

**T.C.
İNÖNÜ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

ÜÇ BOYUTLU GRAFEN İÇERİKLİ SÜPERKAPASİTÖR YAPIMI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Hatice Hande BAŞ

Fizik Anabilim Dalı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Funda ATALAY

NİSAN 2021

**T.C.
İNÖNÜ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

ÜÇ BOYUTLU GRAFEN İÇERİKLİ SÜPERKAPASİTÖR YAPIMI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**Hatice Hande BAŞ
(36183612056)**

Fizik Anabilim Dalı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Funda ATALAY

NİSAN 2021

TEŞEKKÜR VE ÖNSÖZ

Tez çalışmam boyunca bilgi ve tecrübesiyle bana her zaman yol gösteren, hiçbir konuda anlayışını ve desteğini esirgemeyen, öğrencisi olmaktan onur duyduğum ve hep örnek aldığım saygıdeğer danışman hocam Prof. Dr. Funda ATALAY'a,

Çalışmamın "Grafinin nem sensörü olarak uygulaması" bölümüne katkı sağlayarak ölçümleri yorumlamamda beni yönlendiren saygıdeğer hocam Prof. Dr. Selçuk ATALAY'a,

Tez çalışmamın başından sonuna kadar bilgisini ve yönlendirmelerini eksik etmeyen, bu çalışmayı tamamlamam için hem teknik hem de psikolojik desteğini esirgemeyen ve bana duyduğu güveni her daim hissettiğim saygıdeğer hocam Doç. Dr. Harun KAYA'ya,

Tez çalışmam süresince FYL-2019-1701 nolu proje kapsamında maddi destek sağlayan İnönü Üniversitesi Bilimsel Araştırmalar Projeleri Birimi'ne,

Deneysel çalışmalarım sırasında bana destek olan laboratuvar arkadaşlarım Alper BİNGÖL, Melike ŞENER, Günay GÖKTÜRK, Yıldız EMRE ve Dr. Öğr. Üyesi Ayşe Asiye CULUM'a,

Hayatımın her anında olduğu gibi bu süreçte de sonsuz sabırlarıyla her daim yanımda olan ve desteklerini esirgemeyen canım annem Zeynep YILMAZ'a, babam Hüseyin YILMAZ'a ve kardeşim Tufan Doğukan YILMAZ'a,

Sonsuz sevgisi ve sabrıyla hayatımı anlamlandıran, desteğiyle daima bana güç veren biricik eşim Ümit BAŞ'a,

teşekkür ederim.

ONUR SÖZÜ

Yüksek lisans tezi olarak sunduğum “ÜÇ BOYUTLU GRAFEN İÇERİKLİ SÜPERKAPASİTÖR YAPIMI” başlıklı bu çalışmanın bilimsel ahlak ve geleneklere aykırı düşecek bir yardıma başvurmaksızın tarafımdan yazıldığına ve yararlandığım bütün kaynakların hem metin içinde hem de kaynakçada yöntemine uygun biçimde gösterilenlerden oluştuğunu belirtir, bunu onurumla doğrularım.

Hatice Hande BAŞ



İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR VE ÖNSÖZ.....	i
ONUR SÖZÜ.....	ii
İÇİNDEKİLER.....	iii
TABLOLAR DİZİNİ.....	v
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	vi
SEMBOLLER VE KISALTMALAR.....	xi
ÖZET.....	xiv
ABSTRACT.....	xv
1. GİRİŞ.....	1
2. KURAMSAL BİLGİLER.....	2
2.1 Karbon Elementi.....	2
2.1.1 Elmas.....	3
2.1.2 Grafit.....	4
2.1.3 Fulleren.....	4
2.1.4 Karbon nanotüp (CNT).....	5
2.1.5 Grafen.....	6
2.2 Grafenin Özellikleri.....	6
2.2.1 Elektriksel özellikleri.....	6
2.2.2 Mekanik özellikleri.....	7
2.2.3 Optik özellikleri.....	7
2.2.4 Termal özellikleri.....	7
2.3 Grafen Hazırlama Teknikleri.....	8
2.3.1 Yukarıdan aşağıya yaklaşımları.....	9
2.3.1.1 Mekanik pul pul dökülme.....	9
2.3.1.2 Grafit oksidin soyulması.....	10
2.3.1.3 Ark boşalması yöntemi.....	11
2.3.1.4 CNT'lerin açılması.....	11
2.3.1.5 Kimyasal soyma.....	13
2.3.1.6 Elektrokimyasal eksfoliasyon.....	14
2.3.2 Aşağıdan yukarıya yaklaşımları.....	16
2.3.2.1 Silisyum Karbür (SiC) üzerinde epitaksiyel büyütme.....	16
2.3.2.2 Kimyasal buhar biriktirme yöntemi (CVD).....	16
2.4 Süperkapasitörler.....	17
2.4.1 Süperkapasitörlerin parametreleri.....	19
2.5 Süperkapasitör Çeşitleri.....	20
2.5.1 Elektrokimyasal çift katmanlı kapasitörler (EDLC).....	21
2.5.2 Pseudokapasitörler.....	23
2.5.3 Hibrit kapasitörler.....	24
2.6 Grafenin Uygulama Alanları.....	25
2.6.1 Grafenin enerji uygulamaları ve yapılan bazı çalışmalar.....	25
2.6.2 Grafenin biyomedikal uygulamaları ve yapılan bazı çalışmalar.....	33
2.6.3 Grafenin diğer uygulamaları ve yapılan bazı çalışmalar.....	39
3. ELEKTROKİMYASAL EKSFOLİASYON YÖNTEMİYLE YAPILAN ÇALIŞMALAR.....	41
4. DENEYSEL YÖNTEMLER.....	58
4.1 Çözelti Hazırlanması.....	58
4.2 Elektrokimyasal Eksfoliasyon.....	59
4.3 Süperkapasitör Elektrot Hazırlığı.....	61

4.3.1 Hidrotermal yöntemle süperkapasitör elektrot üretimi	61
4.3.1.1 Hidrotermal yöntem	61
4.3.1.2 Elektrot tasarımı	63
4.3.2 Elektrokimyasal kaplama yöntemi ile süperkapasitör elektrot üretimi	64
4.4 Elektrokimyasal Performans Testleri	65
4.4.1 Çevrimli voltametri (CV)	66
4.4.2 Galvanostatik dolma- boşalma testi (CD)	67
4.4.3 Elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS)	68
4.5 Yüzey Morfolojisi ve Karakterizasyonu Teknikleri	71
4.5.1 Taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve enerji dağıtıcı X-ışını spektroskopisi (EDS veya EDX)	71
4.5.2 Transmisyon elektron mikroskobu (TEM)	73
4.5.3 X-ışınları difraktometresi (XRD)	74
4.5.4 Raman spektroskopisi	76
5. ARAŞTIRMA BULGULARI VE DENEYSEL SONUÇLAR	80
5.1 GF/NF Elektrotlarının Elde Edilmesi	80
5.1.1 GF/NF elektrotlarının hidrotermal yöntemle elde edilmesi ve süperkapasitör elektrodu olarak test edilmesi	80
5.1.2 E-GF/NF elektrotlarının elektrokimyasal kaplama yolu ile elde edilmesi ve süperkapasitör elektrodu olarak test edilmesi	98
5.2 3D GO Köpük Eldesi Yönünde Yapılan Çalışmalar	112
5.3 3D GF/NF Yapının Nem Sensörü Olarak Uygulaması	112
6. SONUÇ VE YORUM	116
KAYNAKLAR	118
ÖZGEÇMİŞ	124

TABLÖLER DİZİNİ

Tablo 2.1 :	Bazı karbonlu yapıların özellikleri (p: Düzlemde, c: c eksenini).....	6
Tablo 2.2 :	Tek tabakalı grafinin özellikleri.....	8
Tablo 2.3 :	Pseudokapasitör uygulamaları için kullanılan metal oksitlerin morfolojileri ve kapasitans değerleri.....	24
Tablo 3.1 :	2 M KOH çözeltisi içerisinde grafin içerikli farklı malzemeler için elektrokimyasal performans testleri.....	56
Tablo 4.1 :	Elektrokimyasal banyo içeriği	58
Tablo 4.2 :	Devre elemanları ve empedans eşdeğerleri arasındaki ilişki. $W=2\pi f$ olup f frekansı, R direnci, C kapasitansı, L indüktansı, i sanal sayıyı gösterir.....	70
Tablo 5.1 :	Farklı çözelti içerikleri kullanılarak hidrotermal yöntemle NF üzerinde büyütülen numuneler.....	80
Tablo 5.2 :	Eksfoliasyon çözeltisinin bazı tabakalarının CHNS analizi.....	85
Tablo 5.3 :	Hidrotermal yöntemle elde edilen elektrotlar için EİS parametreleri...	94
Tablo 5.4 :	Kağıt filtre üzerindeki az, orta ve çok yoğun bölgelerin I_D/I_G ve I_{2D}/I_G oranları.....	98
Tablo 5.5 :	Elektrokimyasal kaplama yöntemi ile elde edilen elektrotlar için EİS parametreleri.....	108
Tablo 5.6 :	Farklı sürelerde kaplama yapılan E-GF/NF elektrotlarının I_D/I_G ve I_{2D}/I_G oranları.....	111

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1 :	Karbon elementinin yaptığı hibritleşmeler ve hibrit orbitallerinin uzaysal şekli.....	2
Şekil 2.2 :	Karbon esaslı malzemeler.....	3
Şekil 2.3 :	Elmasın karbon yapısı	3
Şekil 2.4 :	Katmanlı yapıya sahip grafitin kristal yapısı: a) Katmanların yandan görünümü, b) Katman istiflemenin düzlem görünümü.....	4
Şekil 2.5 :	C ₆₀ yapısına sahip fullerene.....	4
Şekil 2.6 :	SWCNT'lerin şematik yapıları: a) Zikzak, b) Koltuk, c) İki farklı kiralite.....	5
Şekil 2.7 :	MWCNT'lerin şematik gösterimi	5
Şekil 2.8 :	Grafen yaprağının şematik yapısı	6
Şekil 2.9 :	Grafenin Brilluion bölgesinin eşdeğer olmayan K ve K' noktalarında "Dirac" konisi olarak da bilinen doğrusal dağılımının şematik gösterimi..	7
Şekil 2.10 :	Grafenin aşağıdan yukarıya ve yukarıdan aşağıya yaklaşımlarına göre üretiminin şematik gösterimi.....	9
Şekil 2.11 :	Grafenin selobant ile soyulması.....	9
Şekil 2.12 :	a) Grafitin oksidasyonu ve N ₂ H ₄ ile rGO'ya dönüşümü, b) N ₂ H ₄ ile indirgemenin reaksiyon şeması.....	10
Şekil 2.13 :	Grafenin ark boşalması yöntemiyle üretimi.....	11
Şekil 2.14 :	CNT'lerin çeşitli yöntemlerle açılması ile grafen eldesi.....	12
Şekil 2.15 :	CNS üretim şeması.....	13
Şekil 2.16 :	CNS üretim şeması.....	14
Şekil 2.17 :	a) Grafitin elektrokimyasal eksfoliasyonu, b) Anodik eksfoliasyonun şematik gösterimi.....	15
Şekil 2.18 :	SiC yüzey üzerinde grafenin epitaksiyel sentezi.....	16
Şekil 2.19 :	Tek katmanlı grafen üretmek için CVD kurulum şeması.....	17
Şekil 2.20 :	Enerji depolama ve dönüştürme cihazları için tipik bir Ragone grafiği....	18
Şekil 2.21 :	Bir süperkapasitörün temel yapısının şematik gösterimi.....	18
Şekil 2.22 :	Süperkapasitör çeşitleri.....	20
Şekil 2.23 :	EDLC'nin şematik gösterimi.....	22
Şekil 2.24 :	DC sırasında EDLC'deki elektron akışı.....	22
Şekil 2.25 :	a) Bağlayıcı içeren, b) Bağlayıcı içermeyen pseudokapasitörün yapısı....	23
Şekil 2.26 :	Hibrit sodyum-iyon kapasitörün şematik gösterimi.....	25
Şekil 2.27 :	Grafen ve türevlerinin enerji uygulama alanlarının şematik gösterimi.....	26
Şekil 2.28 :	a) Grafen süperkapasitörlerin büyütülmüş halleri, b) Grafen filmin farklı yoğunluk ve voltajlar için teorik enerji yoğunlukları.....	27
Şekil 2.29 :	a) Esnek LIB'in PDMS (polidimetilsiloksan) ile çevrelenmiş ve bükülmüş hali, b) Bükme altında LED'in aydınlatılması, c) Pilin DC eğrisi (Kırmızı ve mavi çizgiler bükülme ve düz durumlardaki pili gösterir.), d) Pilin düz ve bükülmüş durumlardaki döngüsel performansı.....	28
Şekil 2.30 :	a) Grafen tabanlı esnek süperkapasitör, b) GO'nun indirgenmesini gösteren şema, c) rGO-GO-rGO köpüğünün üretimi, d) Grafen bazlı süperkapasitörün esnekliğini gösteren şema.....	29
Şekil 2.31 :	a) DVD sürücüsü üzerine lazerle çizilen mikro-süperkapasitör, b-c) Düzlemsel bir mikro-süperkapasitör oluşturmak için üstü elektrolitle, yanları da Cu bantla kaplanmış mikro-süperkapasitör, d-e) Mikro-süperkapasitörlerin esnek hali.....	30

Şekil 2.32 :	a) Parmak bükme hareketi sırasında akım- zaman grafiği, b) Parmak bükme hareketi sırasında rGO-TFB/PVDF-HFP'nin (% 2,5) çıkış akımı- zaman eğrisi.....	31
Şekil 2.33 :	Tüm hava koşullarına uygun güneş pili. A ve B elektrotları elektrik sinyallerini ölçmek için kullanılır.....	32
Şekil 2.34 :	a) Hummers yöntemiyle GO üretimi, b) N ₂ H ₄ ile GO'nun indirgenmesi, c) Ticari poliüretan süngerin grafen çözeltisine batırılması, d) Grafenin süngere montajı ve hidrotermal yöntemle N katkılanması ve karbonizasyon, e) Pt nanoparçacıklarının N-grafen köpük üzerine hidrotermal olarak montajı, f) 3D-Pt/N-grafen köpük kullanılarak PEM yakıt hücresinin birleştirilmesi.....	33
Şekil 2.35 :	Grafenin biyomedikal uygulamaları.....	34
Şekil 2.36 :	Tedavilerden sonra farelerdeki tümör gelişimi.....	35
Şekil 2.37 :	3D grafen köpüğü üzerinde büyütülen NSC'lerin SEM görüntüsü.....	36
Şekil 2.38 :	GQD'lerin biyogörüntüleme uygulamasının şematik gösterimi.....	36
Şekil 2.39 :	a) Lazerle üretilmiş grafen maskenin optik görüntüsü, b) Cerrahi maske içindeki grafen kaplı elyafın SEM görüntüsü, c) Grafen kaplı maskenin Raman spektrumu, d) Suyun grafen kaplı maske üzerindeki temas açısı, e) Solda bozulmamış cerrahi maskeye kıyasla sağda grafen kaplı maskenin kendi kendini temizleme özelliğinin gösterimi.....	37
Şekil 2.40 :	a) Nabız ölçümü için bileğe takılı basınç sensörü, b) Bilekten gelen kuvvete tepki olarak elektriksel direnç sinyalleri.....	38
Şekil 2.41 :	<i>E.Coli</i> bakterisinin grafen yapraklar ile sarılması sonucu oluşan hücre yıkımı.....	38
Şekil 2.42 :	CQD/TiO ₂ katkılı GO köpüğün PUF'a entegre edilmesi ve boyaların fotokatalitik gideriminin şematik gösterimi.....	39
Şekil 2.43 :	Polidopamin kaplı bir polisülfon iskelesi üzerinde sentezlenen GO nano yaprak su arıtma membranı.....	40
Şekil 2.44 :	Gaz adsorpsiyonu için oluşturulan glikoz katkılı grafen aerogelin şematik gösterimi.....	40
Şekil 3.1 :	a) Deney düzeneğinin şematik gösterimi, b) Eksfoliasyon öncesi grafit, c) Eksfoliasyon sonrası grafit, d) DMF içerisindeki grafen tabakalar, e) Eksfoliasyon başlangıcı, f) 5 dk sonraki pul pul dökülme, g) 20 dk sonraki pul pul dökülme.....	41
Şekil 3.2 :	Farklı çözeltiyle hazırlanan grafenin Raman spektrumları.....	42
Şekil 3.3 :	a) 0.1 KCl elektroliti içerisinde ve 5mM [Fe(CN) ₆] ^{3-/4-} redoks probu varlığında Na ₂ SO ₄ , LiClO ₄ , H ₂ SO ₄ elektrolitleri içerisinde sentezlenen grafenler ile modifiye edilmiş GC elektrot kullanılarak elde edilen elektrodun CV eğrisi, b) Farklı elektrolit içerisinde elde edilen grafenlerin ve karşılaştırma için boş GC elektrodunun 6 M KOH çözeltisi içerisinde, 100 mV/s tarama hızında ölçülen CV eğrisi, c) Farklı elektrolitler içerisinde elde edilen grafenlerin 6 M KOH çözeltisi içerisinde ve 0,1 A/g akım yoğunluğunda CD eğrisi, d) Farklı akım yoğunlukları için elde edilen spesifik kapasitans eğrisi.....	43
Şekil 3.4 :	a) Farklı fosforen ve grafen kütlelerinin ilk 100 CD çevrimi için spesifik kapasitans eğrileri, b) 0,1 mV/s'de 0,02-1,5 V aralığında alınan CV eğrisi, c) Fosforen-grafen anodunun 0,1 A/g'da 1, 2, 10, 20 ve 50. döngüler için CD eğrisi, d) Fosforen-grafen elektrodunun çeşitli akım yoğunluklarında hız performansı.....	44
Şekil 3.5 :	Fe ₃ O ₄ -grafen hibridinin anodik pul pul dökülme şeması.....	45

