toz numunelerinin SEM görüntüleri ve ilgili işaretlerin EDS spektrumları (Zetan Liu vd. 2023). Ti_3SiC_2 -1300 ve

Ti₃SiAl_{0.3}C₂-1300'ün SEM görüntüleri ve ilgili işaretlerin EDS spektrumları. Çeşitli MAX fazlarının, yani Ti₂AlC, Cr₂AlC, Ti₃SiC₂ ve Ti₃AlC₂'nin karakteristik katmanlı yapı SEM görüntüleri (Jesus Gonzalez-Julian vd., 2021).

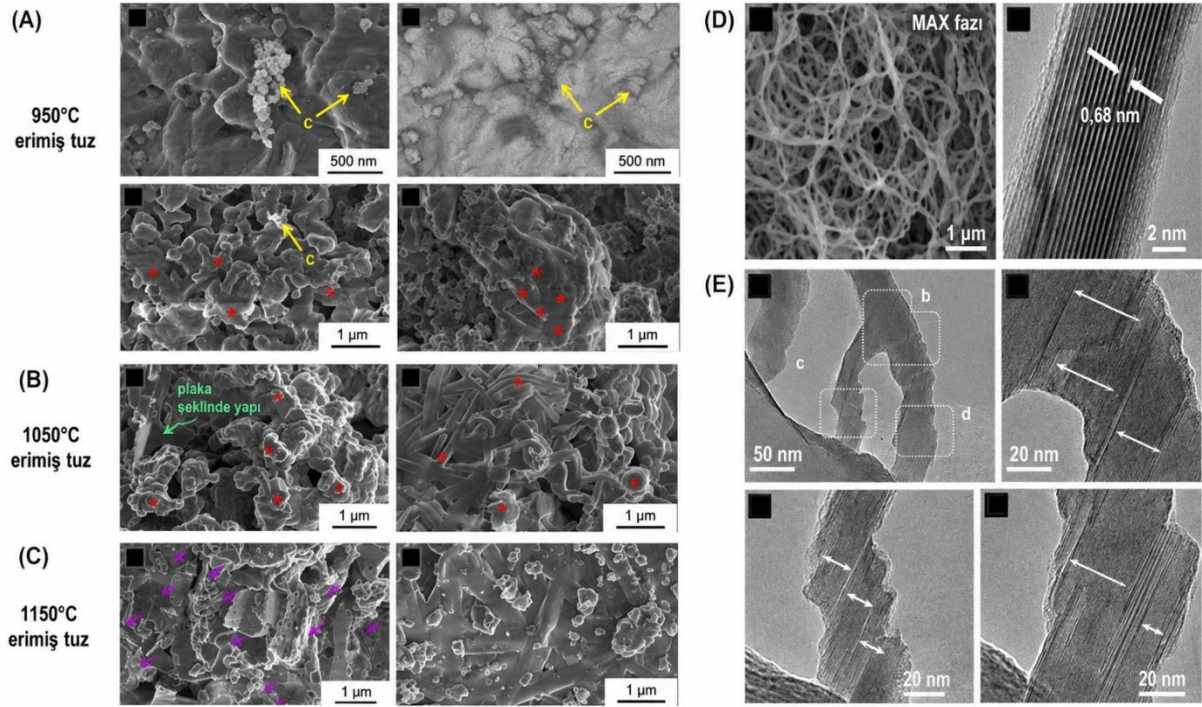
Liu ve çalışma arkadaşları, Ti₂AlC, V₂AlC ve Cr₂AlC MAX fazlarının oluşumu üzerinde sentez sıcaklığı ile başlangıç tozlarının bileşiminin etkisini sistematik olarak incelemiştir. Şekil 8'de verilen SEM görüntülerine göre, 1300 °C'de sentezlenen Ti₃AlC₂ örneklerinde tane büyümesi ve sinterleşme sonucunda oluşan parçacıkların birden fazla Ti₃AlC₂ tanesinden oluştuğu gözlenmiştir. Ayrıca sentezlenen tozların ortalama parçacık boyutunun yaklaşık 5–7 µm olduğu belirlenmiştir. Yüksek saflığa sahip Ti₃AlC₂ örneklerinde karakteristik tabakalı morfoloji daha belirgin hâle gelirken, EDS analizleri yalnızca Ti, Al ve C elementlerinin bulunduğunu ve atomik oranlarının yaklaşık 3:1:2 olduğunu göstermiştir. Bu sonuçlar, sentezlenen malzemenin yüksek saflıkta Ti₃AlC₂ MAX fazı olduğunu doğrulamaktadır (Liu vd., 2023).

Liu ve çalışma arkadaşları, aynı çalışmada Al ilavesiz ve Al ilaveli Ti₃SiC₂ tozlarının SEM görüntülerini karşılaştırarak Al katkısının yüzey morfolojisi üzerindeki etkisini incelemiştir (Şekil 8). SEM ve EDS analizleri, Ti₃SiC₂-1300 örneğinde karakteristik Ti₃SiC₂ lamellerinin yanı sıra TiC kümeleri ve farklı bileşimlere sahip aglomeraların bulunduğunu göstermiştir. EDS sonuçları, Ti₃SiAl_{0.3}C₂ örneğinde düşük miktarda Al'ın yapı içerisinde yer aldığını doğrulamıştır. Üretilen parçacıklar düzensiz şekilli, levha benzeri morfolojiye sahip olup yaklaşık 4–6 µm boyut aralığında bulunmuştur (Liu vd., 2023).

Benzer şekilde, Feng ve çalışma arkadaşları Ti, Al ve C element tozlarını kullanarak vakumlu kuvars tüp içerisinde eriyik tuz (MS) yöntemiyle nano boyutlu Ti₃AlC₂ tozları sentezlemiştir. 3Ti/1.1Al/2C başlangıç bileşimi ve 1150 °C'de 2 saat süreyle gerçekleştirilen sentez sonucunda, NaCl–KCl eriyik tuzu kullanılarak yaklaşık %99 saflıkta Ti₃AlC₂ elde edilmiştir. Ayrıca Gonzalez-Julian ve Jesus (2021), Ti₂AlC, Cr₂AlC, Ti₃SiC₂ ve Ti₃AlC₂ MAX fazlarının tamamında karakteristik tabakalı morfolojinin korunduğunu göstermiştir (Şekil 8).

Şekil 9'da görüldüğü üzere sentez sıcaklığı, MAX fazlarının morfolojisi üzerinde belirleyici bir etkiye sahiptir. 950 °C'de elde edilen SEM görüntülerinde reaksiyona girmemiş karbon parçacıkları ile birlikte ekviyaks ve ince levha benzeri iki farklı morfoloji gözlenmiştir. EDS analizleri, ekviyaks parçacıkların ağırlıklı olarak Ti₂AlC, levha benzeri yapıların ise Ti₃AlC₂ fazına karşılık geldiğini göstermiştir. Sıcaklığın 1050 °C'ye yükselmesiyle parçacıkların büyük ölçüde levha benzeri yapılara dönüştüğü, 1150 °C'de ise geniş lamelli ve kalın tabakalı karakteristik Ti₃AlC₂ morfolojisinin tamamen geliştiği belirlenmiştir. Bu sonuçlar, reaksiyon

sıcaklığının artmasıyla Ti_3AlC_2 fazının oluşumunun hızlandığını ve karakteristik tabakalı MAX fazı morfolojisinin daha belirgin hâle geldiğini ortaya koymaktadır (Shao vd., 2023).



Şekil 9. (a–c) Erimiş tuz yöntemiyle 950, 1050 ve 1150 °C'de 2 saat sentezlenen Ti_2AlC tozlarının morfolojik evrimine ait FESEM görüntüleri. (a) 950 °C'de reaksiyona girmemiş karbon parçacıkları (sarı oklar), (b) 1050 °C'de plaka benzeri yapıların oluşumu ve (c) 1150 °C'de gelişmiş lamelli yapı görülmektedir. (d) Ti_2AlC nanofiberlerine ait TEM ve HRTEM görüntüleri. (e) Katmanlı MAX fazı yapısını ve tane sınırlarını gösteren TEM görüntüleri (Shao vd., 2023).

İlk kez Ti_2AlC MAX fazı nanofiberleri, Shao ve arkadaşları tarafından rapor edilmiştir. Eriyik sentezi yöntemi kullanılarak 900 °C'de, nanofiber ve nanoflake morfolojileri kontrollü bir şekilde elde edilmiş ve nanoyapılı Ti_2AlC MAX fazı başarıyla sentezlenmiştir. SEM ve TEM analizleri, karakteristik nanofiber morfolojisini doğrulamıştır. Şekil 9 (d)'de görüldüğü üzere, nanofiberlerin genişlikleri birkaç nanometreden yaklaşık 100 nm'ye kadar değişmekte, bazı liflerin genişliği ise yaklaşık 15 nm'ye kadar düşmektedir. Uzunlukları birkaç mikrometreden onlarca mikrometreye ulaşan bu liflerde, parçacık boyutundaki farklılıklara bağlı olarak değişen derecelerde agregasyon gözlenmiştir. Yüksek çözünürlüklü TEM görüntülerinde yaklaşık 0,68 nm kafes aralığı belirlenmiş olup, bu değer Ti_2AlC MAX fazının karakteristik tabakalı kristal yapısını doğrulamaktadır. SEM analizleri genellikle EDS ile birlikte kullanılarak malzemenin elementel bileşimi nitel olarak belirlenmektedir. Bu yöntem, özellikle M elementinin dağılımını ortaya koymada etkili olmakla birlikte, yüzey sonlanımlarının ve X elementinin stokiyometrik oranlarının belirlenmesi için yeterli değildir.

TEM analizleri ise MAX fazlarının nanoskobik yapısının ayrıntılı olarak incelenmesine olanak sağlamaktadır. Bu teknik sayesinde atomik düzeyde kristal yapı, kafes düzeni, ara yüzeyler, dislokasyonlar ve yapısal kusurlar doğrudan gözlemlenebilmektedir. Özellikle HRTEM analizleri, istif kusurları ve kristal yönelimindeki değişimlerin belirlenmesinde önemli avantajlar sunmaktadır. Anasori ve arkadaşları, Mo_2TiC_2 ve $\text{Mo}_2\text{Ti}_2\text{C}_3$ MAX fazlarının karakteristik tabakalı yapılarını TEM analizleri ile ortaya koymuştur. Benzer şekilde Shao ve arkadaşları da Ti_2AlC nanofiberlerinin ayrıntılı mikro yapısını incelemiştir (Shao vd., 2023). Şekil 9 (e)'de görüldüğü üzere, tek bir Ti_2AlC nanofiberi belirgin tane sınırlarıyla ayrılmış çok sayıda kristal taneden oluşmaktadır. Buna karşın liflerin büyük bölümünde kristal yöneliminin korunduğu ve yalnızca sınırlı sayıda istif kusurunun bulunduğu belirlenmiştir. Ayrıca tane sınırlarında ikincil cam fazına rastlanmaması, Ti_2AlC nanofiberlerinin yüksek sıcaklıklarda oksidasyona karşı üstün direnç göstermesinin önemli göstergelerinden biri olarak değerlendirilmiştir. Literatürde de tane sınırlarının ve bu bölgelerde ikincil faz oluşumunun, polikristalin MAX fazlarının yüksek sıcaklık performansını doğrudan etkilediği belirtilmektedir (Wang vd., 2017).

2.6. MAX Fazlarının Uygulamaları

MAX fazlarının metalik ve seramik özellikleri bir arada barındırması, bu malzemeleri çok çeşitli teknolojik uygulamalar için cazip hâle getirmektedir. Yüksek sıcaklık kararlılığı ve oksidasyon dirençleri sayesinde türbin motoru bileşenleri (örneğin yanma odaları ve türbin kanatları) için önemli aday malzemeler arasında yer almaktadır. Ayrıca yüksek elektrik iletkenliği ve iyi işlenebilirlik özellikleri, yüksek hızlı kesici takımlar gibi mühendislik uygulamalarında kullanım potansiyeli sunmaktadır. Bunun yanı sıra, ayarlanabilir elektromanyetik özellikleri sayesinde elektromanyetik girişim kalkanlama malzemeleri olarak da değerlendirilmektedir.

MAX fazlarından türetilen MXene'ler ise yüksek mekanik dayanım, esneklik ve üstün elektriksel özellikleri sayesinde hafif kompozitler ile enerji depolama sistemlerinde öne çıkan malzemeler hâline gelmiştir. Bunun yanında, MAX fazları farklı kompozit sistemlerinde de yaygın olarak kullanılmaktadır. Örneğin Hall ve arkadaşları, MoAlB takviyeli polimer matris kompozitlerini Ti_3SiC_2 , Ti_3AlC_2 ve Cr_2AlC MAX fazları kullanarak başarıyla üretmiş; elde edilen PLA bazlı kompozitlerin kristallik derecesinin arttığını ve erime sıcaklıklarının yükseldiğini göstermiştir (Hall vd., 2019). MAX fazları ayrıca metal matrisli kompozitlerde de performans artırıcı takviye malzemesi olarak kullanılmaktadır. Örneğin, toz metalurjisi

yöntemiyle üretilen Cu/Ti₃SiC₂ kompozitlerinin, kendinden yağlamalı özellik gösteren yeni nesil elektro-sürtünme malzemeleri geliştirilmesinde kullanılabileceği rapor edilmiştir.

Bunun yanı sıra, MAX fazları katalizör olarak da önemli bir potansiyele sahiptir. Ti₃AlC₂, hidrokarbonların *n*-bütanın oksidatif dehidrojenasyonu (ODH) reaksiyonunda uzun süreli kararlılık gösteren ilk MAX fazı katalizörlerinden biri olarak rapor edilmiştir. Günümüzde MAX fazları; aşınmaya dayanıklı kaplamalar, yüksek performanslı elektrotlar, elektrik kontakları, termal bariyer kaplamalar, refrakter malzemeler, korozyona dayanıklı yapılar, biyomedikal uygulamalar, fotokatalizörler, filtrasyon membranları, sensörler, enerji depolama ve enerji dönüşüm sistemleri ile kompozit ve nanokompozit malzemeler gibi çok geniş bir kullanım alanına sahiptir. Araştırmaların hız kazanmasıyla birlikte, bu malzemelerin havacılık, savunma, elektronik ve temiz enerji teknolojileri başta olmak üzere birçok sektörde önemli dönüşümler sağlaması beklenmektedir.

Bilindiği üzere, MXene üretiminde kullanılan başlıca öncül malzemeler MAX fazı tozlarıdır. Bu nedenle, MXene'lere yönelik giderek artan ilgi ve talep, MAX fazı tozlarının endüstriyel ölçekte üretimine olan gereksinimi de önemli ölçüde artırmaktadır (Alam vd., 2024; Gogotsi ve Anasori, 2023).

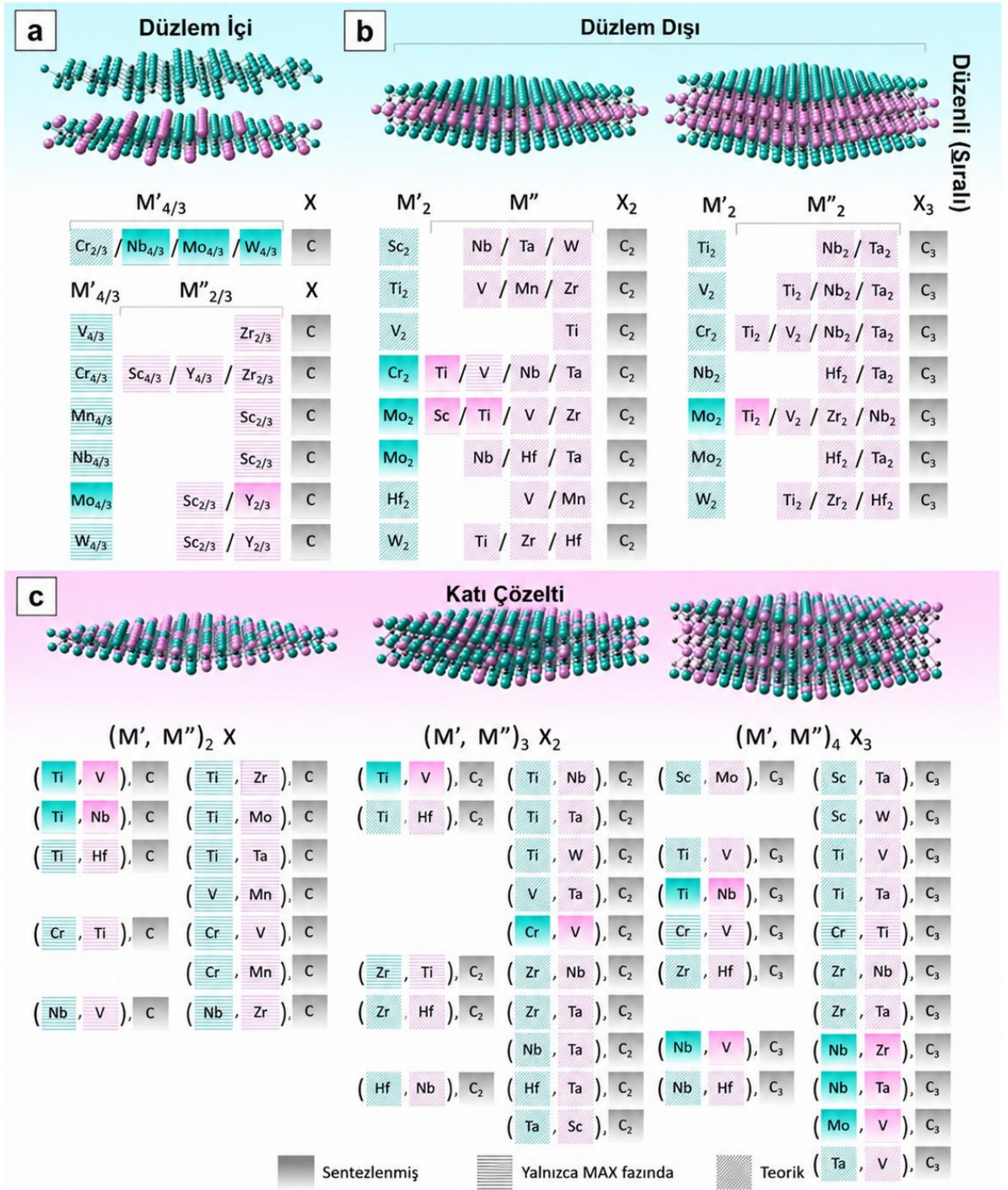
2.7. MAX Fazlarından MXene ve DTM-MXene Yapılarına: Oluşum Mekanizması, Yapısal Özellikler ve Fonksiyonelleşme

2004 yılında grafenin keşfedilmesiyle birlikte 2B malzemeler, benzersiz fiziksel ve kimyasal özellikleri nedeniyle yoğun ilgi gören bir araştırma alanı hâline gelmiştir. Bu gelişme yalnızca grafen ile sınırlı kalmamış; hekzagonal bor nitrür (h-BN), geçiş metali dikalkojenitleri (TMD'ler), tabakalı oksitler ile Si, Ge ve Sn gibi elementlerin 2B allotropları da kapsamlı şekilde araştırılmıştır. Günümüzde oluşturulan hesaplamalı 2B malzeme veri tabanları, yaklaşık 1500 farklı 2B malzemenin yapısal, elektronik ve fiziksel özelliklerini ortaya koyarak yeni hibrit malzemelerin tasarlanmasına önemli katkılar sağlamıştır. Bununla birlikte, uzun yıllar boyunca bilinen 2B malzemelerin büyük bölümü yarı iletken veya yalıtkan karakter göstermiş; ayrıca ölçeklenebilir üretim ve çözelti ortamında işlenebilirlik açısından önemli sınırlamalara sahip olmuştur. Bu gereksinimler, yüksek elektriksel iletkenlik, kolay işlenebilirlik ve kimyasal olarak ayarlanabilir yüzey özellikleri sunan yeni bir 2B malzeme ailesinin geliştirilmesini teşvik etmiştir.

Bu kapsamda, MAX fazlarından türetilen MXene'ler ($M_{n+1}X_nT_x$), 2011 yılında Ti_3AlC_2 MAX fazının seçici olarak aşındırılmasıyla ilk kez elde edilerek literatüre kazandırılmıştır. MAX fazları, $M_{n+1}AX_n$ genel formülüne sahip tabakalı seramik yapılar olup; burada M erken geçiş metalini, A 13. veya 14. grup elementini, X ise karbon ve/veya azotu temsil etmektedir. MXene oluşumu, A atom katmanının seçici olarak uzaklaştırılması sonucunda 2B M–X tabakalarının elde edilmesine dayanmakta olup, bugüne kadar 150'den fazla MAX fazından farklı MXene yapıların türetilbildiği gösterilmiştir. Elde edilen MXene'ler, yüzeylerinde O, ^-OH , ^-F ve ^-Cl gibi fonksiyonel gruplar taşıyan $M_{n+1}X_nT_x$ yapısına sahiptir. Bu yüzey sonlandırmaları, MXene'lere yüksek elektriksel iletkenlik (örneğin $Ti_3C_2T_x$ için yaklaşık 10^4 S cm^{-1}), üstün mekanik dayanım, hidrofilik karakter ve güçlü elektromanyetik girişim kalkanlama performansı gibi dikkat çekici özellikler kazandırmaktadır.

Elektronik ve elektrokimyasal özellikler; M, X ve yüzey fonksiyonel grupları arasındaki etkileşimlerle belirlenirken, katmanlar arası mesafe iyon difüzyonunu kolaylaştırarak enerji depolama performansını önemli ölçüde artırmaktadır. 2011 yılından sonra MXene ailesi, tek geçiş metalli sistemlerin ötesine DTM-MXene yapılarının geliştirilmesine olanak sağlamıştır. Bu yapılarda farklı geçiş metalleri kristal örgü içerisinde düzlem içi (in-plane), düzlem dışı (out-of-plane) veya katı çözelti (solid-solution) düzenlenmeleri şeklinde bulunabilmektedir. Atomik düzeyde gerçekleştirilen bu yapı mühendisliği, elektronik, manyetik ve katalitik özelliklerin hassas biçimde ayarlanmasına olanak tanırken, yüksek elektriksel iletkenlik ile yüksek elektrokimyasal aktivitenin aynı yapı içerisinde bir araya getirilmesini mümkün kılmaktadır. Bu üstün özellikleri sayesinde MXene ve DTM-MXene yapıları; süperkapasitörler, $Li^+/Na^+/Zn^{2+}$ iyon bataryaları, sensörler, fotokataliz ve nanoelektronik uygulamaları başta olmak üzere birçok ileri teknoloji alanında büyük potansiyel taşımaktadır (Anasori vd., 2023; Hong vd., 2020).

Şekil 10'da deneysel olarak sentezlenmiş ve teorik olarak öngörölmüş M_2X , M_3X_2 ve M_4X_3 MXene fazlarının farklı atomik düzenlenmeleri gösterilmektedir. Şekilde yeşil ve mor renkler sırasıyla M' ve M'' geçiş metallerini temsil etmektedir. Ayrıca düzlem içi sıralı yapılar, düzlem dışı sıralı yapılar ve M' ile M'' geçiş metallerinin kristal örgü içerisinde rastgele dağıldığı katı çözelti yapıları şematik olarak sunulmaktadır.



Şekil 10. Deneysel olarak sentezlenmiş ve teorik olarak öngörölmüş çift geçiş metalli (DTM) M_2X , M_3X_2 ve M_4X_3 MAX fazlarının yapısal düzenlenmeleri. Yeşil ve mor renkleri sırasıyla M' ve M'' geçiş metallerini temsil etmektedir. (a) Düzlem içi sıralı yapılar; alt kısımda $M'_{4/3}M''_{2/3}X$, üst kısımda ise katman içi boşluk düzenlenmesine sahip $M'_{4/3}X$ yapısı şematik olarak gösterilmektedir. (b) Düzlem dışı sıralı $M'_2M''X_2$ ve $M'_2M''_2X_3$ yapı konfigürasyonları gösterilmektedir. (c) M' ve M'' geçiş metallerinin kristal örgü içerisinde rastgele dağıldığı düzensiz katı çözelti yapıları sunulmaktadır.

Şekil 10'da düz renkli kutular, deneysel olarak sentezlenmiş DTM-MXene bileşiklerini; çapraz taramalı kutular ise teorik olarak öngörülmüş ancak henüz deneysel olarak sentezlenmemiş DTM-MXene yapılarını temsil etmektedir. Yatay çizgili kutular, yalnızca MAX fazı olarak elde edilmiş ve MXene türevleri henüz sentezlenmemiş potansiyel öncül bileşikleri göstermektedir. Şeklin sadeleştirilmesi amacıyla yüzey sonlandırmaları ($T_x = ^-O, ^-OH, ^-F$ ve ^-Cl) gösterilmemiştir. Şekil 10'da DTM-MXene yapılarına ait üç temel atomik düzenlenme tipi gösterilmektedir. Bu düzenlenmeler; düzlem içi, düzlem dışı ve katı çözelti yapıları olarak sınıflandırılmaktadır.

Düzlem içi yapıda M' ve M'' geçiş metalleri aynı kristal düzleminde düzenli olarak yerleşmektedir. Yapılar genel olarak $M'_{4/3}M''_{2/3}X$ veya boşluk düzenli $M'_{4/3}X$ bileşimleriyle ifade edilmektedir. Aynı düzlem içerisinde farklı geçiş metallerinin kontrollü dağılımı; elektronik bant yapısını, yüzey kimyasını ve elektriksel iletkenliği doğrudan etkilemektedir.

Düzlem dışı yapıda ise M' ve M'' atomları kristalin farklı katmanlarında ardışık olarak dizilmekte ve tabaka boyunca belirgin bir atomik sıralanma oluşturmaktadır. Şekil 10'da $M'_2M''X_2$ ve $M'_2M''_2X_3$ yapıları örnek olarak verilmiştir. Bu atomik düzenlenme, katmanlar arası mesafeyi belirleyerek iyon difüzyonu, yük taşıma kinetiği, elektrokimyasal erişilebilirlik ve dikey yöndeki elektriksel iletkenlik üzerinde önemli rol oynamaktadır.

Katı çözelti yapılarında M' ve M'' atomları kristal örgü içerisinde rastgele veya yarı rastgele dağıldığından belirgin bir atomik sıralanma bulunmamaktadır. Bu yapılar $(M',M'')_2X$, $(M',M'')_3X_2$ ve $(M',M'')_4X_3$ genel formülleriyle ifade edilmektedir. Rastgele atom dağılımı nedeniyle bu yapılarda elektronik ve manyetik özellikler, düzenli DTM-MXene yapılarına göre farklılık gösterebilmektedir.

Bu sınıflandırma, DTM-MXene'lerde atomik yerleşim düzeninin malzemenin elektronik, yapısal ve elektrokimyasal özelliklerini belirleyen temel parametrelerden biri olduğunu ortaya koymaktadır. M' ve M'' atomlarının dizilişi; Fermi seviyesindeki durum yoğunluğunu, elektriksel iletkenliği, spesifik kapasitansı, katalitik aktiviteyi, manyetik davranışı ve kristal kararlılığını önemli ölçüde etkilemektedir. Ayrıca teorik olarak öngörülen ancak henüz sentezlenmemiş çok sayıdaki DTM-MXene yapısı, yeni bileşimlerin geliştirilmesi ve optik, manyetik, elektrokimyasal, termal, katalitik ve mekanik özellikleri kontrollü biçimde ayarlanabilen yeni nesil 2B fonksiyonel malzemelerin tasarlanması açısından önemli araştırma fırsatları sunmaktadır.

2.8. MXene Sentez Yöntemleri

MXene malzemelerine yönelik ilgi, 2011 yılında Ti_3AlC_2 MAX fazından Al atom katmanının seçici olarak uzaklaştırılması sonucu ilk kez $Ti_3C_2T_x$ yapısının elde edilmesiyle başlamıştır. Bu işlem, oda sıcaklığında hidroflorik asit (HF) kullanılarak gerçekleştirilmiş ve başlangıçta lityum iyon pilleri için anot malzemesi geliştirilmesi amacıyla uygulanmıştır. Ancak bu çalışma, ilk 2B geçiş metali karbürünün sentezlenmesini sağlayarak MXene adı verilen yeni bir malzeme ailesinin ortaya çıkmasına öncülük etmiştir.

Geleneksel MXene sentez yöntemi, MAX fazındaki A elementinin (çoğunlukla Al) florür içeren asidik çözeltiler yardımıyla seçici olarak aşındırılmasına dayanmaktadır (Tablo 5). Aşındırma koşulları; kullanılan asit türü, konsantrasyonu, sıcaklık ve işlem süresi gibi parametrelerin yanı sıra MAX fazındaki M–A bağının kuvvetine bağlı olarak değişmektedir. Aşındırma sonucunda, yüzeyleri $-O$, $-OH$ ve $-F$ fonksiyonel gruplarıyla sonlanan (T_x) hidrofilik ve çok katmanlı, kil benzeri morfolojiye sahip MXene yapıları elde edilmektedir. Bu süreçte katmanlar arasındaki Van der Waals etkileşimleri ve hidrojen bağları çok katmanlı yapının korunmasını sağlarken, MAX fazındaki güçlü kovalent ve iyonik bağlar seçici olarak kırılmaktadır.

Çok katmanlı MXene yapıların tek veya az katmanlı hâle dönüştürülmesi amacıyla çeşitli delaminasyon yöntemleri geliştirilmiştir. İlk olarak $Ti_3C_2T_x$ yapısına dimetil sülfoksit (DMSO) moleküllerinin interkalasyonu ve ardından uygulanan ultrasonik işlem ile suda kararlı tek katmanlı kolloidal dispersiyonlar elde edilmiştir. Daha sonraki çalışmalarda ise MXene yüzeyinin negatif yük taşıması ve katyonları kolaylıkla interkale edebilmesi sayesinde, TBAOH, kolin hidroksit ve *n*-butilamin gibi büyük organik katyonlar kullanılarak daha etkili delaminasyon gerçekleştirilmiştir. Bu yöntemler sayesinde MXene'ler film, su bazlı mürekkep, lif ve toz gibi farklı formlarda üretilmekte ve çok çeşitli uygulamalara entegre edilebilmektedir.

HF'nin yüksek toksisitesi ve aşındırıcılığı nedeniyle daha güvenli sentez yöntemleri geliştirilmiştir. Bunların en yaygını, LiF ve HCl karışımı kullanılarak çözelti içerisinde in situ HF oluşturulmasına dayanmaktadır. Bu yaklaşım, aşındırma ve delaminasyon işlemlerinin aynı ortamda gerçekleşmesini sağlayarak laboratuvar uygulamalarında daha güvenli ve yaygın bir sentez yöntemi hâline gelmiştir. Bunun yanı sıra NH_4HF_2 gibi diğer florür kaynakları ile çeşitli polar organik çözücüler de selektif A tabakasının uzaklaştırılmasında kullanılmaktadır.

Son yıllarda florür içermeyen MXene sentez yöntemleri de önemli ölçüde gelişmiştir. Elektrokimyasal aşındırma, hidrotermal işlemler ve $ZnCl_2$ veya $CuCl_2$ gibi eriyik tuz ortamlarında gerçekleştirilen seçici aşındırma yöntemleri, daha güvenli çalışma koşulları sunmanın yanı sıra yüzey fonksiyonel gruplarının daha kontrollü şekilde düzenlenmesine olanak sağlamaktadır. Bununla birlikte bu yöntemler, çoğu zaman daha yüksek işlem sıcaklıkları gerektirmektedir.

Tablo 5. MXene sentezinde kullanılan başlıca aşındırma, sentez ve delaminasyon yöntemlerinin karşılaştırılması.

Yöntem	Temel Prensip	Başlıca Reaktif(ler)	Sıcaklık Aralığı	Avantajları	Dezavantajları
Doğrudan HF Aşındırması	MAX fazındaki A elementinin (genellikle Al) yüksek derişimli HF ile seçici olarak uzaklaştırılması	HF (%10–50)	Oda sıcaklığı–60 °C	Basit işlem, yüksek aşındırma verimi ve yüksek saflık sağlar	HF'nin yüksek toksisitesi ve güvenlik riski; yüzey sonlandırmalarının kontrolü sınırlıdır; büyük tabakaların elde edilmesi zordur
In situ HF Oluşturma	LiF/HCl veya benzeri florür/asit sistemleri ile çözelti içerisinde kontrollü HF oluşturulması	LiF + HCl, NaF + HCl	25–50 °C	Daha güvenli işlem, aynı anda aşındırma ve delaminasyon, yapı bütünlüğünü daha iyi korur	İşlem süresi uzundur; bazı MAX fazlarında A elementinin tam uzaklaştırılması sağlanamayabilir
Elektrokimyasal Aşındırma	Elektrolit ortamında uygulanan potansiyel ile A elementinin seçici olarak çözündürülmesi	NH_4Cl , HCl veya benzeri elektrolitler	Oda sıcaklığı	Florür kullanılmaz; aşındırma derecesi kontrol edilebilir; çevre dostudur	İşlem süresi uzundur; tüm MAX fazları için uygun değildir
Erimiş Tuzla Aşındırma	Erimiş tuz ortamında A elementinin seçici olarak uzaklaştırılması veya yer değiştirmesi	$ZnCl_2$, $CuCl_2$, $NiCl_2$, $FeCl_2$	550–750 °C	Florür içermeyen MXene üretimi; yüksek kristal kalite ve gelişmiş elektriksel özellikler	Yüksek sıcaklık gerektirir; kontrollü atmosfer kullanılması gerekir
Bazık Aşındırma	Güçlü bazlar kullanılarak A elementinin çözündürülmesi	Derişik NaOH veya KOH	>300 °C	Florür içermeyen, çevre dostu yöntem	Sınırlı sayıda MAX/MAB fazına uygulanabilir; tabakalı yapının bozulma riski vardır
İyon Değişimi Temelli Aşındırma	A elementinin başka metal iyonları ile yer değiştirmesi	$ZnCl_2$ ve benzeri metal tuzları	500–700 °C	Kristal yapı korunur; yüzey fonksiyonelleştirmesi kontrol edilebilir	Stokiyometri kontrolü zordur; ek delaminasyon işlemi gerekebilir
Kimyasal Buhar Biriktirme (CVD)	Gaz fazındaki metal ve karbon kaynaklarının reaksiyonu ile doğrudan MXene oluşumu	Metal buharı + CH_4 , NH_3	>900 °C	Kalınlık ve bileşim kontrolü yüksektir; yeni MXene bileşiklerinin sentezlenmesine uygundur	Yüksek maliyetlidir; üretim verimi düşüktür; karmaşık ekipman gerektirir
Erimiş Tuz Yöntemiyle Doğrudan Sentez	Metal ve karbon öncüllerinin erimiş tuz ortamında reaksiyona sokulması	Öncül metal tozları + karbon kaynağı + $ZnCl_2$ vb.	600–800 °C	MAX fazına ihtiyaç duymadan yeni MXene öncüllerinin sentezlenmesine olanak sağlar	Yapısal optimizasyon gerektirir; ürün saflığının kontrolü zordur
İnterkalasyon ve Delaminasyon	Katmanlar arasına iyon veya molekül yerleştirilerek tek/az katmanlı MXene elde edilmesi	Li^+ , Na^+ , DMSO, TBAOH, kolin hidroksit	Düşük sıcaklık	Tek veya az katmanlı MXene üretimini sağlar; enerji depolama uygulamaları için kritik bir adımdır	Son ürünün kalitesi kullanılan interkalasyon ajanına ve işlem koşullarına bağlıdır

MXene sentez verimi yalnızca aşındırma yöntemiyle değil, aynı zamanda MAX fazının bileşimiyle de yakından ilişkilidir. Örneğin Sc veya Si katkısı, katmanlar arası bağların zayıflamasını sağlayarak delaminasyonu kolaylaştırmaktadır. Benzer şekilde LiF/HCl oranının optimize edilmesi veya aşındırma işleminin N_2 atmosferinde gerçekleştirilmesi, tabaka boyutunun korunmasına, oksidasyonun azaltılmasına ve elektriksel iletkenliğin artırılmasına katkı sağlamaktadır.

Sonuç olarak MXene sentez teknolojisi, geleneksel HF temelli kimyasal aşındırma yöntemlerinden daha güvenli, kontrollü ve ölçeklenebilir kimyasal, elektrokimyasal ve termal sentez yaklaşımlarına doğru önemli ölçüde gelişmiştir. Bu ilerlemeler, yüksek kaliteli ve büyük ölçekli MXene üretimini mümkün kılarak enerji depolama, elektrokataliz, elektromanyetik girişim kalkanlama ve nanoelektronik gibi birçok ileri teknoloji alanındaki uygulamalarını önemli ölçüde genişletmiştir (Hong vd., 2020; Zhou vd., 2016).

2.9. Süperkapasitörler

Süperkapasitörler, elektrot–elektrolit ara yüzeyinde gerçekleşen hızlı elektrostatik veya elektrokimyasal yüzey süreçleri sayesinde enerji depolayan elektrokimyasal enerji depolama cihazlarıdır. Bu sistemlerde yük depolanması, elektrot yüzeyinde elektrolit iyonlarının elektrostatik adsorpsiyonu veya hızlı ve tersinir yüzey redoks reaksiyonları yoluyla gerçekleşmektedir. Yüksek güç yoğunluğu, uzun çevrim ömrü, hızlı şarj–deşarj kabiliyeti ve yüksek enerji dönüşüm verimi gibi üstün özellikleri sayesinde süperkapasitörler, enerji depolama teknolojileri arasında önemli bir konuma sahiptir. Süperkapasitörler, kullanılan elektrot malzemeleri ve yük depolama mekanizmalarına göre sınıflandırılmakta olup, bu sınıflandırma Şekil 11'de şematik olarak gösterilmektedir. Buna göre süperkapasitörler elektrokimyasal çift tabaka kapasitörleri (EDLC), psödokapasitörler ve hibrit süperkapasitörler olmak üzere üç temel gruba ayrılmaktadır.



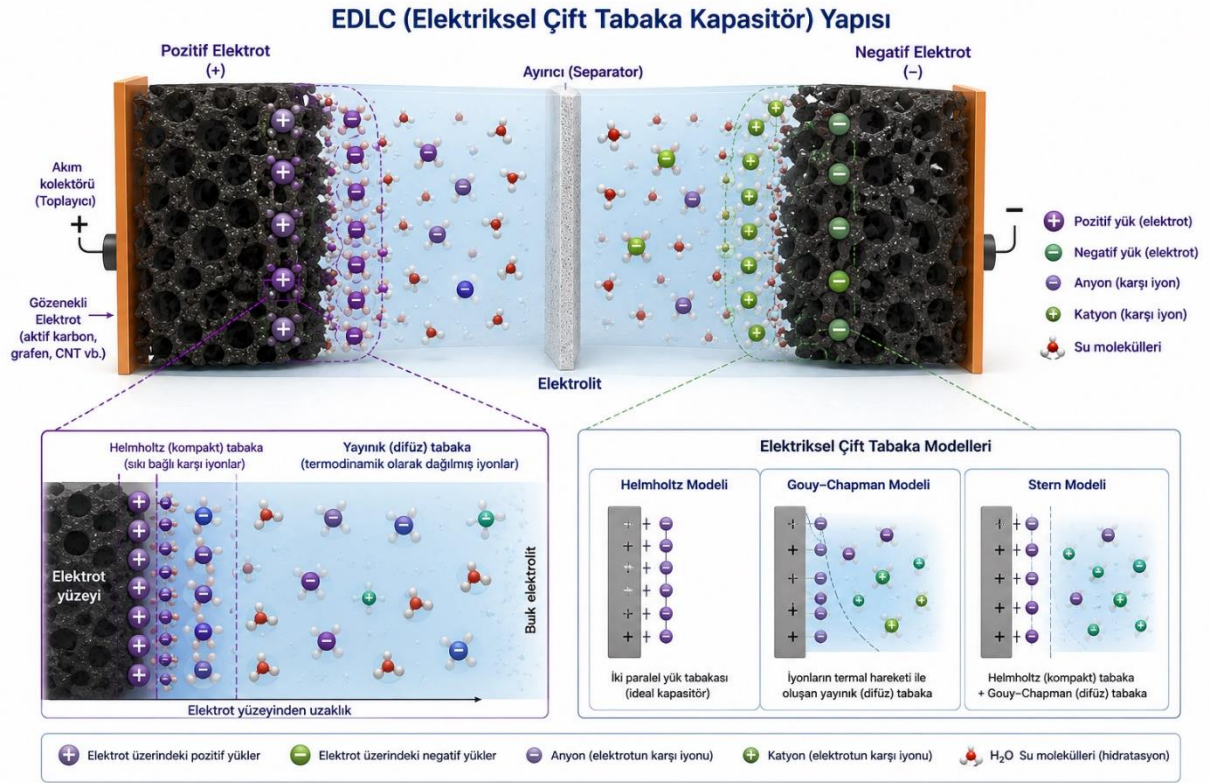
Şekil 11. Süperkapasitörlerin yük depolama mekanizmalarına göre sınıflandırılması.

