

Süperkapasitör Uygulamaları İçin Co içeren NiS Temelli Filmlerin
Üretimi Ve Karakterizasyonu

Hande YALDIZ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Fizik Anabilim Dalı

Mayıs 2025

Production and Characterization of Co-containing NiS-Based Films
for Supercapacitor Applications

Hande YALDIZ

MASTER OF SCIENCE THESIS

Department of Physics

May 2025

Süperkapasitör Uygulamaları İçin Co içeren NiS Temelli Filmlerin
Üretimi Ve Karakterizasyonu

Hande YALDIZ

Eskişehir Osmangazi Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Lisansüstü Eğitim ve Öğretim Yönetmeliği Uyarınca
Fizik Anabilim Dalı
Katıhal Fiziği Bilim Dalında
YÜKSEK LİSANS TEZİ
Olarak hazırlanmıştır.

Danışman: Prof. Dr. Ferhunde Atay

“ESOGÜ-BAP tarafından FYL-2023-3028 numaralı tez kapsamında desteklenmiştir.”

Mayıs 2025

ONAY

Fizik Anabilim Dalı Yüksek Lisans öğrencisi **Hande YALDIZ'** ın YÜKSEK LİSANS tezi olarak hazırladığı “Süperkapasitör Uygulamaları İçin Co içeren NiS Temelli Filmlerin Üretimi Ve Karakterizasyonu” başlıklı bu çalışma, jürimizce lisansüstü yönetmeliğin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek oybirliği ile kabul edilmiştir.

Danışman : Prof. Dr. Ferhunde ATAY

İkinci Danışman : -

Yüksek Lisans Tez Savunma Jürisi:

Üye: Prof. Dr. Ferhunde ATAY

Üye: Prof. Dr. Emre GÜR

Üye: Prof. Dr. Huriye Senem AYDOĞU

Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun tarih ve sayılı kararıyla onaylanmıştır.

Prof. Dr.

Enstitü Müdürü

ETİK BEYAN

Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tez yazım kılavuzuna göre, Prof. Dr. Ferhunde ATAY danışmanlığında hazırlamış olduğum “Süperkapasitör Uygulamaları İçin Co içeren NiS Temelli Filmlerin Üretimi Ve Karakterizasyonu” başlıklı Yüksek Lisans tezimin özgün bir çalışma olduğunu; tez çalışmamın tüm aşamalarında bilimsel etik ilke ve kurallarına uygun davrandığımı; tezimde verdiğim bilgileri, verileri akademik ve bilimsel ilke ve kurallara uygun olarak elde ettiğimi; tez çalışmamda yararlandığım eserlerin tümüne atıf yaptığımı ve kaynak gösterdiğimi ve bilgi, belge ve sonuçları bilimsel etik ilke ve kurallara göre sunduğumu beyan ederim. 27/05/2025

Hande YALDIZ

İmza

ÖZET

NiS yüksek elektriksel iletkenliği, mekanik/termal dayanıklılığı ve yüksek teorik spesifik kapasitansı ile süperkapasitör elektrotu olarak gelecek vadetmektedir. Ancak yük depolama özelliklerini sınırlayan yarıiletken doğası, zayıf döngüsel performansı/kararlılığı ve toz formundan elektrot formuna geçişte üretimden kaynaklı istiflenme/topaklanma problemleri aygıt performansını sınırlandırmaktadır. Bu yüzden NiS elektrotların nanoyapılar içerecek şekilde kaplama formunda üretilerek süperkapasitör elektrot performanslarının iyileştirilmesi gerekmektedir. Bu bağlamda metal ekleme prosesine ilişkin sınırlı çalışmaların artırılması da önemlidir.

Bu tez çalışmasında NiS elektrotların süperkapasitör uygulamalarını kısıtlayan faktörleri minimize etmek için NiS içerisine yüksek oranlarda Co elementi eklenmiştir. Tüm elektrotlar hidrotermal yöntem ile Ni köpük alttaşlar üzerine doğrudan büyütülmüştür. NiS, CoS ve Co içeren NiS elektrotların 2-boyutlu nanoyapraklı yapıda üretimleri gerçekleştirilmiş ve yüksek oranlarda Co eklenerek NiS-CoS ikili sülfür sistemlerinin özgün süperkapasitör elektrotları olarak geliştirilmesi hedefine ulaşılmıştır. Tüm elektrotların XRD desenleri ve FESEM görüntüleri alınarak yapısal ve yüzey özellikleri ayrıntılı olarak incelenmiştir. Ayrıca yük transfer kinetikleri EIS tekniği ile belirlenmiştir. Döngüsel voltametri ve galvanostatik şarj-deşarj ölçümlerinden süperkapasitör elektrot olarak kullanım potansiyelleri araştırılmıştır. Dunn yöntemi ile de kapasitif etkilerin ve difüzyon kontrollü süreçlerin akıma katkıları belirlenmiştir. Tüm analizler sonucunda, NiS elektrodunun yüksek spesifik kapasitansa ve CoS elektrodunun da yüksek döngüsel kararlılığa sahip olduğu saptanmıştır. NiS-CoS ikili sülfür sistemi olarak üretilen %75 oranında Co eklenmiş NiS elektrotunun ise diğer Co içeren elektrotlara göre yüksek alansal spesifik kapasitansından ve yüksek kararlılığından dolayı süperkapasitör uygulamaları için daha uygun bir malzeme olduğu sonucuna varılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Süperkapasitör; NiS; NiS:Co; NiS-CoS; Elektrokimyasal empedans spektroskopisi; Döngüsel voltametri; Galvanostatik şarj-deşarj; Dunn yöntemi.

SUMMARY

NiS is promising as a supercapacitor electrode with its high electrical conductivity, mechanical/thermal durability and high theoretical specific capacitance. However, its semiconductor nature, which limits its charge storage properties, poor cyclic performance/stability, and stacking/clumping problems resulting from manufacturing during the transition from powder form to electrode form limit device performance. Therefore, it is necessary to improve the supercapacitor electrode performances by producing NiS electrodes in the form of coatings containing nanostructures. In this context, it is also important to increase the limited studies on the metal adding process.

In this thesis, high amounts of Co element were added into NiS to minimize the factors limiting the supercapacitor applications of NiS electrodes. All electrodes were grown directly onto Ni foam substrates by hydrothermal method. NiS, CoS and Co containing NiS electrodes were produced in 2-dimensional nanoleaf structures and by adding high amounts of Co, the goal of developing NiS-CoS binary sulfur systems as unique supercapacitor electrodes was achieved. Structural and surface properties of all electrodes were examined in detail by taking XRD patterns and FESEM images. Additionally, their charge transfer kinetics were determined by EIS technique. Their potential use as a supercapacitor electrode was investigated from cyclic voltammetry and galvanostatic charge-discharge measurements. The contributions of capacitive effects and diffusion controlled processes to the current were determined by the Dunn method. As a result of all analyses, it was determined that NiS electrode had high specific capacitance and CoS electrode had high cyclic stability. It was concluded that the 75% Co-added NiS electrode produced as NiS-CoS binary sulfur system is a more suitable material for supercapacitor applications due to its high areal specific capacitance and high stability compared to other Co-containing electrodes.

Keywords: Supercapacitor; NiS; NiS:Co; NiS-CoS; Electrochemical impedance spectroscopy; Cyclic voltammetry; Galvanostatic charge-discharge; Dunn method.

TEŞEKKÜR

Bu çalışma Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi tarafından FYL-2023-3028 no’lu “Süperkapasitör Uygulamaları İçin Co içeren NiS Temelli Filmlerin Üretimi Ve Karakterizasyonu” başlıklı proje kapsamında desteklenmiştir.

Bu çalışma TÜBİTAK tarafından 2210-C Yurt İçi Öncelikli Alanlar Yüksek Lisans Burs Programı kapsamında desteklenmiştir.

Yüksek Lisans eğitimim ve tez çalışmam süresince bilgi, tecrübe ve desteğiyle bana her zaman yol gösteren, sadece akademik anlamda değil, insani yönüyle de örnek aldığım, karşılaştığım her zorlukta sabırla yol gösteren, motivasyonumu kaybettiğimde destek olan ve özgüven kazandıran, katkısı benim için kelimelerle ifade edilemeyecek kadar kıymetli değerli danışman hocam Prof. Dr. Ferhunde ATAY’ a en içten teşekkürlerimi sunarım.

Bu çalışmayı yürütürken daha önce hiç deneyimim olmayan bir alanda bana rehberlik eden, bilgi ve tecrübesini cömertçe paylaşarak öğrenme sürecimi büyük ölçüde kolaylaştıran değerli hocam Prof. Dr. Emre GÜR’ e teşekkürlerimi sunarım. Ayrıca lisansüstü eğitimimin ilk gününden bugüne kadar deneysel alandaki bilgileri ile laboratuvar uygulamalarına dair donanım kazanmamı sağlayan değerli hocam Dr. Orkun GÜLTEPE’ ye de teşekkürlerimi sunmak isterim.

Hayatım boyunca maddi ve manevi olarak her zaman yanımda olan, bana sundukları sonsuz sevgi, güven ve destekleri ile güç veren, eğitime verdiğim değeri bana aşıl原因an canım annem, babam ve ablama ne kadar teşekkür etsem azdır. Her konuda desteğinizi hissetmek bu süreci daha kolay atlatmamda en büyük dayanağım oldu. Varlığınız en büyük şansım, iyi ki varsınız.

Tez sürecim boyunca laboratuvar çalışmalarında birlikte emek verdiğimiz, desteğini ve yardımını hiçbir zaman esirgemeyen sevgili çalışma arkadaşım Ali Can KOCAL’a hem bu yolculuğu daha verimli hem de çok daha keyifli hale getirdiği için teşekkürlerimi sunuyorum.

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET	vi
SUMMARY	vii
TEŞEKKÜR.....	viii
İÇİNDEKİLER.....	ix
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	xi
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	xiv
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ.....	xv
1. GİRİŞ ve AMAÇ.....	1
2. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI	3
2.1 Giriş.....	3
2.2 Enerji Depolama Sistemleri	3
2.3 Süperkapasitör Çeşitleri	5
2.4 Fiziksel Yük Depolama Mekanizmaları	6
2.4.1. Kapasitif yük depolaması	6
2.4.2. Faradaik yük depolama.....	8
2.4.3. Psödokapasitif yük depolama	8
2.5 Süperkapasitör Elektrotları	10
2.6 Nikel Sülfür Elektrotlar.....	13
2.7. Kobalt Sülfür Elektrotlar.....	17
3. MATERYAL VE YÖNTEM	21
3.1. Giriş.....	21
3.2. Hidrotermal Yöntem	21
3.3. Co içeren NiS Temelli Elektrotların Hidrotermal Yöntemle Üretimi.....	23
3.4. Co içeren NiS Temelli Elektrotların Karakterizasyonu	26
3.4.1. X-ışını kırınımı tekniği	27
3.4.2. Taramalı elektron mikroskobu	29
3.4.3. Elektrokimyasal analiz teknikleri	31
<u>3.4.3.1. Döngüsel voltametri.....</u>	<u>31</u>

İÇİNDEKİLER

Sayfa

3.4.3.2. Galvanostatik şarj-deşarj.....	34
3.4.3.3. Elektrokimyasal empedans spektroskopisi	36
4. BULGULAR ve TARTIŞMA	40
4.1. Giriş.....	40
4.2. Hidrotermal Yöntemle Sentezlenen Co içeren NiS Temelli Elektrotların Analizi..	40
4.2.1. Co içeren NiS temelli elektrotların yapısal özellikleri	40
4.2.2. Co içeren NiS temelli elektrotların yüzey özellikleri	49
4.2.3. Co içeren NiS temelli elektrotların döngüsel voltametri analizleri	56
4.2.4. NiSCo elektrotları için difüzyon sınırlı olmayan ve difüzyon sınırlı faradaik etkilerin akım üzerindeki katkılarının incelenmesi	61
4.2.5. Co içeren NiS temelli elektrotların galvanostatik şarj-deşarj analizleri	73
4.2.6. Co içeren NiS temelli elektrotların elektrokimyasal empedans spektroskopisi analizleri	80
5. SONUÇ VE ÖNERİLER	84
5.1. Sonuç.....	84
5.2. Öneriler	88
KAYNAKLAR DİZİNİ.....	90

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
2.1. Ragone grafiği.	4
2.2. a) Dielektrikli elektrik kapasitörü, b) Elektrolitli elektrik çift tabaka kapasitörü.	7
2.3. Faradik yük depolama mekanizmalarının şematik gösterimi.	9
3.1. Teflon astarlı paslanmaz çelik otoklavın şematik diyagramı.	22
3.2. NiSCo elektrotların hidrotermal yöntemle üretiminde kullanılan cihazlar.	24
3.3. NiSCo elektrotların hidrotermal yöntemle üretim şeması.	24
3.4. Panalytical EMPYREAN marka XRD cihazı.	29
3.5. Hitachi Regulus 8230 FESEM cihazı.	30
3.6. Kapasitif (EDLC), psödokapasitif (Faradik difüzyonla sınırlı olmayan) ve Faradik difüzyonla sınırlı (batarya-tipi) yük depolama süreçlerine ait temsili CV eğrileri.	33
3.7. EDLC, psödokapasitör ve faradik sistemler için GCD eğrileri.	35
3.8. Tipik bir empedans spektrumu.	37
3.9. Psödokapasitör elektrot için Nyquist eğrisi.	38
3.10. Gamry Interface 1010E potansiyostat/galvanostat/ZRA cihazı.	39
4.1. NiSCo elektrotların XRD desenleri.	42
4.2. Ni-köpüğün ve NiS elektrotunun FESEM görüntüleri.	50
4.3. Ni-köpüğün ve NiSCo-25 elektrotunun FESEM görüntüleri.	51
4.4. Ni-köpüğün ve NiSCo-50 elektrotunun FESEM görüntüleri.	52
4.5. Ni-köpüğün ve NiSCo-75 elektrotunun FESEM görüntüleri.	53
4.6. Ni-köpüğün ve CoS elektrotunun FESEM görüntüleri.	54

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
4.7. NiSCo elektrotlarının 10kx büyütmede alınan FESEM görüntüleri.	55
4.8. NiSCo elektrotları için farklı tarama hızlarında CV eğrileri.	58
4.9. NiF-S ve NiSCo elektrotlarının 20 mVs ⁻¹ tarama hızında CV eğrileri.	60
4.10. NiS için a) yükseltgenme piki için <i>logi-log v</i> grafiği, b) yükseltgenme ve indirgenme pik akımları için $(i/v^{1/2})-v^{1/2}$ grafikleri, c-d) 1 mVs ⁻¹ ve 10 mVs ⁻¹ tarama hızları için difüzyon sınırlı olmayan faradik etkilerin katkısı, e) yükseltgenme ve indirgenme süreçleri için farklı tarama hızlarında her bir etkinin akıma katkı oranları.....	63
4.11. NiSCo-25 için a) yükseltgenme piki için <i>logi-log v</i> grafiği, b) yükseltgenme ve indirgenme pik akımları için $(i/v^{1/2})-v^{1/2}$ grafikleri, c-d) 1 mVs ⁻¹ ve 10 mVs ⁻¹ tarama hızları için difüzyon sınırlı olmayan faradik etkilerin katkısı, e) yükseltgenme ve indirgenme süreçleri için farklı tarama hızlarında her bir etkinin akıma katkı oranları.....	65
4.12. NiSCo-50 için a) yükseltgenme piki için <i>logi-log v</i> grafiği, b) yükseltgenme ve indirgenme pik akımları için $(i/v^{1/2})-v^{1/2}$ grafikleri, c-d) 1 mVs ⁻¹ ve 10 mVs ⁻¹ tarama hızları için difüzyon sınırlı olmayan faradik etkilerin katkısı, e) yükseltgenme ve indirgenme süreçleri için farklı tarama hızlarında her bir etkinin akıma katkı oranları.....	67
4.13. NiSCo-75 için a) yükseltgenme piki için <i>logi-log v</i> grafiği, b) yükseltgenme ve indirgenme pik akımları için $(i/v^{1/2})-v^{1/2}$ grafikleri, c-d) 1 mVs ⁻¹ ve 10 mVs ⁻¹ tarama hızları için difüzyon sınırlı olmayan faradik etkilerin katkısı, e) yükseltgenme ve indirgenme süreçleri için farklı tarama hızlarında her bir etkinin akıma katkı oranları.....	69
4.14. CoS için a) yükseltgenme piki için <i>logi-log v</i> grafiği, b) yükseltgenme ve indirgenme pik akımları için $(i/v^{1/2})-v^{1/2}$ grafikleri, c-d) 1 mVs ⁻¹ ve 10 mVs ⁻¹ tarama hızları için difüzyon sınırlı olmayan faradik etkilerin katkısı, e) yükseltgenme ve indirgenme süreçleri için farklı tarama hızlarında her bir etkinin akıma katkı oranları.	71
4.15. NiSCo elektrotlarının <i>b</i> , <i>k₁</i> ve <i>k₂</i> değerleri	72
4.16. NiSCo elektrotlarının farklı akım yoğunluklarında GCD eğrileri.....	74

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
4.17. NiSCo elektrotları için a) 2 Ag-1’de alınan GCD eğrileri, b) 2 Ag-1’de alınan deşarj eğrileri.	75
4.18. NiSCo elektrotlarının C_m , C_s ve Δt değerleri.	76
4.19. NiSCo elektrotların farklı akım yoğunluklarında C_m değerleri.	78
4.20. NiSCo elektrotlarının 4000 döngüde kapasitans kararlılıkları.	79
4.21. NiSCo elektrotların Nyquist eğrileri.	81
4.22. NiSCo elektrotları için R_{ct} ve C_L değerlerinin değişimi.	83

ÇİZELGELER DİZİNİ

<u>Çizelge</u>	<u>Sayfa</u>
2.1. Süperkapasitör elektrotu olarak kullanılan nikel sülfür fazlarının özellikleri.....	15
2.2. Süperkapasitör elektrotu olarak kullanılan kobalt sülfür fazlarının özellikleri.....	18
3.1. NiSCo elektrotları için çözeltilerin hazırlanma reçeteleri, hidrotermal sentez parametreleri ve elektrot kodları	26
4.1. NiS elektrodunun XRD verileri.....	43
4.2. NiSCo-25 elektrodunun XRD verileri.	43
4.3. NiSCo-50 elektrodunun XRD verileri.	44
4.4. NiSCo-75 elektrodunun XRD verileri.	45
4.5. NiSCo elektrotların tane boyutu (D) ve makrogerilme ($\langle e \rangle$) değerleri.....	47
4.6. NiSCo elektrotların NiS fazı için örgü sabitleri ve birim hücre hacim değerleri.	48
4.7. NiSCo elektrotların CoS fazı için örgü sabitleri ve birim hücre hacim değerleri.....	48
4.8. NiSCo elektrotların CoS ₂ fazı için örgü sabitleri ve birim hücre hacim değerleri.	49
4.9. NiSCo elektrotları için elde edilen EIS verileri.	82

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

<u>Simgeler</u>	<u>Açıklama</u>
NiF	Nikel köpük
Ni	Nikel
NiS	Nikel sülfür
Co	Kobalt
CoS	Kobalt Sülfür
S	Sülfür
Ag/AgCl	Gümüş/gümüş klorür
C _{DL}	Elektriksel çift tabaka kapasitansı
M	Molarite
mV	Milivolt
s	Saniye
F	Farad
μF	Mikrofarad
cm	Santimetre
r _{rxn}	Reaksiyon hızı
r _{diff}	Difüzyon hızı
C _{psö}	Psödokapasitans
A	Döngüsel voltametri eğrisi alanı
Ag ⁻¹	Amper/gram (akım yoğunluğu)
Cu	Bakır
mL	Mililitre

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

<u>Simgeler</u>	<u>Acıklama</u>
rpm	Dakikadaki devir sayısı
D	Kristalit boyutu
2θ	Kırınım açısı
β	Yarıpik Genişliği
λ	Dalgaboyu
$\langle e \rangle$	Makrogerilme kusuru
d	Düzlemler arası uzaklık
V	Hacim
ΔE	Potansiyel farkı
i	Akım
v	Tarama hızı
C_m	Gravimetrik spesifik kapasitans
I	Uygulanan akım
Δt	Deşarj Süresi
m	Aktif malzeme miktarı
ΔV	Çalışma potansiyeli penceresi
Φ	Sabit faz elemanı
Ag	Gümüş
Pt	Platin
C_s	Alansal spesifik kapasitans
(hkl)	Miller indisleri

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler

Açıklama

nm	Nanometre
k_1v	Difüzyon sınırlı olmayan faradik etkilerin akıma katkısı
$k_2v^{0.5}$	Difüzyon sınırlı faradik etkilerin akıma katkısı
R_s	Elektrolit ve elektrotun toplam seri direnci
R_{ct}	Yük transfer direnci
C_L	Difüzyonla sınırlı faradik katkı
α	Bastırma faktörü
V_{dif}	Elektroaktif türlerin difüzyon hızı
V_{redox}	Redoks reaksiyonlarının hızı
Q	Sabit faz elemanı
$k\Omega$	Kiloohm
J_{pc}	Tepe akım yoğunluğu

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

<u>Kısaltmalar</u>	<u>Açıklama</u>
AC	Alternatif akım
CNT	Karbon nano-tüp
CPE	Sabit faz elemanı
CV	Döngüsel voltametri
EDLC	Elektriksel çift katmanlı kapasitör
EIS	Elektrokimyasal empedans spektroskopisi
FESEM	Alan emisyonlu taramalı elektron mikroskobu
FTO	Flor katkılı kalay oksit
GCD	Galvanostatik şarj-deşarj
GMO	Geçiş metal oksit
GMS	Geçiş metal sülfür
NiSCo	Co içeren nikel sülfür elektrotları
NiSCo-25	%25 Co içeren nikel sülfür elektrotu
NiSCo-50	%50 Co içeren nikel sülfür elektrotu
NiSCo-75	%75 Co içeren nikel sülfür elektrotu
NiF-S	Sülfür ile üretilen nikel köpük
MOF	Metal organik iskeletler
SCE	Standart Kalomel
SEM	Taramalı elektron mikroskobu
XRD	X-ışını kırınımı

1. GİRİŞ ve AMAÇ

Süperkapasitörler, şarj edilebilir piller ve dielektrik kapasitörler gibi enerji depolama sistemleri içerisinde yer alan umut verici alternatif aygıtlardan biridir. Hareket enerjisinin depolanması, hibrit arabaların geliştirilmesi, şarjlı matkaplar, kesintisiz güç kaynakları, rüzgâr enerjisinden ve fotovoltaik hücrelerden elde edilen enerjinin depolanması ve elektrik şebekesi uygulamaları gibi kullanım alanlarından dolayı, günümüzde enerji depolama alanında yüksek performanslı süperkapasitörlere olan talep giderek artmaktadır. Bu yüzden bilim insanları etkili süperkapasitör elektrot malzemelerinin tasarlanması ve geliştirilmesi üzerine odaklanmış durumdadırlar. Son yıllarda geçiş metallerin oksitleri, sülfürleri, nitrürleri ve tellürleri, iletken polimerler ve karbon bazlı malzemeler gibi çeşitli elektrot malzemeleri üzerine yoğun çalışmalar yapılmaktadır.

Geçiş metal sülfid ailesinin bir üyesi olan NiS; yüksek spesifik kapasitansı ve üstün elektrokimyasal özellikleri ile umut verici bir elektrot malzeme olarak dikkat çekmektedir. Ancak zayıf döngüsel performansına bağlı olarak kararsızlık sorunu, aygıt performansını olumsuz yönde etkileyen en önemli etkidir. Bu yüzden NiS elektrotların süperkapasitör uygulamalarını geliştirmek için döngüsel kararlılıklarının korunması gerekmektedir. Bu amaçla NiS elektrotların nanoyapıda üretimlerinin yapılması, farklı elementlerle katkılama işleminin uygulanması, heteroyapılarının oluşturulması, karbon türevlerini içeren hibrit elektrotların geliştirilmesi gibi yaklaşımlar uygulanmaktadır.

Geçiş metal sülfidlerden CoS bileşiği de süperkapasitör elektrotu olarak üstün özelliklere sahip bir malzemedir. Geniş bir potansiyel penceresinde farklı oksidasyon durumlarından dolayı birden fazla redoks reaksiyonunun gerçekleşmesine imkân sağlaması, reaksiyon kinetiğinin hızlı olması ve özellikle döngüsel kararlılığının oldukça iyi olması en önemli avantajları arasındadır. Ancak, spesifik kapasitans değerlerinin düşük kalması süperkapasitör uygulamalarını kısıtlamaktadır. Bu yüzden karbon esaslı malzemeler ekleme ve NiS/CoS kompozit/heteroyapılı elektrotlar geliştirme gibi yaklaşımlarla süperkapasitör özellikleri iyileştirilmeye çalışılmaktadır.

Bu tez çalışması, NiS elektrotların spesifik kapasitanslarının arttırılması ve özellikle muzdarip oldukları döngüsel kararsızlık sorununun çözümüne katkı sağlayabilecek alternatif bir çözüm yolunun geliştirilmesine yöneliktir. Elektrokimyasal ve döngüsel kararlılığı yüksek olan CoS bileşiğinin üstün özelliklerinden yararlanmak için, NiS elektrotları içerisine yüksek oranlarda Co elementi eklenerek tek bir süreçte NiS ve CoS fazlarını içeren NiS-CoS ikili sülfür sistemlerinin geliştirilmesi önerilen çözüm yolumuzdur. Amacımız, iki aşamalı bir süreçle ve nispeten yüksek maliyetle üretilen NiS/CoS kompozitlerine/heteroyapılarına alternatif olabilecek NiS-CoS ikili sülfür sistemlerini üreterek yüksek spesifik kapasitansa ve yüksek kararlılığa sahip süperkapasitör elektrot malzemeleri tasarlamaktır. Çoklu oksidasyon derecelerine sahip Co geçiş elementinin yüksek oranlarda eklenmesi ile NiS filmlerinin döngüsel kararsızlıklarında hedeflendiği gibi iyileşme kaydedilmiştir. İlave olarak literatürde NiS ve CoS süperkapasitör elektrotları genellikle tozdan filme geçiş yöntemi ile sentezlenmektedir. Ancak, bu tarz üretimlerde yaşanan istiflenme sorunu kaliteli elektrot üretimini baskılamaktadır. Bu yüzden bu tez çalışmasında Ni-köpük alttaşlar üzerine hidrotermal yöntemle 2-boyutlu nanoyapılar içeren yüksek oranlarda Co eklenmiş NiS elektrotların doğrudan üretimleri gerçekleştirilmiştir. Ayrıca üretilen elektrotların yapısal ve yüzey özellikleri üzerine Ni ve Co elementlerinin farklı sülfür fazlarının etkisi aydınlatılmıştır. Elektrokimyasal empedans spektroskopisi ile yük transfer direnç değerleri belirlenmiş ve yük iletim mekanizmaları incelenmiştir. Döngüsel voltametri ve galvanostatik şarj-deşarj ölçümlerinden spesifik kapasitansları ve döngüsel kararlılıkları incelenerek NiS-CoS ikili sülfür sistemlerinin etkisi ortaya çıkarılmıştır. Ayrıca, Dunn yöntemi kullanılarak kapasitif etkilerin ve difüzyon kontrollü süreçlerin akıma katkıları belirlenmiştir. Bu tez çalışması, üretimde önerilen yaklaşımın üstün özelliklere sahip süperkapasitör elektrotların geliştirilmesine imkân sağladığını göstermiştir. Ayrıca, NiS ve CoS fazlarını kompozit yapıda birleştirmek yerine, iki fazı 2-boyutlu nanoyapraklar formunda aynı filmde düşük maliyetle bir araya getirmek için etkin bir yaklaşım literatüre kazandırılmıştır.

2. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI

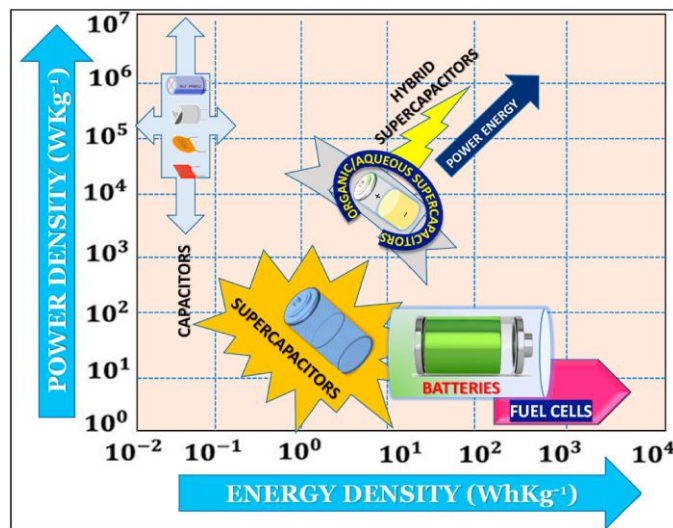
2.1. Giriş

Günümüzde dünya genelindeki enerji talebinin büyük bir bölümü kömür, petrol ve doğalgaz gibi fosil yakıtlardan karşılanmaktadır. Fosil yakıtlar, yenilenemeyen özelliklere sahip olup mevcut rezervleri sınırlı olan enerji kaynaklarıdır. Ayrıca, fosil yakıtların yaygın kullanımı; asit yağmurlarına sebep olma, atmosferdeki karbondioksit miktarını artırma ve iklim değişikliğine yol açma gibi çevresel sorunlara da neden olmaktadır. Bu yüzden küresel ölçekte artan enerji talebinin karşılanması ve sağlanan enerjinin etkin ve sürdürülebilir olması için, yenilenebilir ve çevre dostu enerji kaynakları giderek daha fazla odak noktası haline gelmiştir. Taşınabilir elektronik ekipmanların yaygınlığı ve yeni güçlü aygıtların hızlı gelişimi nedeniyle insan toplumu; temiz, sürdürülebilir ve yenilenebilir enerji kaynaklarına acil bir şekilde ihtiyaç duymaktadır. Günümüzde araştırmacılar özellikle güneş enerjisinden doğrudan elektrik enerjisi üretimi için güneş hücreleri üzerinde çalışmalarına devam etmektedir. Ancak elektrik enerjisinin bu yolla üretimi kadar depolanması da büyük önem arz etmektedir. Özellikle günümüzde enerji depolama sistemlerinin geliştirilmesi ve bu sistemlerin verimliliğinin artırılması üzerine çalışmalar hız kazanmıştır. Bu tez çalışması enerji depolama sistemi olarak bilinen ve elektrokimyasal temele dayanan süperkapasitörler ile ilgilidir. Bu bölümde enerji depolama sistemleri, süperkapasitör çeşitleri, süperkapasitör elektrotları, nikel sülfür ve kobalt sülfür elektrotları hakkında bilgi verilmiştir.

2.2. Enerji Depolama Sistemleri

Şarj edilebilir piller, kapasitörler ve süperkapasitörler güvenli enerji depolama sağlayan üç temel elektrokimyasal aygıttır. Bu aygıtların çalışma prensibi, kimyasal enerjinin elektrokimyasal reaksiyonlarla elektrik enerjisine çevrilme prensibine dayanır. Enerji depolama sistemlerinin performansları enerji yoğunluğu ve güç yoğunluğu olarak bilinen iki parametreye bağlıdır. Ne kadar enerjinin depolandığı enerji yoğunluğu ile ve depolanan enerjinin ne kadar sürede aktarılabilirdiği güç yoğunluğu ile belirlenebilir (Arslan, 2019). Şekil 2.1' de verilen Ragone grafiği (Melkiyur vd., 2023), bu iki parametreye göre enerji depolama sistemlerinin performanslarını kıyaslama imkânı sunar. Ragone grafiğinde görüldüğü gibi, Faraday kimyasal reaksiyonları kullanarak elektrik yükünü depolayan piller,

belirli sınırlar içinde yüksek enerji yoğunluğu sağlarlar. Ancak pillerdeki Faraday reaksiyonlarının kinetiği, enerjinin hızlı iletilmesini kısıtlar ve bu da güç yoğunluğunda azalmaya yol açar (Hamparyan, 2015). Daha yüksek güç yoğunluğuna sahip olan kapasitörler ise, enerjiyi daha kısa sürede iletme kapasitesine sahiptirler. Ancak enerji yoğunluklarının düşük olması enerji depolama yeteneklerinin zayıf kalmasına yol açar. Enerjinin verimli bir şekilde depolanması hem güç yoğunluğunun hem de enerji yoğunluğunun yüksek olmasını gerektirir. Ayrıca elektrokimyasal depolama sistemlerinin döngüsel performansının yüksek olması ve şarj-deşarj olaylarının hızlı gerçekleşmesi de önemlidir. Elektrokimyasal depolama aygıtları bu açıdan değerlendirildiğinde, piller ve kapasitörler enerji depolama uygulamalarında yetersiz kalmaktadır. Bu noktada süperkapasitörler; yüksek güç yoğunlukları, hızlı şarj-deşarj süreleri ve ekonomik olmaları gibi avantajlarıyla ön plana çıkmaktadır (Patel vd., 2024). Modern taşınabilir elektronik cihazlar ve elektrikli arabalar, yüksek enerji ve kapasiteyi aynı anda sağlayabilen enerji depolama aygıtlarına ihtiyaç duyarlar. Bu tip uygulamalar süperkapasitörlerin kullanım alanları içerisinde yer alır. Ayrıca, günümüzde süperkapasitörlerin şarjlı matkaplar, bazı ev aletleri, kesintisiz güç kaynakları, vinçler, rüzgâr enerjisinden ve fotovoltaik güneş hücrelerinden elde edilen enerjinin depolanması gibi uygulama alanları da vardır (Miller, 2013). Bu tür uygulamalardaki birçok avantaj göz önüne alındığında, çevre dostu bir enerji depolama aygıtı olan süperkapasitörlerin üstün özelliklere sahip olacak şekilde geliştirilmesi önem arz etmektedir.



Şekil 2.1. Ragone grafiği (Melkiyur vd., 2023).

2.3. Süperkapasitör Çeşitleri

Süperkapasitörler; yüksek güç yoğunlukları, uzun çevrim ömürleri ve hızlı şarj-deşarj özellikleri ile enerji depolama teknolojileri arasında önemli bir yer edinmiştir. Enerji depolama mekanizmalarındaki farklılıklara göre elektrikli çift katmanlı kapasitörler (electric double layer capacitor, EDLC), psödokapasitörler ve hibrit kapasitörler olarak üç gruba ayrılabilirler. EDLC'ler enerjiyi elektrostatik yük birikimi yoluyla depolarlar ve genellikle aktif karbon gibi yüksek yüzey alanlı karbon bazlı malzemeler bu gruba girer. EDLC'ler yüksek çevrim dayanıklılığı ve düşük iç direnç veren süperkapasitörlerdir. Elektrot/elektrolit arayüzünde yük ayrışması temeline göre elektrostatik olarak yük depoladıkları için elektrotta kimyasal reaksiyonların gerçekleşmemesi, oldukça fazla döngüsel performans sergilemelerine yol açar. Ancak, enerji yoğunlukları yaygın kullanımları için sınırlı kalmaktadır. Bu aygıtlar, kısa süreli enerji ihtiyaçları için idealdir ve elektrikli araçlar ve mobil cihazlar gibi alanlarda uygulamaları vardır (Dissanayake vd., 2024).

Psödokapasitörlerde yük, elektrot/elektrolit arayüzünde Faraday süreçlerine göre depolanır. Ancak, depolama esnasında yükseltgenme ve indirgenme reaksiyonları elektrotlara zarar verdiği için, döngüsel performansları EDLC'lere göre düşük kalır. Bununla birlikte, faradik mekanizmalara dayalı psödokapasitörlerin en önemli avantajı, EDLC'lere göre daha yüksek spesifik kapasitansa ve enerji yoğunluğuna sahip olmalarıdır (Hamparyan, 2015; Kumar vd., 2024; Patel vd., 2024). Bu grubun temel üyeleri geçiş metal oksitler (örneğin MnO_2 , NiO) ve iletken polimerlerdir (örneğin polianilin ve politiyofen). EDLC'lerin düşük kapasitansı ve psödokapasitörlerin düşük döngüsel kararlılık sorunlarını ortadan kaldırmak için, EDLC elektrot ile psödokapasitör elektrotun birlikte kullanıldığı asimetrik süperkapasitörler ve ayrıca iki elektrotun özdeş olduğu simetrik süperkapasitörler geliştirilmiştir. Süperkapasitör uygulamalarında genellikle hibrit süperkapasitörler kullanılmaktadır. Hibrit süperkapasitörler, EDLC ve psödokapasitörlerin davranışlarını bir araya getiren yapılar olup, bir elektrotun çift katmanlı kapasite sağlarken diğer elektrotun psödokapasitif karakterde olmasıyla tanımlanır. Bu kombinasyon hem yüksek enerji yoğunluğu hem de hızlı enerji teslimi sağlar. Özellikle lityum-iyon hibrit süperkapasitörler, enerji yoğunluğu ile güç yoğunluğu arasında bir denge sunarak bataryalara alternatif bir yapı olarak ön plana çıkmaktadır (Deep vd., 2024).

Son yıllarda süperkapasitör araştırmalarında ileri malzemeler geliştirmek için yapılan çalışmalar ön plandadır. Özellikle MXene bazlı malzemeler ve karbon nanotüp-metal oksit kompozitleri, yüksek iletkenlik ve geniş yüzey alanı sayesinde kapasite performansını önemli ölçüde artırmaktadır (Kumar vd., 2024). Bunun yanı sıra, esnek ve giyilebilir elektronik sistemlere yönelik kâğıt bazlı süperkapasitörler ve nanoyapılı karbon arojeller, geleceğin taşınabilir enerji çözümleri arasında değerlendirilmektedir (Nouri vd., 2023; Senokos vd., 2021). Tüm bu gelişmelere rağmen süperkapasitörlerin ticari uygulanabilirliği, özellikle maliyet, üretim ölçeklenebilirliği ve enerji yoğunluğu gibi faktörlerle yakından ilişkilidir. Bu nedenle araştırmalar hem yeni malzeme kombinasyonlarının geliştirilmesi hem de mevcut yapıların modifikasyonu yoluyla süperkapasitörlerin performansının iyileştirilmesine yöneliktir (Patel vd., 2024).

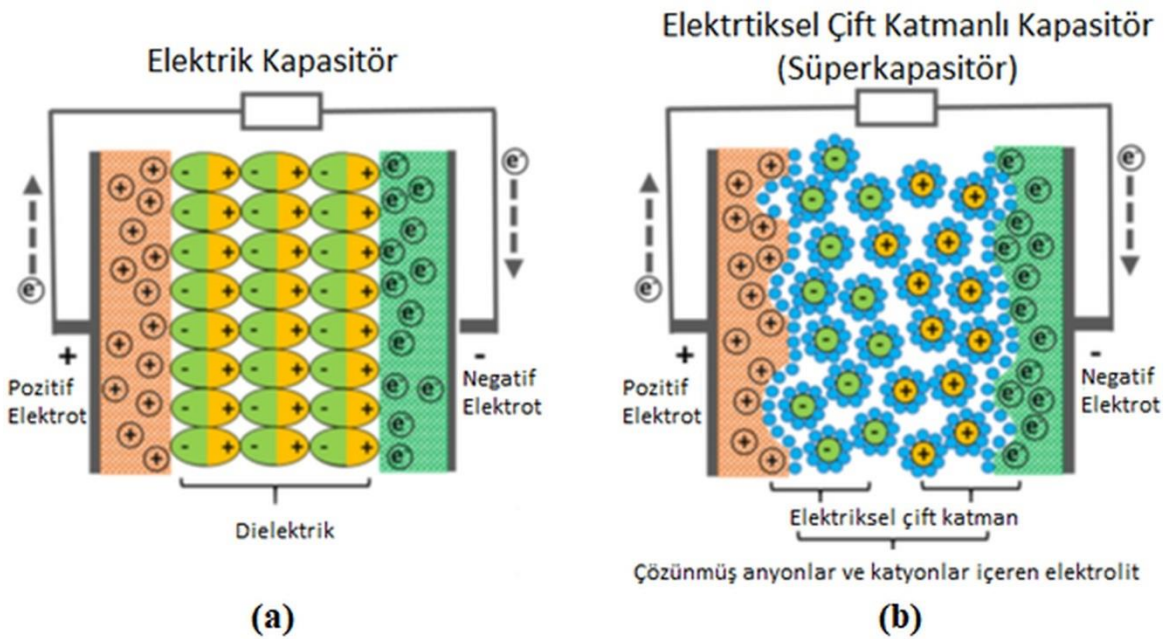
2.4. Fiziksel Yük Depolama Mekanizmaları

2.4.1. Kapasitif yük depolaması

Kapasitif yük depolaması yüklerin fiziksel olarak ayrılmasına dayanır ve bir arayüz boyunca yük aktarımı gerçekleşmez. Şekil 2.2(a)' da görüldüğü gibi, geleneksel bir elektriksel kapasitör, bir dielektrik ile ayrılmış iki elektrottan oluşur. Dielektrik, elektriksel olarak yalıtkan ancak polarize olabilen bir malzemedir ve genellikle cam, seramik, polimer, hava ya da bir oksit tabakasıdır. Bir gerilim uygulandığında, dielektrik içerisindeki yükler karşıt elektrotlara yönelir ve her bir arayüzde yük dengesini sağlamak için dış devrede bir elektron akışı oluşur. Ancak, yalıtkan dielektrik nedeniyle elektrotlar arasında hiçbir iyonik ya da moleküler kütle transferi gerçekleşmez (Schoetz vd., 2022; Bard vd., 2022; Conway, 1999; Brousse vd., 2015).

Şekil 2.2(b)' de verilen EDLC-tipi süperkapasitörler ise dielektrik malzeme içermezler. Elektrotlar arasında çözünmüş anyonlar ve katyonlar içeren bir elektrolit kullanılır (Schoetz vd., 2022). EDLC'ler, geleneksel kapasitörlerden farklı olarak, enerji depolamasını kimyasal reaksiyonlar yerine fiziksel bir süreç olan elektriksel çift katman oluşumu yoluyla gerçekleştirirler. Böylece EDLC'lerin çalışma prensibi, uygulanan gerilim sonucu elektrot-elektrolit arayüzünde oluşan elektrik çift katmanına dayanır. Gerilim

uygulandığında, elektrolitte bulunan iyonlar, karşıt yüke sahip elektrot yüzeylerine doğru hareket eder ve bu yüzeylerde fiziksel olarak adsorbe olurlar. Bu durum, bir yüzeydeki elektronlar ile elektrolit iyonları arasında, birkaç nanometre aralıkla iki yük tabakasının oluşmasına neden olur. Bu çift katman, klasik kapasitörlerdeki dielektrik katmanın yerini alır (Conway, 1999). Faradik yük depolama sistemleriyle karşılaştırıldığında, difüzyon sınırlamalarının olmaması en önemli avantajları arasındadır. EDLC'ler, elektrik çift katman tabakasının hızlı oluşumu ve bozulmasından dolayı, yaklaşık 10^{-6} s mertebesinde şarj ve deşarj olabilirler. Ayrıca, elektrokimyasal redoks reaksiyonlarıyla ilişkili kimyasal ve yapısal değişiklikler olmadığından, şarj ve deşarj süreçleri son derece geri dönüşümlüdür ve uzun çevrim ömürleri vardır (Schoetz vd., 2022). Ancak, EDLC'lerde yük sadece arayüzeyde depolandığı için, enerji yoğunluğu batarya gibi faradik yük depolama sistemlerine göre daha düşüktür (Bard vd., 2022; Conway, 1999; Brousse vd., 2015; Brodd vd., 2013).



