

# Molibden Oksit, Pluronic® F127 ve Mantarın Lityum tetraborat/ITO Elektrotların Kapasitif Özelliklerine Etkilerinin İncelenmesi

Bahri GÜR<sup>1\*</sup>, Muhammed Emre AYHAN<sup>2</sup>

<sup>1</sup>İğdir Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Biyokimya Bölümü, Iğdır, Türkiye

<sup>2</sup>Necmettin Erbakan Üniversitesi, Mühendislik ve Mimarlık Fakültesi, Metalürji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, Konya, Türkiye

Sorumlu yazar e-posta: bahri.gur@igdir.edu.tr ORCID ID: <http://orcid.org/0000-0003-0579-6354>

meayhan@erbakan.edu.tr ORCID ID: <http://orcid.org/0000-0003-2324-6858>

Geliş Tarihi: 29.01.2021

Kabul Tarihi: 20.02.2021

## Öz

Günümüzde alternatif enerji üretim süreçleri, üretilen enerjinin verimli bir şekilde depolanması ve enerji kaynaklarının çevre dostu malzemelerden üretilmesi önemli araştırma konularıdır. Bu amaçla enerji depolamada kullanılacak süper kapasitörlerde elektrot materyali olarak iletken polimerler, grafit alternatif mantar gibi biyokütle katkıları ve geçiş metal oksitleri (GMO) elektrokimyasal olarak araştırılmıştır. Elektrot hazırlarken lityum tetraborat (LTB) doping tuzu olarak tercih edilmiştir. LTB'ye sırasıyla molibden oksit ( $\text{MoO}_3$ ), Pluronic®F127 ve mantar katkıları ile elektrotlar hazırlanmıştır. Hazırlanan elektrotların elektrokimyasal özellikleri uygulanan potansiyel aralığındaki akım yoğunluğu değişimi dikkate alınarak araştırılmış ve elde edilen bulgular LTB-MoO<sub>3</sub>-F127-Mantar/ITO elektrotun daha iyi elektrokimyasal enerji depolama kapasitesine sahip olduğunu göstermiştir. Elektrokimyasal çalışmalarda LTB-MoO<sub>3</sub>-F127-Mantar/ITO elektrotta LTB/ITO elektrotla kıyasla yaklaşık 3,5 kat kapasitif etkinin artırıldığı ve elektrot çevrim ömrünün 20 çevrim sonrası %86 (anodik) ve %87 (katodik) oranlarında korunduğu gösterilmiştir. Bu çalışma ile süper kapasitör uygulamaları için uygun maliyetli, yüksek performanslı ve çevre dostu teknoloji olarak grafit alternatif önerilen mantar-karbon tabanlı anot teknolojisi geliştirmek amacıyla GMO, iletken polimer ve mantar katkılamasının optimize edilerek grafit anotların yerini alabileceği önerilmiştir.

### Anahtar kelimeler

İnce film;  
Döndürerek kaplama;  
Süper kapasitör;  
Döngüsel voltametri;  
İstiridye mantarı;  
Pluronic®F127

## Investigation of the Effects of Molybdenum Oxide, Pluronic®F127 and Mushroom on Capacitive Properties of Lithium tetraborate/ITO Electrodes

### Abstract

Nowadays, alternative energy production processes, efficient storage of generated energy, and the production of energy resources from environmentally friendly materials are important research topics. For this purpose, conductive polymers, biomass additives such as mushroom and transition metal oxides (GMO) as electrode materials were investigated electrochemically towards supercapacitors used in energy storage. While preparing the electrode, lithium tetraborate (LTB) was preferred as the doping salt. Electrodes were prepared by adding molybdenum oxide ( $\text{MoO}_3$ ), Pluronic®F127, and mushroom to LTB, respectively. The electrochemical properties of the prepared electrodes were investigated considering the current density variation in the applied potential range, and the findings obtained showed that LTB-MoO<sub>3</sub>-F127-Mushroom/ITO electrode increased capacitive effect approximately 3.5 times compared to LTB/ITO electrode, and electrode cycle life was preserved at 86% (anodic) and 87% (cathodic) rates after 20 cycles. In electrochemical studies, it has been shown that the capacitive effect of LTB-MoO<sub>3</sub>-F127-Mushroom/ITO electrode is increased approximately 3.5 times compared to LTB/ITO electrode and that the electrode cycle life is preserved at 86% (anodic) and 87% (cathodic) rates after 20 cycles. In this study, a low cost, high performance, and environmentally friendly alternative technology is presented for super capacitor applications. It has been shown that the developed

### Keywords

Thin film;  
Spin coating;  
Super capacitor;  
Cyclic voltammetry;  
Oyster mushroom;  
Pluronic®F127

## 1. Giriş

Gelişen teknoloji ile birlikte fosil yakıt kullanma oranındaki hızlı artış ve karbondioksit (CO<sub>2</sub>) emisyonuna bağlı olarak çevre kirliliğinin artması tüm dünyada endişelere yol açmıştır. Fosil yakıtların hızla tükenmesi ve çevre kirliliğinin artmasıyla birlikte enerji tasarrufu, alternatif yenilenebilir yakıtların kullanılması ve CO<sub>2</sub> emisyonunun azaltılması dünya genelinde kaçınılmaz bir durum haline gelmiştir (Sree Harsha, Suganthan *et al.* 2020). Sürdürülebilir enerji üretim süreçleri geliştirmeye ek olarak üretilen enerjinin verimli bir şekilde depolanması önemli bir başka araştırma konusu olmuştur (Majumdar and Ghosh 2020). Artan nüfus ve teknolojiye bağlı olarak ortaya çıkan kesintisiz enerji taleplerini karşılamak için elektrokimyasal enerji depolama (EED) aygıtlarında hızlı ilerlemeler ortaya çıkmıştır. EED çalışmalarında kimyasal bataryalara alternatif olarak süper kapasitörler ve yakıt hücreleri çalışmaları yoğun ilgi görmektedir (Gür ve Ayhan 2019, Larcher and Tarascon 2015).

Geleneksel pillere kıyasla enerjiyi daha fazla depolamak, daha yüksek enerji yoğunluğu, şarj süresinin daha kısa olması, deşarj süresinin daha uzun olması ve çevre dostu üretim potansiyeli sayesinde alternatif bir güç kaynağı olarak kullanılabilir. Ayrıca batarya boyutunun ve ağırlığının da azaltılması araştırmalarda öne çıkmaktadır. Bu özellikler dikkate alındığında elektrokimyasal süperkapasitörler veya elektrokimyasal çift katmanlı kapasitör (EDLC) çalışmaları son yıllarda özellikle elektrikli araçların geliştirilmesinde ve pek çok elektronik cihazda kullanımı yönüyle dikkate değer bir önem kazanmıştır (Sudhakar, Selvakumar *et al.* 2014, Sudhakar, Selvakumar *et al.* 2015, Ranjithkumar, Arasi *et al.* 2020). Süper kapasitörler, elektrikli araçların geliştirilmesinde ve pek çok elektronik cihazda dikkate değer bir ilgi görmüştür. Bununla birlikte, süper kapasitör uygulamalarında çözülmesi

gereken önemli hususlar vardır. Öncelikle yakıt teknolojisiyle karşılaştırıldığında süper kapasitörlerin maliyeti daha pahalıdır. Ayrıca süper kapasitörlerin enerji yoğunluğu bataryaya kıyasla daha düşüktür. Sürdürülebilir enerji üretiminin sağlanması ve hibrit güç depolama cihazları üretmek için hem üretim maliyetinin azaltılması hem de enerji ve güç yoğunluğunun aynı anda iyileştirilmesi gerekmektedir (Ranjithkumar, Arasi *et al.* 2020). Süper kapasitörlerle ilgili iyileştirilmesi gereken diğer önemli başlıklar ise düşük yaşam ömrünün artırılması, eko-toksisite ve özellikle kullanım ömrü sona erdikten sonra geri dönüştürülmeleri ve atık bertarafı ile ilgili güvenlik konularıdır (Majumdar and Ghosh 2020). Uzun çevrim ömrü ve güvenlik konularında iyileştirmeler süper kapasitörlerde kullanılan elektrot malzemelerine bağlı olarak yapılabilir. Elektrot malzemeleri polimer katkıları, karbon tabanlı malzeme katkıları (mantar gibi) ve geçiş metal oksit (GMO) katkıları ile hazırlanarak mevcut bataryalara alternatif süper kapasitörler hazırlanabilir (Gür ve Ayhan 2019, Jayalakshmi and Balasubramanian 2008, Glushenkov, Hulicova-Jurcakova *et al.* 2010, Campbell, Ionescu *et al.* 2015, Ma, Zhou *et al.* 2015, Perananthan, Bonso *et al.* 2016, Thangappan, Arivanandhan *et al.* 2018). Bunlara ek olarak kullanılan doping tuzları (katkılama tuzu) da kapasitif etkiyi artırmak ve çevre dostu elektrotlar hazırlamak için önemli bir diğer parametre olarak karşımıza çıkmaktadır.