2.9.1. Elektrokimyasal Çift Tabakalı Kapasitörler

Elektrokimyasal çift tabakalı kapasitörler, yüksek güç yoğunluğu, hızlı şarj–deşarj kabiliyeti ve uzun çevrim ömrü sayesinde en yaygın süperkapasitör türlerinden biridir. EDLC'lerde yük depolama mekanizması, elektrot–elektrolit ara yüzeyinde oluşan elektrostatik yük ayrışmasına dayanmakta olup herhangi bir faradaik reaksiyon içermez. Bu nedenle enerji depolama ve geri kazanım süreçleri, geleneksel bataryalara kıyasla çok daha hızlı gerçekleşmektedir.

Elektrot yüzeyinde oluşan elektriksel çift tabaka, elektrot üzerinde biriken yüklerin elektrolit içerisindeki karşı iyonlar tarafından dengelenmesi sonucu meydana gelir ve bu süreç gözenekli elektrotların iç yüzeylerinde de gerçekleşmektedir (Şekil 12). Bu nedenle EDLC performansı büyük ölçüde elektrot malzemesinin spesifik yüzey alanına, gözenek yapısına ve gözenek boyutu dağılımına bağlıdır. Aktif karbon, grafen ve karbon nanotüpler gibi karbon esaslı malzemeler; yüksek elektriksel iletkenlikleri, geniş spesifik yüzey alanları ve gelişmiş gözenek yapıları sayesinde EDLC elektrotlarında yaygın olarak kullanılmaktadır. Bununla birlikte, yüksek kapasitans yalnızca büyük yüzey alanıyla değil, aynı zamanda gözenek boyutlarının elektrolit iyonlarının etkin hidratlanmış çapı ile uyumlu olmasıyla da yakından ilişkilidir. Bu uyum, iyonların gözeneklere daha etkin şekilde taşınmasını sağlayarak kapasitif performansı artırmaktadır. Ancak yük depolamanın tamamen yüzey temelli olması nedeniyle EDLC'lerin enerji yoğunluğu, bataryalara ve psödokapasitif sistemlere kıyasla sınırlı kalmaktadır. Bu nedenle günümüzde, daha yüksek enerji yoğunluğu sağlayabilen yeni elektrot malzemeleri ve elektrolit sistemlerinin geliştirilmesine yönelik çalışmalar yoğun şekilde sürdürülmektedir.

Elektrot–elektrolit ara yüzeyinde oluşan elektriksel çift tabaka, teorik olarak Helmholtz, Gouy–Chapman ve Stern modelleri ile açıklanmaktadır. Helmholtz modeli, ara yüzeyi iki paralel yük tabakasından oluşan ideal bir kapasitör olarak tanımlamakta, ancak iyonların termal hareketini ve difüzyonunu dikkate almamaktadır. Gouy–Chapman modeli ise elektrolit içerisindeki iyonların termal hareketini göz önünde bulundurarak yayınlık (difüz) iyon tabakasını tanımlamaktadır. Bununla birlikte, yüksek yüzey yük yoğunluklarında deneysel sonuçlarla tam uyum sağlayamamaktadır. Stern modeli ise Helmholtz ve Gouy–Chapman yaklaşımlarını birleştirerek, elektrot yüzeyine yakın kompakt tabaka ile bunun dışında yer alan yayınlık iyon tabakasından oluşan çift tabaka yapısını önermektedir. Günümüzde Stern modeli, EDLC'lerde yük depolama mekanizmasını açıklayan en yaygın kabul gören teorik yaklaşım olarak değerlendirilmektedir (Noori vd., 2019).



Şekil 12. EDLC'nin çalışma prensibi ve elektrot/elektrolit arayüzünde elektriksel çift tabaka oluşumunun şematik gösterimi.

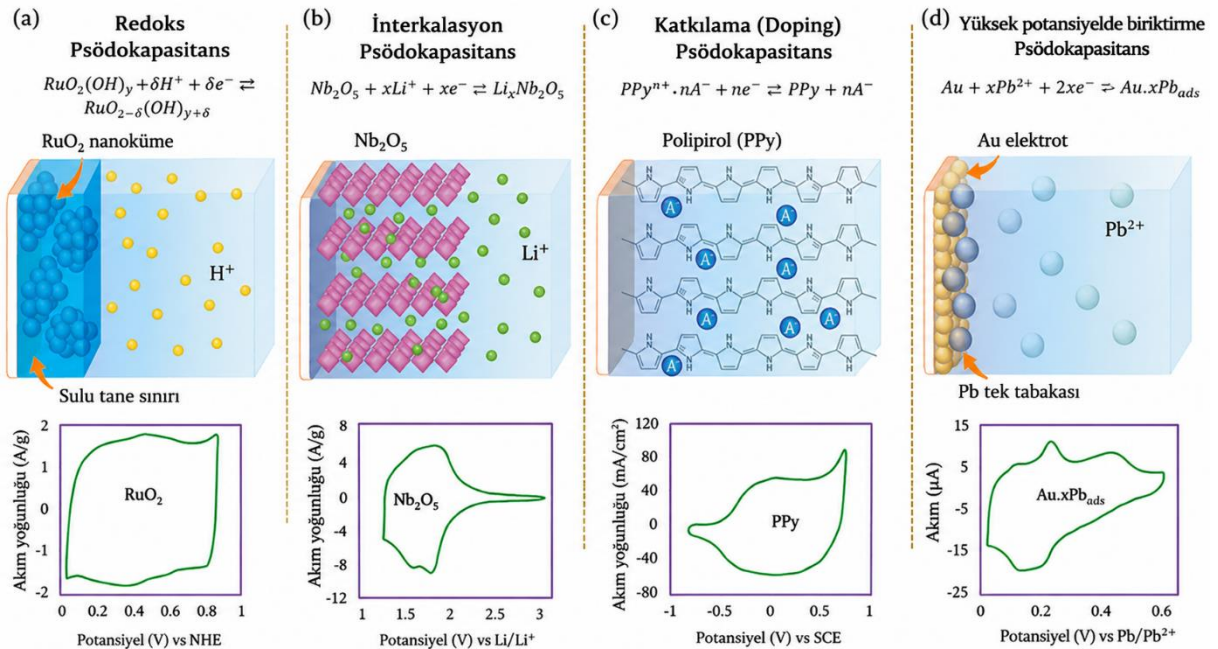
2.9.2. Psödokapasitörler

Psödokapasitörler, yük depolama mekanizması bakımından EDLC'lerden ayrılmaktadır. Bu sistemlerde enerji depolama, elektrot yüzeyinde veya yüzeye yakın bölgelerde gerçekleşen hızlı ve tersinir Faradaik reaksiyonlara dayanmaktadır. Elektron transferiyle ilişkili oksidasyon–indirgenme (redoks) süreçleri sonucunda elektrot malzemesinin valans durumunda meydana gelen değişimler, yüksek miktarda yük depolanmasını mümkün kılmaktadır. Bu mekanizma sayesinde psödokapasitörler, EDLC'lere kıyasla daha yüksek spesifik kapasitans değerlerine ulaşırken, hızlı şarj–deşarj özelliklerini de büyük ölçüde koruyabilmektedir.

Rutenyum dioksit (RuO_2), yüksek elektriksel iletkenliği ve üstün psödokapasitif performansı nedeniyle bu alanda araştırılan ilk ve en etkili elektrot malzemelerinden biri olarak kabul edilmektedir. Ancak yüksek maliyeti ve büyük ölçekli üretimde karşılaşılan güçlükler, pratik uygulamalardaki kullanımını sınırlandırmıştır. Bu nedenle mangan dioksit (MnO_2), yüksek teorik kapasitansı, düşük maliyeti ve çevresel uyumluluğu sayesinde önemli bir alternatif olarak öne çıkmıştır. Her iki malzeme de yük depolama Faradaik reaksiyonlarla gerçekleşmesine rağmen, CV eğrilerinin yarı dikdörtgen biçim göstermesi, depolanan yük ile potansiyel arasındaki yaklaşık doğrusal ilişkiyi yansıtan görünür bir kapasitif davranışın oluşmasına neden

olmaktadır. Psödokapasitans, kapasitif davranış ile Faradaik yük transferinin birlikte gerçekleştiği elektrokimyasal sistemleri tanımlamak için kullanılan bir kavramdır. Bu sistemlerde yük depolama, termodinamik olarak tersinir yüzey redoks reaksiyonları ile sağlanırken, batarya tipi elektrotlarda görülen yavaş katı hâl difüzyonu baskın değildir. Bu nedenle psödokapasitörler, elektrokimyasal davranış açısından EDLC'lerin elektrostatik yük depolama mekanizması ile bataryaların difüzyon kontrollü enerji depolama mekanizması arasında yer almaktadır.

Psödokapasitif yük depolama mekanizmaları genel olarak redoks psödokapasitansı, iyonik arayerleşme (interkalasyon) psödokapasitansı, katkılama (doping) psödokapasitansı ve potansiyele bağlı psödokapasitans olarak sınıflandırılmaktadır. Bu mekanizmalar, literatürde geliştirilmiş psödokapasitans başlığı altında da değerlendirilmektedir. Bunlar arasında en yaygın mekanizmalardan biri olan iyonik arayerleşme psödokapasitansında, TiO_2 , Nb_2O_5 ve MoO_3 gibi tabakalı malzemeler elektrolit iyonlarının kristal yapıda belirgin bir faz dönüşümüne neden olmadan katmanlar arasına hızlı biçimde yerleşmesine olanak sağlamaktadır (Şekil 13). Böylece yüksek hız kabiliyeti ile yüksek spesifik kapasitans aynı anda elde edilebilmekte olup, bu davranış özellikle sulu olmayan elektrolit sistemlerinde daha belirgin olarak gözlenmektedir (Noori vd., 2019).



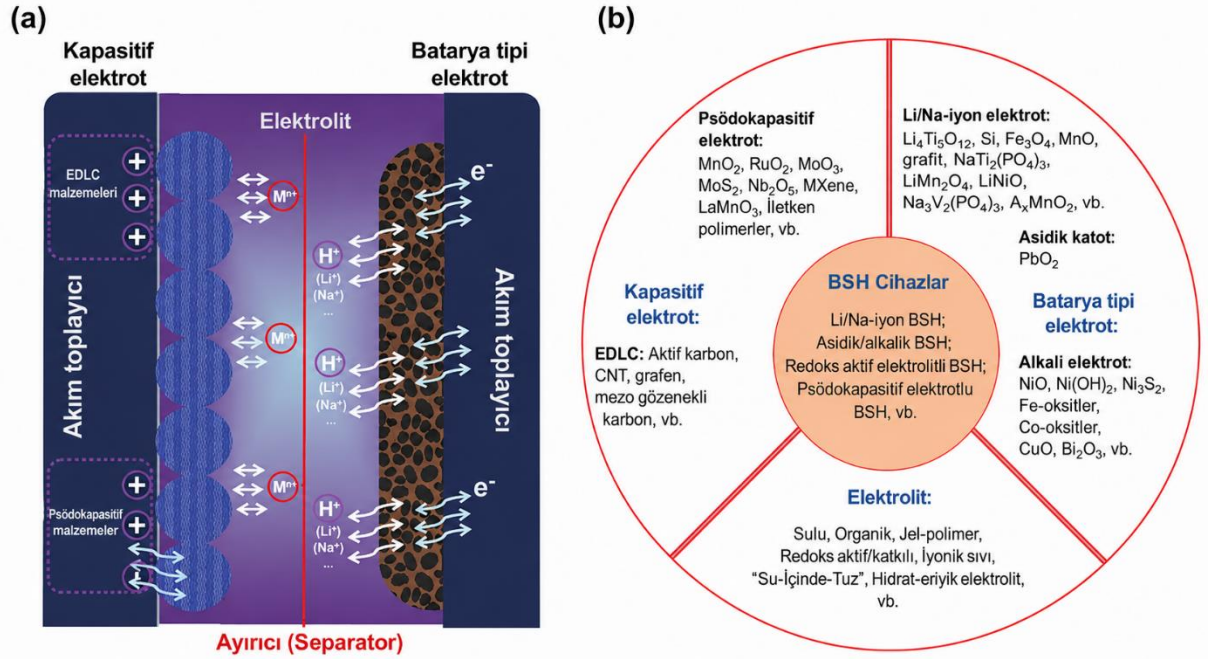
Şekil 13. Psödokapasitans oluşum mekanizmalarının şematik gösterimi ve ilgili döngüsel voltametri davranışları: (a) redoks psödokapasitansı (RuO_2), (b) interkalasyon psödokapasitansı (Nb_2O_5), (c) katkılama psödokapasitansı (PPy) ve (d) biriktirme psödokapasitansı (Au/Pb) (Noori vd., 2019).

2.9.3. Hibrit Süperkapasitörler

Hibrit süperkapasitörler, EDLC'lerdeki elektrostatik yük depolama mekanizması ile batarya benzeri elektrotların Faradaik enerji depolama mekanizmasını bir araya getiren gelişmiş elektrokimyasal enerji depolama sistemleridir. Bu yaklaşımın temel amacı, bataryaların yüksek enerji yoğunluğu ile süperkapasitörlerin yüksek güç yoğunluğu arasında optimum bir denge kurmaktır. Böylece hibrit süperkapasitörler, geleneksel EDLC'lere göre daha yüksek enerji ve kapasitans değerleri sunarken, hızlı şarj-deşarj kabiliyeti ve uzun çevrim ömrü gibi avantajlarını da büyük ölçüde koruyabilmektedir.

Hibrit enerji depolama sistemleri genel olarak cihaz düzeyinde hibritleşme ve malzeme düzeyinde hibritleşme olmak üzere iki temel yaklaşımla sınıflandırılmaktadır (Şekil 14 (a ve b)). Cihaz düzeyinde hibritleşmede, bir batarya ile bir süperkapasitör güç yönetim elektroniği aracılığıyla tek bir sistem içerisinde birlikte çalıştırılmaktadır. Bununla birlikte, bu yaklaşım tasarım karmaşıklığı, yüksek maliyet, artan hacim ve ağırlık gibi dezavantajlara sahiptir. Buna karşılık malzeme düzeyinde hibritleşme, kapasitif ve batarya benzeri yük depolama mekanizmalarının aynı elektrokimyasal sistem içerisinde bütünleştirilmesine dayanmaktadır. Bu sayede yüksek enerji yoğunluğu, yüksek güç yoğunluğu ve uzun çevrim ömrü birlikte elde edilebilmektedir. Malzeme düzeyindeki bu yaklaşım, süperkapasitör-batarya sistemleri ile simetrik ve asimetrik süperkapasitörler gibi farklı cihaz mimarilerinin geliştirilmesine olanak sağlamıştır. Bu sistemlerde kapasitif veya psödokapasitif davranış gösteren elektrotlar, batarya benzeri elektrotlarla birlikte kullanılarak yüksek enerji ve güç performansı aynı cihaz içerisinde elde edilmektedir. Böylece hızlı şarj-deşarj özellikleri korunurken enerji yoğunluğu önemli ölçüde artırılabilir.

Asimetrik süperkapasitörler, hibrit süperkapasitörlerin en yaygın örneklerinden biridir. Bu sistemlerde iki elektrot, malzeme türü veya yük depolama mekanizması bakımından birbirinden farklıdır. Genellikle negatif elektrot olarak yüksek spesifik yüzey alanına sahip karbon esaslı malzemeler kullanılırken, pozitif elektrot psödokapasitif veya batarya tipi metal oksit, hidroksit ya da iletken polimerlerden seçilmektedir. Elektrotların farklı çalışma potansiyellerine sahip olması, hücrenin çalışma gerilim penceresinin genişletilmesini sağlayarak toplam enerji yoğunluğunu artırmaktadır. Ayrıca elektrotlardaki aktif malzeme miktarlarının yük dengesi esasına göre optimize edilmesi, cihaz performansının daha da iyileştirilmesine katkı sağlamaktadır.



Şekil 14. (a) Kapasitif elektrot ve batarya tipi elektrottan oluşan hibrit süperkapasitörün çalışma prensibinin şematik gösterimi. (b) Hibrit süperkapasitörlerde kullanılan kapasitif elektrot, psödokapasitif elektrot, batarya tipi elektrot ve elektrolit malzemelerinin sınıflandırılması.

Geleneksel süperkapasitörlerin sınırlı enerji yoğunluğu dikkate alındığında, günümüzdeki araştırmalar öncelikle hücre geriliminin artırılması, elektrot malzemelerinin geliştirilmesi ve yeni hibrit cihaz mimarilerinin tasarlanmasına odaklanmaktadır. Bu gelişmeler sayesinde hibrit süperkapasitörler; enerji depolama, elektrikli ulaşım sistemleri, taşınabilir elektronik cihazlar ve yenilenebilir enerji teknolojileri gibi birçok alanda yüksek performanslı enerji depolama sistemleri olarak öne çıkmaktadır (Xing vd., 2022; Yu vd., 2019).

Şekil 15'te süperkapasitörlerin enerji yoğunluğunu belirleyen temel parametreler ve bu parametrelerin iyileştirilmesine yönelik başlıca stratejiler şematik olarak gösterilmektedir. Enerji yoğunluğu, $E=0,5CV^2$ bağıntısıyla ifade edilmekte olup, burada E enerji yoğunluğunu, C spesifik kapasitansı ve V ise cihazın çalışma gerilimini temsil etmektedir. Bu bağıntıya göre, süperkapasitörlerin enerji yoğunluğu elektrot malzemesinin spesifik kapasitansına ve pozitif ile negatif elektrotlar arasındaki çalışma gerilimine doğrudan bağlıdır.



Şekil 15. Süperkapasitörlerde enerji yoğunluğunu belirleyen temel parametreler ve enerji yoğunluğunun artırılmasına yönelik başlıca stratejilerin şematik gösterimi.

Enerji yoğunluğunu artırmanın en etkili yollarından biri, yüksek spesifik yüzey alanına ve uygun gözenek yapısına sahip nanoyapılı elektrot malzemelerinin geliştirilmesidir. Elektrot yüzey alanının artırılması ve gözenek boyutunun elektrolit iyonlarıyla uyumlu hâle getirilmesi, daha fazla yük depolanmasını sağlayarak spesifik kapasitansı ve dolayısıyla enerji yoğunluğunu artırmaktadır. Bunun yanı sıra, hibrit veya asimetrik süperkapasitör tasarımları da daha geniş çalışma gerilimi ve daha yüksek enerji yoğunluğu elde edilmesine olanak sağlamaktadır.

Enerji yoğunluğunu artırmaya yönelik bir diğer önemli yaklaşım ise uygun elektrolit seçimidir. Elektrot malzemeleri ile uyumlu elektrolitlerin kullanılması, cihazın güvenli çalışma geriliminin genişletilmesine katkı sağlamaktadır. Bu kapsamda organik elektrolitler ve iyonik sıvılar, sulu elektrolitlere kıyasla daha geniş bir elektrokimyasal kararlılık penceresi sunduklarından yüksek enerji yoğunluğu gerektiren süperkapasitör uygulamalarında yaygın olarak tercih edilmektedir.

2.10. Süperkapasitörlerde MXene Tabanlı Elektrot Malzemelerinin Önemi

Elektrot malzemeleri, süperkapasitörlerin elektrokimyasal performansını belirleyen en önemli bileşenlerden biridir. Geleneksel karbon esaslı malzemeler yüksek spesifik yüzey alanı ve iyi elektriksel iletkenlikleri nedeniyle EDLC yaygın olarak kullanılmaktadır. Buna karşılık, geçiş metali oksitleri ve iletken polimerler yüksek psödokapasitif katkı sağlamalarına rağmen, düşük elektriksel iletkenlikleri ve çevrim kararlılıklarının sınırlı olması nedeniyle bazı dezavantajlara sahiptir. Bu sınırlamaları aşmak amacıyla geliştirilen 2B MXene malzemeleri, yüksek metalik

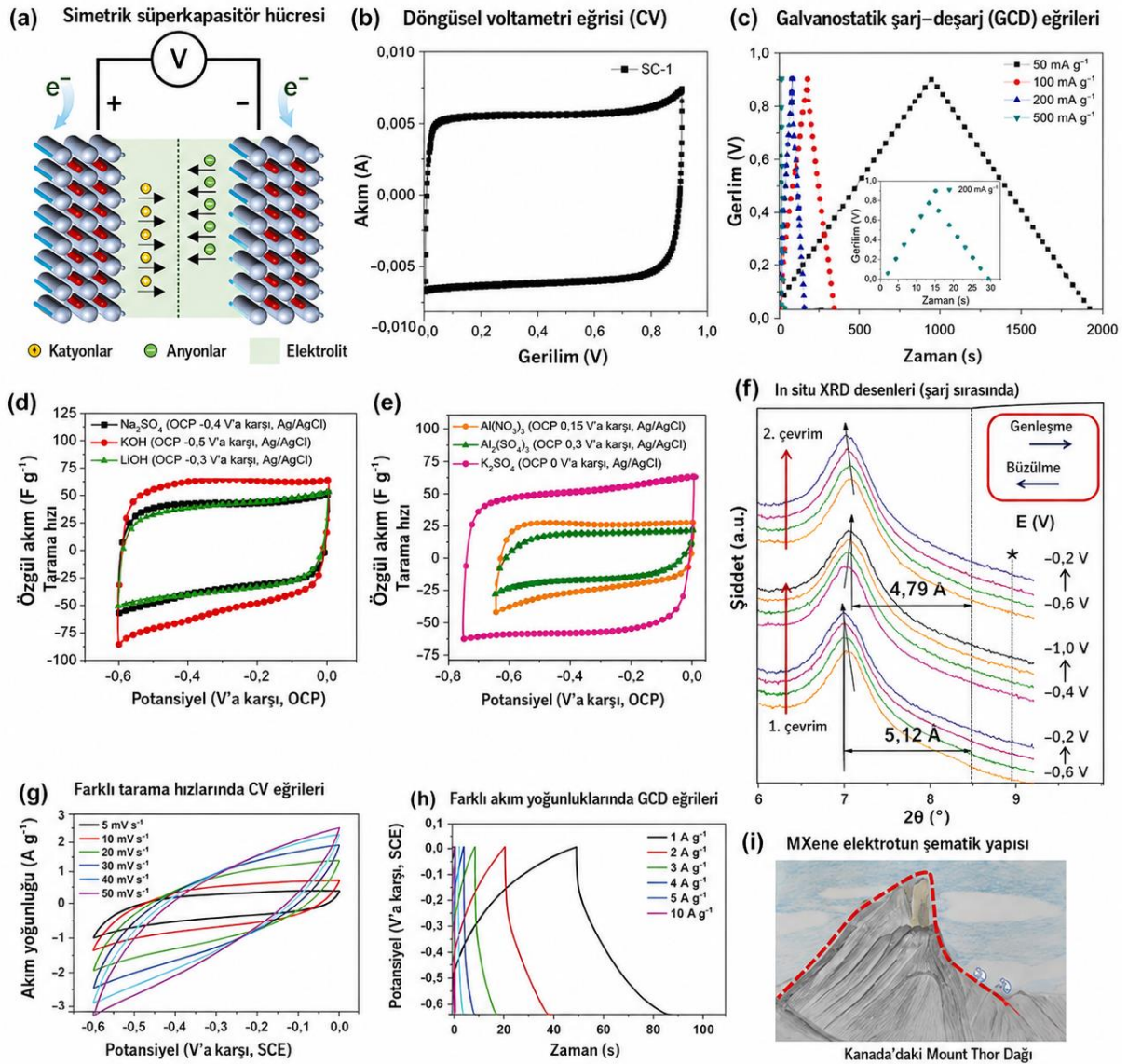
iletkenlikleri, ayarlanabilir tabakalar arası mesafeleri ve zengin yüzey kimyaları sayesinde yeni nesil elektrot malzemeleri arasında önemli bir konuma ulaşmıştır.

Genel formülü $M_{n+1}X_nT_x$ olan MXene'ler, yüzeylerinde bulunan ^-O , ^-OH , ^-F ve ^-Cl gibi fonksiyonel gruplar sayesinde hem EDLC hem de psödokapasitif yük depolama mekanizmalarını birlikte sergileyebilmektedir. Bu nedenle yük depolama davranışı; iyon boyutu, elektrolit türü, yüzey fonksiyonel grupları ve tabakalar arası difüzyon koşullarına bağlı olarak değişmektedir. Bu malzeme ailesi içerisinde en yaygın olarak araştırılan $Ti_3C_2T_x$ MXene, yüksek spesifik ve hacimsel kapasitans değerleri ile öne çıkmaktadır. Bununla birlikte, literatürde bildirilen performans farklılıklarının yalnızca malzemenin intrinsik özelliklerinden değil, aynı zamanda elektrot yoğunluğu, yeniden istiflenme, tabakalanma derecesi, elektrot mimarisi ve elektrolit–elektrot etkileşimlerinden de kaynaklandığı gösterilmiştir. Özellikle yüzey sonlanım gruplarının türü ve miktarı ile tabakalar arası mesafenin kontrolü, iyon taşınım kinetiğini, erişilebilir aktif yüzey alanını ve elektronik iletkenliği doğrudan etkileyen temel parametrelerdir. Küçük hidratlı iyonların kullanıldığı elektrolitlerde yüzey redoks reaksiyonları daha belirgin hâle gelirken, büyük iyonlarda yük depolama mekanizması ağırlıklı olarak elektrostatik adsorpsiyona dayalı EDLC davranışı ile gerçekleşmektedir. Dolayısıyla yüksek performanslı MXene elektrotların geliştirilmesi; yüzey kimyasının, tabakalı yapının, elektrot mimarisinin ve elektrolit seçiminin birlikte optimize edilmesini gerektirmektedir (Ghidui vd., 2023; Jiang vd., 2023).

2.10.1. MXene malzemelerinde elektriksel çift tabakalı kapasitans

EDLC'lerde yük depolama, elektrot–elektrolit ara yüzeyinde iyonların elektrostatik adsorpsiyonu ve desorpsiyonuna dayanmakta olup, belirgin Faradaik reaksiyonlar gerçekleşmemektedir. Bu nedenle elektrotların erişilebilir iç ve dış yüzey alanı ile elektronik iletkenliği, toplam kapasitansı belirleyen temel parametrelerdir. Yüksek elektriksel iletkenlikleri, tabakalı yapıları ve geniş erişilebilir yüzey alanları sayesinde MXene bileşikler, EDLC mekanizması açısından önemli avantajlar sunmaktadır. Bu durum, Şekil 16'da gösterilen dikdörtgene yakın CV eğrileri ile doğrulanmakta olup, literatürde MXene tabanlı elektrotlar için 150–500 F g⁻¹ aralığında spesifik kapasitans değerleri rapor edilmiştir. Bununla birlikte, elektrokimyasal çift tabakanın teorik yüzey kapasitansının yaklaşık 40 µF cm⁻² olduğu dikkate alındığında, yalnızca EDLC mekanizmasıyla 150 F g⁻¹ seviyesinde bir spesifik kapasitansa ulaşılabilmesi için yaklaşık 375 m² g⁻¹'dan daha yüksek erişilebilir spesifik yüzey alanına ihtiyaç duyulmaktadır. Oysa çoğu MXene bileşiğinin spesifik yüzey alanı genellikle 100 m² g⁻¹

¹'nin altında rapor edilmektedir. Bu durum, deneysel olarak elde edilen yüksek kapasitans değerlerinin yalnızca klasik elektriksel çift tabaka oluşumu ile açıklanamayacağını göstermektedir. Bu çelişkinin açıklanabilmesi amacıyla, MXene bileşiklerinin kendine özgü 2B tabakalı yapısı üzerinde yoğun çalışmalar yürütülmüştür. Hidratlanmış elektrolit iyonlarının MXene tabakaları arasına interkalasyonu, yük depolamanın yalnızca dış yüzeylerde değil, tabakalar arasında da gerçekleşmesine olanak sağlamaktadır. Böylece hem tabaka yüzeylerinde hem de katmanlar arası bölgelerde etkin bir elektriksel çift tabaka oluşabilmektedir. Özellikle elektrolit iyonlarının hidratlı çapının tabakalar arası mesafe ile uyumlu olduğu durumlarda iyon taşınımı kolaylaşmakta ve EDLC katkısı önemli ölçüde artmaktadır.



Şekil 16. MXene tabanlı EDLC ilişkin temel elektrokimyasal özellikler: (a) Simetrik bir EDLC şematik gösterimi. (b) $Ti_3C_2T_x$ MXene tabanlı simetrik süperkapasitöre ait $1 mV s^{-1}$ tarama hızında kaydedilen CV eğrisi. (c) 3 M KOH sulu elektroliti kullanılarak hazırlanan $Ti_3C_2T_x$ MXene tabanlı simetrik süperkapasitörün farklı akım yoğunluklarında elde edilen GCD eğrileri.

(d, e) Farklı sulu elektrolitlerde $Ti_3C_2T_x$ MXene elektrotlarına ait 20 mV s^{-1} tarama hızında kaydedilen CV eğrileri. (f) 1 M KOH elektroliti içerisinde soyulmuş çok katmanlı $Ti_3C_2T_x$ MXene elektroduna ait in-situ elektrokimyasal XRD desenleri. (g) Deniz suyunda yüksek dirençli $Ti_3C_2T_x$ MXene elektroduna ait "balık" şeklindeki CV eğrileri ve (h) aynı elektrodun farklı akım yoğunluklarında elde edilen "Thor Dağı" görünümündeki GCD eğrileri. (i) Kanada'daki Thor Dağı'nın görünümü; bu görsel, (h) panelindeki GCD eğrisinin karakteristik tepe profilini açıklamak amacıyla verilmiştir (Jiang vd., 2023).

MXene'lerin hidrofilik yüzey karakteri, sulu elektrolitlerle güçlü etkileşim göstermelerini sağlamaktadır. Bu nedenle H_2SO_4 , KOH, $MgSO_4$ ve $(NH_4)_2SO_4$ gibi sulu elektrolitler, MXene tabanlı süperkapasitörlerde en yaygın kullanılan elektrolitler arasında yer almaktadır. Elektrolit seçimi yalnızca iyon iletimini değil, aynı zamanda yüzey sonlanımları (T_x) kimyasal yapısını, tabakalar arası mesafeyi ve yük depolama mekanizmasını da doğrudan etkilemektedir. MXene elektrotlarının temel elektrokimyasal davranışı çoğunlukla simetrik süperkapasitör hücrelerinde incelenmektedir. Bunun başlıca nedeni, simetrik sistemlerin hazırlanmasının daha kolay olması ve yük depolama mekanizmasının daha doğru değerlendirilebilmesidir ((Şekil 16 (a)). Bu hücrelerde elde edilen CV eğrileri genellikle yaklaşık 0.8 V çalışma geriliminde simetrik ve dikdörtgene yakın bir şekil sergilemekte, galvanostatik şarj-deşarj (GCD) eğrileri ise ideal kapasitif davranışa oldukça yakın doğrusal profiller göstermektedir ((Şekil 16 (b-c)). Bununla birlikte sulu elektrolitlerin elektrokimyasal kararlılık penceresinin yaklaşık 1.0 V ile sınırlı olması, erişilebilir enerji yoğunluğunu önemli ölçüde sınırlandırmaktadır ((Şekil 16 (d-e)). Bu sınırlamanın aşılabilmesi amacıyla, MXene elektrotları $MnO_x \cdot \alpha H_2O$, iletken polimerler veya diğer psödokapasitif malzemelerle birleştirilerek asimetrik süperkapasitörler geliştirilmektedir. Ayrıca kapasitif bir elektrot ile batarya tipi bir elektrodu bir araya getiren hibrit sistemler de daha yüksek enerji yoğunluğu elde etmek amacıyla yaygın olarak araştırılmaktadır. $Ti_3C_2T_x$ MXene'nin negatif potansiyel aralığında kararlı biçimde çalışabilmesi, onu bu tür sistemlerde umut verici bir negatif elektrot malzemesi hâline getirmektedir.

Son yıllarda gerçekleştirilen çalışmalar, MXene bileşiklerinde yük depolamanın yalnızca elektrostatik adsorpsiyon mekanizmasıyla açıklanamayacağını ortaya koymuştur. Özellikle Lukatskaya ve arkadaşları, bağlayıcı içermeyen esnek $Ti_3C_2T_x$ elektrotlar kullanarak KOH elektrolitinde yaklaşık 340 F cm^{-3} hacimsel kapasitans elde etmiş ve bu değer için klasik EDLC malzemeleri için beklenen sınırların oldukça üzerinde olduğunu göstermiştir. Aynı çalışmada gerçekleştirilen in situ XRD analizleri, şarj sırasında MXene tabakaları arasındaki mesafenin arttığını ortaya koyarken, X-ışını absorpsiyon yakın kenar yapısı (XANES) analizleri ise Titanyum atomlarının değerlik durumunda değişimler meydana geldiğini doğrulamıştır ((Şekil

16 (f)). Bu bulgular, hidratlanmış iyonların tabakalar arasına interkalasyonu ile birlikte yüzey redoks reaksiyonlarının da gerçekleştiğini ve yük depolamaya psödokapasitif mekanizmanın önemli ölçüde katkı sağladığını göstermektedir. Bununla birlikte, farklı elektrolitler veya yüksek akım yoğunluklarında gerçekleştirilen deneylerde CV ve GCD eğrilerinde ideal kapasitif davranıştan sapmalar gözlenebilmekte, bu durum iyon taşınımının yavaşlaması, elektrot polarizasyonu ve hücre iç direncindeki artış ile ilişkilendirilmektedir ((Şekil 16 (g-i)). Dolayısıyla günümüzde MXene bileşiklerinde yük depolamanın tek bir mekanizma ile açıklanamayacağı genel kabul görmektedir. Gerçek yük depolama davranışı; elektriksel çift tabaka kapasitansı ile yüzey kontrollü psödokapasitif reaksiyonların birlikte gerçekleştiği hibrit bir mekanizmaya dayanmaktadır. Bu iki katkının göreceli oranı ise MXene'nin yüzey sonlanım gruplarına, tabakalar arası mesafesine, mikro yapısına, elektriksel iletkenliğine, elektrolitin kimyasal özelliklerine ve elektrokimyasal ölçüm koşullarına bağlı olarak değişmektedir (Okubo vd., 2018; Shao vd., 2019; Lukatskaya vd., 2013; Gao vd., 2015; Xia vd., 2018).

2.10.2. MXene malzemelerinde psödokapasitif enerji depolama mekanizmaları

MXene bileşiklerinde, özellikle $Ti_3C_2T_x$ yapılarında, elektrolit iyonlarının tabakalar arasına girmesi (interkalasyon) yük depolama mekanizmasını belirleyen en önemli süreçlerden biridir. İyon interkalasyonu, iyonların hidratlı çapı ile tabakalar arası mesafenin uyumuna bağlı olarak gerçekleşmekte olup, bu mesafe MXene'in sentez yöntemi, yüzey sonlanım grupları ve uygulanan son işlemlere bağlı olarak değişebilmektedir. Bu nedenle interkalasyon davranışı, elektrotun yapısal özellikleri ile elektrolitin kimyasal yapısından doğrudan etkilenmektedir.

Literatürde iyon interkalasyonu çoğu zaman doğrudan psödokapasitans ile ilişkilendirilmektedir. Ancak interkalasyon tek başına psödokapasitif davranışı ifade etmemektedir. Çünkü iyonların tabakalar arasına yerleşmesi hem kapasitif yük depolama mekanizmasıyla çalışan malzemelerde hem de Nernst tipi (bataryamsı) davranış sergileyen elektrotlarda meydana gelebilmektedir. Dolayısıyla interkalasyonun gerçekleşmesi, yük depolama mekanizmasının psödokapasitif olduğunu tek başına göstermemektedir.

$Ti_3C_2T_x$ MXene bileşikleri, tabakalı kristal yapıları, çok değerlikli titanyum atomları ve yüksek elektronik iletkenlikleri sayesinde Faradaik yük depolama reaksiyonları gerçekleştirebilen malzemeler arasında yer almaktadır. Bu nedenle elektrokimyasal davranışları; uygulanan potansiyel aralığına, elektrolit türüne ve iyon interkalasyon kinetiğine bağlı olarak önemli ölçüde değişmektedir. Şekil 17'de görüldüğü üzere bazı $Ti_3C_2T_x$ elektrotları ideale yakın

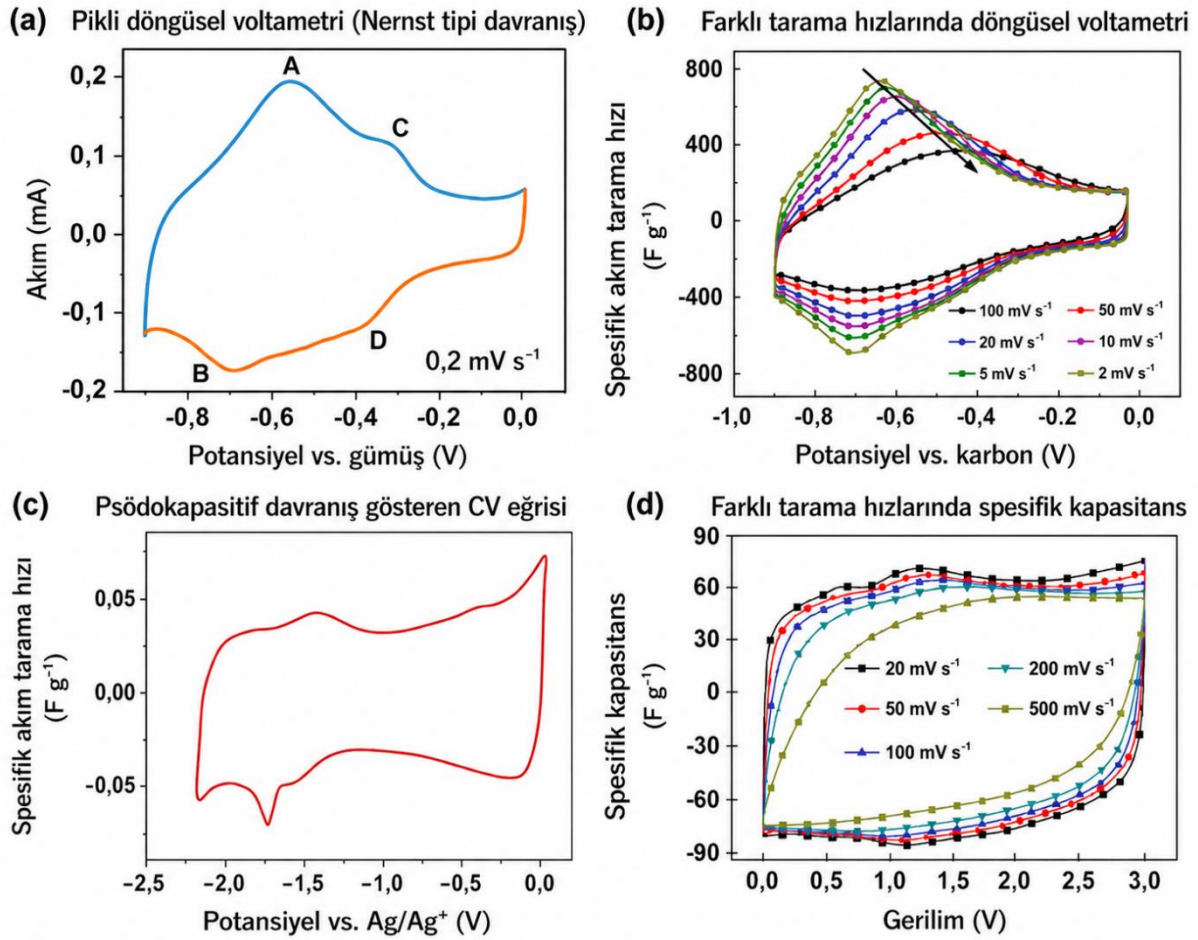
dikdörtgen biçimli CV eğrileri ve doğrusal GCD eğrileri sergilerken, bazı koşullarda belirgin oksidasyon–indirgenme pikleri içeren CV eğrileri elde edilmektedir. Dikdörtgene yakın CV eğrileri yüzey kontrollü kapasitif davranışı gösterirken, belirgin redoks piklerinin ortaya çıkması iyon interkalasyonuna dayalı Nernst tipi yük depolama mekanizmasına işaret etmektedir.

