

Araştırma Makalesi - Research Article

Süperkapasitör Uygulamaları için Elektrodepolanmış Kobalt Temelli Filmin Nikel Köpük Elektrot Üzerine Sentezi

Perihan Yılmaz Erdoğan^{1*}, Naime Özdemir², Hüseyin Zengin³, Abdulcabbar Yavuz⁴

Geliş / Received: 04/07/2019

Revize / Revised: 26/12/2019

Kabul / Accepted: 06/07/2020

ÖZ

Bu çalışmada, kobalt temelli film, süperkapasitör uygulamaları için nikel köpük akım toplayıcıları üzerine elektrodepolanmıştır. Kobalt temelli film, -1,5 V'luk sabit bir voltaj uygulanarak doğrudan pirofosfat elektrolitinden nikel köpük üzerine büyütüldü. Kobalt birikiminin döngüsel voltamogram ve kronoamperometrik verileri sunuldu. Elde edilen kobalt temelli modifiye nikel köpük elektrot daha sonra KOH elektrolitine aktarıldı. Kaplanmamış ve kaplanmış nikel köpük elektrotun elektrokimyasal davranışı bazik ortamda karakterize edildi. Kaplanmamış nikel köpük elektrotun elektro aktivitesi, kobalt film ile kaplandığında önemli ölçüde artışı gözlemlendi. Kobaltla modifiye edilmiş nikel köpük elektrotu KOH elektrolitinde yüksek çevrim kararlılığına sahipti. Kaplanmamış ve kaplanmış nikel köpük elektrotun morfolojisi SEM ile karakterize edildi. Elektrotun 5 ve 100 mV s⁻¹ tarama hızlarındaki spesifik kapasitansı, sırasıyla 538 F g⁻¹ ve 261 F g⁻¹ olarak ölçüldü. Elde edilen kobalt temelli elektrotun hız sınırlayıcı adımı, yüzey kontrollü bir mekanizmaya sahip olduğu gözlemlendi.

Anahtar Kelimeler- Süperkapasitör, Elektrokimyasal Depolama, Katodik Potansiyel, Elektrolit

^{1*}Sorumlu yazar iletişim: yilmazperihan8@gmail.com (<http://orcid.org/0000-0002-1375-603X>)

Kimya Bölümü, Fen-Edebiyat Fakültesi, Gaziantep Üniversitesi, Gaziantep, Türkiye

²İletişim: naimeozdemir027@gmail.com (<http://orcid.org/0000-0003-4744-1316>)

Kimya Bölümü, Fen-Edebiyat Fakültesi, Gaziantep Üniversitesi, Gaziantep, Türkiye

³İletişim: hzengin@gantep.edu.tr (<http://orcid.org/0000-0002-5540-725X>)

Kimya Bölümü, Fen-Edebiyat Fakültesi, Gaziantep Üniversitesi, Gaziantep, Türkiye

⁴İletişim: ayavuz@gantep.edu.tr (<http://orcid.org/0000-0002-7216-0586>)

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği, Mühendislik Fakültesi, Gaziantep Üniversitesi, Gaziantep, Türkiye

Synthesis of Electrodeposition of Cobalt Based Film on a Nickel Foam Electrode for Supercapacitor Applications

ABSTRACT

In this study, cobalt-based film was electrodeposited on nickel foam current collectors for supercapacitor applications. The cobalt-based film was grown directly from pyrophosphate electrolyte to nickel foam by applying a constant voltage of -1.5 V. Cyclic voltamogram and chronoamperometric data of cobalt deposition were presented. The resulting cobalt based modified nickel foam electrode was then transferred into the KOH electrolyte. Electrochemical behavior of uncoated and coated nickel foam electrode was characterized in alkaline media. Electroactivity of bare nickel foam increased significantly when it was coated with cobalt film. Cobalt modified nickel foam electrode had high cycle stability in KOH. The morphology of uncoated and coated nickel foam electrode was characterized by SEM. The specific capacitance of the electrode at the scan rates of 5 and 100 mV s⁻¹ was measured as 538 F g⁻¹ and 261 F g⁻¹, respectively. The rate-limiting step of the obtained cobalt based electrode had a surface controlled mechanism.

Keywords- *Supercapacitor, Electrochemical Storage, Cathodic Potential, Electrolyte*

I. GİRİŞ

Çevre kirliliği, iklim değişikliği ve küresel ısınma, fosil yakıtlara alternatif yeni enerji kaynaklarına ihtiyaç doğurmaktadır. [1]. Bu nedenle, sürdürülebilir ve yenilenebilir enerji kaynaklarından enerji elde edilmesi ve elde edilen bu enerjilerin istenilen zamanda kullanılması arzulanmaktadır. Elde edilen sürdürülebilir ve yenilenebilir enerjilerin kullanılması için depolanması gereklidir. Süperkapasitörler, enerji depolama sistemlerine yeni bir alternatif olarak son zamanlarda yaygın olarak çalışılmaktadır [2]. Elektrokimyasal süperkapasitörler, yüksek enerji yoğunluğu, uzun çevrim ömrü ve yüksek güç yoğunluğu nedeniyle dikkat çekmektedir. Süperkapasitörler, genel olarak pillerden daha yüksek güç yoğunluğuna ve dielektrik kapasitörlerden daha yüksek enerji yoğunluğuna sahiptirler [3]. Ultrakapasitörler olarak da bilinen süperkapasitörler hızlı depolama ve enerji salımına sahip ideal bir elektrokimyasal enerji depolama sistemi (pseudo kapasitörler) ya da Elektriksel Çift Katmanlı Kapasitörlerdir. Süperkapasitörler; sürekli güç kaynakları, hibrit elektrikli araçlar ve hüresel cihazların hafıza koruması gibi çeşitli uygulamalar için kullanılabilir [4]. Elektriksel iletkenlik, yüzey kimyası, aktif elektrot malzemelerinin gözenek büyüklüğü ve yüzey alanı, süperkapasitörlerin performansını belirlemede önemli rol oynar [5].