EDLC veya süper kapasitör uygulamalarında doping tuzu olarak LiClO<sub>4</sub>, LiBF<sub>4</sub>, LiPF<sub>6</sub>, LiAsF<sub>6</sub> ve Li<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub> kullanılmaktadır (Zhang and Dahn 1996, Sudhakar, Selvakumar *et al.* 2015). Bunlardan lityum tetraborat (LTB), Li<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub> elektrot matrisindeki çözünürlüğünün fazla olmasına bağlı olarak tuz ayrışma sürecinin hızlı olması, LTB'nin hammadde olarak bol bulunurluğu ve çevre kirliliğine neden olmaması bu çalışmada tercih sebebi olmuştur. Ayrıca LTB yüksek elektrokimyasal bağlantı katsayısı, düşük erime noktası, sıfır termal genleşme katsayısı,

yüksek mekanik mukavemet ve non-ferroelektrik gibi önemli fiziksel özelliklere sahip en iyi oksitlerden biridir (Abdel-Khalek, Elsharkawy *et al.*, Islam, Bredow *et al.* 2006). Bu özellikleri pratik uygulamalar için LTB'yi ilgi çekici yapmaktadır.

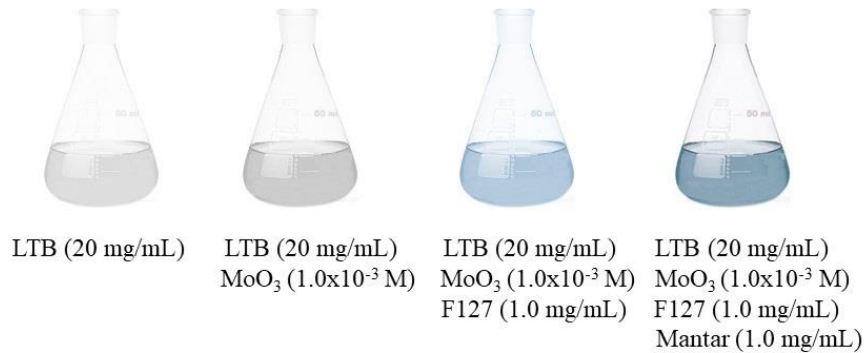
Geçiş metal oksitlerinin yükseltgenme basamağı birden fazladır ve EDLC'ye kıyasla redoks reaksiyonları sayesinde yüksek spesifik kapasitans sağlarlar. Ancak GMO'ların süper kapasitör elektrot malzemesi olarak tercih edilmesinde pahalı olmaları ve elektriksel iletkenliklerinin zayıf olması problem olarak karşımıza çıkmaktadır. İletkenlik problemini çözmek için GMO'nun kapasitif özelliğini koruyacak hızlı faradik yük transferi sağlayacak iletken polimerler kullanılmaktadır (Gür ve Ayhan 2019, Karaca 2019). Süper kapasitörlerde elektrot materyali için karbon kaynağı olarak grafitte alternatif olarak canlı organizmalardan elde edilen biyolojik materyal olan biyokütlenin grafit yerine geçmesi, yüksek karbon içeriği, düşük maliyeti ve çevre dostu olması nedeniyle son zamanlarda dikkatleri üzerine çekmiştir. Elektrot materyalinde karbon kaynağı olarak mantar gibi biyokütle kaynaklarının kullanılması veya elektrot materyali içerisine biyokütle katkılanması sonucu hazırlanan elektrot yüzeyinde gözenekli yapıların oluşturulması sağlanır. Bu gözenekli yapılar elektrot yüzeyinde sıvı veya havanın geçebileceği çok sayıda küçük alanın oluşmasına sebep olurlar. Elektrot yüzeyindeki bu gözenek yapılar süper kapasitörler performansı artırmak için önemlidir, çünkü gözenekler enerjinin depolanması ve aktarılması için daha fazla alan oluşturur (Campbell, Ionescu *et al.* 2015).

Bu çalışmada, doping tuzu olarak LTB, yüksek spesifik kapasitans sağlamak amacıyla molibden oksit (MoO<sub>3</sub>), gözenekli yapıyı ve iletkenlik özelliğini artırmak için iletken blok kopolimer olan Pluronic®F127 ve alternatif karbon kaynağı olan istiridye mantarı kullanılarak elektrot materyalleri hazırlanmıştır. ITO cam altlıklar üzerine LTB, LTB-MoO<sub>3</sub>, LTB-MoO<sub>3</sub>-F127 ve LTB-MoO<sub>3</sub>-F127-Mantar karışımları SC (spin coating-döndürerek kaplama) ince film tekniği ile kaplanarak anot materyalleri hazırlanmış ve bu elektrotların elektrokimyasal özellikleri araştırılmıştır. Ayrıca hazırlanan elektrotların morfolojik karakterizasyonu taramalı elektron mikroskopu (SEM) çalışmalarıyla, yapısal bağlanma karakteristiği ise Fourier kızılötesi spektrofotometre dönüşümü (FTIR) ile aydınlatılmıştır. Hazırlanan elektrotların elektrokimyasal performansı döngüsel voltametri (CV) tekniği ile araştırılmıştır.

## 2. Materyal ve Metot

### 2.1 Kimyasallar ve malzemeler

Elektrot malzemesi hazırlamak amacıyla çalışma kapsamında kullanılan lityum tetraborat (LTB) (Li<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>), molibden oksit (MoO<sub>3</sub>), izopropil alkol, etil alkol, Pluronic®F127, aseton ve indiyum kalay oksit (ITO) kaplı cam altlıklar Sigma-Aldrich'ten satın alınmıştır. İstiridye mantarı İğdir Üniversitesi Tarımsal Araştırma Merkezi bünyesinde özel olarak yetiştirilmiştir. Hazırlanan elektrot materyallerinin kimyasal içeriği Şekil 1'de özetlenmiştir.



Şekil 1. Elektrot materyali olarak kullanılan çözeltilerin hazırlanması

## 2.2 Cihazlar

LTB, LTB-MoO<sub>3</sub>, LTB-MoO<sub>3</sub>-F127 ve LTB-MoO<sub>3</sub>-F127-Mantar karışımlarına ait kompozit ince filmleri VTC-100 Vacum Spin Coater film sistemi kullanılarak hazırlanmıştır. Bu yöntemle elektrokimyasal çalışmalarda anot olarak kullanılacak farklı elektrotlar hazırlanmıştır. FTIR spektrumları, Spectrum Agilent Cary 630 Spektrofotometre ile kaydedilmiştir. FTIR spektrumları kaydedilirken tarama aralığı 500 cm<sup>-1</sup> ile 4000 cm<sup>-1</sup> olarak belirlenmiştir. Hazırlanan LTB/ITO, LTB-MoO<sub>3</sub>/ITO, LTB-MoO<sub>3</sub>-F127/ITO ve LTB-MoO<sub>3</sub>-F127-Mantar/ITO elektrotların morfolojik karakterizasyonu taramalı elektron mikroskopu (SEM) kullanılarak 15kV hızlanma gerilimi altında Hitachi SU1510 cihazıyla yapılmıştır.