Bu noktada elektrokimyasal interkalasyon ile kimyasal interkalasyonun birbirinden ayrılması önem taşımaktadır. Elektrokimyasal interkalasyon, elektrot ile elektrolit arasındaki potansiyel farkının etkisiyle gerçekleşen ve elektriksel yük transferini içeren gerçek enerji depolama mekanizmasıdır. Buna karşılık yalnızca kimyasal potansiyel farkından kaynaklanan ve herhangi bir elektron transferi içermeyen kimyasal interkalasyon enerji depolamaya doğrudan katkı sağlamamaktadır. Elektrokimyasal interkalasyon sırasında yük depolama; elektriksel çift tabaka kapasitansı, Faradaik reaksiyonlar, Nernst tipi interkalasyon veya psödokapasitif mekanizmalar yoluyla gerçekleşebilmektedir.

Yakın yıllarda yapılan çalışmalar, Nernst tipi davranış ile psödokapasitif davranış arasındaki temel farkın elektron transfer mekanizmasından kaynaklandığını göstermiştir. Nernst tipi yük depolamada elektronlar belirli enerji seviyelerinde yerleşmiş durumda bulunduğundan, CV eğrilerinde belirgin redoks pikleri oluşmaktadır. Buna karşılık psödokapasitif mekanizmada elektron transferi sürekli enerji bantları boyunca gerçekleşmekte ve bu nedenle CV eğrileri ideal kapasitif davranışa yakın dikdörtgen biçimini korumaktadır. Dolayısıyla yalnızca redoks piklerinin gözlenmesi psödokapasitansın varlığını göstermemekte, aksine çoğu durumda Nernst tipi interkalasyon davranışına işaret etmektedir. Buna rağmen literatürde bazı çalışmalarda pik içeren CV eğrileri doğrudan psödokapasitif davranış olarak yorumlanmış ve kapasitans hesaplamalarında kullanılmıştır. Günümüzde ise bu yaklaşımın doğru olmadığı genel olarak kabul edilmektedir.

$Ti_3C_2T_x$ MXene elektrotlarında gözlenen yük depolama mekanizması, uygulanan çalışma koşullarına bağlı olarak değişmektedir. Dar potansiyel aralıklarında ve düşük asitlikteki elektrolitlerde yüzey kontrollü psödokapasitif katkı baskın hâle gelirken, daha geniş potansiyel aralıklarında veya yüksek asitli elektrolitlerde iyon interkalasyonu belirginleşmekte ve Nernst tipi yük depolama davranışı ortaya çıkmaktadır. Bununla birlikte MXene'nin yüksek elektronik iletkenliği ve geniş erişilebilir yüzey alanı nedeniyle elektriksel çift tabaka kapasitansı her iki durumda da yük depolamaya katkı sağlamaya devam etmektedir. Dolayısıyla $Ti_3C_2T_x$ MXene elektrotlarında gerçek yük depolama mekanizması; EDLC, psödokapasitans ve belirli

koşullarda Nernst tipi interkalasyonun birlikte katkı verdiği hibrit bir süreç olarak değerlendirilmektedir.



Şekil 17. Farklı elektrolit ortamlarında $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ MXene elektrotlarına ait CV eğrileri: (a) 1 M H_2SO_4 ve (b) 3 M H_2SO_4 elektrolitlerinde farklı tarama hızlarında, (c) 1 M TEABF_4 /asetonitril elektrolitinde 1 mV s^{-1} tarama hızında ve (d) saf EMI-TFSI iyonik sıvısı kullanılan iki elektrotlu Swagelok hücresinde $20\text{--}500 \text{ mV s}^{-1}$ tarama hızlarında elde edilen CV eğrileri (Jiang vd., 2023).

Yük depolama performansı yalnızca elektrolit özelliklerinden değil, elektrot mimarisinden de önemli ölçüde etkilenmektedir. MXene tabakalarının yeniden istiflenmesi ve aglomerasyonu, iyonların aktif bölgelere erişimini sınırlandırarak hem kapasitansı hem de hız performansını düşüren başlıca etkenlerdir. Bu sorunu gidermek amacıyla son yıllarda dikey hizalanmış yapılar, üç boyutlu gözenekli iskeletler, desteklenmiş kompozit yapılar ve kırışık (wrinkled) morfolojiler gibi farklı elektrot tasarımları geliştirilmiştir. Bu mimariler, tabakalar arasında daha açık iyon difüzyon kanalları oluşturarak hem iyon taşınımını hem de elektron iletimini önemli ölçüde iyileştirmektedir. Örneğin Xia ve çalışma arkadaşları, mekanik kesme yöntemiyle $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ MXene'den dikey hizalanmış elektrotlar üretmiş ve bu yapıların elektrokimyasal performansını geleneksel paralel tabakalı elektrotlarla karşılaştırmıştır (Xia

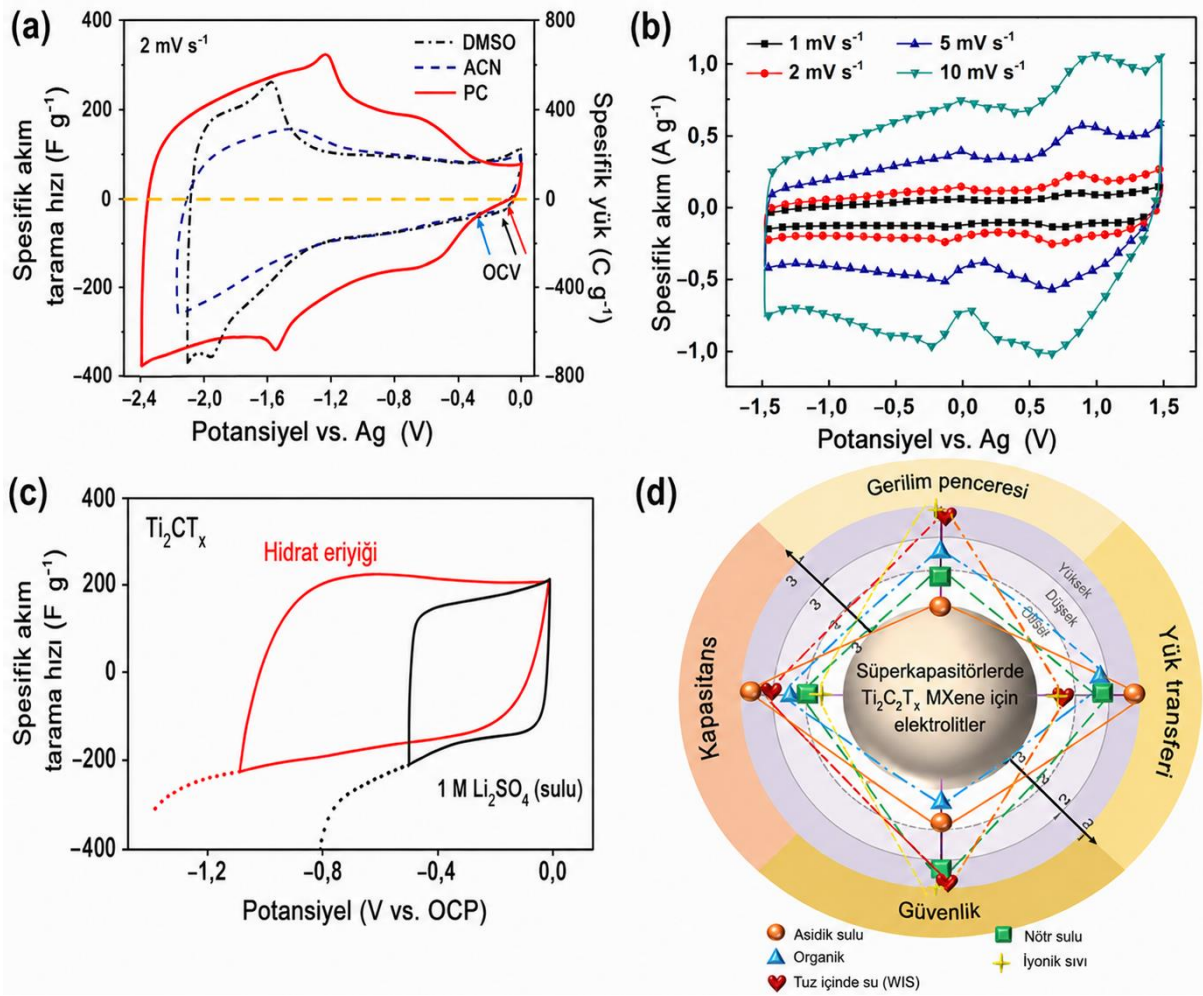
vd., 2018). Sonuçlar, paralel elektrotlarda elektrot kalınlığı arttıkça redoks piklerinin belirgin şekilde zayıfladığını, buna karşılık dikey hizalanmış yapılarda elektrot kalınlığından bağımsız olarak kararlı redoks piklerinin korunduğunu göstermiştir. Bu durum, dikey mimarinin daha kısa iyon difüzyon yolları ve daha etkin yük taşınımı sağlayarak MXene elektrotlarının elektrokimyasal performansını önemli ölçüde iyileştirdiğini ortaya koymaktadır (Shao vd., 2019; Lin vd., 2019; Zhu vd., 2022).

2.10.3. Elektrolit türlerinin MXene elektrotların elektrokimyasal performansına etkisi

$Ti_3C_2T_x$ MXene bileşikleri süperkapasitör elektrotları olarak yüksek potansiyele sahip olmasına rağmen, pratik uygulamalarını sınırlayan çeşitli sorunlar hâlen devam etmektedir. Bunların başlıcaları; Van der Waals etkileşimleri nedeniyle tabakaların yeniden istiflenmesi, yüzey sonlanım gruplarının kararsızlığı, dar çalışma gerilim penceresi ve oksidasyona yatkınlıktır. Bu sınırlamalar iyon taşınımını, aktif yüzey alanını ve yük transfer verimliliğini azaltarak elektrokimyasal performansı olumsuz yönde etkilemektedir. Bu nedenle son yıllarda, elektrot mimarisinin geliştirilmesine ek olarak elektrolit mühendisliğine dayalı yaklaşımlar da yaygın olarak araştırılmaktadır.

Elektrolitler; çalışma gerilim aralığını belirlemeleri, iyon taşınımını düzenlemeleri ve elektriksel çift tabaka ile Faradaik katkılar arasındaki dengeyi kontrol etmeleri nedeniyle MXene tabanlı süperkapasitörlerin performansında kritik bir rol oynamaktadır. Şekil 18 (d)'de sulu, organik, iyonik sıvı ve "tuz içinde su" (water-in-salt, WIS) elektrolitlerinin $Ti_3C_2T_x$ MXene tabanlı süperkapasitörlerin performansı üzerindeki etkileri özetlenmektedir. H_2SO_4 ve KOH gibi sulu elektrolitlerde yük depolama, elektriksel çift tabaka kapasitansı ile iyon interkalasyonu ve yüzey sonlanım gruplarından kaynaklanan psödokapasitif katkının birlikte gerçekleşmesiyle sağlanmaktadır. Özellikle asidik elektrolitlerde protonların oksijen içeren yüzey gruplarıyla güçlü etkileşimi nedeniyle daha yüksek kapasitans değerleri elde edilirken, nötr elektrolitler daha yüksek güvenlik ve çevresel uyumluluk sunmaktadır. Bununla birlikte, sulu elektrolitlerde çalışma gerilimi suyun ayrışma potansiyeli nedeniyle yaklaşık 1,23 V ile sınırlı olduğundan enerji yoğunluğu da sınırlanmaktadır. Bu sınırlamayı aşmak amacıyla daha geniş elektrokimyasal kararlılık penceresine sahip organik elektrolitler ve iyonik sıvılar kullanılmaktadır. Bu sistemlerde hücre gerilimi organik elektrolitlerde yaklaşık 2,4 V, iyonik sıvılarda ise 3,0 V seviyelerine kadar yükseltilebilmektedir. Aynı zamanda, yüzey redoks reaksiyonlarının sınırlı olması nedeniyle yük depolama büyük ölçüde elektriksel çift tabaka mekanizmasıyla gerçekleşmekte, ancak EMI^+ ve $TFSI^-$ iyonlarının MXene tabakaları arasına

tersinir olarak interkale olabildiği de gösterilmiştir. Şekil 18 (a)'da görüldüğü üzere, propilen karbonat bazlı organik elektrolitte 195 F g⁻¹ deşarj kapasitansı ve yaklaşık %96 kulombik verim elde edilmiştir. Benzer şekilde, iyonik sıvılarla gerçekleştirilen çalışmalarda ön interkalasyonun MXene tabakalarında tersinir hacimsel genişleme oluşturduğu, bunun yeniden istiflenmeyi azalttığı ve çevrim kararlılığını iyileştirdiği rapor edilmiştir. Ayrıca Lin ve çalışma arkadaşları, Ti₃C₂T_x MXene elektrotlarının EMI-TFSI elektrolitinde 3 V'luk geniş bir gerilim aralığında kararlı şekilde çalışabildiğini ve şarj–deşarj sırasında tabakalar arası mesafenin tersinir olarak değiştiğini göstermiştir (Şekil 18 (b)) (Lin vd., 2016).



Şekil 18. (a) Ti₃C₂T_x MXene bileşiğinin, 2 mV s⁻¹ tarama hızında üç farklı organik elektrolit çözeltisi içerisindeki CV eğrileri. (b) Ti₃C₂T_x MXene bileşiğinin, belirtilen tarama hızlarında saf EMI-TFSI elektroliti içerisindeki CV eğrileri. (c) Ti₂CT_x MXene bileşiğinin, 1.0 mol L⁻¹ Li₂SO₄ içeren nötr sulu elektrolit ile Li(TFSI)_{0.7}(BETI)_{0.3}.2H₂O sulu eriyiği içerisindeki elektrokimyasal davranışı; burada TFSI, bis(trifloro metansülfonil)imid, BETI ise bis(pentafloro etan sülfonil)imid anlamına gelmektedir. (d) Ti₃C₂T_x MXene esaslı süperkapasitörler için farklı elektrolit türlerinin karşılaştırılması (Jiang vd., 2023).

Tuz içinde su elektrolitleri, geleneksel sulu elektrolitlere kıyasla daha geniş çalışma gerilim penceresi sunmaları, yüksek güvenlik sağlamaları ve organik çözücülere ihtiyaç duymamaları nedeniyle son yıllarda büyük ilgi görmektedir. Wang ve çalışma arkadaşları, Li^+ iyonlarının solvasyon kabuğunu kaybetmeden $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ MXene tabakaları arasına interkale olduğu, difüzyon kontrollü bir şarj mekanizması önermiştir. Bu süreç, MXene tabakalarının şarj ve deşarj sırasında tersinir olarak genişip büzülmesiyle birlikte gerçekleşmektedir. Bu mekanizmadan yararlanan Kim ve çalışma arkadaşları ise Ti_2CT_x MXene'de yüksek yoğunlukta lityum iyonu interkalasyonunun mümkün olduğunu ve bunun çalışma gerilim penceresini önemli ölçüde genişlettiğini göstermiştir (Kim vd., 2019) (Şekil 18 (c)). Bununla birlikte, organik elektrolitler, iyonik sıvılar ve WIS elektrolitleri daha geniş gerilim pencereleri sağlamalarına rağmen; nispeten düşük iyonik iletkenlik, yüksek maliyet ve özellikle organik elektrolitlerde görülen güvenlik riskleri gibi bazı dezavantajlara sahiptir. Buna karşılık, sulu elektrolitler yüksek iyonik iletkenlik, düşük maliyet ve çevresel uyumluluk avantajları sunmakta; ancak suyun elektrokimyasal ayrışması nedeniyle dar bir çalışma gerilim aralığı ile sınırlı kalmaktadır. Bu nedenle, MXene tabanlı süperkapasitörlerde yüksek enerji yoğunluğu ile güvenlik, iyon taşınımı ve çevrim kararlılığı arasında optimum dengeyi sağlayabilmek için modifiye edilmiş veya hibrit elektrolit sistemlerinin geliştirilmesi, gelecekteki araştırmalar açısından en umut verici yaklaşımlardan biri olarak değerlendirilmektedir (Jiang vd., 2023) (Şekil 18 (d)).

2.10.4. DTM-MXene yapılarının enerji depolama uygulamaları

2015 yılında, geleneksel MXene'lerin yapısal ve fonksiyonel özelliklerini geliştirmek amacıyla DTM-MXene'ler olarak adlandırılan yeni bir MXene sınıfı geliştirilmiştir. Bu malzemeler, $\text{M}'_2\text{M}''\text{AX}_2$ veya $\text{M}'_2\text{M}''_2\text{AX}_3$ yapısına sahip çift geçiş metalli MAX fazlarından A tabakasının seçici olarak uzaklaştırılmasıyla elde edilmekte olup, iki farklı geçiş metalinin düzenli atomik dizilimi sayesinde klasik MXene'lerden ayrılmaktadır. Bu yapısal düzenleme; elektronik yapının ayarlanabilmesine, yüzey aktif bölgelerinin artırılmasına ve elektrokimyasal özelliklerin iyileştirilmesine olanak sağlamaktadır. Bu kapsamda Mo_2TiC_2 , Cr_2TiC_2 , $\text{Mo}_2\text{Ti}_2\text{C}_3$, TiVC ve MoVC gibi çok sayıda DTM MXene sentezlenmiş ve geleneksel tek geçiş metalli MXene'lere göre daha üstün fiziksel, kimyasal ve elektrokimyasal özellikler sergiledikleri gösterilmiştir.

Her ne kadar teorik çalışmalar çok sayıda kararlı DTM MXene fazının varlığını öngörmüş olsa da sentez süreçlerinin karmaşıklığı ve atomik düzenin hassas biçimde kontrol edilmesindeki

güçlükler nedeniyle deneysel çalışmalar hâlen sınırlıdır. Buna rağmen DTM MXene'ler; yüksek elektriksel iletkenlikleri, ayarlanabilir elektronik yapıları, geliştirilmiş kimyasal kararlılıkları ve zengin redoks aktif merkezleri sayesinde özellikle elektrokimyasal enerji depolama sistemlerinde önemli bir araştırma alanı hâline gelmiştir (Hussain vd., 2024).

DTM MXene bileşikleri, özellikle süperkapasitör elektrotları olarak, tek geçiş metalli MXene'lere kıyasla daha yüksek kapasitans, daha hızlı iyon ve elektron taşınımı ile daha iyi yapısal kararlılık sunmaktadır. Bu performans, yabancı atom katkılama, yüzey modifikasyonu ve tabakalar arası mesafenin artırılmasına yönelik mühendislik stratejileriyle daha da geliştirilebilmektedir. Örneğin, TiC yapısına Nb atomlarının dahil edilmesiyle elde edilen TiNbC elektrodu, DFT hesaplamalarının da doğruladığı üzere elektronik iletkenliğin artması ve d-bandının genişlemesi sonucunda belirgin performans artışı göstermiştir (Guan vd., 2023). Benzer şekilde Mo₂TiC₂ bileşiğinin Ni katkılanması spesifik kapasitansı 310'dan 628 F g⁻¹e, CTAB yardımıyla gerçekleştirilen Sn katkılanması ise 212'den 670 F g⁻¹e yükseltmiştir (Ali vd., 2022; Hakim vd., 2023).

Yüzey modifikasyonu da DTM MXene performansını artıran etkili yaklaşımlardan biridir. Kısmi oksidasyon ile elde edilen PO–Mo₂Ti₂C₃ (Partially Oxidized, PO) yapısı, saf Mo₂Ti₂C₃'e göre daha geniş çalışma gerilim aralığında daha yüksek kapasitans sergilemiş; bu durum oksidasyon–indirgenme reaksiyonlarından kaynaklanan ek psödokapasitif katkıya bağlanmıştır (Saraf vd., 2024). Ayrıca organik EMIM-TFSI elektroliti kullanılarak tabakalar arası mesafenin yaklaşık 2,4 nm'ye çıkarılması ve 3 V'luk çalışma gerilimine ulaşılması, DTM MXene tabanlı serbest duran filmlerin enerji yoğunluğunu önemli ölçüde artırmıştır (Gandlav vd., 2022).

DTM MXene'lerin elektrokimyasal performansı yalnızca yapısal özelliklerine değil, aynı zamanda yüzey sonlandırmalarına ve geçiş metallerinin bileşim oranlarına da bağlıdır. Pinto ve çalışma arkadaşları, Mo_xV_{4-x}C₃ bileşiklerinde Mo:V oranının değiştirilmesiyle yüzey sonlandırmalarının (⁻O, ⁻OH, ⁻F ve ⁻Cl) dağılımının kontrol edilebildiğini ve bunun elektrokimyasal performansı doğrudan etkilediğini göstermiştir. En iyi performans gösteren Mo_{2.7}V_{1.3}C₃ elektrodu, 1 M H₂SO₄ elektrolitinde 860 F cm⁻³ (300 F g⁻¹) hacimsel kapasitans sergilemiş, buna karşılık 1 M Na₂SO₄ elektrolitinde daha belirgin EDLC davranışı göstermiştir. Aynı malzemenin Mo_{2.7}V_{1.3}C₃//Ti₃C₂ asimetrik süperkapasitöründe 180 F cm⁻³ hacimsel kapasitans elde edilmiş ve cihaz 7000 çevrim sonunda başlangıç kapasitansının %82'sini korumuştur (Pinto vd., 2020). Bu sonuçlar, DTM MXene'lerde elektrolit seçiminin yük depolama mekanizmasını önemli ölçüde değiştirdiğini göstermektedir.

Son yıllarda geliştirilen vanadyum içeren DTM MXene'ler de dikkat çekmektedir. $(\text{Ti}_{0.5}\text{V}_{0.5})_3\text{C}_2\text{T}_x$ elektrodu, 3 M H_2SO_4 elektrolitinde 1 A g^{-1} akım yoğunluğunda 387 F g^{-1} kapasitans sergilemiş ve 100.000 çevrim sonunda kapasite kaybı göstermemiştir. Aynı malzemeden hazırlanan simetrik süperkapasitör ise %99,5 kulombik verim ve 10.000 çevrim sonunda %91 kapasite korunumu göstermiştir (Xiao vd., 2023). Benzer şekilde TiVCT_x elektrodu, 1 M H_2SO_4 ortamında 117 F g^{-1} , 0,5 M K_2SO_4 ortamında ise 108 F g^{-1} kapasitans sergilemiş; asidik ortamda protonların yüzey oksijen gruplarıyla etkileşmesi nedeniyle psödokapasitif katkının daha baskın olduğu belirlenmiştir (Li vd., 2022).

DTM MXene bileşikler yalnızca klasik süperkapasitörlerde değil, çinko iyonlu hibrit süperkapasitörlerde de başarılı sonuçlar vermektedir. $\text{V}_{4-\gamma}\text{Cr}_\gamma\text{C}_3\text{T}_x$ katodu ile Zn anotunun birleştirildiği hibrit sistemlerde, özellikle $\text{V}_3\text{CrC}_3\text{T}_x$ bileşiği tabakalar arası mesafenin artması sayesinde Zn^{2+} iyonlarının daha hızlı difüzyonunu sağlamıştır. 3 M ZnSO_4 elektrolitinde hazırlanan $\text{Zn}/\text{V}_3\text{CrC}_3\text{T}_x$ cihazı 1,15 V çalışma geriliminde yaklaşık dikdörtgen CV eğrileri ve simetrik GCD profilleri sergilemiş, $0,2 \text{ mA cm}^{-2}$ akım yoğunluğunda $397,5 \text{ F g}^{-1}$ kapasitansa ulaşmıştır (Wang vd., 2022).

Sonuç olarak, DTM MXene'ler; ayarlanabilir atomik düzenleri, zengin yüzey kimyaları ve yüksek iletkenlikleri sayesinde klasik MXene'lerin sınırlamalarını önemli ölçüde aşma potansiyeline sahiptir. Özellikle element katkılama, yüzey mühendisliği, elektrolit optimizasyonu ve heteroyapı tasarımı ile desteklenen DTM MXene elektrotlarının, gelecek nesil yüksek enerji ve yüksek güç yoğunluklu süperkapasitörlerin geliştirilmesinde önemli bir rol üstleneceği öngörülmektedir.

3. MATERYAL ve YÖNTEM

3.1. $\text{Ti}_2\text{NbAlC}_2$ MAX Fazının Sentezlenmesi

Literatürde, MAX fazlarının sentezinde kullanılan öncü toz malzemelerin belirli sürelerde bilyalı değirmende homojen şekilde karıştırıldığı bildirilmektedir (Kim vd., 2021; Shuck vd., 2020; Mathis vd., 2021; Hantanasirisakul vd., 2020; Naguib vd., 2014). Bu işlem sırasında, karışımın homojenliğini artırmak ve öğütme verimini iyileştirmek amacıyla yaygın olarak 5, 10 ve 15 mm çaplarında itriya stabilize zirkonya (YSZ, Y_2O_3 ile stabilize edilmiş ZrO_2) bilyeler kullanılmaktadır. Yaptığımız deneylerde öncü tozların homojen olarak karıştırılması amacıyla 5 mm çapında itriya stabilize ZrO_2 bilyeler tercih edilmiş olup, kullanılan bilyeler Şekil 19'da gösterilmiştir.



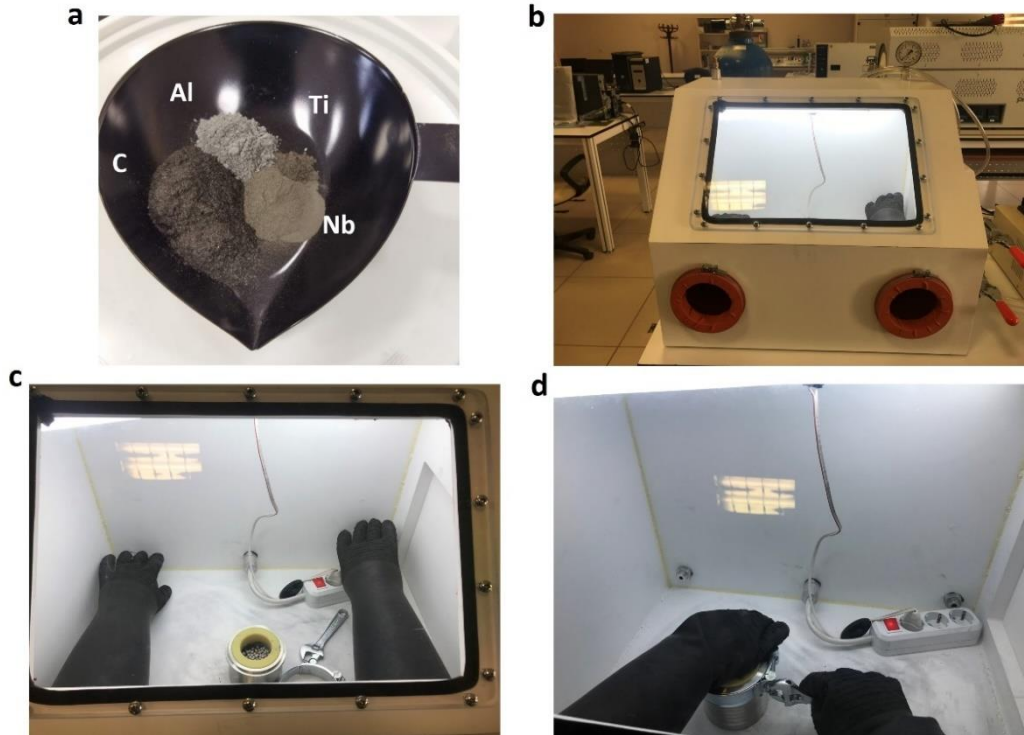
Şekil 19. Toz karıştırma işleminde kullanılan 5 mm çapındaki itriya stabilize zirkonya (YSZ) bilyeler.

Kullanılan bilyalı öğütme sistemine uygun olarak, Şekil 20'de görüldüğü üzere paslanmaz çelikten özel jarlar imal ettirilmiştir. Bilyalı öğütme uygulamalarında jarlar; paslanmaz veya sertleştirilmiş çelik, sinterlenmiş korundum, tungsten karbür, silisyum nitrür ve zirkonyum oksit gibi farklı malzemelerden üretilebilmektedir. Jar malzemesinin seçimi, öğütülen tozların saflığını doğrudan etkileyen önemli bir parametredir. Ticari olarak cihazla birlikte sağlanan standart jarın farklı malzemelerin öğütülmesi sırasında aşınmaya bağlı olarak numunede kontaminasyona neden olabileceği değerlendirildiğinden, bu çalışmada paslanmaz çelik gövde içerisine kestamitten imal edilmiş ayrı bir iç hazne yerleştirilmiştir. Böylece hem olası metal kontaminasyonunun azaltılması hem de öğütme işleminin daha güvenli bir şekilde gerçekleştirilmesi amaçlanmıştır. Bilyalı öğütme işleminde top ağırlığının toz ağırlığına oranı (Ball-to-Powder Ratio, BPR), karıştırma verimini ve öğütme etkinliğini belirleyen en önemli işlem parametrelerinden biridir. Bu çalışmada, Retsch PM 100 bilyalı değirmenin teknik kataloğunda önerilen çalışma koşulları dikkate alınarak BPR değeri 5:1 olarak seçilmiştir (URL-1).



Şekil 20. Bilyalı öğütme işleminde kullanılan paslanmaz çelik dış jar ve kestamit iç hazne.

Şekil 21 (a)'da görüldüğü üzere, öncü tozlar belirlenen stokiyometrik oranlarda tartılmıştır. Tozların karıştırma işlemi sırasında oksitlenmesini önlemek amacıyla tüm hazırlık işlemleri argon atmosferine sahip glove box içerisinde gerçekleştirilmiştir. İlk olarak, glove box içerisindeki oksijen miktarını en aza indirmek amacıyla vakumlama işlemi uygulanmış, ardından ortama yüksek saflıkta argon gazı verilerek inert atmosfer oluşturulmuştur (Şekil 21 (b,c)). Daha sonra tartılan öncü tozlar ile 5 mm çapındaki itriya stabilize zirkonya (YSZ) bilyeler 80 mL hacmindeki jar içerisinde yerleştirilmiş ve jar kapağı yine argon atmosferi altında kapatılarak ortam havasıyla temas etmesi engellenmiştir (Şekil 21 (d)).

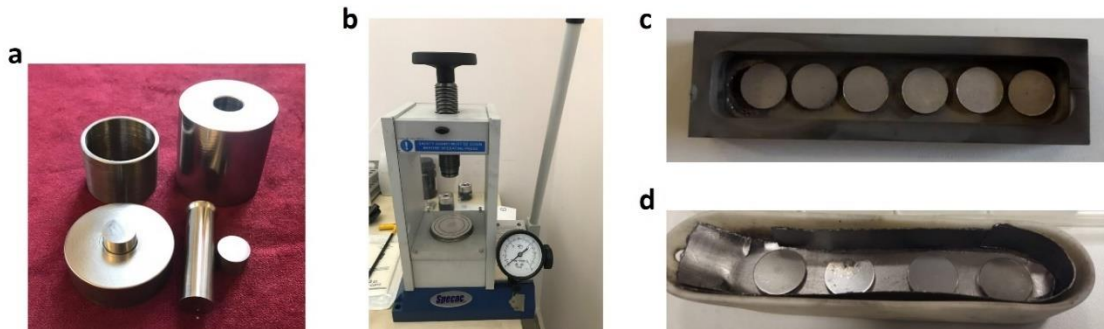
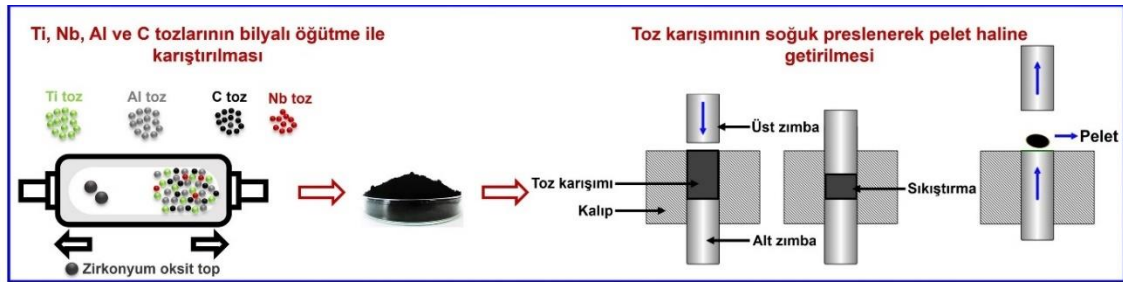


Şekil 21. (a) Stokiyometrik oranlarda tartılan öncü tozlar, (b) argon atmosferine sahip glove box, (c) glove box içerisinde inert atmosferin oluşturulması ve (d) öncü tozlar ile YSZ bilyelerin jar içerisinde yerleştirilerek argon atmosferinde kapatılması.



Şekil 22. Restch PM 100 marka bilyalı öğütme cihazı.

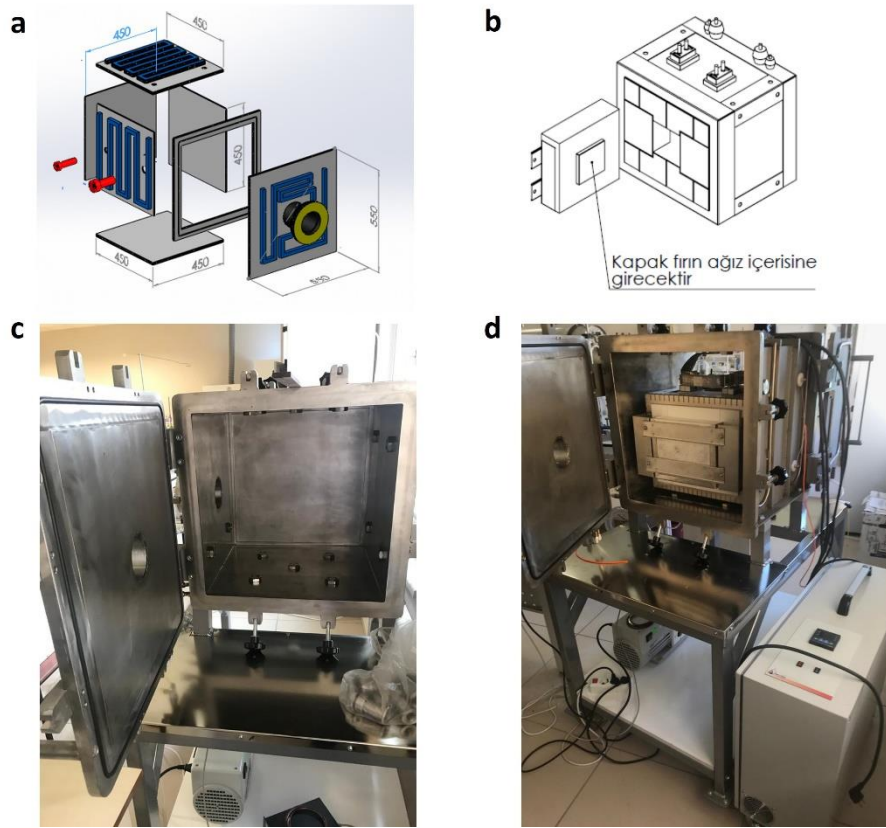
Toz karışımlarının homojen olarak hazırlanabilmesi amacıyla Şekil 22'de gösterilen bilyalı öğütme sistemi kullanılmıştır. MAX fazlarının sentezinde kullanılan elementel veya bileşik öncü tozlar, belirlenen stokiyometrik oranlarda tartıldıktan sonra ayrı ayrı bilyalı değirmende homojen şekilde karıştırılmıştır. Bilyalı öğütme işleminde kullanılan dönme hızı ve karıştırma süresi belirlenirken, literatürde MAX fazlarının sentezine yönelik rapor edilen çalışma koşulları dikkate alınmıştır (Shuck vd., 2020; Kim vd., 2021). Bu doğrultuda, deneysel çalışmalarda dönme hızı 200 rpm, karıştırma süresi ise 18 saat olarak seçilmiştir. Homojen olarak hazırlanan toz karışımları daha sonra 15 MPa basınç altında soğuk presleme işlemine tabi tutularak yaklaşık 1,5 cm çapında, fiziksel bağlarla bir arada tutulan ham peletler (*green body*) elde edilmiştir (Şekil 23).



Şekil 23. MAX fazı sentezinde öncü tozların hazırlanması: şematik olarak bilyalı öğütme ile homojen karıştırılması ve soğuk presleme ile peletlenmesi (üst); deneysel görüntüler: (a) 1,5

cm çapında pres kalıbı (die set), (b) hidrolik pres sistemi, (c) grafit bot içerisinde yerleştirilen peletler ve (d) alümina bot içerisinde yerleştirilen peletler.

Vakumlu sinterleme sistemi için kabin tipi bir fırın tasarlanmıştır. Şekil 24 (b)'de şematik çizimi verilen sistemde $40 \times 40 \times 40$ cm boyutlarında bir kabin fırın esas alınmış, buna uygun olarak $50 \times 50 \times 50$ cm boyutlarında bir vakum odası tasarlanmıştır. Vakum odasının güvenli çalışmasını sağlamak amacıyla duvar ve kapak kalınlıkları standart uygulamalara göre artırılmıştır. Vakum odası içerisine yerleştirilen fırın, vakum ortamına uygun yüksek sıcaklık yalıtım malzemeleri ile izole edilmiş, dış yüzeyler ise su soğutmalı olarak tasarlanmıştır. Ayrıca, fırının kolay yerleştirilebilmesi ve bakım işlemlerinin kolaylaştırılması amacıyla vakum odası iki taraftan kapaklı olarak planlanmıştır.

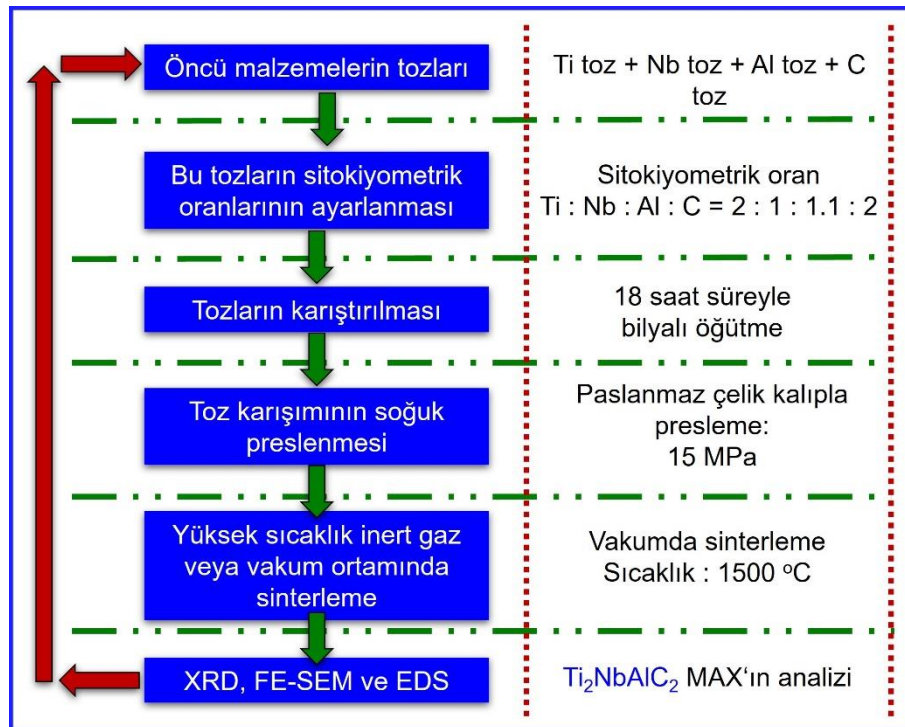


Şekil 24. (a) Vakum odası teknik çizimi, (b) kabin tipi fırını teknik çizimi, (c) vakum odası ve (d) kabin tipi fırın.

