YÜKSEK ENERJİ DEPOLAMA ÖZELLİKLİ BOROFEN-PANI NANOKOMPOZİT ESASLI ESNEK SÜPERKAPASİTÖR ÜRETİLMESİ

Simru Göktuna
191421101

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Disiplinlerarası Yenilenebilir Enerji Teknolojileri ve Yönetimi Anabilim Dalı
Enerji Etkin Yapılar Yüksek Lisans Programı
Danışman: Doç. Dr. Nevin Taşaltın

İstanbul
Maltepe Üniversitesi
Lisansüstü Eğitim Enstitüsü
Ocak, 2021

YÜKSEK ENERJİ DEPOLAMA ÖZELLİKLİ BOROFEN-PANI NANOKOMPOZİT ESASLI ESNEK SÜPERKAPASİTÖR ÜRETİLMESİ

Simru Göktuna
191421101
Orcid: 0000-0003-4590-4946

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Disiplinlerarası Yenilenebilir Enerji Teknolojileri ve Yönetimi
Anabilim Dalı
Enerji Etkin Yapılar Yüksek Lisans Programı
Danışman: Doç. Dr. Nevin Taşaltın

İstanbul
Maltepe Üniversitesi
Lisansüstü Eğitim Enstitüsü
Ocak, 2021



JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI

Simru GÖKTUNA'nın Yüksek Enerji Depolama Özellikli Borofen-PANI Nanokompozit Esaslı Esnek Süperkapasitör Üretilmesi başlıklı tezi 08/01/2021 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından değerlendirilerek "Maltepe Üniversitesi Lisansüstü Eğitim ve Öğretim Yönetmeliği"nin ilgili maddeleri uyarınca, Disiplinlerarası Yenilenebilir Enerji Teknolojileri ve Yönetimi Anabilim Dalı Yüksek Lisans ttezi olarak oy birliğiyle / oy çokluğuyla başarılı/başarısız olarak kabul edilmiştir.

	Unvanı. Adı ve Soyadı	İmza
Tez Danışmanı	: Doç. Dr. Nevin TAŞALTIN	.....
Üye	: Dr. Öğr. Üyesi Ahmet Emin ŞENTÜRK	.....
Üye	: Dr. Öğr. Üyesi Selcan KARAKUŞ	.....

.....

Prof. Dr. Selva ERSÖZ KARAKULAKOĞLU

Enstitü Müdürü

ETİK İLKE VE KURALLARA UYUM BEYANI

Bu tezin bana ait, özgün bir çalışma olduğunu; çalışmamın hazırlık, veri toplama, analiz ve bilgilerin sunumu olmak üzere tüm aşamalarından bilimsel etik ilke ve kurallara uygun davrandığımı; bu çalışma kapsamında elde edilmeyen tüm veri ve bilgiler için kaynak gösterdiğimi ve bu kaynaklara kaynakçada yer verdiğimi; çalışmanın Maltepe Üniversitesinde kullanılan "bilimsel intihal tespit programı" ile tarandığını ve öngörülen standartları karşıladığını beyan ederim.

Herhangi bir zamanda, çalışmamla ilgili yaptığım bu beyana aykırı bir durumun saptanması durumunda, ortaya çıkacak tüm ahlaki ve hukuki sonuçlara razı olduğumu bildiririm.

Simru Göktuna

TEŞEKKÜR

Tezimi planlamamda ve hazırlamamda ilgi ve desteğini esirgemeyen, derin bilgi ve tecrübesinden yararlandığım Sayın Hocam Doç. Dr. Nevin Taşaltın'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Simru Göktuna

Ocak, 2021

ÖZ

YÜKSEK ENERJİ DEPOLAMA ÖZELLİKLİ BOROFEN-PANI NANOKOMPOZİT ESASLI ESNEK SÜPERKAPASİTÖR ÜRETİLMESİ

Simru Göktuna
Yüksek Lisans Tezi
Disiplinlerarası Yenilenebilir Enerji Teknolojileri ve Yönetimi Anabilim Dalı
Enerji Etkin Yapılar Tezli Yüksek Lisans Programı
Danışman: Doç. Dr. Nevin Taşaltın
Maltepe Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü, 2021

Enerji depolama sistemleri arasında yer alan süperkapasitörler, yüksek güç yoğunluğuna, hızlı şarj-deşarj süresi, uzun döngü ömrüne ve düşük enerji kapasitesine sahiptir.

Literatürde, birkaç katmanlı bor tabakalarından oluşan borofenin, süperkapasitör malzemesi olarak üstün performans sergilediğini sadece bir deneysel çalışma ile bildirilmiştir. Henüz çok yeni olan borofen konusu çerçevesinde süperkapasitörlerde borofenin kullanılmasıyla aygıtların performansının artacağı 2015 yılından günümüze kadar yapılan az sayıda teorik çalışmayla literatürde raporlandırılmıştır. Yapılan çalışmalarda borofen sentezlenerek borofen elektrotlar ve borofen elektrotlu süperkapasitör hazırlanmıştır. Enerji depolama yoğunluğunun artırılabilmesi için grafen benzeri bir malzeme olan borofene polimer veya metal oksit bir malzeme katkılanarak kompozit oluşturulduğunda borofen nanokompozit malzemenin elektrokimyasal performansının artacağı, dolayısıyla elektrotun spesifik kapasitansının ve süperkapasitörün enerji yoğunluğunun artacağı literatürdeki grafen esaslı çalışmalardan bilinmektedir. Literatürde, borofen "nanokompozit" elektrotlu süperkapasitöre ilişkin teorik ve deneysel olarak herhangi bir çalışmaya rastlanmamıştır.

Tez, borofen esaslı orjinal malzemelerin sentezlenmesi yönteminde, Borofen-PANI nanokompozitler hazırlanıp borofen esaslı olan nanokompozitlerin süperkapasitör uygulamaları için elektrokimyasal özellikleri tespit edilmesi litaratür kapsamında bir ilk olması açısından, özgün niteliğe sahiptir.

Anahtar Sözcükler: Süperkapasitör; borofen; PANI; enerji; kapasitans.

ABSTRACT

FABRICATION OF HIGH ENERGY STORAGE FEATURED BOROPHENE-PANI NANOCOMPOSITE BASED FLEXIBLE SUPERCAPACITOR

Simru Göktuna
Master Thesis
Department of Renewable Energy Technologies and Management
Energy Efficient Structures Programme
Thesis Advisor: Assoc. Prof. Nevin Taşaltın
Maltepe University Graduate School, 2021

Supercapacitors, which are among the energy storage systems, have high power density, fast charge-discharge time, long cycle life and low energy capacity.

In the literature, only one experimental study has reported that borophene, which consists of several layers of boron layers, exhibits superior performance as a supercapacitor material. A few theoretical studies have been reported in the literature since 2015 that the performance of devices will increase with the use of borophene in supercapacitors within the framework of borophene, which is very new. Borophene electrodes and a supercapacitor with borophene electrodes were prepared by synthesizing borophene in the studies. It is known from the graphene-based studies in the literature that the electrochemical performance of the borophene nanocomposite material will increase, thus the specific capacitance of the electrode and the energy density of the supercapacitor will increase when a polymer or metal oxide material is added to borophene, a graphene-like material, to increase the energy storage density. In the literature, there is no theoretical and experimental study about the supercapacitor with borophene "nanocomposite" electrodes.

The thesis is unique in the literature since it is the first to prepare Borophene-PANI nanocomposites in the method of synthesizing borophene-based original materials, and to determine the electrochemical properties of borophene-based nanocomposites for supercapacitor applications.

Keywords: Supercapacitor; borophene; PANI; energy; capacitance.

İÇİNDEKİLER

JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI ii
ETİK İLKE VE KURALLARA UYUM BEYANI iii
TEŞEKKÜR iii
ÖZ v
ABSTRACT vi
İÇİNDEKİLER vii
TABLOLAR LİSTESİ viii
ŞEKİLLER LİSTESİ ix
KISALTMALAR xi
ÖZGEÇMİŞ xv
BÖLÜM 1. GİRİŞ 1
BÖLÜM 2. LİTERATÜR BİLGİSİ 3
2.1. Enerji Depolama 3
2.2. Süperkapasitör 5
2.2.1. Süperkapasitörlerde Kullanılan Elektrotlar, Elektrolitler, Separatörler ve Akım Toplayıcılar 8
2.3. İletken Polimerler 12
2.4. Borofen 23
2.5. Enerji Depolama Mekanizmaları İçin Karakterizasyon Teknikleri 33
BÖLÜM 3. YÜKSEK ENERJİ DEPOLAMA ÖZELLİKLİ BOROFEN-PANI NANOKOMPOZİT ESASLI ESNEK SÜPERKAPASİTÖR ÜRETİLMESİ 38
BÖLÜM 4. SONUÇ 44
KAYNAKÇA 46

TABLOLAR LİSTESİ

Tablo 2. 1. Süperkapasitörlerin bataryalar ile karşılaştırılması..... 5

Tablo 2. 2. Bazı Aromatiklerin yükseltgenme potansiyelleri 13

Tablo 2. 3. Bazı doping maddeleri 14

Tablo 4.1. PANI elektrodların çeşitli elektrolitlerde spesifik kapasitansları…….....44

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 2. 1. Enerji Sistemlerinin Sınıflandırılması 4

Şekil 2. 2. Ragone Grafiği. 5

Şekil 2. 3. Süperkapasitörün şematik gösterimi 6

Şekil 2. 4. Süperkapasitör tiplerinin aile ağacı 7

Şekil 2. 5. Çift katmanlı kapasitörlerin yük depolama prensibi 7

Şekil 2. 6. Temel iyonik sıvılar..... 10

Şekil 2. 7. Süperkapasitörlerde kullanılan iyonik sıvıların katyon ve anyonları 11

Şekil 2. 8. Başlıca iletken polimerlerin yapısı 14

Şekil 2. 9. Polimerlerin elektriksel iletkenliklerinin karşılaştırılması 15

Şekil 2. 10. (a) Farklı morfolojilere sahip PANI parçacıklarının sentezlenmesi (b) 2O5 nanotelleri kullanarak PANI hidrojelinin hazırlanması 16

Şekil 2. 11. (a) SiO2 şablonu kullanılarak G-mPANI hibrit materyalinin hazırlanması, (b) Sandviçli G @ PANI @ G içi boş kürenin hazırlanması, (c) Farklı yüzey aktif maddeler kullanılarak farklı PANI nanoyapılarının sentezi 19

Şekil 2. 12. STM (Tarama tünel mikroskopu) topografya görüntüleri (a–d), yukarıdan bakış (e–h) ve yandan bakış (i–l) Ag/Al(III) alttabanda 2-Pmmn, β_{12}, α_3 ve grafen benzeri fazlarını için 24

Şekil 2. 13. Au, Ag, Cu ve Ni altabanları ile desteklenen borofenlerin enerji spektrumları 26

Şekil 2. 14. Florlanmış borofen yapıları 29

Şekil 2. 15. Borofen, B4F (s) ve B2F (d) için sıcaklık ile sabit hacimde (CV) spesifik ısının ve entropinin (S) değişimi..... 29

Şekil 2. 16. (a) Borofen, (b) B4F (s) ve (c) B2F (d) elektronik bant yapıları. HSE06 (Hibrit fonksiyonel test) sonuçları turuncu, noktalı çizgilerle gösterilir. Fermi seviyesi 0 eV'ye ayarlanmıştır ve kesikli, yeşil çizgilerle gösterilmiştir 30

Şekil 3.1. Borofenin TEM görüntüleri……..……40

Şekil 3.2. (a) Borofen nanotabakalarının SEM görüntüleri, (b) PANI: Borofen'nin SEM görüntüleri ve (c) PANI: Borofen'in EDS analizi sonucu..... 41

Şekil 3.3. (a) Borofen, PANI, PANI:Borofen elektrotların CV eğrileri, (b) Borofen, PANI, PANI:Borofen elektrotların farklı tarama hızlarında CV eğrileri, (c) Tarama oranlarına göre Borofen, PANI, PANI:Borofen elektrotların spesifik kapasitans değişimleri (d) Borofen PANI elektrodun GCD eğrisi (e) Borofen, PANI, PANI Borofen elektrodların Nyquist Grafikleri. 43

Şekil 4. 1. Tez kapsamında hazırlanan süperkapasitörün görünümü 45

KISALTMALAR

^{0}C : Derece Santigrat

A : Amper

Ag : Gümüş

Al : Alümünyum

APS : Amonyum Persülfat

Au : Altın

B : Bor

C : Karbon

$CHCl_3$: Kloroform

cm^2 : Santimetre Kare

cm^3 :Santimetreküp

CNT : Karbon Nanotüp

CO_2 : Karbondioksit

COOH : Karboksilik Asit

DBSA : Dodesil Benzen Sülfonik Asit

DMF : N,N-Dimethilformamid

EB : Emeraldin Baz

EDLCs : Çift Katmanlı Kapasitörler

F :Flor

F : Farad

G : Gram

GCE : Camsı Karbon Elektrot

GO : Grafen Oksit

H : Hidrojen

h : Saat

H_2O_2 : Hidrojen Peroksit

H_2SO_4 : Sülfürik Asit

H_3PO_4 : Fosforik Asit

$HClO_4$: Perklorik Asit

HNO_3 : Nitrik Asit

HQ : Hidroksiklorokin

HS : Hollow Sapphire

IL : İyonik Sıvılar

K : Potasyum

KCl : Potasyum Klorür

Kg : Kilogram Başına Bir Watt-Saat

Khz : Kilohertz

KOH : Potasyum Hidroksit

LBL : Layer-By-Layer

Li : Lityum

M : Metre

M : Molar

m^2 : Metrekare

MA : Mili Amper

MD : Multi Dimesion

MeV : Megaelektron Volt

MF : Milifarad

Mg : Magnezyum

mg :Miligram

ml : Mililitre

MnO_2 : Mangan Dioksit

mV : Milivolt

N : Azot

N/m : Newton metre

Na : Soydum

Na_2SO_4 : Sodyum Sülfat

NH_2 : Azanit

Ni: Nikel

NiO : Nikel Oksit

NMP : N-Metil-Pirrolidon

NPES : Protonik Asit

O : Oksijen

OH : Hidroksit

P : Fosfor

PANI : Polianilin

PC : Polikarbonat

PEDOT : Poli 3,4-Etilenedioksitiofen

PEG : Polietilen Glikol

PET P : Elitentetralat

PMMA : Polimetil Metakrilat

PPH : Hidrojel

Ppy : Polipirol

PS : Polistiren

PTC : Gözenekli Tübüler Karbon

PTSA : P-Toluen Sülfonik Asit

PVA : Polivinil Alkol

Ru : Rutenyum

Q : Yük

Rct : Yük Transfer Direnci

Rpm : Dakikadaki Devir Sayısı

RuO_2 : Rutenyumdioksit

S : Saniye

SiO_2 : Silisyumdioksit

UPS : Kesintisiz Güç Kaynağı

V : Volt

V_2O_5 : Vanadyum Pentoksit

W : Watt

ÖZGEÇMİŞ

Simru Göktuna

Disiplinlerarası Yenilenebilir Enerji

Eğitim

Derece	*Yıl*	*Üniversite, Enstitü, Anabilim/Anasanat Dalı*
Y.Ls.	2015	Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimler Enstitüsü, Mühendislik Yönetimi
Ls	2012	Kocaeli Üniversitesi, Çevre Mühendisliği
Lise	2008	Hayrullah Kefoğlu Yabancı Dil Ağırlıklı Lisesi

İş/İstihdam

Yıl	*Görev*
2017 -	Kalite Yönetim Sistemleri Uzmanı, Anel Holding.
2012- 2017	Kalite Güvence Mühendisi. Yapı Merkezi İnşaat A.Ş.

Kişisel Bilgiler

Doğum yeri ve yılı : İstanbul, 1990 Cinsiyet: K
Yabancı diller : İngilice (İyi); Fransızca (İyi)
e-posta : simrutuna@hotmail.com

BÖLÜM 1. GİRİŞ

İnsanlar yaşantılarını sürdürebilmesi için enerjiye ihtiyaçları duyarlar. İhtiyaç duydukları enerjileri doğadan çeşitli formlarda alıp kullanabilmekteler. Ancak, toplumların değişen yaşam tarzları ve kesintisiz enerjiye ulaşma arzuları enerjiye olan yaklaşımlarını ve ihtiyaçlarını da değiştirmektedir.

Günümüzde bu enerji ihtiyacının karşılanması çoğunluklu olarak fosil yakıtlardan (kömür, doğal gaz, petrol,..vb) karşılanmaktadır. Enerji piyasasındaki dalgalanmalar, fosil yakıt kaynaklarına sahip ekonomilerin bu kaynakları ekonomik tehdit kaynağı olarak kullabilme güçleri ve fosil yakıt kaynaklarının tükenme tehdidiyle karşı karşıya olması, diğer ekonomileri kendi coğrafyalarının sundukları enerji fırsatlarını araştırmaları yoluna gidip, rotalarını yenilebilir enerji kaynaklarına (güneş, hidrolik, rüzgar, gel-git, dalga, ...vb.) çevirmesine neden olmaktadır. Ancak yenilebilir enerji kaynaklarından sürdürülebilir enerji üretimi ve depolama işlemleri fosil yakıtlarla kıyaslandığında, yenilebilir enerji kaynaklarının verimliliğinin hava ve mevsim şartlarına göre değişiklik göstermesi sebebiyle, daha karmaşık sistemler gerektirmektedir.

Değişen enerji arz ve talebi arasındaki farklar enerjinin depolanmasını önemli kılmaktadır. Enerji depolanmasıyla birincil enerji kaynakları korunurken enerji israfının da önüne geçilerek sistemlerin daha etkin çalışmalarına fırsat yaratmaktadır.

Yüksek enerji depolama özelliğine sahip süperkapastörlerin üretilmesi için yeni nesil elektrot ve elektrolitlerin geliştirilmesi için önem arz ettiğinden, araştırmacılar bu konu üzerine odaklanmışlardır. Çünkü süperkapasitörlerin elektrokimyasal performansları, elektrot materyallerinin yapısal ve elektrokimyasal özellikleri ile yakından ilişkilidir. Bir süperkapasitör elektrot malzemesi, yüksek yüzey alanına sahip olmalı, hızlı şarj ve deşarj anında düşük direnç göstermeli, ince film halinde kaplandığında hafif ve esnek olmalı, düşük maliyetli ve çevre dostu olmalıdır.

Henüz çok yeni olan borofen konusu çerçevesinde süperkapasitörlerde borofenin kullanılmasıyla aygıtların performansının artacağı 2015 yılından günümüze kadar yapılan az sayıda teorik çalışmayla literatürde raporlandırılmıştır. Deneysel olarak borofen kullanılarak hazırlanan bataryalara ilişkin bilgiler mevcuttur fakat deneysel olarak

borofen kullanılarak süperkapasitör hazırlanan sadece bir çalışma mevcuttur, çalışmada borofen sentezlenerek borofen elektrotlar ve borofen elektrotlu süperkapasitör hazırlanmıştır. Enerji depolama yoğunluğunun artırılabilmesi için grafen benzeri bir malzeme olan borofene polimer veya metal oksit bir malzeme katkılanarak kompozit oluşturulduğunda borofen nanokompozit malzemenin elektrokimyasal performansının artacağı, dolayısıyla elektrotun spesifik kapasitansının ve süperkapasitörün enerji yoğunluğunun artacağı literatürdeki grafen esaslı çalışmalardan bilinmektedir. Literatürde, borofen "nanokompozit" elektrotlu süperkapasitöre ilişkin teorik ve deneysel olarak herhangi bir çalışmaya rastlanmamıştır. Süperkapasitörlerde, yüksek elektrokimyasal performansın elde edilebilmesi için borofen nanokompozit elektrotlu süperkapasitörlerin üretilmesi gerekmektedir. Literatürdeki bu eksiklikler oldukça dikkat çekmektedir. Mevcut uygulamalar, bu problemler ve olumsuzlukların çözümünde yetersiz kalmakta olup, teknik alanda bir geliştirme ve yenilik yapma gerekliliği vardır.

BÖLÜM 2. LİTERATÜR BİLGİSİ

Bu bölümde, enerji depolama, süperkapasitör, iletken polimerler, metal oksitler, borofen ve nanoparçacıklarla ilgili bilgiler yer verilmiştir.

2.1. Enerji Depolama

Günümüzde artan teknolojik gelişmeler ve nufus yoğunluğu nedeniyle rezervi kısıtlı kaynaklar olan fosil yakıtlar enerji üretimi ve tüketimi dengesinin sağlanmasında yetersiz kalmaktadır. Özellikle fosil yakıt kaynaklarının kısıtlı rezervleri, sera gazı üretimini arttırması gibi sebeplerden dolayı yenilebilir kaynaklardan enerji eldesi ve ihtiyaçlara yönelik uygun sistemlerin geliştirilerek depolanması gerekliliği doğmaktadır.

