



MARMARA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ



HİBRİT SÜPERKAPASİTÖRLER İÇİN PİL TİPİ ELEKTROT OLARAK ELEKTROKİMYASAL YOLLA NİKEL KOBALT SÜLFÜR SENTEZİ

SEDA YILMAZ
520422006

YÜKSEK LİSANS TEZİ
Kimya Anabilim Dalı
Analitik Kimya Programı

DANIŞMAN
Prof. Dr. Ece KÖK YETİMOĞLU

EŞ-DANIŞMAN
Doç. Dr. Davut UZUN

İSTANBUL, 2026

MARMARA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Marmara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yüksek Lisans Öğrencisi Seda YILMAZ'ın "Hibrit Süperkapasitörler için Pil Tipi Elektrot Olarak Elektrokimyasal Yolla Nikel Kobalt Sülfür Sentezi" başlıklı tez çalışması,..... tarihinde savunulmuş ve jüri üyeleri tarafından başarılı bulunmuştur.

Jüri Üyeleri

(Danışman)

Marmara Üniversitesi (İMZA).....

(Üye)

Marmara Üniversitesi (İMZA).....

(Üye)

..... (İMZA).....

ONAY

Marmara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun tarih ve sayılı kararı ile Seda YILMAZ'ın Kimya Anabilim Dalı Analitik Kimya Programında Yüksek Lisans derecesi alması onanmıştır.

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü
Prof. Dr. Bülent MERTOĞLU

TEŞEKKÜR

Bu tez çalışması, Marmara Üniversitesi, Fen Fakültesi, Kimya Anabilim Dalı, Analitik Kimya programında gerçekleştirilmiş ve FYL-2024-11347 no'lu proje kapsamında Marmara Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Komisyonu tarafından desteklenmiştir.

Bu tez çalışmasının her aşamasında bilgi, deneyim ve yönlendirmeleriyle bana yol gösteren, desteğini ve katkılarını esirgemeyen değerli tez danışmanım Prof. Dr. Ece Kök Yetimoğlu'na içten teşekkürlerimi sunarım. Çalışmama sağladığı katkılar ve destekleri için Doç. Dr. Davut Uzun'a teşekkür ederim. Yüksek lisans eğitimim süresince bilimsel gelişimime katkı sağlayan tüm değerli hocalarıma teşekkür ederim. Çalışmalarım sırasında manevi destekleriyle yanımda olan arkadaşlarıma katkılarından dolayı teşekkür ederim. Ayrıca eğitim hayatım boyunca her zaman yanımda olan, destek ve anlayışlarını hiçbir zaman esirgemeyen annem Selma Yılmaz'a ve babam Selami Yılmaz'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

	SAYFA
TEŞEKKÜR	I
İÇİNDEKİLER	II
ÖZET	V
ABSTRACT	VI
SEMBOLLER	VII
KISALTMALAR	X
ŞEKİL LİSTESİ	XI
TABLO LİSTESİ	XIII
BÖLÜM 1. GİRİŞ	12
BÖLÜM 2. GENEL BİLGİLER	
2.1. Süperkapasitörler	14
2.2. Süperkapasitör Türleri	15
2.2.1. Elektrokimyasal Çift Katmanlı Kapasitör	16
2.2.2. Psödokapasitörler	17
2.2.3. Hibrit Kapasitörler	18
2.3. Süperkapasitörlerin Kullanım Alanları	19
BÖLÜM 3. KULLANILAN YÖNTEMLER	23
3.1. Elektro-biriktirme ile Elektrotların Sentezi	23
3.2. Elektrotların, Döngüsel Voltametri Eğrileri	26
3.2.1. NiS Elektrotlarının Elektrokimyasal Performansı	28
3.2.2. Ni _{0.9} Co _{0.1} Elektrotlarının Elektrokimyasal Performansı	34
3.2.3. Ni _{0.8} Co _{0.2} Elektrotlarının Elektrokimyasal Performansı	38
3.2.4. Ni _{0.7} Co _{0.3} Elektrotlarının Elektrokimyasal Performansı	44
3.3. Galvano-statik Şarj-Deşarj Eğrileri	48
3.3.1. NiS Elektrodunun Galvanostatik Şarj-Deşarj Davranışı	50
3.3.2. Ni _{0.9} Co _{0.1} Elektrodunun Galvanostatik Şarj-Deşarj Davranışı	53
3.3.3. Ni _{0.8} Co _{0.2} Elektrodunun Galvanostatik Şarj-Deşarj Davranışı	56
3.3.4. Ni _{0.7} Co _{0.3} Elektrodunun Galvanostatik Şarj-Deşarj Davranışı	58

	SAYFA
BÖLÜM 4. SPESİFİK KAPASİTANS VE ORANLARA BAĞLI KARŞILAŞTIRMALI DEĞERLENDİRME	61
BÖLÜM 5. TARTIŞMALAR VE DEĞERLENDİRMELER	64
KAYNAKLAR	67
ÖZGEÇMİŞ	70



ÖZET

HİBRİT SÜPERKAPASİTÖRLER İÇİN PİL TİPİ ELEKTROT OLARAK ELEKTROKİMYASAL YOLLA NİKEL KOBALT SÜLFÜR SENTEZİ

Günümüzde artan enerji tüketimi, düşük maliyetli ve yüksek performanslı enerji depolama sistemlerine olan ihtiyacı artırmıştır. Geleneksel pillerin sınırlı döngü ömrü ve yüksek maliyetleri, süperkapasitörleri yüksek güç yoğunluğu ve uzun çevrim ömrüyle öne çıkarmaktadır. Süperkapasitörler EDLC ve psödokapasitif mekanizmalara dayanır. Karbon bazlı elektrotlar yüksek yüzey alanına sahip olsa da enerji yoğunluğu sınırlıdır. Bu nedenle nikel-kobalt sülfür (Ni-Co-S) bileşikler yüksek redoks aktivitesi ve iyi iletkenlikleriyle dikkat çekmektedir. Tiyoüre içeren asidik ortamda yapılan katodik elektrodpozisyon, homojen metal-sülfür kaplamaları üretmek için etkili bir yöntemdir.

Bu çalışmada Ni-Co-S elektrotlar bu yöntemle sentezlenmiş; elektrokimyasal performansları CV ve GCD teknikleriyle değerlendirilmiştir. Farklı tarama hızlarında yük depolama mekanizması incelenmiş ve optimum tarama hızı belirlenmiştir. Bulguların Ni-Co-S tabanlı psödokapasitif malzemelerin geliştirilmesine katkı sağlaması beklenmektedir.

Anahtar Kelimeler: Elektrodpozisyon, süperkapasitör, nikel sülfür, kobalt sülfür, enerji depolama

ABSTRACT

ELECTROCHEMICAL SYNTHESIS OF NICKEL COBALT SULFIDE AS A BATTERY-TYPE ELECTRODE FOR HYBRID SUPERCAPACITORS

The increasing global energy demand has intensified the need for low-cost and high-performance energy storage systems. The limited cycle life and high cost of conventional batteries have highlighted supercapacitors due to their high power density and long cycle life. Supercapacitors operate based on electric double-layer capacitance (EDLC) and pseudocapacitive mechanisms. Although carbon-based electrodes possess high surface areas, their energy density remains limited. Therefore, nickel–cobalt sulfide (Ni–Co–S) compounds have attracted considerable attention due to their high redox activity and good electrical conductivity. Cathodic electrodeposition in an acidic medium containing thiourea is an effective method for producing homogeneous metal–sulfide coatings.

In this study, Ni–Co–S electrodes were synthesized via an electrochemical deposition method from solutions containing Ni^{2+} and Co^{2+} ions. Thiourea was used as the sulfur source during the synthesis process. The electrochemical performance of the synthesized cathodes was evaluated using cyclic voltammetry (CV) and galvanostatic charge–discharge (GCD) techniques. The energy storage capacities of the electrochemically prepared electrodes were determined by cyclic voltammetry at different scan rates and galvanostatic charge–discharge measurements at various current densities. The results indicate that Ni–Co–S–based pseudocapacitive materials can be effectively utilized as cathodes in supercapacitor applications. Furthermore, the incorporation of Co ions into the NiS electrode structure was found to significantly enhance the electrochemical performance.

Keywords: Electrodeposition, supercapacitor, nickel sulfide, cobalt sulfide, energy storage

SEMBOLLER

C	: Kapasitans
V	: Potansiyel
I	: Akım
F	: Faraday sabiti
pH	: Hidrojen iyonu aktivitesi eksi logaritması
t	: Zaman (s)
ΔV	: Potansiyel Aralık
Δt	: Deşarj Süresi

KISALTMALAR

EDLC	: Elektrikli Çift Katmanlı Kapasitör
CV	: Döngüsel Voltametri
GCD	: Galvanostatik Şarj-Deşarj
MOF	: Metal Organik İskeletler
COF	: Kovalent Organik İskeletler
CVD	: Kimyasal Buhar Biriktirme
PV	: Fotovoltaik
HESS	: Hibrit Enerji Depolama Sistemleri



ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 1	NiS elektrodun 0 ile 0.6 V potansiyel aralığında ve 10–100 mV s ⁻¹ tarama hızlarında ölçülen döngüsel voltametri (CV) eğrileri	30
Şekil 2	Ni _{0,9} Co _{0,1} S elektrodunun, 1 M KOH ortamında farklı tarama hızlarında (5–100 mV s ⁻¹) sergilediği biriktirme davranışına ait döngüsel voltametri (CV) eğrileri.	35
Şekil 3	Döngülü 1 M KOH elektroliti içerisinde, 0 ile 0.6V (Ag/AgCl'ye göre) potansiyel aralığında ve 5–100 mV s ⁻¹ tarama hızlarında, Ni _{0,8} Co _{0,2} S elektrotları için ölçülen döngüsel voltametri (CV) eğrileri.	39
Şekil 4	Ni _{0,7} Co _{0,3} S elektrotlarının 1 M KOH elektroliti içerisinde, 0 ile 0.6 V (Ag/AgCl'ye göre) potansiyel aralığında ve 5–100 mV s ⁻¹ tarama hızlarında ölçülen döngüsel voltametri (CV) eğrileri.	45
Şekil 5	NiS elektrodunun farklı akım yoğunluklarında (0.5–20 A g ⁻¹) elde edilen galvanostatik şarj–deşarj (GCD) eğrileri.	51
Şekil 6	Ni _{0,9} Co _{0,1} S elektrotlarının farklı akım yoğunluklarında (0.5–4 A g ⁻¹) elde edilen galvanostatik şarj–deşarj (GCD) profilleri.	53
Şekil 7	Ni _{0,8} Co _{0,2} S elektrotlarının farklı akım yoğunluklarında (0.5–20 A g ⁻¹) elde edilen galvanostatik şarj–deşarj (GCD) eğrileri (1 M KOH, –1.5–0.2 V, Ag/AgCl'ye göre).	56
Şekil 8	Ni _{0,7} Co _{0,3} S elektrotlarının farklı akım yoğunluklarında elde edilen galvanostatik şarj–deşarj (GCD) eğrileri.	59
Şekil 9	NiS, Ni _{0,9} Co _{0,1} S, Ni _{0,8} Co _{0,2} S ve Ni _{0,7} Co _{0,3} S elektrotlarının farklı akım yoğunluklarında elde edilen spesifik kapasitanslarının karşılaştırılması.	62

TABLO LİSTESİ

	SAYFA
Tablo 2.1. Farklı Enerji Depolama Cihazlarının Temel Özellikleri	15
Tablo 2.2 Ni-Co Sülfür Elektrot Kompozisyonları	24
Tablo 3.1. Farklı tarama hızlarında NiS elektrotuna ait CV eğrilerinden elde edilen anodik ve katodik pik potansiyel ve akım değerleri	32
Tablo 3.2. Farklı tarama hızlarında NiS elektrotuna ait CV eğrilerinden elde edilen kapasitans değerleri	33
Tablo 3.3. Farklı tarama hızlarında Ni _{0,9} Co _{0,1} S elektrotuna ait CV eğrilerinden elde edilen anodik ve katodik pik potansiyel ve akım değerleri	36
Tablo 3.4. Farklı tarama hızlarında Ni _{0,9} Co _{0,1} S elektrotuna ait CV eğrilerinden elde edilen kapasitans değerleri	37
Tablo 3.5. Farklı tarama hızlarında Ni _{0,8} Co _{0,2} S elektrotuna ait CV eğrilerinden elde edilen anodik ve katodik pik potansiyel ve akım değerleri	41
Tablo 3.6. Farklı tarama hızlarında Ni _{0,8} Co _{0,2} S elektrotuna ait CV eğrilerinden elde edilen kapasitans değerleri	43
Tablo 3.7. Farklı tarama hızlarında Ni _{0,7} Co _{0,3} S elektrotuna ait CV eğrilerinden elde edilen anodik ve katodik pik potansiyel ve akım değerleri	46
Tablo 3.8. Farklı tarama hızlarında Ni _{0,7} Co _{0,3} S elektrotuna ait CV eğrilerinden elde edilen kapasitans değerleri	47
Tablo 4.1. Farklı akım yoğunluklarında NiS elektrodunun şarj-deşarj kapasitansları ve coulombik verimi	52
Tablo 4.2. Farklı akım yoğunluklarında Ni _{0,9} Co _{0,1} S elektrodunun şarj-deşarj kapasitansları ve coulombik verimi	55
Tablo 4.3. Farklı akım yoğunluklarında Ni _{0,8} Co _{0,2} S elektrodunun şarj-deşarj kapasitansları ve coulombik verimi	57
Tablo 4.4. Farklı akım yoğunluklarında Ni _{0,7} Co _{0,3} S elektrodunun şarj-deşarj kapasitansları ve coulombik verimi	60

1. GİRİŞ

Günümüzde enerji, hem canlı yaşamının sürdürülebilirliği hem de teknolojik ilerlemenin devamlılığı açısından vazgeçilmez bir unsur hâline gelmiştir. Küreselleşme, sanayileşme ve hızlı nüfus artışıyla birlikte enerjiye olan talep önemli ölçüde artmış; bu durum, dünya genelinde enerji arzı üzerinde ciddi baskılar oluşturmuştur. Artan talep, mevcut enerji kaynaklarının yetersiz kalmasına ve küresel ölçekte bir enerji krizi riskinin ortaya çıkmasına neden olmaktadır. Enerji krizinin etkileri yalnızca ekonomik boyutla sınırlı kalmamakta, aynı zamanda çevresel ve toplumsal sorunları da beraberinde getirmektedir. Özellikle fosil yakıtların yoğun kullanımı, çevre kirliliğinin artmasına, sera gazı emisyonlarının yükselmesine ve küresel iklim değişikliğinin hızlanmasına yol açarak insan sağlığını tehdit etmektedir. Günümüzde enerji üretiminin büyük bir kısmı hâlen fosil yakıtlar üzerinden sağlanmaktadır. Ancak bu kaynakların yenilenemez olması ve sınırlı rezervlere sahip bulunması, uzun vadede enerji güvenliği açısından ciddi riskler oluşturmaktadır. Bu nedenle, çevresel sürdürülebilirliğin sağlanması ve gelecekteki enerji ihtiyacının karşılanabilmesi için yenilenebilir enerji kaynaklarının geliştirilmesi ve bu kaynakların etkin şekilde kullanılması zorunlu hâle gelmiştir. Yenilenebilir enerji sistemlerinin verimli biçimde kullanılabilmesi ise, üretilen enerjinin ihtiyaç duyulan zamanda ve koşullarda kullanılmasını sağlayacak uygun enerji depolama teknolojilerinin geliştirilmesini gerektirmektedir. Enerji depolama sistemleri, artan enerji talebine çözüm sunmanın yanı sıra enerji arz güvenliğinin sağlanmasında da kritik bir rol oynamaktadır. Bu sistemler, enerjinin üretildiği anda tüketilemediği durumlarda depolanmasına olanak tanıyarak hem kaynak israfını azaltmakta hem de enerji kullanım verimliliğini artırmaktadır. Günümüzde farklı enerji türleri için çeşitli enerji depolama yöntemleri geliştirilmiş olup, her bir yöntemin maliyet, verimlilik, çevresel etki ve uygulama alanı açısından kendine özgü avantaj ve sınırlamaları bulunmaktadır. Bu nedenle, enerji depolama teknolojilerinin seçiminde hedeflenen uygulama alanı ve performans kriterleri dikkatle değerlendirilmelidir [1-5].

Enerji depolama teknolojileri arasında süperkapasitörler, yüksek güç yoğunlukları ve hızlı şarj-deşarj özellikleri sayesinde dikkat çekmektedir. Süperkapasitörler, geleneksel kapasitörlere kıyasla çok daha yüksek kapasitans değerlerine sahip olmalarına rağmen, bataryalara göre daha düşük enerji yoğunluğu sergilemektedir.

Bununla birlikte, uzun çevrim ömrü, düşük iç direnç ve yüksek çevrim kararlılığı gibi avantajları sayesinde birçok uygulama alanında tercih edilmektedirler. Süperkapasitör teknolojisinin temelleri, 1950'li yıllarda elektriksel çift katmanlı kapasitör (EDLC) olgusunun keşfiyle katılmış; bu alandaki ilk patent başvurusu 1957 yılında gerçekleştirilmiştir. Daha sonraki yıllarda yapılan çalışmalar, elektriksel çift katman etkisinin enerji depolama potansiyelini ortaya koyarak süperkapasitörlerin gelişimine önemli katkılar sağlamıştır [6,7].

Süperkapasitörlerde elektrot malzemesi seçimi, cihaz performansını doğrudan etkileyen temel unsurlardan biridir. Bu amaçla yaygın olarak aktif karbon, karbon fiber, grafen ve diğer karbon türevli malzemeler kullanılmaktadır. Karbon esaslı elektrotlar, geniş özgül yüzey alanları, yüksek elektriksel iletkenlikleri ve kimyasal kararlılıkları sayesinde üstün elektrokimyasal özellikler sunmaktadır. Bununla birlikte, son yıllarda geçiş metali bazlı bileşiklerin psödokapasitif davranışları sayesinde süperkapasitör performansını artırabileceği gösterilmiştir.

Bu çalışma kapsamında, süperkapasitör uygulamalarına yönelik olarak nikel ve kobalt esaslı sülfür bileşikleri elektrokimyasal yöntemle sentezlenmiştir. NiS yapısı ve farklı oranlarda kobalt içeren $\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x}\text{S}$ yapıları, kükürt kaynağı olarak tiyoüre kullanılarak elde edilmiş ve kobalt içeriği sistematik olarak değiştirilerek NiS yapısına kobalt eklenmesinin elektrokimyasal performansa etkisi incelenmiştir. Elektrokimyasal performansları döngüsel voltametri (CV) ve galvanostatik şarj-deşarj (GCD) ölçümleriyle değerlendirilmiştir. Farklı tarama hızları ve akım yoğunluklarında gerçekleştirilen ölçümler sonucunda, elektrotların kapasitif davranışları detaylı olarak incelenmiş ve en yüksek spesifik kapasitans değerlerinin elde edildiği koşullar tartışılmıştır. Elektrokimyasal biriktirme yöntemiyle hazırlanmış NiS yapısına molar olarak %20 oranında Co iyonu eklenmesinin en iyi enerji depolama kapasitesinin elde edilmesini sağladığı görülmüştür.

2. GENEL BİLGİLER

2.1. SÜPERKAPASİTÖRLER

Süperkapasitörler, enerji yoğunlukları geleneksel pillerle karşılaştırıldığında daha düşük olmasına karşın, oldukça yüksek güç yoğunluğu sunmalarıyla dikkat çekmektedir. Güç yoğunluğu, bir enerji depolama aygıtının depoladığı enerjiyi ne kadar kısa sürede sisteme aktarabildiğini ifade etmekte olup, süperkapasitörler bu açıdan önemli bir avantaja sahiptir.

