

T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

İKİ BOYUTLU FONKSİYONEL KOMPOZİT
MALZEMELERİN ÜRETİMİ VE ENERJİ
UYGULAMALARI

Yunus PENLİK

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kimya Anabilim Dalı

Anorganik Kimya Programı

Danışman

Doç. Dr. Semih GÖRDÜK

Temmuz, 2024

T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**İKİ BOYUTLU FONKSİYONEL KOMPOZİT
MALZEMELERİN ÜRETİMİ VE ENERJİ UYGULAMALARI**

Yunus PENLİK tarafından hazırlanan tez çalışması 29.07.2024 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı, Anorganik Kimya Programı **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Doç. Dr. Semih GÖRDÜK
Yıldız Teknik Üniversitesi
Danışman

Jüri Üyeleri

Doç. Dr. Semih GÖRDÜK, Danışman
Yıldız Teknik Üniversitesi

Doç. Dr. Özlem YAZICI, Üye
Yıldız Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Ulvi AVCIATA, Üye
İstanbul Esenyurt Üniversitesi

Danışmanım Doç. Dr. Semih GÖRDÜK sorumluluğunda tarafımca hazırlanan “İki Boyutlu Fonksiyonel Kompozit Malzemelerin Üretimi Ve Enerji Uygulamaları” başlıklı çalışmada veri toplama ve veri kullanımında gerekli yasal izinleri aldığımı, diğer kaynaklardan aldığım bilgileri ana metin ve referanslarda eksiksiz gösterdiğimi, araştırma verilerine ve sonuçlarına ilişkin çarpıtma ve/veya sahtecilik yapmadığımı, çalışmam süresince bilimsel araştırma ve etik ilkelerine uygun davrandığımı beyan ederim. Beyanımın aksinin ispatı halinde her türlü yasal sonucu kabul ederim.

Yunus PENLİK

İmza



Bu alışma, Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu Bilim İnsanı Destek Programları Başkanlığı'nın (TÜBİTAK-BİDEB) 2210-C ncelikli Alanlar Burs Programı 1649B022300868 başvuru numaralı projesi ile desteklenmiştir

Bu alışma, “Yıldız Teknik Üniversitesi Bilimsel Araştırma Proje Koordinatörlüğü'nn FYL-2024-6228 ” numaralı projesi ile desteklenmiştir.



Aileme

TEŞEKKÜR

Bu Yüksek Lisans Tez çalışması Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, Anorganik kimya araştırma ve Analitik kimya araştırma laboratuvarlarında gerçekleştirilmiştir.

Tez çalışmam boyunca her türlü desteği benden esirgemeyen ve çalışmalarım sırasında kendisinin engin tecrübeleri ve önerileriyle bana yol gösteren saygıdeğer hocam ve tez danışmanım Doç. Dr. Semih GÖRDÜK'e;

Deneysel çalışmalarımın bir kısmı için bana laboratuvarlarını açan Dr. Öğr. Üyesi Oğuzhan Avcıata'ya;

Tezimin elektrokimyasal ölçümleri için bana laboratuvarını açan ve bu alanda engin tecrübeleriyle bana yol gösteren Prof. Dr. Yücel ŞAHİN ve Doç. Dr. Özge GÖRDÜK'e;

Çalışmalarım sırasında tecrübeleri ve değerli önerileriyle bana yol gösteren ve sürekli fikir alışverişinde bulunduğum kimyager Günseli GÜNEY'e ve kimyager Emirhan ARTAR'a

Tez çalışmalarım boyunca laboratuvar çalışmalarında yardımlaştığım ve fikir alışverişinde bulunduğum değerli tez arkadaşlarım kimyager Görkem ÖZÇELİK, kimyager Simay BAŞAK ve kimyager Nisa KAYIR'a;

Laboratuvar çalışmalarım sırasında huzurlu bir çalışma ortamı sağlayan ve zorda kaldığım süreçte yardımlarını benden esirgemeyen yüksek kimyager Ebrar DOKUR'a, kimyager Görkem ÜLKER'e ve Gördük Research Team ekibine;

Eğitim hayatı boyunca beni maddi ve manevi olarak destekleyen babam İbrahim PENLİK'e ve amcam Ahmet PENLİK'e, dualarını benden esirgemeyen sevgili annem Kadriye PENLİK'e, zor zamanlarımda yanımda olan abim Fehim PENLİK'e ve ablam Yasemin AVCILAR'a sonsuz teşekkür ederim.

Ayrıca 2210-C Yurt İçi Öncelikli Alanlar Yüksek Lisans Burs Programı bünyesinde tanıdığı bursiyerlik imkânı için TÜBİTAK BİDEB'e (1649B022300868 başvuru numaralı projesi) ve YTÜ-BAP (FYL-2024-6228 numaralı projesi) birimlerime teşekkürlerimi ve sonsuz saygılarımı sunarım.

Yunus PENLİK

İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR	v
SİMGE LİSTESİ	ix
KISALTMA LİSTESİ	xi
ŞEKİL LİSTESİ	xiv
TABLO LİSTESİ	xvii
ÖZET	xviii
ABSTRACT	xx
1 GİRİŞ	1
1.1 Literatür Özeti	1
1.2 Tezin Amacı	4
1.3 Hipotez	5
2 İLERİ MALZEMELER	6
2.1 İleri Malzemeler	6
2.1.1 Borofen Yapısı	6
2.1.2 Metal Organik Kafesler (MOF)	16
2.1.3 HKUST-1 Genel Özellikleri ve Enerji Uygulamaları	25
3 SÜPER KAPASİTÖRLER	32
3.1 Enerji	32
3.2 Enerji Depolama Sistemleri	32
3.3 Süperkapasitör	34
3.3.1 Süperkapasitör Çeşitleri	35
3.4 Süperkapasitör Birimleri	41
3.4.1 Elektrolit Türleri	41
3.4.2 Ayırıcı (Seperatör)	43
3.4.3 Süperkapasitör Elektrot Malzemeleri	44
3.5 Karakterizasyon Yöntemleri	46
3.5.1 Fourier Dönüşümlü Kızıl Ötesi Spektrometresi (FT-IR)	47
3.5.2 X-Işını Difraktometresi (XRD)	47
3.5.3 X-Işını Fotoelektron Spektroskopisi (XPS)	47
3.5.4 Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)	47
3.5.5 Enerji Dağıtıcı X-Işını Spektroskopisi (EDS)	48
3.5.6 Raman Spektroskopisi Yöntemi	48

3.5.7 Dönüşümlü Voltametri (CV).....	48
3.5.8 Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi	49
3.5.9 Dönüşümü Şarj-Deşarj (GCD).....	49
4 DENEYSEL KISIM	51
4.1 Kullanılan Cihazlar ve Sarf Malzemeler.....	51
4.2 Borofen Yapısının Sentezi	52
4.3 HKUST-1 Yapısının Sentezi.....	53
4.4 Borofen@HKUST-1 Kompozit Yapısının Sentezi.....	54
4.5 İletken Mürekkeplerin Hazırlanması	55
4.6 Esnek Elektrotların Hazırlanması	55
4.7 Süperkapasitör Uygulamaları.....	56
4.8 Dönüşümlü Voltametri Ölçümleri	57
4.9 Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi Ölçümleri.....	57
4.10 Dönüşümlü Şarj-Deşarj Testleri.....	57
5 BULGULAR ve TARTIŞMA	58
5.1 Borofen Yapısının Karakterizasyonu.....	58
5.1.1 FT-IR Analizi	58
5.1.2 SEM-EDS Analizi.....	59
5.1.3 XPS Analizi.....	60
5.1.4 XRD Analizi	62
5.1.5 Raman Analizi.....	63
5.2 HKUST-1 Karakterizasyonu.....	64
5.2.1 FT-IR Analizi	64
5.2.2 SEM-EDS Analizi.....	65
5.2.3 XRD Analizi	66
5.3 Borofen@HKUST-1 Karakterizasyonu	67
5.3.1 FT-IR Analizi.....	67
5.3.2 SEM-EDS Analizi.....	68
5.3.3 XPS Analizi.....	70
5.3.4 XRD Analizi	75
5.3.5 Raman Analizi.....	76
5.4 Elektrokimyasal Karakterizasyon	77
5.4.1 Hazırlanan Esnek Elektrotların Dönüşümlü Voltametri Yöntemi ile Karakterizasyonu	77
5.4.2 Hazırlanan Esnek Elektrotların Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi Yöntemi ile Karakterizasyonu.....	81

5.4.3 Süperkapasitör Uygulamaları için Hazırlanan Esnek Elektrotların Dönüşümlü Şarj-Deşarj Testlerindeki Performanslarının İncelenmesi	84
6 SONUÇ	87
KAYNAKÇA	89
TEZDEN ÜRETİLMİŞ YAYINLAR	102



SİMGE LİSTESİ

α	Alfa
1A	Alkali Metaller
A	Amper
Å	Angstrom
N_A	Avogadro Sabiti
^{10}B	Bor İzotopu
^{11}B	Bor İzotopu
2-Pmmn	Borofen Fazı
β_{12}	Borofen Fazı
χ^3	Borofen Fazı
α^3	Borofen Fazı
eV	Elektrovolt
F	Farad
g	Gram
Hz	Hertz
2B	İki Boyutlu Malzemeler
K	Kelvin
KHz	Kilohertz
T_c	Kritik Sıcaklık
MHz	Megahertz
mF	Milifarad
mg	Miligram
mL	Mililitre

mmol	Milimol
mV	Milivolt
nm	Nanometre
Ω	Ohm
π	Pi
cm	Santimetre
$^{\circ}\text{C}$	Santrigrat Derece
σ	Sigma
1B	Tek Boyutlu Malzemeler
2A	Toprak Alkali Metaller
3A	Toprak Metalleri/ Bor Grubu
3B	Üç Boyutlu Malzemeler
V	Volt

KISALTMA LİSTESİ

Ag	Gümüş
Ag(III)	Gümüş Altlık
AgCl	Gümüş(I) Klorür
Al(III)	Alüminyum Altlık
B	Bor
B ₂ O ₃	Bor Oksit
BET	Brunauer-Emmett-Teller Yüzey Alanı
BTC	1,3,5 benzenkarboksilik asit
Cdl	Çift Tabaka Kapasitans
CMC	Karboksimetil Selüloz
CNT	Karbon Nanotüp
COF	Kovalent Organik Kafesler
CPE	Sabit Faz Elemanı
Cu	Bakır
Cu(NO ₃) ₃ .3H ₂ O	Bakır Nitrat Hemi Hidrat
CV	Dönüşümlü Voltametri
CVD	Kimyasal Buhar Biriktirme
DEF	Dietilen Formamid
DFT	Ayrık Fourier Dönüşümü
DMF	N,N-Dimetil Formamid
DSSC	Boya Duyarlı Güneş Pilleri
EDLC	Çift Tabaka Süperkapasitör
EDS	Enerji Dağılım Spektrum
EİS	Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi

EtOH	Etanol
FE-SEM	Alan Emisyonlu Taramalı Elektron Mikroskopisi
FT-IR	Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi
GCD	Dönüşümlü Şarj-Deşarj
H ₂ SO ₄	Sülfürik Asit
H ₃ PO ₄	Fosforik Asit
HKUST-1	Hong Kong University of Science and Technology
HP	HKUST-1/Polianilin kompozit
IPA	İzopropil Alkol
KCl	Potasyum Klorür
KK	Karbon Keçe
KKE	Karbon Keçe Elektrot
KOH	Potasyum Hidroksit
Li	Lityum
LiCl	Lityum Klorür
M	Mürekkep
MBE	Moleküler Işın Epitaksi
MoS ₂	Molibden Sülfür
MOF	Metal Organik Kafes
MXene	Geçiş Metali Karbürü veya Nitrürü
N	Azot
Na ₂ SO ₄	Sodyum Sülfat
Ni	Nikel
NMP	N-Metil Pirolidon
O	Oksijen
PANI	Polianilin

PC	Psödokapasitör
PEDOT	Poli(3,4-Etilendioksitiyofen)
PrGO	PEDOT Katkılı İndirgenmiş Grafen Oksit
Pt	Platin
PVA	Polvinilalkol
PVD	Fiziksel Buhar Biriktirme
Rct	Yük Transfer Direnci
rGO	İndirgenmiş Grafen Oksit
rpm	Dakikadaki Devir Sayısı
Rs	Çözelti Direnci
S	Kükürt
SBU	İkincil Yaklaşım
TBP	Tetrabütilfosfonyum
TEA	Tetraetilamonyum
TEABF ₄	Tetraetiamonyum tetrafloroborat
TGA	Termogravimetrik Analiz
TMD	İki Boyutlu Metal Dikalkojenitler
UIO	Universitetet i Oslo
W	Watt
W(II0)	Tungsten Altlık
Xene	İki Boyutlu Monoelementel Yapılar
XPS	X-Işını Fotoelektron Spektrometresi
XRD	X-Işını Difraktometresi
ZIF	Zeolitik İmidazolat Kafesler

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 2.1	Borofen'in MBE yöntemiyle sentezi.....	7
Şekil 2.2	Borofen'in sentezinde kullanılan yaklaşımlar	8
Şekil 2.3	CVD yöntemiyle Borofen sentezi	9
Şekil 2.4	Sıvı faz eksfoliyasyon yöntemiyle Borofen sentezi	9
Şekil 2.5	Farklı metal substrat üzerinde sentezlenen Borofen fazları	10
Şekil 2.6	(1) Borofen yapısının üstten, (2) yandan görünümü, (3) tungsten altlık üzerinde sentezlenen π -fazı Borofen yapısı	13
Şekil 2.7(a)	β 12 fazındaki Borofen'in termal iletkenliği, (b) altıgen fazındaki Borofen'in termal iletkenliği.....	14
Şekil 2.8	MOF yapılarının genel sentez şeması	17
Şekil 2.9	Farklı ağ biçimindeki MOF yapılarının model gösterimi	17
Şekil 2.10	MOF-5 sentezi ve bazı kimyasal parametreleri.....	18
Şekil 2.11	Aynı ligand kullanılarak farklı metal içeren çeşitli MOF yapıları	19
Şekil 2.12	MOF'ların genel sentez yöntemleri.....	20
Şekil 2.13	MOF-210 yapısı	23
Şekil 2.14	(a) Altlık olarak kullanılan karbon kumaş (b) Karbon kumaş üzerine MOF-525/s-PT kompozit filmin çekirdek-kabuk yapısı, (c) Elde edilen elektrotun fotoakım voltaj eğrileri	23
Şekil 2.15	Grafen@HKUST-1 yapısının üstten görünümü (a), yan kesiti (b)	25
Şekil 2.16	HKUST-1 Yapısı.....	26
Şekil 2.17	HKUST-1 Pedal-tekerlek alt birimleri	26
Şekil 2.18	1999 yılından bugüne kadar HKUST-1 ile yapılan çalışmaların istatistikleri	27
Şekil 2.19	HKUST-1/Polianilin(HP) kompozitine ait dönüşümlü voltammogramları.....	28
Şekil 2.20	HKUST-1/rGO/CNT/PEDOT hibrit yapısının SEM görüntüsü	29
Şekil 2.21	PrGO/HKUST-1 kompoziti ve başlangıç bileşenlerini dönüşümlü voltammogramları	30
Şekil 2.22	Karbon-nanofiber/HKUST-1 hibrit yapısı	31
Şekil 3.1	Enerji depolama ve dönüştürme cihazları için Ragone grafiği	33
Şekil 3.2	Süperkapasitörün şematik gösterimi	35
Şekil 3.3	Süperkapasitör Çeşitleri	36
Şekil 3.4	Elektrikli çift tabaka süperkapasitörün (EDLC) şematik gösterimi	37
Şekil 3.5	Süperkapasitörün şematik gösterimi	37

Şekil 3.6 Psödokapasitörün şematik gösterimi	39
Şekil 3.7 Hibrit kapasitörün şematik gösterimi	40
Şekil 4.1 HKUST-1 Sentezi Şeması	53
Şekil 4.2 HKUST-1-EtOH ve Borofen-EtOH karışımlarının hazırlanması	54
Şekil 4.3 İletken mürekkep ve esnek elektrot hazırlama basamakları.....	56
Şekil 4.4 Üç elektrotlu sistemin şematik gösterimi	57
Şekil 5.1 Borofen'in FT-IR Spektrumu	58
Şekil 5.2 Borofen'in FE-SEM görüntüleri	59
Şekil 5.3 Borofen yapısının EDS Spektrumu	60
Şekil 5.4 Borofen'in XPS Spektrumu.....	61
Şekil 5.5 Borofen'in yüksek çözünürlüklü B 1s XPS Spektrumu.....	62
Şekil 5.6 Borofen'in XRD Spektrumu	63
Şekil 5.7 Borofen'in Raman Spektrumu.....	63
Şekil 5.8 HKUST-1'in FT-IR Spektrumu	64
Şekil 5.9 HKUST-1'in FE-SEM görüntüsü.....	65
Şekil 5.10 HKUST-1'in EDS Spektrumu.....	66
Şekil 5.11 HKUST-1'in XRD Spektrumu.....	67
Şekil 5.12 Borofen@HKUST-1 kompozitinin FT-IR Spektrumu.....	68
Şekil 5.13 Borofen@HKUST-1 kompozitinin FE-SEM görüntüleri	69
Şekil 5.14 Borofen@HKUST-1 kompozitinin EDS Spektrumu	70
Şekil 5.15 Borofen@HKUST-1 kompozitinin XPS Spektrumu	71
Şekil 5.16 Borofen@HKUST-1 yüksek çözünürlüklü B 1s XPS Spektrumu	71
Şekil 5.17 Borofen@HKUST-1 yüksek çözünürlüklü C 1s XPS Spektrumu	72
Şekil 5.18 Borofen@HKUST-1 yüksek çözünürlüklü O 1s XPS Spektrumu.....	73
Şekil 5.19 Borofen@HKUST-1 yüksek çözünürlüklü Cu 2p _{3/2} XPS Spektrumu	74
Şekil 5.20 Borofen@HKUST-1 yüksek çözünürlüklü Cu LMM XPS Spektrumu.....	75
Şekil 5.21 Borofen@HKUST-1 kompozitinin XRD Spektrumu	75
Şekil 5.23 KKE, KKE1, KKE2, KKE3 ve KKE4 esnek elektrotlarının 1,0 M H ₂ SO ₄ çözeltisi içerisinde 50 mV/s tarama hızında 0,0 V-0,8 V potansiyel aralığında kaydedilen dönüşümlü voltamogramları	79
Şekil 5.24 KKE4, KKE5, KKE6, KKE7 ve KKE8 esnek elektrotlarının 1,0 M H ₂ SO ₄ çözeltisi içerisinde 50 mV/s tarama hızında 0,0 V-0,8 V potansiyel aralığında kaydedilen dönüşümlü voltamogramları	81
Şekil 5.25 KKE1, KKE2, KKE3 ve KKE4 esnek elektrotlarının 1,0 M H ₂ SO ₄ çözeltisi içerisinde kaydedilen Nyquist diyagramları	83
Şekil 5.26 Nyquist diyagramlarının fit edilme işlemlerinde kullanılan eşdeğer devre modeli.....	83

Şekil 5.27 KKE2, KKE3 ve KKE4 esnek elektrotlarının 1,0 M H₂SO₄ çözeltisi içerisinde 1000 döngü boyunca kaydedilen spesifik kapasitansları ...85



TABLO LİSTESİ

Tablo 4.1 Deneysel çalışmalarda kullanılan cihazlar.....	51
Tablo 4.2 Karakterizasyon işlemlerinde kullanılan cihazlar.....	52
Tablo 5.1 Borofen yapısının EDS sonuçları	60
Tablo 5.2 HKUST-1'in EDS sonuçları	66
Tablo 5.3 Borofen@HKUST-1 kompozitinin EDS sonuçları	70
Tablo 5.4 KKE1, KKE2, KKE3 ve KKE4 esnek elektrotların fit edilmiş Nyquist diyagramlarına ait veriler	84
Tablo 5.5 KKE2, KKE3 ve KKE4 esnek elektrotların geometrik yüzey alanları ve spesifik kapasitans değerleri	86



İki Boyutlu Fonksiyonel Kompozit Malzemelerin Üretimi ve Enerji Uygulamaları

Yunus PENLİK

Kimya Anabilim Dalı
Anorganik Kimya Programı
Yüksek Lisans Tezi

Danışman: Doç. Dr. Semih GÖRDÜK

Süperkapasitörler enerji depolama sistemleri içerisinde pilden sonra en bilineni olmakla birlikte, sahip oldukları hızlı şarj/deşarj süresi, yüksek güç yoğunlukları ve uzun çevrim ömürleri önemli avantajlarıdır. Süperkapasitör uygulamalar için en önemli bileşenlerden biri kullanılan elektrot bileşenidir.

İki boyutlu malzemeler arasında grafen yapısına benzeyen ve literatürde yeni yeni yer almaya başlayan Borofen yapısının süperkapasitör uygulamalarında yapılan birkaç çalışması bulunmakla birlikte süperkapasitör elektrot malzemesi olarak üstün performans sergilediği bulunmuştur. Borofen sahip olduğu süper iletkenlik, yüksek yüzey alanı ve anizotropik yapısı sayesinde süperkapasitör uygulamalarında elektrot malzemesi olarak aday bileşikler arasında yer almaktadır. Metal iyonları ve organik bağlayıcılarının arasındaki koordinasyon bağları sayesinde oluşan kristal yapıdaki MOF yapıları geniş yüzey alanları, kontrol edilebilir boyutlara ve düzenli, gözenekli ağ yapısına sahiptirler. MOF yapıları bu gibi özellikleri ile elektrokimyasal olarak aktif bölgeler sağlayarak yükün depolanmasına katkıda bulunur. Buna ek olarak, MOF yapıları sahip

oldukları geniş gözenek boyutları sayesinde elektron difüzyon yolunu kısaltarak dahil olduğu yapının elektrokimyasal davranışını geliştirirler. MOF bileşiklerinin en büyük dezavantajı zayıf bir iletkenliğe sahip olmasıdır. Literatürde yapılan çalışmalarda bu olumsuz özelliğin giderilmesi adına MOF yapılarına genellikle metal oksitler gibi bazı maddeler katkılanması ile süperkapasitör uygulamalarında kullanılabilecek iyi performans sergileyen elektrot malzemeleri elde edilmiştir.

Bu tez çalışması kapsamında; ilk olarak Borofen ve HKUST-1 yapıları sentezlenmiştir. Daha sonra bu malzemeler kullanılarak literatürde yer almayan Borofen@HKUST-1 kompozit yapısı elde edilmiştir. Elde edilen bu malzemelerin yapıları çeşitli metotlar ile aydınlatılmıştır. Sentezlenen Borofen@HKUST-1 kompozit yapısının süperkapasitör elektrot malzeme için kullanılabilirliğinin belirlenmesi adına EIS, CV ve GCD yöntemleri ile elektrokimyasal olarak karakterize edilmiştir. Borofen@HKUST-1 kompoziti ile hazırlanan esnek elektrotun spesifik kapasitansı 333,0 mF/cm² olarak bulunmuştur.

Anahtar Kelimeler: Enerji depolama, Borofen, kompozit, süperkapasitör, HKUST-1

Production and Energy Applications of Two Dimensional Functional Composite Materials

Yunus PENLİK

Department of Chemistry
Master of Science Thesis

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Semih GÖRDÜK

Supercapacitors are the most well-known energy storage systems after batteries and have fast charge/discharge times, high power densities and long cycle life. One of the most important components for supercapacitor applications is the electrode component used.

Borophene structure, which is similar to graphene structure among two-dimensional materials and has recently started to take place in the literature, has been found to exhibit superior performance as a supercapacitor electrode material. Borophene is among the candidate compounds as electrode material in supercapacitor applications thanks to its superconductivity, high surface area and anisotropic structure. The crystalline MOF structures formed by coordination bonds between metal ions and organic linkers have large surface areas, controllable dimensions and regular, porous network structure. MOF structures contribute to the storage of charge by providing electrochemically active sites with such properties. In addition, MOF structures improve the electrochemical behaviour of the structure involved by shortening the electron diffusion path due to their large pore size. The biggest disadvantage of MOF compounds is that they

have poor conductivity. In the studies carried out in the literature, in order to eliminate this negative feature, some substances such as metal oxides are usually doped into MOF structures and electrode materials with good performance that can be used in supercapacitor applications have been obtained.

Within the scope of this thesis; firstly, Borophene and HKUST-1 structures were synthesized. Then, Borophene@HKUST-1 composite structure, which is not included in the literature, was obtained by using these compounds. The structures of these compounds were elucidated by various methods. In order to determine the usability of the synthesized Borophene@HKUST-1 composite structure for supercapacitor electrode material, it was electrochemically characterized by EIS, CV and GCD methods. The specific capacitance of the flexible electrode prepared with Borophene@HKUST-1 composite was found to be 333.0 mF.cm^{-2} .

Keywords: Energy storage, Borophene, composite, supercapacitor, HKUST-1

1.1 Literatür Özeti

Günümüzün ve yakın geleceğin en önemli problemleri arasında enerji kıtlığı önemli bir yer kaplamaktadır. Sanayi devriminden bugüne kadar genel olarak enerji kaynağı olarak kullanılan fosil yakıtların günümüzde ihtiyaç duyulan enerji düzeylerini karşılayamaması, doğaya ve ekolojiye vermiş oldukları zararlar göz önüne alındığında insanoğlunun temiz ve çevreye zararı olmayan yenilenebilir enerji kaynaklarına yönelmesini sağlamıştır [1]. Günümüzde başta rüzgar, güneş ve dalga gibi birçok yenilenebilir ve temiz enerji kaynaklarından üretilen enerji kullanımı söz konusudur [2]. Yenilenebilir enerji kaynaklarından üretilen elektrik enerjisi ilerleyen yıllarda enerji gereksiniminin azaltılmasında önemli olmakla birlikte bu enerji kaynakları kullanılarak elde edilen elektrik enerjisinin depolanması için etkin elektrokimyasal depolama cihazlarına gereksinim söz konusudur [3]. Elektrokimyasal depolama cihazları arasında son yıllarda elektrokimyasal pilleri gölgede bırakmaya başlayan süperkapasitörler, hızlı şarj-deşarj oranları, güç kapasitelerinin yüksek olması, istikrarlı sirkülasyon nitelikleri, spesifik kapasitanslarının yüksek olması ve düşük maliyetli olmaları ile literatürde ilgiyi üzerine çekmeyi başarmıştır [4]. Bu alan üzerine yapılan çalışmaların artmış olmasına rağmen süperkapasitörler yüksek güç yoğunluğunun yanında daha düşük enerji yoğunluğuna sahip olmasından kaynaklı birçok durumda uygulamalarının kısıtlanmasına neden olmuştur [5, 6]. Bu sebeple, süperkapasitör uygulamalarında kullanılabilir etkin elektrot malzemelerine gereksinim söz konusudur. Son yıllarda malzeme biliminin gelişmesi ile yeni çeşit süper iletkenlik, yüksek stabilite, geniş yüzey alanları gibi eşsiz özelliklere sahip olan ileri malzemeler karşımıza çıkmaktadır. Başta grafen ve grafit olmak üzere MXene'ler, Xene'ler, MOF yapıları, TMD'ler gibi ileri malzemeler süperkapasitör uygulamalarında elektrot malzemesi olarak umut vaat edebilecek malzemelerdir.

Metal katyonlar ile organik bağlayıcılardan meydana gelen ve tekrar eden bir kristal yapıya sahip olan metal organik kafes yapılar (MOF), geniş yüzey alanı ve gözenekli yapıya sahip olmasının yanı sıra kontrol edilebilir topolojileri ve depolama yatkınlıkları gibi avantajlarıyla enerji depolama uygulamalarında tercih edilebilir bir ileri fonksiyonel malzemedir [7-10]. Tek veya birden fazla atomik kalınlığıyla birlikte ultra ince yapıları olan iki boyutlu malzemeler [4] MOF yapılarının haricinde süperkapasitör elektrot malzemeleri olarak kullanılabilirlikleri literatürde ilgi çekmiştir. İki boyutlu malzemelerin bahsedilen özellikleri ile yük depolamada büyük ve geniş olabilecek spesifik bölgelere sahip olmalarını sağlamaktadır [11]. Buna ilaveten iki boyutlu malzemelerin 2B tabaka yapıları ve geniş en-boy oranlarına sahip olmalarıyla farklı nanomalzemeler ile doğrudan birleştirme yapılarak kompozit yapıların meydana getirilmesinde kolaylık sağlayabilmektedir [12].

Süperkapasitör çalışmalarında kullanılması hedeflenen kompozit yapıların eldesinde grafen başta olmak üzere karbonitürler, MoS_2 ve fosforen gibi iki boyutlu malzemeler geniş yüzey alanları, atomik düzeyde kalınlıkları, yük aktarımına elverişli olmaları, katalitik aktif bölgelerinin fazla olması ve elektron hapsedebilme kabiliyetleri gibi özellikleri sebebiyle tercih edilmektedir [13]. Son yıllarda Xene'ler sınıfında yer alan ve literatürde yer edinmeye başlayan iki boyutlu Borofen yapısı sergilemiş olduğu süper iletkenlik ve metalik bir davranışına ek olarak esnekliği ve çok dar eV boşluğuna sahip olması gibi özellikleriyle ilerleyen yıllarda literatürde sıklıkla çalışılan grafenin yerine geçebileceği düşünülmektedir [14]. İki boyutlu malzemelerin kullanıldığı kompozit yapılarda metal kalkojenitler, metal organik kafes yapılar, yarı iletkenler ve nano yapılar sıklıkla kullanılmaktadır [15]. Kristal yapıları, kimyasal ve fiziksel kararlılıklarının yanı sıra gözenekli yapıları, geniş yüzey alanları ve katalitik aktif bölgeleriyle MOF yapıları enerji depolayabilen yapılardır. Bu durum MOF yapılarının süperkapasitör uygulamadaki performansları geleneksel elektrotlarına kıyasla geliştirilmesini sağlamış olmasına rağmen özellikle ZIF, MIL, UIO ve HKUST-1 tipik MOF yapılarının zayıf iletkenliklerinden kaynaklı düşük döngü performanslarına ve gravimetrik kapasitanslara sahip olmasını neden olmaktadır [16]. Bu zorluğun aşılması için MOF yapılarına iletken polimerler, karbon bazlı malzemelerde dahil olmak üzere

iletken matrisler kullanılarak bu MOF yapılarının elektrokimyasal özellikleri geliştirilmeye çalışılmaktadır [16]. Süperkapasitör sistemlerinde elektrot malzeme olarak başta grafen, grafit, metal oksitler, schiff bazları, iletken polimerlere ek olarak ileri malzemelerden olan MXene'ler, Xene'ler (borofen, fosforen gibi), MOF yapıları, TMD'ler, nitrürler gibi malzemeler sıklıkla araştırılmaktadır. Bu bağlamda;

Bin X. ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada [17] üç farklı element bileşimine ($d\text{-Ti}_3\text{C}_2\text{Tx}$, $d\text{-Mo}_2\text{TiC}_2\text{Tx}$ ve $d\text{-V}_4\text{C}_3\text{Tx}$) sahip MXene'ler farklı teknikler ile sentezlendikten sonra esnek serbest duran film elektrotlarına monte edilmiştir. Daha sonra bu malzemelerin çeşitli sulu elektrolitlerin içerisinde farklı sıcaklık parametrelerinde elektrokimyasal özellikleri incelenmiş olup ayrıca $\text{V}_4\text{C}_3\text{Tx}$ MXene'nin iyi bir hız performansına ve uzun çevrim döngülerine sahip olduğu bulunmuştur. Bunlara ilaveten $d\text{-V}_4\text{C}_3\text{Tx}$ MXene yapısı $3\text{M H}_2\text{SO}_4$ elektroliti içerisinde 2 mVs^{-1} tarama hızında sentezlenen diğer iki MXene kıyasla $292,0\text{ F.g}^{-1}$ ile en yüksek spesifik kapasitans sahip olduğu bulunmuştur. Buna ek olarak, 3M KOH elektroliti içerisinde 2 mVs^{-1} tarama hızında $184,3\text{ F.g}^{-1}$ ile önemli bir spesifik kapasitansa sahip olduğu gözlemlenmiştir.

Ismail ve takımı tarafından yapılan çalışmada ileri malzemelerden olan MXene ve bilinen bir metal organik kafes olan HKUST-1 yapısı ultrasonik bir yöntem ile kompozit haline getirilerek süperkapasitör elektrot malzemesi olarak kullanılabilirliği araştırılmıştır [18]. MXene/HKUST-1 kompozit yapısının pozitif elektrot olarak, aktif karbonun negatif elektrot olarak bir süperkapasitör cihazında eşleştirilmesiyle 19 C.g^{-1} ve $4,0\text{ Wh.kg}^{-1}$ spesifik enerji elde edilmiştir. Cihazın spesifik gücü 348 W.kg^{-1} ve kararlılığı 10.000 döngüden sonra %65 olduğu gözlemlenmiştir. Yüksek iletkenliğiyle MXene yapısı ve HKUST-1 yapısının geniş yüzey alanı ve gözenekliliği sayesinde MXene'deki kendiliğinden istiflenme ve HKUST-1'in zayıf iletkenliği gibi dezavantajların hafifletilerek süperkapasitör cihazlarında dikkate değer performanslara sahip olabilecekleri görülmüştür.

Smiruk P. ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada HKUST-1 ve indirgenmiş grafen oksit yapıları sentezlenmiş ve bu iki ileri fonksiyonel malzeme kompozit haline getirilerek süperkapasitör elektrot malzemesi olarak kullanılabilirliği araştırılmıştır. Yapılan bu çalışmada ağırlıkça %10 rGO/HKUST-1, $1241\text{ m}^2\text{g}^{-1}$ lik yüksek bir BET yüzey alanına, $0,78\text{ cm}^3\text{g}^{-1}$ lik spesifik bir gözenek hacmine ve

8,2 nm'lik ortalama bir gözenek çapına sahip olduğu ve bu gözenek çapının elektrolitlerin alınmasına ve salınımına uygunluğu söz konusudur. Buna ilaveten, esnek karbon fiber kağıt üzerinde basit bir püskürtme kaplama tekniği ile üretilen %10 ağırlık oranındaki rGO/HKUST-1 kompozitinin süperkapasitör elektrodu, 1 A.g⁻¹ uygulanan akım yoğunluğunda 385 F.g⁻¹'lik yüksek bir spesifik kapasitans sergilediği görülmüştür.

Yu ve diğerlerinin yaptığı çalışmada Borofen'i ve Ti₃C₂T_x yapısı ile hibritleyerek elde edilen hibrit yapıların süperkapasitör elektrot malzemesi olarak kullanılabilirlikleri araştırılmıştır [19]. Elde edilen Borofen/Ti₃C₂T_x hibrit yapısı film haline getirilerek elektrokimyasal özellikleri belirlenmiştir. Bu hibrit yapının 1M LiCl elektroliti içerisinde 0,5 mA cm⁻² akım yoğunluğunda 1328 mF.cm⁻²'lik olağanüstü bir spesifik kapasitansı olduğu bulunmuştur. Bulunan bu yüksek kapasitans değerine ilaveten 10.000 döngü boyunca şarj-deşarjdan sonra bile %98,5 üzerinde bir kararlılık sergilemiştir.

Bongu ve diğerleri tarafından yapılan çalışmada gelecek vaat eden ileri malzemelerden olan hekzagonal bor nitrür, molibden disülfür ve grafen yapıları kullanılarak üçlü kompozit bir yapı sentezlenmiş ve bu yapının elektrokimyasal özellikleri incelenmiştir [20]. Hazırlanan numunelerin elektrokimyasal karakterizasyonu, döngüsel voltametri ve galvanostatik şarj/deşarj testleri ile yapılmıştır. 1 A.g⁻¹ akım yoğunluğunda 392 F.g⁻¹'lik yüksek spesifik kapasitans ve 10.000 çevrimden sonra yaklaşık % 96,4 kapasitans tutma oranıyla olağanüstü çevrim kararlılığıyla, ideal %5 BN_G@MoS₂_90@10 kompozit olağanüstü yetenekler göstermektedir. Dahası, süperkapasitör elektrot malzemesi olarak (%5 BN_G@MoS₂_90@10 kompozit) 10.000 çevrimden sonra bile %94,1 kapasitans tutma oranı, 16,4 W.h.kg⁻¹ enerji yoğunluğu ve 501 W.kg⁻¹ güç yoğunluğu sergilediği bulunmuştur.

1.2 Tezin Amacı

Bu tez çalışmasının amacı ülkemizin öncelikli alanlarından olan enerji depolama ve ileri fonksiyonel malzemelerin araştırılmasına katkıda bulunmak ve milli değerlerimizden biri olan bor ve bor bileşiklerinin katma değeri daha yüksek olabilecek ürünlere dönüştürmek ve bu ürünlerin uygulama alanlarını geliştirmektir. Bu tez çalışması kapsamında literatürde yer alan geniş

gözenekliliği ve yüksek yüzey alanıyla ilgi çeken MOF bileşiklerinden biri olan HKUST-1 ve literatürde yeni yeni yer edinmeye başlayan ve ilerleyen yıllarda grafen yapısının yerini alabileceği öngörülen Borofen bileşiği kullanılarak Borofen@HKUST-1 kompoziti oluşturulacaktır. Elde edilen bu kompozit yapının enerji depolama uygulamalarında süperkapasitör elektrot malzemesi olarak uygulanabilirliğinin test edilmesi bu tezin asıl amacıdır.

1.3 Hipotez

Bu tez çalışması kapsamında ilerleyen yıllarda grafenin yerini alması öngörülen iki boyutlu Borofen malzemesi, gözenekli yapısı ve geniş yüzey alanına sahip olan HKUST-1 yapıları kullanılarak bir kompozit oluşturulması ve bu kompozitin süperkapasitör uygulamaları için bir elektrot malzemesi olarak kullanılması hedeflenecek bir biçimde tasarlanmıştır. Borofen'in sergilemiş olduğu, grafen ve diğer karbon malzemelere göre yüksek kapasitansı, eşsiz stabilitesi ve süper iletkenliği ile HKUST-1 yapısının zayıf olan iletkenliğinin giderilmesinde ve HKUST-1 yapısının yüksek yüzey alanı, gözenekli yapısı gibi avantajlarının süperkapasitör uygulamalarında ortaya çıkarılması hedeflenmiştir. Bu tez çalışmasını kapsamında, Borofen@HKUST-1 kompozitinin yüksek kapasitansa ve uzun şarj-deşarj çevrimlerine sahip olabilecek bir süperkapasitör elektrot malzemesi olarak üretilmesi amaçlanmaktadır.

2 İLERİ MALZEMELER

2.1 İleri Malzemeler

İleri malzemeler yüksek katma değere sahip olan ve ileri teknoloji uygulamalarında kullanılan malzemelerdir. İleri malzemeler genel olarak özel amaçlar için yüksek performanslı bir biçimde geliştirilerek tasarlanmaktadır [21]. Bu malzemeler sahip oldukları esneklik, süper iletkenlik, geniş yüzey alanı, kimyasal dayanıklılık gibi eşsiz özellikleriyle diğer malzemelere göre daha iyi performans sergilemektedirler. MXene'ler, Xene'ler, MOF yapıları ve TMD'ler gibi yapılar ileri fonksiyonel malzemeler olarak karşımıza çıkmaktadır [22].

2.1.1 Borofen Yapısı

2.1.1.1 Bor

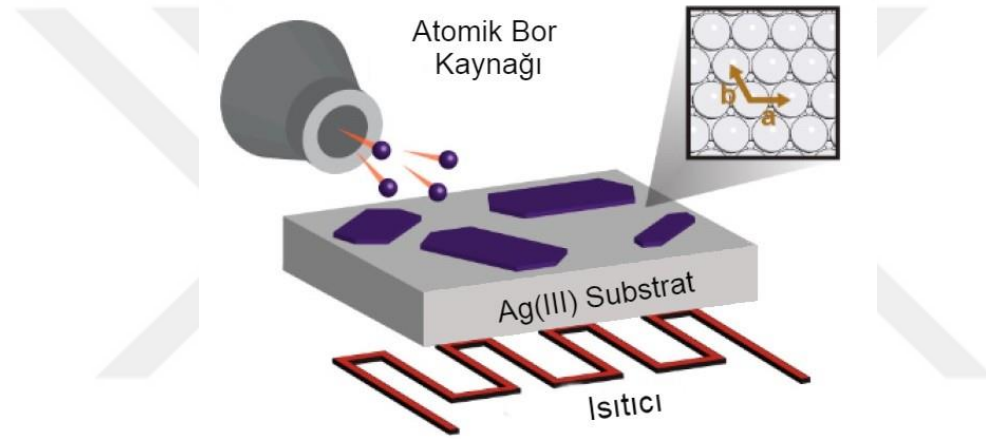
Atom numarası beş olan ve 10.81 g/mol atom ağırlığına sahip olan periyodik tablonun 3A grubunun ilk üyesi olan bor atomunun simgesi B'dir [23]. Bor elementinin rengi siyah olmakla birlikte hem metal hem de ametal arası bir yarı iletkenlik nitelik sergilemektedir. Bor elementinin beş farklı izotopu olmakla birlikte ^{10}B ve ^{11}B en kararlı izotopları olmaktadır [24]. Bu izotoplardan ^{10}B , ülkemizde sıklıkla karşılaşılmasının yanı sıra nükleer santrallerde ve nükleer malzemelerde sağlamış olduğu termal nötron hapsedmesinden kaynaklı kullanımı tercih edilmektedir [25]. Bor elementi bileşiklerinde metalik olmayan bileşiklere benzer davranış sergilerken saf bor ise karbona benzer şekilde elektriği iletebilmektedir. Yüksek ergime ve kaynama noktalarına sahip olan bor elementi geçmişten şimdiye kadar cam, ilaç, seramik, temizlik ürünlerinde, alev geciktirici malzemelerde, uzay ve havacılıkta, gübre ve çimento üretiminde sıklıkla kullanılmaktadır [26].

