YÜKSEK ENERJİ DEPOLAMA ÖZELLİKLİ BOROFEN-PPY NANOKOMPOZİT ESASLI ESNEK SÜPERKAPASİTOR ÜRETİLMESİ

Vecihe Zümra Madak
19 14 21 201
Orcid: 0000-0001-9318-0677

YÜKSEK LİSANS TEZİ

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

İstanbul
T.C. Maltepe Üniversitesi
Lisansüstü Eğitim Enstitüsü
Ekim, 2021



JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI

Bu belge, Yükseköğretim Kurulu tarafından 19.01.2021 tarihli "*Lisansüstü Tezlerin Elektronik Ortamda Toplanması, Düzenlenmesi ve Erişime Açılmasına İlişkin Yönerge*" ile bildirilen 6689 Sayılı Kişisel Verilerin Korunması Kanunu kapsamında gizlenmiştir.

ETİK İLKE VE KURALLARA UYUM BEYANI

Bu belge, Yükseköğretim Kurulu tarafından 19.01.2021 tarihli "*Lisansüstü Tezlerin Elektronik Ortamda Toplanması, Düzenlenmesi ve Erişime Açılmasına İlişkin Yönerge*" ile bildirilen 6689 Sayılı Kişisel Verilerin Korunması Kanunu kapsamında gizlenmiştir.

TEŞEKKÜR

Tezimi hazırlamamda bana her zaman ışık tutan, destekleyen ve yardımlarını esirgemeyen Sayın Hocam Doç. Dr. Nevin TAŞALTIN'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Öğretim hayatım boyunca her zaman yanımda olan ve desteğini esirgemeyen canım aileme sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Vecihe Zümra Madak

Ekim, 2021

ÖZ

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

Vecihe Zümra Madak
Yüksek Lisans Tezi
Yenilenebilir Enerji Teknolojileri ve Yönetimi Anabilim Dalı
Enerji Etkin Yapılar Yüksek Lisans Programı
Danışman: Doç. Dr. Nevin Taşaltın
Maltepe Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü, 2021

Son zamanlarda gelişmiş üstün esneklikleri, yüksek kapasitans ve iletkenlikleri nedeniyle gelişmiş elektrot malzemeleri,süperkapasitörlerin gelişimleri için enerji depolama uygulamalarında büyük önem taşımaktadır. Oda sıcaklığında basit bir çözüm yaklaşımı kullanılarak yeni bir polipirol PPy: β Borofen nanokompozit elektroaktif malzemenin hazırlanması gösterilmiştir. Borofen, PPy: β Borofen elektrot üretiminde kullanılmak üzere kolay ve düşük maliyetli bir sonikasyon yöntemi ile β faz kristal yapıya sahip iki boyutlu bir nanomalzeme olarak hazırlanmıştır. Elektrokimyasal ölçümler, PPy: β Borofen elektrotun spesifik kapasitansının, 1000 döngüden sonra %95 kapasitans tutma ile 423 Fg-1 olduğunu ortaya koymuştur.PPy: β Borofen nanokompozit elektroaktif malzeme, yüksek özgül kapasitesi ve kararlılığı nedeniyle yüksek performanslı süperkapasitörler için umut verici bir nanomalzemedir.

Anahtar Sözcükler: Borofen;PPy;enerji depolama;süperkapasitör

ABSTRACT

FABRİCATİON OF BOROPHENE-PPY NANOCOMPOSİTE CONSİSTED FLEXİBLE SUPERCAPACİTOR WİTH HİGH ENERGY STORAGE PROPERTY

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

Recently, advanced electrode materials, due to their superior flexibility, high capacitance and conductivity properties, have attracted great attention in energy storage applications for the development of supercapacitors. The preparation of a novel polypyrrole PPy: β Borophene nanocomposite electroactive material using a simple-solution approach at room temperature has been demonstrated. Borophene as a two-dimensional nanomaterial with β phase crystalline structure has been prepared via a facile and low-cost sonication method to be used in PPy: β Borophene electrode production. The electrochemical measurements have revealed that the specific capacitance of PPy: β Borophene electrode is 423 Fg^{-1} with 95 % capacitance retention after 1000 cycles. PPy: β Borophene nanocomposite electroactive material is a promising nanomaterial for high-performance supercapacitors due to the high specific capacity and stability.

Keywords: Borophene; PPy; energy storage; supercapacitor.

İÇİNDEKİLER

JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI ii
ETİK İLKE VE KURALLARA UYUM BEYANI iii
TEŞEKKÜR iv
ÖZ v
ABSTRACT vi
İÇİNDEKİLER vii
TABLOLAR LİSTESİ ix
KISALTMALAR ve SİMGELER x
ÖZGEÇMİŞ xiii
BÖLÜM 1. GİRİŞ 1
BÖLÜM 2. SÜPERKAPASİTÖR TANIMI 3
2.1 Süperkapasitörün Çalışma Prensibi 3
2.2. Süperkapasitör Çeşitleri 4
2.2.1. Elektrikli Çift Katmanlı Kapasitörler 4
2.2.2. Psödokapasitörler (PC) 6
2.2.3. Hibrit Süperkapasitörler 7
2.3. Elektrolit 8
2.3.1. Sıvı Elektrolit 8
2.3.1.1. Sulu Elektrolit 8
2.3.1.2. Susuz Elektrolit 9
2.3.2. Katı Elektrolit 9
2.4. Elektrotlar 10
2.4.1. Aktif Karbon 11
2.4.2. Karbon Nanotüpler 11
2.4.2.1. Grafen 11
2.4.2.2. Borofen 12
2.4.3. Metal Oksitler 13
2.4.4. İletken Polimerler 14
2.4.4.1 Polipirol 18
2.4.4.2. Polipirol İle İlgili Önceki Çalışmalar 20
BÖLÜM 3. SÜPERKAPASİTÖRLERDE HESAPLAMA YÖNTEMLERİ VE KULLANILAN CİHAZLAR 23
3.1 Döngüsel voltmetri (CV) 23
3.2 Galvanostatik şarj-deşarj (GCD)/Kronopotansiyometri (CP) 24
BÖLÜM 4. DENEY AŞAMASI 26
4.1 Kullanılan Cihaz ve Kimyasal Malzemeler 26
4.2 Bulgular ve Yorumlama 27
BÖLÜM 5. SONUÇLAR 33
KAYNAKÇA 35
İnternet Kaynakları 44

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 1. Süperkapasitörün yük transfer mekanizması 3
Şekil 2.Elektrikli çift katmanlı süperkapasitör yük transfer mekanizması 4
Şekil 3.Psödokapasitör yük transfer mekanizması. 6
Şekil 4. Grafen,aktif karbon, karbon nanotüp ,karbon siyahı yapıları. 11
Şekil 5.Katkılamanın iletken polimerlerdeki etkisinin şematik gösterilmesi. 15
Şekil 6. Polipiroün kimyasal oksidatif polimerizasyon mekanizması [135]. 19
Şekil 7. Polipirolun elektrokimyasal mekanizması 19
Şekil 8. Döngüsel voltmetri hesaplanma formülü. 24
Şekil 9. Galvanostatik şarj-deşarj hesaplanma formülü. 25
Şekil 10.(a) Borofen nanokatmanlarının Tem görüntüsü 27
Şekil 10 b. HRTEM FFT analizi ile görüntülenen ayrı yapıdaki borofen nanokatman 28
Şekil 10 c. Hazırlanan borofenin XRD analiz sonucu. 29
Şekil 11. (a) CV eğrileri, (b) GCD eğrileri, ve 31
(c) PPy nin Nyquist aralığı: β Borofen elektrotları 31

TABLOLAR LİSTESİ

Tablo 1:Farklı parametrelerde kapasitör,,süperkapasitör,ve pillerin karşılaştırılması. 2

Tablo 2. Elektrikli çift katmanlı kapasitörlerin ve psödokapasitörlerin çeşitli temel karakteristik özellikleri. 7

Tablo 3. Bazı iletken polimerlerin elektrokimyasal özelliklerinin karşılaştırılması. 17

Tablo 4. Ppy ve farklı elektrot maddelerin kullanımıyla üretilen süperkapasitör performanslarının bazı kriterlere bakılarak karşılaştırılması. 32

KISALTMALAR ve SİMGELER

β	: Borofen nanokompozit
C	: Spesifik Kapasitans
M	: Elektrottaki elektroaktif malzeme miktarı
ν	: Potansiyel Tarama Hızı
Va	: Anodik Potansiyel
Vk	: Katodik Potansiyel
I	: Akım Yoğunluğu
V	:Potansiyel
C	: Derece Santigrat
A	: Amper
EÇKK	: Elektrikli Çift Katmanlı Kapasitör
cm2	: Santimetre Kare
cm3	:Santimetreküp
ε0	: Serbest Uzayın Geçirgenliği
εr	: Elektrolitin Göreceli Dielektrik Sabiti
A	: Alan
D	: Plakalar Arasındaki Uzaklık.
CNT	: Karbon Nanofiber
AC	:Aktif Karbon
CP	:İletken Polimer
CO2	: Karbondioksit
F	: Farad
G	: Gram
G	:Grafen
GO	: Grafen Oksit
C	: Karbon
B	: Bor
Br	:Brom

H : Hidrojen

h : Saat

DMF : N,N-Dimethilformamid

H2SO4 : Sülfürik Asit

K : Potasyum

Li : Lityum

Na : Sodyum

Na2SO4 : Sodyum Sülfat

KOH : Potasyum Hidroksit

KCl : Potasyum Klorür

LiCl : Lityum Klorür

K2SO4 : Potasyum Sülfat

Li2SO4 :Lityum Sülfat

KNO3 :Potasyum Nitrat

NaNO3 :Sodyum Nitrat

Ca(NO3)2 :Kalsiyum Nitrat

LiClO4 :Lityum Klorür

Kg : Kilogram

Khz : Kilohertz

TEABF4 : Tetraetilamonyum tetrafloroborat,

TEMABF4 : Trietilmetilamonyum tetrafloroborat

SBPBF4 : Spiro- (1,10)-bipirolilyum tetraflorat

ACN : Asetonnitril

PC :Propilen karbonat

PVA : Polivinil alkol

PMMA : Poli-metilmetakrilat

PAA : Poli akrilik asit

PVDF-HFP : Poli viniliden floropropilen

SWCNT :Tek duvarlı karbon nanotüpler

MWCNT :Çok duvarlı karbon nanotüpler

MnO2 : Mangan Dioksit

N : Azot

Ni : Nikel

NiO : Nikel Oksit

IrO2 : İridyum Oksit

Fe2O3 :Demir Oksit(Kırmızı)

V2O5 : Vanadyum Pentaoksit

TiS2 :Titanyum Sülfür

MoS2 : Molibden Sülfür

PPy : Polipirol

PANI : Polianilin

PEDOT : Poli 3,4-Etilenedioksitiofen

Pln : Polindol

PTh : Politiyofen

S : Saniye

V : Volt

W : Watt

M : Metre

M : Molar

m2 : Metrekare

mV : Mikro Volt

mg : Miligram

nm : Nanometre

O : Oksijen

OH : Hidroksit

P : Fosfor

PVA–H3PO4 : Polivinil alkol –fosforik asit

ÖZGEÇMİŞ

Vecihe Zümra MADAK

Disiplinlerarası Yenilenebilir Enerji Teknolojileri ve Yönetimi Anabilim Dalı

Eğitim

Derece	*Yıl*	*Üniversite, Enstitü, Anabilim/Anasanat Dalı*
Y.Ls.	2021	Maltepe Üniversitesi, Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Disiplinlerarası Yenilenebilir Enerji Teknolojileri Yönetimi
Ls.	2012	Bahçeşehir Üniveristesi, Mühendislik-Mimarlık Fakültesi, Çevre Mühendisliği
Lise	2004	İstek Atanur Oğuz Lisesi

İş/İstihdam

Yıl	*Görev*
2016-2019	Osgb /B sınıfı İş Güvenliği Uzmanı

BÖLÜM 1. GİRİŞ

Enerji, antik çağlardan beri insanın en önemli ve en temel ihtiyaçlarından biri olmuştur. Bu bir toplumun gelişiminin hem nedeni hem de etkisidir. Kömür, petrol, odun ve doğal gaz bazı konvansiyonel enerji kaynaklarındandır. Ne yazık ki, bu konvansiyonel enerji kaynakları sınırlı sayıdadır. Sanayileşmenin ve kentleşmenin artması ile çok hızlı bir şekilde tükenmektedir. Ayrıca, çevre ile uyumsuzdur ve çevre dostu değillerdir [1].

Öte yandan yenilenebilir enerji kaynakları çevre dostudur, kolayca erişilebilir ve doğada bol bulunmaktadır [2]. Bu nedenle yenilenebilir ve sürdürülebilir enerji kaynaklarından; hidroelektrik enerjisi, rüzgar enerjisi, güneş enerjisi, jeotermal enerji, deniz enerjisi, vb. kullanımları hızla önem kazanmaktadır [3]. Ancak bu enerji kaynakları sınırlıdır ve uzun süre boyunca sürekli olarak kullanılamaz. Örneğin, geceleri güneş enerjisini kullanılamaz [4]. Yenilenebilir enerjinin sürekliliği için, piller, kapasitörler ve süperkapasitörler gibi enerji depolama cihazlarına oldukça çok miktarda enerji depolaması için ciddi bir ihtiyaç vardır. Şarj edilebilir pil, redoks reaksiyonu yoluyla elektrotlar arasında yük aktarımı sağlayarak enerji depolayan en yaygın kullanılan enerji depolama cihazıdır [5]. Piller uygun bir süre için sabit bir güç kaynağı olarak kullanılabilse de düşük güç yoğunluğu, nispeten kötü kullanım ömrü, kıvılcım tehlikesi ve çevre üzerindeki olumsuz etkileri vb. birkaç kusuru vardır [6].

Süperkapasitör, ultra kapasitör veya güç kapasitörü olarak da adlandırılır, çevre dostu bir enerji depolama cihazıdır. Bunun nedeni, genellikle bir süperkapasitörde elektrot ve elektrolit olarak kullanılan malzemelerin zehirli olmamasıdır [7]. Ayrıca, süperkapasitörler ölü yapraklar, hindistan cevizi kabukları, yumurta kabukları, vb gibi biyolojik atıklar tarafından hazırlanabilir. Böylece süperkapasitör, bu biyolojik atıkların geri dönüşümü için etkili ve sürdürülebilir bir yöntem sağlar ve çevre kirliliğini en aza indirmeye yardımcı olur. Ultra kapasitörler,

klasik kapasitörlere göre yüksek enerji yoğunluğu ve pillerle kıyaslandığında büyük güç yoğunluğu sağlamaktadır.

Böylece enerji boşluğunu doldurarak piller ve sıradan kapasitörlerle köprü oluştururlar [8]. Buna ek olarak, şarj edilebilir pillerden daha uzun ömürlüdür ve enerji verimliliği daha yüksektir. Bu avantajları sayesinde çeşitli araştırma alanlarında dikkat çekmekte ve gelecek yıllarda pillere alternatif olacağı düşünülmektedir[136].

Kapasitör,Süperkapasitör ve piller arasındaki farklar Tablo 1 de özetlenmektedir[9,10].

