

KARADENİZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

METALURJİ VE MALZEME MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

KÖPÜK h-BN/EG ALTLIĞIN SOLVOTERMAL YÖNTEMLE DENİZ
KESTANESİ BENZERİ YAPIDA NiCoP KAPLANMASI VE SÜPERKAPASİTÖR
UYGULAMASI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Furkan Emre BAŞKARA

HAZİRAN 2025
TRABZON



KARADENİZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

METALURJİ VE MALZEME MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

**KÖPÜK h-BN/EG ALTLIĞIN SOLVOTERMAL YÖNTEMLE DENİZ
KESTANESİ BENZERİ YAPIDA NiCoP KAPLANMASI VE SÜPERKAPASİTÖR
UYGULAMASI**

Furkan Emre BAŞKARA

**Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsünde
"METALURJİ VE MALZEME YÜKSEK MÜHENDİSİ"
Unvanı Verilmesi İçin Kabul Edilen Tezdir.**

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 12 / 06 / 2025

Tezin Savunma Tarihi : 27 / 06 / 2025

Tez Danışmanı : Doç. Dr. Fatih ERDEMİR

Trabzon 2025

ÖNSÖZ

Köpük h-BN/EG Altılığın Solvothermal Yöntemle Deniz Kestanesi Benzeri Yapıda NiCoP Kaplanması ve Süperkapasitör Uygulaması başlıklı bu tez çalışması, Türkiye Bilimsel ve Teknik Araştırma Kurumu (TÜBİTAK) tarafından 222M148 numaralı proje ile desteklenmiş olup, Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Ana Bilim Dalı'nda yüksek lisans tezi olarak hazırlanmıştır. Bu süreçte sağladıkları desteklerden dolayı TÜBİTAK'a teşekkür ederim.

Yüksek lisans eğitimim boyunca tecrübesi ve fikirleriyle bana yol gösteren, maddi ve manevi gerekli bütün yardımları yapan, teşvikiyle beni ileriye taşıyan, desteğini her zaman gösteren ve bu çalışmaya vaktini ayırmaktan hiç çekinmeyen çok değerli danışman hocam Doç. Dr. Fatih ERDEMİR'e saygılarımı sunar, teşekkürlerimi bir borç bilirim.

Çalışmamı tamamlayabilmem için özveri ile yardıma bulunan başta bölüm başkanımız Prof. Dr. Aykut ÇANAKÇI'ya, çalışma süresince benden desteğini esirgemeyen çok değerli arkadaşım bölümümüz Arş. Gör. Oğuzhan ÇUVALCI'ya ve her yaşadığım zorlukta tüm içtenlikleriyle bana yardım eden bölümümüzün tüm akademik ve idari personellerine teşekkür ederim.

Çalışmam süresince saat fark etmeksizin yardımını esirgemeyen çocukluk arkadaşlarım Mimar Kemal Berke OKOLDAN'a, Ahad Emir GÖNENÇ'e, Furkan Deniz BAŞEL'e ve merhum Volkan ASLAN'a teşekkür ederim.

Son olarak beni yetiştiren, bu yaşa kadar beni ve her kararımı destekleyen, maddi ve manevi olarak her zaman yanımda olan anneme, babama ve kardeşime en içten duygularıyla teşekkür ederim.

Furkan Emre BAŞKARA
Trabzon 2025

TEZ ETİK BEYANNAMESİ

Yüksek Lisans Tezi olarak sunduğum “Köpük h-BN/EG Altlığın Solvotermal Yöntemle Deniz Kestanesi Benzeri Yapıda NiCoP Kaplanması ve Süperkapasitör Uygulaması” başlıklı bu çalışmayı baştan sona kadar danışmanım Doç. Dr. Fatih ERDEMİR’in sorumluluğunda tamamladığımı, verileri/örnekleri kendim topladığımı, deneyleri/analizleri ilgili laboratuvarlarda yaptığımı/yaptırdığımı, başka kaynaklardan aldığım bilgileri metinde ve kaynakçada eksiksiz olarak gösterdiğimi, çalışma sürecinde bilimsel araştırma ve etik kurallara uygun olarak davrandığımı ve aksinin ortaya çıkması durumunda her türlü yasal sonucu kabul ettiğimi beyan ederim. 27/06/2025

Furkan Emre BAŞKARA

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa No</u>
ÖNSÖZ.....	III
TEZ ETİK BEYANNAMESİ.....	IV
İÇİNDEKİLER.....	V
ÖZET	VII
SUMMARY	VIII
ŞEKİLLER DİZİNİ	IX
TABLolar DİZİNİ.....	XII
SEMBOLLER VE KISALTMALAR	XIII
1. GENEL BİLGİLER	1
1.1. Süperkapasitörlerin Kullanım Alanları	2
1.2. Süperkapasitörlerin Sınıflandırılması.....	3
1.2.1. Elektrik Çift Katman Kapasitörler	3
1.2.2. Psödokapasitörler	4
1.2.3. Hibrit Süperkapasitörler	5
1.2.4. Karbon Bazlı Süperkapasitörler	7
1.3. Elektrokimyasal Karakterizasyonu Teknikleri.....	7
1.3.1. Çevrimsel Voltametre	7
1.3.2. Galvanostatik Şarj/Deşarj	9
1.3.3. Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi	10
1.4. Genişletilebilir Grafitin Süperkapasitörlerde Kullanımı	12
1.5. Hegzagonal Bor Nitrürün (h-BN) Süperkapasitörlerde Kullanımı	13
1.6. NiCoP Esaslı Süperkapasitörler	14
1.7. Literatür Taraması ve Özgün Değer	16
2. DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	18
2.1. Malzemeler.....	18
2.2. Deniz Kestanesi Benzeri NiCoP@EG Yapısının Sentezi	18
2.3. Karnabahar Benzeri NiCoP@EG Yapısının Sentezi.....	20
2.4. Mikro Yapı ve Elementel Bileşim.....	21
2.5. Dinamik Temas Açısı Ölçümleri.....	22
2.6. Termal Davranış Ölçümleri.....	22

2.7. BET	23
2.8. Optik, Kimyasal ve Elektriksel İletkenlik Analizi	23
2.9. Elektrokimyasal Karakterizasyon Testleri	24
2.10. Süperkapasitör Montajı ve Performans Değerlendirmesi	24
3. BULGULAR VE TARTIŞMA	27
3.1. h-BN/EG Esaslı Kağıt Elektrotların Üretimi	27
3.2. Nanokompozitlerin Yapısı ve Morfolojileri	28
3.3. XPS ve FT-IR Analizleri	35
3.4. Elektriksel Özellikler	41
3.5. Elektrokimyasal Performans Analizleri	42
3.5.1. Deniz Kestanesi Benzeri NiCoP (Unc) Performans Analizleri	42
3.5.2. Karnabahar Benzeri NiCoP (Cnc) Performans Analizleri	49
3.5.2 CR2032 ASC Cihaz Üretimi ve Testleri	62
3.6. ASC Cihazının Potansiyel Uygulanabilirliği	65
4. SONUÇLAR	66
5. ÖNERİLER	70
6. KAYNAKLAR	71
ÖZGEÇMİŞ	

Yüksek Lisans Tezi

ÖZET

KÖPÜK h-BN/EG ALTLIĞIN SOLVOTERMAL YÖNTEMLE DENİZ KESTANESİ BENZERİ YAPIDA NiCoP KAPLANMASI VE SÜPERKAPASİTÖR UYGULAMASI

Furkan Emre BAŞKARA

Karadeniz Teknik Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı
Danışman: Doç. Dr. Fatih ERDEMİR
2025, 77 Sayfa

Bu çalışmada, bağlayıcı içermeyen karnabahar NiCoP nanoyapısı, sıralı bir solvotermal, fosforizasyon ve elektroliz işlemi yoluyla genişletilmiş grafit (EG) kağıdı üzerinde sentezlenmiştir. Hiyerarşik nanoyapı, içsel bileşimi ile süperhidrofobik davranış sağlayan oldukça pürüzlü ve gözenekli bir yüzey morfolojisini teşvik ettiği gözlemlenmiştir. Yüzey ıslanabilirliği ve yapısal özellikler temas açısı ölçümleri, SEM ve XPS analizleri ile ayrıntılı olarak karakterize edilmiştir. Elektrokimyasal testler, 1 mA cm^{-2} 'de $5,96 \text{ F cm}^{-2}$ 'lik mükemmel bir alansal kapasitans ve 6000 şarj-deşarj döngüsünden sonra ilk kapasitansının %113,1'ini koruyan olağanüstü döngü kararlılığı ortaya koymuştur. Ayrıca pozitif elektrot olarak NiCoP@EG ve negatif elektrot olarak AC@EG kullanılarak CR2032 tipi asimetrik bir süperkapasitör monte edilmiştir. Cihaz, 1 mA cm^{-2} 'de 848 mF cm^{-2} ve $8946,2 \text{ } \mu\text{W cm}^{-2}$ güç yoğunluğunda $231,1 \text{ } \mu\text{Wh cm}^{-2}$ yüksek enerji yoğunluğu sağlayarak olağanüstü hız kapasitesine işaret etmektedir. Bu bulgular, yüksek performanslı mikro ölçekli enerji depolama sistemlerine doğru umut verici bir yol sunan morfoloji mühendisliği NiCoP ile bağlayıcı içermeyen bir EG platformunu birleştirmenin sinerjik avantajlarını vurgulamaktadır.

Anahtar Kelimeler: Asimetrik Süperkapasitör, Genişletilebilir Grafit, Nikel Kobalt Fosfit, Kapasitans, Enerji ve Güç Yoğunluğu

Master Thesis

SUMMARY

NiCoP COATING OF FOAM h-BN/EG BASE WITH SEA URCHIN-LIKE STRUCTURE BY SOLVOTHERMAL METHOD AND SUPERCAPACITOR APPLICATION

Furkan Emre BAŞKARA

Karadeniz Technical University
The Graduate School of Natural and Applied Sciences
Metallurgical and Materials Engineering Graduate Program
Supervisor: Assoc. Prof. Fatih ERDEMİR
2025, 77 Pages

In this study, a binder-free cauliflower-like NiCoP nanostructure is synthesized on expanded graphite (EG) paper through a sequential solvothermal, phosphorization, and electrolysis process. The hierarchical nanostructure promotes a highly rough and porous surface morphology, which, together with its intrinsic composition, enables superhydrophobic behavior. Surface wettability and structural properties were characterized in detail by contact angle measurements, SEM, and XPS analyses. Electrochemical tests revealed an excellent areal capacitance of 5.96 F cm^{-2} at 1 mA cm^{-2} and outstanding cycling stability, retaining 113.1% of its initial capacitance after 6000 charge–discharge cycles. Moreover, a CR2032-type asymmetric supercapacitor is assembled using NiCoP@EG as the positive and AC@EG as the negative electrode. The device delivers 848 mF cm^{-2} at 1 mA cm^{-2} , along with a high energy density of $231.1 \text{ } \mu\text{Wh cm}^{-2}$ at a power density of $8946.2 \text{ } \mu\text{W cm}^{-2}$, indicating outstanding rate capability. These findings highlight the synergistic advantages of combining morphology-engineered NiCoP with a binder-free EG platform, offering a promising route toward high-performance microscale energy storage systems.

Key Words: Asymmetric Supercapacitor, Expanded Graphite, Nickel Cobalt Phosphide, Capacitance, Energy and Power Density

ŞEKİLLER DİZİNİ

	<u>Sayfa No</u>
Şekil 1. Farklı elektriksel enerji depolama teknolojileri için özgül güç ile özgül enerji performanslarını gösteren Ragone grafiği (Shao vd., 2018).	2
Şekil 2. Psödokapasitansa neden olan farklı tersinir redoks mekanizmaları; (a) düşük potansiyel biriktirme, (b) redoks psödokapastans ve (c) interkalasyon psödokapasitans (Shao vd., 2018).	4
Şekil 3. Hibrit süperkapasitörün şematik gösterimi (Lim vd., 2016).	6
Şekil 4. a) EÇKK, psödokapasitif ve batarya tipi malzemelerin karakteristik CV eğrileri (Tuan vd., 2021).	8
Şekil 5. b) EÇKK, psödokapasitif ve batarya tipi malzemelerin karakteristik GCD eğrileri (Tuan vd., 2021).	10
Şekil 6. Süperkapasitörün frekansa bağlı davranışını tanımlamak için kullanılan şematik gösterim.	11
Şekil 7. Süperkapasitörün eşdeğer devresi şematik gösterim.	11
Şekil 8. a) GG'nin yapısı ve b) GG'nin hazırlanma sürecinin şematik gösterimi (Chen vd., 2021).	13
Şekil 9. a) h-BN'nin geometrik yapısı b) Farklı yönelimlerde B ve N atomlarının muhtemel atomik dağılımı gösterilmektedir. (Soumyabrata vd., 2021).	14
Şekil 10. Yapılan deneysel çalışmanın iş akış şeması.	18
Şekil 11. Solvotermal iş akış şeması (Bugalia & Gupta, 2023).	19
Şekil 12. Fosforizasyon işlemi için kullanılan tüp fırın.	20
Şekil 13. a) Karnabahar benzeri NiCoP elektrodun yapımında kullanılan elektroliz hücresinin gösterimi, b) deniz kestanesi benzeri NiCoP yapılı elektrodun optik görüntüsü, c) elektroliz sonrası karnabahar benzeri NiCoP yapılı elektrodun optik görüntüsü.	21
Şekil 14. Temas ölçümleri sırasında kullanılan düzeneğe ait fotoğraf.	22
Şekil 15. Termal ölçümler sırasında kullanılan düzeneğe ait fotoğraf.	23
Şekil 16. CR2032 asimetrik süperkapasitörün şematik olarak çizilmiş yapısı (Xue vd., 2023).	25
Şekil 17. b) 4B8 kodlu numuneye ait SEM-EDS harita analizi; b) 100x SE görüntüsü, B, C ve N için elementel haritalama.	28
Şekil 18. Solvotermal işlem sonrası deniz kestanesi benzeri yapıya sahip NiCoP nanoyapılar.	29
Şekil 19. Deniz kestanesi benzeri morfolojiye sahip NiCoP kaplamasının EDS spektrum analizi.	29

Şekil 20.	EG yüzeyinde büyüyen NiCoP nanoiğnelerinin ince yapısal detaylarını gösteren TEM görüntüsü	30
Şekil 21.	NiCoP kaplamaların kristallliğini incelemek amacıyla gerçekleştirilen X-ışını kırınımı (XRD) analizi.....	31
Şekil 22.	Elektroliz işlemi sonrası karnabahar benzeri yapıya sahip NiCoP nanoyapılar	32
Şekil 23.	Karnabahar benzeri morfolojiye sahip NiCoP kaplamasının EDS spektrum analizi.....	33
Şekil 24.	Yapılan NiCoP kaplama sonrası element haritalama görüntüleri	34
Şekil 25.	Deniz kestanesi benzeri NiCoP kaplamaya ait temas açısı ölçümü	35
Şekil 26.	Karnabahar benzeri NiCoP kaplamaya ait temas açısı ölçümü	35
Şekil 27.	Karnabahar benzeri yapıda NiCoP numunesine ait FT-IR sonucu.....	36
Şekil 28.	Karnabahar benzeri yapıda NiCoP numunesinin N 2p enerji seviyesine ait XPS Spektrumu	37
Şekil 29.	Karnabahar benzeri yapıda NiCoP numunesinin Co 2p enerji seviyesine ait XPS Spektrumu.....	38
Şekil 30.	Karnabahar benzeri yapıda NiCoP numunesinin P 2p enerji seviyesine ait XPS Spektrumu	39
Şekil 31.	Karnabahar benzeri yapıda NiCoP numunesinin O 1s enerji seviyesine ait XPS Spektrumu	40
Şekil 32.	Karnabahar benzeri yapıda NiCoP numunesinin C 1s enerji seviyesine ait XPS Spektrumu	41
Şekil 33.	Unc elektrodun 10, 25, 40, 50 mV/s tarama hızlarında elde edilen CV eğrileri.....	43
Şekil 34.	Unc elektrotu üzerinde 1, 2, 5 ve 10 mA cm ⁻² akım yoğunluklarında elde edilen GCD eğrileri.....	43
Şekil 35.	Deniz kestanesi benzeri NiCoP kaplanan EG/h-BN kompozit kağıtların elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) eğrileri: (.) modül (+) faz açısı	44
Şekil 36.	Deniz kestanesi benzeri NiCoP kaplanan EG/h-BN kompozit kağıtların elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) Nyquist eğrisi	45
Şekil 37.	Deniz kestanesi benzeri NiCoP kaplanan EG/h-BN kompozit kağıtlarının termal iletkenlik testinden elde edilen kızılötesi görüntüleri.....	46
Şekil 38.	(a) EG/h-BN ve UNC elektrodun UV-vis dağınık yansıma spektralleri, (b) Kubelka-Munk grafikleri ve bant aralığı enerjisi tahmini	48
Şekil 39.	Cnc elektrodun 10, 25, 40, 50 mV/s tarama hızlarında elde edilen CV eğrileri.....	49
Şekil 40.	Cnc elektrotu üzerinde 1, 2, 5 ve 10 mA cm ⁻² akım yoğunluklarında elde edilen GCD eğrileri.....	50

Şekil 41.	Karnabahar benzeri NiCoP kaplanan EG/h-BN kompozit kağıtların elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) eğrileri: (.) modül (+) faz açısı	51
Şekil 42.	Karnabahar NiCoP kaplanan EG/h-BN kompozit kağıtların elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) Nyquist eğrisi	52
Şekil 43.	Karnabahar benzeri NiCoP kaplanan EG/h-BN kompozit kağıtlarının termal iletkenlik testinden elde edilen kızılötesi görüntüleri.....	53
Şekil 44.	Karnabahar benzeri NiCoP elektrotların çevrim kararlılığı ve % kapasitans eğrisi.....	54
Şekil 45.	Cnc, Unc, ve EG nanoyapıları arasında 10 mV s ⁻¹ tarama hızında elde edilen CV profili	56
Şekil 46.	Unc ve Cnc elektrotlarının CV grafikleri	57
Şekil 47.	Unc ve Cnc elektrotlarının şarj/deşarj grafikleri	59
Şekil 48.	Unc vs Cnc elektrotlarının özgül kapasitans ile akım yoğunluğu arasındaki ilişki.....	60
Şekil 49.	Unc ve Cnc elektrotlarının 6000 ardışık çevrim sonrası stabilite grafiği	61
Şekil 50.	Unc ve Cnc elektrotları için elde edilen Nyquist diyagramları	62
Şekil 51.	Oluşturulan pozitif ve negatif elektrotların şematik gösterimi ve CV eğrileri.....	62
Şekil 52.	ACS cihazı CV eğrileri.....	63
Şekil 53.	ACS cihazı şarj-deşarj eğrileri.....	63
Şekil 54.	ACS cihazı alan başına özgül kapasitans eğrisi.....	64
Şekil 55.	Yapılan çalışma ile literatürdeki NiCo tabanlı sistemlerin karşılaştırılması.....	65
Şekil 56.	NiCoP@EG ve AC@EG kullanılarak oluşturulan CR2032 tipi asimetrik süperkapasitör ve dijital kronometre ile oluşturulmuş elektriksel devrenin fotoğrafı.....	65

TABLÖLAR DİZİNİ

	<u>Sayfa No</u>
Tablo 1. Farklı morfolojilerin elektrokimyasal performansa etkisi	15
Tablo 2. Deniz kestanesi benzeri ve karnabahar benzeri NiCoP/EG elektrotlarının yüzey direnci, özdirenç ve elektriksel iletkenlik değerleri	42
Tablo 3. EG/h-BN ve Unc numulerinin tabaka direnci, özdirenç ve iletkenlik değerleri	49
Tablo 4. Karnabahar benzeri NiCoP elektrotları için devre elemanları parametreleri	52
Tablo 5. Farklı NiCoP yapılı elektrotların elektrokimyasal performanslarının karşılaştırılması.....	55

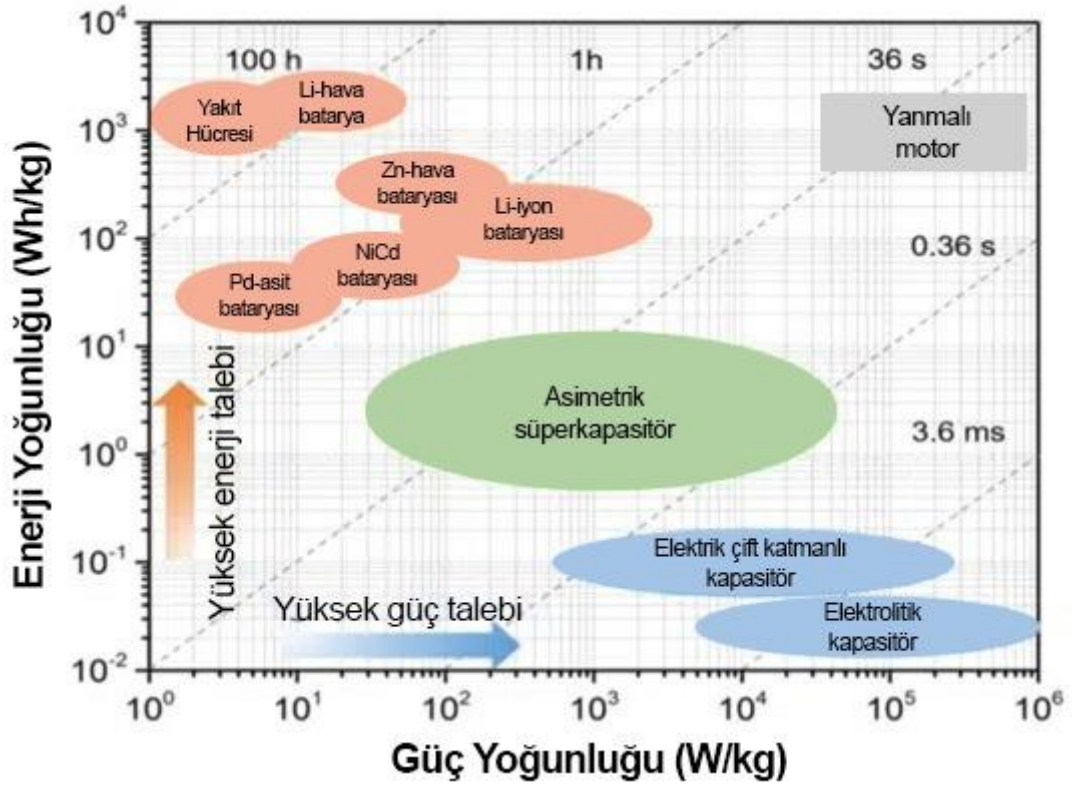
SEMBOLLER VE KISALTMALAR

%	: Yüzde
°C	: Santigrad derece
μ	: Mikro
A ⁻	: Anyon
ACS	: Asimetrik süperkapasitör
B	: Bor
BET	: Brunauer Emmet Teller
BJH	: Barrett Joyner Halenda
BSD	: Geri Saçılan Elektron
C	: Karbon
C ⁺	: Katyon
Cnc	: Karnabahar benzeri NiCoP yapısı
CPE	: Sabit faz elemanı
C _s	: Spesifik kapasitans
CV	: Çevrimsel voltammetre
E	: Eeırji yoğunluğu
EÇK	: Elektrik çift katman
EÇKK	: Elektrik çift katman kapasitör
EDS	: Enerji dağılımlı X-Işını spektroskopisi
EG	: Genişletilmiş grafit
EIS	: Elektrokimyasal empedans spektroskopisi
eV	: Elektronvolt
F	: Farad
FT-IR	: Fourier dönüşümlü Kızılötesi spektroskopisi
GCD	: Galvanostatik şarj/deşarj
GG	: Genişletilebilir grafit
h	: Saat
Hz	: Hertz
I	: Amper
Kg	: Kilogram

M	: Molarite
mm	: Milimetre
MPa	: Mega paskal
N	: Azot
P	: Güç yoğunluğu
R _{CT}	: Şarj iletim direnci
RMS	: Ortalama karekök değeri
SC	: Süperkapasitör
SEM	: Taramalı elektron mikroskopu
Unc	: Deniz kestanesi benzeri NiCoP yapısı
v	: Tarama hızı
V	: Volt
W	: Watt
XPS	: X-Işını fotoelektron spektroskopisi
XRD	: X Işını kristalografisi

1. GENEL BİLGİLER

21. yüzyılın ilk çeyreğinde insanlığın karşı karşıya olduğu en büyük sorunlardan biri enerjiye duyulan ihtiyacın sürekli artması ve bu talebin büyük oranda çevresel açıdan olumsuz etkileri bulunan kaynaklardan karşılanmasıdır. Endüstriyel üretimin artması, dijitalleşme süreci ve ulaşım altyapılarının gelişimi gibi faktörler, enerji tüketimini küresel ölçekte hızla artırmaktadır. Ne yazık ki bu artışın büyük bir kısmı hâlâ fosil yakıtlar üzerinden karşılanmakta; bu da sera gazı emisyonlarının yükselmesine, dolayısıyla küresel ısınma, iklim bozulmaları ve ekosistem tahribatı gibi ciddi çevresel problemlere neden olmaktadır (Olabi & Abdelkareem, 2022). Bu bağlamda, enerji üretimi kadar enerjinin verimli ve güvenli biçimde depolanması da önem kazanmıştır. Zira yenilenebilir kaynakların doğası gereği süreksiz üretim karakteristiği, enerji talebinin karşılanmasında istikrarsızlıklara yol açabilmektedir. Bu dengesizliğin yönetilebilmesi için kısa ve uzun vadeli enerji depolama sistemlerine olan ihtiyaç kritik bir noktaya ulaşmıştır (Hu vd., 2011). Enerji depolama teknolojileri; kimyasal, mekanik, termal ve elektrostatik prensiplere dayalı çeşitli sistemleri içermektedir. Bu sistemler arasında elektrostatik prensiple çalışan süperkapasitörler son yıllarda önemli bir alternatif olarak öne çıkmaktadır. Süperkapasitörler, yüksek güç yoğunluğu, hızlı şarj-deşarj döngüsü, uzun çevrim ömrü, düşük iç direnç ve geniş sıcaklık aralığında çalışma gibi üstün özellikleri sayesinde birçok uygulama alanında kullanılabilir hale gelmiştir (Simon & Gogotsi, 2008; Scibioh & Viswanathan, 2020). Geleneksel bataryalarda yüksek sıcaklıkta ve/veya şarj esnasında katot elektrotta serbest hale gelen oksijen elektrolitle reaksiyona girerek ısıl sürüklenme, patlamalar meydana gelebilmektedir. Bu bataryalar yüksek enerji yoğunluğuna sahip olmasına rağmen düşük güç yoğunluğu göstermektedir. Bu durumda yüksek güç yoğunluğu, uzun çevrim kararlılığına sahip olan süperkapasitörler (SC) bataryaların yerini alabilecek alternatif enerji depolayıcılar olarak görülmektedir.



Şekil 1. Farklı elektriks el enerji depolama teknolojileri için özgül güç ile özgül enerji performanslarını gösteren Ragone grafiğı (Shao vd., 2018).

1.1. Süperkapasitörlerin Kullanım Alanları

Süperkapasitörler, taşınabilir ve esnek elektronik cihazlarda, hibrit elektrikli araçlarda, güç kaynaklarında, rüzgar/solar enerjilerinde, implante edilebilen sağlık hizmetlerinde, savunma sanayi; havacılık ve uzay alanlarında kullanılmaktadır (Banerjee vd., 2020).

Güneş enerjisi, gömülü alan sistemlerinde en yaygın olarak kullanılan güç kaynaklarından bir tanesidir (Simjee vd., 2008; Brunelli vd., 2009). Bu tip sistemlerde güvenilirlik ve düşük bakım ihtiyaçlarını karşılayabilmek için, enerji tamponu olarak genellikle yalnızca süperkapasitörler kullanılmaktadır (Hassanalieragh vd., 2014). Fakat enerji kaynağı olarak sadece güneşin kullanıldığı durumlarda, bulutlu günlerde ve gece saatlerinde yetersiz güneş ışığı sebebiyle enerji depolamak için büyük hacimli süperkapasitör bloklara ihtiyaç duyulmaktadır. Sistemin toplam maliyeti ve fiziksel boyutları bu durumdan ötürü önemli ölçüde artmaktadır. Güneş ve rüzgar gibi hibrit enerji kaynakları ise birbirlerini tamamlayacak şekilde erişebilirlik sağlayarak bu sorunlara

çözüm bulabilmektedir. Örneğin bulutlu günlerde güneş enerjisi yetersiz kaldığında, rüzgar enerjisi ile bu açığı kısmen de olsa kapatabilmektedir (Rao vd., 2013).

Literatürde yapılan çalışmalara bakıldığında hem sadece güneş hem de sadece rüzgar enerjisiyle çalışan enerji toplayıcılar, enerji tamponlama amacıyla 3000 F kapasiteli sekiz süperkapasitörden oluşan bir blok kullanıldığı görülmektedir ve bu yapı toplamda 23,6 Wh enerji depolama kapasitesine eşdeğerdir. (Habibzadeh vd., 2017).

Araçlarda en yaygın olarak kullanılan elektrik enerjisi depolama cihazı bataryalardır. Bunun nedeni nispeten küçük bir hacim ve ağırlıkta yüksek enerji yoğunluğuna sahiptirler. Ancak çoğu batarya türünde çevrim ve raf ömürleri sorun oluşturmaktadır. Ek olarak sistemin ihtiyaç duyduğu güç yoğunluğu bataryaların sağlayabileceğinden daha yüksek olduğunda, süperkapasitörler toplam sistem performansında avantaj sağlamaktadırlar. Bu sebep ile süperkapasitörler daha iyi bir alternatif olması için bu alanda kullanılmaya başlanmıştır (Burke vd., 2014).

1.2. Süperkapasitörlerin Sınıflandırılması

Süperkapasitörler enerji depolama mekanizmaları açısından sınıflandırılırsa elektrik çift katman süperkapasitörler, psödokapasitörler ve hibrit süperkapasitörler olmak üzere üç farklı sınıfta incelenmektedir.

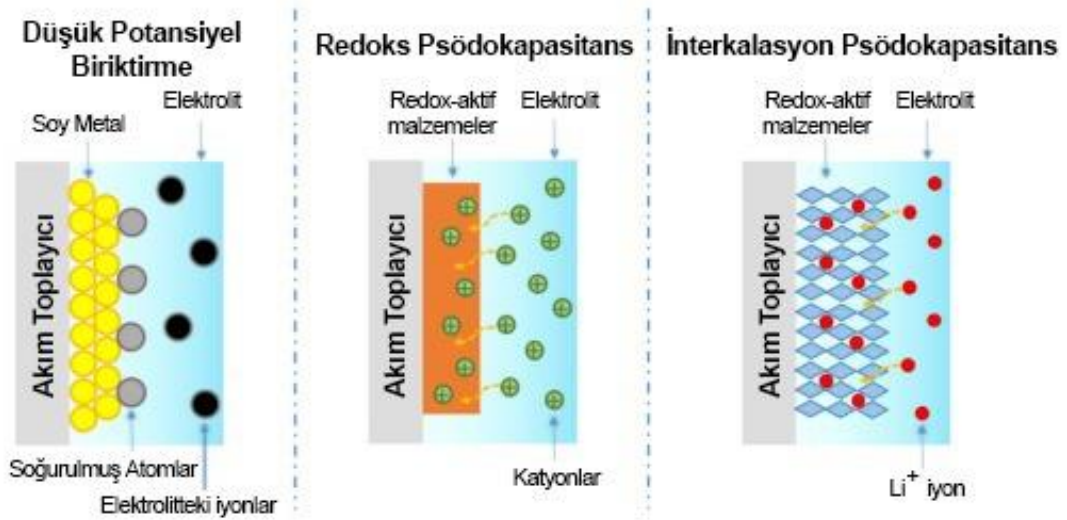
1.2.1. Elektrik Çift Katman Kapasitörler

Elektrik çift katmanlı kapasitörler (EÇKK), geleneksel bataryalara göre sahip oldukları yüksek güç yoğunluğu, üstün çevrim ömrü ve uzun süre bakım gerektirmemeleri nedeniyle geçtiğimiz yıllarda araştırmalara çokça konu olmaktadır. Elektrolit ve elektrot arasında yük transferi olmadığı için Faradayik olmayan bu süreçte hiçbir kimyasal değişim gözlenmez. Bundan dolayı EÇKK'larda yük depolama son derece tersinirdir ve bu da onlar adına çok yüksek çevrimsel kararlılık sağlar. Aynı zamanda Faradayik olmayan bu yük depolama mekanizması nedeniyle psödokapasitörlere kıyasla çevrim ömrü daha yüksektir. Bunun yanında geleneksel kapasitörler ve geleneksel bataryalarla kıyaslandığında şarj olma süresi bakımından 1-30 saniye ile ikisinin arasında yer almaktadır. Adsorbsiyon ve desorbsiyon sırasındaki iyonların sayısı malzemenin yüzey alanına bağlı olup kapasitans ile doğru orantılıdır (Kiamahalleh vd., 2012; Banerjee vd., 2020).