Şekil 3.6 :	Fe ₃ O ₄ /grafen hibridinin a) SEM, b) TEM görüntüleri.....	45
Şekil 3.7 :	a) Raman spektroskopisi, b) Elektromanyetik koruma özellikleri eğrisi...	46
Şekil 3.8 :	a) Grafitin elektrokimyasal eksfoliasyonunun kurulumu, b) Elektrokimyasal eksfoliasyon sonucunda grafenin 3D Ni(OH) ₂ üzerine kaplanması.....	47
Şekil 3.9 :	Ni(OH) ₂ /grafen kompozitinin Raman spektroskopisi.....	47
Şekil 3.10 :	a-c) Ni(OH) ₂ /grafen kompozitinin farklı büyütmelelerdeki SEM görüntüleri, d-f) C, O ve Ni'e karşılık gelen EDS haritalaması.....	48
Şekil 3.11 :	a) Farklı tarama hızları için CV eğrisi, b) Farklı akım yoğunlukları için spesifik kapasitans eğrisi, c) Farklı akım yoğunlukları için CD eğrisi, d) 2 mA/cm ² için döngü performans eğrisi.....	49
Şekil 3.12 :	3D grafen nano yaprakları-Ni elektrot oluşumunun şematik gösterimi....	50
Şekil 3.13 :	Grafit kağıt-Ni elektrot ve grafen nano yapraklar-Ni elektrodunun Raman spektrumları.....	50
Şekil 3.14 :	Grafit kağıt-Ni elektrot ve grafen nano yapraklar-Ni elektrodunun XRD grafikleri.....	51
Şekil 3.15 :	a,b) 6 M KOH çözeltisi içerisinde grafen nano yapraklar-Ni elektrot ve grafit kağıt-Ni elektrodunun CV eğrileri, c,d) Grafen nano yapraklar-Ni elektrot ve grafit kağıt-Ni elektrot için farklı tarama hızlarında spesifik kapasitans eğrileri.....	52
Şekil 3.16 :	a) Grafen nano yapraklar-Ni elektrodunun farklı akım yoğunlukları için CD eğrisi, b) Grafen nano yapraklar-Ni elektrodunun Nyquist grafiği....	53
Şekil 3.17 :	a) Farklı oksitleyici ajanlar kullanılarak üretilen grafen miktarları, b) Eksfoliasyon sürelerine göre üretilen grafen miktarları.....	54
Şekil 3.18 :	Farklı elektrolitler ile üretilen grafenlerin UV spektrumları.....	54
Şekil 3.19 :	a) H ₂ O ₂ , b) H ₂ SO ₄ , c) HNO ₃ , d) NaNO ₃ ile elde edilmiş grafen yapıların Raman spektrumları.....	55
Şekil 3.20 :	a) 100 mV/s tarama hızında naylon membran kullanıldığında CV eğrisi, b) 100 mV/s tarama hızında polimer jel kullanıldığında CV eğrisi, c) 5 A/g akım yoğunluğunda naylon membran kullanıldığında CD eğrisi, d) 5 A/g akım yoğunluğunda polimer jel kullanıldığında CD eğrisi.....	57
Şekil 4.1 :	a) Presica XB 220A marka hassas tartı, b) Multi Position Hot Plate Stirrer marka ısıtıcı karıştırıcı.....	58
Şekil 4.2 :	Jenway 3540 pH metre.....	59
Şekil 4.3 :	a) Eksfoliasyon hücresi, b) Eksfoliasyon düzeneğinin üstten görünüşü, c) Eksfoliasyon sonrası GF çözeltisi, d) Elmasonic S 40 H marka ultrasonik banyo ve Philip Harris (25V) marka güç kaynağını içine alan sistem şeması.....	60
Şekil 4.4 :	1) GF tabaka, 2) Asılı GF partiküller, 3) Ağır olan grafit parçaları.....	61
Şekil 4.5 :	Hidrotermal reaksiyon kabının parçalarının şematik gösterimi.....	62
Şekil 4.6 :	a) 200 ml'lik hidrotermal reaksiyon kabı ve parçaları, b) Universal 320R marka santrifüj, c) Memmert marka fırın.....	64
Şekil 4.7 :	Ultrasonikasyon işlemi.....	65
Şekil 4.8 :	a) Üç elektrotlu sistemde elektrokimyasal olarak GF kaplama sistemi, b) Elektrokimyasal hücre.....	65
Şekil 4.9 :	Gamry Reference 3000 marka potansiyostat/galvanostat/ZRA cihazı.....	66
Şekil 4.10 :	Çevrimsel voltametri grafiği. İ _{pc} ve İ _{pa} tersinir reaksiyon için katodik ve anodik akımı; E _{pa} ve E _{pc} anodik ve katodik zirve potansiyellerini gösterir.....	67

Şekil 4.11 :	a) İdeal bir CD döngüsü, b) Öncesinde potansiyel düşüşü olan bir boşalma eğrisi, c) Elektrolit penceresini aşan aşırı yük transferi.....	67
Şekil 4.12 :	Kompleks empedansın bileşenleri.....	69
Şekil 4.13 :	Potansiyel uygulanan bir hücrenin verdiği akım yanıtı ve zaman içerisinde potansiyel ve akım dalgaları.....	69
Şekil 4.14 :	Basit bir Randles Hücre devresinin şematik gösterimi.....	71
Şekil 4.15 :	SEM'in şematik gösterimi.....	72
Şekil 4.16 :	Bir elektron ışını etkileşiminin şematik gösterimi.....	73
Şekil 4.17 :	TEM'in şematik gösterimi.....	74
Şekil 4.18 :	XRD'nin şematik gösterimi.....	75
Şekil 4.19 :	ABC üçgeninden türetilen Bragg Yasası'nın şematik gösterimi.....	76
Şekil 4.20 :	Stokes, anti Stokes ve Rayleigh saçılmalarının şematik gösterimi.....	76
Şekil 4.21 :	Katman kalınlığına bağlı olarak G bandının 532 nm'lik Raman spektrumundaki bant konumları.....	77
Şekil 4.22 :	532 nm'lik Raman spektrumundaki G bant yoğunlukları.....	78
Şekil 4.23 :	Tek ve çok tabakalı GF'nin Raman spektrumları.....	78
Şekil 4.24 :	Tipik bir laboratuvar Raman spektroskopisi cihazı.....	79
Şekil 4.25 :	Laboratuvarımızda bulunan 532 nm'lik UniDRON marka Raman spektroskopisi cihazı.....	79
Şekil 5.1 :	a-c) Boş NF'nin, d-f) H-NF elektrodunun, g-i) P4-GF/NF elektrodunun, j-l) P5-GF/NF elektrodunun farklı büyütmelerdeki SEM görüntüleri.....	81
Şekil 5.2 :	a) H-NF elektrodunun EDX analizi, b) H-NF elektrodunun EDS haritalaması, c) P4-GF/NF elektrodunun EDX analizi, d) P4-GF/NF elektrodunun EDS haritalaması.....	83
Şekil 5.3 :	a-d) P4 filtresinden süzülen GF çözeltisinin farklı büyütmelerdeki TEM görüntüleri, e-f) Elektron kırınım desenleri.....	86
Şekil 5.4 :	Boş NF, P4-GF/NF ve P5-GF/NF numunelerinin XRD eğrileri.....	87
Şekil 5.5 :	P4-GF/NF ve P5-GF/NF elektrotlarının XRD eğrileri.....	88
Şekil 5.6 :	a) H-NF, b) P4-GF/NF, c) P5-GF/NF süperkapasitör elektrotlarının 6 M KOH çözeltisi içerisindeki farklı tarama hızlarındaki CV eğrileri.....	89
Şekil 5.7 :	a) H-NF, b) P4-GF/NF, c) P5-GF/NF süperkapasitör elektrotlarının ilk 10 CD eğrisi.....	91
Şekil 5.8 :	a) H-NF, b) P4-GF/NF, c) P5-GF/NF süperkapasitör elektrotlarının spesifik kapasitans eğrisi.....	92
Şekil 5.9 :	a) H-NF, b) P4-GF/NF, c) P5-GF/NF elektrotlarının Nyquist eğrileri.....	94
Şekil 5.10 :	P4-GF/NF ve P5-GF/NF elektrotlarının Raman eğrileri.....	96
Şekil 5.11 :	GF/filtre kağıdının boyamanın yoğunluğuna göre farklı bölgelerinin optik mikroskop görüntüleri(40X).....	97
Şekil 5.12 :	Kağıt filtre üzerindeki az, orta ve çok yoğun bölgelerin Raman eğrisi.....	98
Şekil 5.13 :	Farklı elektrokimyasal kaplama süreleri için SEM görüntüleri. Elektrokimyasal kaplama süreleri (a-c) 5 dk, (d-f) 10 dk, (g-i) 60 dk.....	99
Şekil 5.14 :	E-GF/NF-5, E-GF/NF-10 ve E-GF/NF-60 elektrotlarının XRD eğrileri...	101
Şekil 5.15 :	a) E-GF/NF-5, b) E-GF/NF-10, c) E-GF/NF-60 elektrotlarının 6 M KOH çözeltisi içerisindeki farklı tarama hızlarındaki CV eğrileri.....	102
Şekil 5.16 :	E-GF/NF-10 ve E-GF/NF-60 elektrotlarının 6 M KOH çözeltisi içerisindeki farklı akım yoğunluklarında CD eğrileri.....	104
Şekil 5.17 :	a) E-GF/NF-5, b) E-GF/NF-10, c) E-GF/NF-60 elektrotlarının ilk 10 CD eğrisi.....	105
Şekil 5.18 :	a) E-GF/NF-5, b) E-GF/NF-10, c) E-GF/NF-60 elektrotlarının spesifik kapasitans eğrisi.....	107

Şekil 5.19 :	a) E-GF/NF-5, b) E-GF/NF-10, c) E-GF/NF-60 elektrotlarının Nyquist eğrileri.....	109
Şekil 5.20 :	Boş NF ve farklı sürelerde elektrokimyasal kaplama yöntemiyle GF kaplanan numunelerin Raman eğrileri.....	111
Şekil 5.21 :	a) Farklı sürelerde kontrollü GF kaplama yapılan GF/NF elektrotları, b) 1 M FeCl ₃ çözeltisi içerisinde kimyasal sıyırmaya maruz bırakılmış GF köpük yapılar.....	112
Şekil 5.22 :	a) QCM sensör yapısı, b) Nem ölçüm sisteminin şematik gösterimi.....	113
Şekil 5.23 :	a-b) 1 M FeCl ₃ 'te kimyasal sıyırmaya maruz bırakılmış GF/NF yapı, d-e) GF/NF yapının QCM üzerinde nem sensörü olarak test edilmesi.....	114
Şekil 5.24 :	İletkenlik eğrisindeki rezonans frekansının değişimi.....	115
Şekil 5.25 :	1 M FeCl ₃ 'te 30 dk kimyasal sıyırma sonrası elde edilmiş GF/NF yapının nem sensörü olarak zamana bağlı frekans yanıtı.....	115

SEMBOLLER VE KISALTMALAR

2D	: İki boyutlu
3D	: Üç boyutlu
σ	: Sigma
π	: Pi
CNT	: Karbon nanotüp
MWCNT	: Çok duvarlı karbon nanotüp
SWCNT	: Tek duvarlı karbon nanotüp
AFM	: Atomik kuvvet mikroskobu
HOPG	: Pirolitik grafit
GO	: Grafen oksit
rGO	: İndirgenmiş grafen oksit
CNS	: Yuvarlanmış nano tabakalar
SiC	: Silisyum Karbür
CVD	: Kimyasal buhar biriktirme
MFC	: Kütle akış kontrolcüsü
CV	: Çevrimli voltametri
GCD	: Galvanostatik dolma-boşalma
C_m	: Spesifik kapasitans
C_{dl}	: Çift tabaka kapasitansı
EDLC	: Elektrokimyasal çift katmanlı kapasitör
AC	: Aktif karbon
CDC	: Karbür türevi karbon
1D	: Bir boyutlu
0D	: Sıfır boyutlu
LIB	: Lityum iyon pil
PDMS	: Polidimetilsiloksan
CMG	: Modifiye edilmiş grafen
Aca-PVA	: Aljinat-kalsiyum polivinil alkol
TFB	: 4-azidotetraflorobenzoik asit
PTFE	: Politetrafloretilen
CE	: Karbon elektrot
PEM	: Proton değişim membranı
ESR	: Eşdeğer direnç
PVDF	: Polivinilidin florür

HFP	: Heksafloropropilen
FTO	: Florin doped kalay oksit
CB	: Karbon siyahı
NGO	: Nano ölçekli grafen oksit
PEG	: Polietilen glikol
DOX	: Doksorubisin
NSC	: Nöral kök hücre
GQD	: Grafen kuantum nokta
QD	: Kuantum nokta
LIFT	: Lazer kaynaklı ileri aktarım
PUF	: Poliüretan köpük
CQD	: Karbon kuantum nokta
TMC	: 1,3,5-benzenetrikarbonil
DMF	: Dimetilformamid
GC	: Camsı karbon elektrot
SDBS	: Dodesilbenzensülfonat
GNP	: Grafen nano yaprak
GF	: Grafen
P4, P5	: Nuçe hunisi
NF	: Nikel köpük
PPL	: Polyphenylene liner
I_{pc}	: Katodik akım
I_{pa}	: Anodik akım
EİS	: Elektrokimyasal empedans spektroskopisi
R_s	: Elektrolit direnci
R_p	: Polarizasyon direnci
SEM	: Taramalı elektron mikroskobu
EDX	: Enerji dağıtıcı X ışını spektroskopisi
TEM	: Transmisyon elektron mikroskobu
XRD	: X ışınları difraktometresi
QCM	: Kuartz kristal mikrobals
GF/NF	: Grafen kaplı Ni elektrot
H-NF	: 0,2 M Na_2SO_4 ve 0,3 mM $NaC_{12}H_{25}SO_4$ çözeltisi içerisinde hidrotermal reaksiyona tabi tutulmuş Ni köpük elektrot
P4-GF/NF	: P4 filtresinden süzülerek hidrotermal yöntemle elde edilen grafen kaplı Ni elektrot

- P5-GF/NF** : P5 filtresinden süzülerek hidrotermal yöntemle elde edilen grafen kaplı Ni elektrot
- E-GF/NF-5** : Elektrokimyasal yöntemle 5 dk grafen kaplanmış Ni elektrot
- E-GF/NF-10** : Elektrokimyasal yöntemle 10 dk grafen kaplanmış Ni elektrot
- E-GF/NF-60** : Elektrokimyasal yöntemle 60 dk grafen kaplanmış Ni elektrot



ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

ÜÇ BOYUTLU GRAFEN İÇERİKLİ SÜPERKAPASİTÖR YAPIMI

HATİCE HANDE BAŞ

İnönü Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Fizik Anabilim Dalı

126+XV sayfa

2021

Danışman: Prof. Dr. Funda ATALAY

Grafen; elektriksel, termal ve mekanik özellikleri açısından eşsiz bir malzemedir. Son yıllarda sensörler, fotodedektörler, güneş panelleri, enerji depolama aygıtları ve kataliz araştırmalarında yoğun olarak kullanılmaktadır. Özellikle 2 boyutlu (2D) grafen tabakaların polimerler içine homojen olarak dağıtılması ve oluşturulan bu yapıların başta enerji uygulamaları olmak üzere; elektromanyetik kalkanlama, optoelektronik ve sensör teknolojisinde kullanımı hedeflenmiştir. Fakat grafen tabakaların homojen olmayan dağılım ve kendi aralarında yeniden istiflenme eğiliminde olma isteği ve tabakalar arası yüksek direnç gibi parametreler grafenin kullanım alanını önemli ölçüde sınırlamıştır.