Parametreler	Kapasitör	Süperkapasitör	Pil
1. Yük Depolama Mekanizması	Fiziksel (elektrostatik)	Fiziksel ve Kimyasal (elektrostatik çift katman oluşumu ve Faradayik yük transferi)	Kimyasal (redoks reaksiyon)
2. Kapasitans (C)	2.5 tan az	500–3000	imkansız
3. Özgül Enerji (Wh/kg)	0.1dan az	1–10	10–100
3. Özgül Güç (W/kg)	10,000 den büyük	500–10,000	1000 den az
4. Şarj Süresi	10^{-6} -10^{-3}s	1–10s	10^{3}–10^{4}s
5. Deşarj Süresi	10^{-6} -10^{-3}s	1–10s	10^{3}–10^{4}s
6. Coulomb Verimi	~ %100	%85–98	%70–85
7. Döngü ömrü	sonsuz	500 den fazla	~ 1

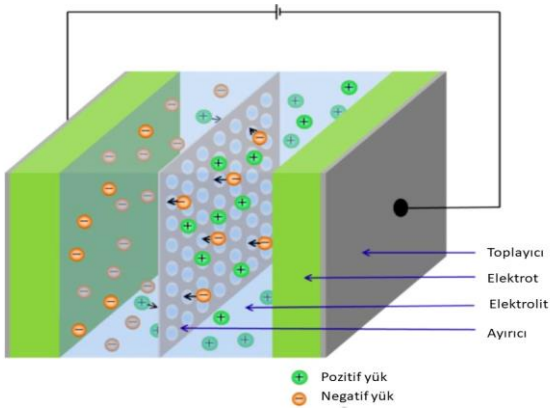
Tablo 1:Farklı parametrelerde kapasitör,,süperkapasitör,ve pillerin karşılaştırılması.

BÖLÜM 2. SÜPERKAPASİTÖR TANIMI

1957 yılında gözenekli karbon elektrotu kullanılarak Becker tarafından düşük voltajlı kapasitör icat edilmiştir [11,12]. Bu, elektrikli çift katmanlı şarj depolama teknolojisini kullanan ilk enerji depolama cihazıydı [13]. 1966 yılında, Ohio Standard Oil (SOHIO) da bir süperkapasitör geliştirdi ve teknolojinin patentini aldı. Son olarak, NEC, 1971 yılında bilgisayar belleği için yedek güç kaynağı olarak "süperkapasitör" adıyla teknolojiyi tanıtmış oldu [14,15]. Bundan sonra, bu alan devrim yarattı ve cihazın performansını geliştirmek için çok sayıda araştırma yapıldı. Yakın zamanda Maxwell Technologies, NEC, Panasonic, ELNA gibi farklı şirketler süperkapasitör geliştirme yarışına girdi [13]. 2007 yılında FDK, karbon elektrotlar kullanan yüksek kapasitansa özelliği sergileyen hibrid süperkapasitör geliştirdi. Son araştırmalar, çeşitli elektrot malzemeleri ve elektrolitler kullanılarak süperkapasitörlerin elektrokimyasal özelliklerini daha çok geliştirmek için yoğunlaşmıştır.

2.1 Süperkapasitörün Çalışma Prensibi

Bir süperkapasitör; ayırıcı adı verilen iyonu geçirebilen bir filmle yalıtılmış ancak bir elektrolit ile iyonik olarak bağlanmış iki elektrottan oluşur. Bu yapı şekil 1 de gösterilmektedir [16]. Elektrolit pozitif ve negatif iyonlar içeren bir ortamdır [17]. Kollektör adı verilen ince metalik film, elektrotları elektronik devreye bağlamak için iki elektrotun dış yüzeyine birikir.



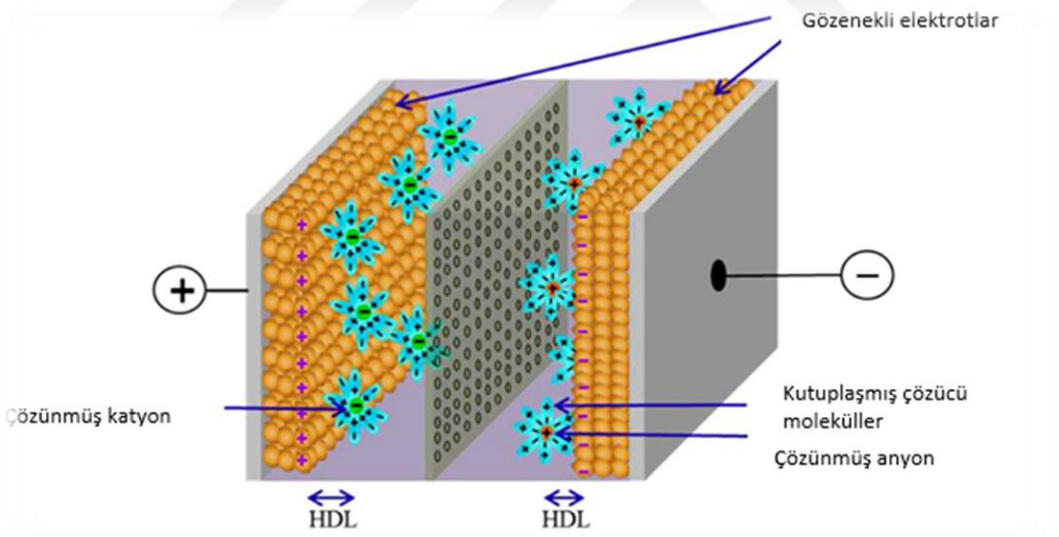
Şekil 1. Süperkapasitörün yük transfer mekanizması

2.2. Süperkapasitör Çeşitleri

Süperkapasitörler şarj depolama mekanizmalarına göre üç kategoride sınıflandırılmaktadır.Bunlar Elektrikli çift katmanlı kapasitör (EÇKK), Psödokapasitörler , yalancı kapasitörler veya Faradaik kapasitörler (FK) ve hibrit kapasitördürlerdir [18].

2.2.1. Elektrikli Çift Katmanlı Kapasitörler

EÇKK'de enerji, elektrolit elektrot ara yüzünde Helmholtz çift katman (HDL) oluşturmak için iyon ayırma yoluyla elektrostatik olarak depolanır.Şekil 2 de bu yapı gösterilmektedir [19].



Şekil 2. Elektrikli çift katmanlı süperkapasitör yük transfer mekanizması

Bir süperkapasitörün elektrotları arasında bir gerilim uygulandığında, elektrotlar üzerinde yüklerin birikmesi oluşur ve bu da elektrolitik ortam arasında potansiyel bir fark yaratır. Bu potansiyel farktan dolayı pozitif ve negatif iyonlar zıt yüklü elektrotlara doğru yayılır [14]. Bu arada, solvent molekülleri polarize olur ve elektrotların yüzeyine takılır ve zıt yüklü iyonların elektrotlarla birleşmesini önler. Bu

nedenle elektrotların yüzeyinde elektrostatik çift tabaka (veya Helmholtz çift tabakası (HDL)) oluşur.

Her HDL, polarize çözücü moleküllerinin dielektrik bir ortam olarak hareket ettiği sıradan bir kondansatör olarak görülebilir [20,21]. HDL genelinde kapasitans,;

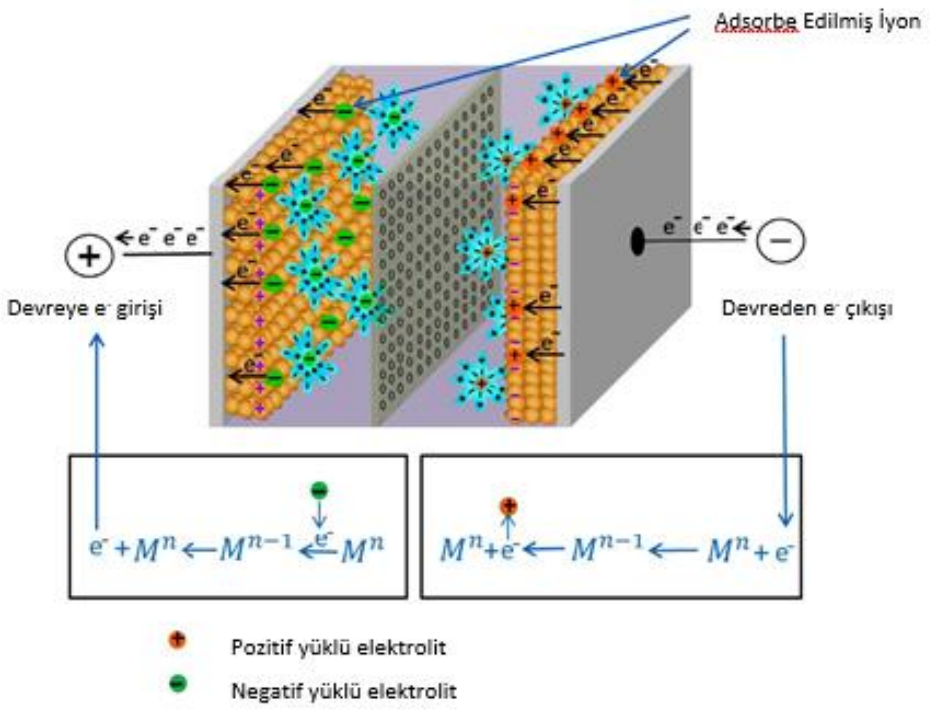
ε0− serbest uzayın geçirgenliği , εr− elektrolitin göreceli dielektrik sabiti, A− metrekarede iki plakayı da örten alan ve d− (metre) plakalar arasındaki uzaklık. (HDL). EÇKK için, A nın değeri gözenekli elektrot malzemesi nedeniyle çok büyüktür ve bu nedenle kapasitans 100 F sırasında çok yükselirken elektrolitik kapasitörde μF veya MF sırasındadır.

$$C = \frac{\varepsilon_0 \varepsilon_r A}{d}$$

Denkleme göre, elektrotun gözenekliliğine bağlı olarak elektrotun etkin yüzey alanında artışla birlikte bir süperkapasitörün yük depolama kapasitesi artar. Largeot ve arkadaşları, süperkapasitörün gözenekliliği ile kapasitansı arasındaki ilişkiyi incelemişlerdi [22]. Gözenek boyutunun iyonların büyüklüğüne neredeyse eşit olduğunu buldular. Çalışmaları, EÇKK'nin kapasitansının hem toplam gözenekli hacim hem de toplam gözenek boyutu dağılımına bağlı olduğunu göstermektedir. EÇKK'de hiçbir kimyasal reaksiyon gerçekleşmez, bu nedenle çok sayıda yük doldurma-boşaltma döngüsüne dayanabilir ve bu ona çok uzun bir kullanım ömrü sağlar. Ayrıca, hızlı şarj-deşarj özelliği sayesinde yeterli derecede büyük bir güç yoğunluğu da sağlayabilir [23].

2.2.2. Psödokapasitörler (PC)

Psödokapasitör, elektrot ve elektrolit arasında oluşan ters çevrilebilir faradaik yük aktarma yoluyla elektrik enerjisini depolar.Şekil 3 te yapısı gösterilmiştir [24].



Şekil 3.Psödokapasitör yük transfer mekanizması.

Genel olarak, bir süperkapasitörün iki elektrodu arasında bir gerilim uygulandığında, elektrolit iyonları ters yüklü elektrotlara taşınır ve elektrolit elektrot ara yüzeyinde bir çift tabaka oluşturur. Psödokapasitör durumunda, elektrolitin bazı adsorbe iyonları çift tabakaya nüfuz eder ve yükünü elektrotlara aktarır. Bu yük transferi; tersinir ve hızlı redoks reaksiyonuna, elektrosorpsiyon işlemine ve interkalasyona neden olmaktadır [25].

Psödokapitans her zaman elektrostatik çift tabaka kapasitans ile birlikte oluşur ancak büyüklüğü çift katmanlı kapasitans ile karşılaştırıldığında belirgin derecede büyüktür. Bunun nedeni, yalancı kapasitörde şarj depolamanın, elektrot malzemesinin

büyük bir kısmı boyunca redoks reaksiyonu ile gerçekleşmesidir ve EÇKK durumunda olduğu gibi yalnızca yüzeyde gerçekleşmez [26]. Psödokapitans değeri kullanılan elektrotun türüne ve gözeneklilik dağılımına bağlıdır.

Bir psödokapasitör, EÇKK'den daha fazla yük depolar ve dolayısıyla göreceli olarak daha fazla spesifik enerji sağlar [27]. Tablo 2 de Elektrikli çift katmanlı kapasitör ve psödokapasitörün temel parametreleri verilmiştir [12,23]

Parametreler	Elektrikli Çift Katmanlı Kapasitör (EÇÇK)	Psodokapasitor (PC)
1. Yük depolama mekanizması	elektrot/elektrolit arayüzünde Helmholtz çift katman oluşumu	Arayüzeyin büyük bir kısmında Faradayik yük transferi
2. Özgül kapasitans	0.1–0.2 F/m^2	1–5 F/m^2
3. Elekrot maddeler	Karbon maddeler	İletken polimerler veya metal oksit/sülfit,geçişi
4. Özgül enerji	1.5–4 Wh/kg	10–15 Wh/kg
5. Şarj/Deşarj süresi	0.3–30 s	>30 s
6. Döngü ömrü	100–1000	20–100

Tablo 2: Elektrikli çift katmanlı kapasitörlerin ve psödokapasitörlerin çeşitli temel karakteristik özellikleri.

2.2.3. Hibrit Süperkapasitörler

Elektrikli çift katmanlı kapasitörlerin ve Yalancı kapasitörlerin kombinasyonu Hibrit süperkapasitör adını almaktadır [28]. Biri yüksek psödokapasitans özelliği gösterirken, diğeri yüksek elektrostatik çift katmanlı kapasitans sergileyen iki asimetrik elektrot içerir [25]. Çift katmanlı kapasitif elektrot daha iyi döngüsel stabilite ve daha yüksek özgül güç sağlarken, psödokapasitif elektrot belirli kapasitansı, çalışma gerilimini ve süperkapasitörün özgül enerjisini artırır [27,14,29]. Böylece, bir hibrid süperkapasitör oldukça geliştirilmiş elektrokimyasal performans sergiler [30]. Hibrit süperkapasitörler, çift katmanlı kapasitif malzemelere sahip sahte kapasitif malzeme kompozitleri kullanılarak da üretilebilmektedir.

2.3. Elektrolit

Elektrolit bir süperkapasitörün en önemli bileşenlerinden biridir. İki elektrot arasında iletken bir ortam sağlar ve süperkapasitörün enerji yoğunluğu (ED), güç yoğunluğu D), döngüsel stabilite, potansiyel pencere, eşdeğer seri direnci (ESR) gibi birçok karakteristik parametrelerini belirlemektedir [31].

Bir süperkapasitörün kalite geliştirmesi için elektrolit, yüksek iletkenliğe, elektrokimyasal olarak kararlı, geniş potansiyel pencereye, yüksek ısı stabilitesine ve düşük toksisiteye sahip olmalıdır [32]. Çeşitli malzemeler farklı süperkapasitörlerde elektrolit olarak kullanılır.

Bunlar genel olarak iki kategoriye ayrılır;

2.3.1. Sıvı Elektrolit

Sıvı faza sahip elektrolit içerirler. Bunlar ayrıca iki kategoriye ayrılabilir: Sulu ve sulu olmayan elektrolitler olarak isimlendirilirler [31].

2.3.1.1. Sulu Elektrolit

Sulu elektrolitler süperkapasitör uygulamaları için en yaygın olarak kullanılan elektrolitlerdir. Süperkapasitöre büyük özgül kapasitans ve yüksek iletkenlik (1 S/cm derecesinde) sağlar [31,33]. Üstelik, kolaylıkla ele alınabilir ve herhangi bir özel durum gerektirmez [31,34]. Ancak, dar potansiyel penceresi (~1.2 V) enerji yoğunluğunu azaltır ve kullanımını sınırlandırır [32]. Sulu elektrolit üç kategoriye ayrılabilir; asidik, bazik ve nötral olarak adlandırılırlar.

Asit, elektriği iyi ilettğinden, birçok araştırmacı süperkapasitör üretiminde asidik elektrolitler kullanır. 1 M H_2SO_4 en sık kullanılan asidik elektrolittir [31,35–37].