Süperkapasitörler genel olarak yüksek yüzey alanına sahip elektrotlar kullanıldığında yüksek kapasitansa sahiptirler. Süperkapasitörlerde üç tip elektrot malzemesi kullanılır. Karbon temelli malzemeler (karbon nanotüpler, aktif karbon ve grafen gibi) [6], iletken polimerler [7] ve geçiş metali oksitleri/hidroksitleri [8]. Süperkapasitörlerde kullanılan elektrot malzemelerinin özellikleri, elektrolitin performansını ve uygulanan potansiyel kapasitansın belirlenmesinde oldukça önemlidir. Metal oksitler, süperkapasitörlerdeki yüksek performansları nedeniyle son yıllarda büyük ilgi görmüştür [9]. Yüksek performanslı süperkapasitörler elde etmek için metal oksit ve kompozitleri elektrot malzemesi olarak yaygın şekilde kullanılmaktadır [10]. Kalay oksit [11], kobalt oksit [12], çinko oksit [13] ve diğer geçiş metal oksitler süperkapasitör için elektrot malzemeleri olarak kullanılabilir. Süperkapasitörlerde kullanılan bu metal oksitler arasında, CoOx, psödokapasitif davranışı nedeniyle ümit verici elektrot malzemeleri olarak kullanılmıştır [14].

Kobalt oksitler/hidroksitler; döngüsel kararlılık, yüksek iletkenlik ve yüksek kapasitansları nedeniyle süperkapasitörlerde tercih edilirler [15]. Co₃O₄'ün uzun süreli döngüsel performansı, geniş yüzey alanı, yüksek iletkenliği ve yüksek korozyon direnci gösterdiği görülmektedir. Bu nedenle, superkapasitörler için alternatif bir elektrot malzemesi olarak kabul edilmiştir [15]. Co(OH)₂-bazlı malzemeler katmanlı yapılara sahiptir ve bu yapılar yüksek yüzey alanına sebep olur. Dolayısıyla iyonların elektrot yüzeyine taşınması ve elektrot yüzeyinden ayrılması hızlıdır [16]. Kobalt temelli malzemeler rutenyum temelli malzemelere göre çok daha ekonomik olması sebebiyle süperkapasitör uygulamalarında yaygın olarak çalışılmaktadır [17].

Elektrot malzemesi, süperkapasitörlerin genel elektrokimyasal performansını düzenlemede en önemli bileşenlerden biri olduğundan ve elektrodun yüzey alanının büyüklüğü kapasitansı önemli derecede etkilediğinden, bu çalışmada elektrot olarak daha yüksek yüzey alanına sahip nikel köpük kullanılmıştır [16]. Nikel köpük elektrotun elektrokimyasal özellikleri (spesifik kapasitans, güç yoğunluğu ve enerji yoğunluğu) artırılabilir. Bunun için iletken polimerler veya metaller/alaşımlar nikel köpük üzerine kaplanabilir. Bu çalışmanın temel amacı, bir nikel köpük elektrotu üzerine kararlı ve elektrokimyasal olarak aktif bir kobalt temelli kaplamayı elektrokimyasal olarak pirofosfat ortamından elde etmektir ve elde edilen bu elektrodun süperkapasitör uygulamasında kullanılmasını araştırmaktır. Kobalt, nikel köpük üzerine pirofosfat çözeltisi içinde sabit voltaj uygulanarak elde edildi. İndirgenecek metalin standart elektrot potansiyeline göre, metalin katot üzerinde birikmesi için hücreye belirli bir voltaj değeri uygulandı.

II. MALZEME VE METOT

A. Malzemeler

Potasyum pirofosfat (K₄P₂O₇, Sigma Aldrich, %98), potasyum hidroksit (KOH, Merck, %90) monopotasyum fosfat (KH₂PO₄, Sigma Aldrich, %99) ve kobalt (II) klorür heksahidrat (CoCl₂·6H₂O, Merck, %98) kimyasalları saflaştırılmadan doğrudan kullanıldı.

B. CoOx Filmin Elektrokimyasal Olarak Depolanması

Nikel köpük elektrodu üzerine kobalt temelli filmin depolanması elektrokimyasal yöntem ile gerçekleştirildi. Kobalt pirofosfat çözeltisi (50 mM CoCl₂, 0,7 M K₄P₂O₇ ve 0,07 M KH₂PO₄) saflaştırılmış su kullanılarak hazırlanmıştır. Kobaltın elektrokimyasal olarak elde edilmesinde karşıt elektrot olarak titanyum kaplı platin, çalışma elektrodu olarak nikel köpük elektrot ve referans elektrot olarak Ag/AgCl içeren üç elektrotlu bir sistem kullanılarak gerçekleştirildi. Nikel köpük çalışma elektrodu ve karşıt elektrot biriktirme işlemi sırasında paralel olarak yerleştirildi. Kobalt, 200 saniye boyunca -1,5 V uygulanarak potansiyostatik olarak depolandı. Kobalt film nikel köpük üzerine biriktirildikten sonra, elektrot saf suyla yıkandı ve kurutuldu. Tüm deneyler oda sıcaklığında (20 ± 2 °C) gerçekleştirildi.