Enerji depolayarak hem enerjinin kullanıldığı alanlarda oluşan atık enerjiyi depolama, hem de sadece bellirli zamanlarda enerji sağlayabilen güneş, rüzgar, dalga enerjisi gibi yenilenebilir enerji kaynaklarının enerjilerinin depolayarak, enerji temininin zamanı ile talebi arasındaki dengenin sağlanması amaçlanmaktadır.

Aynı zamanda enerji depolama, enerji üretimi için kullanılan konvensiyonel yakıtların tüketimlerinin azaltılmasında da rol oynamaktadır. Daha az fosil yakıt tüketildiğinde sera gazı salımı azalacak ve hava kirliliğinin insanlara sağlığına etkisinin önüne geçilmesinde büyük bir adım atılacaktır.

Ülkemiz ekonomisi konvensiyonel yakıtları dışarıdan ithal ettiği ve yenilebilir enerji kaynakları bakımından da zengin olduğu için yenilebilir enerji kaynaklarından elde edilen enerjinin depolanması ülkemizin enerji taasurufu için ciddi oranlarda katkı sağlayacaktır (Çalışkan, 2017).

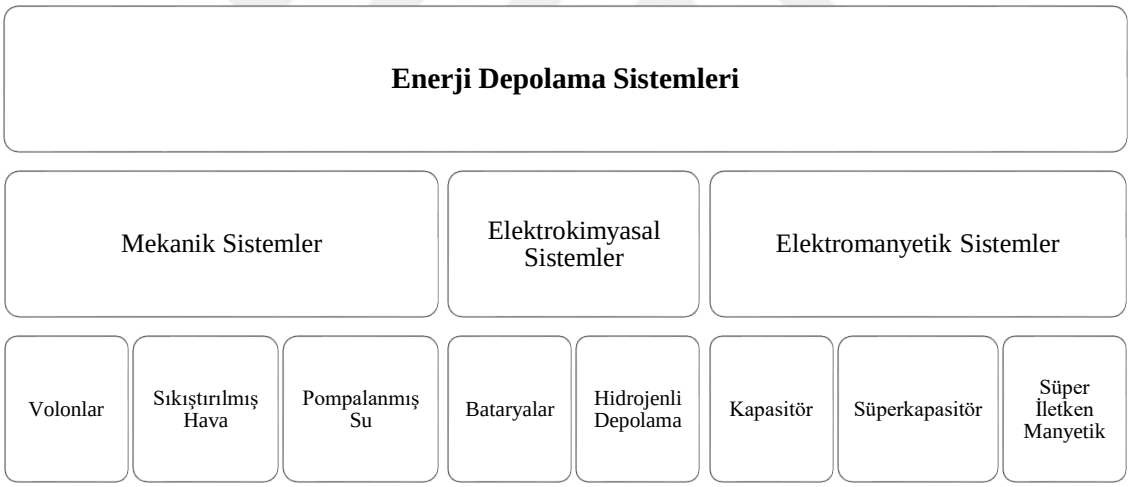
Günümüzde enerji depolama sistemleri olarak piller, kapasitörler, süperkapasitörler ve güneş pilleri karşımıza çıkmaktadır. Bu sistemlerle, kimyasal enerji elektrokimyasal reaksiyonlar ile elektrik enerjisine dönüştürülmesi sağlanmaktadır. Enerji ve güç yoğunlukları bu sistemlerin performanslarının ölçümlenmesinde iki önemli parametredir. Enerji yoğunluğu bir sistemin ne kadar enerji depolayabileceği, güç

yoğunluğu ise sistemde depolanan enerjinin ne kadarlık bir süre içerisinde aktarılabileceğini gösteren parametrelerdir (Arslan, 2012).

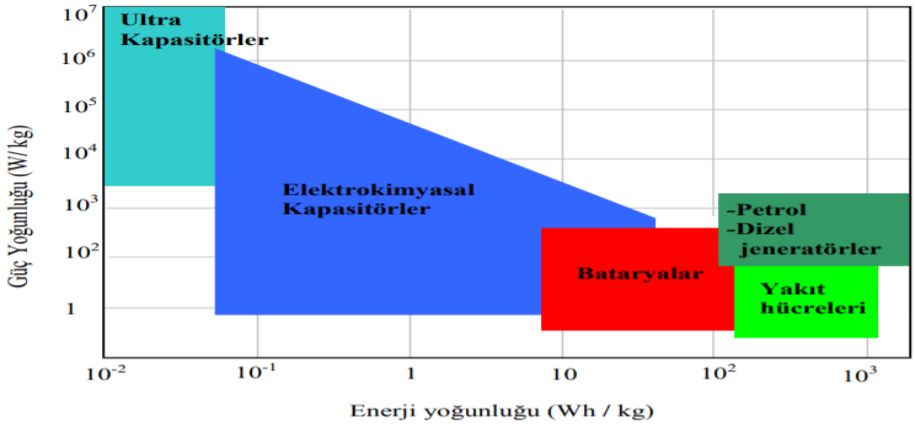
Bir enerji depolama tesisi depolama ortamı, güç dönüşüm sistemi ve sistem dengesini içermektedir (Özbakış, 2019).

Bir enerji depolama sisteminde aranan özellikler kendiliğinden boşalmanın olmaması, yüksek depolama kapasitesi, yüksek şarj/deşarj verimliliği ve kapasite kayıplarının az olması, uzun ömürlülük, ekonomik, enerji yoğunluğun fazla olması (kWh/kg veya kWh/litre) (Çalışkan, 2017).

Şekil 2.1. enerji sistemlerinin sınıflandırılması ve Şekil 2.2. ise Ragone Grafiği olarak adlanrılıp olup, enerji sistemlerinin enerji ve güç yoğunluğu karşılaştırmasını vermektedir. Şekil 2.2.'de de görüldüğü gibi süperkapasitörler yüksek güç yoğunluğuna sahip olmakla birlikte bataryalara göre düşük bir enerji yoğunluğuna sahiptir.



Şekil 2. 1. Enerji sistemlerinin sınıflandırılması (Çalışkan, 2017).



Şekil 2. 2. Ragone Grafiği (Arslan, 2012).

2.2. Süperkapasitör

Süperkapasitör enerji depolama sistemleri, süperkapasitörler, elektrokimyasal çift katmanlı kapasitörler ya da ultrakapasitörler olarak bilinir. Orta düzey spesifik enerjinin hızlı şarjlı enerji depolama aygıtlarını oluşturmak için piller ve kapasitörler arasındaki boşluğu doldurmak için tasarlanmış olup enerji depolama ve dönüştürmeki önemli cihazlardır. Elektrikli araçlarda, kesintisiz güç kaynaklarında (UPS), bilgisayar sistemlerinde kullanılmaktadır.

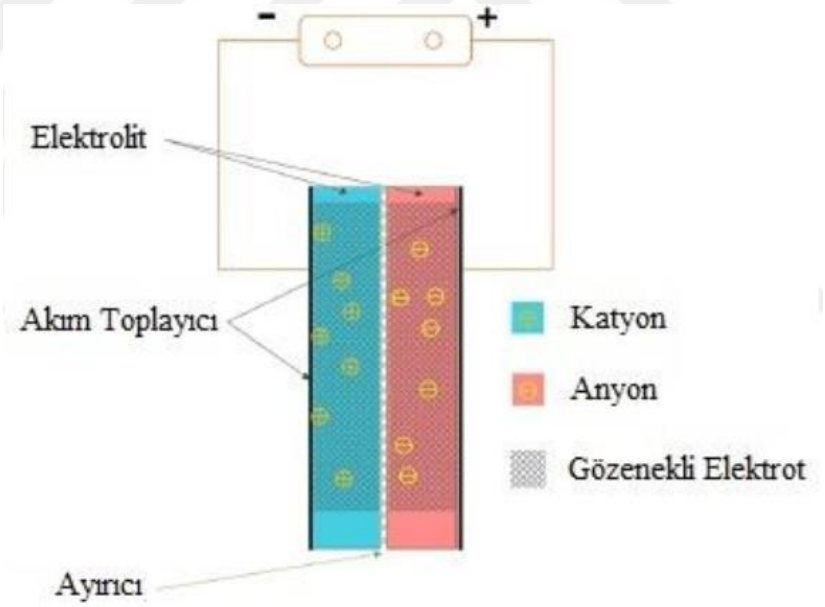
Bataryaların çalışma prensibi incelendiğinde, elektrokimyasal reaksiyonların gerçekleşmesiyle kimyasal enerjinin elektrik enerjisine dönüşmesi görülmektedir. Elektrokimyasal reaksiyonlar sonucu yer değiştiren iyonlar yüklü yığın katı redoks malzemeleri barındırırlar. Bu malzemelerin yüksek redoks parça yoğunlukları pillere enerji yoğunluğu kazandırmaktadır. Süperkapasitörler, elektrot/elektrolit ara yüzünde iyonların elektrostatik emilimiyle yükü depolar. Tablo 2.1. bataryalar ve kapasitörler arasındaki farkları özetlemektedir.

Yüksek kapasitansa sahip olmaları nedeniyle alışılagelmiş kondansatörden farklıdır. Kondansatörler elektrokimyasal reaksiyonun tersine statik yük ile enerjiyi depolamaktadır, sistemin şarj olması için anot ve katot plakalarına voltaj farkı uygulamak gereklidir (Özbakış, 2019).

Tablo 2. 1. Süperkapasitörlerin bataryalar ile karşılaştırılması (Yıldırım, 2017)

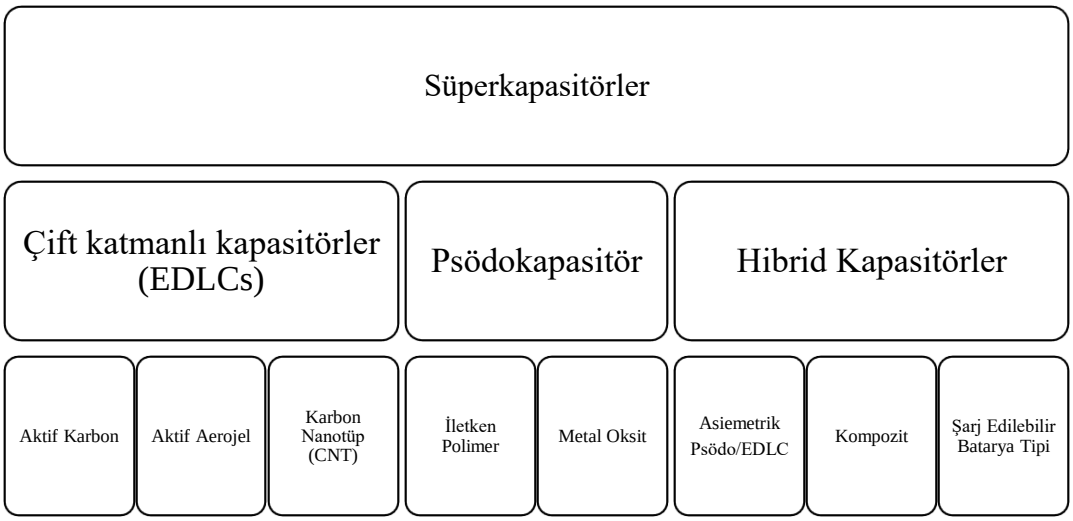
	Süperkapasitör	Batarya
Spesifik gücü (W/kg)	≈1000	50-200
Enerji Yoğunluğu (Wh/kg)	1-10	10-100
Şarj Süresi (s)	0.3-30	1-5
Deşarj Süresi (s)	0.3-30	0.3-30
Şarj-Deşarj Verimliliği	0.85-0.98	0.7-0.85
Döngü Sayısı	>100 000	500-2000

Süperkapasitörler, kısa sürede büyük miktardaki enerjinin şarj veya deşarj gerektiren sistemlerde kullanılmaktadır. En büyük avantajı ise uzun ömürlü olmalarıdır. Şarj/deşarj döngüsü esnasında elektrotlarda herhangi bir kimyasal dönüşüm olmadığı için çevrim döngüleri binlerle ifade edilmektedir. Şematik gösterimi Şekil 2.3.'de gösterilmetedir. Kapasitör gibi yalıtkanla bir membran ile ayrılmış ve elektrolite daldırılmış iki gözenekli elektrottan oluşmaktadır (Arslan, 2012).



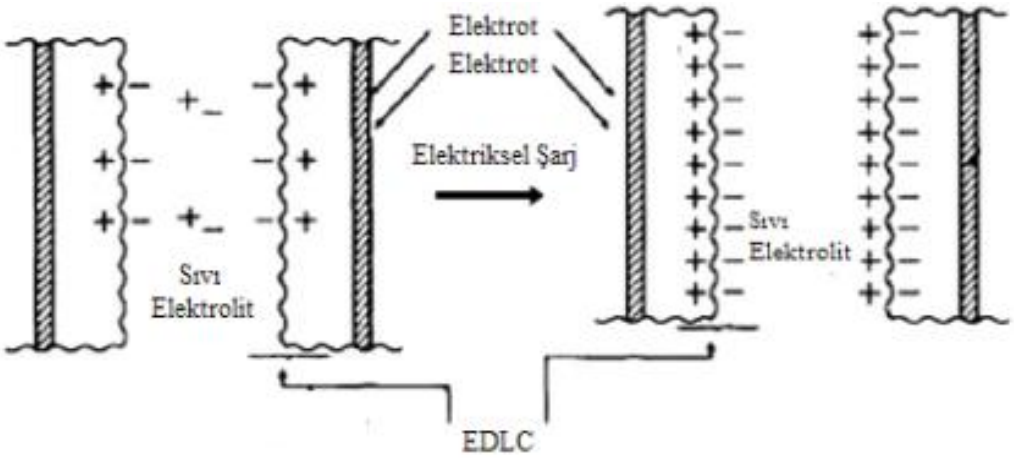
Şekil 2. 3. Süperkapasitörün şematik gösterimi (Arslan, 2012)

Şekil 2.4. gösterildiği üzere süperkapasitör yük depolama özelliklerine göre üç grupta incelenmektedir.



Şekil 2. 4. Süperkapasitör tiplerinin aile ağacı (Wikipedia, 2020).

1. Çift katmanlı kapasitörler (EDLCs): Elektrot malzesi olarak, yüksek yüzey alanı ve gelişmiş gözenek yapıslı malzemeler kullanılmaktadır. İki adet iletken elektrot, elektrolit ve bir ayırıcı tabakadan oluşmaktadır. Çalışma prensibi, iletken elektrotlar ve elektrolit arasındaki temas yüzeyinde elektronik ve elektrolitik yüklerin ayrılması yük depolamanın temelini oluşturmaktadır. Şekil 2.5.'de şematik EDLC'lerin yük depolama prensipleri gösterilmektedir (Biber, 2019).



Şekil 2. 5. Çift katmanlı kapasitörlerin yük depolama prensibi (Arslan, 2012).

2. Psödokapasitör: Elektrot ve elektrolit arasındaki elektron transferi yardımıyla elektrik enerjisini depolamaktadır. Bu kapasitörlerde redox

reaksiyonları çok fazla olduğu için EDLC'lere göre kapasitans değerleri daha yüksektir.

3. Hibrid kapasitörler: İki farklı türde elektrot kullanılarak oluşturulan ve aynı hücre içerisinde asimetrik elektrotlar kullanarak, psödokapasitörler ile EDLCs'i birarada bulunduran yapılardır. Elektrotlar gerilime maruz bırakıldığında, negatif yüklü iyonlar pozitif elektrot tarafına doğru akar ve böylece yükseltgenme gerçekleşir. Serbest kalan elektronlar, katottan anoda geçer ve anot, pozitif yüklü iyonları çeker (Arslan, 2012).

2.2.1. Süperkapasitörlerde Kullanılan Elektrotlar, Elektrolitler, Separatörler ve Akım Toplayıcılar

Bir süperkapasitörün kapasitansı ve depolama gücü kullanılan elektrot ile doğrudan ilişkilidir. Bundan dolayı elektrot malzemelerinin bazı özelliklere sahip olması istenmektedir. Bunlar aşağıdaki gibi sıralanmaktadır.

1. Elektrokimyasal aktif yüzey alanı
2. Uygun morfolojik yapı
3. İyi yüzey ıslanabilirliği
4. Yüksek elektriksel iletkenlik ve
5. Uzun döngü kararlılığı (Arslan, 2012).

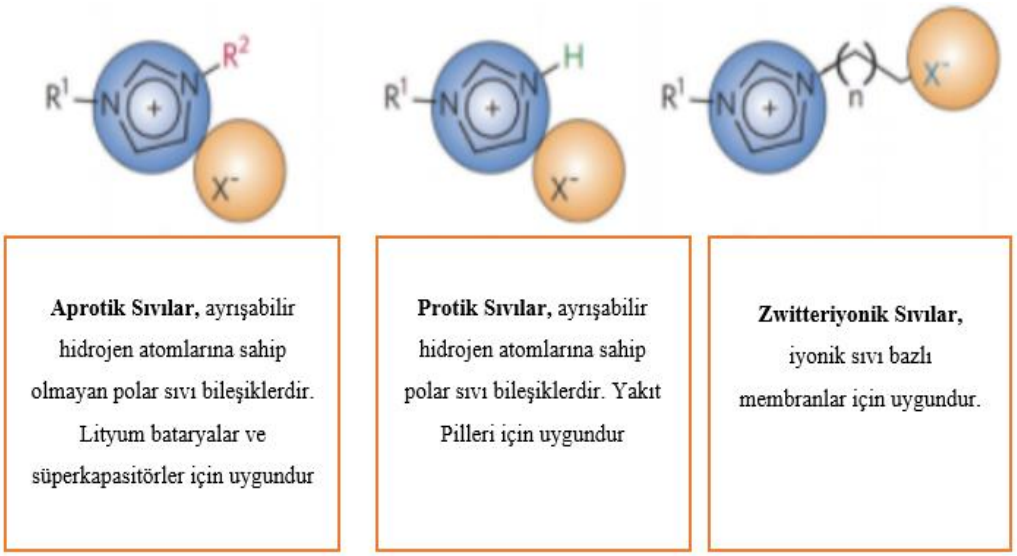
Süperkapasitörlerin performansı tamamen elektrot malzemelerinin performansına bağlıdır. Süperkapasitörlerin elektrot malzemeleri esas olarak iki kategoriye ayrılmaktadır.

Bunlardan biri elektrikli çift katman özellikli karbon esaslı malzemelerdir. Malzemeler genellikle grafen, karbon nanotüpler, gözenekli karbon, karbon köpük, aktif karbon, karbon fiber ve benzerlerini içerir. Spesifik kapasitansları, 30-200 Fg^{-1} arasında değişmekte olup, esas olarak elektrot malzemesinin spesifik yüzey alanı tarafından belirlenir.Bu malzemeler genellikle istikrarlı bir uzun vadeli çevrim performansı da sergilemektedir.

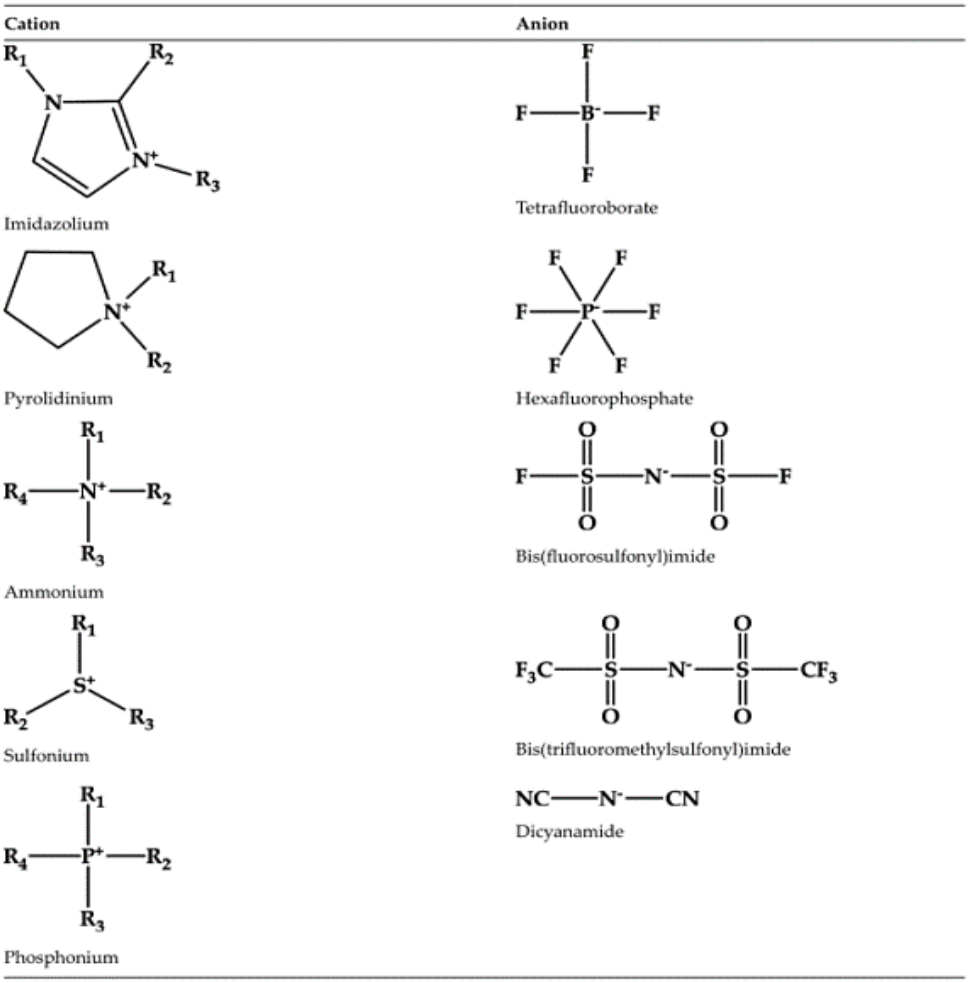
Diğer kategoridekilerin ise elektrot malzemeleri redoks reaksiyonu ile elektron transferi ve yük depolamayı sağlayan psödokapasitif özelliğe sahip olup malzemeler iletken polimerler, metal oksitler, hidroksitler, nitrürler, sülfitler ve benzerlerini içerir. Bu psödokapasitif malzemelerden polianilin (PANI), düşük maliyetli, kolay sentez ve yüksek iletkenlik avantajlarına sahip bir tür yüksek psödokapasitans malzemesidir (Hong, ve diğerleri, 2019).