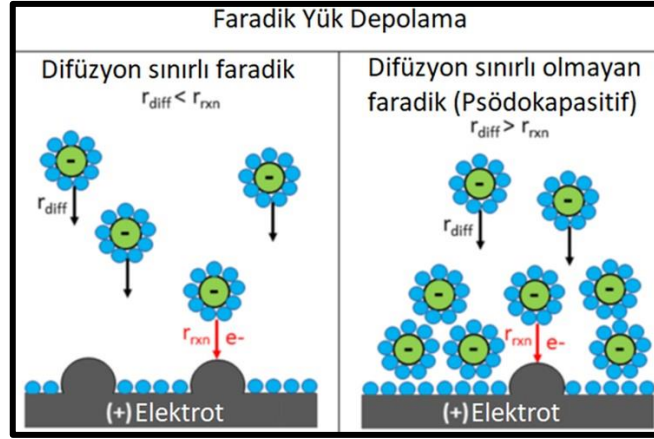
Şekil 2.2. a) Dielektrikli elektrik kapasitörü, b) Elektrolitli elektrik çift tabaka kapasitörü (Schoetz vd., 2022).

2.4.2. Faradik yük depolama

Faradik yük depolama, elektronların bir arayüz boyunca aktarılmasıyla gerçekleşir. Yük aktarımı, faradik akımın akmasına neden olan elektrokimyasal redoks reaksiyonlarına dayanır (Schoetz vd., 2022). Bir batarya gibi faradik (kimyasal tepkimelere dayalı) enerji depolayan sistemlerde, elektrot ile elektrolit arasındaki arayüz, EDLC'lerdeki yapıya benzerlik gösterir (Şekil 2.2 (b)). Bu benzerlik, faradik sistemlerin de bir kapasitansa sahip olup olmadığını düşündürür. Çünkü bu sistemlerde de elektriksel bir çift tabaka oluşur. Aslında ister kapasitif ister faradik olsun, her elektrot-elektrolit arayüzü elektriksel çift tabaka meydana getirir ve bu yapı elektriksel çift tabaka kapasitansı (C_{DL}) ile tanımlanır. Ancak bataryalarda yük depolama esas olarak kimyasal reaksiyonlarla gerçekleştiğinden, bu çift tabaka kapasitansının katkısı genellikle ihmal edilebilecek kadar düşüktür. Faradik ve difüzyon temelli çalışan bataryalarda bu kapasitansın değeri genellikle $10\text{-}40 \mu\text{Fcm}^{-2}$ arasında değişir (Bard vd., 2022).

2.4.3. Psödokapasitif yük depolama

Hem difüzyonla sınırlı faradik hem de difüzyonla sınırlı olmayan faradik yük depolama süreçlerinde, elektroaktif türler elektrot-elektrolit arayüzünde redoks (indirgenme-yükseltgenme) reaksiyonlarına girerler (Schoetz vd., 2022). Ancak bu iki süreç, redoks reaksiyonunun gerçekleşme hızı (r_{rxn}) ile karşılaştırıldığında, elektroaktif türlerin difüzyon hızları (r_{dif}) bakımından birbirinden ayrılırlar. Şekil 2.3'te görüldüğü gibi, difüzyon sınırlı faradik yük depolama $r_{dif} < r_{rxn}$ olduğunda gerçekleşir. Elektroaktif türler elektrot yüzeyinde redoks tepkimelerine girdiklerinde, yük transferlerinin başlaması ile birlikte elektrot/elektrolit arayüzeyinde bir nötral tabaka oluşumu başlar. Reaksiyonlar ilerledikçe, nötral tabaka elektrot yüzeyindeki elektroaktif türlerin konsantrasyonunun sürekli azalmasına sebep olur. Bu durum akımın difüzyonla sınırlandığı anlamına gelir. Psödokapasitif (difüzyon sınırlı olmayan faradik) yük depolama ise, $r_{dif} > r_{rxn}$ olduğunda gerçekleşir ve daha fazla iyon elektrot yüzeyine ulaşmasına rağmen hepsi redoks tepkimelerine giremez. Bu durum sürecin difüzyonla sınırlı olmadığını gösterir.



Şekil 2.3. Faradik yük depolama mekanizmalarının şematik gösterimi. Bu mekanizmalar ya difüzyonla sınırlı faradik ya da difüzyonla sınırlı olmayan faradik (“psödokapasitif”) olabilir (Schoetz vd., 2022).

Redoks reaksiyonlarına dayalı yük depolama sistemlerinde elektroaktif türler, kutuplanmış elektrot yüzeyinde kapasitif bir sisteme benzer şekilde geçici bir elektrokimyasal çift tabaka oluşturur ve buna karşılık gelen bir kapasitans (psödokapasitans- $C_{psö}$) ortaya çıkar. Ancak, arayüzden geçen yük, bir kapasitördeki gibi elektrostatik birikim değil, tamamen faradik (kimyasal reaksiyonla gerçekleşen) niteliktedir ve sabit bir kapasitans değeriyle tanımlanamaz. Bu nedenle psödokapasitans, elektrokimyasal sistemlerde makroskobik ölçekte bir yük depolama olayıdır. Bu olayın elektrokimyasal deneylerdeki akım-tepki eğrisi, sıradan bir kapasitörünki gibi görünür, ancak aslında tamamen faradik bir süreçtir. Bu görünüm nedeniyle bu olguya “psödokapasitans” adı verilmiştir. “Pseudo” ön eki, Yunanca “psevdís” kelimesinden türemiştir ve “görünüşte benzer” ya da “öyleymiş gibi görünen” anlamına gelir (Conway, 2013; Brousse vd., 2015; Augustyn vd., 2014). Psödokapasitif malzemeler, süperkapasitörlerin hızlı şarj özelliğine sahip olmalarını sağlayabilirler. Bu durum, özellikle iyonların yüzeye adsorpsiyonu ya da belirli elektrokimyasal yüzey reaksiyonları gibi difüzyon sınırlı (kontrollü) olmayan faradik olaylarda gözlemlenir. Bu tür süreçler genellikle psödokapasitif özellik taşır. Bu nedenle, esas olarak psödokapasitif yük depolayan sistemler genellikle hızlı şarj edilebilen bataryalar olarak tanımlanır. Ayrıca, bu sistemler yalnızca hızlı şarj/deşarj yetenekleriyle öne çıkmakla kalmaz; aynı zamanda difüzyonla sınırlı klasik batarya sistemlerine göre daha yüksek güç çıkışı sağlayabilirler. Bununla birlikte, geleneksel kapasitörlere kıyasla da daha yüksek enerji yoğunluğu sunarlar (Fleischmann vd., 2020).

2.5. Süperkapasitör Elektrotları

Süperkapasitörlerin mimarisinde kullanılan elektrotlar aygıt performansı üzerinde güçlü bir etkiye sahiptir. Bu yüzden günümüzde süperkapasitörler için elektrot malzemelerinin geliştirilmesi üzerine yoğun çalışmalar yapılmaktadır. Özellikle nanoteknolojinin de ilerlemesiyle birlikte, farklı yapıya ve özelliklere sahip çeşitli süperkapasitör elektrotların tasarlanmasında büyük gelişmeler olmuştur. Süperkapasitör aygıtlarının performansını artırmak için elektrot olarak kullanılacak malzemelerin aşağıda verilen bazı önemli özelliklere sahip olmaları gerekir (Kim vd., 2015; Cai vd., 2018; Raza vd., 2018):

- i. **İyi Elektriksel İletkenlik:** Elektrik akımının verimli bir şekilde iletilebilmesi için elektrotların yüksek elektriksel iletim kapasitesine sahip olması gerekir.
- ii. **Yüksek Kararlılık:** Elektrotlar, uzun süreli kullanımda kimyasal ve fiziksel değişikliklere dayanabilecek şekilde olmalıdır. Kararlılık, elektrotun performansının zamanla düşmesini engeller.
- iii. **Yüksek Korozyon Direnci:** Elektrotlar, çevresel koşullara ve elektrokimyasal işlemlere karşı dayanıklı olmalıdır. Elektrotun korozyona karşı dirençli olması, süperkapasitör aygıtının ömrünü uzatır.
- iv. **Çoklu Oksidasyon Dereceleri:** Elektrot malzemelerinin yapısında bulunan elementlerin farklı oksidasyon durumlarına sahip olması, çeşitli elektrokimyasal reaksiyonların gerçekleşmesine olanak tanır.
- v. **Yüksek Yüzey Alanı ve Gözeneklilik:** Yüksek yüzey alanına ve gözenekliliğe sahip elektrotlar, elektrot/elektrolit arayüzeyinde elektrokimyasal reaksiyonların daha fazla gerçekleşmesine imkân sağlayarak elektrokimyasal aktiviteyi artırır.
- vi. **Uygun Islanabilirlik:** Elektrot yüzeyinin elektrolit ile etkili bir şekilde temas edebilme özelliğine sahip olması gerekir. Islanabilirlik, elektrokimyasal reaksiyonların hızını etkiler.
- vii. **Üstün Elektrokimyasal Aktivite:** Elektrotların yüksek şarj/deşarj hızı, yüksek döngüsel performans, hızlı elektron transfer kinetiği ve yüksek spesifik kapasitans gibi elektrokimyasal aktivite özelliklerine sahip olması, aygıtın performansını ve enerji depolama kapasitesini iyileştirir.

Elektrotların belirtilen özelliklerde uygun bir şekilde tasarlanması, daha iyi enerji depolama sistemlerinin ve elektrokimyasal uygulamaların geliştirilmesine katkı sağlar. Bu cihazların performansı büyük oranda elektrot malzemelerinin doğasına bağlıdır. Bu bağlamda, elektrot tasarımına yönelik birçok malzeme geliştirilmiştir (Pan vd., 2023). Süperkapasitörlerin tasarımında karbon esaslı malzemeler, iletken polimerler ve metal oksitler/hidroksitler olmak üzere üç tür elektrot malzemesi ön plana çıkmıştır. Ayrıca, bu temel elektrot malzemeleri bir araya getirilerek kompozit elektrotlar da geliştirilmiştir (Hamparyan, 2015).

Karbon esaslı elektrotlar genellikle EDLC kapasitörlerinde yük depolamak amacıyla kullanılmaktadır. Aktif karbon, çoklu duvarlı karbon nanotüpler, grafen ve indirgenmiş grafen oksit gibi karbon malzemelerini içerirler (Crini vd., 2022). Bu malzemeler; düşük maliyet, yüksek iletkenlik, büyük yüzey alanı ve gözenekli yapılarda oluşturulabilmeleri gibi avantajlara sahiptir. Yakın dönemde, elektro-eğirilmiş karbon nanofiberler, özellikle hetero-atom katkısı (N, O, S gibi) ve gözenek yapıların kontrolü sayesinde performans açısından öne çıkmıştır. Xu vd. tarafından yapılan bir çalışmada, karbon nanofiberlerin süperkapasitör performansını artırmadaki potansiyeli detaylı olarak incelenmiştir (Xu vd., 2024). Ancak, karbon esaslı elektrotların düşük spesifik kapasitansları ($\sim 200 \text{ Fg}^{-1}$ veya birkaç mFcm^{-2}) süperkapasitör uygulamalarının kısıtlı kalmasına neden olmaktadır (Guan vd., 2023; Forouzandeh vd., 2020). Bu soruna çözüm olarak yüksek kapasitans değerlerine sahip hibrit kapasitörler geliştirilmiştir. Bu bağlamda EDLC özelliği gösteren karbon esaslı malzemeler ile psödokapasitif özellik sergileyen geçiş metal oksitlerin (GMO) veya iletken polimerlerin birlikte kullanılması ile tasarlanan hibrit (asimetrik) süperkapasitörler ön plana çıkmıştır.

İletken polimerler psödokapasitif özellik sergileyen süperkapasitör elektrotlarıdır. Ekonomik olarak üretilen bu elektrotlar yüksek kapasitans, yüksek elektriksel iletkenlik ve düşük eşdeğer seri direnç sahiptir. Bu elektrotlarda yükseltgenme reaksiyonları gerçekleştiğinde, iyonlar elektrolitten iletken polimere geçiş yaparlar ve indirgenme reaksiyonları sırasında ise iyonlar tekrar elektrolite geri dönerler. Bu geçişler, iletken polimerlerin sadece yüzeyinde değil, tüm hacminde meydana gelir (Hamparyan, 2015). Geçiş metal oksit (GMO) elektrotlar ise mükemmel kimyasal kararlılık, çevresel uyumluluk ve kaynak rezervi gibi avantajları nedeniyle psödokapasitif elektrotları içinde en umut vadeden malzemelerdir (Guan vd., 2023). Nikel, kobalt, rutenyum, manganez, vanadyum ve

kalay gibi metal oksit/hidroksitler özel gerilim aralıklarında birden fazla yükseltgenme reaksiyonu gerçekleştirebildikleri için, yüksek spesifik kapasitansa sahiplerdir. GMO'lar arasında ise Rutenyum dioksit (RuO_2); yüksek spesifik kapasitansı, geniş bir gerilim aralığında kullanılabilme kabiliyeti, yüksek derecede tersinir redoks reaksiyonları, üstün termal kararlılık, uzun döngü kararlılığı ve metalik tip iletkenlik gibi avantajları sebebiyle süperkapasitör uygulamaları için en fazla araştırılan elektrot malzemesidir. Ancak, tüm bu üstünlüklerinin yanı sıra rutenyum metalinin nadir bulunması nedeniyle yüksek maliyetli olması süperkapasitör uygulamalarını sınırlandıran önemli faktörlerdendir (Arslan, 2019). Bununla birlikte, GMO'lar yapılarında hem metal hem de oksijen elementlerini içerdikleri için teorik olarak iyi elektrokimyasal özellikler sergileyecekleri öngörülmektedir. Ancak, GMO'ların düşük elektriksel ve iyonik iletkenlikleri, deneysel olarak ölçülen değerlerin düşük kalmasına ve teorik limitlere ulaşamamasına neden olmaktadır (Zhu, 2014). Son yıllarda, bu eksiklikleri gidermek için nanoyapılı GMO üretimi, katkılama işlemi ve farklı GMO'lardan kompozit yapıların oluşturulması gibi yaklaşımlar uygulanmıştır (Zhu, 2014; Wu, 2012; Nguyen, 2019; Ede, 2017; Dai, 2015). Ayrıca diğer elektrot malzemeleri ile kıyaslandığında, nispeten yüksek maliyetleri, toksisite ve düşük döngü kararlılıkları gibi dezavantajları da vardır. (Arslan, 2019). Bu malzemeler günümüzde en çok çalışılan malzeme grubu olmasına rağmen, hala nispeten düşük kalan döngüsel performanslarının iyileştirilebilmesi ve pratik uygulamalara yönelik kısıtlamaların minimize edilebilmesi için farklı malzemelerin araştırılması gerekmektedir.

GMO esaslı süperkapasitörlerin performansını kısıtlayan faktörleri minimize etmenin etkin yollarından biri aygıt mimarisinde GMO'lara alternatif olarak geçiş metal sülfid (GMS) elektrotların kullanılmasıdır. Son yıllarda, GMS'ler düşük maliyetleri, ayarlanabilir morfolojileri ve yüksek teorik kapasitansları nedeniyle süperkapasitörler ve elektrokataliz alanlarında büyük ilgi uyandırmıştır (Theerthagiri vd., 2020; Liu vd., 2020; Tie vd., 2019). Literatürde CoS (Qiaoa vd., 2021), MoS_2 (Fu vd., 2017) ve NiS (Ahmad vd., 2020) gibi GMS'lerin; tersinir elektrokimyasal redoks reaksiyonlarına, benzersiz fiziksel veya kimyasal özelliklere ve uzun döngü performanslarına sahip oldukları bildirilmiştir. Ayrıca GMS'ler (MoS_2 , NiS_2 , CuS , WS_2), kendi GMO bileşiklerine (MoO_3 , NiO , CuO , WO_3) göre süperkapasitörlerin performansını arttırmak açısından da ön plana çıkmaktadır (Mobtakeri vd., 2022; Habashyani vd., 2023; Mobtakeri vd., 2023). Gao ve Zhao, NiS_x ve CoS_x 'in spesifik kapasitans değerlerinin NiO_x ve CoO_x elektrotlarına göre daha yüksek

olduğunu göstermişlerdir (Gao ve Zhao, 2022). GMS'lerin diğer bir önemli avantajı, optik bant aralıklarının GMO'larından küçük olmasına bağlı olarak yüksek elektriksel iletkenliğe ve daha iyi süperkapasitör özelliklere sahip olmalarıdır. GMS'lerin spesifik kapasitans değerlerinin daha yüksek olmasının diğer bir kaynağı, sülfürün elektronegatifliğinin oksijeninkine göre daha düşük olmasından dolayı elektron transferinin daha etkin bir şekilde gerçekleşmesidir (Gao ve Zhao, 2022). Bununla birlikte sülfürün düşük sıcaklıklarda yüksek buhar basıncı oluşturmaya bağlı olarak nanoyapıda sentezlenmelerinin daha kolay olması, düşük maliyetle üretilebilmeleri ve çevre dostu olmaları da diğer önemli avantajları arasındadır. Son yıllarda geniş kaynak rezervleri, düşük maliyetleri, mükemmel fiziksel/kimyasal özellikleri, grafen benzeri 2-boyutlu (2B) tabakalı yapıları, hızlı ve geri dönüşümlü redoks özellikleri, yüksek kapasitansları ve yüksek elektriksel iletkenlikleri (bazıları metalik iletkenlik) ile geçiş metal kalkojen bileşikler (CoS, NiS, MoS₂, VS₂, CoSe ve MoSe₂) de elektrokimyasal enerji depolama alanında ilgi görmeye başlamıştır (Mohapatra vd., 2023; Pumera vd., 2014; Lai vd., 2012). GMS ve metal kalkojen bileşiklerin belirtilen üstünlüklerine rağmen, aygıt performanslarının hala teorik limitlerin altında kalmasından dolayı süperkapasitör uygulamalarının geliştirilebilmesi için bilimsel çalışmaların devam etmesi gerekmektedir (Khalid vd., 2021).

2.6. Nikel Sülfür Elektrotlar

GMS'ler arasında nikel sülfür bileşikler (NiS, Ni₃S₂, Ni₃S₄, Ni₉S₈, vb.) yüksek teorik spesifik kapasitansları, düşük maliyetle kolay sentezlenmeleri, doğal bollukları, zengin oksidasyon durumları ve düşük toksisite gibi avantajları nedeni ile elektrot malzemesi olarak gelecek vadetmektedir (Zhang vd., 2019; Yang vd., 2020; Zhao vd., 2020; Song vd., 2020; Saeed vd., 2020; Chen vd., 2019). Bu bileşikler arasında NiS, yüksek sıcaklıklara dayanabilme yeteneği yanında kimyasal ve fiziksel özelliklerinin kolaylıkla kontrol edilebilmesi açısından birçok teknolojik uygulamada kullanım potansiyeline sahiptir (Xue vd., 2022). Süperkapasitör uygulamaları da NiS ve diğer Ni temelli sülfür fazlarının en dikkat çekici uygulama alanlarından biridir. Özellikle NiS, hızlı şarj/deşarj özelliği ile enerjinin depolanmasını ve kullanılmasını hızlandırarak enerji ihtiyacını karşılama konusunda dikkat çekmektedir. Ulaşabildiğimiz mevcut literatüre göre, süperkapasitör uygulamalarında elektrot olarak kullanılan nikel sülfür fazlarının ve kompozitlerinin özellikleri Çizelge 2.1' de verilmektedir. Çizelge 2.1' de görüldüğü gibi, NiS; yüksek

spesifik kapasitansı ve üstün elektrokimyasal özellikleri ile diğer nikel sülfür türlerinin önüne geçmektedir. Özellikle Yang vd. tarafından yapılan bir çalışmada hidrotermal yöntemle üretilen NiS elektrotları için 2587 Fg^{-1} spesifik kapasitans değerine ulaşmış olması (Yang vd., 2014), NiS elektrotların süperkapasitör uygulamalarında gelecek vadettiklerinin bir göstergesidir.

Çizelge 2.1’ de dikkat çeken diğer bir nokta, NiS temelli süperkapasitör elektrotlarının üretiminde çoğunlukla hidrotermal ve solvotermal yöntemlerinin kullanılmasıdır. Literatürde NiS veya NiS fazlarına sahip süperkapasitör elektrotları üretmek için genellikle iki aşamalı bir süreç uygulanmaktadır. Öncelikle hidrotermal yöntemle nikel sülfür tozları sentezlenmekte ve ardından tozların pasta (bulamaç, slurry) haline getirilerek alttaşı yüzeyine uygulanıp ısıtılıp kurutulması ile elektrot üretimi gerçekleştirilmektedir (Cheng vd., 2018; Guo vd., 2019; Azad vd., 2020; Wang vd., 2023; Li vd., 2023; Guan vd., 2017). Ancak pasta yapımında kullanılan kompleks kimyasallar istenen kristal yapıya ve faza sahip nikel sülfür elektrotlarının üretimini zorlaştırmaktadır (Cui ve Meng, 2020). Üstelik elektrot yapımında kullanılan bu yöntemin tekrarlanabilirlik problemi, elektrot yüzeyinin homojenliğinin bozulması ve kurutma işlemi sırasında istiflenme ve topaklanma sorunlarının yaşanması çözüm bekleyen en önemli sorunlar arasındadır. Özellikle de istiflenme ve topaklanmalar nikel sülfür elektrotlarının aktif yüzey alanlarının küçülmesine, elektriksel iletkenliklerinin azalmasına, düşük hız performansına ve şarj/deşarj olayı esnasında gerçekleşen faz değişimlerine bağlı olarak döngüsel kararlılıklarının korunamamasına neden olmaktadır (Qin vd., 2020). Bu tez çalışmasında NiS, CoS ve Co elementi içeren NiS nanoyapılı elektrotlar hidrotermal yöntemle doğrudan Ni köpük alttaşlar üzerine üretilmiş ve tozdan elektrota geçişte yaşanan sorunların minimize edilmesine katkı sağlanmıştır.

Çizelge 2.1. Süperkapasitör elektrotu olarak kullanılan nikel sülfür fazlarının özellikleri.

Elektrot	Yöntem	KOH	Spesifik kapasitans	Akım Yoğunluğu	Kararlılık (%) (Döngü)	Kaynak
NiS	Hidrotermal	3 M	168,2 mAhg ⁻¹	0,5 Ag ⁻¹	93 (2000)	Harish vd., 2018
NiS	Hidrotermal	2 M	778.8 Fg ⁻¹	4 Ag ⁻¹	- (3000)	Yang vd., 2014
NiS/GO	Hidrotermal	6 M	800 Fg ⁻¹	1 Ag ⁻¹	-	Wang vd., 2013
NiS-CoS	Hidrotermal Elektrobiriktirme	2 M	1210 Fg ⁻¹	10 Ag ⁻¹	80,94 (2000)	Miao vd., 2020
Ni ₃ S ₂	Hidrotermal	1 M	736,64 Fg ⁻¹	0,8 Ag ⁻¹	82 (1000)	Chen vd., 2019
Ni ₃ S ₂	Hidrotermal	1 M	1839,6 Fg ⁻¹	3 Ag ⁻¹	72,17 (5000)	Xia, 2023
Ni ₃ S ₂	Hidrotermal	2 M	151,2 mAhg ⁻¹	3 Ag ⁻¹	99,1 (3000)	Fu vd., 2018
Ni ₃ S ₂ -grafen	Hidrotermal	3 M	263,9 mAhg ⁻¹	1 Ag ⁻¹	96 (2000)	Heidari vd., 2018
Ni ₃ S ₂ -NiS-Ni ₃ S ₄	Hidrotermal	6 M	286,4 mAhg ⁻¹	2 Ag ⁻¹	90.3 (3000)	Cheng vd., 2018
Ni ₃ S ₂ -C/rGO	Kurutma kristalleştirme sülfürleme	2 M	1023 Fg ⁻¹	5 Ag ⁻¹	70,1 (5000)	He vd., 2019
Ni ₃ S ₂ -Ni	Solvotermal	6 M	945,71 Fg ⁻¹	17,15 Ag ⁻¹	100 (2000)	Chen vd., 2018
Ni ₃ S ₄	Solvotermal	3 M	1213 Fg ⁻¹	12 Ag ⁻¹	60 (2000)	Wang vd., 2015
Ni ₃ S ₄ /rGO	Hidrotermal	2 M	1830 Fg ⁻¹	2 Ag ⁻¹	91,4 (10000)	Hu vd., 2020
NiS ₂	Çözelti rotası	6 M	1020,2 Fg ⁻¹	1 Ag ⁻¹	93,4 (1000)	Ruan vd., 2016
NiS	Hidrotermal	1 M	3275 Fg ⁻¹	1 Ag ⁻¹	57 (4000)	Bu çalışma

NiS bileşiklerine olan ilgi ve önemli çabalara rağmen; yavaş redoks reaksiyon kinetiği, düşük hız performansı ve iletkenliği, düşük iyon/elektron iletimi ve yetersiz reaksiyon bölgeleri nedeniyle bu bileşikler hala düşük spesifik kapasitans ve/veya zayıf dayanıklılık sorunu yaşamakta ve süperkapasitör uygulamaları kısıtlanmaktadır (Ji vd., 2020; Fu vd., 2022; Pothu vd., 2021; Mao vd., 2022; Zhou vd., 2021). Bu durum malzemeyi hala popüler yapmakla birlikte çözüm bekleyen sorunların olduğunu göstermektedir. Nanoyapılı NiS elektrotların geliştirilmesi belirtilen sorunların çözümü için etkili stratejiler arasındadır. Xia vd. tarafından yapılan bir çalışmada, üç boyutlu gözenekli NiS nanoyapıların senteziyle elde edilen elektrotların, 6000 çevrim sonrasında %94,2' lik kapasite koruma yeteneğine sahip oldukları bildirilmiştir (Xia vd., 2023). Ayrıca NiS bileşiğinin karbon nanoyapılarla hibritleştirilmesi de hem iletkenliği artırmak hem de mekanik kararlılığı iyileştirmek açısından önemli bir stratejidir. Das ve Ghosh, dikey hizalanmış karbon nanotüplerle entegre edilmiş Ni_3S_2 yapılarının, yüksek özgül kapasitans ve iyi çevrim kararlılığı gösterdiğini bildirmişlerdir (Das ve Ghosh, 2023). İlave olarak NiS elektrotların elektrokimyasal performansını arttırmak için NiS bileşiği selenyum ile birlikte kullanılmıştır. Caroline vd. tarafından yapılan bir çalışmada, NiS-NiSe₂ nanotabakalı (nanosheet) kompozitlerin 1 Ag^{-1} akım yoğunluğunda 1908 Fg^{-1} özgül kapasitans ve 28000 çevrim sonrası %92 kapasite koruma oranı sergilediği bildirilmiştir (Caroline vd., 2023). Grubumuz tarafından yapılan bir çalışmada da hidrotermal yöntemle üretilen nanoyapraklı NiS elektrotları için rekor seviyelerde özgül kapasitans değerlerine ulaşılmış (2 Ag^{-1} de 5172 Fg^{-1} , 20 mVs^{-1} de 4250 Fg^{-1} , 1 mAcm^{-2} de $1,47 \text{ Fcm}^{-2}$) ve 200 Ag^{-1} gibi yüksek bir akım yoğunluğunda bile başlangıç kapasitesinin %50' sini koruduğu gösterilmiştir (Yaldız vd., 2025). Ayrıca, literatürde belirtilen sorunların üstesinden gelmek için nanoyapılı NiS ile birlikte karbon fiber (Zhang vd., 2020) ve karbon nanotüpler (Rao, 2020) gibi yüksek elektrik iletkenliğe sahip karbon içeren malzemeler kullanılarak hibrit elektrotlar geliştirilmiştir (Li vd., 2020). İlave olarak NiCo_2S_4 üçlü bileşikler (Chen vd., 2020) ve NiS/CoS (Xiong vd., 2021; Miao vd., 2020), NiS/MoS₂ (Hou vd., 2019), NiS/NiS (Nandhini vd., 2018), NiS/NiO (Wang vd., 2021), NiS/rGO (Yang vd., 2014), NiS/Ni₃S₄ (Cheng vd., 2018) gibi kompozitler süperkapasitör elektrotu olarak tasarlanmıştır (Xiong vd., 2021).

NiS elektrotlarının süperkapasitör uygulamalarında belirtilen sıkıntılarını ortadan kaldırmanın etkin yollarından biri de NiS içerisine farklı metal elementlerinin

katkılanmasıdır. Katkı metal elementi ile konakçı arasındaki yük aktarımının ve elektronik ortamın değiştirilmesinin yanı sıra aktif sitelerin arttırılmasının, şarj-deşarjın kinetik direncini azalttığı ve performans artışına fayda sağladığı düşünülmektedir (Russell vd., 2004; Stamenkovic vd., 2006; Li vd., 2016; Wu vd., 2017; Yang vd., 2016; Wang vd., 2022). Literatürde NiS içerisine N (Reddy vd., 2019), Al (Ruan vd., 2017), P (Peng vd., 2022), Mo (Shi vd., 2021) Fe (Wang vd., 2023) gibi elementler katkılanmıştır. Ayrıca Co katkılı NiS₂ (Xie vd., 2018; Fu vd., 2022), Co katkılı NiS (Ji vd., 2020) ve Co katkılı Ni₃S₄-NiS/Ni (Wang vd., 2022) bileşikleri ve kompozitleri de süperkapasitör elektrotu olarak kullanılmıştır. Ancak, bildiğimiz kadarı ile, literatürde yüksek oranlarda farklı elementler ekleyerek NiS elektrotların üretimi ve süperkapasitör uygulamalarında kullanım potansiyellerinin araştırılması üzerine yapılan sistematik çalışmalara rastlanmamıştır. Bu yüzden yüksek oranlarda Co içeren NiS elektrotlarının üretimi ve elektrokimyasal özelliklerinin ayrıntılı bir şekilde incelenmesi gelecekteki süperkapasitör uygulamaları açısından önem arz etmektedir. Bu tez çalışmasında NiS elektrotlarının süperkapasitör özelliklerini, redoks reaksiyon kinetiklerini, redoks tepkimelerinin çeşitliliğini, morfolojilerini ve aktif sitelerini geliştirmek için çoklu oksidasyon derecelerine (farklı oksidasyon durumlarına) sahip olan Co geçiş elementinin yüksek oranlarda yapıya sokulması ve farklı elektrokimyasal özelliklere sahip süperkapasitör elektrot malzemelerinin geliştirilmesi hedeflenmiştir.

2.7. Kobalt Sülfür Elektrotlar

GMS'ler arasında farklı fazlı kobalt sülfür bileşikleri de süperkapasitör uygulamaları için uygun elektrot malzemeleri olarak dikkatleri çekmektedir (Liu vd., 2016; Xie vd., 2017). Ulaşabildiğimiz mevcut literatüre göre, süperkapasitör aygıtlarında elektrot olarak kullanılan çeşitli kobalt sülfür fazlarının ve kompozitlerinin özellikleri Çizelge 2.2'de verilmektedir. CoS bileşikleri farklı oksidasyon durumlarına sahip Co elementi içerdikleri için, çok sayıda elektron transferine olanak tanıyarak yüksek özgül kapasitans ve enerji yoğunluğu gibi avantajlar sunmaktadırlar.

Çizelge 2.2. Süperkapasitör elektrotu olarak kullanılan kobalt sülfür fazlarının özellikleri.

Elektrot	Yöntem	KOH	Spesifik kapasitans	Akım Yoğunluğu	Kararlılık % (Döngü)	Kaynak
CoS ₂ @NDMC	Hidrotermal	2 M	1178 Fg ⁻¹	2 Ag ⁻¹	99 (6000)	Ponghiran smith vd., 2022
CoS	Hidrotermal	1 M	285 Fg ⁻¹	0,5 Ag ⁻¹	87 (1000)	Wan vd., 2013
CoS nanoparçacık	Solvotermal	2 M	310 Fg ⁻¹	5 Ag ⁻¹	95 (5000)	Subramani vd., 2017
CoS ₂	Hidrotermal	2 M	237 Fg ⁻¹	1 Ag ⁻¹	93 (2000)	Xing vd., 2014
CoS ₂ /CNFs	Hidrotermal	6 M	380 Fg ⁻¹	1 Ag ⁻¹	91 (2000)	Xu vd., 2021
CoS ₂	Hidrotermal	6 M	568 Fg ⁻¹	0,5 Ag ⁻¹	88 (5000)	Zeng vd., 2017
CoS/rGO	Hidrotermal	2 M	849 Fg ⁻¹	1 Ag ⁻¹	91 (3000)	Song vd., 2017
CoS	MWH method	6 M	586 Fg ⁻¹	1 Ag ⁻¹	91 (1000)	Luo vd., 2014
Co ₉ S ₈	Hidrotermal	1 M	1612 Fg ⁻¹	1 mAcm ⁻²	53 (2000)	Halder vd., 2024
CoS	Hidrotermal	1 M	1528 Fg ⁻¹	1 Ag ⁻¹	93 (4000)	Bu çalışma

Farklı fazlı kobalt sülfür bileşikleri arasında iyi iletkenliği ve çeşitli morfolojilerde sentezlenebilirliği ile öne çıkan CoS, iyi döngüsel kararlılığı ile elektrokimyasal uygulamalar için cazip bir elektrot malzemesidir (Nasiri vd., 2024). Ayrıca, CoS, büyük bir potansiyel aralıkta birden çok redoks reaksiyonunu tetikleyerek hızlı reaksiyon kinetiği sağlar (Mai vd., 2011). Bu reaksiyonlar, CoS'ün daha çok elektrolit iyonunu tutmasına ve enerji depolama kapasitesinin artmasına neden olur. Ayrıca düşük çalışma potansiyeli, elektrokimyasal reaksiyonları daha hızlı teşvik ederek yüksek katalitik aktiviteyi destekler (Zeng vd., 2017). CoS'ün diğer bir avantajı ise, elektrokimyasal performans olarak nispeten yüksek spesifik kapasitans ve özellikle üstün elektrokimyasal ve döngü kararlılığı sağlamasıdır (Shinde vd., 2018). Ayrıca farklı oksidasyon durumları, kullanılan elektrolitlere karşı yüksek korozyon

dirençleri, hızlı reaksiyon kinetikleri, yüksek elektrokimyasal aktiviteleri, yüksek termal iletkenlikleri ve düşük maliyetleri gibi özellikler CoS' e olan ilginin artmasına neden olmaktadır (Lin vd., 2018; Wen vd., 2017; Wei vd., 2019). Ancak, CoS bileşiğinin özellikle spesifik kapasitansının düşük kalması çözüm bekleyen sorunlarından biridir. Literatürde iyon ve elektron difüzyonunu artırarak süperkapasitör performansını iyileştirmek için nanoyapılı CoS elektrotları geliştirilmiştir. Örneğin, metal-organik iskeletlerden (MOF) türetilen çiçek benzeri CoS nanotabakaların Ni köpük üzerine doğrudan büyütülmesiyle oluşturulan elektrotların, hem yüksek özgül kapasitans (1246 F/g) hem de iyi çevrim kararlılığı (5000 döngü sonrası %91 kapasite korunumu) sağladığı rapor edilmiştir (Nasiri vd., 2024). Sayah vd., F katkılı kalay oksit (FTO) alttaşlar üzerine elektrobiriktirme tekniği ile üretilen nanoyapılı CoS elektrotların, 1 Ag⁻¹ akım yoğunluğunda 1125 Fg⁻¹ özgül kapasitans sergilediklerini ve 3000 döngüde %88 çevrim kararlılığı sağladıklarını göstermişlerdir (Sayah vd., 2025). Her ne kadar CoS elektrotların süperkapasitör özelliklerinde iyileşmeler sağlansa da özellikle özgül kapasitans değerlerini arttırmak için çalışmaların devam etmesi gerekmektedir.

Literatürde CoS temelli malzemelerin üretiminde genellikle hidrotermal yöntem+sülfürleme yaklaşımı (Ren vd., 2015) ve kimyasal çöktürme (Zhai vd., 2017) yöntemleri kullanılmaktadır (Li vd., 2019). İlk yöntem, iyi bir CoS bileşiğinin üretilmesine imkân sağlasa da karmaşık süreç ve yüksek maliyet gibi sorunlar yaşanmaktadır. Kimyasal çöktürme yöntemi ise kolay üretim ve ekonomik olması açısından avantajlar sunsa da (Li vd., 2019), malzeme kalitesi vakum bazlı tekniklere göre düşük kalabilmektedir. Diğer yandan, CoS nanomalzemelerin direkt olarak alttaşa biriktirilmesi de elektrokimyasal özelliklerini önemli ölçüde değiştirebilmektedir (Surendran vd., 2019). Ayrıca, CoS'ün elektrot olarak kullanıldığı çalışmalarda düşük elektriksel iletkenlik ve üretimden kaynaklı topaklanma sorunları en önemli zorluklar olarak bildirilmiştir. Literatürde bu dezavantajları ortadan kaldırmak için karbon esaslı malzemeler (CNT, grafen, vb.) eklenerek iletken yolların oluşturulması yaklaşımı ile yüksek elektriksel iletkenlik, büyük yüzey alanı ve elektrot/elektrolit arayüzünde hızlı elektriksel iletim imkânı sağlanmıştır (Sarkar vd., 2018). Ayrıca literatürde NiS elektrotlarının süperkapasitör özelliklerini iyileştirmek için NiS/CoS kompozit elektrotları aygıt tasarımında kullanılmıştır. Xiong vd., tarafından yapılan bir çalışmada, CoS/NiS nanofiberli elektrotların; 46 Whkg⁻¹'lik enerji yoğunluğuna ve 68 kWkg⁻¹'lik güç yoğunluğuna sahip oldukları bildirilmiştir (Xiong vd., 2021). Miao vd.

tarafından yapılan bir çalışmada ise çekirdek-kabuk yapısında NiS/CoS kompoziti hidrotermal ve elektrokimyasal biriktirme teknikleri ile üretilmiş ve 1 Ag^{-1} akım yoğunluğunda 1210 Fg^{-1} spesifik kapasitans değerine ulaşılmıştır (Miao vd., 2020). Bu tez çalışmasında ise literatürden farklı olarak NiS ve CoS fazlarını kompozit yapıda birleştirmek yerine, iki fazı 2-boyutlu nanoyapraklar formunda aynı filmde bir araya getirerek saf-NiS elektrotların süperkapasitör özelliklerinin ve özellikle döngüsel kararlılıklarının iyileştirilmesi hedeflenmiştir.



3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Giriş

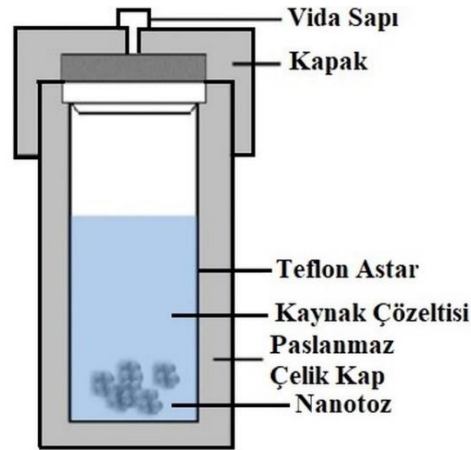
Süperkapasitör elektrotların yaygın kullanımlarını arttırmak için hem ekonomik olarak hem de üstün süperkapasitör özelliklerine sahip olacak şekilde üretilmeleri önemlidir. Süperkapasitörlerin performansı elektrot olarak kullanılacak malzemelerin elektrik, yapısal, yüzey ve elektrokimyasal özelliklerine güçlü bir şekilde bağlıdır. Süperkapasitör mimarisindeki elektrotların; iyi elektriksel iletkenliğe, yüksek döngüsel kararlılığa, büyük spesifik kapasitansa, çoklu oksidasyon derecelerine, büyük aktif yüzey alanına, iyi ıslanabilme yeteneğine, iyi elektrokimyasal aktiveye ve yüksek korozyon direncine sahip olması istenir. Bu yüzden farklı kimyasal ya da fiziksel yöntemlerle üretilen süperkapasitör elektrotların uygun analiz teknikleri kullanılarak belirtilen özelliklerin incelenmesi önemlidir. Bu bölümde Co içeren NiS elektrotların hidrotermal yöntem ile üretimleri ve yapısal, yüzey ve elektrokimyasal özelliklerinin incelenmesinde kullanılan analiz teknikleri hakkında bilgi verilmiştir.

3.2. Hidrotermal Yöntem

Hidrotermal yöntem toz veya kaplama formunda kristallerin nanoyapıda büyütülmesinde kullanılan çözelti-temelli bir kimyasal tekniktir. Hidrotermal işlem basınca dayanıklı kapalı sistemlerde (örneğin otoklav veya bomba kaplarında) gerçekleştirilir. Isıtma sonucunda çözücünün oluşturduğu basınç, kapalı sistem içindeki sıcaklığın normal kaynama noktasının çok üzerine çıkmasına olanak tanır. Eğer bu süreçte çözücü olarak su kullanılırsa "hidrotermal yöntem" ve alkol tercih edilirse "solvotermal yöntem" olarak adlandırılır. Kaynak çözelti molaritesi ve pH değeri, reaksiyon süresi ve sıcaklığı, çözeltileri hazırlamak için kullanılan destekleyici kimyasallar gibi hidrotermal üretim parametreleri değiştirilerek farklı özelliklerde nanomalzemeler sentezlenebilir. Ayrıca, saflık derecesi yüksek uygun stokiometrilik nanomalzemeler üretilbildiği gibi, farklı üretim şartları ile nanoparçacıkların boyutları ve yüzeye dağılımları kontrol edilebilir (Suvacı ve Özel, 2021). Hidrotermal yöntemin temeli, belirli bir sıcaklıkta gerçekleşen çözelti reaksiyonlarına dayanır ve yüksek

sıcaklıklarda kararsız olan kristal fazların düşük sıcaklıklarda üretilebilmesine imkân sağlaması en önemli üstünlüğüdür. Yüksek buhar basıncına sahip nanomalzemelerin, minimum malzeme kaybıyla üretilebilmesi de diğer bir avantajıdır. Ayrıca düşük basınç veya yüksek basınç altında nanomalzemelerin yüzey morfolojileri değiştirilebilir. Bu yaklaşım kullanılarak birçok nanomalzeme türü başarıyla sentezlenmiştir. İlave olarak, sentezlenecek nanomalzemelerin bileşimleri, sıvı faz veya çok fazlı kimyasal reaksiyonlar yoluyla iyi bir şekilde kontrol edilebilir (Gan vd.,2020). Ancak, diğer çözelti-temelli tekniklere göre nispeten daha yüksek maliyetli kapalı sistemlere ihtiyaç duyulması ve kristal büyüme sürecinin doğrudan gözlemlenememesi gibi sınırlamaları da bulunmaktadır.