Bu çalışmada, öncelikle bu problemi ortadan kaldıracak üç boyutlu (3D) grafen köpük yapısının üretilmesi hedeflenmiştir. Bunun için ilk olarak 2D grafen yapıları içeren çözeltiler elektrokimyasal eksfoliasyon (sıyırma) yöntemi ile elde edilmiş, ardından bu yapıların üç boyutlu bir yapı oluşturacak şekilde metal bir iskelet üzerinde istiflenmesi hidrotermal yöntemle sağlanmıştır. Hidrotermal yöntem alternatif olarak çok daha kolay ve etkin bir yöntem olan elektrokimyasal yöntem ile de 3D grafen yapısı nikel köpük üzerinde elde edilmiştir. Elde edilen bu yapılar hiçbir organik bağlayıcıya ve iletkenlik artırıcıya gerek kalmadan süperkapasitör elektrodu olarak kullanılmıştır. Hidrotermal yöntemle elde edilen yapılar arasında en iyi spesifik kapasitans 2000 sürekli dolma boşalma çevrimi için sabit 1 A/g da 280 F/g olarak elde edilmiştir.

Elektrokimyasal olarak farklı kaplama sürelerinde elde edilen numuneler arasında, en iyi elektrokimyasal performansı 10 dk boyunca grafen kaplanmış elektrot göstermiştir. Sabit 20 A/g da 2500 sürekli dolup boşalma için gözlenen maksimum kapasitans 970 F/g dır.

Ayrıca üretilen 3D grafen yapının nem sensörü olarak kullanımı yönünde de bir ön araştırma yapılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Grafen, Süperkapasitör, Hidrotermal, Grafen Oksit, Elektrokimyasal, Nikel köpük.

ABSTRACT

Master Thesis

THREE-DIMENSIONAL GRAPHENE CONTENT SUPERCAPACITOR PRODUCTION

HATİCE HANDE BAŞ

Inonu University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Physics

126+XV page

2021

Supervisor: Prof. Dr. Funda ATALAY

Graphene is a unique material in terms of its electrical, thermal and mechanical properties. In recent years, it has been used extensively in sensors, photodetectors, solar panels, energy storage devices and catalysis research. It is aimed to homogeneously distribute 2 dimensional (2D) graphene layers into polymers and to use these structures in electromagnetic coating, optoelectronics and sensor technology, especially in energy applications.

CVD method and Hummers method are generally used in GF production. The first of these methods is costly and requires low pressure and expensive inert gases. The second method requires the use of harmful toxic substances, and the resulting product is not sufficiently pure. But parameters such as the inhomogeneous distribution of graphene sheets and the tendency to assemble among them, high interlayer resistance, the use of graphene has been significantly limited.

In this study, it is aimed to produce a three-dimensional (3D) graphene foam structure in order to eliminate this problem.

For this purpose, firstly, solutions containing 2D graphene structures were obtained by electrochemical stripping method. Then, the hydrothermal method was used to stack these structures on a metal framework to form a three-dimensional structure.

These structures were used as supercapacitor electrodes without the need for any organic binders or conductivity enhancers. Among the structures obtained by the hydrothermal method, the best specific capacitance was obtained as 280 F/g at a constant 1 A/g for 2000 continuous charge and discharge cycles. Among the samples electrodeposited at different times, the graphene electrodeposited electrode for 10 min showed the best electrochemical performance. The maximum capacitance value is observed 970 F/g at constant 20 A/g for 2500 continuous charge and discharge cycles.

In addition, a preliminary study was carried out for the use of the produced 3D graphene structure as a humidity sensor.

Keywords: Graphene, Supercapacitor, Hydrothermal, Graphene Oxide, Electrochemical, Nickel Foam.

1.GİRİŞ

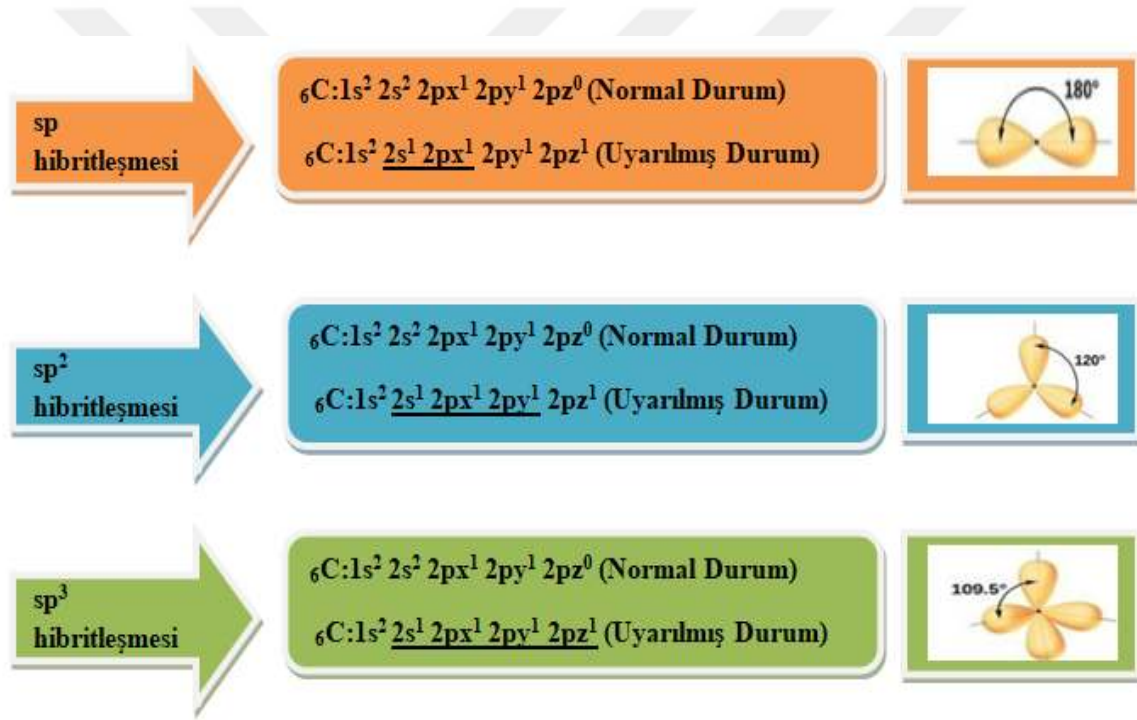
Dünyadaki enerji sıkıntısının ve çevre kirliliğinin artmasıyla, temiz, yenilenebilir ve çevre dostu yeni enerjileri keşfetmek önem kazanmıştır. Günümüzde kullanılan yenilenebilir enerji kaynaklarından üretilen enerjiyi depolayamamak en büyük sorundur. Bu yüzden yüksek performanslı ve çevre dostu enerji depolama sistemlerine olan talep gün geçtikçe artmaktadır. Enerji depolama işlemi de piller ve süperkapasitörlerle yapılmaktadır. Bu durum, süperkapasitörlerde yeni ve gelişmiş elektrot malzemelerinin üretimine yönelik çalışmalara yol açmıştır. Son zamanlarda enerji depolama sistemlerinde karbon temelli malzemelerin kullanılmasında artış görülmektedir. Bu durum karbon temelli olan grafen maddesinin önemini daha da artırmıştır.

Bu tez giriş, kuramsal bilgiler, elektrokimyasal eksfoliasyonla yapılan çalışmalar, deneysel yöntemler, araştırma bulguları ve deneysel sonuçlar son olarak da sonuç ve yorum olmak üzere altı bölümden oluşmaktadır. 2. bölümde karbon elementi ve allotroplarıyla; grafen ve grafen üretim yöntemlerinden, süperkapasitörlerden ve grafenin kullanım alanlarından bahsedilmiştir. 3. bölümde elektrokimyasal yöntemle elde edilen grafen içerikli süperkapasitörlerin literatür özetleri verilmiştir. 4. bölümde tezde kullanılan deneysel yöntem ve karakterizasyon teknikleri ele alınmıştır. 5. bölümde araştırma bulguları ve deneysel sonuçlar ayrıntılı bir şekilde verilirken; 6. bölümde sonuç ve yorum kısmına yer verilmiştir. Ayrıca sonuç ve yorum bölümünde ileriki çalışmalardan da kısaca bahsedilmiştir.

2. KURAMSAL BİLGİLER

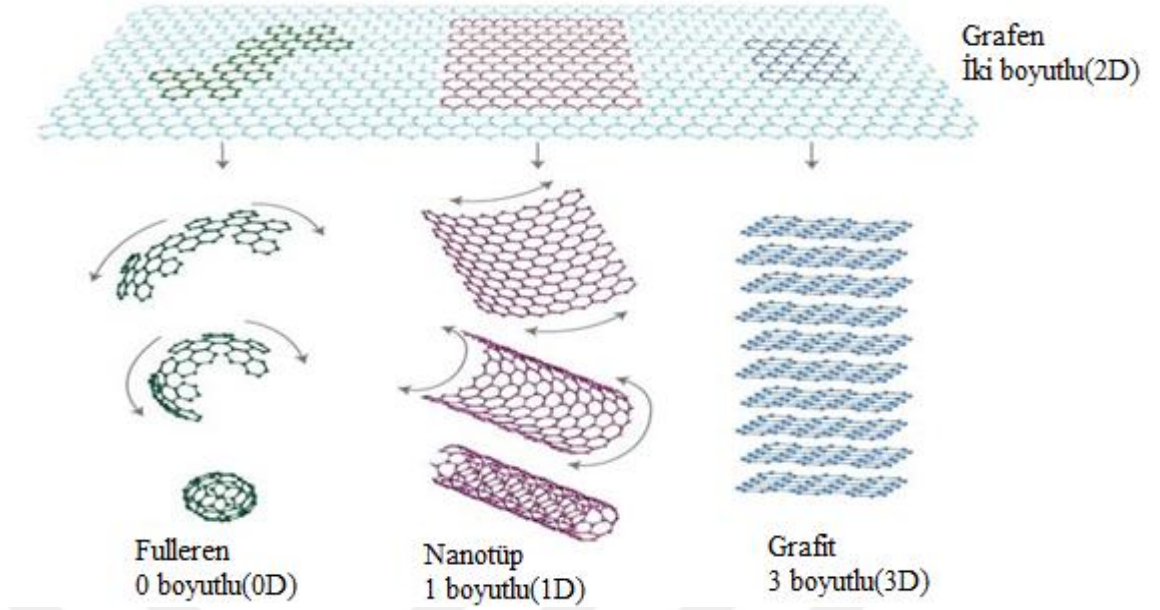
2.1 Karbon Elementi

Karbon dünya yaşamının temel unsurudur. Karbonun bu kadar önemli olmasının sebebi birçok farklı elementle bağ yapmasından kaynaklanır. Karbonun 6 adet elektronu vardır. Bunlar 1s, 2s ve 2p orbitallerine dağıtılır. 4 değerlik elektronu olan karbon bu yüzden 4 bağ yapar. Bu bağlar sigma (σ) ve pi (π) bağlarıdır. İki orbitalin bağ eksenini boyunca uç uca örtüşmesi sonucu oluşan bağlara σ bağı, bağ ekseninin dik olarak örtüşmesine ise π bağı denir. Son periyottaki tam ve yarı dolu yörüngeler arasında elektron paylaşımı hibritleşme olarak adlandırılır. s ve p orbitalleri kendi aralarında sp^3 , sp^2 ve sp hibritleşmeleri yapar. Karbon elementinin yaptığı hibritleşmeler ve hibrit orbitallerinin uzaysal şekli Şekil 2.1’de verilmiştir [1].



Şekil 2.1 : Karbon elementinin yaptığı hibritleşmeler ve hibrit orbitallerinin uzaysal şekli [1].

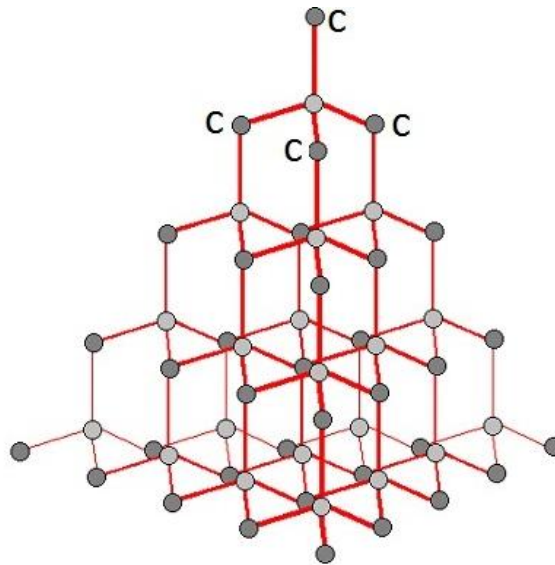
Bir elementin atomlarının farklı biçimlerde bağlanmış şekillerine allotrop denir. Elmas ve grafit karbonun doğal allotropları iken; fulleren, karbon nanotüp (CNT) ve grafen karbonun sentetik allotroplarıdır. Karbon esaslı malzemeler Şekil 2.2’de verilmiştir.



Şekil 2.2 : Karbon esaslı malzemeler [2].