Süperkapasitörlerin elektrolitleri ise 3'ye ayrılmaktadır. Bunlar:

1. Sülfürik asit (H_2SO_4), potasyum hidroksit (KOH) ve potasyum klorür (KCl) gibi kolay taşınabilirlik, düşük iyonik direnç özelliklerini taşıyan, ulaşılabilirlik ve ekonomik açıdan araştırmacılara kolaylık sulu elektrolitlerdir.
2. Organik Elektrolitler: Geniş voltaj aralığında çalışabildiklerinden dolayı, asetonitril ve propilen karbonat (PC) en çok kullanılan organik elektrotlardır. Voltaj aralıkları 0 ile 2.7 volt aralığındadır. Asetonitril PC'nin iyonik direncinin üçte birine sahiptir ancak toksisitesi ve yanıcılığı incelendiğin de ise güvenlik problemi mevcuttur. Ayrıca organik elektrolitler, karbon nanotüplerin yüzeyini bloke ettiği için kapasitansı ve döngüsel stabiliteyi azaltmaktadır.
3. İyonik Sıvılar (IL): 0-3.5 volt ile en geniş voltaj aralığına sahip olan iyonik sıvılar, zehirsizdir, yanmazlar ve termal veya kimyasal dengesizlikleri yoktur. 300^0C'ye kadar buharlaşmadan ısıtılabilmektedirler (Çalışkan, 2017). Şekil 2.6'da temel iyonik sıvıların yapısı görülmektedir. Şekil 2.7. ise süperkapasitörlerde kullanılan IL'leri göstermektedir. Süprekapasitörlerde imidazol tuzlar yüksek iletkenlikten dolayı en sık kullanılan yapılardır. Pirrolidiyum tuzları ise geniş aralıkta elektromekanik stabiliteye sahiptir.



Şekil 2. 6. Temel iyonik sıvılar (Liudvinavicius, Books Google, 2018)



Şekil 2. 7. Süperkapasitörlerde kullanılan iyonik sıvıların katyon ve anyonları (Liudvinavicius, Books Google, 2018)

Süperkapasitörlerde kullanılan separatörleri incelediğimiz de, separatör seçiminin önemli olduğunu görmekteyiz. Uygun olmayan bir separatör seçildiğinde sisteme ek direnç kazandırabilmekte ve hatta kısa devre yapmasına neden olabilmektedir.

Akım toplayacılar da en çok tercih edilenler alüminyum, çelik ve demir olmaktadır. Yapılan araştırmalarda aktif kütleleri akım toplayıcılara doğrudan kaplamak, aktif katmanlar ve akım toplayıcılar arasındaki ara yüzey direncini en aza indirgeyerek performansı güçlendiren sağlam moleküler sağlanabileceği görülmüştür (Çalışkan, 2017).

2.3. İletken Polimerler

Monomerler, birbirine kovalent bağlar ile bağlanarak büyük yapılalar oluşturabilen yapılardır. Polimer, Yunanca çok anlamına gelen poly ve parça anlamına gelen meros kelimelerinden türetilmiştir. Polimerler hızlı bulunabilme, hafif, kolay işlenebilir ve ekonomik olarak ulaşabilir olmalarından dolayı, birçok sektörde kullanılmaktadırlar. Günümüzde bu özelliklerinden dolayı enerji depolama sistemlerinde ve biyosensör uygulamalarında da kullanılmaktadır.

Polimerler, değişik yöntemlerle sentezlenebilmektedir. Bu yöntemler basamaklı polimerizasyon da denilen kondenzasyon ve katılma polimerizasyonlarıdır. Kondenzasyon, Diels-Alder, Micheal ve Friedel-Crafts katılmaları basamaklı polimerizasyon oluşumunda görülmektedir. En popüler kullanımı kondenzasyon tepkimeleridir. Bu tepkimelere kapılan molekül yapılarında görülen fonksiyonel gruplar; –OH, -COOH, -NH_2'dir. Bu fonksiyonel gruplara sahip yapılar, kondenzasyon tepkimeleri esnasında H_2O, HCl, NH_3 gibi daha küçük moleküller yapılara dönüşler. Kondenzasyon tepkimeleri sonucu oluşan polimerlerden bazıları: PET P(Elitentetralat), Poliester ve P(Hekzametilen adipamit) (Naylon 6-6, poliamit)'dir (Ekmen, 2015).

Tez kapsamında çalışılan polimer Polyanilin (PANI)'dir. PANI, hava ve nemin olduğu ortamda kararlılığı sebebiyle en çok tercih edilen polimerlerin başında gelmektedir. Elektriksel özelliklerinden dolayı şarjlı piller, diodlar ve transistörler gibi elektronik sistemlerde de kullanılabilmektedir. Bir aromatik ürün olan anilin, endüstriyel açıdan çok önemli olup, 330'ü aşkın kimyasal ürün ile ara ürün girdisidir. Özellikle boyar maddelerle, tarımda kullanılan ilaçların hammaddeleri anilinden üretilmektedir. Kimya endüstrisinde ekonomik olarakta kolay ulaşılabilir bir malzeme olan anilinin son dönemlerde elektrik iletkenliği olan PANI üretiminde kullanılmaktadır. PANI, şarj edilebilir piller, yakıt hücreleri gibi enerji depolama sistemlerinde de elektrik iletkenlikleri olmasından dolayı kullanılmaya başlanmıştır. PANI, sulu asitli çözeltilerde anilin yükseltgenmesiyle elde edilmektedir. Tablo 2.2.'de anilinin ve diğer bazı aromatiklerin pik yükseltgenme değerleri görülmektedir. Yükseltgenme basamaklarında yapısında lökomeraldin, emeraldin gibi katyonların bulunmasından dolayı elektriksel iletkenlik kazandığı düşünülmektedir.

Polimerler, elektrik iletkenliği düşük veya yalıtkan malzemelerdir ancak iletken polimerlerin yapılarındaki konjuge çift bağlar, onlara iletkenlik özelliği kazandırmaktadır (Perçin, 2002).

Tablo 2. 2. Bazı aromatiklerin yükseltgenme potansiyelleri (Ekmen, 2015)

Monomer	Yükseltgenme Potansiyeli (V) (SCE)
Pirol	1,20
Biripol	0,55
Terpirol	0,26
Tiyofen	2,07
Bitiyofen	1,31
Tertiyofen	1,05
Azulen	0,91
Piren	1,30
Karbazol	1,82
Anilin	0,71

Yüksek spesifik kapasitansları ile psödokapasitif davranışta bulunan polianilin (PANI), politiyofen ve polipirol süperkapasitörlerde elektrot adayı olarak kullanılmışlardır. Fakat bu iletkenpolimerler şarj-deşarj sürecinde polimer zincirinin tekrar eden daralma-genişleme durumu sebebiyle kısa çevrim süresine sahiptirler. PANI tez kapsamında araştırılmış olup, özellikleri aşağıdaki gibidir.

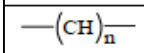
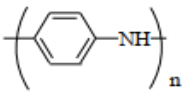
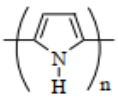
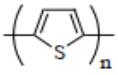
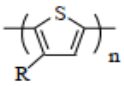
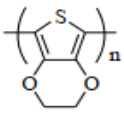
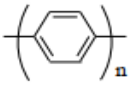
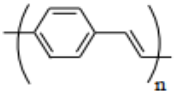
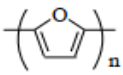
- Yüksek teorik kapasitansı
- Yüksek hidrojen oluşum aşırıgerilimi
- geniş çalışma aralığı potansiyelidir

olarak sıralanabilir.

İletken polimerlerin kullanım alanları çok geniş olmaktadır. Bu alanların başında enerji depolama cihazları olan yakıt hücreleri, süperkapasitörler, güneş pilleri gelmekte olup, biyomedikal mühendisliğinde ve sensör uygulamalarında kullanılmaktadırlar (Banerjee, Dutta, Kader, & Nayak, 2019).

Şekil 2.8.'de başlıca iletken polimerlerin yapısı görülmektedir. Polimerlerin iletkenliklerini arttırmak amacıyla katkılama (doping) işlemi de yapılması önerilmektedir. Doping işleminde polimerin iletkenlik sağlaması için elektronlar verilir

ya da elektronlar alınarak polimerin yapısında boşlukların oluşması sağlanarak, zincir boyunca elektronların bu boşluklardaki hareketleriyle elektriksel iletkenlikleri arttırılmaktadır (Ekmen, 2015). Yükseltgenmeye karşılık olmak üzere p-tipi katkılama, indirgenmeye karşılık olmak üzere n-tipi katkılama olarak isimlendirilir. Tablo 2.3.'de katkılama malzemeleri görülmektedir.

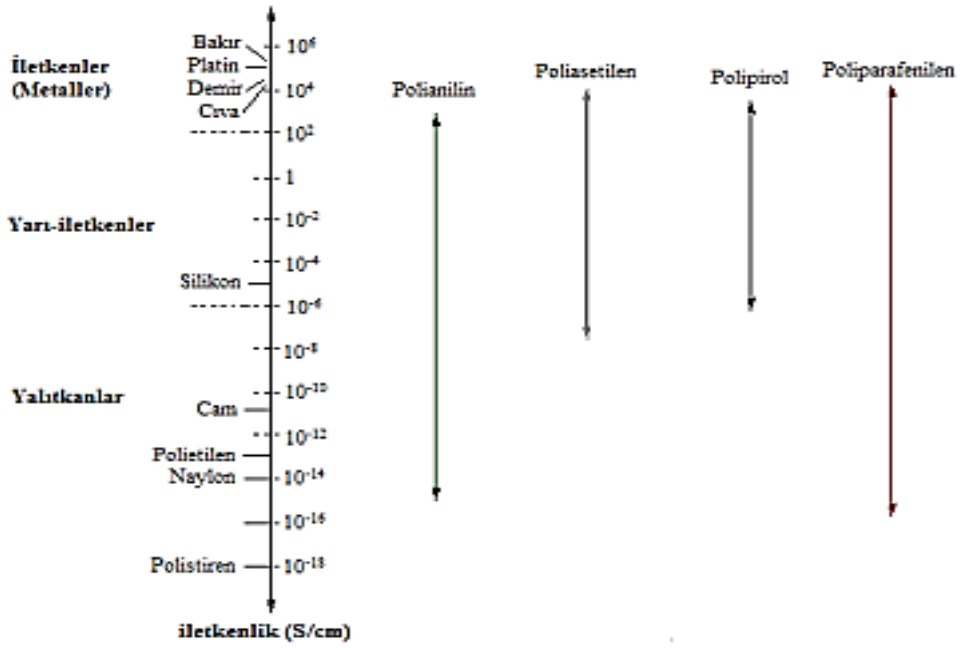
Polimerlerin Yapısı	Polimerlerin İsmi
	Poliasetilen
	Polianilin
	Polipirol
	Politiyofen
	Poli(3-alkiltiyofen)
	Poli(3,4-etilendioksitiyofen)
	Polifenilen
	Polifenilenvinilen
	Polifuran

Şekil 2. 8. Başlıca iletken polimerlerin yapısı (Ekmen, 2015).

Tablo 2. 3. Bazı doping maddeleri (Ekmen, 2015)

Anyonik	**Katyonik**
Klorür (Cl^-)	Proton (H_3O^+)
Perklorat (ClO_4^-)	Sodyum (Na^+)
Tetrafloroborat (BF_4^-)	
p-toluen sülfonat ($CH_3^-C_6H_5^-SO_3^-$)	
Triflorometan sülfonat ($CF_3SO_3^-$)	
Hegzaflorofosfat (PF_6^-)	
Polistiren sülfonat ($(-CH_2CH(C_6H_4SO_3)^-)_n^{n-}$)	

Şekil 2.9.'da görüleceği üzere iletken polimelerin iletkenlikleri geniş bir aralıktadır. İletken polimerler, iletken özelliklere sahip metallere göre daha kolay işlenebilmekte olup, korozyona uğrama gibi bir problemleri de bulunmamaktadır (Ekmen, 2015).



Şekil 2. 9. Polimerlerin elektriksel iletkenliklerinin karşılaştırılması (Ekmen, 2015).

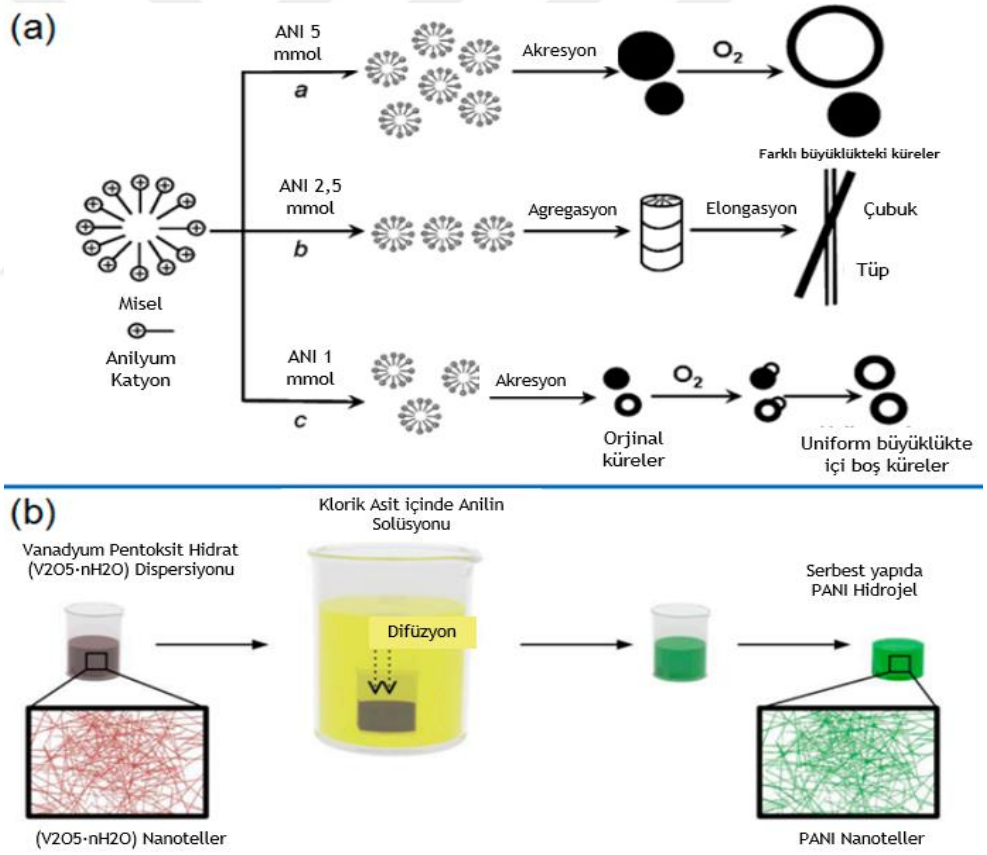
Psödokapasitif malzemelerden polianilin (PANI), düşük maliyetli, kolay sentez ve yüksek iletkenlik avantajlarına sahip bir tür yüksek psödokapasitans malzemesidir ve yapılan çalışmalarda PANI eldesi için 6 farklı sentez metodundan söz edilmektedir (Hong, ve diğerleri, 2019).

Kimyasal Oksidatif Yöntem: Amonyum persülfat (APS), H_2O_2 ve bazı metal oksitler (Vanadyum pentoksit (V_20_5), ..vb.) de sentez için kullanılmıştır. Sentez esnasında anilin ve amonyum persülfat (APS) asidik solüsyonu hızla veya damlatma yöntemi ile su banyosunda ya da oda sıcaklığında karıştırılmaktadır. Polimerizasyon reaksiyonu sırasında, doping işlemi ve oksidasyon süreci aynı anda gerçekleşmektedir.

PANI'nin elektron iletkenliğini sağlayan protonik asit ile katkılanmasını sağlamak için asidik koşul gereklidir. H_2SO_4, HCl, $HClO_4$, ve p-toluensülfonik asidin (PTSA) ile

yapılan araştırmalarda, H_2SO_4'ün 727 F/g'lik özgük kapasitans ile kompozitler arasında en iyi sonucu verdiği görülmüştür.

Bir diğer önemli parametre olan reaksiyon sıcaklığı üzerinde yapılan araştırmalarda polimerizayon sıcaklığı ya oda sıcaklığında ya da 0^0C soğuk-su banyosunda geleneksel yöntemle gerçekleştirilmektedir. Ancak, Yang ve arkadaşları -20^0C ve oda sıcaklığı 30^0C'de PANI sentezlemek için iki aşamalı bir yöntem bildirmiştir. Bu özel yöntemle, dikenler ve birbirine bağlı nanoteller içeren mercan benzeri bir yapıda PANI sentezlenebileceğini bildirmiştir. Bu optimize edilmiş PANI, 1A/g'de 689 Fg^{-1}'lık yüksek spesifik kapasitans ile geleneksel yöntem kullanılarak hazırlanan kompozite göre daha üstün bir elektrokimyasal performans sağladığı görülmüştür.



Şekil 2. 10. (a) Farklı morfolojilere sahip PANI parçacıklarının sentezlenmesi **(b)** $2O_5$ nanotelleri kullanarak PANI hidrojelinin hazırlanması (Hong, ve diğerleri, 2019).

Şekil 2.10.'da Anilin / APS'nin birleşim oranını asit türleri, reaksiyon sıcaklık / zaman ve yüzey aktif maddeleri değiştirerek, nanokonlar, nanoteller, nanofiberler, nanocoraller, nanotüpler ve nanorodlar gibi çeşitli PANI nanoyapıları elde edilebieceği literatürde bahsedilmektedir (Hong, ve diğerleri, 2019).

Sürfaktan ile Yüzey Gerilimini Azaltılması: PANI'nin, sentez sürecinde, morfolojisini ve boyutunu kontrol etmek için genellikle çeşitli sert (polistiren (PS) mikro küreler, polimetil metakrilat (PMMA) partikülleri ve silika küreler) ve yumuşak yüzey aktif maddeler kullanılmaktadır.

PS küreleri kullanılarak, kestane benzeri içi boş PANI mikro küreleri sentezlenmektedir. PANI'nin dağılımını ve spesifik yüzey alanını artırarak PANI ve kompozitlerinin elektrokimyasal performansını iyileştirmek için çeşitli sert şablonlara ihtiyaç duyulmakta olduğu görülmektedir.

Wang ve arkadaşları yaptıkları çalışmada, sülfonatlı polistiren mikroküreleredayalı PANI mikroküreler, süperkapasitör elektrotu olarak 10 mV/s'de 435 F/g'lik spesifik kapasitans sergilemişlerdir.

Luo ve arkadaşları ise, negatif yüklü sülfonatlı PS kürelerinin şablonuna dayalı olarak, pozitif yüklü PANI'nin ilk olarak PS küreleri sarıldığı bir katman katman (LBL) montaj yöntemi ile indirgenmiş grafen oksit (rGO) -PANI içi boş küre (HS) hazırladılar. Süperkapasitör elektrotları olarak, rGO-PANI içi boş kürelerin spesifik kapasitansı, rGO-PANI'nin (251 F/g) yığılmış LBL filminden çok daha yüksek olan 4 A/g'de F/g'e ulaşmıştır.