Hidrotermal yöntemle nanotoz ya da nanomalzeme sentezinde kapalı sistem olarak düşük maliyetli olmaları sebebi ile genellikle Şekil 3.1’de verilen otoklavlar kullanılmaktadır. Bu otoklavlar genellikle teflon astarlı paslanmaz çelikten yapılır. Üretilcek malzemeye göre hazırlanan kaynak çözeltisi teflon astarlı kap içerisine konur. Eğer kaplama formunda nanomalzeme sentezlenecekse altta da kap içerisine yerleştirilir. Ardından otoklav etüve konulur ve istenilen reaksiyon sıcaklığında belirli bir süre hidrotermal işlem uygulanır. Soğuyan otoklavdan çıkarılan kaplama yıkama işlemine tabii tutulduktan sonra kurumaya bırakılır ve nanomalzeme sentezi tamamlanır.



Şekil 3.1. Teflon astarlı paslanmaz çelik otoklavın şematik diyagramı (Ijaola vd., 2020).

3.3. Co içeren NiS Temelli Elektrotların Hidrotermal Yöntemle Üretimi

Bu tez çalışmasında Co içeren NiS temelli elektrotlar hidrotermal yöntem kullanılarak tek aşamalı bir süreçle doğrudan Ni-köpük (NiF) alttaşlar üzerine üretilmiştir. Literatürde NiS elektrotların sentezi sıklıkla iki aşamalı bir süreçle gerçekleştirilmektedir. Öncelikle hidrotermal yöntemle NiS tozları sentezlenmekte ve ardından bulamaç (slurry) haline getirilen tozlar Cu-folyo veya Ni-köpük gibi alttaşların yüzeyine uygulanıp ısıtılarak kurutularak süperkapasitör elektrotları haline getirilmektedir. (Cheng vd., 2018; Guo vd., 2019; Azad vd., 2020; Wang, vd., 2023; Li vd., 2023; Guan vd., 2017). Ancak, daha önce de bahsedildiği gibi, toz formundan elektrotta geçişte üretim kaynaklı yaşanan tekrarlanabilirlik problemi, elektrot yüzeyinin homojenliğinin bozulması ve kurutma işlemi sırasında istiflenme/topaklanma şeklindeki sorunlar elektrotların performansını olumsuz yönde etkilemektedir. Bu yüzden elektrot malzemelerinin uygun alttaşlar üzerine hidrotermal yöntem ile tek süreçte üretilmesi, bu sorunları büyük ölçüde ortadan kaldıracaktır. Ancak, mevcut literatürde hidrotermal yöntemle doğrudan Ni-köpük alttaşlar üzerine NiS elektrotların üretimi üzerine yapılan çalışmalar oldukça kısıtlıdır (Yaldız vd., 2025). Bu tez çalışmasında 2-boyutlu nanoyapraklı yapıda NiS, CoS ve Co içeren NiS (NiSCo) malzemeleri hidrotermal yöntemle Ni-köpük alttaşlar üzerine literatüre göre daha düşük hidrotermal sıcaklık ve reaksiyon süresinde büyütülerek süperkapasitör elektrotu olarak doğrudan üretimleri gerçekleştirilmiştir.

NiSCo elektrotlarının sentezinde alttaş olarak kullanılan Ni-köpük; 1,6 mm kalınlığa, %99,9 saflığa, $346 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ yüzey yoğunluğuna ve %95 gözenekliliğe sahiptir. NiSCo elektrotlarının üretiminde Şekil 3.2’de fotoğrafları verilen cihazlar kullanılmıştır. Ayrıca, NiSCo elektrotların hidrotermal yöntemle sentez şeması Şekil 3.3’te verilmektedir. Kaynak çözeltilerinin hazırlanmasında Ni kaynağı olarak $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (THERMO SCIENTIFIC, %98), kükürt (S) kaynağı olarak tiyoüre ($\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}$, THERMO SCIENTIFIC, %98), Co kaynağı olarak $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (THERMO SCIENTIFIC, %98) ve çözücü olarak deiyonize su (DIS, $23,8 \mu\text{Scm}^{-1}$) kullanılmıştır.



**DLAB Marka Isıticılı
Manyetik Karıştırıcı**

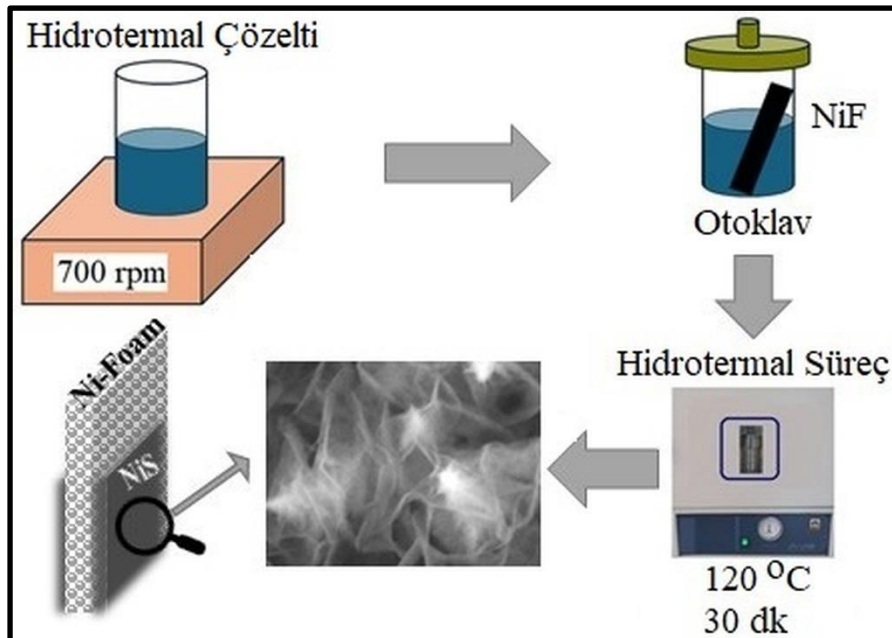


**PPL Astarlı Paslanmaz
Çelik Otoklav**



**ETÜV
NÜVE EV 018**

Şekil 3.2. NiSCo elektrotların hidrotermal yöntemle üretiminde kullanılan cihazlar (Gültepe, 2025).



Şekil 3.3. NiSCo elektrotların hidrotermal yöntemle üretim şeması.

Literatürde NiS-CoS ikili sülfür sistemleri genellikle NiS/CoS kompozit yapıları şeklinde üretilmektedir (Miao vd., 2020). Bu kompozitler aygıt performansını iyileştirme yönünde avantajlıdır, ancak maliyet unsuru da göz önüne alınmalıdır. Buradan yola çıkarak, bu tez çalışmasında, tek bir süreçte aynı elektrotun içerisinde NiS ve CoS fazlarının bir arada bulunduğu NiS-CoS ikili fazlı sistemlerin üretilmesi hedeflenmiştir. Bunun için NiS kaynak çözeltisi içerisine yüksek hacimsel oranlarda (%0, 25, 50, 75 ve 100) Co elementi eklenmiştir. Böylece hem NiS (%0)' den CoS (%100)' e geçiş sağlanmış hem de yüksek oranlarda Co elementi eklenerek NiS-CoS ikili sülfür sistemlerinin üretimleri gerçekleştirilmiştir.

NiS elektrotunun üretiminde kullanılacak çözeltiyi hazırlamak için 50 mL deiyonize su içerisine 4 mmol $\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}$ ve 1 mmol $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ eklenmiştir. Ardından karışım manyetik karıştırıcıda oda sıcaklığında 700 rpm hızında 30 dk karıştırılmıştır. Daha sonra otoklava aktarılan çözelti içerisine Ni-köpük alttaş eğik olarak konumlandırılmıştır. Ardından otoklav etüve konularak 120 °C reaksiyon sıcaklığında 30 dk hidrotermal işlem uygulanmıştır. Otoklav kendi kendine soğuduktan sonra, NiF üzerine büyüyen son ürün 3-4 kez deiyonize su ile yıkanmış ve oda sıcaklığında 24 saat kurutularak NiS elektrot sentezi tamamlanmıştır. Co içeren NiS ve CoS elektrotları da NiS elektrotları ile aynı sentez koşullarında büyütülmüştür. NiS_{Co} elektrotları için kodlar, çözeltilerin hazırlanma reçeteleri, hidrotermal sentez parametreleri ve üretilen aktif madde miktarı Çizelge 3.1' de verilmektedir.

Çizelge 3.1. NiSCo elektrotları için çözeltilerin hazırlanma reçeteleri, hidrotermal sentez parametreleri ve elektrot kodları.

KOD	Co Oranı (%)	Toplam Çözelti	NiCl ₂ .6H ₂ O	CH ₄ N ₂ S	CoCl ₂ .6H ₂ O	Aktif madde miktarı (Δm, mg)
NiS	-	50 ml	1 mmol 50 ml 0,3922 g	4 mmol 50 ml 0,5061 g	-	0,4
NiSCo-25	25		1 mmol 37,5 ml 0,2941 g		1 mmol 12,5 ml 0,0981 gr	0,3
NiSCo-50	50		1 mmol 25 ml 0,1961 g		1 mmol 25 ml 0,1963 gr	0,7
NiSCo-75	75		1 mmol 12,5 ml 0,0979 g		1 mmol 37,5 ml 0,2944 gr	0,5
CoS	100		-		1 mmol 50 ml 0,3926 g	0,3
Hidrotermal İşlem Sıcaklığı: 120 °C						
Hidrotermal İşlem Süresi: 30 dk						

3.4. Co içeren NiS Temelli Elektrotların Karakterizasyonu

Bu kısımda hidrotermal yöntemle NiF üzerine büyütülen NiSCo elektrotların yapısal, yüzey ve süperkapasitör özellikleri üzerine Co ekleme oranının etkisini incelemek ve süperkapasitör elektrotu olarak kullanım potansiyellerini belirlemek için kullanılan analiz teknikleri verilmiştir.

3.4.1. X-ışını kırınımı tekniği

NiSCo elektrotların yapısal özellikleri X-ışını kırınımı (XRD) tekniği ile incelenmiştir. XRD tekniği, malzeme üzerine gönderilen X-ışını demetinin Bragg yasasını sağlayan belirli açılarda kırınımına uğramasına dayanır. XRD cihazlarında bulunan dedektörlerin, kristal tarafından kırınımına uğratılan X-ışınlarının kırınım açısını (2θ) ve şiddetlerini ölçmesi yolu ile yapı tayininde kullanılan XRD desenleri elde edilir. XRD desenleri; malzemelerin kristalizasyonları, fazları, polikristal doğası, kristal sistemleri, birim hücre parametreleri, kristalit boyutları ve makrogerilmeler gibi yapısal özelliklerin belirlenmesine imkân sağlar (Ohring, 1992).

Kristal yapılar atomların ya da birim hücrelerin 3-boyutlu uzayda periyodik olarak dizilimleri sonucunda oluşur. Eğer atom dizilimleri tek bir doğrultuda gerçekleşirse tek kristal, birkaç farklı doğrultuda gerçekleşirse polikristal malzemeler oluşur. Polikristal malzemeler, her birinin içinde atomların düzenli dizilim sergilediği kristalitlere (tanelere) sahiplerdir. Ancak, komşu kristalitleri birbirinden ayıran yüzeyde (kristalit sınırları) atom dizilimlerindeki düzen bozulur. Bu yüzden kristalitlerin kendileri kusur olmamakla birlikte, kristalit sınırları yüzey kusuru olarak kabul edilir. Bu kusurlar polikristal malzemelerin özelliklerinin değişmesine neden olur (Sun ve Lu, 1999). Kristalit boyutlarındaki artış kristalit sınırlarını azaltarak XRD piklerinin daralmasına yol açar. Bu durum aynı zamanda malzemenin kristalizasyonun iyi olduğu anlamına gelir. Kristalit boyutları Eşitlik 3.1' de verilen Scherrer bağıntısı ile hesaplanabilir.

$$D = \frac{0,9 \lambda}{\beta \cos \theta} \quad (3.1)$$

Burada D çap olarak kristalit boyutu, β maksimum şiddetli pikin radyan olarak yarı pik genişliği, θ Bragg açısı ve λ malzeme üzerine gönderilen karakteristik X-ışınlarının dalgaboyudur (Cullity, 1978).

Polikristal malzemelerde XRD desenlerinde gözlenen farklı pikler, gelen X-ışınlarının farklı paralel düzlemlerden kırınımına uğradıklarını gösterir. Bu düzlemlerin hatalı dizilimleri sonucunda makrogerilme kusuru olarak bilinen çizgisel kusurlar oluşabilir. XRD piklerinin 2θ değerlerinin standart kartlara göre kayması, bu kusurların oluştuğunun bir

göstergesidir. Düzlemlerin hatalı dizilimleri sonucunda düzlemler arasındaki uzaklığın artmasına veya azalmasına bağlı olarak, makrogerilme pozitif veya negatif olabilir. Makrogerilme ($\langle e \rangle$) değerlerinin hesabında Eşitlik 3.2 kullanılır.

$$\langle e \rangle = \frac{d-d_0}{d_0} \quad (3.2)$$

Burada d üretilen kristal için düzlemler arası uzaklık ve d_0 standart kartlardaki düzlemler arası mesafedir (Vigil vd., 2001). Ayrıca, XRD desenlerinden faydalananarak birim hücre örgü sabitleri (a , b , c) ve hacimleri (V) de hesaplanabilir. Kübik ve hegzagonal kristal sistemleri için (hkl) Miller indislerine bağlı olarak birim hücre örgü sabitleri ve hacim değerleri Eşitlik 3.3-3.4 kullanılarak hesaplanabilir.

$$\text{Kübik} \quad \frac{1}{d^2} = \frac{h^2+k^2+l^2}{a^2} \quad V = a^3 \quad (3.3)$$

$$\text{Hekzagonal} \quad \frac{1}{d^2} = \frac{4}{3} \left[\frac{h^2+hk+k^2}{a^2} \right] + \frac{l^2}{c^2} \quad V = \frac{a^2 c \sqrt{3}}{2} \quad (3.4)$$

Bu çalışmada NiSCo elektrotların XRD desenleri Şekil 3.4'te fotoğrafı verilen "Panalytical EMPYREAN" XRD cihazı kullanılarak $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda=1,5405 \text{ \AA}$) karakteristik X-ışınları ile $25^\circ \leq 2\theta \leq 60^\circ$ aralığında alınmıştır. XRD desenleri kullanılarak tüm elektrotların kristalleşme seviyeleri ve fazları belirlenmiştir. Ayrıca Eşitlik 3.1-3.4 kullanılarak kristalit boyutları, makrogerilme, örgü sabitleri ve birim hücre hacimleri hesaplanmıştır.



Şekil 3.4. Panalytical EMPYREAN marka XRD cihazı.

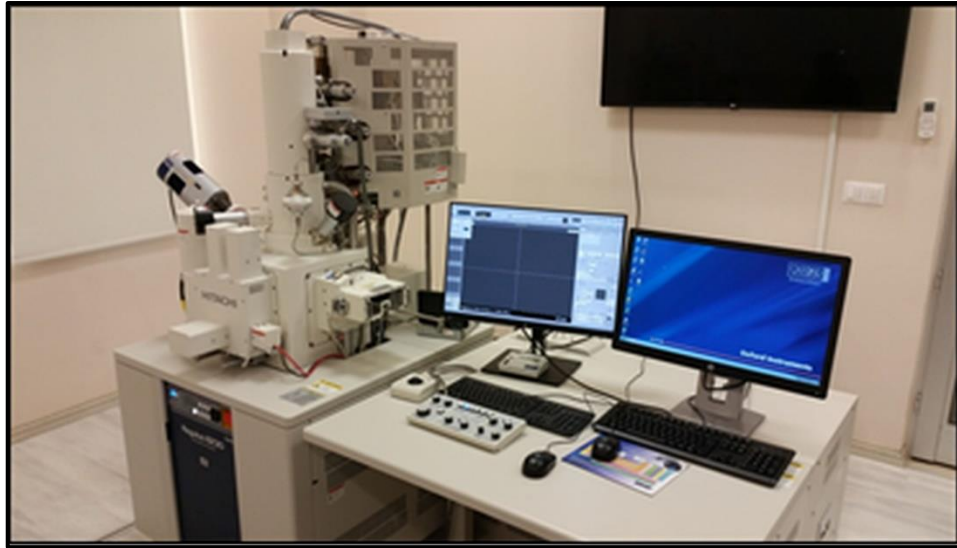
3.4.2. Taramalı elektron mikroskobu

Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM), yüksek enerjili bir elektron demetiyle malzeme yüzeyini tarayarak görüntü alınmasını sağlayan bir görüntüleme sistemidir. SEM, özellikle mikroorganizmaların ve malzemelerin yüzey morfolojilerini yüksek çözünürlükle incelemek için nanobilim, biyomedikal ve mikrobiyoloji gibi çeşitli alanlarda yaygın olarak kullanılmaktadır. Optik mikroskopların ayırma gücünün yetersizliği ve büyütme gücünün düşük olması elektron mikroskoplarının geliştirilmesine neden doğmuştur. Yüksek hızlandırma gerilimi ile hızlandırılan elektronlar, görünür ışığa göre çok daha kısa dalgaboylarına sahip olduğundan, bu mikroskoplar yüksek çözünürlük kapasitesi ile ön plana çıkmaktadır (Joy, 1997).

SEM ile görüntü almak için, malzeme üzerine odaklanan yüksek hızlı elektron demeti ile yüzey taratılır. Bu esnada, gelen (birincil) elektronlar malzeme ile etkileşime girerler ve ikincil elektronlar, geri saçılan elektronlar, Auger elektronları ve karakteristik X-ışınları gibi sinyaller oluşur. İkincil elektronlar veya geri saçılan elektronların uygun dedektörlerle toplanması ve bu sinyallerin güçlendiricilerinden geçirilerek bilgisayar ekranına aktarılması sonucu yüzey görüntüsü elde edilir. İkincil elektronlar, özellikle numunenin yüzey şekli ve yapısının (morfoloji ve topografi) belirlenmesinde kullanılır. Geri

saçılan elektronlar ise numunedeki elementlerin dağılımı ve yoğunluğu hakkında bilgi verir. Karakteristik X-ışınları ile de enerji dağılımlı X-ışınları spektrumları elde edilir ve element analiz yapılabilir (Goodhew vd., 2001). SEM cihazlarında elektron üretimi, genellikle iki tür elektron tabancası ile gerçekleştirilir: Termiyonik emisyon ve soğuk alan (field emission) emisyonu. Termiyonik emisyon tabancalarında genellikle V şeklinde bükülmüş tungsten telden yapılmış bir filaman bulunur. Bu filaman küçük bir gerilim uygulanarak ısıtıldığında, filamandan elektronlar sökülerek elektron demeti elde edilir. Öte yandan, soğuk alan emisyonlu tabancalarda filamanın ısıtılmasına gerek kalmaz ve oda sıcaklığında çalışır. Elektronlar oldukça ince sivri bir Tungsten ucundan tünelleme yolu ile elde edilir. Bu tabancalar, alan emisyon taramalı elektron mikroskoplarında (FESEM) kullanılır. FESEM mikroskopları ile klasik SEM'lere göre hem yüksek büyütmelerde hem de yüksek çözünürlükte görüntüler alınabilir (Kaech, 2002).

Bu çalışmada NiSCo elektrotların FESEM görüntüleri Şekil 3.5'te fotoğrafı verilen "Hitachi Regulus 8230 alan emisyonlu taramalı elektron mikroskobu (FESEM)" ile farklı büyütme oranlarında (50x, 2kx ve 10kx) alınmıştır. Tüm elektrotların yüzey morfolojileri incelenmiş ve yüksek oranlarda eklenen Co elementinin yüzey özellikler üzerindeki etkisi belirlenmiştir.



Şekil 3.5. Hitachi Regulus 8230 FESEM cihazı.

3.4.3. Elektrokimyasal analiz teknikleri

Süperkapasitörlerde elektrot olarak kullanılacak malzemelerin elektrokimyasal özellikleri aygıt performansını önemli ölçüde belirler. Özellikle spesifik kapasitans, enerji yoğunluğu, güç yoğunluğu, döngü kararlılığı, yük transfer direnci gibi parametreler aygıt performansı üzerinde güçlü bir etkiye sahiptir (Zhang ve Pan, 2015). Döngüsel voltametri (CV), elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) ve galvanostatik şarj-deşarj (GCD) ölçümleri belirtilen parametrelerin incelenmesinde kullanılan elektrokimyasal tekniklerdir. Bu kısımda üretilen NiSCo elektrotların elektrokimyasal özelliklerinin incelenmesinde kullanılan CV, GCD ve EIS teknikleri hakkında bilgi verilmiştir.

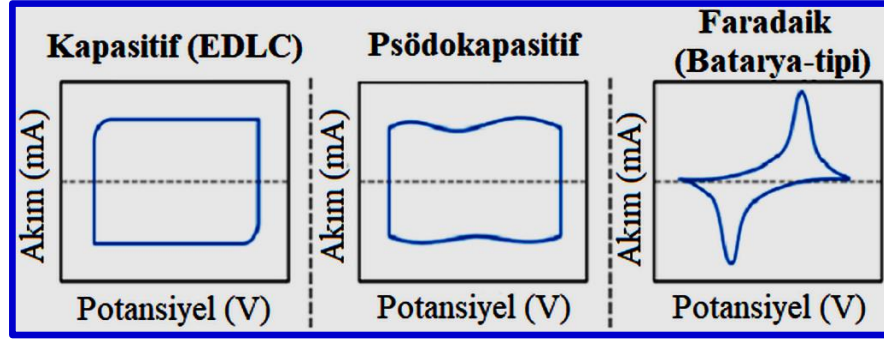
3.4.3.1. Döngüsel voltametri

Döngüsel voltametri (CV), elektrokimya alanında sıkça kullanılan ve özellikle elektrot yüzeyinde gerçekleşen indirgenme-yükseltgenme (redoks) olaylarını incelemek için oldukça etkili bir tekniktir. CV tekniği süperkapasitör elektrotların kapasitif davranışı, kararlılığı ve gerçekleşen elektrokimyasal olaylar hakkında bilgi verir (Kim vd., 2015). Bu teknikte, elektrot belirli bir potansiyel aralığında taranırken, elektrokimyasal sistemden geçen akım ölçülür. Potansiyel önce belirlenen bir sınıra kadar artırılır ve ardından ters yönde tekrar taranarak başlangıç noktasına döndülür. Bu süreç boyunca elde edilen potansiyel-akım verileri grafik üzerinde gösterilir ve bu grafikler (voltamogramlar) analiz edilerek sistem hakkında bilgi elde edilir. Elektrot yüzeyinde meydana gelen reaksiyonların mekanizmasını anlamak, elektron transfer hızlarını belirlemek, redoks potansiyellerini ölçmek ve reaksiyonların tersinirliğini değerlendirmek için kullanılır (Compton ve Banks, 2018; Wang vd., 2022). Ayrıca adsorpsiyon, difüzyon ve kinetik kontrollü olayların anlaşılmasında da önemli bir rol oynar. Gelişen teknolojiyle birlikte mikro ve nano ölçekteki sistemlerin de CV ile analiz edilebilmesi, bu yöntemin gelecekte daha da önemli hale geleceğini göstermektedir (Brodowski vd., 2022). Bu yüzden döngüsel voltametri; sensör tasarımı, enerji depolama sistemleri (lityum-iyon piller, bataryalar ve süperkapasitörler), katalizör çalışmaları, biyolojik analizler ve ilaç etkileşimlerinin incelenmesi gibi pek çok farklı alanda uygulama bulmaktadır (Wang vd., 2020).

CV ölçümlerinde genellikle üç elektrotlu bir elektrokimyasal sistem kullanılır. Bu tip sistemler hem daha hassas hem de daha güvenilir ölçümlerin alınmasına imkân sağlar. Üçlü sistemdeki elektrotlar şunlardır (Zhao vd., 2021):

- **Çalışma Elektrodu:** Redoks reaksiyonlarının gerçekleştiği ana yüzeydir. Potansiyel bu elektrota uygulanır ve çözeltideki elektroaktif maddeler bu elektrotta elektron alışverişine girerler. Sistemde üretilen malzemeler çalışma elektrodu olarak kullanılır. Malzeme yüzeyinin temiz ve düzgün olması, doğru sonuçlar almak açısından çok önemlidir.
- **Referans Elektrot:** Sabit bir potansiyele sahip olan bu elektrot, ölçüm boyunca karşılaştırma noktası olarak görev yapar. Bu sayede çalışma elektroduna uygulanan potansiyel hassas bir şekilde kontrol edilebilir. Ag/AgCl ya da standart kalomel (SCE) elektrotlar bu amaçla sıkça tercih edilir.
- **Karşı Elektrot:** Elektriksel devreyi tamamlayan ve sistemdeki akımı taşıyan elektrottur. Genellikle platin (Pt) tel karşı elektrot olarak kullanılır. Karşı elektrotun geniş yüzey alanlı olması, akım yoğunluğunu azaltarak sistemin daha kararlı çalışmasına yardımcı olur.

CV tekniği ile süperkapasitör elektrotları için uygun çalışma gerilim aralığı ve kararlılıkları geniş bir tarama hızı aralığında belirlenir (Liu vd., 2019). Döngüsel voltamogramın şekli, iyon difüzyon süreçleri ile elektrokimyasal kinetiğin etkileşimine bağlıdır ve bu nedenle yük depolama mekanizmasının doğası hakkında ipuçları verir. Şekil 3.6'da görüldüğü gibi, tepe akım noktalarının olmadığı ve sabit akım seviyelerine sahip dikdörtgen şeklindeki bir voltamogram, kapasitif yük depolamayı gösterir ve EDLC' ler bu tip CV' ler verir. Dikdörtgen şekil, elektrot yüzeyinde akımı değiştiren herhangi bir redoks reaksiyonunun gerçekleşmemesinden kaynaklanır. Depolanan yük, doğrudan potansiyel penceresi (ΔE) ile orantılıdır ve akım (i) tarama hızı (v) ile doğrusal olarak artar ($i \sim v$). Bu nedenle, ideal bir kapasitör için kapasitans (C) sabittir ve potansiyel aralığından bağımsızdır. Sistemdeki dirençler, taramanın başında ve yön değiştirdiği noktalarda akımın yavaş yükselmesine neden olur ve böylece CV eğrisinin köşeleri genellikle yuvarlaklaşır (Schoetz vd., 2022).



Şekil 3.6. Kapasitif (EDLC), psödokapasitif (Faradik difüzyonla sınırlı olmayan) ve faradik difüzyonla sınırlı (batarya-tipi) yük depolama süreçlerine ait temsili CV eğrileri (Sharma ve Chand, 2023).

Bir CV eğrisinde difüzyonla sınırlı bir redoks reaksiyonu gerçekleştiğinde, akımda tepe noktaları gözlenir. Akım yükselmeye başladığında, redoks reaksiyonu başlangıçta elektrokimyasal reaksiyonun kinetiği ile kontrol edilir (Schoetz vd., 2022). Ancak reaksiyon ilerledikçe, elektrot yüzeyindeki elektroaktif türlerin konsantrasyonu sürekli olarak azalır ve bu durum artan bir konsantrasyon gradyeni ile karakterize edilen karma difüzyon-reaksiyon rejimine yol açar. Akım, maksimum değere ulaştığında, elektrot yüzeyindeki elektroaktif türler tükenir (Maughan, 2019). Potansiyel daha da tarandıkça, tükenme bölgesi genişler ve konsantrasyon gradyeninin dolayısı ile difüzyon akısının azalmasına neden olur. Bu nedenle, akım tepe noktasından sonra düşmeye başlar (Elgrishi vd., 2017; Compton vd., 2025).

Şekil 3.6' da görüldüğü gibi, bir batarya elektrodu yükü elektrokimyasal ara katmanlanma (interkalasyon) yoluyla depolar ve elektrot yapısı içinde kütle transferi süreci iyonların katı hal difüzyonu ile gerçekleşir. Eğer katı hal içindeki difüzyon tamamen hız sınırlayıcı bir faktörse, elektrolit içindeki iyon konsantrasyonu her yerde bulk konsantrasyona eşit olur. Bu durum, elektrolit içinde iyon taşınımının hızlı olmasından kaynaklanır (Schoetz vd., 2022). Bununla birlikte, yine de elektrot yüzeyine çok yakın bölgede bir elektriksel çift tabaka oluşur. Ancak iyonların elektrokimyasal interkalasyonu ile ilişkili akım, difüzyonla sınırlıdır (Schoetz vd., 2022). Bunun nedeni; konsantrasyon gradyeninin elektrolitte değil katı elektrot içinde gerçekleşmesidir. Potansiyel tepe akım noktasının ötesine tarandıkça, iyonlar interkalasyon yapmaya devam eder ve interkalasyon yüzey bölgeleri ile katının bulk yapısı arasındaki konsantrasyon farkı azalır (Schoetz vd., 2022). Bu da konsantrasyon gradyeninin ve böylece difüzyon akısının azalmasına neden olur. Şekil 3.6' da tipik bir faradik yük depolama CV eğrisi verilmiştir.

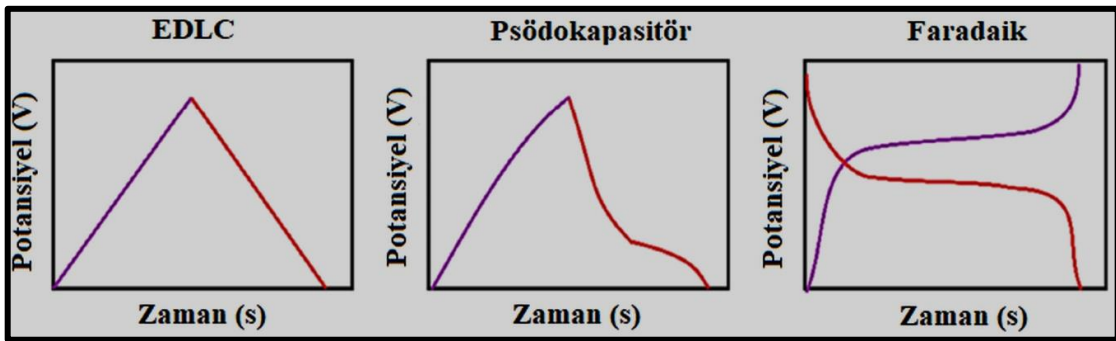
Psödokapasitif voltamogramlar, Şekil 3.6' da görüldüğü gibi, hem kapasitif (EDLC) hem de Faradik difüzyonla sınırlı yük depolama özelliklerini birlikte gösterir. Psödokapasitif bir malzemeye ait CV eğrisi genellikle dikdörtgene benzer bir şekle sahiptir, ancak belirgin akım dalgaları daha az görülür. Psödokapasitif malzemeler, sistemin özelliklerine ve tarama hızına bağlı olarak ya kütle transferi ya da reaksiyonla güçlü şekilde sınırlanmayan bir rejimde ya da kütle taşınımının ihmal edilebileceği tamamen reaksiyonla sınırlı bir rejimde çalışır. Faradik difüzyonla sınırlı sistemlerin aksine, psödokapasitif sistemler güçlü bir difüzyonla sınırlı rejime girmezler ve elektrot yüzeyindeki elektroaktif türlerin konsantrasyonu hiçbir zaman tamamen tükenmez. Bu durum, akımın ani şekilde artmamasına veya azalmamasına neden olur ve bu sayede CV eğrisi dikdörtgene benzer bir formda kalır (Campton vd., 2014; Casado vd., 2016). Elde edilen voltamogramlar sayesinde redoks tepkimelerinin potansiyel değerleri belirlenebilir ve pik akımlarına bakılarak difüzyon katsayısı, yüzey konsantrasyonu gibi önemli parametreler hesaplanabilir (Deyab vd., 2023).

3.4.3.2. Galvanostatik şarj-deşarj

Galvanostatik şarj-deşarj (GCD) tekniği; süperkapasitörler, bataryalar ve hibrit yapılar gibi elektrokimyasal enerji depolama aygıtlarının kapasitans, döngü ömrü, enerji yoğunluğu, güç yoğunluğu ve kararlılık gibi temel performans parametrelerini belirlemek için kullanılır (Wang vd., 2019; Li vd., 2021). Elektroda sabit bir akım uygulanır ve zamana bağlı gerilimi ölçülür (Maughan, 2019). Binlerce şarj-deşarj döngüleri boyunca özgül kapasitans değerindeki değişim, aygıtın dayanıklılığı hakkında bilgi sağlar ve böylece süperkapasitör elektrotlarının laboratuvar ölçeğinde endüstriyel uygulaması hakkında fikir edinilir (Li vd., 2021; Liu vd., 2019). İyi bir süperkapasitör malzemesi, binlerce döngü boyunca kapasitesinin büyük bir kısmını koruyabilmelidir. Bu durum, özellikle enerji yoğunluğu ile güç yoğunluğu arasında optimum denge arayışında olan yeni nesil hibrit sistemler için kritik bir öneme sahiptir. GCD yöntemi, enerji depolama teknolojilerinin yanı sıra sensör geliştirme, elektrokataliz, elektrokromik cihazlar ve biyolojik sistemlerin karakterizasyonunda da kullanılmaktadır (Wang vd., 2019).

GCD ölçümlerinde öncelikle çalışma elektrodu belirlenmiş gerilim değerine sabit akım uygulanarak şarj edilir ve ardından belirli bir zaman ya da gerilim aralığındadeşarj

işlemi gerçekleşir (Kim vd., 2015; Raza vd., 2018). Şarj-deşarj döngüleri sırasında elde edilen potansiyel-zaman eğrileri, aygıtın enerji depolama davranışını yansıtır. İdeal kapasitörlerde bu eğriler lineer ve simetriktr. EDLC, psödokapasitör ve Faradaik sistemler için GCD eğrisi örnekleri Şekil 3.7’ de verilmiştir (Olabi vd., 2022). EDLC’ler, şarj durumuna bağlı olarak potansiyelde doğrusal bir artış/azalma gösteren üçgen şeklinde şarj/deşarj eğrileri sergilerler. Psödokapasitör elektrotlarda ise GCD eğrileri redoks reaksiyonlarından dolayı doğrusal eğrilerden sapmış şarj-deşarj davranışları sergilerler (Allagui vd., 2018; Pang ve Wang, 2022; Zhao vd., 2020). Faradik yük depolamasıyla enerji depolayan sistemler, elektrokimyasal redoks reaksiyonlarına karşılık gelen potansiyellerde bir veya daha fazla galvanostatik şarj/deşarj platosu gösterir. Potansiyeldeki düşüş veya ani artış sırasıyladeşarjın veya şarjın sona erdiğini gösterir (Schoetz vd., 2022). Psödokapasitif ve Faradik yük depolama katkılarına sahip sistemler ise, göreceli katkılarına bağlı olarak ya eğimli şarj/deşarj eğrilerine ya da potansiyel platolarını ima eden üçgene benzer şekillere sahip olabilirler (Schoetz vd., 2022; Xu vd., 2021). Ayrıca şarj vedeşarj eğrilerinin simetrikliği, sistemin elektrokimyasal tersinirliği hakkında bilgi verir. Yüksek tersinirlik, sistemin uzun süre kararlı olarak çalışabileceğini gösterir (Chen vd., 2018). İlave olarak, GCD eğrilerinde şarj-deşarj sırasında iç dirençlerden kaynaklı potansiyel (IR) düşüşü gözlenebilir. Şarj ya dadeşarj başlangıcında aniden gözlenen potansiyel sıçraması, elektrot-elektrolit arayüzündeki ohmik kayıplardan kaynaklanır. Bu yüzden aygıtın enerji iletim verimliliğinin yüksek olması için bu kayıpların az olması önemlidir (Singh vd., 2020).



Şekil 3.7. EDLC, psödokapasitör ve Faradaik sistemler için GCD eğrileri (Permatasari vd., 2021).

Elektrot malzemelerinin performansını belirlemek için GCD eğrilerinden gravimetrik spesifik kapasitans (C_m , Fg^{-1}) değerleri Eşitlik (3.5) kullanılarak hesaplanabilir.

$$C_m = \frac{I \Delta t}{m \Delta V} \quad (3.5)$$

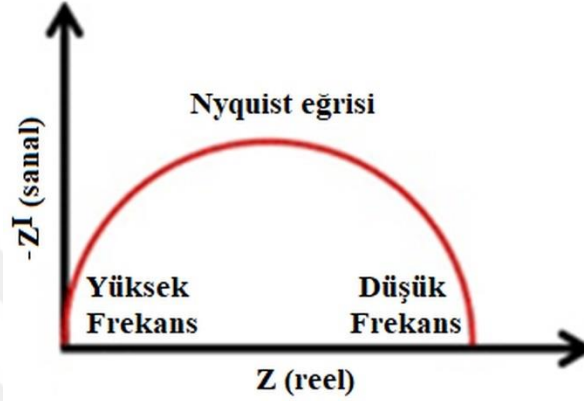
Burada I (A) uygulanan sabit akımı, Δt (s) deşarj süresini, m (g) aktif elektrot malzemesinin kütlesini ve ΔV (V) çalışma potansiyel penceresini temsil etmektedir (Yaldız vd., 2025; (Kumar vd., 2022).

3.4.3.3. Elektrokimyasal empedans spektroskopisi

Elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS), elektrokimyasal sistemlerin incelenmesinde kullanılan etkili ve hassas bir yöntemdir. Bu teknikte, elektrokimyasal hücreye düşük genlikli alternatif akım sinyalleri uygulanır ve sistemin frekansa bağlı elektriksel tepkisi (akım) ölçülür. Böylece, incelenen malzeme için yük transfer kinetiği, iyon difüzyonu, çift tabaka kapasitansı ve iç direnç gibi parametreler ortaya çıkarılabilir. Ayrıca, elektrokimyasal reaksiyonların kinetik veya difüzyon kontrollü mü olduğu da belirlenebilir (Theaker vd., 2018). EIS tekniği ile batarya, süperkapasitör, elektrokatalizörler ve biyosensör gibi malzeme veya aygıtların elektrokimyasal özellikleri incelenebilir (Li vd., 2020; Zhang vd., 2019; Li vd., 2021; Kumar vd., 2022; Chen vd., 2020).

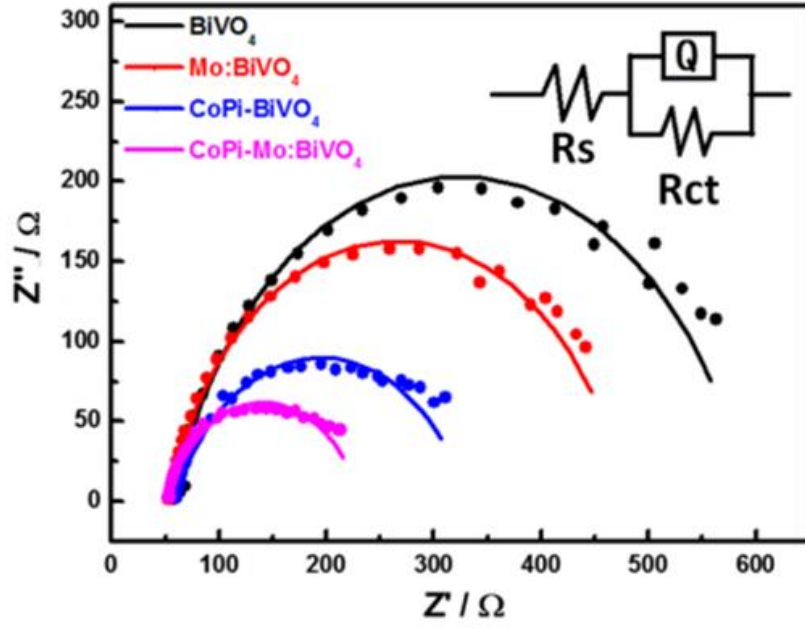
Enerji depolama sistemine uygulanan alternatif akım sinyalinin frekansındaki değişim, frekans tepkilerine bağlı olarak farklı elektrokimyasal olayları ortaya çıkarabilir. EIS spektroskopisi bir AC voltajına karşı akım tepkisini ölçerek, her bir frekans için empedans değerlerini belirler. Empedansın reel ve sanal bileşenleri vardır. Y-eksen empedansın sanal bileşeni ve x-eksen reel bileşeni olmak üzere Şekil 3.8’ de verilen empedans spektrumu ölçüm verisi olarak gelir. Empedansın frekansa bağlı olarak değişimi de Nyquist eğrisini verir. Nyquist eğrisi; düşük (≤ 10 mHz), orta (10 mHz–1 kHz) ve yüksek (≥ 1 kHz) frekans aralığı olmak üzere üç bölüme ayrılabilir. Düşük frekans aralığı, katı hal içinde kütle taşınımı (örneğin, bir interkalasyon elektrodu içinde iyon difüzyonu) veya elektrolitteki türlerin difüzyonu hakkında bilgi sağlar. Orta frekans aralığında, elektrot-elektrolit arayüzünde yük transfer reaksiyonları ve elektriksel çift tabaka yüklenmesi gibi süreçler meydana gelir (Pholaupphon vd., 2024). Yüksek frekans aralığı ise elektrolit,

elektrot ve arayüz dirençleri gibi hücre dirençlerini içerir. Bode diyagramları ise toplam empedansın logaritması ($\log(Z)$) ile frekansın logaritması ($\log(f)$) ya da faz açısı (ϕ) ile $\log(f)$ arasındaki ilişkiyi verir. Nyquist eğrisinden farklı olarak, Bode eğrisi frekans bilgilerini gösterir. Bu yüzden aynı veri setinin hem Nyquist hem de Bode diyagramları ile temsil edilmesi her zaman faydalıdır (Schoetz vd., 2022; Yanardağ, 2019).



Şekil 3.8. Tipik bir empedans spektrumu.