Elektrokimyasal kapasitör ya da ultra kapasitör olarak da adlandırılan bu sistemlerde enerji depolama mekanizması, elektrot ile elektrolit arasındaki arayüzde gerçekleşen yük ayrışmasına dayanmaktadır. Bu özellikleri sayesinde süperkapasitörler, hızlı ve kontrollü enerji sağlanmasına olanak tanıyan cihazlar olarak öne çıkmaktadır. Günümüzde bu aygıtlar; taşınabilir elektronik cihazlardan elektrikli ve hibrit araçlara kadar geniş bir uygulama alanında, pillerle birlikte ya da bağımsız şekilde kullanılmaktadır. Yüksek güç yoğunlukları sayesinde kapasitör tabanlı enerji depolama sistemleri, enerji üretimi ve transferinin kısa sürelerde gerçekleştirilmesini mümkün kılmaktadır. Bunun yanı sıra, uzun çevrim ömürleri çevresel sürdürülebilirliğe katkı sağlarken, düşük bakım gereksinimi ve yüksek enerji verimliliği kullanım avantajlarını artırmaktadır. Her ne kadar süperkapasitörler, piller ve geleneksel kapasitörlerin bazı sınırlamalarını ortadan kaldırırsa da, enerji yoğunluklarının görece düşük olması önemli bir dezavantaj olarak değerlendirilmektedir.

Ragone diyagramı üzerinden yapılan değerlendirmeler, süperkapasitörlerin enerji ve güç yoğunluğu açısından piller ile kapasitörler arasında bir konumda yer aldığını ortaya koymaktadır. Bu diyagramda süperkapasitörlerin, kapasitörlere kıyasla daha yüksek enerji yoğunluğuna, pillerle karşılaştırıldığında ise daha üstün güç yoğunluğuna sahip olduğu görülmektedir. Söz konusu özellikler, süperkapasitörlerin özellikle hızlı enerji gerektiren uygulamalarda tercih edilmesini sağlarken, gelecekte ana enerji depolama sistemleri arasında yer alabilmeleri için enerji yoğunluklarının artırılmasına yönelik çalışmalara ihtiyaç olduğunu göstermektedir. Buna karşın piller, uzun şarj sürelerine sahip olmaları nedeniyle yüksek güç gerektiren uygulamalarda süperkapasitörlere göre daha sınırlı bir performans sergilemektedir [8].

Tablo 2.1. Farklı Enerji Depolama Cihazlarının Temel Özellikleri

<i>Tip</i>	<i>Şarj Süresi</i>	<i>Deşarj Süresi</i>	<i>Enerji(Wh/kg)</i>	<i>Döngü Ömrü</i>	<i>Güç Yoğunluğu(W/kg)</i>	<i>Enerji verimliliği</i>
Bataryalar	1-5 saat	0,3-30 saniye	10-100	1000	1000	0,7-0,85
Süperkapasitörler	0,3-30 saniye	0,3-30 saniye	1-10	500000	10000	0,85-0,98
Kapasitörler	10 ⁻³ -10 ⁻⁶ saniye	10 ⁻³ -10 ⁻⁶ saniye	0,1'den daha az	500000	100000	0,95

2.2.SÜPERKAPASİTÖR TÜRLERİ

Kapasitörlerin geliştirilmesini takiben, enerji depolama teknolojilerinde önemli ilerlemeler kaydedilmiş ve bu süreç, elektrokimyasal çift katmanlı süperkapasitörlerin ortaya çıkmasına zemin hazırlamıştır. Bununla birlikte, söz konusu sistemlerin günümüzün artan enerji depolama gereksinimlerini tam anlamıyla karşılayamaması, bu alandaki araştırmaların sürekliliğini beraberinde getirmiştir. Bu doğrultuda, süperkapasitör teknolojilerinin geliştirilmesine yönelik çalışmalar günümüzde de yoğun bir şekilde sürdürülmektedir. Teknolojik gelişmeler, süperkapasitörlerin hem çalışma prensipleri hem de elektrokimyasal performans özellikleri açısından çeşitlenmesini sağlamış ve enerji depolama alanında yeni yaklaşımların önünü açmıştır. Bu çerçevede süperkapasitörler, enerji depolama mekanizmaları temel alınarak üç ana grupta sınıflandırılmaktadır: elektrokimyasal çift katmanlı kapasitörler, psödokapasitörler ve hibrit kapasitörler. Bu sınıflandırma, süperkapasitörlerin temel çalışma mekanizmalarının anlaşılmasını kolaylaştırmakta ve ilgili araştırmaların sistematik bir şekilde değerlendirilmesine olanak tanımaktadır [9].

2.2.1.Elektrokimyasal Çift Katmanlı Kapasitör

.Elektrokimyasal çift katmanlı kapasitörler (EDLC), enerji depolama mekanizması bakımından klasik kapasitörlerle benzerlik göstermekle birlikte, sahip oldukları yüksek özgül yüzey alanı sayesinde çok daha yüksek enerji yoğunluklarına ulaşabilmektedir. Her iki sistemde de enerji depolanması kapasitif davranış üzerinden gerçekleşmekte ve düşük iç direnç karakteri korunmaktadır. Bununla birlikte EDLC'lerde enerji depolama süreci, elektrot ile elektrolit arasındaki ara yüzeyde meydana gelen yük ayrımı ile sağlanmakta ve bu bölgede oluşan elektriksel çift katman temel rol oynamaktadır.

EDLC yapısında genellikle iki elektrot, bir ayırıcı ve KOH veya H_2SO_4 gibi uygun elektrolitler kullanılmaktadır. Elektrot/elektrolit ara yüzeyinde oluşan çift katman yapısı ilk kez Helmholtz modeli ile açıklanmış olup, bu model uzaysal yük dağılımını tanımlayan en temel yaklaşımlardan biridir. Daha sonraki çalışmalarda geliştirilen ve günümüzde yaygın olarak kabul gören Stern modeli ise, çift katman yapısını daha gerçekçi biçimde açıklayarak EDLC performansının anlaşılmasına önemli katkılar sağlamıştır. EDLC'lerin elektrokimyasal performansı, başta Helmholtz tabakasının etkin kalınlığı ve elektrot malzemesinin özgül yüzey alanı olmak üzere çeşitli parametrelere bağlıdır. Bu nedenle, yüksek yüzey alanına ve iyi elektriksel iletkenliğe sahip karbon bazlı malzemeler, özellikle aktif karbon, karbon nanotüpler ve grafen türevleri, EDLC elektrotlarında yaygın olarak tercih edilmektedir. Enerji depolama sürecinin tamamen tersinir olması, bu kapasitörlerin uzun çevrim ömrü sergilemesini sağlamakta ve yapısal kararlılık açısından önemli bir avantaj sunmaktadır. Ayırıcının kalınlığı, çift katman bölgesinden daha büyük olacak şekilde tasarlanmakta olup, sistemin toplam kapasitansı üzerinde belirleyici bir etkiye sahiptir. Elektrot kalınlığı, çift katman bölgesinden daha büyük olacak şekilde tasarlanmakta olup, sistemin toplam kapasitansı üzerinde belirleyici bir etkiye sahiptir. Elektrot malzemesinin yüksek elektriksel iletkenliğe sahip olması ise, iç direncin azaltılması ve genel cihaz performansının iyileştirilmesi açısından kritik bir faktör olarak öne çıkmaktadır [10].

2.2.2. Psödokapasitörler

Psödokapasitörler, adını Yunanca kökenli “pseudo” sözcüğünden almakta olup, bu terim kapasitif davranışın yalnızca yüzey yük birikimine değil, aynı zamanda elektrokimyasal tepkimelere dayandığını ifade etmektedir. Bu sistemlerde enerji depolama süreci, elektrot yüzeyinde gerçekleşen faradaik redoks reaksiyonları aracılığıyla gerçekleşmekte ve uygulanan akım, doğrudan kapasitans değerini etkilemektedir. Faradaik süreçlerin varlığı, psödokapasitörlerin hem çalışma potansiyel aralığını hem de spesifik kapasitansını önemli ölçüde artırmaktadır.

Elektriksel çift katmanlı kapasitörlerle karşılaştırıldığında, psödokapasitörlerin güç yoğunluğu görece daha düşüktür. Bunun temel nedeni, faradaik yük transfer mekanizmalarının yüzey kontrollü kapasitif süreçlere kıyasla daha yavaş kinetiklere sahip olmasıdır. Elektrot ve elektrolit ara yüzeyinde meydana gelen bu yük aktarımı, psödokapasitörlerin elektrokimyasal performansını belirleyen en kritik unsurlardan biridir. Özellikle redoks reaksiyonlarının tersinirliği ve kinetiği, bu sistemlerin verimliliği üzerinde doğrudan etkili olmaktadır. Psödokapasitif sistemlerde depolanan yük miktarı Q ile ifade edilmekte olup, bu büyüklük kapasitans (C) ve uygulanan potansiyel (V) arasındaki ilişki ile tanımlanmaktadır:

$$Q=C \times V$$

Buna ek olarak, yükün zamana bağlı değişimi dikkate alındığında, sistemden geçen akım (I) aşağıdaki eşitlik ile tanımlanabilir:

$$I=C \times dV/dt$$

Bu eşitlikte yer alan C , elektrot malzemesinin spesifik kapasitansını temsil etmekte olup genellikle Farad/gram ($F \text{ g}^{-1}$) veya Farad/santimetrekare ($F \text{ cm}^{-2}$) birimleriyle ifade edilmektedir. Spesifik kapasitans, psödokapasitörlerin enerji depolama performansının nicel olarak değerlendirilmesinde temel bir parametre olarak kabul edilmektedir [11,12].

2.2.3. Hibrit Kapasitörler

Daha yüksek enerji ve güç performansına ulaşabilmek amacıyla, elektrokimyasal çift katmanlı kapasitörler ile psödokapasitörlerin avantajlarını bir araya getiren hibrit kapasitör sistemleri geliştirilmiştir. Bu sistemler, her iki kapasitör türünün tamamlayıcı özelliklerinden yararlanarak, aynı anda hem yüksek enerji yoğunluğu hem de yüksek güç yoğunluğu sunabilen gelişmiş enerji depolama aygıtları olarak öne çıkmaktadır. Hibrit kapasitörlerde elektrot yapıları genellikle asimetric olarak tasarlanmakta ve farklı elektrokimyasal özelliklere sahip malzemeler birlikte kullanılmaktadır.

Bu yapı içerisinde anot elektrodu çoğunlukla metal oksit veya metal sülfür esaslı malzemelerden oluşturulurken, katot elektrodunda ise yüksek yüzey alanı ve iyi iletkenlik özellikleri nedeniyle karbon bazlı malzemeler tercih edilmektedir. Enerji depolama mekanizması, metal bazlı anot üzerinde gerçekleşen faradaik redoks reaksiyonları ile karbon temelli katot üzerinde meydana gelen kapasitif yük birikimi süreçlerinin birleşimiyle sağlanmaktadır. Bu çift mekanizmalı yapı sayesinde hibrit kapasitörler, EDLC'lerin sağladığı yüksek güç yoğunluğu ile psödokapasitörlerin sunduğu yüksek enerji depolama kapasitesini aynı sistem içerisinde birleştirebilmektedir. Böylece, tek başına EDLC veya psödokapasitörlerin sınırlı kaldığı uygulama alanlarında daha dengeli ve verimli bir performans elde edilmektedir [13].

Diğer kapasitör türleriyle karşılaştırıldığında, hibrit kapasitörlerin geliştirilmesindeki temel hedefler arasında enerji depolama veriminin artırılması, uzun çevrim ömrünün sağlanması ve üretim maliyetlerinin düşürülmesi yer almaktadır. Literatürde yer alan çeşitli çalışmalar, karbon esaslı katot malzemelerinin bazı durumlarda sınırlı performans sergilediğini, buna karşın metal oksit veya metal sülfür bazlı anotların yüksek elektrokimyasal aktivite sunduğunu ortaya koymaktadır. Bu durum, hibrit kapasitör tasarımlarında anot malzemesinin performans üzerindeki belirleyici rolünü açıkça göstermektedir.

Bu kapsamda gerçekleştirilen araştırmalar sonucunda, hibrit kapasitörler yapısal ve çalışma prensiplerine göre üç ana grupta sınıflandırılmaktadır:

1. Asimetrik hibrit kapasitörler,
2. Pil tipi hibrit kapasitörler,
3. Kompozit hibrit kapasitörler.

Bu sınıflandırma, hibrit kapasitörlerin farklı enerji depolama mekanizmalarını daha iyi anlamaya ve uygulama alanlarına uygun sistemlerin tasarlanmasına olanak sağlamaktadır.

2.3. SÜPERKAPASİTÖRLERİN KULLANIM ALANLARI

Teknolojik gelişmelerle birlikte süperkapasitörlerin performans özelliklerinin sürekli olarak iyileştirilmesi, bu enerji depolama sistemlerinin kullanım alanlarının da giderek çeşitlenmesini sağlamıştır. Süperkapasitörlerin hangi uygulamalarda tercih edileceği; sahip oldukları güç yoğunluğu, enerji yoğunluğu, çevrim ömrü ve fiziksel boyut gibi parametrelere doğrudan bağlıdır. Bu özellikler, süperkapasitörlerin avantaj ve sınırlılıklarını belirleyerek kullanım alanlarının şekillenmesinde temel rol oynamaktadır.

Kompakt boyutlara sahip süperkapasitörler, hafif yapıları ve yüksek taşınabilirlikleri sayesinde başta taşınabilir elektronik cihazlar olmak üzere düşük hacimli uygulamalarda yaygın olarak kullanılmaktadır. Orta ölçekli süperkapasitör sistemleri ise özellikle otomotiv sektöründe önemli bir yer tutmaktadır. Bu sistemler, uzun süreli enerji depolamadan ziyade, hızlı şarj-deşarj gerektiren kısa süreli enerji ihtiyaçlarını karşılamak amacıyla tasarlanmıştır. Bu nedenle vinç sistemleri, start-stop teknolojileri ve benzeri mekanik uygulamalarda destekleyici enerji birimleri olarak görev yapmaktadır.

Günümüzde süperkapasitörler; start-stop sistemleri, rejeneratif frenleme mekanizmaları ve hibrit enerji depolama çözümleri gibi alanlarda kritik işlevler üstlenmektedir. Yakın gelecekte ise, özellikle $300 \text{ Wh} \cdot \text{kg}^{-1}$ 'in üzerinde enerji yoğunluğuna ulaşabilen hibrit sistemlerin geliştirilmesiyle birlikte, süperkapasitörlerin enerji teknolojilerinde daha merkezi bir konuma gelmesi beklenmektedir.

Bu bağlamda hibrit süperkapasitörler; tüketici elektroniği, elektrikli ulaşım sistemleri ve şebeke ölçekli enerji depolama uygulamaları gibi geniş bir yelpazede önemli bir potansiyel sunmaktadır [14].

Süperkapasitör performansını belirleyen en kritik unsurlardan biri, elektrot ve elektrolit malzemelerinin geliştirilmesine yönelik çalışmalardır. Karbon bazlı malzemeler, metal oksitler ve iletken polimerlerin yanı sıra; metal-organik iskeletler (MOF) ve kovalent-organik iskeletler (COF) gibi yeni nesil yapıların kullanımı, enerji ve güç yoğunluklarının önemli ölçüde artırılmasına olanak sağlamıştır. Bununla birlikte, sulu, organik ve katı hâl elektrolitlerinin geliştirilmesi sayesinde süperkapasitörlerin kimyasal kararlılığı ve çalışma gerilim aralıkları genişletilmiş, farklı uygulama koşullarına uyum yetenekleri artırılmıştır.

Bu gelişmeler; kimyasal buhar biriktirme (CVD), hidrotermal sentez ve sol-jel gibi ölçeklenebilir üretim teknikleriyle desteklenerek, hibrit süperkapasitörlerin pratik ve endüstriyel uygulamalarda daha etkin bir şekilde kullanılmasını mümkün kılmıştır. Süperkapasitörlerin en önemli kullanım alanlarından biri de yenilenebilir enerji sistemleridir. Güneş ve rüzgâr enerjisi gibi kaynakların doğası gereği değişken güç üretmesi, enerji depolama ve mikro-şebeke sistemlerinde kararlı bir enerji akışının sağlanmasını zorunlu kılmaktadır. Bu noktada süperkapasitörler, ani güç taleplerinin karşılanması, yük dalgalanmalarının dengelenmesi ve sistem kararlılığının artırılması açısından etkili çözümler sunmaktadır.

Süperkapasitör teknolojilerinin son yıllarda kaydettiği gelişmeler, bu enerji depolama sistemlerinin kullanım alanlarının giderek çeşitlenmesini ve yaygınlaşmasını sağlamıştır. Süperkapasitörlerin hangi uygulamalarda tercih edileceği; sahip oldukları güç yoğunluğu, enerji yoğunluğu, çevrim ömrü ve fiziksel boyut gibi temel parametreler doğrultusunda belirlenmektedir. Bu sistemlerin sunduğu avantajlar ve mevcut sınırlılıklar, kullanım senaryosuna bağlı olarak farklı düzeylerde önem kazanmaktadır.

Fiziksel boyutları küçük olan süperkapasitörler, yüksek taşınabilirlikleri ve kompakt yapıları sayesinde başta taşınabilir elektronik cihazlar olmak üzere düşük güç gereksinimli uygulamalarda yaygın şekilde kullanılmaktadır. Orta ölçekli süperkapasitör sistemleri ise özellikle otomotiv sektöründe öne çıkmakta; bu sistemler uzun süreli enerji depolamaktan ziyade, kısa süreli ancak yüksek güç gerektiren şarj-deşarj süreçleri için tasarlanmaktadır.

Bu kapsamda süperkapasitörler; araçlarda, vinç sistemlerinde ve benzeri mekanik uygulamalarda ani enerji desteği sağlayan yardımcı bileşenler olarak görev almaktadır. Güncel uygulamalarda süperkapasitörler, özellikle start–stop sistemleri, rejeneratif frenleme mekanizmaları ve hibrit enerji depolama sistemleri içerisinde kritik bir rol üstlenmektedir. Yakın gelecekte ise, $300 \text{ Wh} \cdot \text{kg}^{-1}$ 'in üzerinde güç yoğunluğu sunabilen hibrit yapıların geliştirilmesiyle birlikte, süperkapasitörlerin enerji teknolojilerinde daha merkezi bir konuma ulaşması beklenmektedir. Günümüzde hibrit süperkapasitör sistemleri; tüketici elektroniği, elektrikli araçlar ve şebeke ölçekli enerji depolama uygulamaları gibi geniş bir yelpazede önemli bir potansiyel sergilemektedir. Bu sistemlerin performansını belirleyen temel unsurlardan biri, elektrot ve elektrolit malzemelerinin özellikleri ve aralarındaki etkileşimdir.

Özellikle karbon bazlı, metal oksit temelli ve iletken polimer içeren elektrotların yanı sıra; metal-organik iskeletler (MOF) ve kovalent-organik iskeletler (COF) gibi yeni nesil yapılar, süperkapasitörlerin enerji ve güç yoğunluklarının artırılmasında önemli katkılar sağlamaktadır. Buna ek olarak, sulu, organik ve katı hâl elektrolitlerin geliştirilmesi sayesinde kimyasal kararlılık ve çalışma gerilim aralıkları genişletilmiş, farklı uygulama koşullarına uyum sağlanabilmiştir. Bu ilerlemeler, CVD, hidrotermal sentez ve sol-jel gibi ölçeklenebilir üretim teknikleri ile desteklenerek hibrit süperkapasitörlerin pratik uygulamalarda daha etkin biçimde kullanılmasına olanak tanımaktadır.

Süperkapasitörlerin öne çıkan kullanım alanlarından biri de yenilenebilir enerji sistemleridir. Özellikle güneş ve rüzgâr enerjisi kaynaklarının doğası gereği değişken güç üretimi gerçekleştirmesi, enerji depolama sistemlerinin mikro-şebekelerde ve enerji yönetim altyapılarında dengeleyici bir rol üstlenmesini zorunlu kılmaktadır. Bu noktada süperkapasitörler; yük dalgalanmalarının sönümlenmesi, ani güç taleplerinin karşılanması ve sistem kararlılığının artırılması gibi işlevler açısından etkili çözümler sunmaktadır.

Benzer şekilde, akıllı cihazlar ve taşınabilir elektronik sistemlerde süperkapasitörler, hızlı şarj–deşarj kabiliyetleri sayesinde kısa süreli enerji gereksinimlerini karşılayarak enerji yönetiminde tamamlayıcı bir rol oynamaktadır. Fotovoltaik (PV) sistemlerle süperkapasitörlerin entegrasyonu, sistem güvenilirliği ve verimliliği açısından önemli avantajlar sağlamaktadır.