## 2.3 LTB/ITO, LTB-MoO<sub>3</sub>/ITO, LTB-MoO<sub>3</sub>-F127/ITO ve LTB-MoO<sub>3</sub>-F127-Mantar/ITO elektrotların kapasitans ölçümlerinin yapılması

Çalışmalarımızda farklı kompozit karışımlarına ait elektrot hazırlamak için 1,5 x 2,5 cm<sup>2</sup> ölçülerinde kesilen ITO cam altlıklar kullanılmıştır. ITO cam altlıkları temizlemek için önceki yaptığımız çalışmalarda uygulanan metotlar kullanılmıştır (Gür ve Ayhan 2019, Gür 2020). Hazırlanan kompozit elektrotların yüzey özellikleri SC film tekniğinin prosesini tanımlayan parametreler ile değiştirilebilmektedir. Bu parametreler literatürde elektrot materyalinin yüzey temizliği, ince film kaplama sıcaklığı, döndürme hızı ve vakumlama olarak tanımlanmıştır (Vanhardeveld, Gunter *et al.* 1995, Gür ve Meral 2019).

SC film tekniği ile LTB/ITO, LTB-MoO<sub>3</sub>/ITO, LTB-MoO<sub>3</sub>-F127/ITO ve LTB-MoO<sub>3</sub>-F127-Mantar/ITO ince filmlerini hazırlamak amacıyla Şema 1'de hazırlanan film çözeltileri ITO cam altlıklar üzerine 100 µL damlatılarak "Statik dağıtma" metodu ile elektrotlar hazırlanmıştır. Film materyali damlatıldıktan sonra 10 dakika çözücü buharlaşması için bekletilmiş ve daha sonra 2000 devir/dakika (rpm) döndürme hızında bir dakika boyunca kaplama ünitesinde kaplama işlemi yapılmıştır. Her bir film çözeltisi için benzer işlemler uygulanarak tek tabaka LTB/ITO, LTB-MoO<sub>3</sub>/ITO, LTB-MoO<sub>3</sub>-

F127/ITO ve LTB-MoO<sub>3</sub>-F127-Mantar/ITO elektrotlar hazırlanmıştır.

## 2.4 LTB/ITO, LTB-MoO<sub>3</sub>/ITO, LTB-MoO<sub>3</sub>-F127/ITO ve LTB-MoO<sub>3</sub>-F127-Mantar/ITO elektrotların kapasitans ölçümlerinin yapılması

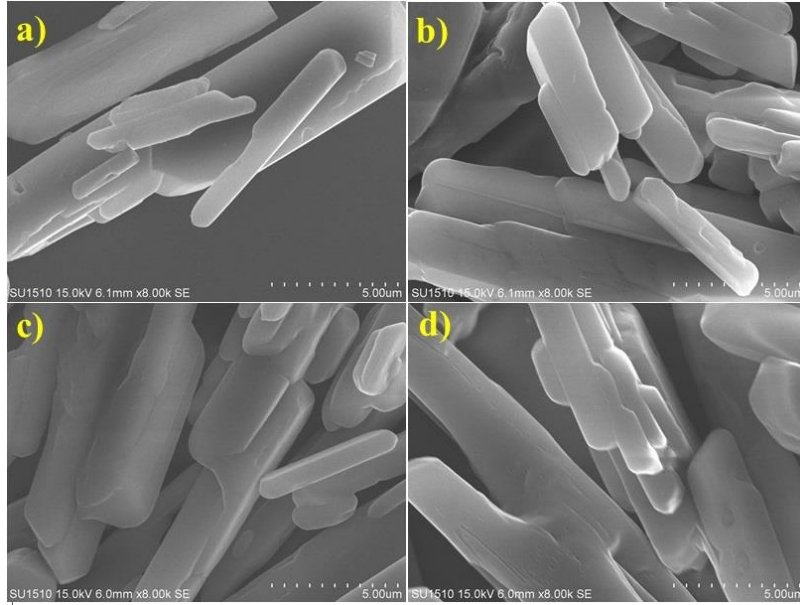
Hazırlanan elektrotlar elektrokimyasal çalışmalarda çalışma elektrotu olarak kullanılmıştır. Elektrokimyasal çalışmalar üç elektrot hücresi ile bağlantılı bir Gamry potensioscan sistemi ile gerçekleştirilmiştir. Elektrokimyasal çalışmalarda referans elektrot olarak Ag/AgCl (Bioanalytical Systems) kullanılmıştır. Karşit elektrot olarak Pt elektrot kullanılmıştır. Üç elektrotlu elektrokimyasal hücre ortamı her elektrokimyasal ölçüm öncesi oksijensiz hale getirmek amacıyla 15 dakika azot gazı ile muamele edilmiştir. Hazırlanan elektrotların anodik ve katodik akım yoğunlukları CV tekniği ile tespit edilmiştir. Elektrokimyasal çalışmalarda saf su içerisinde hazırlanmış 1.0 M KOH çözeltisi kullanılmıştır.

## 3. Bulgular ve Tartışma

Bu çalışmada LTB/ITO, LTB-MoO<sub>3</sub>/ITO, LTB-MoO<sub>3</sub>-F127/ITO ve LTB-MoO<sub>3</sub>-F127-Mantar/ITO elektrotlar SC film tekniği ile hazırlandı. Hazırlanan elektrotların morfolojik ve yapısal karakterizasyonları SEM, Enerji Dağılımlı X-ışını Spektroskopisi (EDX) ve FTIR teknikleri kullanılarak gerçekleştirildi. Son olarak farklı karışımlarla hazırlanan ITO elektrotlar çalışma elektrotu olarak kullanılarak kapasitif özellikler araştırılmıştır.

### 3.1. SEM-EDX çalışmaları

Hazırlanan kompozit elektrotların morfolojik özellikleri SEM analizleri ile ve yapısal özellikleri de EDX teknikleri ile aydınlatılmıştır.



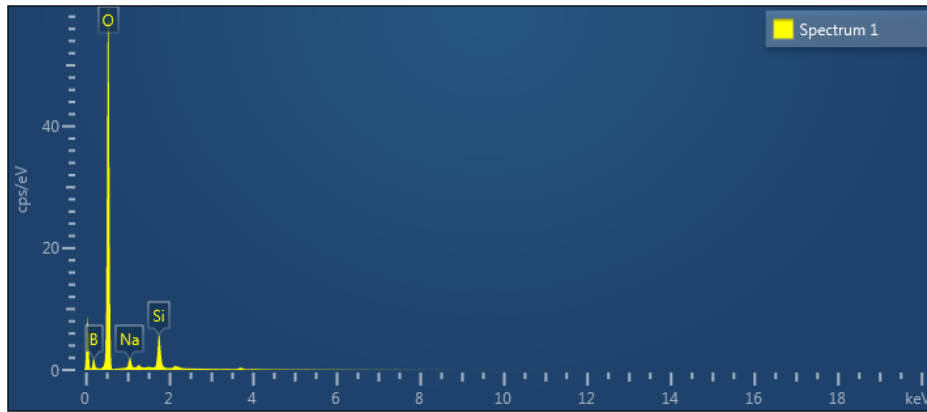
**Şekil 2.** Kompozit elektrotlar için alınan SEM görüntüleri (a) LTB/ITO, (b) LTB-MoO<sub>3</sub>/ITO, (c) LTB-MoO<sub>3</sub>-F127/ITO, (d) LTB-MoO<sub>3</sub>-F127-Mantar/ITO

Şekil 2’de LTB ile hazırlanan dört farklı elektrot için 5 µm büyütme ile SEM görüntüleri verilmiştir. SEM görüntüleri ITO cam altlık üzerinde kompozit elektrot materyallerinin tutunduğunu göstermektedir. Ancak bu yapıların makro aglomera-çubuk (küme yapıları) olması nedeni ile kristal yapı hakkında bilgi elde edilememektedir (Thiyagarajan, Vallejo *et al.* 2018). Elektrotlar

üzerinde LTB’ye katkılanan geçiş metal oksit, iletken polimer ve mantar yapılarının varlığını göstermek amacıyla EDX analizleri de yapılmıştır.

Hazırlanan elektrotların yüzey kompozisyonlarını belirlemek için 1kx büyütmede EDX analizleri sonucu elde edilen toplam spektrum analizleri her bir elektrot için Çizelge 1-4’de gösterilmiştir.