Polistiren (PS) kürelerine benzer şekilde, PMMA koloidal partiküller, GO nano yapraklarının partikül yüzeyinde kendi kendine birleşmesini sağlamak için şablon olarak kullanıldı. PANI büyüdükten ve PMMA şablonlarını kaldırdıktan sonra, grafen ve PANI hibritinden (3D-HBGP) oluşan 3D içi boş toplar elde edildi. 3D-HBGP elektrotunun, üç elektrotlu bir sistemde 1 A/g'de 331 F/g'lik yüksek bir spesifik kapasitansa sahip olduğu görülmüştür. Ayrıca, esnek bir süperkapasitör içine monte edildiğinde, 3D-HBGP kompoziti bükülme durumunda 182 F/g'lik bir kapasitans sağlamıştır.

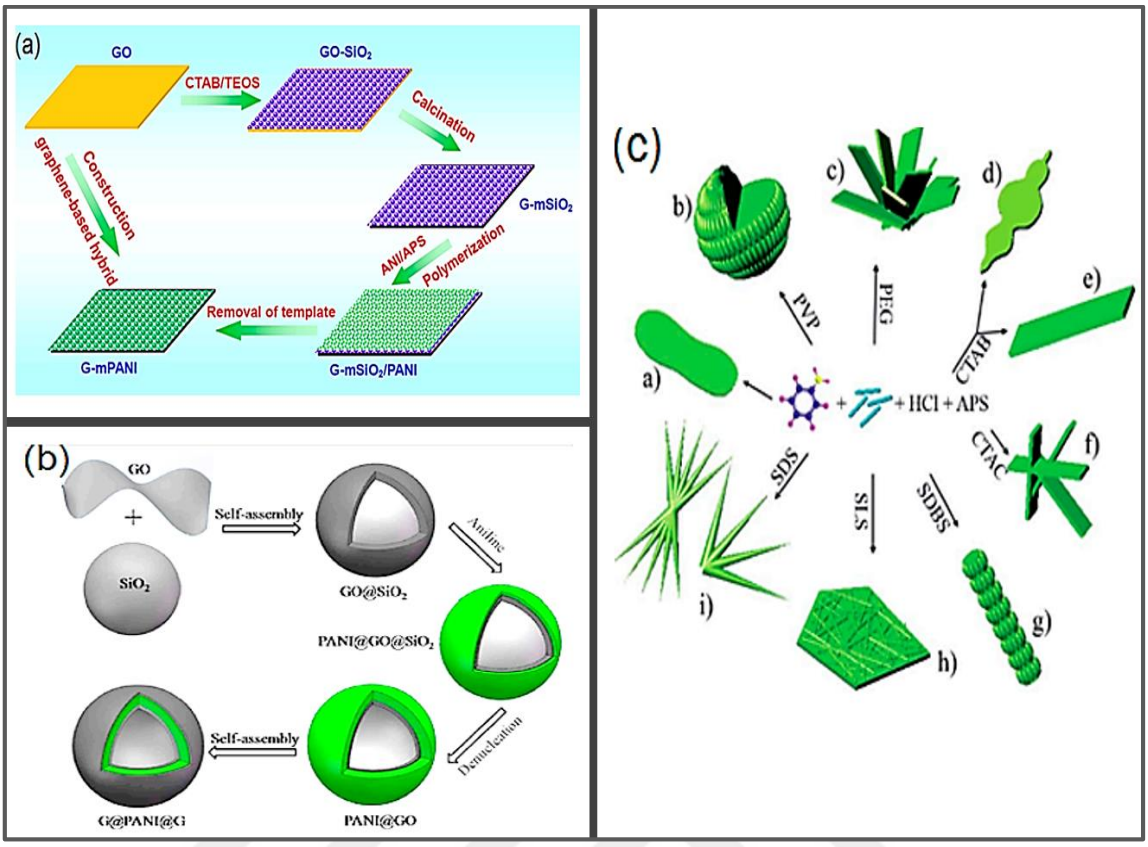
Polimer mikroküreleri yanı sıra, pozitif yüklü SiO_2 küreleri, negatif yüklü GO'nun elektrostatik adsorbe edilmesi için sert şablonlar olarak kullanılmıştır ve ardından GO@SiO_2 yüzeyinde PANI oluşturulmuştur. İçi boş PANI@GO küreleri SiO_2 aşındırıldıktan sonra elde edilmiştir. Son olarak, G@PANI@G içi boş küreler tekrar tekrar sarıldıktan ve küçültme sürecinden sonra hazırlanmıştır (Şekil 2.11.b). İçi boş kompozit elektrot, 0.5 A/g'de 682,75 F/g'lik yüksek bir kapasitans ve iyi bir döngü stabilitesi (10.000 döngüden sonra % 87,6) sergilemiştir.

Başka bir çalışmada Fan ve arkadaşları, şablon olarak grafen-mezogözenekli silikayı (G-mSiO_2) sentezledi, ardından şablonlar üzerinde PANI'yi yerinde polimerize etti. Hidroflorik asit içinde durulanarak m-SiO_2 uzaklaştırıldıktan sonra mezogözenekli G-mPANI kompoziti grafen iletken ağ ile elde etmişlerdir (Şekil 2.11.a). Kompozit elektrotun 749 F/g (0.5 A/g) özel bir kapasitansa sahip olduğunu belirtmişlerdir.

Küresel şablonların yanı sıra, Tabar ve arkadaşları, elektrospun poliakrilonitril (PAN) nanofiber şablonu kullanarak içi boş PANI elyafları (PANI-HF) hazırladı. PANI'nin elektrokimyasal performansını iyileştirmek adına PANI-HF, rGO tabakaları ile birleştirmiş olup, Hazırlanan hibrit kompozit 425 F/g'lik spesifik kapasitansa sahip olan PANI-HF'den çok daha yüksek olan 449 F/g'lik spesifik bir kapasitans sağlamıştır. Bu hibrit yapının 2000 döngüden sonra %84'lük kapasitans sergilediği görülmüştür.

Farklı yüzey aktif maddeler kullanarak Ma ve arkadaşları, düşük konsantrasyonlu bir HCl çözeltisinde küreler, bulut benzeri ve eşkenar dörtgen plakalar, sütunlar, katmanlı çiçekler, bloklar ve dendritler dahil olmak üzere çeşitli PANI nanoyapılarını sentezlemiştir (Şekil 2.11.c).

PANI'nin çok boyutlu (MD) nanoyapıları, kendi kendine montaj süreçleri ve yumuşak şablonların sinerjik etkileşimi altında oluşturulmuştur ve PANI nanoyapıları, süperkapasitörün elektrokimyasal performansı üzerinde önemli bir etkiye sahip olduğu görülmüştür. Bu MD nanoyapıları arasında, katmanlı çiçek benzeri PANI, 1.0 A/g'de 272 F/g ile en yüksek spesifik kapasitansı gösterdiği çalışmalarda görülmüştür.



Şekil 2. 11. (a) SiO2 şablonu kullanılarak G-mPANI hibrit materyalinin hazırlanması, **(b)** Sandviçli G@PANI @G içi boş kürenin hazırlanması, **(c)** Farklı yüzey aktif maddeler kullanılarak farklı PANI nanoyapılarının sentezi (Hong, ve diğerleri, 2019).

Kısa zincirli yüzey aktif cisimlerinin yanı sıra, işlevselleştirilmiş PANI hazırlamak için polivinil alkol (PVA) ve polietilen glikol (PEG) dahil olmak üzere bazı esnek polimerler benimsenmiştir. Yumuşak hidrofilik polimer ve sert iletken polimer kombinasyonunu elde etmek için Li ve arkadaşları PANI supramolekül hidrojelleri, supramoleküler çapraz bağlama stratejisi ile sentezlemiştir. PVA ve PANI rijit polimer olarak işlev gören PVA ve PVA ve PANI'nin boronik asit grupları ile çapraz bağlanmasıyla PANI-PVA hidrojel (PPH) hazırlanmış olup, esnek bir katı hal süperkapasitöründe mükemmel elektrokimyasal performansın yanı sıra çok iyi mekanik dayanıklılık gösterdiği belirtilmiştir. Çalışmalar esnasınada, PANI'nın akışkanlığını, oada sıcaklığında, ayarlamak adına, protonik asit (NPES) içeren uzun zincirli bir polietilen glikol parçası kullanılmış olup, NPES'in PANI'ye doping oranını değiştirimesiyla kendinden süspansiyonlu PANI'nin akışkanlığının kolayca kontrol

altında tutulabildiği görülmüştür. Ayrıca, kendi kendine süspansiyon haline gelen PANI su, kloroform, aseton ve N-metilpirrolidinon (NMP) içinde çözülebilir olduğunu ve bu nedenle, yumuşak şablonlar esas olarak PANI'nin mikro yapılarını ve esneklik veya sertlik özelliğini ayarlamak için kullanılabileceğini de göstermiştir.

Elektrokimyasal Oksidatif Yöntemi: Elektrokimyasal oksidatif işlemde, asidik bir anilin çözeltisi içinde bir referans elektrot, bir karşı elektrot ve bir çalışma elektrotu olarak üç elektrot gereklidir. Çalışan elektrot üzerinde anilinin elektrokimyasal polimerizasyonunu sağlamak için yaygın olarak kullanılan yöntem sabit potansiyel veya akım yöntemidir. Bu yöntem elektrot yüzeyinde PANI tozu veya esnek film elde edilmesine olanak sağlamaktadır.

Bu alanda Li ve arkadaşları, Altın (Au)/polikarbonat (PC) membranı, esnek özellikliğe sahip, şablon olarak benimsedi ve bir döngüsel voltametri yöntemi ile düzenli PANI nanotüp dizisi filmini elektrodepoze etti. Şablonun esnek özelliği sayesinde, hazırlanan PANI filmi, tamamen katı haldeki esnek süperkapasitörler için doğrudan kullanılabilir olduğu gösterilmiştir. Biriktirme döngüsü sayılarını değiştirerek, maksimum alan kapasitansı 10 mV/s'de 237,5 mF/cm^2'ye ulaşmıştır. Diğer bir çalışmada, farklı katkı maddeleriyle PANI filminin elektro-çökeltilmesi için bir Au elektrot kullanılmıştır ve PANI(H_2SO_4)-EB filminin elektrokimyasal performansı da ilgili katkı anyonlarında test edilmiştir. Oksalik asitte ($H_2C_2O_4$) biriktirilen PANI filmi, H_2SO_4, $HClO_4$, H_3PO_4, HNO_3, p-toluen sülfonik asit (PTSA) ve dodesil benzen sülfonik asit (DBSA) arasında en iyi elektrokimyasal performansı göstermiştir.

Metal veya ticari çalışma elektrotlarının yanı sıra, bazı bağımsız gözenekli iletken karbon bazlı malzemeler PANI biriktirmek için tasarlanabilir olduğunu göstermek için, Zhang ve arkadaşları önce mezo gözenekli ve mikro gözenekli yapıya sahip gözenekli tübüler karbon (PTC) hazırlamış ve bunu çalışan bir elektrot olarak nikel köpük üzerine kaplamıştır, ardından sabit bir potansiyelde PANI nanotelleri elektro depozisyon yapmıştır. Gözenekli PTC ve PANI nanotellerinin sinerjik etkisi için, PTC/PANI kompozit elektrodu 477.7 F/g (1 A/g) özel bir kapasitansa sahip olduğu görülmüştür. Bu elektrot 5000 döngüden sonra % 91'lik bir kapasitans sergilemiştir.

PANI'yi oluşturmak için tek aşamalı biriktirme yönteminin yanı sıra, iki aşamalı bir elektrokimyasal biriktirme yöntemi de bildirilmiştir. Örneğin, Shabani-Nooshabdi ve arkadaşları, grafen-PANI nanokompozitlerini iki aşamalı bir elektrodepozisyon yöntemi ile hazırlamıştır. İlk aşamada, GO'nun elektrokimyasal redüksiyonu ile camsı karbon elektrot (GCE) elektrot yüzeyinde rGO film oluşturulmuş, ardından PANI yüzeyine döngüsel voltametri yöntemi ile elektrodepozlanmıştır. Kompozit elektrot, 1M H_2SO_4'te 3.22 mA/cm^2'de maksimum 1084 F/g'lik bir maksimum spesifik kapasitans sağlayan iletken rGO ve yüksek düzeyde psödokapasiteye sahip PANI'nin sinerjik etkisini birleştirdi. Yu ve arkadaşlarının çalışmasında ise, rGO ve PANI, SSF / rGO / PANI hibrit elektrodu hazırlamak için esnek bir paslanmaz çelik (SSF) substratı üzerine ayrı ayrı bırakılmıştır. Katı hal süperkapasitörüne monte edildiğinde, hibrit elektrot, 1506.6 mF/cm'lik yüksek bir spesifik kapasitans ve kararlı bir döngü kararlılığı (5000 döngü için% 92) sağlamış olduğunu iletmiştir.

Arayüzey Polimerizasyonu: Anilin monomeri, karbon tetraklorür, kloroform, benzen ve toluen, vb. organik çözücü içinde çözülmesi oluşan çözelticinin ve aynı anda oksidan su veya asit çözeltisi içinde çözülmesiyle oluşan çözeltilerin reaktörde karışmayan davranış sergileyen bir organik / su arayüzü oluşur ve tüm polimerizasyon reaksiyonu organik çözücü / su arayüzünde gerçekleşir. PANI hidrofilik olduğundan üretilen PANI sulu faza yayılacaktır ve ara yüzdeki ürün konsantrasyonu kademeli olarak azacaktır bu da anilin monomerlerinin sürekli polimerizasyonunu sağlamaktadır. Reaksiyon tamamlandıktan sonra, koyu yeşil PANI, filtreleme, durulama ve kurutma yolu izlenerek elde edilebilir.

Souza ve arkadaşları, anilin ve grafenin benzende dağıldığı ve oksidanın suda çözündürüldüğü grafen / PANI hibrit film hazırlamak için tek kaplık bir reaksiyon geliştirdi. Anilin monomer polimerize edildikten sonra, polimerize PANI filmi, grafen / PANI kompozit film üretmek için su / benzen arayüzünde grafen ile kendi kendine birleşir. Bu film, çeşitli alt tabakalara aktarılabilir. Üç elektrotlu bir sistemde elektrot olarak kullanıldığında, grafen / PANI kompozit film, 267.2 Fcm^{-3}'lük spesifik bir kapasitans sergilemiştir. Ayrıca, esnek film, katı süperkapasitör cihazı hazırlamak için kullanılabilir olduğu iletilmiştir.

Kimyasal oksidatif ve elektrokimyasal oksidatif yöntemle karşılaştırıldığında, arayüzey polimerizasyonu kendi kendine birleştirme sürecini içermektedir. Organik çözücülerin kullanılması, çevresel problemler ve karmaşık işlemler gibi bazı dezavantajlara neden olabileceği yönünde görüşler de vardır.

Hidrotermal Reaksiyon: PANI ve grafen / PANI kompozitini hazırlamak için basit ve etkili bir yöntemdir. Feng ve arkadaşları GO, anilin ve APS süspansiyonunu 140^0C'de 12 saat boyunca hidrotermal olarak işleyerek grafen / PANI nanokompozitlerini sentezlemiştir. Hidrotermal işlemden önce, karışık süspansiyonun ultrasonik yöntemlerle, PANI'nin nanotellerden nanokonlara morfolojik değişimi için etkili bir şekilde indüklemiştir. Grafen / PANI nanokon kompozit ile karşılaştırıldığında, grafen / PANI nanotellerinin elektrodu daha yüksek bir spesifik kapasitans göstermiştir (724.6 F/g).

Başka bir çalışmada, katkı maddesi olarak kamfor sülfonik asit ve yumuşak şablon olarak dioktil sülfosüksinat sodyum tuzu kullanılarak, Guo ve arkadaşları 6 saat boyunca 130 ^{0}C'de hidrotermal reaksiyon yoluyla esnek 3D çapraz bağlı PANI hazırlamıştır. Balık ağı şeklindeki PANI elektrodu 0.5 A/g'de 601 F/g'lik spesifik bir kapasitans sergilemiştir.

Fiziksel Yüzey İşlemleri: PANI'yi sentezlemek için kimyasal yöntemlerin yanı sıra, fiziksel bir yöntemin de PANI'nin spesifik yüzey alanını artırarak elektrokimyasal performansını iyileştirdiği bildirilmiştir. Örneğin, Xu ve arkadaşları PANI nanofiberleri kloroform ($CHCl_3$) içinde ıslatıp, 24 saat karıştırılarak PANI (HSSA-PANI) hazırlamıştır. İşlem görmüş PANI'nin spesifik yüzey alanı ve gözenek hacmi, 33.6 m^2/g ve 0.2 cm^3 g-1 orijinal değerlerinden 817.3 m^2/g ve 0.6 cm^3/g'e yükselmiştir. Daha yüksek spesifik yüzey alanı ve gözenek yapısı nedeniyle, HSSA-PANI elektrodu, akım yoğunluğu 5.0'dan 30 A/g'e çıktığında % 90'lık bir kapasite tutma oranıyla mükemmel bir hız kapasitesi sergilediği iletilmiştir.

PANI'nin uygun sentez yönteminin seçilmesi ve kimyasal sentez ile yüzey işleminin kombinasyonunun dikkate alınmalıdır. Örneğin, grafen temelli PANI kompozit yapılmak istendiğinde, kimyasal oksidatif yöntem ve arayüzey polimerizasyonu, iyi dağılmış grafen süspansiyonu veya gözenekli grafen çerçeveler üzerinde PANI nanoyapılarının büyümesi için uygundur; elektrokimyasal biriktirme yöntemi ise esnek grafen film üzerinde PANI büyümesi için uygundur. Ek olarak, PANI'nin kloroform

içinde yüzey işlemi, PANI'nin spesifik yüzey alanını ve gözenek hacmini büyük ölçüde artırarak PANI'nin hız kapasitesini artırabilir. Bu nedenle, yüzey işlemenin PANI üzerindeki olumlu etkisi göz ardı edilmemelidir (Hong, ve diğerleri, 2019).

2.4. Borofen

Periyodik tablonun 3A grubunda bulunan, sembolü "B" simgesi olan Bor'un, atom numarası 5, atom ağırlığı 10.81, yoğunluğu 2.84 g/cm^3, ergime noktası 2.200 ^{o}C ve kaynama noktası 2.250 ^{o}C'dır. Siyah renkte olmakla birlikte metalle ametal arası yarı iletken özellik göstermektedir. Bor elementi 8B, 10B, 11B, 12B, 13B izotoplarından oluşmakta olu en kararlı izotopları 10B ve 11B'dir. Ülkemizde en çok 10B izotopu bulunmaktadır. Borun 10B izotopunun, çok yüksek termal nötron tutma özelliğinden dolayı nükleer malzemelerde ve nükleer santrallerde kullanılmaktadır. Bor, bileşiklerinde metal dışı bileşikler gibi davranır, ancak farklı olarak saf bor, karbon gibi elektrik iletkenidir. Bor, cam, seramik, temizleme sanayiilerinde, alev geçiktiricilerde, bitki besin kaynağı olarak tarım uygulamalarında, uzay ve havacılık endüstrisinde, çimento üretiminde ve enerji sektöründe karşımıza çıkmaktadır (Boren, Bor Elementi, 2020).

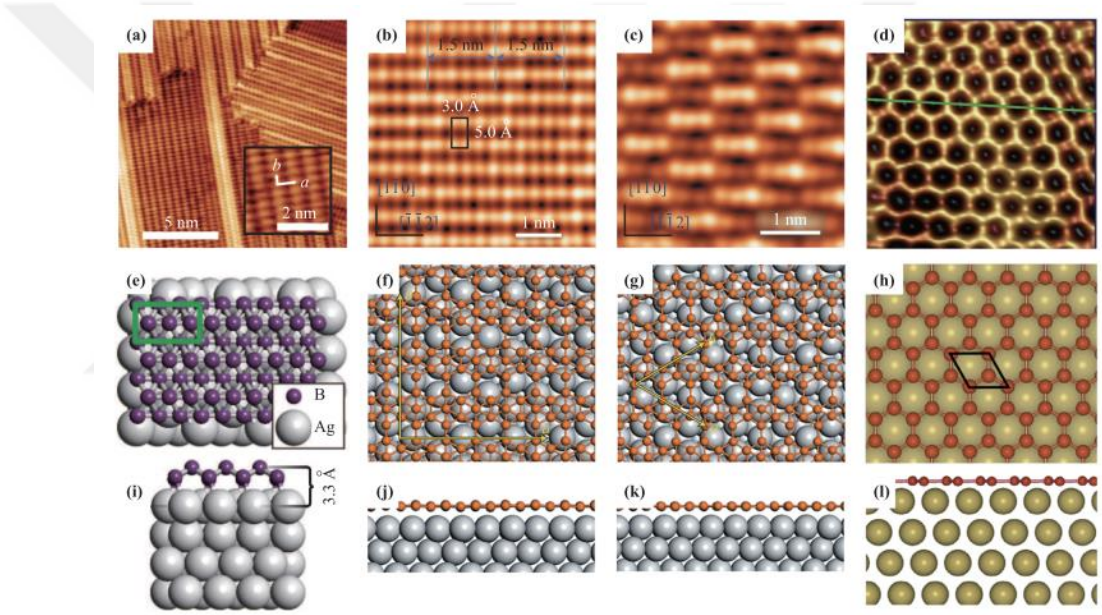
1990 yıllarda araştırmalara konu olmaya başlayan borofen ise borun iki boyutlu bir allotropudur ve aynı zamanda bor tabakası olarak da bahsedilmektedir. Fizikçiler ve kimyacılar tarafından çeşitli araştırmalara konu edilen borofen, elektriği ve ısıyı iletebilmesinin yanında yüksek hidrojen tutma kapasitesine sahip olup, bir süper-iletken olarakta karşımıza çıkmaktadır. Reaktif ve hafif olması nedeniyle de bataryalarda uygulamaları için etkili bir malzeme olduğu görülmektedir (Emerging Technology from the arXivarchive, 2019).