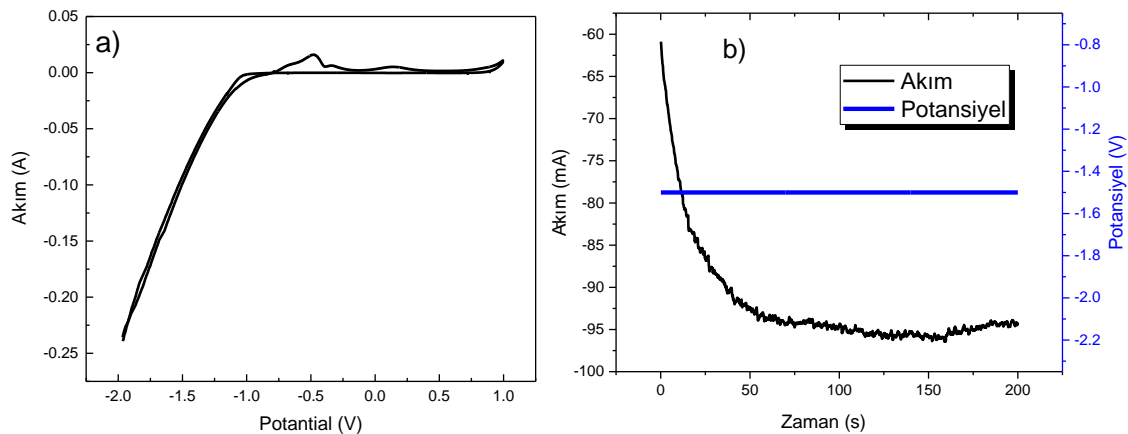
C. Elektrodun Karakterizasyonu

Kaplanmamış nikel köpük ve CoOx kaplanmış nikel köpüklerin yüzey morfolojisi, taramalı elektron mikroskobu (Zeiss Gemini SEM 300 FEGSEM, Carl Zeiss, Oberkochen, Almanya) ile incelendi. Tüm elektrokimyasal ölçümler, üç elektrotlu bir potansiyostat sistemi (Princeton Applied Research, VersaSTAT 3 AMETEK, Oak Ridge, TN, ABD) kullanılarak yapıldı. Üç elektrotlu elektrokimyasal ölçümler için kobalt kaplı nikel köpüğü doğrudan çalışma elektrodu, titanyum kaplı platin karşıt elektrot ve Ag/AgCl referans elektrodu olarak kullanıldı. Elektrolit olarak sulu 1 M KOH çözeltisi kullanıldı. Kobalt nikel köpük elektrodu üzerine katodik olarak elektrokimyasal yöntem ile depolandı. Bu filmler elektrokimyasal karakterizasyon için 1 M KOH içinde -0,4 V ila +0,4 V arasında tarandı. Elektrot dönüşümlü voltametri -0,4 V ile +0,4 V arasında farklı tarama hızlarında (5, 10, 20, 50 ve 100 mV s⁻¹) tarandı.

III. BULGULAR VE TARTIŞMA

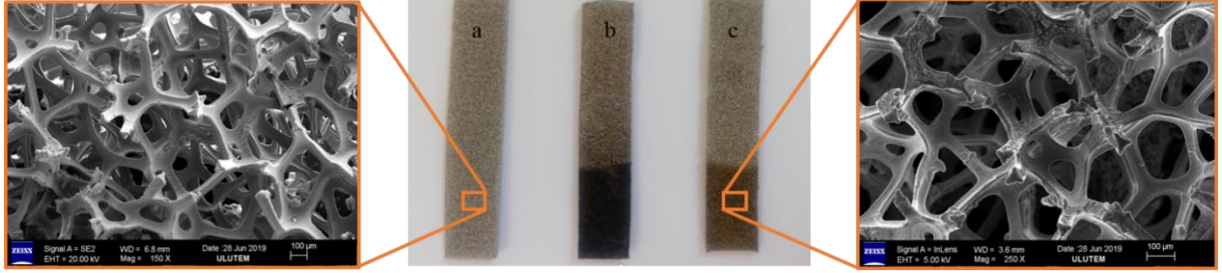
A. CoOx Filmin Nikel Köpük Yüzey Üzerine Sentezi

Kobalt film, pirofosfat ortamında (0,07 M KH₂PO₄ and 0,7 M K₄P₂O₇) 200 saniye boyunca -1,5 V potansiyel uygulanarak bir nikel köpük elektrodu üzerine potansiyostatik olarak depolandı. Şekil 1 a, 25 °C'de pirofosfat çözeltisindeki kobaltın nikel köpük elektrodu üzerine depolanmasının dönüşümlü voltametri eğrisini göstermektedir. Kobaltın nikel köpük elektrodu üzerine depolanması, yaklaşık -1,3 V'da başlar; bu, daha fazla negatif voltaj uygulandığında kobalt birikmesine neden olabilir [17]. Şekil 1 b, 200 saniye boyunca -1,5 V uygulanarak elde edilen kobalt temelli filmin birikmesi için kronoamperometrik verileri göstermektedir. Şekil 1 b'nin grafiğindeki dalgalanmalar kobalt biriktirme sırasında nikel köpük elektrotunda hidrojen gazı çıkışının sonucudur. Kobaltın elektrokimyasal olarak depolanması hidrojenin ortaya çıkması ile oluşur [18].



Şekil 1. a) 50 mM CoCl₂ içeren pirofosfat çözeltisi içerisindeki nikel köpük elektrodunun, Ag/AgCl referans elektroduna karşı 50 mV s⁻¹ tarama hızında dönüşümlü voltamogram eğrisi. b) Pirofosfat ortamında bulunan nikel köpük elektrot üzerine -1,5 V uygulanarak elde edilen kobalt filmin kronoamperometrik eğrisi.