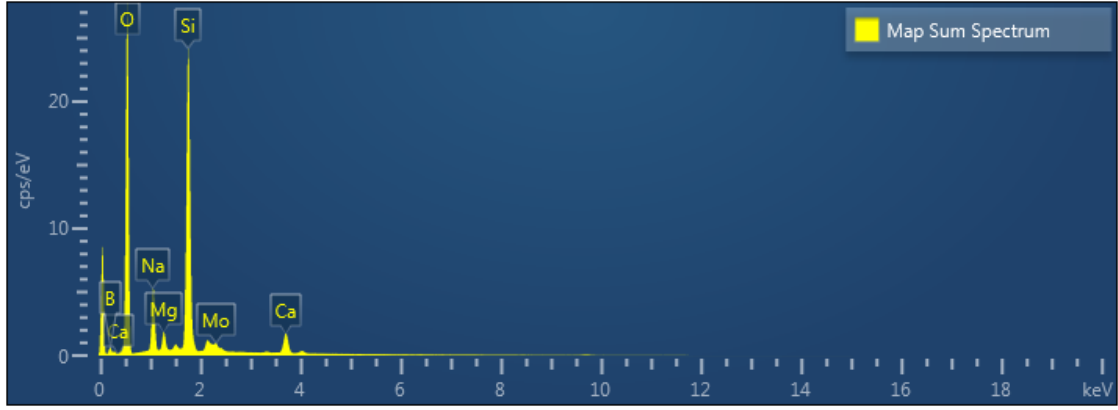
**Çizelge 1.** LTB/ITO elektrotun toplam spektrum analizleri



**Toplam Spektrum Analizleri (atomik değerler)**

Element	Seri Tipi	Ağırlık %	Ağırlık % Sigma	Atomik %
O	K serisi	69.71	0.60	62.78
Si	K serisi	2.71	0.04	1.39
Na	K serisi	1.32	0.03	0.83
B	K serisi	26.26	0.63	35.00
<b>Total</b>		<b>100.00</b>		<b>100.00</b>

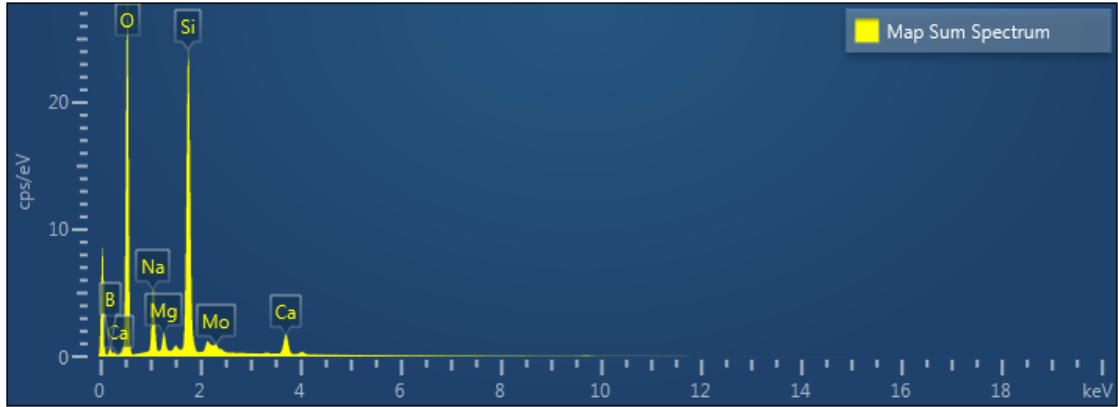
Çizelge 2. LTB-MoO<sub>3</sub>/ITO elektrotun toplam spektrum analizleri



Toplam Spektrum Analizleri (atomik değerler)

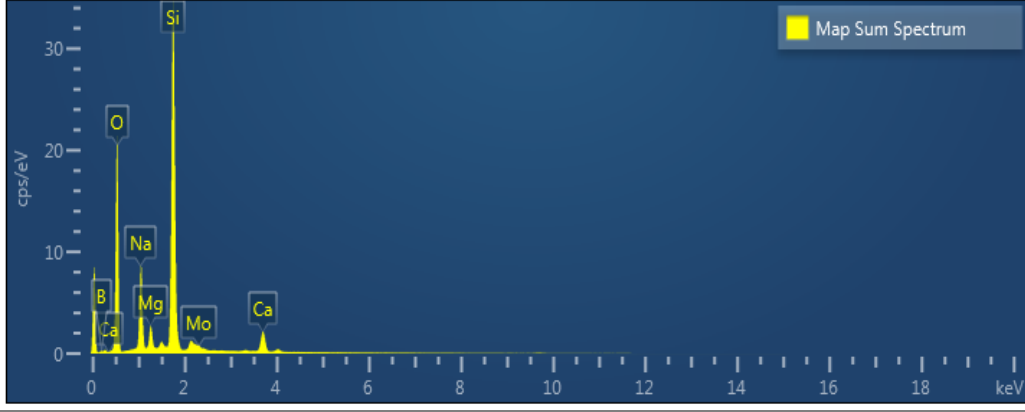
Element	Seri Tipi	Ağırlık %	Ağırlık % Sigma	Atomik %
O	K serisi	56.36	0.68	58.10
Na	K serisi	4.77	0.06	3.42
Mg	K serisi	1.09	0.02	0.74
Si	K serisi	15.79	0.19	9.27
Ca	K serisi	2.50	0.03	1.03
Mo	L serisi	1.70	0.05	0.29
B	K serisi	17.80	0.99	27.15
<b>Toplam</b>		<b>100.00</b>		<b>100.00</b>

Çizelge 3. LTB-MoO<sub>3</sub>-F127/ITO elektrotun toplam spektrum analizleri



Toplam Spektrum Analizleri (atomik değerler)

Element	Seri Tipi	Ağırlık %	Ağırlık % Sigma	Atomik %
O	K serisi	53.04	0.96	54.45
Na	K serisi	5.56	0.11	3.97
Mg	K serisi	1.26	0.03	0.85
Si	K serisi	17.74	0.32	10.37
Ca	K serisi	2.72	0.05	1.12
B	K serisi	19.20	1.46	29.16
Mo	L serisi	0.47	0.05	0.08
<b>Toplam</b>		<b>100.00</b>		<b>100.00</b>

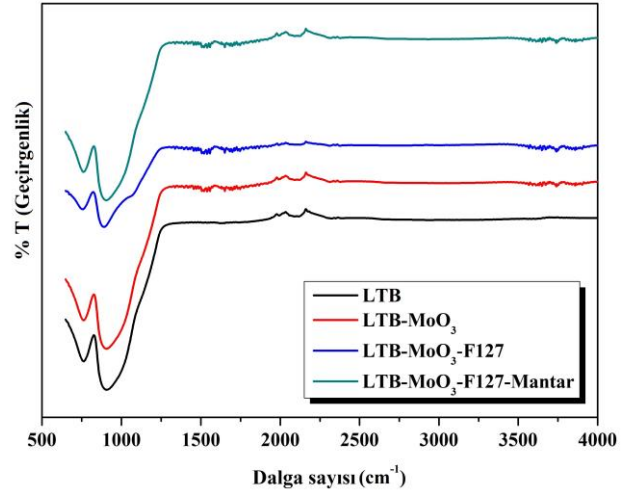
**Çizelge 4.** LTB-MoO<sub>3</sub>-F127-Mantar/ITO elektrotun toplam spektrum analizleri**Toplam Spektrum Analizleri (atomik değerler)**

Element	Seri Tipi	Ağırlık %	Ağırlık % Sigma	Atomik %
O	K serisi	47.68	0.72	51.61
Na	K serisi	7.35	0.11	5.53
Mg	K serisi	1.66	0.03	1.18
Si	K serisi	22.50	0.34	13.88
Ca	K serisi	3.18	0.05	1.37
B	K serisi	16.36	1.27	26.20
Mo	L serisi	1.28	0.06	0.23
<b>Toplam</b>		<b>100.00</b>		<b>100.00</b>

Çizelge 1-4'te verilen toplam spektrum analizleri, hazırlanan her bir kompozit elektrotun bileşimlerini doğrulamaktadır. Tablo haline getirilmiş sonuçlar, kullanılan her bir elektrot alanındaki temel bileşimi hem ağırlık yüzdesi hem de atomik yüzde birimleri cinsinden sağlamaktadır. Elde edilen veriler kompozit elektrot hazırlamak için kullanılan geçiş metal oksidin, iletken polimer ve mantar katkılarının elektrot alanındaki temel bileşimleri değiştirdiğini göstermiştir.