Literatürde, seri ve paralel süperkapasitör konfigürasyonları ile gelişmiş kontrol algoritmalarının, özellikle irradyans değişimlerinden kaynaklanan güç dalgalanmalarının azaltılmasında etkili olduğu rapor edilmiştir.

Elektrikli araç uygulamalarında kullanılan Batarya–Süperkapasitör Hibrit Enerji Depolama Sistemleri (HESS) ise bu iki teknolojinin tamamlayıcı özelliklerinden faydalanmaktadır. Süperkapasitörler, yüksek güç yoğunlukları sayesinde hızlanma, ani ivmelenme ve rejeneratif frenleme gibi süreçlerde devreye girerken; bataryalar uzun süreli enerji depolama görevini üstlenmektedir. Bu yaklaşım, bataryanın aşırı yüklenmesini önleyerek sistem ömrünün uzatılmasına ve genel enerji verimliliğinin artırılmasına katkı sağlamaktadır [15-18].

Literatürde, geçiş metali sülfürleri yüksek teorik kapasiteleri ve hızlı redoks reaksiyonları sayesinde süperkapasitör elektrot malzemeleri arasında önemli bir yer edinmiştir [19,20]. Nikel sülfür (NiS) yapıları, çoklu oksidasyon basamakları sayesinde belirgin psödokapasitif davranış sergilemekte ve iyi elektriksel iletkenlikleri sayesinde hızlı yük–deşarj süreçlerine olanak tanımaktadır. Ancak, tek başına NiS yapılarının yapısal kararlılığının sınırlı olması uzun çevrim performansını olumsuz etkileyebilmektedir [21].

Kobalt sülfür (CoS) ise yüksek redoks aktivitesi ve yapısal dayanıklılığı ile dikkat çekmekte olup, elektrotların çevrim kararlılığını artırıcı bir rol üstlenmektedir [22]. Bu doğrultuda, NiCoS bimetallik sülfür yapıları, her iki metalin sinerjik etkisi sayesinde daha fazla elektrokimyasal aktif merkez sunmakta, iyon difüzyonunu kolaylaştırmakta ve elektriksel iletkenliği artırmaktadır [23]. Literatürde yapılan çalışmalar, NiCoS tabanlı elektrotların hem spesifik kapasitans hem de çevrim ömrü açısından tek metal içeren sülfür yapılara kıyasla üstün performans sergilediğini göstermektedir [24]. Bu özellikler, NiCoS yapılarını süperkapasitör uygulamaları için oldukça umut verici elektrot malzemeleri hâline getirmektedir.

3. KULLANILAN YÖNTEMLER

3.1. ELEKTROBİRİKTİRME İLE ELEKTROTLARIN SENTEZİ

Bu çalışmada, nikel (Ni) ve kobalt (Co) iyonları içeren elektrolit çözeltilerinden elektrokimyasal biriktirme yöntemi kullanılarak NiS ve $\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x}\text{S}$ bileşikleri sentezlenmiştir. Sentez işlemleri, döngüsel voltametri (CV) tekniği esas alınarak gerçekleştirilmiş olup, kükürt kaynağı olarak tiyoüre (thiourea) kullanılmıştır. Elektrokimyasal sentez süreci boyunca, çözelti bileşimi ve uygulanan potansiyel aralıkları kontrol edilerek farklı Ni/Co oranlarına sahip elektrotların elde edilmesi hedeflenmiştir. Sentezlenen elektrotların elektrokimyasal performanslarının değerlendirilmesi amacıyla döngüsel voltametri (CV), galvanostatik şarj-deşarj (GCD) ve elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Bu ölçümler sayesinde elektrotların belirlenen potansiyel aralıklarındaki kararlılıkları ayrıntılı olarak incelenmiştir. Elde edilen elektrokimyasal veriler doğrultusunda, elektrot malzemelerinin kapasitif ve batarya tipi davranışları karşılaştırmalı olarak değerlendirilmiştir. NiS ve NiCoS elektrotları, elektrokimyasal biriktirme (katodik elektrodepozisyon) yöntemi kullanılarak hazırlanmıştır. Elektrot sentezi için elektrolit çözeltileri, uygun derişimlerde Ni^{2+} ve Co^{2+} iyonları içerecek şekilde hazırlanmış, kükürt kaynağı olarak ise tiyoüre ($\text{CH}_4 \text{ N}_2 \text{ S}$) kullanılmıştır. Tiyoüre, elektrokimyasal indirgenme sırasında sülfür iyonu (S^{2-}) sağlayarak metal sülfür oluşumuna katkıda bulunmuştur.

Bu çalışmada kullanılan tüm reaktifler, analitik saflıkta olup güvenilir ticari tedarikçilerden temin edilmiştir ve deneysel süreç boyunca herhangi bir ek saflaştırma işlemine tabi tutulmadan doğrudan kullanılmıştır. Metal iyonu içeren başlangıç çözeltileri, 0,1 M derişimde Nikel(II) klorür (NiCl_2) ve 0,1 M Kobalt(II) asetat tetrahidrat ($\text{Co}(\text{CH}_3 \text{ COO})_2 \cdot 4\text{H}_2 \text{ O}$) kullanılarak hazırlanmıştır.

Tablo 2.2. Ni-Co Sülfür Elektrot Kompozisyonları

<u>Formülasyon</u>	0,1 M NiCl₂(mL)	0,1 M Co(CH₃COO)₂·2H₂O(mL)	0,5 M CH₄ N₂ S(mL)
10:0 - NiS	10	-	10
9:1 - Ni _{0,9} Co _{0,1} S	9	1	10
8:2 - Ni _{0,8} Co _{0,2} S	8	2	10
7:3 - Ni _{0,7} Co _{0,3} S	7	3	10

Deneysel tasarım doğrultusunda, nikel ve kobalt iyonlarının molar oranları Ni:Co = 9:1, 8:2 ve 7:3 olacak şekilde belirlenmiş ve bu oranlar, ilgili metal tuzu çözeltilerinin hesaplanan hacimlerde birleştirilmesiyle elde edilmiştir. Seçilen bu farklı bileşim oranları, oluşan sülfür yapıların elektrokimyasal performansları ve yapısal kararlılıkları üzerindeki etkilerin sistematik olarak incelenebilmesi amacıyla tercih edilmiştir.

Sentez aşamasında, hem kükürt kaynağı olarak görev yapması hem de metal iyonlarının kontrollü biçimde kompleksleşmesini sağlamak amacıyla thioüre (CH₄ N₂ S) kullanılmıştır.

Thioürenin reaksiyon ortamında metal iyonlarını kademeli olarak serbest bırakması, çekirdeklenme ve kristal büyüme süreçlerinin düzenlenmesine katkı sağlamış; bu durum daha homojen morfolojiye sahip yapıların elde edilmesini mümkün kılmıştır.

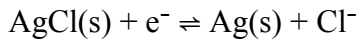
Reaksiyon ortamının bazik karakterinin sağlanması ve pH kontrolünün yapılabilmesi amacıyla potasyum hidroksit (KOH) ilave edilmiştir. pH değeri, metal iyonlarının çökeltme davranışını ve sentezlenen yapıların kararlılığını optimize etmek üzere yaklaşık 9–11 aralığında tutulmuştur. Tüm çözeltiler, yüksek saflıkta deiyonize su (18.2 MΩ·cm) kullanılarak hazırlanmış ve deneysel çalışmalar kontrollü laboratuvar koşulları altında gerçekleştirilmiştir.

Gerçekleştirilen elektrokimyasal analizler sonucunda, sentezlenen elektrot malzemelerinin batarya tipi süperkapasitör uygulamalarında elektrot materyali olarak kullanılabilirliği ayrıntılı biçimde araştırılmıştır. Performans karşılaştırmalarının sağlıklı şekilde yapılabilmesi amacıyla elektrotlar üç elektrotlu hücre konfigürasyonlarında test edilmiştir.

Üç elektrotlu sistemde elektrokimyasal olarak briketirilmiş sülfürlü yapılar katot, Pt elektrot anot ve Ag/AgCl elektrot da referans elektrot olarak kullanılmıştır. Elektrokimyasal testler sırasında 1 M KOH elektrolit olarak kullanılmıştır. Bu çalışmada gerçekleştirilen tüm elektrokimyasal ölçümler, üç elektrotlu hücre konfigürasyonu kullanılarak yürütülmüştür. Deneysel düzende, sentezlenen aktif malzemeler çalışma elektrodu olarak değerlendirilmiş; platin tel karşı elektrot görevini üstlenmiş ve gümüş/gümüş klorür (Ag/AgCl) elektrodu ise referans elektrot olarak kullanılmıştır. Bu konfigürasyon, elektrokimyasal süreçlerin güvenilir ve tekrarlanabilir biçimde incelenmesine olanak sağlamaktadır.

Referans elektrotlar, uygulanan potansiyelin sabit bir referans noktasına göre ölçülmesini mümkün kılarak elektrokimyasal analizlerin doğruluğunu belirleyen temel bileşenler arasında yer almaktadır. Bu bağlamda Ag/AgCl referans elektrot, uzun süreli potansiyel kararlılığı ve yüksek ölçüm tekrarlanabilirliği nedeniyle elektrokimyasal çalışmalarda yaygın olarak tercih edilmektedir [26].

Ag/AgCl referans elektrodun çalışma prensibi, gümüş tel yüzeyinde bulunan gümüş klorür tabakası ile çözelti ortamındaki klorür iyonları arasında kurulan dengeye dayanmaktadır. Elektrot potansiyeli, aşağıda verilen yarı hücre reaksiyonu ile tanımlanmaktadır:



Bu elektrokimyasal denge, ortamda mevcut klorür iyonu aktivitesine bağlı olarak elektrot potansiyelinin sabitletlenmesini sağlamakta ve böylece ölçümlerde güvenilir bir referans değeri sunmaktadır [27].

Doymuş KCl elektroliti içeren Ag/AgCl referans elektrotların potansiyeli, 25 °C sıcaklıkta yaklaşık +0.197 V (standart hidrojen elektroduna göre) olarak kabul edilmektedir. Literatürde standart bir referans potansiyeli olarak tanımlanan bu değer, farklı çalışmalar arasında potansiyel sonuçlarının doğru ve karşılaştırılabilir biçimde raporlanmasına olanak tanımaktadır [28].

Buna ek olarak, Ag/AgCl referans elektrotlar, cıva içeren kalomel elektrotlara kıyasla çevresel ve toksikolojik açıdan daha güvenli bir alternatif sunmaları nedeniyle modern elektrokimyasal uygulamalarda yaygın şekilde kullanılmaktadır [29]. Bu çalışma kapsamında elde edilen tüm elektrokimyasal veriler, Ag/AgCl referans elektrota göre ifade edilmiş ve raporlanmıştır.

3.2. ELEKTROTLARIN, DÖNGÜSEL VOLTAMETRİ EĞRİLERİ

Döngüsel voltametri (CV), potansiyelin zamanla kontrollü olarak değiştirilmesine dayanan ve doğrusal tarama voltametrisi (LSV) ile benzer bir ölçüm mantığına sahip olan elektrokimyasal bir analiz yöntemidir. Ancak CV tekniğini LSV'den ayıran temel unsur, uygulanan potansiyelin yalnızca tek yönde değil, ileri ve geri yönlü olarak taranmasıdır. CV deneylerinde, potansiyel belirlenen bir başlangıç değerinden üst sınıra kadar doğrusal biçimde artırılmakta, ardından ters yönde taranarak sistem başlangıç potansiyeline geri döndürülmektedir. Bu çevrimsel işlem, elektrokimyasal sistem kararlı bir duruma ulaşınca kadar tekrarlanmaktadır.

Uygulanan potansiyel değişimine karşılık ölçülen akım değerleri kaydedilerek, elektrot yüzeyinde gerçekleşen redoks süreçlerini yansıtan akım-potansiyel grafikleri (voltamogramlar) elde edilmektedir. Döngüsel voltametri ölçümleri çoğunlukla üç elektrotlu bir düzenekte gerçekleştirilir. Bu sistem; elektrokimyasal reaksiyonların gerçekleştiği çalışma elektrodu, potansiyeli sabit kabul edilen referans elektrot ve devreyi tamamlayan karşıt (yardımcı) elektrottan oluşmaktadır.

Referans elektrot kullanımı sayesinde, çalışma elektrodunun potansiyeli yüksek hassasiyetle kontrol edilebilmektedir. CV tekniği, deneysel kurulumunun görece basit olması ve elektrot malzemeleri hakkında kapsamlı bilgi sunması nedeniyle hem akademik araştırmalarda hem de endüstriyel uygulamalarda yaygın olarak tercih edilmektedir. Bu yöntem; elektrot reaksiyonlarının kinetiğini, redoks süreçlerinin tersinirliğini, yük transfer mekanizmalarını ve yüzey elektrokimyasal aktifliğini değerlendirmede önemli avantajlar sağlamaktadır.

Döngüsel voltametri ve doğrusal tarama voltametrisi, elektrokimyasal reaksiyon mekanizmalarının incelenmesinde sıklıkla kullanılan iki temel teknik olmakla birlikte, sağladıkları bilgi derinliği bakımından farklılık göstermektedir. LSV yönteminde potansiyel yalnızca başlangıçtan son değere kadar tek yönlü olarak taranırken, CV’de potansiyelin çift yönlü olarak uygulanması, sistemin hem oksidasyon hem de indirgenme davranışlarının aynı deney içerisinde gözlemlenmesine olanak tanımaktadır. Bu özellik, CV yöntemini redoks reaksiyonlarının tersinirlik derecesi, difüzyon kontrollü süreçler ve elektrokimyasal kinetik parametrelerin ayrıntılı biçimde analiz edilmesinde daha güçlü bir araç haline getirmektedir [28].

Teorik açıdan değerlendirildiğinde, destek elektroliti içermeyen çözeltiler, ince film elektrotlar veya yarı geçirgen zar yapılarının incelenmesinde LSV yönteminin sınırlı doğruluk sunduğu bilinmektedir. Bu tür sistemlerde, CV’nin sağladığı ileri–geri potansiyel taraması sayesinde elektrokimyasal çift katman oluşumu, yük dağılımı ve tarama hızının reaksiyon davranışı üzerindeki etkileri daha net bir biçimde ortaya konabilmektedir [29]. Bununla birlikte, potansiyel tarama hızı, elektrot yüzey özellikleri ve referans elektrodun kararlılığı gibi deneysel parametrelerin ölçüm sonuçları üzerindeki etkisi oldukça belirgindir ve bu durum CV deneylerinin dikkatli biçimde optimize edilmesini zorunlu kılmaktadır.

Sonuç olarak, döngüsel voltametri; doğrusal tarama voltametrisine kıyasla daha kapsamlı mekanistik bilgi sağlayan, yüksek tekrarlanabilirliğe sahip ve elektrokimyasal sistemlerin ayrıntılı olarak incelenmesine olanak tanıyan güçlü bir karakterizasyon tekniği olarak öne çıkmaktadır. Sentezlenen NiS ve NiCoS elektrotlarının elektrokimyasal performanslarının değerlendirilmesinde döngüsel voltametri (CV) ölçümleri kullanılmıştır. CV eğrilerinden elde edilen akım–potansiyel verileri kullanılarak elektrotların spesifik kapasitans değerleri hesaplanmıştır. Spesifik kapasitans (Cs), aşağıdaki eşitlik yardımıyla belirlenmiştir:

$$Cs = 1/m \Delta V \int I(V) \times dV$$

Bu eşitlikte;

Cs: spesifik kapasitans ($F g^{-1}$),

m: aktif elektrot malzemesinin kütlesi (g),

ΔV : potansiyel penceresi (V),

v: tarama hızı ($V s^{-1}$),

I(V): potansiyel fonksiyonu olarak ölçülen akım (A) değerini ifade etmektedir.

CV eğrilerinin altında kalan alanın integrali alınarak hesaplanan spesifik kapasitans değerleri, farklı tarama hızlarında elektrotların elektrokimyasal davranışlarını karşılaştırmak amacıyla kullanılmıştır. Bu yöntem, elektrotların iyon difüzyon kinetiği ve yüzey kontrollü redoks reaksiyonlarının değerlendirilmesinde yaygın olarak tercih edilmektedir.

3.2.1. NiS Elektrotlarının Elektrokimyasal Performansı

NiS elektrotlarının elektrokimyasal yük depolama davranışı, $10\text{--}100\text{ mV s}^{-1}$ aralığında değişen tarama hızlarında gerçekleştirilen döngüsel voltametri (CV) ölçümleriyle ayrıntılı olarak incelenmiştir. Elde edilen voltamogramlar, tarama hızının artmasıyla birlikte akım yanıtının belirgin biçimde yükseldiğini ortaya koymuştur.

Bu durum, elektrot yüzeyinde gerçekleşen elektrokimyasal süreçlerin kinetik olarak etkin olduğunu ve yük depolama mekanizmasının tarama hızına duyarlı bir karakter sergilediğini göstermektedir.

CV eğrilerinin genel geometrisinin farklı tarama hızlarında büyük ölçüde korunması, $Ni_{1.0}Co_{0.0}$ elektrotlarının elektrokimyasal olarak kararlı bir davranış sergilediğini ve yapısal bütünlüğünü ölçüm koşulları altında muhafaza ettiğini işaret etmektedir. Akım yoğunluğundaki artışa rağmen eğri şekillerinin bozulmaması, elektrot–elektrolit arayüzeyinde yük transfer süreçlerinin tekrarlanabilir ve güvenilir olduğunu göstermektedir.

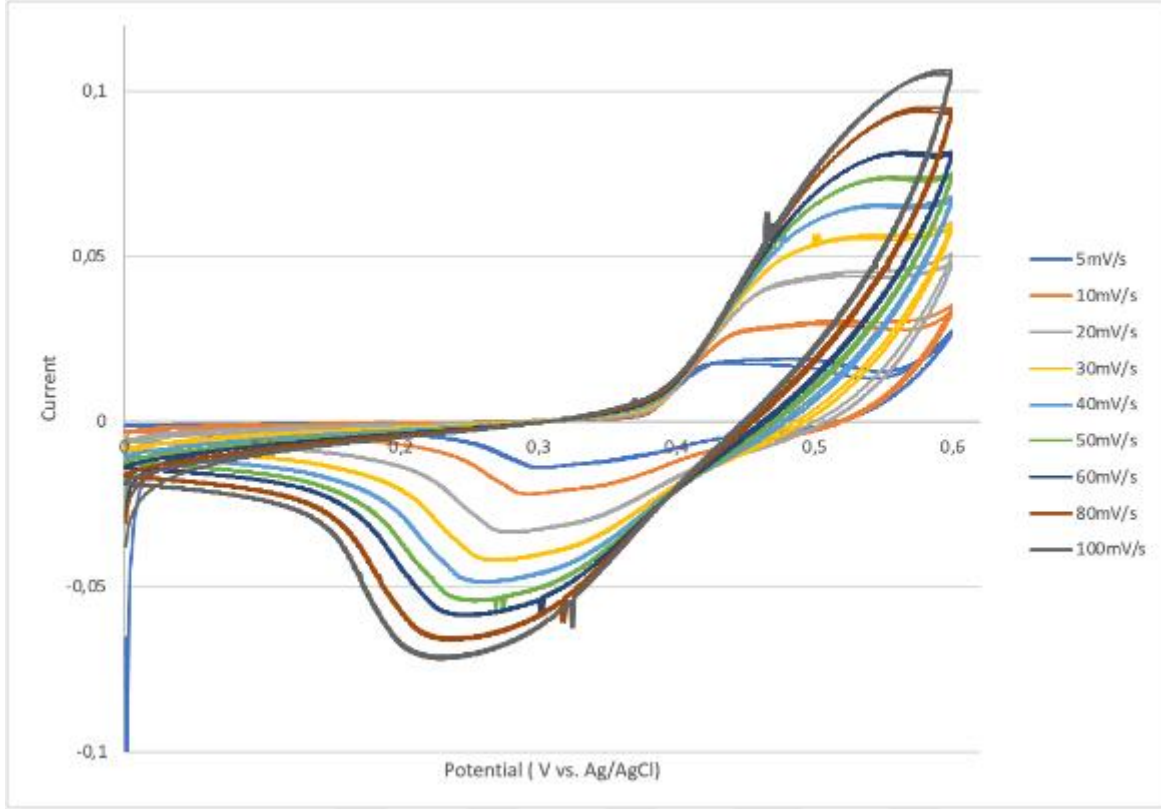
Elde edilen CV profillerinde gözlemlenen belirgin redoks tepe noktaları, enerji depolama mekanizmasının yalnızca elektriksel çift tabaka oluşumuna dayanmadığını; aynı zamanda Ni^{2+}/Ni^{3+} redoks çiftine bağlı faradaik süreçlerin önemli katkı sunduğunu ortaya koymaktadır. Bu bulgu, saf nikel elektrotların psödokapasitif karakter taşıdığını ve yük depolama mekanizmasının büyük ölçüde yüzey kontrollü redoks reaksiyonları tarafından desteklendiğini göstermektedir.