Grafenin keşfiyle birlikte, grafen, bor nitrür, silisen, almanen, fosforen, geçiş metali diklorojenitler gibi iki boyutlu (2D) malzemeler, arsenen ve antimonene son on yılda çarpıcı biçimde artan ilgi toplamış durumdadır. Söz konusu iki boyutlu malzemelerin birçoğu teknik alanda yer alan çalışmalar ile sentezlenmiş veya malzeme özellikleri sadece teorik olarak hesaplanıp modellemesi yapılmıştır. Bazı fiziksel ve kimyasal özellikleri nedeniyle, iki boyutlu malzemeler pek çok uygulamaya yönelik geniş bir uygulama potansiyeli sergilemektedir. Bu özellikler:

- Fermi seviyesine yakın doğrusal bant yapısı,
- Yüksek elektriksel iletkenlik,
- Isıl iletkenlik ve
- Sertlik

olarak karşımıza çıkmaktadır.

İki boyutlu yeni malzemelerden biri olan ve malzeme özellikleri sadece teorik olarak az sayıda çalışmada hesaplanıp modellemesi yapılan tek bir bor atomu tabakasına sahip borofen sentezlenebilmiştir. Sentezlenen borofenlerin dört fazının metalik olduğu bildirilmiştir (Şekil 2.12.). Bu fazlar, 2-Pmmn, β_{12}, α_3 ve grafen benzeri fazlarıdır.



Şekil 2. 12. STM (Tarama tünel mikroskopu) topografya görüntüleri (a–d), yukarıdan bakış (e–h) ve yandan bakış (i–l) Ag/Al(III) alttabanda 2-Pmmn, β_{12}, α_3 ve grafen benzeri fazlarını için (Wang , Lü, Wang, Feng, & Zheng, 2019).

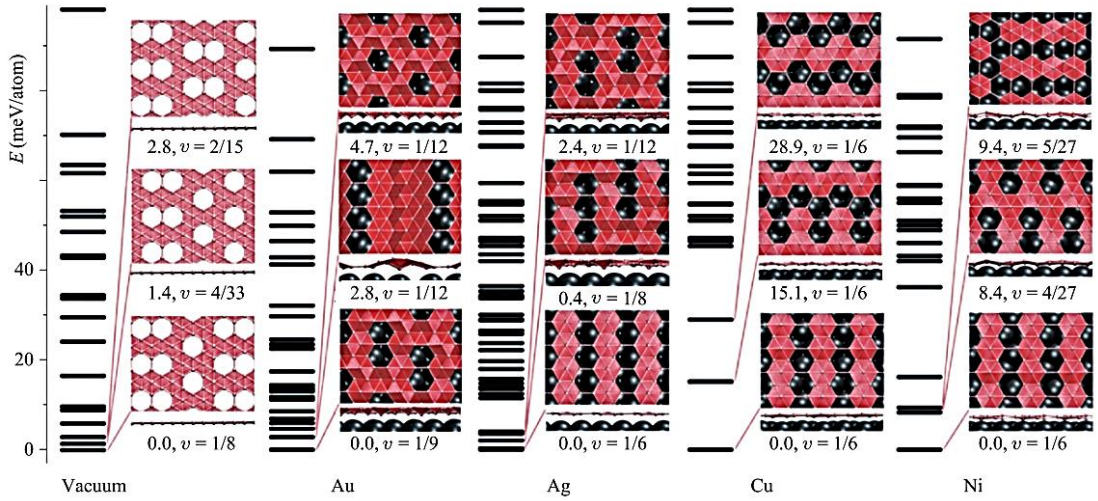
2-Pmmn borofen fazı, zikzak doğrultusu boyunca dalgalanan bitişik sıra bor atomları ile bükülmüş bir yapıya sahiptir. Diğer düzlem yönünde (armchair yönü), atomik yapı oluklu değildir. Poisson'ın her iki düzlem içi yöndeki oranları negatiftir. Yüksek anizotropik mekanik özellikler gözlenmektedir. Borofen için Young modülü (armchair yönü boyunca olan modülü), grafenin Young modülünden bile daha büyük olan 398 N/m değerindedir, zikzak yönündeki Young modülü ise 170 N/m'dir.

Borofen, yüksek anizotropik kristal yapısından dolayı elektronik band yapısına sahiptir. Armchair yönü boyunca, band yapısı metalik karakter gösterir; zikzak yönü boyunca ise geniş bir band aralığına sahiptir. Armchair yönünde çok yüksek hızlı yüzey iyon transferi olduğu bildirilmiştir. Borofenin 2-Pmmn fazındaki Li/Na/K/Mg/Al iyon transferinin enerji bariyeri yaklaşık 1.9-39.24 meV'dir. Ayrıca, yüksek kapasitansa ve yüksek elektriksel iletkenliğe sahip olduğu teorik çalışmalarla bildirilmiştir. Yüksek kapasitans ve yüksek iletkenlik birarada olduğu için borofen metal iyon bataryalarda anot malzemesi olarak geniş uygulama potansiyeli göstermektedir.

Ayrıca, borofenin, hidrojen katalizinde, oksijenin azaltılmasında, oksijenin gelişiminde ve katalitik performansı yüksek CO_2 elektroredüksiyon reaksiyonlarında bir katalizör olabileceği rapor edilmiştir. Metal modifiyeli borofen üzerindeki hidrojen molekülü adsorpsiyonun incelenmesi sonucunda bor elementinin hafif kütlesi ve metal atomu modifikasyonu nedeniyle hidrojen depolama kapasitesinin oldukça yüksek olduğunu görülmüştür. Hidrojenleme, iki boyutlu malzemelerin kararlılığını artırabilmektedir. 2-Pmmn borofen fazı Brillouin bölgesindeki hayali frekans nedeniyle dinamik olarak kararlı değildir. Hidrojenlemeden sonra, hayali frekans kaldırılır ve bu da hidrojenin borofenin dinamik kararlılığını geliştirebileceğini ve ayrıca elektronik band yapısının değişebileceğini gösterir. Hidrojenlenmiş borofenlerin Fermi hızları grafeninkinden daha yüksektir.

Borofenin metal alttabanlar üzerine ultra yüksek vakumda hazırlanması, borofenin ticarileştirilmesine yönelik potansiyel pek çok uygulamayı kısıtlayan bir dezavantajdır. Bu nedenle, yüksek kalitedeki az katmanlı borofenin ticari uygulamalara yönelik olarak büyük miktarlarda sentezlenmesi için kolay ve etkili bir sentez prosedürünün geliştirilmesi son derece önemlidir. Bugüne kadar, hem kimyasal eksfoliasyon (örneğin, lityum interkalasyon ve oksidasyonu) ve hem de sonikasyon destekli sıvı faz eksfoliasyonu ile büyük miktarlarda iki boyutlu malzemelerin üretiminin mümkün olduğu literatürde bildirilmiştir. Kimyasal eksfoliasyon ile karşılaştırıldığında, ara kimyasal tepkimeleri içermeyen sonikasyon yardımlı sıvı faz eksfoliasyonun henüz yapılmamış olan iki boyutlu borofenin sentezlenmesinde daha ümit verici bir seçenek olduğuna inanılmaktadır.

2015 yılından günümüze kadar borofenin dört fazının teorik hesaplamaları ve modellemeleri yapılıp çok yüksek vakum koşullarında Ag veya Al (III) alttabanlarında dört faz (2-Pmmn, β_{12}, $\alpha 3$ ve grafen benzeri fazlar) borofen sentezlenmiştir. Metal substratlar borofenlerin stabilitesinde anahtar bir rol oynamaktadır. Şekil 2.13'te gösterildiği gibi, Ag (III) yüzeyinde, borofenin β_{12} fazı (x = 1/6) en kararlı haldedir.



Şekil 2. 13. Au, Ag, Cu ve Ni altabanları ile desteklenen borofenlerin enerji spektrumları (Wang , Lü, Wang, Feng, & Zheng, 2019).

Borofen'in 2-Pmmn fazı, oluklu konfigürasyondur. Ag (III) alttaban üzerinde iki borofen, β_{12}, α_3 fazlı borofenler sentezlenmiştir. Bu iki borofen, dikey dalgalanmalar olmadan düzlemseldir; ancak, deneylerde ve ilk prensip hesaplamalarında farklı periyodik bor boşluk dağılım düzenleri gözlenmiştir. Son zamanlarda, Al (III) alttaban üzerinde grafen benzeri bir bal peteği borofen sentezi yapılmıştır. Grafen benzeri borofenin Al (III) yüzeyinde Ag (III) yüzeyinden daha enerjik olarak kararlı (stabil) olması çok ilginçtir. Grafen ile karşılaştırıldığında, her bor atomu bir elektron eksiktir. Al (III) alttabanından grafen benzeri borofene yük transferi neredeyse bir elektrondur. Bununla birlikte, Ag (III) alttabanından grafen benzeri borofene yük transferi önemsizdir. Bu sebepten, grafen benzeri borofen, Al (III) yüzeyinde Ag (III) yüzeyinde olduğundan enerjik olarak daha kararlıdır. Teorik hesaplamalar yapılarak çok sayıda iki boyutlu bor allotropu literatürde bildirilmiştir. Sonuçlar, borofenin kararlılığının (stabilitesinin), altıgen bor boşluğu konsantrasyonu, alttaban yüzeyinin yapısı ve kimyasal modifikasyonla yakından ilişkili olduğunu göstermektedir. Bor boşluğu

konsantrasyonuna ve metal alttabanın etkisine ek olarak, işlevselleştirme iki boyutlu malzemelerin fiziksel ve kimyasal özelliklerini ayarlamak için etkili bir yaklaşımdır (Wang , Lü, Wang, Feng, & Zheng, 2019).

Borofenlerin mekanik özelliklerine ilgi oldukça yüksektir. Güçlü B-B bağları ve benzersiz atom yapısı nedeniyle, ultra yüksek mekanik borofen modülü bildirilmiştir. Literatürde bildirilen teorik hesaplamalara göre, borofen Pmmm fazında Young modülü armchair yönünde, grafeninkinden çok daha büyük olan 574.61 N/m'ye kadar çıkabilir (338.08 N/m) (Wang, Lu, Wang, Feng, & Zheng, 2016).

Oluklu yapı nedeniyle, düzlem içi Poisson'ın oranları (-0.04 armchair yönü boyunca ve 0.02 zikzak yön boyunca) negatiftir. Zikzak ve armchair yönleri boyunca 2-Pmmn faz borofen fazının soyları sırasıyla 0.15 ve 0.10'dur. Karşılık gelen gerilmeler sırasıyla 95 ve 27.46 N/m'dir. Zikzak yönü boyunca gerginlik 0.1 olduğunda, karşılık gelen gerginlik armchair yönü boyunca aynı gerginlik değerinden çok daha düşük olan sadece 11.1 N/m'dir. Çift eksenli yön boyunca, nihai gerilme 0.13'tür ve karşılık gelen stres yaklaşık 23 N/m'dir.

Borofen'in mekanik özellikleri, borofen boşluğu kusuru, kimyasal modifikasyon, katman sayısı ve sıcaklıktan etkilenmektedir. Kimyasal modifikasyon, borofen'in mekanik özellikleri üzerinde güçlü bir etkiye sahiptir. Young'ın iki düzlemsel yön boyunca tamamen hidrojenlenmiş 2-Pmmn borofen fazının modülü, sırasıyla 172.24 ve 110.59 N/m'dir. Diğer yandan, hidrojenleme kritik gerginliği artırmaktadır.

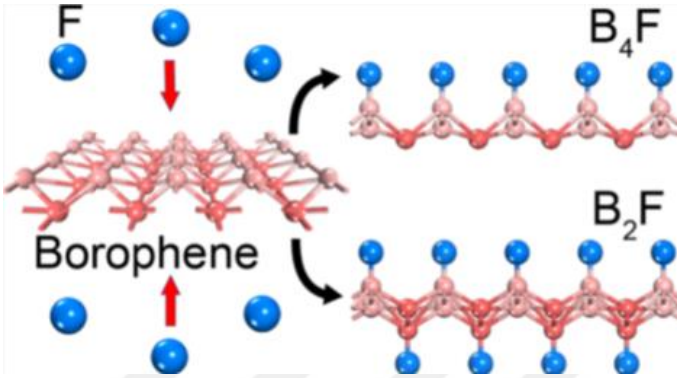
Florlama, 2-Pmmn fazındaki borofenin mekanik modülü üzerinde benzer bir etkiye sahiptir. B4F için, iki düzlem yönündeki Young modülü, sırasıyla 274.13 ve 183.04 N/m, B2F için ise sırasıyla 129.93 ve 200.46 N/m'dir. Young modülünün armchair yönü boyunca çarpıcı bir şekilde azaldığını bildirilmiştir. Çok tabakalı 2-Pmmn borofen fazındaki tabakaların sayısının mekanik özellikleri üzerinde de güçlü etkisi vardır. Bir katmandan dört katmana kadar, armchair yönü boyunca 2-Pmmn borofen fazın Young modülü sırasıyla 397, 380. 360 ve 338 N/m'dir. Zikzak yönü boyunca Young modülü ise sırasıyla 158, 144, 141 ve 136 N/m'dir. İki düzlem yönündeki Young modülleri, artan katman sayısıyla azalır. Benzer bir fenomen siyah fosforen için de gözlenmiştir. Borofenin Young modülünün sıcaklıkla azaldığı bildirilmiştir.

Isı iletkenliği, nanoyapılar içeren aygıtların performansını ve kullanım süresini etkileyen oldukça önemli bir fiziksel parametredir. Borofenin ısı iletkenliği ve fonon iletimi incelenmiştir. Borofenin 2-Pmmn fazı yüksek anizotropik atomik yapısıya sahip olduğu için ısıl iletkenlik bu fazda anizotropiktir. Oda sıcaklığında, borofenin 2-Pmmn fazının ısıl iletkenliği, zikzak ve armchair yönleri boyunca sırasıyla yaklaşık 75.9 ve 147 W/mK'dir. Etkili fonon ortalama serbest yolu, iki yön boyunca sırasıyla 16.7 ve 21.4 nm'dir. İzotropik bir malzeme olan α -katman borofen için, ısı iletkenliği 14.34 W/mK'dir. Yüksek frekanslı fonon modları ısı transferine şaşırtıcı şekilde yüksek katkıda bulunmaktadır. Grafen, silisen ve fosforen için ısı transferi, düşük frekanslı akustik modlar tarafından yönetilir. Hidrojenlenmiş 2-Pmmn borofen fazının fonon aktarımının boyutsal geçişi, Li ve arkadaşları tarafından araştırılmıştır. Düşük frekanslı fononların fonon iletimi iki boyutlu davranış gösterirken, yüksek frekansta fonon iletiminin bir boyutlu davranış sergilediği bildirilmiştir. Mekanik özellikler ve yüksek ısıl iletkenlik özelliği hidrojenlenmiş 2-Pmmn borofen fazı heyecan vericidir. Fonon aktarımındaki benzersiz boyutluluk, düşük boyutlu sistemlerde ısı iletimi için önemli olan fonon popülasyonunun etkisini incelemek için iyi bir yaklaşım sunmaktadır. Borofenin 2-Pmmn fazının elektronik yapısı da oldukça anizotropiktir

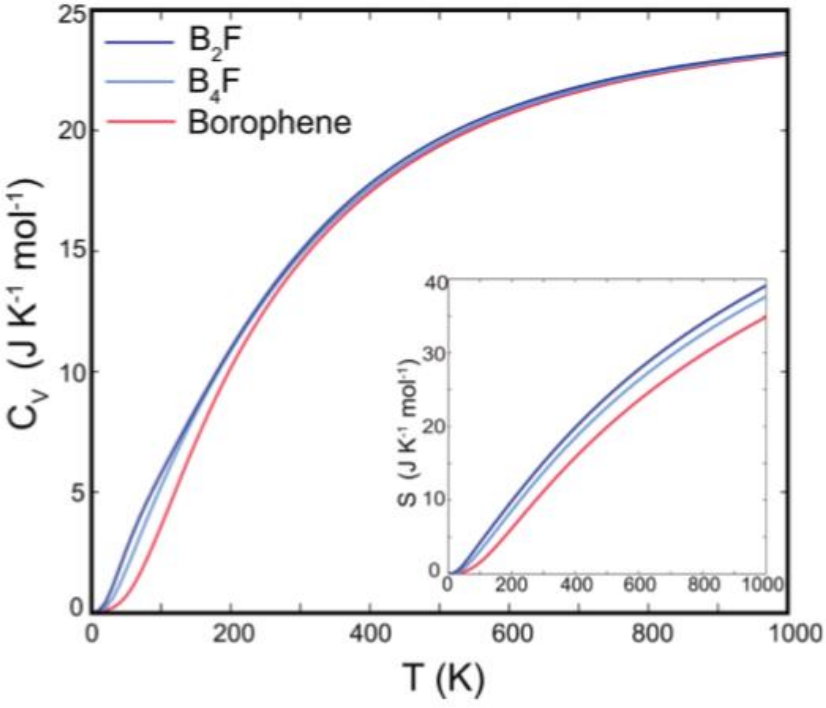
2-Pmmn fazının elektronik bant yapısı, armchair yönü boyunca metalik iletimi gösterir. Bununla birlikte, bant yapısı, zikzak yönünde bir band aralığına sahiptir. Kimyasal modifikasyon sayesinde iki boyutlu malzemelerin band yapısı ayarlanabilmektedir. Band aralığı grafen, silisen ve germanende hidrojenasyon ve florlama ile bulunmuştur. Borofenin 2-Pmmn fazındaki bant yapısı metalik olup tamamen hidrojene edilmiş 2-Pmmn borofen fazı için, bant yapısı sıfıra yakın band aralıklı bir yarı iletkene dönüşmektedir. Ayrıca, florlamanın borofenin 2-Pmmn fazının band yapısı üzerindeki etkisi teorik hesaplamalar moleküler dinamik simülasyonları yapılarak bildirilmiştir (Wang , Lü, Wang, Feng, & Zheng, 2019).

İki kararlı florlanmış borofen yapısı olarak B4F ve B2F yapıları önerilmiştir (Şekil 2.14). B4F yapısının metalik elektronik band yapısı olduğu, B2F yapısının ise 0.4 eV band aralığına sahip dolaylı bir yarıiletken olduğu bildirilmiştir. B4F ve B2F'nin termodinamik kararlılığı, moleküler dinamik simülasyonu kullanılarak araştırılmıştır. B4F yapısının ve B2F yapısının 1000 K sıcaklıkta bile termodinamik kararlılığa sahip

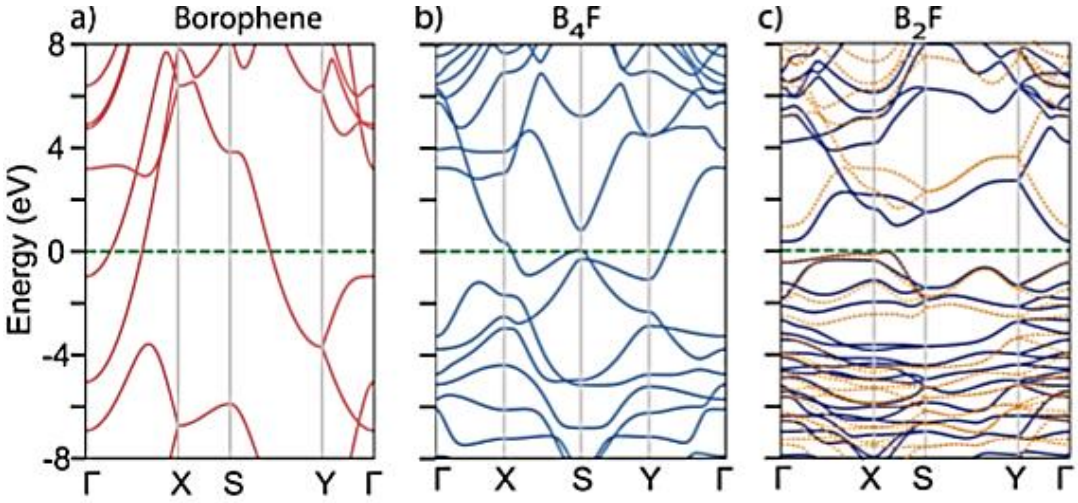
olduğu bildirilmiştir (Şekil 2.15). Yarı iletken elektronik band yapısı (Şekil 2.16) , eşsiz mekanik özellikler ve yüksek kararlılık, florlanmış borofeni yarı iletken elektronik aygıtlarda ümit verici bir aday haline getirmiştir (Peköz, Konuk, Kılıç, & Durgun, 2018).