2.1.1 Elmas

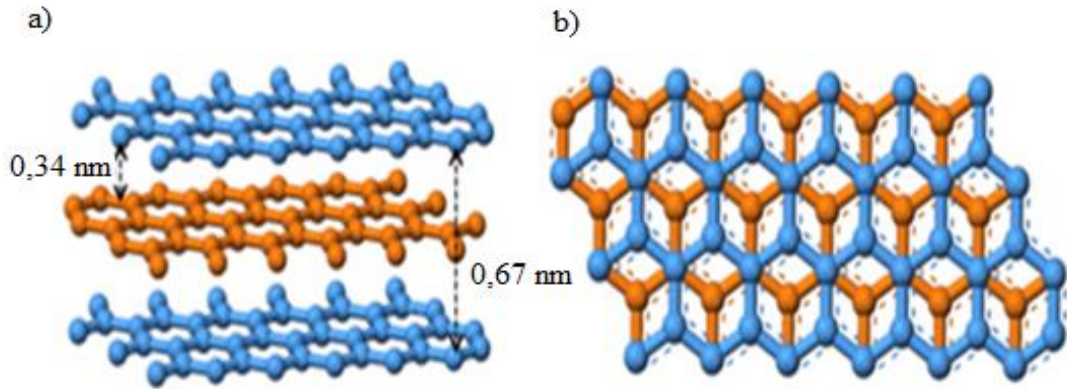
Elmas saf karbon atomunun kristalleşmesinden meydana gelen bir karbon allotrobudur. Elmas, her bir karbon atomunun diğer 4 karbon atomuyla tetrahedral geometride sp^3 hibritleşmesi yapmasıyla oluşmuştur. Kübik yapıdaki elmasın C-C bağlarının boyu $1,54 \text{ Å}$ ve yoğunluğu $3,51 \text{ g/cm}^3$ 'tür. Elmas dünyada bilinen en sert maddedir. Ergime noktası 3547 °C ' dir. Havasız ortamda 1500 °C ' de grafitte dönüşür. Elmasın ısı iletkenlik değeri ise $600\text{-}1500 \text{ W/mK}$ ' dir. Mavi elmas (yarı iletken) dışındaki elmaslar elektriği iletmezler. Elmas 3D yapıya sahiptir. Elmasın 3D karbon yapısı Şekil 2.3'te verilmiştir.



Şekil 2.3 : Elmasın karbon yapısı [3].

2.1.2 Grafit

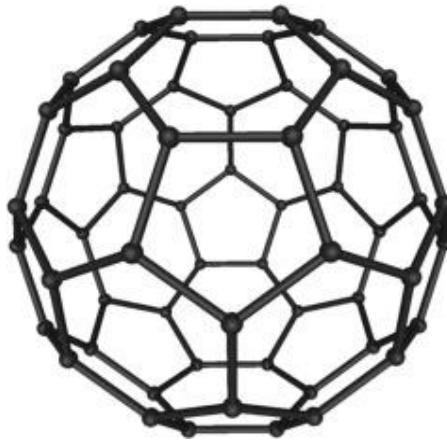
Grafit saf karbondan oluşmaktadır. Her bir karbon atomu diğer karbon atomuna sp^2 hibritleşmesi yaparak bağlanır. Hegzagonal kristal şekline sahip olan grafit yüksek ısı iletkenliğine sahiptir. Yaklaşık $3500\text{ }^{\circ}\text{C}$ ' de yanmaya başlar. Yaklaşık $4500\text{ }^{\circ}\text{C}$ ' de buharlaşır. Saf grafit hidroflorik ve hidroklorik asitte erimez [4]. Grafitin yoğunluğu $2,26\text{ g/cm}^3$ olup tabakalar arası mesafe $3,354\text{ Å}$ ' dur. Grafitin yapısı Şekil 2.4'te verilmiştir.



Şekil 2.4 : Katmanlı yapıya sahip grafitin kristal yapısı: a) Katmanların yandan görünümü, b) Katman istiflemenin düzlem görünümü [5].

2.1.3 Fulleren

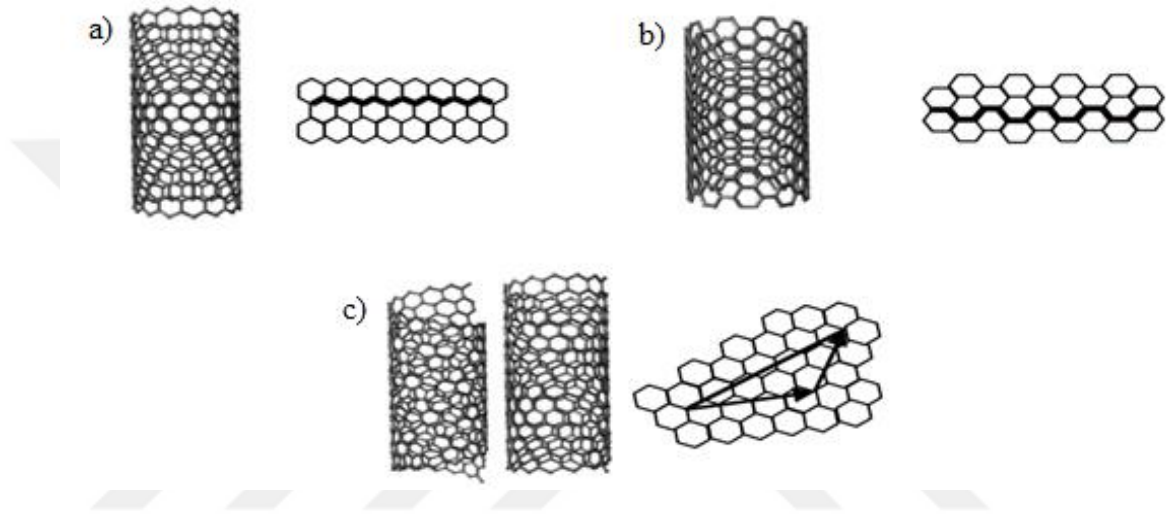
Fullerenlerin yapısı grafit ile aynıdır. Düzensiz istiflenmiş grafit tabakalarından oluşur. Çeşitli büyüklükte fullerenler vardır. Büyüklükleri 30 ile 3000 karbon atomu arasında değişir. Fullerenler hava ortamında $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ ' ye kadar ısıtıldıklarında oksitlenirler. En yaygın olan fulleren yapısı C_{60} 'tır. Bu yapı 20 altıgen ve 12 beşgen şeklinde düzenlenmiş 60 karbon atomuna sahiptir. Fullerenler sp^2 hibritleşmesi yaparlar. Fullerenler son derece güçlü ve hafif bir yapıya sahiplerdir. C_{60} yapısına sahip fulleren Şekil 2.5'te verilmiştir [6].



Şekil 2.5 : C_{60} yapısına sahip fulleren [6].

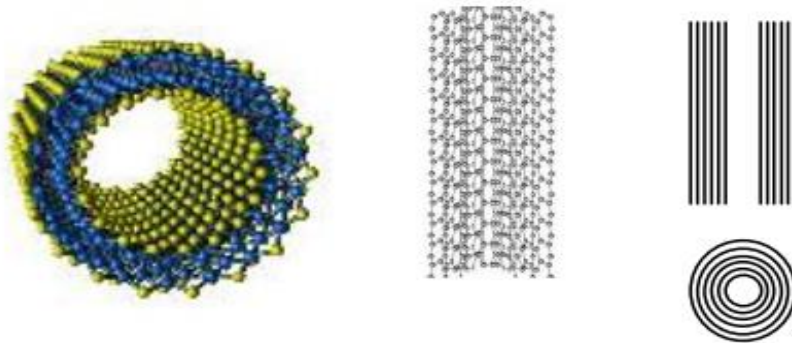
2.1.4 Karbon nanotüp (CNT)

Boru şeklindeki CNT'ler, fullerenerin ark boşalması ve buharlaştırılması sonucunda meydana getirilmişlerdir. Çapları birkaç nanometre, uzunlukları ise milimetre boyutunda olabilir. CNT'lerin en ve boy oranları arasındaki kat çok fazla olduğu için, 1D olarak gösterilirler. İlk olarak Lijima tarafından bulunan CNT'ler çok duvarlı (MWCNT) ve tek duvarlı (SWCNT) olarak sentezlenmişlerdir [7]. Yuvarlanmış tek bir grafen tabaka tek tabakalı CNT olarak adlandırılır. Tek duvarlı CNT'ler zikzak, koltuk ve kiral olmak üzere üç farklı yapıda olabilirler. Şekil 2.6'da tek duvarlı SWCNT çeşitleri gösterilmiştir [8].



Şekil 2.6 : SWCNT'lerin şematik yapıları: a) Zikzak, b) Koltuk, c) İki farklı kiralite [8].

MWCNT'ler iki veya daha fazla silindirik grafen tabakasından oluşur. MWCNT'lerin şematik gösterimi Şekil 2.7'de gösterilmiştir [8].



Şekil 2.7 : MWCNT'lerin şematik gösterimi [8].

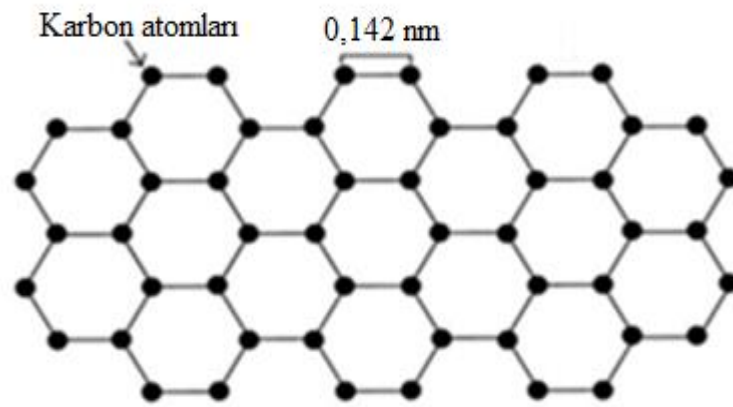
Tablo 2.1’de birkaç karbonlu yapının bazı özellikleri verilmiştir [9].

Tablo 2.1 : Bazı karbonlu yapıların özellikleri (p: Düzlemde, c: c eksen) [9].

Özellik	Grafit	Elmas	Fulleren	SWCNT	MWCNT
Öz ağırlık (g/cm ³)	1,9-2,3	3,5	1,7	0,8	1,8
Elektrik iletkenliği (S/cm)	4000(p),3(c)	10 ⁻² -10 ⁻¹⁵	10 ⁻⁵	10 ² -10 ⁶	10 ³ -10 ⁵
Termal iletkenlik (W/mK)	298(p),2,2(c)	900-2320	0,4	6000	2000
Termal genleşme katsayısı (K ⁻¹)	-1×10 ⁻⁶ (p) 2,9×10 ⁻⁵ (c)	(1~3)×10 ⁻⁶	6,2×10 ⁻⁵	İhmal	İhmal

2.1.5 Grafen

Grafen, ilk kez 2004 yılında Manchester Üniversitesi’nden Andre Geim ve Konstantin Sergeevich Novoselov isimli iki bilim insanı tarafından ortaya konulmuş bir malzemedir. Karbon elementinin bal peteği örgülü yapıları olan grafen, 2D yapıya sahiptir. sp² hibritleşmesi yapan karbon atomlarının hegzagonal yapıda bir araya gelmesiyle oluşmuş tek tabakalı yapılardır. Grafen; esnekliğe, yüksek mekanik mukavemete, yüksek mobilitte ve optik şeffaflığa sahiptir [2]. Grafen yaprağının şematik yapısı Şekil 2.8’de verilmiştir.



Şekil 2.8 : Grafen yaprağının şematik yapısı [10].

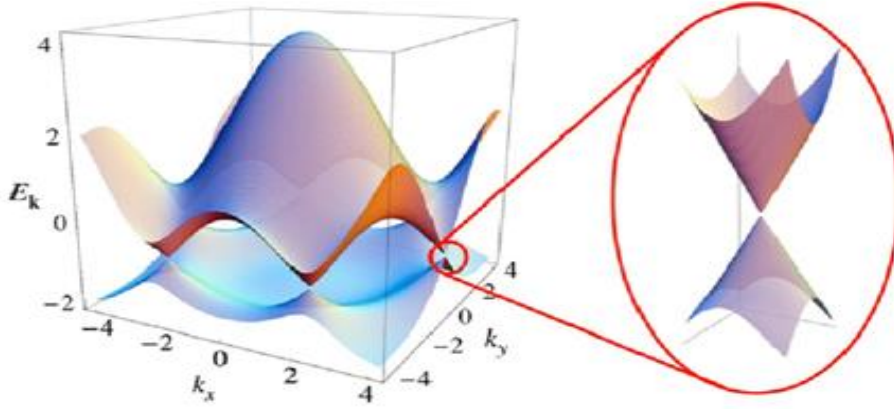
2.2 Grafenin Özellikleri

İdeal, bir tek tabakalı grafenin tahmin edilen teorik yüzey alanı 2600 m²/g, kalınlığı 1-2 nm, termal iletkenliği 4840-5300 W/mK, gerçek yoğunluğu 2,25 g/cm³, Young modülü 1 TPa’ dır [11].

2.2.1 Elektriksel özellikleri

Grafen iletkenlik bandı ve değerlik bandı olmak üzere iki tane bant içerir. Bu bantlar arasındaki geçiş Dirac noktaları adı verilir. İletkenlik bandı ve değerlik bandı, birbirinden altı ayrı noktada birbirine temas eder. Bu noktalara K noktaları denir. Grafenin 2D yapısı Brilluion

bölgesinin K noktalarında doğrusal bir dağılmaya neden olur. Dirac konisi olarak bilinen bu dağılım grafen içindeki yük taşıyıcılarının durgun kütleye sahip olmadığı anlamına gelir. Bu özellik grafeni sıfır boşluklu yarı iletken özellik gösteren bir madde yapmaktadır [12]. Grafenin “Dirac” konisi olarak da bilinen doğrusal dağılımının şematik gösterimi Şekil 2.9’da verilmiştir.



Şekil 2.9 : Grafenin Brilluion bölgesinin eşdeğer olmayan K ve K’ noktalarında “Dirac” konisi olarak da bilinen doğrusal dağılımının şematik gösterimi [12].

2.2.2 Mekanik özellikleri

Grafendeki güçlü karbon bağları onu bilinen en güçlü malzeme yapmaktadır. Grafenin Young modülü çelikten yaklaşık 100 kat fazladır. Grafenin mekanik özellikleri atomik kuvvet mikroskobu (AFM) ile ölçülüp belirlenmiştir. Tek tabakalı grafenin Young modülü ~1 TPa ve kırılma dayanımı ise 130 GPa olarak ölçülmüştür. Bu yüksek değerler güçlü karbon bağlarından kaynaklanmaktadır [11].

2.2.3 Optik özellikleri

Grafen sıfır enerji bandına sahip olduğu için fotoğraf dedektörü olarak kullanılabilir. Bunun nedeni grafen yüzeyinde emilen ışığın yük taşıyıcıların yoğunluğuna ve sıcaklığına bağlı olarak hızlı bir şekilde yeniden birleşecek olan elektron şarj taşıyıcıları üretmesidir. Ayrıca grafen beyaz ışığın yaklaşık % 2,3’ ünü absorbe edebilir. Grafen tek tabaka halinde şeffaf bir malzeme iken, tabaka sayısı arttıkça rengi koyu bir hal almaktadır [11].

2.2.4 Termal özellikleri

Grafendeki güçlü karbon bağları, grafene fonon saçılma özelliği ve yüksek ısı iletkenliği sağlamıştır. Bu özellik, grafenin termal özelliğe sahip birçok elektronik cihazda kullanılmasına olanak sağlamaktadır. Tek katmanlı bir grafenin 25 °C’ deki termal iletkenliği yaklaşık 5000 W/mK’ dir. Ancak başka bir madde ile desteklenmiş birden fazla tabakalı grafenin termal iletkenlik değeri yaklaşık 600 W/mK gibi bir değerdir. Bu da

grafenin tabaka sayısının artmasıyla termal iletkenliğinin düştüğünü göstermektedir [11]. Tek tabakalı grafenin diğer özellikleri Tablo 2.2’de verilmiştir [13].

Tablo 2.2: Tek tabakalı grafenin özellikleri [13].