Bir psödokapasitör elektrot için Nyquist eğrisi örneği Şekil 3.9’ da verilmektedir. Küçük çaplı Nyquist eğrileri yük transfer direncinin küçük olduğunu ve daha hızlı yük geçişi gerçekleştiğini gösterir. Şekil 3.9’ da iç görselde görüldüğü gibi, Nyquist eğrilerine uyumlama (fitleme işlemi yapılarak eşdeğer devreler oluşturulur. Çalışma elektrodunda (3 elektrotlu düzenek) veya enerji depolama cihazında (2 elektrotlu düzenek) gerçekleşen fiziksel ve elektrokimyasal olaylar; direnç, kapasitör, indüktör ve difüzyon süreçlerini yaklaşık olarak modelleyen Warburg elemanı gibi elektrik devre elemanlarıyla modellenebilir. Bu devre elemanları, sistemin farklı fiziksel süreçlerini modelleyebilir ve iç dirençler, elektriksel çift tabaka yüklenmesi ve iyon taşıma gibi olayları tanımlayabilir (Nayeri vd., 2013; 2017; Lasia, 2014).



Şekil 3.9. Psödokapasitör elektrot için Nyquist eğrisi (Liu vd., 2019).

Bu tez çalışmasında NiSCo elektrotlarının CV, GCD ve EIS ölçümleri, Şekil 3.10’ da verilen “Gamry Interface 1010E potansiyostat/galvanostat/ZRA” cihazı kullanılarak üç elektrotlu elektrokimyasal hücre düzeneği ile alınmıştır. NiSCo numuneleri, 1M KOH sulu çözeltisi, Ag tel ve Pt tel sırası ile çalışma elektrodu, elektrolit, referans elektrot ve karşıt elektrot olarak kullanılmıştır. Tüm elektrokimyasal ölçümlerde 10 ml elektrolit kullanılmış ve 1 cm²’ lik NiF/NiSCo numunesi elektrolite daldırılmıştır. NiSCo elektrotları için CV ölçümleri 0,05-0,7 V gerilim penceresinde farklı tarama hızlarında (1, 3, 5, 10, 20 mVs⁻¹) alınmıştır. Elektrotların alansal spesifik kapasitansları (C_s), CV eğrileri altındaki alanlardan hesaplanmıştır. GCD ölçümleri farklı akım yoğunluklarında (1-200 Ag⁻¹) gerçekleştirilmiş ve şarj/deşarj süreleri ölçülerek gravimetrik spesifik kapasitans (C_m) değerleri hesaplanmıştır. Ayrıca, NiSCo elektrotların 2 Ag⁻¹ akım yoğunluğunda 4000 çevrimlik GCD ölçümleri alınarak döngüsel kararlılık testleri yapılmıştır. NiSCo numunelerinin yük transfer kinetikleri EIS ile incelenmiştir. Empedans ölçümleri açık devre potansiyelinde yapılmış ve 10 mV genliğinde sinüzoidal bir AC voltaj uygulanarak 100 kHz-10 mHz frekans aralığında Nyquist eğrileri elde edilmiştir.



Şekil 3.10. Gamry Interface 1010E potansiyostat/galvanostat/ZRA cihazı.

4. BULGULAR ve TARTIŞMA

4.1. Giriş

Bu bölümde hidrotermal yöntem ile Ni-köpük alttaşlar üzerine büyütülen NiSCo elektrotların yapısal, yüzey ve elektrokimyasal özellikleri ayrıntılı bir şekilde incelenerek, yüksek oranlarda eklenen Co elementinin NiS elektrotların belirtilen özellikleri üzerine etkisi incelenmiş ve süperkapasitör elektrotu olarak kullanım potansiyelleri araştırılmıştır.

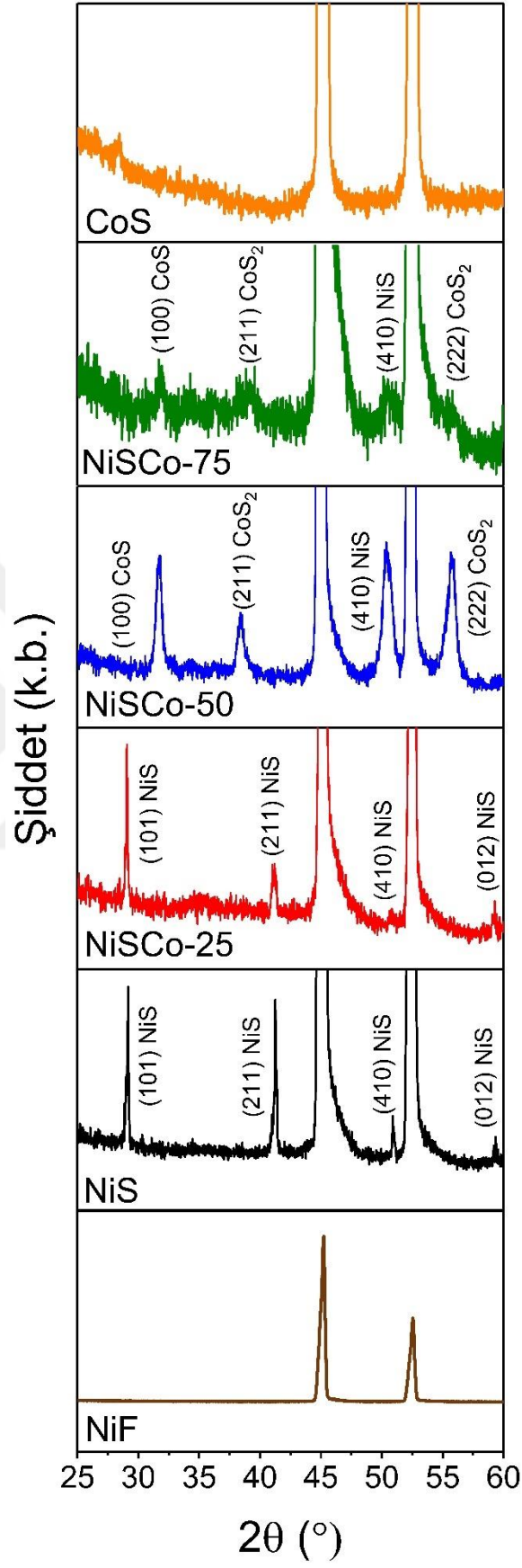
4.2. Hidrotermal Yöntemle Sentezlenen Co içeren NiS Temelli Elektrotların Analizi

4.2.1. Co içeren NiS temelli elektrotların yapısal özellikleri

NiSCo elektrotların XRD desenleri ve gözlenen piklere ait kırınım açısı (2θ), düzlemler arası uzaklık (d) ve Miller indisi (hkl)-kristal sistemi sırası ile Şekil 4.1 ve Çizelge 4.1-4.4' te verilmektedir. Alttaş olarak kullanılan Ni-köpük kübik kristal sistemine sahiptir (JCPDS: 98-005-3807) ve karakteristik Ni pikleri $2\theta=45,231^\circ$ ve $2\theta=52,537^\circ$ de gözlenmiştir. NiS elektrodunun XRD desenindeki kırınım piklerinin şiddetlerinin yüksek ve pik genişliklerinin dar olması, kristalleşme derecesinin yüksek olduğunu göstermektedir. Ayrıca, (101), (211), (410) ve (012) pikleri hegzagonal-NiS fazına (JCPDS: 01-074-7239) aittir ve (101) ile (211) düzlemleri boyunca baskın büyüme gerçekleştiği söylenebilir. NiSCo-25 elektrodunun XRD deseninde pik şiddetlerinin azaldığı ve yarı pik genişliklerinin arttığı dikkat çekmektedir. Bu durum yapıya giren Co elementinin etkisi ile NiSCo-25 elektrodunun kristalleşme seviyesinin bozulduğunun bir işaretidir. Bununla birlikte yapıya giren Co elementine rağmen, hegzagonal-NiS fazının hala baskın olduğu ve Ni ve Co' a ait farklı sülfür fazlarının oluşmadığı belirlenmiştir. %50 oranında Co elementinin eklenmesi ile XRD deseninde gözlenen düşük şiddetli genişlemiş kırınım pikleri, NiSCo-50 elektrodunun kristalleşme seviyesinin daha fazla bozulduğunu göstermektedir. NiSCo-50 elektrodu için $2\theta=31,801^\circ$ ile $2\theta=34,610^\circ$ de gözlenen pikler hegzagonal-CoS fazına (JCPDS: 01-077-7558-CoS), $2\theta=38,406^\circ$ ile $2\theta=55,760^\circ$ de gözlenen pikler kübik-CoS₂ fazına (JCPDS: 01-071-4835) ve $2\theta=41,122^\circ$ ile $2\theta=50,365^\circ$ de gözlenen pikler ise hegzagonal-NiS fazına aittir. Böylece NiS elektrotlara %50 oranında Co elementinin

eklenmesi ile tek aşamalı bir süreçle NiS ve CoS fazlarını içeren NiS-CoS veya NiS-CoS₂ ikili sülfür sistemlerinin iki aşamalı süreçle üretilen NiS/CoS veya NiS/CoS₂ kompozitlerine/heteroyapılarına alternatif olarak büyütülebildiği saptanmıştır. NiSCo-75 elektrodunun XRD deseni incelendiğinde ise NiS, CoS ve CoS₂ fazlarının yapıda var olduğu, ancak yapıya giren Co miktarındaki artışa bağlı olarak kristal yapıdan amorf yapıya doğru kayma gerçekleştiği belirlenmiştir. CoS elektrodu ise amorf yapıda üretilmiştir. Bu durum NiS'ün üretiminde yapılan optimizasyon çalışmaları sonucunda belirlenen optimum şartlarda CoS'ün üretilmesinden kaynaklanmaktadır. Ayrıca, XRD desenlerinde gözlenen farklı şiddet ve genişliklerdeki pikler, amorf-CoS hariç NiSCo elektrotların polikristal yapıda oluştuklarını doğrulamaktadır.





Şekil 4.1. NiSCo elektrotların XRD desenleri.

Çizelge 4.1. NiS elektrodunun XRD verileri.

NiS	Ölçülen		JCPDS: 01-074-7239-NiS		(hkl)-Faz-Sistem
	2 θ (°)	d (Å)	2 θ (°)	d ₀ (Å)	
	29,176	3,05816	30,307	2,94674	(101)-NiS-Hegzagonal
	41,252	2,18655	40,487	2,22625	(211)-NiS-Hegzagonal
	50,911	1,79207	50,186	1,81635	(410)-NiS-Hegzagonal
	59,336	1,55614	59,687	1,54792	(012)-NiS-Hegzagonal

Çizelge 4.2. NiSCo-25 elektrodunun XRD verileri.

NiSCo-25	Ölçülen		JCPDS: 01-074-7239-NiS		(hkl)-Faz-Sistem
	2 θ (°)	d (Å)	2 θ (°)	d ₀ (Å)	
	29,066	3,06948	30,307	2,94674	(101)-NiS-Hegzagonal
	41,194	2,18950	40,487	2,22625	(211)-NiS-Hegzagonal
	50,879	1,79312	50,186	1,81635	(410)-NiS-Hegzagonal
	59,278	1,55752	59,687	1,54792	(012)-NiS-Hegzagonal

Çizelge 4.3. NiSCo-50 elektrodunun XRD verileri.

NiSCo-50	Ölçülen		PDF Kart: 01-074-7239-NiS PDF Kart: 01-077-7558-CoS PDF Kart: 01-071-4835-CoS ₂		(hkl)-Faz-Sistem
	2θ (°)	d (Å)	2θ (°)	d ₀ (Å)	
	31,801	2,81146	30,478	2,93063	(100)-CoS-Hegzagonal
	34,610	2,58943	34,495	2,59800	(002)-CoS-Hegzagonal
	38,406	2,34178	39,090	2,30252	(211)-CoS ₂ -Kübik
	41,122	2,19317	40,487	2,22625	(211)-NiS-Hegzagonal
	50,365	1,81021	50,186	1,81635	(410)-NiS-Hegzagonal
	55,760	1,64716	56,474	1,61813	(222)-CoS ₂ -Kübik

Çizelge 4.4. NiSCo-75 elektrodunun XRD verileri.

NiSCo-75	Ölçülen		PDF Kart: 01-074-7239-NiS PDF Kart: 01-077-7558-CoS PDF Kart: 01-071-4835-CoS ₂		(hkl)-Faz-Sistem
	2θ (°)	d (Å)	2θ (°)	d ₀ (Å)	
	31,918	2,80142	30,478	2,93063	(100)-CoS-Hegzagonal
	34,544	2,59423	34,495	2,59800	(002)-CoS-Hegzagonal
	39,562	2,27597	39,090	2,30252	(211)-CoS ₂ -Kübik
	41,187	2,18986	40,487	2,22625	(211)-NiS-Hegzagonal
	50,846	1,79421	50,186	1,81635	(410)-NiS-Hegzagonal
	56,190	1,63558	56,474	1,61813	(222)-CoS ₂ -Kübik

Amorf-CoS ve amorf yapıya doğru kayan NiSCo-75 elektrotları hariç diğer NiSCo elektrotların XRD desenlerinde gözlenen her bir kırınım piki için kristalit boyutları (D) hesaplanmış ve değerler Çizelge 4.5' te verilmiştir. NiS elektrotu farklı boyutlarda (31-56 nm) kristalitlere sahiptir ve Co elementi NiSCo-25 ve NiSCo-50 elektrotları için kristalit boyutlarını küçültmüştür. Özellikle NiSCo-50 elektrotunun yapısında var olan NiS, CoS ve CoS₂ fazlarının kristal yapıda oluşturduğu gerilme veya sıkışma şeklindeki deformasyonlara bağlı olarak kristalizasyondaki bozulmalar ve yarı pik genişliklerindeki artış, daha küçük boyutta kristalitlerin oluşmasının kaynağıdır. Böylece Co elementinin yüzey kusuru olarak davranan tane sınırlarının artmasına yol açtığı söylenebilir. İlave olarak Çizelge 4.1-4.4' te görüldüğü gibi, XRD piklerinin 2θ pozisyonlarında meydana gelen kaymalar, düzlemlerin hatalı dizilimlerine bağlı olarak yapıda makrogerilme kusurlarının ($\langle e \rangle$) da oluştuğunu işaret etmektedir. Amorf-CoS elektrotu hariç diğer NiSCo elektrotların XRD desenlerinde gözlenen her bir kırınım piki için hesaplanan makrogerilmeler ($\langle e \rangle$) Çizelge 4.5' te

verilmiştir. $\langle e \rangle$ değerleri incelendiğinde, NiS ve NiSCo-25 elektrotlarında (101) ve (012) düzlemleri için makrogerilme değerleri pozitif iken, (211) ve (410) düzlemleri için negatif olduğu görülmektedir. Bu durum NiS fazının (101) ile (012) düzlemlerinde gerilmelere ve (211) ile (410) düzlemlerinde ise sıkışmalara neden olduğunun bir göstergesidir. Bununla birlikte Co oranındaki artışa bağlı olarak NiSCo-50 elektrodunda NiS fazının yanında CoS ve CoS₂ fazlarının da oluşması, makrogerilmeler üzerinde farklı etkiler yaratmıştır. NiSCo-50 elektrodunda NiS ve CoS fazları için makrogerilme değerleri negatif ve CoS₂ fazı için ise pozitifdir. Buradan NiS ve CoS fazlarının (410) ve (100) örgü düzlemlerinde sıkışmalara ve CoS₂ fazının ise (211) ve (222) düzlemlerinde gerilmelere neden olarak deformasyonlar yarattıkları ve böylece kristalizasyonun bozulduğu sonucuna varılmıştır. NiSCo-75 elektrodunda da NiS ve CoS fazları benzer etkiler yaratmış, ancak CoS₂ fazı (211) düzlerinin sıkışmasına ve (222) düzlemlerinin gerilmelerine neden olmuştur. Yapı içinde var olan NiS, CoS ve CoS₂ fazlarının düzlemlerin dizilimi üzerinde farklı etkiler yaratması, birim hücre parametrelerinin de farklı fazlara göre değişeceğinin bir işaretidir. Amorf-CoS elektrotu hariç diğer tüm elektrotlar için NiS, CoS ve CoS₂ fazları dikkate alınarak hesaplanan örgü sabitleri ve birim hücre hacimleri Çizelge 4.6-4.8' de verilmektedir. Çizelge 4.6' da görüldüğü gibi, NiS fazı için örgü sabitleri ve birim hücre hacimleri standart değerlerden küçüktür. Bu durum NiS fazının düzlemleri sıkıştırma etkisinin daha baskın olduğunu göstermektedir. Çizelge 4.7' de CoS fazı için verilen değerler incelendiğinde, NiSCo-50 ve NiSCo-75 elektrotları için örgü sabitlerinin standart değerlere göre küçüldüğü belirlenmiştir. Makrogerilme değerlerinin işaret ettiği gibi, NiSCo-50 ve NiSCo-75 elektrotlarında her ne kadar CoS₂ fazı örgü düzlemlerinde gerilmelere neden olsa da NiS ve CoS fazlarının örgü düzlemlerini daha baskın olarak sıkıştırması örgü sabitlerinin ve birim hücre hacimlerinin küçülmesine yol açmıştır. Çizelge 4.8' de CoS₂ fazı için verilen değerlere göre de CoS₂ fazı örgü düzlemlerinde baskın olarak germe etkisi yaratarak birim hücre hacimlerinin büyümesine yol açmıştır. XRD desenlerinin incelenmesi sonucunda NiS elektrotları içerisine yüksek oranda eklenen Co elementinin yapıda NiS, CoS ve CoS₂ fazlarının oluşmasına, düzlemlerin hatalı dizilimlerine, farklı boyutlarda kristalitlerin büyümesine ve kristalizasyonun bozularak amorf yapıya doğru kaymasına yol açtığı saptanmıştır.

Çizelge 4.5. NiSCo elektrotların tane boyutu (D) ve makro gerilme ($\langle e \rangle$) değerleri.

Malzeme	Miller İndisi	D (nm)	$\langle e \rangle \times 10^{-2}$
NiS	(101) NiS	56	3,78
	(211) NiS	54	-1,78
	(410) NiS	31	-1,34
	(012) NiS	46	0,53
NiSCo-25	(101) NiS	49	4,16
	(211) NiS	14	-1,65
	(410) NiS	13	-1,28
	(012) NiS	21	0,62
NiSCo-50	(100) CoS	14	-4,07
	(211) CoS ₂	13	1,71
	(410) NiS	7	-0,34
	(222) CoS ₂	10	1,79
NiSCo-75	(100) CoS	-	-4,41
	(211) CoS ₂		-1,15
	(410) NiS		-1,22
	(222) CoS ₂		1,08

Çizelge 4.6. NiSCo elektrotların NiS fazı için örgü sabitleri ve birim hücre hacim değerleri.

NiS Fazı	Örgü Sabitleri		Örgü Sabitleri (PDF)		Birim hücre hacmi $V (\text{\AA})^3$	
	a=b (Å)	c (Å)	a=b (Å)	c (Å)	V	V _{JCPDS}
NiS	9,4827	3,1697	9,6112	3,1508	246,84	252,06
NiSCo-25	9,4882	3,1726			247,35	
NiSCo-50	9,5787	3,0689			243,85	
NiSCo-75	9,4845	3,0894			240,68	

Çizelge 4.7. NiSCo elektrotların CoS fazı için örgü sabitleri ve birim hücre hacim değerleri.

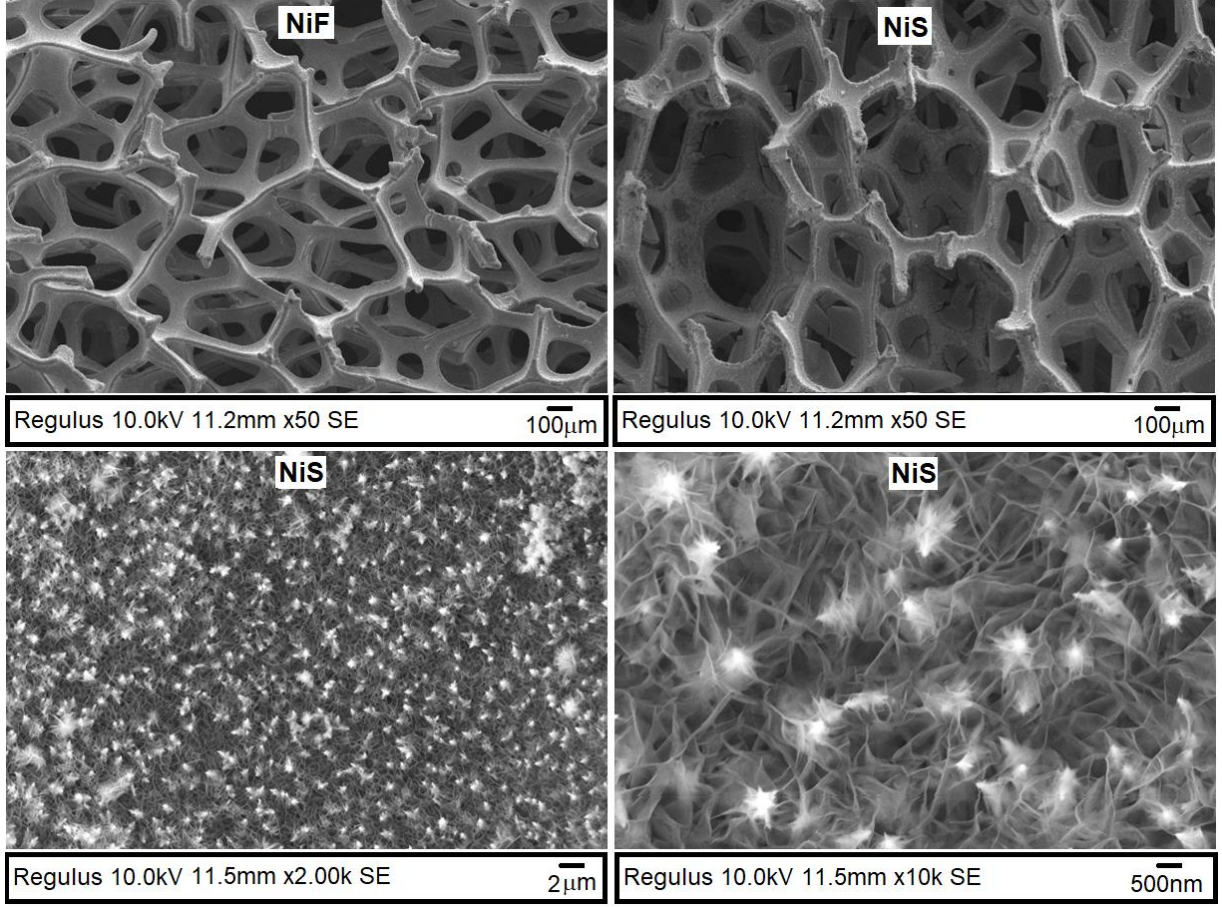
CoS Fazı	Örgü Sabitleri		Örgü Sabitleri (JCPDS)		Birim hücre hacmi V $(\text{\AA})^3$	
	a=b (Å)	c (Å)	a=b (Å)	c (Å)	V	V _{JCPDS}
NiS	-	-	-	-	-	-
NiSCo-25	-	-	-	-	-	-
NiSCo-50	3,2464	5,1789	3,3840	5,1960	47,27	51,53
NiSCo-75	3,2348	5,1885			47,02	

Çizelge 4.8. NiSCo elektrotların CoS₂ fazı için örgü sabitleri ve birim hücre hacim değerleri.

CoS ₂ Fazı	Örgü Sabitleri	Örgü Sabitleri (JCPDS)	Birim hücre hacmi V (Å) ³	
	a=b=c (Å)	a=b=c (Å)	V	V _{JCPDS}
NiS	-	-	-	-
NiSCo-25	-	-	-	-
NiSCo-50	5,7059	5,6400	185,76	179,41
NiSCo-75	5,6658		181,87	

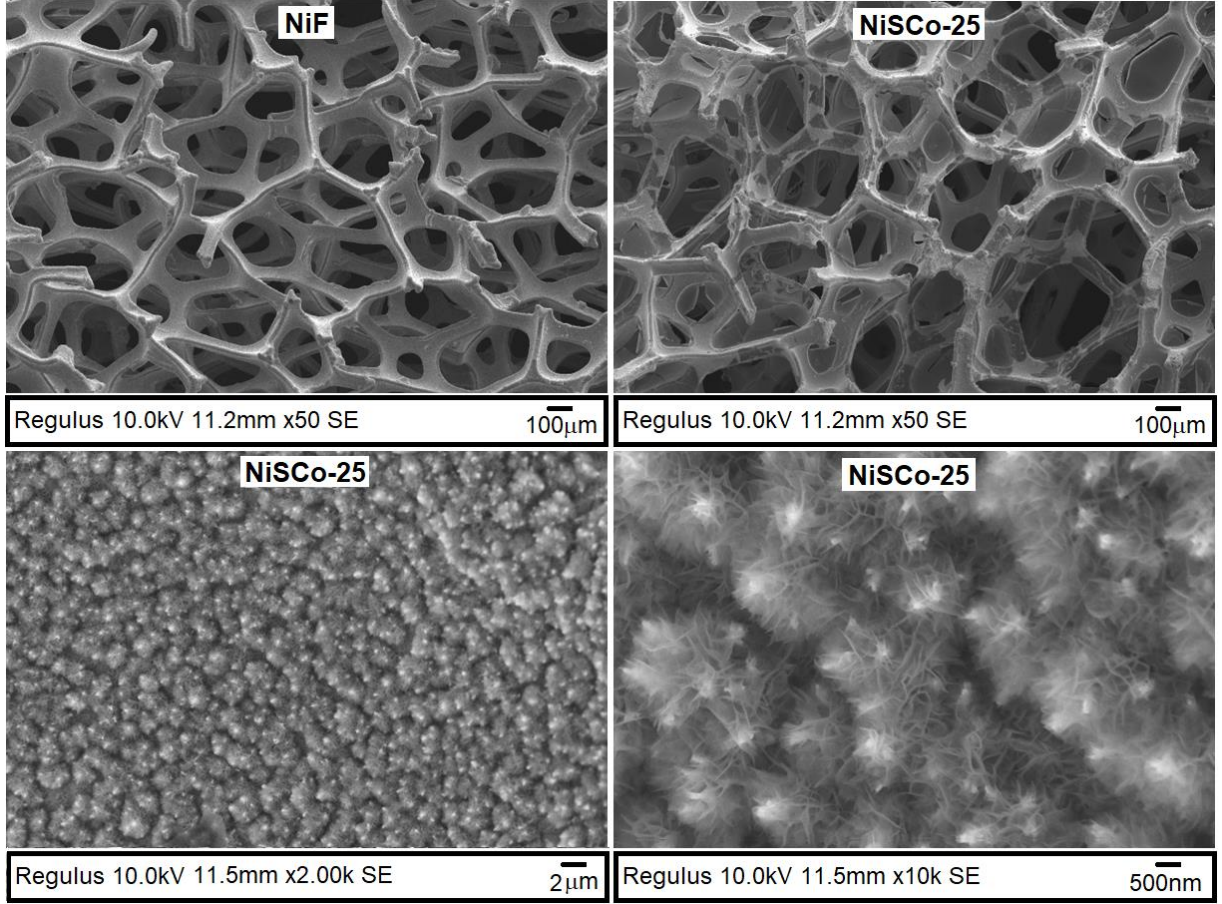
4.2.2. Co içeren NiS temelli elektrotların yüzey özellikleri

NiSCo elektrotların yüzey morfolojileri FESEM ile incelenmiştir. NiS elektrotunun farklı büyütme ölçeklerinde alınan FESEM görüntüleri Şekil 4.2’de verilmektedir. 50x büyütme ölçekli FESEM görüntüsüne göre, Ni-köpük üzerine büyütülen NiS filmleri Ni-köpük gözeneklerinin sınırlarında büyümüştür. Ayrıca her ne kadar yüzey üzerinde yer yer gözenekli yapıda bozulmalar olsa da genel olarak köpüğün gözenekli doğası korunmuş ve köpük-tipi (sünger-tipi) bir yüzey dokusu elde edilmiştir. NiS elektrotu için gözenek sınırlarından alınan 2kx ve 10kx büyütme ölçekli FESEM görüntüleri incelendiğinde ise, yüzeyde düzgün olarak dağılmış 2-boyutlu nanoyaprakların oluştuğu tespit edilmiştir. İlave olarak nanoyaprakların birleşmeleri sonucunda oluşan yığılmalar da beyaz birleşim yerleri olarak etkilerini göstermiş ve yüzeye düzgün dağılım sergilemişlerdir.



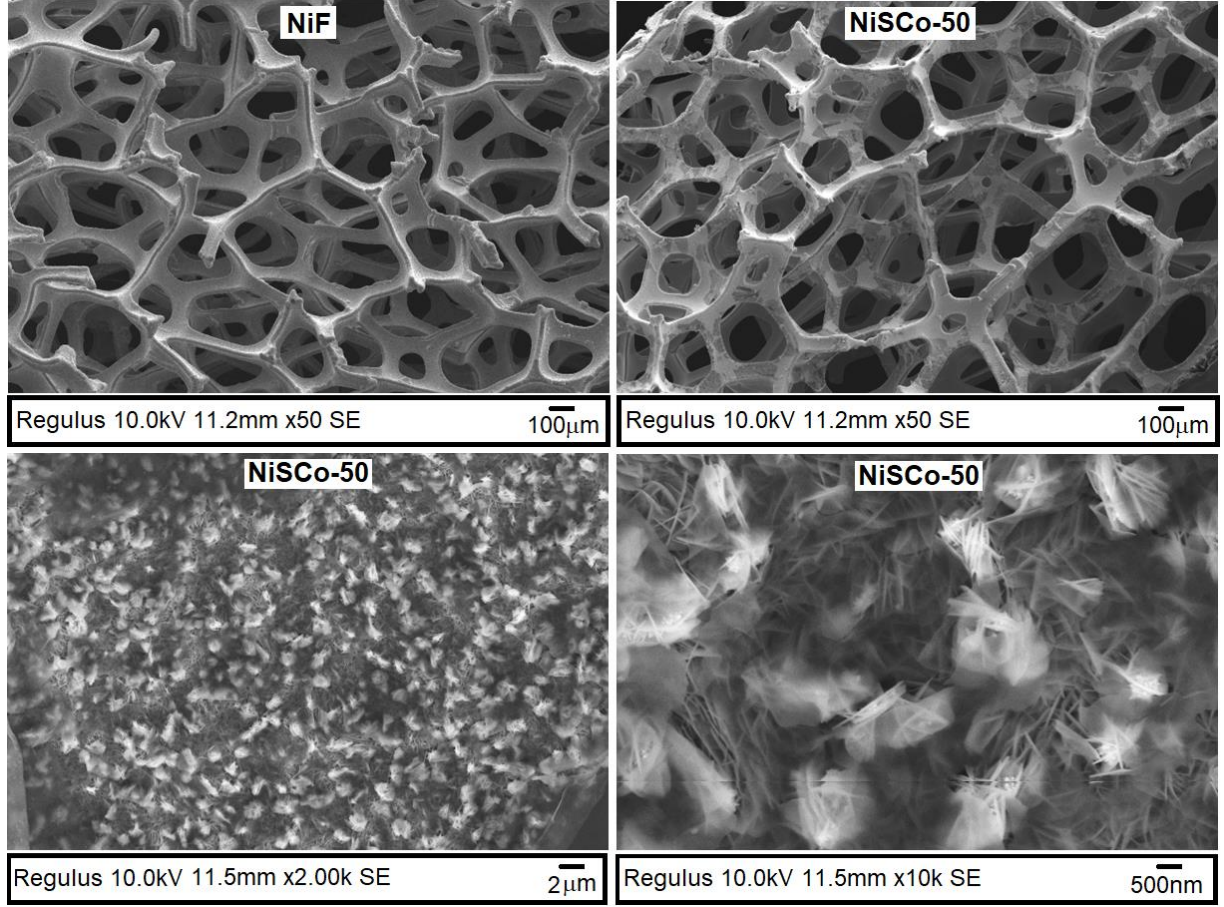
Şekil 4.2. Ni-köpüğün ve NiS elektrotunun FESEM görüntüleri.

NiSCo-25 elektrotu için farklı büyütmelerde alınan FESEM görüntüleri Şekil 4.3' te verilmektedir. 50x büyütmeli FESEM görüntüsü incelendiğinde, NiS elektrotunda olduğu gibi, NiSCo-25 elektrotunun yüzeyinde de köpük-tipi yüzey morfolojisinin hâkim olduğu, ancak gözenek sınırlarında daha fazla birikmeden dolayı genel olarak köpük gözenek boyutlarının küçüldüğü tespit edilmiştir. 2kx büyütmeli FESEM görüntüsüne göre, Co elementi küme-tipi yapıların boyut olarak büyümesine ve yüzeye düzgün olarak dağılmalarına neden olmuştur. 10kx büyütmeli FESEM görüntüsü incelendiğinde ise, küme-tipi yapıların 2-boyutlu nanoyapraklardan oluştuğu, ancak Co elementinin etkisi ile nanoyaprakların incelendiği saptanmıştır.



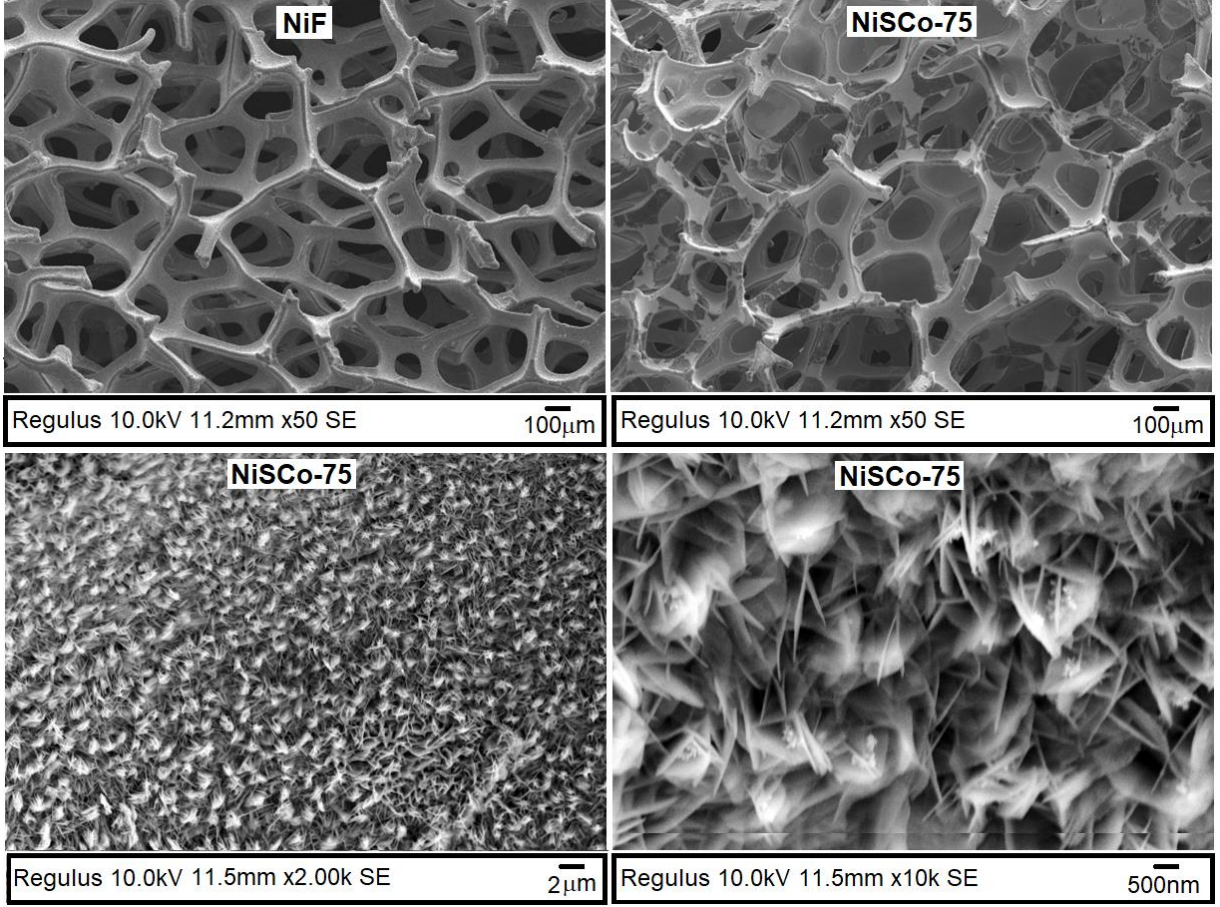
Şekil 4.3. Ni-köpüğün ve NiSCo-25 elektrotunun FESEM görüntüleri.

NiSCo-50 elektrotu için farklı büyütmelerde alınan FESEM görüntüleri Şekil 4.4' te verilmektedir. 50x büyütmeli FESEM görüntüsüne göre, köpük-tipi yüzey morfolojisine sahip NiSCo-50 elektrotunun yüzeyinde de gözenekli yapı hakimdir. Co oranındaki artış köpük gözeneklerinin boyutlarının değişmesine (yaklaşık 100µm-500µm) neden olmuştur. Ancak yüzeyde yer yer gözenek sınırlarındaki yoğun birikmelerden dolayı gözenek boyutlarında küçülmeler de söz konusudur. 2kx büyütmeli FESEM görüntüsüne göre, nanoyaprakların birleşmeleri sonucunda yığılmaların oluştuğu ve beyaz birleşim yerleri olarak etkilerini gösteren bu kümelerin boyutlarının artan Co elementinin etkisi ile NiSCo-25 elektrotununkine göre küçüldüğü söylenebilir. Ancak 10kx büyütmeli FESEM görüntüsü incelendiğinde, NiS ve NiSCo-25 elektrotlarından farklı olarak NiSCo-50 elektrotunun yüzeyinde yer yer tabaka tabaka istiflenmiş 2-boyutlu nanoyapıların oluştuğu tespit edilmiştir. Buradan Co miktarı arttıkça aktif yüzey alanında önemli değişimlerin ortaya çıktığı sonucuna varılmıştır.



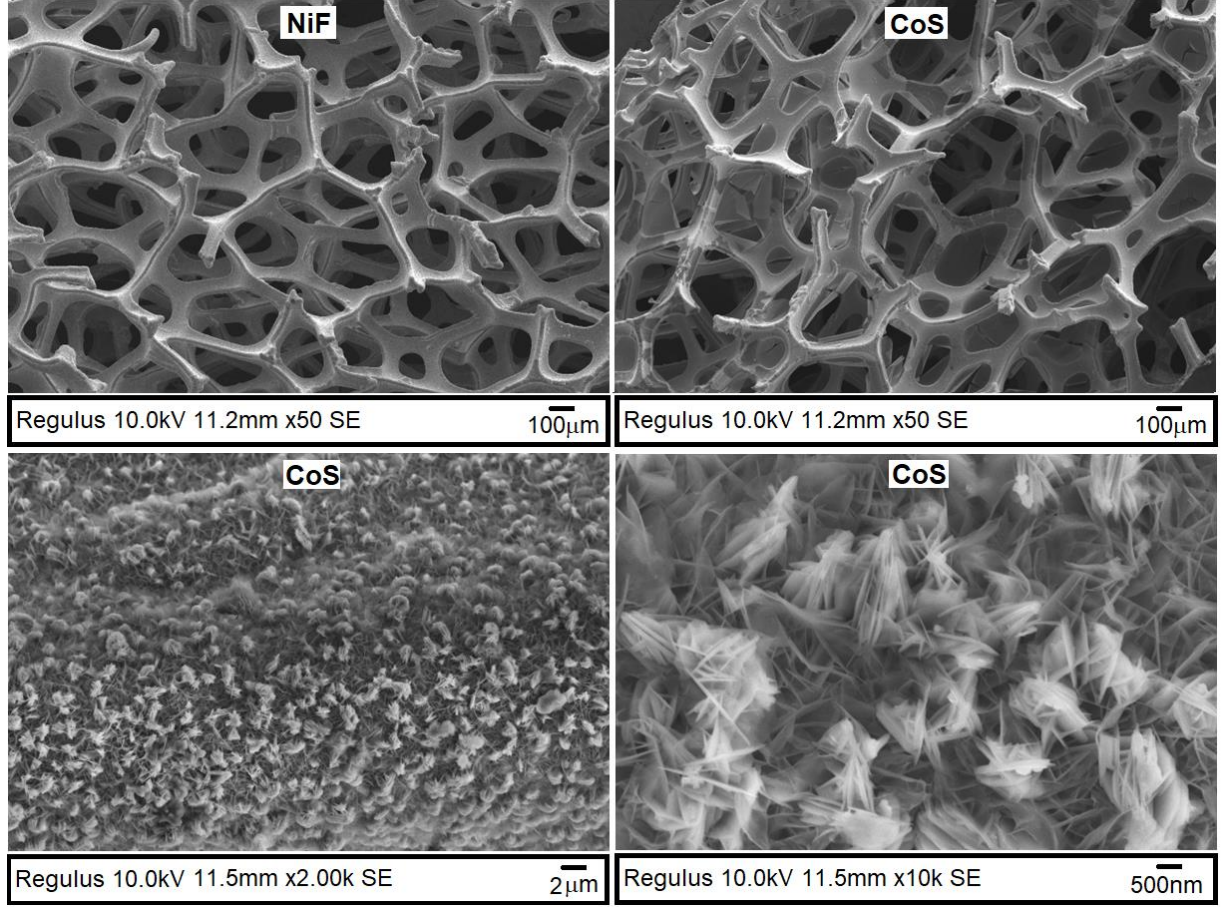
Şekil 4.4. Ni-köpüğün ve NiSCo-50 elektrotunun FESEM görüntüleri.

NiSCo-75 elektrotu için farklı büyütmelerde alınan FESEM görüntüleri Şekil 4.5' te verilmektedir. 50x büyütmeli FESEM görüntüsü incelendiğinde, köpük-tipi yüzey dokusu hâkim olmakla birlikte yüksek oranda Co eklenmesi ile CoS fazlarına doğru gidildikçe gözenek sınırlarında aşınma-tipi bozulmaların gerçekleştiği ve gözenek sınırlarındaki kopmalardan dolayı köpük-tipi yapıda süreksizliklerin ortaya çıktığı tespit edilmiştir. 2kx büyütmeli FESEM görüntüsüne göre, NiSCo-75 elektrotu için de nanoyapıların birleşerek oluşturdukları kümeli yapılanma hakimdir ve %75 oranında Co eklenmesi ile boyut olarak küçülen bu kümeler yüzeye daha homojen olarak dağılım sergilemiştir. 10kx büyütmeli FESEM görüntüsü incelendiğinde ise, gözenek sınırlarında diğer elektrotlara göre farklı 2-boyutlu nanoyapıların oluştuğu ve yüzeyde genel olarak duvar-tipi nanotabakaların baskın hale geldiği saptanmıştır.



Şekil 4.5. Ni-köpüğün ve NiSCo-75 elektrotunun FESEM görüntüleri.