Asidik elektrolitin negatif yönlerinden biri, mevcut kollektörün ayrışmasına neden olabilecek aşındırıcı nitelikte olmasıdır, dolayısıyla elektrolit ve akım kollektörü seçimi

sırasında ekstra özen gösterilmelidir [33]. Tam tersine, bazik elektrolitler doğada aşındırıcı değildir, bu da düşük maliyetli metallerin (örn Ni, Co vb.) mevcut kollektör olarak kullanılmasına olanak sağlar [31,38]. 6 M KOH, yüksek iyonik iletkenliği (0.6 S/cm) nedeniyle en sık kullanılan sulu bazik elektrolittir [31,38–40]. Ancak, diğer bazik elektrolitler NaOH, LiOH, Co (OH) $_2$ vb. de süperkapasitörle ilgili çeşitli literatürlerde yer almaktadır [41,42]. Ayrıca, nötral elektrolitler hem nispeten büyük potansiyel penceresine hem de aşındırıcı olmayan yapıya sahiptir. KCl, LiCl, NaCl, K_2SO_4, Li_2SO_4, Na_2SO_4, KNO_3, $NaNO_3$, $Ca(NO_3)_2$, $LiClO_4$, vb. gibi çok çeşitli nötr elektrolitler süperkapasitörler üzerinde çalışan çeşitli araştırmalarda kullanılmıştır [43–51].Bunların arasında en sık kullanılan nötral sulu elektrolit Sodyum Sülfattır(Na_2SO_4) [52,53].

2.3.1.2. Susuz Elektrolit

Ticari açıdan, sulu olmayan elektrolitler geniş gerilim pencereleri (2.5–2.8 V) ve aşındırıcı olmamaları nedeniyle sulu elektrolitler yerine tercih edilmektedir [31,33]. Geniş gerilim pencereleri, süperkapasitörün enerji yoğunluğunu ve güç yoğunluğunu önemli ölçüde artırmaktadır. Yaygın olarak kullanılan bazı organik elektrolitler, tetraetilamonyum tetrafloroborat (TEABF4), trietilmetilamonyum tetrafloroborat (TEMABF4) ve spiro- (1,10)-bipirolilyum tetrafloroate (SBPBF4) genellikle asetonnitril (ACN) ve propilen karbonat (PC) gibi organik çözücülerde çözünürler [33,54]. Yüksek enerji yoğunluğuna ve güç yoğunluğuna rağmen bu tür elektrolitler, düşük iletkenlik, düşük kapasitans, toksisite, yanıcılık ve malzemelerin pahalılığı gibi sayısız dezavantajları nedeniyle yaygın olarak kullanılmamaktadır [31,55].

2.3.2. Katı Elektrolit

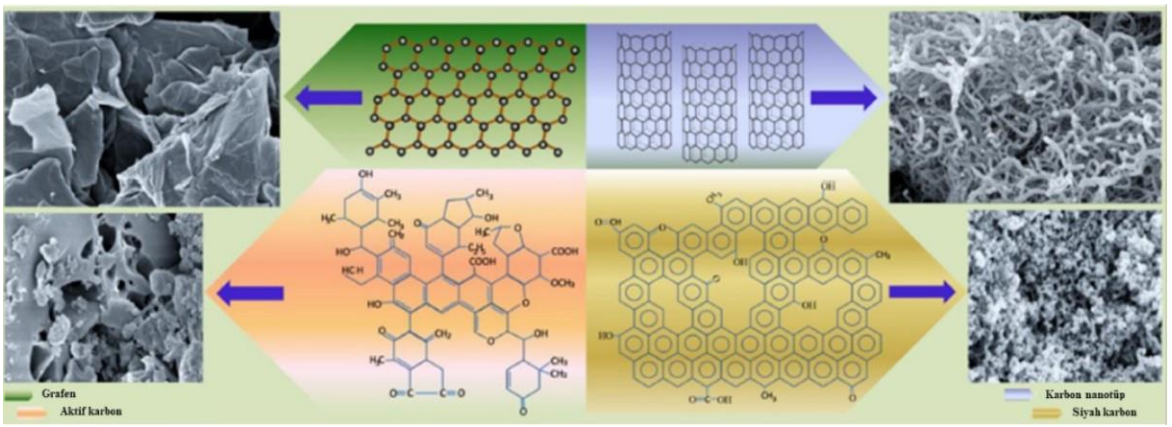
Son zamanlarda, katı elektrolitler sahip olduğu taşınabilme kolaylığı, sızıntı probleminin olmaması ve yüksek esneklik vb bazı özellikleri nedeniyle süperkapasitörlerde yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu yaygın kullanım araştırmacılar arasında giderek daha fazla önem kazanmaktadır [56]. Katı elektrolitler; jel polimer ve katı polimer elektrolit olmak üzere iki kategoriye ayrılırlar.

Jel polimer elektrolit, yüksek elektrik iletkenliği sağlayan bir polimer matrisinde bulunan bir elektrolit içerir [57]. Ayrıca sıvı elektrolitik faz varlığı nedeniyle yarı-katı elektrolit denir. Ana dezavantajı mekanik zayıflığıdır. Sulu elektrolitler polimer matris ile kullanıldığında, ortaya çıkan elektrolite hidrojel elektrolit denir [58,59]. Polivinil alkol(PVA), poli-metilmetakrilat (PMMA), poliakrilik asit (PAA), poliviniliden floropropilen (PVDF-HFP) vb jel polimerlerin bazı örneklerindendir [31,57,60]. Katı polimer elektrolitler, polimer matrisinde çözücü bulunmayan bir tuz içerir. Tuz molekülleri katyonlar ve anyonlar halinde ayrılır ve iki elektrot arasında iletken bir ortam oluşturur [31].

Onlar üretim ve taşınabilirlik kolaylığı sağlayan yüksek mekanik kararlılığına sahiptir. Ancak elektrik iletkenliklerinin düşük olması onlar için büyük bir problem olmaktadır [56].

2.4. Elektrotlar

Süperkapasitörün elektrokimyasal performansı, kullanılan elektrot malzemesine çok bağlıdır. Bu nedenle süperkapasitörü geliştirmek için karbon bazlı malzemeler, geçiş metal oksitler/sülfitler, iletken polimerler (CPs) vb. çeşitli elektrot malzemeleri farklı araştırmacılar tarafından araştırılmıştır. Grafen (G), karbon nanofiber (CNT), aktif karbon (AC) ve karbon aerodinamik jel, Elektrikli Çift katmanlı Süperkapasitöre elektrotlar üretmek için kullanılmaktadır [61,65]. Bunlar genellikle Hindistan cevizi kabuğu, şeker kamışı, yeşil yaprak, ahşap tozu vb. gibi grafitik ve doğal kaynaklarla üretilmektedir.Bunlar son derece gözenekli malzemelerdir ve yüklerin birikmesi için büyük özel yüzey alanı (1000–3000 m_2/g) elde ederler. Karbon bazlı malzemelerden üretilen elektrotların birçok avantajı vardır. Bunlardan bazıları; facile sentezi, işlem kolaylığı, yüksek kimyasal ve termal kararlılık,elektrik iletkenliği ,düşük maliyet vb. avantajlarından bir kaçıdır [66]. Ancak yüksek gözeneklilik, yüksek eşdeğer seri direncine (ESR) ve düşük güç yoğunluğuna da neden olmuştur. Genel olarak, sulu ve organik elektrolitler için karbon bazlı malzemelerin spesifik kapasitans değerleri sırasıyla 75–175 F/g ve 40–175 F/g dır [17]. Çeşitli karbon malzemelerin yapısal ve morfolojik özellikleri şekil 4'te gösterilmektedir.



Şekil 4. Grafen,aktif karbon, karbon nanotüp ,karbon siyahı yapıları.

2.4.1. Aktif Karbon

Süperkapasitörlerin üretiminde kolay bulunabilirliği ve maliyet olarak düşük olması sebebiyle elektrot olarak aktif karbon kullanılmaktadır.Elektrik iletkenliği açısından başarılı malzeme olması nedeniyle araştırmacılar tarafından vazgeçilmez elektrot adaylarından biridir. [URL1-2017].

2.4.2. Karbon Nanotüpler

Silindir şeklinde nano yapıda karbon moleküllerinden oluşan ve süerkapasitörlerde elekrot materyali olarak kullanılmaktadır.Yüzey alanı açısından bakıldığında geniştir.Bu özellik elektrik enerjisnin yüzeyde tutunmasını yüksek oranlara çıkarmaktadır..Bu iki özellik bir araya geldiğinde tek ve çok duvarlı karbon nanotüpler üretilmektedir[Akım değeri elektriksel açıdan yüksek olduğundan diğer karbon tüplerine kıyasla kararlılık konusunda başarılıdırlar(137].

2.4.2.1. Grafen

Karbon Nanotüp,Grafit gibi karbon yapısından meydana gelen iki boyutlu karbon

allotropu Grafen olarak isimlendirilmektedir.

Grafen farklı formlarda olduğundan ve değişkliğe açık bir malzeme olması nedeniyle çeşitli uygulama alanlarına uyum sağlamaktadır.Grafen türlerinden olan hidroksil,karboksil gruplarıyla bir arada başarılı bir yapıya dönüşen grafen oksit araştırmacılar tarafından öncelikli olarak tercih edilmektedir. İletkenlik başarıları ve fiziki özellikleri nedeniyle güneş pilleri, elektronik aletlerde ve optik alanlarda vb birçok farklı alanlarda grafen başarılı ve verimli bir şekilde yer almaktadır [URL 2-2020].

2.4.2.2. Borofen

Borofenin mikroyapısı incelendiğinde, tek katmanlı hegzagonal yapıda dizilmiş bor atomlarından oluştuğu gözlenmektedir. Bununla birlikte yapılan çalışmalar borofenin birçok farklı atom dizilimine ve farklı faza sahip olduğunu göstermektedir. Her bir dizilim ve faz, farklı elektronik, mekanik ve optik özellikler göstermektedir. Ayrıca yapısındaki boşlukların konumlandırılmasına ve miktarına bağlı olarak da borofen farklı karakteristik özellikler sergilemektedir. Bu noktada borofenin kristal yapısında çeşitli modifikasyonlar yapılarak farklı uygulama alanlarına göre istenilen özellikleri elde etmek mümkündür. Nano malzeme üretiminde kullanılan yöntemler borofen sentezi için de kullanım potansiyeli olarak değerlendirilmektedir. Borofen ilk kez 2015 yılında moleküler ışın üst bırakımı yöntemi ile tek katmanlı olarak sentezlenebilmiştir. MBE yönteminde, yüksek saflıktaki bor, elektron-ışın buharlaştırıcı yardımı ile kaynaktan yüzeyi temizlenmiş zemin malzemesi üzerine yüksek vakum altında buharlaştırılmaktadır. Bu üretim yönteminde kullanılan altlık ve bulunduğu sıcaklık, elde edilecek olan borofenin yapısında önemli rol oynamaktadır. Literatürde sürdürülen borofen çalışmaları henüz yeni olmasına rağmen borofenin birçok farklı kullanım alanı şimdiden ortaya çıkmaya başlamıştır; bataryalar, hidrojen depolama, esnek elektronikler (esnek elektrotlar ve nanoelektronik kontaklar/yüzeyler), süperkapasitörler, süperiletkenler, biyomedikal araçlarda kullanılan elektronik ve optik devreler, biyosensörler, katalizörler, sıcaklık yönetim sistemleri, yeni nesil giyilebilir araçlar, kuantum bilgisayarlar, nanokompozit malzemelerde takviyeler bunlardan bazılarıdır. Mekanik özellikler açısından literatürde yapılan çalışmalar incelendiğinde, borofenin yüksek esneklik değerine sahip olduğu

görülmektedir. Özellikle uzay uygulamalarında esnek nano malzemelerin büyük bir öneme sahip olduğu bilinmektedir. Yapılan çalışmalar ortaya koymaktadır ki borofenin hem hafif hem de yüksek aktif yüzey alanına sahip olması, bu 2B malzemenin elektrokimyasal reaksiyonlarda katalizör olarak kullanılmasına zemin hazırlamaktadır. Borofen, elektrokimyasal reaksiyonlarda verimi artırmak ve reaksiyonu hızlandırmak için katalizör olarak kullanılabilmektedir. Bununla birlikte elektriksel özellikleri incelendiğinde, borofenin süper iletken olduğu ve süper iletkenliğini koruduğu sıcaklık aralığının oldukça geniş olduğu, literatürdeki çalışmalardan bilinmektedir. Enerji sektöründe Li-iyon, lityum sülfür bataryalarda, süperkapasitörlerde ve metal hava bataryalarda katalizör olarak değerlendirilebilir olması, borofeni uzay uygulamalarında yenilikçi bir çözüm olarak karşımıza çıkarmaktadır. Bununla birlikte borofen, polimer ve seramik matrisli kompozitlerde takviye malzemesi olarak kullanıldığında; son ürünün başta mekanik özellikler olmak üzere elektriksel, termal, sürtünme ve işlenebilirlik özelliklerinin iyileştirilmesine katkıda bulunacaktır.

Türkiye, dünya bor rezervinin yaklaşık %73'üne sahiptir. Bu kapsamda var olan borun işlenip teknolojinin her alanında kullanılabilir hâle getirilmesi, ülke rezervinin değerlendirilmesi ve dünyada ön plana çıkması açısından stratejik bir önem taşımaktadır[URL3-2020].

2.4.3. Metal Oksitler

Geçiş metali oksitler/sülfitler çoğunlukla sahte kapasitör elektrodu üretimi için kullanılmaktadır. Faradaik şarj aktarım mekanizması yoluyla yük depolarlar [67]. Tipik EÇKK elektrotuna göre daha yüksek spesifik kapasitans ve daha yüksek spesifik enerji sağlarlar [68]. Ayrıca, yüksek oksitlenme sayısına, birden fazla faza, doğal ortamda bol bulunabilirliğe ve daha iyi çözünürlüğe sahiptirler. Rutenyum oksit (RuO_2), en kapsamlı olarak araştırılan metal oksit olmakla birlikte, yüksek maliyeti ve toksik yapısı nedeniyle askeri uygulamalara veya araştırma çalışmalarına kadar kullanımları sınırlanır [67,69,70]. MnO_2,NiO, IrO_2, Fe_2O_3, V_2O_5, TiS_2, MoS_2 vb yaygın olarak kullanılan diğer metal oksitler ve sülfitlerdir.

Yakın zamanlarda, iletken polimerler (CPs) ve kompozitleri yüksek iletkenlikleri (katkılama durumunda), yüksek şarj depolama yeteneği, geniş voltaj penceresi, sentez kolaylığı, düşük maliyetleri ve çevre dostu olmaları nedeniyle araştırmacılar arasında

önemli bir konu haline gelmiştir. Bu özellikler CPs'yi bir süperkapasitörün elektrotlarının üretimi için uygun malzeme yapmaktadır [17]. Süper kapasitif uygulamalarında çoğunlukla kullanılan iletken polimerler; polianilin (PANI), polipirol (PPy), politiyofen (PTh), poli (3,4-etilenedioksitiyofen) (PEDOT) ve türevleridir. Sonraki bölümde iletken polimerler daha ayrıntılı tartışılmıştır. Ayrıca elektrotun yüzey yapısı da süperkapasitörün davranışını belirlemede hayati bir rol oynamaktadır [71]. Bu nedenle, yüksek yüzey alanına sahip gözenekli malzemelerle tasarlanmış elektrotlar da , gelişmiş taşıyıcı hareket kabiliyeti, daha iyi kimyasal uyumluluk, uzun kullanım ömrü, termal kararlılık, yüksek kapasitans değeri vb. özellikler bulunmaktadır [72]. Yüksek oranlı iki CPS – polipirol (PPy) ve poliindole (Pln) – uygulamaları süperkapasitör elektrot malzemeleri olarak ayrıntılı bir şekilde ele alınmıştır. Gelişmiş ve geleceğe uygun süperkapasitörler için elektrot üretiminde bu iki iletken polimerler en öne çıkan adaylardandır. Ayrıca, pirol halkasının varlığından kaynaklanan yapısal benzerlikleri de benzer elektrokimyasal ve mekanik özelliklere yol açmaktadır.