### 3.2. FTIR Spektroskopi Çalışmaları

Sentezlenen kompozit elektrotlar yüzeylerinde bulunan kimyasal yapıları ve bunların etkileşimlerini incelemek amacıyla FTIR çalışmaları gerçekleştirildi ve Şekil 3'te gösterildi.

**Şekil 3.** Kompozit elektrotlara ait FTIR spektrumları

FTIR spektrumlarından 3724 ile 3608 cm<sup>-1</sup> değerlerinde B-OH gruplarına atfedilmiştir. 1634 cm<sup>-1</sup>'de civarında H<sub>2</sub>O'daki H-O-H bükülmesine ait pik gözlemlendi. 2090 cm<sup>-1</sup> civarında BO<sub>4</sub> grubundaki BO'nun asimetric gerilme bandı gözlenmiştir. 764 cm<sup>-1</sup>'de küçük absorpsiyon tepe noktası BO<sub>4</sub> birimlerinde B-O bağlarını ait simetric gerilme titreşimine atfedilmiştir. 900 cm<sup>-1</sup>'deki güçlü tepe BO<sub>4</sub> yapısında B-O'nun gerilme titreşimlerine atfedilmiştir (Robertson and Young 1982, Touboul and Betourne 1996, Yalcin and Gonen 2020).

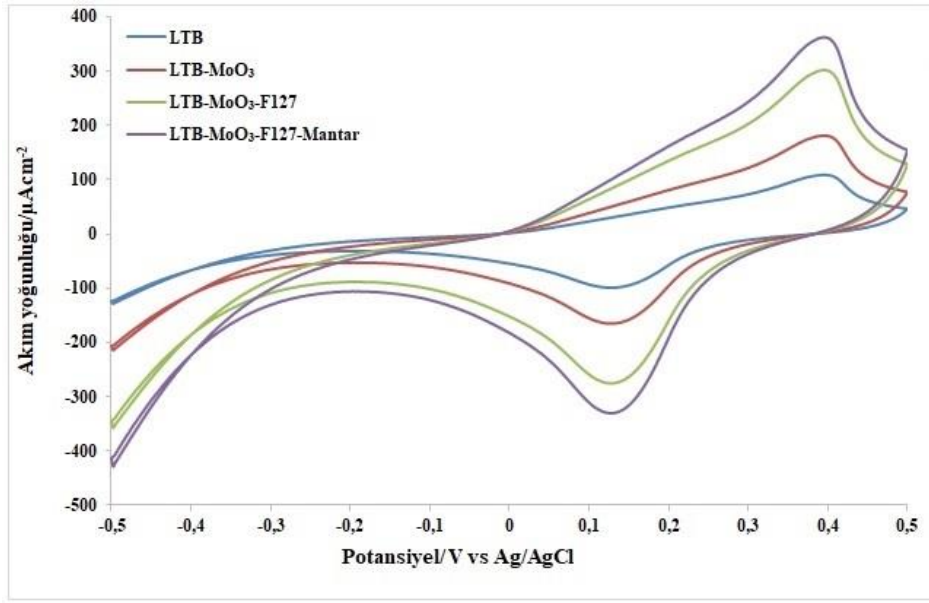


Şekil 3'te LTB'ye MoO<sub>3</sub> katkılanmasına bağlı olarak Mo – OH bağının titreşim modu ve adsorbe edilmiş suyun bükülme modu ile ilişkili 1419 ve 1700 cm<sup>-1</sup>'de iki zayıf titreşim tespit edilmiştir (Klinbumrung, Thongtem *et al.* 2012). F127 iletken polimer katkısına bağlı olarak 2808 cm<sup>-1</sup> ve 2977 cm<sup>-1</sup> civarında yeni pikler gözlenmiştir. Bu yeni bantlar Pluronic® 127'nin CH<sub>2</sub> grubunun asimetric ve simetric gerilmesinin karakteristiği olarak belirtilmiştir (Mansur and Costa 2008, Iftikhar *et al.* 2020). Mantar katkısıyla 2931 cm<sup>-1</sup>'de gözlenen yeni bant CH<sub>2</sub> grubunu gerilme titreşimlerine atfedildi (Wang, Xu *et al.* 2015). LTB'ye GMO, iletken polimer ve

mantar katkılarıyla 764-3600 cm<sup>-1</sup> aralığında gözlenen bantlarda kaymalar olduğu FTIR çalışmalarıyla gösterilmiştir. Bu kaymalar elektrot yüzeyine katkılanan malzemelerin tutunduğunu göstermektedir.

### 3.3. Elektrokimyasal Çalışmalar

Tek tabaka olarak hazırlanan LTB/ITO, LTB-MoO<sub>3</sub>/ITO, LTB-MoO<sub>3</sub>-F127/ITO ve LTB-MoO<sub>3</sub>-F127-Mantar/ITO kompozit elektrotların elektrokimyasal performansı 50 mV/s hızında olarak -0,50 V ile +0,50 V voltaj aralığında CV tekniği ile test edilmiştir (Şekil 4). Elektrolit çözeltisi olarak 1.0 M KOH çözeltisi kullanılmıştır.



Şekil 4. Kompozit elektrotların 50 mV/s tarama hızında elde edilen CV eğrileri

Şekil 4'te farklı karışımlarda hazırlanan kompozit elektrotların elektrokimyasal redoks çalışmalarında çalışma elektrotu olarak kullanılması ile 50 mV/s tarama hızında elde edilen CV eğrileri gösterilmiştir.

Tüm elektrotlar için 50 mV/s tarama hızında elde edilen CV eğrileri istenen Faradik davranış göstermiştir. Ayrıca tüm elektrotlar için belirlenen tarama hızında deformasyon olmaksızın belirli redoks tepe noktaları gözlenmiştir. Şekil 4'te verilen tüm elektrotların CV eğrilerine ait kapalı alanın aynı tarama hızında farklı olduğu, bu da farklı türde hazırlanan kompozit yapıların elektrokimyasal performanslarının da farklı olduğu anlamına gelmektedir. Bu durum esas olarak, LTB'ye katkılanan geçiş metal oksiti, iletken polimer ve mantardan kaynaklı çeşitli kristal yapılara ve farklı

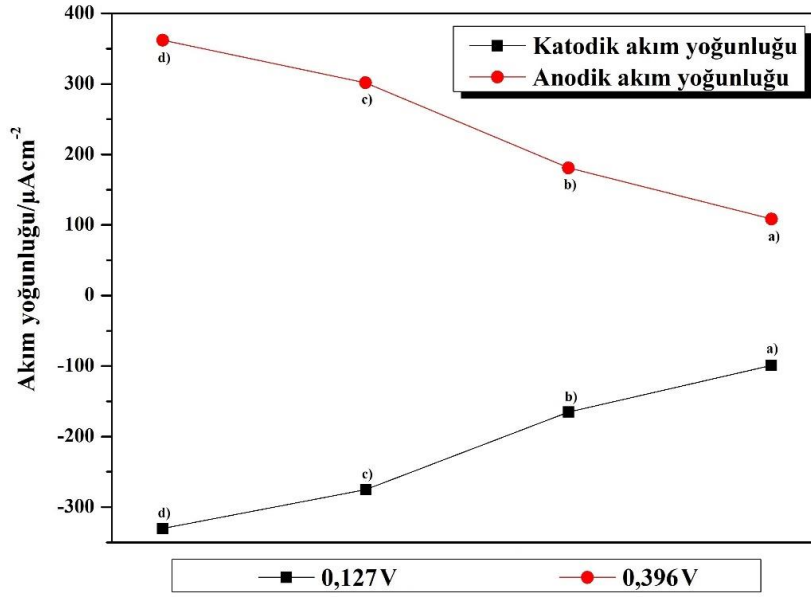
redoks reaksiyon bölgelerinin varlığına bağlı olarak elektrot yüzeyinde ortaya çıkan spesifik yüzey alanlarına atfedilebilir (Santos, Wojcik *et al.* 2015, Li, Liu *et al.* 2017, Zheng, Lin *et al.* 2020, Liu, Yao *et al.* 2021). LTB-MoO<sub>3</sub>-F127-Mantar/ITO elektrotu CV eğrisinde en büyük integral alanı ve en güçlü redoks tepe akımı sergilerken sadece LTB/ITO elektrot için bu değerler en düşük seviyede gözlenmiştir. Bu durum hazırlanan tüm elektrotlar arasında maksimum kapasiteye sahip elektrotun LTB-MoO<sub>3</sub>-F127-Mantar/ITO olduğunu göstermektedir.