Şekil 25'da gösterildiği gibi, pelet haline getirilen numuneler MAX fazlarının sentezlenmesi amacıyla grafit bot içerisine yerleştirilmiştir. Botlar tüp fırın içerisine yerleştirildikten sonra sistem vakuma alınmış, ardından ortama 200 sccm argon gazı verilerek sinterleme işlemi başlatılmıştır. Numuneler, $5^{\circ}\text{C dk}^{-1}$ ısıtma hızıyla hedef sıcaklığa ulaştırılmış ve bu sıcaklıkta 4 saat bekletildikten sonra argon atmosferi altında kontrollü olarak oda sıcaklığına kadar

soğutulmuştur. Sinterleme işlemine ait deneysel basamaklar Şekil 25'da şematik olarak sunulmuştur.

MAX fazlarının sentezinde başlangıç stokiometrisi, sinterleme sıcaklığı, bekletme süresi ve koruyucu atmosfer gibi işlem parametreleri faz oluşumunu doğrudan etkileyen en önemli faktörlerdir. Literatürde, kristalleşmenin belirli bir sıcaklık aralığında gerçekleştiği, bu aralığın altında istenilen MAX fazının tam olarak oluşmadığı, daha yüksek sıcaklıklarda ise ayrışma, tane büyümesi veya istenmeyen ikincil fazların meydana gelebildiği bildirilmiştir (Pang vd., 2010).



Şekil 25. MAX fazlarının sentezinde uygulanan deneysel işlem basamaklarının şematik gösterimi.

Reaksiyon sonrasında elde edilen peletlerin yoğunluğu ve mekanik dayanımı, uygulanan sinterleme parametreleri ile sentezlenen MAX fazının kimyasal bileşimine bağlı olarak değişiklik göstermektedir. Oda sıcaklığına kadar soğutulan sinterlenmiş numuneler daha sonra toz haline getirilmiştir. Bu amaçla, kolay kırılabilen peletler öncelikle agat havanda mekanik olarak öğütülmüş, daha yüksek sertliğe sahip numuneler ise TiN kaplamalı matkap ucu kullanılarak küçük parçalara ayrılmıştır. Elde edilen tozlar, karakterizasyon çalışmalarında homojen parçacık boyutu dağılımı sağlamak amacıyla 400 mesh ($\approx 38 \mu\text{m}$) elekten geçirilmiş ve böylece $38 \mu\text{m}$ 'den daha küçük parçacık boyutuna sahip tozlar elde edilmiştir. Son olarak, sentez sırasında oluşabilecek kalıntı safsızlıkların uzaklaştırılması amacıyla tozlar 1 M HCl

çözeltisi ile yıkanmış, ardından deiyonize su ile nötr pH değerine ulaşınca kadar durulanmış ve 80 °C'de etüvde kurutulmuştur.



Şekil 26. Sinterleme sonrası tozların parçalanması ve elenmesi.

Hem sıralı hem de katı çözelti yapısındaki çift geçiş metalli MXene'lerin oluşum kriterlerinin anlaşılması, bu malzeme ailesinin kristal yapısının ve oluşum mekanizmasının açıklanması açısından büyük önem taşımaktadır (Hong vd., 2020). Bu yapıların elde edilebilmesi için öncelikle uygun kristal yapıya sahip MAX fazlarının başarılı bir şekilde sentezlenmesi gerekmektedir.

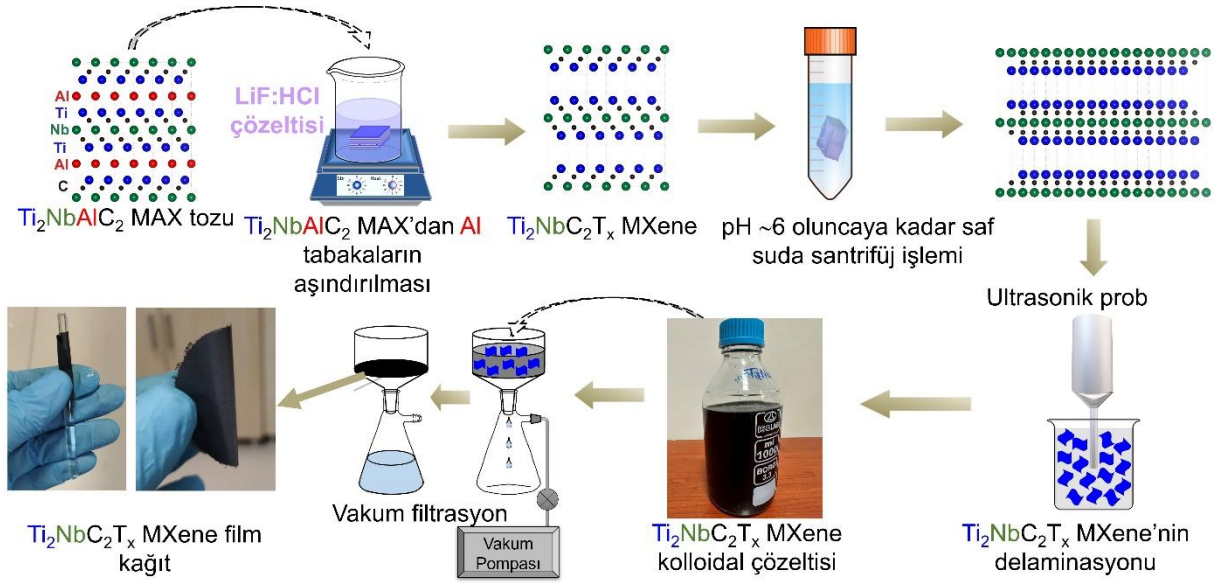
Anasori ve arkadaşları, 2015 yılında gerçekleştirdikleri çalışmada başlangıç bileşimlerini optimize ederek sıralı yapıya sahip $\text{Mo}_2\text{TiAlC}_2$ ve $\text{Mo}_2\text{Ti}_2\text{AlC}_3$ MAX fazlarını başarıyla sentezlemişlerdir (Anasori vd., 2015). Benzer şekilde, Pinto ve arkadaşları $(\text{Mo}_x\text{V}_{1-x})_4\text{AlC}_3$ MAX fazını sentezlemiş ve XRD analizleri ile yapının katı çözelti formunda olduğunu doğrulamışlardır (Pinto vd., 2020). Bu çalışmalar, DTM MXene'lerin elde edilmesinde öncü MAX fazının kristal yapısının belirleyici rol oynadığını göstermektedir.

Tez çalışmalarımızda $\text{Ti}_2\text{NbAlC}_2$ MAX fazının sentez koşullarının belirlenmesinin yanı sıra, katı çözelti yapısına sahip $(\text{Ti}_x\text{Nb}_{1-x})_3\text{AlC}_2$ MAX fazlarının sentezlenmesine yönelik deneyler de gerçekleştirilmiştir. Her bir sentezde hazırlanan öncü toz karışımının toplam kütlesi yaklaşık 10–15 g olup, soğuk presleme işlemi sonrasında yaklaşık 3 g ağırlığında ham pelet elde edilmiştir.

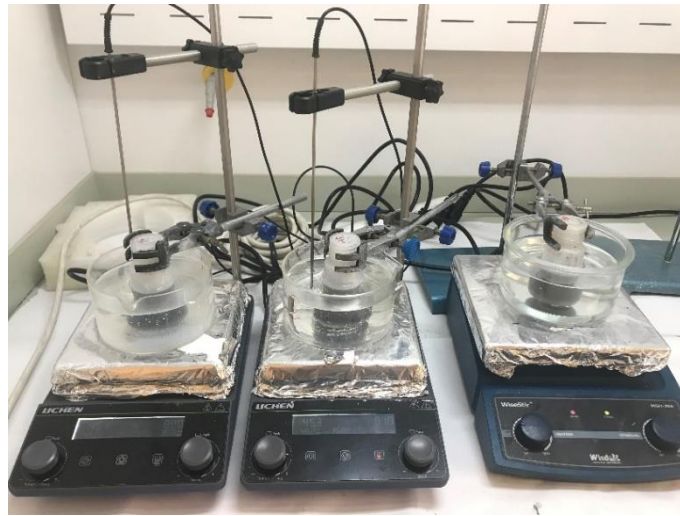
3.2. $\text{Ti}_2\text{NbC}_2\text{T}_x$ MXene Yapısının Sentezlenmesi

Şekil 27'de gösterildiği gibi, $\text{Ti}_2\text{NbC}_2\text{T}_x$ MXene yapısının sentez işlemi belirli deneysel basamaklar izlenerek gerçekleştirilmiştir. İlk aşamada, $\text{Ti}_2\text{NbAlC}_2$ MAX fazındaki Al atomik tabakaları, HCl + LiF içeren sulu asidik çözeltide seçici olarak aşındırılmıştır. Aşındırma çözeltisinin hazırlanmasında 9 M HCl çözeltisi ile 1,8 g LiF kullanılmıştır. Hazırlanan çözelti

içerisine 1 g $\text{Ti}_2\text{NbAlC}_2$ MAX tozu, reaksiyonun kontrollü şekilde gerçekleşmesini sağlamak amacıyla yaklaşık 5 dakika içerisinde yavaşça ilave edilmiştir. Reaksiyon, ağzı kapaklı 50 mL hacmindeki plastik kaplarda gerçekleştirilmiş ve sıcaklığın homojen olarak korunabilmesi amacıyla kaplar su banyosu içerisine yerleştirilerek sıcaklık sürekli olarak termometre ile izlenmiştir (Şekil 28). Kimyasal aşındırma sonrasında elde edilen $\text{Ti}_2\text{NbC}_2\text{T}_x$ MXene, süspansiyonun pH değeri yaklaşık 6–7 oluncaya kadar deiyonize su ile yıkanmıştır. Yıkama işlemi sırasında numuneler, 3500 rpm hızda her çevrimde en az 5 dakika santrifüj edilmiş ((Şekil 29 (a)) ve her yıkama sonrasında üst fazın pH değeri pH metre kullanılarak kontrol edilmiştir ((Şekil 29 (b))).

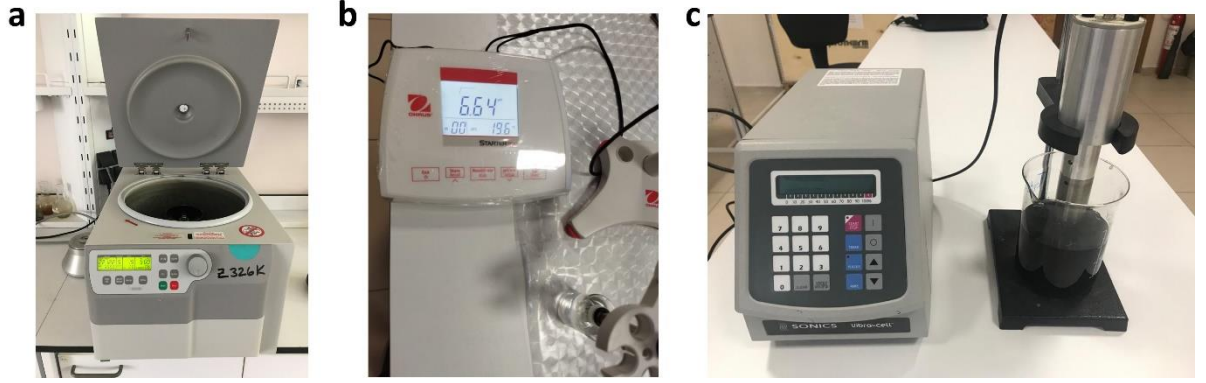


Şekil 27. $\text{Ti}_2\text{NbAlC}_2$ MAX fazından $\text{Ti}_2\text{NbC}_2\text{T}_x$ MXene yapısının elde edilmesi deney aşamaları.

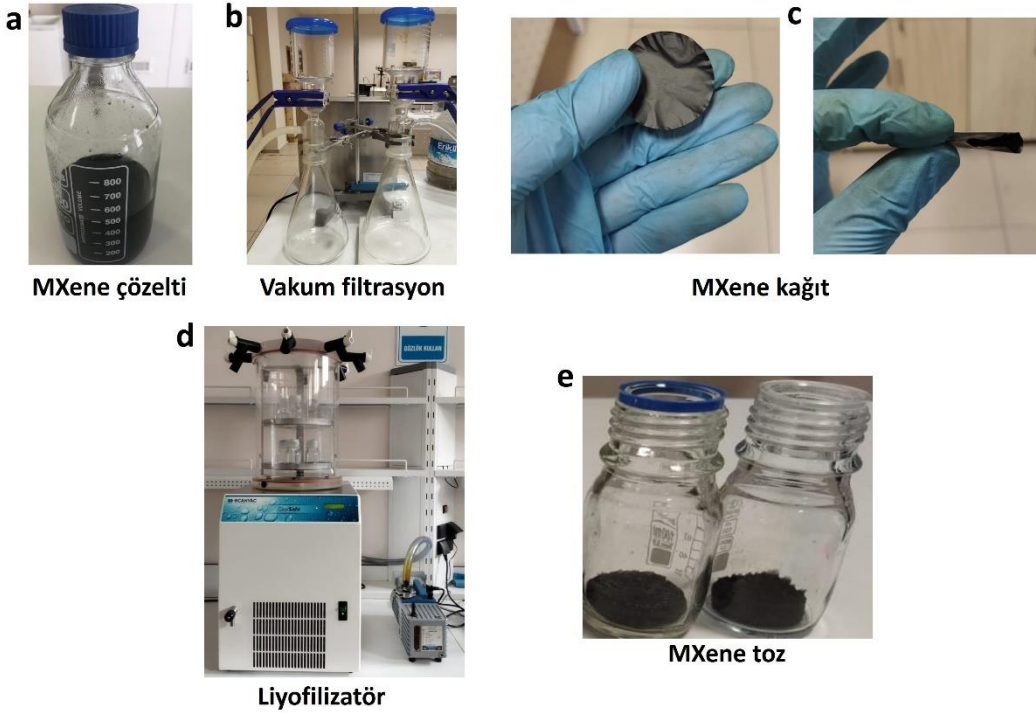


Şekil 28. $\text{Ti}_2\text{NbAlC}_2$ MAX fazı aşındırma işlemi.

Yıkama işleminin ardından MXene tabakalarının ayrıştırılması (delaminasyon) amacıyla numuneler deiyonize su içerisinde ultrasonik prob ile işleme tabi tutulmuş ve daha sonra belirlenen hız ve sürelerde yeniden santrifüj edilmiştir ((Şekil 29 (c)). Bu yöntemde, LiF/HCl sistemi ile açığa çıkan Li^+ iyonları, aşındırma işlemi sırasında MXene katmanları arasına in-situ interkalasyon gerçekleştirerek tabakalar arası mesafeyi artırmakta ve delaminasyon işlemini kolaylaştırmaktadır. Ayrıca, bu yöntem yüksek derişimli HF kullanımını gerektirmediğinden daha güvenli ve yaygın olarak tercih edilen bir sentez yaklaşımıdır.



Şekil 29. (a) Santrifüj cihazı, (b) pH metre ve (c) Ultrasonik prob.



Şekil 30. MXene yapısının kâğıt ve toz halinde elde edilmesi.

Ultrasonik işlem sonrasında elde edilen delamine $\text{Ti}_2\text{NbC}_2\text{T}_x$ MXene süspansiyonu Şekil 30 (a)'da gösterilmektedir. Süspansiyonun serbest duran MXene filmi elde edilebilmesi amacıyla, Cergard 3501 membran kullanılarak vakum filtrasyon yöntemi uygulanmış ve Şekil 30 (b,c)'de

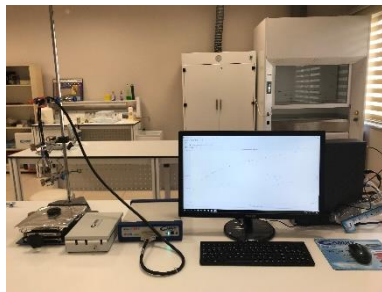
gösterilen MXene kâğıdı hazırlanmıştır. Toz formunda MXene elde etmek amacıyla ise süspansiyon öncelikle $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de bir gece boyunca dondurulmuş, ardından Şekil 30 (d)'de verilen liyofilizatörde yaklaşık 8–10 saat kurutulmuştur. Liyofilizasyon işlemi sonunda Şekil 30 (e)'de gösterilen $\text{Ti}_2\text{NbC}_2\text{T}_x$ MXene tozu elde edilmiştir.

3.3. Yapısal ve Morfolojik Analizler

Deneylerde sentezlenen numunelerin kristal yapıları X-ışını kırınımı (PANalytical Empyrean, $\text{Cu-K}\alpha$, $\lambda=1.54060\text{ \AA}$) ile karakterize edilirken morfolojileri, alan etkili taramalı elektron mikroskobu (FESEM, FEI Quanta 450 FEG), geçirimli elektron mikroskobu (TEM, FEI Tecnai) ve mikro Raman spektrometre (WITec alpha300R, $\lambda=532\text{ nm}$) ile analiz edilmiştir. Kompozit yapının kimyasal bileşimini belirlemek için enerji dağılımlı X-ışını fotoelektron spektroskopisi (SPECS-Flex, $\text{Al-K}\alpha$) ve FESEM cihazında yer alan EDS (EDAX, AMETEK Materials Analysis Division) kullanılmıştır. Numunelerin özgül yüzey alanı ve gözenek özellikleri ise Brunauer–Emmett–Teller (BET) yöntemi kullanılarak yüzey alanı analiz cihazında (Micromeritics 3Flex) belirlenmiştir. Yüksek çözünürlüklü transmisyon elektron mikroskobu (HRTEM) görüntüleri FEI TALOS F200S'den 200kV hızlanma voltajında elde edilmiştir.

3.4. Elektrokimyasal Analizler

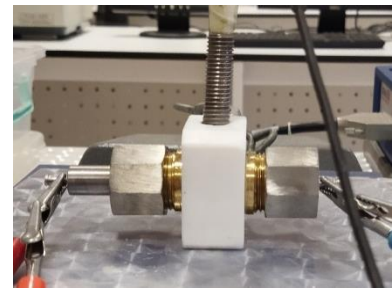
MXene elektrotların süperkapasitör ölçümleri laboratuvarımızda bulunan Gamry Gamry Interface 1010E potansiyostat/galvanostat cihazları aracılığıyla yapılmıştır. MXene elektrotların voltaj aralıkları, kapasitansları ve elektrokimyasal kararlılıkları swagelok üç elektrotlu test hücresinde belirlenirken SC aygıt performansları (enerji ve güç yoğunluğu gibi) iki elektrotlu test hücresinde belirlenmiştir (Şekil 31).



Gamry Interface 1010E



İki elektrotlu test hücresi



Üç elektrotlu test hücresi

Şekil 31. Potansiyostat / galvanostat cihazı ile iki ve üç elektrotlu test hücrelerinin gösterimi.

Elektrotun gravimetrik (C_s) spesifik kapasitansları, galvanostatik şarj-deşarj (GCD) ölçümü vasıtasıyla aşağıdaki denklem yardımıyla hesaplanmıştır.

$$\text{Gravimetrik Kapasitans; } C_s = \frac{I \times \Delta t}{m \times \Delta V}$$

Burada, C_s ($F g^{-1}$); gravimetrik spesifik kapasitans, (I); sabitdeşarj akımı (Amper), t (s);deşarj süresi, V (V); potansiyel aralık ve m (g); elektrotta bulunan elektroaktif malzemenin kütlesidir. Elektrotların farklı tarama hızlarında ($mV s^{-1}$) gerçekleştirilecek olan döngüsel voltametri (CV) ölçümleri ve farklı akım yoğunluklarında ($A g^{-1}$) gerçekleştirilecek olan galvanostatik şarj-deşarj (GCD) ölçümleri belirli bir potansiyel aralığında (elektrolitin potansiyel aralığına bağlı olarak) alınırken elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) ölçümleri ise 100 kHz ile 10 mHz frekans aralığında alınmıştır.

Günümüzde ticari EDL kapasitörlerde en çok kullanılan malzeme aktif karbondur (AC). Çünkü aktif karbon kolay üretilebilirliği ve bulunabilirliğinin yanı sıra oldukça yüksek yüzey alanına ($\sim 1000-3000 m^2 g^{-1}$), yüksek kapasitansa ve yüksek iletkenliğe sahip bir malzemedir.



Şekil 32. Kâğıt formunda aktif karbon elektrot.

Sulu elektrolitlerde 1-1.2 V potansiyel aralığında çalışan aktif karbon organik elektrolitlerde ise 2.5-2.7 V aralığında çalışmaktadır (Borenstien vd., 2013). İki elektrotlu ASC (asimetrik süperkapasitör) yapılarında karşıt elektrot görevi görecek olan aktif karbon (AC), ve politetrafloroetilen (%60 PTFE:H₂O) ile ağırlıkça 95:5 oranlarında iyice karıştırıldıktan sonra 80°C'de 12 saat kurutularak kâğıt formunda elde edilmiştir (Şekil 32).

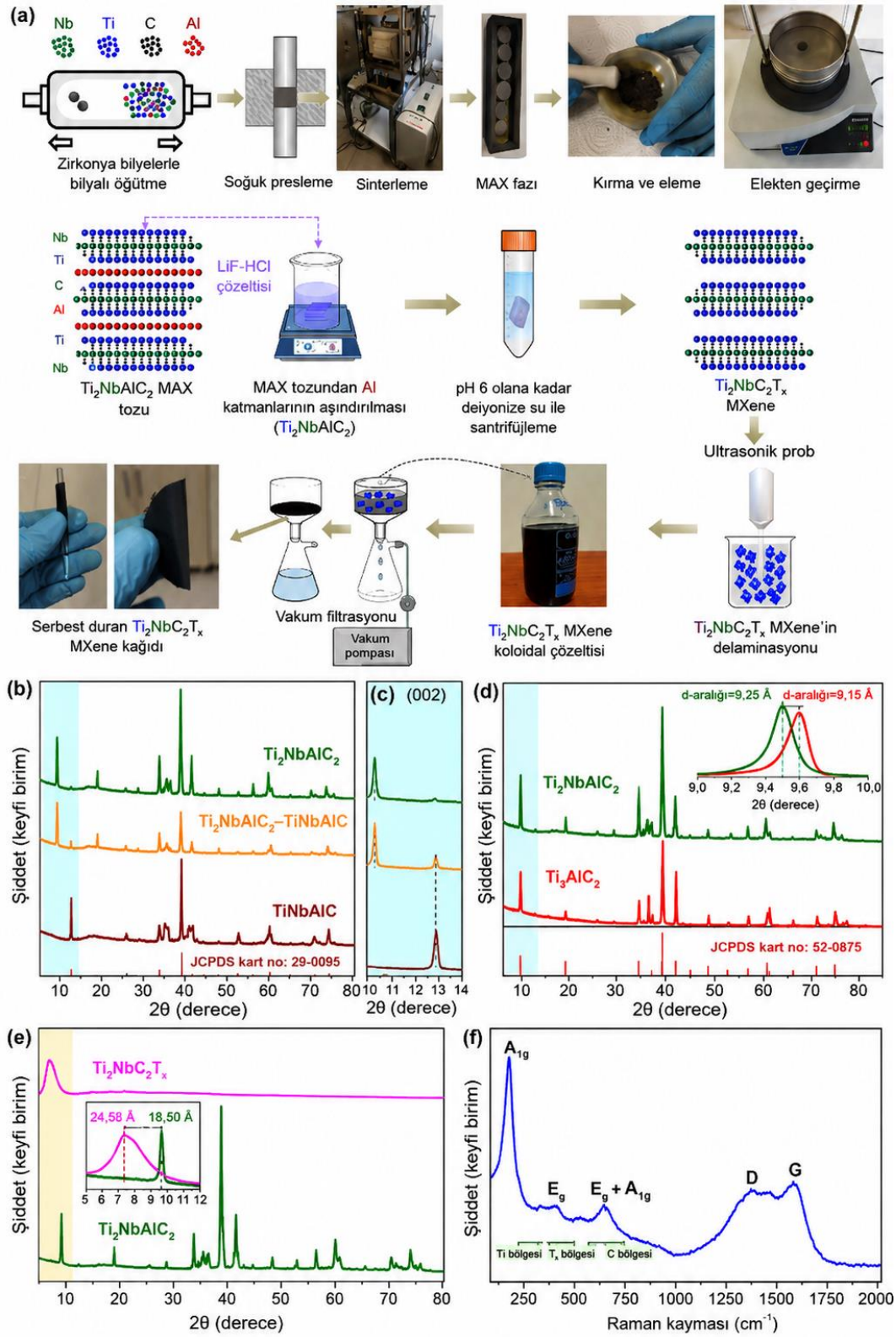
4. ARAŞTIRMA BULGULARI

4.1. $\text{Ti}_2\text{NbAlC}_2$ MAX ve $\text{Ti}_2\text{NbC}_2\text{T}_x$ MXene'nin yapısal ve morfolojik analizleri

Şekil 33 (a)'da, serbest duran $\text{Ti}_2\text{NbC}_2\text{T}_x$ MXene kağıdının sentezinde uygulanan deneysel işlemlerin şematik gösterimini sunmaktadır. $\text{Ti}_2\text{NbC}_2\text{T}_x$ MXene, $\text{Ti}_2\text{NbAlC}_2$ MAX tozundaki Al katmanlarının LiF:HCl çözeltisinde 96 saat boyunca seçici olarak aşındırılmasıyla elde edilmiştir. Elektrotlar ise aşındırma ve delaminasyon işlemlerinin ardından elde edilen kolloidal çözeltiden hazırlanmıştır.

$\text{Ti}_2\text{NbAlC}_2$ ve TiNbAlC MAX fazlarına ait XRD desenleri Şekil 33 (b)'de verilmiştir. XRD analizi, atomik dizilişlerin belirlenmesinde etkili bir karakterizasyon yöntemi olarak kullanılmış ve yapıların Çift Geçiş Metalli (Double Transition Metal, DTM) MAX fazı öncülerinden türeyen sıralı veya katı çözelti yapıda olup olmadığı değerlendirilmiştir. JCPDS kart No. 52-0875'e göre $\text{Ti}_2\text{NbAlC}_2$ MAX fazı, Ti_3AlC_2 MAX fazına benzer kırınım desenleri sergilemektedir. Benzer şekilde, JCPDS kart No. 29-0095, TiNbAlC MAX fazının Ti_2AlC MAX fazına benzer kırınım desenlerine sahip olduğunu göstermektedir. Genel olarak MAX fazlarının (002) kristal düzlemine ait karakteristik kırınım tepesi, 312 fazları için yaklaşık 9–10°, 211 fazları için ise yaklaşık 12–13° civarında gözlenmektedir (Shekhirev vd, 2021).

Ağırlıkça %50 $\text{Ti}_2\text{NbAlC}_2$ ve %50 TiNbAlC MAX tozlarından oluşan karışımın XRD analizinde, 9.6° ve 12.9° konumlarında karakteristik kırınım tepeleri gözlenmiş ve herhangi bir tepe kayması tespit edilmemiştir. Bu durum, sıralı atomik yapının oluştuğunu doğrulamaktadır (Şekil 33 (c)) (Liu vd., 2023). 312 kristal yapısına sahip $\text{Ti}_2\text{NbAlC}_2$ MAX fazı, Ti_3AlC_2 MAX fazına benzer kırınım desenleri göstermektedir (Şekil 33 (d)). Bununla birlikte, $\text{Ti}_2\text{NbAlC}_2$ MAX fazına ait (002) kırınım tepesi, Ti_3AlC_2 MAX fazına göre hafifçe daha düşük 2 θ açısına kaymıştır. Bu değişim, Ti atomlarına kıyasla daha büyük atomik yarıçapa sahip Nb atomlarının yapıya katılması sonucunda katmanlar arası mesafenin (d-aralığı) 9.15 Å'dan 9.25 Å'ya artmasıyla ilişkilendirilmektedir (Şekil 33 (d), ek grafik). Son yıllarda $\text{Cr}_2\text{TiAlC}_2$ (Hantanasirisakul vd., 2020) Ti_2VAlC_2 (Liu vd., 2023) ve $\text{Mo}_2\text{TiAlC}_2$ (Anasori vd., 2015) gibi diğer MAX fazları üzerinde gerçekleştirilen çalışmalar da M atomlarının sıralı dizildiğini göstermekte olup, $\text{Ti}_2\text{NbAlC}_2$ MAX fazının da 2Ti:1Nb oranına sahip sıralı atomik yapıya sahip olduğunu desteklemektedir.



Şekil 33. (a) $\text{Ti}_2\text{NbAlC}_2$, TiNbAlC ve MAX faz tozlarının karışımının XRD desenleri (ortadaki desen, ağırlıkça %50:50), (b) MAX fazlarının (002) piklerinin yakından görünümü, (c) $\text{Ti}_2\text{NbAlC}_2$ ve Ti_3AlC_2 MAX fazlarının XRD desenleri (iç desen d-örgü sabiti kaymasıdır), (d) $\text{Ti}_2\text{NbAlC}_2$ MAX'ın XRD desenleri ile $\text{Ti}_2\text{NbC}_2\text{T}_x$ MXene kâğıt elektrotunun karşılaştırılması (iç kısım (002) kristal düzleminin tepe kaymasıdır), (e) $\text{Ti}_2\text{NbC}_2\text{T}_x$ MXene'nin Raman spektrumu.

XRD, çift geçiş metali (DTM) MAX faz öncü malzemelerinden oluşan atomik düzenlemeyi (sıralı veya katı bir çözelti) tanımlamak için yararlı bir tekniktir. 52-0875 numaralı JCPDS kartına göre Ti_2NbAlC_2 MAX fazı, Ti_3AlC_2 MAX fazı ile aynı kırınım modellerini sergilerken, 29-0095 numaralı JCPDS kartına göre $TiNbAlC$ MAX fazı ayrıca Ti_2AlC ile aynı kırınım modellerini sergilemektedir. Genel olarak, MAX fazlarının (002) kristal düzlemi, 312 fazında $9-10^\circ$ civarında bir karakteristik pike sahipken, 211 fazında $12-13^\circ$ civarında bir karakteristik pike sahiptir (Shekhirev vd, 2021).

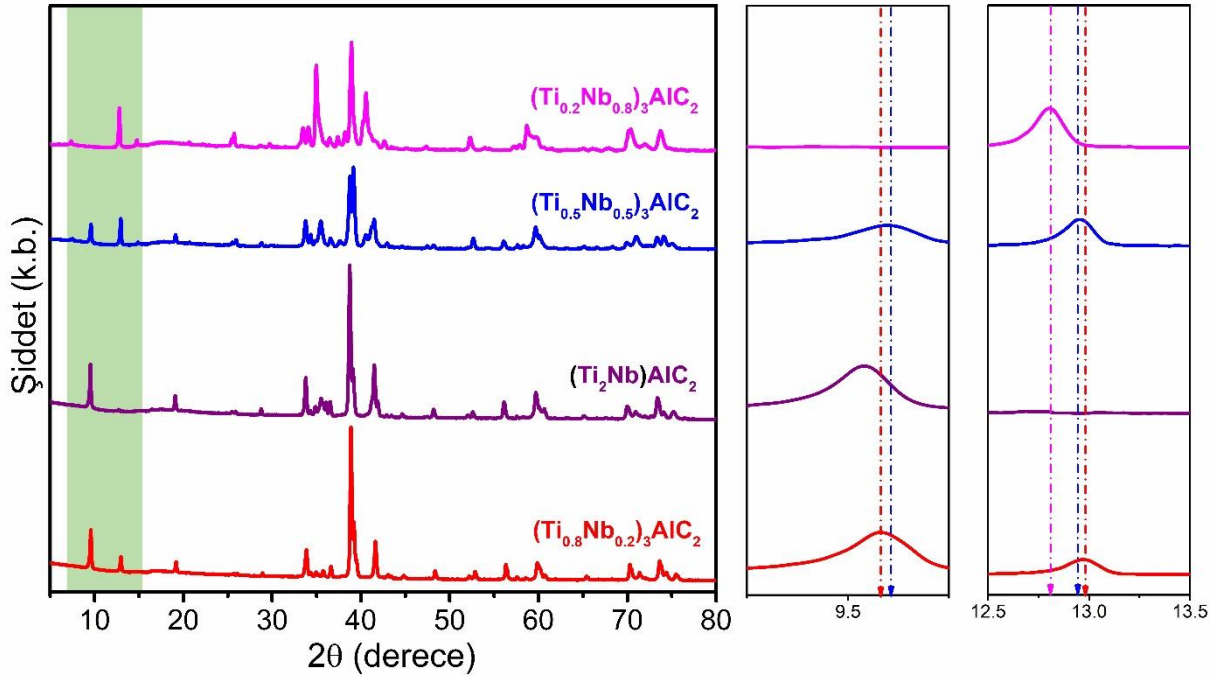
Ti_2NbAlC_2 MAX fazı ile $Ti_2NbC_2T_x$ MXene'e ait XRD desenleri Şekil 33 (e)'de sunulmuştur. MXene örneğinde yaklaşık 7° civarında gözlenen geniş kırınım tepesi, aşındırma ve delaminasyon işlemleri sonrasında (002) kırınım düzleminin daha düşük 2θ açısına kaydığını göstermektedir. Bu kayma, c örgü parametresinin (c lattice parameter, c-LP) arttığını ve buna bağlı olarak katmanlar arası mesafenin genişlediğini ortaya koymaktadır. Hesaplamalara göre $Ti_2NbC_2T_x$ MXene'in c örgü parametresi 24.56 Å değerine ulaşırken, Ti_2NbAlC_2 MAX fazında bu değer 18.50 Å olarak belirlenmiştir. $Ti_2NbC_2T_x$ MXene'in hekzagonal kristal yapısındaki (002) düzlemine ait c örgü parametresi aşağıdaki denklem kullanılarak hesaplanmıştır (Hu vd., 2019).

$$\frac{1}{d^2} = \frac{4}{3} \left(\frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} \right) + \frac{l^2}{c^2} \Rightarrow h = 0, k = 0, l = 2$$

Aşındırma sonrasında c-LP'de benzer kaymalar $Ti_3C_2T_x$ gibi diğer MXene'lerde de meydana gelmektedir (Shan vd., 2019; Deysher vd., 2019). Aşındırma işlemleri sonrasında $Ti_2NbC_2T_x$ MXene'nin XRD kırınım deseninde oksit veya karbür gibi başka hiçbir safsızlık gözlenmemiştir.

$Ti_2NbC_2T_x$ MXene'e ait Raman spektrumu Şekil 33 (f)'de verilmiş olup, belirli titreşim frekanslarında Raman aktif fonon modlarına karşılık gelen karakteristik pikler açıkça gözlenmektedir. Yaklaşık 150 cm^{-1} 'de bulunan A_{1g} piki, titanyum ve karbon atomlarının katmanlar arası (out-of-plane) titreşimlerine karşılık gelirken, 380 cm^{-1} 'de gözlenen E_g piki ise bu atomların katman içi (in-plane) titreşimlerini temsil etmektedir (Berger vd., 2023; Sarycheva & Gogotsi 2020). MXene yüzeyindeki fonksiyonel grupların (T_x) varlığı, kristal örgü yapısını etkileyerek Raman spektrumunda pik konumlarında kaymalara ve titreşim modlarında değişimlere neden olabilmektedir. Özellikle 614 cm^{-1} civarında gözlenen pik, karbon atomlarının E_g (katman içi) ve A_{1g} (katmanlar arası) titreşim modları ile ilişkilendirilmektedir (Sarycheva & Gogotsi 2020). Bunun yanı sıra, yaklaşık 1340 cm^{-1} ve 1580 cm^{-1} 'de gözlenen iki

geniş pik, sırasıyla karbon yapılarına özgü D ve G bantlarını temsil etmektedir. D bandı, sp^3 hibritleşmiş karbon atomlarındaki kusurları ve yapısal düzensizlikleri gösterirken, G bandı ise sp^2 hibritleşmiş karbon atomlarının düzlemsel titreşimleri ile ilişkilidir. Gözlenen bu kusurların, aşındırma işlemi sırasında meydana gelen oksidasyon nedeniyle karbon tabakalarının kısmen bozunmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Önceki çalışmalar, aşındırma sürecinde gerçekleşen oksidasyonun amorf karbon oluşumuna katkıda bulunduğunu ve bunun Raman spektrumunda D bandı şiddetindeki artış ile kendini gösterdiğini ortaya koymuştur. Ayrıca, XPS analizleriyle doğrulanan oksijen fonksiyonel grupları içeren karbon türlerinin varlığı, oksidasyona bağlı yapısal değişimlerin meydana geldiğini desteklemektedir (Sarycheva & Gogotsi 2020).

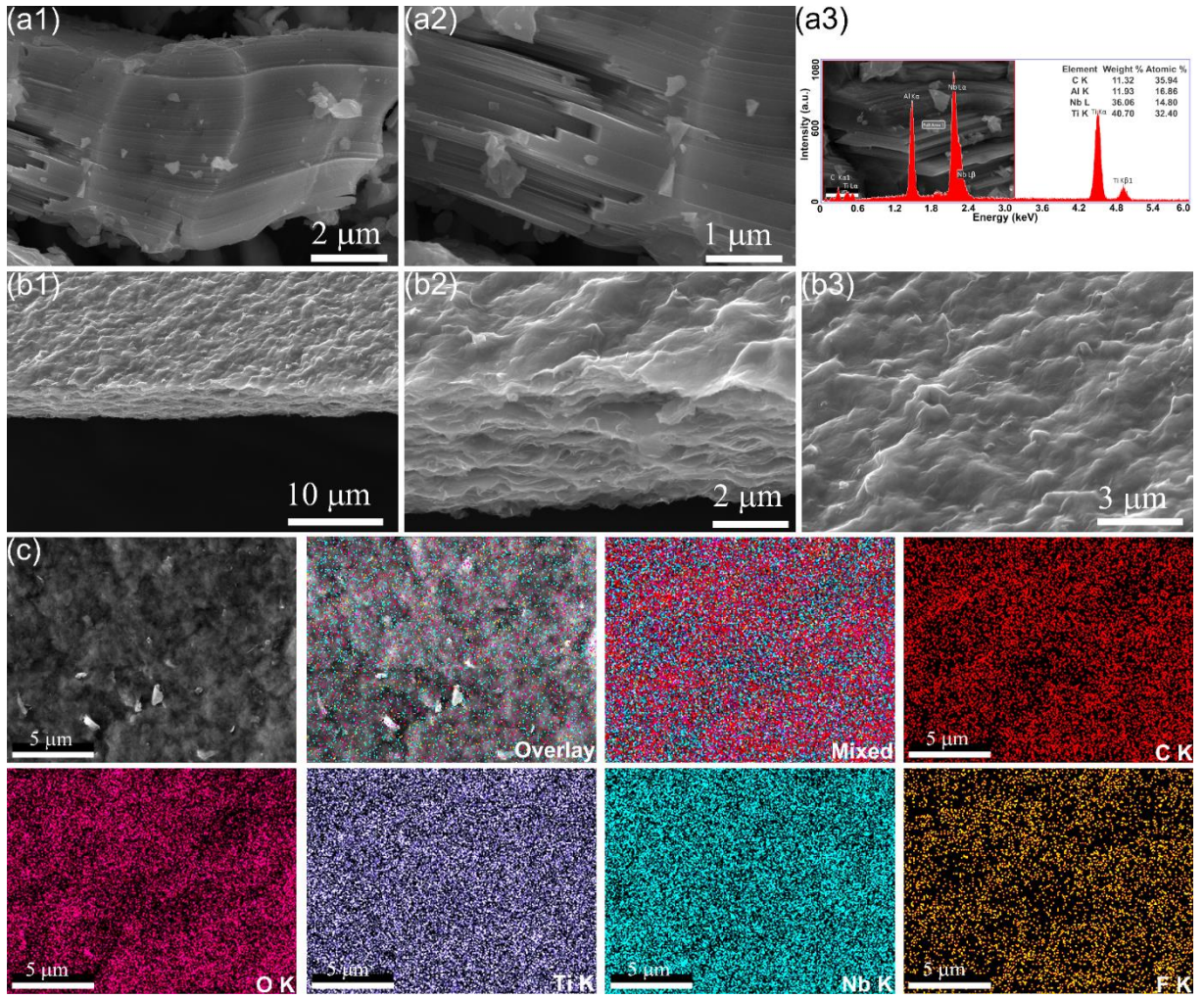


Şekil 34. Katı çözelti yapısındaki $(Ti_{0.8}Nb_{0.2})_3AlC_2$, $(Ti_{0.5}Nb_{0.5})_3AlC_2$ ve $(Ti_{0.2}Nb_{0.8})_3AlC_2$ MAX fazlarının XRD ölçüm sonuçları.