Bor periyodik tablodaki yeriyle karbona komşu olan ve karbona benzer değerlik orbitallerine sahip olan yarı iletken bir element olarak karşımıza çıkmaktadır. Bu benzerlik sayesinde 2B yapısındaki Borofen'in grafen gibi şaşırtıcı özelliklere sahip olabileceği düşünülmektedir.

2.1.1.2 Borofen Yapısının Sentezi

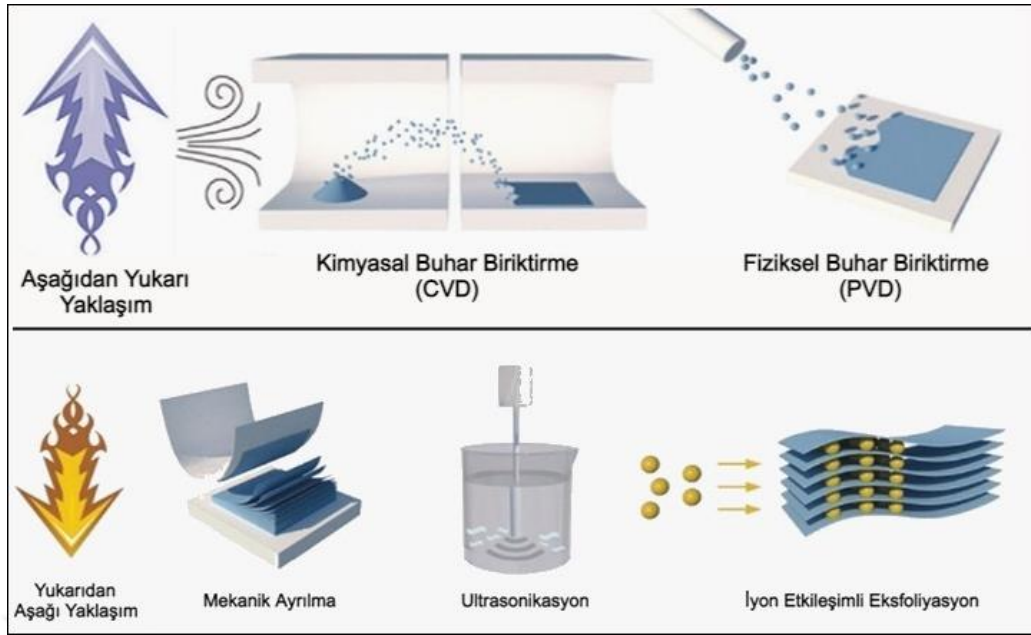
Borofen'in kendine has özel bir elektronik yapıya sahip olması, karmaşık olan bağlanma mekanizmasını yanı sıra karbon elementleri ile yakın korelasyonu, iki boyutlu Borofen'in grafeninkileri anımsatan mükemmel özellikler sergileyebilmekle kalmayacağını hatta grafen bileşiğini geçebilecek yeni ve süper bir malzeme olabileceği düşünülmektedir.

1990'larda teorik olarak araştırma konuları arasında yer almaya başlayan Borofen yapısı, bor elementinin iki boyutlu bir allotropu olmakla birlikte grafene benzer bir yapıda düzenlenen tek atomlu bor tabakası diye de isimlendirilmektedir [25, 27].



Şekil 2.1 Borofen'in MBE yöntemiyle sentezi [28]

Bor elementinin kimyasal bağlanmasının karışık olması ve bundan kaynaklı olarak ortaya çıkan polimorfizm sebebiyle Borofen'in deneysel sentezinde önemli engellerin doğmasına neden olmuştur [29, 30]. Bu durum, teorik olarak araştırılan Borofen yapısının erkenden sentezlenmesini engellenmiş olmasına rağmen 2015 yılında bir grup araştırmacı tarafından Şekil 2.1'de verilen moleküler ışın epitaksi (MBE) yöntemi kullanılarak saf bor elementinin ultra yüksek vakum altında metal substrat yüzeyinde biriktirilmesiyle başarılı bir biçimde sentezlemişlerdir [28, 31, 32]. Deneysel olarak sentezlenmesiyle yüksek kaliteye sahip bu yeni 2B yapısındaki malzemenin farklı uygulamalardaki sergileyebileceği özelliklerinin ortaya çıkarılması ve belirlenmesi önemlidir. Borofen'in eldesiyle alakalı zorlukların giderilmesi adına farklı olan ve her bir yöntemin kendine has avantajları ve kısıtlamaları olan birçok deneysel strateji incelenmiştir [33].



Şekil 2.2 Borofen'in sentezinde kullanılan yaklaşımlar

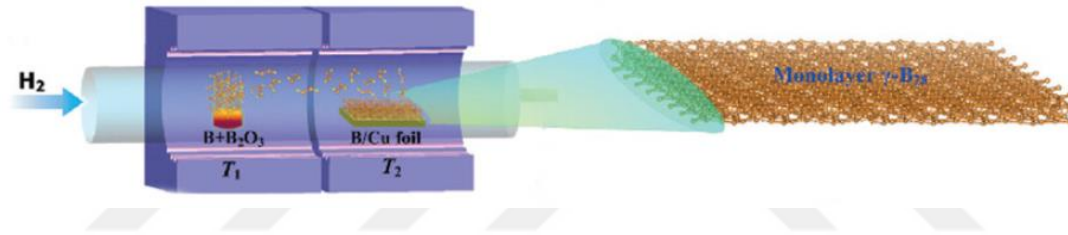
Bu yaklaşımlar başlıca yukarıdan aşağı sentez yöntemleri ya da aşağıdan yukarı sentez yöntemleri olarak gruplandırılabilir (Şekil 2.2). Eksfoliyasyon yöntemleri gibi yukarıdan aşağı sentez metotları, tek tek ya da birçok katmanın yığın bor öncüsünden uzaklaşmasını içermekle birlikte ölçeklenebilirlik ve maliyet olarak uygunluk sağlamaktadır. Buhar biriktirme yöntemleri gibi aşağıdan yukarıya yöntemler ise substratlar üzerinde atomların tek tek ya da moleküllerin birleştirilmesiyle Borofen tabakalarının doğrudan elde edilmesini sağlamasıyla 2B malzeme olan Borofen yapısı ve özelliklerinin hassas bir şekilde kontrolünü sağlamaktadır [33].

Aşağıdan yukarıya sentez yöntemlerinden olan buhar biriktirme teknikleri, borun 2B bir allotropu olan, ilginç özelliklere ve geniş potansiyel uygulamalara sahip olabilecek Borofen'in eldesi için etkili bir deneysel yöntem olarak görünmektedir. Yüksek yüzey alanına sahip ve kaliteli Borofen tabakaları bu metotlar arasında yer alan PVD ve CVD teknikleri kullanılarak sentezlenmesiyle ilgi çekmekle birlikte Borofen yapısının çeşitli poliformalarını keşfedilmesine olanak sağlayacağı düşünülmektedir.

PVD metotlarının temelinde malzemelerin vakum altında buharlaştırılması ve yoğunlaştırılmasını içeren bir teknik olmakla beraber Borofen üretiminde önemli bir role sahiptir. Bu kategoride yer alan MBE tekniği, Borofen'in hassas

sentezinde bu yapının morfolojisi ve elektronik özelliklerinde kontrol sağlayabilen önemli bir sentez metodudur. Mannix ve grubu tarafından yapılan Borofen sentezinde (Şekil 2.1), saf borun yüksek sıcaklıklarda buharlaştırılması ve biriktirilmesiyle Ag(111) substratı üzerinde 2B Borofen yapısının MBE büyümesine öncülük etmelerinin yanı sıra tavlama sıcaklığına ve biriktirme hızına bağlı olarak Borofen'in β 12 ve χ 3 fazlarını sentezlemişlerdir [34].

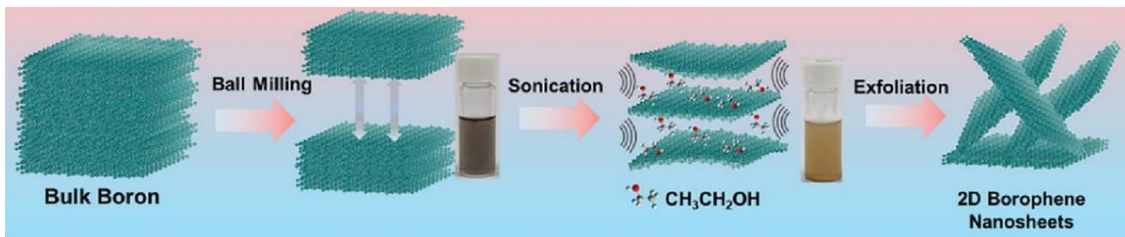
Aşağıdan yukarıya bir yaklaşım olan CVD yönteminin temelinde buharlaştırılan kimyasalların bir alt substrat üzerinde biriktirilmesi yatmaktadır [33]. Borofen'in, CVD yöntemiyle sentezinde bor içeren başlangıç maddelerinin termal olarak ayrışmasını ve daha sonrasında bor atomlarının ya da moleküllerin elverişli bir alt katman üzerinde birikmesiyle eldesini sağlamakla birlikte Borofen yapılarının ölçeklenebilirlik, kontrol edilebilirlik ve yarı iletken sentez süreçlerinde uyumluluk gibi birçok avantaj sağlamaktadır.



Şekil 2.3 CVD yöntemiyle Borofen sentezi

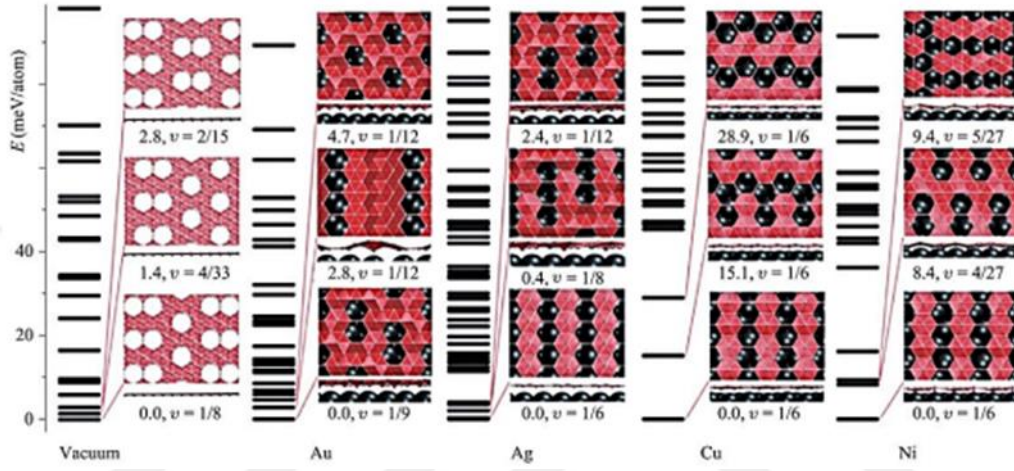
CVD metoduyla Borofen'in sentezinde sıklıkla saf bor, diboran ve türevlerinin kullanımının yanı sıra sodyum bor hidrür ve bor trioksit bileşikleri (Şekil 2.3) tercih edilmektedir [35-37]. Bu kimyasallar yüksek sıcaklıklarda uygun gazlar ile genellikle metal altıklar üzerine biriktirilerek Borofen sentezi gerçekleştirilmiştir.

Yukarıdan aşağı bir yaklaşım olan eksfoliyasyon yöntemlerinin temelinde öncü malzemelerin tek tek ya da birçok katmanın ayrılmasına dayanmaktadır. Bu teknikler kullanılarak kendine has özelliklere sahip olan yüksek kaliteli olabilecek ve uygun maliyetli Borofen sentezi için avantajlar sağlamaktadır.



Şekil 2.4 Sıvı faz eksfoliyasyon yöntemiyle Borofen sentezi [38]

İki boyutlu malzemelerin eldesi için kullanılan kolay bir yöntem olan sıvı faz eksfoliyasyonu başlangıç malzemelerinin solvent ortamında ultrasonik kuvvetleri kullanarak tek veya birkaç katmanlı pul pul dökmesini temel alan bir sentez yöntemidir. Bu yöntemde tercih edilen çözücü türü, sonikasyon parametreleri ve santrifüjleme hızı pul pul dökülen Borofen tabakalarının yanal boyutu ve kalınlıklarının kontrol edilmesinde önemi vardır. Sıvı faz eksfoliyasyonu yönteminde sıklıkla DMF, IPA, NMP, aseton, etanol (Şekil 2.4) ve etilen glikol gibi çözücüler kullanılarak bazı Borofen fazları sentezlenmiştir [38-41].



Şekil 2.5 Farklı metal substrat üzerinde sentezlenen Borofen fazları [25]

Borofen'in deneysel olarak sentezlendiği günden bu yana teorik olarak hesaplanan dört fazı oldukça yüksek vakum altındaki Ag(III) ve Al(III) substratları üzerinde sentezlenmiştir. Metal substratların kararlı yapıda Borofen eldesinde büyük bir öneme sahiptir. Şekil 2.5'te verilen farklı metal substratlarda sentezlenen Borofen bileşikleri arasında Ag(III) altlığında Borofen'in β_{12} fazının en stabil halde olduğu görülmektedir. Elde edilen bu dört faz sırasıyla 2-Pmmn, β_{12} , α_3 ve grafen benzeri (bal peteği) olmakla birlikte bu borofen fazlarının metalik olduğu bilinmektedir.

2.1.1.3 Borofen Yapısının Genel Özellikleri

Bor elementinin periyodik tablodaki yeri itibariyle metallerin ve ametallerin bazı önemli kimyasal özelliklerine sahip bir elementtir. Elektronca fakir doğalarından kaynaklı olarak bor atomlarını iki merkezli ve iki elektronlu bağlardan karmaşık fazla merkezli iki elektronlu bağlara kadar birçok çeşitli bağ oluşturabilir ve bu durum zengin allotropik yapılarla sonuçlanmaktadır. Şimdiye kadar, çeşitli ilgi

çekici özellikleri olan en az 16 farklı B allotrop türü belirtilmiştir. Yakın tarihli bir çalışmada B atomlarından 2B Borofen yapısı etkili bir şekilde elde edilmiş ve polimorfizm göstermiştir. O günden beri Borofen yapısına büyük ilgi gösterilmiştir. Yığın formunda Borofen yapısı yarı iletken özellik sergilemesine rağmen, DFT ve ilk teorik hesaplamalarının çalışmaları bileşiğin metalik bir özellik sergileyeceğini öne sürmüştür.

- **Elektronik özellikleri**

Diğer yarı iletken 2B malzemeler ile kıyaslandığında Borofen'in bant boşluğu yok gibi veya çok düşük bir bant aralığına sahip olduğu belirtilmekle birlikte elektronik bakımdan Borofen yapısı metaliktir [42]. Borofen yapısındaki üç sp^2 (s, px ve py) hibrit orbital, bor atomlarının sp^2 hibritleşmesinde düzlem içi bağlanma durumları meydana getiren σ -bağlanma ve antibağlanma orbitalleri sağlamaktadır. Borofen yapısında hibritleşmemiş pz orbitali antibağlanma ve bağlanma orbitalleri oluşturması sonucunda düzlem dışı durumlar meydana getirmektedir. Borofen'in metalik karakteri, üç elektronun yalnızca düzlemsel σ -bağ konumlarında değil, aynı zamanda σ -anti-bağ konumlarında bulunmasından etkilenmesiyle birlikte bu σ -anti-bağ durumlarının oluşu Borofen'i karasız bir durum sergilemesiyle elektron bağışına yatkın bir duruma getirmektedir [43, 44]. Borofen'in metalik davranışı 2-Pmmn, $\beta 12$ ve $\chi 3$ fazlarında görülmektedir [45]. Tipik olarak, Borofen'in 2-Pmmn fazı armchair hattı boyunca metalik bir davranış sergilemekte ve zigzag hattı boyunca ise bir bant aralığıyla yarı iletken davranışta bulunmakla birlikte elektronik yapısında da anizotropi göstermektedir [29, 46].

- **Kimyasal özellikleri**

Feng ve arkadaşları tarafından Ag(III) altık üzerinde Borofen sentezi sırasında Borofen'in oksidasyona karşı zayıf bir duyarlılıklarının olduğunu yanı sıra Ag(III) substratla zayıf bir etkileşim sergiledikleri gözlemlenmiştir [47]. Borofen'in kusursuz bir örgüye sahip kısımları oksidasyona karşı direnç sergilerken dış ortama maruz kaldığında Borofen yüzeyinde çok düşük bir miktarda oksijen içerdiği görülmüştür. Bu durumun aktif kenar alanlarında yer alan bor atomlarının oksitlenmesinden kaynaklandığı düşünülmektedir. Bir grup araştırmacı tarafından Borofen'in termal kararlılığı incelenmiştir. Bu çalışmada yapılan TGA analizlerinde Borofen yüzeyinde adsorbe olan suyun kaybindan

sebepe çok az bir ağırlık kaybıyla, Borofen'in 400 °C'ye kadar sıcaklıklara dayanıklı olduğunu keşfetmişlerdir [41]. 60 saniye boyunca 800W'taki mikrodalga ışınına maruz bırakılan Borofen yapısının mikrodalga radyasyonuna karşı inanılmaz bir dayanıklılık sergilemiştir [46]. Borofen yapısının çevreden kaynaklı kontaminasyonu ve bozunmasının engellenmesi için deneysel olarak üretilen 2B yapıdaki Borofen yapıları deneysel olarak ultra vakum altında veya inert azot ortamında kimyasal olarak elde edilmiştir [25, 46]. 2B Borofen bileşiğinin her ne kadar oksitlenmediği ve bu yapılarının bazı alanlarının normal koşullar altında belirli bir süre boyunca bozulmadan durduğu belirtilse bile bor atomlarının elektron eksikliği ve yüzeyin yüksek kimyasal aktivitesinden kaynaklı olarak havaya uzun süreli maruz kalmasıyla kirlenme ortaya çıkabilir [46].

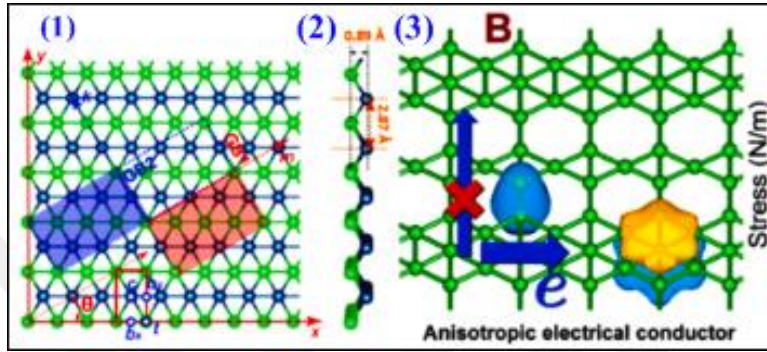
- **Süperiletkenlik özellikleri**

Süperiletkenlik, bir malzemenin elektriksel direncinin ve manyetik akı alanlarının yok olmasına neden olduğu fiziksel bir özelliktir [46]. Borofen sergilemiş olduğu metalik karakter nedeniyle diğer 2B malzemelerden farklı olarak üzerine daha fazla çalışılmasına ihtiyaç duyulan süper iletkenlik davranışı sergilemektedir. Penev ve arkadaşlarının ortaya koymuş oldukları teoriye bakıldığında 2B yapısındaki Borofen yapısının ilgi uyandıran yüksek süperiletkenlik davranışı, malzemenin oldukça hafif bir ağırlığının olmasıyla mümkün olabilecek elektron-fonon eşleşmesinden kaynaklandığı düşünülmektedir [48]. İlk prensip hesaplamalarını kullanarak bazı Borofen polimorflarının elektriksel yapısını, elektron-fonon etkileşimini ve fonon spektrumlarını açıklığa kavuşturdular. Bu polimorfların, yaklaşık 10-20 K kritik sıcaklık "Tc" aralığında hem deneysel değerler olarak hem de teorik olarak tahmin edilen değerler için ilginç bir biçimde Li-fonksiyonelleştirilmiş grafen yapısından daha yüksek olan bir içsel fonon aracılı süperiletken davranışı sergiler [49, 50].

- **Anizotropik özellikleri**

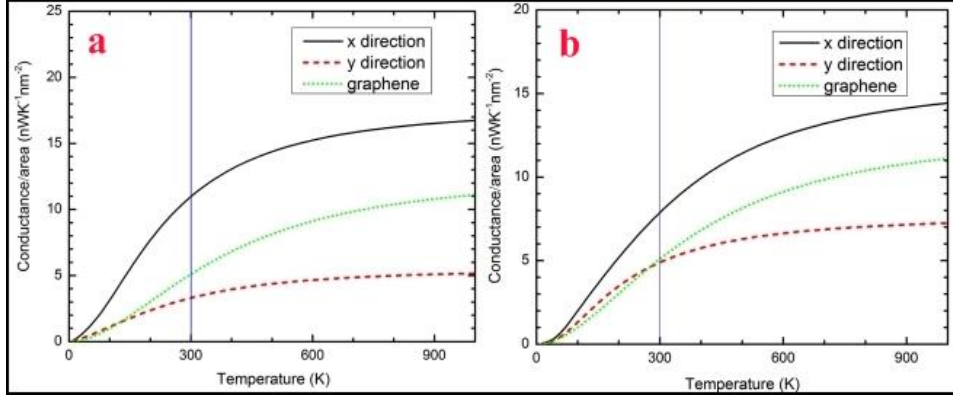
Borofen'in anizotropik özellikleri üzerine yapılan mevcut araştırmalar Borofen'in verimli bir şekilde sentezindeki zorluğundan kaynaklı olarak hala teorik aşamadadır. Cui ve ark. tarafından moleküler dinamik ve fonon modellemesiyle araştırılan tungsten substrat (W(110)) yüzeyleri üzerinde istikrarlı bir biçimde sentezlenen eşsiz 2B tüm bor fazını (π -fazı) önerdiler [51]. Buna ilaveten oldukça

anizotropik kristal bir yapısı (300 K'de) olan x-yönlü 2B Borofen yapısının iletkenliğinin, y yönünden yaklaşık olarak 4 kat daha yüksek olduğunu belirttiler. Özellikle delokalize bağlar x-yönünde sürekli bir şekilde düzenlenirken y-yönünde ise 2c-2e π -bağları vasıtasıyla ayrılması çoklu bağlanma analizlerinde anizotropik bir iletkenliğin ortaya çıkmasını sağlamıştır [52]. Şekil 2.6 (1-3) bakıldığında karakteristik olarak sürekli bir şekilde kaydırılan bağ konfigürasyonu ile x-yönünde önemli bir ölçüde yüksek iletkenliğin meydana gelmesi, π -fazındaki 2B Borofen yapılarında ortaya çıkmaktadır.



Şekil 2.6 (1) Borofen yapısının üstten, (2) yandan görünümü, (3) tungsten altlık üzerinde sentezlenen π -fazı Borofen yapısı [51]

Borofen'in eşsiz ve ayırt edici yapısı ile mekanik niteliklerinde önemli bir derecede anizotropiye yol açar. Borofen bileşiğinin çok merkezli bağlanmaları, onu diğer kovalent bağlara sahip olan iki boyutlu malzemelerden ayırmakla birlikte Borofen'e elastik sınırlar içerisinde eşsiz bir mekanik davranış sergileme kabiliyeti verir. Zhao ve ark. tarafından, Borofen'in termal iletkenlik özelliklerinin araştırıldığı bir çalışmada Borofen'in altıgen (balpeteği-grafen benzeri) ve $\beta 12$ fazlarını büyük bir ölçüde anizotropik bir termal iletkenliğinin olduğunu gösterdiler [53]. Borofen'in altıgen fazının oda sıcaklığındaki sergilemiş olduğu x yönündeki termal iletkenliğin, y yönünde olduğundan neredeyse iki kat daha yüksek olduğu (Şekil 2.7 (b)) gözlemlenirken Borofen'in $\beta 12$ fazında bu durum ise x-yönündeki termal iletkenliğin, y yönünde olduğundan yaklaşık üç kat fazla olduğu bulunmuştur (Şekil 2.7 (a))



Şekil 2.7 (a). $\beta 12$ fazındaki Borofen'in termal iletkenliği, (b). altıgen fazındaki Borofen'in termal iletkenliği [52]

Oda sıcaklığındaki her iki Borofen fazı için termal iletkenlik değerlerine bakıldığında, bu değerler izotropik grafen değerinden oldukça yüksektir. Günümüze kadar sentezlenen birçok iki boyutlu malzeme içerisinde Borofen, grafen yapısından daha yüksek bir termal iletkenliği olan tek madde olduğu söylenebilmektedir [46].

2.1.1.4 Borofen Yapısı ve Enerji Uygulamaları

Günümüzde teknolojik gelişmelerin ve nüfusun artışı, enerjiye olan talebin artmasına neden olmakla birlikte enerjiye ulaşım ve enerji kaynaklarından elde edilen enerjinin depolanması büyük önem arz etmektedir. Bu sebepten ötürü yeni nesil enerji depolama sistemlerine ihtiyaç duyulmakla beraber bu alanda gelişmeler hızlı bir şekilde artmaktadır. 2B malzemeler, yüksek performanslı piller ve süperkapasitör alanları için yeni tip elektrot malzemeleri olarak kullanılmayı amaçlamaktadır. Enerji depolama sistemlerinin gelişiminin yavaş olmasına rağmen günlük yaşamımızı etkilemesi söz konusudur [54]. Elektrikli ulaşım geçişin ve yenilenebilir enerji kaynaklı nanoteknoloji uygulamalarının hız kazanması gibi birçok faktör sayesinde enerji depolama büyük önem kazanmıştır. Düşük enerji yoğunluğuna sahip olan bazı uygulamalarda, yüksek güç ve daha hızlı şarj için süperkapasitörlere ihtiyaç duyulmaktadır. Geleneksel pillere ve dielektrik kapasitörlere kıyasla daha yüksek bir kapasite ve enerji yoğunluğu sağlayan süperkapasitörler, bir elektrokimyasal enerji depolama cihazıdır. Sahip oldukları geniş yüzey alanları, katmanlar arası geniş boşlukları ve sağladıkları kusursuz taşıyıcı hareketliliğiyle 2B malzemeler, süperkapasitör uygulamaları için birer potansiyel elektrot malzeme adayıdır [46]. Borofen, eşsiz yüzey alanı, kütle

yoğunluğunun düşük olması gibi dikkat çekici özellikleri, inanılmaz ve hızlı taşıyıcı hareketliliği sayesinde süperkapasitör uygulamalarında elektrot malzemesi olarak mükemmel derecede iyi bir performans sergilemiştir [39].

2018 yılında Li ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada 2B Borofen yapılarının süperkapasitör uygulamalarında kullanılabilirliğini araştırılmıştır [39]. Bu çalışma kapsamında, pul pul dökülme yöntemiyle sentezlenen Borofen yapıları, glove box içerisinde iki elektrotlu bir sistem içerisine yerleştirilerek elektrokimyasal performansları incelenmiştir. Döngüsel voltametri çalışmalarında Borofen'in $142,6 \text{ F.g}^{-1}$ spesifik bir iletkenlik ve 3V'luk bir voltaj aralığına kadar eşsiz stabiliteyle birlikte süperkapasitif özellikler sergilediği görülmüştür. İlaveten maksimum spesifik iletkenliği ($147,6 \text{ F.g}^{-1}$) $0,3 \text{ A.g}^{-1}$ akım yoğunluğunda saptanmıştır. Bu değerin iyonik sıvı bir elektrolitte kullanılan indirgenmiş grafen oksit yapısı ve diğer gözenekli karbon kaynaklı malzemelere göre daha yüksek olduğu ifade edilmiştir. Pul pul dökülerek elde edilen Borofen yapılarının 6000 döngüden sonra %88.7 spesifik kapasitansı değerleriyle hız kabiliyetinin ve çevrim döngü kararlılığının iyi olduğu söylenmektedir.

Nevin Taşaltın ve Simru Göktuna, basit ve düşük maliyeti olan bir ultrasonikasyon destekli sıvı faz eksfoliyasyon metoduyla α -Borofen yapısını sentezlemişlerdir [25, 55]. Elde edilen α -Borofen'e ait zeta potansiyel profili, bu yapının fiziksel olarak stabil olması için gerekli elektrostatik bir itmeye sahip olduğunu ortaya çıkarmıştır. Daha sonra esnek Ni-köpük substrat üzerinde PANI ve α -Borofen kaplanarak bir elektrot üretilmiştir. Elde edilen PANI@ α -Borofen elektrotunun elektrokimyasal performanslarına bakıldığında elektrotun 960 F.g^{-1} spesifik bir kapasitansa ve 1000 çevrim döngüsünden sonra bile %95 kapasitans değerlerine sahip olduğu bulunmuştur. Elde edilen değerlere bakıldığında PANI@ α -Borofen yapısının sergilemiş olduğu yüksek spesifik kapasitesi ve stabilitesiyle birlikte süperkapasitör uygulamalarında umut vaat eden bir malzeme olduğu sonucuna varılmıştır.

Chinnalagu ve ekibi tarafından yapılan çalışmada ileri malzemelerden olan Borofen yapısı ve S, N katkılı mezogözenekli karbon yapıları kullanılarak bir kompozit malzeme oluşturulmuş ve bu kompozit yapının süperkapasitör uygulamalarında uygulanabilirlikleri incelenmiştir [56]. Bu çalışmada Borofen yapısı ve S, N katkılı mezogözenekli karbon yapıları ultrasonik banyo içerisinde

sonikasyona maruz bırakılarak kompozit haline getirilmiş ve elde edilen yapı farklı spektroskopik yöntemlerle karakterize edilmiştir. S, N katkılı mezogözenekli karbon yapıları ve Borofen'in kombinasyonu, elektrokimyasal reaksiyonlar sırasında Borofen yapılarının oksidasyondan etkili bir şekilde korumada önemli bir rol oynadığı görülmüştür. Elde edilen kompozit malzemenin elektrokimyasal çalışmaları yapılmış ve 10 mV/s tarama hızı ve 1 A/g akım yoğunluğunda 805,3 F/g ve 607 F/g'lık etkileyici bir spesifik kapasitans ortaya koyarak bu kompozit yapının dikkate değer elektrokimyasal performansını olduğu görülmüştür.

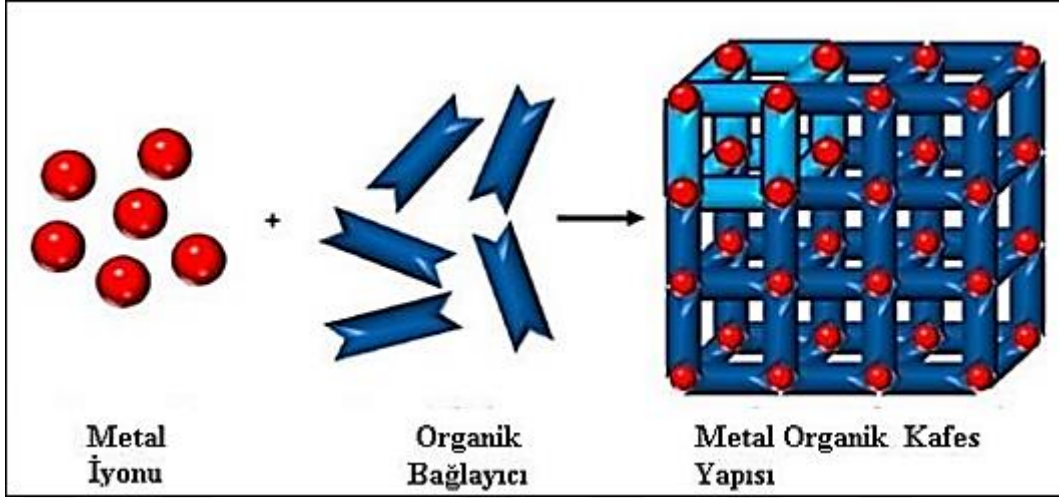
Madak V.Z. tarafından yapılan çalışmada ultrasonik destekli sıvı faz eksfoliyasyonu ile sentezlenen Borofen yapısına iletken bir polimer olan polipirol katkılanarak elde edilen kompozit yapının süperkapasitör uygulamalarında elektrot olarak kullanılabilirliği araştırılmıştır [57]. Borofen/polipirol kompoziti kullanılarak hazırlanan elektrot malzemesinin elektrokimyasal özellikleri H₃PO₄-PVA jel elektroliti içerisinde belirlenmiştir. Bu çalışmada elde edilen borofen/polipirol elektrotu 2-20 mV/s tarama hızında 423 Fg⁻¹'lık bir spesifik kapasitans sergilerken 1000 döngüden sonra Borofen/polipirol elektrotunun %95 kapasitans tutma oranına sahip olduğu görülmüştür.

Abdi ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada basit bir CVD yöntemi kullanılarak Borofen sentezlenmiştir [58]. Elde edilen Borofen tabakalarından χ_3 fazının en baskın olduğu görülmüştür. Bu çalışmada sentezlenen Borofen yapılarının istenilen bir substrat üzerine transfer edilebilmesi sayesinde ilk kez verimli Borofen süperkapasitör ajanları üretilmiştir. Yapılan çalışmada altlık olarak grafoil kullanılmıştır. Grafoil üzerine yapılan Borofen katkılanması ile grafoilin kapasitansını 0,75 F.g⁻¹'e (350 mF cm⁻²) kadar artırdığı görülmüştür. Bu değer, 1 mg'dan daha düşük Borofen levhaları eklenmesiyle elde edilmiştir.

2.1.2 Metal Organik Kafesler (MOF)

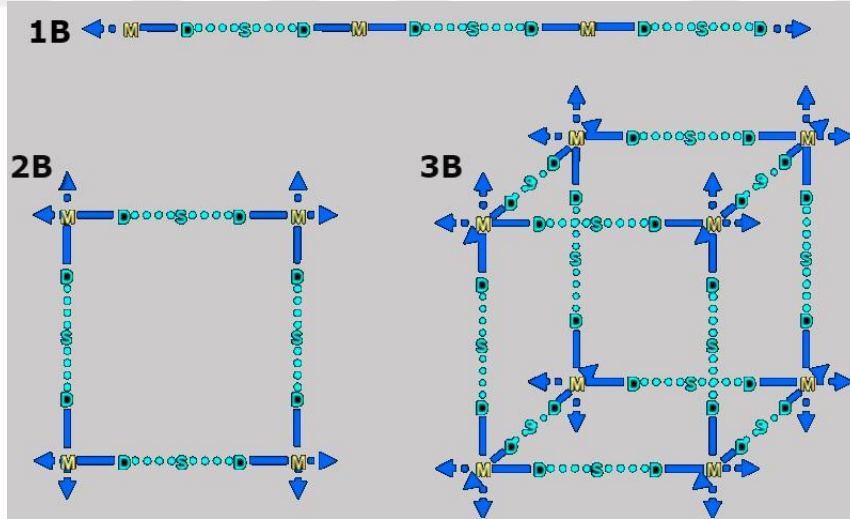
Metal organik kafes terimi literatüre, 1995 yılında Omar Yaghi ve arkadaşları sayesinde kazandırılmıştır [59]. Metal organik kafes yapıları (MOF) metal iyonları ya da metal kümeleriyle organik bağlayıcılardan (ligand) meydana gelen yüksek gözenekli yapıdaki katı malzemelerdir (Şekil 2.8). Koordinasyon

polimerleri olarak anılan MOF'lar, hem inorganik hem de organik bileşenlerin özelliklerini aynı yerde toplayabilen gözenekli kristal yapılardır.



Şekil 2.8 MOF yapılarının genel sentez şeması [60]

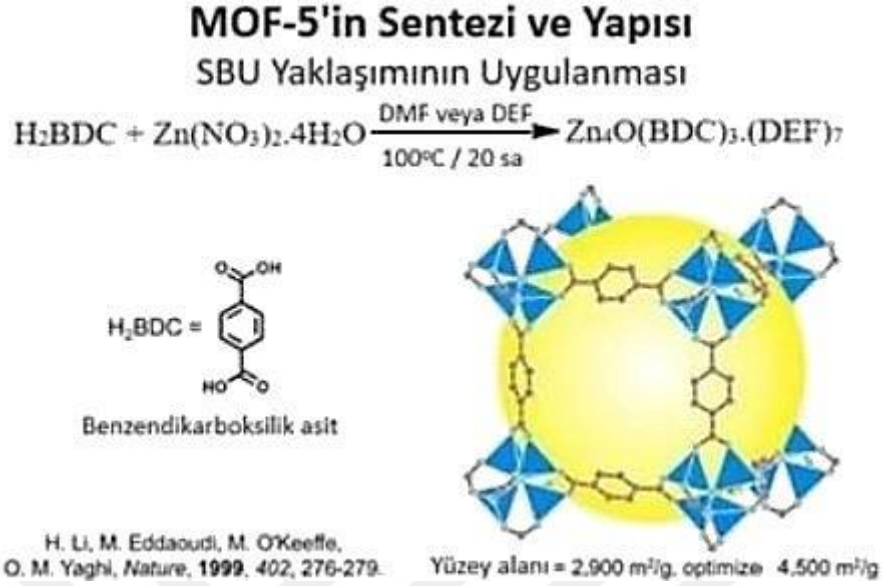
Gözenekli koordinasyon polimerleri ismiyle anılan ve mikro, nano ve mezo gözenekli MOF yapıları gözenekler veya kanallardan meydana gelen 1B (tek boyut-zincir yapısı), 2B (tabaka) ve 3B olan bir ağ biçiminde olabilmektedir (Şekil 2.9)



Şekil 2.9 Farklı ağ biçimindeki MOF yapılarının model gösterimi [61]

Yaghi ve arkadaşları tarafından sentezlenen MOF-5 yapısı MOF tarihinde önemli bir yeri olmakla beraber Şekil 2.10'da MOF-5 yapısının sentezi ve yapısı verilmiştir. MOF'lar adına bu gelişme ve MOF yapılarının yüksek yüzey alanı,

kararlı kristal yapıları, değiştirilebilir boyutları ile gözeneklilik bakımından ilgi çeken geniş bir malzeme sınıfının oluşmasını sağlamıştır [62].



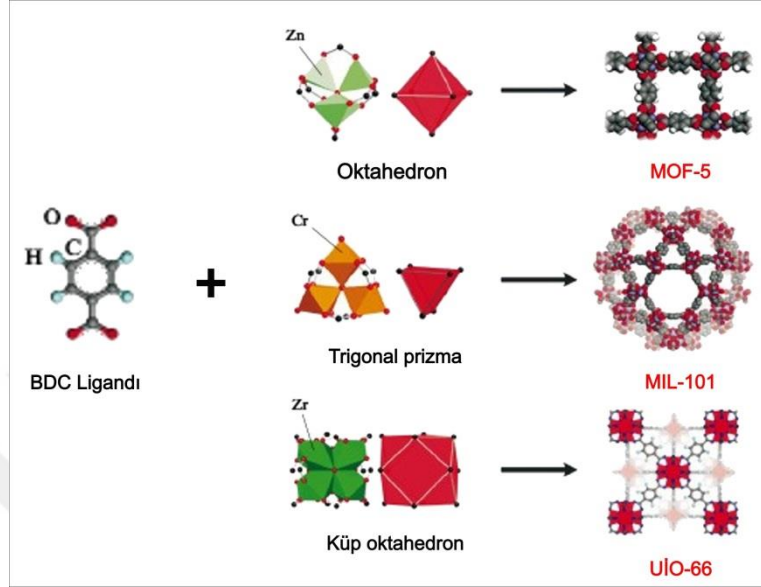
Şekil 2.10 MOF-5 sentezi ve bazı kimyasal parametreleri

MOF yapıları özellikleriyle diğer geleneksel gözenekli yapılara (silika, zeolit gibi) göre birçok açıdan farklılık göstermektedir [62]. MOF'ların bu yapılara kıyasla temel farkı sahip oldukları gözenekli 3B kafeslerin oluşumu sırasında daha az topolojik kısıtlamaya sahip olmasıyla birlikte bu yapıların geniş bir çeşitliliğe ve değişkenliğe açık olmasıdır. Ayrıca geleneksel gözenekli yapılara göre sahip oldukları düzenli gözeneklere, esnekliğe, geniş yüzey alanlarına, kimyasal kararlılıkları, yüksek mukavemeti ve önemli derecedeki gözenek hacimleri (bütün hacmin %50'si ya da daha fazlası) MOF yapılarının en belirgin özellikleri olarak karşımıza çıkmaktadır [63]. Her sene elde edilen önemli sayıdaki MOF yapıları, bu değişkenliği ve potansiyel olabilecek uygulama alanlarına ilginin artmış olduğunu kanıtlamaktadır [64].