1.2.2. Psödokapasitörler

Psödokapasitörler, enerjiyi Faradayik tepkimeler yoluyla depolarlar (Iro vd., 2016; Kar vd., 2014). Bir diğer adıyla redoks kapasitörler olarak adlandırılan bu sistemlerde yükseltgenme ve indirgenme reaksiyonlarının tersinir olması gerekmektedir. Bu tersinirlik süperkapasitörün çevrim ömrünün uzunluğu açısından hayati öneme sahiptir (Banerjee vd., 2020). Psödokapasitörlerde adsorbe edilen iyonlar sadece yük transferine dahil olmaktadır ve bu esnada elektrot yüzeyinde kimyasal bir dönüşüm gözlenmez (Sevilla vd., 2014).

Kapasitif faradayik mekanizmalar, düşük potansiyel biriktirme, redoks psödokapasitans ve interkalasyon psödokapasitans olmak üzere üç farklı grupta incelenebilir. Düşük potansiyel birikiminde elektrolit iyonları elektrot yüzeyin adsorbe olur; desorpsiyon aracılığıyla da yüzeyi terkeder. Altın elektrot üzerinde kurşun tek tabakanın oluşması bu duruma tipik bir örnektir (Şekil 2). Redoks psödokapasitansı, elektrot yüzeyinde gerçekleşen hızlı ve tersinir Faradayik redoks reaksiyonlarından dolayı meydana gelir; bu reaksiyonlar çoğunlukla iyonların yüzeye elektro-adsorpsiyon ya da enterkalasyonu yoluyla gerçekleşir. (Şekil 2). İnterkalasyon psödokapasitansında ise elektrolit iyonları redoks-aktif elektrot malzemelerinin van der Waals boşluklarına veya kristal örgüsüne yerleşir (Şekil 2) (Zhong vd., 2016; Cherusseri vd., 2016).



Şekil 2. Psödokapasitans neden olan farklı tersinir redoks mekanizmaları; (a) düşük potansiyel biriktirme, (b) redoks psödokapasitans ve (c) interkalasyon psödokapasitans (Shao vd., 2018).

Psödokapasitif elektrot malzemeleri redoks reaksiyonlarına katılırsalar da bu malzemeler batarya tipi elektrotlardan farklı özellikler gösterir. Yaygın olarak kullanılan bazı psödokapasitif elektrot malzemeleri arasında metal oksitler (RuO_2 , MnO_2 , Fe_3O_4 , Fe_2O_4 , PbO_2 , MoO_3), metal hidroksitler ($\text{Ni}(\text{OH})_2$) ve iletken polimerler (polianilin – PANI ve polipirrol – PPY) yer almaktadır (Conway vd., 1999). Bu malzemeler uzun süre boyunca tersinir oksidasyon/redüksiyon reaksiyonlarına girebilir ve bu nedenle, bu tür kapasitörler genellikle yüksek enerji yoğunluğu ve yüksek kapasitans değerleri sergilemektedir. Gözenekliliği iyi olan nanoyapılı elektrot malzemeleri özellikle mezogözenekli yapılar elektrolit iyonlarının difüzyonu açısından oldukça avantajlıdır. Psödokapasitörler, elektrik çift katmanlı kapasitörlere kıyasla performans açısından üstünlük gösterse de güç yoğunlukları genellikle EDLC'lere göre daha düşüktür (Banerjee vd.,2020).

1.2.3. Hibrit Süperkapasitörler

Hibrit süperkapasitörler, iki veya daha fazla farklı elektrot malzemelerin bir arada kullanılması ile oluşur. Bu elektrotlar hem kapasitif hem de batarya tipi özellik gösterebilir. Enerji depolama mekanizması ise, hem elektriksel çift katman (EÇK) oluşumu hem de psödo-Faradayik reaksiyonlar yollarıyla gerçekleşir (Senthilkumar vd., 2015).

Hibrit süperkapasitörler malzemelerine ve yapılandırılmalarına göre genel olarak kompozit elektrot, batarya tipi elektrot ve asimetrik elektrot olmak üzere üç farklı sınıfa ayrılmaktadır. Kompozit elektrot konfigürasyonlarında, karbon içerikli iletken malzemeler psödokapasitif özellik gösteren aktif elektrot malzemeleri ile beraber kullanılır. Batarya tipi elektrot konfigürasyonlarında, elektrotlardan biri karbon içerikli iletken bir yapıdayken, diğeri enerji depolama işlevi gören batarya elektrot malzemesinden oluşmaktadır. Asimetrik tipteki süperkapasitörler konfigürasyonlarında ise her iki elektrot kapasitif karakter taşır; bunlardan biri elektrik çift katman kapasitörü (EÇKK) mekanizmasıyla çalışırken, diğeri psödokapasitif davranış sergileyen bir malzeme hazırlanmaktadır.

Hibrit süperkapasitörler, simetrik kapasitörlere kıyaslandıklarında daha yüksek gerilim penceresine ve özgül kapasitansa sahiptirler (Zhong vd., 2016). Hibrit süperkapasitörlerin en temel avantajları, kendi kendine deşarj oranı düşük, yüksek gerilim penceresine sahip, yüksek enerji yoğunluğu ve yüksek özgül kapasitansa sahip olmalarıdır.

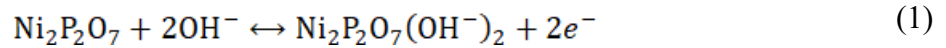
Şekil 3'te gösterilen şematik temsili hibrit süperkapasitörler, Faradayik süreç ve Faradayik olmayan sürecin birleştirilmesiyle daha fazla şarj depolayabilmekte ve böylece enerji yoğunluğu ile güç yoğunluğu çok yüksek olmaktadır.



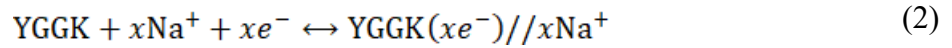
Şekil 3. Hibrit süperkapasitörün şematik gösterimi (Lim vd., 2016).

Örneğin, hibrit süperkapasitörlerdeki şarj mekanizması aşağıdaki Denklem 1 ve Denklem 2 reaksiyonlarında gösterilmiştir. Yapının temeline bakıldığında, negatif elektrot olarak yüksek gözenekli grafit karbon (YGGK), pozitif elektrot olarak ise sulu NaOH elektrolitinin içerisindeki $\text{Ni}_2\text{P}_2\text{O}_7$ kullanılmıştır (Zhao vd., 2015).

Pozitif elektrot tepkimesi:



Negatif elektrot tepkimesi:



Süperkapasitörlerin enerji yoğunluğu E , elektrokimyasal performanslarını değerlendirmek için kullanılan temel parametrelerden biridir ve aşağıdaki eşitliğe göre voltajın karesiyle orantılıdır:

$$E = \frac{1}{2} CV^2 \quad (3)$$

Burada C , cihazın kapasitansı (sığası), V ise hücrenin çalışma gerilim aralığıdır. Bu ifadeye göre, voltajda 2 katlık bir artış, aynı kapasitans değeri için enerji yoğunluğunda 4 katlık bir artışa yol açabilir. Bu nedenle, düzgün tasarlanmış bir süperkapasitör, enerjinin yüksek güçle depolanması ve iletilmesinin gerektiği uygulamalarda enerji yoğunluğunu artırma potansiyeli sunmaktadır (Albalawi vd., 2024).

1.2.4. Karbon Bazlı Süperkapasitörler

Aktifleştirilmiş karbonlar (AC) ve karbon nanotüpler (CNT) gibi karbon esaslı malzemeler, süperkapasitör elektrotları arasında en yaygın şekilde kullanılan malzemelerdir. Bu durum, söz konusu malzemelerin sahip olduğu birçok avantajlı fiziksel ve kimyasal özelliğe dayanmaktadır. Bu özellikler arasında; düşük maliyet, toz, fiber, aerogel, kompozit gibi farklı fiziksel formlarda bulunabilirlik, işlenebilirlik kolaylığı, elektrokimyasal olarak göreceli durağanlık, gözeneklilik kontrolü ve çeşitli redoks tepkimeleri için elektrokatalitik aktif bölgelerin bulunması sayılabilir.

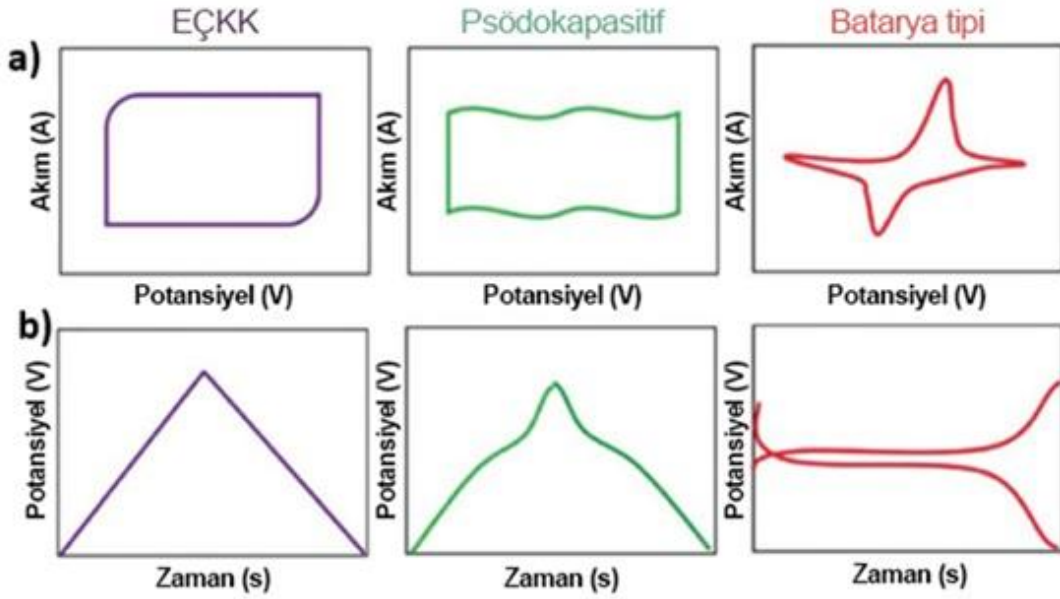
Bunun yanı sıra elektrik çift katmanlı kapasitörlerin (EDLC) geliştirilmesinde, malzemenin özgül yüzey alanı ve gözenek boyutunun uygun bir elektrolit çözeltisi ile uyumlu olacak şekilde ayarlanması hem enerji depolama kapasitesi hem de güç aktarım oranı açısından cihazın performansını belirleyici olmaktadır. Özellikle aktifleştirilmiş karbonlar, yüksek yüzey alanı ve aktivasyon yöntemine (kimyasal ya da fiziksel) bağlı olarak ayarlanabilir gözenek boyutları sayesinde EDLC elektrotları için sıkça tercih edilmektedir (Zhang vd., 2009).

1.3. Elektrokimyasal Karakterizasyonu Teknikleri

1.3.1. Çevrimsel Voltametre

Çevrimsel voltametre (CV) testi, iki elektrotlu sistemlerde pozitif ve negatif elektrotlar arasında ya da üç elektrotlu konfigürasyonlarda referans ve çalışma elektrotları arasında doğrusal olarak değişen bir elektrik potansiyeli uygulanarak gerçekleştirilen bir karakterizasyon tekniğidir. Katodik ve anodik taramalar sırasında elde edilen anlık akım değerleri, ilgili elektrokimyasal tepkimeleri karakterize etmek amacıyla kaydedilir. Elde edilen veriler, genellikle akım (A) – potansiyel (V) ya da akım/potansiyel – zaman (s) şeklinde grafikleştirilir (Bard vd., 2000).

Üç elektrotlu sistem kullanılarak yapılan CV testlerinde bir süperkapasitörün grafiğinin şekline bakılarak onun EÇKK mı, psödokapasitif mi veya batarya tipi mi olduğu belirlenebilir (Şekil 4a). EÇKK'lerin CV eğrileri genellikle dikdörtgen şeklinde olurken psödokapasitörlerde durum yine benzer bir dikdörtgen eğri ve buna ek olarak eğride bazı boğumlar bulunmaktadır. Bu boğumların bulunma nedeni psödokapasitörlerde gerçekleşen tersinir redoks tepkimelerine bağlı olarak oluşan redoks zirveleridir. Batarya tipi CV eğrilerinde ise gözle görülür redoks tepe noktaları bulunmaktadır (Simon vd., 2014).



Şekil 4. a) EÇKK, psödokapasitif ve batarya tipi malzemelerin karakteristik CV eğrileri (Tuan vd., 2021).

CV eğrilerinden faydalanılarak test edilen elektrotların spesifik kapasitansı (C_s , F/g) Denklem 4 ile hesaplanabilir. Burada m elektrot üzerindeki aktif malzemenin toplam ağırlığı (gram), ΔV potansiyel aralık, v tarama hızı (V/s) ve integral ise CV eğrisinin kapladığı alanını ifade etmektedir (S. Sharma & Chand, 2023).

$$C_s = \frac{1}{2 m v \Delta V} \int_{V_0}^V I(V) dV \quad (4)$$

1.3.2. Galvanostatik Şarj/Deşarj

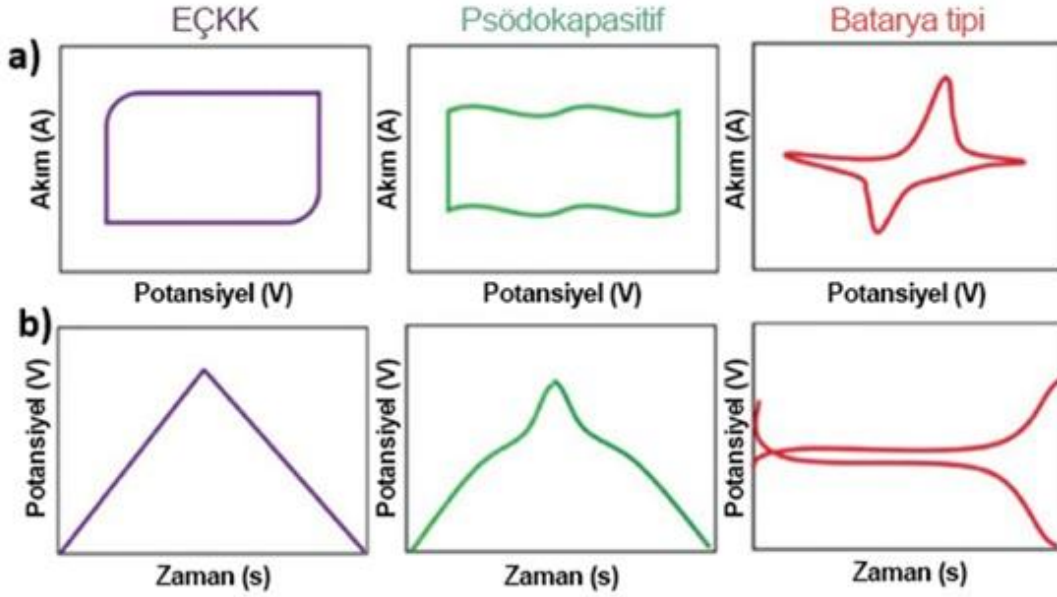
Galvanostatik şarj/deşarj (GCD) testi, batarya ve süperkapasitör gibi elektrokimyasal enerji depolama cihazlarının performansını değerlendirmekte kullanılan temel karakterizasyon yöntemlerinden bir tanesidir. Bu yöntem ile süperkapasitör sabit bir akım altında şarj edilipdeşarj edilir ve bu süreç boyunca potansiyel değişimleri zamana bağlı olarak kayıt altına alınır. Süperkapasitörün özgül kapasitans (CCD), enerji yoğunluğu, güç yoğunluğu ve iç direnç gibi kritik parametrelerinin belirlenmesini sağlar. Yapılan ölçümler farklı akım yoğunluklarında gerçekleştirilir ve potansiyel değişiminin zamana bağlı olarak kaydedilir. Döngüsel stabilite, GCD eğrisi kullanılarak şarj-deşarj süresinin ölçülmesiyle belirlenir. Akım yoğunluğu ile özgül kapasitans arasında ters orantılı bir ilişki vardır. GCD eğrileri kapasitif cevabın değerlendirilmesinde, tersinir faradayik reaksiyonların belirlenmesinde ve kapasitans (Denklem 5), enerji yoğunluğu (Denklem 6), ve güç yoğunluğu (Denklem 7), gibi özelliklerin hesaplanabilmesinde kullanılmaktadır (Licht vd., 2020).

$$G_{CD} = \frac{2I_m}{V^2} \int_{V^-}^{V^+} V dt = \frac{Ix\Delta t}{\Delta Vxm} \quad (5)$$

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

$$P = \frac{Ix(\Delta V)}{m} \quad (7)$$

GCD eğrisinin şekli, kullanılan elektrot malzemesinin türüne göre farklılık göstermektedir. Örneğin, elektrik çift katmanlı kapasitör (EÇKK) tipi malzemelerde GCD eğrisi genellikle doğrusal olup, bu doğrusal yapı iyi bir kapasitif davranışı temsil eder. Psödokapasitif malzemelerde ise yarı tersinir faradaik reaksiyonlar nedeniyle şarj-deşarj eğrileri doğrusal olmayan bir yapı sergiler. Bu durumda, şarj/voltaj oranı zamanla değişir ve elde edilen GCD eğrisi asimetric bir form kazanır. Batarya tipi elektrotlarda ise genellikle plato bölgeleri gözlemlenir ve bu durum, elektrot malzemesinin karakteristik batarya davranışına işaret eder.



Şekil 5. b) EÇKK, psödokapasitif ve batarya tipi malzemelerin karakteristik GCD eğrileri (Tuan vd., 2021).

Süperkapasitörlerde, hızlı şarj-deşarj davranışı ve düşük iç direnç kaynaklı minimal voltaj düşüşü aranan özelliklerdendir. Ayrıca, iki elektrotlu simetrik süperkapasitör sistemlerinde GCD testinden elde edilen verilerle, cihazın genel enerji depolama kapasitesi hesaplanabilir (Sharma & Chand, 2023).

1.3.3. Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi

Elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS), enerji depolama aygıtlarının frekansa bağlı empedans karakteristiklerini belirlemek amacıyla yaygın şekilde kullanılan analitik bir yöntemdir. Bu teknikte, sabit bir potansiyele düşük genlikli alternatif bir gerilim sinyali bindirilerek sistemin tepkisi incelenir (Taberna vd., 2003; Zhang vd., 2006). Elde edilen sonuçlar genellikle Bode diyagramı ile sunulur, faz açısı ile frekans arasındaki ilişki üzerinden süperkapasitör davranışı değerlendirilir. Bununla birlikte, empedans analizinde sıkça tercih edilen bir diğer görselleştirme yöntemi olan Nyquist diyagramı, sistemin empedansının gerçel ve sanal bileşenlerini karmaşık düzlemde gösterir (Zhang vd., 2015). Nyquist eğrisinin x-eksenini kestiği nokta ise, süperkapasitör elektrotlarına ait elektrolit iç direnci (R_b) hakkında bilgi verir. Bu değer kullanılarak süperkapasitör elektrotlarının iletkenliği (σ) aşağıdaki şekilde belirlenir.

$$\sigma = \frac{T}{R_b \times A_{ele}} \quad (8)$$

Burada T , süperkapasitörün toplam kalınlığını (cm), R_b , elektrolitin toplam (bulk) direnç değerini (Ω) ve A_{ele} süperkapasitör elektrotlarının geometrik yüzey alanını (cm^2) ifade eder. Nyquist grafiğinde yarım dairenin gerçek eksenini (x-eksenini) ilk kestiği nokta R_b olarak kabul edilir (Lim vd., 2014; A. Singh vd., 2014; D. Singh vd., 2016).

Elektrokimyasal empedans $Z(w)$ 'deki denklemle ifade edilir

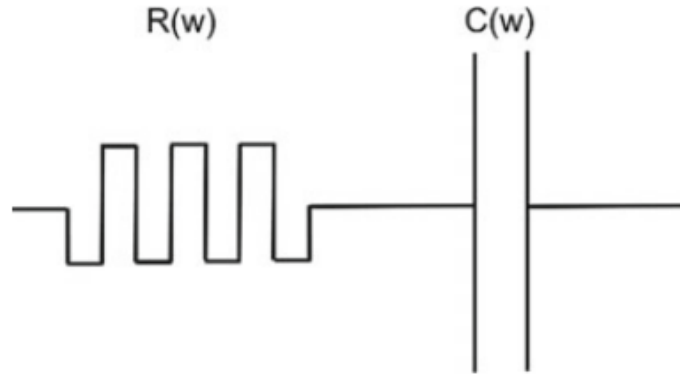
$$Z(w) = Z^I + jZ^{II} \quad (9)$$

Burada Z^I ve Z^{II} sırasıyla empedansın gerçek ve hayali bileşenlerini temsil eder. Bir süperkapasitörün frekansa bağlı davranışı, Denklem 10'da gösterildiği gibi bir seri direnç R_s ve bir kapasitans C ile ilişkilendirilerek tanımlanabilir. Devrenin empedansı şu şekilde tanımlanır:

$$Z = R_s + \frac{1}{jwC} = \frac{1 + jwR_sC}{jwC} \quad (10)$$



Şekil 6. Süperkapasitörün frekansa bağlı davranışını tanımlamak için kullanılan şematik gösterim



Şekil 7. Süperkapasitörün eşdeğer devresi şematik gösterim

Süperkapasitörü, pulsasyon (açısal frekans) w 'nun bir fonksiyonu olan direnç ve kapasitans Şekil 7. kullanarak tanımlamak mümkündür; bunlar sırasıyla $R(w)$ ve $C(w)$ ile gösterilir. Denklem devresinin empedansı şu şekildedir (Taberna vd., 2003).

$$Z = R(w) + \frac{1}{jwC(w)} = \frac{1}{jKw} \quad (11)$$

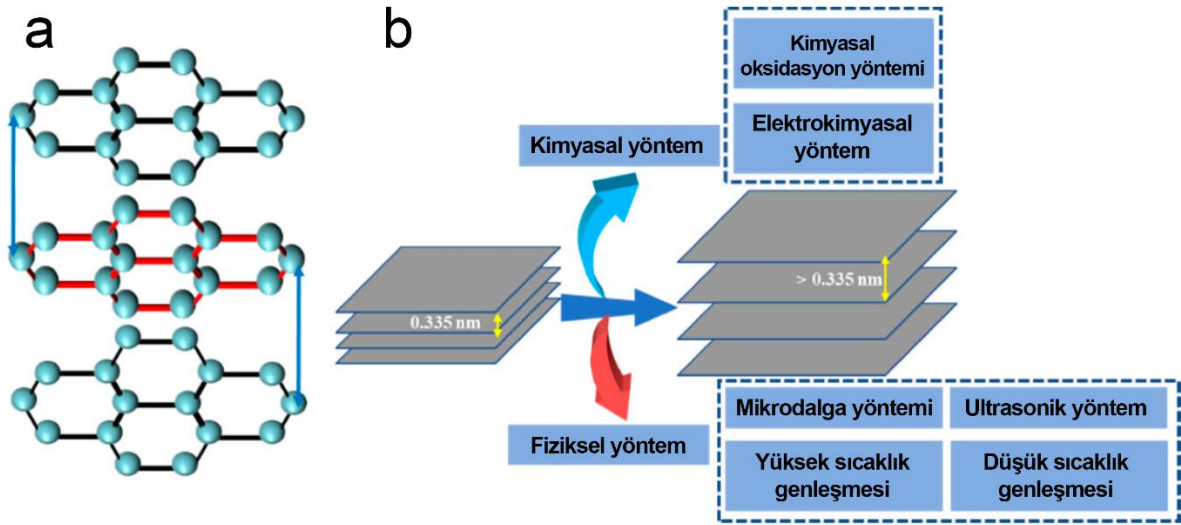
K , süperkapasitörün kapasitansını ifade etmektedir. Denklem 11 çözülerek şu sonuca ulaşılır.

$$K = \frac{C(w)}{1 + jwR(w)C(w)} \quad (12)$$

$$K = \frac{C(w)}{1 + w^2 R^2(w) C^2(w)} - \frac{iwR(w)C^2(w)}{1 + w^2 R^2(w) C^2(w)} \quad (13)$$

1.4. Genişletilebilir Grafitin Süperkapasitörlerde Kullanımı

Genişletilebilir grafit (GG), ham madde olarak grafitin kullanılarak, katmanlar arasına Grafit interkalasyon bileşikleri (GİB), NO_3^- ve SO_4^{2-} benzeri iyonların ve birtakım asidik çözeltilerin beraber işlenmesi ile üretilmektedir. Bu bileşiklerin ani ve yüksek sıcaklıklara maruz bırakılması sonucunda, grafit tabakaları arasına yerleşmiş olan interkalasyon bileşikleri hızla buharlaşır. Bu durum, grafit tabakaların genişlemesiyle sonuçlanarak, solucan benzeri (vermiform) GG yapısının oluşmasına neden olur (Şekil 8). Schafhautl, grafit parçacıklarını sülfürik asit çözeltisinde analiz ederek ilk kez GG'yi raporlamıştır (Mazela vd., 2020). Sonrasında araştırmacılar GG'nin sentezi ve uygulamaları üzerine çeşitli çalışmalar yürütmüştür.

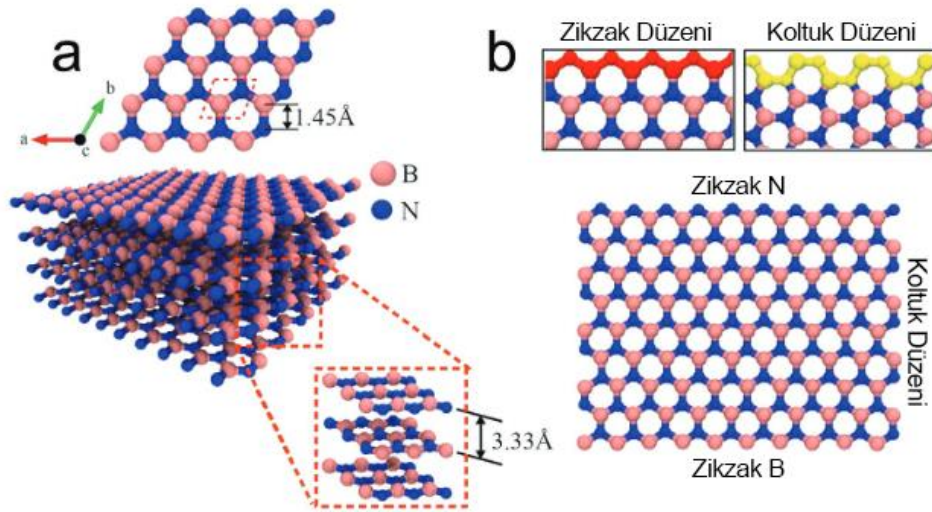


Şekil 8. a) GG'nin yapısı ve b) GG'nin hazırlanma sürecinin şematik gösterimi (Chen vd., 2021)

GG, uzun menzilli düzenli tabakalı bir yapıda olup, ayarlanabilir tabakalar arası mesafeye ve bol miktarda petek benzeri mikro, türbin tabakalı düzenli yapılara sahiptir. (Chen vd., 2021) Bu özellikler, GG'ye mükemmel yük transferi için büyük bir yüzey alanı sağlar ve grafit malzemeler üzerindeki yüklerin elektrokimyasal yer değiştirme kinetiğini hızlandırır. Böylece yüksek geri dönüşümlü kapasite ve yüksek hız performansı elde edilir. (Chen vd., 2021; Li vd., 2021)

1.5. Hegzagonal Bor Nitrürün (h-BN) Süperkapasitörlerde Kullanımı

Hegzagonal bor nitrür (h-BN), yaklaşık olarak $a = b = 2.5 \text{ Å}$, $c = 6.6 \text{ Å}$ örgü sabitlerine ve $\alpha = \beta = 90^\circ$, $\gamma = 120^\circ$ açlarına sahip kristal yapısıyla karakterize edilen, hegzaonal kafes yapısında bir bileşiktir. Bu yapıda bor (B) ve azot (N) atomları, yaklaşık 1.45 Å uzunluğundaki bağlarla birbirine bağlanırken, katmanlar arası mesafe yaklaşık 3.3 Å olup atom katmanları zayıf van der Waals kuvvetleriyle bir arada tutulur (Cassabois vd., 2016; Topsakal vd., 2009; Bhattacharya vd., 2012). Şekil 9a'da görüldüğü gibi h-BN düzlemlerindeki atom dizilimleri, malzemenin kristal yönelimine bağlı olarak “zikzak” ya da “koltuk” biçiminde olabilir. Grafene benzer şekilde, h-BN yapısı da farklı geometrik konfigürasyonlara uyum sağlayabilen yüksek esneklik ve düzenlilik özellikleri gösterir (Şekil 2b).



Şekil 9. a) h-BN'nin geometrik yapısı b) Farklı yönelimlerde B ve N atomlarının muhtemel atomik dağılımı gösterilmektedir. (Soumyabrata vd., 2021)

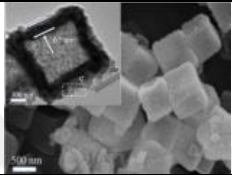
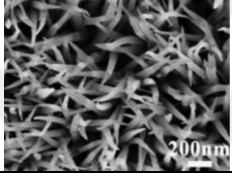
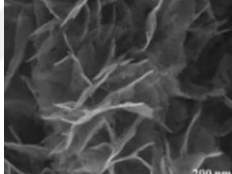
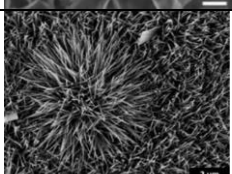
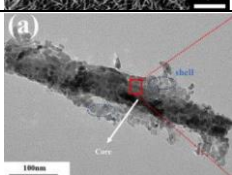
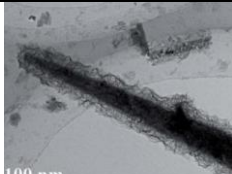
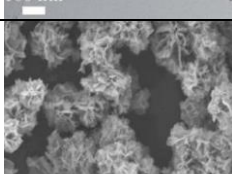
İyi termal kararlılığa, yüksek hidrofobikliğe, düşük elektriksel ve yüksek termal iletkenliğe sahip, diğer B-N kristal yapıları içerisinde en kararlı olanıdır. h-BN'nin yağlayıcı özelliği ve yüksek termal iletkenliği, polimerlerle şekillendirildiğinde benzersiz özellikler sunar. (Tsekmes vd., 2013) h-BN tabakalarının yalıtkan bariyer olarak görev yaparak iyon difüzyonunu yönlendirmesi ve zararlı ara reaksiyonları sınırlaması gibi sebeplerden dolayı çeşitli bataryalar ve süperkapasitörler gibi enerji depolama sistemlerinde büyük önem arz edip oldukça yaygın olarak kullanılmaktadır. h-BN'nin tek başına aktif elektrot malzemesi olarak kullanımı sınırlı olsa da iletkenlik açısından zengin malzemelerle birleştirilerek kompozit elektrot yapılarında tercih edilmektedir. h-BN katkılı süperkapasitörlerin yüksek sıcaklıklarda kararlılığını korumakta ve döngüsel dayanıklılık açısından üstün performans göstermektedir.

1.6. NiCoP Esaslı Süperkapasitörler

Ni-Co-P esaslı SC'lerde morfolojinin enerji depolama ve çevrim kararlılığına etkileri Tablo 1'de verilmiştir. Yapılan çalışmalar sonucunda Ni-Co-P esaslı partiküller küresel, nano kafes, nano tel, nano çubuk, mikro çiçek tipi, deniz kestanesi benzeri gibi çeşitli morfolojilerde üretilmiştir. Yapılan literatür araştırması sonrasında Ni-Co-P esaslı elektrotlarının SC'lerde en yüksek spesifik kapasitansı ve çevrim kararlılığını veren morfolojinin deniz kestanesi benzeri yapılarla elde edildiği görülmüştür. Bu yüzden önerilen projede köpük h-BN/EG altlık üzerine Ni-Co-P partiküllerinin hibridize edilmesi

planlanmaktadır. Bu tez çalışmasının başarı ile tamamlanması sonucunda hem termal iletkenliği hem de çevrim kararlılığının yanında yüksek spesifik kapasiteli SC'lerin geliştirilmesi ile üstün elektrokimyasal performanslı, bağlayıcı ve iletken takviyesi içermeyen enerji depolayıcıların sağlanması mümkün olacaktır.