Şekil 2. 14. Florlanmış Borofen Yapıları (Peköz, Konuk, Kılıç, & Durgun, 2018).



Şekil 2. 15. Borofen, B4F (s) ve B2F (d) için sıcaklık ile sabit hacimde (CV) spesifik ısının ve entropinin (S) değişimi (Peköz, Konuk, Kılıç, & Durgun, 2018).



Şekil 2. 16. (a) Borofen, **(b)** B4F (s) ve **(c)** B2F **(d)** elektronik bant yapıları. HSE06 (Hibrit fonksiyonel test) sonuçları turuncu, noktalı çizgilerle gösterilir. Fermi seviyesi 0 eV'ye ayarlanmıştır ve kesikli, yeşil çizgilerle gösterilmiştir (Peköz, Konuk, Kılıç, & Durgun, 2018).

Mekanik zorlanma, malzemelerin fiziksel ve kimyasal özellikleri üzerinde güçlü bir etkiye sahiptir. Mekanik zorlanmayla borofende band boşluğu açılmadığı, kesme/makaslama gerilimi kaynaklı band boşluğu açıldığı bildirilmiştir. Mekanik bir zorlanma veya gerilim olmadığı durumlarda hidrojenlenmiş grafen benzeri borofen, metalik bir elektronik band yapısına sahiptir.

Borofenin anizotropik optik özellikleri olduğu bildirilmiştir. Borofenin optik absorpsiyon katsayısı ve yansıtma katsayısı, iki düzlem-doğrultu boyunca farklıdır. Armchair boyunca yönde, absorpsiyon bölgeleri 3.65 ve 10.36 eV civarındadır. Bununla birlikte, başlıca absorpsiyon tepe noktaları sırasıyla yaklaşık 1.09, 8.29 ve 10.31 eV'de bulunur. Görünür bölgede, borofenin armchair boyunca yansıması % 30'dan küçüktür ve zikzak doğrultusundaki yansıması % 40'dan büyüktür. Armchair doğrultusu boyunca borofenin 2-Pmmn fazının optik geçirgenliği ve elektriksel iletkenliği zikzak yönü boyunca olduğundan daha yüksektir. 2-Pmmn borofen fazının optik iletkenliği görünür bölgede çok küçüktür. Bununla birlikte, borofenin florlanmış 2-Pmmn fazı (B2F), görünür bölgede belirgin bir optik iletkenlik göstermekte olduğu için optik aygıtlara yönelik ümit verici bir malzemedir.

Yenilenebilir enerji kaynaklarından gün içerisinde enerji üretimi ve tüketiminde meydana gelen bu değişkenliklerin enerjinin depolanmasıyla optimize edilebilmesi ve toplamda üretilen enerjinin çok daha verimli bir şekilde kullanılabilmesi için enerji depolama teknolojileri üzerine yoğun çalışmalar yapılmaktadır. Enerji depolama aygıtı olan süperkapasitörler, yüksek güç yoğunluğu, hızlı şarj-deşarj süresi, uzun döngü ömrü ve güvenli çalışma moduyla elektrikli araçlar, dijital iletişim cihazları, dijital kameralar, cep telefonları, taşınabilir bilgisayarlar, elektrikli aletler, kesintisiz güç kaynaklarında kullanılmaktadır. Enerji depolama aygıtlarının, enerji yoğunluğu, güç yoğunluğu, spesifik kapasitans, döngü sayısı (şarj-deşarj) ve yaşam süresi gibi parametrelerinin iyileştirilmesi üzerine literatürde birçok çalışma mevcuttur. Süperkapasitörlerin enerji depolama performansının artırılabilmesi için elektrot-elektrolit arayüzeydeki elektrokimyasal süreçlerin daha iyi anlaşılması, yenilikçi özgün tasarımlı elektrotlar üretilerek yeni süperkapasitörler geliştirilmesi gerekmektedir.

Süperkapasitörler, yük depolama mekanizması, elektrot malzemesi, elektrolit ve hücre yapısına göre elektriksel çift tabaka kapasitörler ve psödokapasitörler ve hibrit kapasitörler olarak sınıflandırılmaktadır. Elektriksel çift tabaka kapasitörlerde karbon esaslı elektrot malzemeleri kullanılırken psödokapasitörlerde ise geçiş metali oksitleri/hidroksitleri/sülfürleri ve iletken polimerler gibi redoks reaksiyonlarının meydana geldiği elektrot malzemeleri kullanılmaktadır. Elektriksel çift tabaka kapasitörlerde enerji, elektrot ile elektrolit arasındaki ara yüzeyde yüklerin elektrostatik olarak depolanması esasına dayanmaktadır. Psödokapasitörlerde ise yük depolama işlemi sadece redoks aktif malzemenin yüzeyinde değil malzemenin tamamında meydana gelmektedir. Çünkü bu malzemeler, karbon malzemelerdeki gibi sadece elektrostatik olarak yük depo etmekle kalmayıp aynı zamanda elektrot malzemesi ile elektrolit iyonları arasında redoks reaksiyonlarının gerçekleşmesine de imkan sağlamaktadır. Böylece yükler, gerçekleşen bu redoks reaksiyonlarından dolayı oldukça hızlı hareket kabiliyetine sahip olmaktadır. Hibrit kapasitörlerde ise elektrotlardan biri elektriksel çift tabaka kapasitör diğeri psödokapasitör olduğu için yükler hem elektrostatik olarak hem de redoks aktif malzemenin tamamında depolanmaktadır. Hibrit süperkapasitörler, elektriksel çift tabaka kapasitör ve psödokapasitörün bir arada kullanılması ile meydana gelen süperkapasitör tipidir. Anot malzemesi psödokapasitans malzeme olan ve katot malzemesi karbon esaslı olan süperkapasitörler asimetrik hibrit süperkapasitörlerdir.

Asimetrik hibrit süperkapasitörlerin anodu ile elektrolit iyonu arasında redoks reaksiyonları olurken, katotu ile elektrolit iyonu arasında elektrokimyasal çift tabaka oluşur. Elektrotları metal oksit/karbon veya iletken polimer/karbon olan süperkapasitörler ise simetrik kompozit hibrit süperkapasitörlerdir. Simetrik kompozit hibrit süperkapasitörler elektrot yapıları ve reaksiyon türleri aynı iken reaksiyonların yönleri terstir ve elektrotları ile elektrot iyonu arasında redoks reaksiyonları ve elektrokimyasal çift tabaka oluşmaktadır. Simetrik kompozit hibrit süperkapasitörlere kıyasla asimetrik hibrit süperkapasitörlerin döngü kararlılığı daha iyi, enerji yoğunluğu ve güç yoğunluğu daha yüksektir. Hibrit süperkapasitörlerde karbon esaslı malzemeler, kapasitif elektrokimyasal çift tabaka şarjını kolaylaştırır, psödokapasitif malzeme ile elektrolit arasındaki teması arttıran yüksek yüzey alanı sağlar. Psödokapasitif malzemeler, kompozit elektrotun Faradaik reaksiyonları yoluyla kapasitansını daha da arttırabilmektedir.

Yüksek enerji depolama özelliğine sahip süperkapastörlerin üretilmesi için yeni nesil elektrot ve elektrolitlerin geliştirilmesi için önem arz ettiğinden, araştırmacılar bu konu üzerine odaklanmışlardır. Çünkü süperkapasitörlerin elektrokimyasal performansları, elektrot materyallerinin yapısal ve elektrokimyasal özellikleri ile yakından ilişkilidir. Bir süperkapasitör elektrot malzemesi, yüksek yüzey alanına sahip olmalı, hızlı şarj ve deşarj anında düşük direnç göstermeli, ince film halinde kaplandığında hafif ve esnek olmalı, düşük maliyetli ve çevre dostu olmalıdır.

Literatürde, Bor'un ve Azot'un grafene ve karbon nanotüpe katkılanmasıyla grafende ve karbon nanotüplerde elektron taşınımının ve spesifik kapasitansın arttığını gösteren birkaç çalışma mevcuttur.

Birkaç katmanlı bor tabakalarından oluşan borofenin, süperkapasitör malzemesi olarak üstün performans sergilediğini sadece bir deneysel çalışma ile bildirilmiştir. Borofen, sonikasyon yöntemiyle sentezlenerek ince film halinde kaplanıp süperkapasitör hazırlanmıştır. Hazırlanan süperkapasitörün 6000 döngüden sonra 46.1 Wh/Kg yüksek enerji yoğunluğuna sahip olduğu bildirilmiştir (Wang , Lü, Wang, Feng, & Zheng, 2019).

2.5. Enerji Depolama Mekanizmaları İçin Karakterizasyon Teknikleri

Dinamik Işık Saçıcısı (DLS): Analizin çalışma prensibi, büyük parçacıkların daha yavaş hareket ettiği ve küçük parçacıklardan daha fazla ışık saçtığı çözelti içindeki parçacıkların difüzif hareketine dayanmaktadır. DLS, kolloidal çözeltiden geçirilen bir lazerden saçılan ışığı ölçer. DLS tekniği kullanılarak brown hareketinin hızı ölçülür ve parçacık boyutu ile ilişkilendirilir. Brown hareketinin ölçülebilmesi için akışkanın viskozitesi ve sıcaklığının bilinmesi gerekir. Numune sıcaklığı ile analiz sıcaklığının aynı olması gerekmektedir (Ateş, 2018).

Zeta Potansiyeli: Parçacık ile parçacığın içinde bulunduğu sıvı arasında oluşan Zeta Potansiyeli, parçacıklar arasında itme ve çekme kuvvetleri oluşmasına neden olmaktadır. Zeta potansiyel ölçümü elektrostatik dağılma mekanizmaları ile ilgili ayrıntılı bilgi vermektedir. Zeta Potansiyelinin büyüklüğü parçacık kararlılığı hakkında bilgi sağlamaktadır (Ateş, 2018)

Diferansiyel Taramalı Kalorimetri (DSC): Numunenin ısıtılırken, soğutulurken ya da sabit bir sıcaklıkta tutulurken herhengi bir fiziksel veya kimyasal olay sonucunda aldığı ya da verdiği enerji miktarını belirleyebilen en sık kullanılan termal analiz yöntemlerinden bir tanesidir. Analiz boyunca örnek ve referans yaklaşık aynı sıcaklıkta kalmalarına rağmen aldıkları/verdikleri enerji farklılık gösterir. Bu farklılıklar, DSC termogramının oluşmasını sağlar. DSC analizinde numunenin erime pikinin konumu ve şekli saflığı hakkında bilgi vermektedir (Keleş, 2019).

Termogravimetrik Analiz (TGA): Termogravimetrik analizde kontrol edilen bir atmosferdeki bir numunenin kütlesi, sıcaklığın veya zamanın fonksiyonu olarak sıcaklığa (zamanla doğrusal olarak) karşı kaydedilir. Örnek kütlesinin veya kütle yüzdesinin, zamana veya sıcaklığa karşı grafiği, termogram veya termal bozunma eğrisi olarak adlandırılır (Keleş, 2019).

Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi (NMR): Organik moleküllerin yapılarının aydınlatılmasında en çok bilgi sağlayan ve en sık kullanılan analitik yöntemdir. Manyetik alanda tutulan ve spini olan (dönme hareketi yapan) bir atom çekirdeğinin uygun frekanstaki bir radyo dalgası fotonu ile etkileşmesi ilkesine dayanır.

Spin kuantum sayısı sıfırdan büyük (I>0) olan çekirdekler NMR aktif çekirdekler olarak nitelendirilir ve NMR spektroskopinde sinyal verebilir. NMR spektroskopisi, hidrojen (^{1}H) ve karbon (^{13}C) başta olmak üzere azot (^{15}N), flor (^{19}F) ve fosfor (^{31}P) gibi çekirdek spinine sahip çekirdeklerin bulunduğu moleküllerin kalitatif ve kantitatif analizlerinde kullanılmaktadır (Keleş, 2019).

X-Işını Kırınım (Difraksiyon) Spektroskopisi (XRD): X-ışını, ultraviyole ışından daha kuvvetli fakat Gamma ışınından daha zayıf enerjili ışın, kullanılarak yapılan analizi temel almaktadır. Numunenin kristal yapısını, örgü parametrelerini, kusurlar, tanecik büyüklüğü, faz geçişleri gibi birçok yapısal parametreleri incelemede yaygın bir şekilde kullanılmaktadır (Ateş, 2018).

Fourier Dönüşümlü Kızıl Ötesi Spektrometresi (FT-IR): Kızılötesi ışığın bir dipol momente sahip madde ile etkileşmesi sonucu yapısı içerisindeki bağların titreşim hareketi prensibine dayanmaktadır. Organik bileşiklerin aynı olup olmadığı, saflığını, yapıdaki bağların durumu, bağlanma yerleri ve organik yapı (aromatik veya alifatik) hakkında bilgi vermektedir. Ayrıca katı ve sıvı numuneler için kalitatif analiz yapılabilmektedir (Ateş, 2018).

İndüktif Olarak Eşleştirilmiş Plazma – Kütle Spektrometresi (ICP-MS): Katı ve sıvı numunelerde çok sayıda elementin hızlı, hassas ve doğru biçimde, niteliksel, niceliksel ya da yarıniceliksel olarak ölçülmesine olanak sağlayan analiz tekniğidir. Bu tekniğin çalışma prensibi ise yüksek sıcaklıktaki bir plazmaya, genellikle argon gönderilerek moleküler bağların kırıldığı ve atomların iyonlaştırıldığı bir analitik analiz yöntemi şeklindedir (Ateş, 2018).

Ultraviyole-Görünür (UV-vis) Spektroskopisi: Numune (sönümlenme olarak bilinen ve emilen ve yayılan ışığın toplamı olarak tanımlanan bir miktar) tarafından emilen ve yayılan ışığı ölçmek için kullanılan bir tekniktir. En basit biçimiyle, bir numune bir ışık kaynağı ve fotodedektör arasına konur ve UV-vis ışık demetinin yoğunluğu numuneden geçmeden önce ve geçtikten sonra ölçülür. UV-vis spektroskopi genellikle çözeltideki moleküller veya inorganik iyon ve komplekslerin ölçümünde kullanılır. Metal bazlı plazmonik NP'lar büyüklüğe, biçime, yoğunluğa, kümeleşme durumuna ve yüzeyine yakın kırılma indeksine karşı hassas optik özelliklere sahiptir, bu sebepten

dolayı UV-Vis spektroskopisi ile NP'ların teşhis edilmesi, karakterize edilmesi ve incelenmesi oldukça önemlidir. Ölçülmüş spektrum, nümerik modellere dayanarak tahmin edilen spektrumla karşılaştırılır. Plazmonik olmayan nano parçacıklar büyüklük ve yoğunluğa bağlı optik özelliklere sahiptirler, fakat spektrumları plazmonik nano parçacıkları kadar saçılım özelliklerine karşı hassas değildirler (Ateş, 2018).

Enerji Dağıtıcı X-Işını Spektroskopisi (EDS): Elemental analiz ve kimyasak karakterizasyon yöntemidir. Çalışma prensibi, X-ışını kaynağı uyarımı ile numunenin etkileşimi esasına dayanmaktadır. Numuneden yayılan X-ışını yayılım karakteristiğini arttırmak için elektron ya da proton gibi yüklü parçacıkların yüksek enerji veya X-ışını huzmesi numune üzerine odaklanır. X-ışınının enerjisi kabuklar arası enerji farkının ve yayılım yapan elementin atomik yapısının karakteristiği olduğundan bu sayede numunenin temel bileşimi ölçülmektedir. Ayrıca, birçok element (Ti-Kβ ve V-Kα, Mn-Kβ ve Fe-Kα gibi) üst üste binen değerlere sahip olabilmektedir (Belirger, 2014).

Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi (EIS): Elektrokimyasal empedans spektroskopisi, bir malzemenin kapasitif performansını değerlendirmek ve bir enerji depolama cihazının elektrik performansına katılan elektrotların ve elektrolitik işlemlerin katkısını belirlemek için önemli bir tekniktir. Genel olarak, EIS ölçümleri için, empedans verileri, geniş bir frekans aralığında (örneğin, 0.01 ile 100 kHz) küçük bir genlikte (örneğin ± 5) alternatif potansiyel uygulanarak açık devre potansiyelinde toplanır (Özbakış, 2019).

Raman Spektroskopisi: Moleküllerin titreşim hareketlerinin belirlemek için kullanılan temel yöntemlerden biri olan Raman Spektrometrisi, ışığın elastik olmayan saçılması olgusuna dayanmaktadır. Gelen ve saçılan ışığın dalga boyları arasındaki fark, orta infrared bölgesindeki dalga boylarına karşılık gelmektedir. Saçılma, oldukça yaygın kullanılan bir teknik olup analizlenecek parçacık boyutunun veya boyut dağılımının 1 mikrondan küçük olduğu durumlarda çokça kullanılmaktadır (Yıldız, 2016).

X Işını Fotoelektron Spektroskopisi(XPS); Malzemenin içindeki elementel bileşimi, ampirik formülü, kimyasal ve elektronik durumları ölçmeye yarayan bir cihazdır XPS cihazı ile malzemeye X-ışınları gönderilirken malzemenin 1 ile 10 nm derinliğindeki yüzeyinin kinetik enerjisi ve yüzeyden kopan elektron sayısı ölçülmesi prensibine

dayanmaktadır. Orbital çapları küçük olduğu için hidrojen (1) ve helyum (2) atomlarını algılayamamakta olup, ancak atom numarası 3 (lityum) ve 3'ten büyük atomları algılayabilmektedir. XPS bir yüzey analiz yöntemi olup, yüzey atomlarının iç kabuklarındaki (core level) enerji seviyelerinde bulunan elektronların fotoelektrik olay sonucu uyarılması mantığına dayanmaktadır. Ölçüm sonucunda bağlanma enerjisi hesaplanbilmekte olup, yüzeydeki atomlar, bu atomların değerlikleri ve kimyasal yapıları hakkında detay bilgiler elde edilir (Yıldız, 2016).

Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM): Sıvı olmayan ve sıvı özellik taşımayan her türlü iletken olan olmayan numune incelenebilmektedir. Çalışma prensibi çok küçük bir alana odaklanan yüksek enerjili elektronlarla parçacık yüzeyin taranması işlemidir. SEM vakum ortamında oluşturulan ve aynı ortamda elektromanyetik lenslerle inceltilen elektron demeti ile incelenecek malzemeyi analiz etme imkanı sağlamaktadır. Elde edilen görüntülerden tanecik boyutu ve yerleşimi hakkında hem mikro hem de nano ölçekte iki boyutlu detaylar elde edilmektedir (Ateş, 2018).

Geçirimli Elektron Mikroskonu (TEM): Görüntüleme ve kırınım tekniklerini birlikte kullanarak malzemelerin mikro yapısal incelemesini ve kristal yapılarının belirlenmesini sağlayabilen malzeme karakterizasyon cihazı olup, bir elektron demetinin numuneden geçişini görüntülemesinde kullanılan yüksek büyütme ölçüm tekniğinidir. Parçacık ve tane büyüklüleri, bu büyüklerin dağılımını ve nanoparçaların morfolojisini ölçmede tercih edilen bir metottur. Ölçme doğruluğu ±% 3'lük sınırlar içindedir (Ateş, 2018).

Dönüşümlü voltametri (CV):. Uygulanan bir voltaj Nernst denklemi tarafından öngörülen voltajın üzerinde olduğunda üretilen akımı ölçer. Pozitif voltaj taraması belirli bir voltaja (0-0.8 V) şarj olur ve maksimum voltaj elde edildikten sonra, işlem derhal boşaltma için tersine çevrilir. CV, enerji depolama cihazlarının mekanizmasını değerlendirmek için önemli bir tekniktir, çünkü ileri taramada bir tür üretebilir ve birkaç saniye içinde ters taramaya sokabilir (Özbakış, 2019).

Galvanostatik Şarj / Deşarj Testi (GCD): Galvanostatik şarj / deşarj kapasitans, enerji yoğunluğu, güç yoğunluğu, ESR ve döngü kararlılığı gibi bir dizi süperkapasitör performans parametresini değerlendirmek için geleneksel bir yöntemdir. Genel GCD

ölçüm süreci iki aşamayı içerir: birincisi, süperkapasitör sabit bir akımla yüklenir ve ikincisi belirli bir zaman veya voltaj aralığında boşaltılır. GCD, elektriksel özellikleri değerlendirmek için uygun bir tekniktir (Özbakış, 2019).