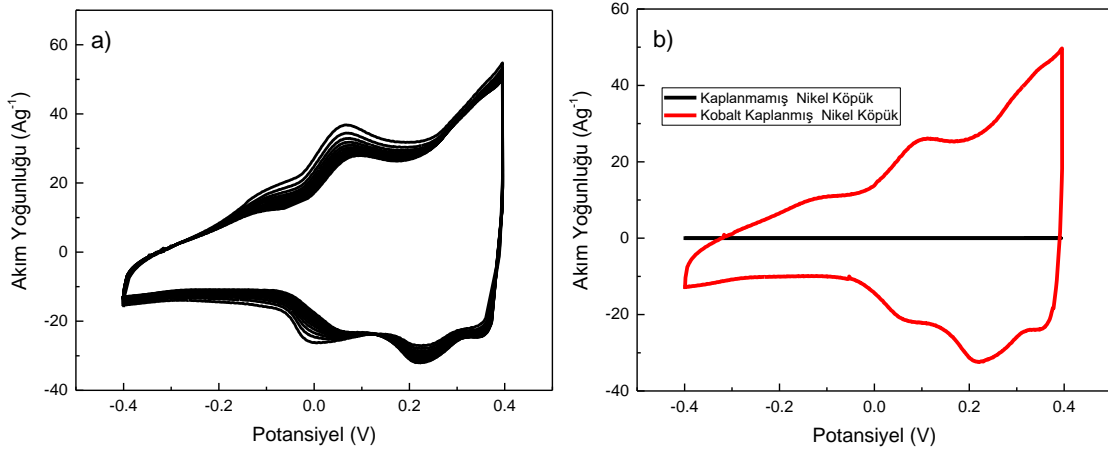
Şekil 2. a kaplanmamış nikel köpük elektrotunun yüzey görüntüsünü göstermektedir. Şekil 2. b 200 saniye boyunca -1,5 V potansiyel uygulanarak elde edilen kobalt depolanmış nikel köpük yüzeyinin görüntüsünü göstermektedir. Şekil 2. c potansiyel uygulanarak elde edilen kobalt depolanmış nikel köpük elektrotunun 1 M KOH elektrolitinden çıkarıldıktan sonraki yüzey görüntüsünü göstermektedir. Kaplanmamış ve kobalt kaplanmış nikel köpük elektrotların SEM görüntüleri de Şekil 2’de verilmiştir.



Şekil 2. a) Nikel köpük elektrot b) -1,5 V potansiyel uygulanarak elde edilen kobalt temelli nikel köpük elektrot c) elde edilen kobalt filmin, 1 M KOH elektroliti içerisindeki formunu göstermektedir.

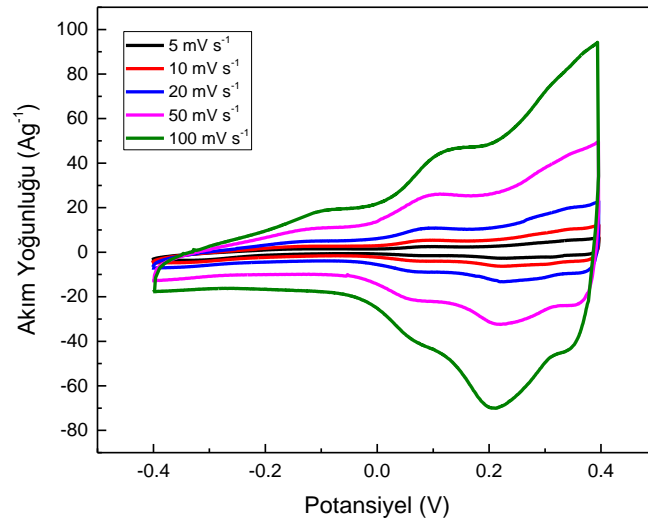
B. Elektrotun Karakterizasyonu

Pirofosfat ortamında elde edilen kobalt temelli kaplanmış nikel köpük elektrot, filmin elektrokimyasal performansını belirlemek için KOH elektroliti içerisine aktarıldı. Şekil 3 kobalt temelli filmin 1 M KOH içinde -0,4 V ve +0,4 V arasında 50 mV s^{-1} tarama hızında dönüşümlü voltamogram eğrilerini göstermektedir. Kobalt temelli film, dönüşümlü voltametri tekniği ile analiz edildiğinde yaklaşık 15 taramadan sonra kararlı olduğu görüldü (Şekil 3 a). Kobalt temelli nikel köpük elektrodunun çevrimi, kısa sürede (birkaç döngüde) gerçekleşti, çünkü hem dönüşümlü voltametri hem de kobalt film elde edilirken kullanılan elektrolitler, sulu çözeltiler içermektedir. Sulu elektrolitler, iyonik sıvı elektrolitlere kıyasla daha kısa döngü kararlılığına sahiptir [19]. Sulu elektrolitler, (H_2SO_4 , KOH, Na_2SO_4 vb. gibi) organik elektrolitlere kıyasla düşük maliyetli, yüksek iyonik iletkenlik, toksik olmayan ve kullanım kolaylığı gibi avantajlara sahiptir. Şekil 3 b, 15 döngüden sonra kararlı olan kobalt kaplanmış nikel köpük elektrodunun (kırmızı çizgi) ve kaplanmamış nikel köpük elektrodunun (siyah çizgi) 1 M KOH içindeki dönüşümlü voltametre sonuçlarını göstermektedir. Kobalt film, elektrokimyasal olarak aktiftir ve KOH elektrolitinde -0,4 V ile +0,4 V arasında kararlıdır. Kaplanmış elektrot 0 ile 0,4 V arasında da taranabilir fakat redoks tepe noktalarının daha geniş olarak görülmesi için -0,4 ile 0,4 V arasında taranmıştır. Şekil 3 b incelendiğinde, mevcut elektrot olarak kullanılan kaplanmamış nikel köpük elektrodun (siyah çizgi) 1 M KOH elektrolitinde güçlü yükseltgenme ve indirgeme tepelerine sahip olmadığı gözlemlendi. Aksine, kobalt depolanmış nikel köpük elektrot, (kırmızı çizgi) belirgin yükseltgenme ve indirgenme tepe noktalarına sahiptir. Nikel köpük elektrodun (siyah çizgi, Şekil 3 b) dönüşümlü voltametredeki akım miktarı, kobalt temelli nikel köpük elektrot akım miktarıyla kıyaslandığında oldukça az olduğu bulundu. Şekil 3 a ve b, kobaltın +0,1 V’da yükseltgenme tepe noktasının ve 0,22 V ile 0,18 V’da indirgenme tepe noktalarının olduğunu göstermektedir.