Tablo 1. Farklı morfolojilerin elektrokimyasal performansa etkisi

Elektrot	Morfoloji	Elektrolit	Spesifik Kapasitans (F/g)	Çevrim Kararlılığı (%)	Referans
NiCoP/NC		0,1 M NaOH	1127 (1 A/g)	%75,7 (40 mV/s 8.000 çevrim)	(Zhao, vd., 2021)
NiCoP NWs/NF		3 M KOH	1291,2 (2 A/g)	%81,1 (5.000 çevrim 10 A/g)	(Xu vd., 2021)
P-CSs@Ni1-Co2-P NS mesoporous		2 M KOH	1040,3 C/g (1 A/g)	%100 (20.000 çevrim 6A/g)	(Dang vd., 2019)
NiCoP (deniz keşanesi yapı)		1 M KOH	1462 C/g (1 A/g)	%98,2 (2.500 çevrim 10 A/g)	(Saleh vd., 2021)
Nano tel NiCoP@ nano tabakalı NiCoP Çekirdek-Kabuk yapısı		3 M KOH	1125 C/g	%71,8 (2.000 çevrim 10 A/g)	(Zhu vd., 2019)
NiCo-LDH/NiCoP@NiMn-LDH Çekirdek-Kabuk Yapısı		6 M KOH	2318 F/g (1 A/g)	%95 (10.000 çevrim 10A/g)	(Liang, vd., 2018)
NiCoP (mikro çiçek yapı)		2 M KOH	1153 (1 A/g)	%76,6 (7.000 çevrim 20 A/g)	(Jin vd., 2018)

1.7. Literatür Taraması ve Özgün Değer

Metal oksit, sülfür ve iletken polimer esaslı kapasitörler, yüksek kapasitansları nedeniyle son yıllarda büyük ilgi görmektedir. Molibden disülfür (MoS_2) gibi 2B geçiş metal sülfiti, susuz organik elektrolitte SC'ler için en çekici elektrot malzemelerden biri olarak kabul edilmektedir. İki boyutlu $\text{Ni}(\text{OH})_2$ nano yapıları plakalar, yüksek kapasiteleri ve iyi elektrokimyasal özellikleri nedeniyle elektrot malzemeleri olarak araştırmacıların dikkatini çekmektedir (Zhang vd., 2017; Cao, vd., 2013; Zhang, vd, 2011). Metallerinin fosfatlı bileşikler oksit ve hidroksit bileşiklerine göre daha düşük bant açıklığına sahip olduğundan daha yüksek elektrik iletkenliği göstermektedir. Özellikle geçiş metallerinin n-tipi yarıiletken özellik gösteren fosfatlı bileşikler (GMF), metallere benzer davranış göstermeleri, çok yüksek elektronik iletkenliği olması, yüksek redoks aktivitesi sağlaması, doğadaki bulunurluğunun fazla olması ve çevreci olması gibi birçok avantajları vardır. Ni ve Co esaslı fosfitler GMF'ler içerisinde en yaygın olarak araştırılan malzemelerdir. Ni esaslı GMF'ler yüksek teorik kapasiteye sahiptir fakat döngü performansları zayıftır. Co esaslı GMF'ler ise daha iyi çevrim kararlılığı ve elektrokimyasal performansı sergilemektedir. Bu yüzden, Ni-Co bimetallik fosfitlerin geçiş metallerinin ve fosfatın valans zenginliği sayesinde daha yüksek elektrokimyasal performanslarının olduğu kanıtlanmıştır. Zhao ve ekibi yaptıkları elektrokimyasal testler ile Ni-P esaslı elektrotlarda spesifik kapasitesi 763 F/g bulurken Co-P esaslı elektrotlarda ise bu değer 615 F/g olarak ölçülmüştür. Halbuki Ni-Co-P esaslı elektrotlarda ise spesifik kapasite değeri 1127 F/g'a ulaşılmıştır. İçi boş NiCoP/NC nano kafes yapıları elektrolitin aktif bölgelere daha kolay erişim sağladığı bildirilmiştir. Ayrıca redoks tepkimeleri esnasında Ni-Co-P esaslı elektrotlar daha çok elektron transferi sağlayarak daha fazla enerji depoladığı kanısına varmışlardır. NiCoP esaslı elektrotunun 40mV/s tarama hızında çevrim kararlılığı 8.000 çevrimden sonra bile %75,7 olarak kalmasına rağmen, Co-P esaslı elektrot %61,2, Ni-P esaslı elektrotta ise bu değer %66,0 olarak ölçülmüştür. Buradan da anlaşılacağı üzere bimetallik fosfitlerin daha yüksek çevrim kararlılığı sağladığı sonucuna varılmıştır. Ni-Co-P esaslı elektrotların daha iyi performans vermesinin iki temel sebebi olduğu açıklanmıştır. Birincisi içi boş nano kafes yapısı ile çevrim esnasında oluşan mekanik gerinimlerin dağıtılması için yeteri kadar nano boyutta boşluklar içeriyor olmasıdır. İkincisi ise Ni, Co ve P atomları arasındaki mükemmel elektronik etkileşim sonucu elektrotun yapısal bütünlüğünün devam ettirilmesidir (Zhao vd., 2021). Ni-Co-P esaslı SC'lerde morfolojinin

enerji depolama ve çevrim kararlılığına etkileri Tablo 1’de verilmiştir. Yapılan çalışmalar sonucunda Ni-Co-P esaslı partiküller küresel, nano kafes, nano tel, nano çubuk, mikro çiçek tipi, deniz keşanesi benzeri gibi çeşitli morfolojilerde üretilmiştir. Yapılan literatür araştırması sonrasında Ni-Co-P esaslı elektrotlarının SC’lerde en yüksek spesifik kapasitansı ve çevrim kararlılığını veren morfolojinin deniz keşanesi benzeri yapılarla elde edildiği görülmüştür.



2. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

2.1. Malzemeler

Amonyum sülfat $[(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4]$ (Sigma-Aldrich), sitrik asit (Supelco), kobalt(II) nitrat heksahidrat $[\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ (Carlo Erba), kobalt(II) sülfat heptahidrat $[\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}]$ (Sigma-Aldrich), damıtılmış su, aktif karbon (AC), etanol (Supelco), nikel(II) nitrat heksahidrat $[\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ (Sigma-Aldrich), nikel(II) sülfat heksahidrat $[\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ (Sigma-Aldrich), sodyum sitrat dihidrat $[\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ (Merck) ve sodyum hipofosfit $[\text{NaH}_2\text{PO}_2]$ (Sigma-Aldrich) analitik saflıkta temin edilmiştir. Hegzagonal bor nitrür (h-BN, BORTEK) ve GG (genişletilmiş grafit) tozlarının karıştırılması gezegen tip bilyeli öğütme cihazı (FRITSCH Planetary Micro Mill PULVERISETTE 7) kullanılarak yapılmıştır. Öğütücü bilye ve hazne tungsten karbür (WC) esaslı malzemeden seçilmiştir. h-BN nano partikülleri GG tozları ile 100 devir/dk hızda, bilye ağırlık oranı ise 5:1 olacak şekilde mekanik öğütücüde karıştırma işlemine tabii tutulmuştur. h-BN oranı %8 olarak belirlenmiştir. Bu çalışmada ön çalışmamızda geliştirilen h-BN/EG kâğıt elektrot, akım toplayıcı altlık olarak kullanılmıştır (Erdemir vd., 2025).

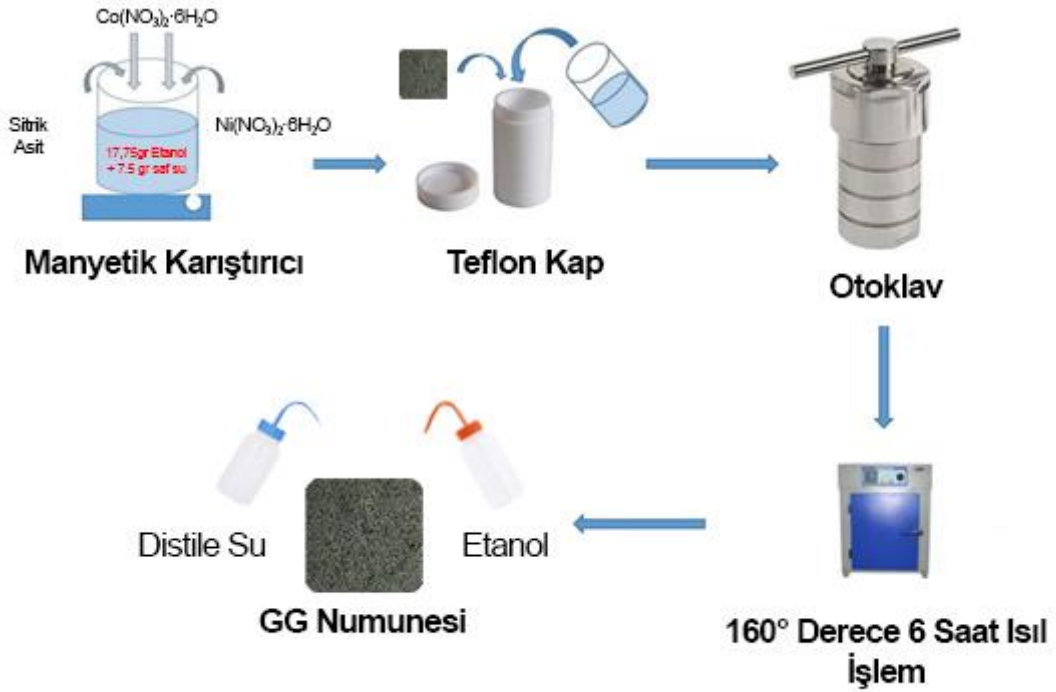


Şekil 10. Yapılan deneysel çalışmanın iş akış şeması

2.2. Deniz Kestanesi Benzeri NiCoP@EG Yapısının Sentezi

Deniz kestanesi benzeri $\text{NiCo}(\text{OH})_2$ öncül yapılar, basit bir solvotermal yöntemle EG kâğıdı üzerinde sentezlenmiştir. Tipik bir sentezde, 2 mmol nikel nitrat heksahidrat $[\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$, 2 mmol kobalt nitrat heksahidrat $[\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ ve 3 mmol sitrik asit, 22,5 mL etanol ve 7,5 mL saf sudan oluşan bir karışım içinde sürekli manyetik karıştırma altında 20 dakika boyunca çözölmüştür. Elde edilen homojen çözelti, 50 mL hacminde Teflon kaplı paslanmaz çelik bir otoklava aktarılmış ve önceden kesilmiş EG

kâğıdı reaksiyon karışımına daldırılmıştır. Otoklav kapatılmış ve laboratuvar fırınında 160 °C sıcaklıkta 6 saat tutulmuştur. Oda sıcaklığına doğal soğutmanın ardından, EG kâğıdı üzerindeki sentezlenen ürün dikkatlice çıkarılmış, gevşek bağlı kalıntıları uzaklaştırmak amacıyla saf suda 1 dakika süreyle sonikasyona tabi tutulmuş, etanol ile iyice yıkanmış ve son olarak 60 °C sıcaklıkta vakum altında 6 saat boyunca kurutulmuştur.



Şekil 11. Solvotermal iş akış şeması (Bugalia & Gupta, 2023)

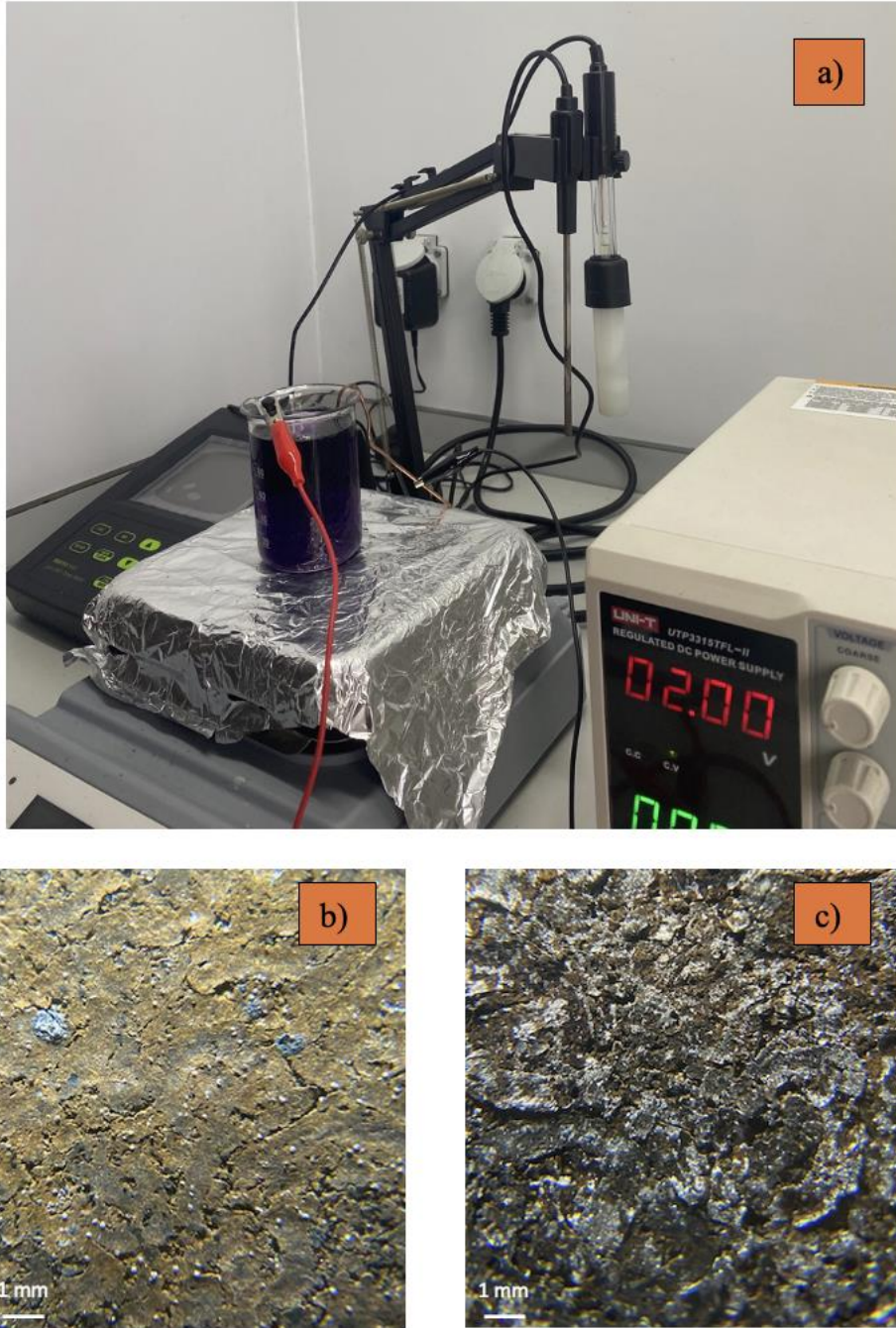
Fosforlama işlemi, $\text{NiCo}(\text{OH})_2/\text{EG}$ kâğıdının ve 200 mg sodyum hipofosfitin (NaH_2PO_2 , Sigma-Aldrich) yarı kapalı bir kuvars tüpün ortasına yerleştirilmesiyle gerçekleştirilmiştir. Kuvars tüp, bir tüp fırının merkezine yerleştirilmiş ve her iki ucu kapatılmıştır. Sistem, azot (N_2) atmosferi altında 2 °C/dk ısıtma hızıyla 220 °C'ye kadar ısıtılmış ve bu sıcaklıkta 2 saat fosforizasyon reaksiyonunun tamamlanması için bekletilmiştir. Reaksiyon sonrası sistem, N_2 atmosferi altında oda sıcaklığına kadar doğal şekilde soğutulmuştur. Elde edilen örnek, artık safsızlıkları uzaklaştırmak için dikkatlice saf su ve etanol ile yıkanmış ve ardından 60 °C sıcaklıkta vakum altında 6 saat boyunca kurutulmuştur. Deneysel çalışmaya ait görüntü Şekil 12'de verilmiştir.



Şekil 12. Fosforizasyon işlemi için kullanılan tüp fırın

2.3. Karnabahar Benzeri NiCoP@EG Yapısının Sentezi

EG kağıdı üzerindeki karnabahar benzeri NiCoP/NiCoP yapısı, bir elektroliz işlemiyle üretildi. Tipik bir prosedürde, elektrolit çözeltisi 15 g/L nikel sülfat heksahidrat ($\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), 15 g/L kobalt sülfat heptahidrat ($\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$), 40 g/L sodyum sitrat dihidrat ($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), 40 g/L amonyum sülfat ($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$) ve 20 g/L sodyum hipofosfit monohidrat ($\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) kullanılarak hazırlandı. Elektroliz işlemi sırasında, denizkestanesi benzeri NiCoP/EG kağıdı (3×3 cm) 3 dakika boyunca 0.08 mA/cm^2 akım yoğunluğuna maruz bırakıldı. Elektroliz sonrası örnek, deiyonize su ve etanol ile durulandıktan sonra 60°C sıcaklıktaki fırında 6 saat kurutuldu.



Şekil 13. a) Karnabahar benzeri NiCoP elektrodun yapımında kullanılan elektroliz hücresinin gösterimi, b) deniz kestanesi benzeri NiCoP yapılı elektrodun optik görüntüsü, c) elektroliz sonrası karnabahar benzeri NiCoP yapılı elektrodun optik görüntüsü.

2.4. Mikro Yapı ve Elementel Bileşim

Morfolojik ve elementel analizler, Zeiss EVO LS10 cihazı kullanılarak elementel haritalama özelliğine sahip enerji dağılımlı X-ışını spektroskopisi (EDS) ve taramalı elektron mikroskobu (SEM) ölçümleri gerçekleştirildi. Elde edilen nanoyapıların yüksek

           ve y  sek kontrastlı görüntülemeleri Hitachi HT-7700 transmisyon elektron mikroskobu (TEM) ile yapıldı.

2.5. Dinamik Temas Açıı     mleri

Elektrot yüzeylerinde temas açıı     mleri, beş farklı noktaya 3  L'lik su damlacıkları damlatılarak gerçekleştirildi. Damlacık profilleri Leica N Plan objektif ile kaydedildi ve temas açıları ImageJ yazılımı kullanılarak LB-ADSA eklentisi ile     l  p ardından analizi gerçekleştirildi.



Şekil 14. Temas     mleri sırasında kullanılan düzeneğe ait fotoğraf

2.6. Termal Davranış     mleri

Termal davranışlar önceden 100 C'ye ısıtılmış bir tabla üzerine numunelerin yerleştirilmesi ve Flir E5 Pro termal kamera yardımıyla numune sıcaklığında meydana gelen değişimin görüntülenmesiyle test edilmiştir.



Şekil 15. Termal ölçümler sırasında kullanılan düzeneğe ait fotoğraf

2.7. BET

Köpük yapıda olan numunelerin gözenek boyutu ve dağılımını incelemek için Quantachrome® ASiQwin markalı cihaz kullanılmıştır. Brunauer-Emmett-Teller (BET) yüzey alanı 77 K N₂ adsorbsiyon ve desorpsiyon izotermi ile belirlenmiştir. Gözenek dağılımı ve boyutu ise Barrett-Joyner-Halenda (BJH) metodu ile belirlenmiştir.

2.8. Optik, Kimyasal ve Elektriksel İletkenlik Analizi

X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS) analizi, Specs-Flex elektron spektrometresi kullanılarak gerçekleştirildi. Fourier dönüşümlü kızılötesi (FTIR) spektrumlar, PerkinElmer Frontier spektrometresi ile kaydedildi. X-ışını kırınımı (XRD) desenleri, Cu K α ışınımı ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$) kullanan bir Rigaku kırınım cihazı (Rigaku Corporation, Japonya) ile elde edildi. Elektriksel iletkenlik, Ossila T2001A3 dört uçlu prob cihazı ile

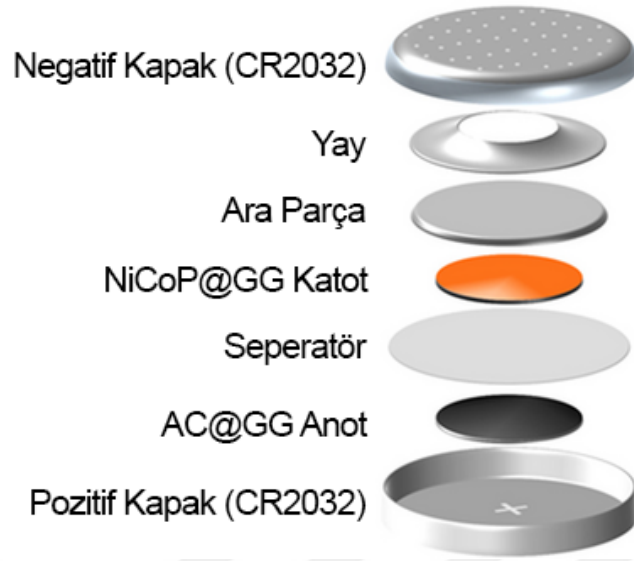
ölçüldü. Gözenekli h-BN/EG kağıtların bant açıklıklarının değişimini ölçmek için UV-Vis spektroskopisi (UV-3600 Plus UV-Vis-NIR spectrophotometer) kullanılmıştır.

2.9. Elektrokimyasal Karakterizasyon Testleri

Elektrokimyasal ölçümler, geleneksel bir üç elektrotlu düzende Gamry Interface 1010E galvanostat kullanılarak gerçekleştirildi. Bu düzenek, Ag/AgCl (3 M KCl) referans elektrodu, platin tel karşı elektrot ve elektrolit olarak 6M KOH sulu çözeltisinden oluşturuldu. Elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS), açık devre potansiyelinde, 50 mHz ile 10 kHz frekans aralığında 10 mV RMS sinüzoidal bir bozunma uygulanarak gerçekleştirildi. Çevrimsel voltametri (CV) analizleri çeşitli tarama hızlarında yapılırken, galvanostatik şarj-deşarj (GCD) testleri aynı gerilim aralığında potansiyel sınırlama yöntemi uygulanarak yürütüldü.

2.10. Süperkapasitör Montajı ve Performans Değerlendirmesi

CR2032 tipi para şeklindeki asimetrik süperkapasitörün üretimi için, her iki elektrot da tamamen doyurulmalarını sağlamak amacıyla elektrolit içinde 1 saat bekletildi. Cihaz, şu katman yapısında monte edildi: karnabahar benzeri NiCoP@EG kağıdı (pozitif elektrot), elektrolit, filtre kağıdı ayırıcı, 6M KOH elektroliti ve AC@EG kağıdı (negatif elektrot). AC@EG kağıdının hazırlanmasında, önce EG tozları metal bir kalıbın tabanına yerleştirildi, ardından üzerine AC (aktif karbon) tozları eklendi. Bu katmanlı yapı, bağlayıcı içermeyen bir anot elektrot elde etmek üzere 2 MPa'lık tek eksenli basınç altında preslenerek, 0.01 g/cm² AC yüklemesine sahip hale getirildi.



Şekil 16. CR2032 asimetrik süperkapasitörün şematik olarak çizilmiş yapısı (Xue vd., 2023)

Elektrotların yüzeysel kapasitansları (C_s) ve simetrik süperkapasitörlerin yüzeysel kapasitansları (C_a), Denklem (14) ve Denklem (15) kullanılarak hesaplanmıştır:

$$C_s = vS\Delta V \int IdV \quad (14)$$

$$C_a = S\Delta VI\Delta t \quad (15)$$

C_s ve C_a (mF/cm²), sırasıyla elektrotların ve CR2032 tipi asimetrik süperkapasitörlerin yüzeysel kapasitanslarını temsil eder. I (A/cm²) akım yoğunluğunu, ΔV (V) voltaj aralığını, v (mV/s) döngüsel voltametri (CV) için tarama hızını, S (cm²) elektrodun geometrik alanını ve t (s) boşalma süresini ifade eder.

Enerji yoğunluğu (E , mWh/cm²) ve güç yoğunluğu (P , mW/cm²) ise sırasıyla Denklem (16) ve Denklem (17) ile hesaplanmıştır.

$$E = \frac{1}{2} \times \frac{C_a \times \Delta V^2}{3,6} \quad (16)$$

$$P = \frac{E \times 3600}{\Delta t} \quad (17)$$

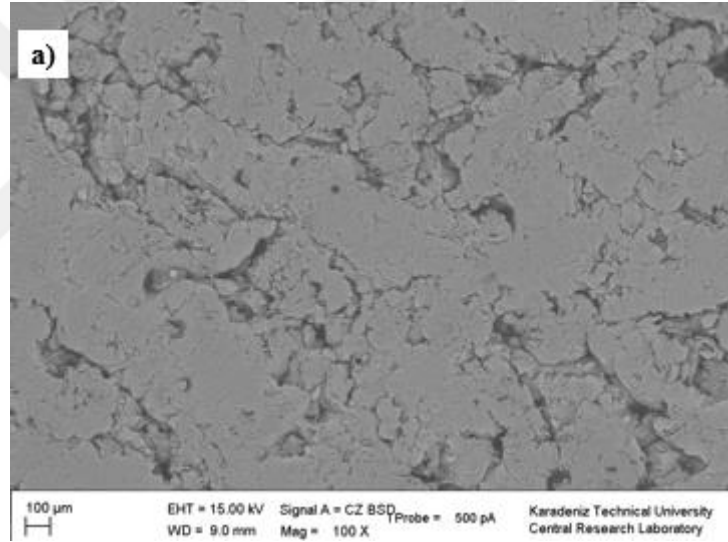
Burada C_s , ΔV ve Δt sırasıyla yüzeysel spesifik kapasitansı ($F \cdot cm^{-2}$), voltaj aralığını (V) ve boşalma süresini (s) ifade eder.



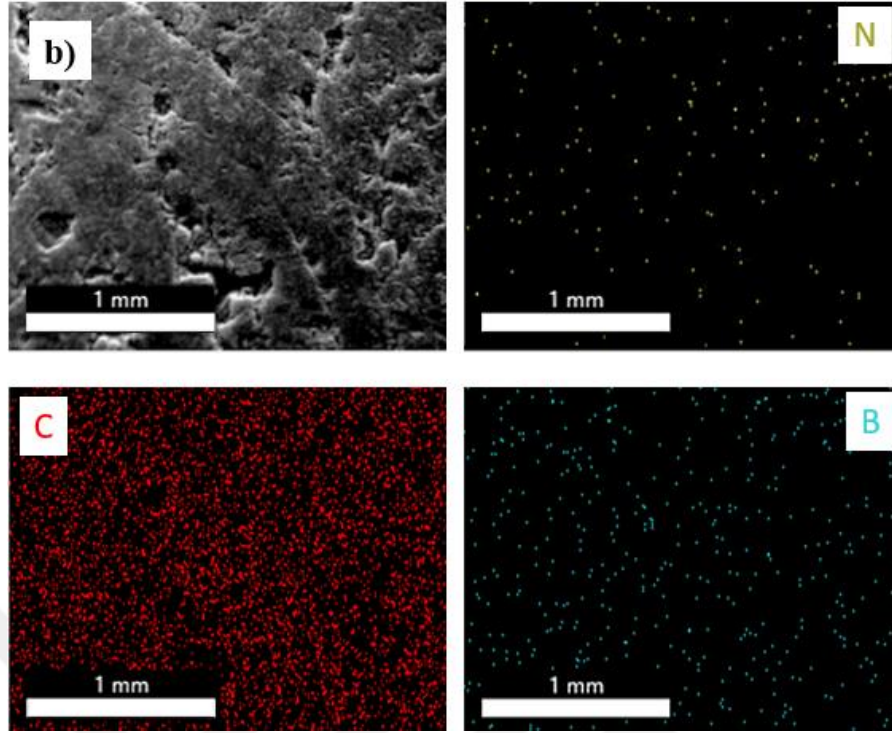
3. BULGULAR VE TARTIŞMA

3.1. h-BN/EG Esaslı Kağıt Elektrotların Üretimi

Ön çalışmamızda 4B8 (4 saat mekanik öğütme ve %8 BN) köpükleştirilmiş EG/h-BN elektrotunun EDS-SEM görüntüleri **Hata! Başvuru kaynağı bulunamadı.**'de verilmiştir. SEM görüntüsünde koyu bölgeler gözenekleri göstermektedir. EG'nin yapısı göz önüne alındığında gözenek boyut ve element dağılımı nispeten homojen olarak gözlemlenmiştir. 4B8 kağıt elektrotunun geri saçılmış elektron (BSD) modda ve 100x büyütmede alınmış SEM görüntüleri verilmiştir. (Şekil 17. a)



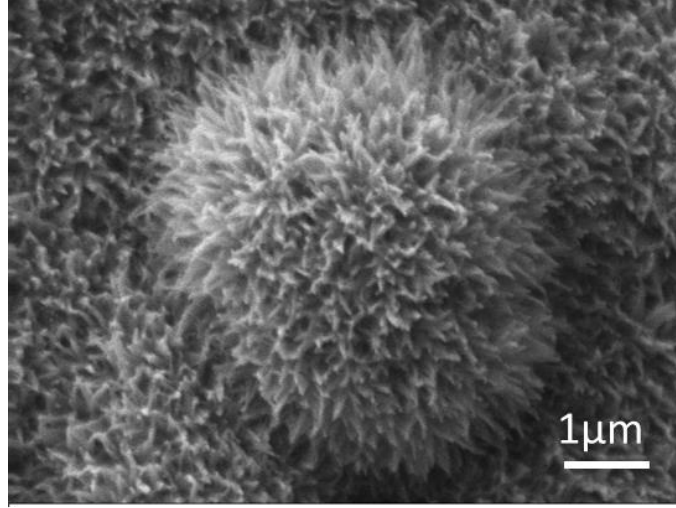
Şekil 17. a) 4B8 kâğıt elektrotun 100x büyütmede BSD görüntüsü



Şekil 17. a) 4B8 kodlu numuneye ait SEM-EDS harita analizi; a) 100x SE görüntüsü, B, C ve N için elementel haritalama

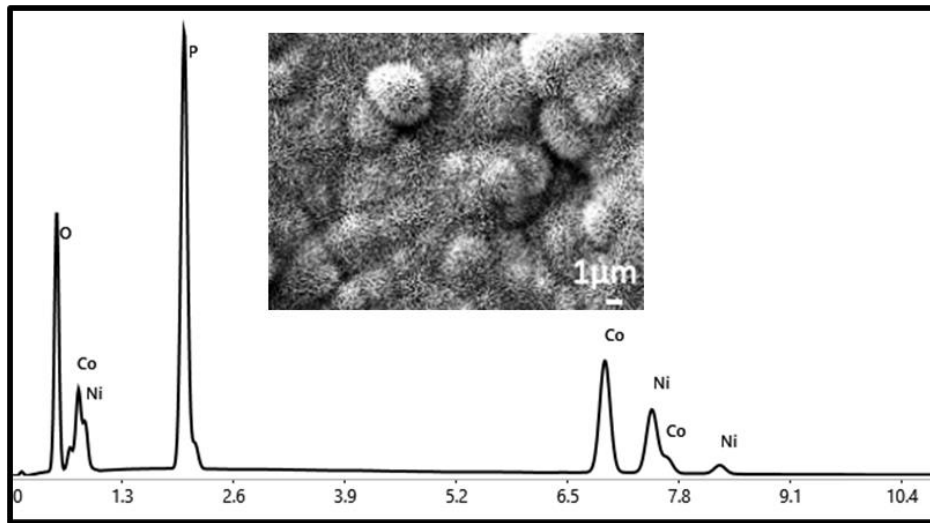
3.2. Nanokompozitlerin Yapısı ve Morfolojileri

Başlangıçta, deniz kestanesi benzeri morfolojiye sahip NiCoP nanoyapılar, Şekil 18’de gösterildiği gibi, solvotermal bir yöntemle EG kağıt yüzeyinde sentezlenmiştir. Merkezden radyal olarak uzanan bu 3B nanoiğne dizilimleri, yüksek erişilebilir yüzey alanı ve gözenekli ağ yapısı sağlayarak elektrokimyasal performansa önemli ölçüde katkıda bulunmuştur. Bu özgün deniz kestanesi benzeri yapı, yalnızca yüzey enerjisi koşullarının optimize edilmesiyle elektroaktif ara ürünlerin adsorpsiyonunu artırmakla kalmamış, aynı zamanda daha kısa elektron taşıma yolları sayesinde yük transfer kinetiğini de iyileştirmiştir. Ayrıca, hiyerarşik iğne benzeri dizilim, iyi tanımlanmış elektrolit difüzyon kanalları oluşturarak iyon taşıma direncini azaltmış ve elektrot matrisi genelinde daha verimli elektrokimyasal reaksiyonları teşvik etmiştir (Zhang vd., 2024; Rahmati vd., 2024)



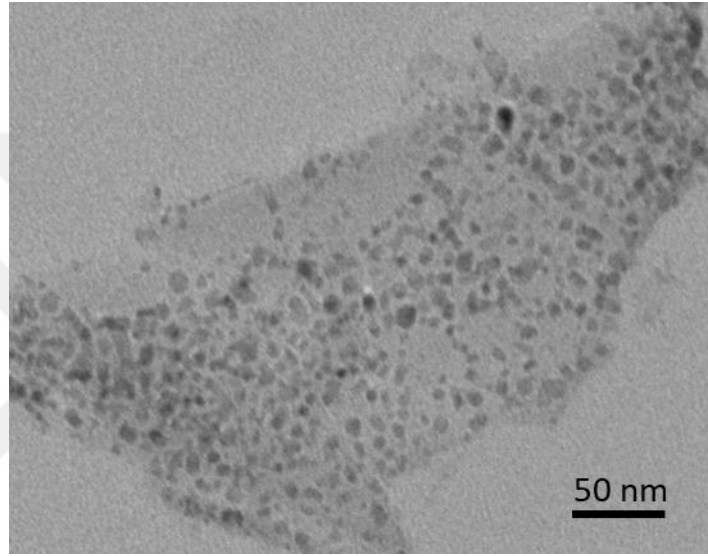
Şekil 18. Solvotermal işlem sonrası deniz kestanesi benzeri yapıya sahip NiCoP nanoyapılar

Şekil 19’da deniz kestanesi benzeri morfolojiye sahip NiCoP kaplamasının EDS spektrum analizi gösterilmektedir. Spektrumda, karakteristik enerji seviyelerine karşılık gelen belirgin tepe noktalarıyla oksijen (O), fosfor (P), kobalt (Co) ve nikel (Ni) elementlerinin varlığı net şekilde doğrulanmıştır. Bu sinyaller, genişletilmiş grafit yüzeyinde NiCoP üçlü fazının başarılı şekilde oluştuğunun güçlü bir kanıtıdır. Analiz edilen bölgede bu elementlerin birlikte bulunması, sentezlenen deniz kestanesi benzeri NiCoP nanoyapılarının bileşimsel homojenliğini ve bütünlüğünü doğrulamakta, solvotermal işlemin kaplama içerisindeki elementlerin homojen dağılımını sağlamadaki etkinliğini göstermektedir.