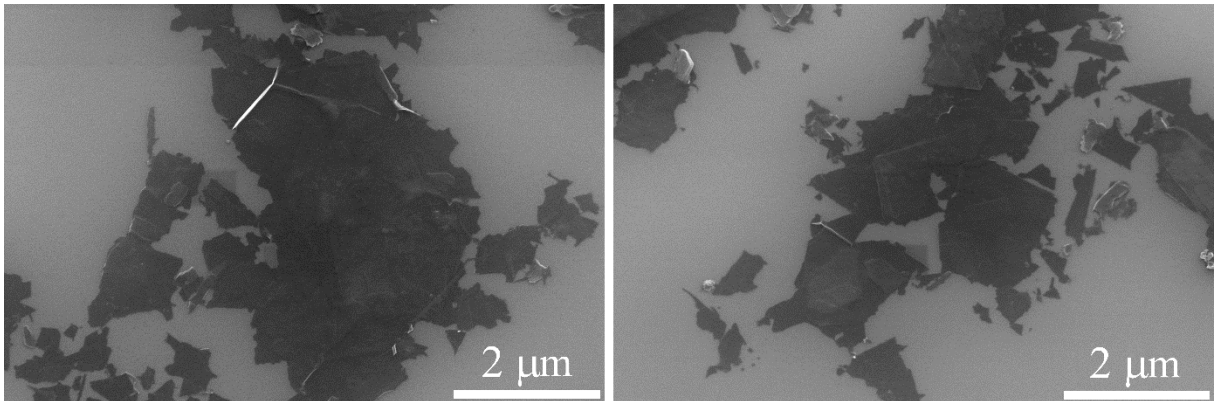
Ti_2NbAlC_2 MAX fazının sıralı atomik yapısını doğrulamak amacıyla, katı çözelti (solid-solution) yapısına sahip $(Ti_{1-x}Nb_x)_3AlC_2$ MAX fazları da sentezlenmiştir. Elde edilen $(Ti_{1-x}Nb_x)_3AlC_2$ MAX fazlarına ait XRD desenleri Şekil 34'de sunulmaktadır. Literatürde $(V,Cr)_3AlC_2$, $(V,Cr)_4AlC_3$ ve $(Ti,Nb)_5AlC_4$ gibi katı çözelti yapısına sahip çeşitli MAX fazları rapor edilmiştir (Nemani vd., 2021). Bu yapılarda farklı geçiş metalleri, M kristalografik konumlarını rastgele paylaşmakta olup belirli bir atomik sıralanma göstermemektedir. Geçiş metallerinin atomik yarıçaplarındaki farklılıklar nedeniyle katı çözelti yapılarında örgü parametreleri değişebilmekte ve buna bağlı olarak XRD piklerinde kaymalar meydana

gelebilmektedir. Buna karşın, Ti_2NbAlC_2 MAX fazı sıralı çift geçiş metalli MAX fazı olup, Ti ve Nb atomları kristal örgü içerisinde belirli M katmanlarında sıralı olarak yer almaktadır. Bu durum, Şekil 34'de gösterilen XRD sonuçlarında karakteristik kırınım piklerinin katı çözelti örneklerinden farklı olarak belirli açılarda korunmasıyla doğrulanmaktadır. Katı çözelti yapılarında ise Ti:Nb oranındaki değişime bağlı olarak örgü parametreleri değiştiğinden, özellikle (002) kırınım düzlemine ait pikte belirgin kaymalar gözlenmektedir. Buna rağmen genel kırınım deseni M_3AX_2 kristal yapısına özgü karakterini korumaktadır. Sinterleme sonrasında elde edilen katı çözelti örnekleri incelendiğinde, $(Ti_{0.8}Nb_{0.2})_3AlC_2$ MAX fazının, $(Ti_{0.2}Nb_{0.8})_3AlC_2$ MAX fazına kıyasla daha kararlı olduğu görülmektedir. Sonuç olarak, M konumlarında atomların sıralı biçimde sıralandığı Ti_2NbAlC_2 MAX fazının, rastgele atom dağılımına sahip katı çözelti yapılarına göre farklı kristalografik ve fiziksel özellikler sergilemesi beklenmektedir.

Şekil 35 (a1–a2), aşındırma işlemi öncesindeki Ti_2NbAlC_2 MAX tozlarına ait FESEM görüntülerini göstermektedir. Şekil 37 (a,b) incelendiğinde, parçacık boyutlarının 40 μm 'nin altında olduğu ve tozların karakteristik tabakalı (lamelli) bir yapıya sahip olduğu görülmektedir. Şekil 35 (a3)'te verilen EDS analizi, Ti_2NbAlC_2 MAX fazında titanyum (Ti), niyobyum (Nb), alüminyum (Al) ve karbon (C) elementlerinin bulunduğunu, ayrıca herhangi bir safsızlık fazının tespit edilmediğini doğrulamaktadır. Ti, Nb, Al ve C elementlerinin atomik yüzdeleri sırasıyla %32,4, %14,8, %16,7 ve %35,9 olarak belirlenmiş olup, yaklaşık 2:1:1:2 atomik oranı elde edilmiştir. Bu oran, Ti_2NbAlC_2 MAX fazının stokiyometrik bileşimi ile uyumludur. Kimyasal aşındırma işlemi sonrasında, delaminasyon öncesindeki $Ti_2NbC_2T_x$ MXene yapısı karakteristik akordiyon benzeri morfoloji sergilemektedir. Bu yapı, Şekil 37 (c, d)'de verilen FESEM görüntülerinde açıkça görülmektedir. Görüntüler, MXene tabakalarının katmanlı, kırışık ve gevşek şekilde istiflendiğini göstermektedir. Bu morfoloji, A katmanındaki Al atomlarının başarıyla uzaklaştırıldığını ve buna karşın MXene'in 2B tabakalı yapısının korunduğunu göstermektedir. Akordiyon benzeri bu yapı, çözücü veya iyonların katmanlar arasına kolaylıkla nüfuz etmesini sağlayarak sonraki delaminasyon sürecini kolaylaştırmakta ve sonuçta az katmanlı veya tek katmanlı MXene tabakalarının elde edilmesine olanak sağlamaktadır. Şekil 36 (a, b)'de görüldüğü gibi, MXene'e özgü tabakalı ve levha benzeri morfoloji başarılı bir şekilde elde edilmiş olup, bu durum $Ti_2NbC_2T_x$ MXene'in başarılı biçimde eksfoliye edildiğini doğrulamaktadır. Elde edilen nanotabakaların yanal boyutları birkaç yüz nanometreden birkaç mikrometreye kadar değişmekte olup, farklı büyüklüklerde tabakaların oluştuğunu göstermektedir.

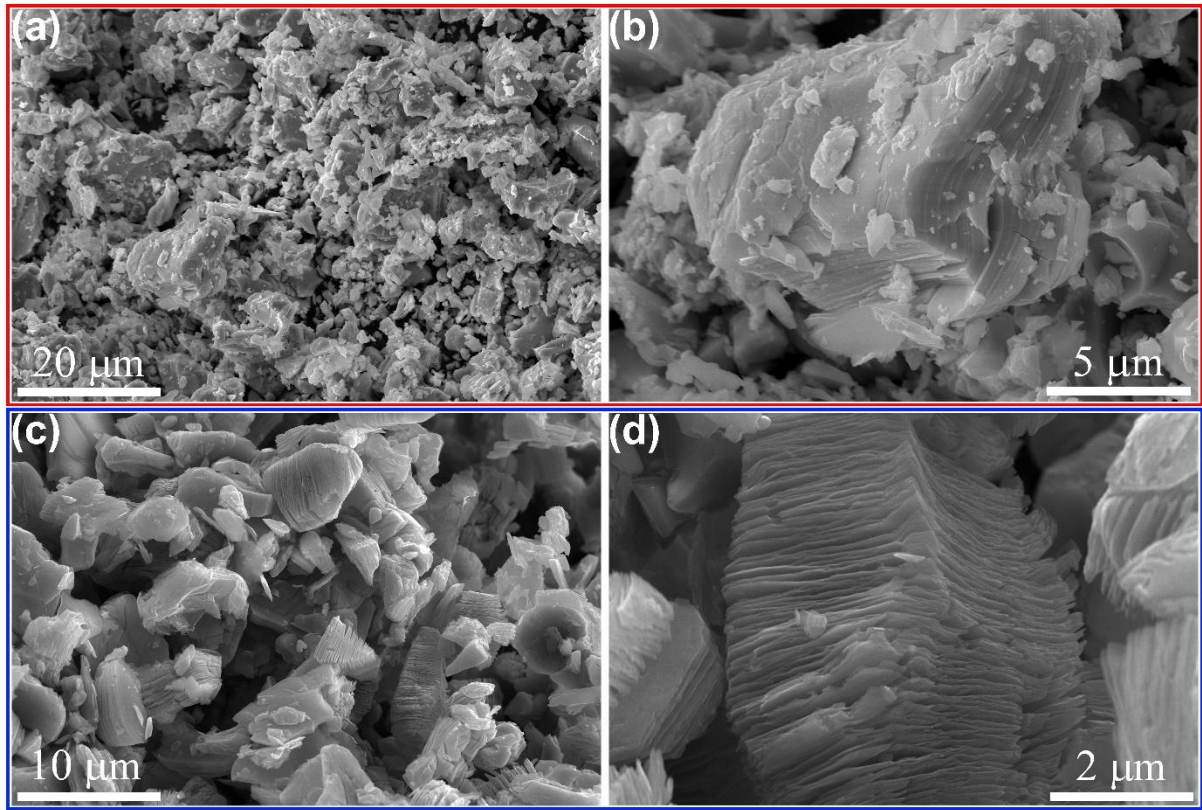


Şekil 35. (a1–a2) $\text{Ti}_2\text{NbAlC}_2$ MAX tozlarının tabakalı yapısını gösteren FESEM görüntüleri; (a3) $\text{Ti}_2\text{NbAlC}_2$ MAX tozlarının elementel bileşimini doğrulayan EDS analizi. (b1–b3) Serbest duran $\text{Ti}_2\text{NbC}_2\text{T}_x$ MXene ince filminin homojen morfolojisini ve tabakalı yapısını gösteren FESEM görüntüleri. (c) Sentezlenen $\text{Ti}_2\text{NbC}_2\text{T}_x$ MXene'e ait C, O, Ti, Nb ve F elementlerinin homojen dağılımını gösteren elementel haritalama görüntüleri.



Şekil 36. $\text{Ti}_2\text{NbC}_2\text{T}_x$ MXene nano tabakalarına ait FESEM görüntüleri.

Şekil 35 (b1–b3), $Ti_2NbC_2T_x$ MXene pullarının vakum filtrasyonu ile hazırlanan serbest duran ince film elektroduna ait üstten görünüm ve kesit FESEM görüntülerini göstermektedir. Hazırlanan elektrodun kalınlığının yaklaşık 3–5 μm olduğu belirlenmiştir. Ayrıca, Şekil 38'de vakum filtrasyonu ile elde edilen $Ti_2NbC_2T_x$ MXene elektrodunun herhangi bir yapısal hasar oluşmaksızın kolayca bükülebildiği görülmekte olup, bu durum elektrodun yüksek mekanik esnekliğe sahip olduğunu göstermektedir.

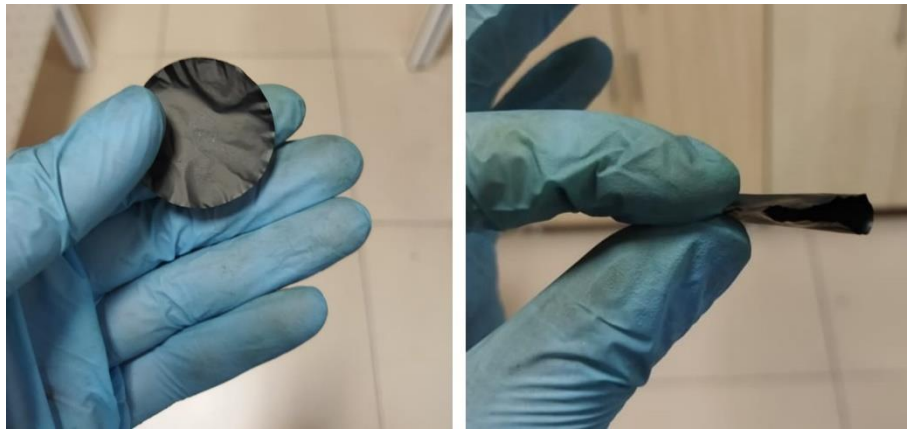


Şekil 37. (a, b) Ti_2NbAlC_2 MAX fazı tozlarına ait FESEM görüntüleri ve (c, d) $Ti_2NbC_2T_x$ MXene'e ait FESEM görüntüleri.

$Ti_2NbC_2T_x$ MXene'e ait elementel haritalama sonuçları ((Şekil 35 (c)), Ti, Nb, O, F ve C elementlerinin yapı içerisinde homojen olarak dağıldığını göstermektedir. Ayrıca, artık Al elementine rastlanmaması, sentez sırasında Al katmanlarının tamamen uzaklaştırıldığını doğrulamaktadır. Ti (%31) ve Nb (%26) elementlerinin yüksek oranlarda bulunması, MXene'in metalik karakterini ve yapısal bütünlüğünü koruduğunu göstermektedir. Yaklaşık %23 oranındaki oksijen içeriği, yüzey oksidasyonu veya sulu ortamda gerçekleştirilen delaminasyon işlemi sırasında yüzeye bağlanan oksijenli fonksiyonel gruplardan kaynaklanmaktadır. Yaklaşık %9 oranındaki karbon, başlangıç MAX fazından gelmektedir. Yaklaşık %4 oranındaki flor ise HF veya benzeri florlu aşındırıcı türlerle gerçekleştirilen kimyasal aşındırma sırasında yüzeye bağlanan florlu fonksiyonel grupları temsil etmektedir. Bu sonuçlar,

karakteristik yüzey fonksiyonel gruplarına sahip $Ti_2NbC_2T_x$ MXene yapısının başarıyla sentezlendiğini doğrulamaktadır.

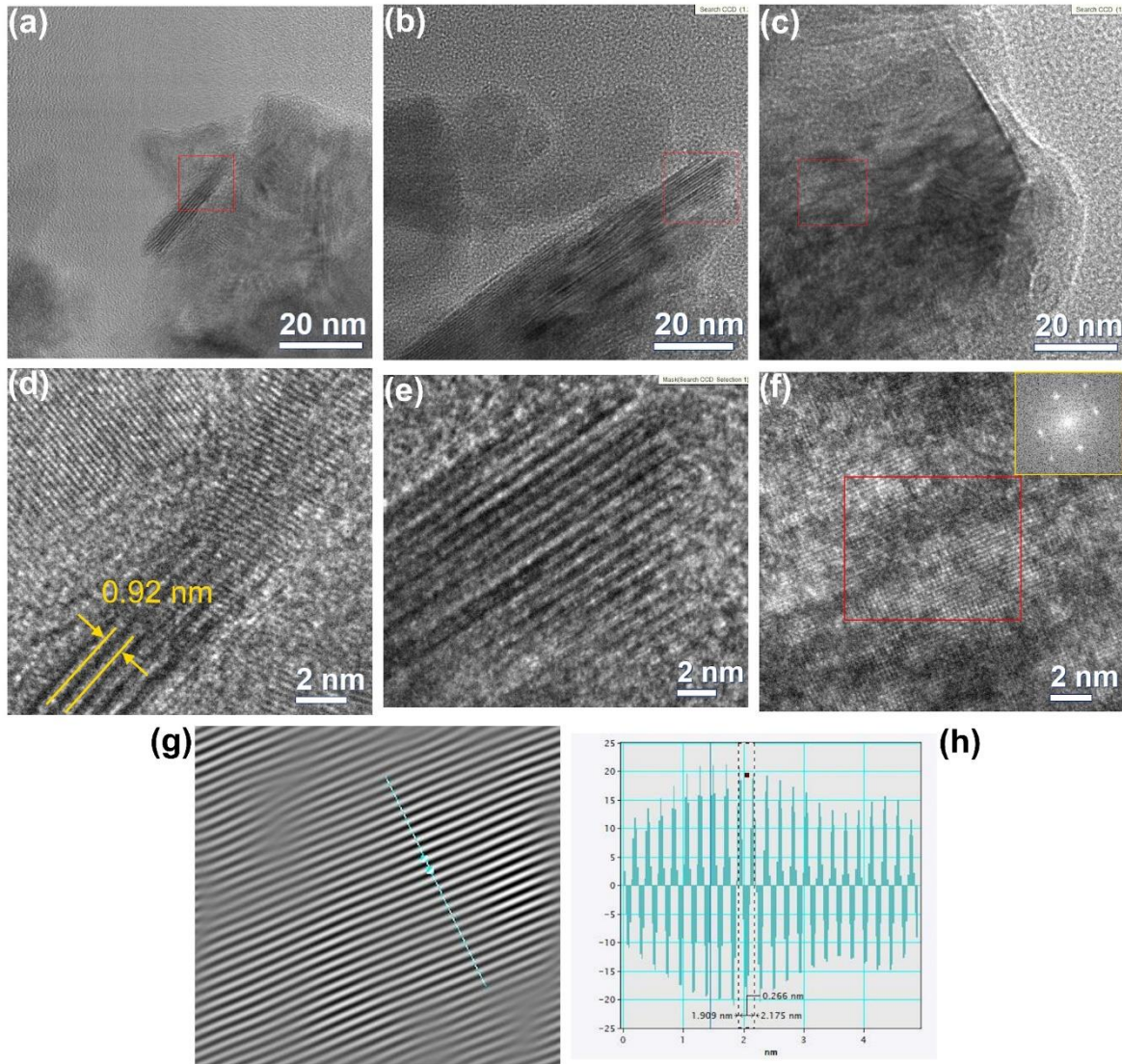
Vakum filtrasyonu sırasında, MXene yüzeyinde bulunan ve elektrolit iyonlarının difüzyonunu olumsuz etkileyebilen florlu (F^-) yüzey grupları, bazik ortamda OH^- fonksiyonel gruplarına dönüştürülebilmektedir. Bu dönüşüm, MXene dispersiyonuna KOH ilave edilmesiyle sağlanmakta ve malzemenin elektrokimyasal performansının artırılmasında önemli rol oynamaktadır. Bunun yanı sıra, KOH ilavesi MXene yüzey yükünü daha negatif değerlere kaydırarak tabakalar arasındaki elektrostatik itme kuvvetini artırmakta ve böylece filtrasyon sırasında tabakaların yeniden istiflenmesini önlemektedir. Sonuç olarak MXene'in gözenekli yapısı korunmakta ve yapısal kararlılığı artırılmaktadır. Ayrıca KOH, MXene'in su ve diğer çözücüler içerisindeki ıslanabilirliğini artırarak daha homojen bir dispersiyon oluşmasını sağlamakta ve buna bağlı olarak filtrasyon verimini iyileştirmektedir. Bunun yanında, KOH ilavesinin MXene filmlerinin elektrokimyasal özelliklerini geliştirdiği ve yüzey ıslanabilirliğini önemli ölçüde artırdığı da literatürde rapor edilmiştir.



Şekil 38. Serbest duran $Ti_2NbC_2T_x$ MXene ince film elektrodu.

Şekil 39 (a–c), $Ti_2NbC_2T_x$ MXene'in tek ve çift katmanlı 2B nano tabaka yapısını göstermekte olup, delamine edilmiş çok katmanlı yapının kesit morfolojisini açık bir şekilde ortaya koymaktadır. Elde edilen bu görüntüler, sentez yöntemi sonucunda yüksek spesifik yüzey alanına sahip nano tabakaların başarıyla üretildiğini doğrulamakta olup, bu yapısal özellik elektrokimyasal performansın iyileştirilmesi açısından büyük önem taşımaktadır. Bunun yanı sıra, Şekil 39 (d) ve (3)'de, $Ti_2NbC_2T_x$ MXene'in atomik dizilişini göstermekte olup, katmanlar arası mesafe (d-aralığı) yaklaşık 0,92 nm olarak ölçülmüştür. Bu değer, sıralı 312 MAX fazlarından türetilen MXene yapıları için literatürde rapor edilen katmanlar arası mesafe ile uyumlu olup, sentez sürecinde gerçekleşen katman genişlemesinin kontrollü biçimde

gerçekleştğini ve malzemenin kristal yapısının başarıyla korunduğunu göstermektedir (Hantanasirisakul vd., 2020; Anasori vd., 2015).

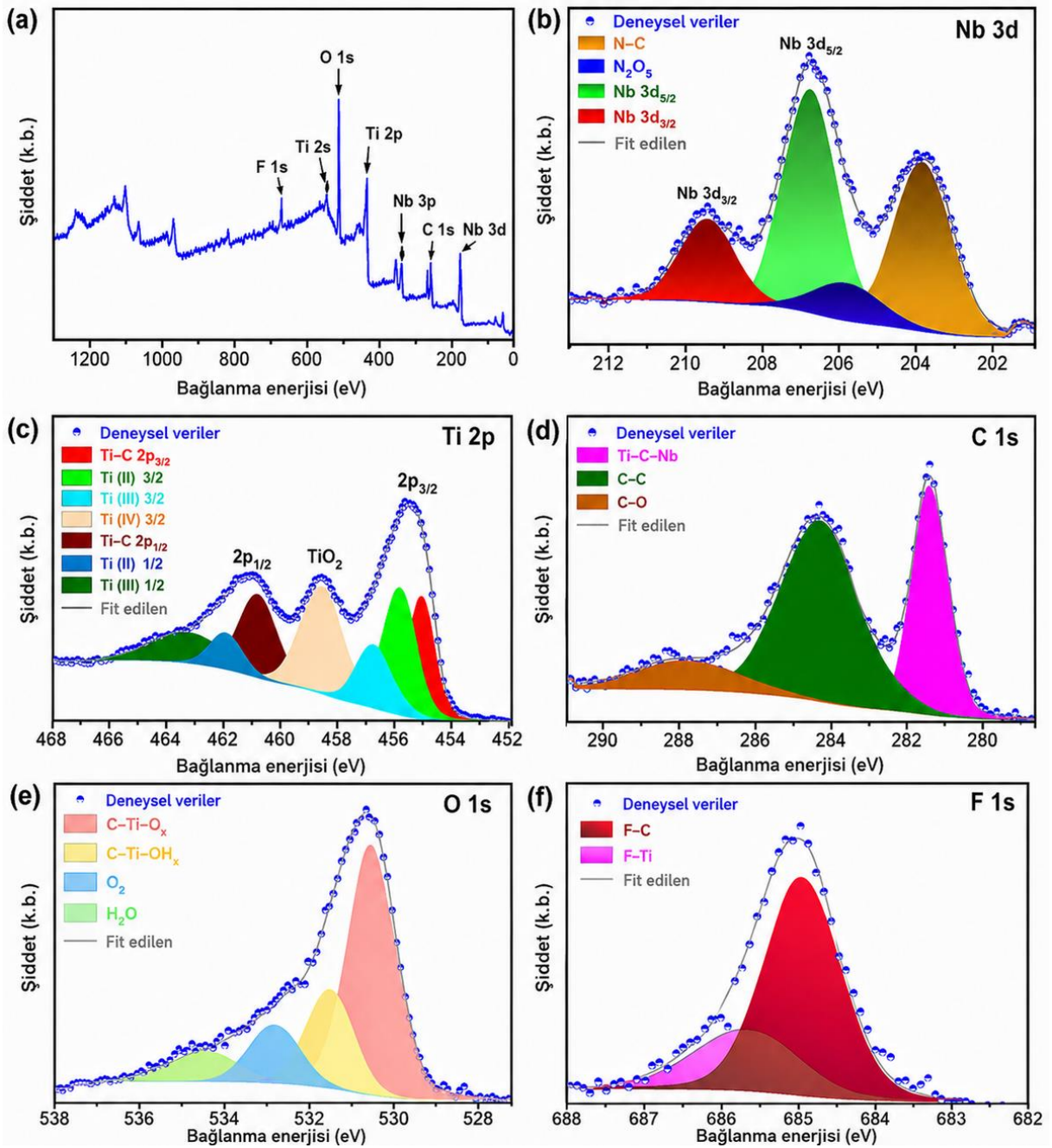


Şekil 39. (a–c) $\text{Ti}_2\text{NbC}_2\text{T}_x$ MXene tabakalarının 2B nanobaka yapısını gösteren TEM görüntüleri; (d, e) 0,92 nm katmanlar arası mesafenin ölçüldüğü atomik dizilimi gösteren yandan görünüş HRTEM görüntüleri; (f) Bir MXene tabakasına ait HRTEM görüntüsü ve ek şekilde (inset) karşılık gelen SAED deseni, hekzagonal kristal yapıyı doğrulamaktadır; (g, h) 0,266 nm olarak ölçülen örgü saçaklarını gösteren düzlemler arası mesafe analizleri.

Ayrıca, Şekil 39 (f)'de verilen Seçilmiş Alan Elektron Kırınımı (Selected Area Electron Diffraction, SAED) deseni, $\text{Ti}_2\text{NbC}_2\text{T}_x$ MXene'in hekzagonal kristal yapısını doğrulamaktadır. Belirgin ve düzenli SAED halkaları (veya noktaları), malzemenin sıralı atomik dizilişe ve yüksek kristallilik derecesine sahip olduğunu ortaya koymakta, böylece uygulanan sentez yönteminin kristal yapıyı başarılı bir şekilde koruduğunu göstermektedir. Son olarak, Şekil 39 (g) ve (h)'de yaklaşık 0,266 nm olarak ölçülen örgü saçak aralığı, $\text{Ti}_2\text{NbC}_2\text{T}_x$ MXene'in yüksek

kristalliliğini bir kez daha doğrulamaktadır. Düzgün ve homojen örgü saçaklarının gözlenmesi, malzemenin yapısal bütünlüğünü ve kristal düzenini ortaya koymakta olup, bu özelliklerin mekanik kararlılığın korunmasına ve elektrokimyasal performansın iyileştirilmesine önemli katkı sağladığı düşünülmektedir.

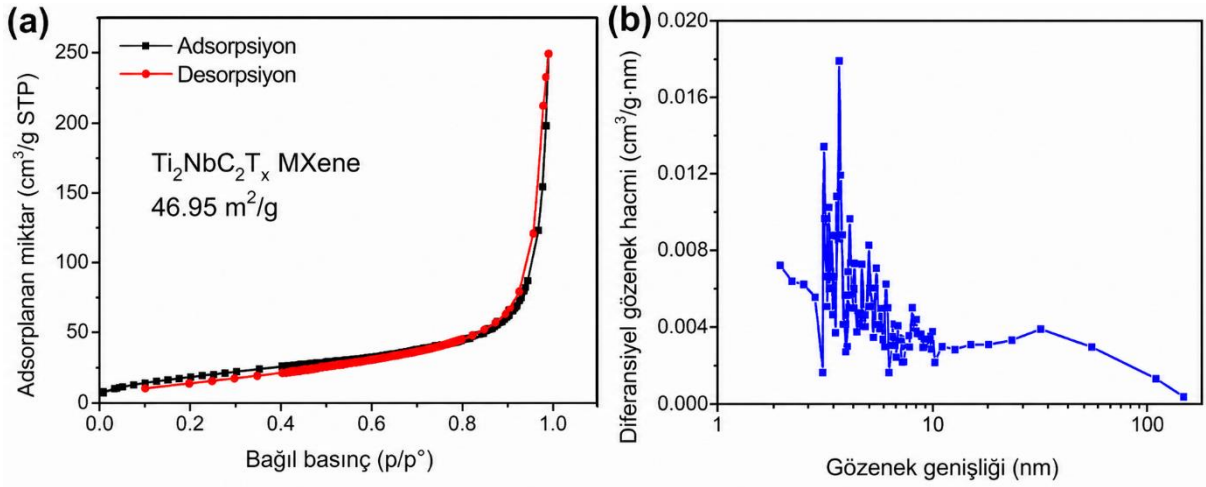
$Ti_2NbC_2T_x$ MXene'in kimyasal bağ yapısını ve yüzey fonksiyonel gruplarını belirlemek amacıyla XPS analizleri gerçekleştirilmiştir. Şekil 40 (a)'da verilen genel XPS spektrumu, Nb 3d, C 2s, Nb 3p, Ti 2p, O 1s, Ti 2s ve F 1s orbitallerine ait karakteristik sinyallerin varlığını ortaya koymaktadır. Şekil 40 (b)'de sunulan yüksek çözünürlüklü Nb 3d spektrumu dört bileşene ayrılmıştır. Nb 3d pikleri temel olarak $Ti_2NbC_2T_x$ MXene yapısındaki Nb–C bağlarından kaynaklanmaktadır. 203,8 eV, 206,1 eV, 206,8 eV ve 209,4 eV bağlanma enerjileri sırasıyla Nb–C 3d_{5/2}, Nb–C 3d_{3/2}, Nb₂O₅ 3d_{5/2} ve Nb₂O₅ 3d_{3/2} bağlarına karşılık gelmektedir (Song vd., 2020). Şekil 40 (c)'de verilen yüksek çözünürlüklü Ti 2p spektrumu ise Ti 2p_{3/2} ve Ti 2p_{1/2} olmak üzere iki temel bileşenden oluşmaktadır. Bu pikler Ti–C bağlarının yanı sıra Ti–O ve Ti–OH bağlarının varlığını göstermektedir. Ti 2p_{3/2} seviyesinde 454,5 eV, 455,4 eV ve 456,3 eV bağlanma enerjileri sırasıyla Ti–C, Ti–O ve Ti–OH bağlarına atfedilmektedir. Benzer şekilde Ti 2p_{1/2} seviyesinde gözlenen 460,6 eV, 461,7 eV ve 463,2 eV bağlanma enerjileri de sırasıyla Ti–C, Ti–O ve Ti–OH bağlarını temsil etmektedir. Ayrıca 458,2 eV'de gözlenen ilave pik, aşındırma işlemi sırasında meydana gelen yüzey oksidasyonuna bağlı olarak oluşan TiO₂ fazına atfedilmektedir (Pazniak vd., 2019). Bu sonuçlar, aşındırma işlemi sırasında bazı Ti ve Nb atomlarının yüzeyden uzaklaştırıldığını ve açığa çıkan karbon atomlarının oksijen içeren fonksiyonel gruplarla bağ oluşturduğunu göstermektedir. Şekil 40 (d)'de verilen yüksek çözünürlüklü C 1s spektrumu, 281,7 eV, 284,5 eV ve 286,0 eV bağlanma enerjilerinde gözlenen piklerden oluşmaktadır. Bu pikler sırasıyla Ti–C–Nb, C–C ve C–O bağlarına karşılık gelmektedir. Şekil 40 (e)'de sunulan yüksek çözünürlüklü O 1s spektrumu, 530,9 eV, 531,7 eV, 532,6 eV ve 533,6 eV bağlanma enerjilerinde pikler içermektedir. Bu pikler sırasıyla C–Ti–O_x, C–Ti–(OH)_x, adsorplanmış oksijen ve H₂O türlerine atfedilmektedir. O 1s spektrumu, MXene yüzeyindeki oksijen içeren fonksiyonel grupların yanı sıra aşındırma sonrasında yüksek reaktiviteye sahip yüzeyin zamanla kademeli olarak oksitlenebileceğini de göstermektedir. Son olarak, Şekil 40 (f)'de verilen yüksek çözünürlüklü F 1s spektrumunda 684,8 eV ve 685,6 eV bağlanma enerjilerinde iki karakteristik pik gözlenmiştir. Bu pikler sırasıyla C–Ti–(O,F)_x ve TiO_{2-x}F_x türlerine karşılık gelmektedir (Halim vd., 2018). Bu bulgular, MXene yüzeyinde flor içeren fonksiyonel grupların bulunduğunu doğrulamakta ve yüzey sonlanmalarının malzemenin kimyasal yapısı ile kristal özelliklerinin belirlenmesinde önemli rol oynadığını göstermektedir.



Şekil 40. (a) $\text{Ti}_2\text{NbC}_2\text{T}_x$ MXene'in elementel bileşimini gösteren tam XPS spektrumu. (b) Nb 3d, (c) Ti 2p, (d) C 1s, (e) O 1s ve (f) F 1s orbitallerine ait yüksek çözünürlüklü dekonvolüsyonlu XPS spektrumları; malzemede bulunan kimyasal bağ yapılarını ve yüzey sonlanma gruplarını göstermektedir.

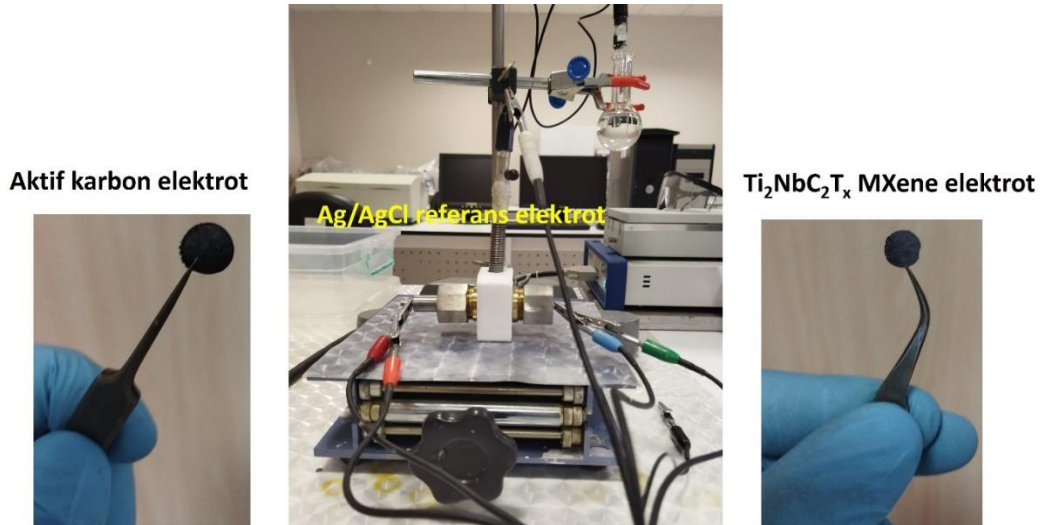
$\text{Ti}_2\text{NbC}_2\text{T}_x$ MXene'in yüzey özellikleri, Brunauer–Emmett–Teller (BET) yöntemi kullanılarak incelenmiştir. Bu kapsamda, Şekil 41 (a, b)'de sırasıyla azot (N_2) adsorpsiyon–desorpsiyon izotermi ile Barrett–Joyner–Halenda (BJH) gözenek boyutu dağılımı eğrileri sunulmaktadır. $\text{Ti}_2\text{NbC}_2\text{T}_x$ MXene'in spesifik yüzey alanı $46,95 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ olarak hesaplanmıştır. BJH gözenek boyutu dağılımı analizi, gözeneklerin büyük ölçüde 3–10 nm aralığında yoğunlaştığını ortaya koymuş olup, bu durum malzemenin mezogözenekli bir yapıya sahip olduğunu göstermektedir.

Mezogözenekli yapı, elektrolit iyonlarının malzeme içerisine daha kolay difüze olmasını sağlayarak iyon taşınımını hızlandırmakta ve buna bağlı olarak elektrodun yük–deşarj performansının iyileştirilmesine önemli katkı sağlamaktadır.



Şekil 41. (a) $\text{Ti}_2\text{NbC}_2\text{T}_x$ MXene'in azot (N_2) adsorpsiyon–desorpsiyon izotermi ve (b) BJH yöntemine göre hesaplanan gözenek boyutu dağılımı.

4.2. Kâğıt formundaki $\text{Ti}_2\text{NbC}_2\text{T}_x$ MXene filmin üç elektrotlu hücredeki ölçüm sonuçları

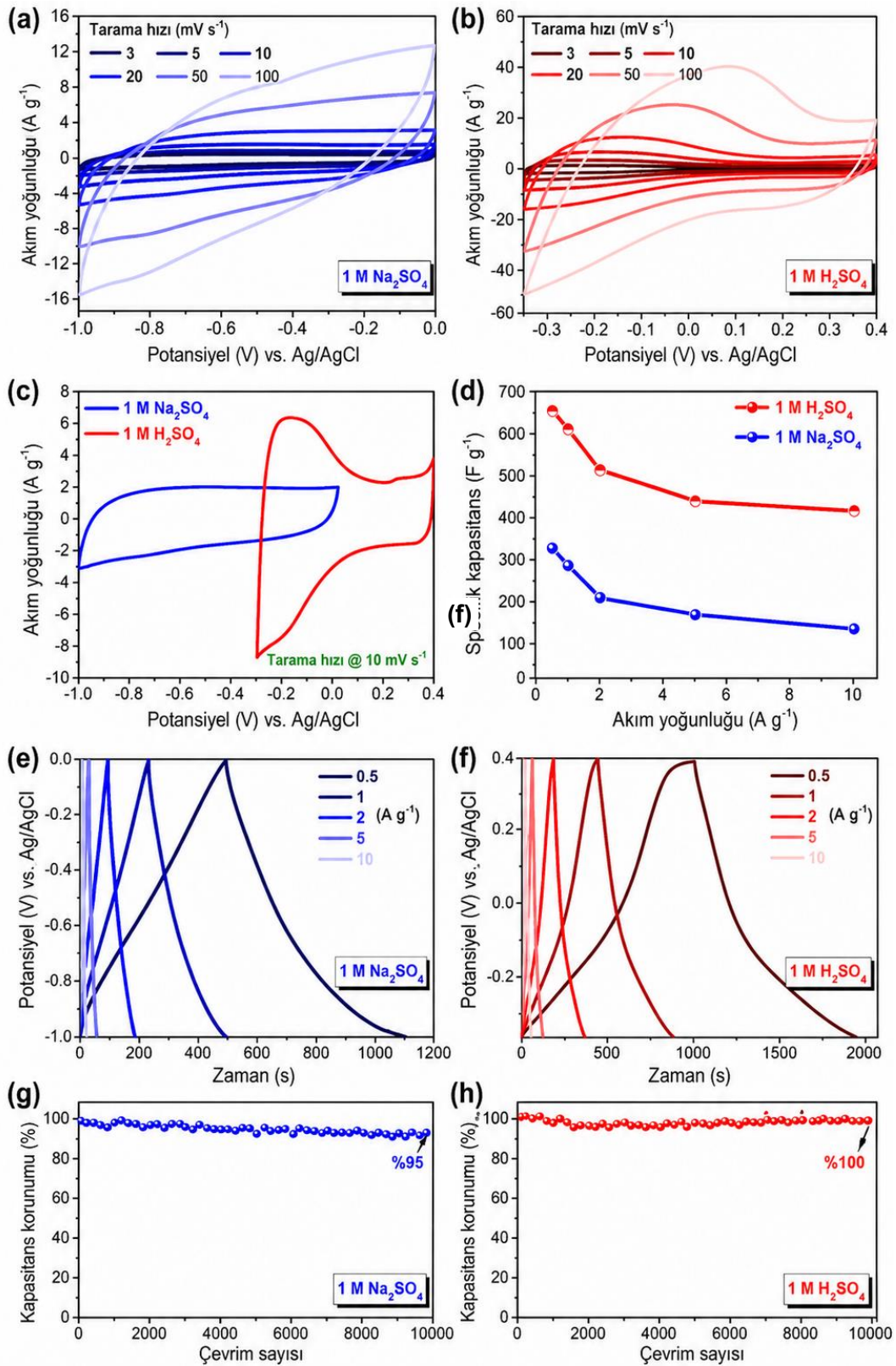


Şekil 42. Üç elektrotlu Swagelok yarı test hücresi.