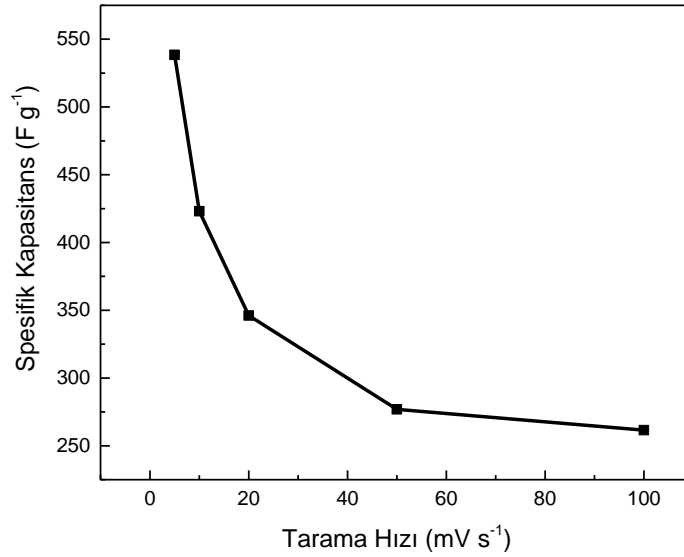
Şekil 3. a) Kobalt depolanmış nikel köpük elektrodunun 50 mV s^{-1} tarama hızındaki 1 M KOH elektrolitindeki dönüşümlü voltametri eğrisi. b) Nikel köpük elektrodunun (siyah çizgi) ve kobalt kaplanmış nikel köpük elektrodunun (kırmızı çizgi) KOH elektroliti içerisindeki dönüşümlü voltametri eğrisi ($v = 50 \text{ mV s}^{-1}$).

Şekil 4 farklı tarama hızlarında ($5, 10, 20, 50$ ve 100 mV s^{-1}) 1 M KOH elektroliti içerisinde kobalt temelli filmin, dönüşümlü voltametri eğrilerini göstermektedir. Eğriler yükseltgenme ve indirgenme tepe noktalarına sahiptirler. Elektriksel Çift Katmanlı Süperkapasitörlere potansiyel uygulandığında iyonlar yüzeye yapışırken, pseudo süperkapasitörlerde faradaik reaksiyonlar (redoks reaksiyonları) gerçekleşir [20]. Faradaik reaksiyon oluşturan malzemeler, iletken polimerler ve metal oksit/hidroksitlerdir. Metal temelli pseudo kapasitör elektrotlarına örnek olarak V_2O_5 [21], Ni(OH)_2 [22], MnO_2 [23] ve CoOOH bazlı malzemeler verilebilir. Elektriksel Çift Katmanlı Süperkapasitör elektrotlarının dönüşümlü voltametri grafiği dikdörtgen şeklindeyken, metal oksitlerin grafiği tepe noktalarına sahip olabilirler. Şekil 4'te sunulan veriler yükseltgenmiş formun $+0,4 \text{ V}$ 'da ve indirgenmiş formun $-0,4 \text{ V}$ 'da gerçekleştiğini göstermektedir. Akım yoğunluğu, artan tarama hızı ile artmaktadır. Kobalt temelli filmin çeşitli formlarının varlığı, redoks reaksiyonlarının potansiyel piklerinin değişmesine katkıda bulunur ve bu literatürle genel olarak uyumludur [24].



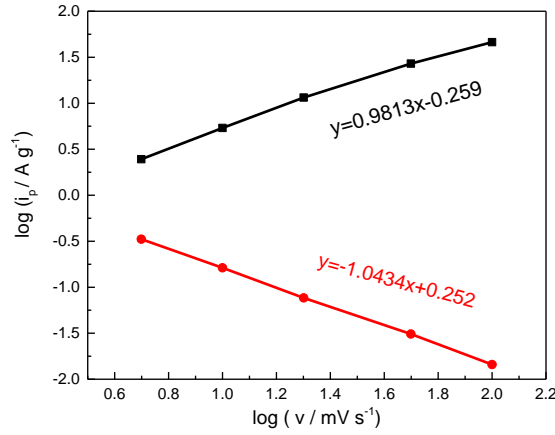
Şekil 4. $-1,5 \text{ V}$ uygulayarak elde edilen kobalt temelli nikel köpük elektrodun 1 M KOH elektroliti içerisinde $5, 10, 20, 50$ ve 100 mV s^{-1} tarama hızlarındaki dönüşümlü voltametri eğrileri.