MOF bileşiklerinin başlangıç bileşenleri olarak kullanılacak organik ligandın ve metalin seçimi, MOF'un gözenek boyutunu, spesifik yüzey alanını, gözenek hacmini ve yoğunluğu gibi çeşitli parametrelerin değiştirilmesine olanak tanır [63, 65]. Bu durum özel fizikokimyasal niteliklere sahip yapıların sentezi için yeni yollar açmaktadır.

MOF yapıları iki temel ayırt edici bileşenden oluşmaktadır. Bunlar metal iyonları ya da metal kümeleri olan SBU (ikincil yapı birimleri) ve bu SBU'ları birbirine

bağlayarak 3B gözenekli yapı oluşturan organik ligandlardır [66]. Farklı MOF yapılarının sentezlenmesi için metal iyonları ya da metal kümeleri ve organik ligandlar kullanılabilir. Aynı organik bağlayıcı kullanılarak çeşitli MOF yapıları sentezlenebilmektedir (Şekil 2.11)



Şekil 2.11 Aynı ligand kullanılarak farklı metal içeren çeşitli MOF yapıları [62]

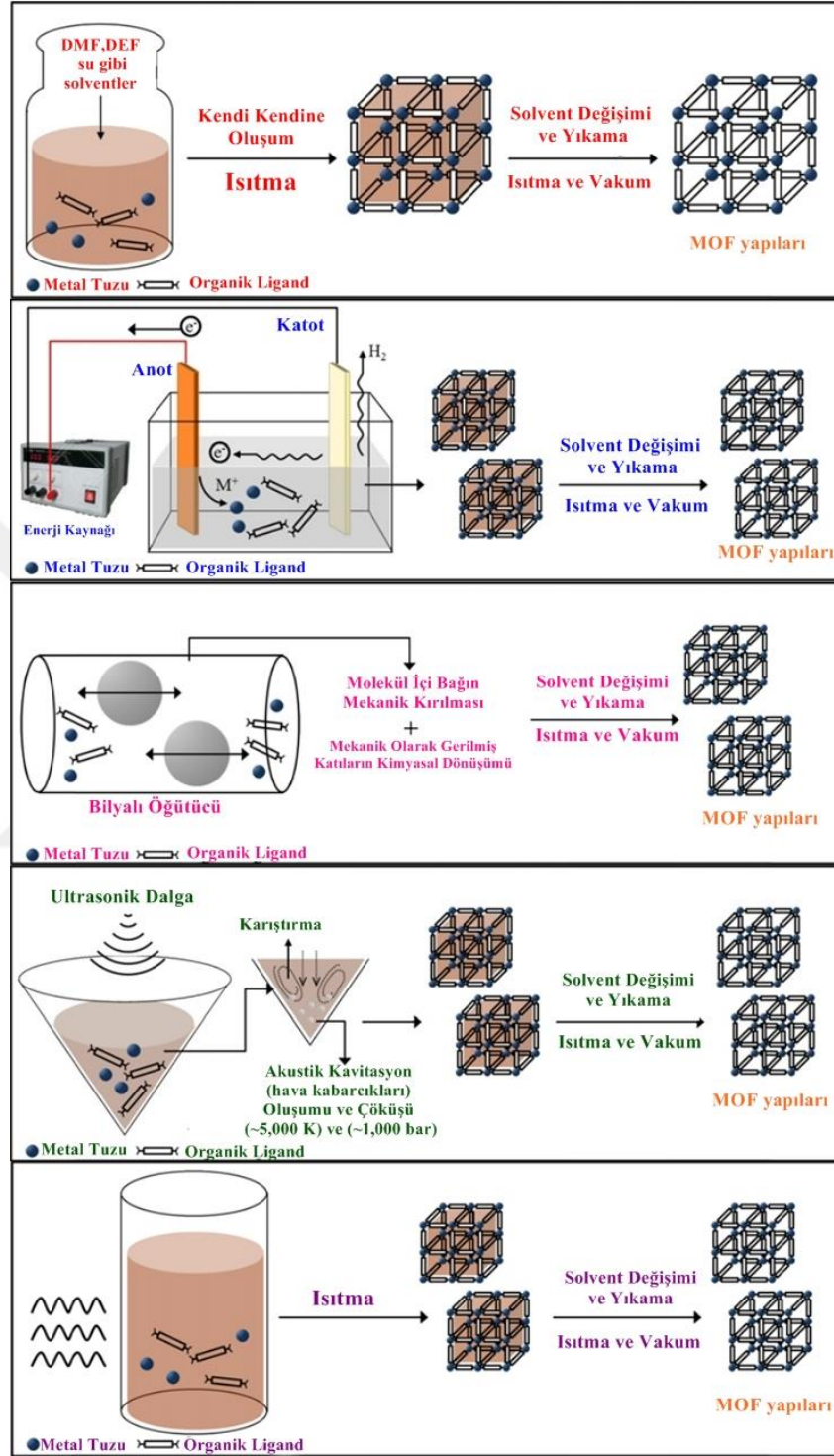
Bahsedildiği üzere MOF yapılarının çeşitliliği, sahip oldukları farklı simetrileri, gözenek boyutları gibi özellikleriyle ayırt edilebilen yapılardır. Gözenek boyutu, MOF'un sentezinde kullanılan organik ligandın karbon zincir uzunluğu ya da içermiş olduğu benzen halkalarının sayılarına bakılarak belirlenebilirken, organik liganda farklı süstitüe grupların ve fonksiyonel uçların eklenmesiyle gözeneklerin seçiciliğinin artmasına ve eşsiz kimyasal özellikler sergilemesine yardımcı olmaktadır [67].

2.1.2.1 Metal Organik Kafes Yapıların Sentezi

Günümüzde gözenekli bileşikler ailesinin önemli bir adayı olarak kabul edilebilen MOF'ların temelinde katı hal ve koordinasyon kimyası yer almaktadır. MOF'ların sentezi için bir metal iyonu ve organik bir bağlayıcı olmak üzere iki temel bileşene ihtiyaç söz konusudur.

Metal iyonu kaynağı olarak sıklıkla periyodik tablonun d bloğunda yer alan geçiş metalleri tercih edilmekle birlikte periyodik tablonun f bloğunda yer alan metaller de kullanılarak, organik bağlayıcı olarak başta karboksilat ve imizolat gibi

grupların tercih edildiği yüksek koordinasyonlu MOF yapıları elde edilmektedir [62, 68].



Şekil 2.12 MOF'ların genel sentez yöntemleri [69]

MOF yapılarının sentezinde solvotermal, mekanik, elektrokimyasal, sonokimyasal ve mikrodalga gibi yöntemler (Şekil 2.12) kullanılmaktadır.

- **Solvothermal Metot**

Solvothermal metodu metal organik kafes yapılarının sentezinde sıklıkla tercih edilen bir yöntemdir. Bu yöntemde basınç altındaki kapalı bir kap (otoklav) içerisinde metal tuzu ve organik ligantların uygun çözücüler (kullanılan çözücü su ise metot ismi hidrotermal olarak adlandırılır) kullanılarak çözülmesiyle genellikle 80-260 °C sıcaklık aralığında bekletilerek reaksiyon gerçekleşmektedir. Bu reaksiyon koşullarında kimyasal bileşenler daha kolay çözündüklerinden sentezlenmesi güç olan reaksiyonlar solvothermal yöntem kullanılarak gerçekleştirilebilmektedir [70].

- **Mekanik Metot**

Mekanokimyasal metodu ile MOF bileşiklerinin eldesinin temelinde mekanik olarak molekül içi bağların kırılması ve peşi sıra gerçekleşen kimyasal bir değişim yatmaktadır. MOF yapılarının mekanik olarak sentezine yönelimin birkaç sebebi bulunmaktadır. Bu sentez yöntemi organik solventlerin ve hiçbir çözücünün kullanılmadığı ortamda oda sıcaklığında gerçekleştirilebilmektedir. Bu sentez metodunda 10-16 dakika gibi kısa reaksiyon süreleri içerisinde kantitatif verimde ürün elde edilebilir [70].

- **Elektrokimyasal Metot**

Elektrokimyasal yöntemle MOF yapılarının sentezi, çözünmüş organik bağlayıcı bileşenler ve elektrolitin bulunduğu reaksiyon karışımı içerisinde anodun çözünmesiyle metal iyonları ortama verilerek gerçekleştirilmektedir. Metal katyonların katotta birikmesini engellemek amacıyla protik çözücüler tercih edilmekle birlikte elektrokimyasal işlem sırasında hidrojen gazının açığa çıkmasına neden olabilmektedir [63, 69].

- **Sonokimyasal Metot**

Sonokimyasal metot ile MOF yapılarının sentezinde bir reaksiyon karışımına yüksek ultrasonik ses dalgaları (10 MHz, 20 kHz) uygulanması temeline dayanmaktadır. Bu ultrasonik ses dalgalarının yaymış olduğu yüksek enerjiden kaynaklı olarak reaksiyonun çok hızlı bir şekilde karıştırılabilmesi sağlanabilmektedir. Bu sentez yöntemiyle basınç olarak 1000 bar'a, sıcaklık

olarak ise 5000K'e kadar çıkılabilmektedir. Bu ortam koşullarında reaksiyon süratli bir şekilde meydana gelmektedir [69, 70].

- **Mikrodalga Metot**

Nano-gözenekli malzemelerin hidrotermal koşullar altındaki daha hızlı şekilde sentezlenmesi için yaygın olarak kullanılan mikrodalga sentez yönteminde hızlı kristalleştirmeye ilaveten faz seçiciliği, morfolojinin kolayca kontrol edilebilmesi, partikül boyut dağılım aralığının dar olması bu yöntemin başlıca potansiyel avantajlarıdır [71]. Mikrodalga metoduyla MOF bileşiklerinin sentezinde uygun çözücü içerisindeki başlangıç bileşenlerinin karışımı bir teflon içerisine aktarıldıktan sonra teflon kap sıkıca kapatılıp bir mikrodalga ünitesi içerisine yerleştirilir. İstenilen sıcaklıkta uygun süre boyunca ısıtılmaya bırakılır [69].

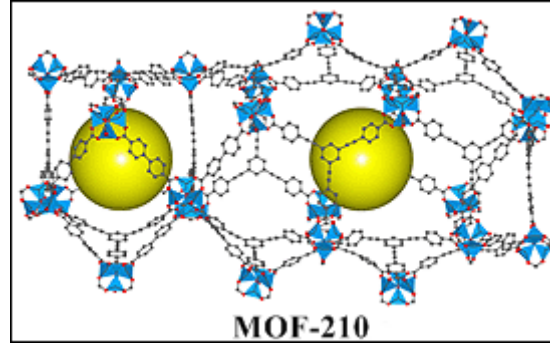
2.1.2.2 Metal Organik Kafesler ve Enerji Uygulamaları

Metal iyonları ve organik ligantlardan meydana gelen MOF yapıları geleneksel mikro ve mezo gözenekli malzemelere göre yüzey alanlarının çok yüksek olmasının yanı sıra aynı tip gözenek boyutuna sahiptirler. MOF'lar sahip oldukları geniş yüzey alanları, çok yönlü yapıları, ayarlanabilir gözeneklilik özellikleriyle birlikte uyarlanabilir kimyaları sayesinde gaz depolama, kataliz, elektrokimyasal depolama ve dönüşümü gibi birçok uygulama alanında ilgi çekici ve umut vaat eden özellikler sergilemişlerdir. Bu özellikleri göz önüne alındığında MOF yapılarının günümüzde enerji ihtiyacının karşılanmasında enerji uygulamalarında kullanılabilecek umut vaat eden bileşikler olarak karşımıza çıkmaktadır. MOF bileşikleri enerji uygulamalarında sıklıkla gaz depolama, güneş enerjisi ve elektrokimyasal enerji depolamada çalışmalarında araştırılmaktadır [72].

- **Gaz Depolama**

Günümüzde kullanılan fosil yakıtların ekolojik olarak verdiği zararların yanı sıra sınırlı olması sayesinde temiz enerji kaynaklarına yönelim artmıştır. Gaz olarak petrol türevlerinin yerini alabilecek en önemli gaz kaynakları hidrojen ve metan gazları olarak karşımıza çıkmaktadır [72]. MOF-5'in hidrojen depolama özelliğinin keşfinden bugüne, gözenekli yapıya sahip olan MOF yapıları hidrojen adsorbanları olarak yoğun ilgi çekmekle birlikte hidrojen ve hidrojen gibi gazların depolanması için MOF yapılarının sayısında önemli bir biçimde artış görülmüştür [73]. Yüksek yüzey alanına sahip olan MOF-210 (Şekil 2.13) yapısı 80 bar ve

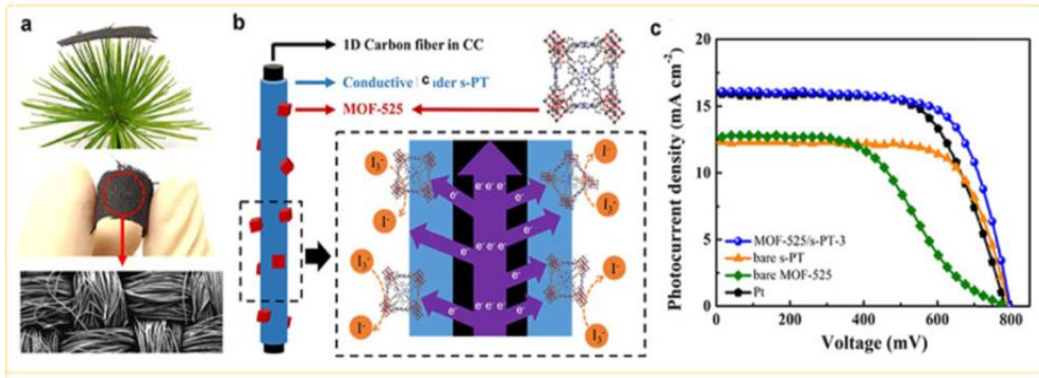
77K'lik ortam koşullarında ağırlıkça %17,6 oranında yüksek bir hidrojen depolama kapasitesine sahip olduğu bulunmuştur [74].



Şekil 2.13 MOF-210 yapısı [74]

- **Güneş Enerjisi**

Fotovoltaik hücreler olarak anılan güneş pilleri, güneş enerjisinin doğrudan olarak elektrik enerjisine dönüştürülmesinde kullanılan cihazlardır [75]. Bu cihazlar MOF bileşiklerinin ilgi çeken uygulama alanlarından biri olarak karşımıza çıkmaktadır. Başta MOF'lar ve MOF türevli yapılar sergiledikleri güçlü ışık hasadı yetenekleri, engelleme karakteri ve yüksek olmayan taşıyıcı rekombinasyon oranları (ışınımsal olmayan) gibi özellikleri sayesinde geleneksel fotovoltaik bileşiklerin yerini alabilecek umut vaat eden bileşikleridir [72].



Şekil 2.14 (a). Altlık olarak kullanılan karbon kumaş (b). Karbon kumaş üzerine MOF-525/s-PT kompozit filmin çekirdek-kabuk yapısı, (c). Elde edilen elektrotun fotoakım voltaj eğrileri [75]

MOF-525 yapısını iletken bir polimer olan (sülfonatlı-poli(tiyofen-3-[2-(2-metoksietoksi)-etoksi]-2,5-diil)(s-PT)) ile karıştırılması ve sonrasında elde edilen bulamaç kıvamındaki Şekil 2.14'te gösterildiği biçimde bir karbon kumaş altlık

üzerine kaplanmıştır. Yüksek iletkenlik ve esnekliğe sahip olan karbon kumaş, karşıt elektrotla karşı potansiyel bir aday olan MOF-525/s-PT kompozit film tarafından etrafına sarılmıştır. Bu kompozitin düşük ışık yoğunluğunda yüksek verimliliği iç mekan ya da giyilebilir DSSC'lerdeki DSSC uygulamalarına farklı bir bakış açısı kazandırmıştır [75].

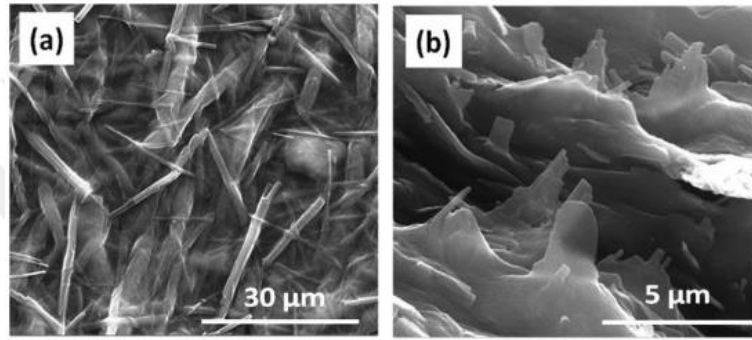
- **Elektrokimyasal Enerji Depolama**

Günümüzde elektrikli araçların üretimi, akülü el aletlerinin ve acil durum güvenlik sistemleri gibi birçok uygulama alanında enerjinin depolanması gerekmektedir. Elektrokimyasal olarak enerji depolama sistemleri arasında en çok bilinen piller ve süperkapasitörlerdir. Piller, düşük güç yoğunlukları, kısa kullanım ömürlerine sahip olması, içermiş oldukları ağır metallerin çevreye zararı ve maliyetinin yüksek olmasıyla araştırmacıları pillere alternatif olabilecek hızlı şarj-deşarj oranına, yüksek güç yoğunluğuna, uzun ömürlü oluşuna, çevre dostu ve düşük maliyete sahip süperkapasitörlere yöneltmiştir [76]. Geniş yüzey alanına, yüksek elektriksel bir iletkenlik özelliğine, gözenek boyutuna ve çevresel etkenlere karşı kararlılık sergileyebilecek bir elektrot malzemesinin seçimi süperkapasitörlerin üretimi için en önemli husustur [77]. Bu sebeple süperkapasitörlerde elektrot malzemesi olarak metal oksitler, iletken polimerler, metal-olmayan malzemeler, MOF yapıları ve kompozitler araştırılmıştır.

Metal düğümler ya da metal kümeler ve organik ligantlar arasındaki koordinasyon etkileşimiyle oluşan MOF yapıları, kristal nanogözenekli malzemelerdir. Nano gözenekli malzemeler, süperkapasitörlerin performanslarını geliştirmek amacıyla elektrot malzemeleri olarak yaygın bir şekilde tasarlanmıştır. MOF'lar gibi nano gözenekli malzemeler, şarjın depolanması sürecinde arttırılmış yüzey alanından kaynaklı zengin elektrokimyasal aktif bölgeler sunmasının yanı sıra erişilebilir iç yapı sebebiyle elektrolit iyon difüzyon yolunun kısalmasını sağlar [78]. Bu nedenle nanogözeneklilik, süperkapasitörlerde döngü sayısının kararlılığının iyileştirilmesinde ve kapasitansın geliştirilmesinde faydalı olmaktadır. MOF'ların sahip oldukları gözeneklilik süperkapasitörlerde elektrot malzemeleri için avantaj olmasına rağmen geleneksel MOF yapılarının düşük içsel elektrik iletkenlikleri, düşük kimyasal ve mekanik stabiliteleri büyük ölçekli süperkapasitör uygulamalarını sınırlandırmaktadır [78]. MOF'ların bu dezavantajını gidermek adına MOF yapılarına karbon türevli bileşikler, metal

oksitler, iletken polimer çeşitleri gibi bileşikler kullanılarak kompozit yapıları elde edilmiştir [79, 80].

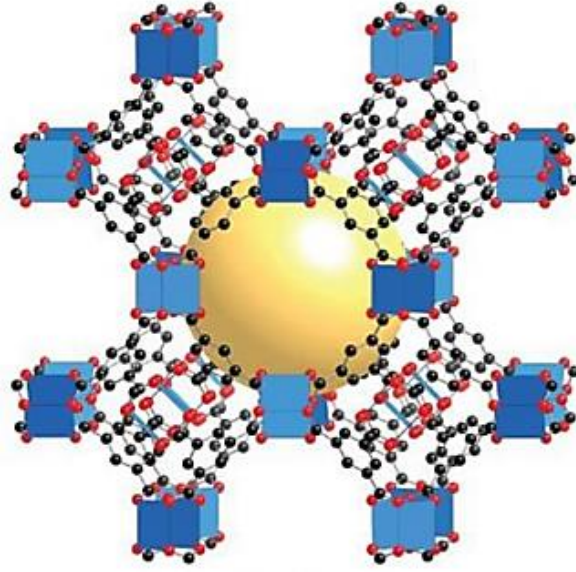
Bir grup araştırmacı tarafından yapılan çalışmada, HKUST-1 metal organik kafes yapısı özel bir yöntemle mikro çubuk haline getirildikten sonra grafen oksit ile öğütülmüş ve 3B bir kompozit yapısı (Şekil 2.15) elde edilmiştir [81]. Bu kompozitten, lazer temelli bir yöntem kullanılarak bir film oluşturulup elektrokimyasal performansı belirlenmiştir. Sentezlenen kompozit yapısı 5 mV/s'de 390 F/g'lık yüksek bir kapasitans özelliğine sahip olduğu görülürken 5000 döngüden sonunda 10 A/g'de %97,8'lik bir döngüsel kararlılık sergilemiştir.



Şekil 2.15 Grafen@HKUST-1 yapısının üstten görünümü (a), yan kesiti (b)
[81]

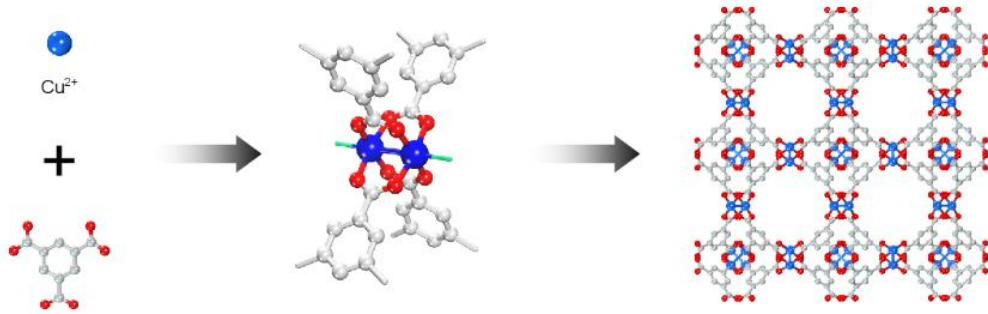
2.1.3 HKUST-1 Genel Özellikleri ve Enerji Uygulamaları

Chui ve arkadaşları tarafından 1999 yılında sentezlenen HKUST-1 (Hong Kong University of Science and Technology), MOF-199 veya $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ olarak bilinen metal organik kafes yapısı metalik merkezlerinde bakır ve organik bağlayıcı olarak BTC'den oluşmaktadır [82]. HKUST-1, 2.63 Å bakır-bakır mesafelerinden oluşan di-bakır kümelerini içeren monomerik birimleri olan ana yapısal bir özelliği mevcuttur.



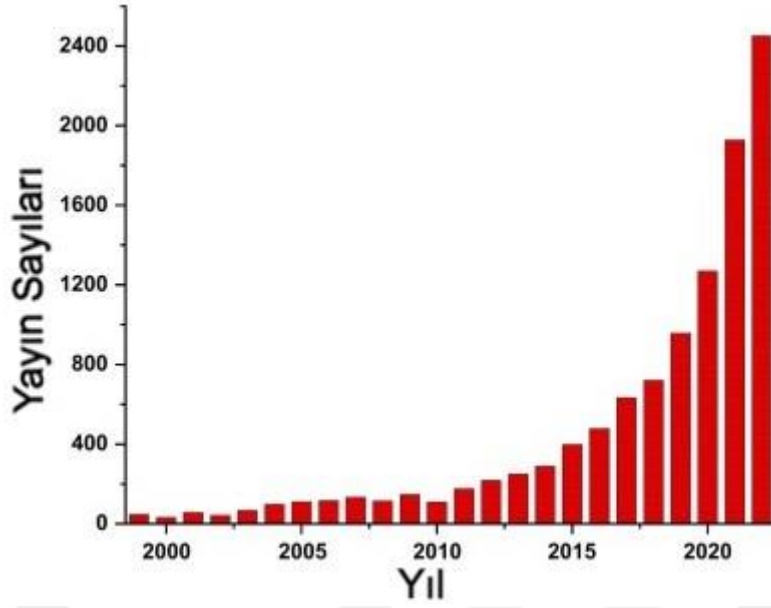
Şekil 2.16 HKUST-1 Yapısı [83]

HKUST-1 yapısı dört tane BTC organik bağlayıcının içermiş olduğu karboksilat gruplarından gelen on iki oksijen atomunun her bir Cu^{+2} iyonunun dört koordinasyon bölgesine bağlanmasıyla oluşmaktadır [84]. Pedal-tekerlek (çark) olarak isimlendirilen alt birimler (Şekil 2.17), iki farklı gözenek boyutu dağılımının yanı sıra sırasıyla 26.34 ve 18.28 Å³ 'luk hücre parametresine ve hücre hacmiyle üç boyutlu bir kanal sistemine sahip olan yüzey merkezli kristal bir kafes yapı (Şekil 2.16) oluşturur [84, 85].



Şekil 2.17 HKUST-1 Pedal-tekerlek alt birimleri [85]

HKUST-1 sahip olduğu 692.2 m²g⁻¹'lik BET yüzey alanı ve 0.333 cm³g⁻¹ gözenek hacmiyle yaygın olarak araştırılmakla birlikte HKUST-1 ve HKUST-1 bazlı kompozit bileşikler üzerine son 25 yıldır yapılan çalışmalar (Şekil 2.18) artmıştır [82, 86]. Nitekim, HKUST-1 ve HKUST-1 içeren kompozitlerin potansiyel uygulama alanları üzerine yapılan çalışmalarda bu yapıların yapısal düzenlenmesi bilimsel olarak önemli bir konu haline gelmiş bulunmaktadır.



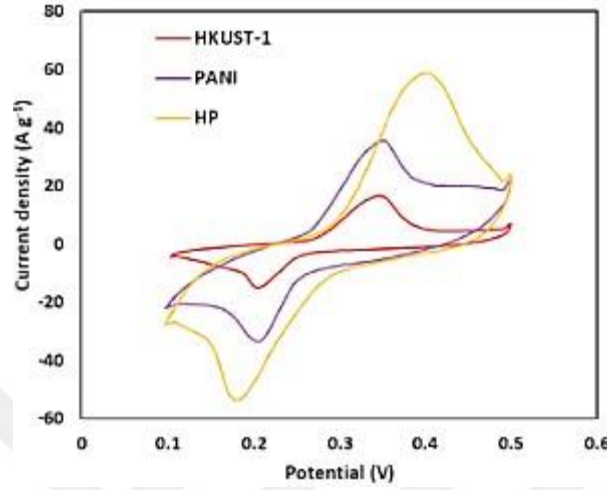
Şekil 2.18 1999 yılından günümüze HKUST-1 ile yapılan çalışmaların istatistikleri [86]

HKUST-1 bileşiği elde edildiği günden bu yana başta geleneksel hidrotermal ve elektrokimyasal yöntemler kullanılarak hazırlama koşullarını optimize edilmesi ve ürünün saflığının artırılması için birçok kez sentezlendi [86]. HKUST-1'in sentezlenmesinde kullanılan prosedürlerdeki farklılıklardan kaynaklı olarak elde edilen HKUST-1 yapılarının yüzey alanları, gözenek hacmi, verimi ve kristalinitesi farklılık gösterebilmektedir. Örneğin mikrodalga yöntemiyle sentezlenen HKUST-1 yapısının $1782 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ 'lik BET yüzey alanı ve $0.760 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$ gözenek hacminin olduğu bilinmektedir [86]. Buna bağlı olarak HKUST-1 ve HKUST-1 tabanlı malzemelerin sergilemiş oldukları performanslar büyük bir ölçüde sentez yönteminden etkilenmektedir. HKUST-1 başta solvotermal olmak üzere hidrotermal, mikrodalga, sol-jel, elektrokimyasal ultrasonik ve mekanik sentez yöntemleri kullanılarak başarılı bir şekilde sentezlenebilmektedir [86].

HKUST-1 ve HKUST-1 yapılı kompozit yapılar HKUST-1'in kazandırdığı gözeneklilik, geniş yüzey alanı gibi önemli özellikleri ile süperkapasitör uygulamaları için iyi birer aday olmakla birlikte içsel zayıf iletkenlikleri en büyük dezavantajı olup bu durumun giderilmesi gerekmektedir. HKUST-1 süperkapasitör uygulamaları için yapılan bazı çalışmalar aşağıda yer almaktadır;

Jafari ve arkadaşlarının 2018 yaptığı çalışmada çubuk tipi HKUST-1 yapıları ve iletken bir polimer olan polianilin kullanılarak elde edilen kompozit yapının

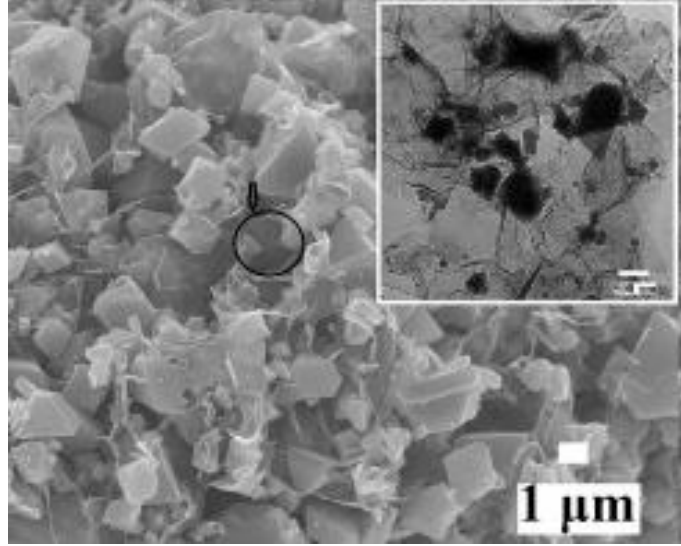
elektrokimyasal performansı incelenmiştir [87]. Bu çalışmada saf HKUST-1 yapısının sergilemiş olduğu zayıf iletkenliğinin giderilmesi amacıyla iletken polimer olan polianilin ile katkılanarak elektrokimyasal özelliklerinin geliştirmesi amaçlanmıştır.



Şekil 2.19 HKUST-1/Polianilin(HP) kompozitine ait dönüşümlü voltammogramları [87]

Yapılan çalışmada HKUST-1/polianilin kompozit yapısı basit bir püskürtme yöntemi ile sentezlenmiş olup yapılan elektrokimyasal çalışmalarda ise 1 A/g akım yoğunluğunda 270 F/g'lik yüksek spesifik kapasitans sağlamıştır. 1 A/g'den 10 A/g'ye kadar %75'lik mükemmel kapasitans tutma özelliğiyle başlangıç bileşenlerine oranla yüksek elektrokimyasal davranışlar sergilediği bulunmuştur (Şekil 2.19).

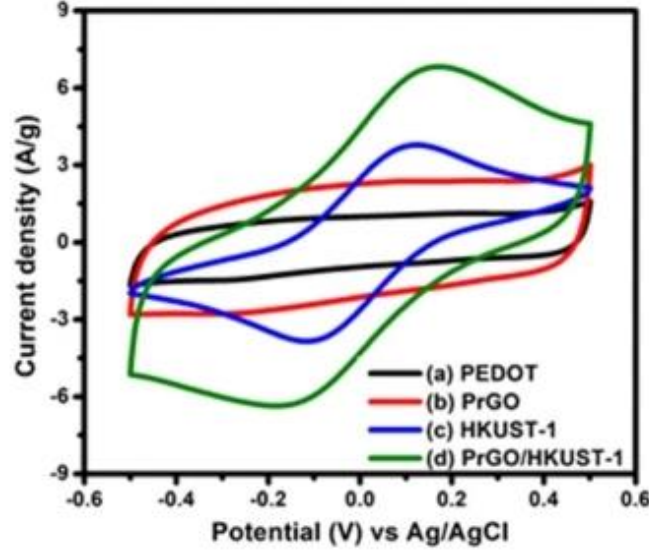
Fu ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada HKUST-1/rGO hibrit yapıları, CNT'ler üzerine başarılı bir şekilde doplanmış ve daha sonra yapılan bu kompozit yapıya elektrokimyasal olarak iletken polimer olan PEDOT ile kaplanarak (Şekil 2.20) esnek elektrotlar üretilmiş ve bu elektrotların elektrokimyasal davranışları araştırılmıştır [88].



Şekil 2.20 HKUST-1/rGO/CNT/PEDOT hibrit yapısının SEM görüntüsü [88]

Yapılan çalışmada rGO yapısının hibritlere ilavesi ile daha iyi elektrokimyasal davranışlar sergiledikleri görülmüş olup elde edilen optimum esnek süperkapasitör, PVA/H₃PO₄ jel elektroliti içerisinde 5 mVs⁻¹ tarama hızında üstün alan kapasitansı (37,8 mF cm⁻²) sergilediği bulunmuştur.

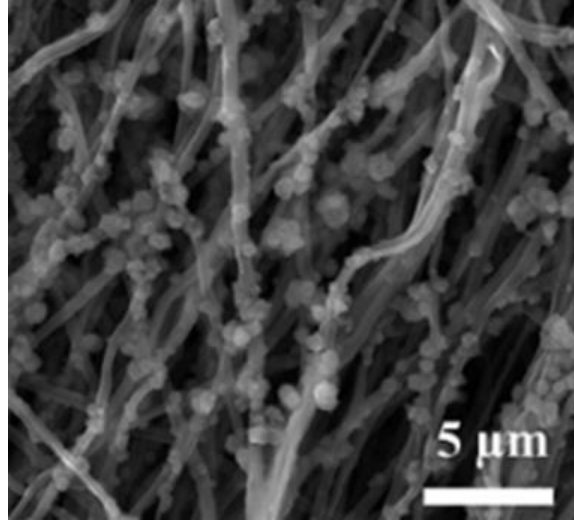
Mohanadas ve ekibi tarafından yapılan çalışmada indirgenmiş grafen oksit, HKUST-1 ve iletken bir polimer olan PEDOT yapıları kullanılarak kompozit bir yapı elde edilmiş ve bu yapının elektrokimyasal özellikleri belirlenmiştir [89]. Yapılan bu çalışmada sentezlenen kompozit yapının (PrGO/HKUST-1) ve başlangıç bileşenlerinin elektrokimyasal özellikleri KCl/PVA'yı jel elektroliti kullanılarak belirlenmiştir.



Şekil 2.21 PrGO/HKUST-1 kompoziti ve başlangıç bileşenlerini dönüşümlü voltammogramları [89]

Elektrokimyasal çalışmaların sonuçlarına bakıldığında HKUST-1 (103,1 F/g), PrGO (98,5 F/g) ve PEDOT (50,8 F/g) spesifik kapasitanslara sahip olduğu bulunurken, PrGO/HKUST-1 için dikkate değer bir spesifik kapasitans (360,5 F/g) elde edilmiştir (Şekil 2.21). Buna ilaveten 4000 çevrim boyunca %95,5 kapasite tutabildiği gözlemlenmiştir.

Singh ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada karbon nano-fiberler ve HKUST-1 yapıları kullanılarak elektrot malzemeler üretilmiş ve bu elektrotların elektrokimyasal özellikleri belirlenmiştir [90]. Yapılan çalışmada karbon nanofiberler üzerinde HKUST-1 yapıları elektrokimyasal bir yol ile büyütülerek hibrit bir yapı elde edilmiştir (Şekil 2.22).



Şekil 2.22 Karbon-nanofiber/HKUST-1 hibrit yapısı [90]

Bu çalışmada elde edilen hibrit yapının 1 A/g akım yoğunluğunda 303,2 F/g'lik daha yüksek bir spesifik kapasitans ortaya koyarken 0–2,0 V çalışma potansiyeli penceresine sahip bir elektrot olarak mükemmel performans sergilediği bulunmuştur. Ayrıca 10.000 döngüden sonra %99,8 kapasitans tutması ile birlikte 78,71 Wh/kg yüksek enerji yoğunluğu ve 1050,0 W/kg güç yoğunluğuna sahip olduğu bulunmuştur.

Yapılan bu çalışmalara bakıldığında HKUST-1 yapısının iletken malzemeler ile kompozitlerinin oluşturulması ile süperkapasitör uygulamaları için iyi bir aday olduğu gözlemlenmesine rağmen HKUST-1 yapısını süperkapasitör uygulamalarında elektrot malzemesi olarak araştırılması oldukça eksiktir [88].

3.1 Enerji

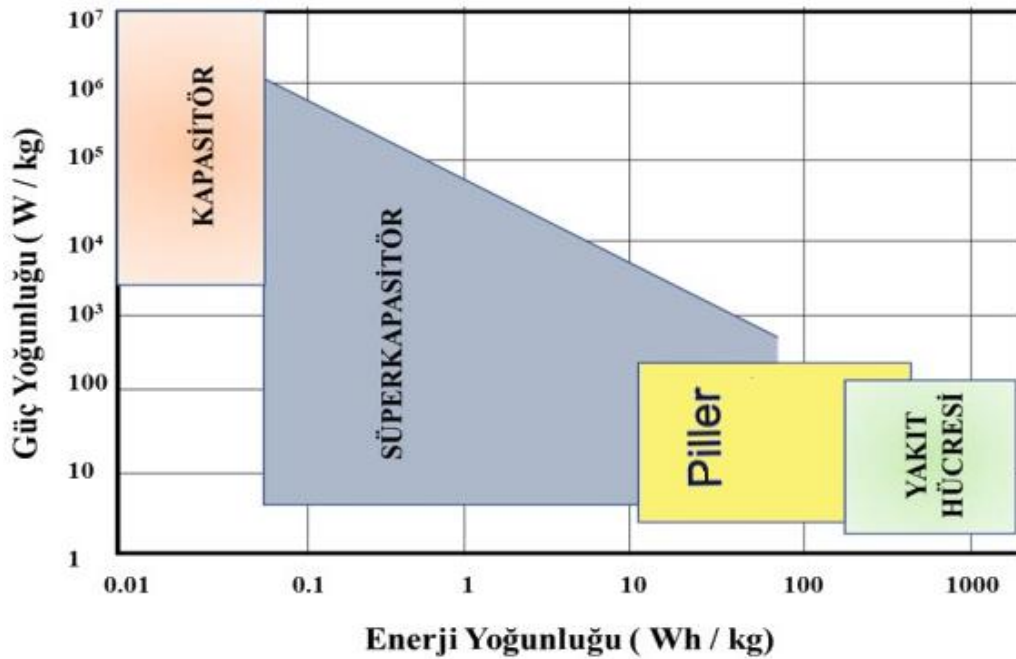
Günümüzde teknolojik gelişmelerin ve insan nüfusunun artmasıyla beraber enerji tüketimi ve enerjiye olan ihtiyaç git gide artmaktadır [91]. Ülkelerin ekonomisi için önemli bir hale gelen enerji tüketiminin ilerleyen yıllarda küresel olarak artması da öngörülmektedir [92]. Bu enerji tüketimindeki artış sera gazı yoğunluğunun büyük ölçekte artmasıyla birlikte neden olacağı iklimsel ve ekolojik sorunlar endişe uyandırıcıdır [91]. Baş gösteren enerji ihtiyacının giderilmesi için çevre kirliliğinin azaltabilecek ve sürdürülebilir olan yenilenebilir enerji kaynakları tercih edilmektedir [93]. Güneş, jeotermal, biyokütle ve dalga gibi yenilebilir kaynaklardan elde edilen enerjinin kullanımı sürdürülebilir bir enerji talebi için avantaj gibi görünmesine rağmen doğaya bağlı olarak aylık ve yıllık enerji üretimlerinde farklılık gösterebilmektedir [94, 95]. Bu sebeple bu kaynaklardan üretilen enerjinin tüketiminin yanı sıra depolanması da ciddi bir konu haline gelmektedir [95]. Bu sebeple ülkelerin çevre dostu ve sürdürülebilir olan yenilenebilir enerji kaynaklarına yatırım yapması önem arz etmektedir.