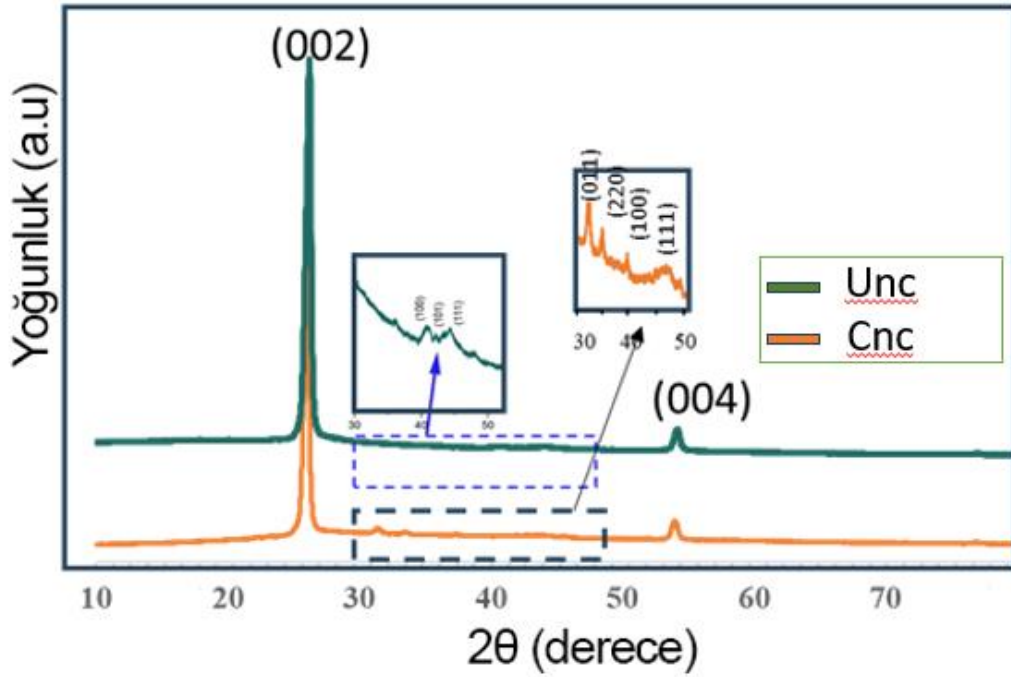
Şekil 19. Deniz kestanesi benzeri morfolojiye sahip NiCoP kaplamasının EDS spektrum analizi

Şekil 20, EG yüzeyinde büyüyen NiCoP nanoiğnelerinin ince yapısal detaylarını gösteren TEM görüntüsünü sunmaktadır. Görüntüde, alt tabaka boyunca homojen şekilde dağılmış, yoğun şekilde paketlenmiş nanofosfit parçacıklar açıkça görülmektedir ve bunlar karakteristik deniz keşanesi benzeri bir yapı oluşturmaktadır. Bu nanoyapılar, merkezden dışa doğru uzanan iğne benzeri çıkıntılar sergileyerek geniş bir elektrokimyasal olarak aktif yüzey alanı sağlamaktadır. Belirgin morfoloji ve alt tabaka ile yakın temas, NiCoP fazının etkin bir şekilde bağlandığını göstermektedir.



Şekil 20. EG yüzeyinde büyüyen NiCoP nanoiğnelerinin ince yapısal detaylarını gösteren TEM görüntüsü

NiCoP kaplamaların kristallliğini incelemek amacıyla X-ışını kırınımı (XRD) analizi gerçekleştirilmiştir (Şekil 21). 2θ kırınım açıları, hesaplanan ara düzlem aralıkları (d-değerleri) ve karşılık gelen Miller indeksleri, sırasıyla deniz keşanesi benzeri (yeşil eğri) ve karnabahar benzeri (turuncu eğri) NiCoP yapılarıyla ilişkili olan JCPDS kart numaraları 01-089-2817 ve 71-2336 ile karşılaştırılarak analiz edilmiştir. Bu yaklaşım, kırınım desenlerinde gözlenen belirgin tepe noktalarına karşılık gelen kristal düzlemleri tanımlamada kritik rol oynamış ve kristal yapının kesin şekilde belirlenmesini sağlamıştır. Elde edilen XRD verileri, karakteristik kristal fazları doğru şekilde tanımlamak için standart referans değerlerle sistematik olarak karşılaştırılmıştır. Bu kapsamlı metodoloji, NiCoP kaplamasının faz bileşimi ve kristalin özelliklerinin derinlemesine değerlendirilmesini mümkün kılmıştır.

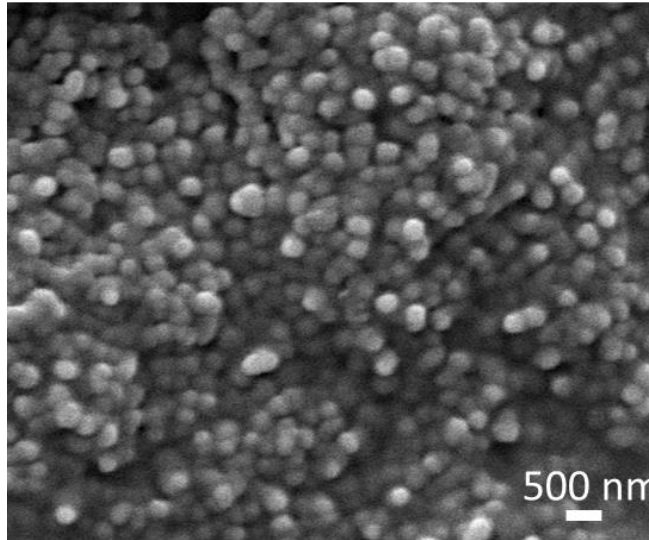
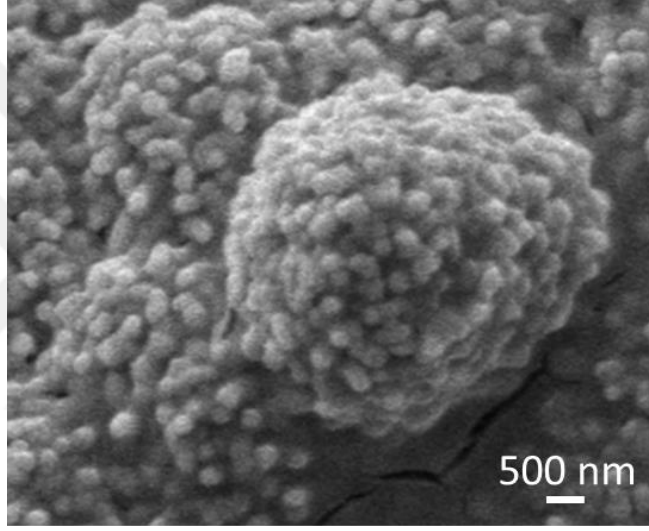


Şekil 21. NiCoP kaplamaların kristallliğini incelemek amacıyla gerçekleştirilen X-ışını kırınımı (XRD) analizi

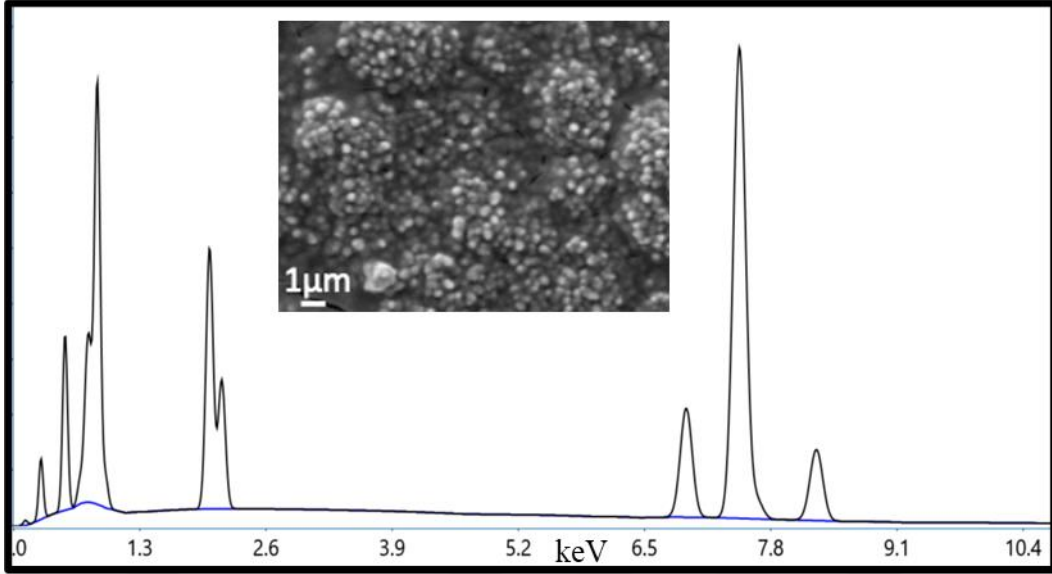
XRD analizinde birkaç belirgin tepe noktası gözlenmiştir. $26,3^\circ$ 'deki kırınım tepesi, grafitin (002) düzlemine karşılık gelir ve karbon atomlarının tabakalı düzenini gösterir. $41,17^\circ$ ve $42,4^\circ$ 'teki tepe noktaları, hekzagonal CoP'un (100) ve (101) düzlemlerine atfedilmekte ya da NiCoP yapısında bulunan benzer fazlara karşılık gelmektedir. 31° , 32° ve 46° 'deki ek tepe noktaları, karnabakar benzeri NiCoP yapısına özgü olup sırasıyla (011), (111) ve (301) düzlemlerine karşılık gelir. $44,52^\circ$ 'deki tepe genellikle metalik nikel ve kobaltın sıkı paketlenmiş kübik (fcc) yapısındaki (111) düzlem ile ilişkilendirilir. $54,66^\circ$ 'deki yansıma grafitin (004) düzlemine karşılık gelmekte olup, daha yüksek mertebeli bir kırınımı temsil eder. Son olarak, $77,35^\circ$ 'deki tepe muhtemelen fcc tipi metal fosfitlerin (220) düzlemi ile ilişkilidir ve yüksek indisli kırınımın varlığını gösterir. Bu sonuçlar, NiCoP kaplamasının hem metalik hem de metal fosfit fazlarını içeren çok fazlı bir kristalin yapıya sahip olduğunu, ayrıca grafit katkısının da bulunduğunu doğrulamaktadır (Cao vd., 2021; Zhang vd., 2019; Li vd., 2021; Saadati vd., 2023; Yan vd., 2014)

Devamında, NiCoP@EG öncül malzeme olarak kullanılmış ve bir elektroliz işlemine tabi tutulmuştur. Bu işlem sonucunda, mevcut nanoiğne yapıların üzerine karakteristik karnabakar benzeri morfolojiye sahip küresel NiCoP parçacıkları birikmiştir (Şekil 22). Bu

karnabahar benzeri nanoküreler giderek daha yoğun hale gelmiş ve üst üste binerek solvotermal yöntemle sentezlenen deniz kestanesi benzeri nanoıǵneler üzerinde daha fazla çekirdeklenme ve büyüme alanının oluştuǵunu göstermiştir. Bu ikincil parçacıkların deniz kestanesi benzeri temelın üzerine gelişmesi, yüzey pürüzlülüǵünü önemli ölçüde artırmış ve özgül yüzey alanını genişletmiştir; bu da elektrokimyasal performansı artırmak ve elektrolit erişimini iyileştirmek açısından avantajlıdır. NiCoP yapılarının karnabahar benzeri mimarisi sayesinde, elektrolit katalizör malzemesine kolayca nüfuz edebilmiş ve bu da genel elektrokatalitik aktiviteyi iyileştirmiştir (Zheng vd., 2020; Gugtapeh vd., 2022).

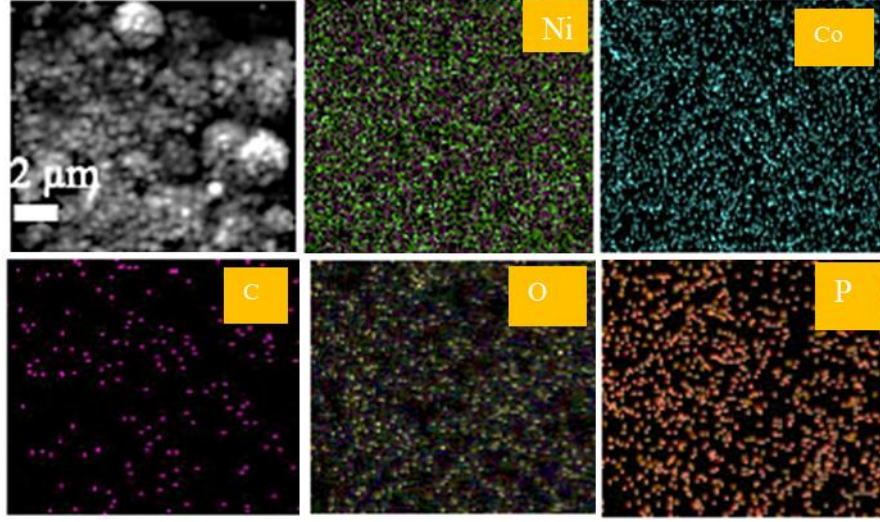


Şekil 22. Elektroliz işlemi sonrası karnabahar benzeri yapıya sahip NiCoP nanoyapılar



Şekil 23. Karnabahar benzeri morfolojiye sahip NiCoP kaplamasının EDS spektrum analizi

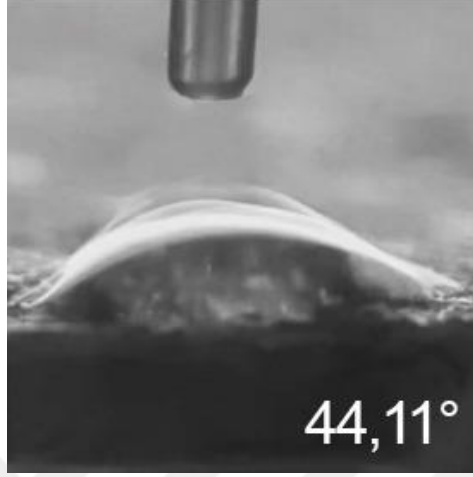
Yapı değerlendirmesi XRD ile tamamlandıktan ve yüzey ıslanabilirlik testleri yapıldıktan sonra, karnabahar benzeri NiCoP yapılarının elementel bileşimi SEM-EDS tekniği ile incelenmiştir. Şekil 19. ve 23'te gösterilen EDS spektrumu, sentezlenen kaplamanın esas olarak Ni, Co, C, O ve P elementlerinden oluştuğunu ve tespit edilebilir bir safsızlık içermediğini, dolayısıyla kaplamanın yüksek kimyasal saflıkta olduğunu ortaya koymaktadır. Ek olarak, Şekil 23'te gösterilen element haritalama görüntüleri, tespit edilen tüm elementlerin nanoyapılı yüzey boyunca homojen dağıldığını göstermektedir. Bu homojen dağılım, genişletilmiş grafit alt tabaka üzerinde bileşen olarak tekdüze bir NiCoP kaplamanın başarılı şekilde elektrodpozisyonla elde edildiğini güçlü şekilde desteklemektedir ve bu durum daha önce gözlenen kristal yapı homojenliği ve üstün ıslanabilirlik performansı ile da örtüşmektedir.



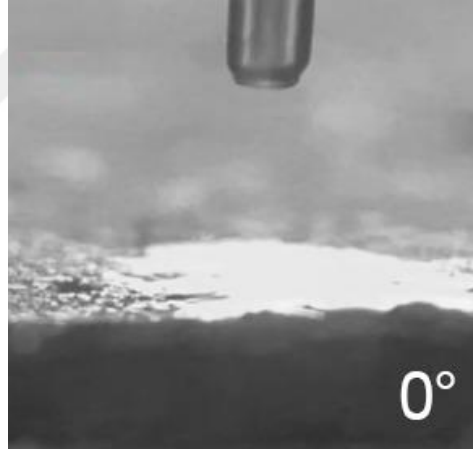
Şekil 24. Yapılan NiCoP kaplama sonrası element haritalama görüntüleri

Bir yüzeyin ıslanabilirliği, mikro yapısal özellikleri ve yüzey dokusu tarafından belirlenir. Önceki birçok çalışmada (Gui vd., 2025; Li vd., 2018; Chen vd., 2022) gösterildiği gibi, karnabahar benzeri mimariyle tasarlanmış yüzeyler, yüzeydeki hiyerarşik pürüzlülük ve düşük yüzey enerjili kaplamaların birleşik etkisiyle, genellikle süperhidrofobik özellikler göstermektedir. Ancak, bu çalışmada ters bir davranış gözlemlenmiştir. Şekil 25 ve 26. NiCoP bazlı elektrotların ıslanabilirlik ve su emme özelliklerini göstermektedir. Üstteki görüntü, deniz kestanesi benzeri yapıdaki NiCoP kaplamaya aittir ve 44°'lik temas açısıyla orta derecede hidrofilik bir yüzey sergilemektedir. Su damlası başlangıçta yarı küresel bir profil korusa da temas sonrası birkaç saniye içinde yavaşça emilmekte, bu da yüzeyin yalnızca orta derecede ıslanabilir olmadığını, aynı zamanda zamana bağlı bir emme yeteneğine sahip olduğunu göstermektedir. Buna karşılık, alttaki görüntüde yer alan karnabahar benzeri NiCoP nanoküre kaplamalı yüzeyde, su damlası temas eder etmez anında emilmiş ve temas açısı 0° olarak ölçülmüştür. Bu davranış, karnabahar benzeri morfolojinin önemli ölçüde artırılmış ıslanabilirliğini ve su emme kapasitesini göstererek süperhidrofilik karakterini doğrulamaktadır. Karnabahar benzeri yapının literatürde sıklıkla bildirilen süperhidrofobik doğasından sapma, sentez sürecinde yüzey enerjisini düşüren bileşenlerin (örneğin florlu veya silan bazlı bileşikler) kullanılmamış olmasına bağlanabilir. Bu çalışmada, yalnızca karnabahar benzeri yapı, herhangi bir hidrofobik yüzey modifikasyonu olmaksızın yüksek yüzey enerjisi sergilemiş ve yüksek yüzey pürüzlülüğü ile birleşerek suyun gözenekli yapıya hızlı şekilde kapiller emilimini teşvik etmiştir. Böylece yüzey, süperhidrofobik

değil süperhidrofilik hale gelmiştir. Bu da ıslanabilirliğin yalnızca morfolojiye değil, aynı zamanda yüzey kimyası ve malzeme bileşimine de kritik şekilde bağlı olduğunu ortaya koymaktadır.



Şekil 25. Deniz kestanesi benzeri NiCoP kaplamaya ait temas açısı ölçümü

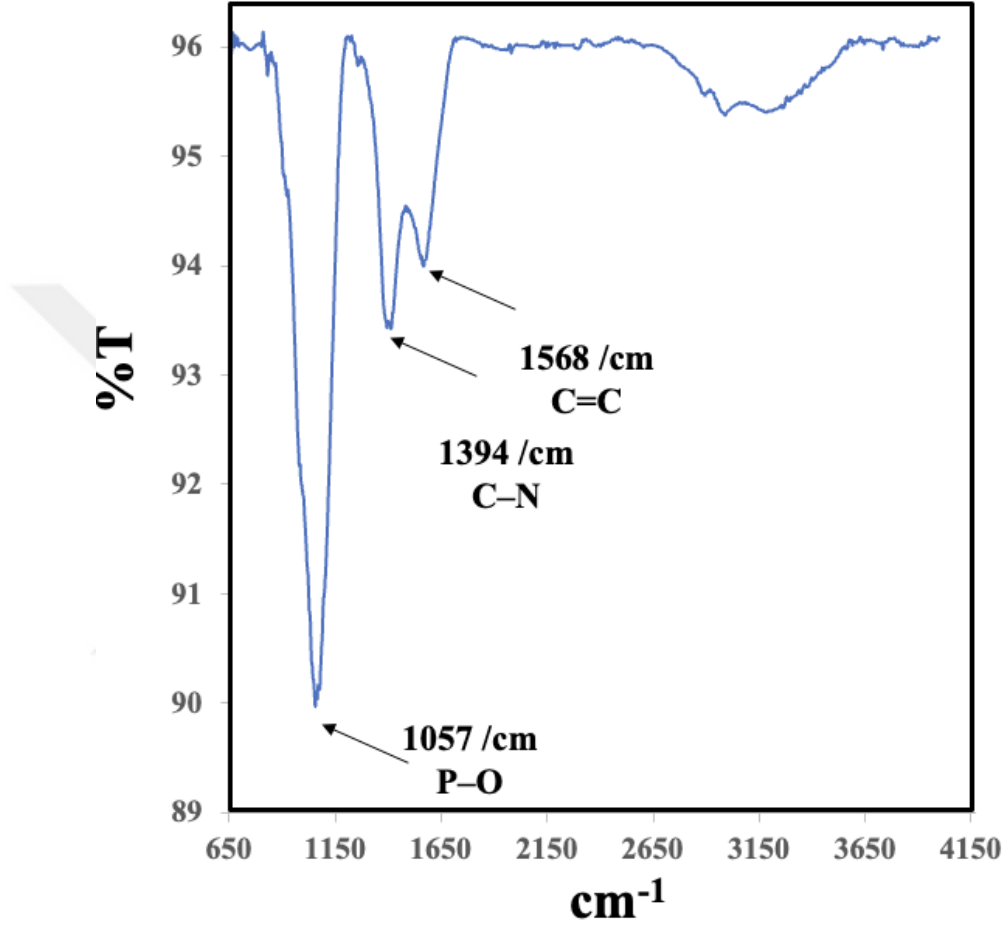


Şekil 26. Karnabahar benzeri NiCoP kaplamaya ait temas açısı ölçümü

3.3. XPS ve FT-IR Analizleri

Fourier dönüşümlü kızılötesi (FTIR) spektroskopisi (PerkinElmer Frontier modeli), sentezlenen malzemelerin kimyasal yapısını araştırmak amacıyla kullanılmıştır (Şekil 27). 1568 cm^{-1} 'de gözlemlenen absorpsiyon bandı, karbon iskeletinin aromatik yapısına atfedilen C=C gerilme titreşimlerine karşılık gelmektedir ve muhtemelen genişletilmiş grafit alt tabakasından kaynaklanmaktadır. 1394 cm^{-1} 'deki tepe, C-N bükülme titreşimleri ile ilişkilendirilebilir ve azot katkılı grafit yapıların varlığını işaret etmektedir. Ayrıca,

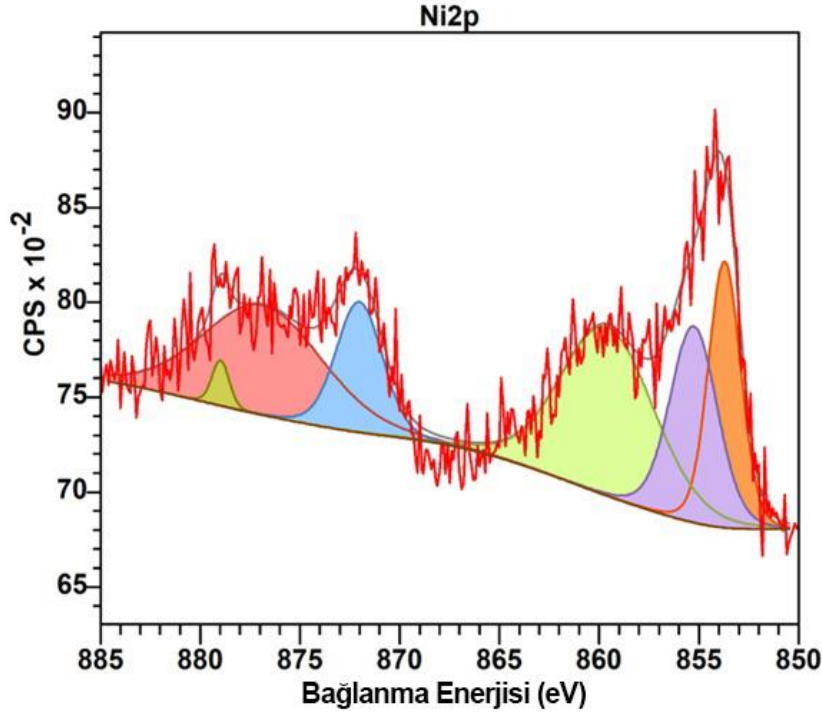
1057 cm^{-1} 'deki belirgin tepe, NiCoP fazındaki fosfor içeren bağlara özgü olan P–O gerilme titreşimlerine karşılık gelmektedir (Lu vd., 2022). Bu spektral özellikler, karnabahar benzeri nanoyapılı NiCoP nanoparçacıklarının genişletilmiş grafit bazlı kağıt alt tabaka üzerine başarıyla elektrodpozisyonla biriktirildiğini topluca doğrulamaktadır.



Şekil 27. Karnabahar benzeri yapıda NiCoP numunesine ait FT-IR sonucu

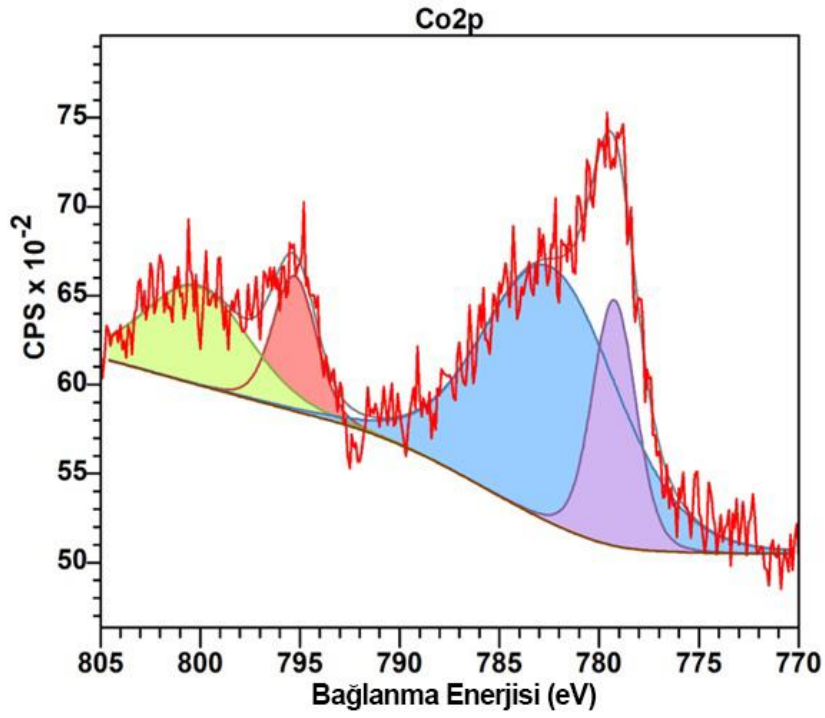
Şekil 28–31, yüksek çözünürlüklü XPS spektrum sonuçlarını göstermektedir. Şekil 28'de yaklaşık 856.5 eV ve 873.7 eV'de gözlemlenen pikler, Ni^{2+} oksidasyon durumlarına karşılık gelen Ni 2p spin–yörünge ayırımı bileşenlerine atfedilmektedir (Zhang vd., 2024). Bu bağlanma enerjisi değerleri, nikelin oksitlenmiş haliyle, özellikle NiO'ya karşılık gelmektedir. Ni^{2+} varlığı, oksitlenmiş nikel türlerine özgü karakteristik bağlanma enerjilerini işaret eder. Ayrıca, yaklaşık 853.1 eV civarında gözlemlenen pik, Ni–P bağlarının oluşumuna atfedilmektedir (Zhang vd., 2025). Bu pik, NiCoP yapısı içerisindeki nikel ve fosfor arasındaki kimyasal bağlanmaya karşılık gelir ve fosfor ile nikel atomları arasında güçlü bir etkileşimi gösterir. Ni–P bağlarının oluşumu, NiCoP gibi fosfit bazlı

bileşiklerde kritik bir rol oynar. Bunun yanı sıra, yaklaşık 861.4 eV civarında gözlemlenen düşük yoğunluklu pik, genellikle nikelin oksitlenmiş halleriyle ilişkilendirilen bir uydu özelliği (satellite peak) olarak tanımlanır (He vd., 2024). Bu durum, nikel ile oksijen arasındaki daha geniş kapsamlı bir reaksiyonu ve oksitlenmiş nikel türlerinin varlığını doğrular. Yaklaşık 869.2 eV civarında bulunan pik de bir uydu özelliği olarak değerlendirilir ve nikelin kimyasal ortamında ilave oksidasyon durumlarını yansıtır.