Çeşitli tarama oranlarında yüksek kapasitans tutma, enerji depolama malzemelerinin yüksek güç yoğunluklarının karşılamasında önemli bir özelliktir. Şekil 5 farklı tarama hızlarında (5, 10, 20, 50 ve 100 mV s^{-1}) kobalt temelli nikel köpük elektrodunun spesifik kapasitansını göstermektedir. Şekil 5'te görüldüğü gibi kobalt temelli nikel köpük elektrodun kapasitansı tarama hızı ile ters orantılıdır. Tarama hızını azaltmak, elektrolitin filme nüfuz etme süresini artırır ve böylece elektrot malzemesinin iç yüzeyi ile daha fazla temasta olur. Bu nedenle, elektrot-elektrolit ara yüzünde daha fazla iyon/elektron reaksiyona girebilir ve daha uzun zamanda daha yüksek kapasitansa neden olabilir. 5 mV s^{-1} 'lik bir tarama hızında, gözlenen kapasitans, elektrolit ve elektrotun uzun süre birbiriyle temas ettiğinden 538 F g^{-1} 'dir çünkü elektrotun yüzeyinde iyonlar daha fazla taşınabilir. 100 mV s^{-1} tarama hızında ise daha kısa süreli çözelti teması nedeniyle spesifik kapasitans 207 F g^{-1} 'a düşmektedir. Bu çalışma kapsamında elde edilen kobalt temelli elektrodun süperkapasitör uygulamalarındaki performansı literatürdeki diğer kobalt temelli elektrotların performansı ile kıyaslanması Tablo 1'de verilmiştir.



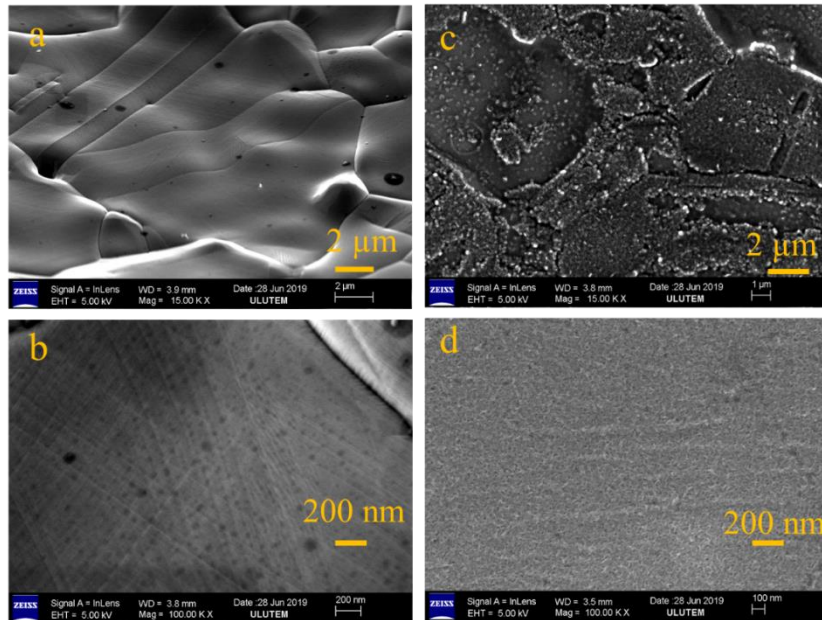
Şekil 5. Kobalt temelli nikel köpük elektrodunun spesifik kapasitansının tarama hızına bağlı değişimi.

Cottrell denklemi, elektronun reaksiyon mekanizmasını veya elektrolit ve elektrot yüzeyi arasındaki iyon transferini anlamada kullanılabilir. Kobalt temelli nikel köpük elektrotunun 1 M KOH içindeki hız sınırlayıcı reaksiyonunu incelemek için bir $\log(v)$ ve $\log(i_p)$ grafiği çizildi. Şekil 6'te kullanılan v , tarama hızını sembolize ederken i_p yükseltgenme ve indirgenme tepe noktalarının akım değerlerini göstermektedir. Bu değerler Şekil 4'te gösterilen maksimum tepe noktalarından alınmıştır. $\log(v)$ veya $\log(i_p)$ eğimi 0,5'ten düşük olduğunda reaksiyon kinetik olarak sınırlanır. Eğim 0,5 olduğunda, reaksiyon tamamen difüzyon sınırlıdır. Eğim 1'e eşit ise, reaksiyon mekanizması tamamen yüzey reaksiyonu sınırlıdır [25]. Yükseltgenme ve indirgenme tepeleri için hesaplanan $\log(v)$, $\log(i_p)$ eğimi, sırasıyla 0.98 ve 1.04'dir. Böylece, kobalt kaplanmış nikel köpük ile KOH elektroliti arasında gerçekleşen redoks reaksiyonu genel itibariyle yüzey sınırlı bir mekanizmaya sahiptir.



Şekil 6. Farklı tarama hızlarının logaritmasının maksimum yükseltgenme ve indirgenme tepe noktalarının logaritmasına karşı grafiği. Tepe noktalarının değerleri Şekil 4'ten alınmıştır.

Kaplanmamış nikel köpük elektrotun (Şekil 7 a ve 7 b) ve CoOx depolanmış nikel köpük elektrotunun (Şekil 7 c ve 7 d) yüzey morfolojileri, taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile yapılmıştır. Filmlerin morfolojik görüntüleri iki farklı çözünürlükte elde edildi (15000X ve 100000X büyütme). Şekil 7 a ve b'de kaplanmamış nikel köpük elektrotunun büyütülmüş SEM görüntüsü yüzeyin temiz ve pürüzsüz olduğunu göstermektedir. Nikel köpük üzerine -1,5 V uygulanarak elde edilen CoOx filmin yüzey görüntüsü Şekil 7 c ve d'de verilmektedir. Biriktirme işleminden sonra, CoOx filmin nikel köpük yüzeyine düzgün bir şekilde dağıldığı görülebilir. Bu morfolojinin varlığı, kobalt temelli kaplamanın topaklanmış parçacıklardan oluştuğunu ve nikel köpük yüzeyine biriktiğini gösterir.