3.2 Enerji Depolama Sistemleri

Günümüzde artan teknolojik gelişmeler, gelişen sanayi ve nüfus artışı enerjiye olan talebin artmasına neden olmuştur. Enerjiye olan ihtiyacın büyük bir kısmı başta fosil yakıtlardan olmak üzere birçok kaynaktan sağlanmaktadır. Fosil kaynakların kısıtlı kaynağa sahip olmaları ve yenilenemez olmayışlarının yanı sıra ekosistemdeki tahribatları göz önüne alındığında temiz, çevre dostu ve sürdürülebilir olabilecek alternatif enerji kaynaklarının kullanımına yönelim olmuştur. Bu kaynaklar güneş, rüzgar ve dalga enerjisi gibi yenilenebilir enerji kaynaklarıdır. Bu kaynaklardan elde edilen enerjinin mevsimsel ve dönemsel olarak inişli çıkışlı olmasından dolayı oluşan enerjinin kontrol altına alınması konusunda güvenlik sorunları söz konusudur. Enerji depolama sistemleri geliştirilerek bu olumsuzlukların giderilmesi amaçlanmakla birlikte geliştirilen bu sistemler ile elde edilen enerjiden sürekli, güvenli ve daha verimli bir biçimde

yararlanılmaktadır [96]. Daha efektif enerji depolama sistemlerinin geliştirilmesinin günümüzde önemi büyük olup, geliştirilen bu sistemler için farklı malzemelerin niteliklerinin araştırılmasıyla daha verimli bir hale getirilmesi önem arz etmektedir.

Enerji depolama sistemleri arasında piller, kapasitörler ve süperkapasitörler en bilindikleri olmakla birlikte bu sistemlerde kimyasal enerji bazı elektrokimyasal reaksiyonlar kullanılarak elektrik enerjisi haline getirilmektedir [97]. Bahsedilen enerji depolama sistemlerinde enerji yoğunluğu ve güç yoğunluğu parametreleri, bu sistemlerin performanslarının belirlenmesinde kullanılır. Enerjinin ne kadar depolanabileceğini enerji yoğunluğuyla anlaşılırken depolanan enerjinin ne sürede transfer edileceği güç yoğunluğuyla belirlenmektedir [98, 99].



Şekil 3.1 Enerji depolama ve dönüştürme cihazları için Ragone grafiği [100]

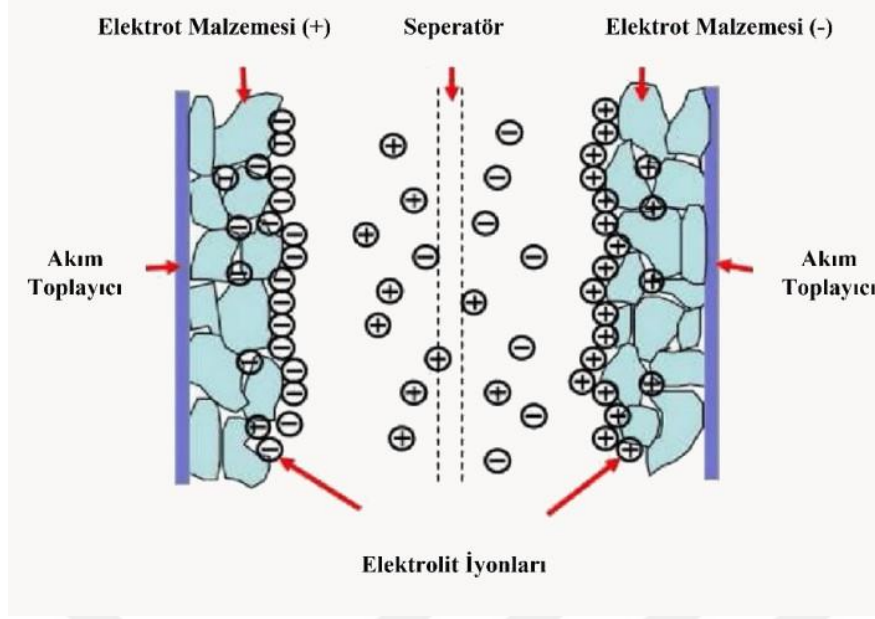
Ragone grafiği (Şekil 3.1), enerji depolama sistemlerinin güç ve enerji yoğunluklarının kıyaslanmasında kullanılmaktadır. Enerji depolamada sıklıkla piller ve kapasitörler kullanılmaktadır. Şekil 3.1’de verilen ragone grafiğine bakıldığında pillerin enerji yoğunluğunun yüksek olması, kapasitörlere kıyasla daha büyük enerji depolama kapasiteleri olduklarını gösterir. Buna rağmen pillerin sahip oldukları düşük güç yoğunlukları ve kullanım ömürlerinin kısa

olmasından kaynaklı kullanıldığı alanlarda enerjinin uzun vadeli kullanımına ihtiyaç duyulması gerekmektedir [101]. Güç yoğunluğu yüksek olan kapasitörlerin kullanım ömürleri uzun olmakla birlikte enerjiyi pillere kıyasla daha yüksek bir hızda transfer edebilmektedir. Buna rağmen enerji yoğunluklarının düşük olması en büyük dezavantajıdır.

Enerjinin depolanması için ideal olabilecek bir enerji depolama sisteminin daha fazla yüksek güç ve enerji yoğunluğunun yanı sıra uzun kullanım ömrünün olması gereklidir [102]. Bu nedenle, kapasitör ve piller enerji depolama alanındaki uygulamalar için elverişsiz olmaktadır. Enerji depolama için gelecek vaat edebilecek olan süperkapasitörler, hızlı şarj-deşarj ve uzun ömürlü oluşu, yüksek güç yoğunluğu, düşük maliyeti, geniş sıcaklık aralığında çalışma ve çevre dostu oluşuyla bilinmektedir [102-104]. Süperkapasitörlerin elektrotu üzerinde enerji depolama-boşaltma işlemleri sırasında kimyasal bir değişim gerçekleşmediği için kullanılan elektrot uzun döngü şarj-deşarja karşı stabil olarak kalabilmektedir. Süperkapasitörün bahsedilen avantajları göz önüne alındığında pillere kıyasla düşük enerji yoğunluğuna sahip olmasına karşı süperkapasitörler, piller ve kapasitörler arasında işlevsel bir pozisyonu doldurmayı başarmıştır [105, 106]. Büyük miktarda enerjinin kısa süre içerisinde depolanması veya boşaltılmasının gerekli olduğu uygulamalarda süperkapasitörler kullanılır [107].

3.3 Süperkapasitör

Geleneksel kapasitörler temelinde dielektrik bir malzemeyle elektrolit içerisine daldırılan iki'den fazla ya da minimum iki adet metal plakanın ayrılmasıyla meydana gelmektedir [95]. Ultrakapasitörler ve elektrokimyasal kapasitörler olarak da isimlendirilen süperkapasitörler (Şekil 3.2), seperatör, anot-katot olarak iki ana elektrot ve bu elektrotların daldırıldığı bir elektrolitten oluşan enerji depolama sistemidir.

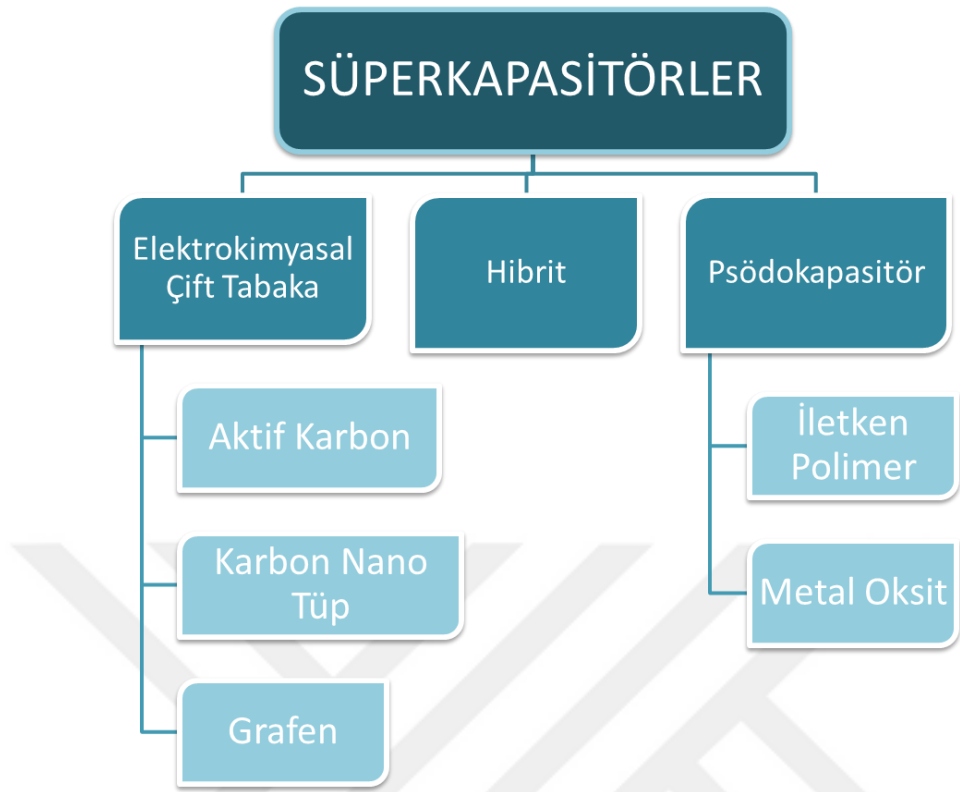


Şekil 3.2 Süperkapasitörün şematik gösterimi [108]

Şekil 3.2’de sıklıkla kullanılan ve şematik olarak verilen süperkapasitör sisteminde enerji elektrolit ve elektrot ara yüzeyinde yer alan ara tabakaya yük iletimi sayesinde elektrik enerjisi depolanmaktadır [109]. Süperkapasitörler esasında psödokapasitörler, EDLC (elektrokimyasal çift tabaka kapasitörler) ve hibrit kapasitörler olmak üzere üç grupta sınıflandırılmaktadır [110, 111]. Bu üç grup ve kullanılan elektrot çeşitleri Şekil 3.3’te yer almaktadır [112].

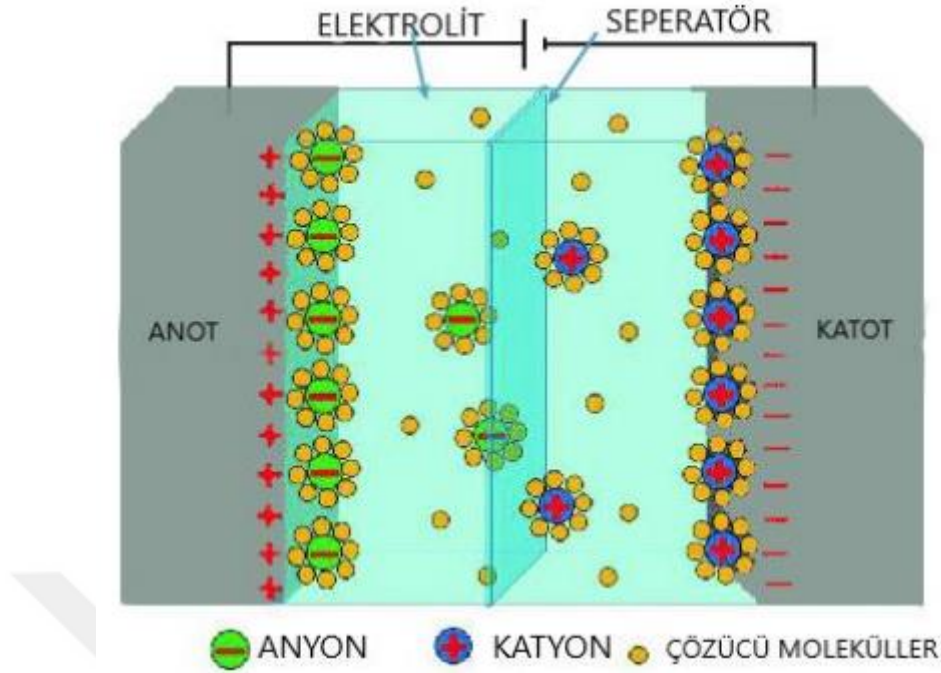
3.3.1 Süperkapasitör Çeşitleri

Süperkapasitörler elektrik enerjisini depolama mekanizmalarına bakılarak EDLC, hibrit kapasitörler ve psödokapasitörler olmak üzere üç esas kategoriye ayrılmaktadır [113]. Süperkapasitörlerin içermiş oldukları elektrot malzemelerine göre ise karbon temelli malzemeler, iletken polimerler ve metal oksitler olmak üzere üç farklı gruba ayrılmaktadır [114]. Şekil 3.3’te süperkapasitörlerin sınıflandırılması şematik olarak sergilenmektedir.

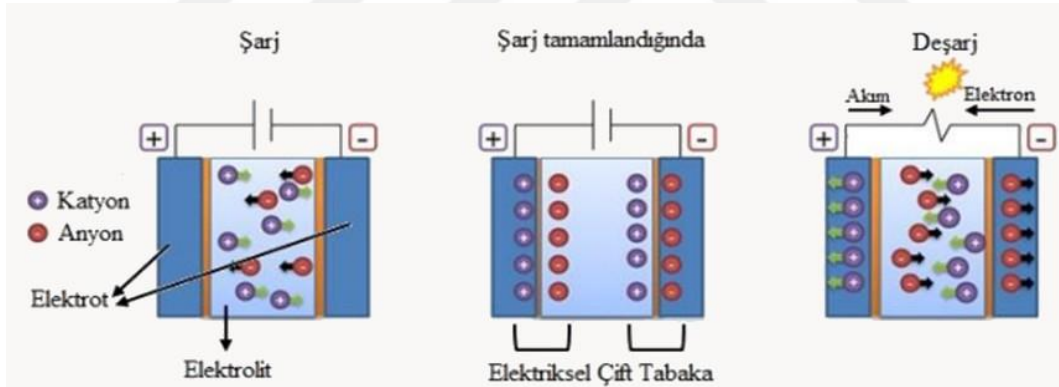


Şekil 3.3 Süperkapasitör Çeşitleri [95]

EDLC (elektrokimyasal çift tabaka kapasitörler) sahip oldukları yüksek güç yoğunlukları, hızlı şarj-deşarj kabiliyetleri ve uzun çevrim döngüleriyle son yıllarda popülerliğinin artmasına neden olmuştur. EDLC'ler, iyonların gözenekli yapıdaki elektrot yüzeyine fiziksel adsorpsiyonu sayesinde elektrik enerjisini depolayabilme kabiliyetine sahiptirler [115, 116]. Şekil 3.4'te şematik olarak verilen EDLC sisteminde uygun bir elektrolit içerisine daldırılmış ve iyon transferine uygun bir separatör kullanılarak birbirinden ayrılan iki elektrot mevcuttur [117]. Bu durumda elektrotlar, elektriksel olarak ortamdaki elektrolit sayesinde birbirlerine bağlantılıdır [118].



Şekil 3.4 Elektrokimyasal çift tabaka kapasitörün (EDLC) şematik gösterimi
[119]

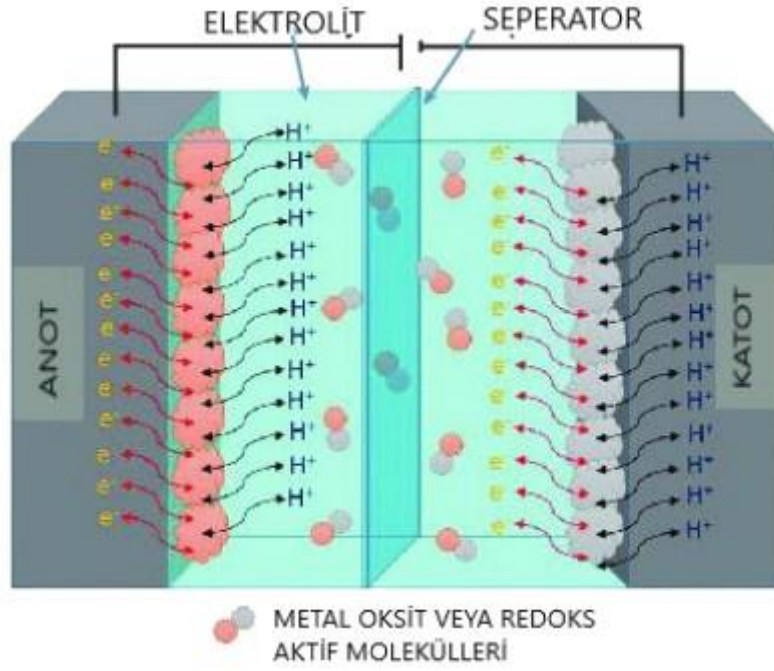


Şekil 3.5 Süperkapasitörün şematik gösterimi [99]

EDLC süperkapasitörlerinde bulunan elektrolit içindeki iyonlar, elektrotlar şarj olduğunda elektrot yüzeyi ile etkileşim halinde olmaktadır. Elektrot yüzeyi aynı işaretli iyonları iterken zıt işaretli iyonları çekmektedir (Şekil 3.5). Daha sonra iyonlar seperatör (ayırıcı) üzerinden geçerek, yükler elektrot yüzeyinde toplanır. Böylece elektrot yüzeyinde toplanan zıt yüklü iyonlardan kaynaklı oluşan elektriksel çift tabaka olarak tanımlanan bir çift tabakalı katman meydana gelmektedir. Şarj süresince elektronlar dış bir akım sağlayıcısıyla pozitif elektrottan negatif olan elektroda doğru iletilir. Deşarj sırasında, şarj prosesi

boyunca gerçekleşen olayların tam zıttı bir durum gerçekleşmektedir [120]. Bu şekilde elektrokimyasal çift tabakalı süperkapasitörlerle iyonların bu hareketi ile elektriksel olarak enerji temin edilmiş olur. EDLC sistemlerinde enerji faradayik olmayan bir süreçle depolanmaktadır [121]. Elektrolit ve elektrot arasında yük iletimi olmadığından kaynaklı olarak bu sistemlerde enerji depolanması olayı oldukça tersinirdir. Bu sistemlerde kullanılan elektrot şarj-deşarj döngüleri boyunca elektrokimyasal olarak stabiliteleri vardır. Sergilemiş oldukları bu özellik sayesinde EDLC'lere uzun çevrim ömürleri kazandırmaktadır [122]. Buna ilaveten çözelti ara yüzeyinde yer alan ve elektrot yüzeyine yakın olan iyonların yoğun absorpsiyon ve desorpsiyonundan kaynaklı olarak güç yoğunlukları oldukça yüksektir [121]. Bu enerji depolama sistemlerinde kullanılan elektrot bileşenlerinin elektrolit ile kısıtlı bir ara yüzey alanına sahip olmaları sebebiyle düşük enerji yoğunluğu ve düşük kapasitans değerlerine sahiptirler ve bu durum bu sistemlerin en büyük dezavantajı olarak bilinmektedir [98]. EDLC'lerde sıklıkla yüzey alanı yüksek olan karbon kaynaklı malzemelerden grafen, karbon nanofiberler, karbon nanotüp ve aktif karbon, bu sistemlerde elektrot malzemeleri olarak tercih edilmektedir [123-125]

Süperkapasitör çeşitlerinden bir diğeri olan psödokapasitörler (PC) (Şekil 3.6) elektrik enerjisini, tersinir ve hızlı bir biçimde elektrot ve elektrolit ara yüzeyinde gerçekleşen faradayik reaksiyonlar sayesinde depolamaktadır. Bir PC'e gerilim uygulandığı bir durumda hem elektrot malzemesinin yüzeyinde hem de bu elektrot malzemesinin içerisinde redoks reaksiyonları meydana gelmektedir. Bu yükseltgenme-indirgenme reaksiyonları sırasında çift tabaka üzerinden yük transferi olmak birlikte süperkapasitör sisteminden akım geçer [113].



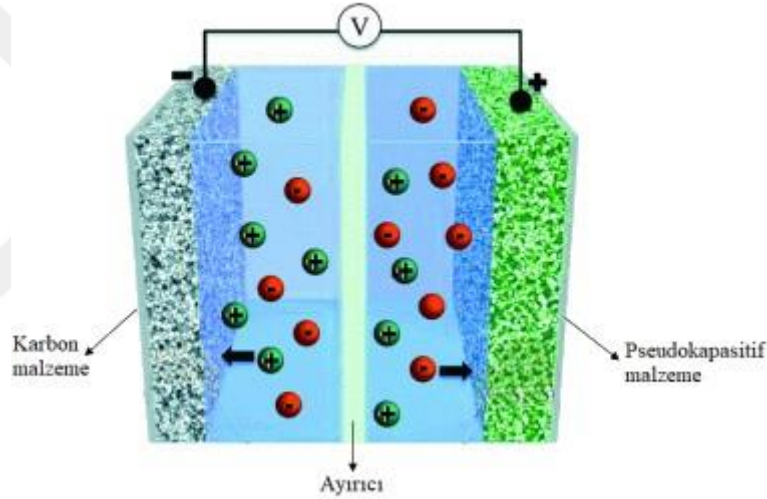
Şekil 3.6 Psödokapasitörün şematik gösterimi [119]

Psödokapasitörlerde kullanılan elektrot malzemelerinde meydana gelen, elektrolit içerisindeki iyonların yüzey adsorpsiyonu, geçiş metal oksitlerin yükseltgenme-indirgenme reaksiyonları ve iletken polimer kökenli elektrotlar üzerinde gerçekleşen elektrokimyasal doping-undoping olmak üzere üç tip faradayik süreç söz konusudur [118]. PC'ler, elektrot malzemelerinde meydana gelen bu faradayik prosesler sayesinde EDLC'lere kıyasla yüksek enerji yoğunluklarına ve yüksek kapasitans değerlerine sahip olabilmektedirler. Gerçekleşen bu faradayik prosesler elektrot malzemelerinin yüzeyiyle kısıtlı olması ve bu süreçler ile elektrot malzemesi içerisinde gerçekleşen kimyasal reaksiyonlardan kaynaklı deşarj-şarj çevrimlerinde kısa ömürlü olmaktadır [126, 127].

Redoks aktif malzemeler arasında yer alan iletken polimerler ve geçiş metal oksitleri, psödokapasitörlerde elektrot malzemesi olarak kullanımı söz konusu olabilmektedir. Psödokapasitörler uygulamalarında kullanılması hedeflenen metal oksitlerin, elektriksel bakımdan iletkenlik göstermesi ve kalıcı faz-yapı değişimlerinin söz konusu olmadığı sürekli bir potansiyel aralığında yer alan iki ve iki'den fazla oksidasyon durumunda olması gerekmektedir [128]. Literatürde birden fazla metal kullanılarak yapılan çalışmada yüksek enerji yoğunluğu ve yüksek teorik kapasitansı ile diğer metallere göre mangan oksit ilgi çekmiş [129] olmasına rağmen metal oksitlerin kullanıldığı süperkapasitörlerin pahalılığı

sebebiyle ticari olarak tercih edilmemektedir. PC’de elektrot malzemesi olarak polianilin, politiyofen, polipirol ve bu iletken polimerlerin türevleri kullanılmış ve susuz elektrolitler içerisinde hacimsel ve gravimetrik olarak yüksek psökapasitans değerleri elde edilmiştir [128, 130]. Buna rağmen iletken polimerlerin yapılarının kararlılığının düşük olmasından kaynaklı olarak iletken polimerler kompozitleri şeklinde kullanımı söz konusudur [130].

Asimetrik kapasitörler olarak da isimlendirilen hibrit kapasitörler, diğer süperkapasitörlere yeni bir seçenek olarak iki farklı tipteki elektrot malzemesinden meydana gelen ve asimetrik elektrotların aynı hücre içerisinde kullanılması sayesinde, EDLC’i ve psödokapasitörleri birleştirebilen süperkapasitör sistemleridir.



Şekil 3.7 Hibrit kapasitörün şematik gösterimi [99]

Günümüzde, hibrit kapasitörlerde sıklıkla, metal oksitlerle karbon bazlı malzemeler ve lityum iyon pili bileşenleriyle karbon temelli malzemeler olmak üzere iki tip elektrot modeli kullanılmaktadır [103]. Burada karbon kaynaklı malzemeler anot elektrot iken psödokapasitif malzemelerse katot elektrotu olarak kullanılmaktadır (Şekil 3.7) [131]. Hibrit kapasitörlerin elektrotlarına gerilim verildiğinde, pozitif elektrot tarafından negatif yüke sahip iyonlar çekilerek bir yükseltgenme gerçekleşir. Katottan anoda doğru serbest kalmış elektronlar ilerler ve anot, pozitif yüke sahip iyonları kendine çeker. Deşarj sürecindeyse bu proses tam tersine çevrilir. PC’lere benzer faradayik reaksiyonlara sahip olan hibrit kapasitörler, seri iyon adsorpsiyonu sayesinde hem süperkapasitör hem de pil

olabilecek niteliklere sahiplerdir. Güç yoğunluğu ve kararlılıklarının yüksek olması gibi avantajları [132] olan hibrit süperkapasitörlerde iki değişik tipteki elektrotun kullanılması, diğer süperkapasitör çeşitlerinin avantajlarını bir araya getirerek yüksek güç ve enerji yoğunluğuna ek olarak yüksek döngü çevrimine ömrünün edinilmesini sağlamaktadır [133]. Hibrit kapasitörlerde kullanılan, psödokapasitif elektrotlar gerçekleştirdiği faradayik reaksiyonlar sayesinde yük toplaması ile kapasitörün kapasitansını arttırmasının yanı sıra kapasitörün çalıştığı gerilim aralığının uzamasını sağlar [134].

3.4 Süperkapasitör Birimleri

Süperkapasitör enerji depolama sistemleri anot ve katot olmak üzere iki ana elektrot, bir ayırıcı (seperatör) ve elektrotların içerisinde yer aldığı bir elektrolitten oluşmaktadır (Şekil 3.2).

3.4.1 Elektrolit Türleri

Elektrolit, süperkapasitör sistemlerinde;

- eşdeğer seri direnç ve elektrolit iletkenliği,
- elektrolit kaynaklı katyon ve anyon adsorpsiyonu
- dielektrik nitelikleriyle spesifik kapasitansın tanımlanması ve çift katmanın potansiyele olan bağımlılığının belirlenmesi

olmak üzere üç temel etkisi bulunmaktadır [135].

EDLC sistemlerinin depoladığı enerjisi ve enerji aktarımının hızını temsil eden gücü çalışma voltaj aralığı ile doğrudan ilgilidir. EDLC sistemlerinin çalışma voltaj aralığını belirleyen bileşenlerden en önemlisi kullanılan elektrolitin türüdür bu sebeple elektrolit seçimi önem arz etmektedir. Bu sistemlerde enerji depolama işleminin hızlı ve verimli bir biçimde gerçekleşebilmesi için geniş çalışma sıcaklıklarında düşük viskozite ve iyi bir iletkenlik sağlayan elektrolitlere ihtiyaç söz konusudur [135]. Ayrıca bu sistemlerin uzun süreli bir kullanım sergileyebilmesi için tercih edilen elektrolitlerin ve tuzların stabilitesinin korunması gereklidir [136]. Bahsedilen özellikler göz önüne alındığında elektrolit olarak kullanılması tercih edilen bileşenlerin yüksek bir kimyasal kararlılığa sahip olması önemlidir. EDLC sistemlerinin performansları tercih edilen elektrolit

bileşenin doğasını değiştirerek ayarlanabilir. EDLC sistemlerinde en çok tercih edilen elektrolit türü sulu ve organik elektrolitlerdir. Bu sistemlerde kullanılan sulu elektrolitler (sülfürik asit, KOH gibi) genellikle minimum gözenek boyutu için organik elektrolitlere kıyasla daha düşük gereksinimlerle birlikte daha düşük bir elektrolit-elektrot arası bir dirence sahiptir. İlâveten sulu elektrolitlerin daha düşük bir kırılma voltajları vardır [135]. Bu sebeple EDLC gibi enerji depolama sistemlerinde organik ya da sulu bir elektrolit tercihi yapılırken kapasitans, elektrolit-elektrot arası direnç ve voltaj arasındaki farklılıklar göz önüne alınmalıdır [137].

Sulu elektrolitlerin elektrokimyasal davranışlarının yanı sıra çevresel etkileri ve ekonomik açıdan sulu olmayan diğer çözücülerle karşılaştırıldığında birçok avantajının olduğu görülmüştür. Sulu elektrolitlerinin bu avantajlarına karşın suyun gaz üretmek maksadıyla rahat bir biçimde elektrolize olması en büyük dezavantajı olmaktadır. Bu durum sulu elektrolit çözeltilerinin dar bir elektrokimyasal potansiyel pencereye sahip olmasıyla ilişkilendirilmiştir. Bu sebeple süperkapasitör sistemlerinde sulu elektrolitlerin uygulanabilirliğine potansiyel pencerenin genişletilmesi eşlik etmelidir [138]. Sulu elektrolitlerde sıklıkla kullanılan konsantre sülfürik asit ve KOH gibi elektrolitler içsel direnci minimum bir konuma getirerek iyi bir iyonik iletkenlik (0,5 - 1 S/cm) sergilenmesine ya da düşük elektrolit direnci ile (1-2cm) güç kapasitesinin maksimum bir seviyeye çıkarabilmektedir [135]. Sulu elektrolitler, organik elektrolitlere göre sahip oldukları daha düşük iyonik boyut ve düşük iç dirençleriyle yüksek kapasitans sergilemektedir. Elektrolitin iletkenliğine ve elektrot yüzeylerinin gözeneklerinden içeri-dışarı geçiş yapan elektrolitlerin boyutu, elektrokimyasal kapasitörün direncini önemli bir ölçüde etkilemektedir. Bu nedenle sulu elektrolitler daha hızlı şarj-deşarj oranlarına sahip olabilme eğilimindedirler. İlâveten sulu elektrolitlerin hazırlanması süresince tutuşabilir ve toksik solventler olmadığından daha az temizleme ve kurutma işlemleri uygulanmaktadır. Sulu elektrolitler, organik elektrolitlere kıyasla daha düşük fabrikasyon ve malzeme maliyetine sahiptir [139, 140].

Süperkapasitör sistemlerinde sıklıkla tercih edilen elektrolitler arasında yer alan organik elektrolitler, uygulanan yüksek gerilim bağlı olarak yüksek bir enerji yoğunluğu sergilemektedirler [126]. Sulu elektrolitlerle kıyaslandığında organik

elektrolitler potansiyel değerini 1,2 V'den 3,5 V'e yükselterek önemli bir üstünlük sağlamaktadırlar [141]. Organik elektrolitlerde standart olarak sıklıkla asetonitril ve propilen karbonat çözücüleri kullanılırken TEA, TBP ve TEMA, TEABF₄ ise en çok kullanılan organik tuzlar olarak karşımıza çıkmaktadır [141]. Diğer çözücülere oranla daha fazla tuz çözebilen asetonitril, çevreye olumsuz etkisi ve toksisiteye neden olmaktadır [141, 142]. Organik elektrolitlerin ticari pazarda önemli bir konumu olsa bile sergiledikleri düşük kapasitans, yüksek maliyet, düşük iyon iletkenliği, uçuculukları, olası yanıcılıkları ve toksisitelerinden kaynaklı olarak dezavantajlı bir durumdadır [140, 143]. Buna ilaveten önemli bir oranda deşarj problemleri ve performans bozulmaları organik elektrolitlerde gözlemlenebilmektedir [112].

3.4.2 Ayırıcı (Seperatör)

Süperkapasitörlerin temel birimlerden biri olan ayırıcılar (seperatörler) iki elektrot arasında yer alan bariyer ayırıcı olarak isimlendirilmektedir. Sperkapasitrde yer alan seperatör bileşeni, iyon transferine izin verirken elektronların geçişini engelleyerek iki elektrot arasındaki fiziksel ve elektriksel bağlantıyı önlenmesini sağlamaktadır. Seperatrlerin düşük kaliteye sahip olması, ek direncin uyarılmasıyla genel hücre performansında olumsuzluklara neden olabilmektedir. Bu sebeple ayırıcılar [144];

- İyi bir iletkenliğe
- Elektrolit iyon geçirgenliğine ve minimum iyonik bir direnç sergilemeleri,
- Elektrolit ile kolay bir şekilde ıslanabilir olmalı
- Hücrenin şişmesine neden olabilecek basınç ve hacim değişiklerine karşı mekanik bir direnci olmalıdır.

Cam, seramik, kağıt gibi malzemeler ayırıcılar olarak kullanılabilir [145]. Buna ilaveten düşük maliyete, esnek ve gözenekli özelliğe sahip polimer bazlı seperatörler, süperkapasitörlerde sıklıkla kullanılmaktadır. Polipropilen, poliviniliden diflorür, polietilen polipropilen-karbonat ve poliamit gibi polimerler ayırıcı olarak süperkapasitör sistemlerinde kullanılmaktadır [145]. Bahsedilen polimerler arasında kolay ıslanma özelliğiyle polipropilen sıklıkla ayırıcı olarak tercih edilmektedir [135].

Süperkapasitör sistemlerinde yer alan ayırıcının hiçbir kimyasal değişime uğramadan iyon transferini sağlamalıdır. Ayırıcılar içerisinde polimerler işlem kolaylıkları, düşük maliyetleri, erişilebilir oluşları, yüksek mekanik ve kimyasal dirençlerinin olmasıyla işlevsellik bakımından umut verici adaylardır. Çalışılan farklı elektrolitler içerisindeki polimerlerin ıslanılabilirlikleri ve nemin giderilmesi kısıtlamalara sebep olmaktadır [135]. Bu sınırlanmanın giderilmesi için bazı yöntemler kullanılarak yüzey modifikasyonları gerçekleştirilerek ıslanılabilirlikte iyileşmeler yapılmıştır. Sonuç olarak süperkapasitör sistemlerinde kullanılması hedeflenen ayırıcının özellikleri süperkapasitörün performansını belirlenmesinde önemlidir [145, 146].

3.4.3 Süperkapasitör Elektrot Malzemeleri

Süperkapasitör sistemlerinde kullanılması hedeflenen elektrot malzemesi sistemin spesifik kapasitansı için büyük bir öneme sahiptir. Süperkapasitör uygulamalarında kullanılan elektrot türleri Şekil 2.3'te yer almaktadır.

Grafen, grafit ve karbon nanotüpler ve karbon kaynaklı nanomalzemeler gibi elektrot malzemesi olarak kullanılan karbon kaynaklı malzemelerdir. Bu karbon esaslı malzemelerin sağlamış oldukları diğer elektrot türlerine karşı daha yüksek yüzey alanı ve fiziksel kararlılık sayesinde elektrokimyasal enerji depolama sistemlerinde karbon bazlı elektrotlar olarak kullanılırlar. Ancak bu malzemelerin iç dirençleri yüksek olmakla birlikte pahalıdırlar [147].

Süperkapasitörlerde, iletken polimer olarak politiyofen, polianilin ve polipirol benzeri iletken polimerler elektrot malzemesi olarak uygulanmaktadır [95]. Bu iletken polimerler sağlamış oldukları gözeneklilerinin fazla olması, elektriksel iletkenlikleri ve geniş yüzey alanlarından dolayı süperkapasitörlerde elektrot malzemesi olarak kullanılsa da sergiledikleri fiziksel kararlılıkları yeterli düzeylerde değildir.

Süperkapasitörlerde elektrot malzemesi olarak kullanılan karbon temelli malzemelere göre daha yüksek enerji yoğunluğu, iletken polimer malzemelere göre daha yüksek elektrokimyasal kararlılık sağlayan metal oksitler süperkapasitör sistemlerinde kullanılan elektrot malzeme türlerinden biridir. Sıklıkla kobalt oksit, vanadyum oksit, rutenyum oksit ve nikel oksitler elektrot

malzemesi olarak tercih edilse bile bu metal oksitler içerisinde bazıları (örneğin: rutenyum oksit) nadir bulunmasıyla birlikte pahalıdır. Metal oksit elektrotların gözenekliliğinin ve yüzey alanı gibi niteliklerinin kontrolünün zor oluşunun yanı sıra bu sistemlerin sahip oldukları yüksek elektriksel dirençleri vardır [148]. Süperkapasitörlerde elektrot malzemesi olarak kullanılan metal oksitler, iletken polimerler ve karbon bileşikler birbirlerine kıyasla olumlu ve olumsuz özelliklere sahiptirler. Bu durumun giderilmesi adına yeni tür elektrot malzemelerinin tasarlanması önem arz etmektedir.

3.4.3.1 Esnek Elektrot

Teknolojik gelişmeler ile elektronik cihazlara olan ilginin artmasına ve giyilebilir elektronik cihazların kullanımı ilgi görmüştür [149]. Bu cihazları güçlendirmek amacıyla küçük, hafif, iyi bir mekanik dayanıklılığa sahip, yüksek güvenli, elektrokimyasal olarak mükemmel performansa sahip esnek enerji depolama-dönüştürme cihazlarına gereksinim söz konusudur [150]. Elektrokimyasal enerji depolama sistemleri genel olarak elektrot, akım toplayıcı, elektrolit ve seperatör gibi bileşenlerden oluşmaktadır. İyi bir esnek enerji cihazı üretebilmek için bahsedilen bileşenlerin kolay deforme olmaması ve esnek bir yapıya sahip olması gereklidir [151].

Elektrokimyasal reaksiyonların meydana geldiği elektrotlar, elektrokimyasal enerji depolama cihazlarının en kritik parçasıdır [150]. Bu sebeple elektrotların esnekliğinin yanı sıra iyi bir elektriksel iletkenliğe ve akım toplayıcı ile iyi bir yapışmaya sahip olmalıdır. Esnek elektrotların üretiminde geleneksel olarak metal folyolar, köpükler, bağlayıcılar, ağlar ve iletken katkı maddeleri eklenerek bulamaç döküm yöntemiyle aktif malzemeleri kaplamak kullanışlı olmasına rağmen metallerin ve aktif olmayan malzemelerin ağırlığı enerji yoğunluğunun düşmesine neden olabilmektedir [149, 152]. Grafen, CNT'ler gibi karbon temelli malzemelerin düşük yoğunluğu ve eşsiz iletkenlikleri sayesinde bağlayıcı içermeyen esnek elektrotların üretiminde umut verici malzemelerdir [150]. Gelişen malzeme bilimi esnek enerji depolama cihazlarında kullanılabilecek ve ümit verici birçok aktif elektrot malzemelerini sunmaktadır. Bu malzemeler iki boyutlu yapıdaki grafen, karbürler, nitrürler, MXene'ler, COF'lar, MOF'lar ve Xene'ler gibi eşsiz özelliklere sahip ileri fonksiyonel malzemelerdir [150]. Bu malzemeler kullanılarak elde edilecek esnek elektrotlar için esnek substratlara

ihtiyaç söz konusudur. Bunun için 1B fiberler, 2B filmler, 3B süngerler yapılarına monte edilerek elektrot olarak kullanılabilirler [149]. İlâveten karbon kumaşlar gibi ticari olarak satılan karbon temelli malzemeler, esnek elektrotlar için aktif malzemelerin monte edilebileceği iyi bir substrattır.

3.4.3.1.1 İletken Mürekkep

Esnek substratlar kullanılarak hazırlanan esnek elektrotlar için iletken mürekkeplere gereksinim duyulmaktadır. İletken mürekkepler iletken dolgu malzemesi, çözücü ve bağlayıcı gibi bileşenler kullanılarak elektrotların tasarlanmasında kullanılan malzemelerdir. İletken mürekkepler kolay bir şekilde hazırlanabilmeli, yüksek elektriksel iletkenliği, düşük viskozitesi, iyi stabiliteye ve farklı yüzeylere yapışma gibi özelliklere sahip olmalıdır [153]. Karbon kaynaklı malzemeler, sergilemiş oldukları yüksek elektriksel ve termal iletkenlikleri, kimyasal stabiliteleri ve sulu çözeltilerinde geniş bir potansiyel penceresi sahip olmalarıyla mürekkep formülasyonları için mükemmel iletken malzemelerdir [154]. Yaygın olarak yüksek saflıkta bulunan grafit, elektrokimyasal uygulamalarda iletken mürekkepler içerisinde sıklıkla kullanılan karbon temelli malzemedir [154]. Kullanılan çözücüye göre iletken mürekkepleri çözücü (solvent) bazlı ve su bazlı olmak üzere iki sınıfa ayırabiliriz. Solvent bazlı mürekkepler su bazlı olanlara kıyasla daha iyi bir şekilde işlenebilmektedir. Bu durum solvent bazlı mürekkeplerin düşük viskozitesi ve hızlı kurumasının yanı sıra uygulanabilirliğinin kolay olmasından kaynaklanmaktadır [155]. Tüm bunlar göz önünde bulundurulduğunda iletken mürekkeplerin üretiminde en önemli faktör iletken dolgu bileşenlerinin kompozit malzemeye dağılmasına yardım eden solvent ile bağlayıcı arasındaki afinitedir [154].