Tarama hızının artmasıyla birlikte redoks tepe potansiyellerinde gözlenen sınırlı potansiyel kaymaları, iyon difüzyonuna bağlı kinetik kısıtlamalar ve elektrot polarizasyonu ile ilişkilendirilebilir. Bununla birlikte, söz konusu kaymaların düşük seviyede kalması, $Ni_{1.0}Co_{0.0}$ elektrotlarının yüksek tarama hızlarında dahi elektrokimyasal performansını büyük ölçüde koruyabildiğini ve hızlı şarj-deşarj koşullarına uygun bir davranış sergilediğini göstermektedir.

Ni-Co esaslı elektrotların elektrokimyasal performanslarının karşılaştırmalı olarak değerlendirilmesi amacıyla gerçekleştirilen tüm döngüsel voltametri ölçümleri, üç elektrotlu hücre konfigürasyonu kullanılarak 1 M KOH elektroliti içerisinde ve oda sıcaklığında yürütülmüştür. Bu sistemde sentezlenen elektrotlar çalışma elektrodu olarak kullanılırken, platin tel karşı elektrot ve Ag/AgCl elektrodu referans elektrot görevini üstlenmiştir. Ölçülen tüm potansiyel değerleri Ag/AgCl referans elektrota göre raporlanmıştır.

CV deneyleri, -1.5 V ile $+0.2$ V (vs. Ag/AgCl) potansiyel aralığında ve 5, 10, 20, 40, 60, 80 ve 100 mV s^{-1} tarama hızlarında gerçekleştirilmiştir. Çalışma kapsamında, Ni:Co = 10:0, 9:1, 8:2 ve 7:3 molar oranlarına sahip elektrotların elektrokimyasal yanıtları sistematik olarak karşılaştırılmış; kobalt katkısının yük depolama davranışı, redoks aktivitesi ve kinetik özellikler üzerindeki etkileri ayrıntılı biçimde analiz edilmiştir.

1 mol/litre Ni^{2+} çözeltisi ve 1 mol/litre tiyoüre başlangıç çözeltileri kullanılarak hazırlanmış NiS elektrodun farklı hızlardaki döngüsel voltametri eğrileri Şekil 1'de verilmiştir.



Şekil 1. NiS elektrodun 0 ile 0.6 V potansiyel aralığında ve 5–100 mV s⁻¹ tarama hızlarında ölçülen döngüsel voltametri (CV) eğrileri

NiS elektrodunelektrokimyasal yük depolama davranışı, 5 ile 100 mV s⁻¹ aralığında değişen tarama hızlarında gerçekleştirilen döngüsel voltametri (CV) ölçümleriyle ayrıntılı olarak incelenmiştir. Elde edilen voltamogramlar, tarama hızının artmasıyla birlikte akım yanıtının belirgin biçimde yükseldiğini ortaya koymuştur. Bu durum, elektrot yüzeyinde gerçekleşen elektrokimyasal süreçlerin kinetik olarak etkin olduğunu ve yük depolama mekanizmasının tarama hızına duyarlı bir karakter sergilediğini göstermektedir.

CV eğrilerinin genel geometrisinin farklı tarama hızlarında büyük ölçüde korunması, NiS elektrotlarının elektrokimyasal olarak kararlı bir davranış sergilediğini ve yapısal bütünlüğünü ölçüm koşulları altında muhafaza ettiğini işaret etmektedir.

Akım yoğunluğundaki artışa rağmen eğri şekillerinin bozulmaması, elektrot–elektrolit arayüzeyinde yük transfer süreçlerinin tekrarlanabilir ve güvenilir olduğunu göstermektedir. Elde edilen CV profillerinde gözlemlenen belirgin redoks tepe noktaları, enerji depolama mekanizmasının yalnızca elektriksel çift tabaka oluşumuna dayanmadığını; aynı zamanda $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{3+}$ redoks çiftine bağlı faradaik süreçlerin önemli katkı sunduğunu ortaya koymaktadır. Bu bulgu, saf nikel sülfür elektrodun psödokapasitif karakter taşıdığını ve yük depolama mekanizmasının büyük ölçüde yüzey kontrollü redoks reaksiyonları tarafından desteklendiğini göstermektedir.

Tarama hızının artmasıyla birlikte redoks tepe potansiyellerinde gözlenen sınırlı potansiyel kaymaları, iyon difüzyonuna bağlı kinetik kısıtlamalar ve elektrot polarizasyonu ile ilişkilendirilebilir. Bununla birlikte, söz konusu kaymaların düşük seviyede kalması, NiS elektrotlarının yüksek tarama hızlarında dahi elektrokimyasal performansını büyük ölçüde koruyabildiğini ve hızlı şarj–deşarj koşullarına uygun bir davranış sergilediğini göstermektedir.

Farklı tarama hızlarında elde edilen anodik ve katodik pik potansiyelleri ile pik akımları Tablo 3.1’de sunulmuştur. Tarama hızının artmasıyla birlikte anodik ve katodik pik akımlarının düzenli bir şekilde arttığı gözlenmiştir. Bu durum, elektrot yüzeyinde gerçekleşen redoks reaksiyonlarının yüzey kontrollü psödokapasitif bir karakter sergilediğini göstermektedir.

Tablo 3.1.Farklı tarama hızlarında NiS elektrotuna ait CV eğrilerinden elde edilen anodik ve katodik pik potansiyel ve akım değerleri

Tarama Hızı	Anodik Pik Potansiyel (Volt)	Anodik Pik Akımı (Amper)	Katodik Pik Potansiyel (Volt)	Katodik Pik Akımı (Amper)
5	0,021	0,027	0,3	-0,149
10	0,037	0,035	0,29	-0,022
20	0,046	0,051	0,28	-0,033
30	0,058	0,06	0,27	-0,042
40	0,062	0,068	0,26	-0,048
50	0,078	0,075	0,27	-0,058
60	0,081	0,081	0,3	-0,059
80	0,912	0,095	0,24	-0,066
100	0,115	0,106	0,23	-0,071

Buna karşılık, katodik pik potansiyellerinde tarama hızı arttıkça gözlenen küçük kaymalar, iyon difüzyonuna bağlı kutuplaşma etkilerinin varlığına işaret etmektedir. Bu sonuçlar, Ni-Co-S tabanlı elektrot yapısının hızlı yük-boşaltma süreçlerine uygun olduğunu ve yüksek elektrokimyasal kararlılık sergilediğini ortaya koymaktadır.

Tablo 3.2.Farklı tarama hızlarında NiS elektrotuna ait CV eğrilerinden elde edilen kapasitans değerleri

Tarama Hızı	Kapasitans (Farad / gram)
5	692,7
10	286,9
20	204
40	169,8
50	121,4
60	74,7
80	27,6
100	0,2

Düşük tarama hızlarında (5–20 mV s^{-1}), elektrot–elektrolit arayüzünde iyonların difüzyonuna yeterli süre tanındığından, redoks reaksiyonları daha etkin gerçekleşmekte ve buna bağlı olarak yüksek özgül kapasitans değerleri elde edilmektedir. Özellikle 5 mV s^{-1} tarama hızında elde edilen 692.7 F g^{-1} değeri, elektrot malzemesinin yüksek psödokapasitif aktiviteye sahip olduğunu göstermektedir.

Tarama hızı arttıkça ($\geq 40 \text{ mV s}^{-1}$), iyonların aktif yüzeylere nüfuz etme süresi kısalmakta ve sadece elektrot yüzeyine yakın bölgelerde gerçekleşen yüzeysel reaksiyonlar baskın hale gelmektedir. Bu durum, kapasitans değerlerinde belirgin bir düşüşe neden olmaktadır. 100 mV s^{-1} tarama hızında kapasitansın 0.2 F g^{-1} gibi oldukça düşük bir değere gerilemesi, sistemin kinetik sınırlamalara girdiğini göstermektedir.

Bu eğilim, Ni–Co–S tabanlı psödokapasitif elektrotlar için literatürde rapor edilen sonuçlarla uyumludur ve iyon difüzyon kontrollü bir şarj depolama mekanizmasına işaret etmektedir.

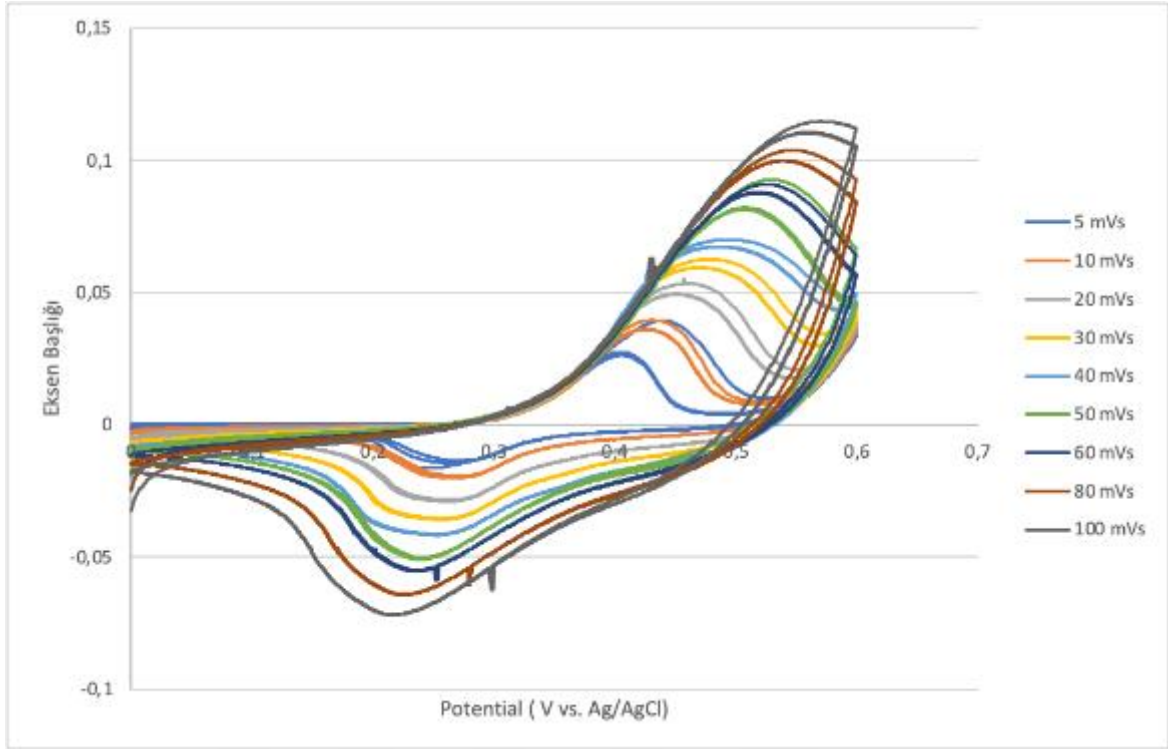
3.2.2. Ni_{0,9}Co_{0,1}S Elektrotlarının Elektrokimyasal Performansı

0,9 mol/litre Ni²⁺ çözeltisi, AA mol/litre Co²⁺ ve 0,1 mol/litre tiyoüre başlangıç çözeltileri kullanılarak hazırlanmış Co_{0,1}Ni_{0,9}S elektrodun farklı hızlardaki döngüsel voltametri eğrileri Şekil 2’de verilmiştir.

Ni_{0,9}Co_{0,1}S bileşimine sahip elektrodun elektrokimyasal davranışı, farklı potansiyel tarama hızlarında gerçekleştirilen döngüsel voltametri (CV) ölçümleri ile değerlendirilmiş ve elde edilen eğriler Şekil 2’de sunulmuştur. Tarama hızındaki artışa rağmen CV eğrilerinin genel geometrisinin korunması, elektrot yapısının elektrokimyasal açıdan tersinir süreçlere elverişli olduğunu ve yapısal bütünlüğünü koruduğunu göstermektedir. Bu durum, Ni_{0,9}Co_{0,1}S elektrodun tekrarlanan şarj–deşarj çevrimleri sırasında kararlı bir elektrokimyasal performans sergilediğine işaret etmektedir.

Tarama hızının artırılmasıyla birlikte akım yoğunluğunda gözlenen düzenli yükseliş, elektrot yüzeyinin elektrolit iyonları ile etkin bir etkileşim içinde olduğunu ve hızlı yük transferine olanak tanıyan uygun bir kinetik yapı sunduğunu ortaya koymaktadır. Bu davranış, iyonların elektrot yüzeyine kısa sürede ulaşabildiğini ve elektrokimyasal reaksiyonların büyük ölçüde yüzey kontrollü mekanizmalarla gerçekleştiğini düşündürmektedir.

CV profillerinde belirgin şekilde gözlenen oksidasyon ve indirgenme özellikleri, enerji depolama sürecinin yalnızca elektriksel çift tabaka oluşumuna dayanmadığını; bunun yanı sıra Ni²⁺/Ni³⁺ ve Co²⁺/Co³⁺ redoks çiftine bağlı faradaik reaksiyonların da önemli katkı sağladığını göstermektedir. Elektrot yapısında kobaltın düşük oranda bulunması nedeniyle, redoks süreçlerinin ağırlıklı olarak nikel merkezli olduğu, kobalt katkısının ise elektrot matrisinin elektrokimyasal aktivitesini ve yapısal düzenini destekleyici bir rol üstlendiği değerlendirilmektedir. Bu sinerjik etki, Ni_{0,9}Co_{0,1}S elektrotlarının batarya tipi süperkapasitör uygulamaları için uygun bir psödokapasitif davranış sergilemesine katkı sağlamaktadır.



Şekil 2. $\text{Ni}_{0.9}\text{Co}_{0.1}$ elektrodunun, 1 M KOH ortamında farklı tarama hızlarında (5–100 mV s^{-1}) sergilediği biriktirme davranışına ait döngüsel voltametri (CV) eğrileri.

NiS (10:0) ve $\text{Ni}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{S}$ (9:1) kompozisyonuna sahip elektrotların farklı tarama hızlarında elde edilen döngüsel voltametri yanıtları karşılaştırıldığında, her iki sistemin de artan tarama hızlarına uyum sağlayabilen, tekrarlanabilir ve kararlı bir elektrokimyasal davranış sergilediği görülmektedir. Bununla birlikte, $\text{Ni}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{S}$ elektrotlarının tüm tarama hızları boyunca daha yüksek akım yoğunlukları üretmesi ve CV eğrilerinin daha geniş alanlara sahip olması, bu elektrotların daha yüksek yük depolama kapasitesine işaret etmektedir.

Gözlenen bu iyileşmenin, düşük oranlı kobalt ilavesinin elektrot yüzeyinde elektrokimyasal olarak aktif merkezlerin oluşumunu teşvik etmesi ve faradaik reaksiyonlara katkı sağlamasıyla ilişkili olduğu değerlendirilmektedir. Ayrıca, $\text{Ni}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{S}$ elektrotlarında CV eğrilerinin tarama hızı arttıkça şekil bütünlüğünü daha iyi koruması, kobalt katkısının elektrot yapısının elektrokimyasal stabilitesini ve tersinirliğini artırdığını göstermektedir.

Bu bulgular, Ni–Co tabanlı elektrot sistemlerinde sınırlı miktarda Co katkısının, hem psödokapasitif davranışı güçlendirdiğini hem de genel elektrokimyasal performansı olumlu yönde etkilediğini ortaya koymaktadır.

Tablo 3.3.Farklı tarama hızlarında Ni_{0,9}Co_{0,1}S elektrotuna ait CV eğrilerinden elde edilen anodik ve katodik pik potansiyel ve akım değerleri

Tarama Hızı	Anodik Pik Potansiyel (Volt)	Anodik Akımı (Amper)	Katodik Pik Potansiyel (Volt)	Katodik Akımı (Amper)
5	0,44	0,039	0,266	-0,016
10	0,451	0,04	0,263	-0,02
20	0,457	0,055	0,259	-0,029
30	0,478	0,063	0,256	-0,036
40	0,494	0,07	0,253	-0,042
50	0,53	0,093	0,239	-0,051
60	0,526	0,091	0,253	-0,059
80	0,547	0,104	0,226	-0,064
100	0,571	0,115	0,215	-0,072

Tablo 3.3’de, farklı tarama hızlarında elde edilen anodik ve katodik pik potansiyellerinin değişimi gösterilmektedir. Tarama hızının 5 mV s⁻¹’den 100 mV s⁻¹’ye yükselmesiyle: Anodik pik potansiyeli 0.440 V’dan 0.571 V’a yükselmiş, katodik pik potansiyeli ise 0.244 V’tan 0.215 V’a düşmüştür.

Bu durum, artan tarama hızında elektrot–elektrolit arayüzünde oluşan kinetik sınırlamaların ve polarizasyon etkilerinin arttığını göstermektedir. Anodik ve katodik pik potansiyelleri arasındaki farkın (ΔE_p) 0.196 V’tan 0.356 V’a yükselmesi, sistemin tam tersinir olmadığını, ancak yarı tersinir (quasi-reversible) bir karakter sergilediğini ortaya koymaktadır.

Tablo 3.4.Farklı tarama hızlarında $\text{Ni}_{0,9}\text{Co}_{0,1}\text{S}$ elektrotuna ait CV eğrilerinden elde edilen kapasitans değerleri

Tarama Hızı	Kapasitans (Farad / gram)
5	635,4
10	312,8
20	249,3
40	205,4
50	181,8
60	151,4
80	151,4
100	131,5

Tablo 3.4’te, $\text{Ni}_{0,9}\text{Co}_{0,1}\text{S}$ elektrodunun farklı tarama hızlarında elde edilen özgül kapasitans değerleri sunulmuştur. Elde edilen sonuçlar, tarama hızının elektrotun enerji depolama davranışı üzerinde belirgin bir etkiye sahip olduğunu göstermektedir.

Düşük tarama hızında (5 mV s^{-1}) elektrot, $635,4 \text{ F g}^{-1}$ gibi oldukça yüksek bir kapasitans değeri sergilemiştir. Bu durum, düşük tarama hızlarında elektrolit iyonlarının elektrot gözeneklerine yeterli sürede difüze olabilmesi ve redoks aktif bölgelerin tamamının etkin şekilde kullanılabilmesiyle ilişkilendirilmektedir.

Başka bir ifadeyle, hem yüzeysel hem de hacimsel Faradaik reaksiyonlar bu koşullarda etkin şekilde gerçekleşmektedir. Tarama hızının 10 ve 20 mV s^{-1} 'ye çıkarılmasıyla kapasitans değerleri sırasıyla 312,8 F g^{-1} ve 249,3 F g^{-1} olarak azalmıştır. Bu düşüş, artan tarama hızına bağlı olarak iyonların elektrot gözeneklerine difüzyonunun kısıtlanması ve aktif bölgelerin tamamına erişimin azalmasıyla açıklanabilir. 40 mV s^{-1} ve üzerindeki tarama hızlarında kapasitans değerlerinde daha belirgin bir azalma gözlenmiştir; 40 mV s^{-1} 'de 181,8 F g^{-1} , 60 mV s^{-1} 'de 151,4 F g^{-1} ve 100 mV s^{-1} 'de 131,5 F g^{-1} değerleri elde edilmiştir.

Bu durum, yüksek tarama hızlarında yük depolama mekanizmasının ağırlıklı olarak yüzey kontrollü süreçlere indirgenmesiyle ilişkilendirilebilir.