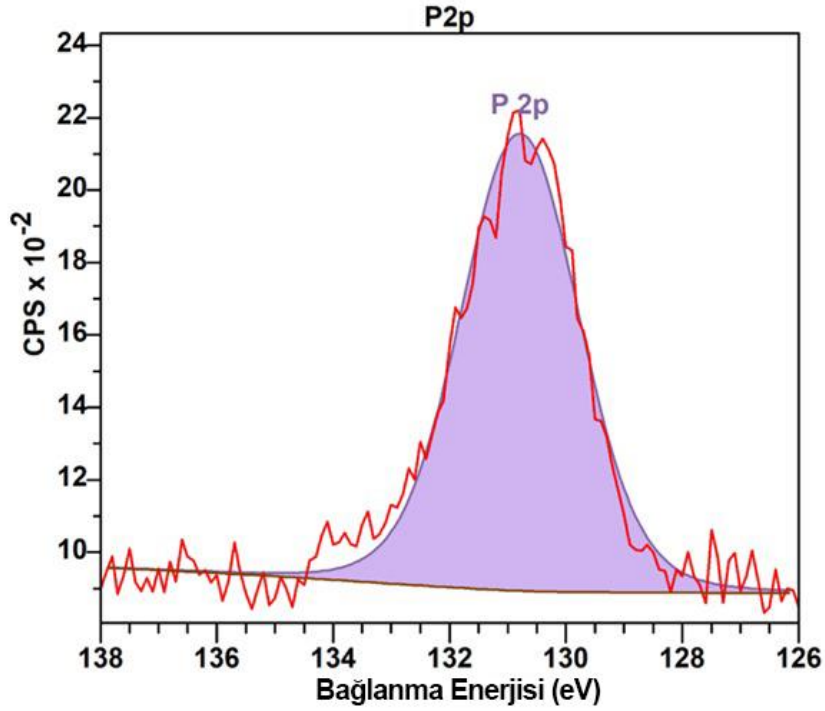
Şekil 28. Karnabahar benzeri yapıda NiCoP numunesinin N 2p enerji seviyesine ait XPS Spektrumu

Şekil 29, NiCoP yapısı içerisindeki kobaltın çeşitli kimyasal durumlarını ortaya koyan Co 2p XPS spektrumunu göstermektedir. Her bir pik, kobaltın farklı kimyasal bağlanma konfigürasyonlarına karşılık gelmektedir. Özellikle, yaklaşık 780.1 eV ve 795.5 eV'de gözlemlenen pikler, genellikle kobalt oksit (CoO) veya kobalt hidroksit (Co(OH)₂) ile ilişkilendirilen Co²⁺'nin spin-yörünge ayrımı bileşenlerine atfedilir [35]. 777.8 eV ve 794.4 eV'deki pikler ise Co-P bağlarına karşılık gelir ve bu da kobalt ile fosfor arasında kimyasal bağların oluştuğunu göstermektedir (Mandal vd., 2024; Wang vd., 2024). 786.6 eV'deki pik, kobaltın daha yüksek bir oksidasyon durumunda bulunduğunu gösteren oksitlenmiş formuna atfedilmektedir (Cui vd., 2024).



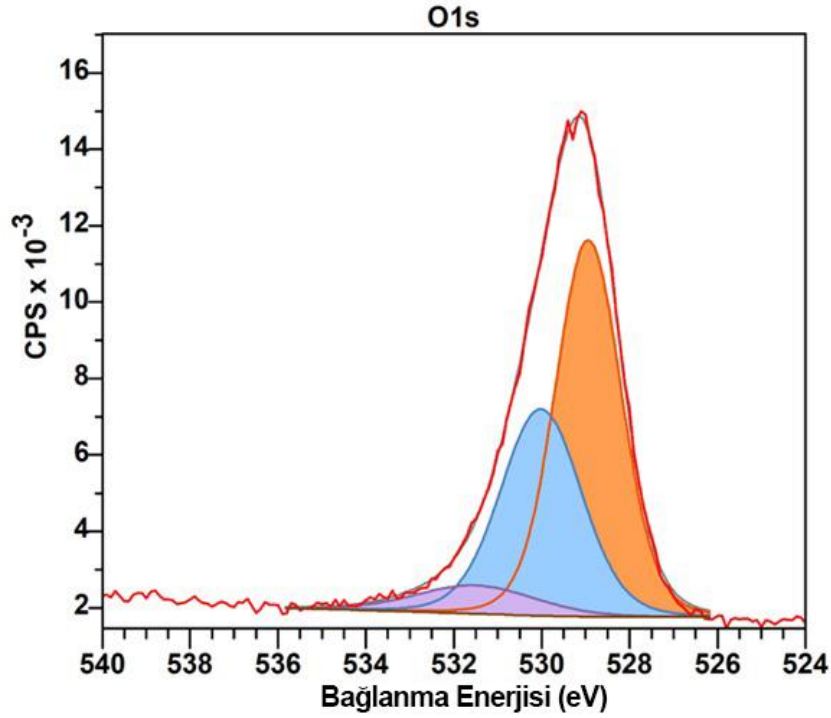
Şekil 29. Karnabahar benzeri yapıda NiCoP numunesinin Co 2p enerji seviyesine ait XPS Spektrumu

Şekil 30, NiCoP yapısı içerisindeki fosforun kimyasal bağlanma durumuna ilişkin bilgiler sunan P 2p XPS spektrumunu göstermektedir. Piklerin genişliği ve bağlanma enerjileri, fosforun birden fazla kimyasal ortamda bulunduğunu göstermektedir. Özellikle, 130.1 eV ile 133.5 eV aralığında gözlemlenen karakteristik bağlanma enerjileri (P 2p_{3/2} ve P 2p_{1/2}'ye karşılık gelen) genellikle fosfür türleri (P³⁻) ile ilişkilendirilen metal–fosfor bağlanma durumlarına işaret etmektedir (Thondaiman vd., 2024). NiCoP yapısında fosfor, hem nikel (Ni) hem de kobalt (Co) ile kimyasal bağlar oluşturarak Ni–P ve Co–P gibi fosfür tipi bağların oluşumuna neden olur.



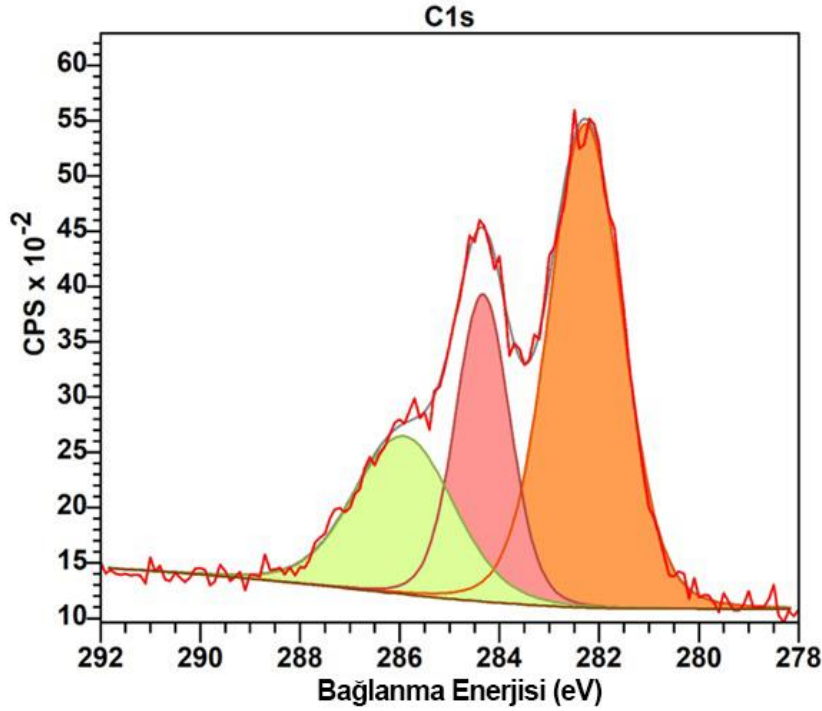
Şekil 30. Karnabahar benzeri yapıda NiCoP numunesinin P 2p enerji seviyesine ait XPS Spektrumu

Şekil 31, O 1s XPS spektrumunu göstermektedir. Yaklaşık 530.1 eV’de gözlemlenen pik, genellikle metal oksitlere atfedilen metal–oksijen (M–O) bağlarına karşılık gelmektedir. NiCoP bağlamında, bu özellik genellikle oksijen ile nikel veya kobalt atomları arasında oluşan oksit bağlarıyla ilişkilidir. 531.6 eV’deki pik ise tipik olarak hidroksil gruplarına (OH^-) veya adsorplanmış su moleküllerine atfedilir (Xia vd., 2020). Bu yüzey hidroksil türleri, genellikle yüzey reaksiyonları sırasında oluşur ve NiCoP yapısında, hidrojen bağlarıyla ya da malzeme yüzeyine suyun fiziksel adsorpsiyonu yoluyla meydana gelmiş olabilir.



Şekil 31. Karnabahar benzeri yapıda NiCoP numunesinin O 1s enerji seviyesine ait XPS Spektrumu

Şekil 32, C 1s XPS spektrumunu göstermekte olup, karbonun çeşitli kimyasal bağlanma durumlarına karşılık gelen belirgin pikleri ortaya koymaktadır. 284.8 eV'deki pik, sp²-hibritleşmiş karbon (C–C) bağlarına atfedilirken, 285.5 eV'deki pik karbon–azot (C–N) bağlarını işaret etmektedir (Chang vd., 2024). 286.4 eV'deki özellik ise karbon–oksijen (C–O) bağlanmasıyla ilişkilidir (Yatskiv vd., 2024). Ayrıca, 281.5 eV'de gözlemlenen düşük bağ enerjili pik, metal–karbon (M–C) etkileşimlerinin bir göstergesidir ve bu da karbon ile geçiş metalleri olan nikel (Ni) veya kobalt (Co) arasında bağ oluşumunu düşündürmektedir.



Şekil 32. Karnabahar benzeri yapıda NiCoP numunesinin C 1s enerji seviyesine ait XPS Spektrumu

3.4. Elektriksel Özellikler

Tablo 2, deniz kestanesi benzeri ve karnabahar benzeri NiCoP/EG elektrotlarının yüzey direnci, öz direnç ve elektriksel iletkenlik değerlerini özetlemektedir. Oda sıcaklığında, denizkestanesi benzeri yapı, 4.960 S/m'ye ulaşan belirgin şekilde daha yüksek bir elektriksel iletkenlik sergilerken, karnabahar benzeri NiCoP/EG elektrot için bu değer 2.526 S/m olarak ölçülmüştür. Denizkestanesi benzeri elektrot ayrıca, $0.201 \times 10^{-6} \Omega \cdot m$ gibi düşük bir öz dirence ve $1.8828 \text{ m}\Omega \cdot \text{sq}^{-1}$ yüzey direncine sahip olarak, karnabahar benzeri yapıya kıyasla neredeyse iki kat daha iletken bir performans ortaya koymuştur.

Karnabahar benzeri NiCoP elektrottaki düşük elektriksel iletkenlik, artan ara yüzey sınırları ve iç yapısal engellerin etkisiyle elektron taşınımının verimli bir şekilde gerçekleşmesini engelleyen hiyerarşik mimariden kaynaklanmaktadır. Bu elektrot yapısında gözlenen daha yüksek direnç, elektronların çekirdeğe doğru taşınmasını kısmen engelleyen yüzeysel bariyerlerin oluşumuyla ilişkilidir. Yüzey direncindeki artış, yapının içindeki ek katmanlar arası birleşim noktalarının (interlayer junctions) yük transferine direnç gösteren ara yüzeyler olarak işlev görmesinden kaynaklanmaktadır. Sonuç olarak,

karnabahar benzeri mimari, iletken ağı içinde daha fazla içsel bariyer oluşturarak toplam direncin artmasına yol açmaktadır.

Bununla birlikte, iletkenlikteki hafif azalmaya rağmen, karnabahar benzeri morfoloji önemli avantajlar sunmaktadır. Bu yapı, özellikle hızlı şarj-deşarj döngüleri sırasında içteki aktif malzemeyi aşırı yüklenmeye bağlı yapısal bozulmalardan koruyarak uzun vadeli elektrokimyasal kararlılığı artırabilir. Ayrıca, geniş yüzey alanı ve etkili elektrolit erişimi sayesinde yüksek kapasitans değerlerini destekleyebilir. Bu nedenle, karnabahar benzeri yapılar kararlılık ve performans arasında denge sağlayarak süperkapasitör uygulamaları için son derece uygun bir seçenek sunmaktadır (Yang vd., 2016).

Tablo 2. Deniz kestanesi benzeri ve karnabahar benzeri NiCoP/EG elektrotlarının yüzey direnci, özdirenç ve elektriksel iletkenlik değerleri

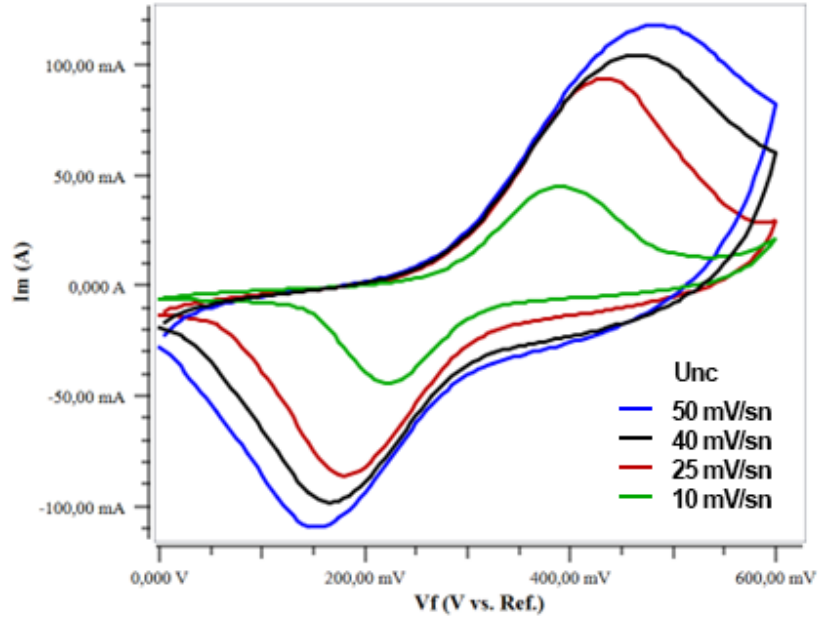
Numune	İletkenlik (S/m)	Özdirenç ($\Omega \cdot m \times 10^{-6}$)	Yüzey Direnci ($m\Omega \text{ square}^{-1}$)
Karnabahar benzeri- NiCoP/EG	2526	0,395	3,2441
Deniz kestanesi benzeri- NiCoP/EG	4960	0,201	1,8828

3.5. Elektrokimyasal Performans Analizleri

3.5.1. Deniz Kestanesi Benzeri NiCoP (Unc) Performans Analizleri

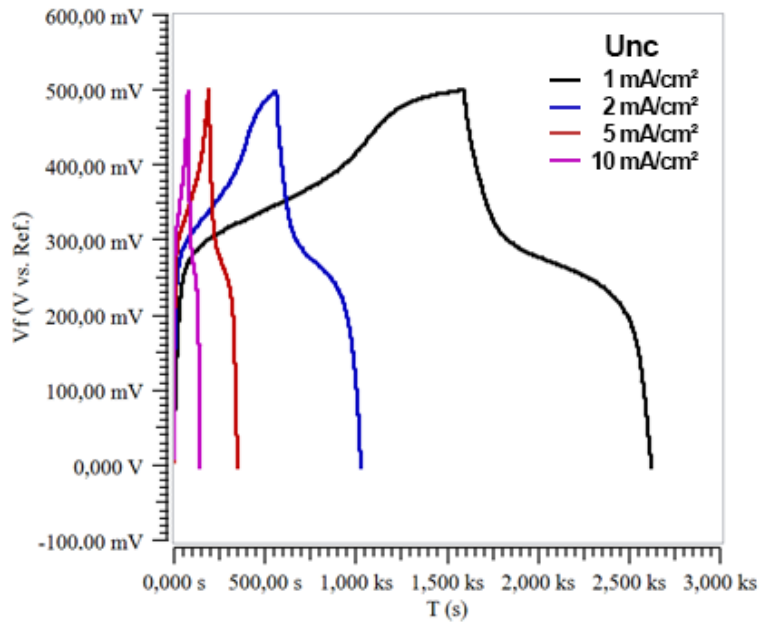
Deniz kestanesi benzeri NiCoP (Unc) kaplanan EG/h-BN kompozit kağıtların elektrokimyasal performansları, 6M KOH çözeltisinde değerlendirilmiştir. Elektrokimyasal karakterizasyonda (Gamry Interface 1010E) çevrimsel voltametre (CV), galvanostatik şarj-deşarj (GCD), elektrokimyasal impedans (EIS) testleri gerçekleştirilmiştir. Testler, üç elektrotlu bir sistemden oluşturulmuştur. NiCoP (Unc) üzerinde gerçekleştirilmiş çeşitli tarama hızlarındaki CV ölçümlerinin grafiksel göstermektedir (Şekil 33). Grafik, tarama hızlarının artışı ile kapasitif akım tepkilerinin nasıl değiştiğini göstermektedir. X Eksenini (V_f -Gerilim, Volt) anodik ve katodik tarama aralığı 0,000 V ile 600,00 mV arasında

değişmektedir. Her bir renkli eğri, Unc elektrodu üzerinde farklı bir tarama hızıyla elde edilen CV eğrisini temsil etmektedir.



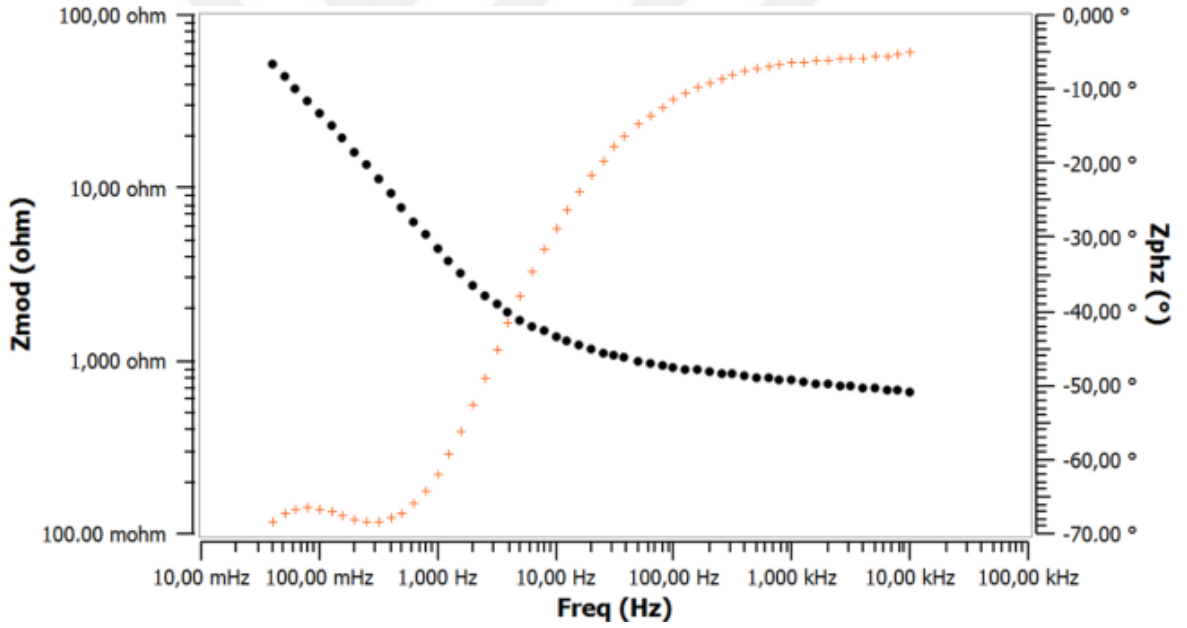
Şekil 33. Unc elektrodun 10, 25, 40, 50 mV/s tarama hızlarında elde edilen CV eğrileri

Unc elektrotu üzerinde 1, 2, 5 ve 10 mA cm⁻² akım yoğunluklarında GCD analizleri gerçekleştirilmiştir (Şekil 34).



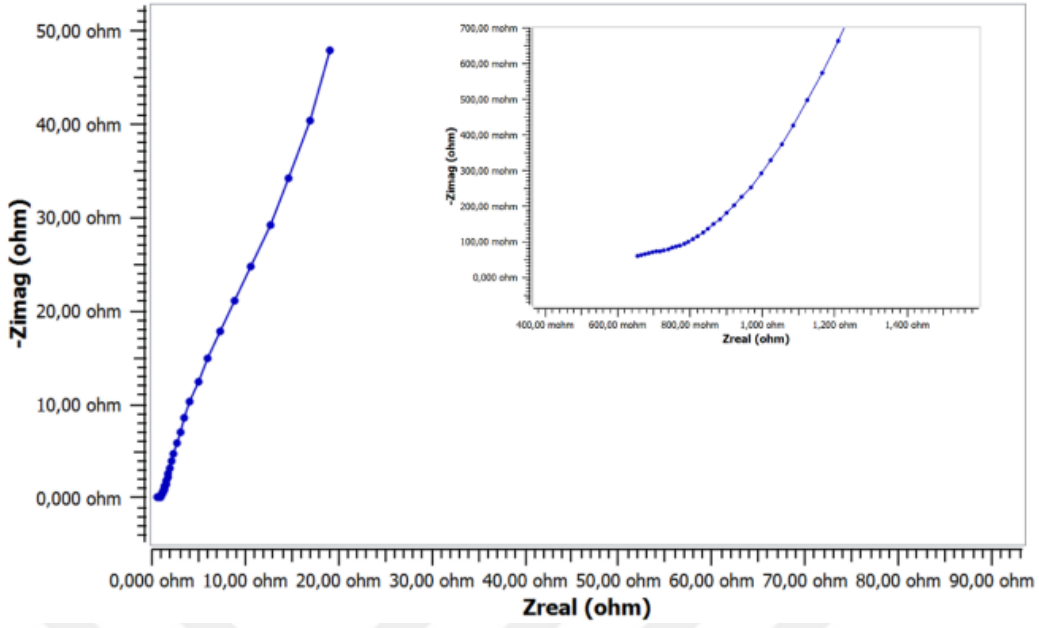
Şekil 34. Unc elektrotu üzerinde 1, 2, 5 ve 10 mA cm⁻² akım yoğunluklarında elde edilen GCD eğrileri

Şekil 35, NiCoP kaplanan EG/h-BN kompozit kağıtların elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) analizini göstermektedir. Frekansın (Hz) bir fonksiyonu olarak impedans (ohm) ve faz açısının (- derece) elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) ile ölçüldüğünü göstermektedir. Siyah noktalar, sistemin Z-modülünü (ohm cinsinden) temsil ederken, turuncu artı işaretleri faz açısını (derece cinsinden) temsil etmektedir. Frekansın artması ile Z-modülünün azaldığı ve faz açısının belli bir frekanstan sonra tekrar artmaya başladığı gözlemlenmiştir. Frekansın artması ile Z-modülünün azalması, süperkapasitör elektrotlarının iyonik iletkenliğini ve şarj depolama kapasitesini göstermektedir. Düşük frekansta yüksek bir Z-modülü, süperkapasitörün düşük frekanslarda yüksek enerji depolama kapasitesine sahip olduğunu gösterirken, yüksek frekansta Z-modülünün azalması hızlı şarj ve deşarj işlemlerinin gerçekleştirilebileceğini işaret etmektedir.



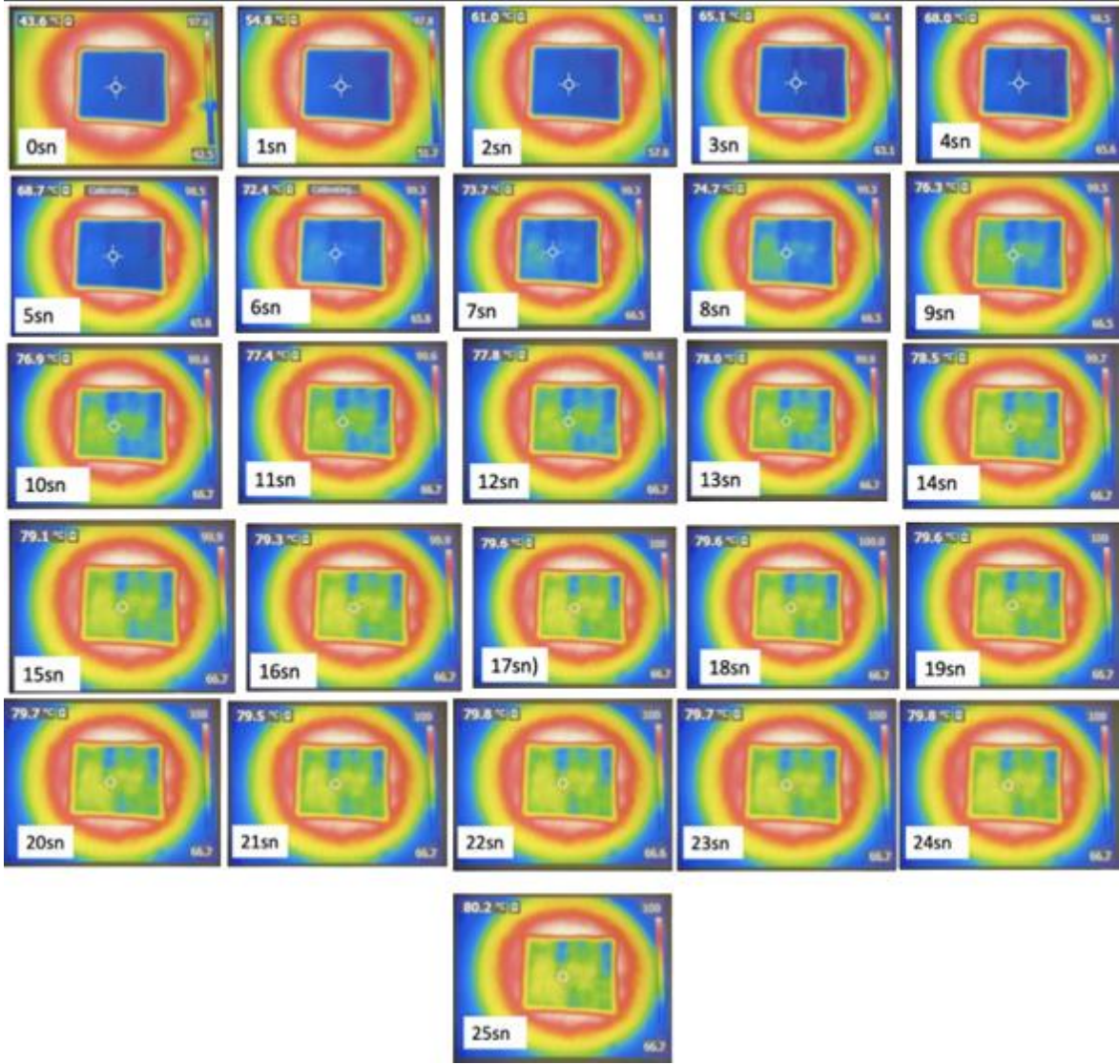
Şekil 35. Deniz kestanesi benzeri NiCoP kaplanan EG/h-BN kompozit kağıtların elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) eğrileri: (.) modül (+) faz açısı

Şekil 36, deniz kestanesi benzeri NiCoP kaplanan EG/h-BN kompozit kağıtların EIS sonuçlarını Nyquist diyagramı formatında göstermektedir. X eksenı gerçek empedansı (ohm cinsinden Z_{real}), Y eksenı ise negatif imajiner empedansı (ohm cinsinden $-Z_{imag}$) ifade etmektedir.



Şekil 36. Deniz kestanesi benzeri NiCoP kaplanan EG/h-BN kompozit kağıtların elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) Nyquist eğrisi

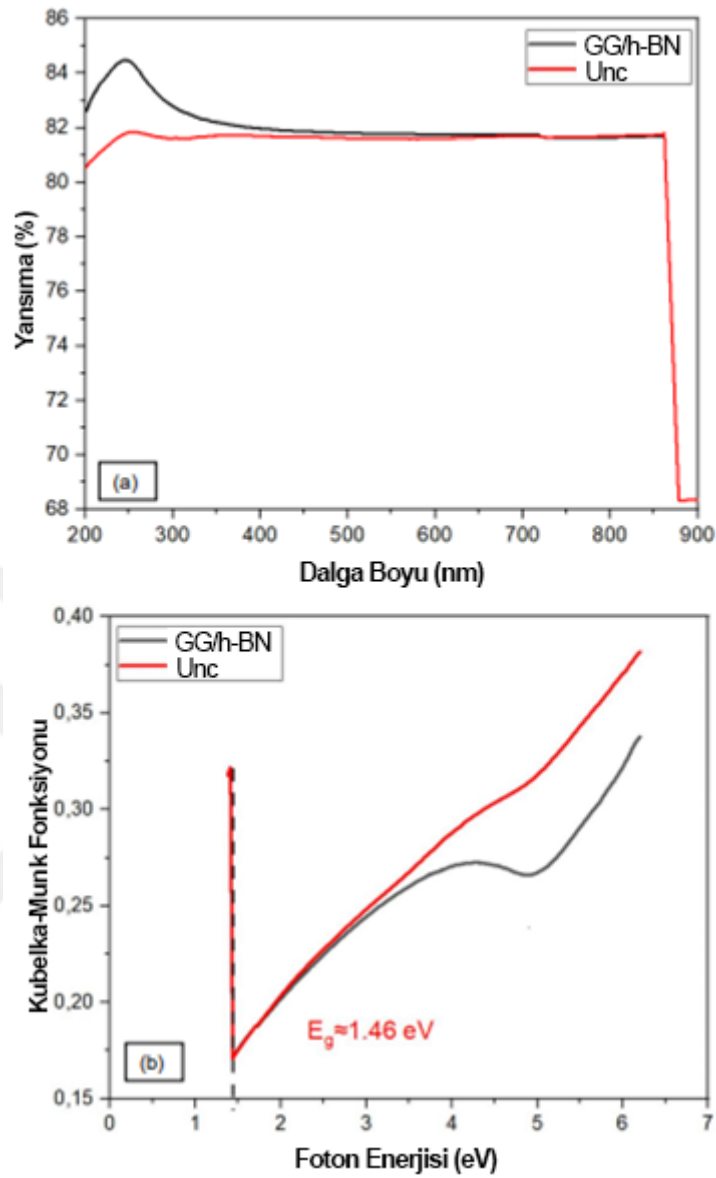
Deniz kestanesi benzeri NiCoP kaplanan EG/h-BN kompozit kağıtların termal iletkenlik testinden elde edilen kızılötesi görüntüler Şekil 37’de verilmiştir. Görüntüler, 100 °C sıcaklığa ısıtılan hot plate üzerine yerleştirilen gözenekli elektrotlardan alınmıştır. Flir E5 Pro Termal Kamera 160x120 kullanılarak kızılötesi görüntüleri elde edilmiştir. Testlerin başlamasından 25 saniye sonra 43,6 °C sıcaklıktan 80,2 °C’ye çıkmıştır.



Şekil 37. Deniz kestanesi benzeri NiCoP kaplanan EG/h-BN kompozit kağıtlarının termal iletkenlik testinden elde edilen kızılötesi görüntüleri

Deniz kestanesi benzeri NiCoP kaplı gözenekli EG/h-BN kâğıdının bant açıklıklarının değişimini ölçmek için UV-Vis spektroskopisi (UV-3600 Plus UV-Vis-NIR spectrophotometer) kullanılmıştır. UV-görünür yansıtma verilerinden Tauc grafiği yöntemiyle bant aralığını hesaplamak için, yansıtma verilerini soğurma ile ilişkili bir işleve dönüştürmek için Kubelka-Munk teorisini kullanılmıştır. Tauc grafiği yöntemiyle bant aralığını tahmin etme süreci şu şekilde özetlenebilir: Yansıtma verilerini (R), soğurma katsayısı ile orantılı olan Kubelka-Munk işlevine çevrilmiştir. Bu işlev $F(R) = (1-R)^2 / 2R$ formülüyle verilmektedir. Verilerdeki her dalga boyu için foton enerjisini (E) elektron volt (eV) cinsinden hesaplanmıştır. $E = \lambda / 1240$ Doğrudan bant aralıklı bir malzeme için $(F(R) \cdot E)^{1/2}$ değerini foton enerjisine (E) karşı çizilmiştir. Grafiğin doğrusal kısmını

belirlenerek ve foton enerjisi eksenini kesmesini sağlayacak şekilde uzatılıp bant aralığı değeri bulunmaktadır. Verilen formüller kullanılarak deniz kestanesi benzeri NiCoP kaplı kâğıdın bant aralığı hesaplanmıştır. Kaplı numunede, farklı emilim özellikleri izlenmiştir. UV ile görünür ışık aralıklarında farklı şekillerde emilim göstermiştir. Nikel ve kobalt gibi metal elementlerin varlığı, malzemenin optik özelliklerini etkileyen d-d elektronik geçişleriyle açıklanabilir. EG numunesinin deniz kestanesi benzeri NiCoP ile kaplanması yüzey pürüzlülüğünü değiştirmesi ve bu da ışığın saçılmasını ve yansıtılmasını etkilediği sonucuna da varılabilir. Malzemenin bant aralığı, UV-Görünür spektroskopisi aracılığıyla dolaylı olarak değerlendirilmiştir. NiCoP kaplaması grafit yüzeyi ile etkileşime girebileceği ve arayüzün elektronik ve optik özelliklerini değiştiren kimyasal bağlar oluşturabileceği de göz önünde tutulmalıdır. NiCoP kaplı grafit esaslı substratı için bulunan 1.46 eV değeri, NiCoP kaplamanın bu aralıkta doğrudan bir bant aralığına sahip olduğunu gösterir ki bu birçok geçiş metali fosfiti için tipiktir (Wang, Z. vd. 2024). Kaplamasız EG numunesi için yöntemden geçerli bir sayısal sonuç alınamamıştır. Bu durum analiz için uygun net bir doğrusal bölümün verilerde gösterilmemesinden kaynaklanmaktadır.