Şekil 7. (a) ve (b) kaplanmamış nikel köpük elektrotunun; (c) ve (d) kobalt kaplanmış nikel köpük elektrotunun SEM görüntüleri.

Tablo 1. Süperkapasitör uygulamalarında kullanılan kobalt temelli elektrotların performansları.

| Elektrot | Elde Etme Metodu | Kapasitans | Döngü Kararlılığı | Referans |
|--|--|---|---------------------------|------------|
| Nikel köpük elektrot üzerinde CoOx | Elektrokimyasal depolama | 538 F g ⁻¹ , 5 mV s ⁻¹ | 1000 döngüden sonra % 89 | Bu çalışma |
| CoOOH + CNT | İki adımlı hidrotermal ve yükseltgenme methodu | 270 F g ⁻¹ , 5 mV s ⁻¹ | 10000 döngüden sonra % 79 | [26] |
| CoOOH on Ni foam | Hidrotermal sentez | 198 F g ⁻¹ | 5000 döngüden sonra % 83 | [27] |
| Co ₂ O ₃ on NiO | Elektrodepolama | 345 F g ⁻¹ , 20 mV s ⁻¹ | 200 döngüden sonra >% 50 | [28] |
| Bakır üzerine Co + Co(OH) ₂ | Elektrodepolama | 549 F g ⁻¹ , 5 mV s ⁻¹ | 450 döngüden sonra % 84 | [29] |
| Grafit üzerine CoOOH + Co(OH) ₂ | Elektrodepolama ve baz ortamında oksitleme | 886 F g ⁻¹ , 5 mV s ⁻¹ | 90.1 % after 1000 cycles | [30] |

IV. SONUÇLAR

Süperkapasitörlerin performansını belirlemede en önemli faktörlerden biri kullanılan elektrot malzemelerin yüksek yüzey alanına sahip olmasıdır. Bu çalışmada, pirofosfat ortamındaki kobalt, 200 saniye boyunca nikel köpük elektroduna -1,5 V uygulanarak potansiyostatik olarak depolandı. Daha sonra kobalt depolanmış nikel köpük elektrodu, 1 M KOH elektrolitine aktarıldı. Kobalt temelli film, 1 M KOH içerisinde +0,4 V'da yükseltgendi ve -0,4 V'da indirgendi. Elde edilen film SEM ile karakterize edildi. Kobalt depolanmış nikel köpük elektrot 5 mV s⁻¹ tarama hızında 538 F g⁻¹ spesifik kapasitansa sahiptir. Kobalt temelli elektrot ve KOH elektroliti arasındaki reaksiyon genel olarak yüzey kontrollü mekanizmadan oluşmaktadır. Gözenekli nikel köpük yüzeyindeki kobalt temelli elektrot kolayca üretilebilir. Nikel köpük altlığın elektrokimyasal olarak kobaltla kaplanmasıyla süperkapasitörler için alternatif bir elektrot malzemesi elde edilebilir.

TEŞEKKÜR

Perihan Yılmaz Erdoğan ve Naime Özdemir doktora bursu için YÖK 100-2000 programına teşekkür ederler. Yazarlar, Gaziantep Üniversitesi BAP birimine FEF.DT.19.40 kodlu proje desteği için teşekkür ederler.

KAYNAKLAR

- [1] S. R. Sharvini, Z. Z. Noor, C. S. Chong, L. C. Stringer, and R. O. Yusuf, "Energy consumption trends and their linkages with renewable energy policies in East and Southeast Asian countries: Challenges and opportunities," *Sustain. Environ. Res.*, vol. 28, no. 6, pp. 257–266, 2018.
- [2] S. Najib and E. Erdem, "Current progress achieved in novel materials for supercapacitor electrodes: mini review," *Nanoscale Adv.*, vol. 1, no. 8, pp. 2817–2827, 2019.
- [3] A. Noori, M. F. El-Kady, M. S. Rahmanifar, R. B. Kaner, and M. F. Mousavi, "Towards establishing standard performance metrics for batteries, supercapacitors and beyond," *Chem. Soc. Rev.*, vol. 48, no. 5, pp. 1272–1341, 2019.
- [4] L. H. Saw *et al.*, "Numerical modeling of hybrid supercapacitor battery energy storage system for electric vehicles," *Energy Procedia*, vol. 158, pp. 2750–2755, 2019.
- [5] Y. Chai, Z. Li, J. Wang, Z. Mo, and S. Yang, "Construction of hierarchical holey graphene/MnO₂ composites as potential electrode materials for supercapacitors," *J. Alloys Compd.*, vol. 775, pp. 1206–1212, 2019.
- [6] Xian Jian *et al.*, "Carbon-Based Electrode Materials for Supercapacitor: Progress, Challenges and