Bununla birlikte, 40–50 mV s^{-1} aralığında kapasitans değerlerinde kısmi bir dengeleme eğilimi gözlenmesi (181,8 $\rightarrow$ 205,4 F g^{-1}), elektrot yapısının belirli bir hız aralığında kararlı bir elektrokimyasal davranış sergilediğini düşündürmektedir. Bu durum, Ni–Co–S yapısının iyon taşınımına belirli ölçüde toleranslı olduğunu göstermektedir.

Genel olarak değerlendirildiğinde, $\text{Ni}_{0,9}\text{Co}_{0,1}\text{S}$ elektrodu düşük tarama hızlarında yüksek enerji depolama kapasitesi sunarken, yüksek tarama hızlarında dahi belirli bir kapasitans değerini koruyarak iyi bir hız performansı sergilemiştir. Bu sonuçlar, Ni–Co–S tabanlı elektrotların süperkapasitör uygulamaları için uygun ve kararlı bir elektrokimyasal performans sunduğunu ortaya koymaktadır.

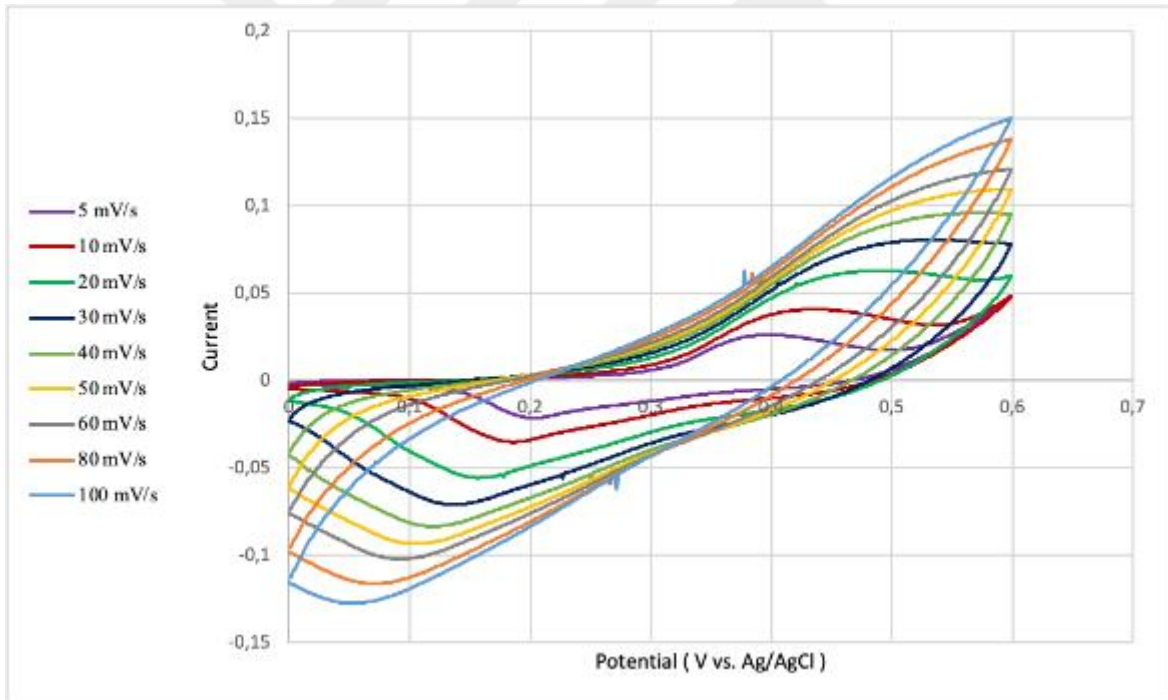
3.2.3. $\text{Ni}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{S}$ Elektrotlarının Elektrokimyasal Performansı

$\text{Ni}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{S}$ bileşimine sahip elektrotların elektrokimyasal özellikleri, 5–100 mV s^{-1} aralığındaki farklı potansiyel tarama hızlarında gerçekleştirilen döngüsel voltametri ölçümleriyle değerlendirilmiş ve elde edilen sonuçlar Şekil 3'te sunulmuştur. İncelenen tüm tarama hızlarında voltamogramların genel profilini koruması, elektrot yapısının yüksek elektrokimyasal tersinirlik ve yapısal süreklilik sergilediğini göstermektedir.

Tarama hızının artırılmasıyla birlikte akım yoğunluğunda gözlenen sistematik artış, elektrot yüzeyinin elektrolit iyonlarına etkin biçimde erişilebilir olduğunu ve hızlı yük depolama-boşaltma süreçlerine uygun bir kinetik davranış sunduğunu ortaya koymaktadır.

CV eğrilerinde belirgin şekilde izlenen oksidasyon ve indirgenme özellikleri, enerji depolama mekanizmasının yalnızca elektrik çift tabaka katkısıyla sınırlı olmadığını; $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{3+}$ ve $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$ redoks çiftlerinin eş zamanlı olarak rol aldığı yüzey kontrollü faradaik süreçlerle desteklendiğini göstermektedir.

Bu durum, $\text{Ni}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{S}$ elektrotlarının psödokapasitif karakterinin baskın olduğunu ve Ni-Co sinerjisinin elektrokimyasal performansa anlamlı katkı sağladığını açık biçimde ortaya koymaktadır.



Şekil 3. 1 M KOH elektroliti içerisinde, 0 ile 0.6V (Ag/AgCl'ye göre) potansiyel aralığında ve 5–100 mV s^{-1} tarama hızlarında, $\text{Ni}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{S}$ elektrotları için ölçülen döngüsel voltametri (CV) eğrileri.

Ni_{0,8}Co_{0,2} S elektrotlarının farklı tarama hızlarında (5–100 mV s⁻¹) elde edilen döngüsel voltametri (CV) eğrileri Şekil 3’de sunulmaktadır. Tüm tarama hızlarında eğrilerin benzer şekil göstermesi, elektrot yapısının elektrokimyasal olarak iyi bir tersinirlik ve yüksek yapısal kararlılık sergilediğini ortaya koymaktadır.

CV eğrilerinde gözlenen belirgin redoks tepe noktaları, enerji depolama mekanizmasının yalnızca elektrik çift tabaka kapasitansına değil, aynı zamanda Ni²⁺/Ni³⁺ ve Co²⁺/Co³⁺ redoks çiftlerinden kaynaklanan psödokapasitif katkılaradandığını göstermektedir. Bu durum, Ni ve Co elementleri arasındaki sinerjik etkileşimin elektrot performansını olumlu yönde etkilediğini işaret etmektedir.

Tarama hızı arttıkça akım yoğunluğunun belirgin şekilde yükselmesi, elektrot yüzeyinin elektrolit iyonlarına yüksek erişilebilirliğe sahip olduğunu ve hızlı yük-boşaltma süreçlerine uygun bir kinetik davranış sergilediğini göstermektedir. Ayrıca, artan tarama hızlarına rağmen CV eğrilerinin simetrik yapısını büyük ölçüde koruması, Ni_{0,8}Co_{0,2} S elektrotlarının yüksek hız performansına ve düşük iç direnç özelliklerine sahip olduğunu düşündürmektedir.

Bununla birlikte, yüksek tarama hızlarında redoks piklerinin potansiyel konumlarında gözlenen hafif kaymalar, iyon difüzyon sınırlamaları ve elektrot polarizasyonu ile ilişkilendirilebilir. Ancak bu kaymaların sınırlı düzeyde kalması, elektrot yapısının elektrokimyasal açıdan kararlı olduğunu teyit etmektedir.

Öte yandan, artan tarama hızlarında redoks tepe potansiyellerinde meydana gelen sınırlı kaymalar, iyon difüzyonuna bağlı kinetik kısıtlamalar ve elektrot polarizasyonu etkileriyle ilişkilendirilebilir. Ancak bu potansiyel değişimlerinin düşük seviyede kalması, geliştirilen elektrot yapısının elektrokimyasal açıdan kararlı olduğunu ve yüksek hız koşullarında dahi performansını koruyabildiğini teyit etmektedir.

Tablo 3.5.Farklı tarama hızlarında $\text{Ni}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{S}$ elektrotuna ait CV eğrilerinden elde edilen anodik ve katodik pik potansiyel ve akım değerleri

Tarama Hızı	Anodik Pik Potansiyel (Volt)	Anodik Pik Akımı (Amper)	Katodik Pik Potansiyel (Volt)	Katodik Pik Akımı (Amper)
5	0,024	0,061	0,195	-0,02
10	0,039	0,049	0,184	-0,035
20	0,042	0,066	0,103	-0,069
30	0,077	0,084	0,135	-0,071
40	0,098	0,12	0,123	-0,083
50	0,114	0,113	0,107	-0,092
60	0,128	0,096	0,096	-0,101
80	0,135	0,075	0,075	-0,115
100	0,15	0,152	0,047	-0,125

Tablo 3.5’te, $\text{Ni}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{S}$ elektroduna ait farklı tarama hızlarında elde edilen anodik ve katodik pik potansiyelleri ile pik akımları sunulmaktadır. Elde edilen veriler, tarama hızının artmasıyla birlikte elektrotun elektrokimyasal davranışında belirgin değişimler meydana geldiğini göstermektedir.

Anodik pik potansiyelinin $5\text{--}100\text{ mV s}^{-1}$ aralığında $0.50\text{--}0.60\text{ V}$ arasında değiştiği görülmektedir. Düşük tarama hızlarında ($5\text{--}10\text{ mV s}^{-1}$) anodik pik potansiyeli yaklaşık 0.60 V civarında sabit kalırken, 20 mV s^{-1} ’de kısa süreli bir düşüş (0.50 V) gözlenmiştir. Daha yüksek tarama hızlarında ise anodik pik potansiyelinin tekrar artarak 0.60 V seviyesine ulaştığı görülmektedir. Bu durum, sistemin yüksek tarama hızlarında belirli bir elektrokimyasal kararlılık kazandığını göstermektedir.

Anodik pik akımı, genel olarak tarama hızıyla birlikte artış göstermiştir. 5 mV s^{-1} 'de 0.061 A olan akım değeri, 100 mV s^{-1} 'de 0.152 A 'a yükselmiştir. Bu artış, elektrot yüzeyinde gerçekleşen Faradaik reaksiyonların tarama hızıyla birlikte hızlandığını ve $\text{Ni}_{0.8} \text{Co}_{0.2} \text{S}$ yapısının yüksek akım taşıma kapasitesine sahip olduğunu göstermektedir.

Katodik pik potansiyeli, tarama hızının artmasıyla birlikte 0.195 V 'dan 0.047 V 'a doğru kaymıştır. Bu durum, indirgenme reaksiyonlarının artan tarama hızlarında daha yüksek aşırı potansiyel gerektirdiğini ve elektrot reaksiyonlarının kinetik olarak sınırlı olduğunu göstermektedir.

Katodik pik akımı ise mutlak değer olarak düzenli bir artış sergilemiştir. 5 mV s^{-1} 'de -0.02 A olan değer, 100 mV s^{-1} 'de -0.125 A seviyesine ulaşmıştır. Bu artış, katodik süreçlerin tarama hızına oldukça duyarlı olduğunu ve yüzey kontrollü redoks mekanizmalarının etkinliğini ortaya koymaktadır.

Anodik ve katodik pik potansiyelleri arasındaki fark (ΔE_p), tarama hızı arttıkça belirgin şekilde genişlemektedir. Bu durum, elektrot reaksiyonlarının tam tersinir olmadığını, yarı tersinir (quasi-reversible) bir karakter sergilediğini göstermektedir. Aynı zamanda artan ΔE_p değeri, yüksek tarama hızlarında elektrot–elektrolit arayüzünde kinetik sınırlamaların baskın hale geldiğini ortaya koymaktadır.

Tablo 3.6.Farklı tarama hızlarında $\text{Ni}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{S}$ elektrotuna ait CV eğrilerinden elde edilen kapasitans değerleri

Tarama Hızı	Kapasitans (Farad / gram)
5	687,4
10	645,6
20	610,1
40	576,1
50	658,5
60	649,2
80	633,6
100	689,8

Tablo 3.6’da $\text{Ni}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{S}$ elektroduna ait farklı tarama hızlarında elde edilen özgül kapasitans değerleri sunulmaktadır. Elde edilen sonuçlar, elektrodun geniş bir tarama hızı aralığında yüksek kapasitans değerlerini koruduğunu ve belirgin bir psödokapasitif davranış sergilediğini göstermektedir.

Düşük tarama hızında (5 mV s^{-1}) elektrot $687,4 \text{ F g}^{-1}$ gibi oldukça yüksek bir kapasitans değerine sahiptir. Bu durum, elektrolit iyonlarının elektrot yüzeyine ve gözenekli yapısına yeterli sürede nüfuz edebilmesi sayesinde hem yüzeysel hem de hacimsel redoks reaksiyonlarının etkin biçimde gerçekleştiğini göstermektedir.

Tarama hızının $10\text{--}40 \text{ mV s}^{-1}$ aralığında artmasıyla birlikte kapasitans değerlerinde kademeli bir azalma gözlenmiş ve 40 mV s^{-1} ’de $576,1 \text{ F g}^{-1}$ değerine ulaşılmıştır. Bu düşüş, artan tarama hızına bağlı olarak iyon difüzyonunun kısıtlanması ve aktif bölgelerin tamamının reaksiyona katılamamasıyla ilişkilendirilebilir.

Bununla birlikte, 50 mV s^{-1} ve üzerindeki tarama hızlarında kapasitans değerlerinin tekrar artış göstermesi dikkat çekicidir.

Özellikle 100 mV s^{-1} 'de $689,8 \text{ F g}^{-1}$ gibi yüksek bir kapasitans değerine ulaşılması, $\text{Ni}_{0,8} \text{Co}_{0,2} \text{S}$ elektrodunun yüksek hız koşullarında dahi elektrokimyasal aktivitesini koruyabildiğini göstermektedir. Bu durum, yüzey kontrollü psödokapasitif mekanizmaların bu hız aralığında baskın hale gelmesiyle açıklanabilir.

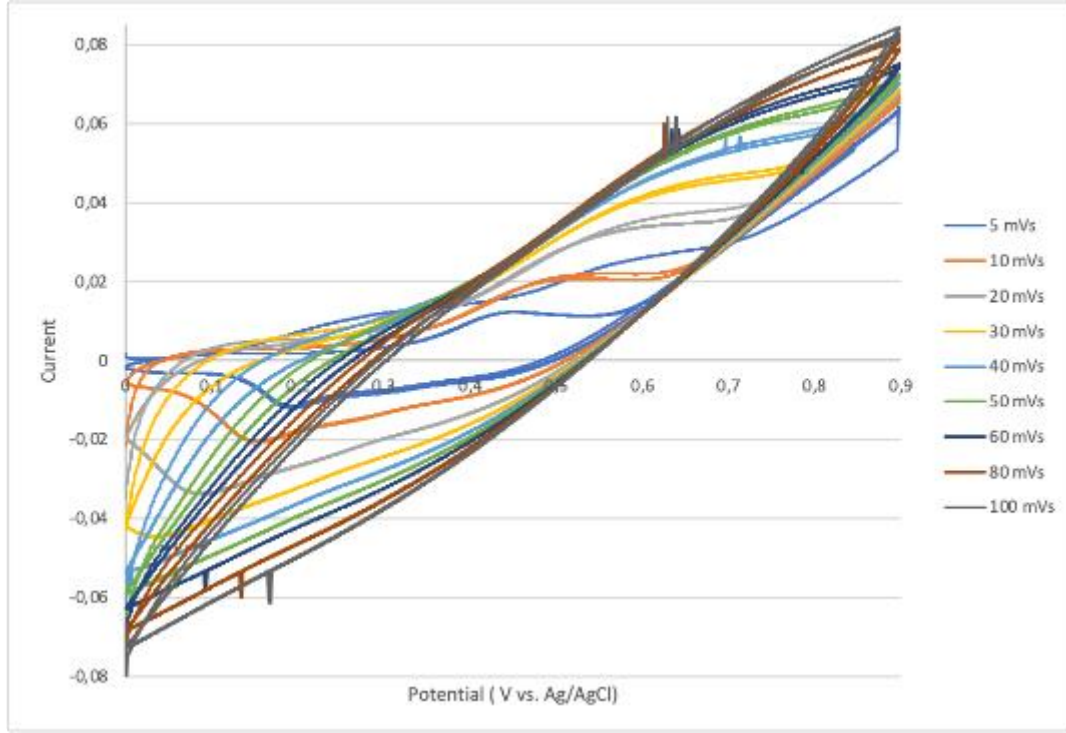
Genel olarak değerlendirildiğinde, $\text{Ni}_{0,8}\text{Co}_{0,2} \text{S}$ elektrodu hem düşük hem de yüksek tarama hızlarında yüksek kapasitans değerleri sergileyerek oldukça dengeli bir elektrokimyasal performans ortaya koymuştur. Bu sonuç, söz konusu bileşimin iyon taşınımı ve elektron iletimi açısından optimize edilmiş bir yapı sunduğunu ve süperkapasitör uygulamaları için oldukça umut verici olduğunu göstermektedir.

3.2.4. $\text{Ni}_{0,7}\text{Co}_{0,3} \text{S}$ Elektrotlarının Elektrokimyasal Performansı

$\text{Ni}_{0,7}\text{Co}_{0,3} \text{S}$ bileşimine sahip elektrotların, $5\text{--}100 \text{ mV s}^{-1}$ aralığındaki farklı potansiyel tarama hızlarında kaydedilen döngüsel voltametri (CV) profilleri Şekil 4'te gösterilmektedir. Elde edilen voltamogramlarda açık biçimde ayırt edilebilen oksidasyon ve indirgenme tepe noktalarının varlığı, bu elektrotlarda enerji depolama sürecinin yalnızca elektriksel çift tabaka oluşumuyla sınırlı olmadığını, aynı zamanda $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{3+}$ ve $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$ redoks çiftleri üzerinden ilerleyen faradaik katkılarla desteklendiğini ortaya koymaktadır. Tarama hızının artırılmasıyla birlikte akım yoğunluğunda gözlenen düzenli yükselme, elektrot yüzeyinde yer alan elektrokimyasal olarak aktif bölgelerin elektrolit iyonları tarafından etkin biçimde erişilebilir olduğunu ve yük birikiminin hızlı kinetik süreçlerle gerçekleştiğini göstermektedir. Bununla birlikte, Co içeriğinin görece yüksek olduğu $\text{Ni}_{0,7}\text{Co}_{0,3} \text{S}$ kompozisyonunda, özellikle yüksek tarama hızlarında CV eğrilerinin şekil bütünlüğünde belirgin olmayan ancak gözlemlenebilir düzeyde bir bozulma meydana gelmiştir.

Tarama hızının artırılmasıyla birlikte akım yoğunluğunda gözlenen düzenli yükselme, elektrot yüzeyinde yer alan elektrokimyasal olarak aktif bölgelerin elektrolit iyonları tarafından etkin biçimde erişilebilir olduğunu ve yük birikiminin hızlı kinetik süreçlerle gerçekleştiğini göstermektedir.

Bununla birlikte, Co içeriğinin görece yüksek olduğu $\text{Ni}_{0,7}\text{Co}_{0,3}$ S kompozisyonunda, özellikle yüksek tarama hızlarında CV eğrilerinin şekil bütünlüğünde belirgin olmayan ancak gözlemlenebilir düzeyde bir bozulma meydana gelmiştir.



Şekil 4 $\text{Ni}_{0,7}\text{Co}_{0,3}$ S elektrotlarının 1 M KOH elektroliti içerisinde, 0 ile 0.6 V (Ag/AgCl'ye göre) potansiyel aralığında ve 5–100 mV s^{-1} tarama hızlarında ölçülen döngüsel voltametri (CV) eğrileri.

Bu durum, artan kobalt oranına bağlı olarak iyon difüzyonunun kısmen sınırlanması ve elektrot polarizasyonunun artması ile ilişkilendirilebilir. Sonuç olarak elde edilen veriler, $\text{Ni}_{0,7}\text{Co}_{0,3}$ S elektrotlarında psödokapasitif karakterin sürdüğünü ancak Ni açısından daha zengin kompozisyonlara kıyasla elektrokimyasal kararlılığın belirli ölçüde azaldığını göstermektedir. Bu bulgular, Ni–Co molar oranının, elektrotların yük depolama mekanizması ve kinetik davranışı üzerinde kritik bir tasarım parametresi olduğunu açıkça ortaya koymaktadır.