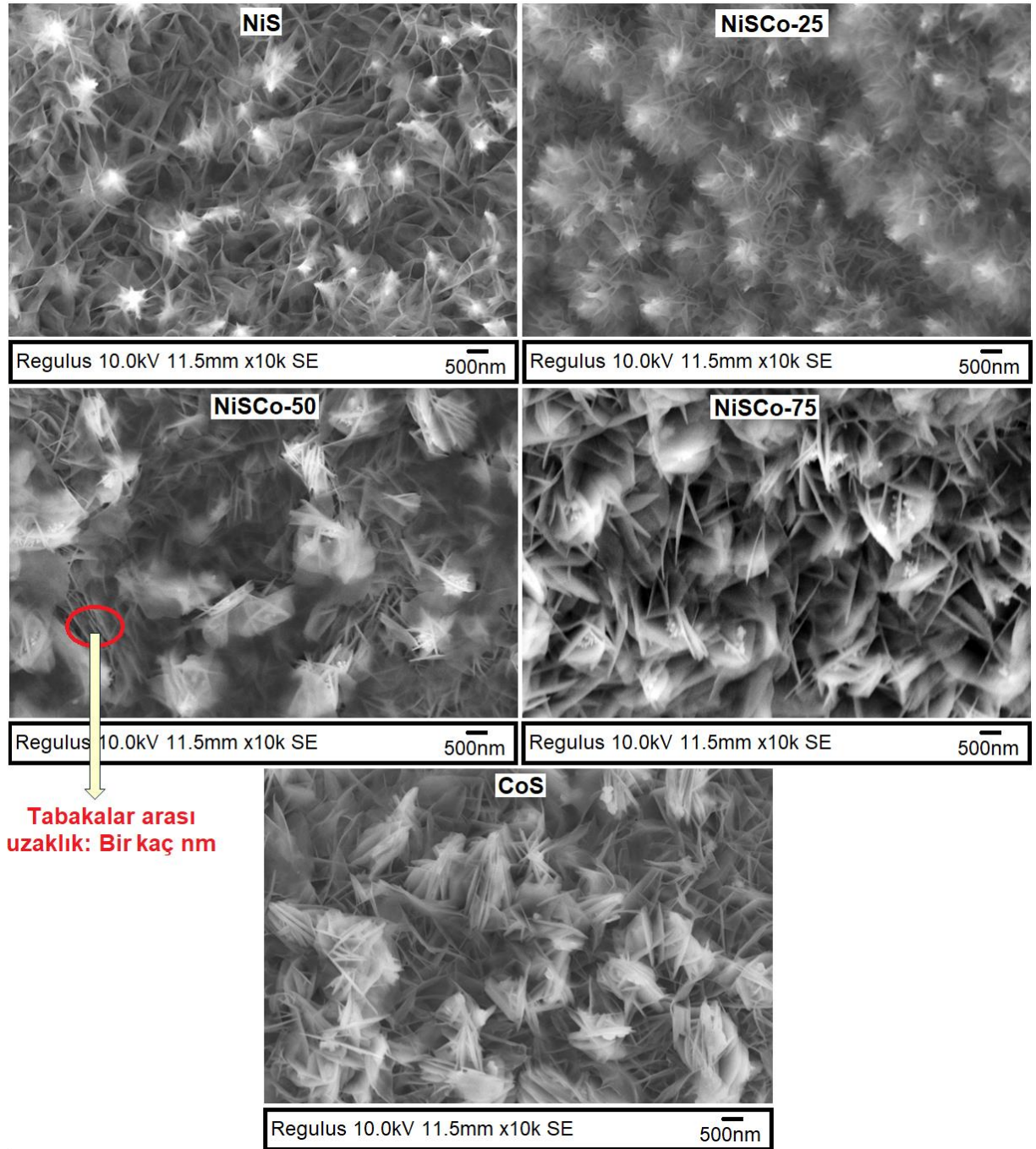
CoS elektrotu için farklı büyütmelerde alınan FESEM görüntüleri Şekil 4.6' da verilmektedir. 50x büyütmeli FESEM görüntüsünden CoS elektrotunun yüzey morfolojisinin NiSCo-75 elektrotununki ile benzer olduğu ve köpük-tipi yüzey dokusunda yer yer bozulmalar ve süreksizlikler meydana geldiği belirlenmiştir. Buradan gözenekli yapıdaki deformasyonların esas kaynağının CoS ve CoS₂ fazları olabileceği sonucuna varılmıştır. 2kx büyütmeli FESEM görüntüsüne göre, nanotabakaların birleşmeleri sonucunda kümelerin oluştuğu, ancak beyaz birleşim yerleri olarak etkilerini gösteren bu kümelerin yüzeye dağılımlarının düzgün olmadığı söylenebilir. Ayrıca NiSCo-75 elektrotuna göre kümelerin boyutlarında artma söz konusudur. 10kx büyütmeli FESEM görüntüsünde görüldüğü gibi, bu artış incelen duvar-tipi nanotabakaların daha fazla yığılarak beyaz birleşim yerleri oluşturmasından kaynaklanabilir.



Şekil 4.6. Ni-köpüğün ve CoS elektrotunun FESEM görüntüleri.

NiSCo elektrotlarının 10kx büyütmede alınan FESEM görüntüleri Şekil 4.7’ de verilmektedir. Genel olarak tüm elektrotların yüzeyinde 2-boyutlu nanoyapıların oluştuğu görülmektedir. NiS elektrotunun nanoyapraklardan oluşan bir yüzey morfolojisine sahip olduğu ve %25 oranında eklenen Co elementinin etkisi ile nanoyaprakların önemli ölçüde incelendiği görülmektedir. Bu durum aynı zamanda gözenek boyutlarının da %25 oranında Co eklenmesi ile küçülmesine yol açmıştır. NiS elektrotu için gözenek boyutları yaklaşık 100-500 nm iken, NiSCo-25 elektrotu için yaklaşık 10-100 nm arasında değişen gözenek boyutlarına ulaşılmıştır. Ayrıca, Şekil 4.7’ de Co miktarı arttıkça nanoyapraklı yapıdan nanoduvanlı yapıya doğru bir geçiş olduğu dikkat çekmektedir. %50 oranında Co ilavesi nanoyaprakların tabaka tabaka istiflenmesine (tabakalar arası uzaklık birkaç nm) yol açarken, %75 ve %100 oranlarda Co eklenmesi nanoyapraklardan ziyade duvar-tipi nanotabakaların baskın olarak oluşmasına neden olmuştur. Bu, yapıya giren Co miktarına bağlı olarak aktif yüzey alanında önemli bir değişiklik yaratılabildiğinin bir göstergesidir.

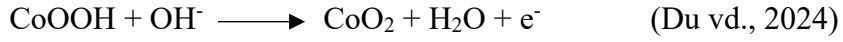
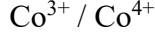
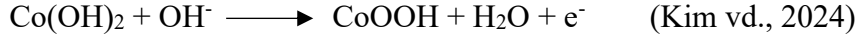
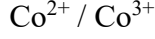
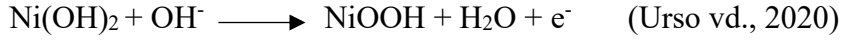
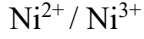
Özellikle, NiS ve NiSCo-25 elektrotlarının nanoyapraklardan oluşan gözenekli sünger-tipi yapıları, aktif yüzey alanını artırarak diğer yüksek oranda Co içeren NiS elektrotlarına göre yük depolama kapasitelerini iyileştirebilir. Ayrıca özellikle NiSCo-75 ve CoS elektrotlarının yüzeyinde oluşan duvar-tipi nanotabakaların daha etkili iyon geçiş kanalları sağlayarak elektrolit iyonlarının difüzyon verimliliğini artıracabileceklerini ve böylece döngüsel kararlılıklarının daha iyi olacağını düşünmekteyiz.



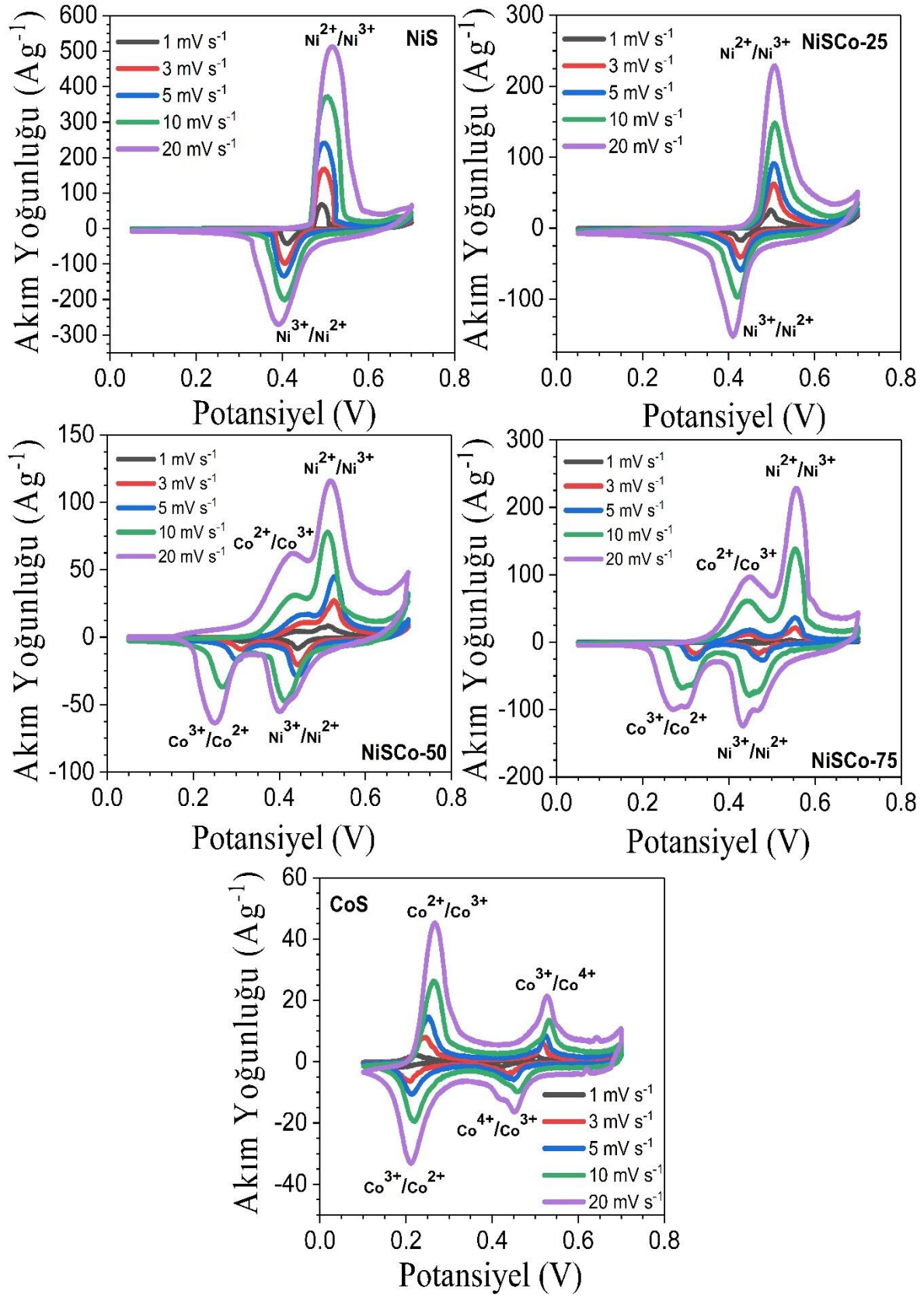
Şekil 4.7. NiSCo elektrotlarının 10kx büyütmede alınan FESEM görüntüleri.

4.2.3. Co içeren NiS temelli elektrotların döngüsel voltametri analizleri

NiSCo elektrotlarının yük depolama özelliklerini incelemek için 1 M KOH elektroliti kullanılarak 0,05-0,70 V' luk potansiyel penceresinde farklı tarama hızlarında (1, 3, 5, 10, 20 mVs⁻¹) alınan CV eğrileri Şekil 4.8' de verilmektedir. CV eğrilerinde başlangıç potansiyelinden değişim potansiyeline kadar negatif yönde tarama yapıldığında katodik bölgeler ve daha sonra tarama yönü değiştirilerek pozitif yönde bir tarama yapıldığında ise anodik bölgeler elde edilmiştir. Tüm elektrotlar için redoks tepkimelerinde Ni ve Co elementlerinin değişen değerlik durumları, NiS fazı için bir çift ve CoS fazı için de iki çift geri dönüşümlü redoks pikleri vermiştir. Döngüsel voltametri eğrileri değerlendirildiğinde, NiS elektrodunda belirgin şekilde iki ana redoks çifti gözlemlenmiştir. Bu çiftler Ni²⁺/Ni³⁺ (yükseltgenme) ve Ni³⁺/Ni²⁺ (indirgenme) olup, nikel merkezli geri dönüşümlü faradik süreçlere işaret etmektedir. NiSCo-25 elektrodunda ise %25 oranında kobalt katkısı uygulanmış olmasına rağmen, CV eğrisinde hâlen Ni²⁺/Ni³⁺ redoks çiftinin baskın olduğu, kobalta ait redoks geçişlerinin ise henüz belirginleşmediği görülmüştür. Bu durum, düşük kobalt içeriğinin sistemde aktif rol oynayamamasından kaynaklanabilir. NiSCo-50 elektroduna geçildiğinde hem nikel hem de kobalt elementlerine ait redoks çiftleri net bir şekilde ortaya çıkmıştır. Ni²⁺/Ni³⁺ ve Ni³⁺/Ni²⁺ (Asavakijthananont vd., 2021) çiftlerinin yanı sıra Co²⁺/Co³⁺ ve Co³⁺/Co²⁺ (Tian vd., 2023.) geçişlerinin de gözlenmesi, aktif redoks merkezlerinin arttığını ve buna bağlı olarak elektrokimyasal performansın iyileştiğini göstermektedir. Kobalt oranının %75'e çıkarıldığı NiSCo-75 elektrodunda ise kobalta ait redoks çiftleri daha baskın hale gelmiş ve nikel ait geçişler de izlenebilirliğini korumuştur. Pik ayrımlarının daha keskin olması, bu elektrotun yüksek redoks aktifliğe ve çok basamaklı redoks süreçlerine sahip olduğunu ortaya koymaktadır. CoS elektrodu incelendiğinde ise yalnızca kobalt merkezli redoks çiftleri (Co²⁺/Co³⁺, Co³⁺/Co⁴⁺ ve geri dönüşümlü Co³⁺/Co²⁺ ile Co⁴⁺/Co³⁺)(Tian vd., 2023.) tespit edilmiştir. CoS'ün çok basamaklı redoks geçişlerine sahip olmasına rağmen nikel katkısının bulunmaması nedeniyle akım yoğunlukları diğer elektrotlara göre daha sınırlıdır. Bu redoks çiftlerinin oluşum reaksiyonları şöyledir:



Bu piklerin oluşumu şöyle açıklanabilir: Anodik veya katodik bölgelerde, elektroaktif türlerin elektrot yüzeyinde redoks tepkimelerine girmeleri neticesinde yük transferlerinin başlaması akımın artmasına neden olur. Ancak bu esnada elektrot/elektrolit arayüzeyinde bir nötral tabaka oluşmaya başlar. Reaksiyonlar ilerledikçe, nötral tabakanın etkisi ile elektrot yüzeyindeki elektroaktif türlerin konsantrasyonu sürekli azalır. Maksimum akıma ulaşıldığında ise elektroaktif türler nötral tabakayı geçemeyecekleri için, elektrot yüzeyindeki elektroaktif türler tükenir. Bu noktadan sonra tarama işlemine devam edildiğinde ise nötral tabaka genişler ve akımın azalmasına bağlı olarak CV eğrilerinde redoks pikleri gözlenir. Şekil 4.8 incelendiğinde, tüm elektrotlar için tarama hızı arttıkça, redoks piklerinin akım yoğunluklarının arttığı belirlenmiştir. Bu durum artan tarama hızına bağlı olarak, katalitik reaksiyon hızlarının artmasından kaynaklanmaktadır (Xiao vd., 2015; Zheng vd., 2016). Şekil 4.8’de dikkat çeken diğer bir durum ise, tarama hızına bağlı olarak eğri şekillerinin yüksek oranda korunmasına rağmen, redoks piklerinde gözlenen kaymalardır. Bu durum, tarama hızı arttıkça elektron transfer hızının potansiyeldeki hızlı değişime ayak uyduramamasından kaynaklanmaktadır. Ayrıca, yapıya giren Co elementine bağlı olarak da redoks akım piklerinde kaymalar gerçekleşmiştir. Bu durum, elektron transfer kinetiğini etkileyebilecek yüzey morfolojisindeki farklılıklardan kaynaklanabilir. Öte yandan, Şekil 4.8’de görüldüğü gibi, CV eğrilerinde eşit büyüklükte olmayan anodik ve katodik pik akımları gözlemlenmiştir. Yükseltgenme/indirgeme süreçleri için difüzyon katsayılarının ve reaksiyon hızlarının farklı olması böyle bir etkiye neden olabilir (Yaldız vd., 2025).



Şekil 4.8. NiSCo elektrotları için farklı tarama hızlarında CV eğrileri.

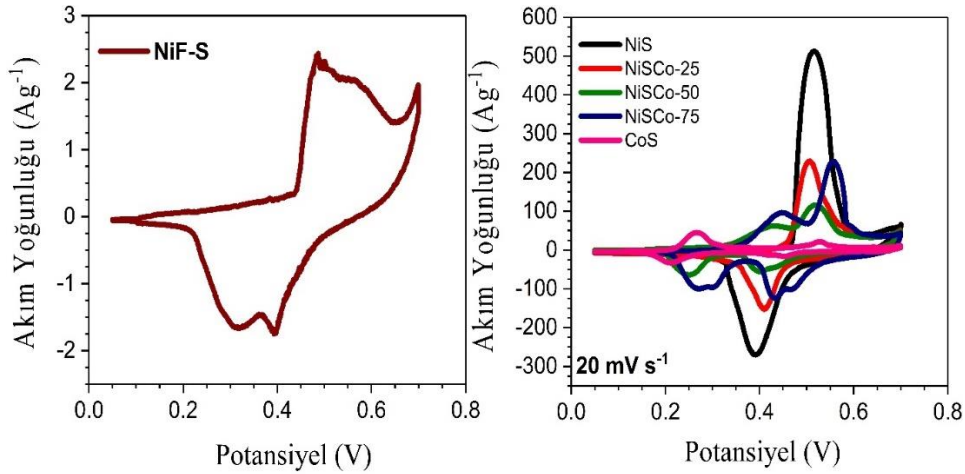
CV eğrileri akıma, difüzyon sınırlı olmayan ya da difüzyon sınırlı faradik süreçlerin katkıları hakkında da bilgi verir. Bir CV eğrisinde difüzyonla sınırlı redoks reaksiyonları gerçekleştiğinde, akımda tepe noktaları gözlenir (Schoetz vd., 2022). Buna göre, en büyük redoks pik akım yoğunlukları ile öne çıkan NiS elektrotunda akım baskın olarak difüzyonla sınırlı faradik etkilerle kontrol edilmiştir. Yapıya giren farklı oranlardaki Co elementinin pik akım yoğunluklarında azalma etkisi yaratması, Co içeren NiS elektrotlarında difüzyonla sınırlı faradik etkilerin azaldığını göstermektedir. CoS'ta ise pik akım değerlerinin önemli derecede düşmesi, difüzyon sınırlı olmayan faradik süreçlerin baskınlaştığının ve EDL davranışına doğru gidildiğinin bir işaretidir.

NiSCo elektrotları için 20 mVs^{-1} tarama hızında alınan CV eğrileri Şekil 4.9' da verilmektedir. Co elementinin etkisi ile CV eğrisi altında kalan alanlarda önemli bir değişim meydana gelmiştir. Bunun kaynağı, NiS'den CoS'e doğru gidildikçe hidrotermal sentez sonucu oluşan farklı fazların, redoks piklerinin akım değerlerini düşürmesidir. NiS, hem anodik hem de katodik bölgelerde en yüksek akım yoğunluklarına ve en büyük CV alanına sahiptir. Bu durum, NiS'in en yüksek alansal spesifik kapasitans sağlayacağını bir işaretidir. Ayrıca, Şekil 4.8'de görüldüğü gibi, NiS elektrodunda yüksek tersinir redoks reaksiyonları nedeniyle 1 mVs^{-1} tarama hızında bile diğer elektrotlardan oldukça yüksek pik akım değerlerine ve geniş alanlı bir CV eğrisine ulaşılmıştır. Bu durum da NiS için akıma baskın olarak difüzyon sınırlı faradik reaksiyonların katkı sağlandığını desteklemektedir. Şekil 4.9'da görüldüğü gibi, NiSCo-25 elektrodu için CV alanı ve pik akım değerleri NiS elektroduna göre daha düşüktür. Bu, %25 oranında Co eklendiğinde, örgüde Co iyonlarının Ni iyonlarının yerlerine geçmeleri ve/veya ara durumlara yerleşmeleri ile NiSCo-25 elektrodunda redoks aktivitelerinin azalmasından kaynaklanabilir. NiSCo-50 ve NiSCo-75 elektrotlarında ise, farklı fazların etkisi ile Co'ın değişen değerlik durumları geri dönüşümlü redoks pikleri verdiği için, CV eğrilerine yeni alanlar eklenmiştir. CoS ise diğerlerinden farklı olarak hem anodik hem de katodik bölgede oldukça düşük redoks pik akım yoğunlukları nedeni ile daha küçük alanlı CV eğrisi vermiştir. Ayrıca, her bir elektrot için elde edilen dikkat çekici CV alanları üzerine alttaş olarak kullanılan Ni-köpüğün (NiF) etkisini ortaya koymak için, sadece kükürt kaynağı içeren çözelti kullanılarak hidrotermal yöntemle NiF-S malzemesi üretilmiştir. Şekil 9' da görüldüğü gibi, NiF-S için elde edilen CV eğrisi ihmal edilebilir düzeyde bir alan vermiştir. Böylece, NiSCo elektrotlarının CV alanları üzerinde NiF' in dikkate değer bir katkısının olmadığı saptanmıştır.

NiSCo elektrotlarının CV eğrilerinden alansal spesifik kapasitans değerleri (C_s), Eşitlik 4.1 kullanılarak hesaplanmıştır.

$$C_s = \frac{A}{2 m v \Delta V} \quad (4.1)$$

Burada A ; CV eğrisi alanını, m ; aktif malzeme kütlesini, v ; tarama hızını ve ΔV ; potansiyel penceresini temsil etmektedir (Meng vd., 2019). NiSCo elektrotlarının 20 mVs^{-1} tarama hızındaki C_s değerleri sırasıyla NiS; 3275 Fg^{-1} , NiSCo-25; 1558 Fg^{-1} , NiSCo-50; 1412 Fg^{-1} , NiSCo-75; 1746 Fg^{-1} ve CoS; 1528 Fg^{-1} olarak hesaplanmıştır. Buna karşılık, NiF-S malzemesi ihmal edilebilir düzeyde alansal spesifik kapasitans değeri (41 Fg^{-1}) vermiştir. Bu nedenle, elde edilen yüksek kapasitans değerlerinin, NiF üzerine yüklenen aktif malzemeden kaynaklandığı düşünülebilir. NiS elektrodu, hızlı redoks reaksiyonları ve üstün CV alanından dolayı büyük bir C_s değerine sahiptir. Ancak, yapıya giren Co elementi, Co içeren NiS ve CoS elektrotlarının C_s değerlerinin NiS' e göre daha küçük kalmasına neden olmuştur. Bu düşüş, gözenek ve nanoyaprakların boyutlarındaki değişimlerden ve nanoyaprakların yığılmaları sonucunda oluşan kümelerin etkisi ile aktif yüzey alanlarının küçülmesinden kaynaklanabilir. Ayrıca, Co içeren elektrotlarda ve CoS malzemesinde difüzyonla sınırlı faradik etkilerin önemli ölçüde azalması da alansal spesifik kapasitans değerlerinde düşme etkisi yaratabilir. Sonuç olarak, CV analizleri NiSCo elektrotlarının süperkapasitör uygulamaları için umut verici elektrokimyasal özellikler sergilediğini ortaya koymaktadır.



Şekil 4.9. NiF-S ve NiSCo elektrotlarının 20 mVs^{-1} tarama hızında CV eğrileri.

4.2.4. NiSCo elektrotları için difüzyon sınırlı olmayan ve difüzyon sınırlı faradik etkilerin akım üzerindeki katkılarının incelenmesi

Süperkapasitör elektrotları için difüzyonla sınırlı olmayan ve difüzyon sınırlı faradik etkilerin akıma katkısı, tepe akım yoğunluğu ile tarama hızı arasındaki ilişkiyi veren Eşitlik 4.2 kullanılarak değerlendirilebilir.

$$i = a \nu^b \quad (4.2)$$

Burada i tepe akım yoğunluğunu, ν tarama hızını ve a ile b değiştirilebilir parametreleri temsil etmektedir (Wang vd., 2018; Liu vd., 2019). b değerinin 0,5 olması, sistemin faradik difüzyonla sınırlı bir davranış sergilediğini gösterirken, b değeri 1 ise saf difüzyonla sınırlı olmayan (kapasitif ve/veya psödokapasitif) bir davranış gözlemlenir. 0,5 ile 1 arasındaki b değerleri, akımın hem difüzyon hem de elektrokimyasal reaksiyon hızı ile kontrol edildiği karma bir rejimi gösterir. (Wang vd., 2007; Lindström vd., 1997; Xu vd., 2019). Deneysel olarak b değerlerinin belirlenebilmesi için $\log i - \log \nu$ grafikleri çizilir ve eğimlerden b değerleri hesaplanır. Ancak, difüzyon sınırlı olmayan ve difüzyon sınırlı faradik süreçlerin akıma katkılarını belirlemek için ileri analiz yapmak gerekir. Dunn yöntemi, difüzyon sınırlı olmayan ve difüzyon sınırlı faradik süreçlerin akıma ne derecede katkıda bulunduklarını hesaplamak için kullanılan bir yöntemdir (Li vd., 2019). Bu yöntemle göre, süperkapasitör elektrotların belirli bir potansiyelde akım cevabı Eşitlik 4.3 ile verilir.

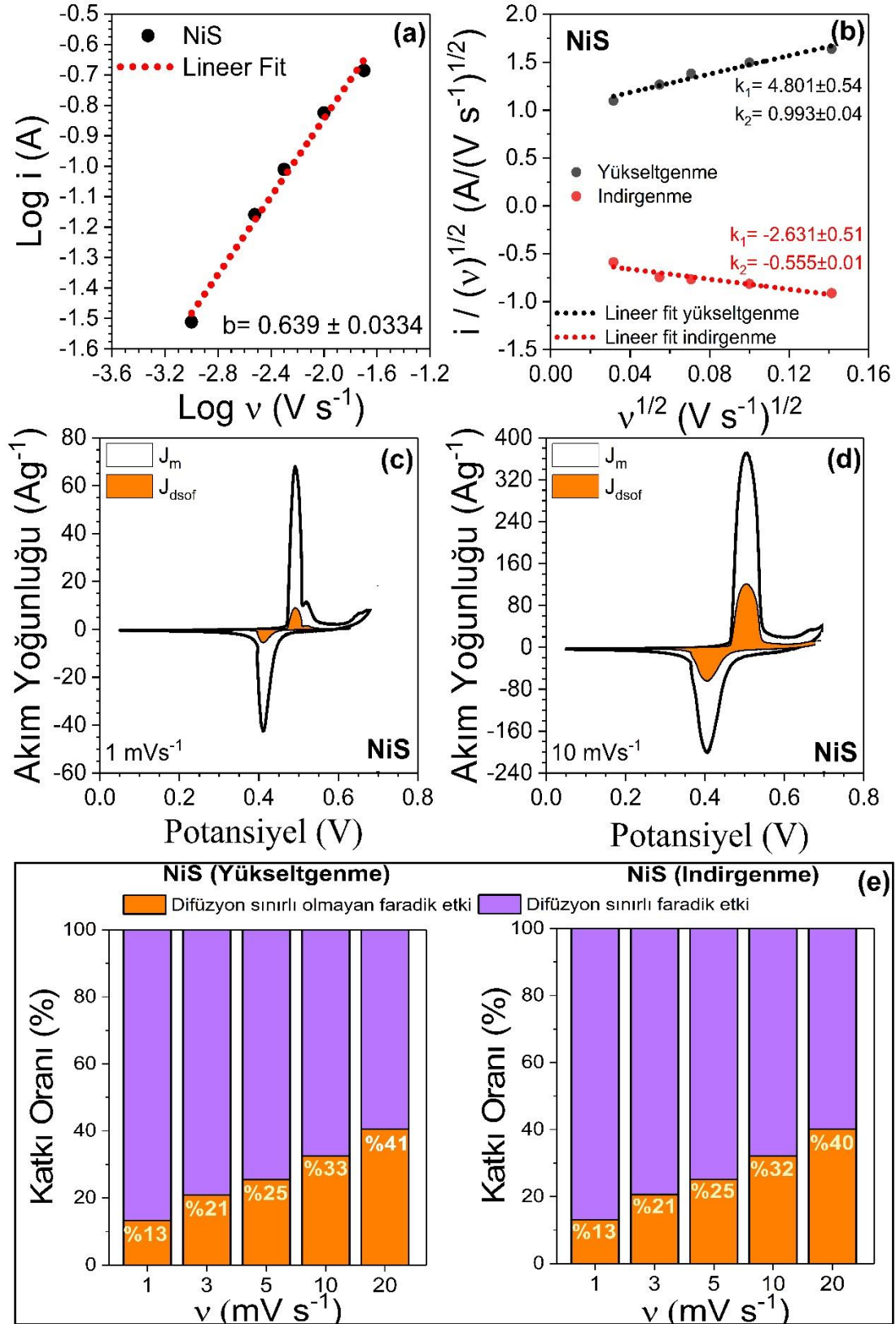
$$i(\nu) = k_1 \nu + k_2 \nu^{0.5} \quad (4.3)$$

Burada $(k_1 \nu)$ terimi difüzyon sınırlı olmayan faradik etkilerin akıma katkısını, $(k_2 \nu^{0.5})$ terimi difüzyon sınırlı akım katkısını, ν tarama hızını ve k_1 ile k_2 ise sabitleri temsil etmektedir. Eşitlik 4.3' ün her iki tarafı $(\nu^{0.5})$ ile bölüldüğünde Eşitlik 4.4 elde edilir.

$$\frac{i}{\nu^{0.5}} = k_1 \nu^{0.5} + k_2 \quad (4.4)$$

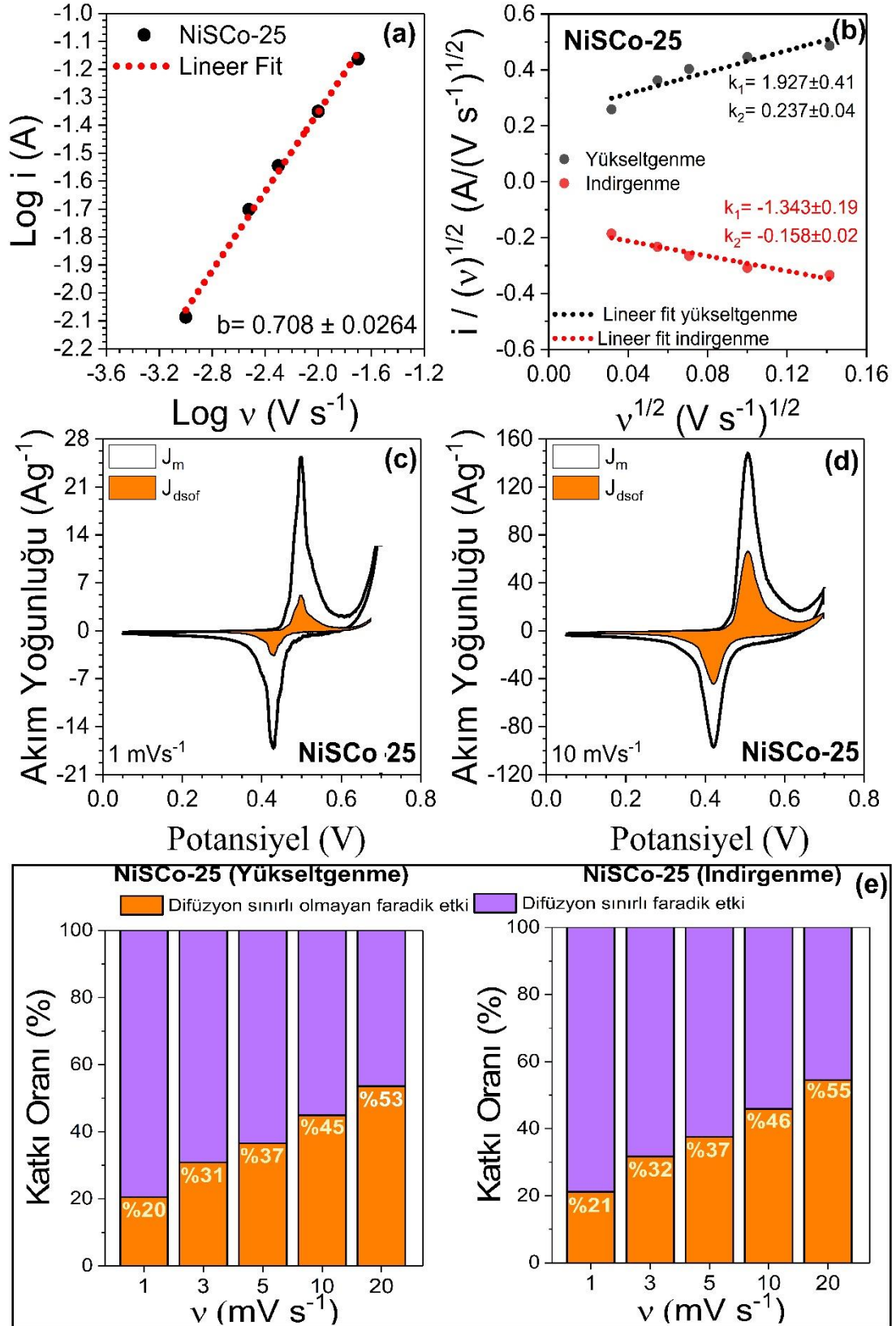
Eşitlik 4.4' e göre, sabit bir potansiyelde $(i/\nu^{1/2}) - \nu^{1/2}$ grafiği çizildiğinde lineer bir değişim elde edilir. Doğrunun eğimi k_1 değerini ve y-eksenini kestiği nokta k_2 değerini verir. Dunn yöntemine göre k_1 ve k_2 değerlerinden difüzyon sınırlı olmayan ve difüzyon sınırlı faradik süreçlerin akıma katkıları ayırt edilebilir (Bard vd., 2022; Wang vd., 2007; Lindström vd., 1997; Cook vd., 2017; Xu vd., 2019).

NiS elektrotu için anodik bölgede gözlenen tepe akım yoğunluğu değeri kullanılarak çizilen $\log i - \log v$ grafiği Şekil 4.10(a)'da verilmektedir. Lineer değişim sergileyen grafiğin eğiminden NiS elektrotunun b değeri 0,639 olarak hesaplanmıştır. Buna göre hem difüzyon sınırlı olmayan hem de difüzyon sınırlı faradik etkilerin akıma katkı sağladıkları, ancak akımın baskın olarak difüzyon sınırlı faradik süreçler ile kontrol edildiği söylenebilir. Nicel verilere ulaşmak için, Dunn yöntemi kullanılarak difüzyon sınırlı olmayan ve difüzyon sınırlı faradik etkilerin akıma katkıları incelenmiştir. Şekil 4.8' de verilen CV eğrilerine göre, NiSCo elektrotları için yükseltgenme ve indirgenme pik akım değerleri eşit değildir. Bu yüzden Dunn yöntemi yükseltgenme ve indirgenme durumları için ayrı ayrı uygulanmıştır. NiS elektrodunun yükseltgenme ve indirgenme tepe akımları için $(i/v^{1/2}) - v^{1/2}$ değişim grafikleri Şekil 4.10(b)'de verilmektedir. Doğruların eğimlerinden ve y-ekseni kesim noktalarından $k_{1yükseltgenme} = 4,801 \text{ AsV}^{-1}$, $k_{2yükseltgenme} = 0,993 \text{ AsV}^{-1}$, $k_{1indirgenme} = -2,631 \text{ AsV}^{-1}$ ve $k_{2indirgenme} = -0,555 \text{ AsV}^{-1}$ değerleri elde edilmiştir. Dunn yöntemi uygulanarak 1 mVs^{-1} ve 10 mVs^{-1} tarama hızları için belirlenen difüzyon sınırlı olmayan faradik etkilerin akım yoğunluğuna katkıları Şekil 4.10(c,d)'de verilmektedir. J_m ve J_{dsof} sırası ile ölçülen akım yoğunluğunu ve difüzyon sınırlı olmayan faradik akım yoğunluğunu temsil etmektedir. Şekil 4.10(b)'ye göre $k_{1yükseltgenme} > k_{1indirgenme}$ olması, hem yükseltgenme durumundaki akım pik değerinin hem de turuncu ile temsil edilen difüzyon sınırlı olmayan faradik katkı alanının indirgenme bölgesine göre daha büyük olmasına neden olmuştur. Ayrıca, Şekil 4.10(d)'de görüldüğü gibi, yüksek tarama hızı difüzyon sınırlı olmayan faradik süreçlerde artış etkisi yaratmıştır. Bu yüzden difüzyon sınırlı olmayan ve difüzyon sınırlı olan faradik etkilerin farklı tarama hızlarında akıma katkı oranlarını belirlemek amacı ile, yükseltgenme ve indirgenme süreçleri için Dunn yöntemi uygulanmıştır. Şekil 4.10(e)'de görüldüğü üzere, yükseltgenme ve indirgenme durumları için difüzyon sınırlı olmayan faradik katkılar birbirine oldukça yakındır. Bu durum, yükseltgenme ve indirgenme süreçleri için akım değerlerine difüzyon sınırlı olmayan faradik etkilerin aynı oranda katkı sağladığını göstermektedir. Ayrıca, Şekil 4.10(c,d) ile de desteklendiği gibi, tarama hızındaki artış hem yükseltgenme hem de indirgenme süreçlerinde difüzyon sınırlı olmayan faradik etkileri artırmıştır. İlave olarak yükseltgenme ve indirgenme süreçlerinde her bir tarama hızı için difüzyon sınırlı faradik etkilerin baskın olması, NiS elektrodunun yüksek alansal kapasitansa sahip olmasının kaynağıdır.



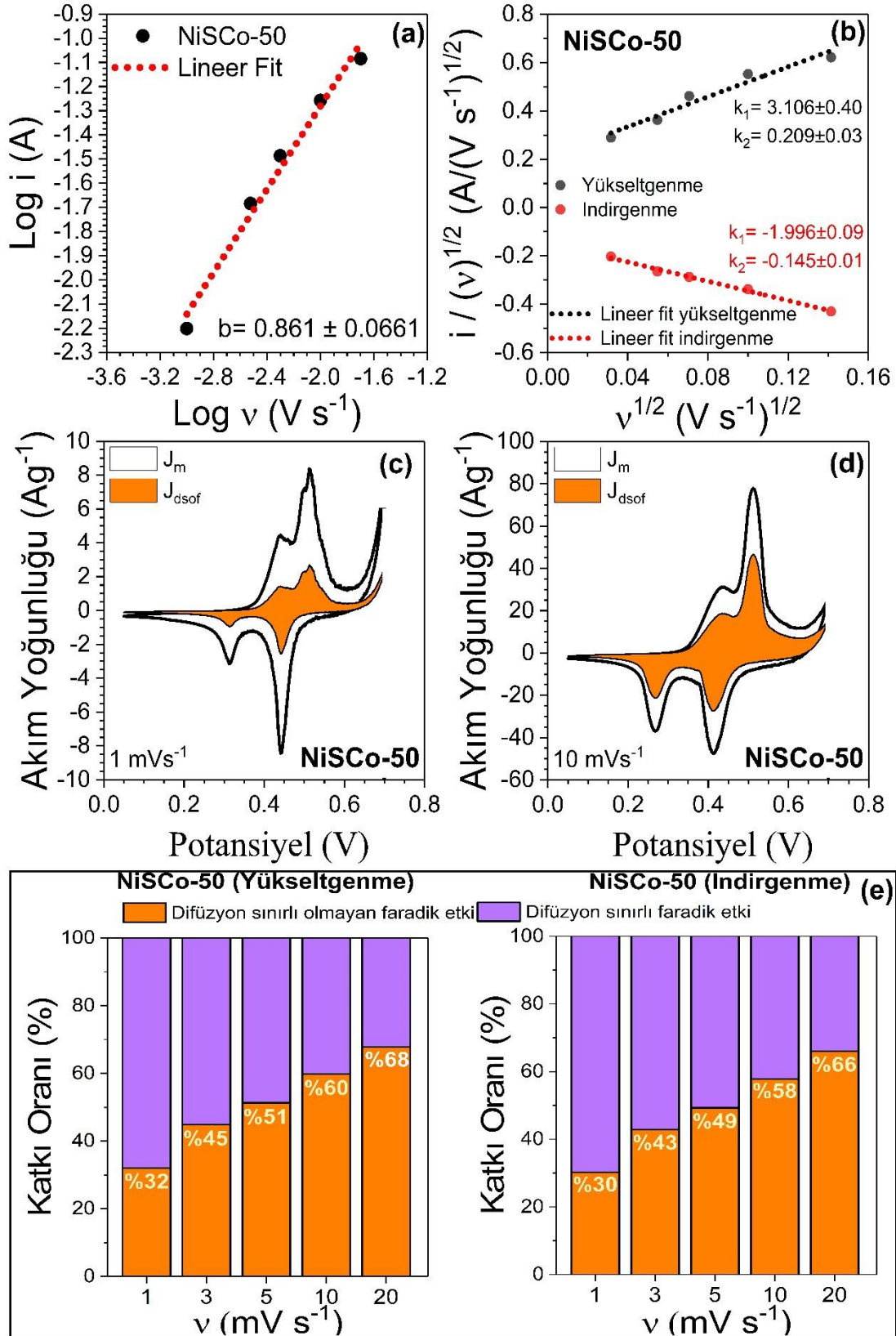
Şekil 4.10. NiS için a) yükseltgenme piki için $\log i$ - $\log v$ grafiği, b) yükseltgenme ve indirgenme pik akımları için $(i/v^{1/2})$ - $v^{1/2}$ grafikleri, c-d) $1 mVs^{-1}$ ve $10 mVs^{-1}$ tarama hızları için difüzyon sınırlı olmayan faradik etkilerin katkısı, e) yükseltgenme ve indirgenme süreçleri için farklı tarama hızlarında her bir etkinin akıma katkı oranları.