Şekil 38. (a) EG/h-BN ve UNC elektrodun UV-vis dağınık yansima spektraları, (b) Kubelka-Munk grafikleri ve bant aralığı enerjisi tahmini

Ossila Dört Noktalı Prob cihazı, EG/h-BN ve Unc numenlerinin tabaka direnci, özdirenç ve iletkenlik parametrelerinin ölçülmesi amacıyla kullanılmıştır. Elde edilen beş farklı ölçüm değerinin ortalaması, teknik özelliklere uygun bir biçimde Tablo 3'te sunulmuştur. EG/h-BN örneğinin dört noktalı prob verileri, 7130 Sm^{-1} 'lik bir iletkenlik ile belirgin bir iletkenlik sergilediğini ve $0.140 \times 10^{-6} \Omega\text{m}$ (tabaka direnci olarak $113.96 \text{ m}\Omega \text{ kare}^{-1}$) direnç değerini teyit etmiştir. Diğer yandan, Unc örneği için yapılan ölçümler 4960 Sm^{-1} 'lik bir iletkenlik ve $0.201 \times 10^{-6} \Omega\text{m}$ (tabaka direnci olarak $188.28 \text{ m}\Omega \text{ kare}^{-1}$) direnç değeri ile daha düşük bir iletkenlik kapasitesini ortaya koymuştur. Bu veriler ışığında,

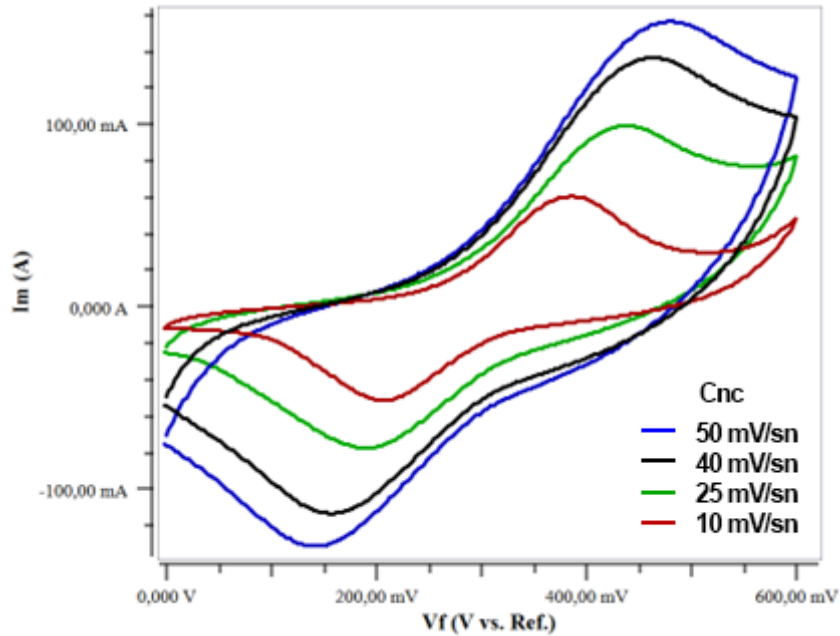
EG/h-BN örneğinin Unc örneğine kıyasla daha yüksek bir elektrik iletkenliğine ve dolayısıyla daha düşük bir direnç değerine sahip olduğu gözlemlenmektedir.

Tablo 3. EG/h-BN ve Unc numulerinin tabaka direnci, öz direnç ve iletkenlik değerleri

Malzeme	İletkenlik (S/m)	Direnç ($\Omega \cdot m \times 10^{-6}$)	Tabaka Direnci ($\Omega \cdot \text{kare}^{-1}$)
EG/h-BN	7.130×10^3	0.140	1.1396×10^{-1}
Unc	4.960×10^3	0.201	1.8828×10^{-1}

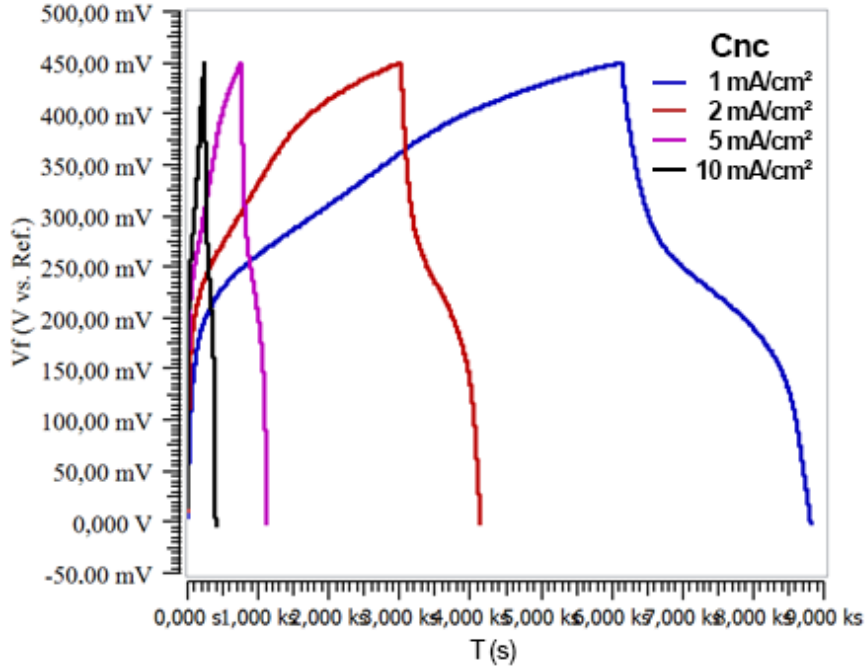
3.5.2. Karnabahar Benzeri NiCoP (Cnc) Performans Analizleri

Unc elektrodun elektrokimyasal performans analizlerinde kullanılan deney parametreleri aynı şekilde Cnc elektrodu için de uygulanmıştır. NiCoP (Cnc) üzerinde gerçekleştirilmiş çeşitli tarama hızlarındaki CV ölçümlerinin grafiksel göstermektedir (Şekil 39). Grafik, tarama hızlarının artışı ile kapasitif akım tepkilerinin nasıl değiştiğini göstermektedir. X Eksen (Vf-Gerilim, Volt) anodik ve katodik tarama aralığı 0,000 V ile 600,00 mV arasında değişmektedir.



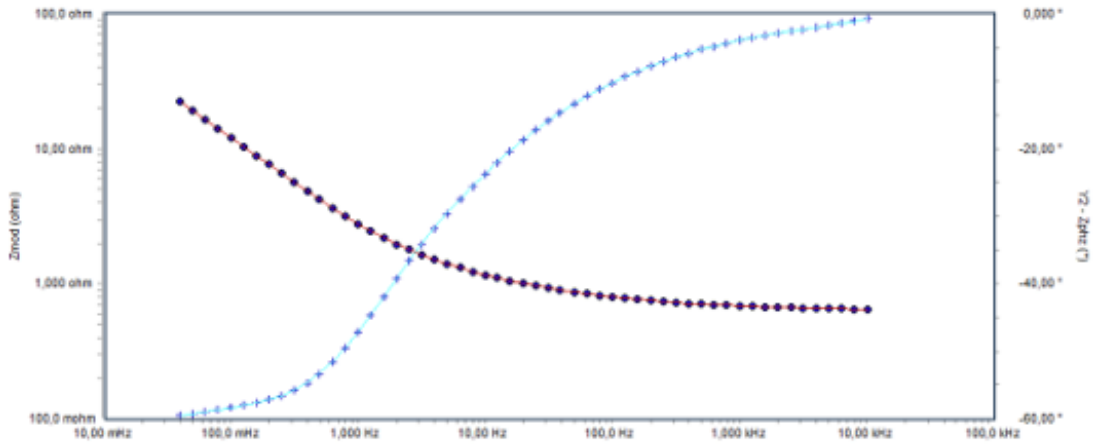
Şekil 39. Cnc elektrodun 10, 25, 40, 50 mV/s tarama hızlarında elde edilen CV eğrileri

Cnc elektrotu üzerinde 1, 2, 5 ve 10 mA cm⁻² akım yoğunluklarında GCD analizleri gerçekleştirilmiştir (Şekil 40).



Şekil 40. Cnc elektrotu üzerinde 1, 2, 5 ve 10 mA cm⁻² akım yoğunluklarında elde edilen GCD eğrileri

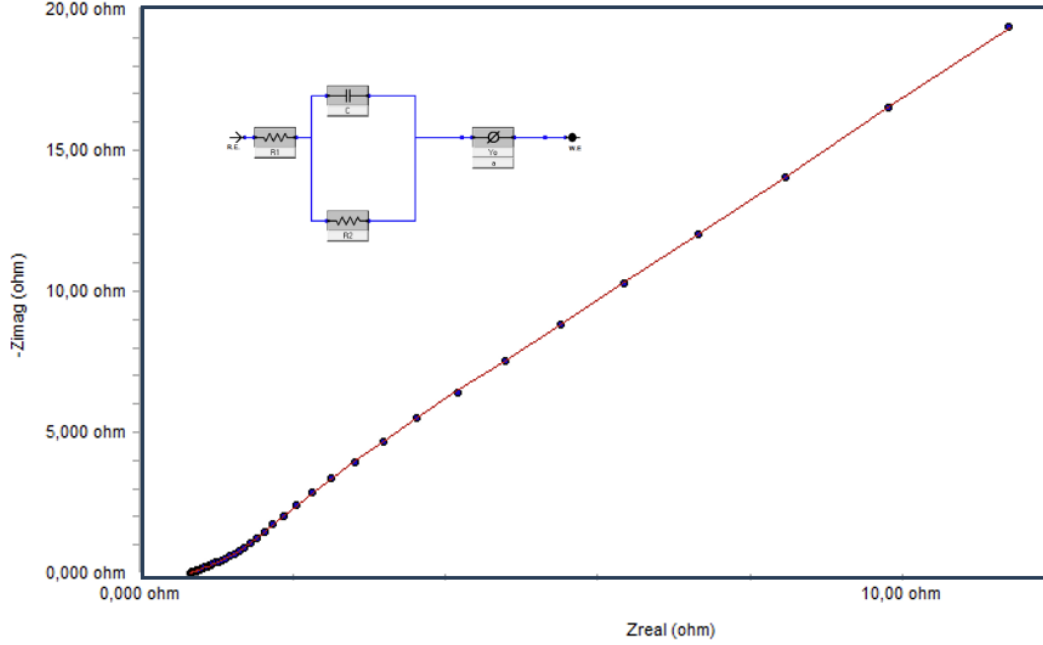
Şekil 41, elektrot malzemesi ile elektrolit arasındaki arayüz reaksiyonlarının ve iletim mekanizmalarının frekansa bağlı değişimini göstermektedir. Mavi eğri, empedansın büyüklüğünü frekansla olan ilişkisini göstermektedir. 10 Hz. civarında empedans oldukça yüksek (yaklaşık 100 ohm) ve frekans arttıkça empedans düştüğü görülmektedir. Bu durum genellikle sistemin düşük frekanslarda daha dirençli olduğunu ve yüksek frekanslarda ise empedansın azaldığını gösterir. Yüksek frekanslarda devrede kapasitif elemanların daha baskın olduğu sonucuna varılabilir. Siyah noktalarla gösterilen faz açısı, negatif bir değer aralığındadır. Bu sistem, kapasitatif özellikler göstermektedir. Faz açısı düşük frekanslarda -60 derece seviyelerinde başlamaktadır. Frekans arttıkça faz açısı artarak sıfıra yaklaştığı görülmektedir. Bu da yüksek frekanslarda daha dirençli bir davranışa geçiş olduğunun kanıtı niteliğindedir.



Şekil 41. Karnabakar benzeri NiCoP kaplanan EG/h-BN kompozit kağıtların elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) eğrileri: (.) modül (+) faz açısı

Şekil 42, NiCoP (çekirdek/kabuk) elektrotların EIS sonuçlarını Nyquist diyagramı formatında göstermektedir. X eksenini gerçek empedansı (ohm cinsinden Z_{real}), Y eksenini ise negatif imajiner empedansı (ohm cinsinden $-Z_{imag}$) ifade etmektedir. Böyle bir eğriye sahip bir kapasitör için EIS sonuçlarını analiz ederken, devre modeli çıkarılmıştır. Bu model (Şekil 40) içinde verilmiştir. Bu modele göre R1 sistemdeki seri direnç olarak adlandırılır ve genellikle elektrolit direncini temsil etmektedir. Seri direnç, elektrot ile elektrolit arasındaki iyonik iletimi etkileyen faktörlerden biridir. R1 0.6667 ohm olarak ölçülmüştür, bu oldukça düşük bir değerdir ve sistemdeki iyonik iletimin iyi olduğunu göstermektedir. R2 değeri yük transfer direncini ifade etmektedir. Bu direnç, elektrot yüzeyi ile elektrolit arasındaki yük transferi direncini belirtmektedir. R2 değeri 0.1516 ohm civarındadır, bu da sistemde yük transferinin oldukça kolay gerçekleştiğini gösterir. Y0 değeri, CPE (Constant Phase Element-Sabit Faz Elemanı) parametresidir. Saf kapasitör yerine CPE kullanılmış, bu da sistemin ideal kapasitör davranışından sapma gösterdiğini ifade etmektedir. Kapasitif davranışın genliğini temsil eden Y0 değeri $119.1 \mu S \cdot s^a$ olarak hesaplanmıştır. a, CPE'nin faz davranışını belirten bir parametredir. İdeal kapasitörlerde bu değer 1 iken, ideal olmayan kapasitörlerde bu değer genellikle 0.5-1 arasında değişir. 0.6899 olarak hesaplandığından, sistemin kapasitif davranışında bir sapma olduğunu ve yüzey pürüzlülüğü, heterojen yapı gibi nedenlerle ideal kapasitör davranışı göstermediğini gösterir. C, CPE'nin kapasitif değerini ifade eder ve yaklaşık 11.22 miliFarad (mF) olarak verilmiştir. Bu oldukça büyük bir kapasitans değeridir, bu da sistemin kapasitif özelliklerinin önemli olduğunu göstermektedir. Goodness of Fit değeri ise oldukça düşük

olması ($629.9 \mu\text{S}$), bu da modellemenin iyi bir uyum gösterdiğini ve hata payının düşük olduğunu belirtir (Tablo 4).



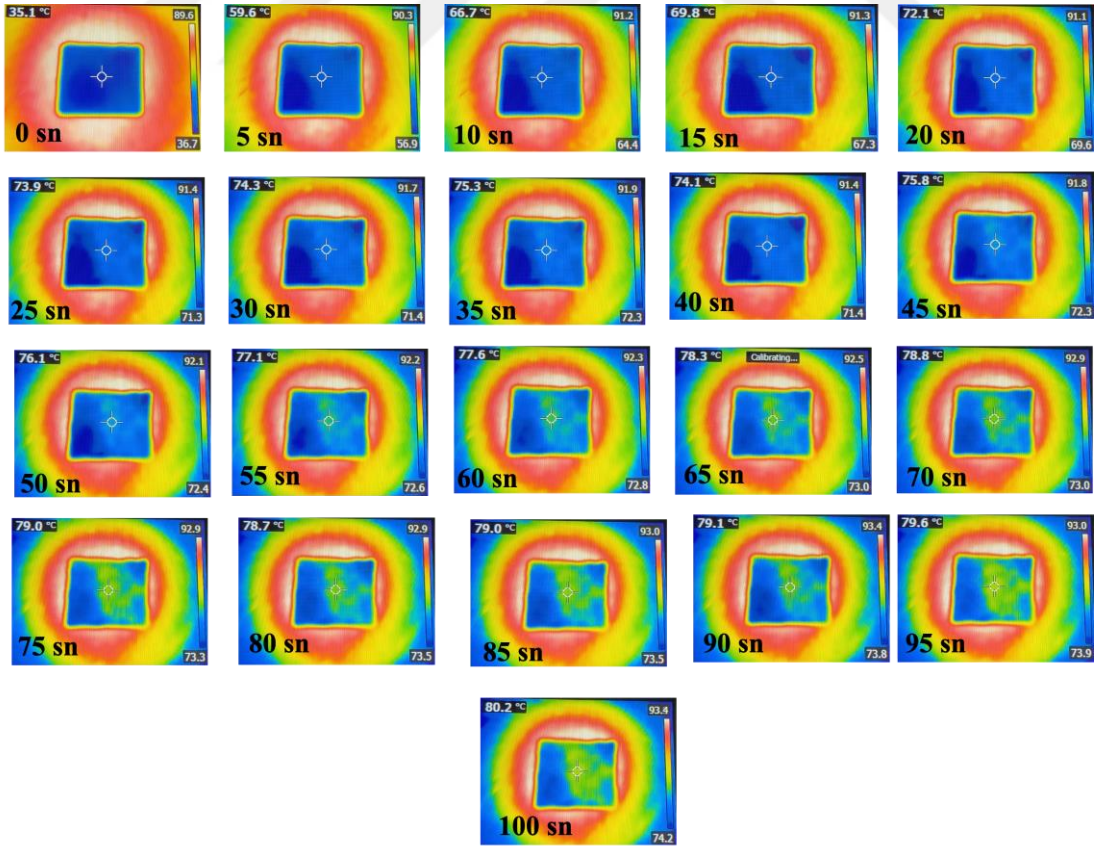
Şekil 42. Karnabahar NiCoP kaplanan EG/h-BN kompozit kağıtların elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) Nyquist eğrisi

Tablo 4. Karnabahar benzeri NiCoP elektrotları için devre elemanları parametreler

Malzeme	R1 (Ω)	Rct (Ω)	Y ($\text{S}\cdot\text{s}\cdot\text{a}^{-1}$)	a	C (mF)
EG/h-BN	0,666	0,151	0,119	0,69	11,22

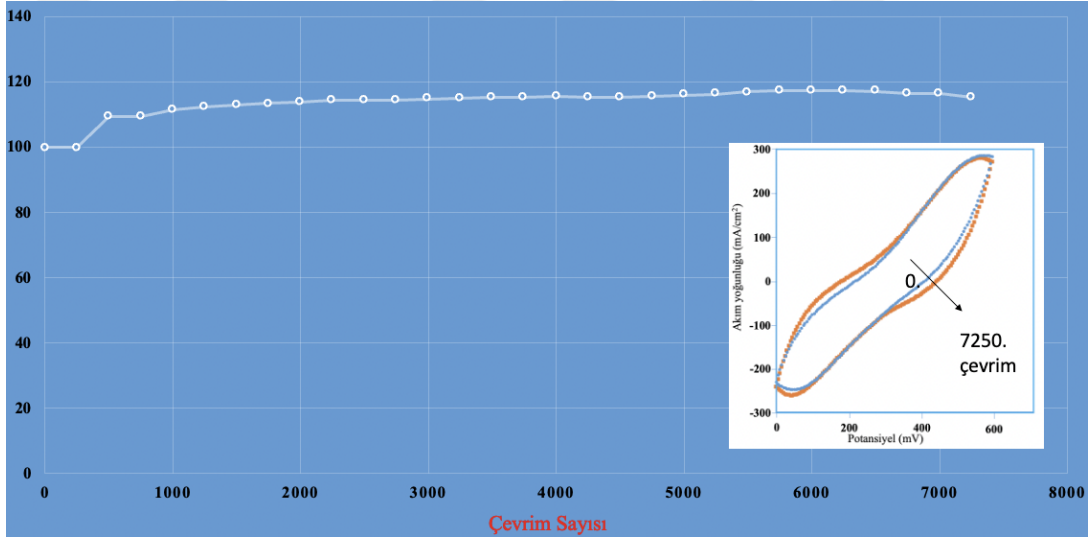
Termal iletkenlik testler için 3×3 cm boyutundaki gözenekli elektrotlar 10°C sıcaklığa ısıtılan hot plate üzerine yerleştirilmiştir. Flir E5 Pro Termal Kamera 160×120 kullanılarak kızılötesi görüntüleri elde edilmiştir. Karnabahar benzeri NiCoP elektrotların termal iletkenlik testinden elde edilen kızılötesi görüntüler Şekil 43'te verilmiştir. Elektrotun bu termal yönetim süreci, ısının hızlı bir şekilde iletilip yayılması, plaka sıcaklığının 100°C seviyesine ulaşmadan stabilize olmasına ve bu süreçte etkin bir termal dağılımın sağlanmasına imkân tanımıştır. Bu elektrotun termal yönetimi, sıcaklığın zamanla nasıl değiştiğine odaklanarak değerlendirilmiştir. İlk olarak, sıcaklık artış hızı yüksek olsa da (örneğin, 5 saniyede $59,6^\circ\text{C}$), ilerleyen zamanlarda artış yavaşlamış ve 80 saniye civarında bir plato etkisi gözlemlenmiştir. Bu durum, termal iletkenlik, yüzey temas alanı ve ısı kapasitesi gibi faktörlerin etkisiyle açıklanabilir. Elektrotun sıcaklık yönetimi,

hızlı ısınma ve ardından sıcaklığın daha yavaş bir şekilde dengeye ulaşması ile karakterize edilir. Ayrıca, maksimum sıcaklığın 100°C'lik plaka sıcaklığına ulaşmadan stabilize olması, sistemde etkin bir ısı dağılımı olduğunu gösterir. Elektrotun fazla ısıyı depoladığı, sıcaklık artış hızının başlangıçta hızlı olması ve daha sonra yavaşlaması ile açıklanabilir. Elektrot, ısınmaya devam ettikçe sıcaklıkta bir plato gözlenmesi, malzemenin bir miktar ısıyı bünyesinde depoladığını ve bu ısının yavaş yavaş dışarı atıldığını gösterir. Bu, elektrotun termal kapasitesinin ve ısı iletkenliğinin, fazla ısının hızlı bir şekilde yayılmasını önleyerek bir süre boyunca depolamaktadır. Bir süperkapasitör elektrodu fazla ısı depoladığında, avantaj ve dezavantajları olabilmektedir. Avantaj olarak, bu özellik yüksek güçlü uygulamalarda ani sıcaklık artışlarına karşı direnci artması sonucu termal kararlılığı iyileşirken, sıcaklık dalgalanmalarını kontrol ederek elektrodun uzun vadeli performansını artırabilmektedir. Ancak, dezavantaj olarak fazla ısı depolanması, enerji verimliliğini düşürebilir ve uzun süreli kullanımda malzeme yorgunluğuna veya yapısal bozulmaya yol açabilir, bu da kapasitans kaybına neden olabildiği literatürde belirtilmiştir (Qiao, H., vd. 2022).



Şekil 43. Karnabahar benzeri NiCoP kaplanan EG/h-BN kompozit kağıtlarının termal iletkenlik testinden elde edilen kızılötesi görüntüleri

Şekil 44, Karnabahar benzeri NiCoP elektrotlarının 100 mV/sn tarama hızında gerçekleştirilen çevrim kararlılığı testinin sonuçlarını göstermektedir. Testin başında kapasitansın ilk çevrimlerde arttığı görülmektedir. Bu durum, elektrot yüzeyinin aktivasyonu veya malzemenin tam olarak stabilize olmasıyla açıklanabilir. Yaklaşık 2000 çevrimden sonra kapasitans büyük ölçüde stabil hale gelmiştir. Kapasitansın bu bölgedeki küçük dalgalanmalar dışında oldukça sabit kaldığı gözlemlenmektedir. Bu durum, malzemenin yüksek çevrim kararlılığına sahip olduğunu ve uzun süreli çevrimlerde performansını koruyabildiğini göstermektedir. 7250 çevrim sonrasında, kapasitansın hala büyük ölçüde korunduğu gözlemlenmiştir. Bu, malzemenin elektrokimyasal stabilitesini ve çevrim ömrünü uzun süre devam ettirebileceğini göstermektedir.



Şekil 44. Karnabahar benzeri NiCoP elektrotların çevrim kararlılığı ve % kapasitans eğrisi

Tablo 5.'te farklı NiCoP yapıların elektrokimyasal performansları karşılaştırılmalı olarak gösterilmiştir. Bu tabloda, farklı morfoloji ve bileşimlere sahip NiCoP yapılarının elektrokimyasal performansları karşılaştırmalı olarak incelenmiştir. Araştırma kapsamında, literatürde yer alan çalışmaların sonuçlarıyla tez kapsamında üretilen karnabahar benzeri NiCoP elektrotların alan kapasitans ve çevrim kararlılığı değerleri karşılaştırılmıştır. Analiz sonucunda, tez çalışmasında geliştirdiğimiz karnabahar benzeri NiCoP elektrotların, çevrim kararlılığı açısından öne çıktığı gözlemlenmiştir. Yapılan ölçümler sonucunda, karnabahar benzeri NiCoP elektrotların, %116 gibi yüksek çevrim kararlılığı değerine ulaştığı tespit edilmiştir. Bu değer, incelenen diğer çalışmalardaki benzer yapılarla karşılaştırıldığında, çok çok üzerindedir. Ayrıca, diğer çalışmaların alan kapasitans

değerlerine yakın bir sonuç elde edilmiştir. Bu başarı, elektrot oluşturmada kullanılan elektroliz yöntemleri, deneysel parametreler ve morfolojik kontrollerin bir sonucu olarak değerlendirilebilir.

Sonuç olarak, bu çalışma karnabahar benzeri NiCoP elektrotların elektrokimyasal uygulamalarda dikkate değer bir performans sergileyebileceğini ve özellikle enerji depolama sistemlerinde potansiyel bir malzeme olarak ön plana çıkabileceğini ortaya koymaktadır. Karnabahar benzeri NiCoP yapısının iyi iletkenliği, mükemmel ıslatılabilirliği ve mükemmel kimyasal stabilitesi, bu malzemeyi enerji depolama cihazlarında verimli bir elektrot olarak kullanmaya uygun hale getirmektedir. Elde edilen sonuçlar, bu elektrot malzemesinin yüksek kapasitans değerleri ve çevrim kararlılığı ile uzun süreli kullanım için ideal olduğunu göstermektedir. Ayrıca, bu malzemenin ölçeklenebilirliği ve ticari kullanıma adaptasyonu, enerji depolama teknolojilerinde verimliliği artırabilecek önemli bir adım olarak görülmektedir. Gelecek çalışmalarda, karnabahar benzeri NiCoP yapısının daha büyük ölçekte üretilmesi, farklı enerji depolama cihazlarına entegrasyonu ve ticari uygulamalarda kullanılabilirliğinin değerlendirilmesi için daha kapsamlı araştırmalar yapılması planlanmaktadır. Bu araştırmalar, enerji depolama sistemlerinde maliyet etkinliği ve performans optimizasyonunu sağlayarak, bu tür yenilikçi malzemelerin ticari olarak benimsenmesine katkıda bulunabilir.

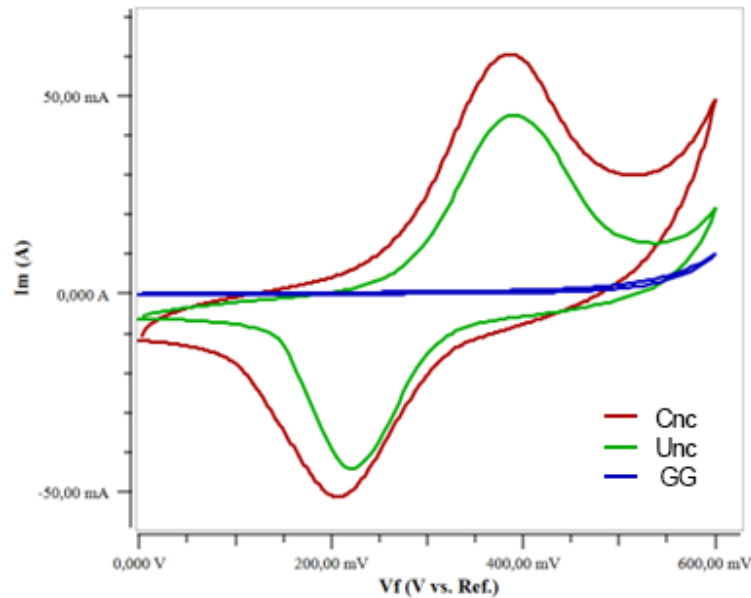
Tablo 5. Farklı NiCoP yapılı elektrotların elektrokimyasal performanslarının karşılaştırılması

Elektrot	Elektrolit	Alan Kapasitans (F/cm ²)	Çevrim Kararlılığı	Referanslar
Karbonfiber@NiCo ₂ O ₄ @Polypyrrole	6 M KOH	1.44F/cm ² (2mA/cm ²)	5000 çevrim (10mA/cm ²), %85	(Tingting, C., vd. 2016)
CoMoO ₄ @CoNiO ₂	PVA/ 6 M KOH	5.31 F/cm ² (5mA/cm ²)	5000 çevrim (30mA/cm ²) %97	(Yuanfei, A., vd. 2015)
NiMoO ₄ @CoMoO ₄	2 M KOH	10 F/cm ² (0,5mA/cm ²)	1000 çevrim (30 mA/cm ²) %76	(Liang, C., vd. 2023)
NiCo ₂ S ₄ @PPy	2 M KOH	9,7 F/cm ² (5mA/cm ²)	3000 çevrim (20 mA/cm ²) %98	(Minglei, Yan., vd. 2016)

Tablo 5'in devamı

Elektrot	Elektrolit	Alan Kapasitans (F/cm ²)	Çevrim Kararlılığı	Referanslar
NiCoP/ NiCo(OH) ₂	3 M KOH	9,4 F/cm ² (10 mA/cm ²)	5000 çevrim (50 mA/cm ²) %93	(Cunpeng, D., vd. 2021)
Deniz kestanesi NiCoP/ NiCoP nanopartikül	6 M KOH	3,97 F/ cm ² (1 A/g)	7250 çevrim (100 mV/sn) %116	Bu çalışma

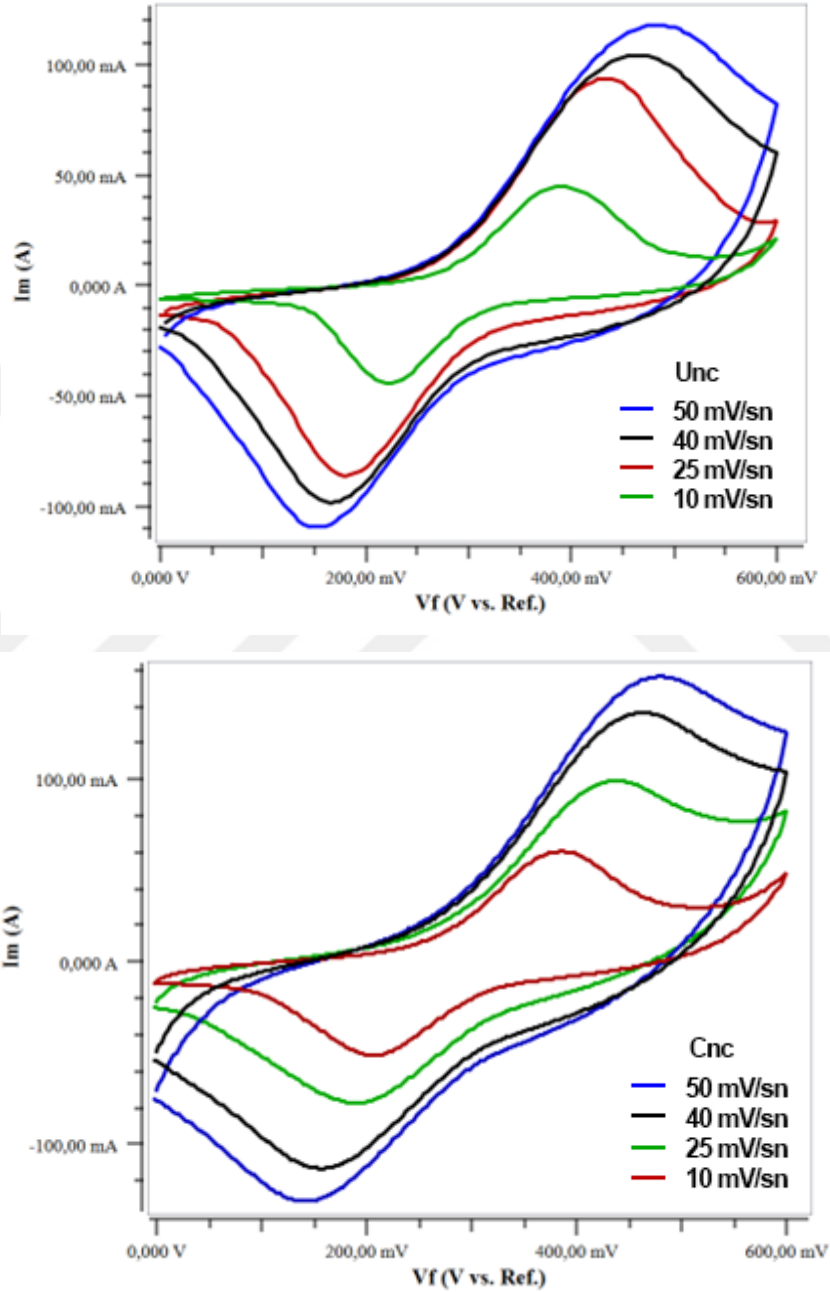
Oluşturulan elektrotların elektrokimyasal performansını değerlendirmek amacıyla, bağlayıcı kullanılmaksızın EG altlıklar üzerine homojen olarak büyütülen karnabahar benzeri NiCoP/EG (Cnc) ve deniz kestanesi benzeri NiCoP/EG (Unc) nanoyapılar arasında karşılaştırmalı bir analiz gerçekleştirilmiştir. Şekil 45'te gösterildiği üzere, 10 mV s⁻¹ tarama hızında elde edilen CV profili, Cnc elektrodunun en yüksek akım yoğunluğu ve en geniş kapalı alanı sunduğunu ortaya koyarak, üstün redoks aktivitesi ve enerji depolama kapasitesini vurgulamaktadır.