Tablo 3.7.Farklı tarama hızlarında $\text{Ni}_{0,7}\text{Co}_{0,3}\text{S}$ elektrotuna ait CV eğrilerinden elde edilen anodik ve katodik pik potansiyel ve akım değerleri

Tarama Hızı	Anodik Pik Potansiyel (Volt)	Anodik Pik Akımı (Amper)	Katodik Pik Potansiyel (Volt)	Katodik Pik Akımı (Amper)
5	0,062	0,064	0,192	-0,012
10	0,065	0,066	0,16	-0,022
20	0,066	0,066	0,074	-0,033
30	0,067	0,069	0,023	-0,044
40	0,069	0,07	0,01	-0,061
50	0,072	0,075	0,009	-0,068
60	0,076	0,096	0,008	-0,071
80	0,079	0,081	0,007	-0,076
100	0,082	0,084	0,006	-0,084

Tablo 3.7’de $\text{Ni}_{0,7}\text{Co}_{0,3}\text{S}$ elektroduna ait farklı tarama hızlarında elde edilen anodik ve katodik pik potansiyelleri ile pik akımları sunulmaktadır. Veriler, tarama hızının artmasıyla birlikte elektrotun elektrokimyasal davranışında belirgin değişimler meydana geldiğini göstermektedir.

Anodik pik potansiyeli, tüm tarama hızları boyunca yaklaşık 0.90 V civarında sabit kalmıştır. Bu durum, $\text{Ni}_{0,7}\text{Co}_{0,3}\text{S}$ elektrodunun oksidasyon reaksiyonları açısından yüksek potansiyel kararlılığı sergilediğini göstermektedir. Tarama hızındaki artışa rağmen pik potansiyelinin önemli ölçüde değişmemesi, elektrot yapısının yapısal olarak stabil olduğunu ve oksidasyon sürecinin potansiyel bağımlılığının düşük olduğunu düşündürmektedir.

Anodik pik akımı ise tarama hızının artmasıyla birlikte genel olarak artış göstermiştir. 5 mV s⁻¹'de 0.064 A olan değer, 60 mV s⁻¹'de 0.096 A'ya kadar yükselmiş, daha yüksek hızlarda ise nispeten sabitlenmiştir. Bu durum, yüzey kontrollü redoks süreçlerinin baskın olduğunu ve elektrotun yüksek akım yoğunluklarını tolere edebildiğini göstermektedir.

Katodik pik potansiyeli, tarama hızının artmasıyla birlikte belirgin biçimde daha düşük değerlere kaymıştır. 5 mV s⁻¹'de 0.192 V olan değer, 100 mV s⁻¹'de 0.009 V seviyesine düşmüştür. Bu kayma, indirgenme reaksiyonlarının artan tarama hızlarında daha yüksek aşırı potansiyel gerektirdiğini ve sistemde kinetik sınırlamaların oluştuğunu göstermektedir.

Katodik pik akımı ise mutlak değer olarak tarama hızıyla birlikte artış göstermiştir. 5 mV s⁻¹'de -0.012 A olan değer, 100 mV s⁻¹'de -0.084 A'ya ulaşmıştır. Bu artış, Ni_{0,7}Co_{0,3}S elektrodunun yüksek akım taşıma kapasitesine sahip olduğunu ve hızlı şarj-deşarj koşullarına uyum sağlayabildiğini ortaya koymaktadır.

Tablo 3.8.Farklı tarama hızlarında Ni_{0,7}Co_{0,3}S elektrotuna ait CV eğrilerinden elde edilen kapasitans değerleri

Tarama Hızı	Kapasitans (Farad / gram)
5	515,4
10	519,9
20	490,2
40	461,1
50	421
60	378,6
80	310,9
100	201

Tablo 3.8’de, $\text{Ni}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{S}$ elektroduna ait farklı tarama hızlarında elde edilen özgül kapasitans değerleri sunulmaktadır. Elde edilen veriler, tarama hızının artmasıyla birlikte elektrotun kapasitif davranışında belirgin değişimler meydana geldiğini göstermektedir.

Düşük tarama hızlarında ($5\text{--}10\text{ mV s}^{-1}$) elektrot, sırasıyla $515,4\text{ F g}^{-1}$ ve $519,9\text{ F g}^{-1}$ kapasitans değerleri sergilemiştir.

Bu durum, düşük tarama hızlarında elektrolit iyonlarının elektrot yüzeyine ve aktif bölgelerine yeterli sürede ulaşabildiğini ve hem yüzeysel hem de hacimsel redoks reaksiyonlarının etkin şekilde gerçekleştiğini göstermektedir.

Tarama hızının $20\text{--}40\text{ mV s}^{-1}$ aralığına yükselmesiyle kapasitans değerlerinde kademeli bir azalma gözlenmiş ve 40 mV s^{-1} ’de $461,1\text{ F g}^{-1}$ seviyesine düşmüştür. Bu azalma, iyon difüzyonunun sınırlanmaya başlaması ve elektrotun tüm aktif bölgelerinin reaksiyona katılamamasıyla ilişkilendirilebilir.

Daha yüksek tarama hızlarında ($50\text{--}100\text{ mV s}^{-1}$) kapasitans değerleri belirgin şekilde azalmış; 100 mV s^{-1} ’de 201 F g^{-1} değerine ulaşmıştır. Bu durum, yüksek tarama hızlarında yük depolama mekanizmasının ağırlıklı olarak yüzey kontrollü hale geldiğini ve difüzyon kontrollü katkılarının önemli ölçüde azaldığını göstermektedir. Genel olarak değerlendirildiğinde, $\text{Ni}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{S}$ elektrodu düşük ve orta tarama hızlarında yüksek kapasitans değerleri sergilemekte, ancak tarama hızı arttıkça kapasite kaybı belirginleşmektedir. Bu sonuçlar, elektrodun yüksek enerji yoğunluğu gerektiren uygulamalar için uygun olduğunu, ancak çok yüksek güç yoğunluklarında kapasitansın sınırlanabileceğini göstermektedir.

3.3.GALVANOSTATİK ŞARJ-DEŞARJ (GCD) EĞRİLERİ

Galvanostatik şarj-deşarj (GCD) analizi, süperkapasitörlerin elektrokimyasal performansını değerlendirmede en yaygın kullanılan yöntemlerden biridir. Bu teknik, elektrot malzemesinin sabit bir akım altında şarj vedeşarj edilmesi esasına dayanır ve bu süreçte potansiyelin zamana bağlı değişimi kaydedilir.

Elde edilen veriler sayesinde özgül kapasitansın yanı sıra enerji ve güç yoğunluğu gibi temel performans parametreleri nicel olarak hesaplanabilmektedir [30].

Bununla birlikte, GCD testleri uzun süreli şarj–deşarj çevrimleri boyunca kapasitansın korunma düzeyini inceleyerek elektrot malzemesinin döngüsel kararlılığı hakkında önemli bilgiler sunar [20].

GCD eğrilerinin şekli, süperkapasitörlerde baskın olan enerji depolama mekanizmasının belirlenmesinde kritik bir role sahiptir. Elektriksel çift tabaka kapasitörlerinde, şarj vedeşarj profilleri genellikle doğrusal ve simetrik olup üçgen formdadır; bu durum, sistemin ideal kapasitif davranış gösterdiğini ve ohmik direnç etkilerinin sınırlı olduğunu ortaya koyar. Buna karşılık, batarya tipi veya Faradaik karakter sergileyen süperkapasitörlerde eğriler doğrusal yapıdan saparak daha belirgin potansiyel plato bölgeleri içerir. Bu özellik, elektrot yüzeyinde gerçekleşen redoks reaksiyonlarının enerji depolama sürecine önemli ölçüde katkıda bulunduğunu göstermektedir. Dolayısıyla, GCD eğrilerinin analizi, sistemin kapasitif mi yoksa Faradaik ağırlıklı mı çalıştığını ayırt etmede etkin bir araçtır.

GCD yöntemi aynı zamanda süperkapasitörlerin iç direnç özelliklerinin değerlendirilmesinde de kullanılmaktadır. Şarj vedeşarj başlangıcında gözlenen ani potansiyel düşüşü (IR drop), cihazın eşdeğer seri direncine (ESR) karşılık gelir. Düşük ESR değerleri, iyonik ve elektronik iletimin daha hızlı gerçekleşmesine imkân tanıyarak yüksek güç yoğunluğu elde edilmesini sağlar. Ayrıca, GCD verilerinden özgül kapasitans değeri,

$$C=(I \times \Delta t)/(\Delta V \times m)$$

bağıntısı kullanılarak hesaplanabilir. Bu eşitlikte I uygulanan akımı, Δt deşarj süresini, ΔV potansiyel aralığını ve m ise elektrot üzerindeki aktif malzeme kütlesini ifade eder. Sonuç olarak, galvanostatik şarj–deşarj analizi, süperkapasitörlerin enerji depolama performansını hem nicel hem de karşılaştırmalı olarak değerlendirmede güvenilir bir yöntemdir. Bu teknik, yalnızca kapasitans hesaplamalarıyla sınırlı kalmayıp, yeni geliştirilen elektrot malzemelerinin enerji verimliliği, güç çıktısı ve uzun vadeli kararlılıklarının analiz edilmesinde de yaygın ve etkili biçimde kullanılmaktadır.

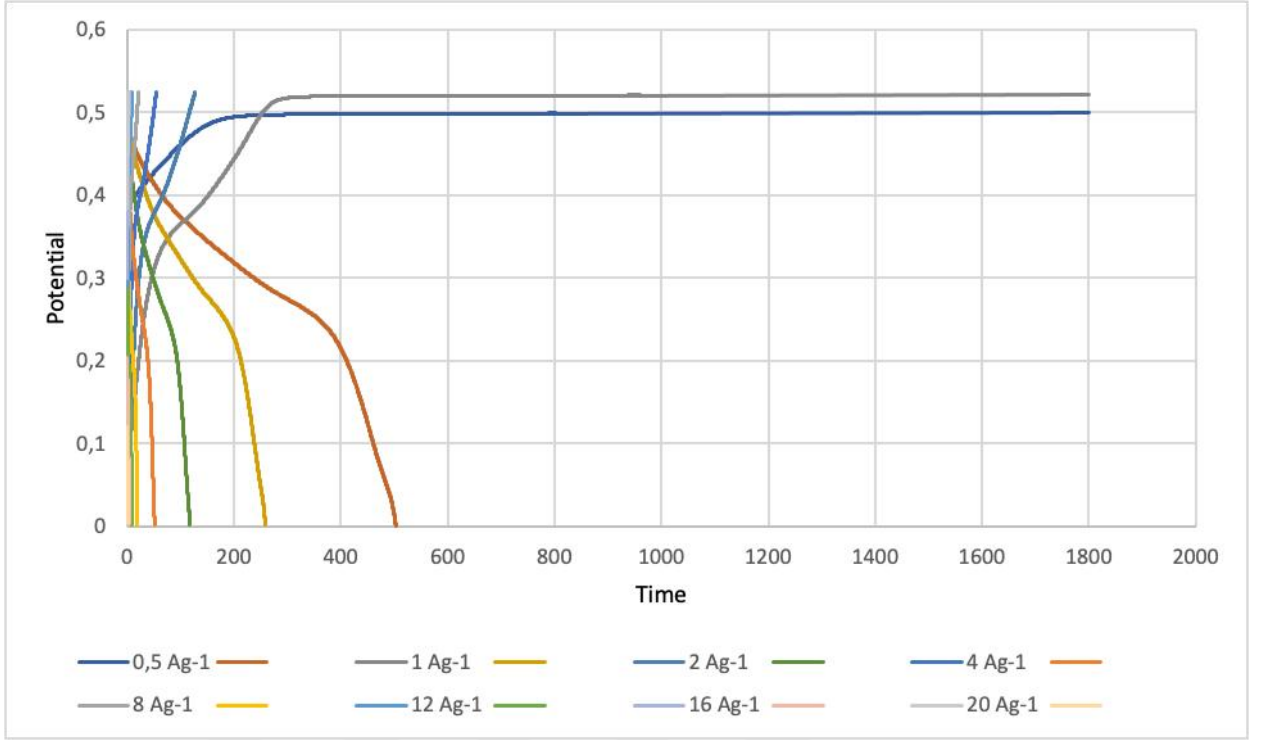
Ni-Co esaslı elektrotların elektrokimyasal enerji depolama yeteneklerini nicel olarak ortaya koyabilmek amacıyla, farklı akım yoğunlukları altında galvanostatik şarj-deşarj (GCD) testleri uygulanmıştır. Bu analiz yöntemi, elektrotların özgül kapasitans değerlerinin hesaplanmasının yanı sıra, yük-boşaltma süreçlerindeki tersinirliği ve iç direnç davranışlarını değerlendirmek açısından temel bir araçtır.

Elde edilen GCD profillerinde şarj vedeşarj eğrilerinin eğim benzerliği ve zamansal simetrisi, elektrot malzemesinin kararlı bir kapasitif yanıt verdiğiine işaret etmektedir. Ayrıca eğrilerin doğrusal karakter sergilemesi, yük depolama sürecinin büyük ölçüde geri dönüşümlü olduğunu ve elektrokimyasal yapının uygulanan akım yoğunluklarına karşı dayanım gösterdiğini ortaya koymaktadır. Bu özellikler, Ni-Co elektrotlarının süperkapasitör uygulamaları için uygun elektrokimyasal kararlılığa sahip olduğunu desteklemektedir.

3.3.1. NiS Elektrodunun Galvanostatik Şarj-Deşarj Davranışı

NiS elektrodun elektrokimyasal enerji depolama performansının kapsamlı bir değerlendirmesi için, farklı akım yoğunluklarında galvanostatik şarj-deşarj (GCD) testleri gerçekleştirilmiştir. GCD analizi, elektrotların gerçek çalışma koşullarındaki şarj vedeşarj davranışlarını, tersinirlik karakteristiklerini ve özgül kapasitans değerlerini doğrudan ortaya koyabilen temel bir yöntemdir. Bu doğrultuda elde edilen GCD eğrileri, elektrotun enerji depolama mekanizması ile yükleme ve boşaltma hızlarına karşı gösterdiği performans hakkında ayrıntılı bilgiler sağlamaktadır.

NiS elektrotlarına ait GCD eğrileri, farklı akım yoğunluklarında belirgin ve net tanımlanmış şarj-deşarj davranışları göstermektedir. Artan akım yoğunluklarındadeşarj süresinin kısılması, iyon difüzyonunun sınırlanması ve elektrot polarizasyonunun artmasıyla açıklanabilir. Bununla birlikte, eğrilerin yüksek akım yoğunluklarında dahi yaklaşık simetrik formunu koruması, elektrotların yüksek coulomb verimi ve iyi elektrokimyasal kararlılık sergilediğine işaret etmektedir. Düşük akım yoğunluklarında gözlenen daha uzundeşarj süreleri ise, aktif malzemenin elektrokimyasal olarak daha etkin kullanıldığını ve daha yüksek özgül kapasitans değerlerine ulaşıldığını göstermektedir.



Şekil 5 NiS elektrodunun farklı akım yoğunluklarında ($0.5\text{--}20\text{ A g}^{-1}$) elde edilen galvanostatik şarj–deşarj (GCD) eğrileri.

NiS elektrodu için elde edilen GCD eğrileri, farklı akım yoğunluklarında belirgin ve tutarlı bir şarj–deşarj davranışı sergilemektedir. Eğrilerin nispeten simetrik yapısı, elektrotun elektrokimyasal süreçler sırasında yüksek tersinirlik gösterdiğine işaret etmektedir. Akım yoğunluğu arttıkça şarj vedeşarj sürelerinde gözlenen kısalma, artan akımlar altında iyon difüzyonunun sınırlanmasıyla açıklanabilir.

Tablo 4.1. Farklı akım yoğunluklarında NiS elektrodunun şarj-deşarj kapasitansları ve coulombik verimi

Akım Yoğunluğu (A/g)	Şarj Süresi (s)	Deşarj Süresi (s)	Şarj-Kapasitans (Farad / gram)	Deşarj-Kapasitans (Farad / gram)	Coulombik Verim (%)
0,5	1800	500	4500	1250	27,8
1	210	115	1050	575	54,8
2	58	50	580	500	86,2
4	22	20	440	400	90,9
8	7	6	280	240	85,7
12	2,25	2,2	135	132	97,7
16	0,5	0,5	40	40	100
20	-	-	-	-	-

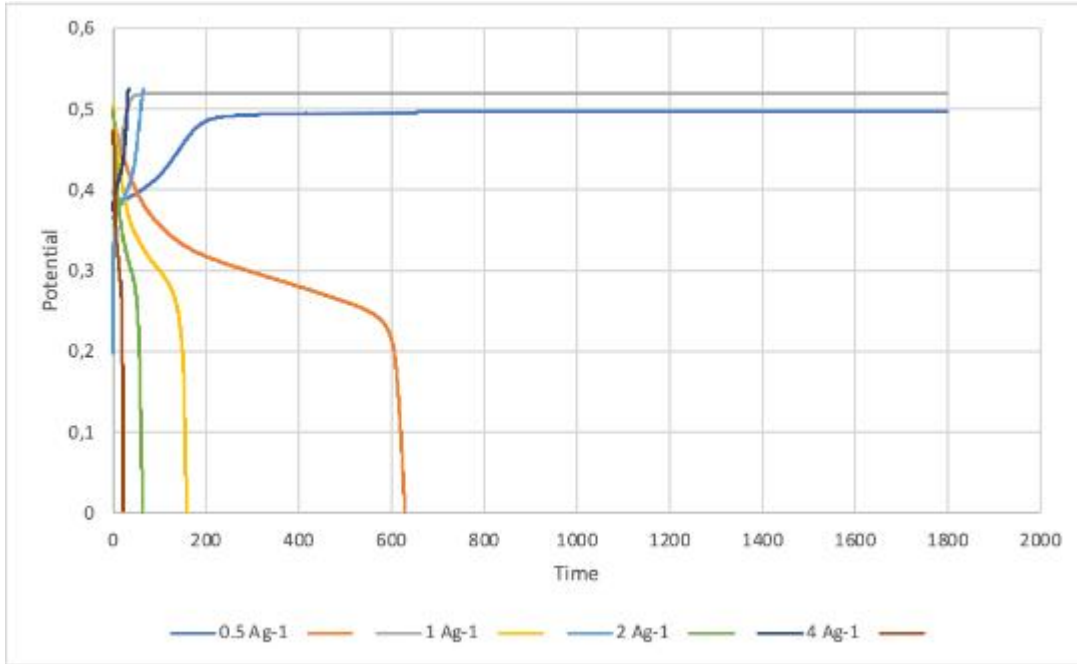
Tablo 4.1’de farklı akım yoğunluklarında elde edilen şarj-deşarj kapasitansları ve coulombik verim değerleri verilmiştir. Düşük akım yoğunluklarında ($0,5-1 \text{ A g}^{-1}$) elektrot yüksek kapasitans değerleri sergilemiş olup, bu durum aktif malzemenin elektrokimyasal olarak tam erişilebilir olduğunu göstermektedir. Ancak bu bölgede coulombik verimin düşük olması, iyon difüzyonunun yavaş olması ve yan reaksiyonların etkili olmasından kaynaklanmaktadır. Akım yoğunluğu arttıkça kapasitans değerlerinde belirgin bir azalma gözlenmiştir. Bu durum, yüksek akım yoğunluklarında elektrolit iyonlarının aktif yüzeylere yeterince nüfuz edememesi ve reaksiyon kinetiğinin sınırlanması ile ilişkilendirilebilir.

Buna karşın, 4–16 A g⁻¹ aralığında coulombik verimin %90'ın üzerine çıkması, elektrotun yüksek oranlı yük-boşaltma işlemlerinde iyi tersinirlik ve yapısal kararlılık sergilediğini göstermektedir. Özellikle 12–16 A g⁻¹ aralığında %97–100'e yaklaşan coulombik verim, Ni–Co–S elektrotun yüksek akım yoğunluklarında dahi kararlı çalışabildiğini ve pratik süperkapasitör uygulamaları için uygun olduğunu ortaya koymaktadır.