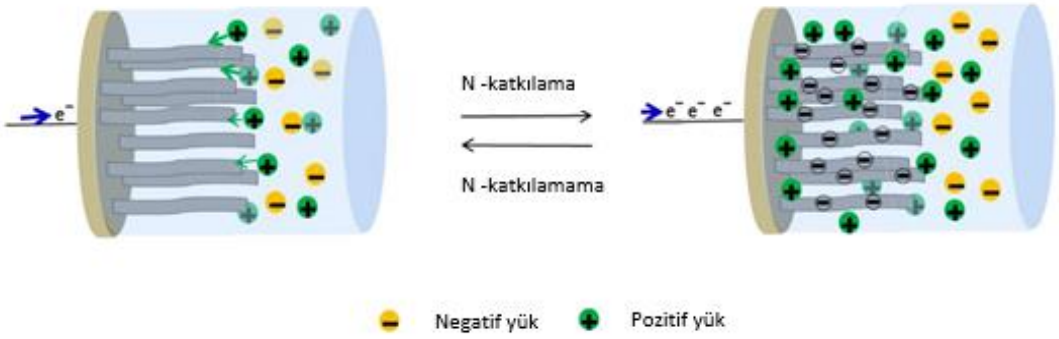
Bu nedenle, onların özellikleri ve performansı ile birleşik ve kapsamlı bir çalışma oluşturmak için daha iyi bir yoldur.

2.4.4. İletken Polimerler

İletken polimerlerin keşfinden önce, tüm polimerlerin yalıtım özelliklerine sahip olduğu ve uygulamalarının çoğunun bununla ilişkili olduğu kabul edilmişti. Ancak, 1977 yılında Shirakawa ve iş arkadaşları, polimerlerin (ör. poliasetilen) katkılanma durumunda iletken ve yarı iletken davranışlar gösterdiğini keşfetmişlerdir[74,75].Ayrıca poliasetilenin iletkenliğinin katkılama miktarına ve katkılayıcı doğasına bağlı olarak iyi ayarlanabildiğini gözlemlemişlerdir.2000 yılında iletken polimer çalışmaları nedeniyle Nobel Kimya ödülünü kazanmışlardır [76]. Ancak, Shirakawa'nın keşfinden on yıl önce Weiss ve meslektaşları polimerin (polipirol) iletkenlik davranışlarını çoktan keşfetmişlerdi [77]. Dünya çapında üstün kimyasal etkinliği, mekanik gücü, optik özellikleri, sentezleme kolaylığı ve tersinir katkılama-katkılanmama özelliği sayesinde, polipirol ileri bilim ve teknoloji alanında büyük ilgi çekmiştir[78]. Birçok bilim adamı ince film transistörleri [79], organik güneş pilleri [80–82], organik ışık yayan diyotlar

[83,84], biyosensörler [85,86], kimyasal sensörler [87,88], baskı elektronik devreleri [89], aktüatörler [90], elektrokromik cihazlar [91], esnek ulaşım ekranları [92], elektromanyetik kalkanlar [93-95] ve süperkapasitörler gibi esnek ve şeffaf cihazlar için yeni iletken polimer sınıfları üzerinde çalışmıştır[96]. Iletken polimerler malzemenin büyük bir kısmı boyunca tersinir redoks reaksiyonu ile yük depolar ve böylece spesifik kapasitansları ve enerji yoğunlukları artar. İletken polimerler nötral halde fazla iletkenlik göstermezlerken katkılama fazında yüksek iletkenlik gösterdikleri dikkat çekmektedir(0.1–500 S/cm) [97].Bu iletken maddeler anyonlarla katkılandığında omurgası boyunca oksitlenmiş ve hareket eden elektronlar elde edilirken , katyonla katkılandığında omurgası boyunca ters yönde azaltılmış ve hareketli elektronlar elde edilir. Bu nedenle, katkılama iletken polimer elektrotlarda iletkenliğe neden olur [98].

Bu iki süreç şekil 5'te gösterilmektedir.



Şekil 5.Katkılamanın iletken polimerlerdeki etkisinin şematik gösterilmesi.

İletken polimer bazlı süperkapasitörler üç farklı şekilde tartışılmaktadır [97,99]:

Tip I Konfigürasyon: Her iki elektrotta da aynı p tipi katkılanmış polimer örnekleri içeren simetrik bir konfigürasyondur. Bu, 0,8-1 V'lik potansiyel bir pencere sağlar.

Tip II Konfigürasyon: Bu, iki elektrotun iki farklı p tipi katkılanmış polimer kullanılan asimetrik bir konfigürasyondur. Bu nispeten daha yüksek potansiyel pencere (~1.5 V) sağlar.

Tip III Konfigürasyon: Her iki elektrotta da aynı polimerin kullanıldığı simetrik bir konfigürasyondur. Ancak, bir elektrot p tipi katkılama diğerine ise n tipi katkılama uygulanmıştır. Bu yapılandırma, 3 V'dan daha yüksek bir pencere sağlar. Bu tür bir cihaz, diğer ikisine kıyasla daha yüksek spesifik kapasitans (C_{sp}) ve enerji yoğunluğu (ED) gösterebilir.

Ancak, n-doping işlemlerinin zorluğu nedeniyle, bu yapılandırma gerçekleştirilemez.

Bazı iletken polimerlerin karşılaştırılması

PANI, PPy, PTh, PEDOT ve PIn yüksek iletkenlik, büyük gözeneklilik, geniş potansiyel pencere, sentez fizibilitesi nedeniyle süperkapasitör elektrotların üretiminde en çok çalışılan iletken polimerlerdir [17,100].Pln hariç diğerlerlerinin elektrokimyasal özellikleri Tablo 3 te özetlenmektedir. Her iletken polimerin bazı avantajları ve dezanvantajları vardır.

Tablo, PANI'nin gravimetrik spesifik kapasitansın teorik değeri olarak kabul edilen en iyi iletken polimer olduğunu göstermektedir. Pani dikkat çekici bir çevresel ve termal kararlılık sergilemektedir [103-105]. Ancak, nispeten kötü iletkenliği ve döngüsel stabilitesi kullanımlarında bir sınır sağlamaktadır [106].Diğer bir taraftan Pth daha fazla elektriksel iletkenlik göstermektedir[107,108]. Pth'nin çevresel ve termal kararlılığı iyi düzeydedir[109,110]. Fakat bu polimerin en büyük problemlerine bakıldığında düşük spesifik kapasitans ve düşük güç yoğunluğu sayılabilmektedir [16]. PEDOT mükemmel iletken doğasının yanı sıra son derece yüksek kararlılık sergilemektedir [111–113]. Üstelik ince filmlerden kolayca üretilebilmektedir. [114]. Ancak, düşük özgül kapasitans, güç yoğunluğu ve enerji yoğunluğu süperkapasitörlerde PEDOT bazlı elektrotların yaygın kullanımını engellemektedir [111]. Buna karşılık, daha yoğun bir malzeme olan PPy, daha yüksek hacimsel spesifik kapasitans (400–500 F/cm3) ve elektrik iletkenliği ile birlikte daha yüksek kimyasal ve termal stabilite göstermektedir [115–118]. Ayrıca, gelecekteki katlanabilir, sıkılabilir, bükülebilir, gerilebilir ve esnek elektronik cihazların geliştirilmesi için çok yararlı olan mükemmel mekanik esnekliğe sahiptir [117]. Diğer

iletken polimerler gibi PPy de sürekli şarj-deşarj işlemi sırasında polimer zincirinin kopması nedeniyle nominal döngüsel stabiliteden zarar görür [119]. Diğer iletken polimerlerle karşılaştırıldığında, Poliindol nispeten yenidir ve en az çalışılan polimerlerdendir [73]. Bunun nedeni elektriksel iletkenliğinin azlığı ve düşük özgül kapasitansıdır [73]. Ancak, yüksek redoks aktivitesi, düşük maliyet, üstün termal stabilite ve sentez kolaylığı gibi bazı avantajlı özellikleri çeşitli araştırmacıların dikkatini çekmektedir [120-123]. Ayrıca Poliindol diğer polimerlere göre çok yavaş bozulur ve bu da döngüsel ömrünü uzatır ve de uzun ömürlü enerji depolama cihazlarının yapımında kullanılabilir [124]. Bu nedenle, son yıllarda PPy, PIn ve onların kompozitleri gelişmiş enerji depolama cihazlarının üretimlerinde başarılı olduklarından tercih sırasında önlerde bulunmaktadır. Bu olumlu elektrokimyasal özelliklere ek olarak, İletken polimer tabanlı süperkapasitörlerin de bazı olumsuz yönleri vardır. Bunların en önemlisi zayıf döngüsel istikrarıdır [125]. Doldurma ve boşaltma işlemi sırasında iletken polimer bazlı elektrotlar polimer içindeki iyonların drenajı nedeniyle sürekli olarak şişer ve daralır. Bu şişme ve büzme, elektrotların bozulmasına ve son olarak iletken polimer tabanlı elektrotların döngüsel stabilitesini azalmasına neden olmaktadır [16]. Cp ile ilgili diğer önemli sorunlar, bir elektrot malzemesi olarak, yüzey aglomerasyonu ve difüzyonudur [98]. Bu sorunları çözmek için araştırmacıların çoğu uzun ömürlü polimerler ve onların değiştirilmiş elektrot yapısıyla ve N, C veya Br katkılayarak ,karbonik malzemelerle ve kompozit türevleriyle çalışmayı tercih etmektedir.

İletken Polimerler	Molar Kütle (g/mol)	Katkılama Düzeyi	Potansiyel Pencere (V)	Teorik spesifik kapasitans (F/g)	İletkenlik (S/cm)
PANI	93	0.5	0.7	750	0.1–5
PPy	67	0.33	0.8	620	10–50
PTh	84	0.33	0.8	485	300–500
PEDOT	142	0.33	1.2	210	300–400

Tablo 3 : Bazı iletken polimerlerin elektrokimyasal özelliklerinin karşılaştırılması.

2.4.4.1 Polipirol

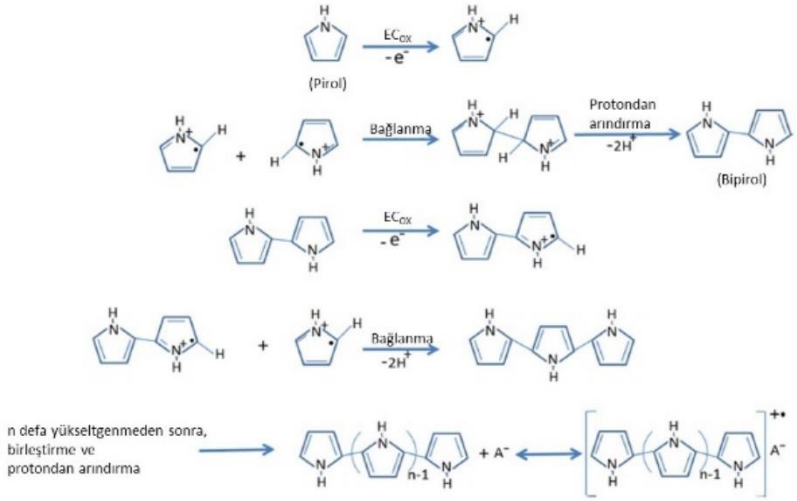
PPy, yüksek iletkenlik, hızlı şarj/deşarj süreci, büyük enerji yoğunluğu, kolay sentez, yüksek kütle yoğunluğu, esneklik ve düşük maliyet gibi benzersiz özellikleri sayesinde elektrot üretimi için en çok çalışılan polimerik malzemelerden biridir [56,126–129].Yüksek kütle yoğunluğu nedeniyle PPy, elektrokimyasal performansta önemli bir düşüş olmadan istenen bütün şekillere kalıp olmasını sağlayan yüksek hacimsel belirli kapasitans (400–500 F/cm3) ve esnekliğe sahiptir [97,130]. Farklı araştırmacılar tarafından ,elektrokimyasal davranışta önemli bir engel olmaksızın, hidrojel elektrolitleri içeren PPy bazlı süperkapasitörün mükemmel esnek davranışın sergilediği görülmektedir[75,76]. Böylece PPy, esnek yüksek kapasitif ve hafif süperkapasitör, esnek elektronik üretimli cihazlar, esnek bilek saati, hareketli ekran, esnek akıllı telefon, takılabilir sensör, akıllı kumaş vb. cihazlar için kullanılabilmektedir [131]. Bu nedenle PPy, gelecekteki enerji depolama cihazları ve elektronik uygulama adayları için araştırmacıların çok ilgisini çekmektedir.

Ancak polipirol elektrotlarının kullanımında bazı sınırlandırmalar vardır. Politiyophene türevleri gibi n tipi katkılanamaz ve yalnızca tip I ve tip II konfigürasyon süperkapasitörleri oluşturmak için katot olarak kullanılabilir [97].

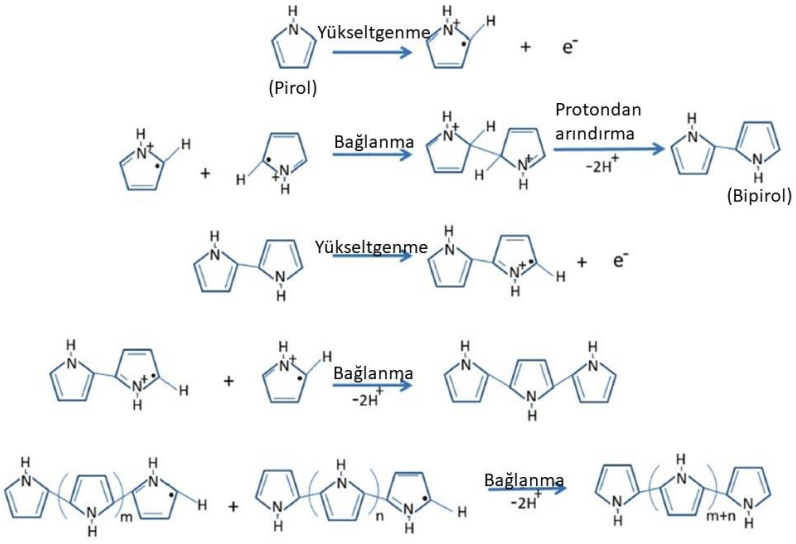
En önemli özelliği yüksek kütle yoğunluğudur ve bu nedenle katkılayıcı iyon polimerin içerisine düzgün bir şekilde ulaşamaz ve gram başına spesifik kapasitansi azaltır [132].

Polipirolün Sentezi

PPy'nin elektrokimyasal performansı, gerçekten sentez stratejisine bağlıdır. Bu nedenle, uygun morfoloji, esneklik, gözeneklilik vb. dahil olmak üzere PPy'yi hazırlamak için farklı sentez stratejileri kullanılır [8]. Bu sentez stratejileri genel olarak iki kategoriye ayrılabilir; (i) kimyasal oksidatif polimerizasyon ve (ii)elektrokimyasal polimerizasyon [8,133].



Şekil 6. Polipiroün kimyasal oksidatif polimerizasyon mekanizması [135].



Şekil 7. Polipirolun elektrokimyasal mekanizması [134].

2.4.4.2. Polipirol İle İlgili Önceki Çalışmalar

Chang Hao-Hsiang ve meslektaşları (2012), İletken polimer olarak PPy ve elektrot maddesi olarak Grafen oksit kullanımıyla kompozitleri elektrokimyasal yolla sentezlediler.Elektro oksidasyonu sağlamak için grafen oksit sıvı karışımı içerisinde 0.1M pirolü çözünebilmiştir.Voltmetri yöntemiyle grafen oksit , polipirol ve indirgenmiş grafen oksit yapısı elde edilmiştir. Spesifik kapasitans değeri 1M sülfirik asit içinde bulunan 1 A/g akım yoğunluğua galvanostatik deşarj eğrileri gözlenmiş ve polipirolun saf haline göre kompozit yapısının geniş olduğu görülmüştür.Ulaşılan spesifik kapasitans değeri 424 F/g olarak ölçülmüştür[138].