Özellikler	Değer
Hibrit şekli	sp^2
Tabaka sayısı	Tek
Kristal yapısı	Hegzagonal
Boyut	İki
Saflık derecesi (%)	99
Kütlesel yoğunluk (g/cm^3)	$\sim 0,3$
Gerçek yoğunluk (g/cm^3)	2,25
Kalınlık (nm)	$\sim 1-2$
Yüzey alanı (m^2/g)	2600
Yüksek sıcaklık direnci	-75 +200 °C arasında özellikleri değişmiyor
Termal iletkenliği (W/mK)	4840-5300
Elektron hareketliliği $cm^2/(V.s)$	$\sim 2.5 \times 10^5$
Elastisite modülü (TPa)	~ 1

2.3 Grafen Hazırlama Teknikleri

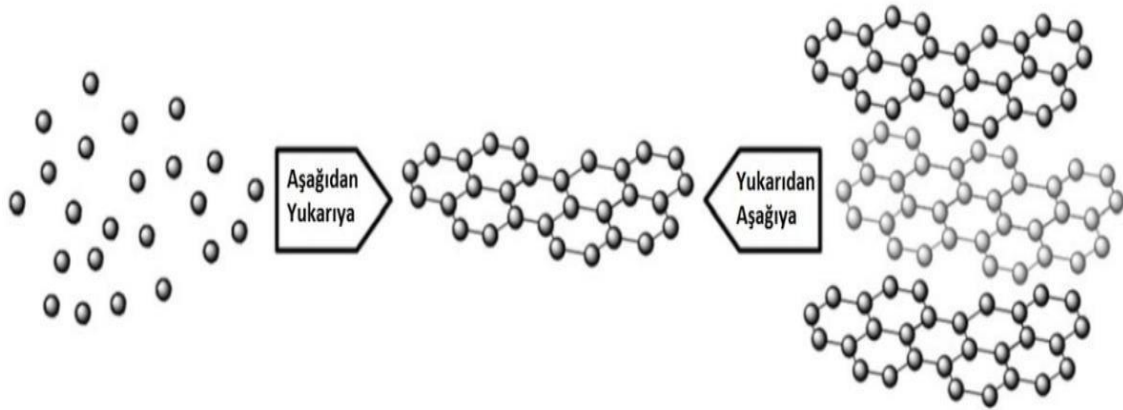
Grafen tabakasının üstün özellikleri hazırlama tekniklerine bağlıdır. Nano boyutlu malzemelerin üretimi aşağıdan yukarıya ve yukarıdan aşağıya olmak üzere iki ana yaklaşımla gerçekleştirilmektedir.

Yukarıdan aşağıya yaklaşımı: Mekanik ve kimyasal yöntemler kullanılarak büyük boyuttaki malzemelerden nano boyuttaki malzemelerin üretimini ifade eden tekniktir.

Aşağıdan yukarıya yaklaşımı: Malzemenin maddenin en temel birimi olan atomlardan başlayarak üretilmesi söz konusudur.

Yukarıdan aşağıya yaklaşımları genellikle düşük verimde üretim yapılması, sayısız işlem adımı içermesi gibi dezavantajlara sahiptir. Aşağıdan yukarıya yaklaşımının esas alındığı yöntemlerde de alternatif karbon içeren kaynaklardan grafen sentezlenmesi hedeflenmektedir. Aşağıdan yukarı yöntemlerinde kaliteli malzeme üretilebilmesi için yüksek seviyede grafitizasyon desteği olmalıdır. Bu yüzden bu tekniklerde yüksek sıcaklık gerekmektedir. Ayrıca bu yaklaşımla grafen nano tabakaların yanı sıra belirli altlıklar

üzerinde geniş yüzey alanına sahip grafen filmler de elde edilebilmektedir [14]. Grafenin aşağıdan yukarıya ve yukarıdan aşağıya üretim yöntemleri şeması Şekil 2.10'da verilmiştir.



Şekil 2.10 : Grafenin aşağıdan yukarıya ve yukarıdan aşağıya yaklaşımlarına göre üretiminin şematik gösterimi [15].

2.3.1 Yukarıdan aşağıya yaklaşımları

2.3.1.1 Mekanik pul pul dökülme

Bu teknik Geim ve Novoselov tarafından geliştirilmiştir. Tek grafen tabakası elde etmek için uygun bir yöntemdir. Burada yapışkan bir selobant, Şekil 2.11'de gösterildiği gibi ticari olarak temin edilebilen yüksek derecede yönlendirilmiş pirolitik grafit (HOPG) üzerine yapıştırılır ve soyulur. Grafit pullarından pul pul dökülmüş tek tabakalı ince grafen numunesi 1 μm kalınlığındadır. Daha sonra, bant üzerindeki grafen numunesi bandın yumuşak bir şekilde bastırılmasından önce temiz bir alt tabakaya (Saf SiO_2 gibi) aktarılmadan, optik bir mikroskop kullanılarak test edilebilir [11].



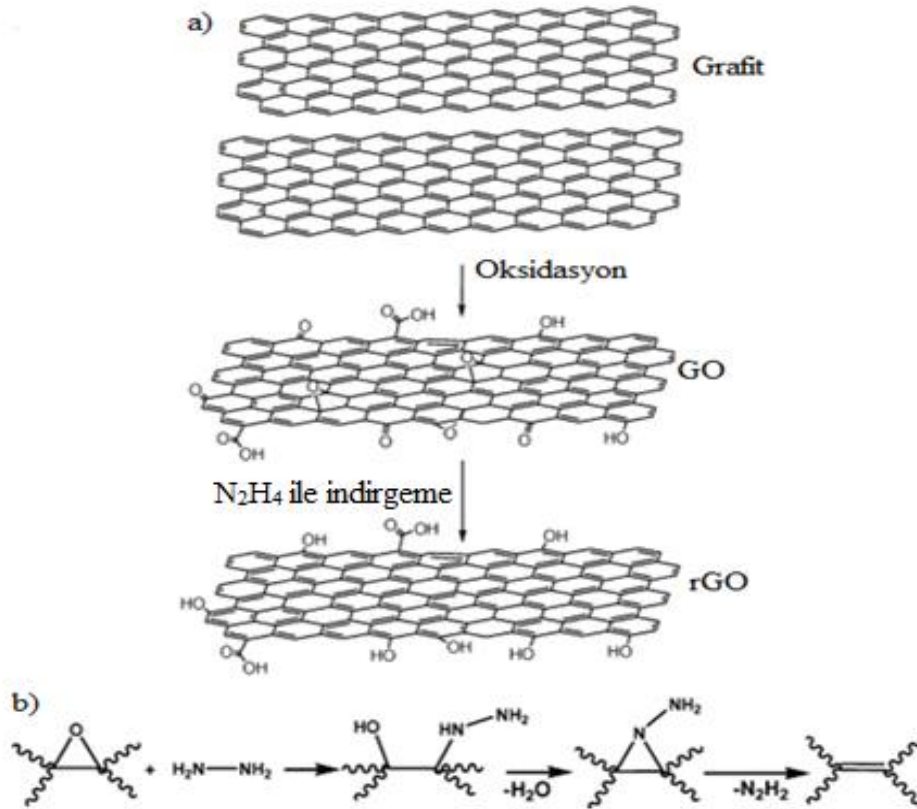
Şekil 2.11 : Grafenin selobant ile soyulması [2].

Bu tekniğin sakıncası grafen numunesinin tutkal artıkları ile elektrik yük taşıyıcılarının hareketliliğini sınırlayan selobant şeridinden alınmasıdır. Ayrıca ayırma işlemini tabakalara zarar vermeden etkili bir biçimde gerçekleştirme ve tabakaların

ayrıldıktan sonra tekrar bir araya gelmelerini önleme zorlukları arasındadır. Ayrıca katmanların ayrılması zor olduğu için üretiminde sınırlı kalınmıştır [11].

2.3.1.2 Grafit oksidin soyulması

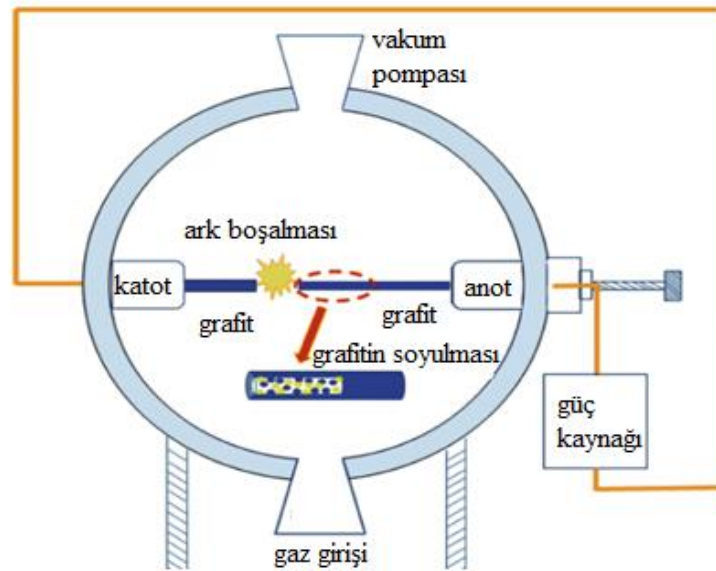
Üç farklı yöntemle grafitin oksidasyonu sağlanıp grafen oksit (GO) elde edilmektedir. Brodie, Straudenmaier ve Hummers metodu olarak bilinen bu üç yöntem arasında en çok kullanılan yöntem Hummers yöntemidir [15]. Hummers yönteminde susuz konsantre H_2SO_4 , $NaNO_3$ ve $KMnO_4$ karışımı kullanılmaktadır. Grafit, GO'ya dönüştüğünde tabakalar arası boşluk 2-3 kat artar. Böylece tek tabakalı yapılar üretmek daha da kolaylaşır. Daha sonra elde edilen GO tabakaları $NaBH_4$ (sodyum borhidrür) ve N_2H_4 (hidrazin) gibi çeşitli indirgeyiciler kullanılarak kimyasal olarak grafene indirgenmesi sağlanır [11]. Grafitin doğada bol miktarda bulunmasından dolayı bu yöntem düşük maliyetli bir yöntemdir. Bu yöntemin dezavantajları grafenin kimyasal sentezinin düşük verimli oluşu, kusurlu grafen ve kısmen indirgenmiş grafit oksit (rGO) gibi grafenin özelliklerini bozan yapıların olmasıdır. Yöntemin birçok adımdan oluşması ve N_2H_4 gibi patlayıcı malzemelerin kullanılması diğer zorluklarıdır [16]. rGO eldesi ve indirgenme reaksiyon şeması Şekil 2.12'de verilmiştir.



Şekil 2.12 : a) Grafitin oksidasyonu ve N_2H_4 ile rGO'ya dönüşümü, b) N_2H_4 ile indirgenmenin reaksiyon şeması [11].

2.3.1.3 Ark boşalması yöntemi

Bu yöntemde grafen üretimi, grafit elektrotları arasından doğru akım geçirilerek sağlanmaktadır. Özellikle hidrojenli ark boşalmayla üretilen CNT'lerin; hidrojenin amorf karbon üzerindeki soyma etkisi ve yüksek plazma sıcaklığının kusurları giderici etkisinden dolayı iyi bir kristal yapı ve yüksek termal stabiliteye sahip olduğu görülmüştür. Bu bilgiler ışığında ve ark boşalma sırasında sıcaklığın aniden 2000 °C' nin üzerine çıkabilmesi sonucunda GO'dan oksijenin uzaklaştırılması, etkili bir şekilde soyulması ve üretilen grafenin kusurlarının giderilmesi için ark boşalma tekniği oldukça uygun görülen bir yöntemdir [17]. Bu yöntem hidrojenin karbonları bağlamasını sınırlamış böylece grafitik katmanların kapanması ve yuvarlanması önlenmiştir [18]. Ayrıca en iyi kristal yapıya sahip grafen H₂ ve He gazlarıyla yapılan denemelerde bulunmuştur [15]. Ark boşalması yönteminin şematik gösterimi Şekil 2.13'te verilmiştir.



Şekil 2.13 : Grafenin ark boşalması yöntemiyle üretimi [19].

2.3.1.4 CNT' lerin açılması

CNT, grafenin rulo şeklinde sarılmış ya da düz bir şekilde bağlanmış hali olarak düşünülebilir. Bu yüzden CNT'lerin açılmasıyla grafen elde edilebilir. Kullanılan yöntemler şunlardır:

a) MWCNT'lerin arasının katkılanması ve kimyasal olarak soydurulması: CNT'ler sıvı NH₃ ve Li içerisinde işleme tabi tutulur. Sonrasında HCl ile katmanlara ayırma ve ısıt işlemleri yapılır.

b) Islak kimyasal yöntemler: H₂SO₄ ve KMnO₄ gibi yükseltgen maddelerle karbon

bağlarını parçalamayı hedefleyen tepkimeler içerir.

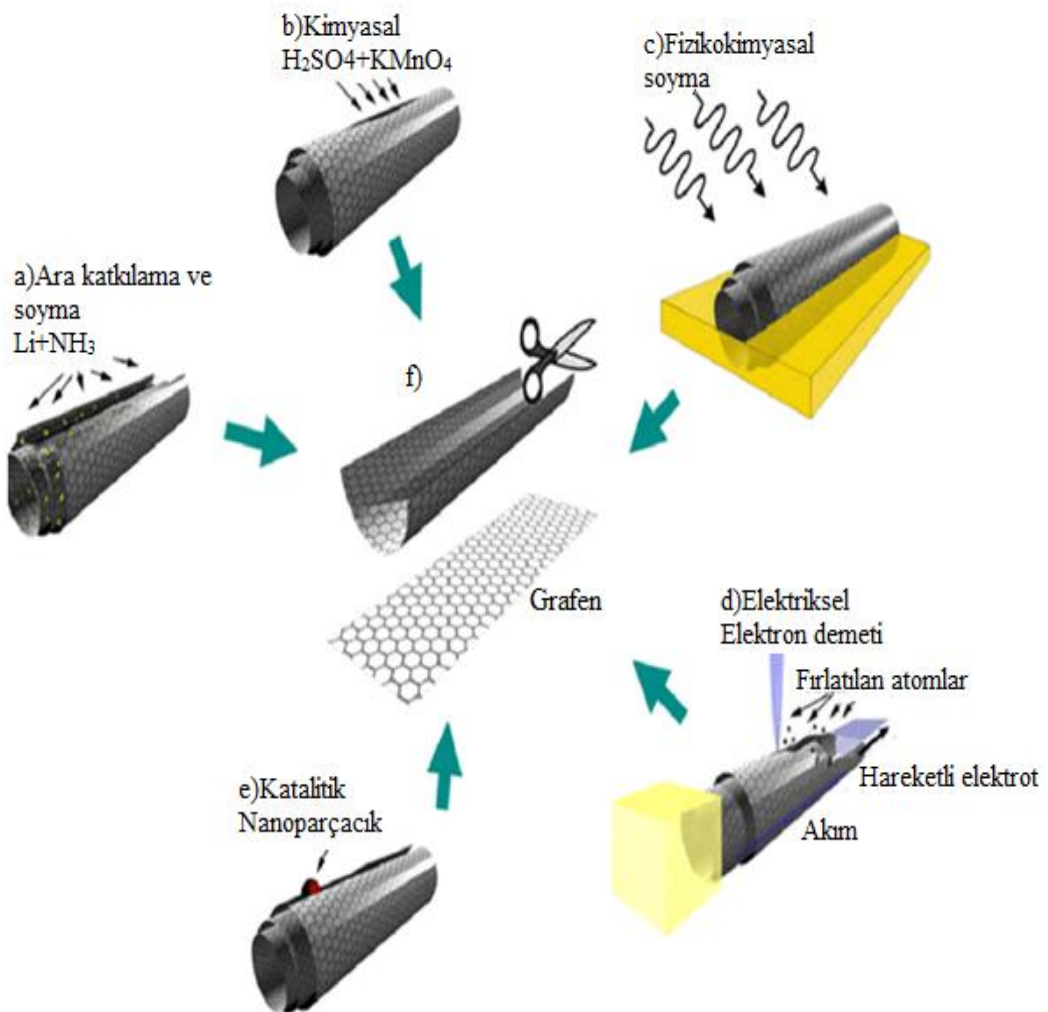
c) Katalitik yaklaşım: Metal nanoparçacıklar yardımıyla CNT'ler boylamasına kesilir.

d) Elektriksel metot: CNT'ler içerisinde elektrik akımı geçirilir

e) Fizikokimyasal yöntemler: Polimer matrisi içerisinde konulan CNT'ler Ar plazma işlemine tabi tutulur [14,20].