Ti_2NbCT_x MXene elektrotunun elektrokimyasal testleri laboratuvarımızda bulunan Gamry Interface 1010E potansiyostat/galvanostat cihazı aracılığıyla yapılmıştır. Şekil 42'da gösterildiği gibi üç elektrotlu Swagelok yarı hücrede, çalışma elektrotu olarak $\text{Ti}_2\text{NbC}_2\text{T}_x$ MXene kâğıt, karşı elektrot olarak kapasitif aktif karbon ve referans elektrot olarak Ag/AgCl kullanılmıştır.

Elektrotun yük depolama kinetiğini anlamak, genellikle yük depolama mekanizmasını gösteren CV ve GCD eğrilerinin incelenmesiyle elde edilen çok önemli bir adımdır. Geçiş metalleri, yapısal çeşitlilik, elektriksel iletkenlik, yüzey sonlandırmaları ve elektrolitler genellikle MXene'lerin elektrokimyasal özelliklerini etkiler. Bu nedenle, $\text{Ti}_2\text{NbC}_2\text{T}_x$ MXene'nin elektrokimyasal ölçümleri başlangıçta üç elektrotlu bir test hücresi kullanılarak nötr (1 M Na_2SO_4) ve asidik (1 M H_2SO_4) elektrolitlerde gerçekleştirilmiştir. Şekil 43 (a)'da $\text{Ti}_2\text{NbC}_2\text{T}_x$ MXene'nin CV eğrileri, 1 M Na_2SO_4 elektrolitte $5\text{-}100\text{ mV s}^{-1}$ tarama hızında sunulmuştur. -1 ila 0 V voltaj penceresi içindeki CV eğrisi yarı dikdörtgen bir şekil sergilerken iyi bir tersinirlik göstermiştir. Ayrıca 1 M H_2SO_4 elektrolitteki CV eğrisindeki -0.35 ila 0.4 V gerilim penceresinde yüzey oksidasyonu ve indirgenmesi sonucu dikdörtgen egride pikler oluşmuş ve bu piklerden farklı tarama hızlarında sapmalar meydana gelmiştir (Şekil 43 (b)). $\text{Ti}_2\text{NbC}_2\text{T}_x$ 'in redoks aktivitesinin, negatif potansiyel aralığındaki OH gruplarının oksidasyonu ile ilişkili olduğuna dikkat edilmelidir (Tian vd., 2020; Shao vd., 2020; Fan vd., 2018). Na^+ ve H^+ katyonları MXene'de farklı interkalasyon davranışlarına neden olmuş, bu da katmanlar arası mesafelerin genişlemesine veya daralmasına yol açmıştır.

$\text{Ti}_2\text{NbC}_2\text{T}_x$ 'in elektrokimyasal davranışı genellikle yüzey redoks reaksiyonları ve voltaj penceresindeki kapasitif davranışın bir kombinasyonudur. Şekil 43 (c)'de görüldüğü gibi CV eğrisinin 10 mV s^{-1} tarama hızında Na_2SO_4 elektrolitinin voltaj penceresi H_2SO_4 elektrolitinden daha büyüktür. Na_2SO_4 gibi sülfat bazlı elektrolitlerin voltaj penceresi, H_2SO_4 gibi asidik elektrolitlerinkinden daha büyüktür. Daha küçük bir voltaj penceresi daha düşük bir pH değeriyle ilişkilidir. Şekil 43 (d)'de gösterildiği gibi Na_2SO_4 elektrolitinde $0.5, 1, 2, 5$ ve 10 A g^{-1} akım yoğunluklarında GCD eğrilerinden hesaplanan spesifik kapasitans değerleri $322, 280, 204, 162$ ve 128 F g^{-1} olarak elde edilmiştir. H_2SO_4 elektrolitinde ise karşılık gelen değerler $642, 598, 504, 433$ ve 410 F g^{-1} 'dir. $\text{Ti}_2\text{NbC}_2\text{T}_x$ MXene, H_2SO_4 elektrolitinde Na_2SO_4 elektrolitinden daha yüksek bir spesifik kapasitans değeri sergilemiştir. İki farklı elektrolitteki spesifik kapasitans değerlerinin karşılaştırması Tablo 6'da verilmiştir. $\text{Ti}_2\text{NbC}_2\text{T}_x$ MXene elektrot (kompozit olmayan veya hibrit), diğerlerine kıyasla mükemmel bir spesifik kapasitans değeri sergilemiştir.



Şekil 43. $\text{Ti}_2\text{NbC}_2\text{T}_x$ elektrotunun elektrokimyasal analizi. (a, b) Sırasıyla $1 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$ ve $1 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ elektrolitindeki CV eğrileri. (c) 10 mV s^{-1} tarama hızında farklı voltaj pencereleriyle CV eğrilerinin karşılaştırılması. (d) Akım yoğunluklarında $0,5$ ile 10 A g^{-1} arasında değişen spesifik kapasitans değerleri. (e, f) $0,5$ ile 10 A g^{-1} akım yoğunluklarında GCD eğrileri. (g, h) 10 A g^{-1} akım yoğunluğunda $1 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$ ve $1 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ elektrolitlerinde 10.000 döngü sonrasında kapasitansın korunması.

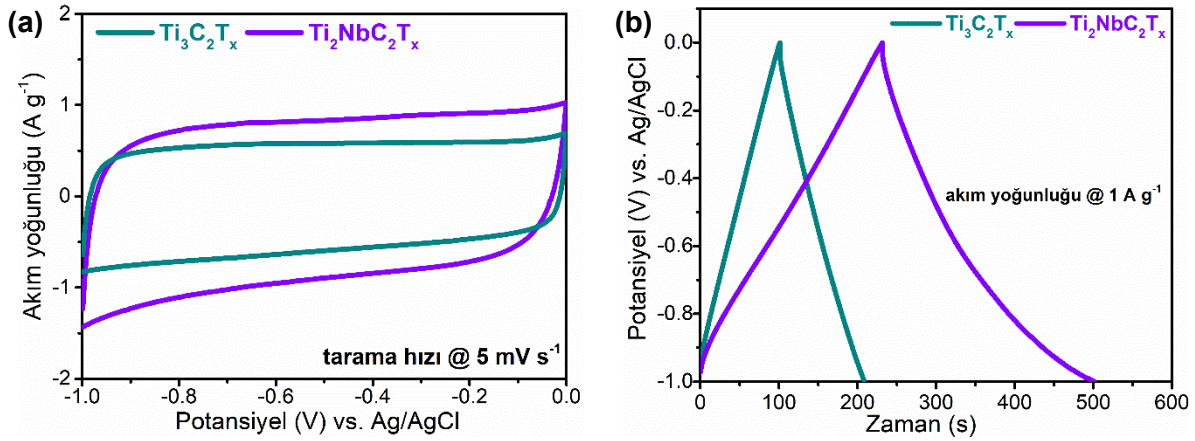
Na_2SO_4 ve H_2SO_4 elektrolitlerinde farklı akım yoğunluklarında gerçekleştirilen GCD ölçümleri sırasıyla Şekil 43 (e, f)'de verilmiştir. Neredeyse simetrik üçgen şekli, $\text{Ti}_2\text{NbC}_2\text{T}_x$ MXene'nin tersinir kapasitif özellikler sergilediğini gösterir. Bu sonuçlar, küçük katyonların (asidik ortam) en yüksek spesifik kapasitansı sağlayabileceği gerçeğine atfedilebilir (Shao vd., 2020; Hu vd., 2016). Ayrıca, Şekil 43 (g, h), $\text{Ti}_2\text{NbC}_2\text{T}_x$ MXene'nin, Na_2SO_4 ve H_2SO_4 elektrolitlerinde 10.000 şarj/deşarj döngüsünden sonra sırasıyla %95 ve %100 kapasitans tutma ile iyi bir döngü kararlılığı sergilediğini göstermektedir.

Tablo 6. $\text{Ti}_2\text{NbC}_2\text{T}_x$ MXene'nin spesifik kapasitans değerlerinin literatürdeki bazı elektrot malzemeleri ile karşılaştırılması.

Elektrot malzemesi	Elektrolit	Spesifik kapasitans (F g^{-1})	Kaynaklar
$\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ aerogel	3 M H_2SO_4	438 F g^{-1} @ 10 mV s^{-1}	Wang vd., 2018
Ti_2C MXene/CNT esnek film	1 M Na_2SO_4	515.3 F g^{-1} @ 2 mV s^{-1}	Li vd., 2017
V_2C film	1 M H_2SO_4	487 F g^{-1} @ 2 mV s^{-1}	Shan vd., 2018
$\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x/\text{PPy}$	1 M H_2SO_4	416 F g^{-1} @ 5 mV s^{-1}	Boota vd., 2016
$\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x/\text{PANI}$ esnek film	3 M H_2SO_4	503 F g^{-1} @ 2 mV s^{-1}	VahidMohammadi vd., 2018
Fosfor katkılı-$\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$	1 M H_2SO_4	320 F g^{-1} @ 0.5 A g^{-1}	Wen vd., 2021
Mo_2TiC_2 akordiyon	2 M KOH	123.7 F g^{-1} @ 1 A g^{-1}	Ali vd., 2023
Mo_2TiC_2 esnek film	3 M H_2SO_4	310 F g^{-1} @ 5 mV s^{-1}	Hakim vd., 2023
TiNbC film	3 M H_2SO_4	381 F g^{-1} @ 2 mV s^{-1}	Guan vd., 2023
Ti_2NbC_2 esnek film	1 M Na_2SO_4	322 F g^{-1} @ 0.5 A g^{-1}	Bu çalışma
Ti_2NbC_2 esnek film	1 M H_2SO_4	642 F g^{-1} @ 0.5 A g^{-1}	Bu çalışma

Şekil 44 (a,b)'de 1 M Na_2SO_4 elektroliti içerisinde $\text{Ti}_2\text{NbC}_2\text{T}_x$ ve $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ MXene elektrotlarına ait CV ve GCD eğrilerinin karşılaştırmalı analizi sunulmaktadır. $\text{Ti}_2\text{NbC}_2\text{T}_x$ elektroduna ait CV eğrisi alanının vedeşarj süresinin $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ elektroduna göre belirgin şekilde daha büyük olması, $\text{Ti}_2\text{NbC}_2\text{T}_x$ MXene'in daha yüksek spesifik kapasitansa sahip olduğunu göstermektedir. Sıralı (ordered) yapıya sahip $\text{Ti}_2\text{NbC}_2\text{T}_x$ MXene'in üstün elektrokimyasal performansı çeşitli yapısal özelliklerden kaynaklanmaktadır. Bunlardan ilki, sıralı atomik dizilişin elektrot/elektrolit ara yüzeyinde iyon difüzyonunu kolaylaştırmasıdır. Ayrıca, iç katmanda bulunan Nb atomları daha yüksek yük taşıyıcı yoğunluğu sağlayarak yük depolama kapasitesini önemli ölçüde artırmaktadır. Nb katmanının varlığı aynı zamanda yük transfer mesafesini ve yük transfer direncini azaltarak elektrokimyasal reaksiyonların daha verimli gerçekleşmesine katkıda bulunmaktadır. Bunun yanında, Nb'nin Ti'ye kıyasla daha yüksek elektriksel iletkenliğe sahip olması, $\text{Ti}_2\text{NbC}_2\text{T}_x$ MXene içerisinde elektron taşınımını iyileştirerek toplam elektrokimyasal

performansın artmasını sağlamaktadır. Bu bulgular, sıralı MXene yapılarında geçiş metallerinin iç ve dış katmanlarda sıralı biçimde yer almasının, özellikle yük depolama kapasitesi ve yük transfer özellikleri açısından önemli avantajlar sağladığını göstermektedir. Bununla birlikte, $Ti_2NbC_2T_x$ MXene'in dış yüzeyinde bulunan Ti katmanları, malzemenin yüzey özelliklerini büyük ölçüde belirlemekte, elektrolitle olan etkileşimleri kontrol etmekte ve yüzey redoks reaksiyonlarında baskın rol oynamaktadır. Diğer taraftan, $Ti_3C_2T_x$ MXene daha küçük CV eğrisi alanı ve daha kısa deşarj süresi sergilemesine rağmen, daha hızlı elektrokimyasal kinetiğe ve daha yüksek akım yoğunluğuna sahip olması nedeniyle hızlı şarj-deşarj çevrimleri gerektiren uygulamalar için daha uygun olabilmektedir. Buna karşılık, $Ti_2NbC_2T_x$ MXene daha yüksek spesifik kapasitansı, daha uzun deşarj süresi ve daha belirgin psödokapasitif (redoks) katkısı sayesinde yüksek enerji yoğunluğu ve uzun süreli enerji depolama gerektiren uygulamalar için daha umut verici bir elektrot malzemesi olarak öne çıkmaktadır.



Şekil 44. a) $Ti_2NbC_2T_x$ ve $Ti_3C_2T_x$ elektrotları için 5 mV s^{-1} 'deki CV ve b) 1 A g^{-1} 'deki GCD eğrileri.

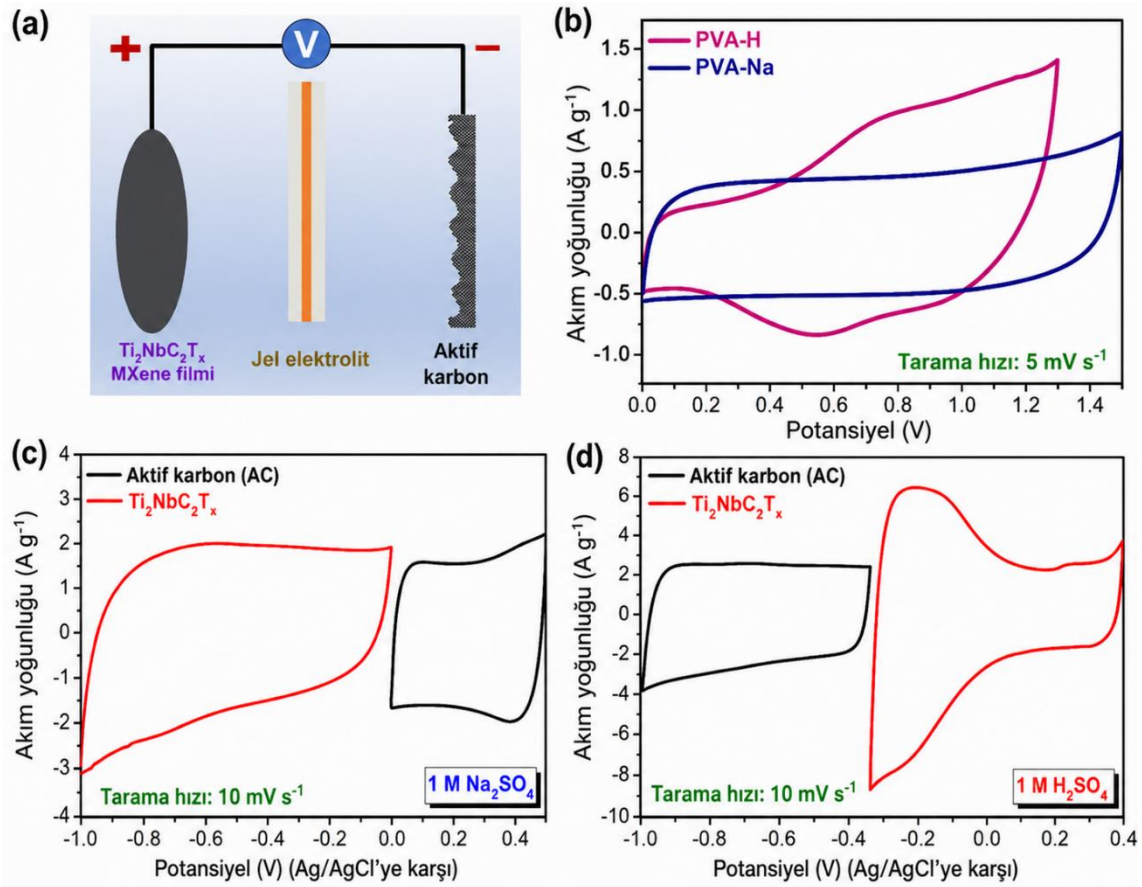
4.3. Kâğıt Formundaki $Ti_2NbC_2T_x$ MXene Filmin Asimetrik Süperkapasitör (ASC) Ölçüm Sonuçları

Asimetrik hücre, pozitif elektrot olarak $Ti_2NbC_2T_x$ MXene kâğıt ve negatif elektrot olarak aşırı kapasitif AC (aktif karbon) kullanılarak ASC ($Ti_2NbC_2T_x$ MXene//AC) yapısı oluşturulmuş ve ayırıcı olarak Celgard 3501 membran kullanılmıştır. Jel elektrolitler, 1 M H_2SO_4 ve 1 M Na_2SO_4 'ün ayrı kaplarda 2 g PVA ile 10 ml su içerisinde 80°C 'de 2 saat karıştırılmasıyla hazırlanmıştır. Enerji ve güç yoğunlukları aşağıdaki denklemler kullanılarak hesaplanmıştır (Hui vd., 2016; Pan vd., 2017).

$$E = \frac{1}{2} C_s \Delta V^2 \quad P = \frac{E}{\Delta t}$$

Şekil 45 (a), negatif elektrot olarak aşırı kapasitif aktif karbon (AC) ve pozitif elektrot olarak $\text{Ti}_2\text{NbC}_2\text{T}_x$ MXene kullanılan asimetrik süperkapasitörün (ASC) şematik yapısını göstermektedir. ASC yapısında PVA- H_2SO_4 (PVA-H) ve PVA- Na_2SO_4 (PVA-Na) olmak üzere iki farklı jel elektrolit kullanılmıştır. Jel elektrolitler, elektrot/elektrolit ara yüzeyini iyileştirmeleri, iyon hareketliliğini artırmaları ve daha geniş etkin yüzey alanı sağlamaları gibi önemli avantajlara sahiptir. Ayrıca sıvı elektrolitlere kıyasla sızıntı riskinin düşük olması, süperkapasitörlerin güvenliğini ve uzun dönem kararlılığını artırarak geniş uygulama alanlarında kullanılmalarına olanak sağlamaktadır (Castillo vd., 2021). Şekil 45 (b), PVA-H ve PVA-Na jel elektrolitleri kullanılarak hazırlanan ASC'lere ait 5 mV s^{-1} tarama hızında kaydedilen CV eğrilerini göstermektedir. PVA-Na elektroliti kullanılan ASC, 0–1,5 V potansiyel aralığında tipik elektrik çift tabaka kapasitansına özgü dikdörtgene yakın CV eğrisi sergilemektedir. Buna karşılık, PVA-H elektroliti daha dar bir çalışma potansiyeli (0–1,3 V) sunmasına rağmen daha yüksek akım yanıtı ve daha yüksek spesifik kapasitans sağlamaktadır. Bu üstün performans, H_2SO_4 'ün sulu ortamda tamamen ayrışarak H^+ ve SO_4^{2-} iyonlarını oluşturması ve böylece daha yüksek iyonik iletkenlik sağlamasından kaynaklanmaktadır. Buna karşın, Na_2SO_4 'ün çözünürlüğünün daha düşük olması iyon hareketliliğini ve iyonik iletkenliği sınırlandırmaktadır (Hu vd., 2016; Wang vd., 2018; Pinto vd., 2020). Şekil 45 (c), $\text{Ti}_2\text{NbC}_2\text{T}_x$ MXene elektrodunun 1 M Na_2SO_4 elektrolitinde 10 mV s^{-1} tarama hızında elde edilen CV eğrisini göstermekte olup, negatif potansiyel bölgesinde baskın kapasitif davranış sergilediğini ortaya koymaktadır. Şekil 45 (d) ise 1 M H_2SO_4 elektrolitinde oluşturulan ASC aygıtına ait CV eğrisini göstermekte olup hem negatif hem de pozitif potansiyel bölgelerini kapsamaktadır. Asidik elektrolitte gözlenen belirgin redoks pikleri, $\text{Ti}_2\text{NbC}_2\text{T}_x$ MXene'in yüksek psödokapasitif aktivitesini ve üstün redoks davranışını ortaya koymaktadır. Ayrıca, pozitif ve negatif elektrotların potansiyel aralıklarının etkin biçimde kullanılması sayesinde ASC yapısında daha geniş bir çalışma potansiyel penceresi elde edilmiştir. Bu yapılandırma, çalışma sırasında yük dengelemesini sağlayarak cihazın elektrokimyasal performansını ve çevrim kararlılığını artırmaktadır. Sonuç olarak, Şekil 45 $\text{Ti}_2\text{NbC}_2\text{T}_x$ MXene'in süperkapasitörlerde pozitif elektrot malzemesi olarak yüksek potansiyele sahip olduğunu göstermektedir. Özellikle H_2SO_4 'ün sulu ortamda tamamen ayrışmasıyla sağlanan yüksek iyonik iletkenlik nedeniyle asidik elektrolitlerde gözlenen performans artışı, MXene tabanlı asimetrik süperkapasitörlerde

elektrolit seçiminin yük depolama performansının optimize edilmesinde kritik bir rol oynadığını ortaya koymaktadır.



Şekil 45. (a) Pozitif elektrot olarak $\text{Ti}_2\text{NbC}_2\text{T}_x$ MXene, negatif elektrot olarak aktif karbon ve jel elektrolit kullanılan asimetrik süperkapasitörün (ASC) şematik gösterimi. (b) PVA-H ve PVA-Na jel elektrolitleri kullanılarak hazırlanan ASC'lere ait 5 mV s^{-1} tarama hızında kaydedilen CV eğrileri. (c) $1 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$ elektrolitinde 10 mV s^{-1} tarama hızında aşırı kapasitif aktif karbon ve $\text{Ti}_2\text{NbC}_2\text{T}_x$ MXene elektrotlarının çalışma potansiyeli aralıkları. (d) Aynı elektrotların $1 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ elektrolitinde 10 mV s^{-1} tarama hızında elde edilen çalışma potansiyeli aralıkları; asidik ortamda daha geniş çalışma potansiyeli penceresini ve artan redoks aktivitesini göstermektedir.

PVA-H ve PVA-Na jel elektrolitleri kullanılan asimetrik süperkapasitörlerin (ASC) yük depolama mekanizması, Dunn yöntemi kullanılarak incelenmiştir (Wang vd., 2007). Bu tür sistemlerde elektrokimyasal süreçler genellikle kapasitif ve difüzyon kontrollü yük depolama mekanizmalarının birlikte katkıda bulunduğu karma bir davranış sergilemektedir. Elektrot reaksiyonlarının kinetiği; tarama hızı, elektrolitin yapısı ve elektrot malzemesinin özelliklerinden önemli ölçüde etkilenmektedir (Pinto vd., 2020; Shao vd., 2020). Kapasitif süreçler, yükün elektrot yüzeyinde depolanmasıyla ilişkiliyken, difüzyon kontrollü süreçler

elektrolit iyonlarının elektrotun iç bölgelerine difüzyonunu içermektedir. Dunn yöntemi, bu iki katkıyı aşağıda verilen kuvvet yasasını kullanarak ayırmaktadır:

$$i = av^b$$

Burada i pik akımını, v tarama hızını, a ve b ise sabitleri ifade etmektedir. $b=0,5$ olması durumunda yük depolama mekanizmasının difüzyon kontrollü olduğu, $b=1$ olması durumunda ise kapasitif mekanizmanın baskın olduğu kabul edilmektedir (Tang vd., 2021). Eşitlik (4), kapasitif ve difüzyon kontrollü katkıları ayrı ayrı belirlemek amacıyla aşağıdaki gibi yeniden düzenlenebilmektedir:

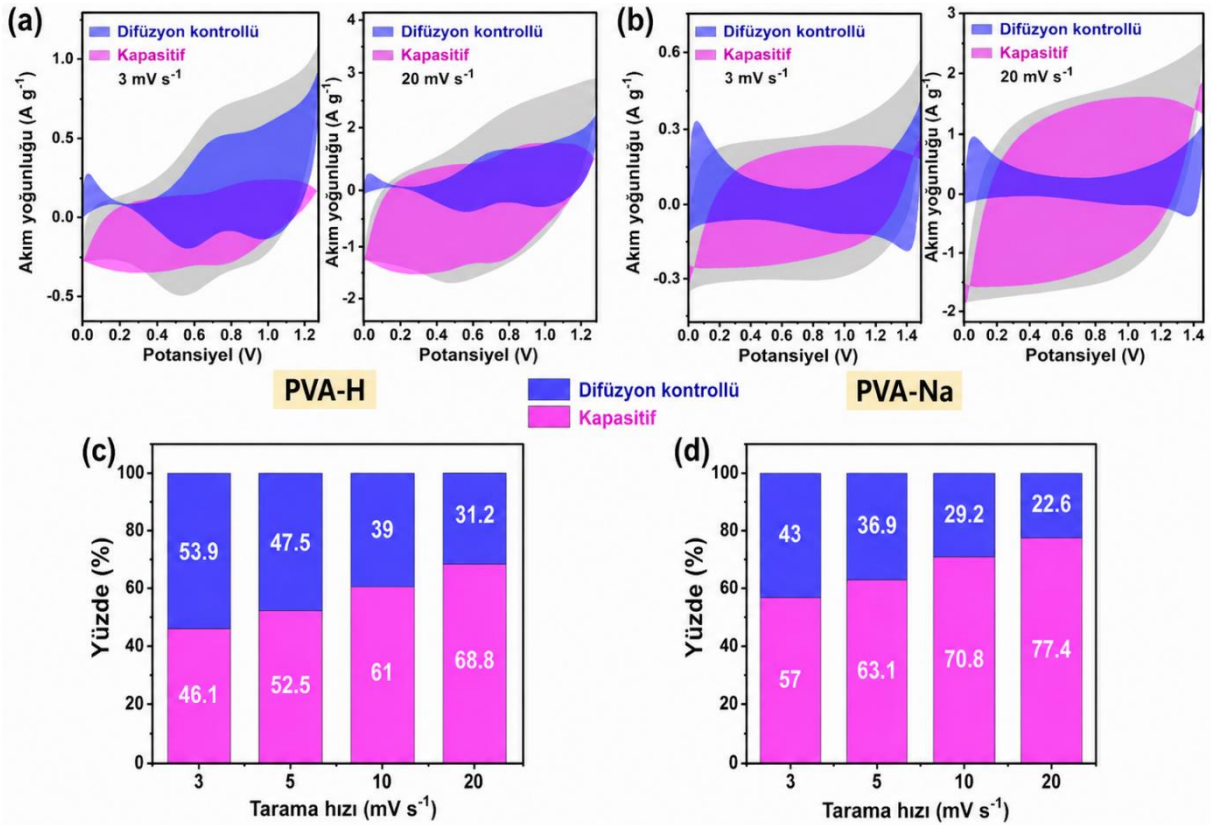
$$i(V) = k_1v + k_2v^{1/2}$$

Burada k_1 kapasitif katkıyı, k_2 ise difüzyon kontrollü katkıyı temsil etmektedir. Bu eşitlikler kullanılarak her iki jel elektrolit ile hazırlanan ASC'lerde kapasitif ve difüzyon kontrollü yük depolama katkıları hesaplanmıştır.

Şekil 46 (a) ve (b), ASC aygıtlarının 3 mV s^{-1} ve 20 mV s^{-1} tarama hızlarında elde edilen CV eğrilerini göstermektedir. Eğriler üzerinde mavi alanlar difüzyon kontrollü, pembe alanlar ise kapasitif yük depolama katkılarını temsil etmektedir. Düşük tarama hızlarında (3 mV s^{-1}), iyonların elektrot içerisine difüzyonu için yeterli zaman bulunduğundan difüzyon kontrollü mekanizma baskın hale gelmektedir. Bu durum özellikle PVA-H elektrolitinde daha belirgin olup, H^+ iyonlarının Na^+ iyonlarına kıyasla daha küçük iyonik yarıçapa ve daha yüksek hareketliliğe sahip olması nedeniyle MXene katmanları arasına daha kolay nüfuz edebilmesi ile açıklanmaktadır. Buna karşılık, yüksek tarama hızlarında (20 mV s^{-1}) iyonların elektrot içerisine difüzyonu için yeterli süre bulunmadığından, yük depolama büyük ölçüde elektrot yüzeyinde gerçekleşmekte ve kapasitif mekanizma baskın hale gelmektedir. Şekil 46 (c) ve (d) 3, 5, 10 ve 20 mV s^{-1} tarama hızlarında kapasitif ve difüzyon kontrollü katkıların yüzdesel dağılımını göstermektedir. PVA-H elektroliti için, difüzyon kontrollü katkı 3 mV s^{-1} 'de %53,9 iken, 20 mV s^{-1} 'de %31,2'ye düşmektedir. Buna karşılık kapasitif katkı %46,1'den %68,8'e yükselmektedir. Benzer şekilde, PVA-Na elektroliti için difüzyon kontrollü katkı %43'ten %22,6'ya azalırken, kapasitif katkı %57'den %77,4'e yükselmektedir ((Şekil 46 (d)).

Düşük tarama hızlarında PVA-H elektrolitinde gözlenen daha yüksek difüzyon kontrollü katkı, H^+ iyonlarının daha küçük boyutları ve daha yüksek hareketlilikleri sayesinde $\text{Ti}_2\text{NbC}_2\text{T}_x$ MXene katmanları arasına daha etkin şekilde girebilmesinden kaynaklanmaktadır. Bu durum

iyon interkalasyonunu ve Faradaik reaksiyonları artırarak daha yüksek akım yoğunluğu ve daha yüksek yük depolama kapasitesi sağlamaktadır. Buna karşılık, PVA-Na elektrolitinde daha büyük iyonik yarıçapa sahip Na^+ iyonlarının daha yavaş difüzyonu nedeniyle difüzyon kontrollü katkı daha düşük kalmaktadır. Bununla birlikte, her iki sistemde de tarama hızı arttıkça iyonların elektrot içerisine difüzyonu sınırlanmakta ve yük depolama mekanizması giderek kapasitif karaktere dönüşmektedir.

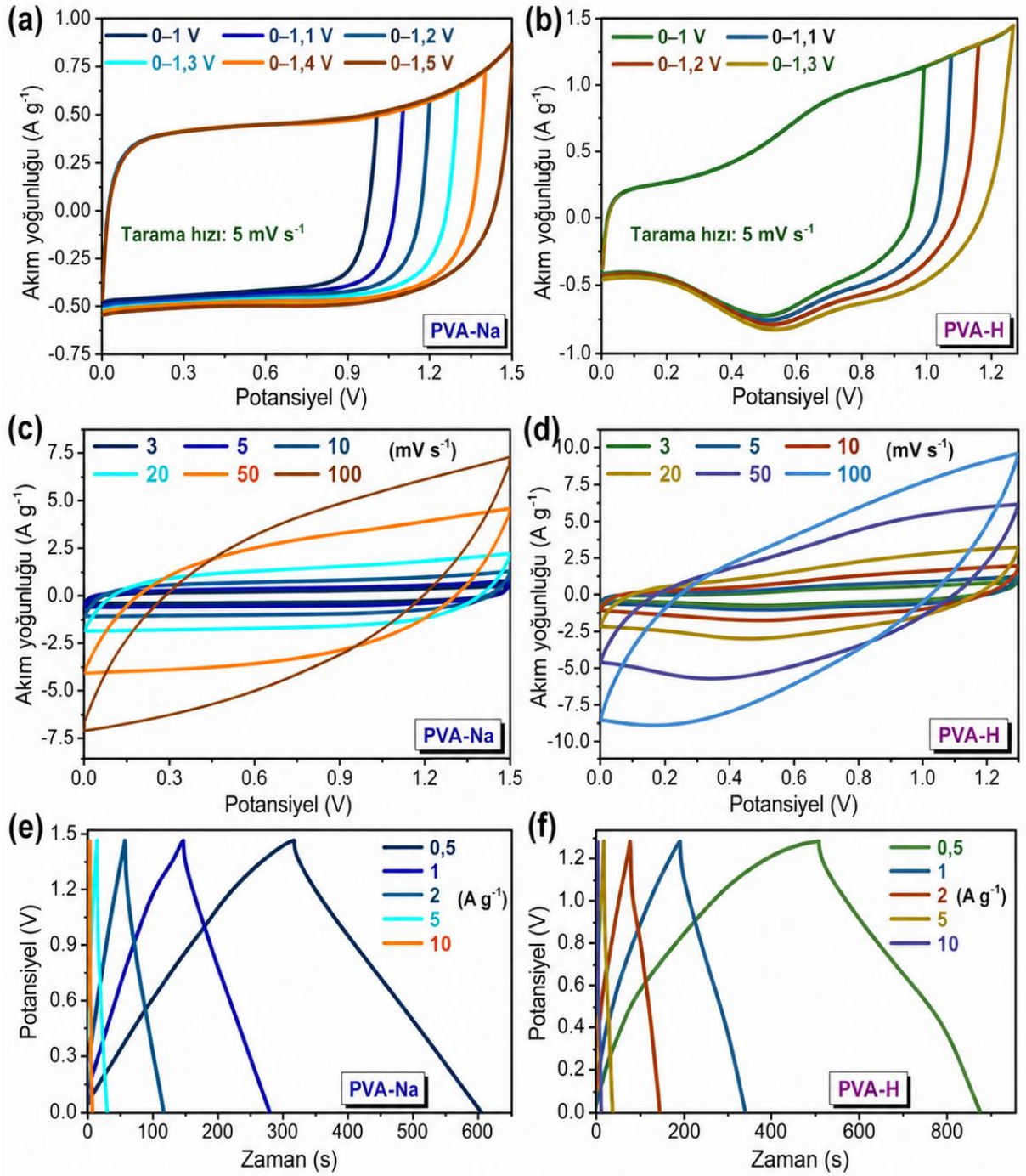


Şekil 46. ASC tasarımındaki yük depolama mekanizmasının (kapasitif katkı ve difüzyon sınırlı katkı) toplam spesifik kapasitans ile karşılaştırılması. (a) PVA-H₂SO₄ ve (b) PVA-Na₂SO₄ jel elektrolitleri için tarama hızının sırasıyla 3 mV s⁻¹'den 20 mV s⁻¹'e değişmesi sonucu CV eğrilerinin alanı. (c) PVA-H₂SO₄ ve (d) PVA-Na₂SO₄ için farklı akım yoğunluklarında spesifik kapasitansa yüzde katkıları.

Ti₂NbC₂T_x MXene sentezi sırasında, yüzeyde bulunan oksijen içeren sonlanma grupları veya sentez sürecinde oksijene istem dışı maruz kalınması nedeniyle oksit fazlarının oluşması kaçınılmazdır. Ti₂NbC₂T_x MXene'in tabakalı yapısında Nb atom katmanlarının Ti katmanları arasında yer alması nedeniyle özellikle Ti esaslı yüzey oksitlerinin oluşması beklenmektedir. Bu oksit tabakaları, yüzeyde veya yüzeye yakın bölgelerde gerçekleşen tersinir redoks reaksiyonlarına dayanan psödokapasitif yük depolama mekanizmasına katkı sağlayarak MXene'in elektrokimyasal özelliklerini, özellikle de kapasitansını artırabilmektedir. Bu nedenle yüzey oksitleri, ilave redoks aktif merkezler oluşturarak MXene tabanlı süperkapasitörlerin

toplam kapasitansının artmasına katkıda bulunabilir. Bununla birlikte, Ti ve Nb esaslı oksitlerin toplam kapasitansa yaptığı katkının nicel olarak belirlenmesi oldukça güçtür. Bunun temel nedeni, MXene tabakalarının kendilerine özgü psödokapasitif davranışı ile yüzey oksitlerinin redoks aktivitesinin birbirleriyle iç içe geçmiş olması ve elektrokimyasal sinyallerinin önemli ölçüde örtüşmesidir. Bu nedenle mevcut elektrokimyasal ölçümler kullanılarak her bir katkının kesin olarak birbirinden ayrılması mümkün olmamaktadır.

Şekil 47 (a) ve (b), sırasıyla PVA-Na ve PVA-H jel elektrolitleri kullanılarak hazırlanan asimetrik süperkapasitörlere (ASC) ait farklı çalışma potansiyeli pencerelerinde ve 5 mV s^{-1} tarama hızında elde edilen CV eğrilerini göstermektedir. PVA-Na elektrolitine ait CV eğrisi, EDLC'ye özgü dikdörtgene yakın bir şekil sergileyerek baskın kapasitif davranışı ortaya koymaktadır. Buna karşılık, PVA-H elektrolitine ait CV eğrisinde 0,3–1,0 V potansiyel aralığında gözlenen geniş redoks pikleri, Faradaik redoks reaksiyonlarından kaynaklanan psödokapasitif davranışı göstermektedir. Bu reaksiyonlar, H^+ iyonlarının $\text{Ti}_2\text{NbC}_2\text{T}_x$ MXene katmanları arasına interkalasyonu ile gerçekleşmektedir. Ayrıca, PVA-H elektrolitinde gözlenen daha yüksek akım yoğunluğu, redoks reaksiyonlarının yük depolama kapasitesini artırmadaki önemli rolünü ortaya koymaktadır. Asidik elektrolitlerde $\text{Ti}_2\text{NbC}_2\text{T}_x$ MXene, proton (H^+) interkalasyonu ve geçiş metali atomlarının yükseltgenme basamaklarındaki değişimlerle gerçekleşen yüzey redoks reaksiyonları sayesinde yüksek psödokapasitif davranış sergilemektedir (Wang vd., 2022). MXene yüzeyindeki T_x sonlanma grupları, protonların katmanlar arasına girişini ve elektron transferini kolaylaştıran aktif merkezler sağlayarak bu reaksiyonları desteklemektedir. $\text{Ti}_2\text{NbC}_2\text{T}_x$ MXene'de gerçekleşen bu Faradaik reaksiyonlar, toplam kapasitansın artmasına önemli katkı sağlamaktadır. Şarj işlemi sırasında pozitif elektrot olarak görev yapan $\text{Ti}_2\text{NbC}_2\text{T}_x$ MXene, pozitif potansiyellerde H^+ iyonları ile reaksiyona girerek yüzeyinde oksit veya hidroksit türleri oluşturmaktadır. Bu süreçte elektronlar MXene yapısından çekilmekte ve yüzeyde hidroksil (^-OH) grupları meydana gelmektedir. Deşarj sırasında ise elektronlar tekrar yapıya geri dönmekte, H^+ iyonları elektrolite salınmakta ve malzeme başlangıçtaki kimyasal durumuna geri dönmektedir. İki boyutlu tabakalı yapısı, yüksek elektriksel iletkenliği ve elektrolit iyonlarıyla hızlı etkileşimi sayesinde $\text{Ti}_2\text{NbC}_2\text{T}_x$ MXene, iyon difüzyonunu etkin biçimde gerçekleştirerek elektrokimyasal performansını önemli ölçüde artırmaktadır.