Saswate Bose ve arkadaşları situ polimerizasyon ile polipirol (PPy) ve grafen nano tabakalarını içeren benzersiz bir nano yapı oluşturulmuştur. Nanokompozitin yapısal yönü Raman spektroskopisi ile belirlenmiştir. Atomik kuvvet mikroskobu, sentezlenen grafenin kalınlığının ∼2 nm olduğunu ortaya koymaktadır. Nanometre boyutundaki PPy'nin dağılımı, transmisyon elektron mikroskobu ile gösterilmiş ve nanokompozitin elektrokimyasal performansı, döngüsel voltametri ölçümleri ile gösterildi. Grafen nanosheet, PPy'nin elektrokimyasal kullanımı için grafen nano parçacıklar bir destek malzemesi olmakta ve elektron transferini gerçekleştirmektedir. Nanokompozitin spesifik kapasitans değeri, PPy için 137 mV s-1 ile karşılaştırıldığında 100 mV s-1 tarama hızında 267 F g-1 olarak belirlenmiştir, bu da nanokompozitin süperkapasitör için elektrot olarak kullanılabileceğini gösterir. 500 döngüden sonra, başlangıç değerine kıyasla spesifik kapasitansta sadece %10'luk bir azalma, nanokompozitin geliştirilmiş elektrokimyasal döngüsel kararlılıkta başarısını kanıtlar niteliktedir[139].

Zhang ve grubu çalışmalarını 2014 yılında gerçekleştirmişlerdir.Araştırmalarında pirol ve grafen oksit kullanarak elektrokimyasal ve kimyasal indirgemeyle yerinde sentezleme yöntemiyle Polipirol / grafen levhalar (PPy/GNs) nanokompozit üretimini sağlamışlardır. Süperkapasitörde puls akımı polimerizasyonu elektrot maddesi açısından etkili bir yoldur.Bu nedenle PPy /GN nanokompozitleri için bu yolu tercih etmişlerdir.. SEM görüntüleri ve , polimerizasyon işlemi uygulanması polipirolün yüzeyinde

pürüzlülük yerine grafen levha ve polipirol kompozitinin düzgün morfoloji gösterdiğini belirtmişlerdir. Bu nanokompozitinin daha yüksek spesifik kapasitans gözlenmiştir. (280 K · g-1) ve Nanokompozitte şarj-deşarj kapasitesi, döngüsel kararlılk iyi düzeyde görülmüştür.Bu çalışmanın sonucunda grafen levhaları periyodik akımla düzgün dağılım gösterdiği , etkin oldukları ve iletkenlikte üstün olduğu özellikleri çalışmanın başarısını ortaya koymaktadır[140].

Sima Pourbeyram, Parinaz Kheyri bu çalışmada, indirgeyen madde, oksidatif ajan, yüzey aktif madde ve organik çözücü kullanmadan grafen oksit ve pirole doğrudan etkileşimine dayalı polipyrrole/grafen nanofiber (greenppy/G) sentezi için yeşil sentez yöntemi kullanılmıştır. Sentez prosedürü basit, ucuz ve çevre dostuydu. Sentezlenen nanokompozitlerin morfolojisi ve yapısı XRD, SEM, TEM ve CV teknikleri ile tartışıldı. XRD deseni, elde edilen polipirotunun amorf olmadığını ve grafen oksit levhaların elde edilen polimerin kristal yapısını iyileştirdiğini ortaya koydu. SEM görüntüsü, alt tabakanın üzerine çizilmiş çok ince bir tabakaya benziyordu ve ppy'nin grafen levhaların yüzeyine kaplandığını göstermişti . Nanokompozit TEM görüntüsünde grafen tabakasına bağlı ppy nanofiberleri açıkça görülmüştür. 1M NaCl çözeltisinde 5 mV s-1 tarama hızında döngüsel voltammetri ile maksimum 480 Fg−1 kapasitans değeri elde edildi. 1000 mA cm−2'lik mevcut yoğunlukta, yeşil-ppy/G-PGE'de 1000 şarj-deşarj döngüsünden sonra bile ilk kapasitansların %94'ü kalmıştır. Gözle görülür elektrokimyasal özelliklere göre, green-ppy/G-PGE süperkapasitörlerin tasarımı için çok yüksek bir potansiyele sahiptir[141].

Oladipo Folorunsoa,d*, Yskandar Hamama,b, Rotimi Sadikuc, Suprakas Sinha Rayd,e ve Gbolahan Joseph Adekoyac yaptıkları çalışmada, Lennard-Jones (LJ) ve Tersoff potansiyelleriyle bağlantılı olarak moleküler dinamikler simülasyonları kullanarak borophene-polipirol , grafen-poliprol ikili sistemlerinin sıcaklık dağılımına ve etkileşim enerjilerine, grafen- borofen- polipirol üçlü sistemine odaklanır. Çalışma, borofenin polipirolle daha iyi bir etkileşim içinde olduğunu ve polipirolle mükemmel termal denge gösterdiğini gözlemledi. Bu üçlü sistem, ikili borofen-grafen sistemine göre hafif bir enerji etkileşim farkı sağlar. Ayrıca, üçlü sistem ikili sistemlere göre daha yüksek sıcaklık kararlılığı yaşadı.

Ayrıca bu çalışma, kompozit termal enerji kararlılığı, düşük kütle bozulması ve çok yüksek enerji etkileşimi nedeniyle elektrokimyasal enerji elektrodu için borofen-grafen-polipirol üçlü sisteminin önerildiğini de ortaya koymaktadır[142].

BÖLÜM 3. SÜPERKAPASİTÖRLERDE HESAPLAMA YÖNTEMLERİ VE KULLANILAN CİHAZLAR

Hem Süperkapasitörler hem de piller, farklı hesaplama yöntemleri kullanılarak elektrokimyasal özellikleri belirlenir ve performansı incelenir.

3.1 Döngüsel voltmetri (CV)

Elektrokimyasal olayların incelenmesinde kullanılan önemli yöntemlerden biri dönüşümlü voltametri yöntemidir. Uygulanan potansiyelin sürekli değiştirilmesine karşılık oluşan akım değerleri grafiğe geçirilerek dönüşümlü voltamogram elde edilir. Bu yöntemde elektrodun akıma karşı verdiği cevap üçgen şekilli bir potansiyeldir ve iki değer arasında değişir. Potansiyel ilk önce doğrusal olarak artar ve maksimum değerine ulaşır sonra da aynı hızla orijinal değerine geri döner. Bu işlemde zamanın bir fonksiyonu olarak akım kaydedilirken, istenildiği kadar tekrarlanabilir [143].

Elektrotlarda kapasitans davranışlarını Döngüsel voltametri yöntemi kullanılır.Ve yöntemlerin arasında çok yaygındır.En önemli parametre süperkapasitörlerde spesifik kapasitans değeridir. Spesifik kapasitans; aşağıdaki formülle hesaplanabilmektedir [144-145].

$$C = \frac{1}{m\nu(V_k - V_a)} \int_{V_a}^{V_k} IdV$$

Burada:

- C= spesifik kapasitans [F/g]
- m= elektrottaki elektroaktif malzeme miktarı [g/cm^2]
- ν= potansiyel tarama hızı [mV/s]
- V_a= anodik potansiyel [V]
- V_k= katodik potansiyel [V]
- I= akım yoğunluğu [A/cm^2]
- V= potansiyel [V]

Şekil 8. Döngüsel voltmetri hesaplanma formülü.

3.2 Galvanostatik şarj-deşarj (GCD)/Kronopotansiyometri (CP)

Akü ve elektrolizörler alanında, yani potansiyel sınırlamalı galvanostatik döngüde (GCD) başka bir teknik daha uygundur: potansiyeli sistemden geçirilen yükün bir fonksiyonu olarak kaydederken, belirli bir potansiyele ulaşılana kadar sabit bir akımın uygulanmasından oluşur. Özellikle batarya malzemelerini araştırmak için kullanılan çok yaygın bir yöntemdir. CV, pil araştırması için daha az uygundur, çünkü çok düşük tarama hızları kullanılmadığı sürece akım yoğunluğu büyük tepe değerlerine ulaşabilir[147].

Döngüsel Voltmetri tekniğiyle şarj-deşarj eğrisi elde edilir.Elektrotların spesifik kapasitansları hesaplanmaktadır[URL5].

$$C = \frac{I \times \Delta t}{m \times \Delta V}$$

Burada:

- C= spesifik kapasitans [F/g]
- I= deşarj akımı [A]
- Δt= deşarj süresi [s]
- m= elektrottaki elektroaktif malzeme miktarı [g/cm^2]
- ΔV= deşarj sırasındaki potansiyel değişim [V]

Şekil 9. Galvanostatik şarj-deşarj hesaplanma formülü.

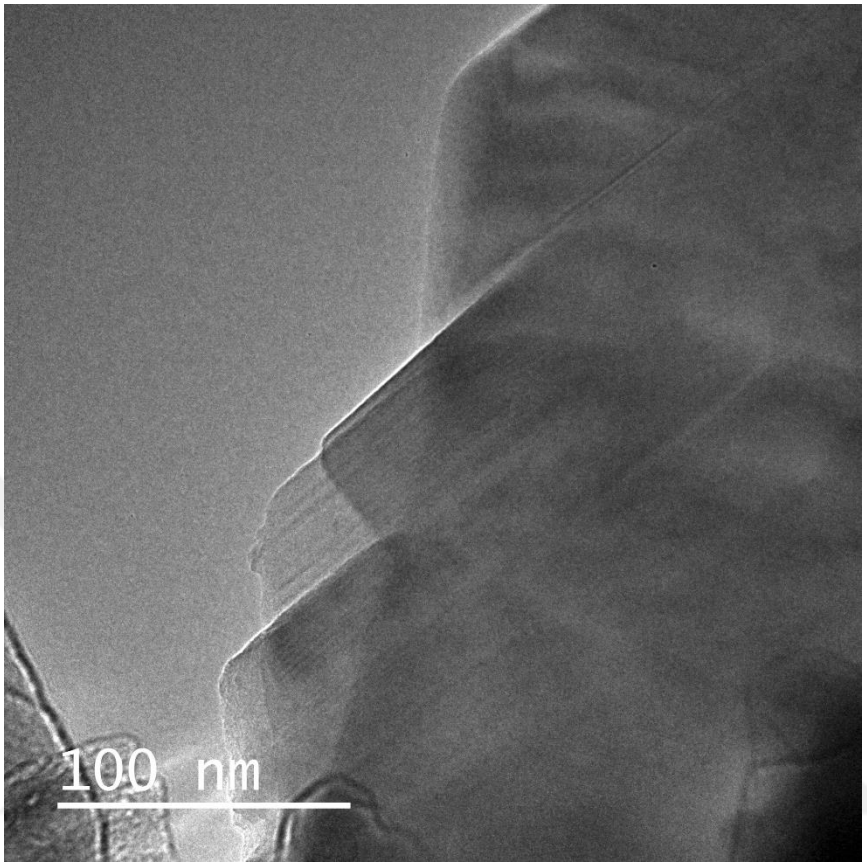
BÖLÜM 4. DENEY AŞAMASI

4.1 Kullanılan Cihaz ve Kimyasal Malzemeler

Polipirol (PPY), N, N-Dimetilformamid (DMF), Polivinil Alkol (PVA), Sigma-Aldrich firmasından satın alındı. Bor tozu (95%) ortalama boyut 1.5 μm Nanografi, Turkiye'den alındı. Borofenin ultrasonik sonikasyon destekli eksfoalisyon yoluyla sentezlenmesi için 100 mL DMF'ye 100 mg Boron tozu ilave edildi. DMF karışımı oksidasyonu ve kontaminasyonu yok etmek için nitrojen ortamında 3 saat 200 W'de sonike edilmiştir. Daha sonra süpernatant boşaltıldı ve sırasıyla 5000 rpm ve 12000 rpm'de 15 dakika süreyle santrifüjlendi. Son olarak, elde edilen Borofen süpernatanı bir vakumlu fırında 50 ° C'de 4 saat kurutuldu ve Borofen tozu elde edildi. Daha sonra PPY elde etmek için: Borofen dispersiyonu, 1 mg Borofen tozu ve 1 mg PPY, oda sıcaklığında 30 dakika süreyle manyetik karıştırıcı üzerinde 2 ml DMF içinde dağıtıldı.Nitrojen akış kontrollü kapta 50 W 30 dk. sonikasyona tabi tutuldu. PPY: Borofen ile $1cm^2$ esnek yapıdaki Nikel köpük üzerine döndürme kaplama cihazı kullanılarak 500 rpm de kaplandı. 80 ^{0}C de kurutuldu.

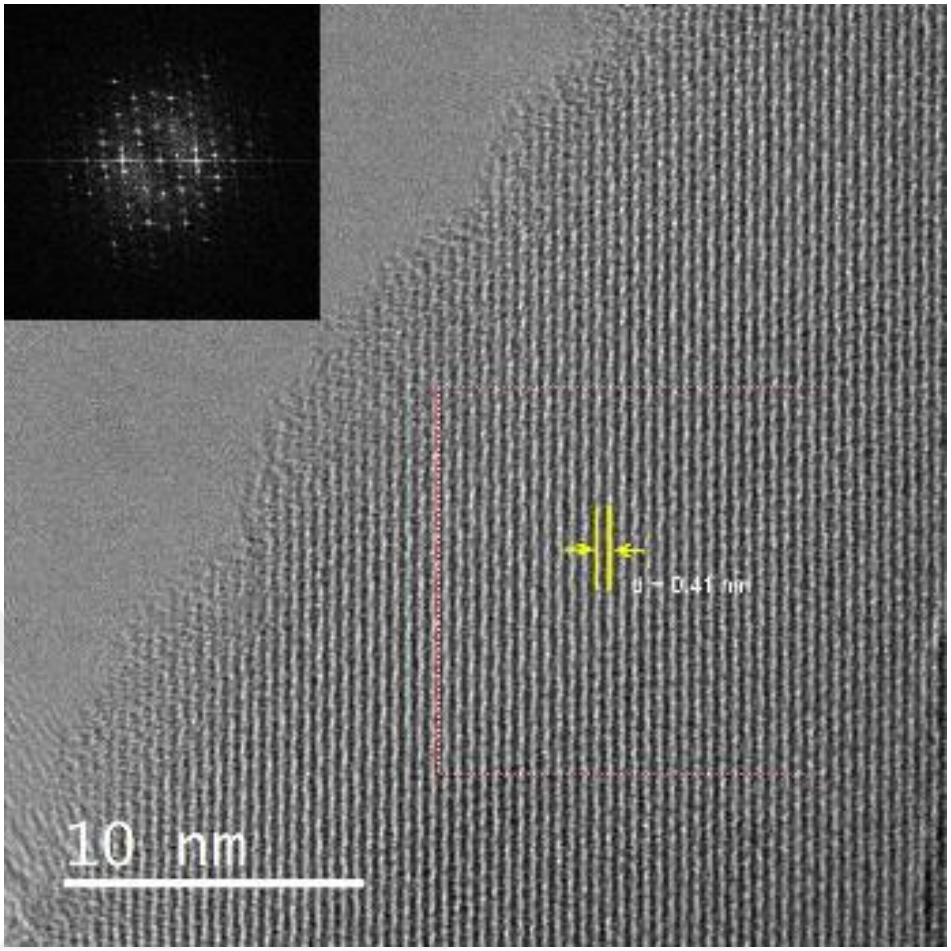
Hazırlanan β Borofen and PPy morfolojisi: β Borofen elektrotu karakterizasyon işlemleri için XRD, SEM, HRTEM, FTIR teknikleri kullanılmıştır. H_3PO_4-PVA jel elektrolit hazırlandı. Polipirol elektrokimyasal ölçümleri: Üç elektrotlu elektrokimyasal sistemle β Borofen elektrotu kapasitans değerleri aralığı [-1,-0.4] V ve tarama hızı [2-20] mV/s ölçümü yapıldı.Bütün elektrokimyasal deneyeler üç elektrotlu sistem kullanılarak yapıldı. Çalışma elektrotu karbon, karşıt elektrot Pt ve referans elektrot doygun kalomel elektrot(SCE) , H_3PO_4-PVA jel elektroliti kullanıldı . Galvanostatik şarj / deşarj testleri (GCD), değişen farklı akım yoğunluklarında yapıldı. Ek olarak Polipirolun elektrokimyasal empedans spektroskopisi: β Borofen elektrotu ölçüldü.