Günümüz şartlarında yüksek kalitede ve geniş ölçekte CNT üretimi gerçekleştirilebildiğinden CNT'lerin boylamasına açılması grafenin seri imalatının başarılabilmesi adına umut veren bir tekniktir. CNT'lerin yarıçapı, kiralitesi ve eş merkezli silindirleri elde edilecek grafenin genişliğini, kalınlığını ve kenar yapılarını fazlasıyla etkileyecektir [14,21].

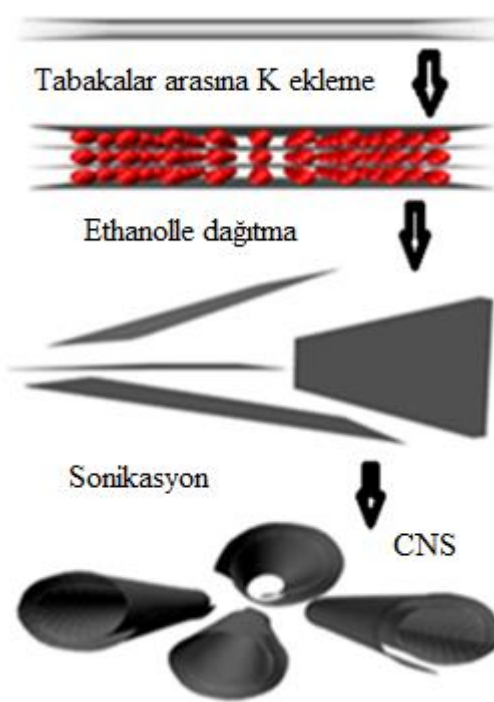
CNT'lerin çeşitli yöntemlerle açılmasıyla elde edilen grafenin şematik gösterimi Şekil 2.14'te verilmiştir.



Şekil 2.14 : CNT'lerin çeşitli yöntemlerle açılması ile grafenin elde edilmesi [20].

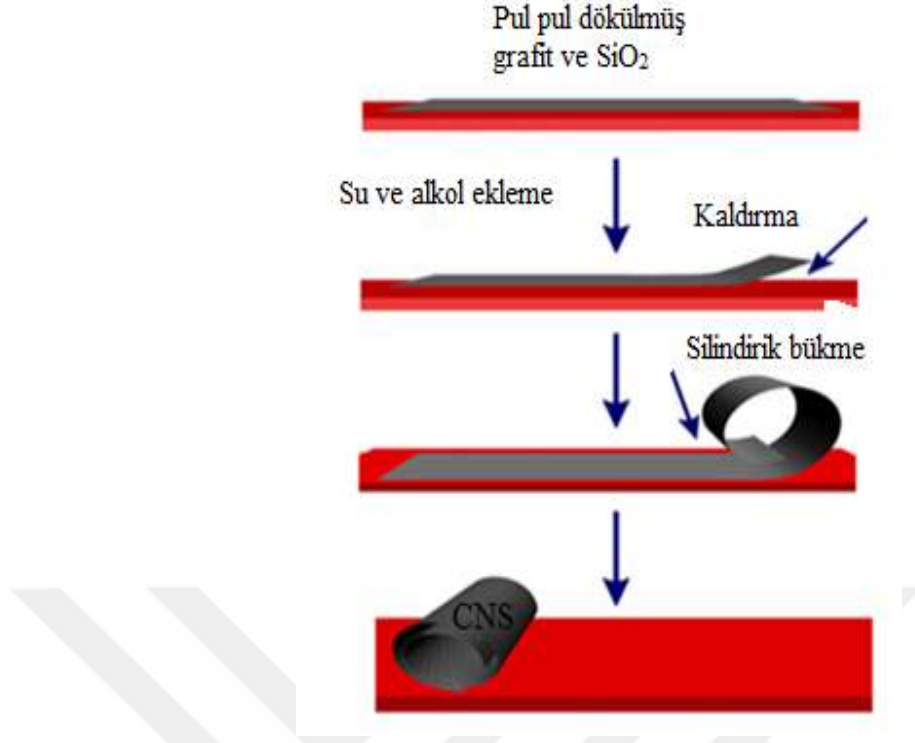
2.3.1.5 Kimyasal soyma

Kimyasal soyma alkali metallerin, grafit yapısının tabakalar arası boşluklarına sokularak çözelti içinde kolloidal çözünmüş birkaç tabakalı grafenin elde edilebildiği yöntemdir. Alkali metallerin iyonik yarıçapları grafitin katmanları arasındaki boşluktan daha küçük olduğundan bu boşluklara kolaylıkla yerleşebilirler. Bu yöntemle ilk kez grafenin üretildiği çalışmada, tabakalar arası katkı elementi olarak K kullanılmıştır. Öncelikle vakuma alınmış bir tüp içinde inert He atmosferinde 200 °C’ de K ve yüksek saflıkta grafit tepkimeye sokularak grafit katmanları arasında KC₈ maddesinin oluşumu sağlanmıştır. Daha sonra bu madde ethanol içerisine alındığında K ile etanol arasında reaksiyon gözlenmiş ve tabakaların birbirinden ayrıldığı görülmüştür. Grafen tabakaları elde edildikten sonra sonikasyon işlemi yapılarak yuvarlanmış nano tabakalar (CNS) elde edilir [22]. CNS üretim şeması Şekil 2.15’te verilmiştir.



Şekil 2.15 : CNS üretim şeması [23].

Bu yaklaşımın en önemli dezavantajı ortaya çıkan CNS’lerin zayıf morfolojileri ve kaydırılan grafen katmanlarının sayısını kontrol edememektir. Bu sorunların üstesinden gelmek için farklı bir yöntem daha geliştirilmiştir. Bu yöntemde pul pul dökülmüş grafit katmanlar SiO₂ üzerine yerleştirilir. Daha sonra bu yapı üzerine alkol ve su eklenir. Dinlenmeye bırakılan yapı üzerinde kendiliğinden CNS’lerin oluştuğu gözlenir. Bu yöntem CNS’ler üzerinde daha fazla kontrol sağlar [23]. Bu yöntemle CNS’lerin üretim şeması Şekil 2.16’da verilmiştir.



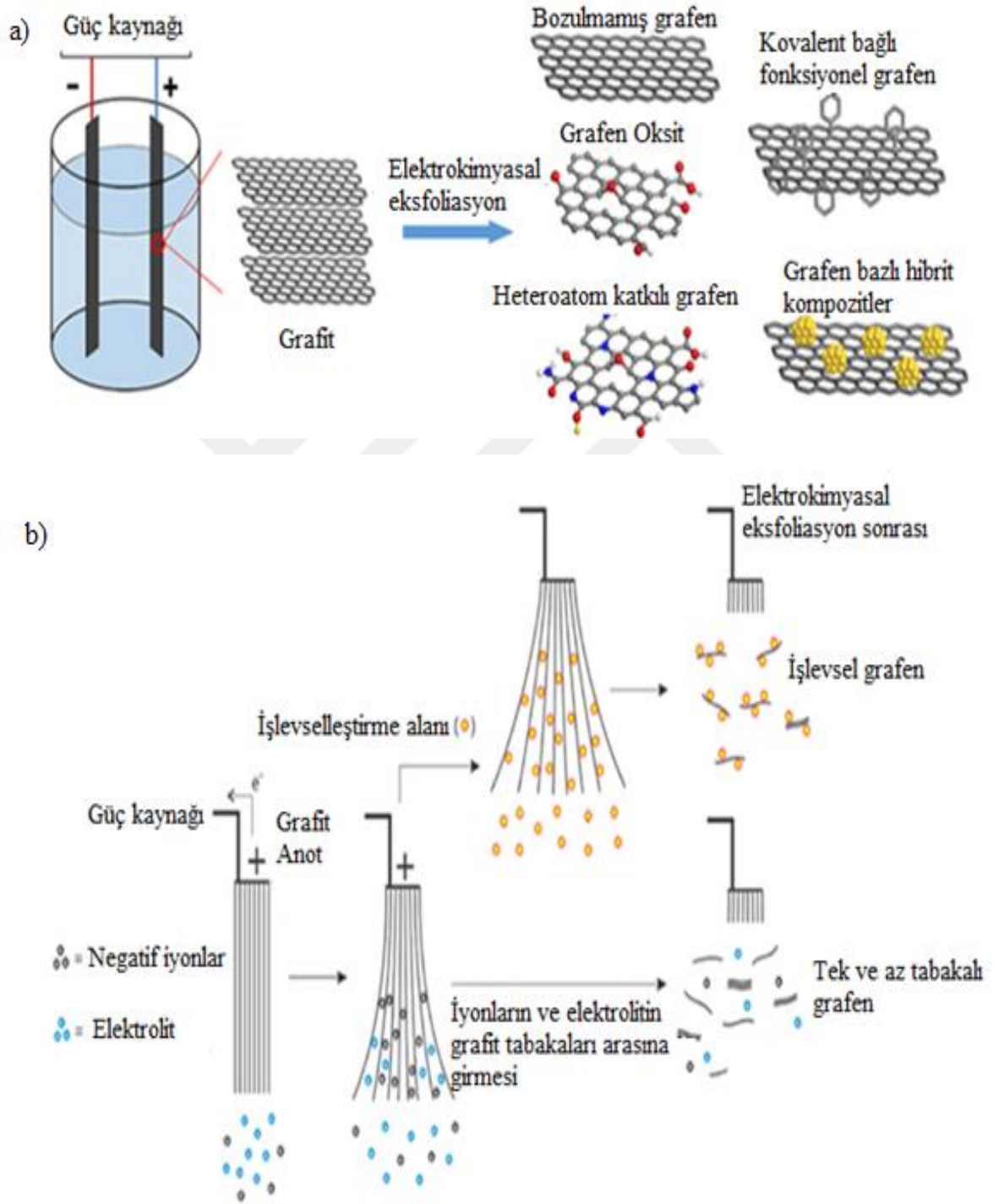
Şekil 2.16 : CNS üretim şeması [23].

Grafit tabakalarının genişletilmesini esas alan kimyasal soyma işlemi, grafitin güçlü asitlerle etkileşime girmesi sağlanarak grafit tabakaları arası bileşen elde edilmesi ve ardından hızlı termal ısıtmaya veya mikrodalga ışınlamaya maruz bırakılmasıyla da yapılabilmektedir [15].

2.3.1.6 Elektrokimyasal eksfoliasyon

Elektrokimyasal eksfoliasyon metodu, çalışma elektrodu olarak seçilen grafit çubuğun sulu veya organik bir elektrolit içerisine konulup üzerine anodik bir potansiyel uygulanmasıyla gerçekleşir. Karşı elektrot olarak grafit kullanılabileceği gibi Pt'de kullanılabilir. Elektrokimyasal eksfoliasyonda üç elektrotlu sistem de kullanılabilir. Grafitin elektrokimyasal eksfoliasyonu iyonların grafit tabakalarının arasına sokulması ve açığa çıkan gazların sebep olduğu genleşme ile başlar. Grafit çubuğa anodik potansiyelin uygulanması ile anyonların, ayrılan grafit tabakalarına girmesi kolaylaşır. Burada üretilen grafenin oksijen miktarının fazla olması yöntemin dezavantajıdır. Ayrıca grafitte katodik bir potansiyel uygulanarak da grafenin pul pul dökülmesi yani elektrokimyasal eksfoliasyonu sağlanabilir. Ancak bu yaklaşım anodik eksfoliasyona göre daha yavaş ve daha az verimle gerçekleşir. Katodik eksfoliasyonda ise daha kaliteli grafen tabakalar üretilir [24]. Elektrokimyasal reaksiyonlar van der Waals kuvvetlerini yenmek için bir güç oluşturur. Ayrıca uygulanan potansiyeller, akım, işlem süresi ve elektrolit değiştirilerek farklı tür

grafen malzemeler elde edilebilir [25]. Elektrokimyasal eksfoliasyon tekniği grafenin kimyasal ve yapısal özelliklerini kontrol etme dışında çoğu tekniğe göre daha verimli bir yöntemdir [24]. Grafenin elektrokimyasal eksfoliasyonunun şematik gösterimi Şekil 2.17’de verilmiştir [25].

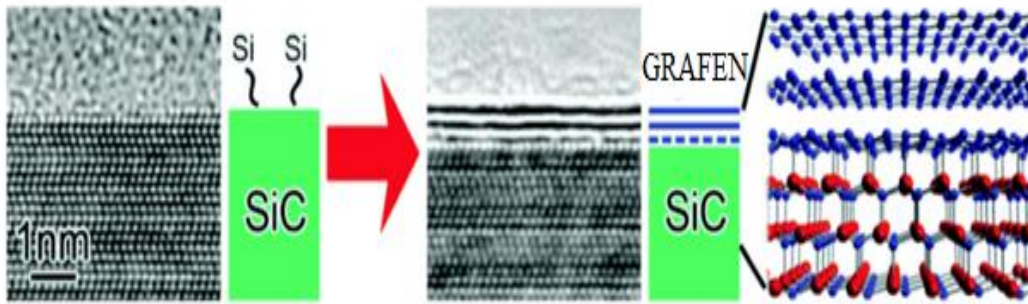


Şekil 2.17 : a) Grafitin elektrokimyasal eksfoliasyonu, b) Anodik eksfoliasyonun şematik gösterimi [25].

2.3.2 Aşağıdan yukarıya yaklaşımları

2.3.2.1 Silisyum Karbür (SiC) üzerinde epitaksiyel büyüme

SiC'nin epitaksiyel olarak büyütülmesinde tek kristalli bir SiC yüzeyi vakum ortamında veya Ar atmosferinde 2000 °C' nin üzerine kadar ısıtılır. Bu sıcaklıkta silikon atomları süblimleşir. C atomları silikondan daha düşük bir buhar basıncına sahip olduğu için grafen tabakaları oluşturmak üzere yeniden düzenlenirler. Bu işlem sonucunda tek, az ve çok katmanlı grafen sentezi gözlenmiştir. Bu yöntemin avantajı yalıtkan bir tabanın tüm yüzeyini kaplayan grafen üretmesi ve böylece devrenin doğrudan büyüme tabanı üzerinde oluşturulmasına izin vermesidir. Oluşturulan grafen, entegre devrelerin yüksek performanslı bileşenleri için istenen yüksek elektron hareketliliğine sahiptir. Grafenin epitaksiyel olarak sentezi Şekil 2.18'de gösterilmiştir [26].