3.3.2. Ni_{0,9}Co_{0,1} S Elektrodunun Galvanostatik Şarj–Deşarj Davranışı

Ni_{0,9}Co_{0,1} S oranındaki elektrotların pratik enerji depolama performansını değerlendirmek amacıyla, galvanostatik şarj–deşarj (GCD) deneyleri farklı akım yoğunluklarında gerçekleştirilmiştir. Bu yaklaşım, elektrotların tersinirlik davranışını, yükleme hızı kabiliyetini ve artan akım yoğunlukları altında gösterdikleri kararlılığı ortaya koymak açısından büyük önem taşımaktadır. GCD analizleri ayrıca, CV deneylerinde tespit edilen psödokapasitif davranışın pratik çalışma koşulları altında doğrulanmasını sağlayarak, elektrotun gerçek performansını daha açık bir biçimde yansıtmaktadır.

Ni_{0,9}Co_{0,1} S elektrotları için gerçekleştirilen GCD testleri, elektrot stabilitesini ve yüksek akım yoğunluklarında kapasite korunumu eğilimini detaylı biçimde gözlemleyebilmek amacıyla 0,5–4 A g⁻¹ aralığında uygulanmıştır.



Şekil 6. Ni_{0,9}Co_{0,1} S elektrotlarının farklı akım yoğunluklarında (0.5–4 A g⁻¹) elde edilen galvanostatik şarj–deşarj (GCD) profilleri.

Ni_{0,9}Co_{0,1} S elektrotlarının GCD ölçümleri, yüksek akım yoğunluklarında elektrot polarizasyonunun artması ve şarj-deşarj eğrilerinin doğrusal yapısının bozulması nedeniyle 0,5–4 A g⁻¹ aralığında gerçekleştirilmiştir.

Bu elektrotların galvanostatik şarj-deşarj (GCD) davranışı, 0,5–4 A g⁻¹ akım yoğunlukları aralığında incelenmiş ve elde edilen sonuçlar Şekil 6'da sunulmuştur. Söz konusu akım aralığı, elektrotun kararlı ve iyi tanımlanmış şarj-deşarj profilleri gösterdiği çalışma penceresini temsil etmesi sebebiyle seçilmiştir. Daha yüksek akım yoğunluklarında gözlemlenen belirgin IR düşüşleri vedeşarj sürelerindeki aşırı kısalmalar, elektrot kinetiğinin sınırlandığını işaret etmektedir.

Tüm akım yoğunluklarında GCD eğrilerinin yaklaşık doğrusal ve simetrik formda olması, Ni_{0,9}Co_{0,1} S elektrotlarının yüksek tersinirlik ve Coulombic verimlilik sergilediğini göstermektedir. Eğrilerdeki hafif eğrilikler, Ni²⁺/Ni³⁺ ve Co²⁺/Co³⁺ redoks çiftlerinden kaynaklanan psödokapasitif katkıların varlığını doğrulamaktadır. Akım yoğunluğu arttıkça şarj-deşarj sürelerinin kısalması, elektrotun farklı çalışma koşullarına uyum sağlayabildiğini ortaya koymaktadır. Bu bulgular, Ni_{0,9}Co_{0,1} S elektrotlarının orta akım yoğunluklarında dengeli ve güvenilir bir enerji depolama performansı sunduğunu göstermektedir.

Tablo 4.2. Farklı akım yoğunluklarında $\text{Ni}_{0,9}\text{Co}_{0,1}\text{S}$ elektrodunun şarj-deşarj kapasitansları ve coulombik verimi

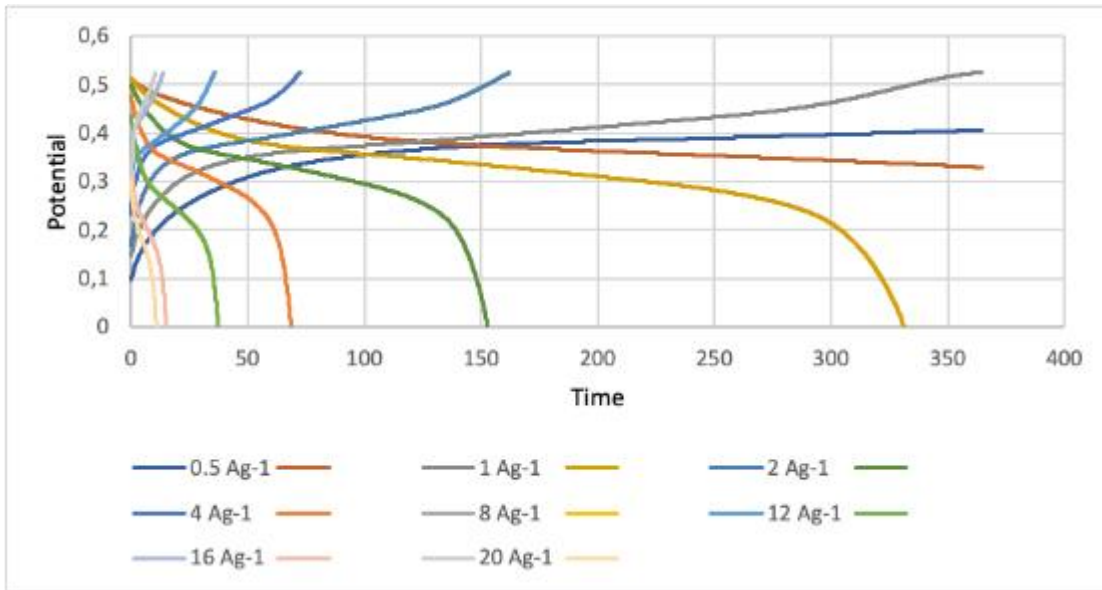
Akım Yoğunluğu (A/g)	Şarj Süresi (s)	Deşarj Süresi (s)	Şarj-Kapasitans (Farad / gram)	Deşarj-Kapasitans (Farad / gram)	Coulombik Verim (%)
0,5	1800	630	4500	1575	35
1	2000	158	1000	790	79
2	65	62	650	620	95,4
4	32	21	640	420	65,6
8	15	10	450	400	89
12	4,75	4,75	285	285	100
16	3,15	3,15	252	252	100
20	2,2	2,2	220	220	100

Tablo 4.2, farklı akım yoğunluklarında Ni-Co-S elektrodunun galvanostatik şarj-deşarj davranışını ortaya koymaktadır. Düşük akım yoğunluklarında ($0,5\text{--}1\text{ A g}^{-1}$) oldukça yüksek kapasitans değerleri elde edilmesine rağmen, coulombik verimin %10–35 aralığında kalması, bu bölgede yan reaksiyonların ve elektrot-elektrolit arayüzeyinde geri dönüşümsüz süreçlerin baskın olduğunu göstermektedir. Bu durum, düşük akım yoğunluklarında iyonların elektrot yapısında hapsolması ve etkin geri boşalmanın sınırlı kalması ile ilişkilendirilebilir.

Orta akım yoğunluklarında ($2\text{--}4\text{ A g}^{-1}$) hem kapasitans hem de coulombik verim değerlerinin dengelendiği gözlenmiştir. Özellikle 2 A g^{-1} akım yoğunluğunda %95'in üzerinde coulombik verim elde edilmesi, elektrodun bu aralıkta yüksek tersinirlik ve elektrokimyasal kararlılık sergilediğini göstermektedir. Yüksek akım yoğunluklarında ($\geq 12\text{ A g}^{-1}$) ise kapasitans değerlerinde azalma meydana gelmesine rağmen coulombik verimin %100'e yaklaşması, hızlı yük-boşaltma koşullarında elektrot yapısının kararlı olduğunu ve iyon taşınımının kinetik olarak sınırlı hale geldiğini göstermektedir. Bu durum, elektrodun yüksek güç yoğunluğu uygulamaları için uygun olduğunu ortaya koymaktadır.

3.3.3. $\text{Ni}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{S}$ Elektrodunun Galvanostatik Şarj-Deşarj Davranışı

$\text{Ni}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{S}$ oranına sahip elektrotların elektrokimyasal enerji depolama performansını daha kapsamlı şekilde incelemek amacıyla, farklı akım yoğunluklarında galvanostatik şarj-deşarj (GCD) deneyleri yapılmıştır. GCD analizleri, elektrotların pratik çalışma koşullarında sergilediği kapasitif davranış, hız performansı ve yapısal kararlılık hakkında kritik bilgiler sunmaktadır. Bu çerçevede, Ni ve Co elementleri arasındaki sinerjik etkileşimin, elektrotun yük depolama mekanizmasına ve artan akım yoğunlukları altındaki performans toleransına olan etkisi detaylı olarak değerlendirilmiştir.



Şekil 7. $\text{Ni}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{S}$ elektrotlarının farklı akım yoğunluklarında ($0.5\text{--}20\text{ A g}^{-1}$) elde edilen galvanostatik şarj-deşarj (GCD) eğrileri (1 M KOH , $-1.5\text{--}0.2\text{ V}$, Ag/AgCl 'ye göre).

Şekil 7’de sunulan GCD eğrileri, $\text{Ni}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{S}$ elektrotlarının farklı akım yoğunluklarında belirgin ve iyi tanımlanmış şarj–deşarj profilleri sergilediğini ortaya koymaktadır. Eğrilerin büyük ölçüde simetrik yapıda olması, elektrotun yüksek Coulombic verim ve iyi tersinirlik gösterdiğine işaret etmektedir. Akım yoğunluğu arttıkça gözlenen şarj–deşarj sürelerindeki beklenen kısalma, yüksek akım koşullarında iyon difüzyonunun kısmen sınırlandırılmasıyla açıklanabilir. Bu bulgular, Ni ve Co elementleri arasındaki sinerjik etkileşimin, elektrot yüzeyinde hızlı redoks reaksiyonlarını ve etkin iyon taşınımını desteklediğini ortaya koymaktadır.

Tablo 4.3. Farklı akım yoğunluklarında $\text{Ni}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{S}$ elektrodunun şarj–deşarj kapasitansları ve coulombik verimi

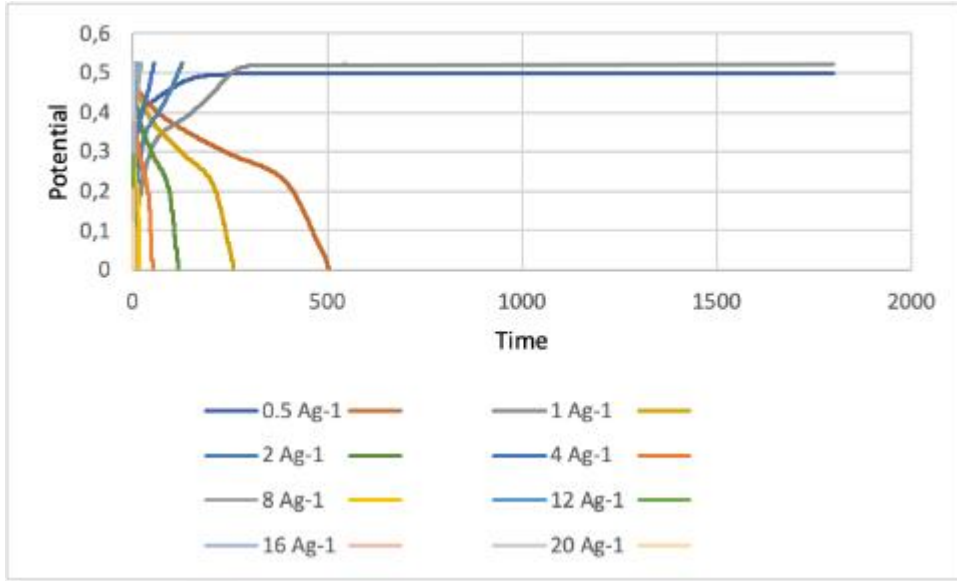
Akım Yoğunluğu (A/g)	Şarj Süresi (s)	Deşarj Süresi (s)	Şarj-Kapasitans (Farad / gram)	Deşarj-Kapasitans (Farad / gram)	Coulombik Verim (%)
0,5	1800	700	4500	1750	38,9
1	360	330	1800	1650	91,7
2	160	150	1600	1500	93,8
4	72	68	1440	1360	94,4
8	35	35	1400	1400	100
12	21	21	1260	1260	100
16	14	14	1120	1120	100
20	10	10	1000	1000	100

Tablo 4.3’de farklı akım yoğunluklarında Ni–Co–S elektrodunun galvanostatik şarj–deşarj davranışı sunulmuştur. Düşük akım yoğunluğunda ($0,5 \text{ A g}^{-1}$) yüksek şarj kapasitansı elde edilmesine rağmen coulombik verimin %40’ın altında kalması, elektrot yüzeyinde yan reaksiyonların ve geri dönüşümsüz süreçlerin etkili olduğunu göstermektedir. Akım yoğunluğunun $1\text{--}4 \text{ A g}^{-1}$ aralığında artmasıyla birlikte kapasitans değerlerinin yüksek seviyelerde korunması ve coulombik verimin %90’ın üzerine çıkması, elektrotun bu aralıkta optimum elektrokimyasal performans sergilediğini göstermektedir.

Daha yüksek akım yoğunluklarında ($\geq 8 \text{ A g}^{-1}$) ise kapasitans değerlerinde kademeli bir azalma gözlenmesine rağmen coulombik verimin %100’e yaklaşması, Ni–Co–S elektrodunun yüksek hızlarda dahi kararlı ve tersinir bir yük–boşaltma davranışı sergilediğini ortaya koymaktadır. Bu sonuçlar, söz konusu elektrotun yüksek güç yoğunluğu gerektiren süperkapasitör uygulamaları için uygun olduğunu göstermektedir.

3.3.4. $\text{Ni}_{0,7}\text{Co}_{0,3}\text{S}$ Elektrodunun Galvanostatik Şarj–Deşarj Davranışı

$\text{Ni}_{0,7}\text{Co}_{0,3}\text{S}$ elektrotları üzerinde galvanostatik şarj–deşarj (GCD) deneyleri gerçekleştirilmiştir. Bu spesifik oran, Ni içeriğinin azalması ve Co katkısının artmasının elektrot davranışında kararlılık veya performans kaybına yol açıp açmadığını değerlendirmek amacıyla seçilmiştir. Farklı akım yoğunluklarında yapılan GCD ölçümleri, elektrotların yük depolama kapasitesi, hız performansı ve yapısal kararlılığı hakkında kapsamlı bilgiler sağlamaktadır.



Şekil 8. $\text{Ni}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{S}$ elektrotlarının farklı akım yoğunluklarında elde edilen galvanostatik şarj-deşarj (GCD) eğrileri.

Şekil 7’de, $\text{Ni}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{S}$ elektrotlarına ait farklı akım yoğunluklarında elde edilen GCD eğrileri gösterilmektedir. Eğriler, genel olarak doğrusal olmayan ve hafif eğimli profiller sergileyerek, enerji depolama mekanizmasında psödokapasitif katkıların baskın olduğunu ortaya koymaktadır. Bununla birlikte, önceki Ni–Co oranlarıyla (özellikle $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{S}$ ve $\text{Ni}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{S}$) kıyaslandığında, şarj-deşarj sürelerinin belirgin şekilde kısaldığı ve potansiyel düşüşlerinin daha hızlı gerçekleştiği gözlemlenmektedir.

Akım yoğunluğu arttıkça şarj-deşarj sürelerindeki beklenen kısalma meydana gelmiş, ancak yüksek akım koşullarında eğrilerin simetrisinde kısmi bozulmalar dikkat çekmiştir. Bu durum, artan Co içeriğinin elektrot yapısında iyon difüzyonunu sınırladığını ve elektrokimyasal kinetiği olumsuz etkilediğini düşündürmektedir. Ayrıca,deşarj eğrilerinde gözlenen belirgin potansiyel düşüşleri, $\text{Ni}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{S}$ elektrotlarının yüksek akım koşullarında daha düşük hız performansı sergilediğini göstermektedir. Bu bulgular, Ni–Co oranındaki artan Co katkısının belirli bir eşik değerinin ötesinde elektrot performansını stabilize etmek yerine sınırlayıcı bir etki oluşturabileceğini ortaya koymakta ve önceki oranlarda elde edilen daha yüksek kapasitans değerleriyle tutarlı bir eğilim göstermektedir.

Tablo 4.4. Farklı akım yoğunluklarında $\text{Ni}_{0,7}\text{Co}_{0,3}\text{S}$ elektrodunun şarj-deşarj kapasitansları ve coulombik verimi

Akım Yoğunluğu (A/g)	Şarj Süresi (s)	Deşarj Süresi (s)	Şarj-Kapasitans (Farad / gram)	Deşarj-Kapasitans (Farad / gram)	Coulombik Verim (%)
0,5	1800	500	4500	1250	27,8
1	1800	260	4500	1500	28,8
2	125	115	1250	1150	92
4	55	51	1100	1020	92,7
8	21	19	840	760	90,4
12	9,85	9	591	540	91,3
16	4,4	4	352	320	90,9
20	1,5	1,2	150	120	80

0,5 ve 1 A g⁻¹ akım yoğunluklarında oldukça yüksek şarj kapasitansları (4500 F g⁻¹) elde edilmesine rağmen coulombik verimin sırasıyla %27,8 ve %28,8 gibi düşük değerlerde kaldığı görülmektedir. Bu durum, düşük akım yoğunluklarında elektrot yüzeyinde gerçekleşen yan reaksiyonların ve iyon hapsinin baskın olduğunu, dolayısıyla elektrokimyasal sürecin tam tersinirlik göstermediğini ortaya koymaktadır. Bu nedenle bu akım aralığı pratik uygulamalar açısından verimli kabul edilmemektedir.

Akım yoğunluğunun 2–4 A g⁻¹ aralığına yükselmesiyle birlikte hem kapasitans değerlerinin dengelendiği hem de coulombik verimin %92–93 seviyelerine ulaştığı gözlenmiştir. Özellikle 2 A g⁻¹'de 1250 F g⁻¹ şarj kapasitansı ve %92 coulombik verim elde edilmesi, Ni_{0,7}Co_{0,3} S elektrodunun bu aralıkta oldukça kararlı ve verimli çalıştığını göstermektedir.

Yüksek akım yoğunluklarında kapasitans değerlerinde kademeli bir azalma gözlenmiştir (840 F g⁻¹ → 150 F g⁻¹). Bununla birlikte coulombik verimin %80–91 aralığında kalması, elektrot yapısının yüksek hızlarda dahi kararlı olduğunu ve hızlı şarj–deşarj koşullarına dayanabildiğini göstermektedir. Bu durum, Ni_{0,7}Co_{0,3} S elektrodunun yüksek güç yoğunluğu gerektiren uygulamalarda kullanılabileceğine işaret etmektedir.