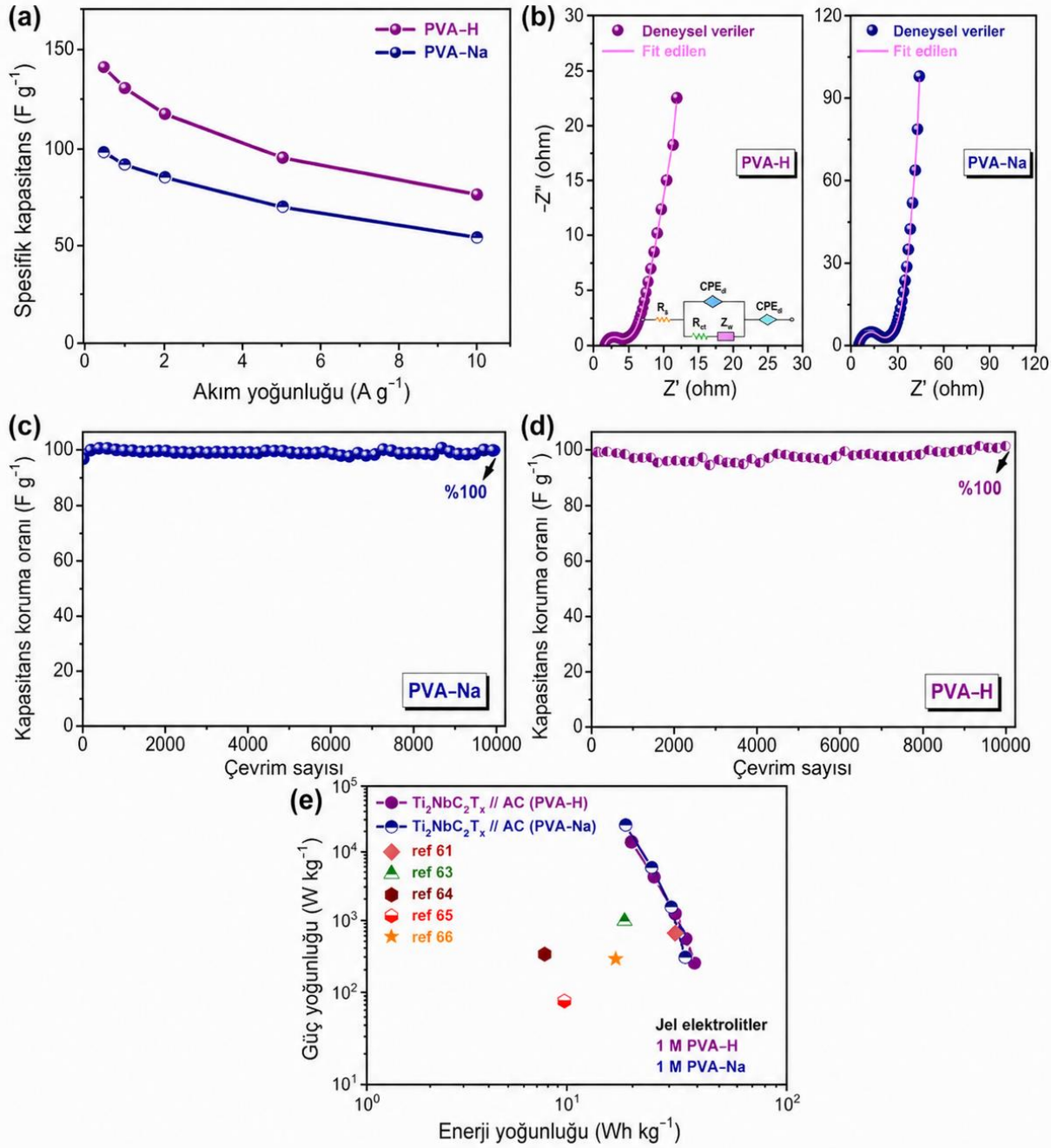
Şekil 47. PVA-Na ve PVA-H jel elektrolitleri kullanılarak iki elektrotlu Swagelok hücresinde gerçekleştirilen asimetrik süperkapasitörün (ASC) elektrokimyasal analizleri. (a, b) 5 mV s⁻¹ tarama hızında farklı çalışma potansiyeli pencerelerinde (PVA-Na için 1,0–1,5 V; PVA-H için 1,0–1,3 V) elde edilen CV eğrileri. (c, d) 3–100 mV s⁻¹ aralığındaki farklı tarama hızlarında kaydedilen CV eğrileri. (e, f) 0,5–10 A g⁻¹ aralığındaki farklı akım yoğunluklarında elde edilen GCD eğrileri ve ASC aygıtlarının şarj–deşarj performansı.

Şekil 47 (c) ve (d), her iki jel elektrolit için 3–100 mV s⁻¹ aralığındaki farklı tarama hızlarında elde edilen CV eğrilerini göstermektedir. PVA-Na elektrolitine ait CV eğrileri, yüksek tarama hızlarında dahi dikdörtgene yakın şeklini büyük ölçüde koruyarak yüksek hız performansı ve kararlı kapasitif davranış sergilemektedir. Benzer şekilde, PVA-H elektroliti de genel eğri

şeklini korumakla birlikte, özellikle düşük tarama hızlarında daha belirgin redoks pikleri göstermektedir. Bu durum, özellikle asidik ortamda Faradaik yük depolama mekanizmasının önemli ölçüde katkı sağladığını doğrulamaktadır. Şekil 47 (e) ve (f), sırasıyla PVA-Na ve PVA-H jel elektrolitleri kullanılarak hazırlanan ASC aygıtlarına ait galvanostatik şarj–deşarj (GCD) eğrilerini göstermektedir. PVA-Na elektrolitine ait GCD eğrileri, düşük akım yoğunluklarında belirgin bir redoks platosu içermeyen ve elektrik çift tabaka kapasitansına özgü üçgensel ve doğrusal bir profil sergilemektedir. Buna karşılık, PVA-H elektrolitine ait GCD eğrilerinde bu doğrusal yapıdan belirgin sapmalar gözlenmekte olup, bu durum H^+ iyonlarının $Ti_2NbC_2T_x$ nanotabakaları arasına daha etkin biçimde interkale olduğunu ve redoks reaksiyonlarının gerçekleştiğini göstermektedir. Ayrıca, PVA-H elektrolitinde elde edilen daha uzundeşarj süreleri, bu sistemin daha yüksek yük depolama kapasitesine sahip olduğunu doğrulamaktadır.

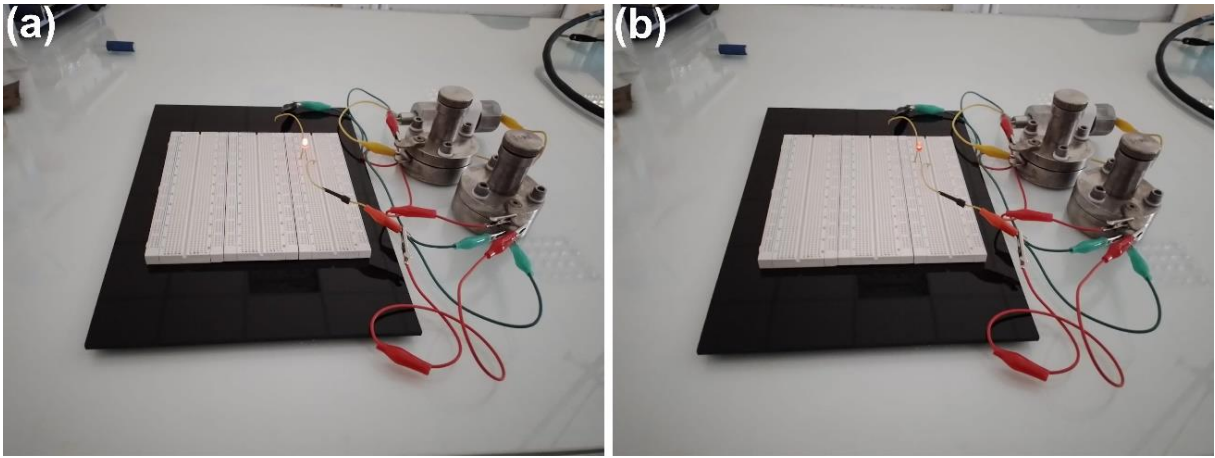
ASC'nin 0,5, 1, 2, 5 ve 10 $A\ g^{-1}$ akım yoğunluklarındaki spesifik kapasitans değerleri Şekil 48 (a)'da gösterilmektedir. PVA-H jel elektroliti kullanılan ASC, özellikle düşük akım yoğunluklarında 145 $F\ g^{-1}$ spesifik kapasitans değeri ile PVA-Na elektroliti kullanılan ASC'ye (99 $F\ g^{-1}$) kıyasla belirgin şekilde daha yüksek performans sergilemektedir. Bu üstün performans, H^+ iyonlarının daha yüksek iyonik iletkenliğe ve daha küçük iyonik çapa sahip olması sayesinde $Ti_2NbC_2T_x$ MXene katmanları içerisinde daha etkin yük taşınımı ve yük depolama sağlamasıyla açıklanabilir. Şekil 48 (b), her iki sisteme ait Nyquist eğrilerini ve bunlara karşılık gelen eşdeğer devre modelini göstermektedir. Nyquist eğrisinin x eksenini kestiği nokta eşdeğer seri direnci (ESR) temsil ederken, yarım dairenin çapı ise yük transfer direncini (R_{ct}) ifade etmektedir (Mei vd., 2018). PVA-H elektroliti kullanılan ASC'de ESR (0,28 Ω) ve R_{ct} (3,36 Ω) değerleri, PVA-Na elektroliti kullanılan ASC'de elde edilen 2,45 Ω ve 13,37 Ω değerlerine kıyasla oldukça düşüktür. Bu durum, H^+ iyonlarının Na^+ iyonlarına göre daha yüksek hareketliliğe ve daha düşük iyonik dirence sahip olduğunu, dolayısıyla daha hızlı yük transferi ve daha üstün elektrokimyasal performans sağladığını göstermektedir (Hu vd., 2016; Shao vd., 2020). Şekil 48 (c) ve (d), asimetrik süperkapasitörlerin çevrim kararlılığını göstermektedir. Her iki sistem de 10 $A\ g^{-1}$ akım yoğunluğunda gerçekleştirilen 10.000 şarj–deşarj çevrimi sonrasında başlangıç kapasitanslarının yaklaşık %100'ünü korumuştur. Bu sonuç, $Ti_2NbC_2T_x$ MXene tabanlı ASC'lerin hem nötr hem de asidik jel elektrolitlerde yüksek yapısal kararlılığa ve uzun çevrim ömrüne sahip olduğunu ortaya koymaktadır. Bunun yanı sıra, Şekil 49 (a) ve (b)'de seri bağlı üç ASC'den oluşan bir enerji depolama sistemi gösterilmektedir. Şekil 49 (a)'da süperkapasitörler harici bir güç kaynağı kullanılarak tamamen şarj edilmiş, daha sonra güç kaynağı sistemden ayrılmıştır. Şekil 49 (b)'de ise süperkapasitörlerde depolanan

enerjinin yaklaşık 20 saniye boyunca bir LED'i başarıyla çalıştırdığı gözlenmiştir. Bu sonuç, geliştirilen ASC'lerin pratik enerji depolama uygulamalarında kullanılabilecek potansiyele sahip olduğunu göstermektedir.



Şekil 48. (a) PVA-H ve PVA-Na jel elektrolitleri kullanılarak hazırlanan asimetrik süperkapasitörlerin (ASC) farklı akım yoğunluklarındaki spesifik kapasitans değerleri. (b) Elektrokimyasal empedans davranışını gösteren Nyquist diyagramları ve eşdeğer devre ekleri. (c, d) Sırasıyla PVA-Na ve PVA-H elektrolitleri için 10 $A\ g^{-1}$ akım yoğunluğunda 10.000 çevrim sonrasındaki kapasitans korunum oranları. (e) Her iki jel elektrolit kullanılarak hazırlanan ASC enerji ve güç yoğunluklarını karşılaştıran Ragone diyagramı.

ASC ($\text{Ti}_2\text{NbC}_2\text{T}_x$ MXene // AC), PVA- H_2SO_4 için 34.1 Wh kg^{-1} (güç yoğunluğu @ 331 W kg^{-1}), PVA- Na_2SO_4 için 31.1 Wh kg^{-1} (güç yoğunluğu @ 389 W kg^{-1}) enerji yoğunluğu sergilemişlerdir. Elde edilen enerji yoğunlukları, N katkılı EEG // $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ (28 Wh kg^{-1}) (Momodu vd., 2021), $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ // phen@rGO (17 Wh kg^{-1}) (Boota vd., 2020), CF/ $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ // CF/ MnO_2 ($6,4 \text{ Wh kg}^{-1}$) (Wei vd. 2022), $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ // $\delta\text{-MnO}_2$ (8.2 Wh kg^{-1}) (Kamaja vd., 2021), Ti_2CT_x // AC (10 Wh kg^{-1}) (Kim vd., 2019), $\text{MnO}_2/\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ // alk- $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ (16.1 Wh kg^{-1}) (He vd., 2022) gibi sulu elektrolitlerdeki çoğu MXene bazlı ASC cihazından daha yüksektir. Bu sonuçlar, sentezlenen sıralı $\text{Ti}_2\text{NbC}_2\text{T}_x$ MXene'nin, enerji depolama cihazlarının performansını daha da artırmak için çeşitli tasarımlarda daha da olağanüstü performans sergileme potansiyelini göstermektedir.



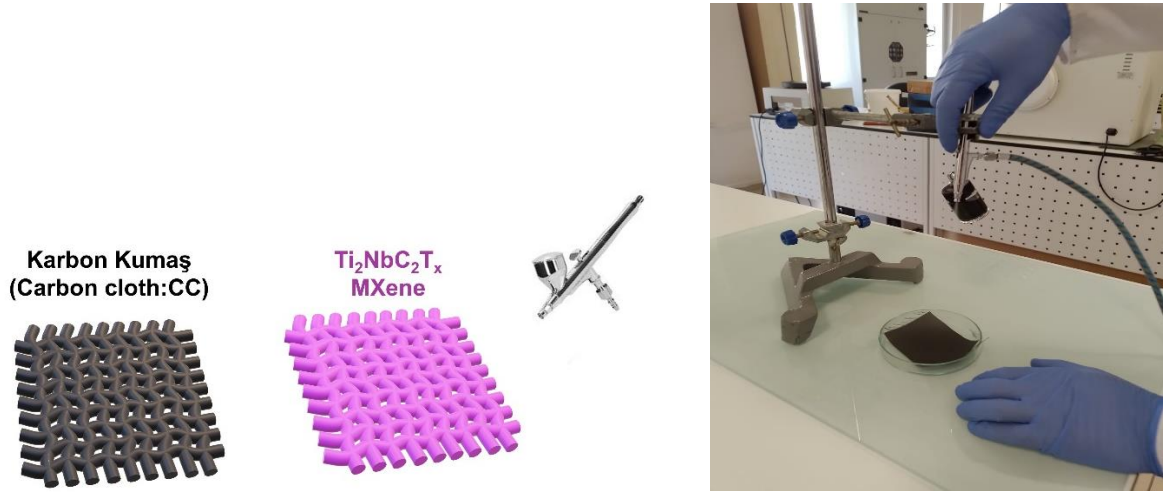
Şekil 49. Seri bağlı üç adet ASC cihazı tarafından beslenen kırmızı LED'in görüntüleri: (a) başlangıç durumu ve (b) yaklaşık 20 saniye sonraki durumu.

4.4. Akordiyon $\text{Ti}_2\text{NbC}_2\text{T}_x$ MXene'nin Üç Elektrotlu Hücredeki Ölçüm Sonuçları

Süperkapasitörler için uygun elektrotların seçilmesi; elektrokimyasal performans, dayanıklılık, maliyet, esneklik ve uygulama alanı gibi çeşitli faktörlere bağlı iken akım toplayıcı altlık malzemesi de önemli bir yer almaktadır. Akım toplayıcı olarak kullanılabilen karbon kumaş, süperkapasitörün performansını artıran geniş yüzey alanı, hafiflik, iyi elektrik iletkenliği ve düşük maliyet avantajlarına sahip olmakla birlikte iyi esneklik ve aşınma direncinin yanı sıra farklı ortamlarda, tasarımlarda ve çeşitli uygulamalardaki kullanılmasına imkân tanımaktadır. Bu nedenle akordiyon yapıda elde edilen MXene'lerin elektrokimyasal analizlerinde akım toplayıcı olarak karbon kumaş kullanılmıştır.

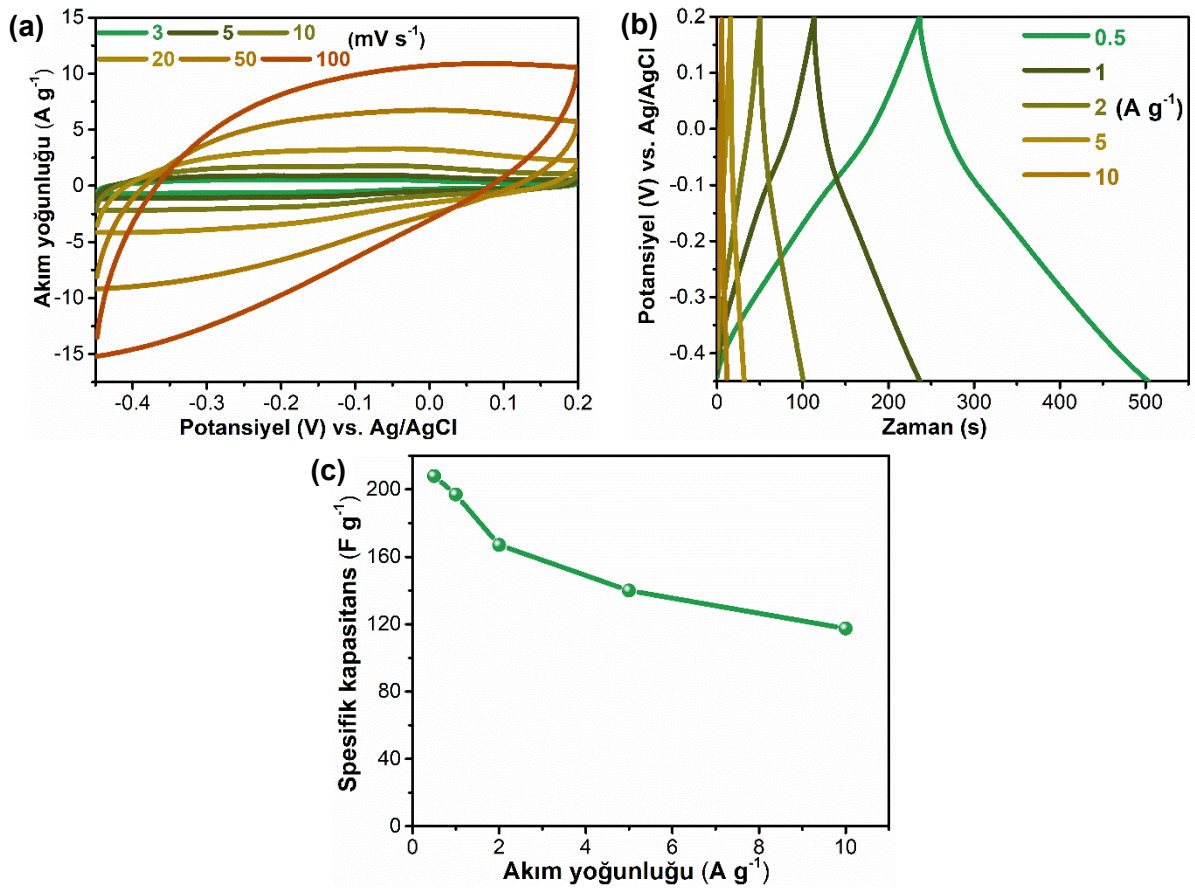
MXene'ler akordiyon yapısında oldukları için bağlayıcı kullanılarak elektrokimyasal ölçümler elde edilmiştir. Aktif malzeme (ağırlıkça %85 MXene), karbon siyahı (ağırlıkça %10) ve PDVF (NMP, ağırlıkça %5) deiyonize su içerisinde karıştırılmasıyla hazırlanmıştır. Dispersiyon

halindeki karışım, karbon kumaş üzerine spray tabancası ile Şekil 50'deki gibi kaplanmıştır. Daha sonra 60 °C'de 12 saat kurutulmuştur. Karbon kumaş üzerindeki aktif malzemelerin kütleleri ise hassas terazi yardımıyla ölçülmüştür. Üç elektrotlu test hücresinde 3 M H₂SO₄ elektroliti kullanılarak elektrokimyasal ölçümler gerçekleştirilmiştir. Bu sistem karbon kumaş üzerinde MXene ve MBene'ler çalışma elektrotu, Ag/AgCl referans elektrot ve platin tel de karşı elektrot olarak kullanılmıştır. Üç elektrotlu yapı, çalışma elektrotunun elektrokimyasal özelliklerinin doğru bir şekilde belirlenmesini sağlamaktadır. Bununla birlikte MXene ve MBene'lerin CV ve GCD ölçümleri aynı voltaj penceresinde (-0.45 ila 0.2 V) gerçekleştirilmiştir.



Şekil 50. Spray tabancası ile elektrotların hazırlanması.

Şekil 51 (a) ve (b)'de, akordiyon yapıdaki Ti₂NbC₂T_x MXene'nin sırasıyla CV ve GCD eğrileri verilmiştir. Şekil 51 (a)'da görüldüğü üzere -0.45V ila 0.2V voltaj penceresinde CV eğrisi yarı-dikdörtgen bir eğri göstermiş olması iyi kapasitif davranışı sergilemekle birlikte verimli bir yük depolamayı ortaya koymaktadır. İleri ve geri taramalar sırasındaki simetrik CV eğrileri, elektrot malzemesinin iyi bir tersinirliğe ve elektrokimyasal kararlılığa sahip olduğunu göstermektedir. Daha yüksek tarama hızlarında, CV eğrisinin şeklinde hafif bozulmalar meydana gelebilmekte, bu da elektrot malzemesindeki iyonların difüzyonunda oluşan sınırlamalara işaret etmektedir. Doğrusal (üçgen şekilli) GCD eğrileri, elektrotun şarj/deşarj esnasında sabit kapasitansla ideal bir kapasitör gibi davrandığını göstermektedir. Simetrik şarj/deşarj eğrileri aynı zamanda elektrotun iyi tersinirliğini ve verimliliğini de doğrulamaktadır. Şekil 51 (b)'deki GCD verileri aracılığıyla, Ti₂NbC₂T_x MXene'nin 0.5, 1, 2, 5 ve 10 A g⁻¹ akım yoğunluklarındaki spesifik kapasitans değerleri de sırasıyla 208, 197, 167, 140 ve 118 F g⁻¹ olarak elde edilmiş ve Şekil 51 (c)'de verilmiştir.

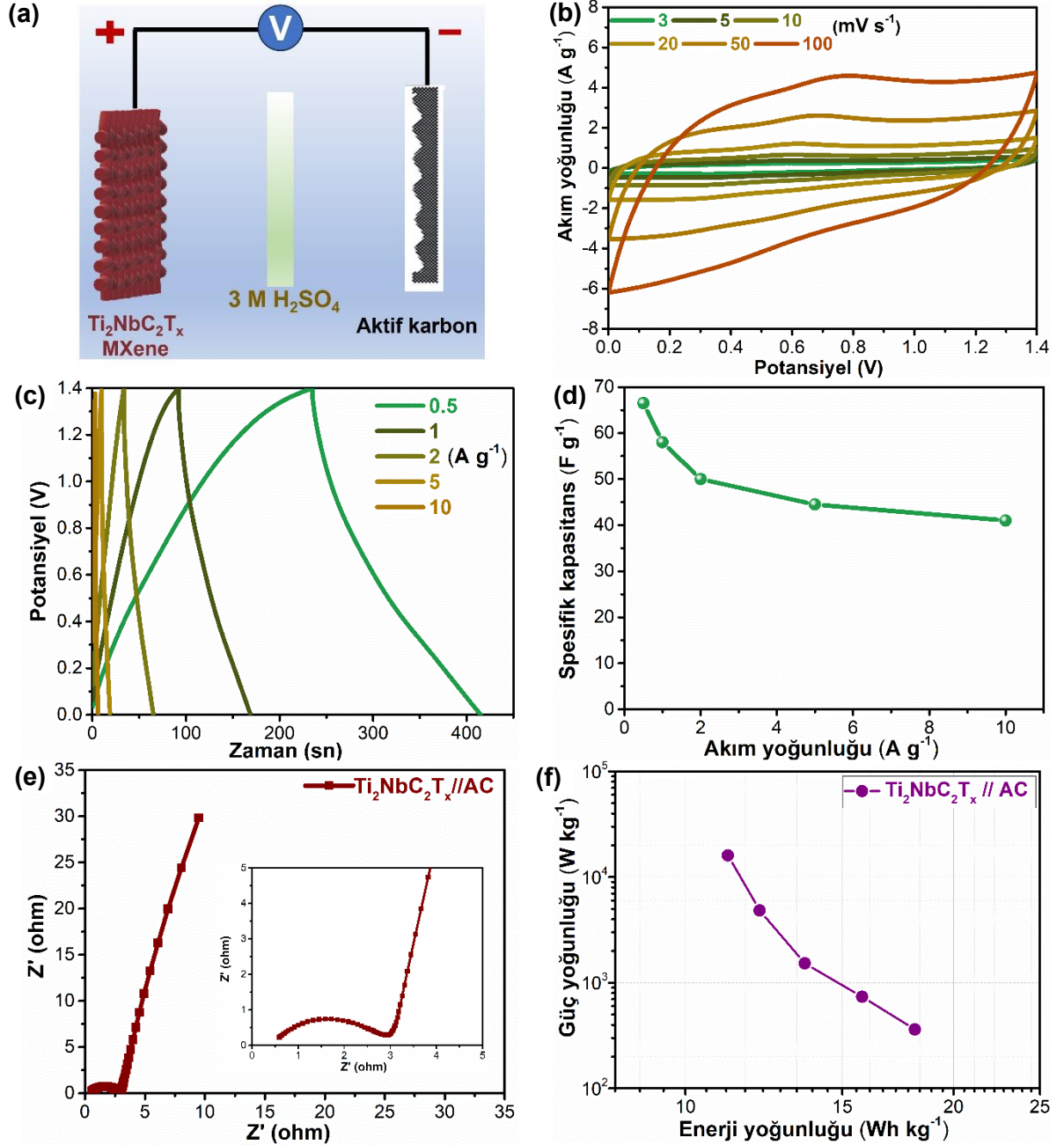


Şekil 51. $\text{Ti}_2\text{NbC}_2\text{T}_x$ MXene elektrotunun a) CV eğrileri, b) farklı akım yoğunluklarındaki GCD eğrileri, c) spesifik kapasitans değerleri.

4.5. Akordiyon $\text{Ti}_2\text{NbC}_2\text{T}_x$ MXene'nin Asimetrik Süperkapasitör (ASC) Ölçüm Sonuçları

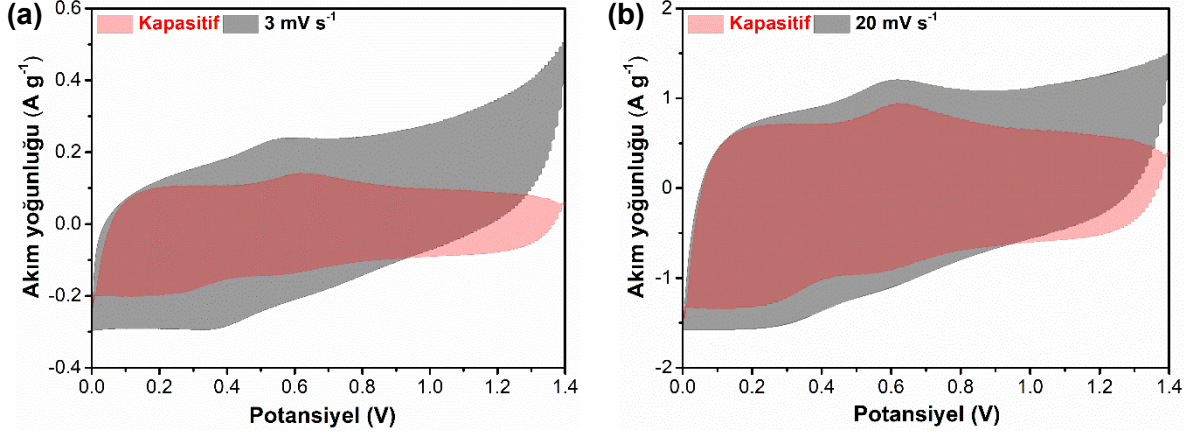
İki elektrotlu sistemde, karbon kumaş üzerindeki $\text{Ti}_2\text{NbC}_2\text{T}_x$ ve aktif karbon, sırasıyla pozitif ve negatif elektrotlar gibi davranarak gerçek bir süperkapasitör yapısını göstermektedir (Şekil 52 (a)). Elektrotlar arasındaki elektron transferi ile fiziksel teması da önlemek amacıyla iyi bir elektriksel yalıtkanlığa, elektrolit içerisindeki iyon difüzyonu esnasında minimum dirence ve iyi kimyasal kararlılığa sahip olan Celgard 3501 ayırıcı malzeme kullanılmıştır. Şekil 52 (b)'de 0 ila 1.4 V voltaj penceresinde farklı tarama hızlarında CV eğrisi yer almaktadır. CV eğrilerinden de görüldüğü üzere CV eğrisinin şekli, kompozit malzeme içerisindeki iyonların difüzyonundaki sınırlamalara işaret eden hafif eğrilikler bulunmaktadır. Ayrıca bu şekil, aktif karbonun iyi derecede çift tabakalı elektrokimyasal kapasitansı ile $\text{Ti}_2\text{NbC}_2\text{T}_x$ 'nin psödokapasitansı içerdiğini göstermektedir. Farklı akım yoğunluklarındaki GCD eğrileri ise Şekil 52 (c)'de verilmiştir. Doğrusal olmayan GCD eğrileri, hafif eğrilikler CV eğrilerinde görünen tepe noktalarıyla tutarlı görünmesi nedeniyle elektrotun bir psödokapasitör gibi davrandığını göstermektedir. Yarı simetrik GCD eğrileri aynı zamanda elektrotun iyi

tersinirliğini ve verimliliğini de doğrular. 0.5, 1, 2, 5 ve 10 A g⁻¹ akım yoğunluklarındaki spesifik kapasitans değerleri de sırasıyla 67, 58, 50, 45 ve 41 F g⁻¹ olarak elde edilmiş ve Şekil 52 (d)'de verilmiştir. Şekil 52 (e)'deki EIS ölçümünde, ESR ve R_{ct} değerleri 3 M H₂SO₄ elektrolit için 0.57 ve 2.35 Ω'dur. Şekil 52 (f)'de ASC, 18.1 Wh kg⁻¹ enerji yoğunluğu (güç yoğunluğu @ 362 W kg⁻¹), sergilerken 16.0 kW kg⁻¹ (enerji yoğunluğu @ 11.2 Wh kg⁻¹) güç yoğunluğu sergilemiştir.



Şekil 52. (a) Asimetrik yapıdaki süperkapasitörün gösterimi, (b) farklı tarama hızlarındaki CV eğrileri, (c) farklı akım yoğunluklarındaki GCD eğrileri, (d) spesifik kapasitans değerleri, (e) EIS ölçümü, (f) Ragone eğrisi.

Şekil 53 (a, b)'de görüldüğü üzere $\text{Ti}_2\text{NbC}_2\text{T}_x$ MXene elektrotu ile elde edilen ASC yapısında düşük tarama hızındaki (3 mV s^{-1}) kapasitif katkı difüzyon katkısına oranla fazladır. Bununla birlikte tarama hızı arttıkça difüzyon katkı oranı azalmaktadır. Bu durum düşük tarama hızlarında iyonların yapı içerisine daha fazla oranda girmesi ve daha fazla redoks reaksiyonu gerçekleştirebilmesi ile açıklanabilir.



Şekil 53. $\text{Ti}_2\text{NbC}_2\text{T}_x$ MXene elektrotu ile oluşturulan ASC'nin 3 mV s^{-1} ve 20 mV s^{-1} tarama hızlarındaki kapasitif katkı değişimi.

5. TARTIŞMA VE SONUÇ

Bu tez çalışmasında, Ti_2NbAlC_2 MAX fazının sentezi, yapısal karakterizasyonu, seçici aşındırma yöntemi ile $Ti_2NbC_2T_x$ MXene'e dönüştürülmesi ve elde edilen 2B malzemenin morfolojik, kimyasal ve elektrokimyasal özelliklerinin ayrıntılı olarak incelenmesi başarıyla gerçekleştirilmiştir.

XRD analizleri, sentezlenen Ti_2NbAlC_2 MAX fazının karakteristik (002), (004) ve (104) yansımalarını içerdiğini ve literatürde rapor edilen 211 tipi MAX fazları ile uyumlu olduğunu göstermiştir. FESEM ve EDS analizleri ise Ti, Nb, Al ve C elementlerinin yapı içerisinde homojen olarak dağıldığını doğrulayarak MAX fazının başarılı bir şekilde elde edildiğini ortaya koymuştur. Daha sonra gerçekleştirilen seçici aşındırma işlemi sonucunda Ti_2NbAlC_2 MAX fazı başarıyla $Ti_2NbC_2T_x$ MXene yapısına dönüştürülmüştür. Aşındırma sonrasında XRD deseninde gözlenen (002) pikinin düşük açılara kayması, katmanlar arası mesafenin arttığını ve MXene oluşumunun gerçekleştiğini göstermiştir. Ayrıca FESEM ve TEM görüntüleri, MXene malzemelerine özgü tabakalı ve akordeon benzeri morfolojinin oluştuğunu açıkça ortaya koymuştur.

XPS analizleri sonucunda MXene yüzeyinde $-F$, $-OH$ ve $-O$ gibi fonksiyonel grupların oluştuğu belirlenmiştir. Bu yüzey sonlandırma grupları, malzemenin hidrofilik karakter kazanmasını sağlarken aynı zamanda elektrolit iyonları ile etkileşimini artırarak elektrokimyasal performansa önemli katkı sağlamıştır. Özellikle yüzey fonksiyonelleşmesi ile artan ıslanabilirlik, elektrot-elektrolit arayüzeyinde daha etkin yük transferine olanak tanımıştır.

Elektrokimyasal analizler, sentezlenen $Ti_2NbC_2T_x$ MXene'in yüksek performanslı bir enerji depolama malzemesi olduğunu ortaya koymuştur. CV, GCD ve EIS sonuçları, yüksek kapasitif davranış, düşük iç direnç ve geniş çalışma potansiyel aralığında kararlı performans sergilendiğini göstermiştir. Ayrıca düşük yük transfer direnci ve hızlı iyon difüzyonu, MXene'in tabakalı yapısının elektrolit iyonlarının erişimini kolaylaştırdığını ve elektrokimyasal reaksiyonların etkin şekilde gerçekleştiğini göstermektedir.

Elde edilen sonuçlar, $Ti_2NbC_2T_x$ MXene'in yalnızca bir MXene malzemesi olarak değil, aynı zamanda DTM-MXene ailesinin önemli bir temsilcisi olarak dikkat çektiğini ortaya koymuştur. Ti ve Nb atomlarının aynı yapıda bulunması, elektronik yapı ile kimyasal kararlılık arasında dengeli bir sinerji oluşturmuştur. Ti atomlarının yüksek elektriksel iletkenliğe katkı sağlaması

ve Nb atomlarının yapısal kararlılığı artırması sonucunda, elektrot performansını olumlu yönde etkileyen bir yapı elde edilmiştir. Bu durum, çift geçiş metalli MXene yapılarında atomik düzeyde gerçekleştirilen kompozisyon mühendisliğinin elektrokimyasal özellikler üzerindeki belirleyici rolünü ortaya koymaktadır.

Ayrıca kullanılan aşındırma yönteminin MXene kalitesi üzerindeki etkisi açık şekilde gözlemlenmiştir. Geleneksel yüksek derişimli HF kullanımına kıyasla HCl–LiF tabanlı aşındırma yöntemi, daha kontrollü bir Al uzaklaştırma süreci sağlayarak tabakalar arası yapının daha düzenli korunmasına katkıda bulunmuştur. Bunun sonucunda daha açık katmanlı morfoloji elde edilmiş ve iyon taşınımı için daha uygun difüzyon yolları oluşturulmuştur. Bu durumun elektrokimyasal performansın iyileşmesinde önemli bir faktör olduğu değerlendirilmektedir.

MXene'in yüksek performans göstermesinin temel nedenleri; yüksek spesifik yüzey alanına sahip tabakalı yapısı, yüzeyde bulunan aktif fonksiyonel gruplar, Ti–Nb tabanlı yapının sağladığı hızlı elektron taşınımı ve elektrolitlerle güçlü etkileşim sağlayan hidrofilik karakteridir. Bu özelliklerin sinerjik etkisi sayesinde $Ti_2NbC_2T_x$ MXene'in yüksek kapasitans ve düşük direnç değerleri sergilediği görülmüştür. Dolayısıyla $Ti_2NbC_2T_x$ MXene'in geleneksel tek geçiş metalli MXene sistemlerine kıyasla belirli avantajlar sunduğu söylenebilir.

Bununla birlikte, MXene malzemelerinin genel sınırlamalarından biri olan oksidasyon eğilimi bu çalışmada da dikkate alınmıştır. Elde edilen $Ti_2NbC_2T_x$ MXene'in kısa vadede yüksek kararlılık gösterdiği belirlenmiş olsa da saklama koşullarının ve çevresel faktörlerin uzun dönem performans üzerinde önemli etkiler oluşturabileceği değerlendirilmiştir. Bu durum, MXene tabanlı malzemelerin gelecekteki uygulamalarında uygun depolama ve yüzey koruma stratejilerinin geliştirilmesinin önemini ortaya koymaktadır.

Sonuç olarak, bu tez çalışması kapsamında sentezlenen $Ti_2NbC_2T_x$ MXene'in yüksek iletkenlik, geniş aktif yüzey alanı, uygun yüzey fonksiyonelliği ve üstün elektrokimyasal özellikleri sayesinde süperkapasitör elektrotları başta olmak üzere çeşitli elektrokimyasal enerji depolama sistemleri için umut vadeden bir malzeme olduğu ortaya konulmuştur. Elde edilen bulgular, çift geçiş metalli MXene sistemlerinin geliştirilmesine yönelik gelecekteki araştırmalara önemli bir bilimsel altyapı sunmaktadır.

6. ÖNERİLER

Bu tez çalışması kapsamında elde edilen sonuçlar, $Ti_2NbC_2T_x$ MXene'in elektrokimyasal enerji depolama uygulamaları açısından önemli bir potansiyele sahip olduğunu ortaya koymuştur. Bununla birlikte, malzemenin performansının daha ileri seviyelere taşınabilmesi ve uygulama alanlarının genişletilebilmesi için aşağıdaki araştırma konularının değerlendirilmesi önerilmektedir.

İlk olarak, elektrot mimarisinin geliştirilmesine yönelik çalışmaların sürdürülmesi önem taşımaktadır. $Ti_2NbC_2T_x$ MXene'in grafen, CNT, iletken polimerler veya diğer 2B malzemeler ile hibrit ve kompozit yapılara dönüştürülmesi, yeniden istifleme probleminin azaltılmasına katkı sağlayabilir. Böylece aktif yüzey alanının artırılması, iyon taşınımının hızlandırılması ve elektrokimyasal performansın daha da iyileştirilmesi mümkün olabilir.

Elektrolit seçiminin MXene performansı üzerindeki belirleyici etkisi göz önüne alındığında, farklı elektrolit sistemlerinin sistematik olarak araştırılması önerilmektedir. Özellikle geniş elektrokimyasal kararlılık penceresine sahip organik elektrolitler, iyonik sıvılar ve yüksek konsantrasyonlu tuz içinde su elektrolitleri kullanılarak daha yüksek enerji yoğunluklarına ulaşılması mümkün olabilir.

DTM-MXene yapılarında atomik düzenlenmenin elektrokimyasal özellikler üzerindeki etkilerinin daha ayrıntılı incelenmesi gerekmektedir. Özellikle düzlem içi ve düzlem dışı fazların kontrollü sentezi ve karakterizasyonu, elektronik yapı, iyon adsorpsiyonu ve yük depolama mekanizmaları arasındaki ilişkinin daha iyi anlaşılmasına katkı sağlayacaktır. Bu doğrultuda deneysel çalışmaların yoğunluk fonksiyonel teorisi (DFT) hesaplamaları ile desteklenmesi önerilmektedir.