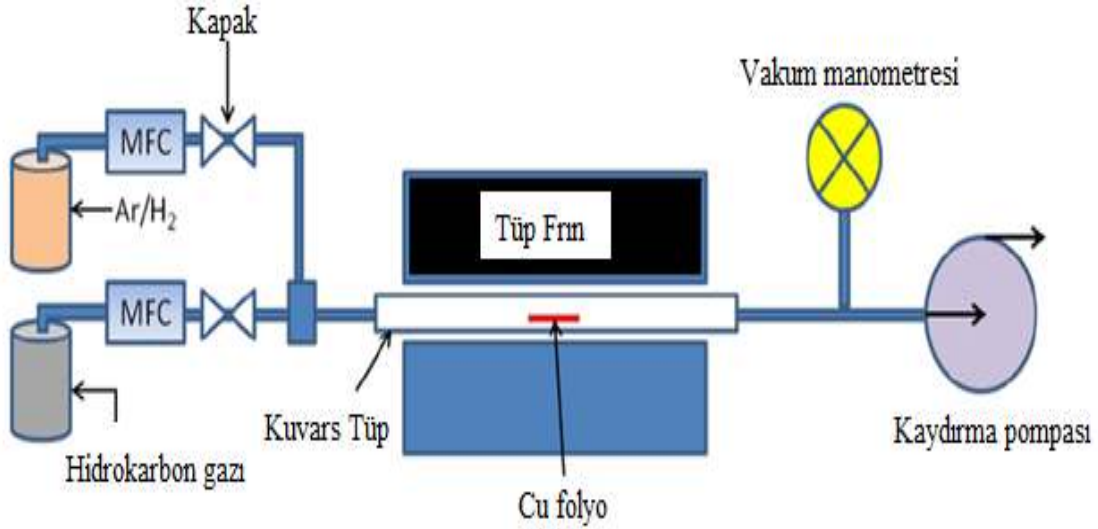


Şekil 2.18 : SiC yüzey üzerinde grafenin epitaksiyel sentezi [26].

2.3.2.2 Kimyasal buhar biriktirme yöntemi (CVD)

Grafenin kimyasal buhar biriktirme (CVD) yoluyla üretilmesi işlemi, çok sayıda taban üzerinde tek veya çok katmanlı grafenin sentezlenmesine olanak tanıdığı için çok kullanılan bir yöntemdir [26]. Bu yöntem yüksek sıcaklıklarda (900-1000 °C) ve düşük vakumda ısıtılmış bir fırına yerleştirilen ince bir (Cu gibi) metal tabanlılık içerir. Ayrışmış metan gazı, metan ve metal filmin yüzeyine gönderilir ve gerekli reaksiyon sağlanarak karbon ve hidrojen gazları elde edilir [27]. Cu kullanılmasının sebebi diğer tabanlara göre ucuz olmasıdır. Ayrıca, karbondaki bakırın düşük çözünürlüğü, ağırlıklı olarak tek katmanlı grafenlerin yüksek kalitede sentezlenmesini sağlar. CVD yöntemiyle grafen vakum veya atmosferik basınçta ve 300 °C' ye kadar düşük sıcaklıklarda gerçekleştirilebilir [28]. Bu yöntemle grafen birçok şeyden etkilenebilir. Değişen soğutma koşulları taban üzerinde biriken karbon gazını etkileyebilir. Hidrojen gazından ve metandan gelen çok fazla reaksiyon sebebiyle grafen kalitesi etkilenebilir. Ayrıca CVD tekniği çok miktarda grafen üretmek için uygun bir yöntem olsa da pahalı bir yöntemdir [29,30]. Şekil 2.19 tek katmanlı grafen üretmek için yaygın olarak kullanılan bir CVD kurulum şemasını

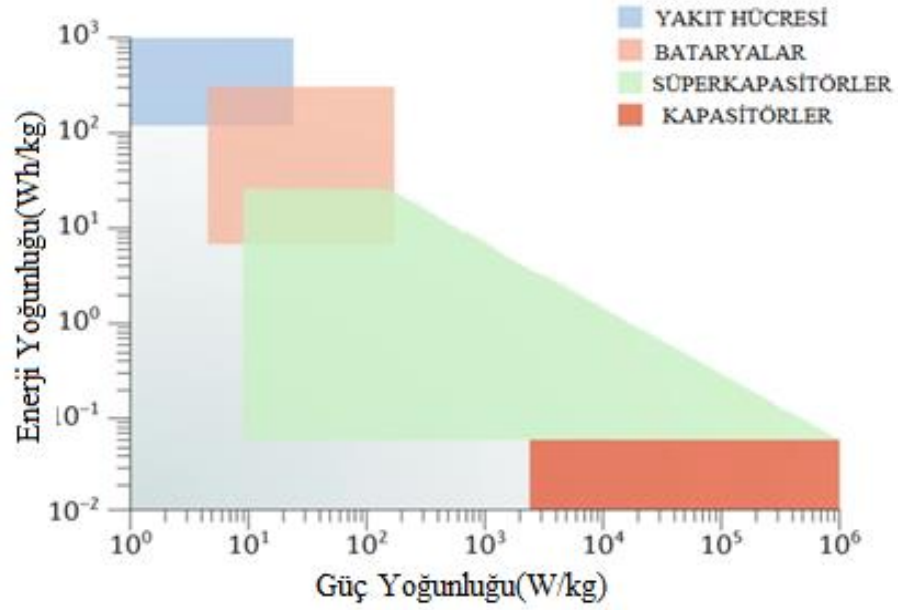
gösterir. Bu şema temel olarak yüksek sıcaklıkta ısıtma için bir tüp fırını, bir kuvars tüp, büyüme koşulu ayarlaması için bir vakum manometresi ve gerekli akış hızına sahip karbon kaynağı ve reaktan gazları sağlamak için birkaç kütle akış kontrolcüsünden (MFC) oluşur [31].



Şekil 2.19 : Tek katmanlı grafen üretmek için CVD kurulum şeması [31].

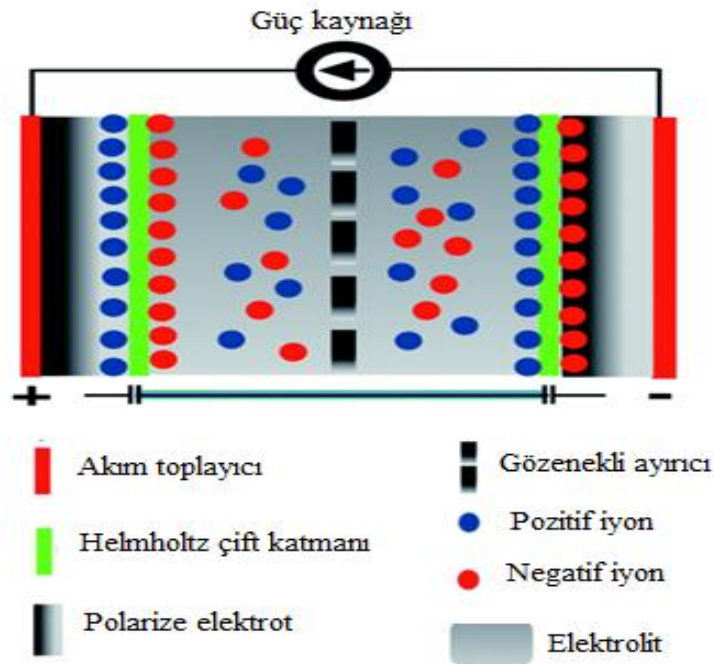
2.4 Süperkapasitörler

Günümüzde piller, yakıt hücreleri ve elektrokimyasal kapasitörler gibi enerji depolama cihazları dünyadaki enerji sıkıntısını gidermeye yardımcı olacak yeni teknolojilerden biridir. Enerji; termal, kimyasal, elektrik ve elektrokimyasal enerji şeklinde depolanabilir. Piller ve kapasitörler enerji depolama cihazları olarak bilinmektedirler. Piller yüksek enerji yoğunluğuna sahip; fakat uzun süreli enerji kullanımı gerektiren uygulamalar için kullanılırken, yüksek güç yoğunluğunun olması gereken uygulamalarda ise kapasitörler kullanılır. Yani hem yüksek güç hem de enerji yoğunluğu gerektiren uygulamalar için piller ve kapasitörler yetersiz kalmaktadır [32]. Oysaki enerji depolama sistemlerinde istenen yüksek depolama kapasitesi, uzun kullanım ömrü, hızlı dolma-boşalma, yüksek güç yoğunluğu gibi parametreler sadece süperkapasitörlerde mevcuttur. Yani ultrakapasitör veya elektrokimyasal çift katmanlı kapasitör (EDLC) olarak da bilinen süperkapasitörler geleneksel kapasitörlerden daha yüksek enerji yoğunluğuna, yakıt pilleri ve akülerden de daha fazla güç yoğunluğuna sahiplerdir [33]. Süperkapasitörler hibrit veya elektrikli araçlarda, elektronik aletlerde, uçaklarda, akıllı şebekelerde ve daha birçok alanda kullanılmaktadır. Şekil 2.20’de enerji depolama ve dönüştürme cihazları için tipik bir Ragone grafiği verilmektedir [34].



Şekil 2.20 : Enerji depolama ve dönüştürme cihazları için tipik bir Ragone grafiği [35].

Basit bir süperkapasitör ayırıcı, elektrolit ve elektrotlardan meydana gelir. Bu malzemelerin özellikleri süperkapasitörün performansını belirler. Ayrıca kullanılan elektrotlar yüksek yüzey alanına, düşük elektrik direncine ve yüksek miktarda kimyasal stabiliteye sahip olmalıdır. Şekil 2.21’de bir süperkapasitörün temel yapısının şematik gösterimi verilmiştir [36].



Şekil 2.21 : Bir süperkapasitörün temel yapısının şematik gösterimi [36].

2.4.1 Süperkapasitörlerin parametreleri

Süperkapasitörlerin performansını belirlemek için enerji yoğunluğu, güç yoğunluğu, kapasitans ve spesifik kapasitans gibi parametrelerin hesaplanması gerekir. Süperkapasitörler, geleneksel kapasitörlerle aynı temel parametrelere sahiptir. Bir kapasitörün kapasitansı depolanan pozitif yükün uygulanan voltaja oranına eşittir. Burada kapasitans (C) farad cinsinden, yük (Q) coulomb cinsinden, voltaj ise (V) volt cinsinden verilir ve aşağıda verilen denklemle hesaplanabilir [37].

$$C = \frac{Q}{V} \quad (2.1)$$

Bir kapasitörde depolanan enerji kapasitans ile doğru orantılıdır. Bir kapasitörün enerji ve güç yoğunluğu aşağıda verilen denklemlerle ifade edilebilir [37].

$$E = \frac{1}{2} CV^2 \quad (2.2)$$

$$P = \frac{V^2}{4R} \quad (2.3)$$

Burada E (Wh) enerji yoğunluğunu, P (W) güç yoğunluğunu ve R (Ω) eşdeğer direnci (ESR) verir [37].

Bir süperkapasitörün ortalama kapasitansı çevrimli voltametri (CV) ve galvanostatik dolma-boşalma (CD) ile de hesaplanabilmektedir. Süperkapasitörün kapasitansı CV eğrisi altında kalan alan bulunarak hesaplanabilir. Kapasitans değeri aşağıda verilen denklemle ifade edilebilir [34].

$$C = \frac{\int idV}{2V_s \Delta V} \quad (2.4)$$

Burada $\int idV$, CV eğrisi altında kalan alan, V_s potansiyel tarama hızı, ΔV potansiyel aralığıdır. Aktif kütleye göre spesifik kapasitans aşağıdaki denklem ile hesaplanır [34].

$$C_m = \frac{C}{m} \quad (2.5)$$

Süperkapasitörün spesifik kapasitansı CV'ye ek olarak CD eğrisinden de hesaplanabilir. Ya da aşağıda verilen denklemle ifade edilebilir [34].

$$C_m = \frac{I \cdot \Delta t}{m \cdot \Delta V} \quad (2.6)$$

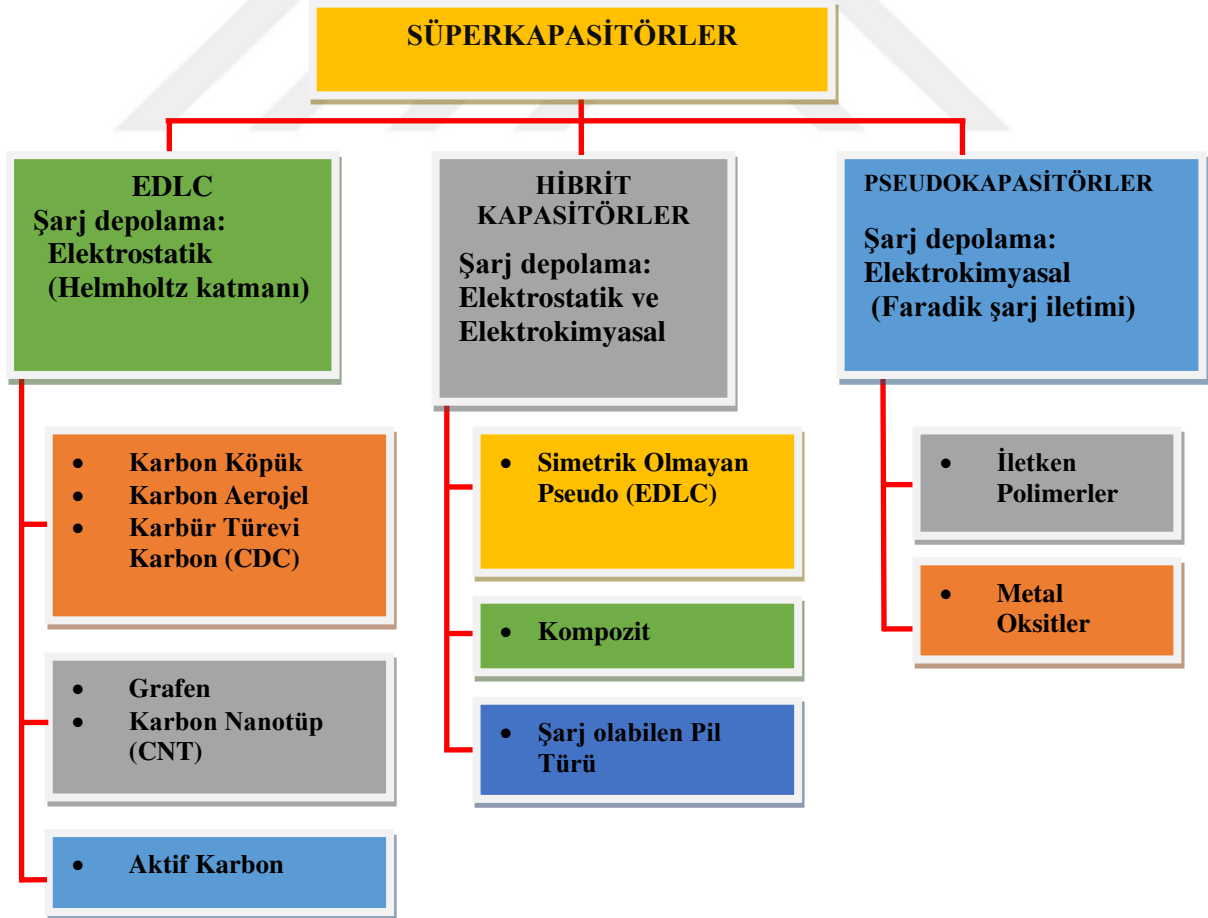
Burada I akım, ΔV potansiyel fark, m aktif kütle, Δt ise toplam deşarj süresidir. Ayrıca EDLC'nin kapasitansı aşağıda verilen denklemle ifade edilir [34].

$$C_{dl} = \frac{\varepsilon A}{4\pi t} \quad (2.7)$$

Burada ε çift tabakalı bölgenin dielektrik sabiti, A elektrodun yüzey alanı ve t çift tabakanın kalınlığıdır [34]. C tüm kapasitansı verirken, C_m aktif kütle hesaba katılarak yapılan kapasitansı, C_{dl} ise aynı iki süperkapasitörün karşılıklı bir araya getirilmiş hallerinin kapasitans hesabını vermektedir.

2.5 Süperkapasitör Çeşitleri

Süperkapasitörler EDLC'ler, pseudokapasitörler ve hibrit kapasitörler olmak üzere üç grupta incelenirler. Şekil 2.22'de süperkapasitör çeşitleri verilmiştir [32].