4.2 Bulgular ve Yorumlama

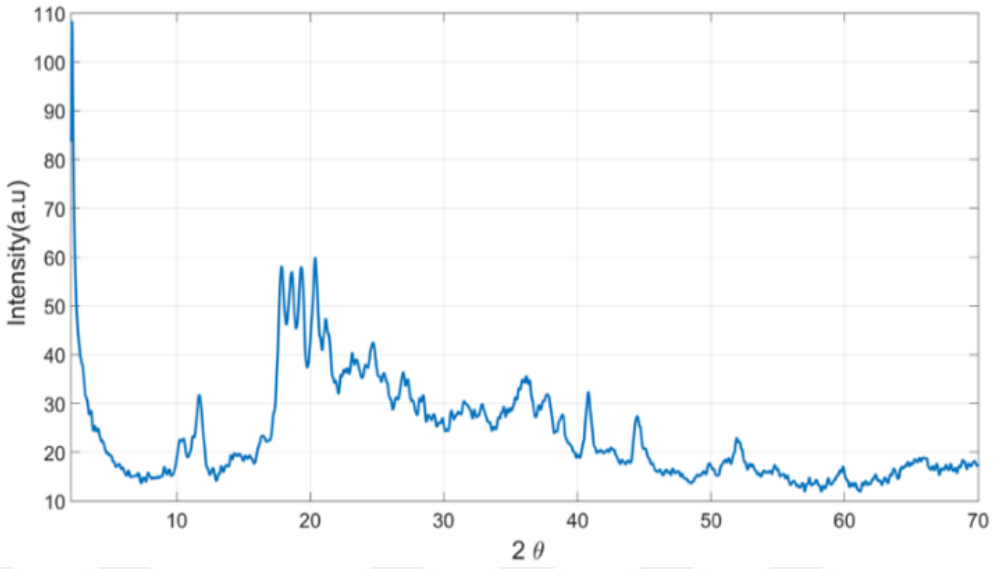


Şekil 10.(a) Borofen nanokatmanlarının Tem görüntüsü

Hazırlanan borofen HRTEM and XRD analiz sonuçları Şekil 10 da verilmiştir. HRTEM sonuçlar DMF içerisinde serbest halde olan borofen nanokatmanları göstermektedir. Şekil 10a,.Şekil 10b ise fan ayrı borofen nanokatmanı gösterilmektedir. Borofen nanokatmanlar ayrıca 0,41 nm uzay örgüsünden oluşmuş kristal bir yapıdadır.Bütün bu bilgiler üretilen borofenin XRD analiz sonucuna göre istenilen kristal yapıda olduğunu belirtmektedir(Şekil 10c). Yarıçapı 3m 166 nolu uzay grubu sentrosimetrik β-rhombohedral borofen kristal yapı XRD dokusuyla ilişkilendirildi.Bu sonuçlar hazırlanan borofenin HRTEM analiziyle uyumlu olduğu gözlemlendi.



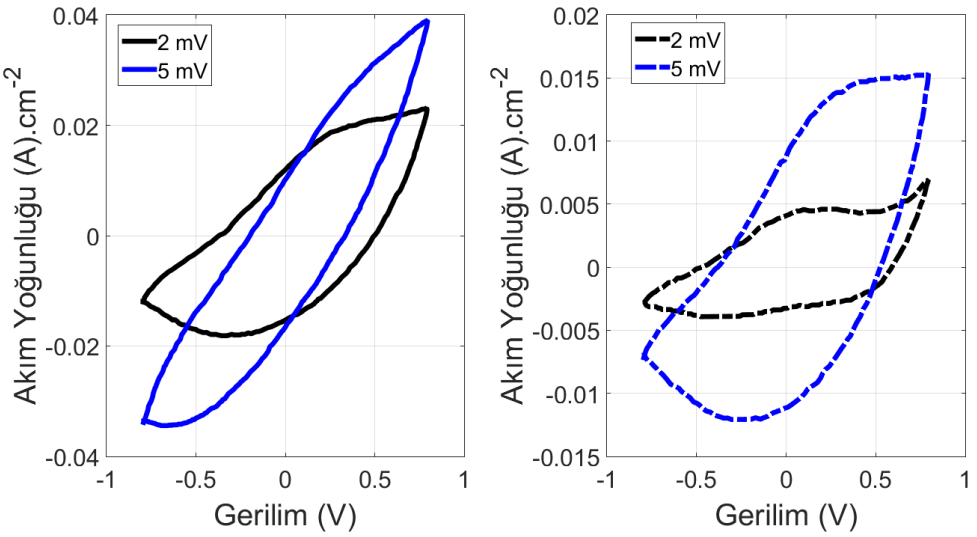
Şekil 10 b. HRTEM FFT analizi ile görüntülenen ayrı yapıdaki borofen nanokatman



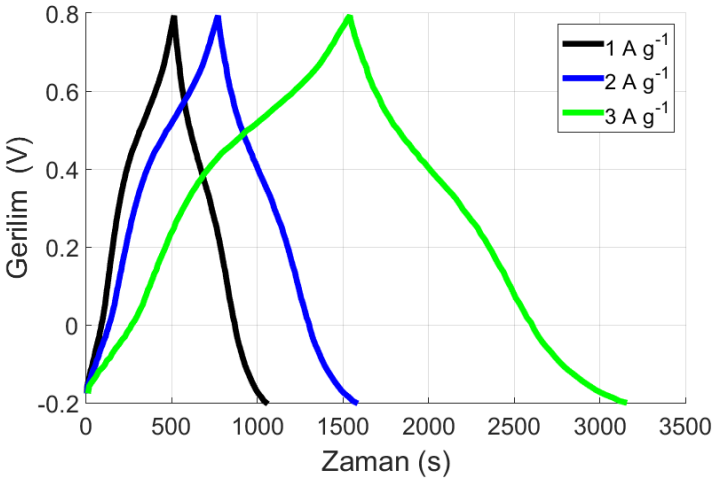
Şekil 10 c. Hazırlanan borofenin XRD analiz sonucu.

Şekil 11 de Polipirolün CV,GCD,Nyquist aralık çizimleri borofen ince filmlerde gösterilmektedir. Tarama hızı [2-20] mV/s borofen ince film elektrotlarında polipirolün CV eğrileri görülmektedir(Şekil 11a). PPy için elde edilen CV eğrisinin altındaki daha geniş alan nedeniyle:Borofen β ince filmlerinden, bu elektrodun elektrokimyasal davranışı ayrıntılı olarak araştırılmıştır. PPy: β Borofen elektrot, psödokapasitans etkisi ile iyi bir elektrik çift katmanlı kapasitans sergiledi.Hızlı tarama oranlarında sürecin hızlı olduğunu ve kapasitans azaldığı gözlemlendi. Polipirolün spesifik kapasitansı: β Borofen elektrotunun düşük tarama oranlarında arttığı görüldü. β Borofen elektrotunun 423 Fg^{-1}'a ulaşması, β borofenin elektrikli çift katmanlı kapasitansını ve PPy'nin psödokapasitansını gösterir. PPy nin zamana bağlı kapasitansı: 1000 döngüden sonra β Borofen elektrotun kapasitans tutma oranı %95 idi. β Borofen elektrotun iyi bir döngü kararlılığına sahip olduğunu ortaya koydu.Ek olarak PPy nin GCD ölçümleri: β Borofen elektrodu H3PO4-PVA jel elektrolitinde farklı akım yoğunluklarında uygulanmıştır (Şekil 11b). Sabit akım uygulandığında zamana bağlı voltaj değişimi görüldü. Yüksek akım yoğunluğunda ise redoks reaksiyonunda yavaşlama meydana gelmiştir. PPy: β Borofen elektrot iyi şarj-deşarj davranışı sergiledi ve uzun bir deşarj süresine sahiptir. Elektrot polipirolün redoks reaksiyonundan kaynaklanan simetrik üçgen oluşmadı. Şekil 11c, Nyquist grafiği ve PPy:

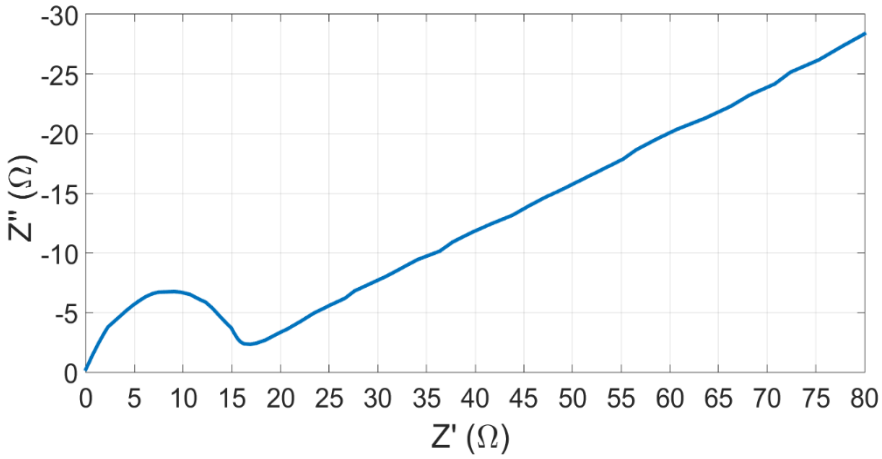
β Borofen elektrotunun H3PO4-PVA jel elektrolitindeki eşdeğer devresini göstermektedir. PPy nin EIS ölçümü: β Borofen elektrotlarının yüksek frekanslı bölgede H3PO4-PVA jel elektrolit-elektrot aralığındaki yük transfer reaksiyonuna bağlı olarak mükemmel bir yarım daire davranışına sahip olduğunu ortaya koydu.Düşük frekans bölgesinde bulunan eğimli çizgiler H3PO4-PVA jel elektrolitinden elektrotlara iyon transferiyle bağdaştırıldı. Gerçek eksen üzerindeki yüksek frekanslı kesmeden 1.5 ohmcm-2'lik seri direnç (Rs), yarım daire çapından ise 15 ohmcm-2'lik yük transfer direnci (Rct) bulunmuştur.



(a)



(b)



(c)

Şekil 11. (a) CV eğrileri, (b) GCD eğrileri, ve (c) PPy nin Nyquist aralığı: β Borofen elektrotlar

Literatürden süperkapasitörler için PPy bazlı elektrotun elektriksel performansının bir karşılaştırılması Tablo 4 'de sunulmuştur.

Elektrot maddesi	**Spesifik Kapasitans**	**Kapasitans t oranı**	**Referans**
Ppy: Grafen Nanokatm	267 F/g	% 90	2011(139)
PPy: Grafen Oksit	424 F/g	% 95	2012(138)
PPy: İndirgenmiş Grafen	557 F/g	% 88	2013(146)
PPy: Grafen(Na tabanlı)	347 F/g	% 96	2015(50)
PPy: Grafen Levha(yeş	480 F/g	% 94	2018(141)
PPy**:Karbon Nanotüple**	374.6 F/g	% 88	2020(136)
PPy: β Boro**fen**	423 F/g	% 95	Tez çalışması

Tablo 4. Ppy ve farklı elektrot maddelerin kullanımıyla üretilen süperkapasitör performanslarının bazı kriterlere bakılarak karşılaştırılması.

PPy: Bu çalışmada hazırlanan β Borofen elektrot, önceki PPy bazlı elektrotlara kıyasla iyi bir stabiliteye sahip iyi bir spesifik kapasitans sergiledi. Böylece PPy nin elektriksel performansı ilk kez borofen elektrotu kullanılarak ölçüldü.

BÖLÜM 5. SONUÇLAR

Yayınlanmış makaleler incelendiğinde birden fazla katmandan meydana gelen bordan oluşan borofenin süperkapasitör üretiminde elektrot malzemesi olarak kullanıldığı ve üst düzeyde bir performans gösterdiği tek bir deney çalışması vardır. Bu çalışmada sonikasyonla sentezlenen borofen ince bir filmle kaplanıp süperkapasitör elde edilmiştir. Yeni elde edilen süperkapasitörün 6000 döngüden sonra 46.1 Wh/Kg yüksek enerji yoğunluğunda olduğu gözlemlenmiştir.

Araştırmacılar tarafından daha yolun başında olduğu düşünülen borofen yapılmış az sayıdaki çalışmayla dahi süperkapasitörlerde borofen kullanarak aygıtın performansında artış sağladığı literatürde açıklanmıştır. Araştırmalarda borofen kullanımıyla pil üretimi deneyleri görülürken borofenin kullanıldığı ve süperkapasitör üretiminin gerçekleştiği tek çalışma vardır.

Bu çalışmanın da çıkış noktası literatürdeki bu eksikliği gidermek üzerine yapılmıştır.Borofen senteziyle borofen elektrotlar ve borofen elektrotlu süperkapasitör üretilmesi amacıyla bu deneysel çalışma gerçekleştirilmiştir.Enerji depolama yoğunluğunu arttıran, spesifik kapasitans ve süperkapasitörlerde elektrot malzemesi olarak kullanılan grafenin başarısı bir çok akademik çalışmayla kanıtlanmıştır.Araştırmacılar tarafından grafenin yapısına çok benzeyen borofen polimer veya metal oksit malzemeye katkılanması halinde üretilen nanokompozitin grafen örneklerinden yola çıktığımızda başarı sağlayacağı açıkça ortadadır. Süperkapasitörlerin elektrokimyasal performansında istenilen yüksek seviyeye gelmesi için borofen nanokompozit elektrotlu süperkapasitörlerin üretilmesi gerektiği yapılan çalışmayla kanıtlanmaktadır.

Bu çalışmada, polimer matris olarak PPy ve katkı maddesi olarak oda sıcaklığında kolay sonikasyonla elde edilen β borofen kullanılarak nanoyapı tabanlı yeni bir

süperkapasitör üretilmiştir.Sonuçlara göre yeni elde edilen polipirol ile yapılan nano ölçümlerde borofenin homojen olarak dağılım gösterdiğini kanıtlamaktadır.

Ppy'nin elektrokimyasal özellikleri borofen elektrodu ile hazırlanan PPy nin borofen elektrodunun %95 kapasitans tutma oranına ve spesifik kapasitansının 423 Fg^{-1} olduğunu göstermiştir.Bu sonuçlarda bize polipirol ve elektrot olarak kullanılan borofenin bir araya gelmesiyle yüksek performanslı süperkapasitör üretebileceğimizi ortaya koymaktadır.

KAYNAKÇA

[1] Ellabban O, Abu-Rub H, Blaabjerg F.(2014). "Renewable energy resources: current status, future prospects and their enabling technology". *Renew. Sustain. Energy Rev. 39*: 748–764.

[2] Varun, Prakash R, Bhat I.K. (2009). "Energy, economics and environmental impacts of renewable energy systems". *Renew. Sustain. Energy Rev. 13*: 2716–2721.

[3] Panwar N.L, Kaushik S.C, Kothari S. (2011). "Role of renewable energy sources in environmental protection: a review". *Renew. Sustain. Energy Rev. 15*: 1513-1524.

[4] Simon P, Gogotsi Y. (2008). "Materials for electrochemical capacitors". *Nat. Mater. 7*: 845–854

[5] Dunn B, Kamath H,Tarascon J.M.(2011). "Electrical energy storage for the grid: a battery of choices". *Science 334*: 927–935.

[6] Miller J.R, Burke A.F. (2008). "Electrochemical capacitors: challenges and opportunities for real-world applications*". Electrochem. Soc. Interface.* 53–57.

[7] Choudhary N, Li C, Moore J, Nagaiah N, Zhai L, Jung Y, Thomas J. (2017). "Asymmetric supercapacitor electrodes and devices". *Adv. Mater. 29*: 21.

[8] Huang Y, Li H, Wang Z, Zhu M, Pei Z, Xue Q, Huang Y, Zhi C.(2006). "Nanostructured Polypyrrole as a flexible electrode material of supercapacitor". *Nano Energy 22*: 422-438.

[9] Simon P, Gogotsi Y, Dunn B.(2014) . "Where do batteries end and supercapacitors begin?*"Science. 343*: 1210–1211.

[10] Pandolfo A.G, Hollenkamp A.F.(2006). "Carbon properties and their role in supercapacitors". *J. Power Sources 157*: 11–27.