NiSCo-25 için anodik bölgede gözlenen tepe akım yoğunluğu kullanılarak çizilen $\log i\text{-}\log v$ grafiği Şekil 4.11(a)'da verilmektedir. Grafiğin eğiminden b değeri 0,708 olarak elde edilmiştir. Bu değer, ölçülen akıma difüzyon sınırlı olmayan ve difüzyon sınırlı faradik etkilerin katkı sağladığını göstermektedir. Ayrıca NiSCo-25 elektrotunun b değerinin NiS filmininkine göre yüksek olması, %25 oranında Co eklenmesi ile difüzyon sınırlı olmayan faradik etkilerden kaynaklanan katkının arttığını işaret etmektedir. Difüzyon sınırlı olmayan ve difüzyon sınırlı süreçlerin akıma katkılarını belirlemek amacı ile yükseltgenme-indirgenme süreçleri için Dunn yöntemi uygulanmıştır. NiSCo-25 elektrotunun yükseltgenme ve indirgenme pik akımları için $(i/v^{1/2})\text{-}v^{1/2}$ grafikleri Şekil 4.11(b)'de verilmektedir. Doğruların eğimlerinden $k_{1\text{yükseltgenme}}=1,927\text{ AsV}^{-1}$ ve $k_{1\text{indirgenme}}=-1,343\text{ AsV}^{-1}$ ve doğruların y-ekseni kesim noktalarından $k_{2\text{yükseltgenme}}=0,237\text{ AsV}^{-1}$ ve $k_{2\text{indirgenme}}=-0,158\text{ AsV}^{-1}$ değerleri elde edilmiştir. NiS elektrotuna göre değerlerdeki azalma, Co elementinin etkisi ile ölçülen akımlara difüzyon kontrollü olmayan ve difüzyon kontrollü faradik etkilerin katkı oranlarının değiştiğinin bir göstergesidir. 1 mVs^{-1} ve 10 mVs^{-1} tarama hızları için Dunn yöntemi uygulanarak belirlenen difüzyon kontrollü olmayan etkilerin akım yoğunluğuna katkıları Şekil 4.11(c,d)'de verilmektedir. NiS elektrotunda olduğu gibi, NiSCo-25 elektrotu için de yükseltgenme durumundaki pik akımının ve difüzyon sınırlı olmayan faradik katkı alanının indirgenme bölgesine göre büyük olduğu görülmektedir. Bu durum, yükseltgenme durumu için k_1 değerinin indirgenme durumundaki k_1 değerinden büyük olmasından kaynaklanmaktadır. Ancak, NiS filmine göre turuncu renkli alanların artması, difüzyon sınırlı faradik etkiler hala baskın olsa da Co elementinin difüzyon sınırlı olmayan faradik etkileri artırma yönünde rol oynadığı söylenebilir. İlave olarak Şekil 4.11(d)'de tarama hızındaki artışın difüzyon sınırlı olmayan faradik etkinin katkı oranında artış etkisi yarattığı görülmektedir. Tarama hızına göre difüzyon sınırlı olmayan ve difüzyon sınırlı faradik etkilerin katkı oranlarındaki değişimleri belirlemek için, yükseltgenme ve indirgenme süreçleri için Dunn yöntemi uygulanarak Şekil 4.11(e)'de verilen değerlere ulaşılmıştır. Yükseltgenme ve indirgenme durumları için difüzyon sınırlı olmayan faradik katkıların birbirine yakın olduğu görülmektedir. Buna göre, yükseltgenme ve indirgenme süreçlerinde akıma difüzyon sınırlı olmayan faradik katkıların neredeyse aynı oranda etki ettiği söylenebilir. İlave olarak, NiS elektrotu ile kıyaslandığında, NiSCo-25 elektrotu için yükseltgenme ve indirgenme süreçlerinde k_2 değerlerinin düşük olması, her bir tarama hızı için difüzyon sınırlı faradik etkilerin azalmasına ve böylece daha düşük alansal kapasitansa sahip olmasına neden olmuştur.



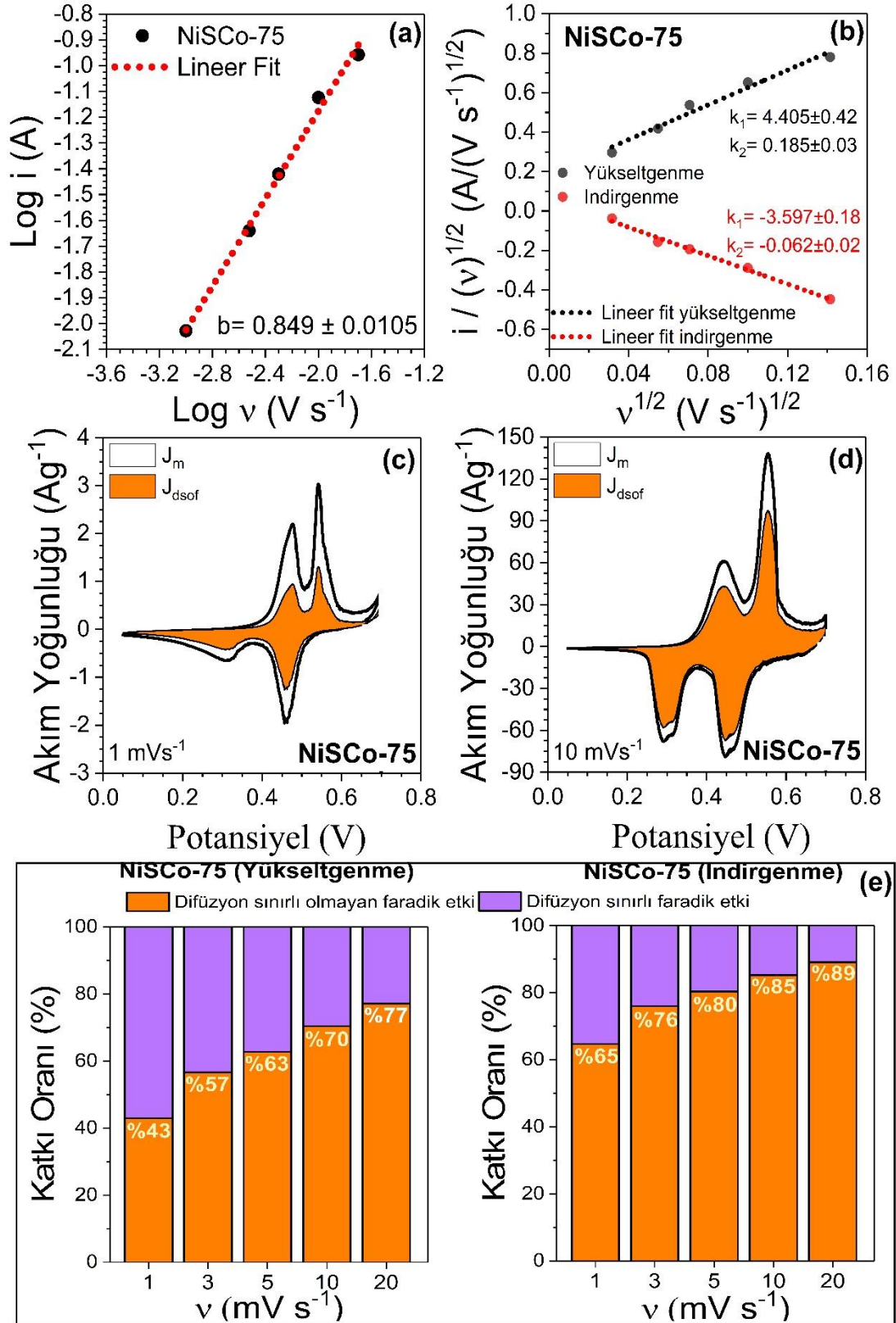
Şekil 4.11. NiSCo-25 için a) yükseltgenme piki için $\log i - \log v$ grafiği, b) yükseltgenme ve indirgenme pik akımları için $(i/v^{1/2}) - v^{1/2}$ grafikleri, c-d) 1 mVs^{-1} ve 10 mVs^{-1} tarama hızları için difüzyon sınırlı olmayan faradik etkilerin katkısı, e) yükseltgenme ve indirgenme süreçleri için farklı tarama hızlarında her bir etkinin akıma katkı oranları.

NiSCo-50 elektrotu için anodik bölgede gözlenen tepe akım yoğunluğu değeri kullanılarak çizilen $\log i - \log v$ grafiği Şekil 4.12(a)' da verilmektedir. Grafiğin eğiminden b değeri 0,861 olarak hesaplanmıştır. Ölçülen akıma difüzyon sınırlı olmayan ve difüzyon sınırlı faradik etkileri katkı sağlamakla birlikte, NiSCo-50 elektrotunun b değerinin NiS ve NiSCo-25 elektrotlarınıninkine göre daha yüksek olduğu belirlenmiştir. Bu durum Co elementindeki artışa bağlı olarak difüzyon kontrollü süreçlerden gelen katkının daha fazla azaldığını ve NiS ile NiSCo-25 malzemelerine göre akımın daha çok difüzyon sınırlı olmayan faradik etkiler ile kontrol edildiğini göstermektedir. Bu iki sürecin akıma katkıları, yükseltgenme ve indirgenme durumları için Dunn yöntemi uygulanarak belirlenmiştir. NiSCo-50 elektrotunun yükseltgenme ve indirgenme pik akımları için $(i/v^{1/2}) - v^{1/2}$ değişim grafikleri Şekil 4.12(b)' de verilmektedir. Doğruların eğimlerinden $k_{1yükseltgenme} = 3,106 \text{ AsV}^{-1}$ ve $k_{1indirgenme} = -1,996 \text{ AsV}^{-1}$ ve doğruların y-ekseni kesim noktalarından $k_{2yükseltgenme} = 0,209 \text{ AsV}^{-1}$ ve $k_{2indirgenme} = -0,145 \text{ AsV}^{-1}$ olarak hesaplanmıştır. NiS ve NiSCo-25 elektrotlarına göre değerlerde önemli değişim olduğu belirlenmiştir. Bu durum Co elementi arttıkça ölçülen akımlara difüzyon sınırlı olmayan faradik etkilerin daha fazla katkı sağlamasından kaynaklanabilir. Nitekim yükseltgenme ve indirgenme süreçlerinde k_1 değerlerinin k_2 değerlerinden yüksek olması da bu durumu desteklemektedir. 1 mVs^{-1} ve 10 mVs^{-1} tarama hızları için Dunn yöntemi uygulanarak belirlenen difüzyon sınırlı olmayan faradik etkilerin akım yoğunluğuna katkıları Şekil 4.12(c,d)' de verilmektedir. NiSCo-50 elektrotu NiS ve NiSCo-25 elektrotları ile benzer davranış sergilemiş olup, $k_{1yükseltgenme} > k_{1indirgenme}$ olduğu için yükseltgenme durumundaki pik akımı ve difüzyon sınırlı olmayan faradik katkı alanı indirgenme bölgesine göre daha büyüktür. Ancak, NiS ve NiSCo-25 elektrotları ile kıyaslandığında, NiCo-50 elektrotu için turuncu renkli alanların daha fazla artması, Co elementindeki artışa bağlı olarak difüzyon sınırlı faradik etkilerin daha fazla azalmasına ve difüzyon sınırlı olmayan faradik etkilerin de daha fazla artmasına yol açmıştır. Ayrıca tarama hızındaki artış ile difüzyon sınırlı olmayan faradik etkinin akıma katkı oranında artış meydana geldiği belirlenmiştir. Şekil 4.12(e) incelendiğinde ise, diğer elektrotlardaki gibi, difüzyon sınırlı olmayan faradik etkilerin akıma katkılarının yükseltgenme ve indirgenme durumları için neredeyse aynı olduğu belirlenmiştir.



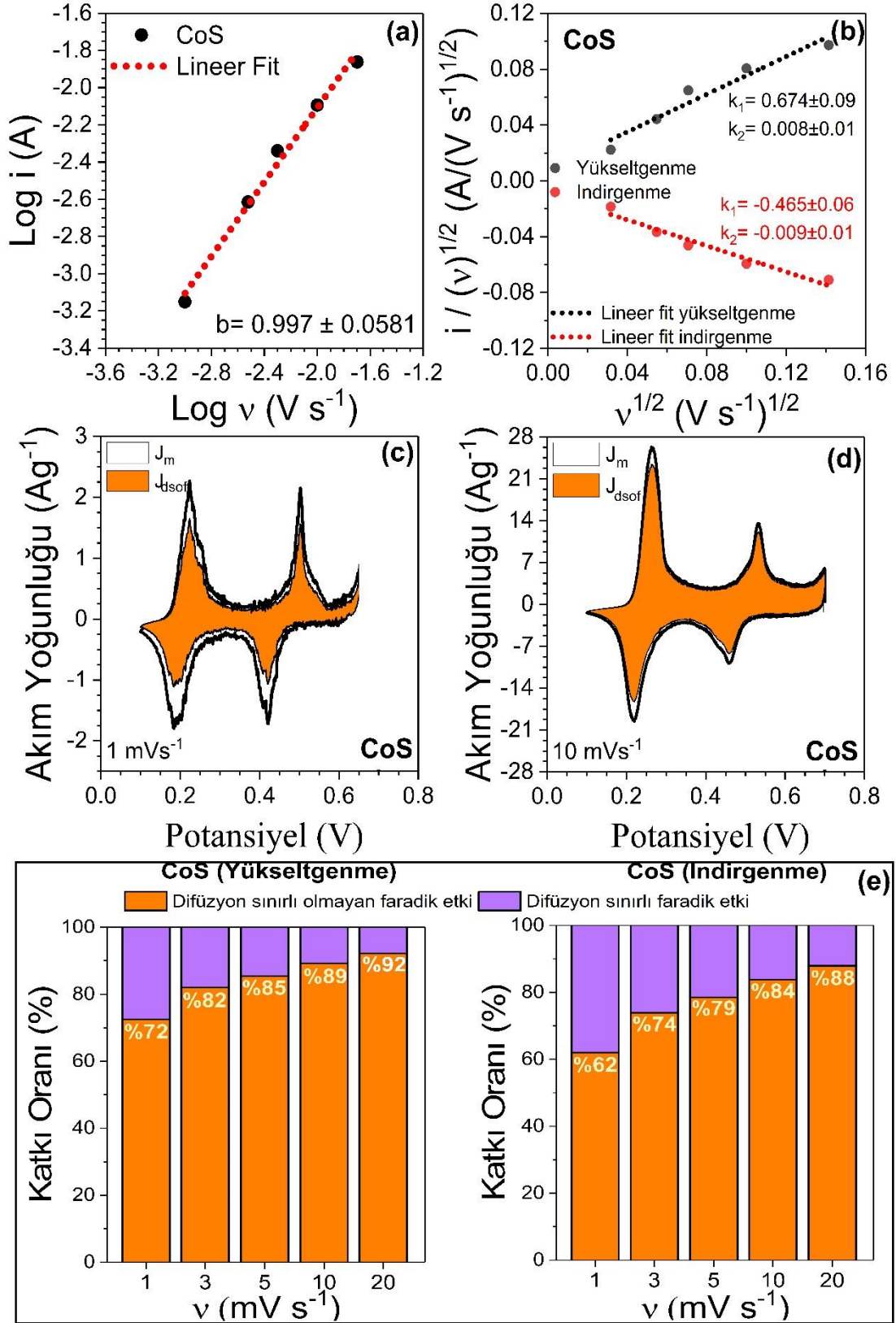
Şekil 4.12. NiSCo-50 için a) yükseltgenme piki için $\log i$ - $\log v$ grafiği, b) yükseltgenme ve indirgenme pik akımları için $(i/v^{1/2})$ - $v^{1/2}$ grafikleri, c-d) $1 mVs^{-1}$ ve $10 mVs^{-1}$ tarama hızları için difüzyon sınırlı olmayan faradik etkilerin katkısı, e) yükseltgenme ve indirgenme süreçleri için farklı tarama hızlarında her bir etkinin akıma katkı oranları.

NiSCo-75 elektrotu için anodik bölgede gözlenen tepe akım yoğunluğu değeri kullanılarak çizilen $\log i - \log v$ grafiği Şekil 4.13(a)' da verilmektedir. Grafiğin eğiminden 0,849 olarak hesaplanan b değerine göre, diğer elektrotlarda olduğu gibi, difüzyon sınırlı olmayan ve difüzyon sınırlı faradik etkilerin akıma katkı sağladığı söylenebilir. Ayrıca NiSCo-75 elektrotunun b değeri NiSCo-50 elektrotunun b değerine yakındır. Bu durum, NiSCo-75 elektrotu için de difüzyon sınırlı olmayan faradik etkilerin akıma daha fazla katkı getirdiğini göstermektedir. Yükseltgenme ve indirgenme süreçleri için difüzyon sınırlı olmayan etkilerin ve difüzyon kontrollü süreçlerin akıma katkıları Dunn yöntemi ile belirlenmiştir. NiSCo-75 elektrotunun yükseltgenme ve indirgenme pik akımları için $(i/v^{1/2}) - v^{1/2}$ değişim grafikleri Şekil 4.13(b)' de verilmektedir. Doğruların eğimlerinden ve y-ekseni kesim noktalarından sırası ile $k_{1\text{yükseltgenme}} = 4,405 \text{ AsV}^{-1}$, $k_{1\text{indirgenme}} = -3,597 \text{ AsV}^{-1}$, $k_{2\text{yükseltgenme}} = 0,185 \text{ AsV}^{-1}$ ve $k_{2\text{indirgenme}} = -0,062 \text{ AsV}^{-1}$ olarak belirlenmiştir. NiSCo-75 elektrotu için artan Co elementinin yükseltgenme ve indirgenme süreçlerinde özellikle k_1 değerlerinde NiS elektrotuna göre azalma ve diğer Co içeren NiS numunelerine göre ise artma etkisi yarattığı söylenebilir. Bu durum, Co elementi arttıkça akıma baskın olarak difüzyon sınırlı olmayan faradik etkilerin katkı sağladığını göstermektedir. Nitekim, yükseltgenme ve indirgenme süreçleri için k_2 değerlerinin k_1 den daha küçük olması da bu durumu desteklemektedir. Buradan, CoS fazına doğru yaklaştıkça Co elementinin difüzyon kontrollü faradik etkileri bastırma etkisi yarattığı söylenebilir. 1 mVs^{-1} ve 10 mVs^{-1} tarama hızları için Dunn yöntemi ile belirlenen difüzyon sınırlı olmayan faradik etkilerin akım yoğunluğuna katkıları Şekil 4.13(c,d)' de verilmektedir. Yüksek tarama hızında (10 mVs^{-1}) yükseltgenme ve indirgenme süreçlerinde ölçülen akıma difüzyon sınırlı olmayan faradik etkilerin daha fazla katkı sağladığı görülmektedir. Ancak, $k_{1\text{yükseltgenme}} > k_{1\text{indirgenme}}$ olmasından dolayı, yükseltgenme sürecinde pik akımı indirgenme sürecine göre yüksektir. Tarama hızına göre katkıları daha iyi görebilmek amacı ile, yükseltgenme ve indirgenme süreçleri için Dunn yöntemi uygulanmış ve Şekil 4.13(e)' de verilen değerler elde edilmiştir. Tarama hızındaki artış yükseltgenme ve indirgenme süreçlerinde difüzyon sınırlı olmayan faradik etkilerin katkı oranlarının önemli derecede artmasına ve özellikle $k_{2\text{indirgenme}}$ değerinin oldukça küçük olmasından dolayı difüzyon sınırlı olmayan faradik etkilerin indirgenme süreçlerinde daha etkin rol aldıkları sonucu çıkarılmıştır.



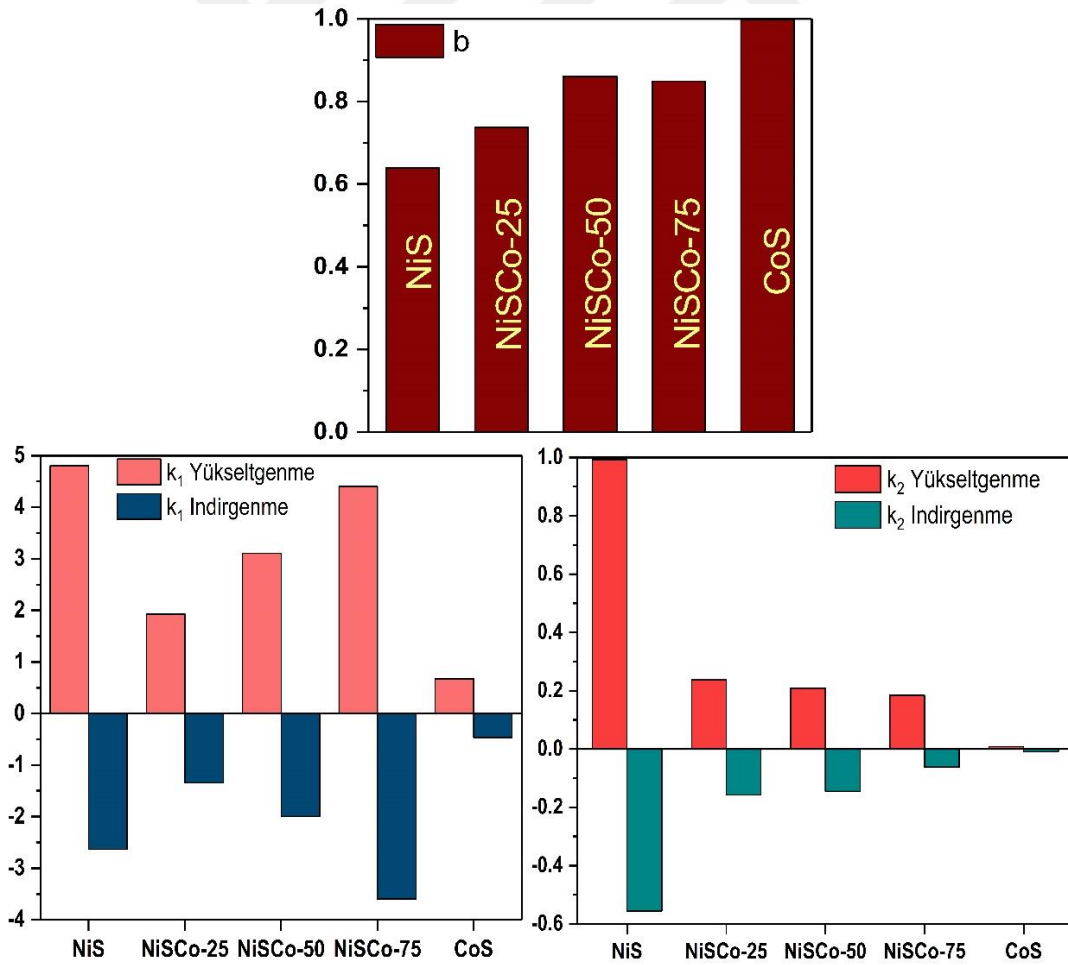
Şekil 4.13. NiSCo-75 için a) yükseltgenme piki için $\log i - \log v$ grafiği, b) yükseltgenme ve indirgenme pik akımları için $(i/v^{1/2}) - v^{1/2}$ grafikleri, c-d) 1 mVs^{-1} ve 10 mVs^{-1} tarama hızları için difüzyon sınırlı olmayan faradik etkilerin katkısı, e) yükseltgenme ve indirgenme süreçleri için farklı tarama hızlarında her bir etkinin akıma katkı oranları.

CoS elektrotu için anodik bölgede gözlenen tepe akım yoğunluğu değeri kullanılarak çizilen $\log i - \log v$ grafiği Şekil 4.14(a)' da verilmektedir. Grafiğin eğiminden b değeri 0,997 olarak belirlenmiştir. Ölçülen akımın neredeyse tamamına difüzyon sınırlı olmayan faradik etkilerin katkı sağladığı söylenebilir. Ayrıca, XRD analizlerine göre NiS-Co elektronunun kristalleşme seviyesinin amorf yapıya doğru kayması ve CoS elektrotunun amorf yapıda oluşmasından dolayı, malzemelerin kristalizasyonun difüzyon sınırlı olmayan faradik etkilerin akıma katkısı üzerinde önemli etki yarattığı söylenebilir. Yükseltgenme ve indirgenme süreçleri için Dunn yöntemi uygulanarak yüzey kapasitif ve difüzyon kontrollü etkilerin akıma katkıları belirlenmiştir. CoS elektrotunun yükseltgenme ve indirgenme pik akımları için $(i/v^{1/2}) - v^{1/2}$ değişim grafikleri Şekil 4.14(b)' de verilmektedir. Doğruların eğimlerinden $k_{1\text{yükseltgenme}} = 0,674 \text{ AsV}^{-1}$ ve $k_{1\text{indirgenme}} = -0,465 \text{ AsV}^{-1}$, doğruların y-ekseni kesim noktalarından ise $k_{2\text{yükseltgenme}} = 0,008 \text{ AsV}^{-1}$ ve $k_{2\text{indirgenme}} = -0,009 \text{ AsV}^{-1}$ olarak hesaplanmıştır. Tüm değerlerin diğer elektrotlara göre oldukça düşük kalması, Şekil 4.14' te verilen CV eğrilerinde görüldüğü gibi akım yoğunluklarının oldukça düşük olmasından kaynaklanmaktadır. Buradan, CoS elektrotunun kapasitif (EDLC) ve difüzyon sınırlı olmayan faradik etkilerin bir arada rol aldığı karışık bir rejim ortaya çıktığını düşünmekteyiz. 1 mVs^{-1} ve 10 mVs^{-1} tarama hızları için Dunn yöntemi uygulanarak difüzyon sınırlı olmayan faradik etkilerin akım yoğunluğuna katkıları belirlenmiş ve değerler Şekil 4.14(c,d)' de verilmiştir. Beklenildiği gibi, yükseltgenme ve indirgenme süreçlerinde akıma esas olarak katkının difüzyon kontrollü olmayan faradik etkilerden geldiği, yüksek tarama hızında bu durumun daha net ortaya çıktığı ve yükseltgenme bölgesinde difüzyon kontrollü olmayan faradik etkilerin alansal katkısının daha fazla olduğu tespit edilmiştir. Şekil 4.14(e)' de görüldüğü gibi, tarama hızı arttıkça yükseltgenme ve indirgenme süreçleri için difüzyon kontrollü olmayan faradik etkilerin katkı oranlarının arttığı net bir şekilde görülmektedir. Sonuç olarak, kapasitif (EDLC) ve difüzyon sınırlı olmayan faradik etkilerden kaynaklanan karma rejimin CoS elektrotlarının özellikle döngüsel kararlılığının artmasına ve literatüre göre daha yüksek alansal spesifik kapasitansa sahip olmasına yol açtığını düşünmekteyiz.



Şekil 4.14. CoS için a) yükseltgenme piki için $\log i$ - $\log v$ grafiği, b) yükseltgenme ve indirgenme pik akımları için $(i/v^{1/2})$ - $v^{1/2}$ grafikleri, c-d) $1 mVs^{-1}$ ve $10 mVs^{-1}$ tarama hızları için difüzyon sınırlı olmayan faradik etkilerin katkısı, e) yükseltgenme ve indirgenme süreçleri için farklı tarama hızlarında her bir etkinin akıma katkı oranları.

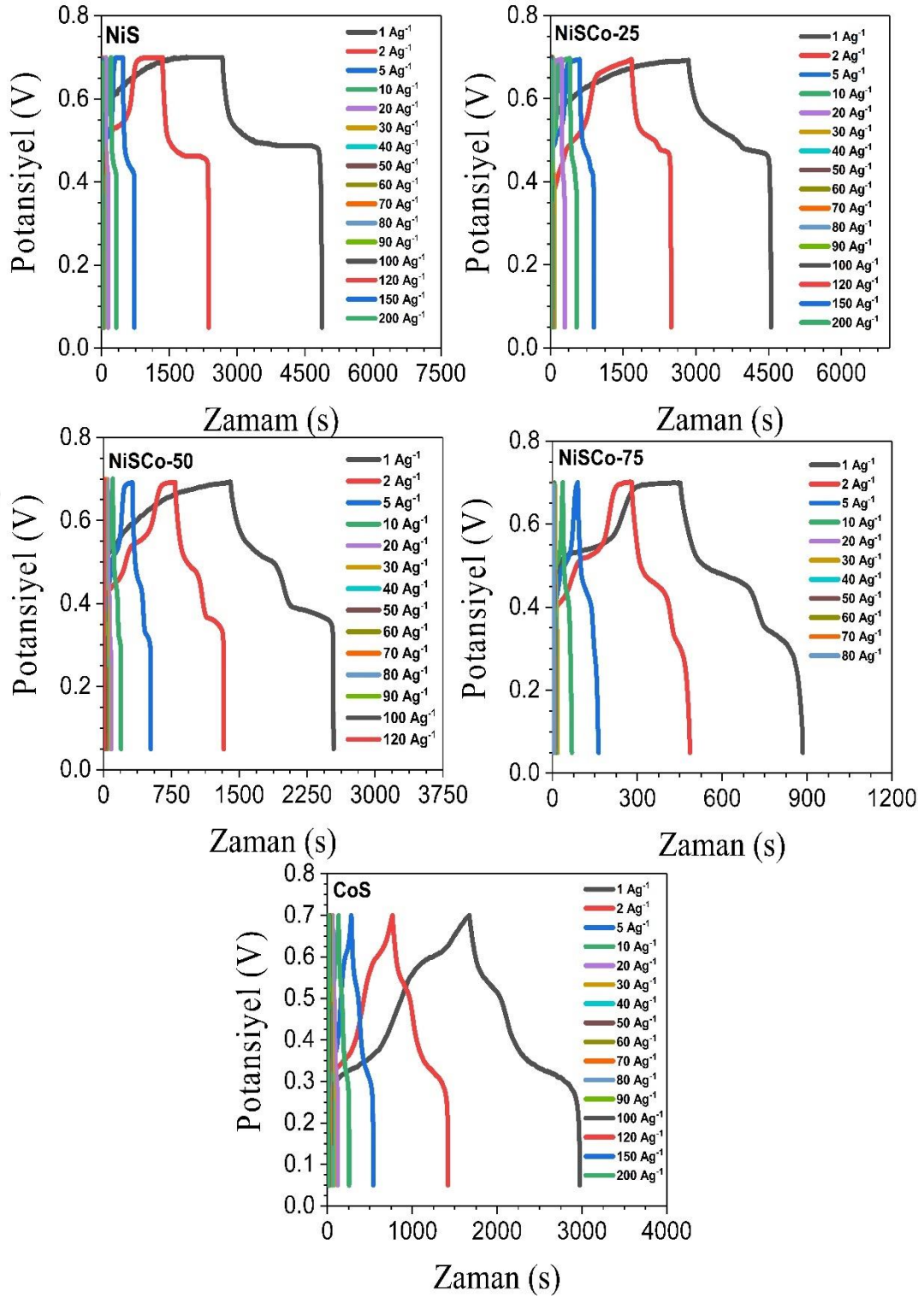
Şekil 4.15'te verilen Dunn analizlerine göre, NiS ve CoS elektrotları hariç diğer Co içeren NiS elektrotları için akıma difüzyon sınırlı olmayan ve difüzyon sınırlı faradik etkilerin katkı sağladığı, NiS elektrotu için difüzyon sınırlı faradik süreçlerin ve CoS elektrotu için de difüzyon sınırlı olmayan faradik+kapasitif etkilerin daha baskın rol oynadıkları belirlenmiştir. Buradan, NiS fazının etkin redoks tepkimeleri ile alansal spesifik kapasitans değerinin artmasına ve EDLC-tipi+difüzyon sınırlı faradik etkilerin hâkim olduğu CoS fazının da döngüsel kararlılığın artmasına katkı sağladığı sonucuna varılmıştır. Ayrıca NiS-CoS ikili sülfür sistemlerinden NiSCo-75 elektrotunun alansal kapasitans değeri NiS' e göre ~ 2 kat küçük olsa da 4000 döngüde ~%85 kararlılık sağlaması (bakınız Şekil 4.20), NiS elektrotunun süperkapasitör uygulamalarını kısıtlayan kararsızlık sorununun NiS ve CoS fazlarını içeren elektrotların geliştirilmesi yaklaşımı ile minimize edilebileceğini göstermiştir.



Şekil 4.15. NiSCo elektrotlarının b , k_1 ve k_2 değerleri.

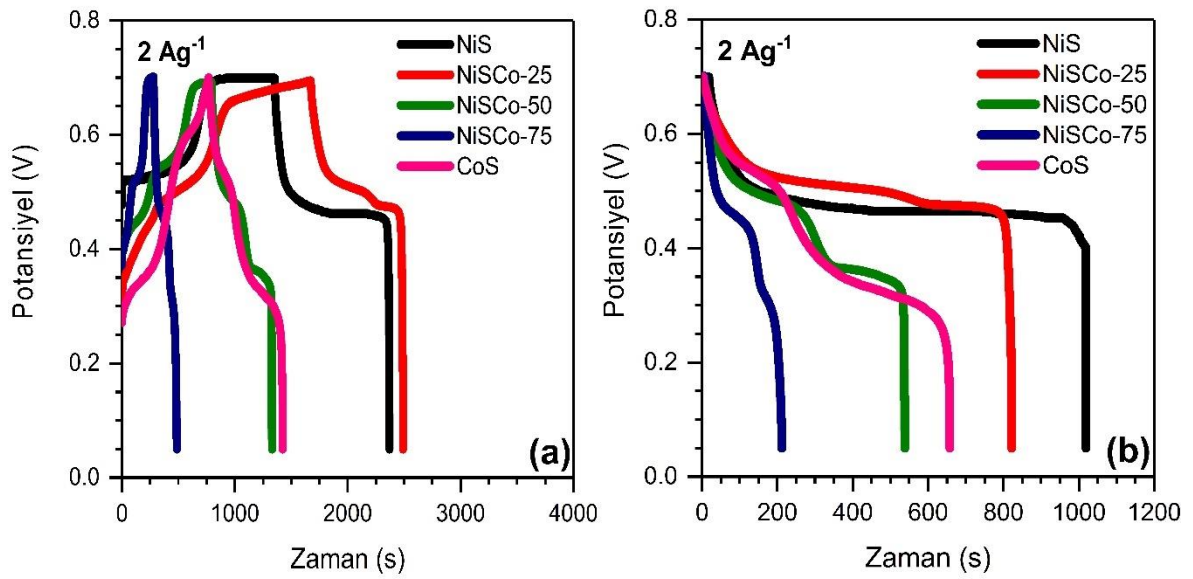
4.2.5. Co içeren NiS temelli elektrotların galvanostatik şarj-deşarj analizleri

NiSCo elektrotların farklı akım yoğunluklarında alınan GCD eğrileri Şekil 4.16'da verilmektedir. NiSCo elektrotlarının tipik geri dönüşümlü psödokapasitif davranış sergiledikleri görülmektedir. Ancak, Co elementi NiSCo-25, NiSCo-50 ve NiSCo-75 elektrotları için NiS' e göre deşarj sürelerinin azalmasına neden olmuştur. NiS elektrodunun deşarj süresinin daha yüksek olması, FESEM görüntüsüne göre, yüzeyinde nanoyapraklardan oluşan sünger-tipi gözenekli yüzey dokusuna bağlı olarak artan aktif yüzey alanına atfedilebilir. Öte yandan, GCD eğrilerinde belirgin bir IR düşüşünün gözlemlenmemesi, NiSCo elektrotlarının hızlı akım-gerilim (I-V) tepkisine ve iyi yük depolama özelliklerine sahip olduklarını da göstermektedir (Sun vd., 2022). Ayrıca, Şekil 4.16' dan NiS, NiSCo-25 ve CoS elektrotları için 200 Ag^{-1} akım yoğunluğunda bile GCD ölçümleri alınabilirken, NiSCo-50 ve NiSCo-75 elektrotlarının kapasitelerini 120 Ag^{-1} ve 80 Ag^{-1} akım yoğunluklarına kadar koruyabildikleri belirlenmiştir.



Şekil 4.16. NiSCo elektrotlarının farklı akım yoğunluklarında GCD eğrileri.

NiSCo elektrotlarının 2 Ag^{-1} akım yoğunluğunda alınan GCD eğrilerinin toplu grafiği Şekil 4.17(a)' da verilmektedir. Co ekleme miktarına bağlı olarak NiSCo elektrotlarının deşarj sürelerinde değişim olduğu görülmektedir. Tüm elektrotlar için GCD eğrileri neredeyse simetrik bir yapı göstermekte olup, bu durum hızlı ve nispeten tersinir redoks reaksiyonlarının varlığını işaret etmektedir. Şekil 4.17(b)' de görüldüğü üzere NiS, NiSCo-25, NiSCo-50, NiSCo-75 ve CoS elektrotları için deşarj süreleri sırası ile 1050 s, 816 s, 536 s, 205 s ve 655 s olarak belirlenmiştir. Şekil 4.17(a)' da NiSCo-25' in daha büyük deşarj süresi verecekmiş gibi görünmesi, şarj süresinin (1654s) NiS elektrotunun şarj süresinden (1362 s) daha büyük olmasından kaynaklanmaktadır. Ayrıca, tüm elektrotlar için şarj-deşarj sürelerinin eşit olmaması, redoks yükseltgenme ve indirgenme reaksiyonlarının hızlarının eşit olmadığını ve tersinirlikten bir miktar sapma olduğunu da ortaya koymaktadır.

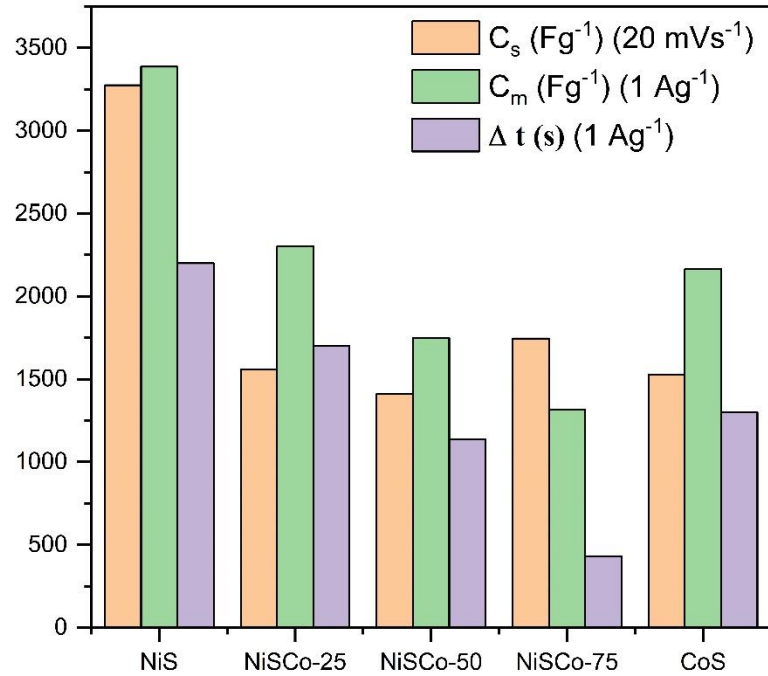


Şekil 4.17. NiSCo elektrotları için a) 2 Ag^{-1} 'de alınan GCD eğrileri, b) 2 Ag^{-1} 'de alınan deşarj eğrileri.

NiSCo elektrotlarının gravimetrik özgül kapasitansları (C_m) Eşitlik 4.5 kullanılarak hesaplanmıştır (Xie vd., 2018).

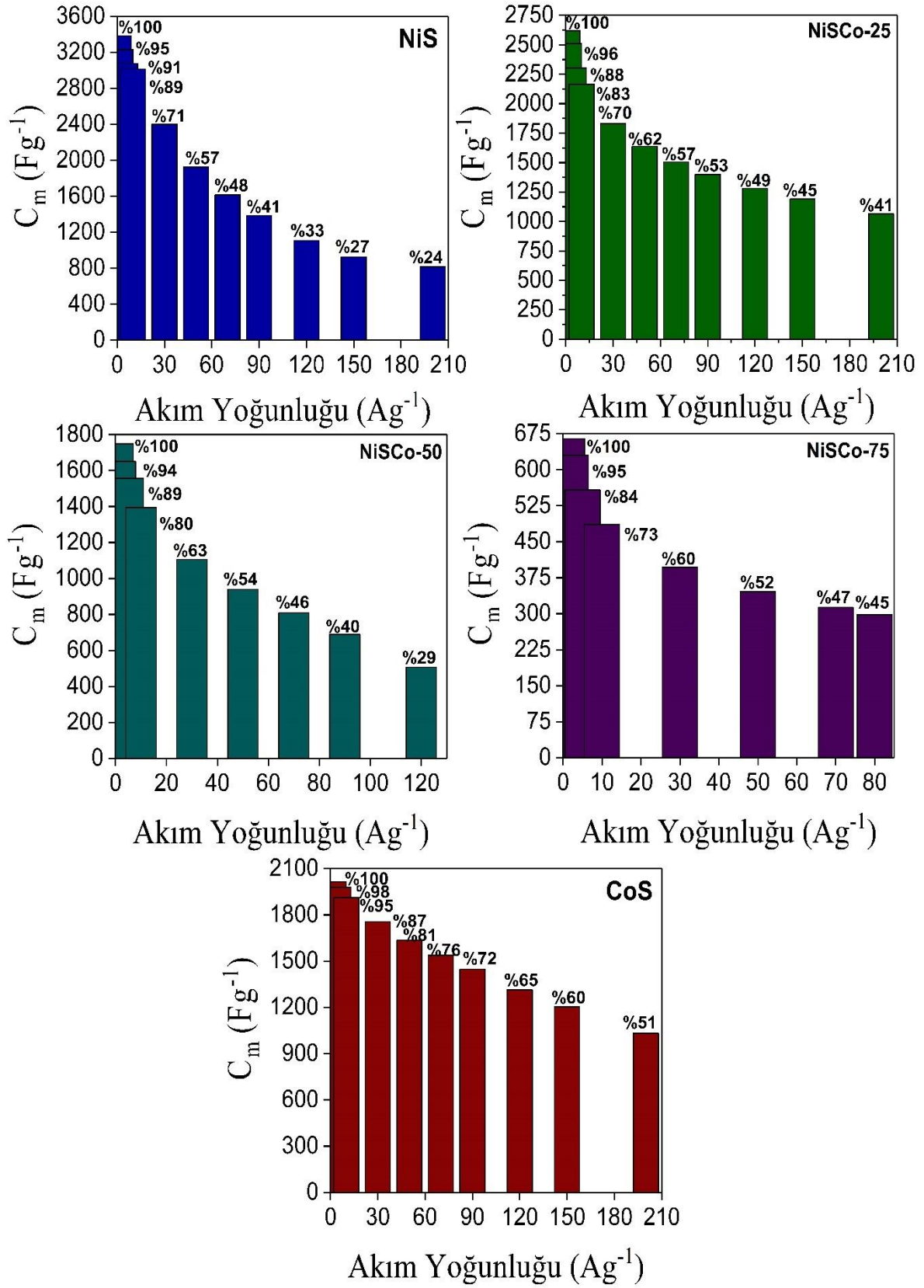
$$C_m = \frac{I \Delta t}{m \Delta V} \quad (4.5)$$

Burada: C_m ; gravimetrik spesifik kapasitansı, I ; deşarj akımını, Δt ; deşarj süresini, m ; aktif malzeme kütlesini ve ΔV ; çalışma potansiyel penceresini temsil etmektedir. NiS, NiSCo-25, NiSCo-50, NiSCo-75 ve CoS elektrotlarının 1 Ag^{-1} akım yoğunluğunda gravimetrik spesifik kapasitans değerleri sırası ile 3386 Fg^{-1} , 2303 Fg^{-1} , 1749 Fg^{-1} , 1315 Fg^{-1} ve 2166 Fg^{-1} olarak hesaplanmıştır. Şekil 4.18’de, NiSCo elektrotlarının gravimetrik spesifik kapasitans ve alansal spesifik kapasitans değerlerinin karşılaştırması verilmiştir. NiS elektrodunun daha uzun Δt deşarj süresinden dolayı yüksek C_m değeri ile öne çıktığı görülmektedir. NiS elektrodunun yüksek alansal (3275 Fg^{-1}) ve gravimetrik (3386 Fg^{-1}) spesifik kapasitanslarından dolayı, hızlı akım-gerilim tepkisi, yüksek yük verimliliği ve iyi yük depolama özellikleri ile mükemmel bir yük depolama performansı sergilediği tespit edilmiştir. Ayrıca, bu durum, difüzyon sınırlı faradik etkilerin, malzemenin yüksek yük depolama kapasitesini iyileştirme üzerinde etkin bir rol oynadığını ortaya çıkartmıştır. İlave olarak, NiS elektrodunun spesifik kapasitanslarının literatürde daha önce raporlanan çoğu elektrot malzemesininkinden daha yüksek olduğu tespit edilmiştir (Liu vd., 2017; Wang vd., 2018; Liu vd., 2019; Li vd., 2019; Ahmad vd., 2020; Zhang vd., 2020).