3.5 Karakterizasyon Yöntemleri

Bu tez kapsamında sentezlenen Borofen, HKUST-1, Borofen@HKUST-1 yapıları FT-IR, XPS, SEM-EDS, XRD, Raman, CV, EIS, ve GCD yöntemleri kullanılarak yapısal, morfolojik ve elektrokimyasal olarak karakterize edilmiştir.

3.5.1 Fourier Dönüşümlü Kızıl Ötesi Spektrometresi (FT-IR)

FT-IR analizinin temelinde, dipol bir momente sahip olan madde ile kızıl ötesi bir ışığın etkileşmesi sonucunda madde yapısı içerisinde yer alan bağların titreşim hareketi prensibi yer almaktadır. Kızılötesi spektroskopisi ile madde içerisindeki bağların yapmış oldukları titreşim hareketleri belli enerjide soğurulur. Daha sonra zamanın bir fonksiyonu olarak bu enerji işlenerek dalga boyuna karşılık spektrumlar oluşturulur. Bu analiz ile yapıda yer alan fonksiyonel gruplar ve bağlar hakkında tanımlayıcı bilgiler elde edilmektedir. İlaveten bu yöntemle katı ve sıvı numuneler analiz edilebilmektedir [156].

3.5.2 X-Işını Difraktometresi (XRD)

Gamma ışınından daha düşük enerjili ancak ultraviyole ışınından daha yüksek enerjili olan X-ışını, analiz edilen numunenin kristal örgüsü, tanecik boyutu, faz bilgisi, kusurları gibi özelliklerini incelemek için kullanılır.

3.5.3 X-Işını Fotoelektron Spektroskopisi (XPS)

Numunenin ampirik formülü, elektronik ve kimyasal halleri ve elementel bileşimini ölçer. Bu cihaz ile örneğe gönderilen X-ışınları, 1-10 nm derinlikteki kinetik enerji ve yüzeydeki kopan elektron taneciklerinin sayısını ölçmesi prensibine dayanarak çalışmaktadır. Ancak, atom numarası 3'ten (periyodik cetvelde Li'dan sonra gelen atomlar) sonra gelen atomları algılayabilir. Bunun sebebi orbital çaplarının büyüklüğünün yetersiz olmasıdır. Yüzeyde bulunan atomların iç kabuklarındaki elektronların, fotoelektrik ile uyarılmasına dayanan bir yöntem olduğundan XPS yüzey analiz yöntemidir. Analiz ölçümü, bağlanma enerjisi hesabı ve yüzeydeki atomlar ile atomların değerlikleriyle ilgili araştırmacıya bilgi sağlamaktadır.

3.5.4 Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)

Taramalı elektron mikroskobu yönteminin temelinde, yüksek enerjili elektronlar ile odaklanılan küçük alan içerisindeki parçacıkların yüzeyinin taranmasıdır. Nanoboyuttaki malzemelerin kimyasal ve morfolojik olarak incelenmesi ve

analizi sırasında sıklıkla kullanılan yöntemler arasında yer almaktadır. Sıvı numuneler dışında tüm numuneler bu yöntem ile karakterize edilebilmektedir.

3.5.5 Enerji Dağıtıcı X-Işını Spektroskopisi (EDS)

Hem kimyasal hem de elementel analiz yöntemidir. Parçacıktan yayılan X-ışını karakteristiğini arttırmak için yüklü parçacıklar ya da X-ışını huzmesi, parçacık üzerine odaklanır. X-ışınlarının enerjisi, kabuklar arasındaki farklı enerji seviyeleri arasındaki geçişlerden ve elementin enerji yayılımından kaynaklanır. Bu enerji farkları, numunenin içinde bulunan elementlerin atomik yapılarına özgüdür. X-ışınları bu özellikleri kullanarak numunenin temel bileşimini belirlemeye olanak sağlar.

3.5.6 Raman Spektroskopisi Yöntemi

Moleküller arasındaki titreşimlerdeki farklılıkları temel alır. Raman, ışının elastik olmayan saçılma prensibini ele alarak çalışmaktadır. Gelen ve numune etkileşimi sonrasındaki ışın arasındaki dalga boyu farkı, orta-kızılötesi bölgesine denk gelmektedir. Boyutların 1 mikrondan küçük olan parçacıkların analizinde sıkça tercih edilir.

3.5.7 Dönüşümlü Voltametri (CV)

Enerji depolama mekanizmalarında kullanılabilir malzemelerin değerlendirilmesi amacıyla sıklıkla kullanılan yöntemlerden biri olan dönüşümlü voltametri yöntemi (CV), çalışma elektrotlarında kullanılan elektrot malzemesinde gerçekleşen elektrokimyasal süreçle alakalı niteliksel verilere ek olarak niceliksel verileri de değerlendirmemize yardımcı olmaktadır [157]. CV yöntemi, gerçekleştirilen elektrokimyasal ya da redoks reaksiyonlarının gelişimi hakkında bilgi edinmemizin yanı sıra süperkapasitörlerin kapasitans, potansiyel aralığı gibi performanslarının ve uzun süreli davranışları ile alakalı çok etkili veriler toplamamızı sağlar [110, 157]. CV yönteminde uygulanan voltaj ile bir çalışma elektrodu üzerinde oluşan akım cevabını göstermek üzere döngüsel bir voltamogram çizilerek süperkapasitörlerin elektrokimyasal performansı değerlendirilebilir [78]. Çalışma, karşıt ve referans elektrotları olmak üzere üç elektrotlu bir elektrokimyasal hücrede CV ölçümleri gerçekleştirilir. Bu

elektrokimyasal sistem içerisinde gerçekleşen dönüşümlü voltametri, akım izlenirken belirlenmiş olan tarama hızında ileri ve geri yönlerinde çalışılan bir çalışma elektrotuna uygulanan potansiyelin değişimine dayanmaktadır [128]. Bu yöntem, bir çalışma elektrotu ile karşıt elektrot arasından geçen akımı hesaplayarak bir potansiyel aralığında çalışma elektrotu ve referans elektrotunun arasındaki potansiyelin döngüsel ve doğrusal değişimini kapsamaktadır. Bu sistem içerisindeki çalışma elektrotunda yükseltgenme ve indirgenme gerçekleşmesinin yanı sıra akımın ölçüldüğü ve potansiyelin denetlendiği yerdir [95]. Referans kullanılarak çalışma elektrot potansiyeli ölçülmekle birlikte referans elektrotu içinden akım akışı olmadığı süre boyunca stabil bir elektrokimyasal potansiyeli olmalıdır.

3.5.8 Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi

Elektrokimyasal empedans yöntemi (EIS), iyonik iletimin elektriksel iletme karşı baskın olduğu materyaller için geçerli olmakla beraber bu bileşiklerin ara yüzey ve kitlesel niteliklerini incelemek ve gerekli fizikokimyasal parametrelerin belirlenmesi için sıklıkla tercih edilmektedir [95, 158]. Empedans çalışmalarının temelinde, incelenmesi hedeflenen bir sisteme dışarıdan sadece alternatif akım (AC) voltajı verilmesine ve frekansın bir fonksiyonu olan AC akım cevabının analiz edilmesi yer almaktadır. Empedans ölçümleri genel olarak frekans yanıt analizörü ve bir potansiyostat'tan yararlanılarak gerçekleştirilmektedir. Ölçümler potansiyeli bilinen, sabit olan bir referans elektrotuna göre alınmaktadır [158]. Elektrokimyasal empedans yöntemi ile yapılan ölçümlerle belirli bir potansiyel aralığında süperkapasitörün empedansını açıklamaktadır [95].

3.5.9 Dönüşümlü Şarj-Deşarj (GCD)

Sabit akımda şarj-deşarj tekniği ile ölçülmekle birlikte süperkapasitörlerin doğru bir akımda karakterizasyonu için sıklıkla kullanılan önemli bir yöntemdir [98, 157]. Elektrokimyasal bir süperkapasitör sistemi veya çalışma elektrotu için belirli bir bekleme süresi olan ya da olmayan sabit akım altında tekrar tekrar şarj-deşarj çevrimleri ile gerçekleştirilmektedir [157]. Bu durum, voltaja karşı zamana ait bir verinin ortaya çıkmasıyla sonuçlanmaktadır. Bu yöntem, elektrot olarak kullanılabilecek malzemelerinin karalılığını, kapasitesini, tersinirliğini ve hız

kapasitesini değerlendirmede kullanılan pratik bir yol olarak karşımıza çıkmaktadır [159]. GCD işleminde ilk olarak süperkapasitör elektrotu olarak kullanılacak malzeme sabit bir akım altında şarj edilir ve sonrasında belirlenen bir voltaj ya da zaman aralığı içerisinde deşarj olur [78].



4

DENEYSEL KISIM

4.1 Kullanılan Cihazlar ve Sarf Malzemeler

Bu tez çalışmasında Borofen sentezi için boron (1-2 mikron) Nanografi firmasından, N,N'-dimetilformamid (DMF) çözücüsü ise Sigma Aldrich firmasından temin edilmiştir. HKUST-1 sentezi için kullanılan 1,3,5-benzentrikarboksilik asit (BTC), bakır(II)nitrat trihidrat $[\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}]$, Etil alkol (EtOH) Sigma Aldrich firmasından satın alınmıştır. Elektrokimyasal analizlerde çalışma elektrotu, karşıt elektrot ve referans elektrot olarak sırasıyla 1 cm^2 aktif yüzey alanına sahip Mersen Istanbul Industrial Products Inc. marka karbon keçe elektrot, platin tel (%99,99 saflıkta) ve Ag/AgCl (3 M KCl içinde) kullanılmıştır. Tüm bu kimyasallar yüksek saflıkta olmakla birlikte hiçbir saflaştırma işlemi uygulanmadan sentezler sırasında kullanılmıştır. Bu çalışma kapsamında maddelerin sentezi ve elektrokimyasal çalışmalar sırasında kullanılan cihazlar Tablo 4.1'de verilirken bu malzemelerin karakterizasyon işlemlerinde kullanılan cihazlar ise Tablo 4.2'de yer almaktadır.

Tablo 4. 1 Deneysel çalışmalarda kullanılan cihazlar

Kullanılan Cihazlar	Markası
Ultrasonik Homojenizatör	Scientz JY92-IIN (650 Watt)
Santrifüj Cihazı	Nüve- NF12000
Ultrasonik Banyo	Bandelin (Model:RK103H)
Manyetik Karıştırıcı	Shimadzu (Model:ATX224R)
Vakumlu Etüv	Heraeus-Thermo (Model: VT 6025)
Etüv	Termal (Model:EPC7420)

Tablo 4. 2 Karakterizasyon işlemlerinde kullanılan cihazlar

Kullanılan Cihazlar	Markası
FT-IR	Thermo Fisher-NICOLET İS10
SEM-EDS	Thermo Scientific Apreo 2 S LoVac
XRD	Malvern PANalytical X'Pert PRO
RAMAN	WITech Alpha 300R
XPS	Specs-Flex XPS
Potantiyostat/Galvanostat	Referance 3000, Gamry Instruments, A.B.D

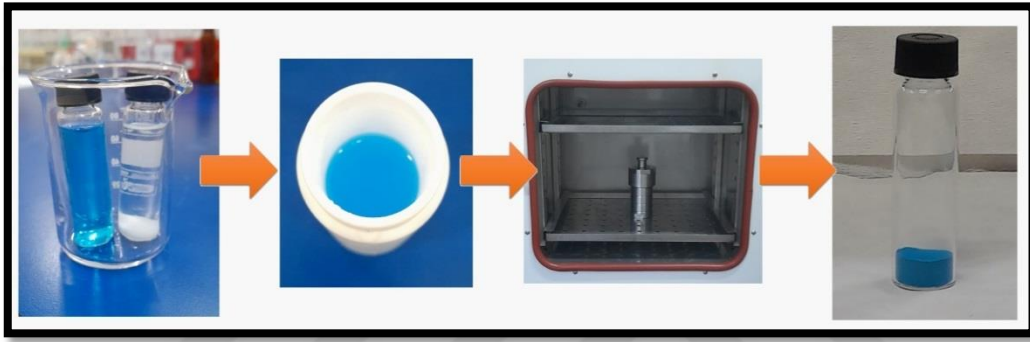
4.2 Borofen Yapısının Sentezi

Borofen literatürde yer alan sonikasyon destekli bir eksfoliyasyon yöntemi temel alınarak sentezlenmiştir [160]. Borofen sentezinde ilk olarak 200 mg bor tozu tartılmış ve 200 mL DMF içerisinde eklenerek homojen olana kadar karıştırılmıştır. Kontrollü inert bir gaz olan azot gazının giriş-çıkışı olan bir sistem içerisindeki 4 saat süresince 200 W'da sonikasyona maruz bırakılmıştır. Bu süreç boyunca ortama kontrollü bir şekilde azot gazı verilmesi ile oksitlenme ve kirliliğin engellenmesi önem arz etmektedir. Havadan kaynaklanabilecek kontaminasyonların engellenmesi ve giderilmesi maksadıyla sonikasyon işlemi azot atmosferi oluşturulmuş glove-box içerisinde gerçekleştirilmiştir. Bu işlem sonunda dispersiyon halindeki karışım 9000 rpm'de 30 dakika boyunca santrifüjleme işlemine tabi tutularak Borofen elde edilmiştir. Toplanan Borofen 45 °C de vakumdaki bir vakumlu etüv içerisinde 24 saat boyunca kurutulmaya bırakılarak Borofen toz olarak elde edilmiştir.

FT-IR (ATR) $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$: 2927 (B-B), 2864 (B-H), 1651 (C=O), 1496 (B-H), 1386 (B-O), 1253 (B-O) ve 1093 (B-O-B). XRD ($2\theta^\circ$): 9.9, 11.36, 17.38, 18.23, 18.94, 20.1, 20.86 ve 23.64. Raman (cm^{-1}): 267, 296, 386, 470, 840, 903, 1064 ve 1151. XPS (eV) : 529.00 (O 1s), 282.00 (C 1s), 398.00 (N 1s), 186.00 (B 1s).

4.3 HKUST-1 Yapısının Sentezi

Bu çalışma kapsamında kullanılan HKUST-1 literatürde yer alan solvotermal bir metot temel alınarak sentezlenmiştir [161]. HKUST-1 sentezinde kullanılan organik bağlayıcı olan 1,3,5-benzentrikarboksilik asit (BTC) 0.508 g olarak tartıldı ve temiz bir vial içerisine konuldu. Daha sonra bu vial içerisine 10 mL etil alkol (EtOH) ilave edildi. HKUST-1 için kullanılan metal kaynağı olan $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 'dan ise 1.018 g tartıldı ve farklı bir vial içerisine aktarıldı. Daha sonra metal kaynağının olduğu bu vial içerisine 10 mL ultra saf su ilave edildi (Şekil 4.1).



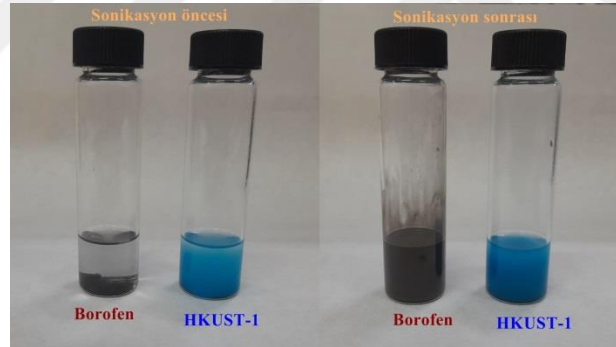
Şekil 4.1 HKUST-1 Sentezi Şeması

Organik bağlayıcı ve metal tuzunun bulunduğu her iki vial ultrasonik banyo içerisinde 20 dakika boyunca her iki bileşik homojen bir şekilde çözünene kadar tutuldu. Çözünme tamamlandıktan sonra her iki karışım 50 mL hacmine sahip teflon bir otoklav içerisine aktarıldı. Sonrasına otoklav çelik bir reaktör içerisine konulup reaktörün ağzı özel anahtarlar kullanılarak sıkıca kapatıldı. Bu işlem sonrasında reaktör önceden ısıtılmış 120 °C'lik bir etüv içerisinde 24 saat boyunca bekletildi. Bu sürenin bitiminde reaktör etüv içerisinden çıkarılarak oda sıcaklığına kadar soğuması için bırakıldı. Soğuyan reaktör içerisinden çıkarılan teflonun ağzı dikkatli bir şekilde açıldı. Teflon içerisindeki karışımın dibindeki çökmüş mavi katı 6500 rpm, 5 dakikalık santrifüjleme işlemleri ile toplandı. Tamamen çöken katı ilk olarak saf su sonrasında ise EtOH ile 6500 rpm, 7 dakikalık santrifüjleme işlemiyle yıkandı. Elde edilen mavi kristaller oda sıcaklığında kurumaya bırakıldı. Diğer reaksiyonlarda ve analizlerde kullanılmadan önce 0 vakum altındaki 60 °C'lik bir vakumlu etüv içerisinde 24 saat boyunca tutularak aktive edilmiştir.

FT-IR(ATR) $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$: 3327 (–OH), 2974 (–CH), 1647,1370 (Asimetrik-Simetrik O-C-O), 1283 (C-O), 728 (Cu-O). XRD ($2\theta^\circ$): 6.73° (200), 9.51° (220), 11.65° (222), 13.45° (400), 17.5° (400), 19.06° (600), 29.37° (751). Elementel analiz: Teorik olarak HKUST-1($\text{C}_{18}\text{H}_6\text{Cu}_3\text{O}_{12}$) için hesaplanan moleküler ağırlığı: 604.872 g/mol Elementel analiz: C: 35.74% H:1%, Deneyisel olarak bulunan: C: 35.33% H:1.03%

4.4 Borofen@HKUST-1 Kompozit Yapısının Sentezi

Borofen@HKUST-1 kompoziti için ilk olarak bu çalışmada HKUST-1 ve Borofen yapıları literatüre göre sentezlenmiş ve karakterize edilmiştir. Bu yapılardan olan Borofen tozundan 150 mg ve HKUST-1'den 50 mg olmak üzere her iki bileşik tartılmış olup her ikisi de farklı vialler içerisine alınmıştır. Daha sonra her iki vial içerisine 8'er mL EtOH ilave edilip ağzıları kapalı olacak bir biçimde 15 dakika boyunca ultrasonik banyo kullanılarak bu bileşikler homojenize edilmiştir (Şekil 4.2).



Şekil 4.2 HKUST-1-EtOH ve Borofen-EtOH karışımlarının hazırlanması

Homojenize edilen Borofen-EtOH karışımı manyetik bir karıştırıcı üzerinde yavaş bir biçimde karıştırılırken içerisine her 5 dakikada 1 mL olacak şekilde ultrasonik banyoda homojenize işlemi devam eden HKUST-1-EtOH karışımı damla damla ilave edilmiştir. Ekleme işleminin bitiminde ortam azot gazı ile inert hale getirilerek 24 saat boyunca karışması sağlanmıştır. Karışma işleminin sonuna gelindiğinde nihai katı ürün 6000 rpm 10 dakika olacak periyotlar ile santrifüj işlemiyle toplanmıştır. Nihai ürün ilk olarak bir gün boyunca oda sıcaklığında bekletilip sonrasında ise 45°C lik bir vakumlu etüv içerisinde vakum altında bir gece boyunca tutularak kurutulmuştur.

FT-IR (ATR) $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$: 3294 (–OH), 2974 (–CH), 2897 (B-H), 1646, 1369 (Asimetrik-Simetrik O-C-O), 1109, 1041 (B-B), 1082 (B-O-B), 728 (Cu-O). XRD ($2\theta^\circ$): 6.7°, 9.4°, 11.6°, 13.35°, 17.3°, 18.9°, 17.4°, 19.1°, 20.1°, 23.6°, 29.3°, 31.8°, 34.6°, 37.8°, 44.0°. Raman (cm^{-1}): 174, 267, 296, 382, 472, 513, 743, 817, 907, 1035, 1068, 1477, 1507. XPS (eV): 932.00 (Cu 2p 3/2), 533.00 (O 1s), 283.00 (C 1s), 399.00 (N 1s), 186.00 (B 1s).

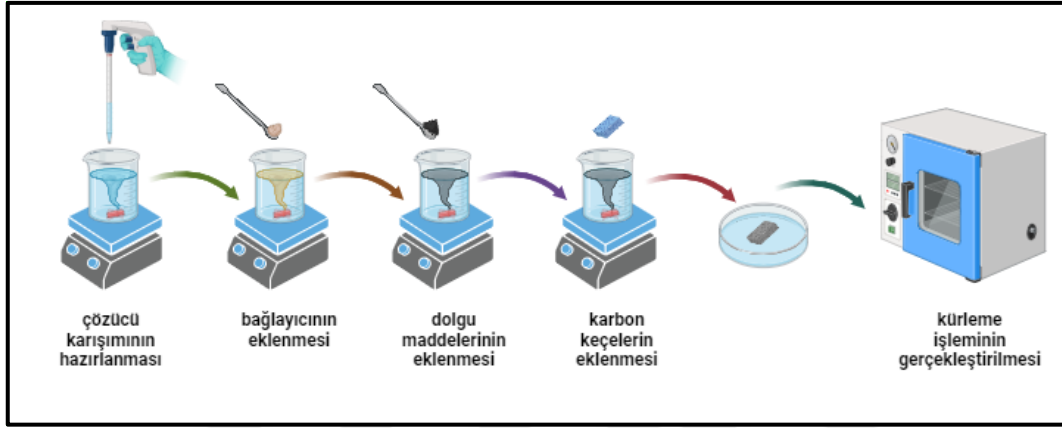
4.5 İletken Mürekkeplerin Hazırlanması

İletken mürekkepler çözücü, bağlayıcı ve iletken dolgu maddesi bileşenlerinin uygun oranlarda bir araya getirilmesi ile elde edilen ve elektrotların modifikasyon süreçlerinde kullanılan malzemelerdir. Bu amaçla, tez çalışması kapsamında hazırlanan iletken mürekkeplerde çözücü olarak etilen glikol:etanol:su karışımı, bağlayıcı olarak karboksimetil selüloz (CMC) ve dolgu maddesi olarak grafit kullanılmış olup ek olarak her biri ayrı ayrı eklenmek üzere; Borofen, HKUST-1 ve Borofen@HKUST-1 malzemeleri kullanılmıştır. İletken mürekkeplerin esnek elektrotlara entegrasyonunun başarılı bir şekilde gerçekleştirilmesi amacıyla etilen glikol (1 mL):etanol (2 mL):su (7 mL) çözücü karışımı belirtilen oranlarda kullanılarak elde edilmiştir. Ardından, bağlayıcı olarak 100 mg CMC bu çözücü ortamına dâhil edilmiş ve homojen bir çözelti elde edilinceye kadar karıştırma işlemine devam edilmiştir. Daha sonra, iletken dolgu malzemesi olarak 900 mg grafit eklenmiş ve 1 saat boyunca oda sıcaklığında karıştırılması sağlanmıştır. Son aşama ise, Borofen, HKUST-1 ve Borofen@HKUST-1 malzemelerin iletken mürekkep formülasyonlarına dâhil edilmesidir. Bu amaçla, her bir malzemedan ayrı ayrı 25'er mg tartılarak grafitli mürekkep karışımına eklenmiştir. Yalnızca grafit dolgu maddesi içeren mürekkep karışımı M1 olarak kodlanmıştır. Bu mürekkep karışımına 25 mg Borofen eklenmesi ile elde edilen iletken mürekkep M2, 25 mg HKUST-1 eklenmesiyle elde edilen iletken mürekkep M3 ve 25 mg Borofen@HKUST-1 eklenmesiyle elde edilen iletken mürekkep M4 olarak kodlanmıştır.

4.6 Esnek Elektrotların Hazırlanması

Üç elektrotlu sistem bileşenlerinden en önemlisi olan çalışma elektrotu için karbon keçe (KK) kullanılmıştır. Elde edilen M1, M2, M3 ve M4 iletken

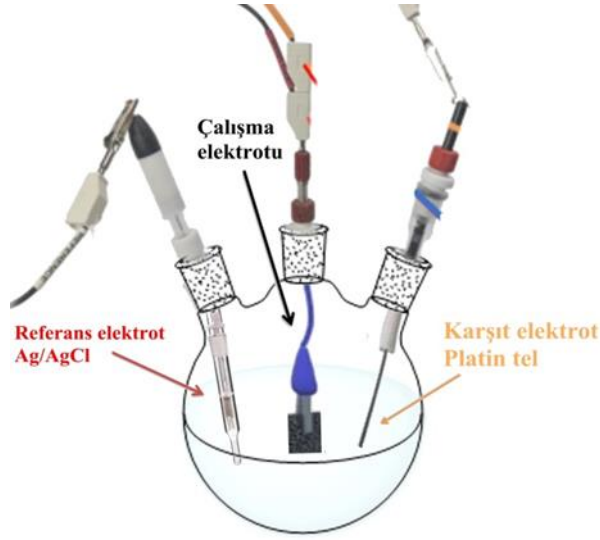
mürekkepleri $1 \times 1 \text{ cm}^2$ boyutlarında KK'lere daldır-kurut yöntemiyle sabitlenmiştir. Bu amaçla, KK'ler 1 saat boyunca iletken mürekkep formülasyonları içerisinde karıştırılmış ve karışımdan çıkarılan iletken mürekkep entegre edilmiş KK'ler, kütleme işlemi için $120 \text{ }^\circ\text{C}$ 'de 1 saat boyunca kurutulmuştur (Şekil 4.3). Bu işlem basamaklarından sonra M1 mürekkebine daldırılan karbon keçe elektrotu (KKE) KKE1, M2 mürekkebine daldırılan karbon keçe elektrotu KKE2, M3 mürekkebine daldırılan karbon keçe elektrotu KKE3 ve M4 mürekkebine daldırılan karbon keçe elektrotu ise KKE4 olarak kodlanmıştır.



Şekil 4.3 İletken mürekkep ve esnek elektrot hazırlama basamakları

4.7 Süperkapasitör Uygulamaları

Geliştirilen esnek elektrotların süperkapasitör özelliklerinin incelenmesi amacıyla dönüşümlü voltametri (CV), elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) ve dönüşümlü şarj-deşarj teknikleri kullanılmıştır. Bu tekniklerin uygulanması sırasında elektrokimyasal üç elektrotlu sistemden yararlanılmıştır (Şekil 4.4). Bu bağlamda, referans elektrot olarak Ag/AgCl, karşıt elektrot olarak platin tel ve çalışma elektrotu olarak iletken mürekkeplerin entegre edildiği karbon keçe elektrotlar kullanılmıştır.



Şekil 4.4 Üç elektrotlu sistemin şematik gösterimi

4.8 Dönüşümlü Voltametri Ölçümleri

KKE1, KKE2, KKE3 ve KKE4 çalışma elektrotları ile 1,0 M sülfürik asit (H_2SO_4) destek elektrolit çözeltisi içerisinde 0,0 V-0,8 V potansiyel çalışma aralığında 50 mV/s tarama hızında dönüşümlü voltamogramlar kaydedilmiştir.

4.9 Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi Ölçümleri

KKE1, KKE2, KKE3 ve KKE4 çalışma elektrotları ile 1,0 M H_2SO_4 destek elektrolit çözeltisi içerisinde 10^5 - 10^{-2} Hz frekans çalışma aralığında 10 mV genliğinde Nyquist diyagramları kaydedilmiştir. Eşdeğer devre modeli kullanılarak fit edilen eğrilerden; çözelti direnci (R_s), yük transfer direnci (R_{ct}), çift tabaka kapasitans (C_{dl}) ve sabit faz elemanı (CPE) verileri elde edilmiştir.

4.10 Dönüşümlü Şarj-Deşarj Testleri

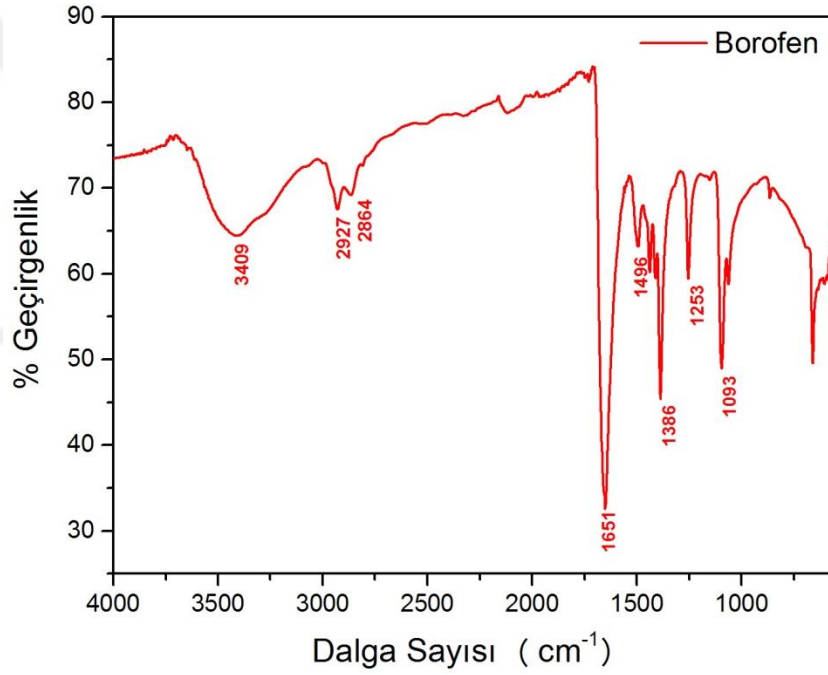
KKE1, KKE2, KKE3 ve KKE4 çalışma elektrotları ile 1,0 M H_2SO_4 destek elektrolit çözeltisi içerisinde dönüşümlü voltametri ölçümlerinde de uygulanmış olan 0,0 V-0,8 V potansiyel çalışma aralığında 3 mA şarj-deşarj akımında 500 döngülük dönüşümlü şarj-deşarj performans testleri gerçekleştirilerek kapasitans eğrileri kaydedilmiştir.

5.1 Borofen Yapısının Karakterizasyonu

Bu tez kapsamında sentezlenen Borofen malzemesinin yapısı FT-IR, XRD, SEM-EDS, XPS ve Raman spektroskopisi yöntemleri kullanılarak aydınlatıldı.

5.1.1 FT-IR Analizi

Tez kapsamında literatüre göre sentezlenmiş olan Borofen bileşiğine ait FT-IR spektrumu Şekil 5.1’de yer almaktadır.

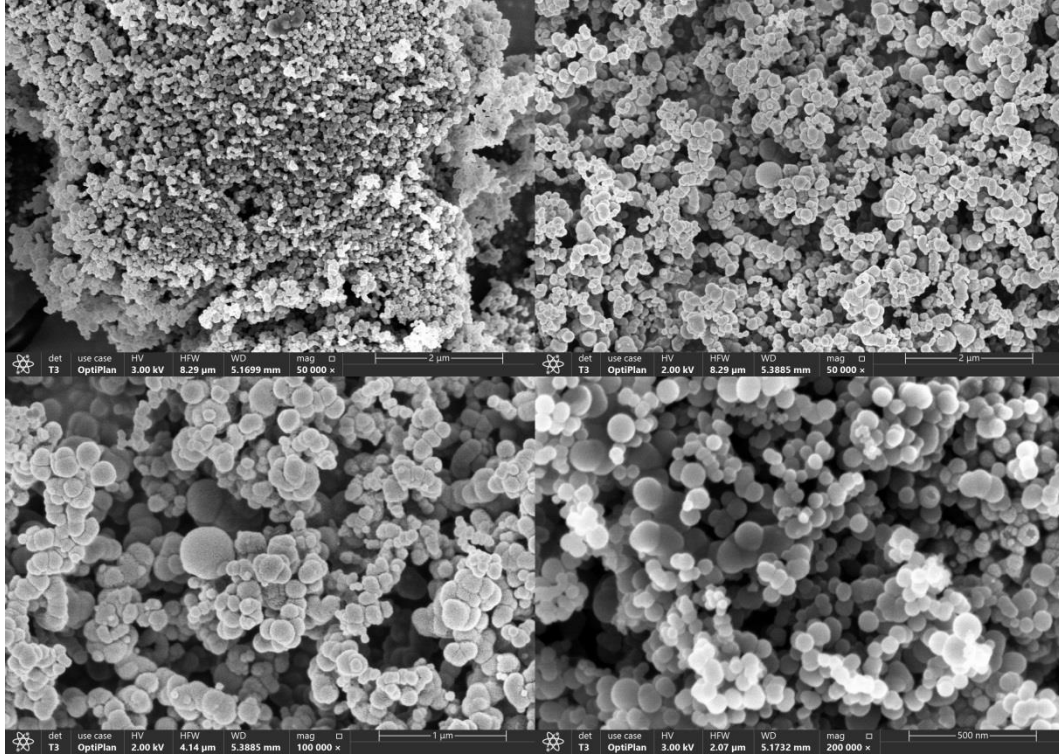


Şekil 5.1 Borofen’in FT-IR Spektrumu

Şekil 5.1’de verilen FT-IR spektrumuna göre 2927 cm^{-1} (B-B), 2864 cm^{-1} (B-H), 1651 cm^{-1} (C=O), 1496 cm^{-1} (B-H), 1386 cm^{-1} (B-O), 1253 cm^{-1} (B-O) ve 1093 cm^{-1} (B–O–B titreşimleri) olarak gelen pikler literatürde yer alan Borofen yapısına ait FT-IR spektrumları ile benzer olduğu gözlemlenmiştir [160].

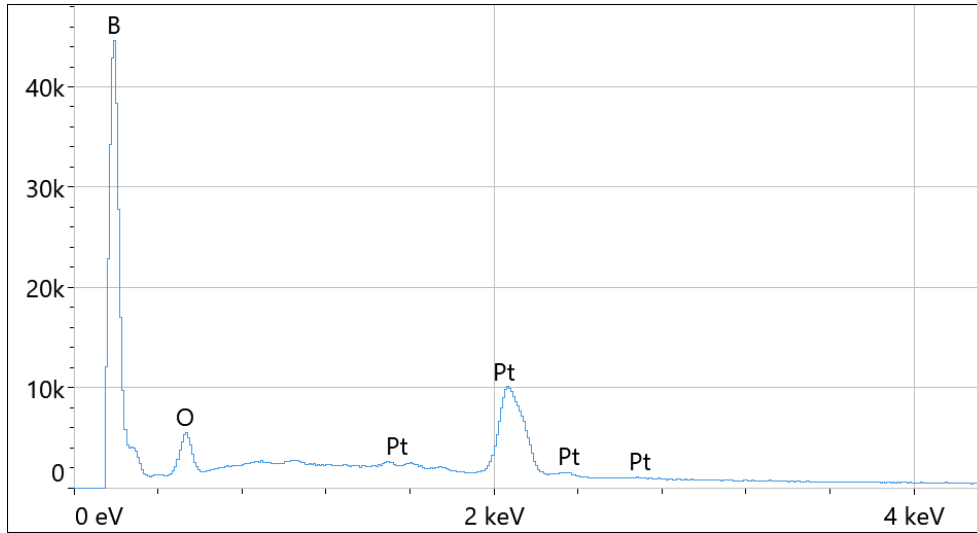
5.1.2 SEM-EDS Analizi

Şekil 5.2’de yer alan FE-SEM görüntüsüne bakıldığında iki boyutlu bir malzeme olan Borofen’e ait tabakaların oluştuğu görülmektedir. Bu tabaka yapıları literatürde yer alan önceki Borofen sentezlerinde elde edilen Borofen bileşikleriyle benzer bir morfolojiye sahip olduğu görülmektedir [162, 163].



Şekil 5.2 Borofen’in FE-SEM görüntüleri

Şekil 5.3’te verilen EDS spektumunda yer alan verilerine bakıldığında sentezlenen Borofen’in element olarak bor ve oksijen atomu içerdiği gözlemlenmiştir. EDS verilerinde yer alan diğer platin piklerinin analizin sırasında yapılan platin kaplamasından kaynaklı olduğu bilinmektedir. EDS analizi sonucunda elde edilen atomik oranlar % 87.3 B ve %8 O olarak bulunurken ağırlık olarak % 47.4 B ve % 6.4 O olarak gözlemlenmiştir (Tablo 5.1). Elde edilen bu değerler yapıyı destekler niteliktedir.



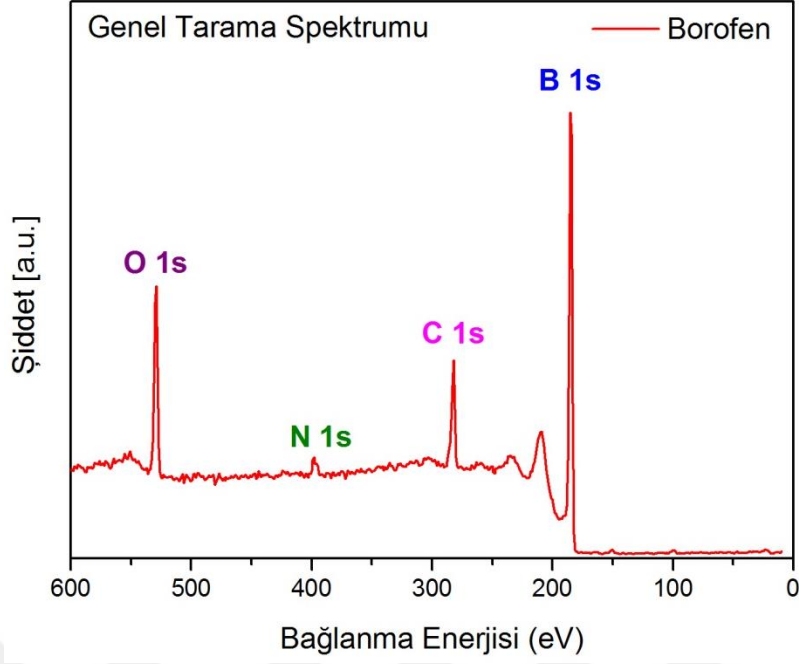
Şekil 5.3 Borofen yapısının EDS Spektrumu

Tablo 5. 1 Borofen yapısının EDS sonuçları

Element	Atomik (%)	Atomik (%) Hata	Ağırlık (%)	Ağırlık (%) Hata
B	87.3	0.8	47.4	0.4
O	8.0	0.2	6.4	0.1

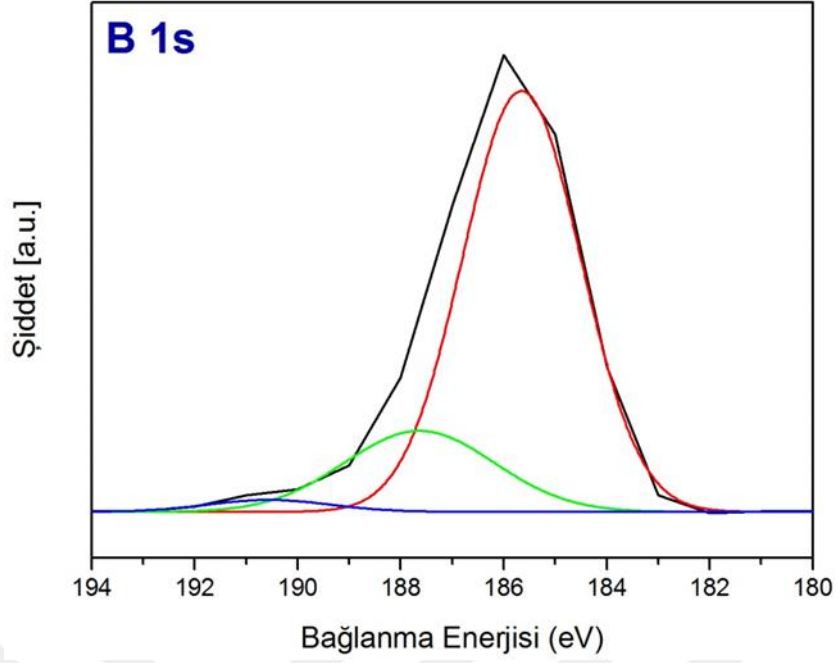
5.1.3 XPS Analizi

Tez kapsamında sentezlenen Borofen yapısına ait genel tarama XPS spektrumu Şekil 5.4'te verilmiştir. Bu spektrum incelendiğinde O miktarına karşılık gelen pik yoğunluğunun, B kütesine kıyasla daha düşük olması B'nin kimyasal durumunun değiştiğini ve düşük bir oranla Borofen'in havaya maruziyeti sonucunda çok düşük bir oranda yüzeyde oksitlenme olduğu düşünülmektedir [41]. Ayrıca XPS spektrumunda O, C ve N ait piklerin olması havadaki safsızlıklardan ya da sentez sırasında kullanılan DMF çözücüsünün artığından kaynaklandığı düşünülmektedir [164].