MXene malzemelerinin uzun dönem kararlılığı, gelecekteki uygulamalar açısından kritik bir araştırma alanı olmaya devam etmektedir. Oksidasyonun engellenmesine yönelik yüzey modifikasyonları, polimer veya karbon tabanlı koruyucu kaplamalar, antioksidan katkıları ve kontrollü depolama koşulları gibi stratejilerin geliştirilmesi, MXene tabanlı elektrotların çevrim ömrünü ve operasyonel kararlılığını önemli ölçüde artırabilir.

Genel olarak değerlendirildiğinde, $Ti_2NbC_2T_x$ MXene ve türevi çift geçiş metalli MXene yapıları, yalnızca süperkapasitörler için değil, aynı zamanda metal iyon bataryaları, hibrit enerji depolama sistemleri ve çok işlevli elektrokimyasal cihazlar için de büyük potansiyel

taşımaktadır. Bu nedenle söz konusu malzeme ailesi üzerinde gerçekleştirilecek ileri araştırmaların, enerji depolama teknolojilerinin gelişimine önemli katkılar sağlayacağı öngörülmektedir.

7. KAYNAKLAR

- Alam, M. S., Chowdhury, M. A., Khandaker, T., Hossain, M. S., Islam, M. S., Islam, M. M., & Hasan, M. K. (2024). Advancements in MAX phase materials: structure, properties, and novel applications. *RSC advances*, 14(37), 26995-27041.
- Alam, M. S., Chowdhury, M. A., Kowser, M. A., Islam, M. S., Islam, M. M., & Khandaker, T. (2024). Advances of MAX phases: Synthesis, characterizations and challenges. *Engineering Reports*, 6(8), e12911.
- Ali, I., Haider, Z., & Rizwan, S. (2022). Enhanced pseudocapacitive energy storage and thermal stability of Sn^{2+} ion-intercalated molybdenum titanium carbide (Mo_2TiC_2) MXene. *RSC advances*, 12(49), 31923-31934.
- Ali, R., Song, P., Khan, M., Ali, S., Huang, T., Shakeel, ... & Fazil, P. (2023). Cyclic Oxidation and Diffusion-Controlled Performance of Ti_2AlC MAX-Phase Produced by Spark Plasma Sintering: R. Ali, Song, Khan, S. Ali, Huang, Shakeel, Hanifi, Lu, and Fazil. *JOM*, 75(11), 4980-4992.
- Alimohamadi, M., Khataee, A., Arefi-Oskoui, S., Vahid, B., Orooji, Y., & Yoon, Y. (2023). Catalytic activation of hydrogen peroxide by Cr_2AlC MAX phase under ultrasound waves for a treatment of water contaminated with organic pollutants. *Ultrasonics Sonochemistry*, 93, 106294.
- Anasori, B., Halim, J., Lu, J., Voigt, C. A., Hultman, L., & Barsoum, M. W. (2015). $\text{Mo}_2\text{TiAlC}_2$: A new ordered layered ternary carbide. *Scripta Materialia*, 101, 5-7.
- Anasori, B., Lukatskaya, M. R., & Gogotsi, Y. (2023). 2D metal carbides and nitrides (MXenes) for energy storage. In *MXenes* (pp. 677-722). Jenny Stanford Publishing.
- Bai, Y., He, X., Li, Y., Zhu, C., & Zhang, S. (2009). Rapid synthesis of bulk Ti_2AlC by self-propagating high temperature combustion synthesis with a pseudo-hot isostatic pressing process. *Journal of Materials Research*, 24(8), 2528-2535.
- Barsoum, M. W. (2000). The $\text{M}_{n+1}\text{AX}_n$ phases: A new class of solids: Thermodynamically stable nanolaminates. *Progress in solid state chemistry*, 28(1-4), 201-281.
- Barsoum, M. W., & El-Raghy, T. (1996). Synthesis and characterization of a remarkable ceramic: Ti_3SiC_2 . *Journal of the American Ceramic Society*, 79(7), 1953-1956.
- Barsoum, M. W., & El-Raghy, T. (2001). The MAX phases: Unique new carbide and nitride materials: Ternary ceramics turn out to be surprisingly soft and machinable, yet also heat-tolerant, strong and lightweight. *American scientist*, 89(4), 334-343.
- Boota, M., Bécuwe, M., & Gogotsi, Y. (2020). Phenothiazine-MXene aqueous asymmetric pseudocapacitors. *ACS Applied Energy Materials*, 3(4), 3144-3149.
- Castillo, J., Santiago, A., Judez, X., Garbayo, I., Coca Clemente, J. A., Morant-Miñana, M. C., ... & Li, C. (2021). Safe, flexible, and high-performing gel-polymer electrolyte for rechargeable lithium metal batteries. *Chemistry of Materials*, 33(22), 8812-8821.

- Chen, L., Dahlgqvist, M., Lapauw, T., Tunca, B., Wang, F., Lu, J., ... & Rosen, J. (2018). Theoretical prediction and synthesis of $(\text{Cr}_{2/3}\text{Zr}_{1/3})_2\text{AlC}$ i-MAX phase. *Inorganic Chemistry*, 57(11), 6237-6244.
- Chen, W., Tang, J., Shi, X., Ye, N., Yue, Z., & Lin, X. (2020). Synthesis and formation mechanism of high-purity Ti_3AlC_2 powders by microwave sintering. *International Journal of Applied Ceramic Technology*, 17(2), 778-789.
- Dahlgqvist, M., Barsoum, M. W., & Rosen, J. (2024). MAX phases—Past, present, and future. *Materials Today*, 72, 1-24.
- Deysher, G., Shuck, C. E., Hantanasirisakul, K., Frey, N. C., Foucher, A. C., Maleski, K., ... & Gogotsi, Y. (2019). Synthesis of Mo_4VAlC_4 MAX phase and two-dimensional Mo_4VC_4 MXene with five atomic layers of transition metals. *ACS nano*, 14(1), 204-217.
- Downes, M., Shuck, C. E., Lord, R. W., Anayee, M., Shekhirev, M., Wang, R. J., ... & Gogotsi, Y. (2023). M_5X_4 : a family of MXenes. *ACS nano*, 17(17), 17158-17168.
- Downes, Marley, Christopher E. Shuck, Robert W. Lord, Mark Anayee, Mikhail Shekhirev, Ruocun John Wang, Tetiana Hryhorchuk, Martin Dahlgqvist, Johanna Rosen, and Yury Gogotsi. "M₅X₄: a family of MXenes." *ACS nano* 17, no. 17 (2023): 17158-17168.
- Du, Z., Wu, C., Chen, Y., Cao, Z., Hu, R., Zhang, Y., ... & Yang, S. (2021). High-entropy atomic layers of transition-metal carbides (MXenes). *Advanced Materials*, 33(39), 2101473.
- Ebrahimi, M., & Mei, C. T. (2020). Optoelectronic properties of $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ MXene transparent conductive electrodes: Microwave synthesis of parent MAX phase. *Ceramics International*, 46(18), 28114-28119.
- Eklund, P., Beckers, M., Jansson, U., Högborg, H., & Hultman, L. (2010). The $\text{M}_{n+1}\text{AX}_n$ phases: Materials science and thin-film processing. *Thin Solid Films*, 518(8), 1851-1878.
- Eklund, P., Dahlgqvist, M., Tengstrand, O., Hultman, L., Lu, J., Nedfors, N., ... & Rosén, J. (2012). Discovery of the ternary nanolaminated compound Nb_2GeC by a systematic theoretical-experimental approach. *Physical review letters*, 109(3), 035502.
- Fan, Z., Wang, Y., Xie, Z., Wang, D., Yuan, Y., Kang, H., ... & Liu, Y. (2018). Modified MXene/holey graphene films for advanced supercapacitor electrodes with superior energy storage. *Advanced Science*, 5(10), 1800750.
- Foratirad, H., Baharvandi, H., & Maraghe, M. G. (2017). Effect of excess silicon content on the formation of nano-layered Ti_3SiC_2 ceramic via infiltration of TiC preforms. *Journal of the European ceramic society*, 37(2), 451-457.
- Gandla, D., Zhang, F., & Tan, D. Q. (2022). Advantage of larger interlayer spacing of a $\text{Mo}_2\text{Ti}_2\text{C}_3$ MXene free-standing film electrode toward an excellent performance supercapacitor in a binary ionic liquid–organic electrolyte. *ACS omega*, 7(8), 7190-7198.
- Gao, Y., Wang, L., Li, Z., Zhang, Y., Xing, B., Zhang, C., & Zhou, A. (2015). Electrochemical performance of Ti_3C_2 supercapacitors in KOH electrolyte. *Journal of Advanced Ceramics*, 4(2), 130-134.

- Ghidiu, M., Lukatskaya, M. R., Zhao, M. Q., Gogotsi, Y., & Barsoum, M. W. (2023). Conductive two-dimensional titanium carbide ‘clay’ with high volumetric capacitance. In *MXenes* (pp. 379-399). Jenny Stanford Publishing.
- Gogotsi, Y., & Anasori, B. (2023). The rise of MXenes. In *MXenes* (pp. 3-11). Jenny Stanford Publishing.
- Gonzalez-Julian, J. (2021). Processing of MAX phases: From synthesis to applications. *Journal of the American Ceramic Society*, 104(2), 659-690.
- Guan, C. (2016). Synthesis of fine and high purity Cr₂AlC powders by novel method. *Advances in Applied Ceramics*, 115(8), 505-508.
- Guan, Y., Cong, Y., Zhao, R., Li, K., Li, X., Zhu, H., ... & Yang, N. (2023). Regulating d-Band Center of Ti₂C MXene Via Nb Alloying for Stable and High-Efficient Supercapacitive Performances. *Small*, 19(35), 2301276.
- Guillon, O., Gonzalez-Julian, J., Dargatz, B., Kessel, T., Schierner, G., Räthel, J., & Herrmann, M. (2014). Field-assisted sintering technology/spark plasma sintering: mechanisms, materials, and technology developments. *Advanced Engineering Materials*, 16(7), 830-849.
- Haemers, J., Gusmão, R., & Sofer, Z. (2020). Synthesis protocols of the most common layered carbide and nitride MAX phases. *Small Methods*, 4(3), 1900780.
- Hakim, M. W., Fatima, S., Tahir, R., Iqbal, M. Z., Li, H., & Rizwan, S. (2023). Ni-intercalated Mo₂TiC₂T_x free-standing MXene for excellent gravimetric capacitance prepared via electrostatic self-assembly. *Journal of Energy Storage*, 61, 106662.
- Halim, J., Persson, I., Eklund, P., Persson, P. O., & Rosen, J. (2018). Sodium hydroxide and vacuum annealing modifications of the surface terminations of a Ti₃C₂ (MXene) epitaxial thin film. *RSC advances*, 8(64), 36785-36790.
- Hall, K., Dey, M., Matzke, C., & Gupta, S. (2019). Synthesis and characterization of novel polymer matrix composites reinforced with max phases (Ti₃SiC₂, Ti₃AlC₂, and Cr₂AlC) or MoAlB by fused deposition modeling. *International Journal of Ceramic Engineering & Science*, 1(3), 144-154.
- Hantanasirisakul, K., Anasori, B., Nemsak, S., Hart, J. L., Wu, J., Yang, Y., ... & Gogotsi, Y. (2020). Evidence of a magnetic transition in atomically thin Cr₂TiC₂T_x MXene. *Nanoscale Horizons*, 5(12), 1557-1565.
- He, Z., Wang, Y., Li, Y., Ma, J., Song, Y., Wang, X., & Wang, F. (2022). Superior pseudocapacitive performance and mechanism of self-assembled MnO₂/MXene films as positive electrodes for flexible supercapacitors. *Journal of Alloys and Compounds*, 899, 163241.
- Hendaoui, A., Andasmas, M., Amara, A., Benaldjia, A., Langlois, P., & Vrel, D. (2008). SHS of high-purity MAX compounds in the Ti-Al-C system. *International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis*, 17(2), 129-135.

- Hong, W., Wyatt, B. C., Nemani, S. K., & Anasori, B. (2020). Double transition-metal MXenes: Atomistic design of two-dimensional carbides and nitrides. *Mrs Bulletin*, 45(10), 850-861.
- Högberg, H., Eklund, P., Emmerlich, J., Birch, J., & Hultman, L. (2005). Epitaxial Ti_2GeC , Ti_3GeC_2 , and Ti_4GeC_3 MAX-phase thin films grown by magnetron sputtering. *Journal of Materials Research*, 20(4), 779-782.
- Hu, M., Li, Z., Hu, T., Zhu, S., Zhang, C., & Wang, X. (2016). High-capacitance mechanism for $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ MXene by in situ electrochemical Raman spectroscopy investigation. *ACS nano*, 10(12), 11344-11350.
- Hu, S., Li, S., Xu, W., Zhang, J., Zhou, Y., & Cheng, Z. (2019). Rapid preparation, thermal stability and electromagnetic interference shielding properties of two-dimensional Ti_3C_2 MXene. *Ceramics International*, 45(16), 19902-19909.
- Hui, K. N., San Hui, K., Tang, Z., Jadhav, V. V., & Xia, Q. X. (2016). Hierarchical chestnut-like MnCo_2O_4 nanoneedles grown on nickel foam as binder-free electrode for high energy density asymmetric supercapacitors. *Journal of Power Sources*, 330, 195-203.
- Hussain, I., Sajjad, U., Kewate, O. J., Amara, U., Bibi, F., Hanan, A., ... & Zhang, K. (2024). Double transition-metal MXenes: classification, properties, machine learning, artificial intelligence, and energy storage applications. *Materials Today Physics*, 42, 101382.
- Jiang, T., Wang, Y., & Chen, G. Z. (2023). Electrochemistry of titanium carbide MXenes in supercapacitor. *Small Methods*, 7(8), 2201724.
- Kamaja, C. K., Mitra, S., Gaganjot, & Katiyar, M. (2021). Effect of Aqueous Electrolytes on the Performance of a $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ (MXene)- $\delta\text{-MnO}_2$ Asymmetric Supercapacitor. *Energy & Fuels*, 36(1), 703-709.
- Khaledialidusti, R., Khazaei, M., Khazaei, S., & Ohno, K. (2021). High-throughput computational discovery of ternary-layered MAX phases and prediction of their exfoliation for formation of 2D MXenes. *Nanoscale*, 13(15), 7294-7307.
- Kim, K., Ando, Y., Sugahara, A., Ko, S., Yamada, Y., Otani, M., ... & Yamada, A. (2019). Dense charge accumulation in MXene with a hydrate-melt electrolyte. *Chemistry of Materials*, 31(14), 5190-5196.
- Kim, K., Ando, Y., Sugahara, A., Ko, S., Yamada, Y., Otani, M., ... & Yamada, A. (2019). Dense charge accumulation in MXene with a hydrate-melt electrolyte. *Chemistry of Materials*, 31(14), 5190-5196.
- Kim, Y. J., Kim, S. J., Seo, D., Chae, Y., Anayee, M., Lee, Y., ... & Jung, H. T. (2021). Etching mechanism of monoatomic aluminum layers during MXene synthesis. *Chemistry of Materials*, 33(16), 6346-6355.
- Kubitza, N., Büchner, C., Sinclair, J., Snyder, R. M., & Birkel, C. S. (2023). Extending the chemistry of layered solids and nanosheets: chemistry and structure of MAX phases, MAB phases and MXenes. *ChemPlusChem*, 88(8), e202300214.

- Lane, N. J., Vogel, S. C., Caspi, E. A. N., & Barsoum, M. W. (2013). High-temperature neutron diffraction and first-principles study of temperature-dependent crystal structures and atomic vibrations in Ti_3AlC_2 , Ti_2AlC , and $\text{Ti}_5\text{Al}_2\text{C}_3$. *Journal of applied physics*, 113(18).
- Li, J. F., Matsuki, T., & Watanabe, R. (2002). Mechanical-alloying-assisted synthesis of Ti_3SiC_2 powder. *Journal of the American Ceramic Society*, 85(4), 1004-1006.
- Li, J. F., Matsuki, T., & Watanabe, R. (2003). Fabrication of highly dense Ti_3SiC_2 ceramics by pressureless sintering of mechanically alloyed elemental powders. *Journal of materials science*, 38(12), 2661-2666.
- Li, M., Lu, J., Luo, K., Li, Y., Chang, K., Chen, K., ... & Huang, Q. (2019). Element replacement approach by reaction with Lewis acidic molten salts to synthesize nanolaminated MAX phases and MXenes. *Journal of the American Chemical Society*, 141(11), 4730-4737.
- Li, Y., Shao, H., Lin, Z., Lu, J., Liu, L., Duployer, B., ... & 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.
- Li, Y., Zhang, J., Cheng, Y., Feng, K., Li, J., Yang, L., & Yin, S. (2022). Stable $\text{TiVCT}_x/\text{poly-o-phenylenediamine}$ composites with three-dimensional tremella-like architecture for supercapacitor and Li-ion battery applications. *Chemical Engineering Journal*, 433, 134578.
- Liao, N., Xu, L., Jin, Y., Xiao, Y., Grasso, S., & Hu, C. (2020). Synthesis, microstructure, and mechanical properties of $\text{TiC-SiC-Ti}_3\text{SiC}_2$ composites prepared by in situ reactive hot pressing. *International Journal of Applied Ceramic Technology*, 17(4), 1601-1607.
- Lin, Z., Barbara, D., Taberna, P. L., Van Aken, K. L., Anasori, B., Gogotsi, Y., & Simon, P. (2016). Capacitance of $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ MXene in ionic liquid electrolyte. *Journal of Power Sources*, 326, 575-579.
- Liu, H., Duan, X., Wu, Z., Luo, H., Wang, X., Huang, C., ... & Ismail, M. (2023). Exfoliation of compact layered Ti_2VAlC_2 MAX to open layered Ti_2VC_2 MXene towards enhancing the hydrogen storage properties of MgH_2 . *Chemical Engineering Journal*, 468, 143688.
- Liu, H., Wang, Y., Yang, L., Liu, R., & Zeng, C. (2020). Synthesis and characterization of nanosized Ti_3AlC_2 ceramic powder by elemental powders of Ti, Al and C in molten salt. *Journal of Materials Science & Technology*, 37, 77-84.
- Liu, W., Qiu, C., Zhou, J., Ding, Z., Zhou, X., Du, S., ... & Huang, Q. (2015). Fabrication of Ti_2AlN ceramics with orientation growth behavior by the microwave sintering method. *Journal of the European Ceramic Society*, 35(5), 1385-1391.
- Liu, Z., Xu, J., Xi, X., Luo, W., & Zhou, J. (2023). Molten salt dynamic sealing synthesis of MAX phases (Ti_3AlC_2 , Ti_3SiC_2 et al.) powder in air. *Ceramics International*, 49(1), 168-178.
- Lukatskaya, M. R., Mashtalir, O., Ren, C. E., Dall'Agnese, Y., Rozier, P., Taberna, P. L., ... & Gogotsi, Y. (2013). Cation intercalation and high volumetric capacitance of two-dimensional titanium carbide. *Science*, 341(6153), 1502-1505.

- Ma, Y., Yin, X., Fan, X., Travitzky, N., & Greil, P. (2015). Fabrication of MAX-phase-based ceramics by three-dimensional printing. *J. Ceram. Sci. Tech*, 6(2), 87-94.
- Mane, R. B., Haribabu, A., & Panigrahi, B. B. (2018). Synthesis and sintering of Ti_3GeC_2 MAX phase powders. *Ceramics International*, 44(1), 890-893.
- Mathis, T. S., Maleski, K., Goad, A., Sarycheva, A., Anayee, M., Foucher, A. C., ... & Gogotsi, Y. (2021). Modified MAX phase synthesis for environmentally stable and highly conductive Ti_3C_2 MXene. *ACS nano*, 15(4), 6420-6429.
- Meshkian, R., Tao, Q., Dahlqvist, M., Lu, J., Hultman, L., & Rosen, J. (2017). Theoretical stability and materials synthesis of a chemically ordered MAX phase, $\text{Mo}_2\text{ScAlC}_2$, and its two-dimensional derivate Mo_2ScC_2 MXene. *Acta Materialia*, 125, 476-480.
- Mockute, A., Tao, Q., Dahlqvist, M., Lu, J., Calder, S., Caspi, E. N., ... & Rosén, J. (2019). Materials synthesis, neutron powder diffraction, and first-principles calculations of $(\text{Mo}_x\text{Sc}_{1-x})_2\text{AlC}$ i-MAX phase used as parent material for MXene derivation. *Physical Review Materials*, 3(11), 113607.
- Momodu, D., Zeraati, A. S., Pablos, F. L., Sundararaj, U., & Roberts, E. P. (2021). Hybrid energy storage using nitrogen-doped graphene and layered-MXene (Ti_3C_2) for stable high-rate supercapacitors. *Electrochimica Acta*, 388, 138664.
- Naguib, M., Barsoum, M. W., & Gogotsi, Y. (2021). Ten years of progress in the synthesis and development of MXenes. *Advanced Materials*, 33(39), 2103393.
- Naguib, M., Mashtalir, O., Carle, J., Presser, V., Lu, J., Hultman, L., ... & Barsoum, M. W. (2012). Two-dimensional transition metal carbides. *ACS nano*, 6(2), 1322-1331.
- Naguib, M., Mochalin, V. N., Barsoum, M. W., & Gogotsi, Y. (2014). 25th anniversary article: MXenes: a new family of two-dimensional materials. *Advanced Materials*, 26(7), 992-1005.
- Nejat, B., Ebrahimzadeh, I., & Rafiei, M. (2023). Fabrication of Ti_2AlC compound by mechanical alloying and spark plasma sintering and investigation of its cyclic oxidation behavior. *Journal of Materials Engineering and Performance*, 32(19), 8846-8857.
- Nemani, S. K., Zhang, B., Wyatt, B. C., Hood, Z. D., Manna, S., Khaledialidusti, R., ... & Anasori, B. (2021). High-entropy 2D carbide MXenes: TiVNbMoC_3 and TiVCrMoC_3 . *ACS nano*, 15(8), 12815-12825.
- Nick, G., Konstantza, L., Thomas, L., Bensu, T., & Jozef, V. (2021). MAX Phases, Structure, Processing and Properties. *Encyclopedia of Materials: Technical Ceramics and Glasses*, 2, 182-199.
- Niu, Y., Fu, S., Zhang, K., Dai, B., Zhang, H., Grasso, S., & Hu, C. (2020). Synthesis, microstructure, and properties of high purity $\text{Mo}_2\text{TiAlC}_2$ ceramics fabricated by spark plasma sintering. *Journal of Advanced Ceramics*, 9(6), 759-768.
- 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. *Chemical Society Reviews*, 48(5), 1272-1341.

- Okubo, M., Sugahara, A., Kajiyama, S., & Yamada, A. (2018). MXene as a charge storage host. *Accounts of chemical research*, 51(3), 591-599.
- Palmquist, J. P., Li, S., Persson, P. Å., Emmerlich, J., Wilhelmsson, O., Högberg, H., ... & Jansson, U. (2004). $M_{n+1}AX_n$ phases in the Ti-Si-C system studied by thin-film synthesis and ab initio calculations. *Physical Review B—Condensed Matter and Materials Physics*, 70(16), 165401.
- Pan, Y., Gao, H., Zhang, M., Li, L., Wang, G., & Shan, X. (2017). Three-dimensional porous $ZnCo_2O_4$ sheet array coated with $Ni(OH)_2$ for high-performance asymmetric supercapacitor. *Journal of colloid and interface science*, 497, 50-56.
- Pang, W. K., Low, I. M., & Sun, Z. M. (2010). In situ high-temperature diffraction study of the thermal dissociation of Ti_3AlC_2 in vacuum. *Journal of the American Ceramic Society*, 93(9), 2871-2876.
- Pazniak, A., Bazhin, P., Shplis, N., Kolesnikov, E., Shchetinin, I., Komissarov, A., ... & Kuznetsov, D. (2019). $Ti_3C_2T_x$ MXene characterization produced from SHS-ground Ti_3AlC_2 . *Materials & Design*, 183, 108143.
- Pinto, D., Anasori, B., Avireddy, H., Shuck, C. E., Hantanasirisakul, K., Deysher, G., ... & Gogotsi, Y. (2020). Synthesis and electrochemical properties of 2D molybdenum vanadium carbides–solid solution MXenes. *Journal of Materials Chemistry A*, 8(18), 8957-8968.
- Pinto, D., Anasori, B., Avireddy, H., Shuck, C. E., Hantanasirisakul, K., Deysher, G., ... & Gogotsi, Y. (2020). Synthesis and electrochemical properties of 2D molybdenum vanadium carbides–solid solution MXenes. *Journal of Materials Chemistry A*, 8(18), 8957-8968.
- Procopio, A. T., Barsoum, M. W., & El-Raghy, T. (2000). Characterization of Ti_4AlN_3 . *Metallurgical and Materials Transactions A*, 31(2), 333-338.
- Rackl, T., Eisenburger, L., Niklaus, R., & Johrendt, D. (2019). Syntheses and physical properties of the MAX phase boride Nb_2SB and the solid solutions $Nb_2SB_xC_{1-x}$ ($x = 0-1$). *Physical Review Materials*, 3(5), 054001.
- Sabzi, M., Mousavi Anijdan, S. H., Shamsodin, M., Farzam, M., Hojjati-Najafabadi, A., Feng, P., ... & Lee, U. (2023). A review on sustainable manufacturing of ceramic-based thin films by chemical vapor deposition (CVD): reactions kinetics and the deposition mechanisms. *Coatings*, 13(1), 188.
- Saraf, M., Chacon, B., Ippolito, S., Lord, R. W., Anayee, M., Wang, R., ... & Gogotsi, Y. (2024). Enhancing charge storage of $Mo_2Ti_2C_3$ MXene by partial oxidation. *Advanced functional materials*, 34(1), 2306815.
- Shan, D., He, J., Deng, L., Yan, S., Luo, H., Huang, S., & Xu, Y. (2019). The underlying mechanisms of enhanced microwave absorption performance for the $NiFe_2O_4$ -decorated $Ti_3C_2T_x$ MXene. *Results in Physics*, 15, 102750.

- Shao, H., Lin, Z., Xu, K., Taberna, P. L., & Simon, P. (2019). Electrochemical study of pseudocapacitive behavior of $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ MXene material in aqueous electrolytes. *Energy Storage Materials*, 18, 456-461.
- Shao, H., Luo, S., Descamps-Mandine, A., Ge, K., Lin, Z., Taberna, P. L., ... & Simon, P. (2023). Synthesis of MAX phase nanofibers and nanoflakes and the resulting MXenes. *Advanced Science*, 10(1), 2205509.
- Shao, H., Xu, K., Wu, Y. C., Iadecola, A., Liu, L., Ma, H., ... & Simon, P. (2020). Unraveling the charge storage mechanism of $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ MXene electrode in acidic electrolyte. *ACS Energy Letters*, 5(9), 2873-2880.
- Shekhirev, M., Shuck, C. E., Sarycheva, A., & Gogotsi, Y. (2021). Characterization of MXenes at every step, from their precursors to single flakes and assembled films. *Progress in Materials Science*, 120, 100757.
- Shuck, C. E., Sarycheva, A., Anayee, M., Levitt, A., Zhu, Y., Uzun, S., ... & Gogotsi, Y. (2020). Scalable synthesis of $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ Mxene. *Advanced Engineering Materials*, 22(3), 1901241.
- Song, X., Cui, H., Han, Y., Hou, N., Wei, N., Ding, L., & Song, Q. (2017). Effect of carbon reactant on microstructures and mechanical properties of $\text{TiAl}/\text{Ti}_2\text{AlC}$ composites. *Materials Science and Engineering: A*, 684, 406-412.
- Sun, Z., Li, M., Hu, L., Lu, X., & Zhou, Y. (2009). Surface chemistry, dispersion behavior, and slip casting of Ti_3AlC_2 suspensions. *Journal of the American Ceramic Society*, 92(8), 1695-1702.
- Syamsai, R., Grace, A. N., Babu, G. A., Karuppanan, K. B., Eswaran, S. K., & Navaneethan, M. (2023). Titanium–tantalum double-ordered MXene nanosheets as supercapacitor electrodes. *ACS Applied Nano Materials*, 6(7), 5224-5232.
- Tang, J., Mathis, T., Zhong, X., Xiao, X., Wang, H., Anayee, M., ... & Gogotsi, Y. (2021). Optimizing ion pathway in titanium carbide MXene for practical high-rate supercapacitor. *Advanced Energy Materials*, 11(4), 2003025.
- Tian, Y., Yang, C., Tang, Y., Luo, Y., Lou, X., & Que, W. (2020). $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x//\text{AC}$ dual-ions hybrid aqueous supercapacitors with high volumetric energy density. *Chemical Engineering Journal*, 393, 124790.
- Tunca, B., Lapauw, T., Karakulina, O. M., Batuk, M., Cabioc'h, T., Hadermann, J., ... & Vleugels, J. (2017). Synthesis of MAX phases in the Zr-Ti-Al-C system. *Inorganic Chemistry*, 56(6), 3489-3498.
- Ud Din, M. F., Yang, C., Tang, Y., Tian, Y., Luo, Y., Wu, Y., & Que, W. (2019). Efficient and cost-effective method to synthesize highly purified Ti_4AlN_3 and Ti_2AlN . *Journal of Advanced Dielectrics*, 9(01), 1950008.
- URL-1 <https://www.retsch.com/products/milling/ball-mills/planetary-ball-mill-pm-100/information-downloads/> .
- VahidMohammadi, A., Rosen, J., & Gogotsi, Y. (2021). The world of two-dimensional carbides and nitrides (MXenes). *Science*, 372(6547), eabf1581.

- Wang, H., Xue, Y., Song, X., Lei, S., Yu, H., Du, C. F., ... & Zhou, F. (2022). Solid solution reinforced $V_3CrC_3T_x$ MXene cathodes for Zn-ion micro-supercapacitors with high areal energy density and superior flexibility. *Journal of Materials Chemistry A*, 10(39), 20953-20963.
- Wang, J., Polleux, J., Lim, J., & Dunn, B. (2007). Pseudocapacitive contributions to electrochemical energy storage in TiO_2 (anatase) nanoparticles. *The Journal of Physical Chemistry C*, 111(40), 14925-14931.
- Wang, L., Hu, P., Long, Y., Liu, Z., & He, X. (2017). Recent advances in ternary two-dimensional materials: synthesis, properties and applications. *Journal of Materials Chemistry A*, 5(44), 22855-22876.
- Wang, Q., Zhang, X., Chen, Z., Zhao, Y., Yao, W., & Xu, J. (2023). $Ti_{3-y}Nb_yC_2T_x$ MXenes as high-rate and ultra-stable electrode materials for supercapacitors. *Journal of Alloys and Compounds*, 954, 170128.
- Wang, X., Fu, Q., Wen, J., Ma, X., Zhu, C., Zhang, X., & Qi, D. (2018). 3D $Ti_3C_2T_x$ aerogels with enhanced surface area for high performance supercapacitors. *Nanoscale*, 10(44), 20828-20835.
- Wang, X., Kajiyama, S., Iinuma, H., Hosono, E., Oro, S., Moriguchi, I., ... & Yamada, A. (2015). Pseudocapacitance of MXene nanosheets for high-power sodium-ion hybrid capacitors. *Nature communications*, 6(1), 6544.
- Wei, B., Ming, F., Liang, H., Qi, Z., Hu, W., & Wang, Z. (2021). All nitride asymmetric supercapacitors of niobium titanium nitride-vanadium nitride. *Journal of Power Sources*, 481, 228842.
- Wei, Y., Zheng, M., Luo, W., Dai, B., Ren, J., Ma, M., ... & Ma, Y. (2022). All pseudocapacitive MXene- MnO_2 flexible asymmetric supercapacitor. *Journal of Energy Storage*, 45, 103715.
- Xia, Q. X., Shinde, N. M., Zhang, T., Yun, J. M., Zhou, A., Mane, R. S., ... & Kim, K. H. (2018). Seawater electrolyte-mediated high volumetric MXene-based electrochemical symmetric supercapacitors. *Dalton Transactions*, 47(26), 8676-8682.
- Xia, Y., Mathis, T. S., Zhao, M. Q., Anasori, B., Dang, A., Zhou, Z., ... & Yang, S. (2018). Thickness-independent capacitance of vertically aligned liquid-crystalline MXenes. *Nature*, 557(7705), 409-412.
- Xiao, J., Yu, P., Zhao, K., & Gao, H. (2023). Two-dimensional transition metal carbide ($Ti_{0.5}V_{0.5}$) $_3C_2T_x$ MXene as high performance electrode for flexible supercapacitor. *Journal of Colloid and Interface Science*, 639, 233-240.
- Xing, F., Bi, Z., Su, F., Liu, F., & Wu, Z. S. (2022). Unraveling the design principles of battery-supercapacitor hybrid devices: From fundamental mechanisms to microstructure engineering and challenging perspectives. *Advanced Energy Materials*, 12(26), 2200594.

- Yang, J., Naguib, M., Ghidui, M., Pan, L. M., Gu, J., Nanda, J., ... & Barsoum, M. W. (2016). Two-Dimensional Nb-Based M_4C_3 Solid Solutions (MXenes). *Journal of the American Ceramic Society*, 99(2), 660-666.
- Yang, Y., Anayee, M., Pattammattel, A., Shekhirev, M., Wang, R. J., Huang, X., ... & May, S. J. (2024). Enhanced magnetic susceptibility in $Ti_3C_2T_x$ MXene with Co and Ni incorporation. *Nanoscale*, 16(11), 5760-5767.
- Yeh, C. L., & Shen, Y. G. (2009). Effects of TiC and Al_4C_3 addition on combustion synthesis of Ti_2AlC . *Journal of Alloys and Compounds*, 470(1-2), 424-428.
- Yu, L., & Chen, G. Z. (2016). Redox electrode materials for supercapatteries. *Journal of Power Sources*, 326, 604-612.
- Zhou, J., Tao, Q., Ahmed, B., Palisaitis, J., Persson, I., Halim, J., ... & Rosen, J. (2022). High-entropy laminate metal carbide (MAX phase) and its two-dimensional derivative MXene. *Chemistry of Materials*, 34(5), 2098-2106.
- Zhou, J., Zha, X., Chen, F. Y., Ye, Q., Eklund, P., Du, S., & Huang, Q. (2016). A two-dimensional zirconium carbide by selective etching of Al_3C_3 from nanolaminated $Zr_3Al_3C_5$. *Angewandte Chemie International Edition*, 55(16), 5008-5013.
- Zhou, W., Li, K., Zhu, J., Tian, S., & Zhu, D. M. (2018). Low-temperature synthesis of high-purity Ti_2AlC powder by microwave sintering. *Micro & Nano Letters*, 13(6), 798-800.
- Zhu, J. J., Hemesh, A., Biendicho, J. J., Martinez-Soria, L., Rueda-Garcia, D., Morante, J. R., ... & Gomez-Romero, P. (2022). Rational design of MXene/activated carbon/polyoxometalate triple hybrid electrodes with enhanced capacitance for organic-electrolyte supercapacitors. *Journal of colloid and interface science*, 623, 947-961.

8. EKLER

Ek-1. Tez Çalışması Süresince Yapılan Akademik Çalışmalar

1. Uluslararası Makale

SCI veya SCI-E kapsamındaki dergide yayımlanmış makaleler

1. Yesilbag, Y. O., Tuzluca Yesilbag, F. N. , Huseyin, A., Salih, A. J. S., & Ertugrul, M. (2026). 2D/2D Borophene/Ti₂NbC₂T_x MXene hybrids as advanced electrodes for supercapacitors. *Chemical Engineering Journal*, 176896.
2. Tuzluca Yesilbag, F. N. , Yesilbag, Y. O., Huseyin, A., Salih, A. J. S., & Ertugrul, M. (2025). Electrochemical performance of Fe₂Al_{1-x}B₂ MBene as a novel electrode material for supercapacitor applications. *Journal of Energy Storage*, 140, 118944.
3. Huseyin, A., & Salih, A. J. S. (2025). Batteries and supercapacitors: An analytical perspective on electrode materials and performance challenges. *Journal of Alloys and Compounds*, 181972.
4. Salih, A. J. S., & Huseyin, A. (2025). Nitrogen-doped MXene for supercapacitor: A review. *Journal of Energy Storage*, 131, 117521.
5. Tuzluca Yesilbag, F. N., Yesilbag, Y. O., Huseyin, A., Salih, A. J. S., & Ertugrul, M. (2025). Ti₂NbC₂T_x MXene Nanosheets as an Ordered Double Transition Metal Electrode for High-Performance Supercapacitors. *ACS Applied Nano Materials*, 8(18), 9211-9226.
6. Tuzluca Yesilbag, F. N. , & Huseyin, A. (2024). Designing CuO@MnCo₂O₄ nanowire arrays electrode on copper foam and foil substrates via chemical synthesis methods for asymmetric supercapacitor. *Journal of Energy Storage*, 80, 110148.
7. Tuzluca Yesilbag, F. N. , Yesilbag, Y. O., Huseyin, A., Salih, A. J. S., & Ertugrul, M. (2023). Rational design of MXene/Boron Carbon Nitride nanotube composite electrode for supercapacitors with improved electrochemical properties. *Journal of Energy Storage*, 72, 108446.
8. Yesilbag, Y. O., Tuzluca Yesilbag, F. N. , Huseyin, A., & Ertugrul, M. (2022). The hierarchical synthesis of tungsten disulfide coated vertically aligned boron carbon nitride nanotubes composite electrodes for supercapacitors. *Journal of Energy Storage*, 52, 104964.
9. Yesilbag, Y. O., Tuzluca Yesilbag, F. N. , Huseyin, A., Salih, A. J. S., & Ertugrul, M. (2022). MnO₂ nanosheets synthesized on nitrogen-doped vertically aligned carbon nanotubes as a supercapacitor electrode material. *Journal of Alloys and Compounds*, 925, 166570.

2. Kitap

BKCI kapsamındaki kitapta bölüm

1. Yesilbag, Y. O., Tuzluca Yesilbag, F. N. , Huseyin, A., Salih, A. J. S., & Ertugrul, M. (2026). 2D Materials for Solar-Assisted Hybrid Energy Storage Devices: Photo-Supercapacitors. *Solar Capacitors and Batteries*, 143-173.

3. Ulusal Makale

TR Dizin kapsamındaki dergide yayımlanmış makaleler

1. Yeşilbağ, Y. Ö., Tuzluca Yeşilbağ, F. N., Hüseyin, A., Salih, A. J. S., & Demirez, E. N. (2022). Large-area synthesis of vertically aligned carbon nanotubes growth on the aluminum foil via FCCVD method. *Erzincan University Journal of Science and Technology*, 15(1), 296-303.
2. Yeşilbağ, Y. Ö., Tuzluca Yeşilbağ, F. N., Hüseyin, A., & Salih, A. J. S. (2024). Synthesis of Tungsten Disulfide on BN-Doped Carbon Nanotubes to Enhance the Electrochemical Performance of Supercapacitors. *Erzincan University Journal of Science and Technology*, 17(2), 563-572.
3. Tuzluca Yeşilbağ, F. N., Yeşilbağ, Y. Ö., Salih, A. J. S. , & Hüseyin, A. (2024). The effect of Aluminum (Al) ratio on the synthesis of the laminated Mn_2AlB_2 MAB Phase. *Erzincan University Journal of Science and Technology*, 17(3), 598-606.

4. Projeler

1. HB11 Füzyonu için Yakıt Elemanı Olarak Bor Nanotellerin MS-PECVD Tekniği ile Büyütülmesi, 124F402 nolu TÜBİTAK Projesi, 1001- Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Projelerini Destekleme Programı. Projedeki Görevi: Bursiyer, 2025-2027.
2. İki boyutlu heteroyapılı hibrit esnek elektrotların oluşturulması ve süperkapasitör özelliklerinin araştırılması, 223M159 nolu TÜBİTAK Projesi, 1001- Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Projelerini Destekleme Programı. Projedeki Görevi: Bursiyer, 2024-2026.
3. $(Ti_2Nb)C_2$ sıralı faz MXene ve Fe_2B_2 , Mn_2B_2 MBene yapıların sentezi ve Hibrit SC-LIB uygulamalarının araştırılması, 120F312 nolu TÜBİTAK Projesi, 1001- Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Projelerini Destekleme Programı. Projedeki Görevi: Bursiyer, 2021-2024.