BÖLÜM 3. YÜKSEK ENERJİ DEPOLAMA ÖZELLİKLİ BOROFEN-PANI NANOKOMPOZİT ESASLI ESNEK SÜPERKAPASİTÖR ÜRETİLMESİ

Tez kapsamında, borofen esaslı orjinal malzemelerin sentezlenmesi yönteminde temel olarak, polimer/borofen/metal oksit nanokompozitler hazırlanıp borofen esaslı olan nanokompozitlerin süperkapasitör uygulamaları için elektrokimyasal özellikleri tespit edilmiştir.

Süperkapasitör hücrenin spesifik kapasitansı (C_{cell}), deşarj eğrisinden aşağıda yer alan eşitlik kullanılarak hesaplanmanmıştır.

$$Ccell = \frac{\mathrm{I}\,\Delta\mathrm{T}}{\mathrm{m}\Delta\mathrm{V}}$$

Mikrogözenekli Ni alttaban üzerine kaplı borofen esaslı nanokompozit ince filmlerin spesifik kapasitansları (C_s), deşarj eğrilerinden aşağıdaki eşitlik kullanılarak hesaplanmıştır.

$$Csp = 4Ccell = \frac{4\,\mathrm{I}\,\Delta\mathrm{T}}{\mathrm{m}\Delta\mathrm{V}}$$

Filmlerin spesifik enerji yoğunlukları ve güç yoğunlukları sırasıyla aşağıda yer alan eşitlikler kullanılarak hesaplanmıştır.

$$E = \frac{\mathrm{Ccell}\,\Delta\mathrm{V}}{7.2} \qquad P = \frac{\mathrm{E\ x\ 3600}}{\mathrm{m}\Delta\mathrm{t}}$$

3.1. Borofen-PANI Yapısının Sentezlenmesi

Tez kapsamında, Polianilin (PANI) ve N-Metil-Pirrolidon (NMP) Sigma-Aldrich'den, N,N-Dimethilformamid (DMF) Merck'den ve partikül büyüklüğü 1.5 olan Bor Nanografi'den temin edilmiştir.

Borofenin ultrasonik sonikasyon destekli sıvı fazlı eksfoliyasyon (soyulma) yoluyla hazırlanması amacıyla, 100 mg Bor, 100 ml DMF ile karıştırılarak, kontrollü Nitrojen (N_2) akışı olan bir kabin içinde 4 saat boyunca 200 W'da sonikasyona tabi

tutulmuştur. Oksitlenmeyi ve kirlenmeyi önlemek için sürecin ortam kontrollü olması son derece kritiktir. Ultrasonik işlem sırasında olası hava kontaminasyonunu engellemek üzere bu işlem adımı tercihen kontrollü eldivenli kabin (glove-box) içinde yapılmıştır. Daha sonra dispersiyon, eksfoliye olmamış bor taneciklerini ayırmak amacıyla dekante edilip, 5000 rpm ve 12000 rpm santrifüjleyerek borofen elde edildi. Sonrasında bu eksfoliyete edilmiş borofenler dikkatlice toplandı ve 50^0C'da 4 saat vakum altında kurutularak borofen tozları elde edildi. Bu aşamada, elde edilen bor tabaka dispersiyonu, morfolojik ve yapısal karakterizasyon yapmak üzere toplanmıştır. 1 mg borofen tozu ve 1 mg PANI, 2 ml MNP içerisinde manyetik karıştırıcı da, oda sıcaklığında en düşük hızla 15 dakika karıştırılmıştır. Ardından, borofen karışımı, 1 cm^2'lik esnek Nikel (Ni) köpük substratları üzerine 500 rpm'de döndürerek kaplandı. Polimer/borofen/metal oksit nanokompozit yapısının hazırlanma nedeni, polimerin borofen tabakalarının (sheets) arasını açarak borofen tabakalarının arasına yerleşmesini ve böylelikle elektriksel iletkenliğin, kapasitansın kimyasal kararlılığın ve esnekliğin (mekanik dayanıklılığın) artmasını sağlamasından kaynaklanmaktadır.

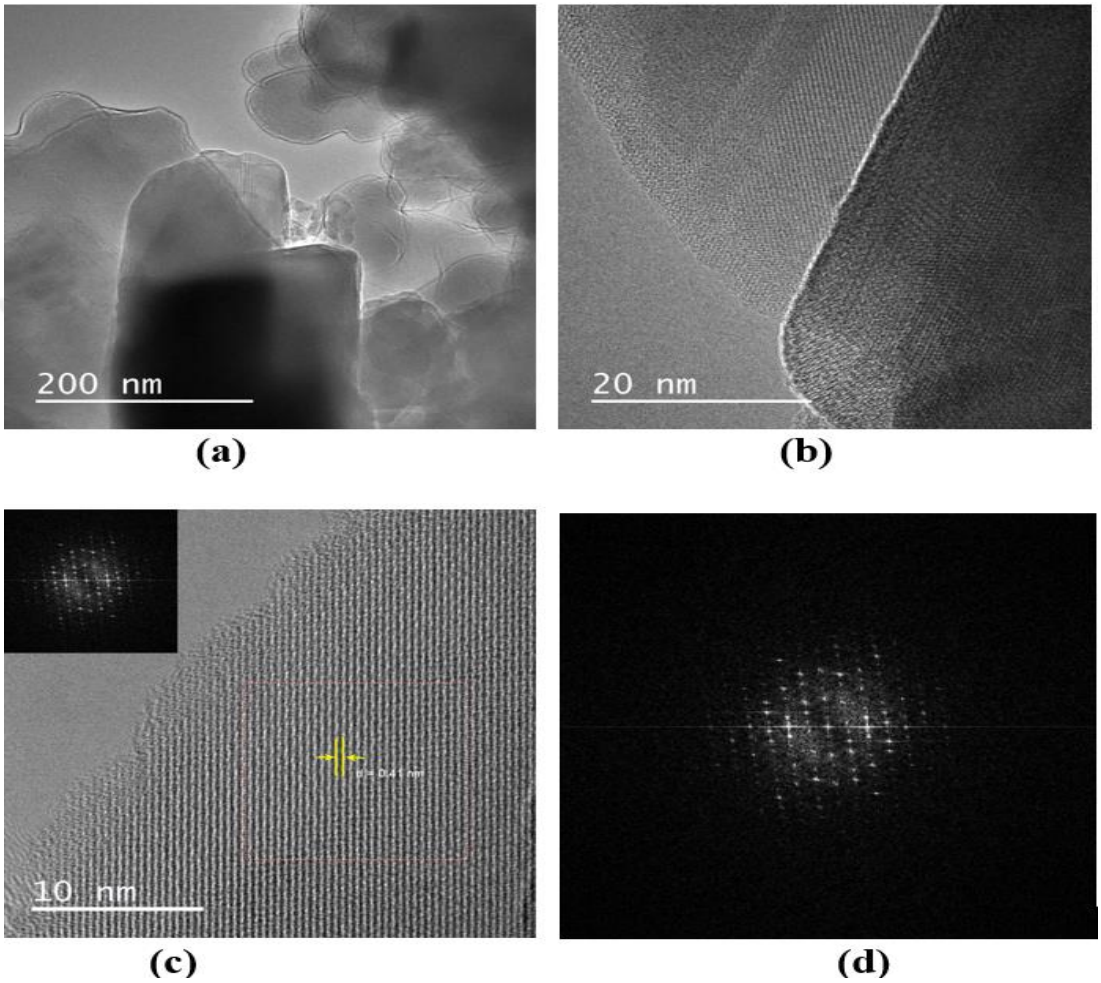
Borofenin yapısal, kimyasal ve morfolojik analizi, Yüksek Çözünürlüklü İletimli Elektron Mikroskobu (HRTEM) ve Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ile gerçekleştirildi. Borofen filminin kimyasal ve morfolojik analizi, SEM ve Elektron Kırınım Spektroskopisi (EDS) ile gerçekleştirildi.

3.2. Borofen ve PANI'nin Elektrokimyasal Ölçümleri

Borofen filmler, üç elektrotlu elektrokimyasal hücre potansiyostatı kullanılarak gerçekleştirildi. Tüm elektrokimyasal deneyler, numunenin test elektrodu olarak kullanıldığı, sayaç olarak platin folyo, referans elektrot olarak doymuş kalomel elektrotu (SCE) ve elektrolit olarak 1M H_2SO_4 (Sülfürik asit) kullanıldığı üç elektrotlu bir sistem kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Borofen, PANI ve PANI:Borofen'nin döngüsel voltametri (CV) ölçümleri, borofen filmlerinin ölçümleri, [(-0.3)-(+1.2)] V ve [10-100] mV/s tarama hızı aralığında gerçekleştirildi. Galvanostatik şarj-deşarj (GCD) ölçümleri yapılarak, [1-8] A/g aralığı akım yoğunluklarında ölçümler gerçekleştirildi. Elektrokimyasal empedans spektroskopi (EIS) ölçümleri yapılmıştır.

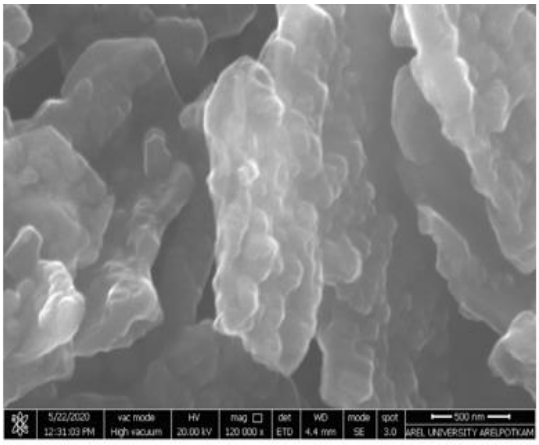
3.3. Ölçüm Sonuçları

Hazırlanan Borofenin TEM analizi yapıldı. Şekil 3.1. Borun DMF içinde 4 saat sonikasyonun, ardından 2 aşamalı santrifüj edilmesiyle hazırlanan hazırlanan Borofenin TEM analizi sonuçlarını göstermektedir.

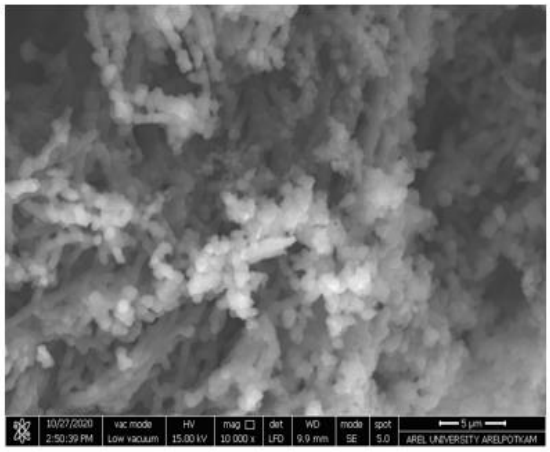


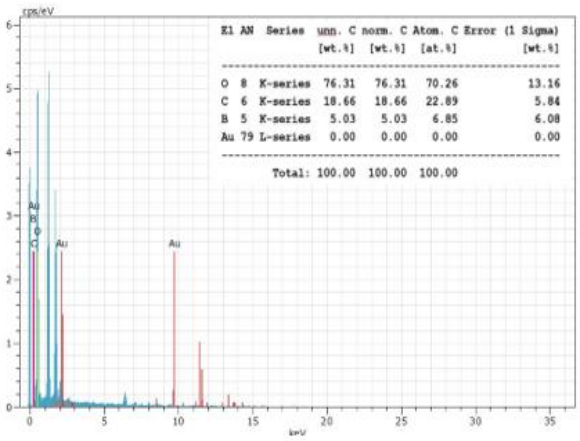
Şekil 3.1. Borofenin TEM Görüntüleri

Şekil 3.1.a, bağımsız borofen nano-tabakasının DMF içerisinde görüntüsüdür. Şekil 3.1.b ve 3.1.c bireysel borofen nano-tabakasının Fourier Filtreli Dönüştürülmüş (FFT) Kırınım Modelini göstermektedir. Yüksek Çözünürlüklü İletimli Elektron Mikroskobu (HRTEM) görüntüsü ile Şekil 3.1.d'de gösterildiği gibi borofen nano-tabakalar, 0.41 nm kafes aralığı ile kristal yapıya sahiptir. Bu bilgilerin, Borofenin kıvrımlı üçgen evresine ait olduğu görülmektedir (Feng, ve diğerleri, 2016; Kong, Wu, & Chen, 2018).



(a)





(b) (c)

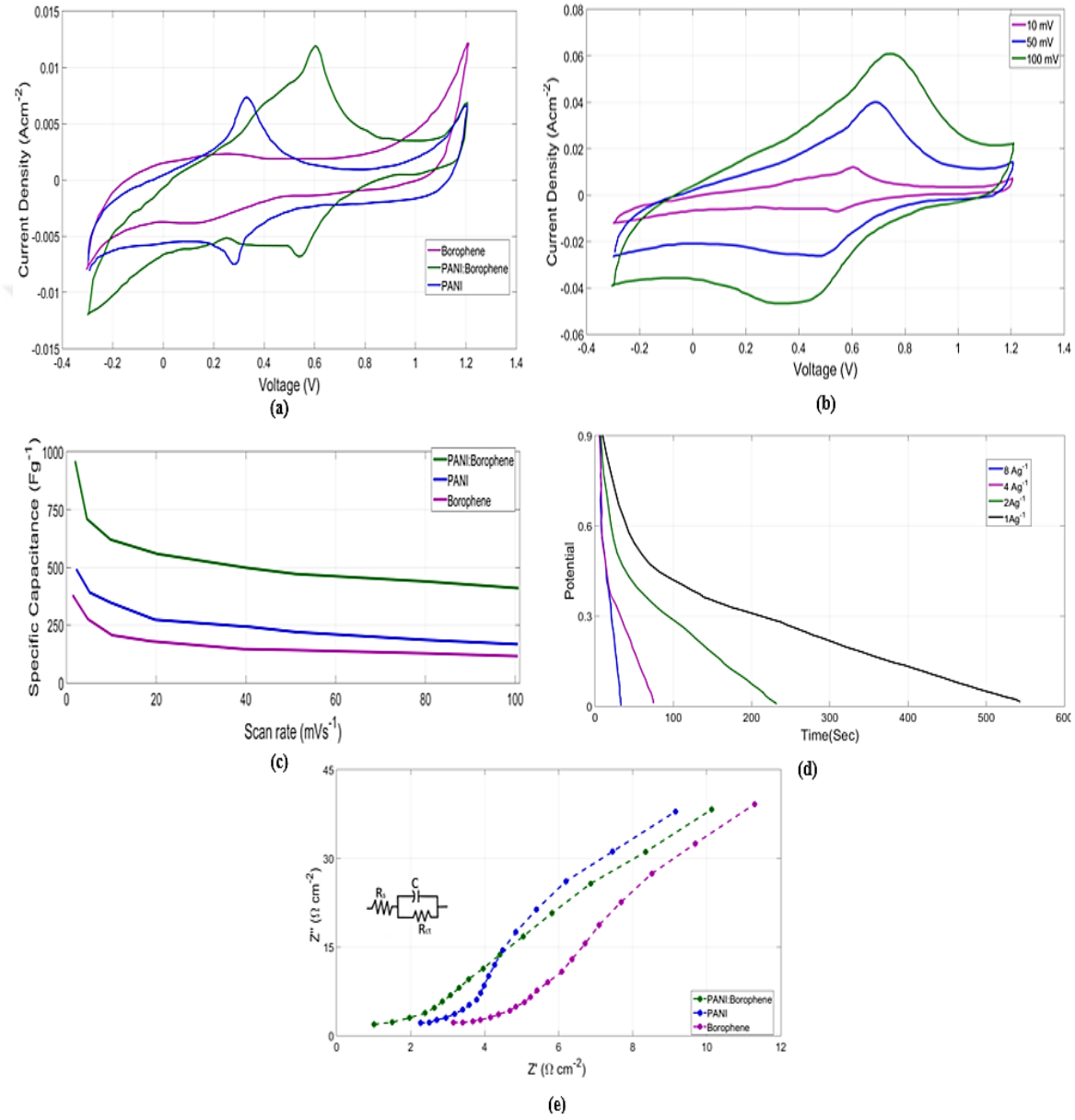
Şekil 3.2. (a) Borofen nanotabakalarının SEM görüntüleri, **(b)** PANI: Borofen'nin SEM görüntüleri ve **(c)** PANI: Borofen'in EDS analizi sonucu

Borofen, PANI ve PANI:Borofen filmlerinin döngüsel voltametri (CV) ölçümleri [-0.3, 1.2] V aralığında [10-100] mV/s tarama hızı aralığında gerçekleştirildi (Şekil 3.3.) ve galvanostatik şarj-deşarj (GCD) ölçümleri yapıldı. Ölçümler [1-8] A/g aralığı akım yoğunluklarında gerçekleştirilmiştir. Filmlerin, elektrokimyasal empedans spektroskopi (EIS) ölçümleri de yapılmıştır. Şekil 3.3.a. 1 M H_2SO_4'te [10-100] mV/s tarama hızında filmlerin CV eğrilerini göstermektedir. PANI'ye Borofen eklendiğinde, negatif yük amin nitrojene aktarılır, dolayısıyla PANI polimer zincirinde negatif yük artar ve böylece PANI polimerinin iletkenliği artar. PANI:Borofen elektrodu için elde edilen CV eğrisinin altındaki alan daha büyük olduğundan, PANI:Borofen elektrodunun elektrokimyasal

davranışı farklı tarama hızlarında incelenmiştir, potansiyel [10-100] mV/s tarama hızı aralığında [-0.3, 1.2] V aralığında uygulanmıştır (Şekil 3.3.b.). Borofen elektrodunun, redoks piki olmadan dikdörtgen benzeri bir eğri sergilemesi, elektrodunun elektrokimyasal çift katmanlı kapasitansa sahip olduğunu ortaya koymaktadır. Borofen elektrot düşük kapasitif davranış sergilemiştir. PANI elektrodu redoks reaksiyonu ve Boropfene'den daha iyi bir elektrokimyasal performans sergilemiştir. Bu durum H_2SO_4'ün redoksundan ve PANI elektrodunun psödokapasitif davranışından kaynaklanabilir. PANI:Borofen elektrodu, H_2SO_4'ün redoks reaksiyonundan kaynaklanan redoks pikleri sunmuştur. Yapılan ölçümlerde, hazırlanan PANI:Borofen elektrodundan iyonların yük aktarımı ve hareketliliğinin Borofen ve PANI elektrotlarından daha yüksek olduğu anlaşılmıştır. Hazırlanan Borofene, PANI ve PANI:Borofen'e elektrotlarının spesifik kapasiteleri sırasıyla 486 F/g, 385 F/g ve 960 F/g olduğu görülmüştür (Şekil 3.3.c). PANI:Borofen elektrodunun yüksek spesifik kapasitansı, PANI:Borofen elektrodunda kimyasal olarak elde edilen yüksek yüzey alanına bağlanabilir. Şekil 3.3.d. [1-8] A/g aralığı akım yoğunluklarında 1M H_2SO_4'te Borofen, PANI, PANI:Borofen elektrotlarının GCD eğrilerini göstermektedir. PANI:Borofen elektrodu, [1-8] A/g akım yoğunluğu aralığında daha iyi şarj-deşarj davranışı sergilemiştir. Sonuçlar, sürecin başında PANI:Borofen elektrodunun elektrokimyasal olarak çift katmanlı kapasitanstan kaynaklanan kısa deşarj olduğunu, ardından elektrokimyasal olarak çift katmanlı kapasitans ve redoks kapasitanslarından kaynaklanan uzun deşarj olduğunu ortaya koymaktadır.

Şekil 3.3.e, 1M H_2SO_4'te Borofen, PANI, PANI:Borofen elektrotlarının eşdeğer devresiyle Nyquist Grafiği'ni göstermektedir. PANI:Borofen elektrotu özellikle düşük frekansta doğrusal bir davranışa sahip olduğu görülmüştür. Süperkapasitörlerin çıkış gücü, elektrotun empedansına bağlıdır. Nyquist Grafiğinde PANI:Borofen elektrodunun yük transfer direnci (Rct) yarım daire davranışına sahip olduğu görülmüştür. Yarım daire Nyquist Grafikleri, Faradaik mekanizma sırasında elektrot / elektrolit arayüzündeki iyon transferinin sınırlamalarından dolayı ortaya çıkmıştır. Düşük şarj aktarım direnci, PANI:Borofen elektroduna daha yüksek verimlilik sağlamıştır. Borofen, PANI, PANI:Borofen elektrotlarının iç direnci, PANI / Borofen arayüzündeki dirençler, Ni köpüğün mikro gözeneklerine giren H_2SO_4'ün direnci ve mikro gözeneklerde hareket eden iyonların direnci, tüm elektrotların elektrokimyasal davranışını tamamen

etkilemektedir. PANI Borofen elektrodunun eşdeğer seri direnci, hazırlanan diğer elektrotlardan daha düşüktür. Bu durumun PANI:Borofen-H_2SO_4 etkileşiminden kaynaklandığı varsayılmıştır. Ayrıca, PANI Borofen elektrodunun kapasitans tutma oranı 1000 döngüden sonra % 95 olarak görülmüştür.