[11] Yassine M,Fabris D.(2017)."Performance of commercially available supercapacitors".*Energies 10*: 1340.

[12] Yu A, Chabot V, Zhang J. (2020)."Electrochemical Supercapacitors for Energy Storage and Delivery- Fundamental and Application". *Journal of Energy Storage Volume 29,* 101302.

[13] Miller J:R.(2007). "A Brief History of Supercapacitors". *Batteries & Energy Storage Technology*: 61-78.

[14] Iro Z.S,Subramani C,Dash S.S. (2016). "A brief review on electrode materials for supercapacitor". *Int. J. Electrochem. Sci. 11*: 10628–10643.

[15] Ho J, Jow T.R, Boggs S.(2010). "Historical introduction to capacitor technology" .*IEEE Electr. Insul. Mag. 26 volume 1*: 20-25.

[16] Meng Q, Cai K, Chen Y, Chen L.(2017). "Research progress on conducting polymer based supercapacitor electrode materials". *Nano Energy 36*: 268–285.

[17] Wang G, Zhang L, Zhang J.(2012). "A review of electrode materials for electrochemical supercapacitors". *Chem. Soc. Rev. 41*: 797–828.

[18] Vangari M, Pryor T, Jiang L.(2013). "Supercapacitors: review of materials and fabrication methods*". J. Energy Eng. 139 volume 2* : 72–79.

[19] Kotz R, Carlen M.(2000). "Principles and applications of electrochemical capacitors". *Electrochim. Acta 45*:2483–2498.

[20] Ho M.Y, Khiew P.S, Isa D, Tan T.K.(2014). "A review of metal oxide composite electrode materials for electrochemical capacitors". *Nano 9 volume:6*: 1430002.

[21] González A, Goikolea E, Barrena J.A, Mysyk R.(2016). "Review on supercapacitors: technologies and materials". *Renew. Sustain. Energy Rev. 58*: 1189–1206.

[22] Largeot C, Portet C, Chmiola J, Taberna P.L, Gogotsi Y, Simon P. (2008). "Relation between the ion size and pore size for an electric double-layer capacitor". *J. Am. Chem. Soc. 130*: 2730–2731.

[23] Lu P, Xue D, Yang H, Liu Y. (2013). "Supercapacitor and nanoscale research towards electrochemical energy storage". *Int. J. Smart Nano Mater. 4 volume:1:* 2–26.

[24]Yadav A, Khaire B.R.M. (2013). "Overview of supercapacitor". *Int. J. Adv. Res. Comput. Sci.Softw. Eng. 3*: 459–463.

[25] Halper M.S, Ellenbogen J.C. (2006). "Supercapacitors: a Brief Overview" .*MITRE Nanosystems Group, Verginia USA, Project Nos. 15055224.*

[26] Salanne M, Rotenberg B, Naoi K, Kaneko K, Taberna P-L, Grey C.B, Dunn B,Simon P.(2016)."Efficient storage mechanisms for building better supercapacitors".*Nat.Energy 1 (June)*: 1-10.

[27] Zhang Y, Feng H, Wu X, Wang L, Zhang A, Xia T, Dong H, Li X, Zhang L.(2009). "Progress of electrochemical capacitor electrode materials: a review". *Int. J.Hydrogene Energy 34* : 4889–4899.

[28] Muzaffar A, Ahamed M.B, Deshmukh K, Thirumalai J. (2019). "A review on recent advances in hybrid supercapacitors: design, fabrication and applications". *Renew.Sustain. Energy Rev. 101*: 123–145.

[29] Yan J, Fan Z, Sun W, Ning G, Wei T, Zhang Q, Zhang R, Zhi L.(2012). "Fei Wei,Advanced asymmetric supercapacitors based on Ni(Oh)2 /Graphene and porous graphene electrodes with high energy density". *Adv. Funct. Mater. 22*: 2632–2641.

[30] Wang F, Xiao S, Hou Y, Hu C, Liu L, Wu Y. (2013). "Electrode materials for aqueous asymmetric supercapacitors" . *R. Soc. Chem. 3*: 13059–13084.

[31] Zhong C, Deng Y, Hu W, Qiao J, Zhang L, Zhang J.(2015). "A review of electrolyte materials and compositions for electrochemical supercapacitors". *Chem. Soc. Rev. 44 volume :21*: 7484–7530.

[32] Zhao C, Zheng W. (2015)." A review for aqueous electrochemical supercapacitors". *Front. Energy Res. 3.*

[33] Shao Y, El-Kady M.F, Sun J, Li Y, Zhang Q, Zhu M, Wang H, Dunn B, Kaner R.B. (2018)."Design and mechanisms of asymmetric supercapacitors" . *Chem. Rev. 118*: 9233–9280.

[34] Pal B, Yang S, Ramesh S, Thangadurai V, Jose R. (2019). "Electrolyte selection for supercapacitive devices: a critical review". *Nanoscale Adv. 1*: 3807–3835.

[35] Rajesh M, Raj C.J, Kim B.C, Manikandan R, Kim K.H, Park S.Y, Yu K.H.(2017). "Evaporative successive ionic layer adsorption and reaction polymerization of PEDOT: a simple and cost effective technique for binder free supercapacitor electrodes ". *Electrochim. Acta 240*: 231–238.

[36] Chu C.-Y,Tsai J.-T,. Sun C.-L. (2012). "Synthesis of PEDOT-modified graphene composite materials as flexible electrodes for energy storage and conversion applications". *Int.J. Hydrogen Energy. 37 volume:18* : 13880–13886.

[37] Zhou H, Liu G, Liu J, Wang Y, Ai Q, Huang J, Yuan Z, Tan L, Chen Y. (2017). "Effective network formation of Pedot by in-situ polymerization using novel organic template and nanocomposite supercapacitor" . *Electrochim. Acta 247*: 871-879.

[38] Ramachandran R, Wang F. (2018). "Electrochemical capacitor performance: influence of aqueous electrolytes, Lionginas Liudvinavicius, Supercapacitors – Theoretical and Practical Solutions". *BoD – Books on Demand*: 51–68.

[39] Lee G, Cheng Y, Varanasi C.V, Liu J. (2014). "Influence of the nickel oxide nanostructure morphology on the effectiveness of reduced graphene oxide coating in supercapacitor electrodes". *J. Phys. Chem. C 118*: 2281–2286.

[40] Long C, Wei T, Yan J, Jiang L, Fan Z. (2013) "Supercapacitors based on graphene supported iron nanosheets as negative electrode materials". *ACS Nano 7 volume: 12*: 1325-11332.

[41] Inamdar A.I,Kim Y.S,Pawar S.M, J.H. Kim J.H, Hyunsik I, Hyungsang K. (2011). "Chemically grown, porous, nickel oxide thin-film for electrochemical supercapacitors". *J. Power Sources 196* : 2393–2397.

[42] Krishnan S.G, Reddy M.V, Harilal M, Vidyadharan B,Misnon I.I, Ab Rahim M.H, Ismail J, Jose R.(2015). "Characterization of mgco2o4 as an electrode for high performance supercapacitors". *Electrochim. Acta 161*: 312–321.

[43] Azman N.H.N, Ngee L.H, Sulaiman Y. (2016). "Effect of electropolymerization potential on the preparation of PEDOT/graphene oxide hybrid material for supercapacitor application". *Electrochim. Acta 188*: 787–792.

[44] Zhang X, Lin Z, Chen B, Sharma S, Wong C.-P, Zhang W, Deng Y. (2013). "Solid-state, flexible, high strength paper-based supercapacitors". *J. Mater. Chem. A 1 volume :19*: 5835–5839.

[45] Kuo S.-L, Wu N.-L. (2005). "Electrochemical capacitor of MnFe2O4 with NaCl electrolyte". *Electrochem. Solid-State Lett. Volume: 8 number:10.*

[46] Qu Q, Zhang P, Wang B, Chen Y, Tian S, Wu Y, Holze R. (2009). "Electrochemical performance of MnO2 nanorods in neutral aqueous electrolytes as a cathode for asymmetric supercapacitors". *J. Phys. Chem. C. 113 volume: 31*: 14020–14027.

[47] Gao Q, Demarconnay L, Raymundo-Piñero E, Béguin F. (2012). "Exploring the large voltage range of carbon/carbon supercapacitors in aqueous lithium sulfate electrolyte". *Energy Environ. Sci. 5 volume 11* : 9611–9617.

[48] Gao Y, Zhou Y.S, Qian M, He X.N, Redepenning J, Goodman P, Li H.M, Jiang L, Lu Y.F. (2013). "Chemical activation of carbon nano-onions for high-rate supercapacitor electrodes" *Carbon N. Y. 51*: 52–58.

[49] Zhang X, Peng C, Wang R, Lang J.(2015). "High-performance supercapacitors based on novel carbons derived from Sterculia lychnophora".*RSC Adv. 5 no:41*: 32159–32167.

[50] Munaiah Y, Sundara Raj B.G, Prem Kumar T, Ragupathy P. (2013). "Facile synthesis of hollow sphere amorphous MnO2: the formation mechanism, morphology and effect of a bivalent cation-containing electrolyte on its supercapacitive behavior". *J.Mater. Chem. A 1 no:13*: 4300.

[51] Chodankar N.R, Dubal D.P, Lokhande A.C, Lokhande C.D. (2015). "Ionically conducting PVA–LiClO4 gel electrolyte for high performance flexible solid state supercapacitors". *J. Colloid Interface Sci. 460*: 370–376.

[52] Yan D, Liu Y, Li Y, Zhuo R, Wu Z, Ren P, Li S, Wang J, Yan P, Geng Z. (2014). "Synthesis and electrochemical properties of MnO2/rGO/PEDOT:PSS ternary composite electrode material for supercapacitors" . *Mater. Lett. 127*: 53–55.

[53] Yang Q, Pang S.-K, Yung K.-C. (2014). "Study of PEDOT–PSS in carbon nanotube/conducting polymer composites as supercapacitor electrodes in aqueous solution". *J. Electroanal. Chem. 728*: 140–147.

[54] Potphode D.D, Mishra S.P, Sivaraman P, Patri M.(2017). "Asymmetric supercapacitor devices based on dendritic conducting polymer and activated carbon". *Electrochim. Acta 230*: 29–38.

[55]. Fernandez M.A.M. (2016)."Types of Electrolytes for Carbon-Based Supercapacitors, Ph.D. Thesis". *Energies and Fuels for the Future Autonomous University of Madrid. Madrid, Spain,*

[56] Wang Z, Zhu M, Pei Z, Xue Q, Li H, Huang Y, Zhi C. (2019). "Polymers for supercapacitors: boosting the development of the flexible and wearable energy storage" .*Mater. Sci. Eng. R* 100520.

[57] Pandey G.P,Hashmi S.A. (2013). " Performance of solid-state supercapacitors with ionic liquid 1-ethyl-3-methylimidazolium tris(pentafluoroethyl) trifluorophosphate based gel polymer electrolyte and modified MWCNT electrodes*". Electrochim. Acta 105*: 333–341.

[58] Liu Z, Liang G, Zhan Y, Li H, Wang Z, Ma L, Wang Y, Niu X, Zhi C.(2019). "A soft yet device-level dynamically super-tough supercapacitor enabled by an energy-dissipative dual-crosslinked hydrogel electrolyte". *Nano Energy 58*: 732–742.

[59] Wang Y, Chen F, Liu Z, Tang Z, Yang Q, Zhao Y, Du S, Chen Q, Zhi C. (2019). "A highly elastic and reversibly stretchable all-polymer supercapacitor" *Angew. Chem.Volume 131 : Issue:44* .15854-15858

[60] Dubey R, Guruviah V. (2019). "Review of Carbon-Based Electrode Materials for Supercapacitor Energy Storage". *Ionics volume 25*, 1419–1445.

[61] Lee J, Kim W, Kim W. (2014). "*Stretchable carbon nanotube/ion–gel supercapacitors with high durability realized through interfacial microroughness*". *ACS Appl. Mater.Interfaces 6 no: 16*: 13578–13586.

[62] Lekakou C, Moudam O, Markoulidis F, Andrews T, Watts J.F, Reed G.T. (2011). "Carbon-Based fibrous EDLC capacitors and supercapacitors".*J. Nanotechnol Volume 2011*.1-8.

[63] Yang H, Kannappan S, Pandian A.S, Jang J.-H, Lee Y.S, Lu W. (2017). "Graphene supercapacitor with both high power and energy density". *Nanotechnology Volume 28 no:44*: 445401.

[64] Stoller M.D, Park S, Zhu Y, An J, Ruoff R.S. (2008). "Graphene-based ultracapacitors". *Nano Lett Volume. 8 no:10*: 3498–3502.

[65] Du C, Pan N. (2007). " Carbon nanotube-based supercapacitors". *Nanotechnol. Law Bus. 4 (March (1)*): 569–576.

[66] Hegde D. A and G.(2015). "Activated carbon nanospheres derived from biowaste materials for supercapacitor applications-a review". *RSC Adv.. 5 no:107*: 88339–88352.

[67] Wang Y, Guo J, Wang T, Shao J, Wang D, Yang Y.-.W. (2015). "Mesoporous transition metal oxides for supercapacitors". *Nanomaterials 5 no:4*: 1667–1689.

[68] Zhi M, Xiang C, Li J, Li M, Wu N.(2013). "Nanostructured carbon–metal oxide composite electrodes for supercapacitors: a review". *Nanoscale 5 no:1*: 72–88.

[69] Soudan P, Gaudet J, Guay D, Bélanger D, Schulz Robert. (2002). "Electrochemical properties of ruthenium based nanocrystalline materials as electrodes for supercapacitors".*Chem. Mater. 14 no:3*: 1210–1215.

[70] Majumdar D. (2018). "An overview on ruthenium oxide composites – challenging Material for energy storage applications". *Mater. Sci. Res. India 15 no:1*: 30–40.

[71] Chen T, Dai L. (2013). "Carbon nanomaterials for high-performance supercapacitors".*Mater. Today 16 (July/August (7/8))*: 272–280.

[72] Li J, Cheng X, Shashurin A, Keidar M.(2012). "Review of electrochemical capacitors based on carbon nanotubes and graphene". *Graphene 1*: 1–13.

[73] Mudila H, Prasher P, Kumar M, Kumar A, Zaidi M.G.H, Kumar A. (2019). "Critical analysis of polyindole and its composites in supercapacitor application". *Mater. Renew. Sustain. Energy 8 no:2.*

[74] Molapo K.M, Ndangili P.M, Ajayi R.F, Mbambisa G, Mailu S.M, Njomo N, Masikini M, Baker P, Iwuoha E.I. (2012). "Electronics of conjugated polymers (I): polyaniline". *Int. J. Electrochem. Sci. 7*: 11859–11875.

[75]. Chiang C.K, Fincher C.R, Park Y.W, Heeger A.J, Shirakawa H, Louis, E.J, Gau S.C, MacDiarmid A.G. (1977). " Electrical conductivity in doped polyacetylene". *Phys. Rev. Lett. 39*: 1098–1101.

[76] Inzelt G. (2018). "Conducting polymers: past, present,future". *J. Electrochem. Sci. Eng. 8(1)*: 3–37.

[77] Bolto B.A, Mcneill R, Weiss D.E. (1963). "Electronic conduction in polymers". *Aust. J.Chem. 16*: 1090–1103.

[78] Das T.K, Prusty S.(2012). "Review on conducting polymers and their applications". *Polym. Plast. Technol. Eng. 51*: 1487–1500.

[79] Ong B.S, Wu Y, Liu P, Gardner S. (2004)."High-Performance semiconducting polythiophenes for organic thin-film transistors". *J. Am. Chem. Soc. 126*: 3378–3379.

[80] Li G, Zhu R, Yang Y. (2012). "Polymer solar cells". *Nat Photon. 6 (3)*: 153–161.

[81] Huynh W.U, Dittmer J.J, Alivisatos A.P. (2002). "Hybrid nanorod-polymer solar cells".*Science 295 (5564*): 2425–2427.

[82] Hoppe H, Sariciftci N.S.(2004). "Organic solar cells: an overview" *J. Mater. Res. 19 (7)*: 1924–1945.