Hazırlanan LTB tabanlı farklı türdeki kompozit elektrotlar için elde edilen CV'lerden kompozit yapılara ait anodik ve katodik piklerin sırasıyla 0,396 V ve 0,127 V değerlerinde ortaya çıktığı gözlenmiştir.



Tüm elektrotlar için anodik ve katodik pik potansiyellerine bağlı olarak elde edilen akım

yoğunlukları karşılaştırmalı olarak Şekil 5'de verilmiştir.



**Şekil 5.** LTB kompozit elektrotların anodik ve katodik akım yoğunluklarının karşılaştırılması: (a) LTB/ITO (b) LTB-MoO<sub>3</sub>/ITO (c) LTB-MoO<sub>3</sub>-F127/ITO ve (d) LTB-MoO<sub>3</sub>-F127-Mantar/ITO

Şekil 5 dikkate alındığında LTB/ITO elektrot için anodik akım yoğunluğunun +108,612 μAcm<sup>-2</sup> olduğu ve katodik akım yoğunluğunun ise -99,036 μAcm<sup>-2</sup> olduğu tespit edilmiştir. Bu değerlerden ve CV integral eğri alanından LTB/ITO elektrotun zayıf akım yoğunluğu ve kapasitans değerine sahip olduğu anlaşılmaktadır. MoO<sub>3</sub> katkısı ile anodik ve katodik akım yoğunluklarının sırasıyla +181,02 μAcm<sup>-2</sup> ve -165,06 μAcm<sup>-2</sup> değerlerine değiştiği akım yoğunluklarının arttığı gözlenmiştir. Bu durum MoO<sub>3</sub> katkısı sonucu elektrolit iyonları ile geçiş metal oksit arayüzünde Faradik bir akım olduğunu ve sonuçta geçiş metal oksit katkısının elektrotun kapasitans değerini düşük oranda artırdığını göstermiştir (Gür ve Ayhan 2019, Liu, Yao *et al.* 2021). Artıştaki miktarın az olması MoO<sub>3</sub>'ün zayıf elektriksel iletkenliğine atfedilebilir (Gür ve Ayhan 2019, Karaca 2019).

Hazırlanan kompozit elektrotların enerji yoğunluğunu artırmak için elektrot film materyaline katılanan iletken blok kopolimerin (Pluronic®F127) hazırlanan modifiye LTB-MoO<sub>3</sub>-F127/ITO elektrotların elektrokimyasal performansı üzerine ilave kapasitif etki sağladığı Şekil 4'ten anlaşılmıştır. F127 katkısı ile modifiye elektrotun anodik ve katodik yük yoğunluklarının sırasıyla +301,70 μAcm<sup>-2</sup> ve -275,10 μAcm<sup>-2</sup> olduğu ve CV integral alanının

arttığı Şekil 4'ten anlaşılmıştır. İletken polimer katkısı ile modifiye edilen elektrotun yüzeyinde oluşan reaksiyonlar sebebi ile akım yoğunluğunun artması ve dolayısı ile ilave kapasitans değerlerinin görülmesi mümkün olabilmektedir. F127 katkısı ile gözlenen ilave kapasitans değeri pseudo kapasitans durumuna atfedilmiştir (Bahri and AYHAN , Nam and Kim 2002). İletken polimer katkısı, uygulanan elektriksel potansiyele bağlı olarak elektrot yüzeyinde reaksiyonlara sebep olduğu için, F127 katkısı ile modifiye edilmiş elektrotta kapasitif davranışta artış gözlenmiştir. Bu durum pseudo kapasitans değerinin artması olarak yorumlanmıştır (Xiao and Zhou 2003, Varol 2012). Kapasitans değerindeki artış LTB-MoO<sub>3</sub>-F127/ITO kompozit elektrot yüzeyinde gerçekleşen redoks reaksiyonlarının kompozit yapıların proton veya alkali katyonlarının enterkalasyonu/ekstraksiyonu ile indüklenmesi ile açıklanmıştır.

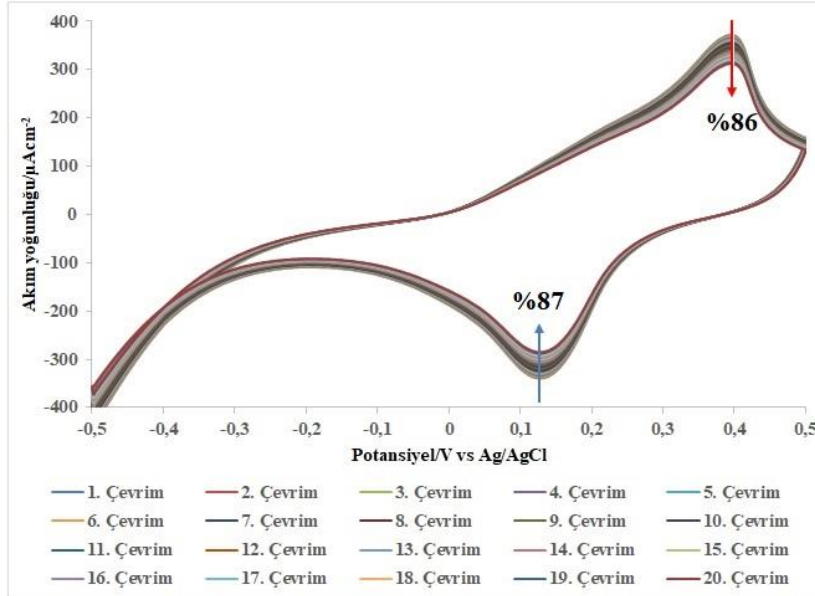
Pluronic®F127 iletken polimer katkısı ile modifiye edilen kompozit elektrotların akım yoğunluğunu daha da artırmak ve grafitte alternatif karbon kaynağı olarak kullanılabilirliği araştırmak amacıyla elektrot materyali içerisine sıvı azotta kurutulmuş istiridye mantarı katılanmıştır. Katılama sonucu LTB-MoO<sub>3</sub>-F127-Mantar/ITO elektrotlar hazırlanarak elektrokimyasal performansı test

edilmiştir. Şekil 3'te CV eğri altında kalan integral alanın arttığı ve Şekil 4'te akım yoğunluğunun LTB/ITO elektrotla kıyasla oldukça fazla arttığı gözlenmiştir. LTB/ITO elektrotla kıyasla anodik akım yoğunluğunun 3,35 kat artarak +362,04  $\mu\text{Acm}^{-2}$  değerine değiştiği ve katodik akım yoğunluğunun ise 3,33 kat artarak -330,12  $\mu\text{Acm}^{-2}$  olduğu gözlenmiştir. Anodik ve katodik yük yoğunluklarında gözlenen bu değişiklikler mantar katkısına bağlı olarak elektrot yüzeyinde gözenek yapıların oluşmasına atfedilmiştir. Oluşan bu gözenek yapılar enerjinin depolanması ve aktarılması için daha fazla alan oluşturarak süper kapasitörlerin performansını artırmaktadır (Campbell, Ionescu *et al.* 2015). Bir karbon malzemedeki gözenek boyutları ve gözenek dağılımı, iyi kapasitif performans elde edilmesi için hayati bir rol oynamaktadır (Abouelamaiem, Mostazo-López *et al.* 2018, Raman, Mohan *et al.* 2020). Ayrıca, mantarlardaki yüksek potasyum tuzu konsantrasyonu, gözenekleri daha fazla etkinleştirerek ve elektrotun enerji depolama kapasitesini kademeli olarak artırır ve zamanla elektrolit-aktif malzemenin artmasına sebep olur (Campbell, Ionescu *et al.* 2015). Ayrıca elektrot yüzeylerinin iyonik öz direncinin ve reaksiyonun gerçekleşme oranının artmasına bağlı olarak

spesifik kapasitans değeri, hızlı şarj yavaş deşarj oranları değişmektedir ve bu değişim elektrot materyalinin içeriğine ve CV tarama hızına bağlı olarak ayarlanmaktadır (Rudge, Davey *et al.* 1994, Reddy and Reddy 2002, Shakir, Shahid *et al.* 2012, Kwon, Kim *et al.* 2016).