Şekil 45. Cnc, Unc, ve EG nanoyapıları arasında 10 mV s⁻¹ tarama hızında elde edilen CV profili

Bu gelişmiş elektrokimyasal davranış, sırasıyla uygulanan çözeltilerle hidrotermal sentez, fosforizasyon ve elektrokimyasal biriktirme işlemleri sonucunda oluşan üç boyutlu

hiyerarşik mimariye atfedilmektedir; bu yapı, iyon erişilebilirliğini ve aktif bölgeye maruziyeti artırmaktadır. Şarj depolama mekanizmalarını daha ayrıntılı olarak ortaya koymak amacıyla hem Unc hem de Cnc elektrotları için 10 ile 50 mV s⁻¹ arasında değişen tarama hızlarında CV ölçümleri gerçekleştirilmiştir (Şekil 46).

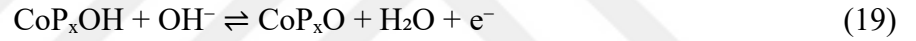


Şekil 46. Unc ve Cnc elektrotlarının CV grafikleri

Tüm CV eğrileri, 0–0.6 V potansiyel penceresi içinde, yaklaşık olarak 0.2 V ve 0.5 V civarında merkezlenen belirgin ve simetrik redoks pikleri sergilemektedir. Bu özellikler,

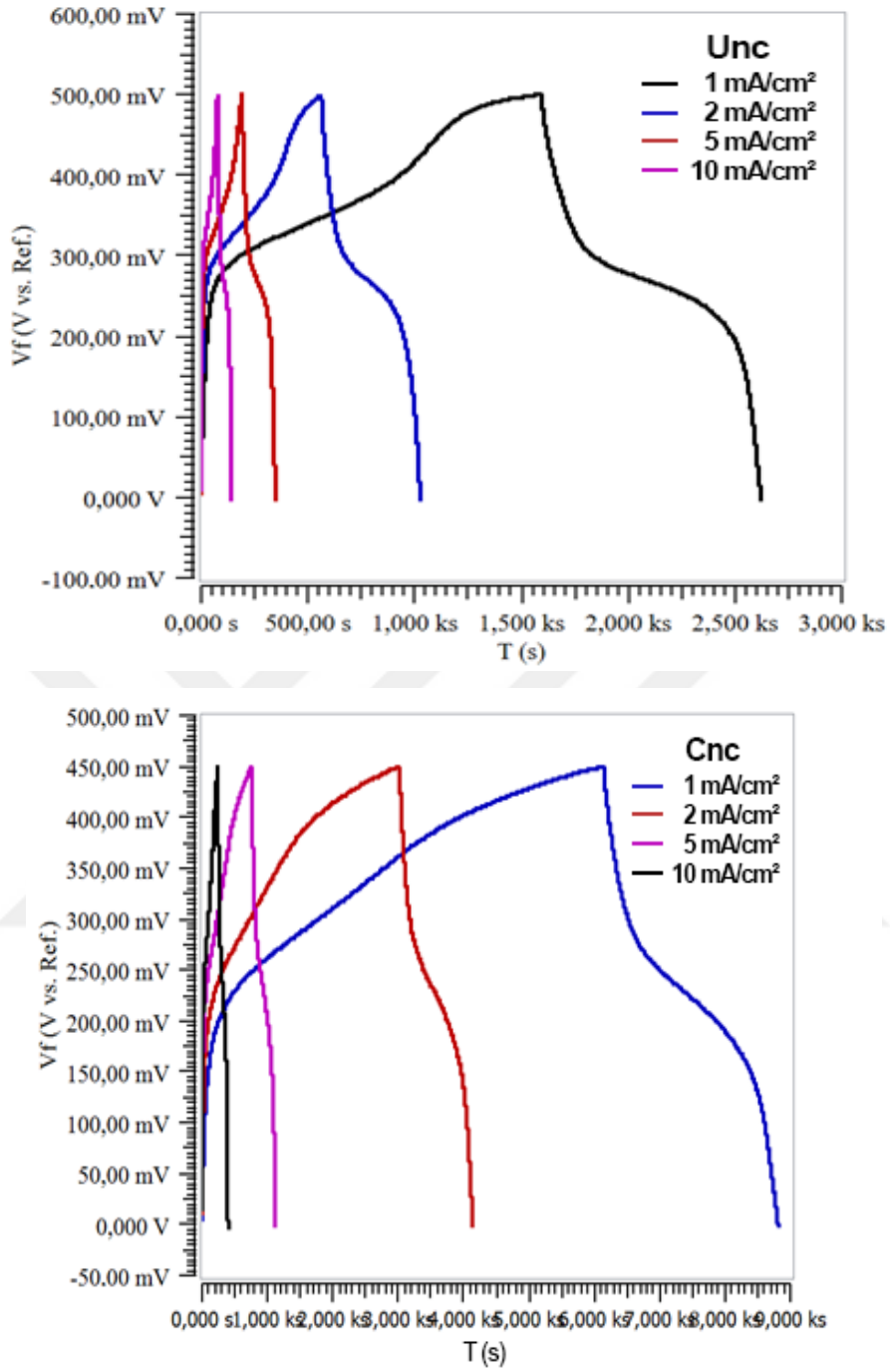
psödokapasitif davranışın tipik göstergeleri olan $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{3+}$ ve $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$ redoks çiftlerinin geri dönüşümlü faradik geçişlerine karşılık gelmektedir. Artan tarama hızlarıyla birlikte, redoks pik akımları orantılı olarak artmakta, buna eşlik eden şekilde anodik pikler daha pozitif potansiyellere ve katodik pikler daha negatif potansiyellere doğru kaymaktadır. Bu kaymalar, yüksek tarama hızlarında içsel difüzyon sınırlamaları ve artan polarizasyon etkilerinin göstergesidir ve elektrot–elektrolit arayüzünde iyon/elektron taşınımının dinamik doğasını yansıtmaktadır (Xie vd., 2023).

Gözlemlenen redoks pikleri, NiCoP yapısı içerisindeki Ni ve Co türlerinin geri dönüşümlü faradik geçişlerine atfedilebilir. Özellikle, bu redoks süreçleri, alkali koşullar altında nikel ve kobalt fosfitin önce nikel ve kobalt oksihidroksitlere, ardından kobalt okside dönüşümünü açıklayan Denklemler (18) ve (19) ile gösterilen elektrokimyasal dönüşümlere uymaktadır (Liang vd., 2019; Liv d., 2021).



Bu ardışık reaksiyonlar, hiyerarşik yapı içerisinde verimli elektron transferi ve iyon difüzyonuna olanak sağlayarak elektrotun psödokapasitif davranışına katkıda bulunmaktadır. Özellikle Cnc örneğinde gelişmiş kinetik özellikler ve redoks geri dönüşebilirliği belirgin şekilde görülmektedir; bu örnek, Unc konfigürasyonuna kıyasla daha geniş redoks akımları ve daha düşük polarizasyon sergilemektedir.

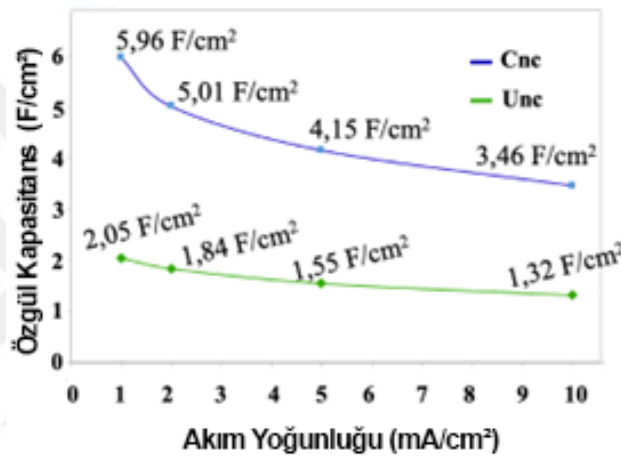
Elektrotların kapasitif performansını daha ayrıntılı değerlendirmek amacıyla, Unc ve Cnc elektrotları üzerinde 1, 2, 5 ve 10 mA cm^{-2} akım yoğunluklarında GCD analizleri gerçekleştirilmiştir (Şekil 47). Her iki elektrot tipi de pil benzeri faradik davranışla uyumlu olarak belirgin gerilim platoları içeren karakteristik doğrusal olmayan şarj–deşarj profilleri sergilemiştir. Bu özellikler, CV sonuçlarında gözlemlenen psödokapasitif doğayı bir kez daha doğrulamaktadır. Özellikle, Cnc elektrodu tüm akım yoğunluklarında anlamlı şekilde daha uzundeşarj süreleri göstermiştir; bu durum, Unc elektroduna kıyasla daha yüksek şarj depolama kapasitesine ve elektrokimyasal verimliliğe işaret etmektedir.



Şekil 47. Unc ve Cnc elektrotlarının şarj/deşarj grafikleri

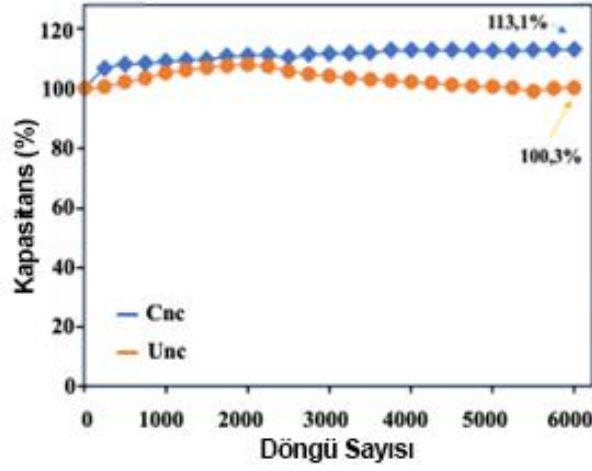
Akım yoğunluğu ile yüzey özgül kapasitans (C_s) arasındaki ilişki Şekil 48’de sunulmuştur. 1 mA cm⁻² akım yoğunluğunda, Cnc elektrodu maksimum 5,96 F cm⁻² C_s değerine ulaşarak, aynı koşullarda 2,05 F cm⁻² değerine ulaşan Unc elektrodunu açıkça geride bırakmıştır. Artan akım yoğunluğu ile her iki elektrotun da C_s değerlerinde kademeli bir azalma gözlemlenmiştir; bu durum, yüksek şarj-deşarj oranlarında elektrolit

iyonlarının sınırlı difüzyonu ve aktif bölge katılımının azalmasına bağlanmaktadır. Bununla birlikte, 10 mA cm^{-2} gibi yüksek bir akım yoğunluğunda bile Cnc elektrodu dikkate değer bir $3,46 \text{ F cm}^{-2}$ Cs değerini korumuş, oysa Unc elektrodu $1,32 \text{ F cm}^{-2}$ 'ye gerilemiştir. Bu bulgular, Cnc elektrodunun üstün yüzey kapasitansı ve mükemmel hız dayanımını açıkça ortaya koymaktadır; bu başarı, Cnc yapısının kendine özgü karnabahar benzeri mimarisine atfedilmektedir. Bu çok ölçekli yapı, bol miktarda elektrokimyasal olarak aktif bölge sunarken aynı zamanda iyonların hızlı difüzyonuna ve etkin elektron iletimine olanak sağlayarak şarj depolama ve kinetik özellikleri geliştirmektedir.



Şekil 48. Unc vs Cnc elektrotlarının özgül kapasitans ile akım yoğunluğu arasındaki ilişki

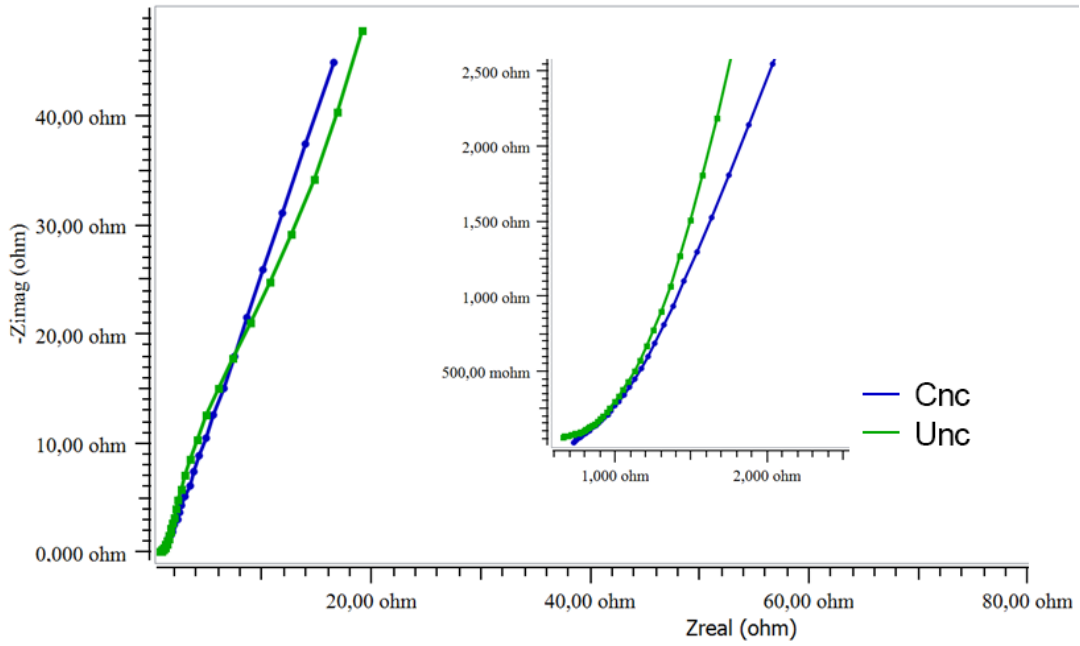
Şekil 49, Cnc ve Unc elektrotlarının 100 mV s^{-1} tarama hızında 6000 ardışık çevrim boyunca değerlendirilen çevrim stabilitesini göstermektedir. Dikkat çekici bir şekilde, Cnc elektrodu başlangıç kapasitansının %113,1'ini koruyarak yalnızca mükemmel elektrokimyasal kararlılığa değil, aynı zamanda çevrim sırasında hafif bir aktivasyon davranışına da işaret etmiştir. Buna karşılık, Unc elektrodu yaklaşık %100,3 kapasitans korunumu sergileyerek nispeten stabil fakat daha az dinamik bir davranış göstermiştir. Cnc elektrodunun üstün performansı, esas olarak, tekrarlanan redoks reaksiyonları sırasında hacimsel değişimleri etkili bir şekilde tamponlayan ve yapısal bozulmaları azaltan sağlam karnabahar benzeri hiyerarşik nanoyapıya bağlanmaktadır. Bu sonuçlar, Cnc elektrodunun yüksek kapasitans ve olağanüstü çevrim dayanımını bir arada sunarak, benzer bileşime sahip ancak daha az avantajlı yapıya sahip elektrotlara kıyasla üstün bir performans sergilediğini ortaya koymaktadır.



Şekil 49. Unc ve Cnc elektrotlarının 6000 ardışık çevrim sonrası stabilite grafiği

Şekil 50, Unc ve Cnc elektrotları için elde edilen Nyquist diyagramlarını göstermektedir. İki eğri arasında belirgin bir fark gözlemlenmektedir. Cnc elektrodu daha yatay (daha basık) bir yay sergilemekte olup, bu durum iç dirençte belirgin bir azalma ve şarj transfer verimliliğinde artışa işaret etmektedir. Bu iyileşme, iyon difüzyonunu ve elektron iletimini kolaylaştıran daha iyi yapısal bağlantılar ve artırılmış gözeneklilikle ilişkilendirilmektedir. Buna karşılık, Unc elektrodu daha yüksek Z_{real} (gerçek empedans) ve Z_{imag} (hayali empedans) değerleri göstermekte olup, bu da toplam empedansın arttığını ifade etmektedir. Daha geniş yay, daha yüksek ara yüzey direncine ve engellenmiş iyon taşınımına işaret etmekte; bu durum büyük olasılıkla sınırlı elektrolit penetrasyonu veya daha az etkili elektrot–elektrolit temasıyla ilişkilidir (Gupta vd., 2023).

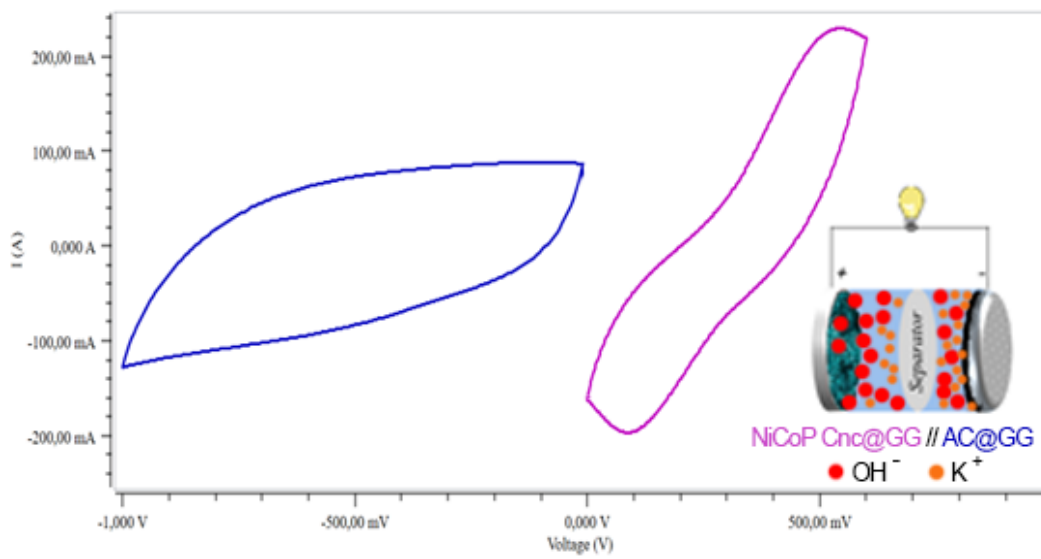
Sonuçlar, Cnc elektrodunun daha düşük direnç ve difüzyon empedansı özellikleriyle üstün elektrokimyasal performans sergilediğini göstermektedir. Bu özellikler, onu süperkapasitörler veya hibrit kapasitif sistemler gibi yüksek performanslı enerji depolama uygulamaları için daha uygun hâle getirmektedir.



Şekil 50. Unc ve Cnc elektrotları için elde edilen Nyquist diyagramları

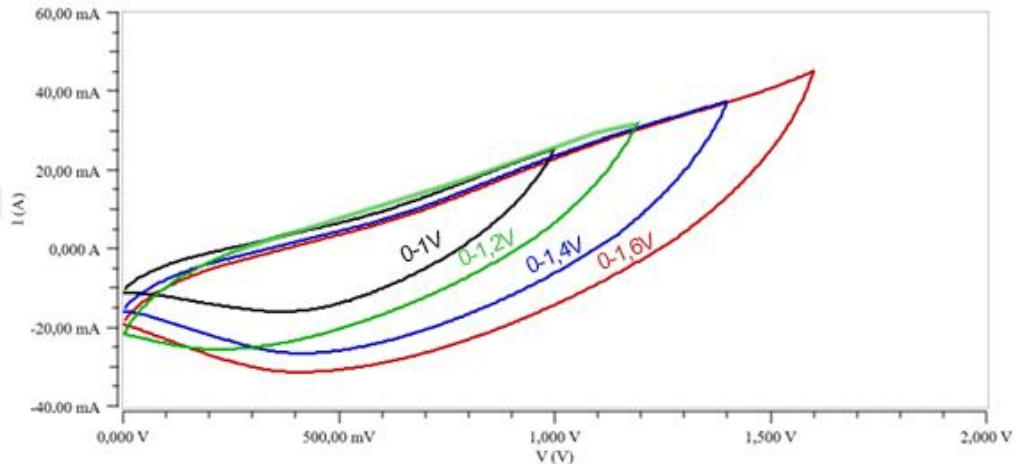
3.5.2 CR2032 ASC Cihaz Üretimi ve Testleri

Cnc elektrodunun pratik uygulanabilirliğini doğrulamak amacıyla, NiCoP Cnc@EG pozitif elektrot ve AC@EG negatif elektrot olarak kullanılarak, CR2032 pil tipi konfigürasyonunda sulu bir asimetrik süperkapasitör (ASC) cihazı monte edilmiştir (Şekil 51’de şematik olarak gösterilmiştir).



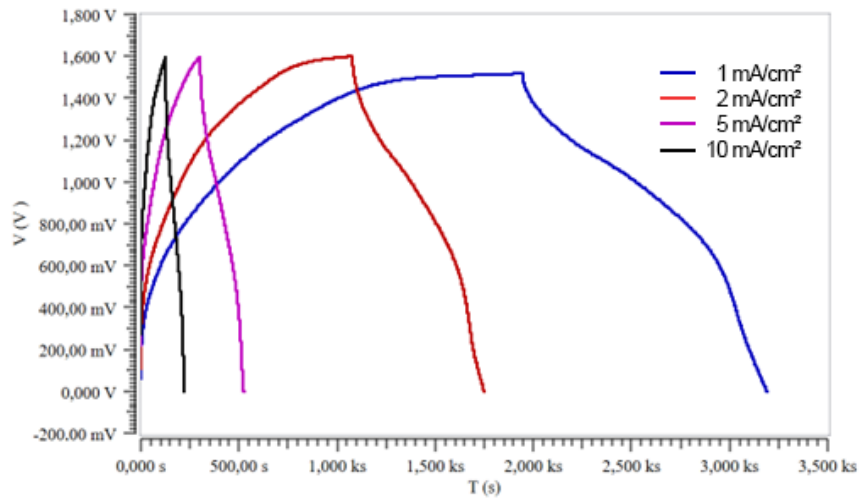
Şekil 51. Oluşturulan pozitif ve negatif elektrotların şematik gösterimi ve CV eğrileri

Bireysel elektrotlara ait CV eğrileri, AC@EG için -1.0 ila 0 V ve NiCoP Cnc@EG için 0 ila 0.6 V potansiyel aralığında, 100 mV s^{-1} tarama hızında kaydedilmiştir. Ardından, monte edilen ASC cihazı, 1.0 ila 1.6 V aralığında değişen potansiyel pencereleri altında, 60 mV s^{-1} tarama hızında test edilmiştir (Şekil 52). Özellikle, CV profilleri minimum bozulmayla şeklini korumuş ve bu da gerilim penceresinin güvenli bir şekilde 1.6 V'a kadar genişletilebileceğini göstermiştir.



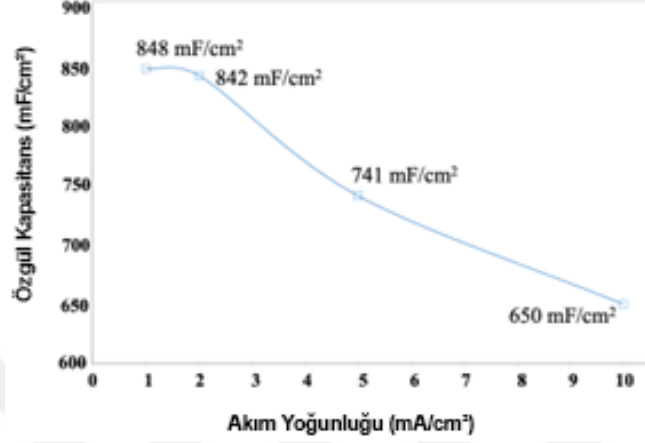
Şekil 52. ACS cihazı CV eğrileri

Şekil 53'te görüldüğü üzere, galvanostatik GCD eğrileri doğrusal olmayan bir davranış sergilemekte ve belirgin şarj/deşarj platoları içermemektedir. Bu durum, elektrik çift katmanlı kapasitansın (AC@EG'den) ve faradik psödokapasitansın (NiCoP Cnc@EG'den) birleşik katkısını yansıtmaktadır.



Şekil 53. ACS cihazı şarj-deşarj eğrileri

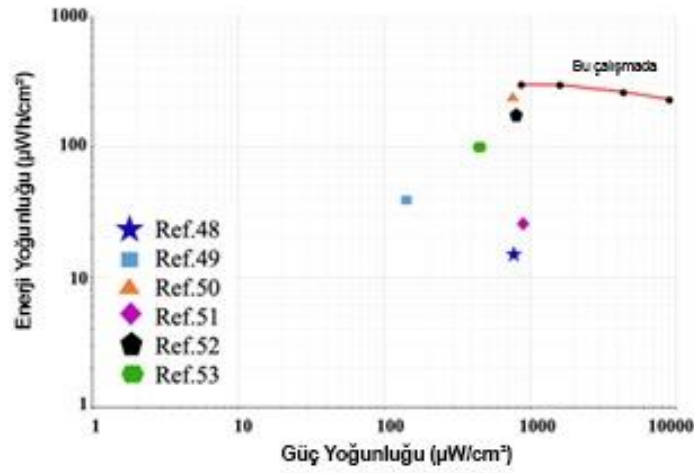
GCD analizine (Şekil 54) göre, alan başına özgül kapasitans (C_s) değerleri; 1 mA cm^{-2} akım yoğunluğunda 848 mF cm^{-2} , 2 mA cm^{-2} 'de 842 mF cm^{-2} , 5 mA cm^{-2} 'de 741 mF cm^{-2} ve 10 mA cm^{-2} 'de 650 mF cm^{-2} olarak hesaplanmıştır.



Şekil 54. ACS cihazı alan başına özgül kapasitans eğrisi

ASC cihazı, $870.4 \mu\text{W cm}^{-2}$ güç yoğunluğunda $301.5 \mu\text{Wh cm}^{-2}$ gibi yüksek bir enerji yoğunluğu sağlamış (Şekil 55) ve $8946.2 \mu\text{W cm}^{-2}$ gibi yüksek bir güç yoğunluğunda dahi $231.1 \mu\text{Wh cm}^{-2}$ enerji yoğunluğunu korumuştur. Bu olağanüstü enerji depolama performansı, daha önce raporlanmış çeşitli NiCo tabanlı sistemleri açıkça geride bırakmaktadır. Bunlara örnek olarak:

- $\text{ZnCo}_2\text{O}_4@\text{NiCo-LDH}/\text{AC}$ [$15.56 \mu\text{Wh cm}^{-2}$] (Li vd., 2024)
- Yarı katı hal simetrik NiCo-LDH iplik süperkapasitörü [$39.4 \mu\text{Wh cm}^{-2}$] (Yu vd., 2025)
- $\text{CoC}_x@\text{NiCo-LDH}/\text{NF}/\text{AC}$ [$246 \mu\text{Wh cm}^{-2}$] (Yin vd., 2023),
- $\text{NiO}/\text{NiCo}_2\text{O}_4/\text{NF}$ simetrik konfigürasyonu [$24.27 \mu\text{Wh cm}^{-2}$] (Song vd., 2024),
- $2\text{D}/2\text{D}$ NiCo-MOFs/rGO//AC [$199 \mu\text{Wh cm}^{-2}$] (Shi vd., 2022)
- $\text{CuO}@\text{NiCoFe-S}/\text{rGO}$ asimetrik süperkapasitörü [$99.9 \mu\text{Wh cm}^{-2}$] (Hu vd., 2021) verilebilir.



Şekil 55. Yapılan çalışma ile literatürdeki NiCo tabanlı sistemlerin karşılaştırılması

3.6. ASC Cihazının Potansiyel Uygulanabilirliği

Bu çalışmada üretilen CR2032 tipi asimetrik süperkapasitör (ASC) cihazı, 1.6 V'a şarj edildikten sonra bir dijital zamanlayıcıyı başarıyla çalıştırmıştır (Şekil 56). Zamanlayıcı, 230 dakikadan fazla kesintisiz çalışmayla parlak şekilde aydınlatılmış ve tam işlevselliğini korumuştur. Bu da Cnc elektrodunun pratik uygulanabilirliğini ve güçlü enerji sağlama yeteneğini göstererek, onu yeni nesil yüksek performanslı enerji depolama cihazları için son derece uygun hâle getirmektedir.



Şekil 56. NiCoP@EG ve AC@EG kullanılarak oluşturulan CR2032 tipi asimetrik süperkapasitör ve dijital kronometre ile oluşturulmuş elektriksel devrenin fotoğrafı

4. SONUÇLAR

Bu çalışmada, bağlayıcı içermeyen bir üretim yöntemi kullanılarak deniz kestanesi benzeri ve ardından karnabahar benzeri bir NiCoP nanoyapısı doğrudan EG kâğıdı üzerine büyütülmüştür. Ortaya çıkan NiCoP@EG elektrodu, yalnızca iki metalli fosfür bileşiğinin yüksek redoks aktivitesinden faydalanmakla kalmayıp, aynı zamanda EG alt tabakasının sağlam mekanik desteği ve üstün iletkenliğinden de yararlanmaktadır. Geleneksel bağlayıcı destekli tasarımlarla karşılaştırıldığında, bu mimari elektrolit erişilebilirliğini ve yük taşıma kapasitesini önemli ölçüde artırarak üstün elektrokimyasal performans sağlamaktadır. Yapılan karakterizasyon çalışmaları sonucunda aşağıda verilen sonuçlar elde edilmiştir;

- SEM analizleri sonucunda solvotermal işlem sonrası iç yapıda merkezden radyal olarak uzanan 3B nanoiğne dizilimleri gözlemlenmiş, bu morfolojik yapı yüksek erişilebilir yüzey alanı ve gözenekli ağ yapısı sağlayarak elektrokimyasal performansa önemli ölçüde katkıda bulunmuştur.
- Dinamik temas açısı ölçümlerinde karnabahar benzeri NiCoP yapının deniz kestanesi benzeri NiCoP yapıya göre daha hidrofilik olduğu gözlemlenmiştir. Bu da ıslanabilirliğin yalnızca morfolojiye değil, aynı zamanda yüzey kimyası ve malzeme bileşimine de kritik şekilde bağlı olduğunu ortaya koymuştur.
- Deniz kestanesi benzeri morfolojiye sahip NiCoP kaplamasının EDS spektrum analizinde karakteristik enerji seviyelerine karşılık gelen belirgin tepe noktalarıyla oksijen (O), fosfor (P), kobalt (Co) ve nikel (Ni) elementlerinin varlığı net şekilde doğrulanmıştır. Bu sinyaller, genişletilmiş grafit yüzeyinde NiCoP üçlü fazının başarılı şekilde oluştuğunun güçlü bir kanıtıdır.
- XRD analizleri sonucunda birkaç belirgin tepe noktası gözlenmiştir. 26,3°'deki kırınım tepesi, grafitin (002) düzlemine karşılık geldiği görülmüştür ve bu karbon atomlarının tabakalı düzenini göstermektedir. 41,17° ve 42,4°'teki tepe noktaları, hekzagonal CoP'un (100) ve (101) düzlemlerine atfedilmekte ya da NiCoP yapısında bulunan benzer fazlara karşılık gelmektedir. 31°, 32° ve 46°'deki ek tepe noktaları, karnabahar benzeri NiCoP yapısına özgü olup sırasıyla (011), (111) ve (301) düzlemlerine karşılık geldiği saptanmış olup bu sonuçlar, NiCoP kaplamasının hem metalik hem de metal fosfit fazlarını içeren çok fazlı bir

kristalin yapıya sahip olduğunu, ayrıca grafit katkısının da bulunduğunu doğrulamaktadır.