Şekil 5.4 Borofen'in XPS Spektrumu

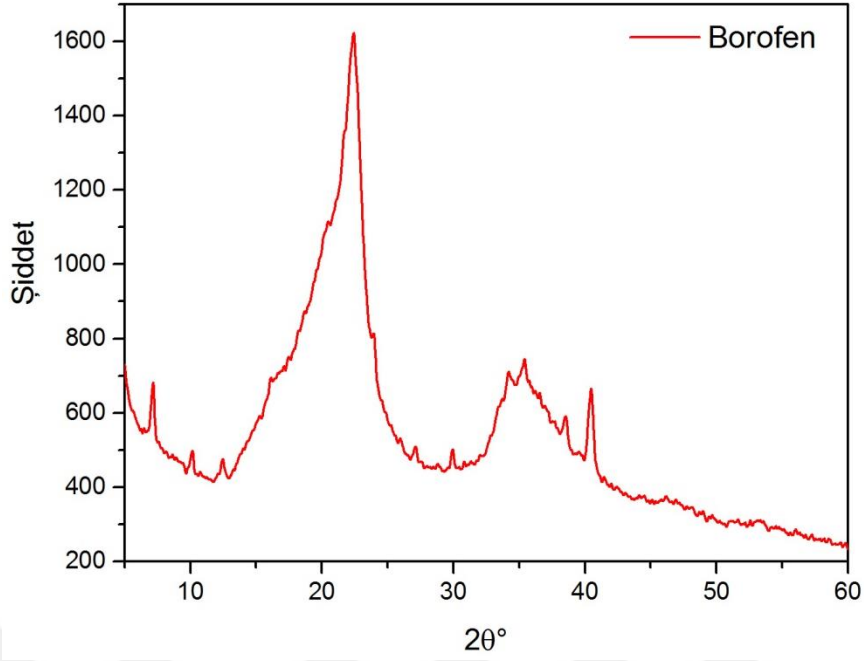
Şekil 5.5'te verilen B 1s'e ait yüksek çözünürlüklü spektrumu 186.12, 188.1 ve 191.6 eV merkezlenen üç pikten oluşmaktadır. Bu sonuçlara bakıldığında literatür ile benzer olarak B'nin üç tür bağ oluşturduğu görülmektedir [164]. B-B bağlarına ait 186.12 eV'deki merkezlenen ve 188.1 eV'de merkezlenen B-O bağına denk gelen bu pikler Borofen yapısındaki bağlar ile uyumlu olduğu gözlemlenmiştir. Ayrıca 191.6 eV'de gelen merkezli pik pul pul dökülen Borofen için B_2O_3 oluşumuyla birlikte keskinleşir [41], bu durum Borofen'in B kütlesiyle kıyaslandığında çok düşük bir oranda yapısında oksitlenme meydana geldiği yorumu yapılabilir.



Şekil 5.5 Borofen'in yüksek çözünürlüklü B 1s XPS Spektrumu

5.1.4 XRD Analizi

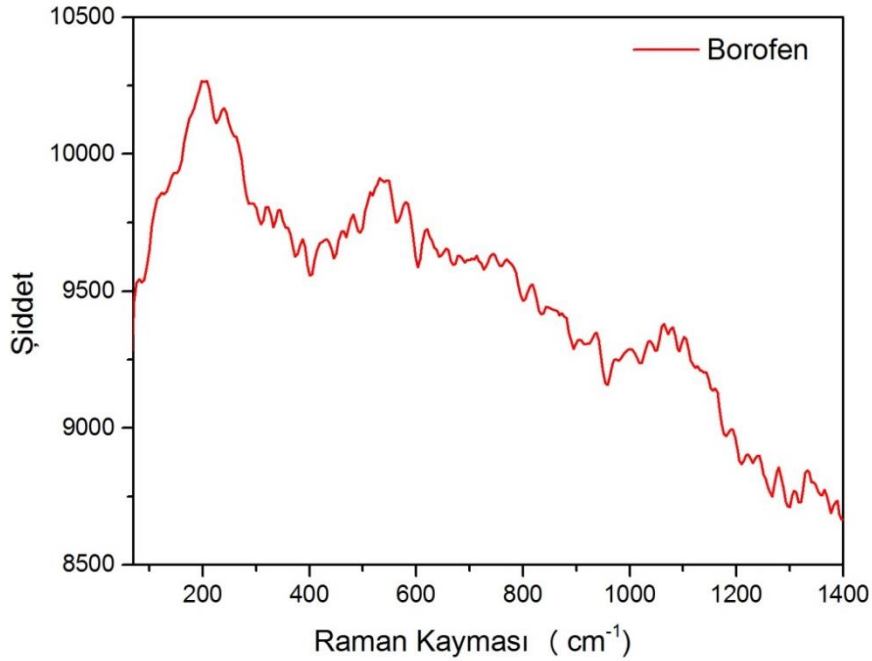
Sentezlenen Borofen'in kristal yapısı X-ışını kırınımı yöntemi kullanılarak karakterize edilmiştir. Şekil 5.6'da verilen XRD deseni sentezlenen Borofen bileşiğine aittir. Bu spektrumda $2\theta^\circ$: 9.9, 11.36, 17.38, 18.23, 18.94, 20.1, 20.86 ve 23.64'deki kırınım pikleri sırasıyla β eşkenar dörtgen yapının katkıda bulunduğu (101), (003), (104), (021), (113), (202), (015) ve (024) düzlemlerine karşılık gelmekle birlikte elde edilen Borofen yapısının literatürle uyumlu olduğu gözlemlenmiştir [165-167].



Şekil 5.6 Borofen'in XRD Spektrumu

5.1.5 Raman Analizi

Tez kapsamında sentezlenen Borofen yapısının karakterize edilebilmesi için Raman spektroskopisi yöntemi kullanılmıştır. Bu yöntem bir malzemedeki kimyasal ve atomik bağların aydınlatılmasında kullanılan etkin bir yöntemdir. Sentezlenen Borofen bileşiğine ait Raman spektrumu Şekil 5.7'de verilmiştir.



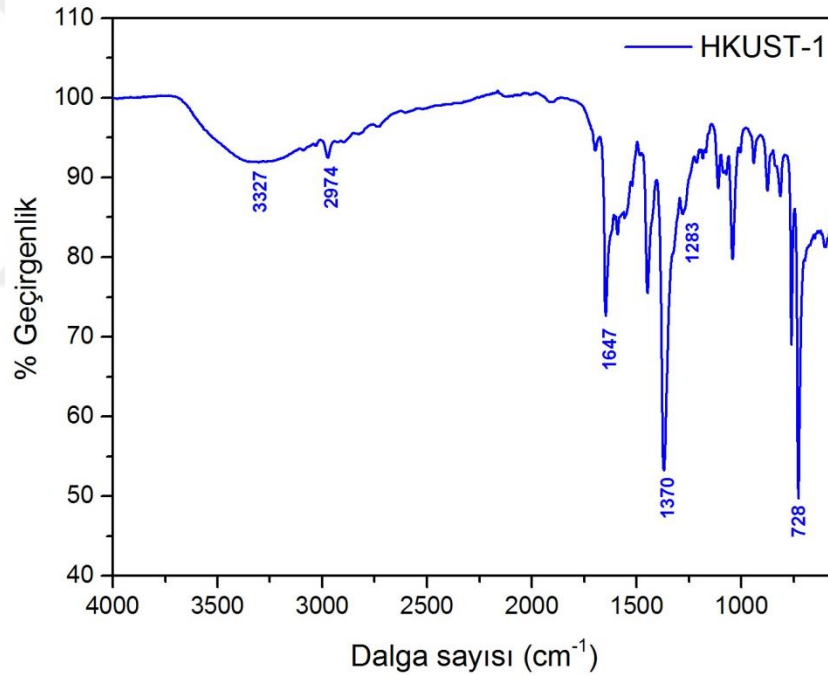
Şekil 5.7 Borofen'in Raman Spektrumu

Bu raman spektrumuna bakıldığında Borofen'e ait pikler 267 cm^{-1} , 296 cm^{-1} , 386 cm^{-1} , 470 cm^{-1} , 840 cm^{-1} , 903 cm^{-1} , 1064 cm^{-1} ve 1151 cm^{-1} gelmiştir. Bu piklerin literatürde yer alan Borofen yapılarına ait Raman analizlerinin sonuçları ile benzer olduğu görülmüştür [168]. İlâveten bu spektrumda yer alan 1064 cm^{-1} 'de gelen Borofen'e özgü pik Borofen'in eksfoliyasyon işleminden sonra yapısının korunduğunu göstermektedir [164].

5.2 HKUST-1 Karakterizasyonu

Bu tez kapsamında sentezlenen HKUST-1 yapısı FT-IR, XRD, SEM-EDS yöntemleri kullanılarak karakterize edilmiştir.

5.2.1 FT-IR Analizi



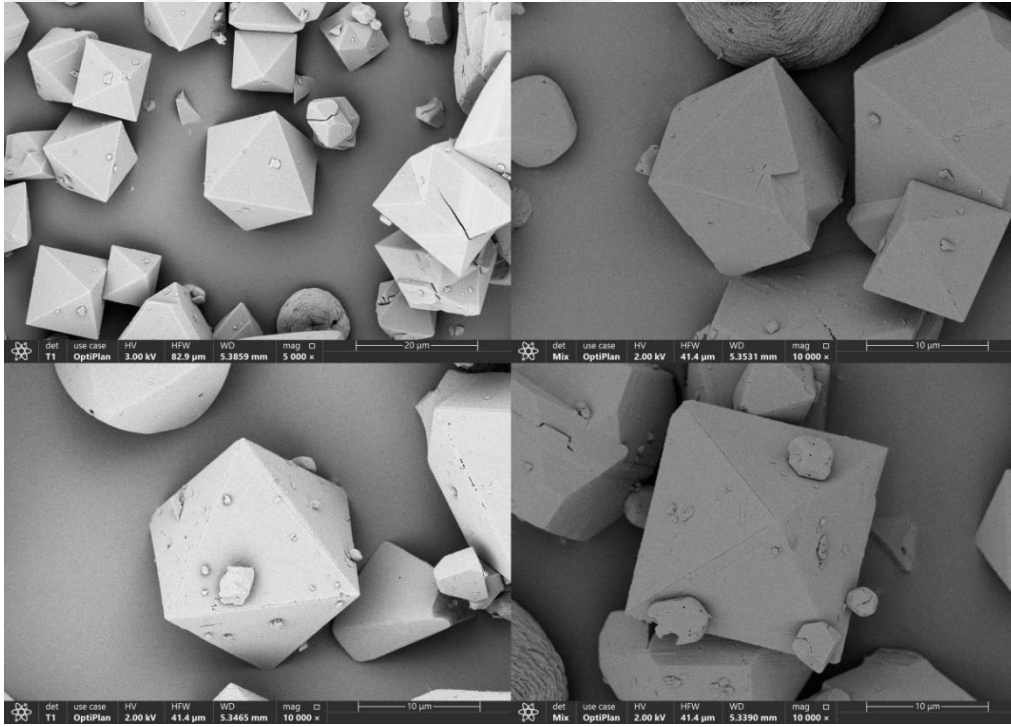
Şekil 5.8 HKUST-1'in FT-IR Spektrumu

Şekil 5.8'de verilen HKUST-1 yapısına ait FT-IR spektrumunda 3327 cm^{-1} 'de gelen yayvan pik -OH grubuna ait pik kafes yapısındaki suyun varlığından kaynaklandığı düşünülmektedir. 2974 cm^{-1} de gelen küçük bant trimesik asit yapısındaki -CH bağlarından kaynaklanmasının yanı sıra 1647 cm^{-1} ve 1370 cm^{-1} gelen keskin absorpsiyon bantları sırasıyla karboksilat anyonunun asimetrik ve simetrik O-C-O bağlarını göstermektedir. Bunun dışında 1283 cm^{-1} 'de gelen keskin pik yapıdaki C-O titreşimleri gösterirken 728 cm^{-1} gelen keskin

absorpsiyon pikinin ise HKUST-1 yapısındaki Cu-O titreşimlerinden kaynaklandığı yorumu yapılmaktadır. Sentezlenen HKUST-1'in FT-IR spektrumuna bakıldığında literatürde yer alan FT-IR spektrumları ile benzer olduğu görülmüştür [169].

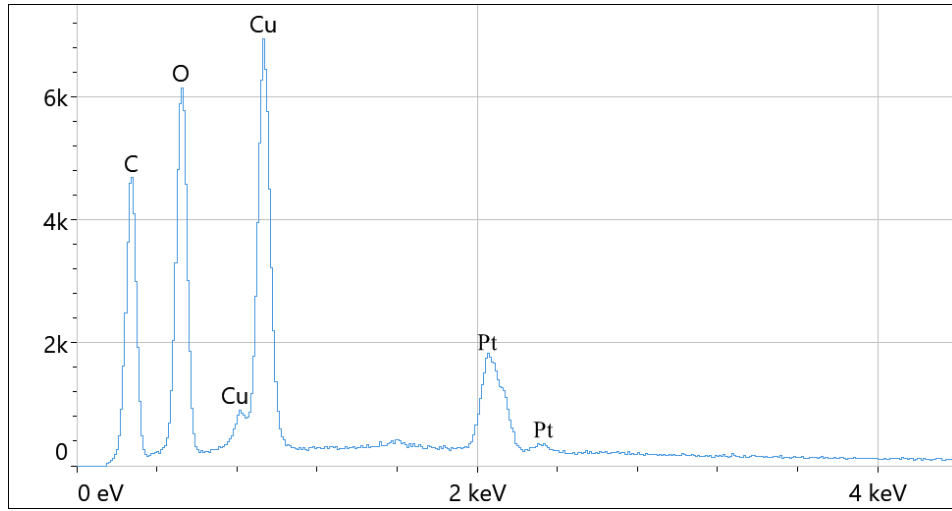
5.2.2 SEM-EDS Analizi

Tez kapsamında sentezlenen HKUST-1 bileşiğine ait olan FE-SEM görüntüsü Şekil 5.9'de yer almaktadır. Bu FE-SEM görüntüsüne bakıldığında HKUST-1 yapısının karakteristik oktahedral (piramidal) şekil morfolojisine sahip olan kristal yapılar yapılan FE-SEM analizi ile gözlemlenmiştir. Sentezlenen HKUST-1 yapısına ait FE-SEM görüntüleri literatürle benzer olduğu bulunmuştur [89, 170].



Şekil 5.9 HKUST-1'in FE-SEM görüntüsü

Sentezlenen HKUST-1'in EDS spektrumu (Şekil 5.10) incelendiğinde, HKUST-1 yapısının Cu, C ve O elementleri içerdiği bulunmuştur. EDS spektrumunda yer alan platin elementine ait pikin, analiz sırasında yapılan platin kaplamadan kaynaklı olduğu bilinmektedir.



Şekil 5.10 HKUST-1'in EDS Spektrumu

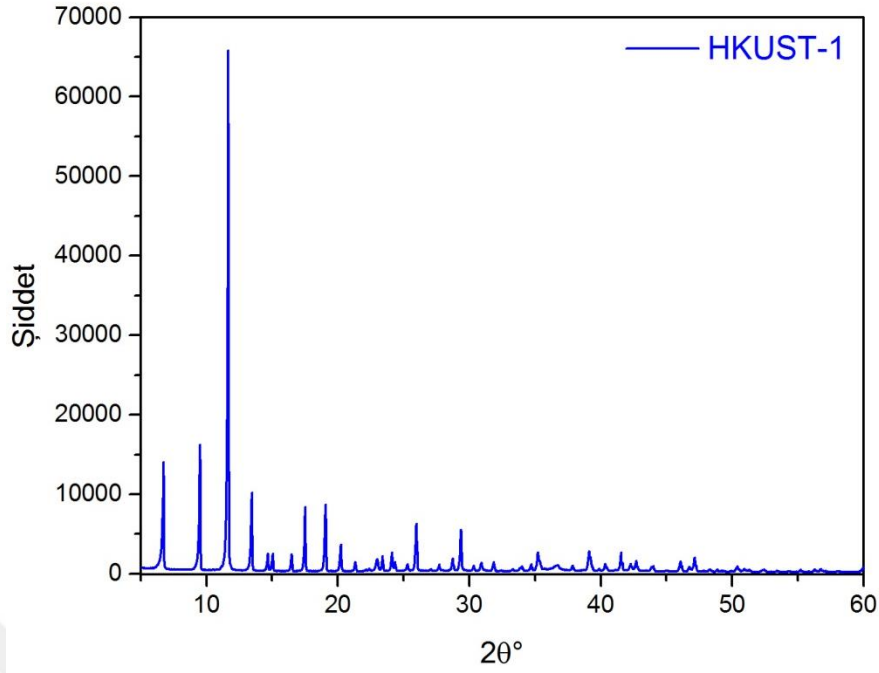
HKUST-1 yapısına ait EDS analizi sonucunda elde edilen atomik oranlar % 36.5 C, % 43.0 O ve % 20.5 Cu olarak bulunurken ağırlık olarak %18 C, % 28.3 O ve % 53.6 Cu olarak gözlemlenmiştir (Tablo 5.2).

Tablo 5. 2 HKUST-1'in EDS Sonuçları

Element	Atomik (%)	Atomik (%) Hata	Ağırlık (%)	Ağırlık (%) Hata
C	36.5	0.3	18.0	0.1
O	43.0	0.3	28.3	0.2
Cu	20.5	0.1	53.6	0.3

5.2.3 XRD Analizi

Tez kapsamında literatüre göre sentezlenen HKUST-1 yapısına ait XRD deseni Şekil 5.11'de verilmiştir. Bu XRD deseni incelendiğinde 2θ : 6.73° (200), 9.51° (220), 11.65° (222), 13.45° (400), 17.5° (400), 19.06° (600), 29.37° (751)'de gelen kırınım pikleri literatürde daha önce sentezlenmiş HKUST-1 yapılarına ait XRD kırınım zirvelerine benzer olduğu anlaşılmıştır [89, 171].



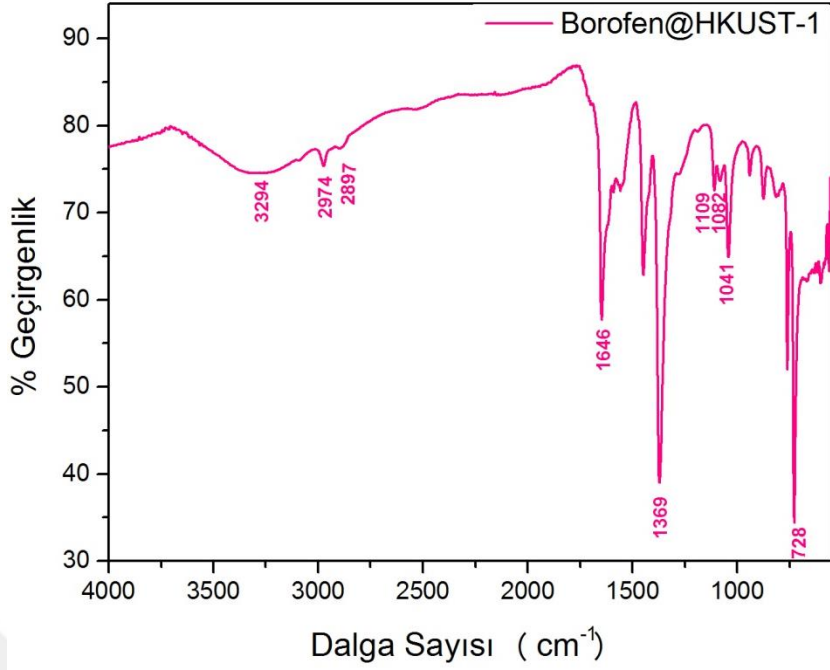
Şekil 5.11 HKUST-1'in XRD Spektrumu

5.3 Borofen@HKUST-1 Karakterizasyonu

Bu tez kapsamında sentezlenen metal organik kafes yapılarından olan HKUST-1 ve iki boyutlu bir malzeme olan Borofen kullanılarak elde edilen Borofen@HKUST-1 kompozitinin yapısı FT-IR, XRD, SEM-EDS, Raman ve XPS spektroskopik yöntemleri kullanılarak aydınlatıldı.

5.3.1 FT-IR Analizi

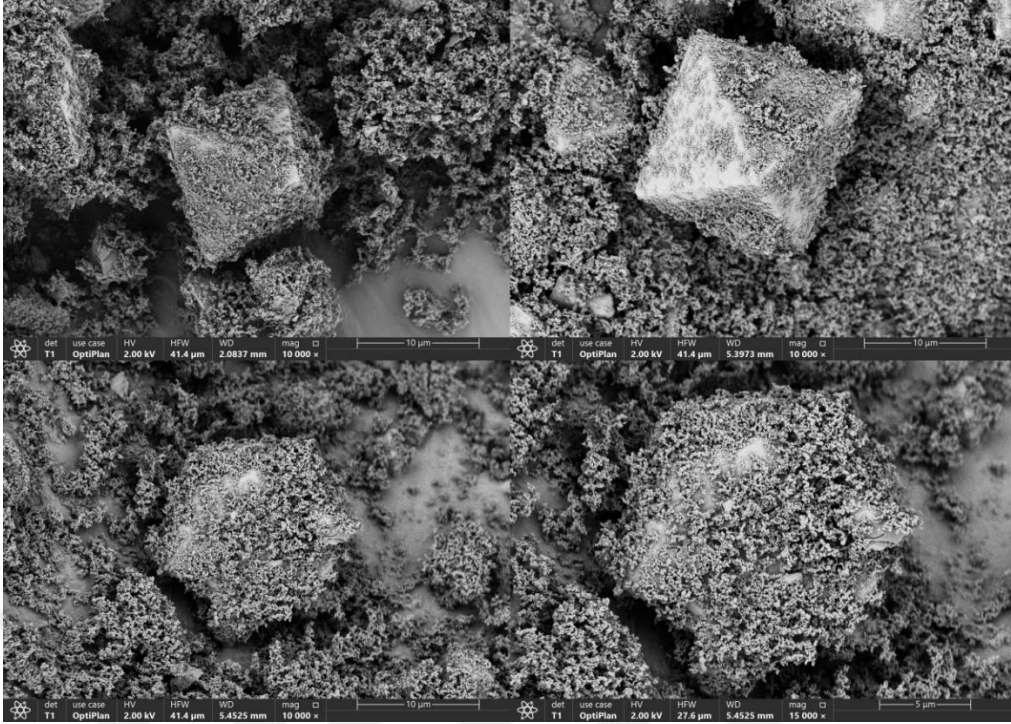
Şekil 5.12'de yer alan Borofen@HKUST-1 kompozitine ait FT-IR spektrumuna bakıldığında 3294 cm^{-1} gelen yayvan pikin Borofen@HKUST-1 kompozitinin yüzeyine absorplanan olan su molekülüne ait -OH titreşimlerinden kaynaklandığı düşünülmektedir. 2974 cm^{-1} gelen keskin pik kompozit içerisindeki HKUST-1 yapısındaki -CH titreşimlerinden kaynaklanırken 2897 cm^{-1} 'de gelen pik ise Borofen'in B-H titreşimlerini göstermektedir. HKUST-1 yapısındaki asimetrik-simetrik O-C-O bağları sırasıyla 1646 cm^{-1} ve 1369 cm^{-1} 'de bulunurken Borofen'e ait B-B bağları ise 1109 cm^{-1} ve 1041 cm^{-1} 'de gelen keskin pikler olarak tanımlanmıştır. İlaveten Borofen bileşiğine ait B-O-B titreşimleri 1082 cm^{-1} 'de bulunurken 728 cm^{-1} 'de gelen pik HKUST-1 yapısındaki Cu-O titreşimlerinden kaynaklandığı sonucuna varılmıştır.



Şekil 5.12 Borofen@HKUST-1 kompozitinin FT-IR Spektrumu

5.3.2 SEM-EDS Analizi

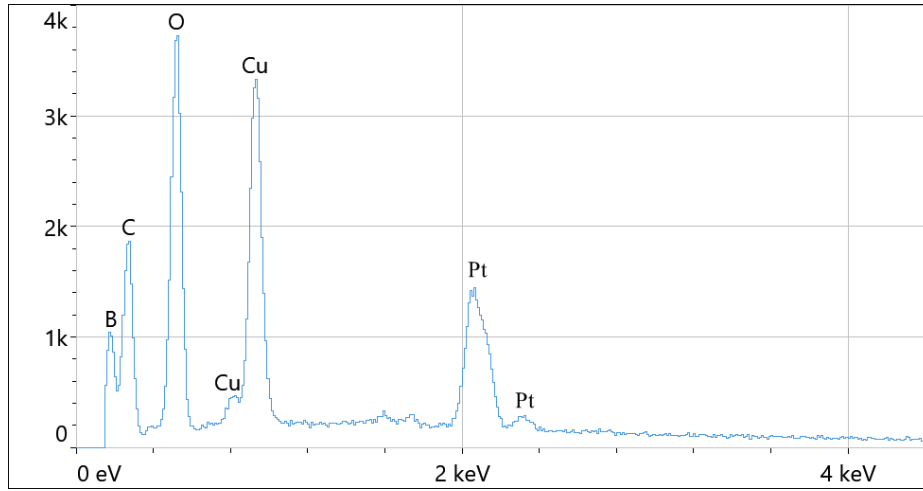
Borofen@HKUST-1 kompozit yapısının yüzey morfolojisi FE-SEM analiz ile belirlenmiştir. Şekil 5.13'te verilen Borofen@HKUST-1 kompozitinin FE-SEM görüntüsünde yer alan piramidal (oktahedral) morfolojiye sahip yapı HKUST-1'dir (Şekil 5.9). Bu piramidal yapılar üzerinde yer alan nano boyuttaki ince tabaka yapıları ise Borofen yapısına aittir (Şekil 5.2). Bu görüntüye bakıldığında Borofen ve HKUST-1 yapılarının, kimyasal ve morfolojik olarak herhangi bir bozunmaya uğramadıkları ve yapılarını korudukları görülmektedir.



Şekil 5.13 Borofen@HKUST-1 kompozitinin FE-SEM görüntüleri

EDS analizi ile Borofen@HKUST-1 kompozitine ait elementel analizi Şekil 5.14'te verilen EDS spektrumunda yer almaktadır. Bu EDS spektrumunda yer alan elementel bileşenlere bakıldığında C, Cu ve O elementleri HKUST-1'den kaynaklı olup Borofen tabakalarına ait olan B atomunun elementel yüzdesi ise ötekilere oranla daha yüksek gelmiştir.

İlaveten, Şekil 5.14'te yer alan EDS spektrumunda Pt elementlerine ait pikler görülmüştür. Bu durum, Pt için; EDS analizi sırasında kullanılan platin kaplamadan kaynaklı olduğu bilinmektedir.



Şekil 5.14 Borofen@HKUST-1 kompozitinin EDS Spektrumu

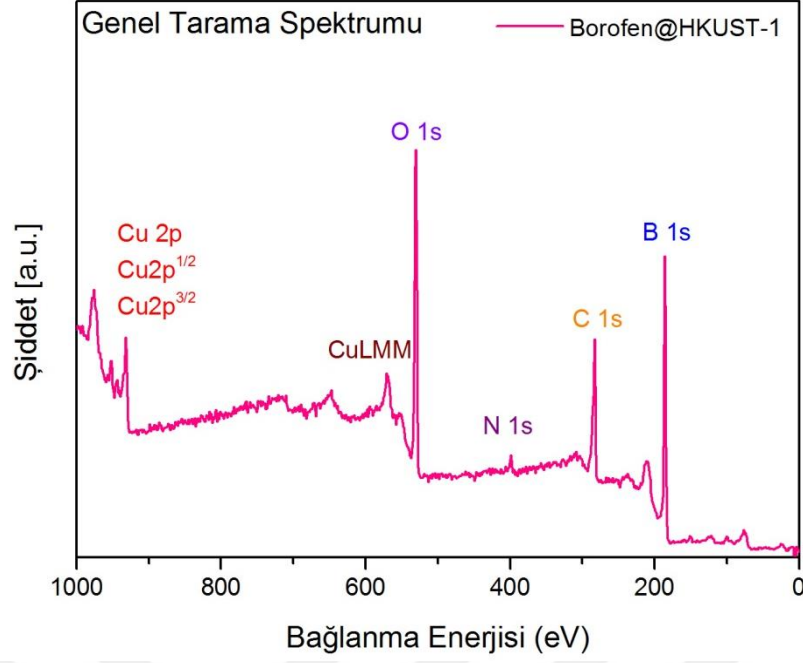
Borofen@HKUST-1 yapısına ait EDS analizi sonucunda elde edilen değerler Tablo 5.3'te verilmiştir. Bu değerlere bakıldığında Borofen@HKUST-1 kompozitinin atomik olarak % 66.3 B, % 4.7 C, % 14.5 O ve % 4.9 Cu olarak bulunurken ağırlık olarak %35.7 B, % 2.8 C, % 11.6 O ve % 15.4 Cu olarak gözlemlenmiştir.

Tablo 5. 3 Borofen@HKUST-1 kompozitinin EDS Sonuçları

Element	Atomik (%)	Atomik (%) Hata	Ağırlık (%)	Ağırlık (%) Hata
B	66.3	0.6	35.7	0.3
C	4.7	0.3	2.8	0.2
Cu	4.9	0.0	15.4	0.2
O	14.5	0.2	11.6	0.2

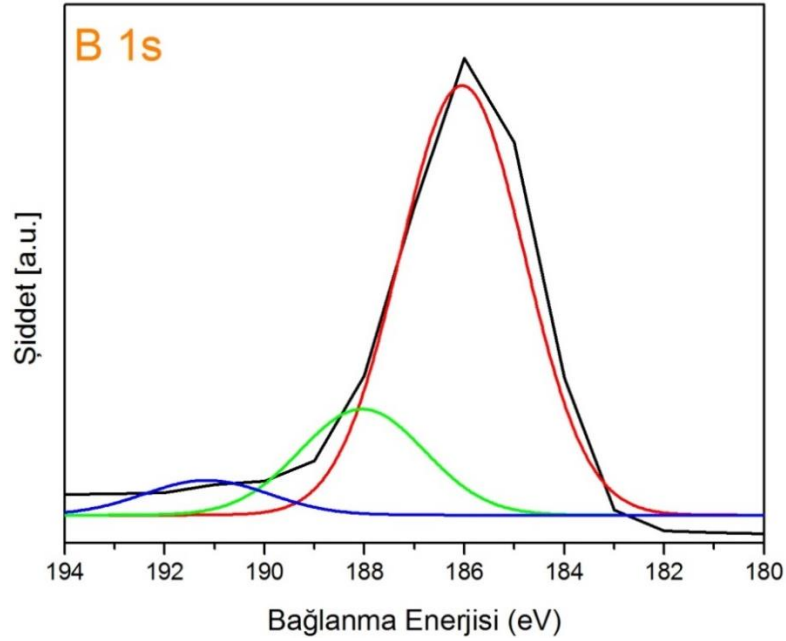
5.3.3 XPS Analizi

Borofen@HKUST-1 kompozit yapısına ait olan XPS genel spektrum analizi grafiği Şekil 5.15'te verilmiştir. Bu XPS spektrumuna bakıldığında B, C, N, O ve Cu bağlanmalarına ait pikler 932.00 (Cu 2p_{3/2}), 533.00 (O 1s), 283.00 (C 1s), 399.00 (N 1s), 186.00 (B 1s) değerlerinde gelmiştir.



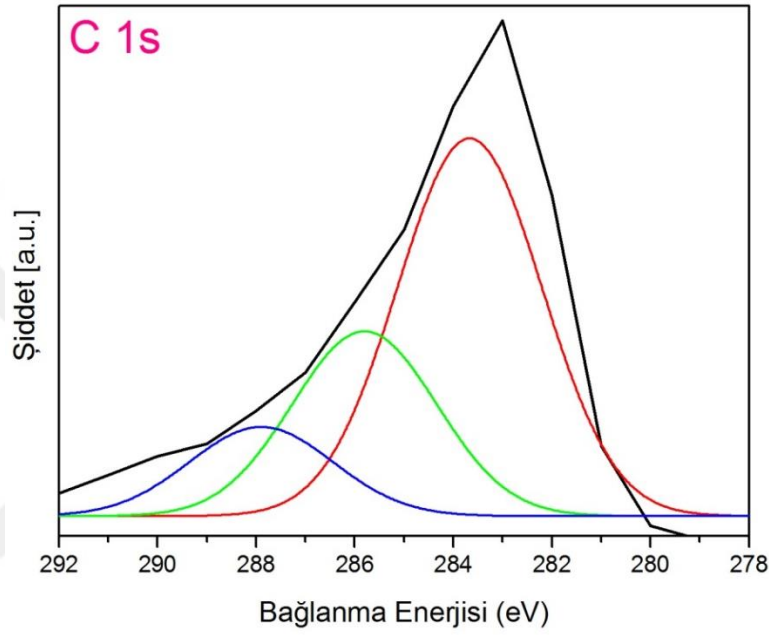
Şekil 5.15 Borofen@HKUST-1 kompozitinin XPS Spektrumu

Borofen@HKUST-1 kompozit yapısındaki B 1s yüksek çözünürlüklü spektrumu Şekil 5.16’da verilmiş olup B1s bağlanma enerjilerine ait 186.12, 188.1 ve 191.6 eV merkezlenen üç pikten oluşmaktadır. Bu pikler Borofen yapısına ait olduğu ve Şekil 5.5’teki bağlanmalar ile benzer olduğu sonucuna varılmıştır.



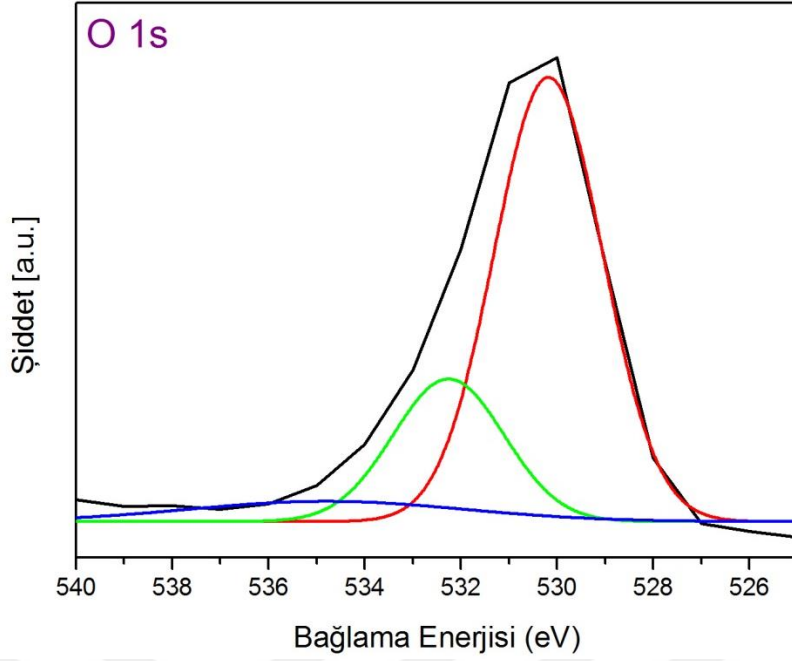
Şekil 5.16 Borofen@HKUST-1 yüksek çözünürlüklü B 1s XPS Spektrumu

Borofen@HKUST-1 kompozit yapısında yer alan HKUST-1'den kaynaklı C bağlanmalarına ait C 1s yüksek çözünürlüklü spektrumu Şekil 5.17'de verilmiştir. C 1s bağlanma enerjilerine ait yaklaşık 283.68, 285.9 ve 287.95 eV merkezlenen üç pikten oluşmaktadır. Bu pikler sırasıyla 283.68 eV (C=C), 285.9 eV(C-C), 287.95eV (O-C=O) bağlanmalarına ait olup HKUST-1 yapısındaki trimesik asit'e ait olan karbon bağlanmalarıdır. Bulunan bu bağlanma değerleri literatür ile benzerlik göstermektedir [172, 173].



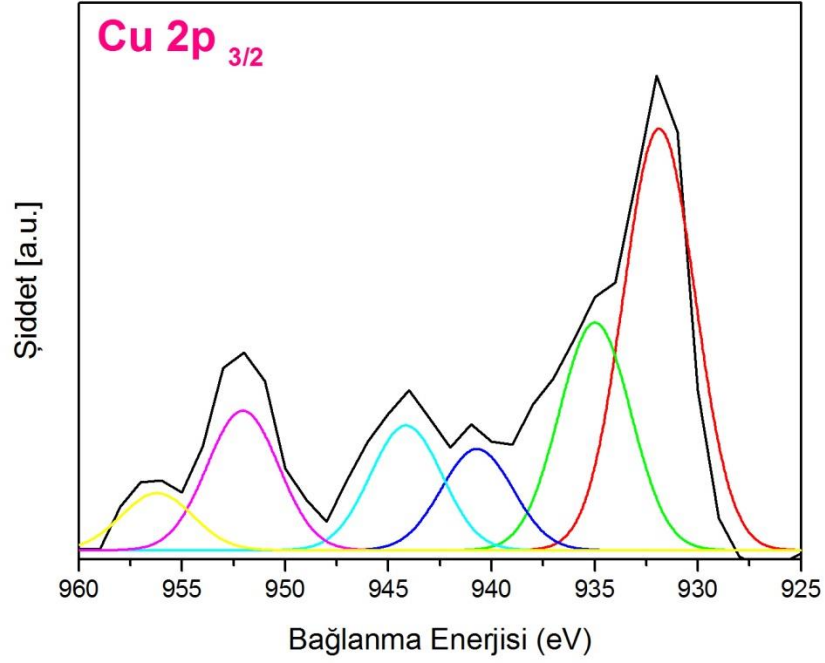
Şekil 5.17 Borofen@HKUST-1 yüksek çözünürlüklü C 1s XPS Spektrumu

Borofen@HKUST-1 kompozit yapısındaki O 1s yüksek çözünürlüklü spektrumu Şekil 5.18'de verilmiştir. Bu spektruma bakıldığında merkezlenen üç pik görülmektedir. Bu piklere ait yaklaşık değerler 530.6, 532.4, 536.0 eV gelmiştir. Bu pikler yapıdaki, çarklı ikincil yapı birimlerindeki C-O-Cu (530.6 eV), trimesik asit'in O-C=O (532,6 eV) ve O-H (536.0 eV) olmak üzere üç farklı oksijene ait olmakla birlikte literatür ile uyumludur [173, 174].



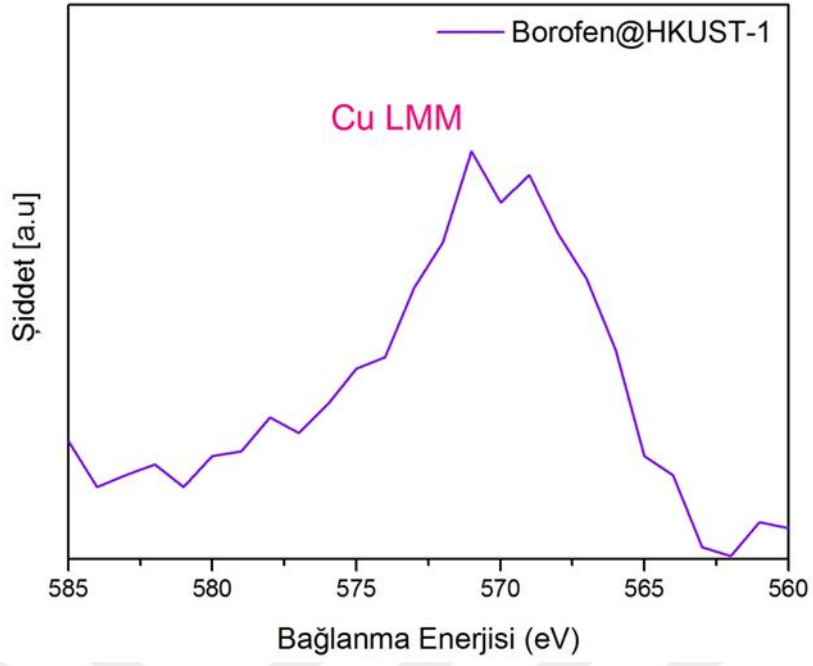
Şekil 5.18 Borofen@HKUST-1 yüksek çözünürlüklü O 1s XPS Spektrumu

Borofen@HKUST-1 kompozit yapısındaki HKUST-1 yapısının içermiş olduğu Cu metalinin bağlanmalarına ait Cu 2p yüksek çözünürlüklü spektrumu Şekil 5.19’da verilmiştir. Bu spektruma bakıldığında Cu^{2+} ve Cu^+ 'un birlikte varlığını gösteren birkaç pik mevcuttur. Cu^{2+} 'nin $\text{Cu}2p_{3/2}$ ve $\text{Cu} 2p_{1/2}$ pikleri sırasıyla 935 ve 956 eV’de gelmiş olmakla birlikte 944 eV’ta bir çalkalanma uydusu veririrken Cu^+ pikleri ise 931.8 ve 952.1 eV’de gelmiş olup yaklaşık 940.8 eV bir çalkalanma uydusu vermiştir [173, 175].