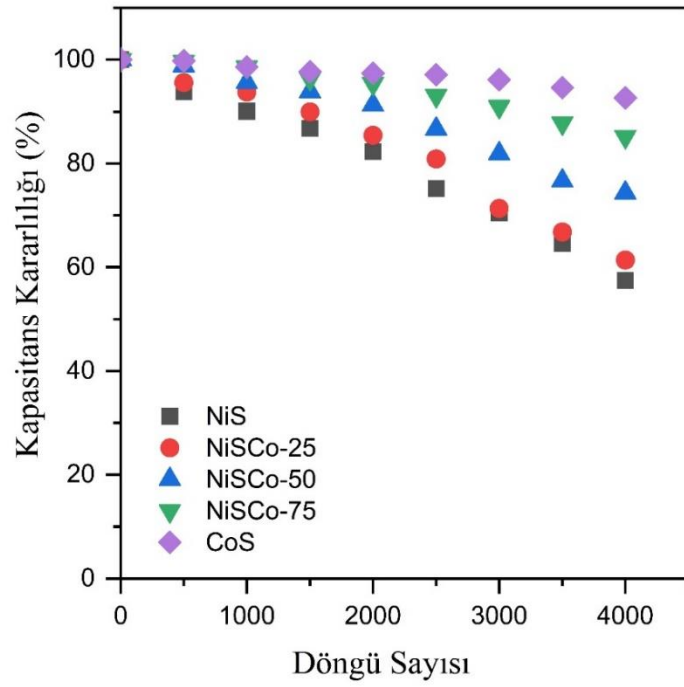


Şekil 4.18. NiSCo elektrotlarının C_m , C_s ve Δt değerleri.

NiSCo elektrotların farklı akım yoğunluklarında gravimetrik spesifik kapasitansları hesaplanmış ve değerler Şekil 4.19' da verilmiştir. NiS, NiSCo-25 ve CoS elektrotları 200 Ag^{-1} gibi yüksek akım yoğunluklarında dahi kapasite sergilerken, NiSCo-50 ve NiSCo-75 elektrotları kapasitesini daha küçük akım yoğunluklarına kadar koruyabilmişlerdir. Özellikle NiS elektrodu yüksek akım yoğunluklarında dahi uzun deşarj süresi sergilemiştir (200 Ag^{-1} de 7,82 s). Ayrıca, her ne kadar NiS elektrotu yüksek kapasitans değerleri ile öne çıksa da Co içeren NiS ve özellikle CoS elektrotlarının ilk kapasitelerini koruyabilme yeteneklerinin daha iyi olduğu söylenebilir. Bu bulgular, NiS fazının yük depolama kapasitesini artırmada ve CoS fazının kararlılığı iyileştirmede önemli bir rol oynadığını ortaya koymaktadır. İki fazı birlikte içeren NiS-CoS çift fazlı sistemlerin, saf NiS elektrotların sınırlı kararlılığını aşmak için etkili bir yol olduğunu düşünmekteyiz. Bu öngörülerini doğrulamak için, süperkapasitör elektrotların enerji depolama performanslarının kararlılığını belirleyen döngüsel kararlılık ölçümleri alınmıştır. NiSCo elektrotlarının 2 Ag^{-1} sabit akım yoğunluğunda 4000 döngü için % kapasitans kararlılık değerleri Şekil 4.20' de verilmiştir. NiS, NiSCo-25, NiSCo-50, NiSCo-75 ve CoS elektrotlarının kapasitans kararlılık değerleri sırası ile %57, %61, %74, %85 ve %93 olarak belirlenmiştir. Özellikle CoS elektrotunun 4000 çevrim sonunda gravimetrik spesifik kapasitansının %93' ünü koruyabilmesi, CoS fazının döngüsel kararlılığı iyileştiren faz olduğunu desteklemektedir. NiS elektrotu tek çevrimlik döngüde her ne kadar yüksek gravimetrik spesifik kapasitansı ile öne çıksa da uzun döngülerde bu özelliğini çok iyi koruyamamıştır. Ancak NiS içerisine yüksek oranlarda Co elementi eklenerek, NiS' in daha kararlı kalması sağlanmıştır. Bu tez çalışması, NiS-CoS ikili faz sistemlerinin, NiS elektrotların süperkapasitör uygulamalarını kısıtlayan kararsızlık sorununa alternatif bir çözüm yolu olabileceğini göstermiştir.



Şekil 4.19. NiSCo elektrotların farklı akım yoğunluklarında C_m değerleri.



Şekil 4.20. NiSCo elektrotlarının 4000 döngüde kapasitans kararlılıkları.

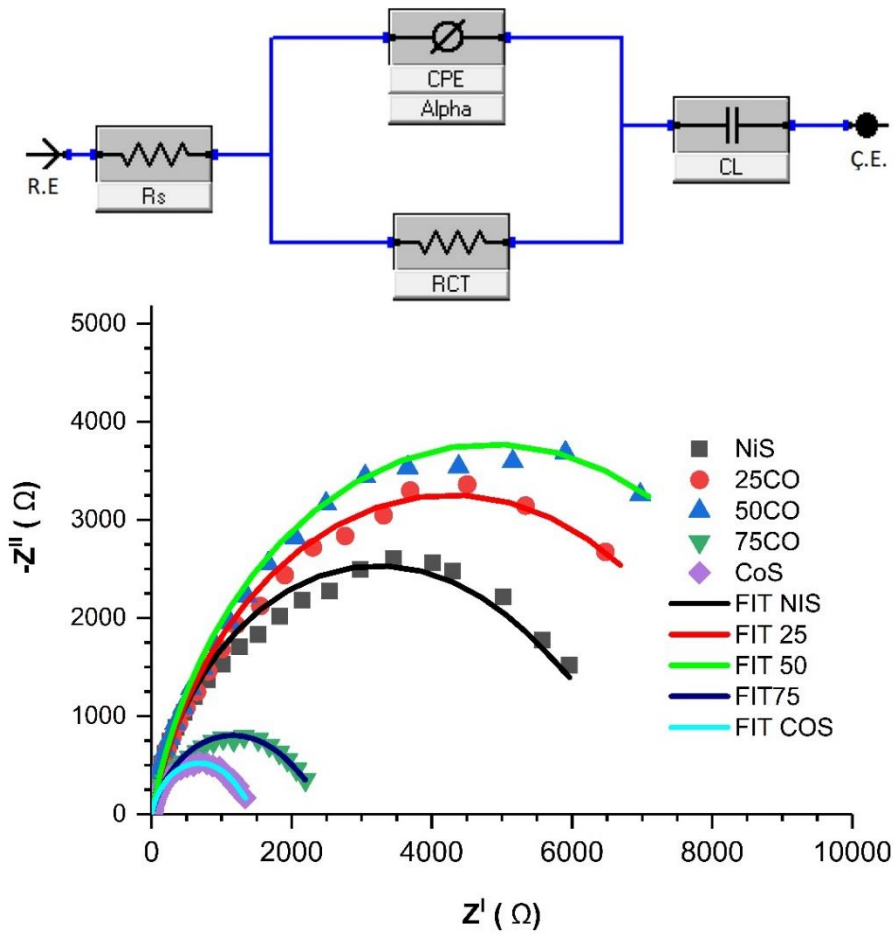
Sonuç olarak, bu tez kapsamında geliştirilen NiSCo elektrotları, üstün elektrokimyasal performansları ile dikkat çekmektedir. Elde edilen veriler, bu elektrotların yüksek özgül kapasitans, uzun çevrim ömrü ve kararlı yapıları sayesinde enerji depolama alanında umut vadettiklerini göstermiştir. Literatürde rapor edilen pek çok geçiş metal sülfür temelli süperkapasitörlerle karşılaştırıldığında, NiSCo elektrotlarının performans açısından rekabetçi olduğu ve bazı yönlerden daha üstün özellikler sergilediği gösterilmiştir. Bu bağlamda, NiSCo elektrotlarının, özellikle yüksek verimli ve uzun ömürlü enerji depolama sistemlerinin geliştirilmesine katkı sunabilecek önemli bir aday olduğunu düşünmekteyiz.

4.2.6. Co içeren NiS temelli elektrotların elektrokimyasal empedans spektroskopisi analizleri

NiSCo elektrotların elektrolit ile temas ettiği arayüzeydeki yük transfer kinetiklerini incelemek için gerçekleştirilen EIS ölçümlerinden elde edilen Nyquist eğrileri Şekil 4.21’ de verilmektedir. Tüm elektrotlar için Nyquist eğrilerinde dikkat çeken temel özellik, eğrilerin yarım daire formuna benzer şekilde bükülmesidir. Bu özellik, psödokapasitif yük depolama mekanizmasının etkisini göstermektedir. Schoetz vd. de faradik yani kimyasal reaksiyonlara dayanan psödokapasitif yük depolamanın, Nyquist diyagramlarında yarım daire şeklinde eğriler verdiklerini bildirmişlerdir (Schoetz vd., 2022). Ayrıca, Şekil 4.21’ de, yapıya giren Co miktarına bağlı olarak eğrilerin çaplarında değişim olduğu ve özellikle NiSCo-75 ile CoS elektrotlarının daha küçük çaplı Nyquist eğrilerine sahip oldukları görülmektedir. Bu durum, Co elementinin etkisi ile yüzeyde oluşan 2-boyutlu nanoyaprakların hizalanmalarındaki değişimlerden dolayı aktif yüzey alanlarındaki farklılıklardan kaynaklanabilir.

Nyquist eğrilerine göre ilk öngörülerimizin doğruluğunu teyit etmek amacıyla, Şekil 4.21’ de verilen eşdeğer devre modeli kullanılarak eğriler üzerinde uyumlama işlemi gerçekleştirilmiştir. Eşdeğer devrede R_s elektrolit ve elektrotun toplam seri direncini, CPE (Q , sabit faz elemanı) redoks tepkimeleri sonucunda oluşan çift katman kapasitansını, R_{ct} yük transfer direncini ve C_L difüzyonla sınırlı faradik katkıyı temsil etmektedir. Difüzyonla sınırlı olan veya olmayan faradik yük depolama süreçlerinde, elektrolitteki elektroaktif türler elektrot-elektrolit ara yüzeyinde redoks reaksiyonlarına girerler. Bu tepkimelerin sonucunda, arayüzeyde klasik kapasitif davranışa benzer şekilde geçici bir “elektrokimyasal çift tabaka” oluşur. Bu süreçte ortaya çıkan yük depolama etkisi, psödokapasitans ($C_{psö}$) olarak adlandırılır. Bu yüzden devrede Q elemanı, $C_{psö}$ kapasitansının etkisini temsil etmek için kullanılmıştır. Ayrıca, NiSCo elektrotlarına uygulanan Dunn analizlerinden, akımın hem difüzyonla sınırlı olmayan hem de difüzyonla sınırlı faradik katkılarla beslendiği belirlenmiştir. Bu yüzden devrede bu etkileri tanımlayacak bir elemanın kullanılması gerekir. Eşdeğer devre modellemesinde yer alan C_L elemanı, özellikle difüzyonla sınırlı faradik katkıyı temsil etmek için kullanılmıştır. Eşdeğer devredeki R_s ve R_{ct} elemanları ise, sırası ile Nyquist eğrilerinde yüksek frekans bölgesinde x-eksenini kesen noktalardan ve eğrilerin çaplarından belirlenen direnç değerlerini temsil etmektedir. Ayrıca eşdeğer devrede sabit faz elemanı (CPE) varsa mutlaka α adı verilen bir “bastırma faktörünün” kullanılması gerekir. α

değeri 0 ile 1 arasında değişir ve ideal kapasitörler için 1 değerini alır. Bu faktör, sistemin ideal kapasitör davranışından ne kadar sapma gösterdiğini ifade eder. Bastırma faktörü, kusurlu ve düzensiz yapıya sahip bir psödokapasitif tabakayı temsil eden sabit faz elemanı ile birlikte modellenir. Ayrıca, bastırma faktörü, kapasitif tabakanın şekil bozuklukları arttıkça azalır. $\alpha=0$ ve $\alpha=1$ olması sırası ile malzemenin %100 pürüzlü ve %100 pürüzsüz olduğu anlamına gelir. Ancak bu değerler pratikte gözlenmez ve uyumlama işlemi ile genellikle 0,5-1 arasında değişen α değerlerine ulaşılır (Lasia, 2014; Torres vd., 2015).



Şekil 4.21. NiSCo elektrotların Nyquist eğrileri.

NiSCo elektrotları için uyumlama işlemi sonucunda elde edilen EIS verileri Çizelge 4.9’ da ve R_{ct} ile C_L değerleri Şekil 4.22’ de verilmektedir. NiS elektronunun 6,175 kΩ olan R_{ct} yük transfer direncinin %25 ve %50 oranlarında Co eklenmesi ile arttığı ve Nyquist eğrilerinden de tespit edildiği gibi, NiSCo-75 ile CoS elektrotlarının daha küçük R_{ct} değerlerine sahip oldukları görülmektedir. Bu durum, NiSCo-75 ve CoS elektrotları için

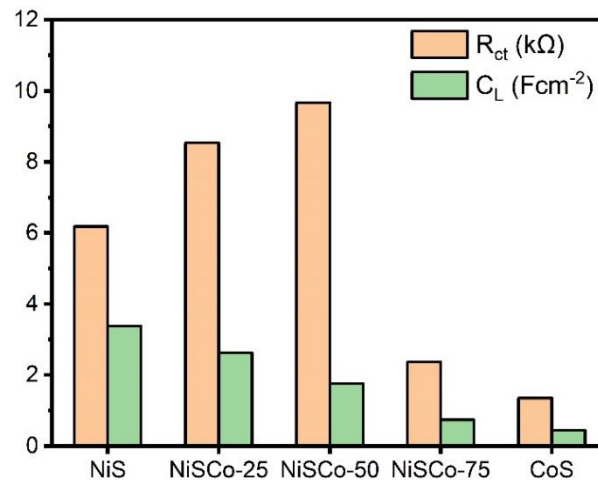
arayüzeyde yük transferlerinin etkin ve hızlı gerçekleştiğini göstermektedir. XRD desenlerine göre, amorf yapıya doğru kayan ve amorf yapıda üretilen NiSCo-75 ve CoS elektrotlarının R_{ct} değerlerinin düşük olması, yük transfer kinetiği üzerinde kristalleşme seviyesinin etkin bir rol oynamadığını göstermektedir. Ancak, FESEM görüntülerine göre, bu iki elektrotun yüzeyinde baskın olarak oluşan duvar-tipi nanotabakaların yük transferi için etkin yollar sağladığını ve böylece yük transfer kinetiğinin iyileştiğini düşünmekteyiz. NiSCo-25 elektrotu için incelen nanoyaprakların gözenek boyutlarını küçültmesinden dolayı yük transferi için etkin yolların yüksek derecede kapandığını ve buna bağlı olarak NiS elektrotuna göre daha yüksek R_{ct} değerine ulaşıldığını söyleyebiliriz. Ayrıca Çizelge 4.9 ve Şekil 4.22’ de görüldüğü gibi, NiSCo-50 elektrodu en yüksek R_{ct} değeri ile ön plana çıkmaktadır. Bu elektrotun yüzeyinde tabaka tabaka istiflenmiş nanotabakalar var olsa da baskın olarak oluşan nanoyaprak kümelerinin yük transfer olaylarını olumsuz yönde etkilediğini düşünmekteyiz.

Çizelge 4.9. NiSCo elektrotları için elde edilen EIS verileri.

Malzeme	$R_s (\Omega)$	$R_{ct} (k\Omega)$	$C_L (Fcm^{-2})$	$Q \times 10^{-4} (S^*s^{\alpha})$	α
NiS	1,758	6,175	3,38	3,75	0,870
NiSCo-25	1,413	8,542	2,62	5,28	0,821
NiSCo-50	1,084	9,655	1,75	5,46	0,836
NiSCo-75	1,808	2,357	0,74	5,01	0,760
CoS	1,472	1,349	0,45	3,90	0,834

Elektrolitteki elektroaktif türlerin difüzyon hızına bağlı olarak gelişen difüzyonla sınırlı olmayan ve difüzyonla sınırlı faradik süreçler, kapasitans üzerinde etkin bir rol oynar. Dunn analizlerine göre, NiS elektrodu difüzyonla sınırlı faradik etkilerin en baskın olduğu malzemedir. Elektroaktif türlerin difüzyon hızı (V_{dif}) redoks reaksiyonların hızından (V_{redox}) küçük ($V_{dif} < V_{redox}$) olduğunda, faradik yük depolama difüzyonla sınırlı faradik etkilerle sağlanır. Elektroaktif türler elektrot yüzeyine ulaştığında redoks reaksiyonları gerçekleşir ve

yük transferleri başlar. Ancak, yük transferleri gerçekleştikçe, arayüzeyde bir nötral tabaka da oluşmaya başlar. Nötral tabakanın tam oluşumu gerçekleştiğinde, elektroaktif türlerin redoks reaksiyonları için elektrot yüzeyine ulaşması engellenir. Bunun neticesinde yüksek kapasitans değerleri elde edilir. Çizelge 4.21 ve Şekil 4.22’ de görüldüğü gibi, difüzyonla sınırlı faradik etkilerin baskınlığı ile ön plana çıkan NiS elektrodunun en büyük C_L değerine sahip olması da bu mekanizmayı desteklemektedir. Dunn analizlerine göre, difüzyonla sınırlı olmayan faradik etkilerin en baskın olduğu NiSCo-75 ve CoS elektrotları ise beklenildiği gibi en küçük C_L değerlerine sahiptir. Elektroaktif türlerin difüzyon hızı (V_{dif}) redoks reaksiyonların hızından (V_{redox}) büyük ($V_{dif} > V_{redox}$) olduğu için, daha fazla elektroaktif tür elektrot yüzeyine ulaşır ve adsorplanır. Ancak, bu iyonların birçoğu redoks tepkimelerine giremeyeceği için difüzyonla sınırlı faradik etkilerin oluşturduğu kadar etkin bir nötral tabaka oluşamaz. Bu yüzden NiSCo-75 ile CoS elektrotları için C_L değerleri küçüktür. Sonuç olarak, difüzyonla sınırlı faradik süreçler, C_L kapasitansının arttırılması üzerinde etkin bir role sahiptir. Ayrıca redoks tepkimeleri sonucunda arayüzeyde oluşan elektrokimyasal çift tabakanın yük depolama etkisini veren Q değerlerinin 10^{-4} mertebesinde olması, NiSCo elektrotlarının yük depolama mekanizmalarının baskın olarak difüzyonla sınırlı olmayan ve difüzyonla sınırlı faradik süreçler ile kontrol edildiğini desteklemektedir. NiSCo elektrotlarının α bastırma faktörü değerlerinin 0,760-0,870 aralığında olması da tüm malzemelerin klasik kapasitör davranışından uzaklaştıklarını, elektrokimyasal çift tabakanın yük depolama etkisinin zayıf olduğunu ve Faradaik etkilerin baskınlığını doğrulamaktadır.



Şekil 4.22. NiSCo elektrotları için R_{ct} ve C_L değerlerinin değişimi.

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

5.1. Sonuç

Yenilenebilir enerji kaynakları ile temiz enerjinin üretilmesi ve enerji depolama sistemleri ile de ekonomik ve güvenilir olarak kesintisiz bir şekilde kullanımının sağlanması ülkemizde öncelikli alan konuları arasındadır. Özellikle enerji depolama sistemleri arasında yer alan ve elektrokimyasal temele dayanan süperkapasitörler çok hızlı şarj/deşarj uygulamalarında ön plana çıkmaktadır. Bu yüzden süperkapasitörlerin mimarisinde kullanılabilecek yeni, ileri ve işlevsel enerji depolama malzemelerinin araştırılması ve geliştirilmesi süperkapasitör teknolojisinin geleceği açısından oldukça önemlidir. Bu tez çalışmasında NiS elektrotların süperkapasitör özellikleri yüksek oranlarda Co elementi eklenerek iyileştirilmiş ve yapısal, yüzey ve elektrokimyasal özellikleri ayrıntılı olarak incelenerek süperkapasitör uygulamalarında kullanım potansiyelleri araştırılmıştır. Ayrıca, NiS-CoS ikili fazlı sistemler ile düşük maliyetli, çevre dostu ve yüksek performanslı süperkapasitör elektrotların geliştirilmesi hedefine ulaşılmıştır.

NiSCo elektrotların üretiminde kontrollü nanoyapı sentezleme imkânı sunan hidrotermal yöntem kullanılmıştır. NiSCo malzemeleri literatüre göre daha düşük hidrotermal sıcaklık ve reaksiyon süresinde doğrudan Ni-köpük alttaşlar üzerine 2-boyutlu nanoyapraklı yapıda üretilmiştir. Ayrıca, NiS elektrotları içerisine yüksek hacimsel oranlarda (%0, 25, 50, 75 ve 100) Co elementi eklenerek, NiS (%0) ve CoS (%100) elektrotları yanında tek bir süreçte aynı elektrotun içerisinde NiS ve CoS fazlarının bir arada bulunduğu NiS-CoS ikili sistemlerin sentezlenebileceği gösterilmiştir. İlave olarak, üretilen NiSCo elektrotların yapısal, yüzey ve süperkapasitör özellikleri detaylı bir şekilde incelenmiş ve Co ekleme oranının ve bileşimlerinde bulunan çoklu fazların belirtilen özellikler üzerine etkileri ortaya çıkarılmıştır.

NiSCo elektrotların kristal yapıları XRD desenleri ile detaylı olarak incelenmiştir. Saf NiS elektrodu, yüksek kristalleşme derecesi ve belirgin hegzagonal faz pikleri ile iyi kristalize bir yapı sergilemiştir. NiSCo-25 elektrodu, Co katkısına rağmen hâlâ baskın şekilde hegzagonal-NiS fazını korumuş, ancak kristal kalitesinde azalma görülmüştür. NiSCo-50 elektrodunda ise hegzagonal-CoS ve kübik-CoS₂ fazları ortaya çıkmış ve daha

bozulmuş bir kristal yapı gözlenmiştir. NiS elektrodu yüksek kristal yapısıyla öne çıkarken, Co ilavesiyle birlikte yapıda çok fazlı oluşumlardan (NiS, CoS ve CoS₂) dolayı özellikle yüksek Co oranlarında yapının amorf karaktere yöneldiği ve CoS elektrodunun ise amorf yapıda olduğu belirlenmiştir. Kristalit boyutlarında küçülme, örgü parametrelerinde değişim ve fazlar arası gerilme/sıkışma kaynaklı yapısal deformasyonlar, kristal yapıdaki düzensizliklerin temel nedenleri olarak ortaya konmuştur. Elde edilen verilerden, Co elementi ilavesi ile birlikte NiS, CoS ve CoS₂ fazların yapıda birlikte bulunduğu ve bu fazların kristal yapı üzerinde önemli değişimlere neden olduğu saptanmıştır. Bu bulgular, tek aşamalı sentez yöntemiyle çok fazlı ve kontrollü nanoyapılar elde etmenin mümkün olduğunu ve bu yapıların geleneksel çok aşamalı yöntemlerle üretilen kompozit/heteroyapılı elektrot malzemelerine potansiyel bir alternatif oluşturabileceğini göstermiştir. Sonuç olarak, NiSCo elektrotların faz yapısının ve kristalleşme derecesinin Co elementi ile hassas bir şekilde kontrol edilebileceği ve elektrokimyasal uygulamalar başta olmak üzere çok çeşitli alanlarda istenen yapısal özelliklere sahip malzeme tasarımı yapılabileceği saptanmıştır.

FESEM analizleri, NiSCo elektrotların yüzey morfolojisinin Co elementine bağlı olarak önemli değişiklikler gösterdiğini ortaya koymuştur. NiS elektrodu, sünger-tipi gözenekli yapıya ve nanoyapraklı yüzey morfolojisine sahipken, Co oranının artmasıyla gözenek boyutları küçülmüş, yapısal bozulmalar ve nanoyapı tipinde dönüşümler gözlenmiştir. NiSCo-25 ve NiSCo-50 elektrotlarında köpük-tipi yapılar korunmakla birlikte sırası ile nanoyaprakların incilmesi ve tabaka tabaka istiflenmiş nanoyapıların oluşumu dikkat çekmiştir. Yüksek Co oranı (NiSCo-75 ve CoS elektrotları) ise gözenek sınırlarında bozulmalar, süreksizlikler ve duvar-tipi nanotabakaların hâkim olduğu morfolojilere yol açmıştır. Sonuç olarak, FESEM analizlerinden, NiSCo elektrotların yüzey morfolojisinin Co oranına bağlı olarak nanoyapraklardan duvar-tipi nanotabakalarına doğru dönüşüm sergilediği ve artan Co oranının gözenek boyutlarında değişikliklere, yapısal bozulmalara ve morfolojik farklılıklara yol açtığı saptanmıştır. Bu morfolojik değişimlerin, NiSCo elektrotların aktif yüzey alanlarını ve iyon iletim kanallarını etkileyerek elektrokimyasal performans üzerinde kritik rol oynadıkları sonucuna varılmıştır.

CV analizleri, NiSCo elektrotlarında yük depolama mekanizmalarının Ni ve Co elementlerinin etkisiyle oluşan çoklu ve geri dönüşümlü redoks reaksiyonlarına dayandığını açığa çıkartmıştır. NiS elektrodunda baskın olarak difüzyon kontrollü faradik süreçler etkin olurken, Co ekleme oranının artmasıyla bu etki zayıflamış ve CoS elektroduna doğru gidildikçe difüzyonla sınırlı olmayan faradik reaksiyonlar baskınlaşmıştır. Co elementinin varlığı, sadece elektrotların redoks tepkimelerini değil, aynı zamanda morfolojik yapısını değiştirerek elektron transfer kinetiğini de belirgin şekilde etkilemiştir. NiS elektrodu 20 mVs^{-1} tarama hızında 3275 Fg^{-1} lik yüksek alansal spesifik kapasitansı ile dikkat çekerken, Co elementinin etkisi ile değerlerin düştüğü belirlenmiştir. Bu bulgular, NiSCo elektrotlarının, bileşiminde bulunan fazlara bağlı olarak farklılık gösteren ancak yönlendirilebilir elektrokimyasal özellikleriyle süperkapasitör teknolojileri için umut vadeden adaylar olduklarını göstermiştir. Ayrıca, NiS ve uygun oranlarda tasarlanan NiS-CoS ikili fazlı elektrotların, enerji depolama kapasitesi açısından yüksek performanslı süperkapasitör sistemleri için güçlü adaylar olabilecekleri ortaya çıkmıştır.

NiSCo elektrotların elektrokimyasal davranışları Dunn yöntemi ile detaylı olarak incelenmiş ve akıma katkı sağlayan faradik süreçlerin oransal dağılımı belirlenmiştir. NiS elektrodu için düşük b değeri (0,639) difüzyon sınırlı faradik süreçlerin baskın olduğunu ortaya koyarken, Co katkısının artmasıyla NiSCo-25, NiSCo-50 ve NiSCo-75 elektrotlarında difüzyon sınırlı olmayan faradik etkilerin katkısı belirgin hale gelmiştir. CoS elektrodu ise neredeyse tamamen difüzyon sınırlı olmayan faradik ve kapasitif etkilerin birlikte rol aldığı karma bir mekanizma sergilemiştir. Bu durumlar NiSCo elektrotların kapasitif özelliklerinin ve elektrokimyasal performanslarının değişmesine yol açmıştır. NiS fazı yüksek kapasite sağlarken CoS fazının döngüsel kararlılığı arttırmasından dolayı, NiS-CoS ikili faz sistemlerinin performans ve dayanıklılık açısından avantaj sağlayacağı saptanmıştır. Bu bulgular, NiSCo elektrotların optimizasyonunda Co elementinin faradaik süreçler üzerindeki belirleyici rolünü ortaya çıkarmış ve yüksek performanslı enerji depolama uygulamaları için yol gösterici olmuştur.

NiSCo elektrotların GCD analizleri, tipik geri dönüşümlü psödokapasitif davranışlarını doğrulanmış ve Co elementinin elektrot performansı üzerinde belirgin bir rolünün olduğunu göstermiştir. NiSCo-25, NiSCo-50 ve NiSCo-75 elektrotlarının yapısında bulunan Co elementi, NiS elektrotuna kıyasla deşarj sürelerinde azalmaya neden olmuştur.

GCD eğrilerinde gözlenen simetriğe yakın profil, elektrotların yüzeyinde hızlı ve tersinire yakın redoks reaksiyonlarının hâkim olduğunu göstermiştir. Bununla birlikte, şarj ve deşarj sürelerinin eşit olmaması, yükseltgenme ve indirgenme reaksiyonlarının kinetik parametrelerinde farklılıklar olduğunu ve ideal tersinirlikten sapmaların gerçekleştiğini ortaya koymuştur. NiS, NiSCo-25, NiSCo-50, NiSCo-75 ve CoS elektrotlarının 1 A g^{-1} akım yoğunluğundaki gravimetrik spesifik kapasitans değerleri sırasıyla 3386, 2303, 1749, 1315 ve 2166 F g^{-1} olarak hesaplanmıştır. NiS elektrodu, yüksek gravimetrik (3386 F g^{-1}) ve alansal (3275 F g^{-1}) kapasitans değerlerinin yanı sıra hızlı akım-gerilim tepkisi ve yüksek yük depolama kapasitesi ile öne çıkmıştır. Bu durum, difüzyon kontrollü faradik reaksiyonların, malzemenin yüksek yük depolama kapasitesine katkı sağladığını doğrulamıştır. Ayrıca, NiS elektrodunun spesifik kapasitans değerlerinin, literatürde raporlanan pek çok elektrot malzemesinden daha yüksek olması, bu malzemenin süperkapasitör uygulamaları açısından potansiyelini güçlü bir şekilde desteklemiştir. Sonuç olarak, Co elementi elektrotların elektrokimyasal reaksiyon kinetiği ve kapasitif performansını önemli ölçüde etkilemektedir ve optimum Co ekleme oranı performans ve kararlılık arasında denge sağlamak için kritik bir öneme sahiptir.

NiSCo elektrotların farklı akım yoğunluklarında alınan GCD eğrilerinden, özellikle NiS, NiSCo-25 ve CoS elektrotlarının 200 Ag^{-1} gibi yüksek akım yoğunluklarında bile kapasite koruma yeteneğine sahip oldukları belirlenmiştir. NiS elektrodu, yüksek kapasitans değerlerine ek olarak, 200 Ag^{-1} de $7,82 \text{ s}$ lik uzun bir deşarj süresiyle öne çıkmıştır. 2 Ag^{-1} sabit akım yoğunluğunda gerçekleştirilen 4000 döngülük kararlılık testleri sonucunda, NiS, NiSCo-25, NiSCo-50, NiSCo-75 ve CoS elektrotlarının sırasıyla %57, %61, %74, %85 ve %93 kapasitans koruma oranlarına sahip oldukları belirlenmiştir. Co oranının artmasıyla, özellikle CoS fazının varlığında, elektrotların döngüsel kararlılık performansında önemli bir iyileşme sağlanmıştır. NiS elektrodu başlangıçta yüksek spesifik kapasitans değerleri sergilemesine rağmen, uzun döngülerde bu performansını koruyamamıştır. Ancak, NiS yapısına yüksek oranlarda Co elementi eklenmesi ile, bu kararsızlık önemli ölçüde azaltılmış ve daha kararlı bir elektrokimyasal davranış ortaya çıkmıştır. Bu çalışma, NiS-CoS ikili fazlı sistemlerin, saf NiS elektrotların sınırlı döngüsel kararlılığını iyileştirme potansiyeline sahip olduğunu ve süperkapasitör uygulamalarında alternatif bir yaklaşım olarak değerlendirilebileceğini ortaya çıkartmıştır.

NiSCo elektrotlarının yük transfer kinetikleri EIS yöntemiyle incelenmiş ve psödokapasitif yük depolama özelliklerine bağlı olarak Nyquist eğrilerinde yarım daire benzeri şekiller gözlemlenmiştir. NiS elektrodunun yüksek yük transfer direncinin, %25 ve %50 Co katkısıyla daha da yükseldiği, ancak NiSCo-75 ve CoS elektrotlarında bu direncin azalarak yük transferlerinin hızlandığı belirlenmiştir. Amorf yapının yük transferi üzerinde etkisi sınırlı olurken, duvar-tipi nanotabakaların etkin yük ve iyon iletim yolları sağladığı saptanmıştır. Dunn analizlerine göre difüzyonla sınırlı faradik etkilerin baskın olduğu NiS elektrodunun en yüksek C_L kapasitans değeri verdiği ve difüzyonla sınırlı olmayan faradik etkilerin hâkim olduğu NiSCo-75 ile CoS elektrotları ile daha düşük C_L değerlerine ulaşıldığı belirlenmiştir. Ayrıca, düşük elektrokimyasal çift tabaka kapasitesi (Q) ve α bastırma faktörü, NiSCo elektrotlarının yük depolama mekanizmasının faradik süreçlerle kontrol edildiğini ve klasik kapasitör davranışından uzaklaşıldığını doğrulamıştır. Bu veriler ışığında, difüzyonla sınırlı faradik süreçlerin kapasitansın artırılmasında önemli rol oynadığı sonucuna varılmıştır.

NiSCo elektrotların yapısal, morfolojik ve elektrokimyasal analizleri sonucunda, NiS fazının yüksek kapasitans sağladığı ve CoS fazının ise uzun döngü ömrüyle dikkat çektiği belirlenmiştir. Bu doğrultuda, tek adımda sentezlenen NiSCo-75 malzemesinin, her iki fazın avantajlarını bünyesinde barındırarak NiS elektrotların kararsızlık sorununu önemli ölçüde giderdiği saptanmıştır. Bu yüzden 2-boyutlu nanoyapılar içeren NiS-CoS ikili sülfür sistemlerinin, süperkapasitör teknolojileri için hem performans hem de kararlılık açısından güçlü elektrot malzeme adayları oldukları sonucuna varılmıştır.

5.2. Öneriler

Bu tez çalışmasında, yüksek oranlarda Co elementi eklenerek hidrotermal yöntemle düşük maliyetle sentezlenen NiSCo elektrotların yapısal, morfolojik ve elektrokimyasal özellikleri detaylı olarak incelenmiştir. Elde edilen veriler; Co elementinin NiS temelli elektrotların kristal yapısını, yüzey morfolojisini ve elektrokimyasal performansını önemli derecede etkilediğini ortaya çıkartmıştır. NiS elektrotlarına yüksek oranlarda Co elementi eklenerek ikili fazlı NiS-CoS sistemlerinin tek adımda sentezlenebileceği gösterilmiştir. 2-boyutlu nanoyapraklardan oluşan yüzey morfolojilerinin, elektrotların iyon ve yük taşıma yollarını etkileyerek elektrokimyasal performans üzerinde kritik bir rol oynadığı

kanıtlanmıştır. Elektrokimyasal analizler kapsamında yapılan CV, GCD ve EIS ölçümleri ile, Co elementinin yük depolama mekanizması, kapasitans değeri ve döngüsel kararlılık üzerinde belirgin etkileri olduğu gösterilmiştir. NiS elektrodunun yüksek gravimetrik kapasitansı (3386 F g^{-1}) ile ve NiSCo-75 ile CoS elektrotlarının ise %85 ve %93 gibi yüksek kapasitans koruma oranları ile yük depolama ve kararlılık kapasiteleri açısından öne çıktıkları saptanmıştır. Tek aşamalı bir sentezle elde edilen NiS-CoS ikili faz sistemlerinin, saf NiS elektrotların sınırlı döngüsel kararlılığını aşmak için etkili bir çözüm yolu olduğu literatüre kazandırılmıştır. Özellikle NiSCo-75 elektrodu, her iki fazın avantajlarını bünyesinde barındırarak yüksek performans ve kararlılık dengesini başarıyla sağlamış ve süperkapasitör uygulamaları için ilerlemeler kaydedilmiştir.

Bu tez çalışması, NiS-CoS ikili fazlı sistemlerin yapısal, morfolojik ve elektrokimyasal davranışlarının kontrollü olarak değiştirilebileceğini ve bu sistemlerin yüksek performanslı süperkapasitör teknolojileri için güçlü bir alternatif olduklarını kanıtlamıştır. Ancak, gelecekteki süperkapasitör uygulamalarını arttırmak adına elektrot performanslarının daha da iyileştirilmesi için bazı önerilerimiz olacaktır. Gelecek çalışmalarda, NiS elektrotların kapasitelerini ve kararlılıklarını daha da iyileştirmek için, NiS elektrotları içerisine Co dışında yüksek oranlarda farklı geçiş elementleri eklenerek alternatif metal sülfür sistemleri geliştirilebilir. NiSCo yapıları ile iletken karbon nanoyapılar (grafen, CNT gibi) birlikte kullanılarak, elektrotların iletkenlikleri ve döngüsel kararlılıkları artırılabilir. NiSCo nanoyapılar esnek alttaşlar üzerine büyütülerek, giyilebilir elektronik sistemlere yönelik süperkapasitörler geliştirilebilir. Farklı elektrolit ortamları (jel elektrolitler veya organik elektrolitler gibi) kullanılarak elektrotların performansı optimize edilebilir. Sıcaklık ve nem gibi çevresel koşullarda uzun süreli kararlılık testleri yapılarak elektrotların gerçek uygulamadaki davranışları belirlenebilir. Yüksek enerji yoğunluğu gerektiren sistemlerde NiS-CoS ikili fazlı elektrotların kullanımı ile hibrit enerji depolama cihazlarının performansı artırılabilir.

KAYNAKLAR DİZİNİ

- Ahmad, S., Yang, C., Xie, W., Deng, Z., Zhang, H., Zhao, Y., Su, X. 2020. Molten salt-templated synthesis of ternary NiSeNiCo₂O₄@C composites as high performance catalysts for 4-nitro phenol reduction and supercapacitor, Carbon, 158, 912-921.
- Allagui, A., Freeborn, T. J., Elwakil, A. S., Fouda, M. E., Maundy, B. J., Radwan, A. G., Said, Z., Abdelkareem, M. A. 2018. Review of fractional-order electrical characterization of supercapacitors, J. Power Sources, 400, 457-467.
- Arslan, A. 2019. Süperkapasitör Elektrot Malzemesi Olarak Kullanılacak Tiyoferen Türevlerinin Kimyasal Sentezi, Elektropolimerizasyonu ve Karakterizasyonu, Doktora Tezi, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 89s.
- Asavakijthananont, N., Janyasupab, M. 2021. Study of Ni²⁺/Ni³⁺ Redox Couple and Electrocatalytic Responses of Ni on Nitrogen-Doped Carbon for Urea Non-Enzymatic Detection. 877, 102-107.
- Augustyn, V., Simon, P., Dunn, B. 2014. Pseudocapacitive oxide materials for high-rate electrochemical energy storage, Energy Environ. Sci. 7, 5, 1597-1614.
- Azad, M., Hussain, Z., Baig, M. M. 2020. MWCNTS/NiS₂ Decorated Ni Foam Based Electrode For High-Performance Supercapacitors, Electrochimica Acta, 345, 136196.
- Bard, A.J., Faulkner, L.R. 2022. Electrochemical methods. Fundamentals and Applications, Wiley, (3th edition), 1052p.
- Brodd, R.J. 2013. Batteries for Sustainability. Selected Entries from the Encyclopedia of Sustainability Science and Technology, Springer Nature Link, 514p.
- Brodowski, M., Pierpaoli, M., Janik, M., Kowalski, M., Ficek, M., Slepiski, P., Trzaskowski, B., Swain, G., Ryl, J., Bogdanowicz, R. 2022. Enhanced susceptibility of SARS-CoV-2 spike RBD protein assay targeted by cellular receptors ACE2 and CD147: Multivariate data analysis of multisine impedimetric response, 370, 132427.
- Brousse, T., Belanger, D., Long, J.W. 2015. To be or not to be pseudocapacitive?, J. Electrochem. Soc. 162, 5, A5185-A5189.