- NiCoP@EG öncül malzeme olarak kullanılmış ve bir elektroliz işlemine tabi tutulmuştur. Bu işlem sonucunda, mevcut nanoiğne yapıların üzerine karakteristik karnabahar benzeri morfolojiye sahip küresel NiCoP parçacıkları biriktiği gözlemlenmiştir.
- Karnabahar benzeri NiCoP yapılarının elementel bileşimi SEM-EDS tekniği ile incelenmiştir. İncelenen EDS spektrumu, sentezlenen kaplamanın esas olarak Ni, Co, C, O ve P elementlerinden oluştuğunu ve tespit edilebilir bir safsızlık içermediğini, dolayısıyla kaplamanın yüksek kimyasal saflıkta olduğunu ortaya koymuştur. Element haritalama görüntüleri, tespit edilen tüm elementlerin nanoyapılı yüzey boyunca homojen dağıldığını göstermiştir. Bu homojen dağılım, genişletilmiş grafit alt tabaka üzerinde bileşen olarak tekdüze bir NiCoP kaplamanın başarılı şekilde elektrodpozisyonla elde edildiğini güçlü şekilde desteklemektedir ve bu durum daha önce gözlenen kristal yapı homojenliği ve üstün ıslanabilirlik performansı ile de örtüşmektedir.
- FT-IR ölçümlerinde 1568 cm^{-1} 'de gözlemlenen absorpsiyon bandı, karbon iskeletinin aromatik yapısına atfedilen C=C gerilme titreşimlerine karşılık gelmektedir ve genişletilmiş grafit alt tabakasından kaynaklandığı düşünülmüştür. 1394 cm^{-1} 'deki tepe, C-N bükülme titreşimleri ile ilişkilendirilebilir ve azot katkılı grafit yapıların varlığını işaret etmektedir. Ayrıca, 1057 cm^{-1} 'deki belirgin tepe, NiCoP fazındaki fosfor içeren bağlara özgü olan P-O gerilme titreşimlerine karşılık gelmektedir. Bu spektral özellikler, karnabahar benzeri nanoyapılı NiCoP nanoparçacıklarının genişletilmiş grafit bazlı kağıt alt tabaka üzerine başarıyla elektrodpozisyonla biriktirildiğini topluca doğrulamaktadır.
- XPS ölçümleri sonrası yaklaşık 856.5 eV ve 873.7 eV 'de gözlemlenen pikler, Ni^{2+} oksidasyon durumlarına karşılık gelen Ni 2p spin-yörünge ayırımı bileşenlerine ait olduğu gözlemlenmiştir.
- Deniz kestanesi benzeri ve karnabahar benzeri NiCoP/GG elektrotlarının yüzey direnci, öz direnç ve elektriksel iletkenlik değerlerini ölçülmüştür. Oda sıcaklığında, denizkestanesi benzeri yapı, 4.960 S/m 'ye ulaşan belirgin şekilde daha yüksek bir elektriksel iletkenlik sergilerken, karnabahar benzeri NiCoP/EG elektrot için bu değer 2.526 S/m olarak ölçülmüştür. Denizkestanesi benzeri

elektrot ayrıca, $0.201 \times 10^{-6} \Omega \cdot m$ gibi düşük bir özdirence ve $1.8828 m\Omega \cdot sq^{-1}$ yüzey direncine sahip olarak, karnabahar benzeri yapıya kıyasla neredeyse iki kat daha iletken bir performans ortaya koymuştur.

- Karnabahar benzeri NiCoP elektrottaki düşük elektriksel iletkenlik, artan ara yüzey sınırları ve iç yapısal engellerin etkisiyle elektron taşınımının verimli bir şekilde gerçekleşmesini engelleyen hiyerarşik mimariden kaynaklanmaktadır. Bu elektrot yapısında gözlenen daha yüksek direnç, elektronların çekirdeğe doğru taşınmasını kısmen engelleyen yüzeysel bariyerlerin oluşumuyla ilişkili olduğu saptanmıştır.
- Cnc, Unc ve EG elektrotlarının $10 mV s^{-1}$ tarama hızında elde edilen CV profili, Cnc elektrodunun en yüksek akım yoğunluğu ve en geniş kapalı alanı sunduğunu ortaya koyarak, üstün redoks aktivitesi ve enerji depolama kapasitesini vurgulamıştır.
- Cnc ve Unc elektrotlarının CV eğrileri, $0-0.6 V$ potansiyel penceresi içinde, yaklaşık olarak $0.2 V$ ve $0.5 V$ civarında merkezlenen belirgin ve simetrik redoks pikleri sergilediği görülmüştür. Artan tarama hızlarıyla birlikte, redoks pik akımları orantılı olarak artmakta, buna eşlik eden şekilde anodik pikler daha pozitif potansiyellere ve katodik pikler daha negatif potansiyellere doğru kaymaktadır. Bu kaymalar, yüksek tarama hızlarında içsel difüzyon sınırlamaları ve artan polarizasyon etkilerinin göstergesidir ve elektrot–elektrolit arayüzünde iyon/elektron taşınımının dinamik doğasını yansıtmaktadır.
- Cnc örneğinde gelişmiş kinetik özellikler ve redoks geri dönüşebilirliği belirgin şekilde görülmektedir; bu örnek, Unc konfigürasyonuna kıyasla daha geniş redoks akımları ve daha düşük polarizasyon sergilemektedir.
- Unc ve Cnc elektrotlarının GCD analizleri sonucunda her iki elektrot tipinin de, pil benzeri faradik davranışla uyumlu olarak belirgin gerilim platoları içeren karakteristik doğrusal olmayan şarj–deşarj profilleri sergilediği gözlemlenmiştir.
- Özellikle, Cnc elektrodu tüm akım yoğunluklarında anlamlı şekilde daha uzundeşarj süreleri göstermiştir; bu durum, Unc elektroduna kıyasla daha yüksek şarj depolama kapasitesine ve elektrokimyasal verimliliğe işaret etmektedir.
- $1 mA cm^{-2}$ akım yoğunluğunda, Cnc elektrodu maksimum $5,96 F cm^{-2}$ Cs değerine ulaşarak, aynı koşullarda $2,05 F cm^{-2}$ değerine ulaşan Unc elektrodunu açıkça geride bırakmıştır.

- 10 mA cm^{-2} gibi yüksek bir akım yoğunluğunda bile Cnc elektrodu dikkate değer bir $3,46 \text{ F cm}^{-2}$ Cs değerini korumuş, oysa Unc elektrodu $1,32 \text{ F cm}^{-2}$ 'ye gerilemiştir. Bu bulgular, Cnc elektrodunun üstün yüzey kapasitansı ve mükemmel hız dayanımını açıkça ortaya koymaktadır.
- Cnc elektrodu başlangıç kapasitansının %113,1'ini koruyarak yalnızca mükemmel elektrokimyasal kararlılığa değil, aynı zamanda çevrim sırasında hafif bir aktivasyon davranışına da işaret etmiştir. Buna karşılık, Unc elektrodu yaklaşık %100,3 kapasitans korunumu sergileyerek nispeten stabil fakat daha az dinamik bir davranış göstermiştir.
- Sonuçlar, Cnc elektrodunun daha düşük direnç ve difüzyon empedansı özellikleriyle üstün elektrokimyasal performans sergilediğini göstermektedir. Bu özellikler, onu süperkapasitörler veya hibrit kapasitif sistemler gibi yüksek performanslı enerji depolama uygulamaları için daha uygun hâle getirmektedir.
- Bireysel elektrotlara ait CV eğrileri, AC@EG için -1.0 ila 0 V ve NiCoP Cnc@EG için 0 ila 0.6 V potansiyel aralığında, 100 mV s^{-1} tarama hızında kaydedilmiştir. CV profilleri minimum bozulmayla şeklini korumuş ve bu da gerilim penceresinin güvenli bir şekilde 1.6 V 'a kadar genişletilebileceğini göstermiştir.
- ASC cihazı, $870.4 \mu\text{W cm}^{-2}$ güç yoğunluğunda $301.5 \mu\text{Wh cm}^{-2}$ gibi yüksek bir enerji yoğunluğu sağlamış ve $8946.2 \mu\text{W cm}^{-2}$ gibi yüksek bir güç yoğunluğunda dahi $231.1 \mu\text{Wh cm}^{-2}$ enerji yoğunluğunu korumuştur. Bu olağanüstü enerji depolama performansı, daha önce raporlanmış çeşitli NiCo tabanlı sistemleri açıkça geride bırakmıştır.
- Üretilen CR2032 tipi asimetrik süperkapasitör (ASC) cihazı, 1.6 V 'a şarj edildikten sonra bir dijital zamanlayıcıyı başarıyla çalıştırmıştır. Zamanlayıcı, 230 dakikadan fazla kesintisiz çalışmayla parlak şekilde aydınlatılmış ve tam işlevselliğini korumuştur. Bu da Cnc elektrodunun pratik uygulanabilirliğini ve güçlü enerji sağlama yeteneğini göstererek, onu yeni nesil yüksek performanslı enerji depolama cihazları için son derece uygun hâle getirmektedir.

5. ÖNERİLER

Bu tez çalışması kapsamında solvotermal, fosforizasyon ve elektroliz yöntemleriyle NiCoP@EG elektrotlar geliştirilmiş ve detaylı olarak karakterize edilmiştir. Gelecek çalışmalar için yapılan öneriler aşağıda sıralanmıştır;

- Solvotermal sentez öncesi kaplama içeriğinde bulunan bileşikler değiştirilerek parametre çalışması yapılabilir.
- Elektroliz sırasında devreye verilen akım yoğunluğunun kaplama üzerine etkisi incelenebilir.
- CR2032 pil tipi asimetrik süperkapasitörde sıvı elektrolit kullanılmıştır. Uzun çevrimler sonrası kapasitörde meydana gelebilecek gazdan kaynaklı şişme gibi sorunların çözümüyle ilgili çalışma yapılabilir.
- Farklı kaplama yöntemleri kullanılarak, bunun numune davranışına etkisi incelenebilir

6. KAYNAKLAR

- Albalawi, K. M., Al-Dossari, M., Saeedi, A. M., Althomali, R. H., Solre, G. F., Sadiq, M., & Asif, S. U. (2024). Synergistic effects of scandium doping and N-rGO integration on titanium oxide and evaluating faradic/non faradic behavior by Dunn's model for high-performance supercapattery applications. *Journal of Energy Storage*, 104, 114576.
- Banerjee, S., De, B., Sinha, P., Cherusseri, J., & Kar, K. K. (2020). Applications of Supercapacitors. In K. K. Kar (Ed.), *Handbook of Nanocomposite Supercapacitor Materials I: Characteristics*, 341-350. Cham: Springer International Publishing.
- Bard, A. J., Faulkner, L. R., & White, H. S. (2022). *Electrochemical methods: fundamentals and applications*. John Wiley & Sons.
- Brunelli, D., Moser, C., Thiele, L., & Benini, L. (2009). Design of a solar-harvesting circuit for batteryless embedded systems. *IEEE Transactions on Circuits and Systems I: Regular Papers*, 56(11), 2519-2528.
- Bugalia, A., & Gupta, V. (2023). Structural, morphological and spectroscopic studies of Bi-Ca co-doped SnTe. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 34(33), 2190.
- Cao, H., Wang, T., Minja, A. C., Jiang, D., & Du, P. (2021). NiCoP nanoparticles anchored on CdS nanorods for enhanced hydrogen production by visible light-driven formic acid dehydrogenation. *International Journal of Hydrogen Energy*, 46(64), 32435-32444.
- Cao, L., Yang, S., Gao, W., Liu, Z., Gong, Y., Ma, L., ... & Ajayan, P. M. (2013). Direct laser-patterned micro-supercapacitors from paintable MoS₂ films. *small*, 9(17), 2905-2910.
- Chang, K. Q., Dong, Y. H., Liao, K. Y., Zeng, Y. C., Gou, Y. Y., Yi, X. G., ... & Xiao, X. Y. (2024). Waste foam to upcycled sponge-like porous carbon composites for efficient CO₂ capture and conversion. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 12(3), 112565.
- Chang, L., Chen, S., Fei, Y., Stacchiola, D. J., & Hu, Y. H. (2023). Superstructured NiMoO₄@ CoMoO₄ core-shell nanofibers for supercapacitors with ultrahigh areal capacitance. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 120(12), e2219950120.
- Chen, C., Tian, Z., Luo, X., Jiang, G., Hu, X., Wang, L., ... & Zhong, M. (2022). Cauliflower-like micro-nano structured superhydrophobic surfaces for durable anti-icing and photothermal de-icing. *Chemical Engineering Journal*, 450, 137936.

- Chen, T., Fan, Y., Wang, G., Zhang, J., Chuo, H., & Yang, R. (2016). Rationally designed carbon fiber@ NiCo₂O₄@ polypyrrole core-shell nanowire array for high-performance supercapacitor electrodes. *Nano*, 11(02), 1650015.
- Cherusseri, J., & Kar, K. K. (2016). Ultra-flexible fibrous supercapacitors with carbon nanotube/polypyrrole brush-like electrodes. *Journal of Materials Chemistry A*, 4(25), 9910-9922.
- Conway, B. E. (2013). *Electrochemical supercapacitors: scientific fundamentals and technological applications*. Springer Science & Business Media.
- Cui, J., Daboczi, M., Cui, Z., Gong, M., Flitcroft, J., Skelton, J., ... & Eslava, S. (2024). BiVO₄ Photoanodes Enhanced with Metal Phosphide Co-Catalysts: Relevant Properties to Boost Photoanode Performance. *Small*, 20(7), 2306757.
- Dang, T., Wang, L., Wei, D., Zhang, G., Li, Q., Zhang, X., ... & Duan, H. (2019). Bifunctional phosphorization synthesis of mesoporous networked Ni-Co-P/phosphorus doped carbon for ultra-stable asymmetric supercapacitors. *Electrochimica Acta*, 299, 346-356.
- Duan, C., Wang, L., Liu, J., Qu, Y., Gao, J., Yang, Y., ... & Yin, Z. (2021). 3D Carbon Electrode with Hierarchical Nanostructure Based on NiCoP Core-Layered Double Hydroxide Shell for Supercapacitors and Hydrogen Evolution. *ChemElectroChem*, 8(12), 2272-2281.
- Erdemir, F. A. T. İ. H., Reis, H. A., & Baskara, F. E. (2025). Enhanced electrochemical and thermal performance of nitrogen-doped expanded graphite/hexagonal boron nitride porous electrodes for supercapacitor. *Materials Chemistry and Physics*, 339, 130780.
- Gugtafeh, H. S., & Rezaei, M. (2022). Preparation of a superhydrophilic and amorphous Ni-Sb-P nanostructure: A highly performance and durable bifunctional electrocatalyst for overall water splitting. *Journal of Alloys and Compounds*, 927, 167035.
- Gui, B., Zhao, M., Zhou, H., Zhang, T., Yang, L., & Ma, Z. (2025). Tailoring structural features and corrosion-related behaviors of CrSiN ternary coatings utilizing MIS-HiPIMS at low temperature. *Ceramics International*, 51(5), 5766-5777.
- Gupta, S., & Evans, B. (2023). Investigations of flexible pseudocapacitive electrodes consisting of ternary V₂O₅/PEDOT/rGO hybrids in Li-ion containing aqueous and organic electrolytes. *Journal of Materials Science*, 58(27), 11198-11217.
- He, Y., Zhang, F., Yu, Z., Chen, J., Huang, R., Wang, Z., ... & Yu, R. (2024). Controlled synthesis of nickel phosphides: Mechanistic insights and catalytic activity in hydrogen peroxide production. *Materials Today Sustainability*, 27, 100887.
- Hu, Q., Liao, J., Xiao, X., Wang, X., Liu, J., Song, Y., ... & He, X. (2022). Ultrahigh rate capability of manganese based olivine cathodes enabled by interfacial electron transport enhancement. *Nano Energy*, 104, 107895.

- Hu, Z., Miao, Y., Xue, X., Xiao, B., Qi, J., Wei, F., ... & Liu, J. (2021). CuO@ NiCoFe-S core-shell nanorod arrays based on Cu foam for high performance energy storage. *Journal of Colloid and Interface Science*, 599, 34-45.
- Iro, Z. S., Subramani, C., & Dash, S. S. (2016). A brief review on electrode materials for supercapacitor. *International Journal of Electrochemical Science*, 11(12), 10628-10643.
- Jin, Y., Zhao, C., Jiang, Q., & Ji, C. (2018). Mesoporous NiCoP microflowers as a superior electrode material for supercapacitors. *Applied Surface Science*, 450, 170-179.
- Li, J., Fan, F., Li, Q., Du, F., & Yu, H. (2018). Influence of electric brush-plating voltage on hydrophobic behaviour of a cauliflower-like Ni coating surface. *Micro & Nano Letters*, 13(8), 1159-1164.
- Li, P., Han, Y., Yan, F., Yan, L., Huang, H., & Zhou, W. (2021). Engineering NiCoP arrays by cross-linked nanowires and nanosheets as advanced materials for hybrid supercapacitors. *Journal of Energy Storage*, 38, 102503.
- Li, P., Zhang, M., Yin, H., Yao, J., Liu, X., & Chen, S. (2021). Hierarchical mesoporous NiCoP hollow nanocubes as efficient and stable electrodes for high-performance hybrid supercapacitor. *Applied Surface Science*, 536, 147751.
- Li, R. Y., Xu, S. L., Ai, Z. Q., Qi, J. G., Wu, F. F., Zhao, R. D., & Zhao, D. P. (2024). Interface engineering accelerated surface reconstruction for electrocatalytic water splitting and energy storage device through hybrid structured ZnCo₂O₄@ NiCo-LDH nanocomposite. *International Journal of Hydrogen Energy*, 91, 867-876.
- Liang, H., Lin, J., Jia, H., Chen, S., Qi, J., Cao, J., ... & Feng, J. (2018). Hierarchical NiCo-LDH/NiCoP@ NiMn-LDH hybrid electrodes on carbon cloth for excellent supercapacitors. *Journal of Materials Chemistry A*, 6(31), 15040-15046.
- Liang, Z., Qu, C., Zhou, W., Zhao, R., Zhang, H., Zhu, B., ... & Zou, R. (2019). Synergistic effect of Co-Ni hybrid phosphide nanocages for ultrahigh capacity fast energy storage. *Advanced Science*, 6(8), 1802005.
- Lu, Y., Zhang, P., Lin, L., Gao, X., Zhou, Y., Feng, J., & Zhang, H. (2022). Ultra-small bimetallic phosphides for dual-modal MRI imaging guided photothermal ablation of tumors. *Dalton Transactions*, 51(11), 4423-4428.
- Mandal, J. R., Kumar, P., Suhag, S., & Shahi, V. K. (2024). Architecting Hollow Spherical NiCo₂S₄@ rGO Bifunctional Electrocatalyst-Loaded Quaternized Poly (2, 6-dimethyl-1, 4-phenylene Oxide)-Based Membrane Electrode Assembly for an Alkaline Water Electrolyzer. *ACS Applied Engineering Materials*, 2(9), 2265-2277.
- Nguyen, T. K., Aberoumand, S., & Dao, D. V. (2021). Advances in Si and SiC materials for high-performance supercapacitors toward integrated energy storage systems. *Small*, 17(49), 2101775.
- Rahmati, B., Hakimi, M., Hajzadeh, I., Sanaee, Z., & Mohseni, S. M. (2024). Urchin-like structure and nanowire arrays of NiCo₂O₄/NiCoSe₂ as a binder-free electrode

- material for high-performance supercapacitor. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 171, 108002.
- Rao, S., & Mehta, N. B. (2014). Hybrid energy harvesting wireless systems: Performance evaluation and benchmarking. *IEEE Transactions on Wireless Communications*, 13(9), 4782-4793.
- Saadati, M. A., & Asgharzadeh, H. (2023). Synthesis of CoP–Co₂P on graphene nanosheets for using as an anode material for lithium-ion batteries. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 34(12), 1073.
- Saleh, A. A., Ahmed, N., Biby, A. H., & Allam, N. K. (2021). Supercapattery electrode materials by Design: Plasma-induced defect engineering of bimetallic oxyphosphides for energy storage. *Journal of colloid and interface science*, 603, 478-490.
- Samantara, A. K., & Ratha, S. (2017). Materials development for Active/Passive components of a supercapacitor: background, present status and future perspective.
- Senthilkumar, B., Khan, Z., Park, S., Kim, K., Ko, H., & Kim, Y. (2015). Highly porous graphitic carbon and Ni₂P₂O₇ for a high performance aqueous hybrid supercapacitor. *Journal of Materials Chemistry A*, 3(43), 21553-21561.
- Shao, Y., El-Kady, M. F., Sun, J., Li, Y., Zhang, Q., Zhu, M., ... & Kaner, R. B. (2018). Design and mechanisms of asymmetric supercapacitors. *Chemical reviews*, 118(18), 9233-9280.
- Shi, C., Cao, H., Li, S., Guo, L., Wang, Y., & Yang, J. (2022). Flexible nickel cobalt metal-organic frameworks/reduced graphene oxide hybrid film for high-performance supercapacitors. *Journal of Energy Storage*, 54, 105270.
- Simjee, F. I., & Chou, P. H. (2008). Efficient charging of supercapacitors for extended lifetime of wireless sensor nodes. *IEEE Transactions on power electronics*, 23(3), 1526-1536.
- Simon, P., Gogotsi, Y., & Dunn, B. (2014). Where do batteries end and supercapacitors begin?. *Science*, 343(6176), 1210-1211.
- Song, M., Jin, X., Tian, L., Liu, L., Feng, H., Ding, J., ... & Han, S. (2024). Electrochemical deposition of NiO/NiCo₂O₄ nanostructures for high-performance supercapacitors. *Materials Chemistry and Physics*, 321, 129514.
- Taberna, P. L., Simon, P., & Fauvarque, J. F. (2003). Electrochemical characteristics and impedance spectroscopy studies of carbon-carbon supercapacitors. *Journal of the Electrochemical Society*, 150(3), A292. 68. G.-Q. Zhang, Y.-Q. Zhao, F. Tao, H.-L. Li, J. Power Sour. 161, 723 (2006)
- Taberna, P. L., Simon, P., & Fauvarque, J. F. (2003). Electrochemical characteristics and impedance spectroscopy studies of carbon-carbon supercapacitors. *Journal of the Electrochemical Society*, 150(3), A292.29. E. Lim, C. Jo, J. Lee, *Nanoscale* 8, 7827 (2016)

- Thondaiman, P., Raj, C. J., Velayutham, R., & Kim, B. C. (2024). Surface-active edge-rich sites in 2D layered cobalt hydroxide/phosphide interfaces for high-performance aqueous sodium-ion energy storage. *Chemical Engineering Journal*, 484, 149508.
- Verma, K. D., Sinha, P., Banerjee, S., & Kar, K. K. (2020). Characteristics of electrode materials for supercapacitors. *Handbook of nanocomposite supercapacitor materials i: characteristics*, 269-285.
- Wang, F., Pei, Z., Xu, Z., Qin, T., Ouyang, X., Li, D., ... & Guo, X. (2025). Constructing Mn-Co-Fe Ternary Metal Phosphides Nanosheet Arrays as Bifunctional Electrocatalysts for Overall Water Splitting. *Advanced Science*, 2417521.
- Wang, Z., Yuan, S., Tian, H., Zang, T., Li, J., Liu, J., ... & Wang, Q. (2024). Magnetic field assisted synthesis of dense braided rope NiCoP as a highly efficient hydrogen evolution electrocatalyst. *Applied Catalysis B: Environmental*, 343, 123579.
- Xia, J., Zhao, H., Huang, B., Xu, L., Luo, M., Wang, J., ... & Yan, C. H. (2020). Efficient optimization of electron/oxygen pathway by constructing ceria/hydroxide interface for highly active oxygen evolution reaction. *Advanced Functional Materials*, 30(9), 1908367.
- Xie, H., Jiang, D., Chen, H., Ma, X., Liu, X., Qi, Q., & Wang, Y. (2023). Electron transfer and surface activity of NiCoP-wrapped MXene: cathodic catalysts for the oxygen reduction reaction. *Nanoscale*, 15(16), 7430-7437.
- Xu, Z., Du, C., Yang, H., Huang, J., Zhang, X., & Chen, J. (2021). NiCoP@ CoS tree-like core-shell nanoarrays on nickel foam as battery-type electrodes for supercapacitors. *Chemical Engineering Journal*, 421, 127871.
- Xue, Z., Guan, D., Zeng, J., Cao, Y., Peng, Z., Hu, G., & Du, K. (2023). Research on the assembly process of full coin cells: key factors affecting data reliability. *Ionics*, 29(12), 5285-5293.
- Yan, H., Zhang, D., Xu, J., Lu, Y., Liu, Y., Qiu, K., ... & Luo, Y. (2014). Solution growth of NiO nanosheets supported on Ni foam as high-performance electrodes for supercapacitors. *Nanoscale research letters*, 9, 1-7.
- Yan, M., Yao, Y., Wen, J., Long, L., Kong, M., Zhang, G., ... & Huang, Z. (2016). Construction of a hierarchical NiCo₂S₄@ PPy core-shell heterostructure nanotube array on Ni foam for a high-performance asymmetric supercapacitor. *ACS applied materials & interfaces*, 8(37), 24525-24535.
- Yang, Y., Cheng, D., Chen, S., Guan, Y., & Xiong, J. (2016). Construction of hierarchical NiCo₂S₄@ Ni (OH)₂ core-shell hybrid nanosheet arrays on Ni foam for high-performance aqueous hybrid supercapacitors. *Electrochimica Acta*, 193, 116-127.
- Yatskiv, R., Vorochta, M., Bašínová, N., Dinhova, T. N., Maixner, J., & Grym, J. (2024). Low-temperature gas sensing mechanism in β -Ga₂O₃ nanostructures revealed by near-ambient pressure XPS. *Applied Surface Science*, 663, 160155.

- Yi, M., Lu, B., Zhang, X., Tan, Y., Zhu, Z., Pan, Z., & Zhang, J. (2021). Ionic liquid-assisted synthesis of nickel cobalt phosphide embedded in N, P codoped-carbon with hollow and folded structures for efficient hydrogen evolution reaction and supercapacitor. *Applied Catalysis B: Environmental*, 283, 119635.
- Yin, B., Hao, L., Li, X., & Yang, Q. (2023). CoCx induced interfacial octahedral Co²⁺ sites of NiCo-LDH electrode with improved faradic reactivity toward high-performance supercapacitor. *Journal of Colloid and Interface Science*, 651, 602-611.
- Yu, Y., Liao, Y., Fan, J., Ding, Y., Fan, Y., Cao, J., ... & Wu, J. (2025). Tip effect of NiCo-LDH with low crystallinity for enhanced energy storage performance of yarn-shaped supercapacitors. *Journal of Colloid and Interface Science*, 679, 1242-1252.
- Zhang, C., Shi, M., Zhang, Y., Yang, W., Jiao, Z., & Yang, L. (2019). EG/TPU composites with enhanced flame retardancy and mechanical properties prepared by microlayer coextrusion technology. *RSC advances*, 9(41), 23944-23956.
- Zhang, J., & Chen, M. (2024). Supercapacitors. *Towards Next Generation Energy Storage Technologies: From Fundamentals to Commercial Applications*, 331-368.70. Y.S. Lim, H.N. Lim, S.P. Lim, N.M. Huang, *RSC Adv.* 4, 56445 (2014)
- Zhang, J., Zhang, Z., Wu, Y., Kong, D., Yang, S., Sun, S., & Gu, S. (2025). Corrosion resistance improvement of Ni-P coatings: surface cracks with different temperatures repaired by laser remelting. *Journal of Materials Engineering and Performance*, 34(4), 2715-2729.
- Zhang, L. L., & Zhao, X. S. (2009). Carbon-based materials as supercapacitor electrodes. *Chemical society reviews*, 38(9), 2520-2531.
- Zhang, L., Zheng, S., Wang, L., Tang, H., Xue, H., Wang, G., & Pang, H. (2017). Fabrication of metal molybdate micro/nanomaterials for electrochemical energy storage. *Small*, 13(33), 1700917.
- Zhang, X., Wang, J., Bi, Y., Wang, Y., Liu, Q., Zhang, Y., & Chen, L. (2024). Innovative catalyst design of sea-urchin-like NiCoP nanoneedle arrays supported on N-doped carbon nanospheres for enhanced HER performance. *Langmuir*, 40(10), 5518-5526.
- Zhang, Y., Wang, M., Shao, C., Liu, T., Sun, M., Wu, C., ... & Lu, Z. (2024). Nanozyme-induced deep learning-assisted smartphone integrated colorimetric and fluorometric dual-mode for detection of tetracycline analogs. *Analytica Chimica Acta*, 1297, 342373.
- Zhang, Y., Xu, F., Sun, Y., Shi, Y., Wen, Z., & Li, Z. (2011). Assembly of Ni (OH) 2 nanoplates on reduced graphene oxide: a two dimensional nanocomposite for enzyme-free glucose sensing. *Journal of Materials Chemistry*, 21(42), 16949-16954.
- Zhao, T., Liu, C., Yi, F., Liu, X., Gao, A., Shu, D., & Ling, J. (2021). Promoting high-energy supercapacitor performance over NiCoP/N-doped carbon hybrid hollow

- nanocages via rational architectural and electronic modulation. *Applied Surface Science*, 569, 151098.
- Zhao, T., Liu, C., Yi, F., Liu, X., Gao, A., Shu, D., & Ling, J. (2021). Promoting high-energy supercapacitor performance over NiCoP/N-doped carbon hybrid hollow nanocages via rational architectural and electronic modulation. *Applied Surface Science*, 569, 151098.
- Zhao, Z., Hao, S., Hao, P., Sang, Y., Manivannan, A., Wu, N., & Liu, H. (2015). Lignosulphonate-cellulose derived porous activated carbon for supercapacitor electrode. *Journal of Materials Chemistry A*, 3(29), 15049-15056.
- Zheng, X. M., You, J. H., Fan, J. J., Tu, G. P., Rong, W. Q., Li, W. J., ... & Sun, S. G. (2020). Electrodeposited binder-free Sb/NiSb anode of sodium-ion batteries with excellent cycle stability and rate capability and new insights into its reaction mechanism by operando XRD analysis. *Nano Energy*, 77, 105123.
- Zhong, C., Deng, Y., Hu, W., Qiao, J., Zhang, L., & Zhang, J. (2015). A review of electrolyte materials and compositions for electrochemical supercapacitors. *Chemical Society Reviews*, 44(21), 7484-7539.
- Zhu, Y., Zong, Q., Zhang, Q., Yang, H., Wang, Q., & Wang, H. (2019). Three-dimensional core-shell NiCoP@ NiCoP array on carbon cloth for high performance flexible asymmetric supercapacitor. *Electrochimica Acta*, 299, 441-450.

ÖZGEÇMİŞ

Furkan Emre BAŞKARA ilk, orta ve lise eğitimini İzmir’de tamamladı. 2018 yılında başladığı Karadeniz Teknik Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümünden 2023 yılında mezun oldu. Lisansüstü eğitimi boyunca Karadeniz Teknik Üniversitesinde TÜBİTAK-3501 proje bursiyeri olarak çalıştı. İyi derecede İngilizce bilmektedir.

Erdemir, F., Kilic, N. B., Bilici, S., Karakaya, O., Baskara, F. E., & Reis, H. A. (2025). Fe₃O₄/expanded graphite/paraffin nanocomposites for both electromagnetic interference shielding and heat management. *Materials Chemistry and Physics*, 332, 130277.

Erdemir, F., Reis, H. A., & Baskara, F. E. (2025). Enhanced electrochemical and thermal performance of nitrogen-doped expanded graphite/hexagonal boron nitride porous electrodes for supercapacitor. *Materials Chemistry and Physics*, 339, 130780.

Erdemir, F., Baskara, F. E., GÜLER, O., Canakci, A., Varol, T., & Reis, H. A. Binder-Free Cauliflower-Like Nicop@ Eg Nanocomposite Electrode with Superhydrophilic Surface for High-Performance Asymmetric Supercapacitors. *Materials Today Energy* (Under Review)

Varol, T., Akçay, S. B., Güler, O., Kaya, M. F., Erdemir, F., Aksa, H. C., Kocaman, M., Beder, M., Baskara, F. E. Breaking the Wettability–Performance Trade-Off: Porosity-Tuned Novel Ti Liquid/Gas Diffusion Layers for PEM Water Electrolyzers via Selective Laser Melting *International Journal of Hydrogen Energy* (Under Review)

Erdemir, F., Baskara, F. E. (2025) Production of Expanded Graphite / h-BN Based Porous Electrodes by Powder Metallurgy *2nd International Conference on Recent and Innovative Results in Engineering and Technology February 10-11 in 2025 in Konya, Turkey*.