Şekil 5.19 Borofen@HKUST-1 yüksek çözünürlüklü Cu 2p_{3/2} XPS Spektrumu

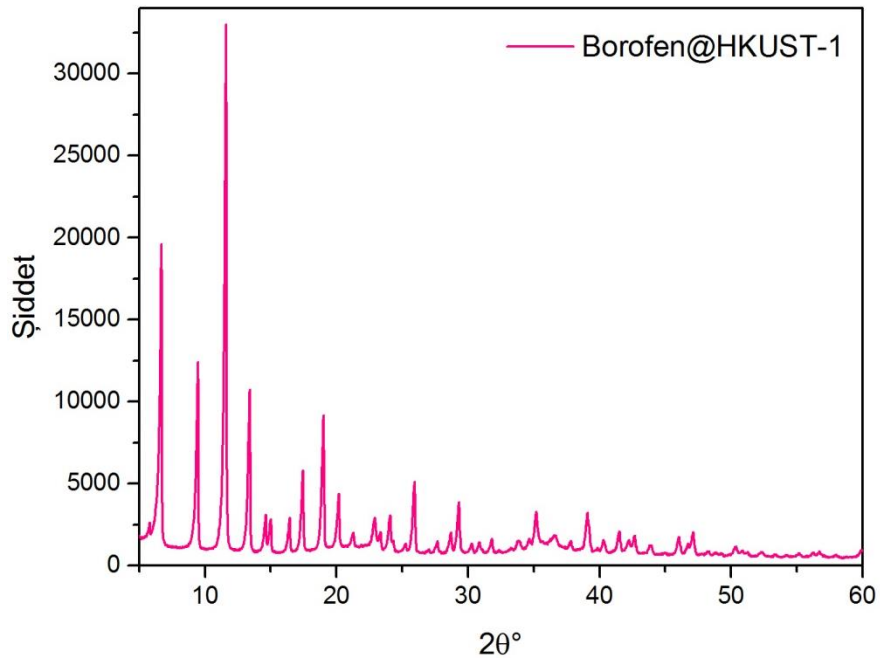
Bakırın değerlik durumun detaylı olarak incelemek amacıyla Cu⁺ ile Cu⁰ arasında bir ayrım yapmak için CuLMM spektrumuna bakılmıştır. Şekil 5.20’de verilen Borofen@HKUST-1 kompozitine ait 571.5’te gelen CuLMM Auger pikleri Cu⁺ iyonlarının varlığını göstermektedir [173]. Bu spektrumdaki Cu için bağlanma spektrumları literatürle uyumlu olup ortamda Cu⁰ olmadığı yorumu yapılmaktadır [173].



Şekil 5.20 Borofen@HKUST-1 yüksek çözünürlüklü Cu LMM XPS Spektrumu

5.3.4 XRD Analizi

Sentezlenen Borofen@HKUST-1 kompozitine ait XRD deseni Şekil 5.21’de yer almaktadır.

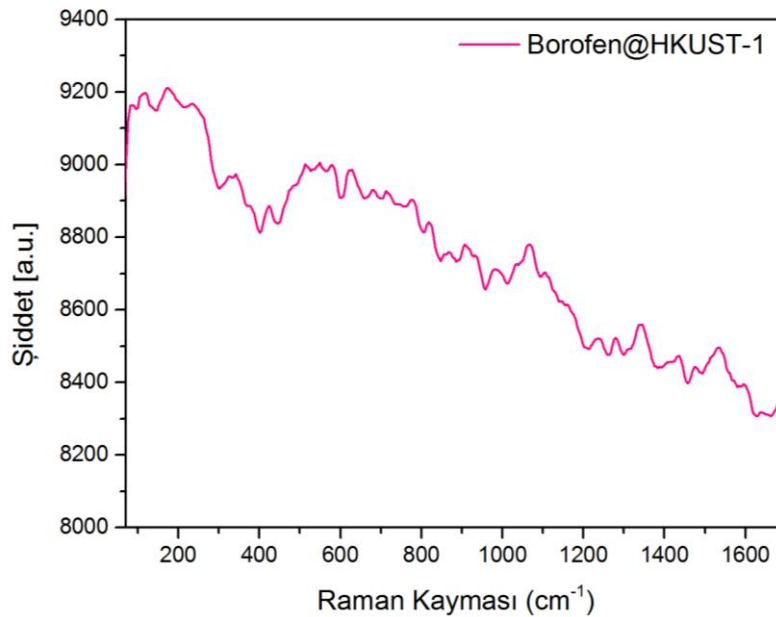


Şekil 5.21 Borofen@HKUST-1 kompozitinin XRD Spektrumu

Borofen@HKUST-1 kompozitinin XRD spektrumunda 2θ : 6.7° , 9.4° , 11.6° , 13.35° , 17.4° , 19.1° , 29.3° 'da gelen kırınım zirveleri Şekil 4.11'de yer alan ve tez kapsamında sentezlenen HKUST-1 yapısına ait kırınım pikleri ile uyumlu olduğu sonucuna varılmıştır. İlaveten Borofen@HKUST-1 kompozitine ait XRD deseninde 2θ : 17.3° , 18.9° , 20.1° , 23.6° , 31.8° , 34.6° , 37.8° , 44.0° 'deki kırınım pikleri Borofen@HKUST-1 kompozitinin içermiş olduğu Borofen yapısına ait XRD kırınımları ile benzerdir (Şekil 4.6).

5.3.5 Raman Analizi

Bu tez kapsamında sentezlenen Borofen@HKUST-1 kompozit yapısına ait Raman spektrumu Şekil 5.22'de yer almaktadır. Bu spektruma bakıldığında Borofen@HKUST-1 kompozit yapısındaki HKUST-1'e ait pikler 174 cm^{-1} (Cu-Cu), 513 cm^{-1} (Cu-O), $743\text{--}817\text{ cm}^{-1}$ (C-H), 1035 cm^{-1} (C=C), 1477 cm^{-1} (C-O-O), 1507 cm^{-1} (C-O-O), 1600 cm^{-1} (C=C) olarak yer almıştır. Borofen'e ait zayıf pikler ise 267 cm^{-1} , 296 cm^{-1} , 382 cm^{-1} , 472 cm^{-1} , 856 cm^{-1} , 907 cm^{-1} , 1068 cm^{-1} ve 1160 cm^{-1} gelmiş olup sentezlenen Borofen yapısına ait Raman pikleri (Şekil 4.7) ile benzer değerlere sahip oldukları görülmüştür. Şekil 5.22'de yer alan spektrumda 1068 cm^{-1} 'de gelen pikin Borofen ve HKUST-1 yapılarının kullanılarak Borofen@HKUST-1 kompozitinin sentezi süresince Borofen'in yapısının korunduğunu göstermektedir.



Şekil 5.22 Borofen@HKUST-1 kompozitinin Raman spektrumu

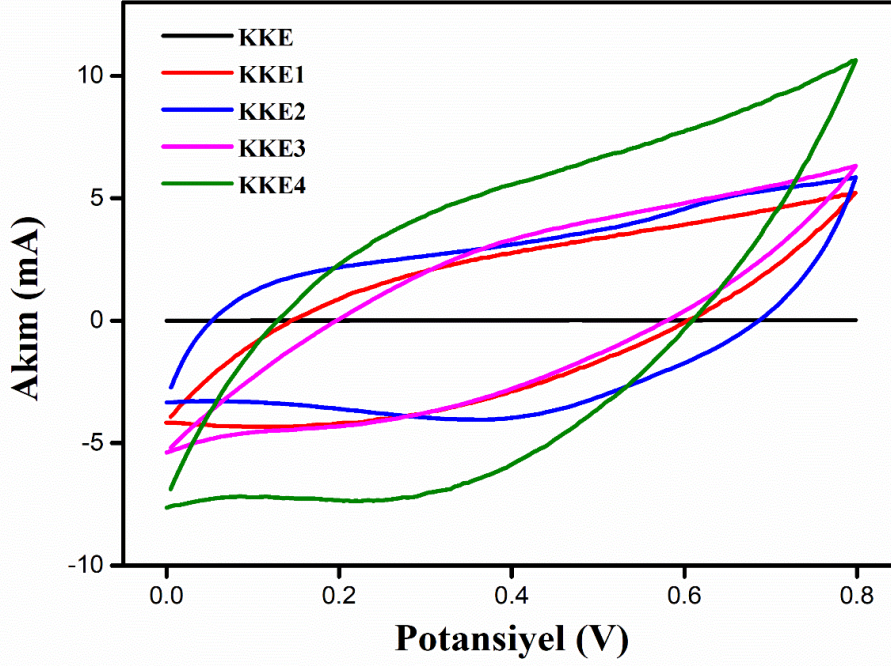
Borofen@HKUST-1 yapısına ait Raman spektrumuna bakıldığında, sentezlenen Borofen yapısına ait Raman piklerinde kaymalar meydana geldiği gözlemlenmektedir. Bu durumun HKUST-1 yapısındaki pedal tekerlek birimlerinde yer alan karboksilik asit yapısındaki O-H birimlerinin Borofen yüzeyi ile etkileşimlerinden kaynaklandığı düşünülmektedir.

5.4 Elektrokimyasal Karakterizasyon

5.4.1 Hazırlanan Esnek Elektrotların Dönüşümlü Voltametri Yöntemi ile Karakterizasyonu

Mürekkep formülasyonlarına daldırılmamış ticari formdaki karbon keçe elektrotunun (KKE), yalnızca grafit dolgu maddesi içeren mürekkep olan M1 kodlu mürekkebe daldırılan karbon keçe elektrotunun (KKE1), grafitte ek olarak 25 mg Borofen dolgu maddesi içeren mürekkep olan M2 kodlu mürekkebe daldırılan karbon keçe elektrotunun (KKE2), grafitte ek olarak 25 mg HKUST-1 dolgu maddesi içeren mürekkep olan M3 kodlu mürekkebe daldırılan karbon keçe elektrotunun (KKE3), ve grafitte ek olarak 25 mg Borofen@HKUST-1 dolgu maddesi içeren mürekkep olan M4 kodlu mürekkebe daldırılan karbon keçe elektrotunun (KKE4) 1,0 M H₂SO₄ çözeltisi içerisinde 0,0 V-0,8 V potansiyel aralığında kaydedilen dönüşümlü voltamogramları Şekil 5.23'te görüldüğü gibidir. Dönüşümlü voltametri yöntemi kapasitif davranışların incelenmesi için kullanılan en önemli tekniklerden biridir. Bu bağlamda, Şekil 5.23'te kaydedilen dönüşümlü voltamogramlar incelendiğinde, pik alanındaki artışla elektrokimyasal çift tabaka kapasitörlerde beklenen dikdörtgen şekle olan yakınlık ve erişilen yüksek akım değerleri elektrotların kapasitif özelliklere sahip olması ile ilişkilendirilmiştir [157]. Bu bilgiler ışığında, KKE'nin KKE1, KKE2, KKE3 ve KKE4'e göre pik alanının ve akım seviyesinin oldukça düşük olması kapasitif özellik sergilemediği sonucuna varmamızı sağlamaktadır. KKE1'in mürekkep formülasyonunda bulunan grafitinde varlığı ile pik alanındaki ve akımındaki kayda değer artış ile kapasitif davranış sergilediği Şekil 5.23'teki voltamogramdan yorumlanabilmektedir. 2D tabakalı bir malzeme olan Borofen'in yüksek elektriksel ve kapasitif özellikler sergilediği literatürde sıklıkla bahsedilmektedir [27, 39]. KKE2 ile kaydedilen dönüşümlü voltammogram incelendiğinde,

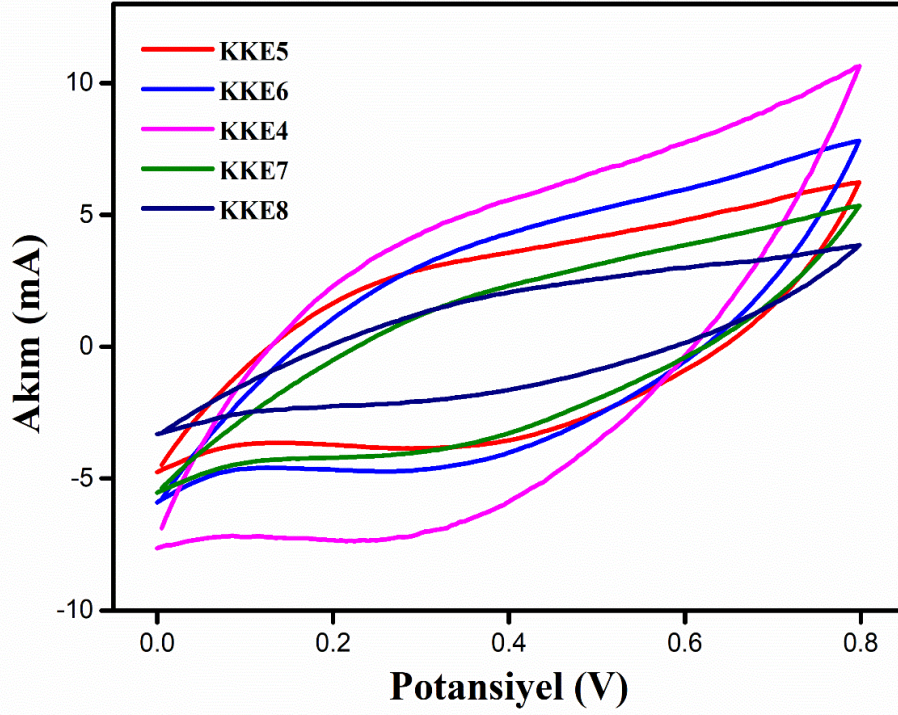
Borofen'in tabakalı, yüksek yüzey alanlı ve yüksek elektriksel iletkenliği olan yapısının hem pik alanına hem pik akımına katkı sunduğu görülmektedir. 3D bir malzeme olan HKUST-1 ultra yüksek gözeneklilik, ayarlanabilir gözenek boyutu ve düzenli yapıya sahip yeni bir fonksiyonel malzeme olarak son yıllarda oldukça ilgi çekici hale gelmiştir [86]. Öte yandan, zayıf iletkenlikleri nedeniyle MOF'ların elektrokimyasal uygulamalarının önemli ölçüde zorlayıcı olduğu da literatürde bildirilmektedir [16]. Buna göre KKE3 ile kaydedilen dönüşümlü voltamogram incelendiğinde, düşük iletkenliğe sahip olması nedeniyle pik alanı ve akımı açısından değerlendirildiğinde KKE1 ile kaydedilen voltamograma göre kayda değer bir etki göstermediği, hatta pik alanında kısmi bir azalmaya sebep olduğunu yorumlamak mümkündür. Bu bağlamda, gözenekli HKUST-1 metal organik kafes malzemenin Borofen gibi iletkenliği yüksek olan tabakalı bir malzeme ile kompozit hale getirilmesi elektron transferini arttırması açısından oldukça basit ve etkili bir yaklaşım olarak karşımıza çıkmaktadır. Şekil 5.23'te KKE4 ile kaydedilen dönüşümlü voltamogramdan anlaşıldığı üzere, pik alanındaki ve akım seviyelerindeki anlamlı artış bu elektrotun kapasitif davranış sergilediğini kanıtlar niteliktedir. HKUST-1'deki yüksek yüzey alanı ve Borofen'in iyi elektrik iletkenliğinin meydana getirdiği sinerjik etki, KKE4'ün süperkapasitörler için elektrot malzemesi olarak oldukça yüksek performanslı elektrokimyasal davranış göstermesine sebep olarak yorumlanabilir. Ayrıca, Borofen yapısında bulunan bor atomlarının sahip olduğu düşük elektron affinitesi ve elektronik yapısına ek olarak HKUST-1 yapısında bulunan bakır iyonlarının da redoks reaksiyonlarında ortaya çıkan kapasitif katkılar ile elektrotun kapasitansını arttırdığı sonucunu çıkarmak mümkündür [27, 89].



Şekil 5.23 KKE, KKE1, KKE2, KKE3 ve KKE4 esnek elektrotlarının 1,0 M H_2SO_4 çözeltisi içerisinde 50 mV/s tarama hızında 0,0 V-0,8 V potansiyel aralığında kaydedilen dönüşümlü voltamogramları

İletken mürekkep formülasyonuna eklenen Borofen@HKUST-1 kompozit malzeme miktarının kapasitif davranışa olan etkisini incelemek amacıyla farklı miktarlarda (5 mg, 10 mg, 25 mg, 40 mg ve 50 mg) Borofen@HKUST-1 içeren iletken mürekkepler hazırlanarak optimum kompozit malzeme miktarının belirlenmesi hedeflenmiştir. 5 mg Borofen@HKUST-1 içeren iletken mürekkebe daldırılan karbon keçe elektrot KKE5, 10 mg Borofen@HKUST-1 içeren iletken mürekkebe daldırılan karbon keçe elektrot KKE6, 25 mg Borofen@HKUST-1 içeren iletken mürekkebe daldırılan karbon keçe elektrot KKE4, 40 mg Borofen@HKUST-1 içeren iletken mürekkebe daldırılan karbon keçe elektrot KKE7 ve 50 mg Borofen@HKUST-1 içeren iletken mürekkebe daldırılan karbon keçe elektrot KKE8 olarak kodlanmıştır. KKE4, KKE5, KKE6, KKE7 ve KKE8 ile 1,0 M H_2SO_4 çözeltisi içerisinde 0,0 V-0,8 V potansiyel aralığında kaydedilen dönüşümlü voltamogramlar Şekil 5.24'te görüldüğü gibidir. Bu bağlamda, Şekil 5.24'te kaydedilen dönüşümlü voltamogramlar incelendiğinde, pik alanındaki artışla elektrokimyasal çift tabaka kapasitörlerde beklenen dikdörtgen şekle olan yakınlık ve erişilen yüksek akım değerleri elektrotların kapasitif özelliklerinin Borofen@HKUST-1 miktarına bağlı olarak değiştiğine işaret etmektedir.

Gözenekli HKUST-1 malzemesinin Borofen gibi iletkenliği yüksek olan tabakalı bir malzeme ile kompozit hale getirilmesi sonucu elektron transferindeki artışla da ilişkili olarak hem pik alanı hem de akım seviyesindeki artış, kapasitif özellikler sergilemesine sebep olmuştur. Hem pik alanı hem de pik akımı açısından değerlendirildiğinde, en iyi kapasitif davranış sergileyen elektrotun 25 mg Borofen@HKUST-1 içeren iletken mürekkebe daldırılarak hazırlanan KKE4 olduğu anlaşılmaktadır. KKE5, KKE6 ve KKE4 ile kaydedilen dönüşümlü voltamogramların pik akımı ve pik alanı değerlerinin sırasıyla artan kompozit malzeme miktarıyla artış eğilimi gösterdiği, KKE7 ve KKE8 ile kaydedilen dönüşümlü voltamogramların pik akımı ve pik alanı değerlerinin sırasıyla artan kompozit malzeme miktarıyla azalış eğilimi gösterdiği Şekil 5.24'teki voltamogramlardan yorumlanabilmektedir. Bu duruma sebep olarak, optimum miktarın (25 mg) üzerine çıkan Borofen@HKUST-1 kompozit malzeme miktarının elektrotun iletken yollarını kapatması ve buna bağlı olarak elektron transferini azaltması gösterilebilir.



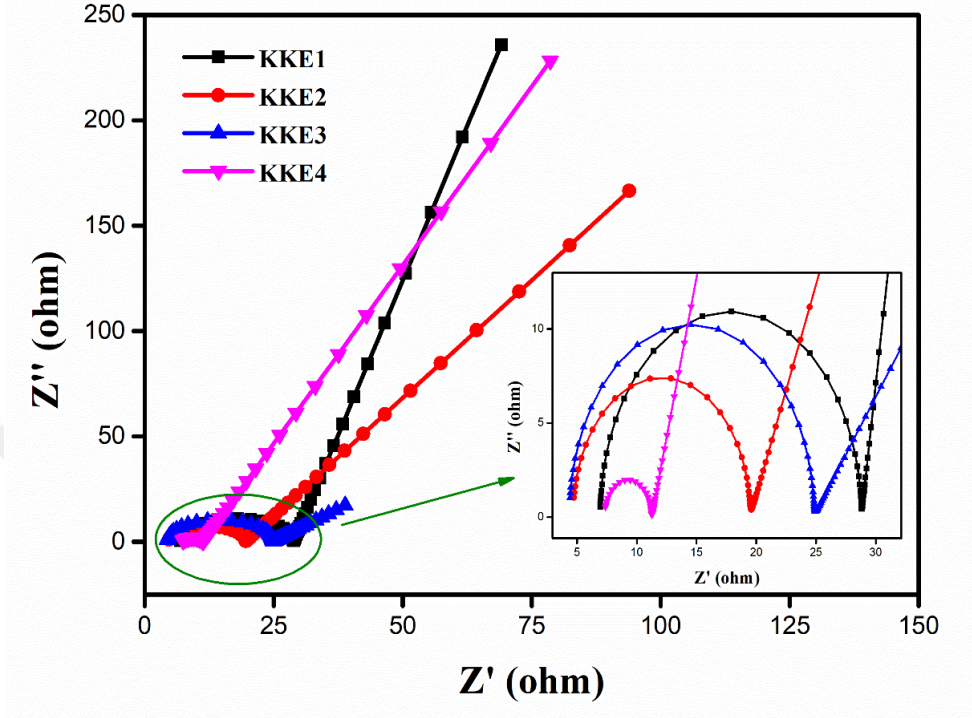
Şekil 5.24 KKE4, KKE5, KKE6, KKE7 ve KKE8 esnek elektrotlarının 1,0 M H_2SO_4 çözeltisi içerisinde 50 mV/s tarama hızında 0,0 V-0,8 V potansiyel aralığında kaydedilen dönüşümlü voltamogramları

5.4.2 Hazırlanan Esnek Elektrotların Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi Yöntemi ile Karakterizasyonu

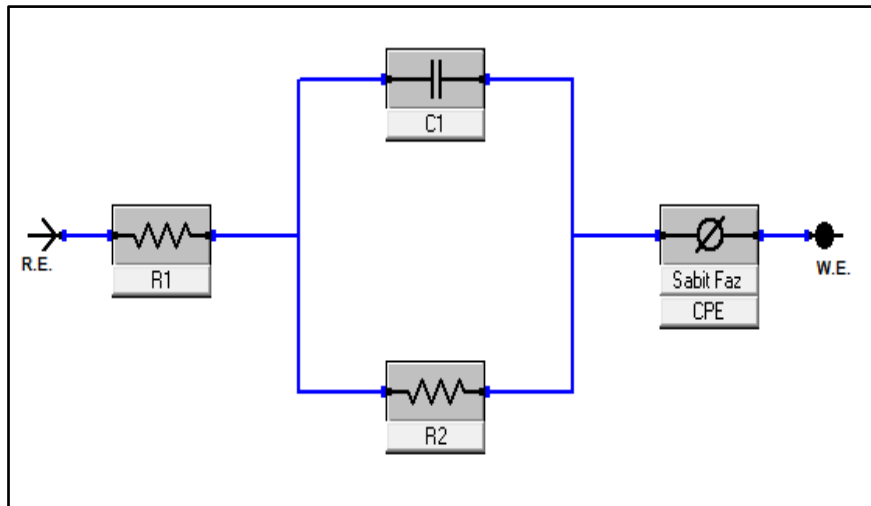
KKE1, KKE2, KKE3 ve KKE4 esnek elektrotlarının elektrokimyasal empedans spektroskopisi ile karakterizasyonunu gerçekleştirebilmek amacıyla 1,0 M H_2SO_4 çözeltisi içerisinde Nyquist diyagramları kaydedilmiştir (Şekil 5.25). EIS ölçümleri sonucu elde edilen Nyquist diyagramlarının her birinin % 5'ten düşük bir hata oranı ile Şekil 5.26'da sunulan eş değer devre modeline göre fit edilmesiyle; çözelti direnci (R_s), yük transfer direnci (R_{ct}), çift tabaka kapasitans (C_{dl}) ve sabit faz elemanı (CPE) verileri elde edilmiş ve veriler karşılaştırmalı olarak Tablo 5.4'te sunulmuştur. R_s değeri, elektrot sistemindeki elektrolit ve elektrik bağlantılarından meydana gelmektedir. R_{ct} değeri, elektrot ile elektrolit arasında aktarılan yükün direncini temsil etmektedir. C_{dl} ve CPE ise, elektrotların kapasitif davranışı ve hareketli iyonların gözenekli elektrot yüzeyine difüzyon hızıyla ilgili bilgiler sunmaktadır. Ayrıca, CPE teorisi elektrot yüzey pürüzlülüğü ile de güçlü bir şekilde ilişkilidir [176]. Şekil 5.25 ve Tablo 5.4'te elde edilen

sonuçlar değerlendirildiğinde, ölçümlerin hepsinin aynı çözelti ortamında ve aynı elektriksel bağlantı koşullarında gerçekleştirilmesi nedeniyle R_s değerlerinin 4,36 Ω -7,29 Ω arasında değişen ve aralarında küçük farklar olan değerler aldığı sonucuna varılmıştır. R_{ct} değerleri, KKE1, KKE2, KKE3 ve KKE4 için sırasıyla, 21,86 Ω , 14,82 Ω , 20,43 Ω ve 3,94 Ω olarak belirlenmiştir (Tablo 5.4). Elektrotların hazırlanmasında kullanılan iletken mrekkeplerin bileşimlerinin farklı olması R_{ct} değerlerindeki bu farklılığa sebep olarak gösterilebilir. Elektrotların R_{ct} değerlerinde dönüşümlü voltametri sonuçları ile de uyumlu olarak en yüksek R_{ct} değerinin KKE1'e ait olduğu en düşük R_{ct} değerinin ise KKE4'e ait olduğu gözlemlenmiştir. Bu sonuca sebep olarak, elektrotların mrekkep formülasyonu ile da ilişkili olarak M4 kodlu mrekkep yapısında bulunan Borofen ve HKUST-1 malzemelerinin sahip olduğu fonksiyonel grupların yarattığı sinerjik etkiler gösterilebilir. Yüksek yüzey alanlı, tabakalı ve yüksek elektriksel iletkenliğe sahip olan Borofen yapısında bulunan düzenli bor atomları ile yüksek gözenekli HKUST-1 yapısında bulunan bakır metali ve oksijence zengin organik ligand (trimesik asit) moleküllerinin varlığının meydana getirdiği bu sinerjik etkilerin KKE4'n elektrokatalitik zelliliğini arttırdığı söylenebilir. Bor atomlarının sunduğu elektronik yapı ve düşük elektron affinitesinin elektrot yüzeyindeki elektrokimyasal reaksiyonların kinetiğinin iyileşmesine katkı sağlamıştır [27]. Öte yandan, HKUST-1 yapısında bulunan bakır iyonlarının da redoks reaksiyonlarında ortaya çıkan kapasitif katkılar ile kapasitansı arttırdığını söylemek mümkündür [89]. Elektrotların kapasitif özelliklerini belirten C_{dl} değerleri incelendiğinde, dönüşümlü voltametri sonuçlarıyla da uyumlu olarak en yüksek değerin KKE4'e ait olduğu görülmüştür (Tablo 5.4). Bu sonuç, kompozit malzemenin elektrotun yüzey alanını ve gözenekliliğini arttırması ve elektrolit içinde iyonların hareketi için ideal bir ortam sunması ile ilişkilendirilebilir. CPE değerleri KKE4'n SEM görüntüleri ile uyumlu olarak mezo-gözenekli bir yapı sergilediğine ve böylece kapasitif özelliklerin geliştiğine işaret etmektedir (Tablo 5.4). KKE4'e ait CPE değerindeki kısmi azalmanın, HKUST-1 malzemesine Borofen malzemesinin katılmasından kaynaklanan yüzey morfolojisindeki ve iletkenlikteki değişimle ilişkili olduğu düşünülmektedir. Bu bilgiler ışığında, Borofen'in sunduğu yüksek yüzey alanı ile HKUST-1'in sağladığı gözenekli yapı birleştiğinde elektrot yüzeyinde daha fazla aktif alan sağlanmış olduğunu söylemek mümkündür. Böylece, elektrot-elektrolit

ara yüzeyindeki iyon transfer hızının artması ile kapasitif özelliklerin gelişmesi ve süperkapasitör uygulamaları için depolama performansını artırma potansiyeline sahip olabilecek bir yaklaşım getirildiği sonucuna varılabilir.



Şekil 5.25 KKE1, KKE2, KKE3 ve KKE4 esnek elektrotlarının 1,0 M H₂SO₄ çözeltisi içerisinde kaydedilen Nyquist diyagramları



Şekil 5.26 Nyquist diyagramlarının fit edilme işlemlerinde kullanılan eşdeğer devre modeli

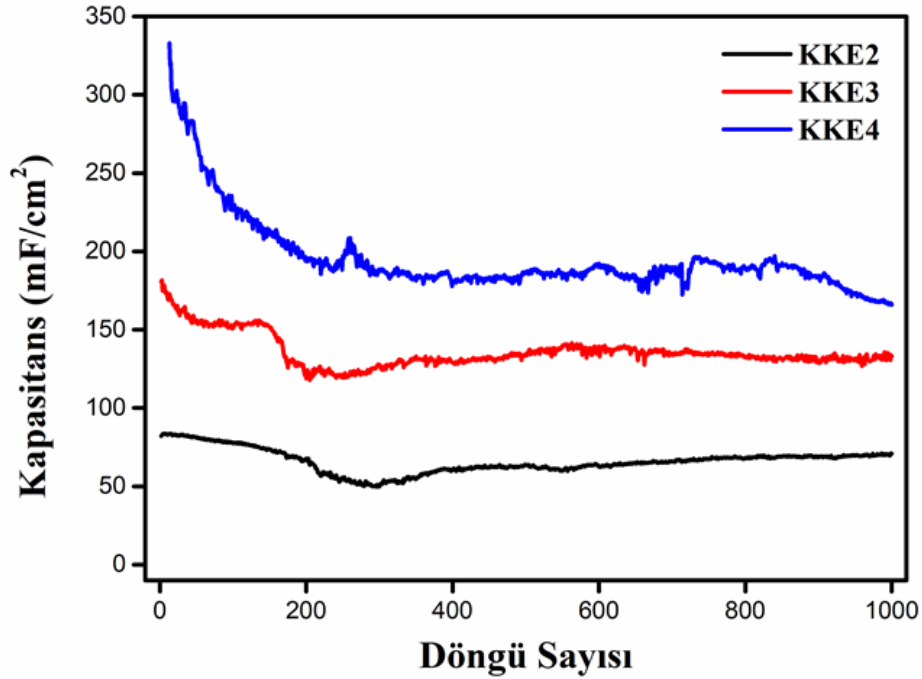
Tablo 5. 4 KKE1, KKE2, KKE3 ve KKE4 esnek elektrotların fit edilmiş Nyquist diyagramlarına ait veriler

Elektrot	R_s (ohm)	R_{ct} (ohm)	CPE ($S s^a cm^{-2}$)	Cdl (mF)
KKE1	6,71	21,86	$5,01 \cdot 10^{-2}$	$2,89 \cdot 10^{-3}$
KKE2	4,44	14,82	$4,16 \cdot 10^{-2}$	$1,53 \cdot 10^{-3}$
KKE3	4,36	20,43	$2,15 \cdot 10^{-1}$	$1,57 \cdot 10^{-3}$
KKE4	7,29	3,94	$4,03 \cdot 10^{-2}$	$2,92 \cdot 10^{-3}$

5.4.3 Süperkapasitör Uygulamaları için Hazırlanan Esnek Elektrotların Dönüşümlü Şarj-Deşarj Testlerindeki Performanslarının İncelenmesi

KKE2, KKE3 ve KKE4 esnek elektrotlarının süperkapasitörlerin elektrot bileşeni olarak kullanımlarındaki performanslarının incelenmesi amacıyla dönüşümlü şarj-deşarj testleri gerçekleştirilmiştir. KKE2, KKE3 ve KKE4'ün 1,0 M H_2SO_4 çözeltisi içerisinde 1000 döngü boyunca dönüşümlü voltametri'de elde edilen potansiyel çalışma aralığı olan 0,0 V-0,8 V aralığında kaydedilen şarj-deşarj testi sonuçları Şekil 5.27'de görüldüğü gibidir. KKE2, KKE3 ve KKE4 için spesifik kapasitans değerleri sırasıyla 82,1 mF/cm², 180,6 mF/cm² ve 333,0 mF/cm² olarak hesaplanmıştır (Şekil 5.27 ve Tablo 5.5). KKE4'ün en yüksek ilk alan kapasitansına sahip olduğu ve gerçekleştirilen testlerde yaklaşık ilk 100 döngüde spesifik kapasite değerinin bir kısmını kaybetse de devam eden 900 döngü boyunca spesifik kapasitans değerinin hemen hemen sabit kaldığı gözlemlenmiştir. İlk 100 döngüde gözlemlenen düşüşün Borofen@HKUST-1 kompozit malzemesinin tabaka ve gözenekleri arasındaki elektrolit penetrasyonunun gecikmesinden dolayı adsorbe edilmiş ve desorbe edilmiş iyonlar arasındaki ani bir dengesizlik nedeniyle gerçekleştiği düşünülmektedir. KKE4 ile elde edilen spesifik kapasite değerinin diğer elektrotlar ile elde edilen

spesifik kapasite değerlerinden yüksek olmasının sebebi; yüksek yüzey alanlı, tabakalı ve yüksek elektriksel iletkenliğe sahip olan Borofen yapısında bulunan düzenli bor atomları ile yüksek gözenekli HKUST-1 yapısında bulunan bakır metali ve organik ligand moleküllerinin varlığının meydana getirdiği bu kombinasyonun sağladığı sinerjik etkilerin süperkapasitörlerin performanslarının artırılmasına sağladığı katkı ile açıklanabilir. Ayrıca, Borofenin elektriksel iletkenliğinin, HKUST-1'in yüksek gözenekli depolama kapasitesiyle birleştiğinde süperkapasitörlerin şarj-deşarj özelliklerini iyileştirdiği sonucunu da çıkarmak mümkündür. Elde edilen sonuçlar doğrultusunda, bu malzemelerin doğru bir kombinasyonla süperkapasitör uygulamaları için yenilikçi alternatif çözümler getireceği öngörülmektedir.



Şekil 5.27 KKE2, KKE3 ve KKE4 esnek elektrotlarının 1,0 M H₂SO₄ çözeltisi içerisinde 1000 döngü boyunca kaydedilen spesifik kapasitansları

Tablo 5.5 KKE2, KKE3 ve KKE4 esnek elektrotların geometrik yüzey alanları ve spesifik kapasitans değerleri

Elektrot	Geometrik Yüzey Alanı (cm²)	Spesifik Kapasitans (mF/cm²)
KKE2	1,0	82,1
KKE3	1,0	180,6
KKE4	1,0	333,0

Bu tez çalışmasında ülkemiz öncelikli alanları enerji depolama ve ileri fonksiyonel malzemelerin araştırılması ve milli değer olan bor ve bor türevli bileşiklerin katma değeri yüksek olan ürünlere dönüştürülmesi hedeflenmiştir. Bu kapsamda literatürde yer edinmeye başlayan ve grafen ve diğer karbon türevli malzemelere kıyasla yüksek spesifik kapasitansa, yüksek stabiliteye, uzun döngü sayılarına ve süper iletkenliğe sahip Borofen bileşiği ve geniş bir yüzey alanına, düzenli gözenekli yapıya, fazlaca elektrokimyasal aktif bölgelere ve geniş içsel hacmine sahip HKUST-1 kafes yapısı kullanılarak bir kompozit malzeme elde edilmesi ve bu kompozitin enerji depolama uygulamalarında süperkapasitör elektrot malzemesi olarak araştırılması tezin en temel amacıdır.

Bu tez çalışmasında ilk olarak Borofen yapısı literatürde yer alan ultrasonikasyon destekli sıvı eksfoliyasyon yöntemi kullanılarak elde edilirken HKUST-1 yapısı ise literatürde yer alan ve metal organik kafes yapıların sentezinde sıklıkla tercih edilen solvotermal/hidrotermal bir metot kullanılarak sentezlenmiştir. Sentezlenen her iki malzeme çeşitli spektroskopik ve morfolojik teknikler kullanılarak yapıları aydınlatılmış olup sentezlenen bu bileşiklerin literatürde yer alanlar ile benzer olduğu kanıtlanmıştır. Sentezlenen ve karakterize edilen Borofen ve HKUST-1 yapıları basit bir karıştırma tekniğinin baz alındığı bir yöntem kullanılarak Borofen@HKUST-1 yapısı bu çalışma ile ilk kez sentezlenmiştir. Elde edilen Borofen@HKUST-1 yapısı farklı spektroskopik metotlar kullanılarak karakterize edilmiştir.

Başarılı bir şekilde sentezlenen Borofen@HKUST-1 kompozitinin enerji depolama uygulamalarında süperkapasitör elektrot olarak uygulanabilirliğini dönüşümlü voltametri, elektrokimyasal empedans ve dönüşümlü şarj-deşarj teknikleri kullanılarak belirlenmiştir. Bu tez kapsamında yapılan elektrokimyasal çalışmalarda esnek karbon keçe kullanılarak Borofen, HKUST-1 ve Borofen@HKUST-1 malzemeleri için Borofen/KKE, HKUST-1/KKE ve Borofen@HKUST-1/KKE elektrotları hazırlanmış ve bu elektrotlar CV, EİS ve GCD yöntemleri kullanılarak araştırılmıştır. Borofen@HKUST-1 yapısının

dönüşümlü voltametre yöntemiyle Borofen ve HKUST-1 yapılarına kıyasla süperkapasitör elektrotu performansında önemli bir iyileştirme yaptığı gözlemlenmiştir. Elektrokimyasal empedans ölçümlerinde Borofen@HKUST-1 yapısı için hesaplanan yük transfer değişimi incelendiğinde elektrot-çözelti ara yüzeyinde gerçekleşen elektrokimyasal olaylar sürecinde elektron geçiş hızının arttığı bulunmuştur. Dönüşümlü şarj-deşarj testlerinde ise Borofen@HKUST-1 kompozitinin 1 M H₂SO₄ elektroliti içerisinde 3 mA şarj-deşarj akım yoğunluğu altında 333,0 mF/cm² bir spesifik kapasitans değerine sahip olduğu bulunmuştur.

Bu tez kapsamında ilk kez sentezlenen Borofen@HKUST-1 kompozit yapısının enerji depolama uygulamalarında elektrokimyasal süperkapasitör elektrotu olarak kullanımı ilk kez bu çalışma ile araştırılmıştır. Borofen@HKUST-1 kompozitinin süperkapasitör uygulamaları için umut vaat eden bir malzeme olduğu sonucuna varılmıştır.