[83] Gross M, Muller D.C, Nothofer H.-G, Scherf U, Neher D, Brauchle C, Meerholz K. (2000). "Improving the performance of doped p-conjugated polymers for use in organic light-emitting diodes". *Nature 405 (6787)*: 661–665.

[84] Kim W.H, Mäkinen A.J, Nikolov N, Shashidhar R, Kim H. (2002). "Molecular organic light-emitting diodes using highly conducting polymers as anodes". *Appl. Phys.Lett. 80 (20)*: 3844–3846.

[85] Gerard M, Chaubey A, Malhotra B.D. (2002). "Application of conducting polymers to biosensors". *Biosens. Bioelectron. 17*: 345–359.

[86] Hoa D.T, Suresh Kumar T.N, Punekar N.S, Srinivasa R.S, Lal R, Contractor A.Q. (1992)."Biosensor based on conducting polymers" .*Anal. Chem. 64*: 2645–2646.

[87] Naveen M.H, Gurudatt N.G, Shim Y.-B. (2017). "Applications of conducting polymer composites to electrochemical sensors: a review". *Appl. Mater. Today 9*: 419–433.

[88] Shrivastava S, Jadon N, Jain R. (2016). "Next-generation polymer nanocomposite-based electrochemical sensors and biosensors: a review" *Trends Anal. Chem. 82*: 55-67.

[89] Huang, Wu-Song, Park, Jae M., White, James R,(1994). "Fabrication of printed circuit boards using conducting polymer", *European patent application, EP0 413 109 A2*.

[90] Santa A.D, Rossi D.D, Mazzoldi A. 1997. "Performance and work capacity of a polypyrrole conducting polymer linear actuator". *Synth. Met. 90*: 93–100.

[91] Hyodo K. (1994). "Electrochromism of conducting polymers". *EIectochim. Acta 39 (2)*: 265–272.

[92] Choi M.-C, Kim Y, Ha C.-S. (2008). "Polymers for flexible displays: from material selection to device applications". *Prog. Polym. Sci. 33*: 581–630.

[93] Shacklette L.W, Colaneri N.F, Kulkarni V.G, Wessling B. (1992). "EMI shielding of intrinsically conductive polymers". *J. Vinyl Technol. 14 (June (2)*): 118–122.

[94] Dhawan S.K, Singh N, Rodrigues D. (2003). "Electromagnetic shielding behaviour of conducting polyaniline composites". *Sci. Technol. Adv. Mater. 4*: 105–113.

[95] Lyu L, Liu J, Liu H, Liu C, Lu Y, Sun K, Fan R, Wang N, Lu N, Guo Z, Wujcik E.K. (2018). "An overview of electrically conductive polymer nanocomposites toward electromagnetic interference shielding". *Eng. Sci. 2*: 26–42.

[96] Peng C, Zhang S, Jewell D, Chen G.Z. (2008). "Carbon nanotube and conducting polymer composites for supercapacitors". *Prog. Nat. Sci. 18*: 777–788.

[97] Snook G.A, Kao P, Best A.S. (2011). "Conducting-polymer-based supercapacitor devices and electrodes". *J. Power Sources. 196*: 1–12.

[98] Agobi A.U, Louis H, Magu T.O, Dass P.M. (2019). "A review on conducting polymersbased composites for energy storage application" *J. Chem. Rev. 1 (1*): 19-34.

[99] Naoi K, Morita M. (2008). "Advanced polymers as active materials and electrolytes for electrochemical capacitors and hybrid capacitor systems". *Electrochem. Soc.Interface Spring.*

[100] Basnayaka P.A, Ram M.K. (2016). "A review of supercapacitor energy storage using nanohybrid conducting polymers and carbon electrode materials". *Conduct. Polym. Hybrids*: 165–192.

[101] Snook G.A, Kao P, Best A.S. (2011). "Conducting-polymer-based supercapacitor devices and electrodes". *J. Power Sources. 196 (1)*: 1–12.

[102] Lota K, Khomenko V, Frackowiak E. (2004) "Capacitance properties of poly(3,4-ethylenedioxythiophene)/carbon nanotubes composites". *J. Phys. Chem. Solids 65 (2–3)*:295–301.

[103] Sivaraman P, Rath S.K, Hande V.R, Thakur A.P, Patri M, Samui A.B. (2006). "All-solidsupercapacitor based on polyaniline and sulfonated polymers". *Synth. Met. 156(16–17)*: 1057–1064.

[104] Wang H, Lin J, Shen Z.X. (2016). "Polyaniline (PANi) based electrode materials for energy storage and conversion". *J. Sci. 1 (3)*: 225–255.

[105] 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 (3–4)*: 260–266.

[106] Zhang Q, Li Y, Feng Y, Feng W. (2013). "Electropolymerization of graphene oxide/ polyaniline composite for high-performance supercapacitor". *Electrochim. Acta 90*: 95-100.

[107] Gnanakan S.R.P. (2009). "Synthesis of polythiophene nanoparticles by surfactant – assisted Dilute polymerization method for high performance redox supercapacitors".*Int. J. Electrochem. Sci. 4*: 1289–1301.

[108] Zhang H, Hu Z, Li M, Hu L, Jiao S. (2014). "A high-performance supercapacitor based on a polythiophene/multiwalled carbon nanotube composite by electropolymerization in an ionic liquid microemulsion". *J. Mater. Chem. A 2 (40)*: 17024–17030.

[109] Karim M.R, Lee C.J, Lee M.S.(2006). "Synthesis and characterization of conducting polythiophene/carbon nanotubes composites". *J. Polym. Sci. Part A 44 (18)*: 5283–5290.

[110] Patil B.H, Jagadale A.D, Lokhande C.D. (2012). "Synthesis of polythiophene thin films by simple successive ionic layer adsorption and reaction (SILAR) method for supercapacitor application". *Synth. Met. 162 (15–16)*: 1400–1405.

[111] Hsu Y.-K, Chen Y.-C, Lin Y.-G, Chen L.-C, Chen K.-H. (2013). "Direct-growth of poly(3,4-ethylenedioxythiophene) nanowires/carbon cloth as hierarchical supercapacitor electrode in neutral aqueous solution". *J. Power Sources 242*: 718–724.

[112] Tang P, Zhao Y, Xu C. (2013). "Step-by-step assembled poly(3,4-ethylenedioxythiophene)/manganese dioxide composite electrodes: tuning the structure for high electrochemical performance". *Electrochim. Acta 89*: 300–309.

[113] Lei C, Wilson P, Lekakou C. (2011).” Effect of poly(3,4-ethylenedioxythiophene) (PEDOT) in carbon-based composite electrodes for electrochemical supercapacitors”. *J. Power Sources 196 (18*): 7823–7827.

[114] Zhao Z, Richardson G.F, Meng Q, Zhu S, Kuan H.-C, Ma J. (2015). “PEDOT-based composites as electrode materials for supercapacitors”. *Nanotechnology Volume: 27. no: 4.*

[115] Oliveira A.H.P. De, Nascimento M.L.F, Oliveira H.P. de. (2016). “Carbon Nanotube@MnO2@Polypyrrole Composites: chemical synthesis, characterization and application in supercapacitors”. *Mater. Res. 19 (5)*: 1080–1087.

[116] Xie Y. (2019). “Electrochemical performance of transition metal coordinated polypyrole: a mini review”. *Chem. Rec. 19*: 1–19.

[117] Wang L, Zhang C, Jiao X, Yuan Z. (2019). “Polypyrrole-based hybrid nanostructures grown on textile for wearable supercapacitors”. *Nano Research volume 12*, 1129–1137.

[118] Yun T.G, Hwang B, Kim D, Hyun S, Han S.M. (2015). “Polypyrrole-MnO2-Coated textilebased flexible-stretchable supercapacitor with high electrochemical and mechanical Reliability”. *ACS Appl. Mater. Interfaces 7 (17)*: 9228–9234.

[119] Yuksel R, Uysal N, Aydinli A,Unalan H.E, Based P. (2018). “Expanded graphite/polypyrrole nanocomposite supercapacitors free from binders and current collectors”.*J. Electrochem. Soc. 165 (2)*: A283–A290.

[120] Purty B, Choudhary R.B, Biswas A, Udayabhanu G. (2018). “Chemically grown meso-porousf-CNT/α-MnO2/PIn nanocomposites as electrode materials for supercapacitor application”. *Polymer Bulletin volume 76*, 1619–1640

[121] Gergin İ, Gökçeören A.T, Sarac A.S.(2015). “Synthesis and electrochemical investigation of polyindole based fiber as sensor electrode by EIS method”. *Fibers Polym. 16 (7)*: 1468-1477.

[122] Wadatkar N.S, Waghuley S.A. (2015). “Complex optical studies on conducting polyindole as-synthesized through chemical route”. *Egypt. J. Basic Appl. Sci. 2*: 19–24.

[123] Zhijiang C, Guang Y. (2010). “Synthesis of polyindole and its evaluation for Li-Ion battery Applications”. *Synth. Met. 160*: 1902–1905.

[124] Costa M.B.G, Juárez J.M, Martínez M.L, Cussa J, Anunziata O.A. (2012). “Synthesis and characterization of a novel composite: polyindole included in nanostructured Al-MCM-41 material”. *Microporous Mesoporous Mater*. 153: 191–197.

[125] Mastragostino M, Arbizzani C, Soavi F. (2001). “Polymer based-supercapacitors”. *J. Power Sources 97–98*: 812–815.

[126] Sadki S, Schottland P, Brodiec N, Sabouraud G. (2000). “The mechanisms of pyrrole electropolymerization”. *Chem. Soc. Rev. 29*: 283–293.

[127] An H, Wang Y, Wang X, Zheng L, Yi L, Bai L, Zhang X. (2010). “Polypyrrole/carbon aerogel composite materials for supercapacitor”. *J. Power Sources 195*: 6964–6969.

[128] Sultana I, Rahman M.M, Li S, Wang J, Wang C, Wallace G.G, Liu H.-K.(2012).”Electrodeposited polypyrrole (PPy)/para (toluene sulfonic acid) (pTS) freestanding film for lithium secondary battery application”. *Electrochim. Acta 60*: 201-205.

[129] Yang P, Mai W. (2014). “Flexible solid-state electrochemical supercapacitors “*Nano Energy 8*: 274–290.

[130] Hughes M, Chen G.Z, Shaffer M.S.P, Fray D.J, Windle A.H. (2004). “Controlling the nanostructure of electrochemically grown nanoporous composites of carbon nanotubes and conducting polymers”.*Compos. Sci. Technol. 64*: 2325–2334.

[131] Shown I, Ganguly A, Chen L.-C, Chen K.-H. (2015). “Conducting polymer-based flexible Supercapacitor”. *Energy Sci. Eng. 3 (1)*: 2–26.

[132] Snook G.A, Peng C, Fray D.J, Chen G.Z. (2007).” Achieving high electrode specific capacitance with materials of low mass specific capacitance: potentiostatically grown thick micro-nanoporous PEDOT films”. *Electrochem. Comm. 9*: 83–88.

[133] Ansari R. (2006). “Polypyrrole conducting electroactive polymers: synthesis and stability studies” *E-J. Chem. 3 (4)*: 186–201.

[134] Zhao C.(2016).“Development of Conducting Polymer Based Wearable Supercapacitors, Ph.D. thesis Intelligent Polymer Research Institute” *University of Wollongong,NSW, Australia*.

[135] Tan Y, Ghandi K. (2013).“Kinetics and mechanism of pyrrole chemical polymerization”.*Synth. Met. 175*: 183–191.

[136] Choudhary Bilash Ram, Ansari Sarfaraz, Purty Bela.(2020).“Robust electrochemical performance of polypyrrole (PPy) and polyindole (PIn) based hybrid electrode materials for supercapacitor application: A review”. *Journal of Energy Source 29*: 1-8.

[137] Vladimir, S. B. (2015)."Electrochemical Power Sources_ Batteries, Fuel Cells, and Supercapacitors Wiley,"

[138] Chang H, Chang C, Tsai Y , Liao C. (2012). “Electrochemically synthesized graphene/polypyrrole composites and their use in supercapacitor” *Science direct Carbon Volume 50, Issue 6*, 2331-2336.

[139] Bose S, Kim N, Kuila T, Lau K and Lee J. H. (2011) “Electrochemical performance of a graphene–polypyrrole nanocomposite as a supercapacitor electrode” *Nanotechnology 22*,

[140] Zhang, H., Ren, P., Wang, C., Pei, L., Han, Z. and Fang C.,(2014). “In Situ Synthesis and Characterization of Polypyrrole/Graphene Conductive Nanocomposites via Electrochemical Polymerization and Chemical Reduction”, *Journal of Macromolecular Science, Part B: Physics 53*, 1116–1127.

[141] Pourbeyram S, Kheyri P. (2018) “Graphene/polypyrrole nanofiber prepared by simple one step green method for electrochemical supercapacitors”, *Synthetic Metals Volume 238*,22-27.

[142] Folorunsoa O, Hamama Y, Sadikuc R, Rayd S. S, and Adekoyac G. J. (2021) “Comparative study of graphene-polypyrrole and borophene-polypyrrole

composites: molecular dynamics modeling approach" *Engineering Solid Mechanics ,9*, 311-322.

[143] Doğan Topal, B., 2011. Bazı Antiviral Ve Antineoplastik İlaç Etken Maddelerinin Dna ile Etkileşimi ve Elektrokimyasal Analizleri. *Ankara Üniversitesi, Sağlık Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, 338, Ankara.*

[144] Akyüz V. (2012). Nitrofurantoin ve diflunisal'in bazı geçiş metal iyonları ile etkileşimlerinin voltametrik ve spektroskopik tekniklerle incelenmesi ,*Yüksek lisans tezi, Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Samsun.*

[145] Karaca E. (2013). Enerji depolanması için tartarik asitkatkılanmış polipirol bazlı süperkapasitör malzemelerinin sentezi ,*Yüksek lisans tezi, Hacettepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.*

[146] Qian T. Yu C, Wu S. and Shenab J.(2013)." A facilely prepared polypyrrole–reduced graphene oxide composite with a crumpled surface for high performance supercapacitor electrodes. *Journal of Materials Chemistry A.Issue 22*.

[147] Palagonia M. S. ,Erinmwingbovo C., Brogioli D., Mantia F. (2019)." Comparison between cyclic voltammetry and differential charge plots from galvanostatic cycling". *Journal of Electroanalytical Chemistry .Volume 847. 113170.*

İnternet Kaynakları

URL1. (2017), http://www.turkcewiki.org/wiki/süperkapasitör adresinden alındı.

Erişim Tarihi : 09.09.2021.

URL2. (2020), https://www.nanografi.com.tr/grafen/ adresinden alındı.

Erişim Tarihi: 09.09.2021.

URL3(2020),http://savunmasanayiidergilik.com/public/tr/HaberDergilik/Malzemede-ikinci-boyut-Borofen adresinden alındı. Erişim Tarihi: 18.12.2020.

URL4(2020)https://kitam.omu.edu.tr/2020/04/30/ftir-spektrometre-cihazi/ adresinden alındı.Erişim Tarihi: 18.12.2020.

URL5(2021)https://tr.wikipedia.org/wiki/Taramal%C4%B1_elektron_mikroskobu adresinden alındı.Erişim Tarihi: 09.09.2021.

URL6(2018)https://arum.ogu.edu.tr/Sayfa/Index/66/gecirimli-elektron-mikroskobu-tem adresinden alındı.Erişim Tarihi: 09.09.2021.

URL7https://www.mt.com/tr/tr/home/applications/L1_AutoChem_Applications/Raman-Spectroscopy.html adresinden alındı.Erişim Tarihi: 09.09.2021.

URL8 https://merlab.metu.edu.tr/tr/uv-vis-spektrofotometresi adresinden alındı.

Erişim Tarihi: 09.09.2021.

URL9https://silo.tips/download/x-iinlari-kirinim-chazi-xrd-ve-kirinim-yasasi-snem-zmen-haktan-tmon adresinden alındı. Erişim Tarihi :15.09.2021