MoO<sub>3</sub> ve Pluronic®F127 katkılanarak hazırlanan kompozit elektrotların akım yoğunluğunda gözlenen artışlar elektrot yüzeyinde geçiş metal oksit yapılarının anahtarlama potansiyeline cevap vermesi sonucu meydana gelen hızlı elektron transferi ile açıklanabilir (Bahri and AYHAN, Shakir, Shahid *et al.* 2012, Elgrishi, Rountree *et al.* 2018).

Geleneksel bir anot elektrotunda lityumun ilk birkaç çevrim sırasında elektrot üzerinde reaksiyonun çoğu gerçekleşir ve bu aşamadan sonra elektrot hasarına bağlı olarak kapasite azalmakta ve elektrot için çevrim kararlılığı gözlenmemektedir. Hazırlanan LTB kompozit elektrotlardan en yüksek akım yoğunluğunun elde edildiği LTB-MoO<sub>3</sub>-F127-Mantar/ITO elektrot için çevrim kararlılığını araştırmak amacıyla 50 mV/s tarama hızında 20 çevrim olarak CV'ler alınmış ve Şekil 6'da gösterilmiştir.



Şekil 6. LTB-MoO<sub>3</sub>-F127-Mantar/ITO kompozit elektrot için 50 mV/s tarama hızında elde edilen CV'ler

Şekil 6'da 20 çevrimden sonra LTB-MoO<sub>3</sub>-F127-Mantar/ITO elektrot için spesifik kapasitansdaki azalma integral alanı, anodik ve katodik akım yoğunluklarındaki azalma oranlarından, sırasıyla

%86 ve %87 olarak belirlenmiştir. Bu oranlar süper kapasitör uygulamaları için F127 polimerinin ve mantarın aktif bir elektrot malzemesi olarak kompozit elektrot malzemelerine

katkılanabileceğini göstermektedir. LTB/ITO elektroda kıyasla kapasitif performansta gözlenen bu iyileşme, F127 ve mantar katkısına bağlı olarak elektrot yüzeyinde oluşan gözenekli yapılar, katyonların van der Waals boşluklarına girmesi için kolay iletim yolları olarak görev yapmasına ve interkalasyon pseudo kapasitesine yol açmasına atfedilmiştir (Reddy and Reddy 2002, Shakir, Shahid *et al.* 2012, Boota, Pasini *et al.* 2017).

#### 4. Sonuç

ITO cam altlıklar üzerine katkısız LTB filmler ve GMO, iletken polimer ve sıvı azotta kurutulmuş mantar katkılı dört farklı kompozit film döndürerek kaplama film tekniği ile başarıyla üretilmiştir. SEM, EDX ve FTIR çalışmalarıyla elektrot karakterizasyonları gerçekleştirildi. Elektrotların elektrokimyasal performansı CV tekniği ile araştırılarak en iyi kapasitif özelliğin LTB-MoO<sub>3</sub>-F127-Mantar/ITO elektroda ait olduğu tespit edildi. LTB'ye katkılanan MoO<sub>3</sub>, Pluronic®F127 ve mantar spesifik kapasitans oranı değerini ve elektrotun çevrim ömrü ve çevrim kararlılığını iyileştirmek için hızlı ve geri dönüşümlü redoks reaksiyonu sağlamıştır. Elde edilen elektrokimyasal bulgular, biyo-uyumlu olması ve kapasitif etkiyi artırması yönüyle F127 katkılmasının önemini ortaya koymuştur. İletken polimerler hafifliklerinin yanı sıra elektrokimyasal olarak tersinir davranış da göstermeleri diğer bir avantajlı yöndür. İletken polimer elektrotların yüksek enerji yoğunluğuna sahip olması gibi üstünlükleri bulunmaktadır. Ancak bu tür doldurulabilir pillerde de bazı istenmeyen durumlarla karşılaşabilmektedir. Bunların en önemlisi, bu pillerin yüksek potansiyellerde doldurulması sırasında iletken polimerlerin aşırı yükseltgenme ile bozunmasıdır. Gelecek çalışmalarda bu tür istenmeyen durumlar değerlendirilmelidir. Ayrıca çevre dostu teknoloji olarak grafit alternatif önerilen mantar-karbon tabanlı anot teknolojisi geliştirmek amacıyla GMO, iletken polimer ve mantar katkılmasının optimize edilerek grafit anotların yerini alabilir.

#### Teşekkür

Bu çalışmada kullanılan LTB ve MoO<sub>3</sub>'in temini Maden Tetkik ve Arama (MTA) Genel Müdürlüğü tarafından

sağlanmıştır. Bu çalışmaya katkılarından dolayı MTA Genel Müdürlüğüne teşekkür ederiz

#### 5. Kaynaklar

- Abdel-Khalek, E. K., Elsharkawy, M. A., Motawea, M. A., Elesh, E., & Farag, A. T. M., 2020. Dielectric and Thermal Properties of Tetragonal PbTiO<sub>3</sub> Nanoparticles/Clusters Embedded in Lithium Tetraborate Glass Matrix. *Silicon*, 1-10.
- Abouelamaiem, D. I., Mostazo-López, M. J., He, G., Patel, D., Neville, T. P., Parkin, I. P., Lozano-Castelló, D., Morallón, E., Cazorla-Amorós, D., and Jorge, A.B.,... & Brett, D. J., 2018. New insights into the electrochemical behaviour of porous carbon electrodes for supercapacitors. *Journal of Energy Storage*, **19**, 337-347.
- Boota, M., Pasini, M., Galeotti, F., Porzio, W., Zhao, M.Q., Halim, J. and Gogotsi, Y., 2017. Interaction of Polar and Nonpolar Polyfluorenes with Layers of Two-Dimensional Titanium Carbide (MXene): Intercalation and Pseudocapacitance. *Chemistry of Materials*, **29**(7), 2731-2738.
- Campbell, B., Ionescu, R., Favors, Z., Ozkan, C. S., & Ozkan, M., 2015. Bio-Derived, Binderless, Hierarchically Porous Carbon Anodes for Li-ion Batteries. *Scientific Reports*, **5**(1), 14575.
- Elgrishi, N., Rountree, K. J., McCarthy, B. D., Rountree, E. S., Eisenhart, T. T., & Dempsey, J. L., 2018. A Practical Beginner's Guide to Cyclic Voltammetry. *Journal of Chemical Education*, **95**(2), 197-206.
- Glushenkov, A. M., Hulicova-Jurcakova, D., Llewellyn, D., Lu, G.Q. and Chen, Y., 2010. Structure and Capacitive Properties of Porous Nanocrystalline VN Prepared by Temperature-Programmed Ammonia Reduction of V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. *Chemistry of Materials*, **22**(3), 914-921.
- Gür, B., 2020. Determination of the pH-dependent immobilization efficacy of  $\alpha$ -glycosidase and its catalytic performance on SnO<sub>2</sub>:Sb/ITO thin films. *Biochemical Engineering Journal*, **163**, 107758.
- Gür, B., ve Ayhan, M.E., 2019. Molibden Oksit-Oktadesilamin/Pluronic® F127 Kompozit Elektrotların Kapasitif Özelliklerinin İncelenmesi. *Iğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, **9**(1), 487-499.