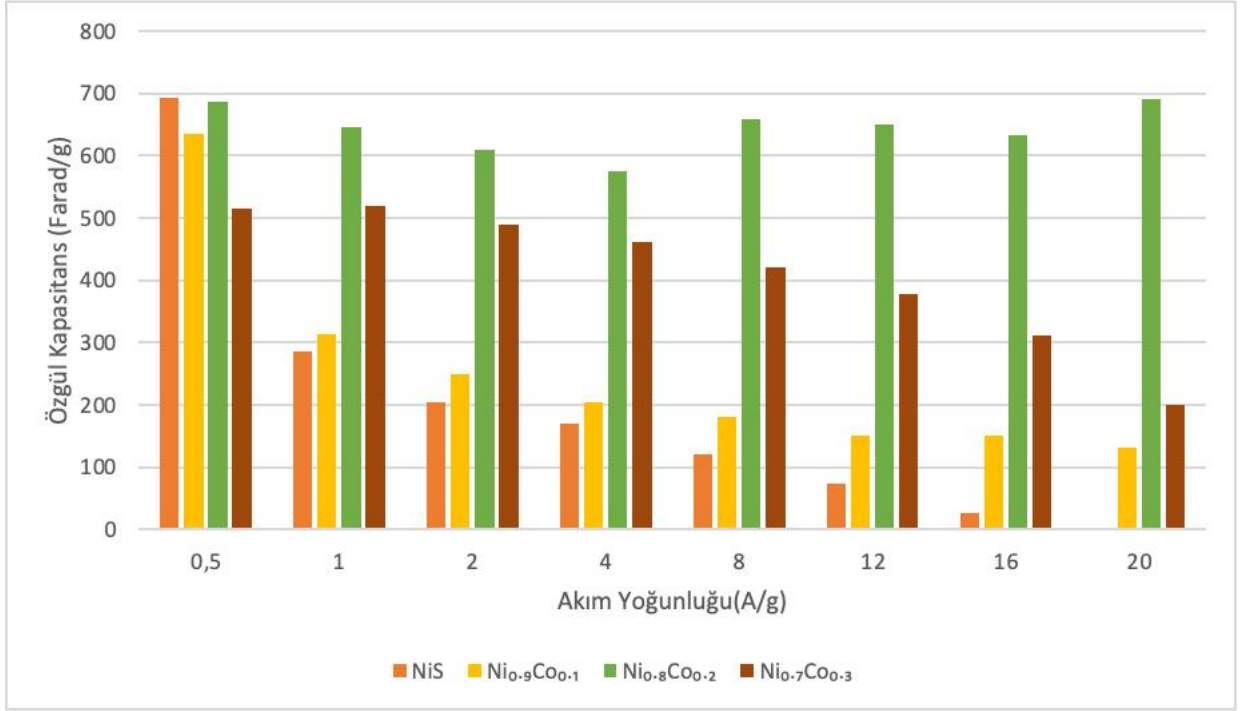
4. SPESİFİK KAPASİTANS VE ORANLARA BAĞLI KARŞILAŞTIRMALI DEĞERLENDİRME

Farklı Ni–Co oranlarına sahip elektrotların enerji depolama performansını karşılaştırmak amacıyla, galvanostatik şarj–deşarj (GCD) eğrilerinden elde edilen spesifik kapasitans değerleri, değişen akım yoğunlukları altında analiz edilmiştir. Tüm numuneler için kapasitans hesaplamaları, GCD eğrilerinindeşarj bölümleri kullanılarak yapılmış ve sonuçlar A g⁻¹ cinsinden akım yoğunluklarına göre karşılaştırılmıştır.

Saf nikel elektrot (NiS, 10:0) sonuçları, düşük akım yoğunluklarında yüksek spesifik kapasitans değerleri sergilediğini, ancak akım yoğunluğu arttıkça kapasitansın belirgin biçimde azaldığını göstermektedir. Bu durum, saf Ni yapısında iyon difüzyonunun yüksek akım koşullarında sınırlanması ve aktif bölgelerin tam olarak kullanılamaması ile açıklanabilir.

Ni–Co bimetallik sistemlerde ise, özellikle Ni_{0,9}Co_{0,1} S₁ (9:1) ve Ni_{0,8}Co_{0,2} S₁ (8:2) oranlarında kapasitans değerlerinde kayda değer bir artış gözlenmiştir.

Co katkısının elektrot yapısına dahil edilmesi, $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{3+}$ redoks çiftlerine ek olarak $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$ redoks reaksiyonlarının da katkıda bulunmasını sağlayarak psödokapasitif davranışı güçlendirmiştir. Bu sinerjik etki, özellikle orta ve yüksek akım yoğunluklarında kapasitans kaybının sınırlı olmasına yol açmıştır.



Şekil 9. NiS, Ni_{0.9}Co_{0.1}S, Ni_{0.8}Co_{0.2}S ve Ni_{0.7}Co_{0.3}S elektrotlarının farklı akım yoğunluklarında elde edilen spesifik kapasitanslarının karşılaştırılması.

Farklı Ni–Co oranlarına sahip elektrotların galvanostatik şarj–deşarj (GCD) ölçümlerinden elde edilen spesifik kapasitans değerlerinin akım yoğunluğuna bağlı değişimi Şekil X’te gösterilmektedir. Tüm elektrotlarda, akım yoğunluğu arttıkça spesifik kapasitansın azaldığı gözlenmektedir. Bu davranış, yüksek akım koşullarında elektrolit iyonlarının elektrotun tüm aktif bölgelerine yeterince ulaşamaması ve difüzyon sınırlamalarının artması ile açıklanabilir.

Saf nikel elektrot (NiS), düşük akım yoğunluklarında belirli bir kapasitans sergilemesine rağmen, artan akım yoğunluklarında kapasitans kaybının belirgin şekilde arttığı görülmüştür. Buna karşılık, kobalt katkılı elektrotlarda, özellikle Ni_{0.8}Co_{0.2}S oranında, hem daha yüksek spesifik kapasitans değerleri hem de artan akım yoğunluklarına karşı daha iyi kapasitans korunumu elde edilmiştir.

Bu durum, Ni ve Co arasındaki sinerjik etkileşimin elektrokimyasal kinetiği iyileştirdiğini ve hızlı redoks reaksiyonlarını desteklediğini göstermektedir.

Co içeriğinin daha da artırıldığı $\text{Ni}_{0,7}\text{Co}_{0,3}\text{S}$ elektrotunda ise kapasitans değerlerinde göreceli bir düşüş gözlemlenmiştir. Bu sonuç, aşırı Co katkısının aktif Ni merkezlerini sınırlayabileceğini ve elektrotun yük depolama verimini olumsuz etkileyebileceğini düşündürmektedir. Genel olarak, $\text{Ni}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{S}$ oranının, yüksek spesifik kapasitans ve dengeli hız performansı açısından en uygun kompozisyon olduğu sonucuna ulaşılmıştır.

Galvanostatik şarj–deşarj verileri incelendiğinde, $\text{Ni}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{S}$ elektrodunun farklı akım yoğunluklarında hem yüksek kapasitans değerleri hem de üstün coulombik verim sergilediği açıkça görülmektedir. Özellikle orta ve yüksek akım yoğunluklarında elde edilen sonuçlar, bu bileşimin elektrokimyasal açıdan en dengeli ve kararlı yapı olduğunu göstermektedir.

Düşük akım yoğunluğunda ($0,5\text{ A g}^{-1}$) yüksek şarj kapasitansı (4500 F g^{-1}) elde edilmesine rağmen coulombik verimin %38,9 seviyesinde kalması, elektrot yüzeyinde geri dönüşümsüz faradik reaksiyonların ve iyon hapsinin etkili olduğunu göstermektedir. Ancak akım yoğunluğu $1\text{--}4\text{ A g}^{-1}$ aralığına çıkarıldığında hem kapasitansın yüksek seviyede korunduğu ($1600\text{--}1440\text{ F g}^{-1}$) hem de coulombik verimin %91–94 aralığına yükseldiği gözlenmiştir. Bu durum, $\text{Ni}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{S}$ elektrodunun bu aralıkta optimum elektrokimyasal dengeye ulaştığını göstermektedir.

Daha yüksek akım yoğunluklarında ($8\text{--}20\text{ A g}^{-1}$) kapasitans değerlerinde kademeli bir azalma meydana gelmesine rağmen, coulombik verimin %100 seviyesine ulaşması dikkat çekicidir. Bu sonuç, elektrot yapısının yüksek akım yoğunluklarında dahi yapısal bütünlüğünü koruduğunu ve hızlı şarj–deşarj koşullarına yüksek uyum sağladığını ortaya koymaktadır. Özellikle 8 A g^{-1} ve üzerindeki akım yoğunluklarında hem yüksek kararlılık hem de kabul edilebilir kapasitans değerleri elde edilmiştir.

5. TARTIŞMALAR VE SONUÇLAR

Bu çalışmada, Ni–Co esaslı elektrotların elektrokimyasal enerji depolama performansı, farklı Ni:Co oranları (10:0, 9:1, 8:2 ve 7:3) kullanılarak sistematik bir şekilde değerlendirilmiştir. Elektrotların enerji depolama davranışı, döngüsel voltametri (CV) ve galvanostatik şarj–deşarj (GCD) ölçümleri ile incelenmiş ve akım yoğunluğu–spesifik kapasitans ilişkisi ayrıntılı biçimde analiz edilmiştir.

CV ölçümleri, tüm elektrotların 10–100 mV s⁻¹ tarama hızları aralığında benzer eğri şekillerini koruduğunu göstermiştir; bu, elektrotların yüksek tersinirlik ve yapısal kararlılık sergilediğini ortaya koymaktadır. Saf nikel elektrot (NiS), belirgin redoks pikleri ile psödokapasitif davranış gösterse de, artan tarama hızlarında akım artışının sınırlı kaldığı gözlemlenmiştir. Kobalt katkısının artmasıyla birlikte (Ni_{0,9}Co_{0,1} S ve Ni_{0,8}Co_{0,2} S), CV eğrilerinde akım yanıtının belirgin biçimde yükseldiği ve redoks piklerinin daha net hale geldiği tespit edilmiştir. Bu, Ni²⁺/Ni³⁺ ve Co²⁺/Co³⁺ redoks çiftleri arasındaki sinerjik etkileşimin elektrokimyasal aktiviteyi artırdığını göstermektedir.

Özellikle Ni_{0,8}Co_{0,2} S elektrodu, tüm tarama hızlarında en dengeli ve yüksek akım yanıtını sunmuş; yüzey kontrollü kapasitif katkılarının baskın olduğu bir enerji depolama mekanizmasına işaret etmiştir. Buna karşılık, Ni_{0,7}Co_{0,3} S elektrodunda CV eğrilerinin alanında gözlenen azalma, aşırı kobalt içeriğinin iyon difüzyonunu sınırlayarak aktif yüzey kullanımını olumsuz etkileyebileceğini düşündürmektedir. Bu bulgu, Ni–Co oranının belirli bir eşik değerinin ötesinde elektrokimyasal performansı sınırlayabileceğini ortaya koymaktadır.

GCD ölçümleri, CV bulgularını destekler nitelikte olup, tüm elektrotların genel olarak doğrusal ve simetrik şarj–deşarj profilleri sergilediğini göstermektedir. NiS elektrodu, düşük akım yoğunluklarında yüksek spesifik kapasitans sunmasına rağmen, artan akım yoğunluklarında belirgin kapasite kaybı göstermiştir.

$\text{Ni}_{0,9}\text{Co}_{0,1}\text{S}$ elektrodu için GCD ölçümleri $0,5\text{--}4\text{ A g}^{-1}$ akım yoğunluğu aralığında gerçekleştirilmiş; daha yüksek akımlarda potansiyel düşüşleri ve doğrusal olmayan davranışlar nedeniyle bu aralıkla sınırlandırılmıştır. Bu durum, söz konusu oranda iyon taşınımı ve iç direnç etkilerinin daha baskın hale geldiğini göstermektedir.

$\text{Ni}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{S}$ elektrodu ise geniş bir akım yoğunluğu aralığında ($0,5\text{--}20\text{ A g}^{-1}$) kararlı ve simetrik GCD eğrileri sunmuş; yüksek hız performansı ve hızlı yük-boşaltma kabiliyeti açısından en iyi sonuçları vermiştir. Akım yoğunluğu-spesifik kapasitans karşılaştırmaları, $\text{Ni}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{S}$ elektrodunun hem düşük hem yüksek akım yoğunluklarında en yüksek kapasitans değerlerini koruduğunu açıkça göstermektedir. Buna karşılık, $\text{Ni}_{0,7}\text{Co}_{0,3}\text{S}$ elektrodunda akım yoğunluğu arttıkça kapasitansın daha hızlı azaldığı gözlenmiştir.

Tüm veriler birlikte değerlendirildiğinde, $\text{Ni}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{S}$ elektrodu; yüksek özgül kapasitans, yüksek coulombik verim ve geniş akım yoğunluğu aralığında kararlı elektrokimyasal davranış sergilemesi nedeniyle çalışmada incelenen bileşimler arasında en optimum performansı göstermektedir. Bu durum, Ni ve Co iyonları arasındaki sinerjik etkileşimin elektron transfer kinetiğini iyileştirdiğini ve elektrot-elektrolit etkileşimini optimize ettiğini göstermektedir.

Genel değerlendirme, Ni-Co elektrotların enerji depolama performansının yalnızca bireysel metal katkısına değil, metal oranları arasındaki dengeli sinerjiye bağlı olduğunu ortaya koymaktadır. İncelenen oranlar arasında, $\text{Ni}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{S}$ elektrodu; yüzey kontrollü kapasitif katkılarının baskın olduğu, hızlı elektrokimyasal kinetik sergileyen ve yüksek hız koşullarında dahi kararlılığını koruyan yapısıyla en uygun kompozisyon olarak öne çıkmıştır. Bu bulgular, Ni-Co tabanlı elektrotların süperkapasitör uygulamaları için umut verici potansiyele sahip olduğunu ve metal oranlarının dikkatle optimize edilmesinin kritik öneme sahip olduğunu göstermektedir. Bu çalışmada, Ni-Co-S tabanlı elektrotların elektrokimyasal performansı farklı Ni/Co oranları için incelenmiş ve en uygun kompozisyonun belirlenmesi amaçlanmıştır. Elde edilen galvanostatik şarj-deşarj verileri değerlendirildiğinde, $\text{Ni}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{S}$ elektrodunun hem yüksek kapasitans hem de yüksek coulombik verim açısından en dengeli performansı sergilediği belirlenmiştir.

Düşük akım yoğunluklarında yüksek kapasitans değerleri elde edilmesine rağmen coulombik verimin düşük olması, bu bölgede geri dönüşümsüz reaksiyonların etkili olduğunu göstermektedir. Buna karşılık, 1–4 A g⁻¹ aralığında hem kapasitansın yüksek seviyede korunması hem de coulombik verimin %90'ın üzerine çıkması, Ni_{0.8}Co_{0.2} S elektrodunun optimum çalışma aralığını ortaya koymaktadır. Daha yüksek akım yoğunluklarında ise kapasitans değerlerinde bir miktar düşüş gözlenmesine rağmen coulombik verimin %100'e yaklaşması, elektrot yapısının yüksek akım koşullarında dahi kararlı olduğunu göstermektedir.

Bu sonuçlar, Ni ve Co iyonları arasındaki sinerjik etkileşimin elektrokimyasal kinetiği iyileştirdiğini ve iyon taşınımını kolaylaştırdığını ortaya koymaktadır. Sonuç olarak, Ni_{0.8}Co_{0.2} S elektrodu, yüksek kapasitans, yüksek kararlılık ve geniş çalışma aralığı sunarak süperkapasitör uygulamaları için en uygun bileşim olarak belirlenmiştir.

KAYNAKLAR

1. Libich, J., Máca, J., Vondrák, J., Čech, O., & Sedlářiková, M. (2018). Supercapacitors: Properties and applications. *Journal of energy storage*, 17, 224-227.
2. Karimi, A. (2023). Süper Kapasitörler İçin Bağlayıcısız Nikel İçeren Grafen Köpük Elektrotunun Tek Adımda Hazırlanması.
3. Süleymanoğlu, T. (2023). $\text{LaxSr}_{1-x}\text{FeyM}_{1-y}$ (M: Mn, Co, Ni, Cu) O₃ gözenekli perovskitin incelenmesi ve süper kapasitör uygulama yaklaşımı ile kristal yapı, elektrik ve iyon taşıma özelliklerinin araştırılması= $\text{LaxSr}_{1-x}\text{FeyM}_{1-y}$ (M: Mn, Co, Ni, Cu) O₃ porous perovskites investigation and investigation of crystal structure, electrical and ion transport properties with supercapacitor application approach (Master's thesis, Sakarya Üniversitesi).
4. Orhan, İ. (2023). Süperkapasitör uygulamaları için MN-oksit filmlerin üretilmesi.
5. Akıllı, A. (2024). $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{Tx}$ Mxene Filmlerinin Üretimi ve Süperkapasitör Uygulamaları (Master's thesis, Konya Teknik Üniversitesi).
6. Siyahjani Gultekin, S., Karimi, A. A., Can, M., & Demic, S. (2024). One-step preparation of binder-free nickel-containing graphene foam electrode for supercapacitors. *Energy Storage*, 6(2), e599.
7. Simon, P., & Gogotsi, Y. (2008). Materials for electrochemical capacitors. *Nature Materials*, 7(11), 845–854.
8. Conway, B. E. (1999). *Electrochemical supercapacitors: Scientific fundamentals and technological applications*. Springer.
9. Wang, H., Casalongue, H. S., Liang, Y., & Dai, H. (2010). $\text{Ni}(\text{OH})_2$ nanoplates grown on graphene as advanced electrochemical pseudocapacitor materials. *Journal of the American Chemical Society*, 132(21), 7472–7477.
10. Zhang, G., Lou, X. W. (2013). General synthesis of multicomponent metal sulfide hollow nanostructures with enhanced electrochemical performance. *Angewandte Chemie International Edition*, 52(1), 1–6.
11. Xia, X., Tu, J., Zhang, Y., Chen, J., Wang, X., & Gu, C. (2012). High-quality metal oxide core/shell nanowire arrays on conductive substrates for electrochemical energy storage. *ACS Nano*, 6(6), 5531–5538.

12. Zhou, W., Cao, X., Zeng, Z., Shi, W., Zhu, Y., Yan, Q., & Liu, H. (2013). One-step synthesis of NiCo_2S_4 nanowire arrays on nickel foam for high-performance supercapacitors. *Energy & Environmental Science*, 6(7), 2216–2221.
13. Chen, H., Jiang, J., Zhang, L., Wan, H., Qi, T., & Xia, D. (2014). Highly conductive NiCo_2S_4 urchin-like nanostructures for high-rate pseudocapacitors. *Advanced Functional Materials*, 24(7), 934–942.
14. Wang, Y., Song, Y., & Xia, Y. (2016). Electrochemical capacitors: mechanism, materials, systems, characterization and applications. *Chemical Society Reviews*, 45(21), 5925–5950.
15. Béguin, F., & Fr ckowiak, E. (2013). Supercapacitors: Materials, systems, and applications. Wiley-VCH.
16. Libich, J., M ca, J., Vondr k, J.,  ech, O., & Sedla rkov , M. (2018). Supercapacitors: Properties and applications. *Journal of energy storage*, 17, 224–227.
17. Karimi, A. (2023). Süper Kapasitörler İçin Ba layıcısız Nikel İçeren Grafen Köpük Elektrotunun Tek Adımda Hazırlanması.
18. S leymano lu, T. (2023). $\text{La}_{x-1}\text{Sr}_1\text{Fe}_y\text{M}_{1-y}$ (M: Mn, Co, Ni, Cu) O_3 gözenekli perovskitin incelenmesi ve süper kapasitör uygulama yaklaşımı ile kristal yapı, elektrik ve iyon taşıma özelliklerinin araştırılması= $\text{La}_{x-1}\text{Sr}_1\text{Fe}_y\text{M}_{1-y}$ (M: Mn, Co, Ni, Cu)
19. Orhan, İ. (2023). Süperkapasitör uygulamaları için MN-oksit filmlerin  retilmesi.
20. Akıllı, A. (2024). $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{Tx}$ Mxene Filmlerinin  retimi ve Süperkapasitör Uygulamaları (Master's thesis, Konya Teknik Üniversitesi).
21. Yan, B., Bazant, M. Z., Biesheuvel, P. M., Pugh, M. C., & Dawson, F. (2016). Theory of linear sweep voltammetry with diffuse charge: unsupported electrolytes, thin films, and leaky membranes. *arXiv preprint arXiv:1608.07004*.
22. Morales, D. M., & Risch, M. (2020). Seven steps to reliable cyclic voltammetry measurements for the determination of double layer capacitance (CDL). *arXiv preprint arXiv:2012.00801*.
23. Scholz, F. (2015). Voltammetric techniques of analysis: The essentials. ResearchGate Publication.

24. RSC Advances (2024). Comparison summary of key advantages and limitations of voltammetric techniques. Royal Society of Chemistry.
25. Beguin, F., & Frackowiak, E. (2013). Supercapacitors: Materials, systems, and applications. Wiley-VCH.
26. Electrochemical supercapacitors: Scientific fundamentals and technological applications. Springer Science & Business Media.
- Simon, P., & Gogotsi, (2008).
27. Materials for electrochemical capacitors. Nature Materials, 7(11), 845–854.
28. Best practice methods for determining an electrode material's performance for ultracapacitors. Energy & Environmental Science, 3(9), 1294–1301.
29. Zheng, J. P., et al (2015). Recent advances in electrochemical capacitors with enhanced energy density. Advanced Energy Materials, 5(15), 1500632.
30. Zhu, Y., et al. (2020). Pseudocapacitive materials for high-energy hybrid supercapacitors. Nature Reviews Materials, 6(1), 38–53. <https://doi.org/10.1038/s41578-020-00246-8>