- Prospective Solutions,” *J. Electr. Eng.*, vol. 4, no. 2, pp. 75–87, 2016.
- [7] K. Wang, H. Wu, Y. Meng, and Z. Wei, “Conducting polymer nanowire arrays for high performance supercapacitors,” *Small*, vol. 10, no. 1, pp. 14–31, 2014.
- [8] R. S. Kate, S. A. Khalate, and R. J. Deokate, “Overview of nanostructured metal oxides and pure nickel oxide (NiO) electrodes for supercapacitors : A review,” *J. Alloys Compd.*, vol. 734, pp. 89–111, 2018.
- [9] Y. Li *et al.*, “Ni-Co sulfide nanowires on nickel foam with ultrahigh capacitance for asymmetric supercapacitors,” *J. Mater. Chem. A*, vol. 2, no. 18, pp. 6540–6548, 2014.
- [10] Y. Sui, Y. Zhang, H. Hu, Q. Xu, F. Yang, and Z. Li, “High energy density asymmetric supercapacitor based ZnS/NiCo₂S₄/Co₉S₈ nanotube composites materials,” *Adv. Mater. Interfaces*, vol. 5, no. 12, p. 1800018, 2018.
- [11] Jayalakshmi, M., & Balasubramanian, K. (2008). Simple capacitors to supercapacitors-an overview. *Int. J. Electrochem. Sci*, vol. 3, no. 11, pp. 1196-1217, 2008..
- [12] X. Wang, A. Sumboja, M. Lin, J. Yan, and P. S. Lee, “Enhancing electrochemical reaction sites in nickel–cobalt layered double hydroxides on zinc tin oxide nanowires: a hybrid material for an asymmetric supercapacitor device,” *Nanoscale*, vol. 4, no. 22, pp. 7266–7272, 2012.
- [13] I. Shakir, M. Shahid, U. A. Rana, I. M. Al Nashef, and R. Hussain, “Nickel–Cobalt layered double hydroxide anchored zinc oxide nanowires grown on carbon fiber cloth for high-performance flexible pseudocapacitive energy storage devices,” *Electrochim. Acta*, vol. 129, pp. 28–32, 2014.
- [14] D. Yang and M. I. Ionescu, *Metal Oxide–Carbon Hybrid Materials for Application in Supercapacitors*, in *Metal Oxides in Supercapacitors*. Elsevier, pp. 193-218. 2017.
- [15] Z. Xun, C. Cai, W. Xing, and T. Lu, “Electrocatalytic oxidation of dopamine at a cobalt hexacyanoferrate modified glassy carbon electrode prepared by a new method,” *J. Electroanal. Chem.*, vol. 545, pp. 19–27, 2003.
- [16] V. Gupta, S. Gupta, and N. Miura, “Potentiostatically deposited nanostructured Co_xNi_{1-x} layered double hydroxides as electrode materials for redox-supercapacitors,” *J. Power Sources*, vol. 175, no. 1, pp. 680–685, 2008.
- [17] C. Zhao and W. Zheng, “A review for aqueous electrochemical supercapacitors,” *Front. Energy Res.*, vol. 3, p. 23, 2015.
- [18] C. Lupi, A. Dell’Era, and M. Pasquali, “Nickel–cobalt electrodeposited alloys for hydrogen evolution in alkaline media,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 34, no. 5, pp. 2101–2106, 2009.
- [19] Q. Li, J. Chen, L. Fan, X. Kong, and Y. Lu, “Progress in electrolytes for rechargeable Li-based batteries and beyond,” *Green Energy Environ.*, vol. 1, no. 1, pp. 18–42, 2016.
- [20] G. Wang, L. Zhang, and J. Zhang, “A review of electrode materials for electrochemical supercapacitors,” *Chem. Soc. Rev.*, vol. 41, no. 2, pp. 797–828, 2012.
- [21] Q. Hu *et al.*, “Intracellular polymer substances induced conductive polyaniline for improved methane production from anaerobic wastewater treatment,” *ACS Sustain. Chem. Eng.*, vol. 7, no. 6, pp. 5912–5920, 2019.
- [22] T. M. Masikhwa, M. J. Madito, D. Momodu, A. Bello, J. K. Dangbegnon, and N. Manyala, “High electrochemical performance of hybrid cobalt oxyhydroxide/nickel foam graphene,” *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 484, pp. 77–85, 2016.

- [23] S. R. Majid, "Green synthesis of in situ electrodeposited rGO/MnO₂ nanocomposite for high energy density supercapacitors," *Sci. Rep.*, vol. 5, p. 16195, 2015.
- [24] S. H. Kim, Y. Il Kim, J. H. Park, and J. M. Ko, "Cobalt-manganese oxide/carbon-nanofiber composite electrodes for supercapacitors," *Int. J. Electrochem. Sci.*, vol. 4, pp. 1489–1496, 2009.
- [25] Q. Mahmood *et al.*, "Transition from Diffusion- Controlled Intercalation into Extrinsicly Pseudocapacitive Charge Storage of MoS₂ by Nanoscale Heterostructuring," *Adv. Energy Mater.*, vol. 6, no. 1, p. 1501115, 2016.
- [26] L. Zhu, W. Wu, Y. Zhu, W. Tang, and Y. Wu, "Composite of CoOOH nanoplates with multiwalled carbon nanotubes as superior cathode material for supercapacitors," *J. Phys. Chem. C*, vol. 119, no. 13, pp. 7069–7075, 2015.
- [27] C. J. Raj *et al.*, "Rapid hydrothermal synthesis of cobalt oxyhydroxide nanorods for supercapacitor applications," *J. Electroanal. Chem.*, vol. 747, pp. 130–135, 2015.
- [28] B. Sarma, R. S. Ray, S. K. Mohanty, and M. Misra, "Synergistic enhancement in the capacitance of nickel and cobalt based mixed oxide supercapacitor prepared by electrodeposition," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 300, pp. 29–36, 2014.
- [29] A. Yavuz, M. Y. Hacıbrahimoğlu, and M. Bedir, "Synthesis and characterisation of Co-Co(OH)₂ composite anode material on Cu current collector for energy storage devices," *Mater. Res. Express*, vol. 4, no. 4, 2017.
- [30] A. Yavuz, P. Y. Erdogan, N. Ozdemir, H. Zengin, G. Zengin, and M. Bedir, "Electrochemical synthesis of CoOOH-Co(OH)₂ composite electrode on graphite current collector for supercapacitor applications," *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, vol. 30, no. 20, pp. 18413–18423, 2019.