KAYNAKLAR DİZİNİ

- Cai, L.-F., Xu, J., Huang, J.-Y., Xu, H.-J., Xu, F., Liang, Y.-R., Fu, R.-W., Wu, D.-C., 2018, Structure control of powdery carbon aerogels and their use in high-voltage aqueous supercapacitors, *New Carbon Mater.*, 130, 32, 550-556.
- Campton, R.G., Laborda, E., Ward, K.R. 2014. Understanding voltammetry. Simulation of Electrode Processes, Imperial College Press, 165-204.
- Caroline, S.C., Das, B., Pramana, S.S., Batabyal, S.K. 2023. Nickel sulfide-nickel sulfoselenide nanosheets as a potential electrode material for high performance supercapacitor with extended shelf life. *Journal of Energy Storage*, 68, 107812.
- Casado, N., Hernández, G., Sardon, H., Mecerreyes, D. 2016. Current trends in redox polymers for energy and medicine, *Prog. Polym. Sci.*, 52, 107-135.
- Chen, L., Guan, L., Tao, J. 2019. Morphology control of Ni_3S_2 multiple structures and their effect on supercapacitor performances, *J. Mater. Sci.*, 54, 12737–12746.
- Chen, S., Li, Y., Wu, B., Wu, Z., Li, F., Wu, J., Liu, P., Li, H. 2018. 3D meso/macroporous $\text{Ni}_3\text{S}_2@\text{Ni}$ composite electrode for highperformance supercapacitor, *Electrochim. Acta*, 275, 40–49.
- Chen, T., Liu, Z., Liu, Z., Tao, X., Fan, H., 2019. Fabrication of interconnected 2D/3D $\text{NiS}/\text{Ni}_3\text{S}_4$ composites for high performance supercapacitor, *Mater. Lett.* 248, 1-4.
- Cheng, L., Hu, Y., Ling, L., Qiao, D., Cui, S., Jiao, Z. 2018. One-Step Controlled Synthesis Of Hierarchical Hollow $\text{Ni}_3\text{S}_2/\text{NiS}@\text{Ni}_3\text{S}_4$ Core/Shell Submicrospheres For High-Performance Supercapacitors, *Electrochimica Acta*, 283, 664-675.
- Conway, B.E. 1999. *Electrochemical Supercapacitors: Scientific Fundamentals and Technological Applications*, Springer, US, 2013.
- Cook, J.B., Kim, H.S., Lin, T.C., Lai, C.H., Dunn, B., Tolbert, S.H. 2017. Pseudocapacitive charge storage in thick composite MoS_2 nanocrystal-based electrodes, *Adv. Energy Mater.* 7, 2, 1601283.

KAYNAKLAR DİZİNİ

- Crini, N.M., Lichtfouse, E., Fourmentin, M., Ribeiro, A.R.L., Noutsopoulos, C., Mapelli, F., Fenyvesi, E., Gurgel, M., Vieira, A., Corrales, L.A.P., Pirajan, J.C.M., Giraldo, L., Cui, M., Meng, X. 2020. "Overview of transition metal-based composite materials for supercapacitor electrodes". *Nanoscale Advances*, 2, 12, 5516-5528.
- Cullity, B. D. 1978. *Elements of X-ray diffraction*, Addison-Wesley Mass, 127-131.
- Dai, X., Chen, D., Fan, H., Zhong, Y., Chang, L., Shao, H., Cao, C. N. 2015. "Ni(OH)₂/NiO/Ni composite nanotube arrays for high-performance supercapacitors", *Electrochimica Acta*, 154, 128-135.
- Das, M., Ghosh, S. 2023. Improved charge storage capacity of supercapacitor electrodes by engineering surfaces: the case of Janus MXenes. *arXiv preprint*, arXiv:2310.06334.
- Deep, A., Singh, A., Rana, M. 2024. Overview of Supercapacitors: A Comprehensive Review. *Preprints.org*. <https://www.preprints.org/manuscript/202405.1509/v1>.
- Dissanayake, K., Abeywardana, D.K., 2024. A review of supercapacitors: Materials, technology, challenges, and renewable energy applications, *Journal of Energy Storage*, 96, 112563.
- Du, J., Santelices, J. M., Bisen, O.Y., Antipin, D., Morales, D. M., Risch, M. 2024. In situ UV-Vis absorption spectroscopy study of the water electrooxidation on cobalt oxide catalysts, *ScienceDirect*. 512, 145489.
- Ede, S. R., Anantharaj, S., Kumaran, K. T., Mishra, S., Kundu, S. 2017. One step synthesis of Ni/Ni(OH)₂ nano sheets (NSs) and their application in asymmetric supercapacitors, *RSC advances*, 7, 10, 5898-5911.
- Elgrishi, N., Rountree, B.D., McCarthy, Rountree, E.S., Eisenhart, T.T., Dampsey, L. 2018. A partial beginner's guide to cyclic voltammetry, *J. Chem. Educ.* 95, 2, 197-206.
- Fleischmann, S., Mitchell, J.B., Wang, R., Zhan, C., Jiang, D., Presser, V., Augustyn, V. 2020. Pseudocapacitance: from fundamental understanding to high power energy storage materials, *Chem. Rev.* 120, 14, 6738-6782.

KAYNAKLAR DİZİNİ

- Forouzandeh, P., Kumaravel, V., Pillai, S. C. 2020. Electrode materials for supercapacitors: a review of recent advances, *Catalysts*, 10, 9, 969.
- Fu, G., Ma, L., Gan, M., Zhang, X., Jin, M., Lei, Y., Yang, P., Yan, M. 2017. Fabrication of 3D Spongia-shaped polyaniline/MoS₂ nanospheres composite assisted by polyvinylpyrrolidone (PVP) for high-performance supercapacitors, *Synth. Met*, 224, 36–45.
- Frackowiak, E., Béguin, F., 2001. Carbon materials for the electrochemical storage of energy in capacitors, *Carbon*, 39, 6, 937-950.
- Fu, S., Ma, L., Gan, M., Zhang, X., Li, T., Zhan, W., Xie, F. 2022. Co-doped nickel sulfide (NiS₂) derived from bimetallic MOF for high-performance asymmetric supercapacitors, *Synthetic Metals*, 283, 116972.
- Fu, W., Zhao, Y., Mei, J., Wang, F., Han, W., Wang, F., Xie, E. 2018. Honeycomb-like Ni₃S₂ nanosheet arrays for high- performance hybrid supercapacitor, *Electrochimica Acta*, 283, 737-743.
- Gan, Y. X., Jayatissa, A. H., Yu, Z., Chen, X., Li, M. 2020. Hydrothermal Synthesis of Nanomaterials, *Journal of Nanomaterials*, 8917013, 1-3.
- Gao, Y., Zhao, L. 2022. Review on recent advances in nanostructured transition-metal-sulfide-based electrode materials for cathode materials of asymmetric supercapacitors, *Chemical Engineering Journal*, 430, 132745.
- Guan, B., Li, Y., Yin, B., Liu, K., Wang, D., Zhang, H., Cheng, C. 2017. Synthesis of Hierarchical NiS Microflowers For High Performance Asymmetric Supercapacitor, *Chemical Engineering Journal*, 308, 1165-1173.
- Guan, Y., Hu, K., Su, N., Zhang, G., Han, Y., An, M. 2023. Review of NiS-Based Electrode Nanomaterials for Supercapacitors, *Nanomaterials*, 13, 979.
- Gültepe, O. 2024. Boya Duyarlı Güneş Hücreleri İçin Hidrotermal Yöntem İle Üretilen ZnO ve AZO Nanoyapılı Filmlerin Elektrokimyasal ve Korozyon Özellikleri, s19. (Yayınlanmamış).

KAYNAKLAR DİZİNİ

- Guo, M., Li, Y., Zhang, Z. 2024. Recent Advanced Supercapacitor: A Review of Storage Mechanisms, Materials, and Applications”, *Nanomaterials*, 12,1. <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC9607149>.
- Guo, R., Li, D., Lv, C., Wang, Y., Zhang, H., Xia, Y., Yang, D., Zhao, X. 2019. Porous Ni₃S₄/C Aerogels Derived From Carrageenan-Ni Hydrogels For High-Performance Sodium-Ion Batteries Anode, *Electrochimica Acta*, 299, 72-79.
- Goodhew, P. J., Humphreys, J., Beanland, R. 2001. *Electron Microscopy and Analysis*, Taylor and Francis e-Library, Third edition, p. 254.
- Habashyani, S., Mobtakeri, S., Gür, E. 2023. In-situ controlled oxidation of sputtered WS₂ nano-walls for high-performance WO₃ electrochromic devices, *Electrochimica Acta*, 437, 141469.
- Halder, A., Aman, M., Lichchhavi., Jha, S.K. 2024. Enhancing supercapacitor performance with binder-free cobalt sulfide pseudo-capacitive electrodes: A path to sustainable energy storage, *ScienceDirect*, 972, 118631.
- Hamparyan, B. 2015. Aao Şablonlar İçerisine Nikel Biriktirme ile Yüksek Kapasiteli Hibrit Kapasitör Elektrotlarının Üretimi, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 66s
- Harish, S., Naveen, A. N., Abinaya, R., Archana, J., Ramesh, R., Navaneethan, M., Shimomura, M., Hayakawa, Y. 2018. Enhanced performance on capacity retention of hierarchical NiS hexagonal nanoplate for highly stable asymmetric supercapacitor, *Electrochimica Acta*, 283, 1053-1062.
- He, J., Guo, C., Zhou, S., Zhao, Y., Wang, Q., Yang, S., Yang, J., Wang, Q. 2019. Dual carbon-modified nickel sulfide composites toward high-performance electrodes for supercapacitors, *Inorg. Chem. Front.* 6, 1, 226.
- Heidari, E. K., Xu Z. L., Sohi, M. H., Ataie, A., Kim, J.K. 2018. Core-shell structured Ni₃S₂ nanorods grown on interconnected Ni-graphene foam for symmetric supercapacitors, *Electrochimica Acta*, 271, 507-518.

KAYNAKLAR DİZİNİ

- Hou, S., Lian, Y., Xu, Z., Wang, D., Ban, C., Zhao, J., Zhang H. 2019. Construction of ball-flower like $\text{NiS}_2@\text{MoS}_2$ composite for high performance supercapacitors, *Electrochimica Acta*, 330, 11, 135208.
- Hu, Q., Zou, X., Huang, Y., Wei, Y., Wang, Y., Chen, F., Xiang, B., Wu, Q., Li, W. 2020. Graphene oxide-drove transformation of $\text{NiS}/\text{Ni}_3\text{S}_4$ microbars towards Ni_3S_4 polyhedrons for supercapacitor, *Journal of Colloid and Interface Science*, 559, 115-123.
- Ijaola, A.O., Farayibi, P.K., Asmatulu, E. 2020. Superhydrophobic coatings for steel pipeline protection in oil and gas industries: A comprehensive review, 83, 103544.
- Ji, Z., Liu, K., Dai, W., Ma, D., Zhang, H., Shen, X., Zhu, G., Wu, S. 2020. High energy density hybrid supercapacitor based on cobalt-doped nickel sulfide flower-like hierarchitectures deposited with nitrogen-doped carbon dots, *Nanoscale*, 13, 1689.
- Joy, D.C. 1997. Scanning electron microscopy for materials characterization, 2, 4, 465-468.
- Kaech, A. 2002. An introduction to electron microscopy instrumentation, imaging and preparation. *Cent. Microsc. Image Anal.* 1-26.
- Khalid, S., Khan, Y., Ahmed, E., Nawaz, S., Khalid, N. R., Ahmed, W. 2021. Transition metal sulfides for supercapacitors, In *Emerging Nanotechnologies for Renewable Energy*, 407-445.
- Kim, B. K., Sy, S., Yu, A., Zhang, J. 2015. Electrochemical supercapacitors for energy storage and conversion, *Handbook of Clean Energy Systems*, 1-25.
- Kim, D. H., Lee, Y. K. 2024. Understanding highly active and durable Fe-decorated $\text{Co}(\text{OH})_2$ catalysts in alkaline oxygen evolution reaction by in situ XANES studies, *ScienceDirect*. 490, 151701.
- Kumar, N., Kim, S.B., Lee, S.Y., Park, S.J. 2022. Recent Advanced Supercapacitor: A Review of Storage Mechanisms, Electrode Materials, Modification and Perspectives. *National Library of Medicine*, 12, 20, 3708.

KAYNAKLAR DİZİNİ

- Lai, C., Lu M., Chen, L. 2012. Metal sulfide nanostructures: synthesis, properties and applications in energy conversion and storage, *J. Mater. Chem.*, 22, 19-30.
- Lasia, A. 2014. *Electrochemical Impedance Spectroscopy and its Applications*, Springer, Nature Link, 367p.
- Leeuwenburgh, S., Wolke, J., Schoonman, J., Jansen, J. 2002. Electrostatic spray deposition (ESD) of calcium phosphate Coatings, *Wiley Online Library*, 199-431.
- Li, B., Tian, Z., Li, H., Yang, Z., Wang, Y., Wang, X. 2019. Self-supporting graphene aerogel electrode intensified by NiCo₂S₄ nanoparticles for asymmetric supercapacitor, *Electrochim. Acta*, 314, 32–39 .
- Li, W., Wang, S., Xin, L., Wu, M., Lou, X. 2016. Single-crystal β -NiS nanorod arrays with a hollow-structured Ni₃S₂ framework for supercapacitor applications, *J. Mater. Chem. A* 4, 20, 7700–7709.
- Li, W., Xu, X., Yang, Y., Huang, Y., Jiang, J., Liu, W., Jing, M., Bai, Y., Yang, Y., Wu, T., Wang, X. 2023. Biomass Absorption of Nickel Salt Derived Carbon Wrapped NiS/Ni₃S₄ Nanocomposite As Efficient Electrode For Supercapacitors, *Journal of Alloys and Compounds*, 934, 167838.
- Li, C., Zhou, Y., Huo, P., Wang, X. 2020. Fabricated high performance ultrathin MoSe₂ nanosheets grow on MWCNT hybrid materials for asymmetric supercapacitors, *J. Alloy. Compd.* 826, 154175.
- Li, J., Yan, M., Zhou, X., Huang, Z. Q., Xia, Z., Chang, C. R., Ma Y., Qu, Y. 2016. Mechanistic Insights on Ternary Ni_{2-x}Co_xP for Hydrogen Evolution and Their Hybrids with Graphene as Highly Efficient and Robust Catalysts for Overall Water Splitting, *Adv. Func. Mater.*, 26, 6785-6796.
- Lin, T. W., Tsai, H. C., Chen, T. Y., Shao L. D. 2018. Facile and controllable one-pot synthesis of hierarchical Co₉S₈ hollow microspheres as high-performance electroactive materials for energy storage and conversion, *ChemElectroChem* 5, 137–143.

KAYNAKLAR DİZİNİ

- Lindström, H., Södergren, S., Solbrand, A., Rensmo, H., Hjelm, J., Hagfeldt, A., Lindquist, S.E. 1997. Li^+ Ion Insertion in TiO_2 (Anatase). 2. Voltammetry on nanoporous films, *J. Phys. Chem. B* 101, 39, 7717-7722.
- Liu, C. F., Liu, Y. C., Yi, T. Y., Hu, C. C. 2019. Carbon materials for high-voltage supercapacitors, *Carbon*, 145, 529-548.
- Liu, C., Luo, H., Xu, Y., Wang, W., Liang, Q., Mitsuzaki, N., Chen Z. 2019. Cobalt-phosphate-modified Mo:BiVO_4 mesoporous photoelectrodes for enhanced photoelectrochemical water splitting, *J. Mater. Sci.*, 54, 10670-10683.
- Liu, M., Jiao, Y., Zhan, S., Wang, H. 2020. Ni_3S_2 nanowires supported on Ni foam as efficient bifunctional electrocatalyst for urea-assisted electrolytic hydrogen production, *Catal. Today* 355, 596–601.
- Liu, G., Wang, B., Wang, L., Liu, T., Gao, T., Wang, D. 2016. Facile controlled synthesis of a hierarchical porous nanocoral-like Co_3S_4 electrode for high-performance supercapacitors, *RSC Adv.* 6, 54076–54086.
- Liu, T., Jiang, C.J., Cheng, B., You, W., Yu, J.G. 2017. Hierarchical NiS/N -doped carbon composite hollow spheres with excellent supercapacitor performance, *J. Mater. Chem. A*, 5, 21257–21265.
- Liu, Y.P., Li, Z.L., Yao, L., Chen, S.M., Zhang, P.X., Deng, L.B. 2019. Confined growth of NiCo_2S_4 nanosheets on carbon flakes derived from eggplant with enhanced performance for asymmetric supercapacitors, *Chem. Eng. J.*, 366, 550–559.
- Luo, F., Li, J., Yuan, H., Xiao, D. 2014. Rapid synthesis of three-dimensional flower-like cobalt sulfide hierarchitectures by microwave assisted heating method for high-performance supercapacitors, *ScienceDirect*, 123, 183-189.
- Mai, L. Q., Yang, F., Zhao, Y. L., Xu, X., Xu, L., Luo, Y. Z. 2011. Hierarchical $\text{MnMoO}_4/\text{CoMoO}_4$ heterostructured nanowires with enhanced supercapacitor performance, *Nat. Commun.* 2,381.

KAYNAKLAR DİZİNİ

- Mao, X., Liu, Y., Chen, Z., Fan, Y., Shen, P. 2022. Fe and Co dual-doped Ni₃S₄ nanosheet with enriched high-valence Ni sites for efficient oxygen evolution reaction, *Chem. Eng. J.* 427 130742.
- Melkiyur, I., Rathinam, Y., Kumar, P. S., Sankaiya, A., Pitchaiya, S., Ganesan, R., Velauthapillai, D. 2023. A comprehensive review on novel quaternary metal oxide and sulphide electrode materials for supercapacitor: Origin, fundamentals, present perspectives and future aspects, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 173,113106.
- Meng, Y., Sun, P., He, W., Teng, B., Xu, X. 2019. Construction of hierarchical Co-Ni-S nanosheets as free-standing electrode for superior-performance asymmetric supercapacitors, *Appl. Surf. Sci.*, 470, 792–799.
- Miao, Y., Zhang, X., Zhan, J., Sui, Y., Qi, J., Wei, F., Meng, Q., He, Y., Ren, Y., Zhan, Z., Sun, Z. 2020. Hierarchical NiS@CoS with Controllable Core-Shell Structure by Two-Step Strategy for Supercapacitor Electrodes, *Advanced Materials Interfaces*, 7, 1901618.
- Miller, J. R. 2013. Market and applications of electrochemical capacitors, Edited by Francois Béguin and Elzbieta Fr şackowiak, 509-526.
- Mobtakeri, S., Habashyani, S., Çoban, Ö., Budak, H. F., Kasapoğlu, A. E., Gür, E. 2023. Effect of growth pressure on sulfur content of RF-magnetron sputtered WS₂ elektrots and thermal oxidation properties of them toward using Pd decorated WO₃ based H₂ gas sensor, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 381, 133485.
- Mobtakeri, S., Habashyani, S., Gür, E. 2022. Highly responsive Pd-decorated MoO₃ nanowall H₂ gas sensors obtained from in-situ-controlled thermal oxidation of sputtered MoS₂ elektrots, *ACS Applied Materials & Interfaces*, 14, 22, 25741-25752.
- Mohapatra, S., Das, H. T., Tripathy, B. C., Das, N. 2023. Recent Developments in Electrodeposition of Transition Metal Chalcogenides-Based Electrode Materials for Advance Supercapacitor Applications: A Review. *The Chemical Record*, 24, 1,

KAYNAKLAR DİZİNİ

- Moughan, P.A. 2019. Porous two-dimensional materials (MXenes) for high capacity energy storage, , Doctoral thesis, Lancaster University, 247 p. (unpublished).
- Nandhini, S., Muralidharan, G. 2018. Facile microwave-hydrothermal synthesis of NiS nanostructures for supercapacitor applications, *Appl. Surf. Sci.* 449, 485–491.
- Nasiri, F., Fotouhi, L., Shahrokhian, S., Zirak, M. 2024. Cobalt sulfide flower-like derived from metal-organic frameworks on nickel foam as an electrode for fabrication of asymmetric supercapacitors. *Scientific Reports*, 14, 1, 6045.
- Nayeri, F. D., Soleimani, E. A., Salehi, F. 2013. Synthesis and characterization of ZnO nanowires grown on different seed layers: the application for dye-sensitized solar cells, *Renewable Energy*, 60, 246-255.
- Nguyen, T., Montemor, M. D. F. 2019. Metal oxide and hydroxide-based aqueous supercapacitors: from charges storage mechanism sand functional electrode engineering to need-tailored devices, *Advanced Science*, 6, 9, 1801797.
- Nouri, B., Gomez, A.C., Ghasemi, F. 2023. Paper-based Flexible Supercapacitors with drawn van der Waals materials, *arXiv*, arXiv:2301.07759.
- Ohring, M. 1992. *The Materials Science of Thin Elektrots*, Academic Press San Diego New York Boston London Sydney Tokyo Toronto, p. 147-193.
- Pan, Z., Sheng, Y., Wang, L., Li, C., Meng, F., Wang, N., Zhou, S., Xiong, Y., Wang, Z., Wu, Y., Liu, X., Fang, B., Zhang, Y. 2023. Recent Advances in Porous Carbon Materials as Electrodes for Supercapacitors, *Nanomaterials*, 13, 11, 1744.
- Pang, L., Wang, H. 2022. Inorganic Aqueous Anionic Redox Liquid Electrolytefor Supercapacitors, *Adv. Mater. Technol.*, 7, 2100501.
- Patel, A., Patel, S.K., Singh, R.S., Patel, R.P. 2024. Review on recent advancements in the role of electrolytes and electrode materials on supercapacitor performances, *Discover Nano*, 19, 188.

KAYNAKLAR DİZİNİ

- Peng, Li., Tuo, Y., Lin, Y., Jia, C., Wang S., Zhou, Y., Zhang, J. 2022. Synthesis of P-doped NiS as an electrode material for supercapacitors with enhanced rate capability and cycling stability, *New Journal of Chemistry*, 46, 6461-6469.
- Permatasari, F.A., Irham, M.A., Bisri, S.Z., Iskandar, F. 2021 Carbon-based quantum dots for supercapacitors: Recent advances and future challenges. *Nanomaterials*, 11, 91.
- Pholaupyphon, W., Amornkitt, P.C., Suzuki, T., Tsushima, S. 2024. Guidelines for supercapacitor electrochemical analysis: A comprehensive review of methodologies for finding charge storage mechanisms, *ScienceDirect*, 95, Part A, 112833.
- Ponghiransmith, C., Lin, J.Y., Kobsiriphat, W., Limthongkul, P., Hasin, P. 2022. High-performance asymmetric supercapacitor achieved by CoS₂ nanoparticles decorated polyaniline functionalized SBA-15-derived mesoporous nitrogen-doped carbon with rod-like architectures, *Elsevier*, 898, 162773.
- Pothu, R., Bolagam, R., Wang, Q. H., Ni, W., Cai, J. F., Peng, X. X., Feng, Y. Z., Ma, J. M. 2021. Nickel sulfide-based energy storage materials for high-performance electrochemical capacitors, *Rare Met.* 40, 2, 353–373.
- Pumera, M., Sofer Z., Ambrosi, A. 2014. Layered transition metal dichalcogenides for electrochemical energy generation and storage, *J. Mater. Chem. A*, 2, 8981-8987.
- Qiaoa, F., Liua, W., Wangb, S., Lina, F., Chena, Y., Yuana, M., Wengb, Z., Wanga, S., Zhenga, J., Zhaoa, Y. 2021. Hierarchical Co₃S₄/CoS/MoS₂ leaf-like nanoflakes array derived from Co-ZIF-L as an advanced anode for flexible supercapacitor, *Journal of Alloys and Compounds*, 870, 159393.
- Qin, H., Liang, S., Chen, L., Li, Y., Luo, Z., Chen, S. 2020. Recent advances in vanadium-based nanomaterials and their composites for supercapacitors. *Sustainable Energy & Fuels*, 4, 10, 4902-4933.
- Rao, S.S. 2020. Synthesis of CNTs on ZnO/NiS composite as an advanced electrode material for high-performance supercapacitors, 101199.

KAYNAKLAR DİZİNİ

- Raza, W., Ali, F., Raza, N., Luo, Y., Kim, K. H., Yang, J., Kumar, S., Mehmood, A., Kwon, E. E. 2018. Recent advancements in supercapacitor technology, *Nanoenergy*, 52, 441-473.
- Reddy , B. J., Vickraman, P., Justin, A. S. 2019. Asymmetric supercapacitor device performance based on microwave synthesis of N-doped graphene/nickel sulfide nanocomposite, *Electronic Materials*, 54, 6361–6373.
- Ren, R., Faber, M.S., Dziedzic, R., Wen, Z., Jin, S., Mao, S., Chen, J. 2015. Metallic CoS₂ nanowire electrodes for high cycling performance supercapacitors, *Nanotechnology*, 26, 494001.
- Ruana, Y., Zhaa, D., Lva, L., Zhanga, B., Liua, J., Jia, X., Wanga, C., Jianga, J. 2017. Al-doped b-NiS Mesoporous Nanoflowers for Hybrid-type Electrodes toward Enhanced Electrochemical Performance *Electrochimica Acta*, 236, 307-318.
- Ruan, Y., Jiang, J., Wan, H., Ji, X., Miao, L., Peng, L., Zhang, B., Lv, L., Liu, J. 2016. Rapid selfassembly of porous square rod-like nickel persulfide via a facile solution method for high-performance supercapacitors, *J. Power Sources* 301, 122–130.
- Russell A. E., Rose, A. 2004. X-ray Absorption Spectroscopy of Low Temperature Fuel Cell Catalysts, *Chem. Rev*, 104, 4613-4636.
- Saeed, G., Bandyopadhyay, P., Kumar, S., Kim, N.H., Lee, J.H. 2020. ZnS-Ni₇S₆ Nanosheet Arrays Wrapped with Nanopetals of Ni(OH)₂ as a Novel Core-Shell Electrode Material for Asymmetric Supercapacitors with High Energy Density and Cycling Stability Performance, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 12, 42, 47377–47388.
- Sarkar, A., Chakraborty, A. K., Bera, S., Krishnamurthy S. 2018. Novel Hydrothermal Synthesis of CoS₂/MWCNT Nanohybrid Electrode for Supercapacitor: A Systematic Investigation on the Influence of MWCNT, *The Journal of Physical Chemistry*, 122, 18237-18246.
- Schoetz, T., Gordon, L.W., Ivanov, S., Bund, A., Mandler, D., Messinger, R.J. 2022. Disentangling faradaic, pseudocapacitive, and capacitive charge storage: A tutorial for the characterization of batteries, supercapacitors, and hybrid systems”, 412, 140072.

KAYNAKLAR DİZİNİ

- Schroder, D. K. 2006. Semiconductor material and device characterization, Third Edition A Wiley-Interscience Publication by John Wiley&Sons, Inc IEEE Press, 579-581.
- Senokos, E., Rana, M., Vila, M., Cestau, J.F., Costa, R.D., Marcilla, R., Vilatela, J.J. 2021. Transparent and flexible high-power supercapacitor based on carbon nanotube fibre aerogels. arXiv, arXiv:2101.12303.
- Sharma, S., Chand, P. 2022. Supercapacitor and electrochemical techniques: A brief review, 5, 100885.
- Shinde, S. K., Jalak, M. B., Kim, S. Y., Yadav, H. M., Ghodake, G.S., Kadam, A. A., Kim, D. Y. 2018. Effect of Mn doping on the chemical synthesis of interconnected nanoflakes-like CoS thin elektrots for high performance supercapacitor applications, Ceramics International, 23102, 23108.
- Shi, M., Zhao, M., Jiao, L., Su, Z., Li, M., Song, X. 2021. Novel Mo-doped nickel sulfide thin sheets decorated with Ni-Co layered double hydroxide sheets as an advanced electrode for aqueous asymmetric super-capacitor battery, Journal of Power Sources, 509, 230333.
- Song, F., Chen, Q., Li, Y., Li, Y., Zhang, L. 2020. High energy density supercapacitors based on porous $m\text{SiO}_2@\text{Ni}_3\text{S}_2/\text{NiS}_2$ promoted with boron nitride and carbon, Chem. Eng. J. 390, 124561.
- Song, X., Tan, L., Wang, X., Zhu, L., Yi, X., Dong, Q. 2017. Synthesis of CoS@rGO composites with excellent electrochemical performance for supercapacitors, ScienceDirect, 794, 132-138.
- Stamenkovic, V., Mun, B. S., Mayrhofer, K. J., Ross, P. N., Markovic, N. M., Rossmeisl, J., Greeley, J., Nørskov, J. K. 2006. Changing the activity of electrocatalysts for oxygen reduction by tuning the surface electronic structure, Angew. Chem., 45, 2897-2901.
- Subramani, K., Sudhan, N., Divya, R., Sathish, M. 2017. All-solid-state asymmetric supercapacitors based on cobalt hexacyanoferrate-derived CoS and activated carbon, Royal Society of Chemistry, 7, 6648-6659.

KAYNAKLAR DİZİNİ

- Sun, H., Li, X., Jin, K., Lai, X., Du, J. 2022. Highly porous nitrogen-doped carbon superstructures derived from the intramolecular cyclization-induced crystallization-driven self-assembly of poly(amic acid), *Nanoscale Adv.*, 4, 1422-1430.
- Sun, N. ve Lu, K. 1999. Grain-size limit of polycrystalline materials. *Physical Review B*. 59, 9, 5987.
- Surendrana, S., Shanmugapriya, S., Ramasamy, Janani, H. G., Kalpana, D., Leec, Y. S., Simb, U., Selvana, R. K. 2019. Hydrothermal deposition of CoS nanostructures and its multifunctional applications in supercapattery and water electrolyzer, *Applied Surface Science*, 494, 916-928.
- Suvacı, E., Özel, E. 2021. Hydrothermal Synthesis, *Encyclopedia of Materials: Technical Ceramics and Glasses*, 1, 59-68.
- Theaker, N., Strain, J.M., Kumar, B., Brian, J.P., Kumari, S., Spurgeon, J.M. 2018. Heterogeneously catalyzed two-step cascade electrochemical reduction of CO₂ to ethanol, 274, 1–8.
- Theerthagiri, J., Senthil, R. A., Nithyadharseni, P., Lee, S. J., Durai, G., Kuppusami, P., Madhavan, J., Choi, M. Y. 2020. Recent progress and emerging challenges of transition metal sulfides based composite electrodes for electrochemical supercapacitive energy storage, *Ceram. Int.*, 46, 10, 14317–14345.
- Tian, Y., Ma, Y., Sun, R., Zhang, W., Liu, H., Liu, H., Liao, L. 2023. Enhanced Electrochemical Performance of Metallic CoS-Based Supercapacitor by Cathodic Exfoliation. 13, 1411.
- Tie, D., Huang, S. F., Wang, J., Ma, J. M., Zhang J. J. 2019. Hybrid energy storage devices: Advanced electrode materials and matching principles, *Energy Storage Mater*, 21, 2240.
- Torres, P. C., Mesquita, T.J., Nogueira, R.P. 2015. Relationship between the origin of constant-phase element behavior in electrochemical impedance spectroscopy and electrode surface structure, *J. Phys. Chem. C* 119, 8, 4136–4147.

KAYNAKLAR DİZİNİ

- Urso, M., Priolo, F., Mirabella, S. 2020. Investigating the charge-discharge behaviour of Ni(OH)₂ nanowalls, ScienceDirect. 534, 147585.
- Vigil, O., Cruz, F., Morales-Acevedo, A., Contreras-Puente, G., Vaillant, L. ve Santana, G. 2001. Structural and optical properties of annealed CdO thin films prepared by spray pyrolysis. Materials Chemistry and Physics. 68, 1-3, 249-252.
- Wan, H., Ji, X., Jiang, J., Yu, J., Miao, L., Zhang, L., Bie, S., Chen, H., Raun, Y. 2013, Hydrothermal synthesis of cobalt sulfide nanotubes: The size control and its application in supercapacitors, ScienceDirect, 243, 396-402.
- Wang, A., Wang, H., Zhang, S., Mao, C., Song, J., Niu, H., Jin, B., Tian, Y. 2013. Controlled synthesis of nickel sulfide/graphene oxide nanocomposite for high-performance supercapacitor, ScienceDirect, 282, 704-708.
- Wang, H., Wang, J., Liang, M., He, Z., Li, K., Song, W., Tian, S., Duan, W., Zhao, Y., Miao, Z. 2021. Novel Dealloying-Fabricated NiS/NiO Nanoparticles with Superior Cycling Stability for Supercapacitors, ACS Omega, 6, 28, 17999–18007.
- Wang, H., Liang, M., Ma, H., Zhang, H., Ma, C., Duan, W., Zhao, Y., Miao, Z. 2023. Defect-Rich Ni₃S₄-X As a Robust Electrode Material For Supercapacitor And Aqueous Ni-Zn Battery Applications, Journal of Alloys and Compounds, 933, 167733.
- Wang, H., Liang, M., Miao, Z. 2023. Engineering accordion-like Fe-doped NiS₂ enabling high-performance aqueous supercapacitors and Zn-Ni batteries, Chemical Engineering Journal, 470, 144148.
- Wang, H.W., Bringans, C., Hickey, A.J.R., Windsor, J.A., Kilmartin, P.A. 2021. Cyclic Voltammetry in Biological Samples: A Systematic Review of Methods and Techniques Applicable to Clinical Settings, , Signals, 2, 138-158.
- Wang, J., Polleux, J., Lim, J., Dunn, B. 2007. Pseudocapacitive contributions to electrochemical energy storage in TiO₂ (anatase) nanoparticles, J. Phys. Chem. C. 111, 40, 14925-14931.

KAYNAKLAR DİZİNİ

- Wang, L., Liu, J., Zhang, L.L., Dai, B., Xu, M., Ji, M., Zhao, X.S., Cao, C., Zhang, J., Zhu, H. 2015. Rigid three-dimensional Ni_3S_4 nanosheet frames: controlled synthesis and their enhanced electrochemical performance, *RSC Adv.* 5, 11, 8422– 8426.
- Wang, Y., Chen, Z.X., Lei, T., Ai, Y.F., Peng, Z.K., Yan, X.Y., Li, H., Zhang, J.J., Wang, Z.M.M., Chueh, Y.L. 2018 Hollow NiCo_2S_4 Nanospheres Hybridized with 3D Hierarchical Porous $\text{rGO}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ Composites toward High-Performance Energy Storage Device, *Adv. Energy Mater.*, 8, 1703453.
- Wang, Y.P., Pan, A.Q., Zhang, Y.F., Shi, J.R., Lin, J.D., Liang, S.Q., Cao, G.Z. 2018. Heterogeneous NiS/NiO multi-shelled hollow microspheres with enhanced electrochemical performances for hybrid-type asymmetric supercapacitors, *J. Mater. Chem. A*, 6, 9153–9160.
- Wang, Y. T., He X. F., Chen X. M., Zhang, Y., Li, F. T., Zhou, Y., Meng, C. 2022. Laser synthesis of cobalt-doped $\text{Ni}_3\text{S}_4\text{-NiS}/\text{Ni}$ as high-efficiency supercapacitor electrode and urea oxidation electrocatalyst, *Applied Surface Science*, 596, 153600.
- Wei, X., Li, Y., Peng, H., Gao, D., Ou, Y., Yang, Y., Hu, J., Zhang, Y., Xiao, P. 2019. A novel functional material of $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{Fe}_2\text{O}_3$ nanocubes derived from a MOF precursor for high-performance electrochemical energy storage and conversion application, *Chem. Eng. J.* 355, 336–340.
- Wen, J., Li, S., Chen, T., Li, B., Xiong, L., Guo, Y., Fang, G. 2017. Porous nanosheet network architecture of $\text{CoP}@\text{Ni}(\text{OH})_2$ composites for high performance supercapacitors, *Electrochim. Acta* 258, 266–273.
- Wu, Z., Guo, J., Wang, J., Liu, R., Xiao, W., Xuan, C., Xia K., Wang, D. 2017. *ACS Appl. Mater. Inter.*, 9, 5288-5294.
- Wu, Z. S., Zhou, G., Yin, L. C., Ren, W., Li, F., Cheng, H. M. 2012. Graphene/metal oxide composite electrode materials for energy storage, *Nano Energy*, 1, 1, 107-131.
- Xia, Q., Si, L., Liu, K., Zhou, A., Su, C., Shinde, N.M., Fan, G., Dou, J. 2023. In Situ Preparation of Three-Dimensional Porous Nickel Sulfide as a Battery-Type Supercapacitor, *Molecules*, 28, 4307.

KAYNAKLAR DİZİNİ

- Xie, S., Goub , J., Liua B., Liua, C. 2018, Synthesis of Cobalt-doped Nickel Sulfide Nanomaterials with Rich Edge Sites as High-performance Supercapacitor Electrode materials, *Inorganic Chemistry Frontiers*, 5,1218-1225.
- Xing, J.C., Zhu, Y.L., Zhou, Q.W., Zheng, X.D., Jiao, Q.J. 2014. Fabrication and shape evolution of CoS₂ octahedrons for application in supercapacitors, *ScienceDirect*, 136, 550-556.
- Xu, H., Li, B., Wang, Z., Liao, Q., Zeng, L., Zhang, H., Liu, X., Yu, D.G., Song, W. 2024. Improving supercapacitor electrode performance with electrospun carbon nanofibers: unlocking versatility and innovation, *Journal of Materials Chemistry A*, 12, 22346–22371.
- Xu, J.H., Turney ,D.E., Jadhav, A.L., Messinger, R.J. 2019 Effects of graphite structure and ion transport on the electrochemical properties of rechargeable aluminum-graphite batteries, *ACS Appl. Energy Mater.* 2, 11, 7799–7810.
- Xu, J.H., Schoetz, T., McManus, J.R., Subramanian, V.R., Fields, P.W., Messinger, R.J. 2021. Tunable pseudocapacitive intercalation of chloroaluminate anions into graphite electrodes for rechargeable aluminum batteries, *J. Electrochem. Soc.* 168, 6 , 060514.
- Xu, M., Zhao, W., Hu, Y., Zhou, B., Xing, J. 2021. Preparation and Electrochemical Performance of CoS₂/carbon nanofibers as electrode materials for supercapacitors, *ScienceDirect*, 16, 210341.
- Xue, G., Bai, T., Wang, W., Wang, S., Ye, M. 2022. Recent advances in various applications of nickel cobalt sulfide-based materials, *J. Mater. Chem. A*, 10, 8087-8106.
- Xie, S., Deng, Y., Mei, J., Yang, Z., Lau, W. M., Liu, H. 2017. Carbon coated CoS₂ thermal battery electrode material with enhanced discharge performances and air stability, *Electrochemical Acta*, 231, 287–293.

KAYNAKLAR DİZİNİ

- Xiong, C., Yang, Q., Li, B., Nie, S., Qin, C., Dai, L., Khan, M., Xu, Y., Ni, Y. 2021. Carbonized porous wood as an effective scaffold for loading flower-like CoS, NiS nanofibers with Co, Ni nanoparticles served as electrode material for high-performance supercapacitors, *Industrial Crops & Products*, 167, 113545.
- Yaldız, H., Kocal, A.C., Gültepe, O., Gür, E., Atay, F. 2025. Effect of Hydrothermal Reaction Time on Supercapacitor Properties of Nanostructured NiS Electrodes, 526, 10, 146197.
- Yanardağ, T. 2019. Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi, *Gazi Kitabevi*, s.52-56.
- Yang, J.; Guo, W.; Li, D.; Wei, C.; Fan, H.; Wu, L.; Zheng, W. 2014. Synthesis and Electrochemical Performances of Novel Hierarchical Flower-Like Nickel Sulfide with Tunable Number of Composed Nanoplates, *J. Power Sources*, 268, 113–120.
- Yang, J., Yu, C., Fan, X., Liang, S., Li, S., Huang, H., Ling, Z., Hao C., Qiu, J. 2016. Electroactive edge site-enriched nickel–cobalt sulfide into graphene frameworks for high-performance asymmetric supercapacitors, *Energy Environ. Sci.* 9, 1299-1307.
- Yang, J., Duan, X., Guo, W., Li, D., Zhang, H., Zheng, W. 2014. Electrochemical performances investigation of NiS/rGO composite as electrode material for supercapacitor, *Nano Energy*, 5, 74-81.
- Yang, Y., Wang, J., Wang, C., Guan, R., Bian, X. 2020. Solvent-free synthesis of morphologycontrollable nickel sulfides via one-pot plasma reactions for high-performance lithium-ion batteries, *Green Chem.* 22, 7460–7467.
- Yu, X. Y., Yu, L., Wu, H. B., Lou, X. 2015. W. Formation of nickel sulfide nanoframes from metal–organic frameworks with enhanced pseudocapacitive and electrocatalytic properties, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 54, 5331–5335.
- Zeng, X., Yang, B., Li, X., Yu, R. 2017. Three-dimensional hollow CoS₂ nanoframes fabricated by anion replacement and their enhanced pseudocapacitive performances, *Electrochim. Acta* 240, 341–349.
- Zhai, S.Y., Li, L.L., Wang, M.G. 2017. A facile synthesis about amorphous CoS₂ combined with first principle analysis for supercapacitor materials, *Ionics* 23, 1.

KAYNAKLAR DİZİNİ

- Zhang, S., Pan, N., 2015. Supercapacitors performance evaluation, *Adv. Energy Mater.*, 5 5, 1-19.
- Zhang, L. Y., Shi, D. W., Liu, T., Jaroniec M., Yu, J. G. 2019. *Mater. Today*, 23, 35–65.
- Zhang, M.M., Liu, H., Song, Z.X., Ma, T.J., Xie, J.M. 2020. Self-assembling NiCo₂S₄ nanorods arrays and T-Nb₂O₅ nanosheets/three-dimensional nitrogen-doped garphene hybrid nanoarchitectures for advanced asymmetric supercapacitor, *Chem. Eng. J.*, 392, 123669.
- Zhang, W., Zhao, X., Zhao, Y., Zhang, J., Li, X., Fang, L., Li, L. 2020. Mo-doped Zn, Co zeolitic imidazolate framework-derived Co₉S₈ quantum dots and MoS₂ embedded in three-dimensional nitrogen-doped carbon nanoflake arrays as an efficient trifunctional electrocatalysts for the oxygen reduction reaction, oxygen evolution reaction, and hydrogen evolution reaction, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 12, 10280–10290.
- Zhao, F., Xie, D., Huang, W., Song, X., Zeng, X. 2020. Defect-rich honeycomb-like nickel cobalt sulfides on graphene through rapid microwave-induced synthesis for ultrahigh rate supercapacitors, *J. Colloid Interface Sci.* 580, 160–170.
- Zhou, P., Wu, Y., Wang, C., Huang, H., Xing, D., Liu, Y., Wang, Z., Wang, P., Zheng, Z., Cheng, H., Dai, Y., Huang, B. 2021. Tailoring the composition and structure of Ni₃S₂ by introduction of Co towards high efficiency energy storage device, *Chem. Eng. J.* 403, 126285.
- Zhu, J., Tang, S., Xie, H., Dai, Y., Meng, X., 2014. Hierarchically porous MnO₂ microspheres doped with homogeneously distributed Fe₃O₄ nanoparticles for supercapacitors, *ACS Applied Materials & Interfaces*, 6, 20, 17637-17646.