- [1] W.-J. Ong, L.-L. Tan, Y. H. Ng, S.-T. Yong, and S.-P. Chai, "Graphitic carbon nitride (g-C₃N₄)-based photocatalysts for artificial photosynthesis and environmental remediation: are we a step closer to achieving sustainability?," *Chemical reviews*, vol. 116, no. 12, pp. 7159-7329, 2016.
- [2] B. Dunn, H. Kamath, and J.-M. Tarascon, "Electrical energy storage for the grid: a battery of choices," *Science*, vol. 334, no. 6058, pp. 928-935, 2011.
- [3] K. Khan *et al.*, "Going green with batteries and supercapacitor: Two dimensional materials and their nanocomposites based energy storage applications," *Progress in solid state chemistry*, vol. 58, p. 100254, 2020.
- [4] Y. Han, Y. Ge, Y. Chao, C. Wang, and G. G. Wallace, "Recent progress in 2D materials for flexible supercapacitors," *Journal of energy chemistry*, vol. 27, no. 1, pp. 57-72, 2018.
- [5] Z. Liang *et al.*, "Synergistic effect of Co–Ni hybrid phosphide nanocages for ultrahigh capacity fast energy storage," *Advanced Science*, vol. 6, no. 8, p. 1802005, 2019.
- [6] D. P. Dubal, O. Ayyad, V. Ruiz, and P. Gomez-Romero, "Hybrid energy storage: the merging of battery and supercapacitor chemistries," *Chemical Society Reviews*, vol. 44, no. 7, pp. 1777-1790, 2015.
- [7] R. Zhao, Z. Liang, R. Zou, and Q. Xu, "Metal-organic frameworks for batteries," *Joule*, vol. 2, no. 11, pp. 2235-2259, 2018.
- [8] Z. Liang, C. Qu, W. Guo, R. Zou, and Q. Xu, "Pristine metal–organic frameworks and their composites for energy storage and conversion," *Advanced Materials*, vol. 30, no. 37, p. 1702891, 2018.
- [9] B. Zhu, R. Zou, and Q. Xu, "Metal–organic framework based catalysts for hydrogen evolution," *Advanced Energy Materials*, vol. 8, no. 24, p. 1801193, 2018.
- [10] H. Wang, Q.-L. Zhu, R. Zou, and Q. Xu, "Metal-organic frameworks for energy applications," *Chem*, vol. 2, no. 1, pp. 52-80, 2017.
- [11] H. Wang, H. Yuan, S. S. Hong, Y. Li, and Y. Cui, "Physical and chemical tuning of two-dimensional transition metal dichalcogenides," *Chemical Society Reviews*, vol. 44, no. 9, pp. 2664-2680, 2015.
- [12] J.-E. Kim, J.-H. Oh, M. Kotal, N. Koratkar, and I.-K. Oh, "Self-assembly and morphological control of three-dimensional macroporous architectures built of two-dimensional materials," *Nano Today*, vol. 14, pp. 100-123, 2017.
- [13] J. Mao, T. Zhou, Y. Zheng, H. Gao, H. kun Liu, and Z. Guo, "Two-dimensional nanostructures for sodium-ion battery anodes," *Journal of Materials Chemistry A*, vol. 6, no. 8, pp. 3284-3303, 2018.

- [14] A. Rubab, N. Baig, M. Sher, and M. Sohail, "Advances in ultrathin borophene materials," *Chemical Engineering Journal*, vol. 401, p. 126109, 2020.
- [15] T. Li, T. Jing, D. Rao, S. Mourdikoudis, Y. Zuo, and M. Wang, "Two-dimensional materials for electrocatalysis and energy storage applications," *Inorganic Chemistry Frontiers*, vol. 9, no. 23, pp. 6008-6046, 2022.
- [16] K.-B. Wang, Q. Xun, and Q. Zhang, "Recent progress in metal-organic frameworks as active materials for supercapacitors," *EnergyChem*, vol. 2, no. 1, p. 100025, 2020.
- [17] X. Bin, M. Sheng, B. Kong, Y. Luo, J. Xiao, and W. Que, "The Synthesis and Supercapacitor Application of Flexible Free-Standing Ti₃C₂T_x, Mo₂TiC₂T_x, and V₄C₃T_x MXene Films," *Nanoscale*, 2024.
- [18] R. Ismail *et al.*, "Facile ultrasonication synthesis of MXene/HKUST-1 composite as positive electrode for supercapattery," *Journal of Energy Storage*, vol. 94, p. 112461, 2024.
- [19] J. Yu *et al.*, "Realization of highly deformable freestanding borophene hybrid film for flexible energy storage device," *Chemical Engineering Journal*, vol. 474, p. 145592, 2023.
- [20] C. S. Bongu, M. Arsalan, and E. H. Alsharaeh, "2D Hybrid Nanocomposite Materials (h-BN/G/MoS₂) as a High-Performance Supercapacitor Electrode," *ACS omega*, vol. 9, no. 13, pp. 15294-15303, 2024.
- [21] K. İpek. "Bir Bakışta İleri Malzeme Teknolojileri." İzmir Kalkınma Ajansı. (erişim: 21.07.2024, 2024).
- [22] V. D. Chavan *et al.*, "Advanced functional materials and their coordinated composites for next-generation Li-S batteries: A brief review," *Journal of Energy Storage*, vol. 88, p. 111572, 2024.
- [23] M. L. Oğurel, "Borik Asitten Nano Bor Oksit Sentezi " Yüksek Lisans Tezi, Kimya Anabilim Dalı Kırıkkale Üniversitesi 606634, Kasım, 2019.
- [24] A. Karaağaç, "Endüstriyel Bor Atıklarından Borun Geri Kazanımı ve Nanoboroksit Eldesi," Yüksek Lisans, Kimya Anabilim Dalı, Balıkesir Üniversitesi, 421372, Aralık, 2015.
- [25] S. Göktuna, "Yüksek Enerji Depolama Özellikli Borofen-Panı Nanokompozit Esaslı Esnek Süperkapasitör Üretilmesi " Yüksek Lisans Tezi, Disiplinlerarası Yenilenebilir Enerji Teknolojileri Ve Yönetimi Anabilim Dalı, Maltepe Üniversitesi, 678707, Ocak, 2021.
- [26] H. Wang *et al.*, "Formation of Supernarrow Borophene Nanoribbons," *Angewandte Chemie*, p. e202406535, 2024.
- [27] R. K. Mishra, J. Sarkar, K. Verma, I. Chianella, S. Goel, and H. Y. Nezhad, "Borophene: A 2D wonder shaping the future of nanotechnology and materials science," *Nano Materials Science*, 2024.

- [28] G. P. Campbell *et al.*, "Resolving the chemically discrete structure of synthetic borophene polymorphs," *Nano letters*, vol. 18, no. 5, pp. 2816-2821, 2018.
- [29] Z.-Q. Wang, T.-Y. Lü, H.-Q. Wang, Y. P. Feng, and J.-C. Zheng, "Review of borophene and its potential applications," *Frontiers of Physics*, vol. 14, no. 3, p. 33403, 2019.
- [30] B. Feng, L. Chen, and K. Wu, "Synthesis of Borophene," *2D Boron: Boraphene, Borophene, Boronene*, pp. 51-72, 2021.
- [31] A. Mohamadkhani and T. Movlarooy, "Gas molecules adsorption on β 12 borophene nanoribbons and nanosheets for the gas sensor applications," *IEEE Sensors Journal*, 2024.
- [32] D. Li *et al.*, "2D boron sheets: structure, growth, and electronic and thermal transport properties," *Advanced Functional Materials*, vol. 30, no. 8, p. 1904349, 2020.
- [33] G. J. Adekoya, O. C. Adekoya, M. Muloiwa, E. R. Sadiku, W. K. Kupolati, and Y. Hamam, "Advances In Borophene: Synthesis, Tunable Properties, and Energy Storage Applications," *Small*, p. 2403656, 2024.
- [34] A. J. Mannix *et al.*, "Synthesis of borophenes: Anisotropic, two-dimensional boron polymorphs," *Science*, vol. 350, no. 6267, pp. 1513-1516, 2015.
- [35] J. Xu, Y. Chang, L. Gan, Y. Ma, and T. Zhai, "Ultrathin Single-Crystalline Boron Nanosheets for Enhanced Electro-Optical Performances," *Advanced Science*, vol. 2, no. 6, p. 1500023, 2015.
- [36] Z. Guo *et al.*, "Low-Pressure CVD Synthesis of Tetragonal Borophene Single-Crystalline Sheets with High Ambient Stability," *Crystal Growth & Design*, vol. 23, no. 6, pp. 4506-4513, 2023.
- [37] A. Mazaheri, M. Javadi, and Y. Abdi, "Chemical vapor deposition of two-dimensional boron sheets by thermal decomposition of diborane," *ACS Applied Materials & Interfaces*, vol. 13, no. 7, pp. 8844-8850, 2021.
- [38] L. Guo *et al.*, "Li-intercalation chemistry of few-layer borophene with ultrahigh capacity and fast kinetics," *Chemical Engineering Journal*, vol. 473, p. 145017, 2023.
- [39] H. Li *et al.*, "Scalable production of few-layer boron sheets by liquid-phase exfoliation and their superior supercapacitive performance," *Acs Nano*, vol. 12, no. 2, pp. 1262-1272, 2018.
- [40] H. Lin *et al.*, "Scalable production of freestanding Few-layer β 12-borophene single crystalline sheets as efficient electrocatalysts for lithium-sulfur batteries," *ACS nano*, vol. 15, no. 11, pp. 17327-17336, 2021.
- [41] P. Ranjan *et al.*, "Freestanding borophene and its hybrids," *Advanced Materials*, vol. 31, no. 27, p. 1900353, 2019.
- [42] A. A. Kistanov, Y. Cai, K. Zhou, N. Srikanth, S. V. Dmitriev, and Y.-W. Zhang, "Exploring the charge localization and band gap opening of

- borophene: a first-principles study," *Nanoscale*, vol. 10, no. 3, pp. 1403-1410, 2018.
- [43] H. Tang and S. Ismail-Beigi, "Novel precursors for boron nanotubes: the competition of two-center and three-center bonding in boron sheets," *arXiv preprint arXiv:0710.0593*, 2007.
 - [44] L.-C. Xu, A. Du, and L. Kou, "Hydrogenated borophene as a stable two-dimensional Dirac material with an ultrahigh Fermi velocity," *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 18, no. 39, pp. 27284-27289, 2016.
 - [45] D. Li, Y. Chen, J. He, Q. Tang, C. Zhong, and G. Ding, "Review of thermal transport and electronic properties of borophene," *Chinese Physics B*, vol. 27, no. 3, p. 036303, 2018.
 - [46] C. Li *et al.*, "Two dimensional borophene nanomaterials: Recent developments for novel renewable energy storage applications," *Progress in Solid State Chemistry*, p. 100416, 2023.
 - [47] B. Feng *et al.*, "Experimental realization of two-dimensional boron sheets," *Nature chemistry*, vol. 8, no. 6, pp. 563-568, 2016.
 - [48] E. S. Penev, A. Kutana, and B. I. Yakobson, "Can two-dimensional boron superconduct?," *Nano letters*, vol. 16, no. 4, pp. 2522-2526, 2016.
 - [49] G. Profeta, M. Calandra, and F. Mauri, "Phonon-mediated superconductivity in graphene by lithium deposition," *Nature physics*, vol. 8, no. 2, pp. 131-134, 2012.
 - [50] B. Ludbrook *et al.*, "Evidence for superconductivity in Li-decorated monolayer graphene," *Proceedings of the National Academy of Sciences*, vol. 112, no. 38, pp. 11795-11799, 2015.
 - [51] Z.-H. Cui, E. Jimenez-Izal, and A. N. Alexandrova, "Prediction of two-dimensional phase of boron with anisotropic electric conductivity," *The journal of physical chemistry letters*, vol. 8, no. 6, pp. 1224-1228, 2017.
 - [52] J. Zhao *et al.*, "Recent advances in anisotropic two-dimensional materials and device applications," *Nano Research*, vol. 14, pp. 897-919, 2021.
 - [53] H. Zhou, Y. Cai, G. Zhang, and Y.-W. Zhang, "Superior lattice thermal conductance of single-layer borophene," *npj 2D Materials and Applications*, vol. 1, no. 1, p. 14, 2017.
 - [54] S. Chu and A. Majumdar, "Opportunities and challenges for a sustainable energy future," *nature*, vol. 488, no. 7411, pp. 294-303, 2012.
 - [55] S. Göktuna and N. Taştın, "Preparation and characterization of PANI: α borophene electrode for supercapacitors," *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, vol. 134, p. 114833, 2021.
 - [56] D. kumar Chinnalagu *et al.*, "Fabrication of 2D-Borophene nanosheets anchored S, N-mesoporous carbon nanocomposite (SNC-Bp//SNC-Bp) symmetric device for high-performance supercapacitor application," *Journal of Energy Storage*, vol. 74, p. 109328, 2023.
 - [57] V. Z. Madak, "Yüksek Enerji Depolama Özellikli Borofen-Ppy Nanokompozit Esaslı Esnek Süperkapasitor Üretilmesi," Yüksek Lisans,

Yenilenebilir Enerji Teknolojileri ve Yönetimi Anabilim Dalı, Maltepe Üniversitesi, 700210, 2021.

- [58] Y. Abdi *et al.*, "A two-dimensional borophene supercapacitor," *ACS Materials Letters*, vol. 4, no. 10, pp. 1929-1936, 2022.
- [59] O. M. Yaghi and H. Li, "Hydrothermal synthesis of a metal-organic framework containing large rectangular channels," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 117, no. 41, pp. 10401-10402, 1995.
- [60] S. Carrasco, "Metal-organic frameworks for the development of biosensors: a current overview," *Biosensors*, vol. 8, no. 4, p. 92, 2018.
- [61] A. Y. Robin and K. M. Fromm, "Coordination polymer networks with O- and N-donors: What they are, why and how they are made," *Coordination Chemistry Reviews*, vol. 250, no. 15-16, pp. 2127-2157, 2006.
- [62] G. Özdem, "Grafen Oksit/Metal Organik Kafes (MOF) Hibrit Membranların Geliştirilmesi Ve Su Arıtımında Kullanılması," Doktora Tezi, Kimya Anabilim Dalı, Selçuk Üniversitesi, 853009, Kasım, 2018.
- [63] V. V. e. Butova, M. A. Soldatov, A. A. Guda, K. A. Lomachenko, and C. Lamberti, "Metal-organic frameworks: structure, properties, methods of synthesis and characterization," *Russian Chemical Reviews*, vol. 85, no. 3, p. 280, 2016.
- [64] J. R. Long and O. M. Yaghi, "The pervasive chemistry of metal-organic frameworks," *Chemical Society Reviews*, vol. 38, no. 5, pp. 1213-1214, 2009.
- [65] H. Deng *et al.*, "Large-pore apertures in a series of metal-organic frameworks," *science*, vol. 336, no. 6084, pp. 1018-1023, 2012.
- [66] J. E. Efome, "Development and Characterization of Novel Nanofibrous Metal-Organic Framework Adsorption Membranes for Water Treatment," Université d'Ottawa/University of Ottawa, 2018.
- [67] S. J. Garibay and S. M. Cohen, "Isorecticular synthesis and modification of frameworks with the UiO-66 topology," *Chemical communications*, vol. 46, no. 41, pp. 7700-7702, 2010.
- [68] S. Yuan *et al.*, "Stable metal-organic frameworks: design, synthesis, and applications," *Advanced Materials*, vol. 30, no. 37, p. 1704303, 2018.
- [69] Y.-R. Lee, J. Kim, and W.-S. Ahn, "Synthesis of metal-organic frameworks: A mini review," *Korean Journal of Chemical Engineering*, vol. 30, pp. 1667-1680, 2013.
- [70] M. Safaei, M. M. Foroughi, N. Ebrahimpour, S. Jahani, A. Omid, and M. Khatami, "A review on metal-organic frameworks: Synthesis and applications," *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, vol. 118, pp. 401-425, 2019.
- [71] S.-E. Park, J.-S. Chang, Y. K. Hwang, D. S. Kim, S. H. Jung, and J. S. Hwang, "Supramolecular interactions and morphology control in microwave synthesis of nanoporous materials," *Catalysis surveys from Asia*, vol. 8, no. 2, pp. 91-110, 2004.

- [72] X. Li, X. Yang, H. Xue, H. Pang, and Q. Xu, "Metal–organic frameworks as a platform for clean energy applications," *EnergyChem*, vol. 2, no. 2, p. 100027, 2020.
- [73] H. Zhang, J. Nai, L. Yu, and X. W. D. Lou, "Metal-organic-framework-based materials as platforms for renewable energy and environmental applications," *Joule*, vol. 1, no. 1, pp. 77-107, 2017.
- [74] H. Furukawa *et al.*, "Ö.; Snurr, RQ; O’Keeffe, M.; Kim, J.; Yaghi, OM," *Science*, vol. 329, no. 5990, pp. 424-428, 2010.
- [75] T.-Y. Chen, Y.-J. Huang, C.-T. Li, C.-W. Kung, R. Vittal, and K.-C. Ho, "Metal-organic framework/sulfonated polythiophene on carbon cloth as a flexible counter electrode for dye-sensitized solar cells," *Nano Energy*, vol. 32, pp. 19-27, 2017.
- [76] M. Gusain, P. Singh, and Y. Zhan, "Energy storage devices (supercapacitors and batteries)," *Advances in Hybrid Conducting Polymer Technology*, pp. 53-75, 2021.
- [77] I. Shafi, E. Liang, and B. Li, "Ultrafine chromium oxide (Cr₂O₃) nanoparticles as a pseudocapacitive electrode material for supercapacitors," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 851, p. 156046, 2021.
- [78] Y. Cao *et al.*, "Metal-organic frameworks as highly efficient electrodes for long cycling stability supercapacitors," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 46, no. 35, pp. 18179-18206, 2021.
- [79] F. Meng *et al.*, "Porous Co₃O₄ materials prepared by solid-state thermolysis of a novel Co-MOF crystal and their superior energy storage performances for supercapacitors," *Journal of materials chemistry A*, vol. 1, no. 24, pp. 7235-7241, 2013.
- [80] C. Wang *et al.*, "New strategies for novel MOF-derived carbon materials based on nanoarchitectures," *Chem*, vol. 6, no. 1, pp. 19-40, 2020.
- [81] T. Van Ngo, M. Moussa, T. T. Tung, C. Coghlan, and D. Losic, "Hybridization of MOFs and graphene: A new strategy for the synthesis of porous 3D carbon composites for high performing supercapacitors," *Electrochimica Acta*, vol. 329, p. 135104, 2020.
- [82] S. S.-Y. Chui, S. M.-F. Lo, J. P. Charmant, A. G. Orpen, and I. D. Williams, "A chemically functionalizable nanoporous material [Cu₃(TMA)₂(H₂O)₃]_n," *Science*, vol. 283, no. 5405, pp. 1148-1150, 1999.
- [83] J. De Decker, "Functionalized metal-organic frameworks as selective metal adsorbents," Ghent University, 2017.
- [84] S. Loera-Serna *et al.*, "Electrochemical behavior of [Cu₃(BTC)₂] metal–organic framework: The effect of the method of synthesis," *Journal of alloys and compounds*, vol. 540, pp. 113-120, 2012.
- [85] H. K. Kim *et al.*, "A Chemical route to activation of open metal sites in the copper-based metal–organic framework materials HKUST-1 and Cu-MOF-2," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 137, no. 31, pp. 10009-10015, 2015.

- [86] T. Zhao, S. Nie, M. Luo, P. Xiao, M. Zou, and Y. Chen, "Research progress in structural regulation and applications of HKUST-1 and HKUST-1 based materials," *Journal of Alloys and Compounds*, p. 172897, 2023.
- [87] E. A. Jafari, M. Moradi, S. Borhani, H. Bigdeli, and S. Hajati, "Fabrication of hybrid supercapacitor based on rod-like HKUST-1@ polyaniline as cathode and reduced graphene oxide as anode," *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, vol. 99, pp. 16-23, 2018.
- [88] D. Fu, H. Li, X.-M. Zhang, G. Han, H. Zhou, and Y. Chang, "Flexible solid-state supercapacitor fabricated by metal-organic framework/graphene oxide hybrid interconnected with PEDOT," *Materials Chemistry and Physics*, vol. 179, pp. 166-173, 2016.
- [89] D. Mohanadas, M. A. A. Mohd Abdah, N. H. N. Azman, T. B. Ravoof, and Y. Sulaiman, "Facile synthesis of PEDOT-rGO/HKUST-1 for high performance symmetrical supercapacitor device," *Scientific reports*, vol. 11, no. 1, p. 11747, 2021.
- [90] M. Singh *et al.*, "Rational designed Cu-MOF@ 1D carbon nanofibers as free-standing and flexible electrode for robust electrochemical energy storage," *Journal of Energy Storage*, vol. 67, p. 107617, 2023.
- [91] M. Hafez *et al.*, "CO₂-monoethanolamine-induced oil swelling and viscosity reduction for enhanced oil recovery," *Journal of Petroleum Science and Engineering*, vol. 206, p. 109022, 2021.
- [92] B. Petroleum, "BP Energy Outlook 2018 edition," *Recuperado el*, vol. 5, 2018.
- [93] M. S. Guney, "Evaluation and measures to increase performance coefficient of hydrokinetic turbines," *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 15, no. 8, pp. 3669-3675, 2011.
- [94] I. Hadjipaschalis, A. Poullikkas, and V. Efthimiou, "Overview of current and future energy storage technologies for electric power applications," *Renewable and sustainable energy reviews*, vol. 13, no. 6-7, pp. 1513-1522, 2009.
- [95] O. Yılmaz, "Fosforen Esaslı İki Boyutlu Malzemelerin Üretilmesi Ve Süperkapasitör Uygulamalarının İncelenmesi," Yüksek Lisans Tezi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı, Yıldız Teknik Üniversitesi, [790490](#), Şubat, 2023.
- [96] Z. Zhao, C. Zhang, and X. Li, "Opportunities and challenges of organic flow battery for electrochemical energy storage technology," *Journal of Energy Chemistry*, vol. 67, pp. 621-639, 2022.
- [97] S.-M. Chen, R. Ramachandran, V. Mani, and R. Saraswathi, "Recent advancements in electrode materials for the highperformance electrochemical supercapacitors: a review," *International Journal of Electrochemical Science*, vol. 9, no. 8, pp. 4072-4085, 2014.
- [98] M. Moussa, M. F. El-Kady, Z. Zhao, P. Majewski, and J. Ma, "Recent progress and performance evaluation for polyaniline/graphene

- nanocomposites as supercapacitor electrodes," *Nanotechnology*, vol. 27, no. 44, p. 442001, 2016.
- [99] A. ARSLAN, "Süperkapasitör Elektrot Malzemesi Olarak Kullanılacak Tiyofen Türevlerinin Kimyasal Sentezi, Elektropolimerizasyonu ve Karakterizasyonu," Doktora Tezi, Kimya Anabilim Dalı, Eskisehir Osmangazi Üniversitesi, 561496, Nisan, 2019.
- [100] B. K. Kim, S. Sy, A. Yu, and J. Zhang, "Electrochemical supercapacitors for energy storage and conversion," *Handbook of clean energy systems*, pp. 1-25, 2015.
- [101] Z. Lin *et al.*, "Materials for supercapacitors: When Li-ion battery power is not enough," *Materials today*, vol. 21, no. 4, pp. 419-436, 2018.
- [102] A. Afzal, F. A. Abuilaiwi, A. Habib, M. Awais, S. B. Waje, and M. A. Atieh, "Polypyrrole/carbon nanotube supercapacitors: Technological advances and challenges," *Journal of Power Sources*, vol. 352, pp. 174-186, 2017.
- [103] P. Simon and Y. Gogotsi, "Capacitive energy storage in nanostructured carbon-electrolyte systems," *Accounts of chemical research*, vol. 46, no. 5, pp. 1094-1103, 2013.
- [104] Z. Gao *et al.*, "Chemically grafted graphene-polyaniline composite for application in supercapacitor," *Electrochimica Acta*, vol. 133, pp. 325-334, 2014.
- [105] A. G. Pandolfo and A. F. Hollenkamp, "Carbon properties and their role in supercapacitors," *Journal of power sources*, vol. 157, no. 1, pp. 11-27, 2006.
- [106] H. Pan, J. Li, and Y. Feng, "Carbon nanotubes for supercapacitor," *Nanoscale research letters*, vol. 5, pp. 654-668, 2010.
- [107] J. Libich, J. Máca, J. Vondrák, O. Čech, and M. Sedlářiková, "Supercapacitors: Properties and applications," *Journal of energy storage*, vol. 17, pp. 224-227, 2018.
- [108] H. Altınışık, "Heteroatom Katkılı Grafen İçeren Nanokompozitlerin Enerji Depolama Performanslarının İncelenmesi " Yüksek Lisans Tezi, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Ankara Üniversitesi, 825921, 2023.
- [109] M. B. Arvas, M. Gençten, and Y. Sahin, "A two-dimensional material for high capacity supercapacitors: S-doped graphene," *International Journal of Energy Research*, vol. 44, no. 3, pp. 1624-1635, 2020.
- [110] W. Raza *et al.*, "Recent advancements in supercapacitor technology," *Nano Energy*, vol. 52, pp. 441-473, 2018.
- [111] S. E. YAZAR, "Süperkapasitör Elektrot Olarak Heteroyapılı Nanokompozitlerin Sentezlenmesi ve Elektrokimyasal Özelliklerinin İncelenmesi," Yüksek Lisans Tezi, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Eskisehir Osmangazi Üniversitesi, 653062, Ağustos, 2020.
- [112] C. Zhong, Y. Deng, W. Hu, J. Qiao, L. Zhang, and J. Zhang, "A review of electrolyte materials and compositions for electrochemical

- supercapacitors," *Chemical Society Reviews*, vol. 44, no. 21, pp. 7484-7539, 2015.
- [113] Z. S. Iro, C. Subramani, and S. Dash, "A brief review on electrode materials for supercapacitor," *International Journal of Electrochemical Science*, vol. 11, no. 12, pp. 10628-10643, 2016.
- [114] R. Kötze and M. Carlen, "Principles and applications of electrochemical capacitors," *Electrochimica acta*, vol. 45, no. 15-16, pp. 2483-2498, 2000.
- [115] D.-e. Jiang and J. Wu, "Microscopic insights into the electrochemical behavior of nonaqueous electrolytes in electric double-layer capacitors," *The journal of physical chemistry letters*, vol. 4, no. 8, pp. 1260-1267, 2013.
- [116] H. Su, C. Lian, J. Liu, and H. Liu, "Machine learning models for solvent effects on electric double layer capacitance," *Chemical Engineering Science*, vol. 202, pp. 186-193, 2019.
- [117] E. T. Mombeshora and V. O. Nyamori, "A review on the use of carbon nanostructured materials in electrochemical capacitors," *International Journal of Energy Research*, vol. 39, no. 15, pp. 1955-1980, 2015.
- [118] A. Burke, "Ultracapacitors: why, how, and where is the technology," *Journal of power sources*, vol. 91, no. 1, pp. 37-50, 2000.
- [119] F. Kümbetlioğlu, "Süperkapasitör Uygulamaları İçin Metal İçeren Zeolitik İmidazol Kafeslerin (ZIF-8) Sentezi Ve Karakterizasyonu," Yüksek Lisans Tezi, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Sivas Cumhuriyet Üniversitesi 762771, Eylül, 2022.
- [120] S. Karthikeyan, B. Narenthiran, A. Sivanantham, L. D. Bhatlu, and T. Maridurai, "Supercapacitor: Evolution and review," *Materials Today: Proceedings*, vol. 46, pp. 3984-3988, 2021.
- [121] I. Shown, A. Ganguly, L. C. Chen, and K. H. Chen, "Conducting polymer-based flexible supercapacitor," *Energy Science & Engineering*, vol. 3, no. 1, pp. 2-26, 2015.
- [122] X. Li and L. Zhi, "Graphene hybridization for energy storage applications," *Chemical Society Reviews*, vol. 47, no. 9, pp. 3189-3216, 2018.
- [123] E. Frackowiak and F. Beguin, "Carbon materials for the electrochemical storage of energy in capacitors," *Carbon*, vol. 39, no. 6, pp. 937-950, 2001.
- [124] J. Hou, Y. Shao, M. W. Ellis, R. B. Moore, and B. Yi, "Graphene-based electrochemical energy conversion and storage: fuel cells, supercapacitors and lithium ion batteries," *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 13, no. 34, pp. 15384-15402, 2011.
- [125] X. Tao *et al.*, "Synthesis of multi-branched porous carbon nanofibers and their application in electrochemical double-layer capacitors," *Carbon*, vol. 44, no. 8, pp. 1425-1428, 2006.

- [126] A. González, E. Goikolea, J. A. Barrena, and R. Mysyk, "Review on supercapacitors: Technologies and materials," *Renewable and sustainable energy reviews*, vol. 58, pp. 1189-1206, 2016.
- [127] H. Choi and H. Yoon, "Nanostructured electrode materials for electrochemical capacitor applications," *Nanomaterials*, vol. 5, no. 2, pp. 906-936, 2015.
- [128] A. M. Beşir, "Bazı Grafen Esaslı Malzemelerin Süperkapasitör Sistemlerinin Performanslarının İncelenmesi," Doktora Tezi, Kimya Anabilim Dalı, Yıldız Teknik Üniversitesi, 677112, Haziran, 2021.
- [129] W. Wei, X. Cui, W. Chen, and D. G. Ivey, "Manganese oxide-based materials as electrochemical supercapacitor electrodes," *Chemical society reviews*, vol. 40, no. 3, pp. 1697-1721, 2011.
- [130] G. A. Snook, P. Kao, and A. S. Best, "Conducting-polymer-based supercapacitor devices and electrodes," *Journal of power sources*, vol. 196, no. 1, pp. 1-12, 2011.
- [131] C. Zhao and W. Zheng, "A review for aqueous electrochemical supercapacitors," *Frontiers in Energy Research*, vol. 3, p. 23, 2015.
- [132] G. Ji, R. Hu, Y. Wang, and J. Zheng, "High energy density, flexible, low temperature resistant and self-healing Zn-ion hybrid capacitors based on hydrogel electrolyte," *Journal of Energy Storage*, vol. 46, p. 103858, 2022.
- [133] X. Chen, R. Paul, and L. Dai, "Carbon-based supercapacitors for efficient energy storage," *National Science Review*, vol. 4, no. 3, pp. 453-489, 2017.
- [134] Z. Zhang *et al.*, "Near-equilibrium growth from borophene edges on silver," *Science advances*, vol. 5, no. 9, p. eaax0246, 2019.
- [135] M. Özbakiş, "İletken Polimer Tabanlı Kompozit Süperkapasitör Elektrot Fabrikasyonu Ve Elektrokimyasal Performansının İncelenmesi," Yüksek Lisans Tezi, Kimya Mühendisliği, Gazi Üniversitesi, 613994, 2019.
- [136] A. Yu, V. Chabot, and J. Zhang, *Electrochemical supercapacitors for energy storage and delivery: fundamentals and applications*. Taylor & Francis, 2013.
- [137] S. Kondawar, *Conducting polymer nanocomposites for supercapacitors*. Smithers Rapra, 2015.
- [138] H. Tomiyasu, H. Shikata, K. Takao, N. Asanuma, S. Taruta, and Y.-Y. Park, "An aqueous electrolyte of the widest potential window and its superior capability for capacitors," *Scientific reports*, vol. 7, no. 1, p. 45048, 2017.
- [139] M. Ho, P. S. Khiew, D. Isa, T. Tan, W. S. Chiu, and C. H. Chia, "A review of metal oxide composite electrode materials for electrochemical capacitors," *Nano*, vol. 9, no. 06, p. 1430002, 2014.
- [140] M. B. Durukan, "Modification of Single Walled Carbon Nanotube Thin Films for Supercapacitor Electrode," Yüksek Lisans Tezi, Malzeme Mühendisliği, Orta Doğu Teknik Üniversitesi, 474992, 2017.

- [141] N. Yıldırım, "Mikron Altı Boyutlarda Küresel Karbon Partiküllerin Sentezi Ve Süperkapasitör Elektrotlarında Kullanımı," Yüksek Lisans Tezi, Kimya mühendisliği Anabilim Dalı, Gazi Üniversitesi, 472717, 2017.
- [142] G. Wang, L. Zhang, and J. Zhang, "A review of electrode materials for electrochemical supercapacitors," *Chemical Society Reviews*, vol. 41, no. 2, pp. 797-828, 2012.
- [143] C. Y. Foo, A. Sumboja, D. J. H. Tan, J. Wang, and P. S. Lee, "Flexible and highly scalable V2O5-rGO electrodes in an organic electrolyte for supercapacitor devices," *Advanced Energy Materials*, vol. 4, no. 12, p. 1400236, 2014.
- [144] L. Zhang *et al.*, "Three-dimensional structures of graphene/polyaniline hybrid films constructed by steamed water for high-performance supercapacitors," *Journal of Power Sources*, vol. 342, pp. 1-8, 2017.
- [145] B. Szubzda, A. Szmaja, M. Ozimek, and S. Mazurkiewicz, "Polymer membranes as separators for supercapacitors," *Applied Physics A*, vol. 117, pp. 1801-1809, 2014.
- [146] A. Muzaffar, M. B. Ahamed, K. Deshmukh, and J. Thirumalai, "A review on recent advances in hybrid supercapacitors: Design, fabrication and applications," *Renewable and sustainable energy reviews*, vol. 101, pp. 123-145, 2019.
- [147] A. Laforgue *et al.*, "Activated carbon/conducting polymer hybrid supercapacitors," *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 150, no. 5, p. A645, 2003.
- [148] P. Wang, H. Liu, Q. Tan, and J. Yang, "Ruthenium oxide-based nanocomposites with high specific surface area and improved capacitance as a supercapacitor," *RSC Advances*, vol. 4, no. 81, pp. 42839-42845, 2014.
- [149] W. Liu, M. S. Song, B. Kong, and Y. Cui, "Flexible and stretchable energy storage: recent advances and future perspectives," *Advanced materials*, vol. 29, no. 1, p. 1603436, 2017.
- [150] K. Shang, J. Gao, X. Yin, Y. Ding, and Z. Wen, "An overview of flexible electrode materials/substrates for flexible electrochemical energy storage/conversion devices," *European Journal of Inorganic Chemistry*, vol. 2021, no. 7, pp. 606-619, 2021.
- [151] Y. Wang, X. Wu, Y. Han, and T. Li, "Flexible supercapacitor: Overview and outlooks," *Journal of Energy Storage*, vol. 42, p. 103053, 2021.
- [152] M. I. Khan, M. M. Hassan, A. Rahim, and N. Muhammad, "Flexible batteries," *Rechargeable Batteries: History, Progress, and Applications*, pp. 41-60, 2020.
- [153] T. S. Tran, N. K. Dutta, and N. R. Choudhury, "Graphene inks for printed flexible electronics: Graphene dispersions, ink formulations, printing techniques and applications," *Advances in colloid and interface science*, vol. 261, pp. 41-61, 2018.

- [154] E. Dokur, S. Uruc, R. Kurteli, O. Gorduk, and Y. Sahin, "Investigation of flexible electrochemical sensor properties of graphite conductive ink modified textile products and their applications in electrical circuits," *Materials Today Communications*, vol. 37, p. 106920, 2023.
- [155] S. Y. Toh, K. S. Loh, S. K. Kamarudin, and W. R. W. Daud, "Graphene production via electrochemical reduction of graphene oxide: Synthesis and characterisation," *Chemical Engineering Journal*, vol. 251, pp. 422-434, 2014.
- [156] C. R. Cantor and P. R. Schimmel, "Techniques for the study of biological structure and function," 1980.
- [157] M. M. Baig, I. H. Gul, S. M. Baig, and F. Shahzad, "The complementary advanced characterization and electrochemical techniques for electrode materials for supercapacitors," *Journal of Energy Storage*, vol. 44, p. 103370, 2021.
- [158] A. Sacco, "Electrochemical impedance spectroscopy: Fundamentals and application in dye-sensitized solar cells," *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 79, pp. 814-829, 2017.
- [159] X. Yang and A. L. Rogach, "Electrochemical techniques in battery research: a tutorial for nonelectrochemists," *Advanced Energy Materials*, vol. 9, no. 25, p. 1900747, 2019.
- [160] C. Taştaltın, T. A. Türkmen, N. Taştaltın, and S. Karakuş, "Highly sensitive non-enzymatic electrochemical glucose biosensor based on PANI: β 12 Borophene," *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, vol. 32, pp. 10750-10760, 2021.
- [161] K.-S. Lin, A. K. Adhikari, C.-N. Ku, C.-L. Chiang, and H. Kuo, "Synthesis and characterization of porous HKUST-1 metal organic frameworks for hydrogen storage," *International journal of hydrogen energy*, vol. 37, no. 18, pp. 13865-13871, 2012.
- [162] Ç. TÜRK and Gökhan, "Katı Hal Lityum Sülfür Piller İçin Borofen Katkılı Katotların Geliştirilmesi," Yüksek Lisans Tezi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı, Sakarya Üniversitesi, 808765, Haziran, 2023.
- [163] T. A. Türkmen, N. Taştaltın, C. Taştaltın, G. Baytemir, and S. Karakuş, "PEDOT: PSS/ β 12 borophene nanocomposites as an inorganic-organic hybrid electrode for high performance supercapacitors," *Inorganic Chemistry Communications*, vol. 139, p. 109329, 2022.
- [164] F. Zhang *et al.*, "Few-layer and large flake size borophene: preparation with solvothermal-assisted liquid phase exfoliation," *RSC advances*, vol. 10, no. 46, pp. 27532-27537, 2020.
- [165] E. Czarniewska, K. Sielicki, K. Maślana, and E. Mijowska, "In vivo study on borophene nanoflakes interaction with *Tenebrio molitor* beetle: viability of hemocytes and short-term immunity effect," *Scientific Reports*, vol. 13, no. 1, p. 11823, 2023.
- [166] K. Zielinkiewicz, D. Baranowska, and E. Mijowska, "Ball milling induced borophene flakes fabrication," *RSC advances*, vol. 13, no. 25, pp. 16907-16914, 2023.

- [167] S. Radhakrishnan, N. T. Padmanabhan, A. J. Mathews, Y. Tang, T. Santhanakrishnan, and H. John, "Surfactant-Assisted Restructuring of Boron to Borophene: Implications for Enhanced Hydrogen Evolution," *ACS Applied Nano Materials*, 2024.
- [168] S. Sheng *et al.*, "Raman spectroscopy of two-dimensional borophene sheets," *Acs Nano*, vol. 13, no. 4, pp. 4133-4139, 2019.
- [169] E. M. C. Morales *et al.*, "Ultrafast synthesis of HKUST-1 nanoparticles by solvothermal method: Properties and possible applications," *Polyhedron*, vol. 210, p. 115517, 2021.
- [170] Q.-x. Luo, B.-w. An, M. Ji, S.-E. Park, C. Hao, and Y.-q. Li, "Metal-organic frameworks HKUST-1 as porous matrix for encapsulation of basic ionic liquid catalyst: effect of chemical behaviour of ionic liquid in solvent," *Journal of Porous Materials*, vol. 22, pp. 247-259, 2015.
- [171] J.-B. Raoof, S. R. Hosseini, R. Ojani, and S. Mandegarzar, "MOF-derived Cu/nanoporous carbon composite and its application for electro-catalysis of hydrogen evolution reaction," *Energy*, vol. 90, pp. 1075-1081, 2015.
- [172] P. Jagódka, K. Matus, and A. Łamacz, "On the HKUST-1/GO and HKUST-1/rGO composites: The impact of synthesis method on physicochemical properties," *Molecules*, vol. 27, no. 20, p. 7082, 2022.
- [173] M. Stawowy *et al.*, "HKUST-1-supported cerium catalysts for CO oxidation," *Catalysts*, vol. 10, no. 1, p. 108, 2020.
- [174] L. Zhou, Z. Niu, X. Jin, L. Tang, and L. Zhu, "Effect of lithium doping on the structures and CO₂ adsorption properties of metal-organic frameworks HKUST-1," *ChemistrySelect*, vol. 3, no. 45, pp. 12865-12870, 2018.
- [175] B. Peng, C. Feng, S. Liu, and R. Zhang, "Synthesis of CuO catalyst derived from HKUST-1 temple for the low-temperature NH₃-SCR process," *Catalysis Today*, vol. 314, pp. 122-128, 2018.
- [176] H. Gursu, M. G. Ersozoglu, A. S. Sarac, and Y. Sahin, "Polypyrrole doped graphene nanocomposites as advanced positive electrodes for vanadium redox flow battery," *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, vol. 33, no. 18, pp. 14754-14771, 2022.

TEZDEN ÜRETİLMİŞ YAYINLAR

Konferans Bildirileri

1. Penlik Y., Gördük Ö., Avcıata O., Gördük S., MOF İçeren Kompozit Malzemelerin Sentezi ve Enerji Uygulamaları, IX. Ulusal Anorganik Kimya Kongresi, Ankara, Türkiye, 16-19 Mayıs 2024, ss. 305

Projeler

1. Penlik Y. ve Gördük S., “İki Boyutlu Fonksiyonel Kompozit Malzemelerin Üretimi ve Enerji Uygulamaları”, TÜBİTAK 2210-C Öncelikli Alanlara Yönelik Yurt İçi Yüksek Lisans Burs Programı, Proje Başvuru No: 1649B022300868

2. Penlik Y. ve Gördük S., “İki Boyutlu Fonksiyonel Kompozit Malzemelerin Üretimi Ve Enerji Uygulamaları”, Yıldız Teknik Üniversitesi Bilimsel Araştırma Proje Koordinatörlüğü, Proje No: FYL-2024-6228.