- Gür, B. and Meral, K., 2019. Characterization of merocyanine 540-octadecylamine thin films fabricated by Langmuir-Blodgett and Spin-Coating techniques. *Journal of Molecular Structure*, **1197**, 227-234.
- Islam, M. M., Bredow, T. and Minot, C., 2006. Ionic Conductivity of Li<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>." *The Journal of Physical Chemistry B*, **110**(35), 17518-17523.
- Iftikhar, S., Zahid, S., Safi, S. Z., Khan, A. F., Nawshad, M., Ghafoor, S., ... & Shah, A. T., 2020. Smart injectable self-setting bioceramics for dental applications. *Materials Science and Engineering: C*, **113**, 110956.
- Jayalakshmi, M. and Balasubramanian, K., 2008. Simple Capacitors to Supercapacitors - An Overview. *International Journal of Electrochemical Science*, **3**(11), 1196-1217.
- Karaca, E., 2019. Süperkapasitör Enerji Depolama Uygulamaları İçin Nano-Boyutlu Metal Oksit İçeren Polipirol Esaslı Kompozit Malzemelerin Elektrokimyasal Sentezi, Doktora, Fen Bilimleri Enstitüsü, Hacettepe Üniversitesi, 196.
- Klinbumrung, A., Thongtem, T. and Thongtem, S., 2012. Characterization of orthorhombic  $\alpha$ -MoO<sub>3</sub> microplates produced by a microwave plasma process. *Journal of Nanomaterials*, **2012**.
- Kwon, S. H., Kim, B.S., Kim, S.G., Lee, B.J., Kim, M.S. and Jung, J. C., 2016. Preparation of Nano-Porous Activated Carbon Aerogel Using a Single-Step Activation Method for Use as High-Power EDLC Electrode in Organic Electrolyte. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, **16**(5), 4598-4604.
- Larcher, D. and Tarascon, J.M., 2015. Towards greener and more sustainable batteries for electrical energy storage. *Nature chemistry*, **7**(1), 19-29.
- Li, Y., Liu, S., Chen, W., Li, S., Shi, L. and Zhao, Y., 2017. Facile synthesis of flower-like cobalt sulfide hierarchitectures with superior electrode performance for supercapacitors. *Journal of Alloys and Compounds*, **712**, 139-146.
- Liu, H., Yao, Z., Liu, Y., Diao, Y., Hu, G., Zhang, Q., & Li, Z., 2021. In situ synthesis of nitrogen site activated cobalt sulfide@N, S dual-doped carbon composite for a high-performance asymmetric supercapacitor. *Journal of Colloid and Interface Science*, **585**, 30-42.
- Ma, X., Zhou, W., Mo, D., Zhang, K., Wang, Z., Jiang, F., ... & Xu, J., 2015. Electrochemical preparation of poly(2,3-dihydrothieno 3,4-b 1,4 dioxin-2-yl)methanol)/carbon fiber core/shell structure composite and its high capacitance performance. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **743**, 53-59.
- Majumdar, D. and Ghosh, S., 2020. Recent advancements of copper oxide based nanomaterials for supercapacitor applications. *Journal of Energy Storage*, **34**, 101995.
- Mansur, H. S. and Costa, H. S., 2008. Nanostructured poly (vinyl alcohol)/bioactive glass and poly (vinyl alcohol)/chitosan/bioactive glass hybrid scaffolds for biomedical applications. *Chemical Engineering Journal*, **137**(1), 72-83.
- Nam, K.W. and Kim, K.B., 2002. A study of the preparation of NiO x electrode via electrochemical route for supercapacitor applications and their charge storage mechanism. *Journal of the Electrochemical Society* **149**(3), A346.
- Peranathan, S., Bonso, J.S. and Ferraris, J.P., 2016. Supercapacitors utilizing electrodes derived from polyacrylonitrile fibers incorporating tetramethylammonium oxalate as a porogen. *Carbon*, **106**, 20-27.
- Raman, V., Mohan, N. V., Balakrishnan, B., Rajmohan, R., Rajangam, V., Selvaraj, A., & Kim, H. J., 2020. Porous shiitake mushroom carbon composite with NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanorod electrochemical characteristics for efficient supercapacitor applications. *Ionics*, **26**(1), 345-354.
- Ranjithkumar, R., Arasi, S. E., Devendran, P., Nallamuthu, N., Lakshmanan, P., Sudhahar, S., ... & Kumar, M. K., 2020. Investigations and fabrication of Ni(OH)<sub>2</sub> encapsulated carbon nanotubes nanocomposites based asymmetrical hybrid electrochemical supercapacitor. *Journal of Energy Storage*, **32**, 101934.
- Reddy, R. N., & Reddy, R. G., 2002. MnO<sub>2</sub> as electrode material for electrochemical capacitors. *Electrochemical Capacitor and Hybrid Power Sources*, **7**.

- Robertson, D.S. and Young, I.M., 1982. The growth and growth-mechanism of lithium tetraborate. *Journal of Materials Science*, **17(6)**, 1729-1738.
- Rudge, A., Davey, J., Raistrick, I., Gottesfeld, S., & Ferraris, J. P., 1994. Conducting polymers as active materials in electrochemical capacitors. *Journal of Power Sources*, **47(1)**, 89-107.
- Santos, L., Wojcik, P., Pinto, J. V., Elangovan, E., Viegas, J., Pereira, L., ... & Fortunato, E., 2015. Structure and morphologic influence of WO<sub>3</sub> nanoparticles on the electrochromic performance of dual-phase a-WO<sub>3</sub>/WO<sub>3</sub> inkjet printed films. *Advanced Electronic Materials*, **1(1-2)**, 1400002.
- Shakir, I., Shahid, M., Nadeem, M. and Kang, D.J., 2012. Tin oxide coating on molybdenum oxide nanowires for high performance supercapacitor devices. *Electrochimica Acta*, **72**, 134-137.
- Sree Harsha, C.H., Suganthan, T. and Srihari, S., 2020. Performance and Emission Characteristics of Diesel Engine using Biodiesel-Diesel-Nanoparticle Blends-An Experimental Study. *Materials Today: Proceedings*, **24**, 1355-1364.
- Sudhakar, Y.N., Selvakumar, M. and Bhat, D.K., 2015. Lithium salts doped biodegradable gel polymer electrolytes for supercapacitor application. *J. Mater. Environ. Sci*, **6**, 1218-1227.
- Sudhakar, Y.N., Selvakumar, M. and Bhat, D.K., 2014. Tubular array, dielectric, conductivity and electrochemical properties of biodegradable gel polymer electrolyte. *Materials Science and Engineering: B*, **180**, 12-19.
- Thangappan, R., Arivanandhan, M., Kalaiselvam, S., Jayavel, R. and Hayakawa, Y., 2018. Molybdenum Oxide/Graphene Nanocomposite Electrodes with Enhanced Capacitive Performance for Supercapacitor Applications. *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, **28(1)**, 50-62.
- Thiyagarajan, S., Vallejo, M. A., Kumar, S., Cerón, P. V., Rivera, E., Navarro, R., ... & Sosa, M. A., 2018. Thermoluminescence from Cu Doped Lithium Tetraborate Irradiated with X-ray and  $\gamma$  Using <sup>137</sup>Cs Radioactive Source. *Journal of nanoscience and nanotechnology*, **18(10)**, 6919-6927.
- Touboul, M. and Betourne, E., 1996. Dehydration process of lithium borates. *Solid State Ionics*, **84(3-4)**, 189-197.
- Van Hardeveld, R. M., Gunter, P. L. J., Van IJzendoorn, L. J., Wieldraaijer, W., Kuipers, E. W., & Niemantsverdriet, J. W., 1995. Deposition of Inorganic Salts From Solution on Flat Substrates By Spin-Coating - Theory, Quantification and Application to Model Catalysts. *Applied Surface Science*, **84(4)**, 339-346.
- Varol, A. G., 2012. Elektrokimyasal yolla karbon malzeme yüzeyinde sentezlenen poliyofen ve bazı türevlerinin süperkapasitör aktif materyali olarak kullanımı, Yüksek Lisans, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, 184.
- Wang, Y., Xu, K., Li, Y., & Feng, Q., 2015. Fourier transform infrared spectroscopy analysis of the active components in serum of rats treated with Zuogui Pill. *Journal of Traditional Chinese Medical Sciences*, **2(4)**, 264-269.
- Xiao, Q. and Zhou, X., 2003. The study of multiwalled carbon nanotube deposited with conducting polymer for supercapacitor. *Electrochimica Acta*, **48(5)**, 575-580.
- Yalcin, A. and Gonen, M., 2020. Lithium Tetraborate Production from The Reaction of Boric Acid and Lithium Carbonate Using Carbon Dioxide. *Sigma Journal of Engineering and Natural Sciences-Sigma Muhendislik Ve Fen Bilimleri Dergisi*, **38(3)**, 1121-1132.
- Zhang, M. and Dahn, J., 1996. Electrochemical lithium intercalation in VO<sub>2</sub> (B) in aqueous electrolytes. *Journal of the Electrochemical Society*, **143(9)**, 2730.
- Zheng, F., Lin, Q., Wu, S., & Zhu, Z. Z., 2020. Influence of the Fe-Si-O framework in crystal structure on the phase stability and electrochemical performance of Li<sub>2</sub>FeSiO<sub>4</sub> cathode. *Solid State Ionics*, **356**, 115436.