Şekil 3.3. (a) Borofen, PANI, PANI:Borofen elektrotların CV eğrileri, **(b)** Borofen, PANI, PANI:Borofen elektrotların farklı tarama hızlarında CV eğrileri, **(c)** Tarama oranlarına göre Borofen, PANI, PANI:Borofen elektrotların spesifik kapasitans değişimleri **(d)** Borofen PANI elektrodun GCD eğrisi **(e)** Borofen, PANI, PANI:Borofen elektrodların Nyquist Grafikleri

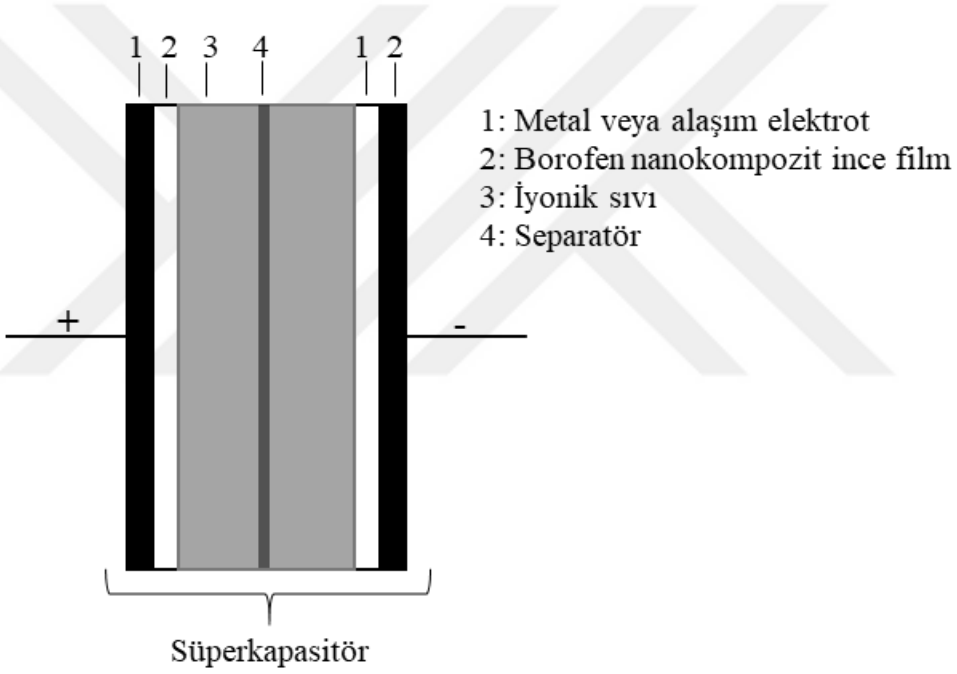
BÖLÜM 4. SONUÇ

Literatürde, nanomalzemelerden oluşan PANI bazlı elektrotların elektrokimyasal özelliklerinin yaygın olarak PVA/H3PO4, PVA/H2SO4, PVA/H2SO4 veya Hidroksiklorokin (HQ) kullanılarak belirlendiğine dair birçok rapor bulunmaktadır. Spesifik kapasite açısından elektrotun performansının, elektrot-elektrolit arayüzü arasında meydana gelen redoks reaksiyonlarına bağlı olduğu anlaşılmaktadır.

Tablo 4.1. PANI elektrodların çeşitli elektrolitlerde spesifik kapasitansları

Elektrot	Elektrolit	Spesifik Kapasitans (F/g)	1000 döngü sonrasında kapasitans tutma (%)	Referans
PANI/SWCNT	N/	485	99%	(Gupta & Miura, 2006)
PANI/MWCNTs/rGO	H_2SO_4	987	94%	(Tran, ve diğerleri, 2016)
MWCNT/PANI	H_2SO_4	500	68%	(Zhang, Kong , Wang, Luo, & Kang, 2009)
Ag-PANI/MWCNTs	KCl	528	91%	(Dhibar & Das, 2014)
PANI-g-TCNF	H_2SO_4	550	86%	(Kotal, M.; Thakur, A.K.; Bhowmick, A.K., 2013)
PANI/SnO_2	0.4 M HQ-1 M H_2SO_4	857	81%	(Zhu, ve diğerleri, 2014)
PANI	0.4 M HQ-1 M H_2SO_4	584	67%	(Xie, Zhu, Wu, Wu, & Liu, 2014)
$CoMoO_4$/PANI	Na_2SO_4	380	90%	(Mandal, Ghosh, Giri, Shakir, & Das, 2014)
PANI/$NiCo_2O_4$	H_2SO_4	781	91%	(Jabeen, Xia, Yang, & Xia, 2016)
MoS_2/PANI/G	Na_2SO_4	618	78%	(Sha, ve diğerleri, 2016)
3D PANI/rGO	H_2SO_4	652	90%	(Zang, Li, & Zhu, 2015)
PANI NW/rGO/ZrO_2	H_2SO_4	1360	93%	(Giri, Ghosh, & Das, 2014)
Bamboo Karbon/PANI	H_2SO_4	244	92%	(Zhou, Li, & Dong, 2011)
PANI NFs/N-dopingli rGO Hidrojel	H_2SO_4	610	94%	(Luo, Zhong, Zou, Xiong, & Yang, 2016)
PANI nanowhiskers	H_2SO_4	470	90%	(Yan, Cheng, Wang, & Li, 2011)
PANI/GO/ SS	H_2SO_4	1136	89%	(Zhang, Li, Feng, & Feng, 2013)
PANI/Co_3O_4/ rGO	KOH	1063	95%	(Li, Wu, Cheng, & diğerleri, 2013)
PANI / rGO	H_2SO_4	233	100%	(Wang, Li, Zhao, & diğerleri, 2019)
PANI/V_3O_7/rGO	H_2SO_4	579	94%	(Yasoda, Mikhaylov, Medvedev, & diğerleri, 2019)
PANI / C /Ni	Na_2SO_4	1661	93%	(Elanthamilan, Sathiyan, Rajkumar, Sheryl, & Merlin, 2018)
PANI Borofen	H_2SO_4	960	95%	Tez çalışması

PANI bazlı elektrotların spesifik kapasitansı, elektrolitin tipine büyük ölçüde bağlıdır. Önceki çalışmalarda, Tablo 4.1.'de detaylı olarak gösterilmektedir, H_2SO_4'te ölçülen PANI bazlı elektrotlarla karşılaştırıldığında, PANI:Borofen elektrodunun (960 F/g) spesifik kapasitans değeri daha yüksektir ve 1000 döngüden sonra% 95'lik iyi bir döngü kararlılığı vardır. PANI bazlı elektrotun spesifik kapasitansı, PANI bazlı elektrot-elektrolit arayüzü arasında yüksek redoks reaksiyonları meydana gelirse artacaktır. Bu çalışmada, Borofen eklenerek PANI'nin spesifik kapasitansını ve döngü kararlılığını iyileştirmek amaçlanmıştır. Bu nedenle, Borofen, PANI ve PANI :Borofen elektrotlarının elektrokimyasal davranışı, planlanan gelecek çalışmalarımızın bir referans çalışması olarak H_2SO_4 elektrolit içeren 3 elektrotlu bir sistemde araştırıldı (Şekil 4.1).



Şekil 4. 1. Tez kapsamında hazırlanan süperkapasitörün görünümü

Bu çalışmada, kolay ultrasonik sonikasyon destekli sıvı fazlı eksfoliyasyon ile bükülmüş üçgen fazlı kristal yapıya sahip iki boyutlu Borofen nano-tabakaları elde edilmiştir. Hazırlanan PANI:Borofen elektrodunun spesifik kapasitansı, 1000 döngüden sonra % 95 kapasitans tutma ile 960 F/g idi. Hazırlanan PANI Borofen elektrodu, süperkapasitörlerde veya diğer enerji depolama cihazlarında, özellikle pillerde yakın gelecekte enerji depolamak için kullanılabilir olduğu gösterilmiştir.

KAYNAKÇA

Arslan, A. (2012, Nisan). Süperkapasitör Elektrot Malzemesi Olarak Kullanılacak Tiyofen Türevlerinin Kimyasal Sentezi, Elektropolimerizasyonu ve Karakterizasyonu. *Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Ana Bilim Dalı, Fizikokimya Bilim Dalı, Doktora Tezi*.

Ateş, M. (2018, Ekim 29). Nanoparçacıkların Ölçme ve İnceleme Teknikleri. (M. F. Munzur Üniversitesi, Dü.) *Türk Bilimsel Derlemeler Dergisi, 2146-0132, 11 (1): 63-69, 2018*, 63-69. 10 20, 2020 tarihinde file:///C:/Users/simru.goktuna/Downloads/249-Article%20Text-736-1-10-20190618.pdf adresinden alındı

Banerjee, J., Dutta, K., Kader, M., & Nayak, S. (2019, February 25). An Overview On the Recent Developments In Polyaniline-Based Supercapacitors. *Polymers for Advanced Technologies, 2019;30:1902–1921*(DOI: 10.1002/pat.4624).

Belirger, M. Z. (2014). Doğal ve Yapay Mezokristaller Üzerine Bir Çalışma: Sentez, Yapısal Karakterizasyon ve Fiziksel Özellik Araştırmaları. *Hacettepe Üniversitesi, Nanoteknoloji ve Nanotıp Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi*, 44-46.

Biber, Z. S. (2019). NiO İÇERİKLİ SÜPERKAPASİTÖR ELEKTROTLARIN HİDROTERMAL YÖNTEMLE OLUŞTURULMASI. *İnönü Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Fizik Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi*.

Boren, Bor Elementi. (2020, 10 20). (Ulusal Bor Araştırma Enstitüsü) Ulusal Bor Araştırma Enstitüsü: https://www.boren.gov.tr/Sayfa/bor-elementi/23 adresinden alındı

Çalışkan, S. (2017). Polipirol/Grafen, PEDOT/Grafen Nanokompozitlerinin Sentezi, Karakterizasyonu ve Süperkapasitör Cihaz Uygulamaları. *Namık Kemal Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Ana Bilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi*.

Dhibar, S., & Das, C. (2014). Silver Nanoparticles Decorated Polyaniline/Multiwalled Carbon Nanotubes Nanocomposite for High-Performance Supercapacitor Electrode. *Ind. Eng. Chem. Res. 53*, 3495-3508.

Ekmen, İ. (2015). Pirol, EDOT Kopolimerlerinin Elektrosentezi ve Karakterizasyonları İle Süperkapasitör Uygulamalar. *Namık Kemal Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı*.

Elanthamilan, E., Sathiyan, A., Rajkumar, S., Sheryl, E., & Merlin, J. (2018). Polyaniline Based Charcoal/Ni Nanocomposite Material for High Performance Supercapacitors. *Sustainable Energy & Fuels 2, 4, 811-819.*

Emerging Technology from the arXivarchive. (2019, 4 5). *Sorry, graphene—borophene is the new wonder material that's got everyone excited*. 10 20, 2020 tarihinde MIT Techology Review:

https://www.technologyreview.com/2019/04/05/239331/borophene-the-new-2d-material-taking-chemistry-by-storm/ adresinden alındı

Feng, B., Zhang, J., Zhong, Q., Li, W., Li, S., Li, H., . . . Wu, K. (2016). *Experimental realization of two-dimensional boron sheets. Nature Chemistry 8 563-568.*

Giri, S., Ghosh, D., & Das, C. (2014). Growth of Vertically Aligned Tunable Polyaniline on Graphene/ZrO2 Nanocomposites for Supercapacitor Energy-Storage Application. *Advanced Functional Materials 24, 9*.

Gupta, V., & Miura, N. (2006). Polyaniline/single-wall carbon nanotube (PANI/SWCNT) composites for high performance supercapacitors. *Electrochim. Acta 52,* 1721-1726.

Hong, X., Fu, J., Liu, Y., Li, S., Xiaoliang, W., Dong, W., & Yang, S. (2019, Mayıs 05). Recent Progress on Graphene/Polyaniline Composites for High-performance Supercapacitors. *Multidisciplinary Digital Publishing Institute (MDPI)*.

Jabeen, N., Xia, Q., Yang, M., & Xia, H. (2016). Unique Core-Shell Nanorod Arrays with Polyaniline Deposited into Mesoporous NiCo2O4 Support for High-Performance Supercapacitor Electrodes. *ACS Applied Materials & Interfaces 8, 9*, 6093-6100.

Keleş, Ü. (2019). Hidrojen Transfer Kopolimerizasyonu İle Yeni Bir Poli(Ester-Amit) Sentezi Ve Karakterizasyonu. *Odu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Ana Bilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi*.

Kong, L., Wu, K., & Chen, L. (2018). *Recent progress on borophene: Growth and structures Front. Phys. 13, 3, 138105.*

Kotal, M.; Thakur, A.K.; Bhowmick, A.K. (2013). Polyaniline-carbon nanofiber composite by a chemical grafting approach and its supercapacitor application. *ACS Appl. Mater. Interfaces 5,* 8374-8386.

Li, S., Wu, D., Cheng, C., & diğerleri, v. (2013). Polyaniline-Coupled Multifunctional 2D Metal Oxide/Hydroxide Graphene Nanohybrids. *Angewandte Chemie International Edition 52, 46, 12105-12109.*

Liudvinavicius, L. (2018, Ekim 05). Books Google. L. Liudvinavičius, & L. Liudvinavičius (Dü.) içinde, *Supercapacitors: Theoretical and Practical Solutions* (s. 27, 28). Londra: IntechOpen. Supercapacitors: Theoretical and Practical Solutions: https://books.google.com.tr/books?id=uGiQDwAAQBAJ&pg=PA45&lpg=PA45&dq=Galinski,+Lewandowski+ve+Stepniak,+2006+)&source=bl&ots=unwRVZ9xCA&sig=ACfU3U1P8gT1U_-SIVJMtBk1YAT3iY7Jxg&hl=tr&sa=X&ved=2ahUKEwiVs7ivup3sAhWqzoUKHUWkAJEQ6AEwEXoECAkQAg#v=onepage&q=ioni adresinden alındı

Liudvinavicius, L. (2018, Ekim 05). Books Google. L. Liudvinavičius, & L. Liudvinavičius (Dü.) içinde, *Supercapacitors: Theoretical and Practical Solutions* (s. 28). Londra: IntechOpen. Supercapacitors: Theoretical and Practical

Solutions: https://books.google.com.tr/books?id=uGiQDwAAQBAJ&pg=PA45&lpg=PA45&dq=Galinski,+Lewandowski+ve+Stepniak,+2006+)&source=bl&ots=unwRVZ9xCA&sig=ACfU3U1P8gT1U_-SIVJMtBk1YAT3iY7Jxg&hl=tr&sa=X&ved=2ahUKEwiVs7ivup3sAhWqzoUKHUWkAJEQ6AEwEXoECAkQAg#v=onepage&q=ioni adresinden alındı

Luo, J., Zhong, W., Zou, Y., Xiong, C., & Yang, W. (2016). Preparation of Morphology-Controllable Polyaniline and Polyaniline/Graphene Hydrogels for High Performance Binder-Free Supercapacitor Electrodes. *Journal of Power Sources 319, 73-81*.

Mandal, M., Ghosh, D., Giri, S., Shakir, I., & Das, C. (2014). Polyaniline-Wrapped 1D CoMoO4.0.75H2O Nanorods as Electrode Materials for Supercapacitor Energy Storage Applications. *RSC Advances 4, 58*, 30832-30839.

Özbakış, M. (2019, Temmuz). İletken Polimer Tabanlı Kompozit Süperkapasitör Elektrotfabrikasyonu ve Elektrokimyasal Performansının İncelenmesi. *Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Ana Bilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi*.

Peköz, R., Konuk, M., Kılıç, M., & Durgun, E. (2018, February). Two-Dimensional Fluorinated Boron Sheets: Mechanical, Electronic, and Thermal Properties. *ACS Omega,* 3,1815-1833. doi:10.1021/acsomega.7b01730.

Perçin, S. (2002). Poli (Anilin-Ko-Haloanilinlerin) Kimyasal Sentezi ve Karakterizasyonu. *Süleyman Demirel Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı*.

Serim, E. (2018, Eylül 8). *İletken Polimerler*. Ekim 06, 2020 tarihinde Kimyasal Gelişmeler: http://www.kimyasalgelismeler.com/sektorler/polimer-ve-plastik-teknolojisi/iletken-polimerler.html adresinden alındı

Sha, C., Lu, B., Mao, H., Cheng, J., Pan, X., Lu, J., & Ye, Z. (2016). 3D Ternary Nanocomposites of Molybdenum Disulfide/Polyaniline/Reduced Graphene Oxide Aerogel for High Performance Supercapacitors. *Carbon 99*, 26-34.

Tran, V., Nguyen, V., Nguyen, T., Lee, J., Huynh, D., & Shim, J.-J. (2016). Polyaniline and multi-walled carbon nanotube-intercalated graphene aerogel and its electrochemical properties. *Synth. Met. 215,* 150-157.

Wang , Z.-Q., Lü, T.-Y., Wang, H.-Q., Feng, Y., & Zheng, J.-C. (2019). Review of borophene and its potential applications. *Frontiers of Pyhsics*(14(3), 33403 (2019)).

Wang, D.-W., Li, F., Zhao, J., & diğerleri, v. (2019). Fabrication of Graphene/Polyaniline Composite Paper Via in Situ Anodic Electropolymerization for High-Performance Flexible Electrode. *ACS Nano 3, 7, 1745-1752.*

Wang, Z., Lu, T., Wang, H., Feng, Y., & Zheng, J. (2016). High Anisotropy of Fully Hydrogenated Borophene. *Physical Chemistry Chemical Physics, 18(46), 31424 (2016).*

Wikipedia. (2020, Eylül 07). *File:Supercaps-family.png*. Wikipedia: https://en.wikipedia.org/wiki/File:Supercaps-family.png adresinden alındı

Xie, H., Zhu, Y., Wu, Y., Wu, Z., & Liu, E. (2014). The effect of hydroquinone as an electrolyte additive on electrochemical performance of the polyaniline supercapacitor. *Mater. Res. Bull. 50*, 303-306.

Yan, Y., Cheng, Q., Wang, G., & Li, C. (2011). Growth of Polyaniline Nanowhiskers on Mesoporous Carbon for Supercapacitor Application. *Journal of Power Sources 196, 18, 7835-7840.*

Yasoda, K., Mikhaylov, A., Medvedev, A., & diğerleri, v. (2019). Brush Like Polyaniline on Vanadium Oxide Decorated Reduced Graphene Oxide: Efficient Electrode Materials for Supercapacitor. *The Journal of Energy Storage 22, 188-193.*

Yıldırım, N. (2017, Mayıs). Mikron Altı Boyutlarda Küresel Karbon Partiküllerin Sentezi Ve Süperkapasitör Elektrotlarında Kullanımı. *Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilimdalı*.

Yıldız, N. (2016). Nanomalzemelerin Karakterizasyonu 14. Ders Notları. *Ankara Üniversitesi*. 10 20, 2020 tarihinde https://acikders.ankara.edu.tr/pluginfile.php/17836/mod_resource/content/0/Ders-14.pdf adresinden alındı

Zang, X., Li, X., & Zhu, M. e. (2015). Graphene/Polyaniline Woven Fabric Composite Films as Flexible Supercapacitor Electrodes. *Nanoscale 7, 16, 7318-7322.* .

Zhang, J., Kong , L.-B., Wang, B., Luo, Y.-C., & Kang, L. (2009). In-situ electrochemical polymerization of multi-walled carbon nanotube/polyaniline composite films for electrochemical supercapacitors. *Synth. Met. 159*, 260-266.

Zhang, Q., Li, Y., Feng, Y., & Feng, W. (2013). Electropolymerization of Graphene Oxide/Polyaniline Composite for High-Performance Supercapacitor. *Electrochimica Acta 90, 95-100.*

Zhou, X., Li, L., & Dong, S. e. (2011). A Renewable Bamboo Carbon/Polyaniline Composite for A High-Performance Supercapacitor Electrode Material. *Journal of Solid-State Electrochemistry 16, 3, 877-882.*

Zhu, Y., Liu, E., Luo, Z., Hu, T., Liu, T., Li, Z., & Zhao, Q. (2014). A Hydroquinone Redox Electrolyte For Polyaniline/Sno2 Supercapacitors. *Electrochim. Acta 118*, 106-111.