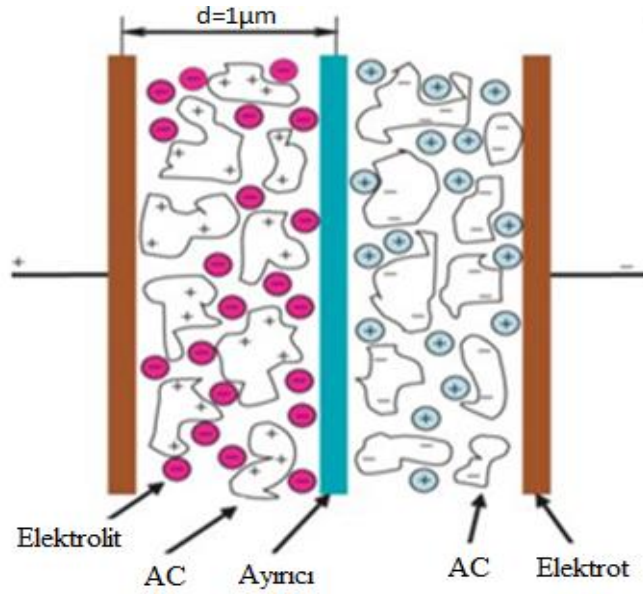


Şekil 2.22 : Süperkapasitör çeşitleri [32].

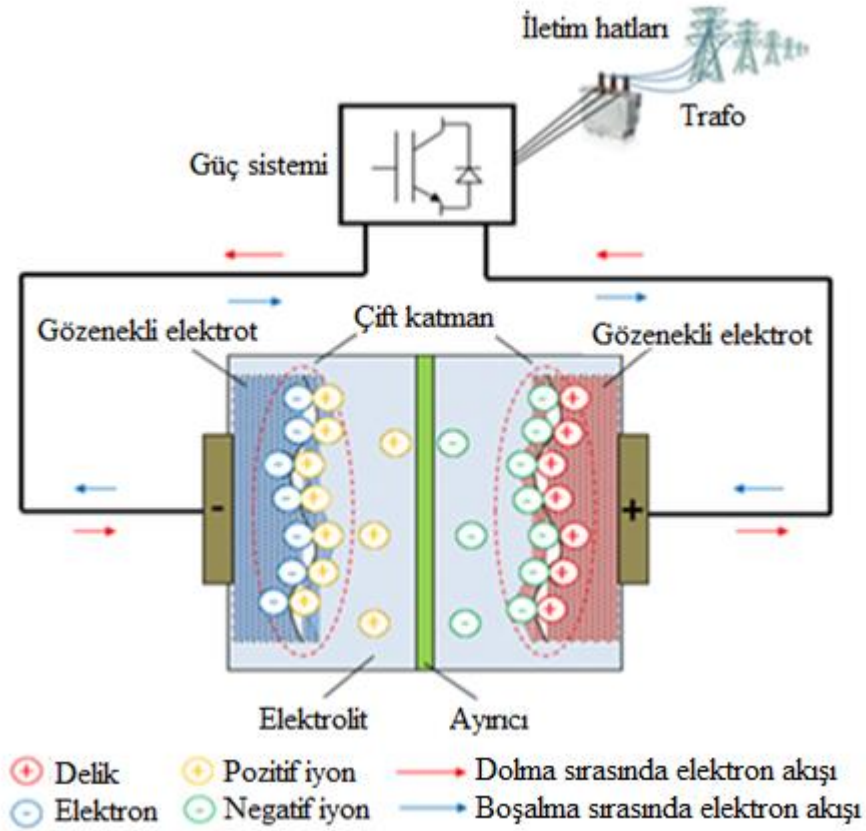
2.5.1 Elektrokimyasal çift katmanlı kapasitörler (EDLC)

EDLC'ler geleneksel kapasitörlerle benzer bir mekanizmaya sahiplerdir. EDLC'lerin çalışma prensibinin altında elektrostatik olarak depolanmış yükler vardır [32]. EDLC'ler enerji depolamak için elektrot ve elektrolit arasındaki arayüzleri kullanır. EDLC'ler arasındaki potansiyel fark elektrotların indüklenmesini sağlar ve elektrolit içerisindeki iyonlar elektrotlar üzerindeki gözeneklere girer. EDLC'lerin kapasitansı ayırıcının kalınlığına bağlıdır. EDLC'deki çift katmanın kalınlığı ayırıcıdan küçüktür. Bu da geleneksel kapasitörlere göre daha yüksek bir kapasitansa sahip olmasını sağlar. Ayrıca elektrotların yüzey alanlarının büyük olması da kapasitansın artmasına yol açar. Faradik olmayan elektrik mekanizmaları sebebiyle CD döngüleri geri dönüşümlüdür. Yani oldukça kararlı yapıya sahip olan EDLC'ler uzun süre kullanılabilirler. EDLC'lerde dikkat edilmesi gereken nokta elektrot malzemesi seçimidir. Çünkü son derece iletken elektrot malzemelerinin kullanılması gerekir. Ancak bu dezavantaj iyonik iletken elektrolitlerle telafi edilebilir. Bu yüzden katı haldeki iyonik elektrolitler üzerinde çalışmalar yapılmaya başlanmıştır. Aktif karbon (AC) olarak bilinen bir karbon türü EDLC'lerde bol miktarda kullanılmaktadır [34]. AC elektrot kullanılan EDLC kapasitörler sadece yüksek yüzey alanlarından değil oksitleyici özelliklerinden dolayı da yüksek performans gösterirler. Ancak AC'deki gözenek boyutu ile elektrolit iyon boyutlarının uyumlu olması gerekmektedir. Aksi halde istenen şarj performansı sağlanamamaktadır [32]. AC malzemesinin kapasitansını daha da artırmak için karbon aerogeller, karbon köpükler, karbür türevi karbon (CDC), CNT ve grafen gibi karbon türevi malzemeler kullanılmaktadır [34]. CNT'ler AC'ye kıyasla daha üstün özellikler gösterirler. Elektron depolaması için geniş gözeneklere ve yüksek yüzey alanına sahiplerdir. Ancak CNT'lerin üretimindeki yüksek maliyet ticari olarak kapasitörlerde kullanımını sınırlandırmıştır. Amorf karbon aerogeller ise 3D yapılı bir CNT ağından oluşmaktadır. CNT'ler arasındaki güçlü van der Waals kuvvetlerinden dolayı güçlü mekanik özelliklere sahiptirler. Sürekli döngüsel baskı sonucunda esnekliği azalabileceğinden üzerinde çatlaklar meydana gelebilir. Karbon aerogellerin farklı hazırlama teknikleri kullanılarak hazırlanması gözenek yapısının kontrolünü sağlar. Bu da onu uygun bir elektrot malzemesi yapar. EDLC'lerde kullanılan bir diğer malzeme yüksek elektriksel iletkenliği, dayanıklı mekanik yapısı, geniş yüzey alanı vb. gibi olağanüstü özelliklere sahip olan grafendir. Grafen bu üstün özelliklerinden ötürü diğer karbon bazlı malzemelerden ayrılıp süperkapasitör elektrot uygulamaları için çok uygun bir malzeme haline gelmiştir. Ayrıca grafen; polimerler ve metal oksitlerle bir araya getirilerek nanokompozitler oluşturulabilir. Bu yöntem grafenin süperkapasitör özelliklerinde gelişmeye yol açar [32].

Şekil 2.23'te bir EDLC'nin şematik yapısı ve Şekil 2.24 'te bir EDLC'nin DC sırasında elektron akışı gösterilmiştir.



Şekil 2.23 : EDLC'nin şematik gösterimi [38].

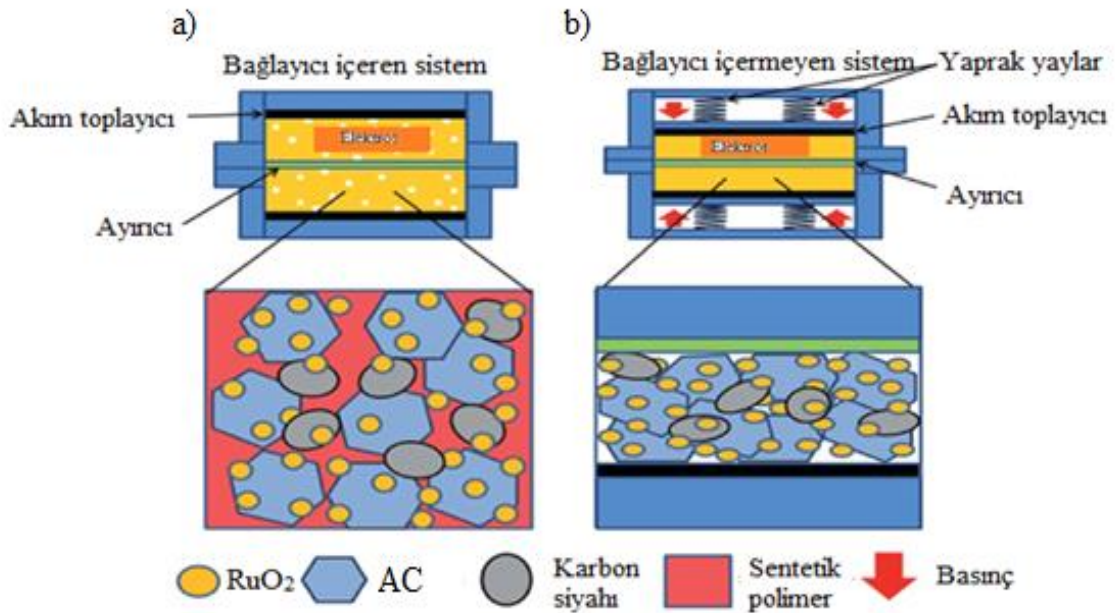


Şekil 2.24 : DC sırasında EDLC'deki elektron akışı [39].

EDLC'lerde enerji depolama işlemi için Helmholtz, Gouy-Chapman ve Stern modelleri gibi farklı modeller de kullanılabilir [40]. Grafenin süperkapasitör elektrodu olarak kullanımı grafenin enerji alanındaki uygulamalarından biridir ve bu uygulamalar grafenin enerji uygulamaları kısmında ayrıntılı olarak anlatılacaktır.

2.5.2 Pseudokapasitörler

Pseudokapasitörler faradiktir yani yükseltgenme ve indirgenme reaksiyonları gerçekleştirerek elektrolit ve elektrot arasında yük transferi gerçekleştirirler. Pseudokapasitörler redoks reaksiyonlara sahip olduğu için EDLC'lerden daha yüksek enerji yoğunluğuna sahiplerdir. Ancak güç yoğunlukları ve ömürleri daha kısadır. Elektrot malzemesi olarak iletken polimerler, metal katkılı karbon malzemeler ve metal oksitler kullanılır. Polimer pseudokapasitörler karbon bazlı EDLC'lere göre daha yüksek kapasitans sergilerler. Ayrıca yüksek miktarda iletkenliğe ve düşük miktarda maliyete sahiplerdir. Polimer katkılı elektrotlar karbon katkılı elektrotlardan daha düşük döngü kararlılığı gösterirler. Zaman geçtikçe polimerlerde hacim değişikliği gözlemlenebilir ve bu durum elektrodun kalınlığının artmasına sebep olur. Bu da istenmeyen bir durumdur [32]. Bir pseudokapasitörün şematik gösterimi Şekil 2.25'te verilmiştir.



Şekil 2.25 : a) Bağlayıcı içeren, b) Bağlayıcı içermeyen pseudokapasitörün yapısı [41].

Metal oksit pseudokapasitörler de yüksek iletkenliğe, düşük dirence ve düşük akım yoğunluğunda yüksek kapasitansa sahiplerdir. Ancak istenen kapasitansa halen ulaşılamamıştır. Bunun nedeni metal oksitlerin gözeneklerinin istenilen biçimde

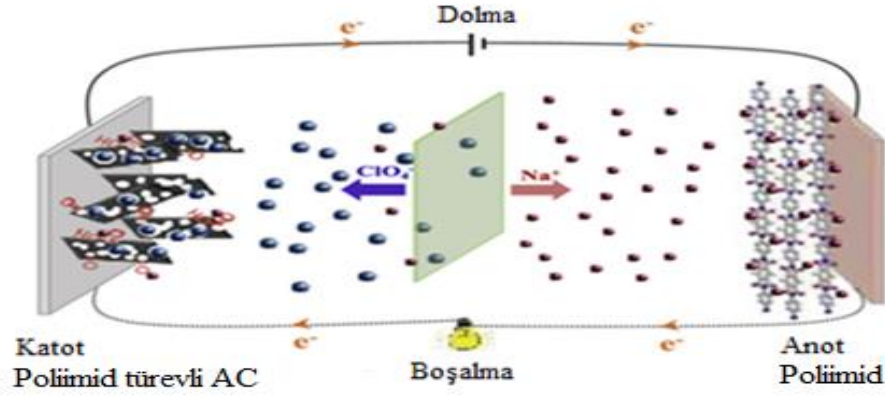
tasarlanamaması ve bir süre sonra elektrotların bozulmasıdır. Bunu önlemek için karbon katkılı malzemelerin bağlayıcı olarak kullanılması ile kompozit haline getirilirler [32]. En fazla kullanılan metal oksitlerden biri RuO_2 'dir. Ancak az bulunması ve toksik olması nedeniyle Co, Ni, Mn ve V içerikli metal oksitler daha yoğun olarak kullanılmaktadır. Tablo 2.3'te pseudokapasitör uygulamaları için kullanılan metal oksitlerin morfolojileri ve kapasitans değerleri verilmiştir [34].

Tablo 2.3 : Pseudokapasitör uygulamaları için kullanılan metal oksitlerin morfolojileri ve kapasitans değerleri [34].

Bileşik	Morfoloji	Spesifik kapasitans(F/g)
Co_3O_4	Fırça benzeri nanoteller	1525
MnO_2	Nanoteller	800
NiO	Nano yapraklar	710
V_2O_5	Nano gözenekli ağlar	316

2.5.3 Hibrit kapasitörler

Hibrit kapasitörler mevcut süperkapasitörlerin ve lityum iyon pillerin (LIB) yararlarını daha üst seviyeye çıkarmak amacıyla oluşturulmuşlardır [42]. Karbon, metal veya iletken polimer malzemelerden oluşurlar. Bu kapasitörler hem faradik hem de faradik olmayan reaksiyonları içerirler. Yani hem çift tabaka kapasitör hem de pseudokapasitör özellik gösterirler. Bu özelliği ile EDLC'lerden daha iyi bir çevrim kararlılığına sahip olurlar. Ayrıca EDLC'lerden daha az maliyet içerirler. Hibrit kapasitörler asimetrik, kompozit ve pil tipi olmak üzere üç çeşide sahiplerdir. Asimetrik pseudo/EDLC hibrit kapasitörlerde karbon bazlı malzemeler negatif elektrot görevini üstlenirken, metal veya metal oksit elektrot da pozitif elektrot görevini üstlenir. Yani güç ve enerji yoğunluğu ihtiyacını hem kapasitif elektrot hem de faradik elektrot üstlenir. Bu tip kapasitörler simetrik kapasitörlerden daha fazla güç ve enerji yoğunluğuna sahiptir [32]. Hibrit kapasitörlerin enerji yoğunluğunu artırmak için negatif elektrot olarak kullanılan karbon bazlı malzemenin kapasitansını artırmak gerekir. Bunun için AC yerine grafen kullanılması daha uygun olacaktır [42]. Kompozit hibrit kapasitörlerde de amaç yüksek kapasitans, döngü kararlılığı ve yüksek iletkenlik gibi özelliklere sahip olmaktır. Kompozit hibrit kapasitörlerde karbon ve metal oksitler bir araya getirilerek istenen özelliklere sahip olması sağlanır. Burada metal oksitlerin redoks reaksiyonları ile yükü depolaması sağlanıp, karbon malzeme ile birlikte birleştirilip yüksek kapasitans ve enerji yoğunluğu sağlanır. [32]. Şekil 2.26'da bir hibrit sodyum – iyon kapasitörünün şematik gösterimi verilmiştir.



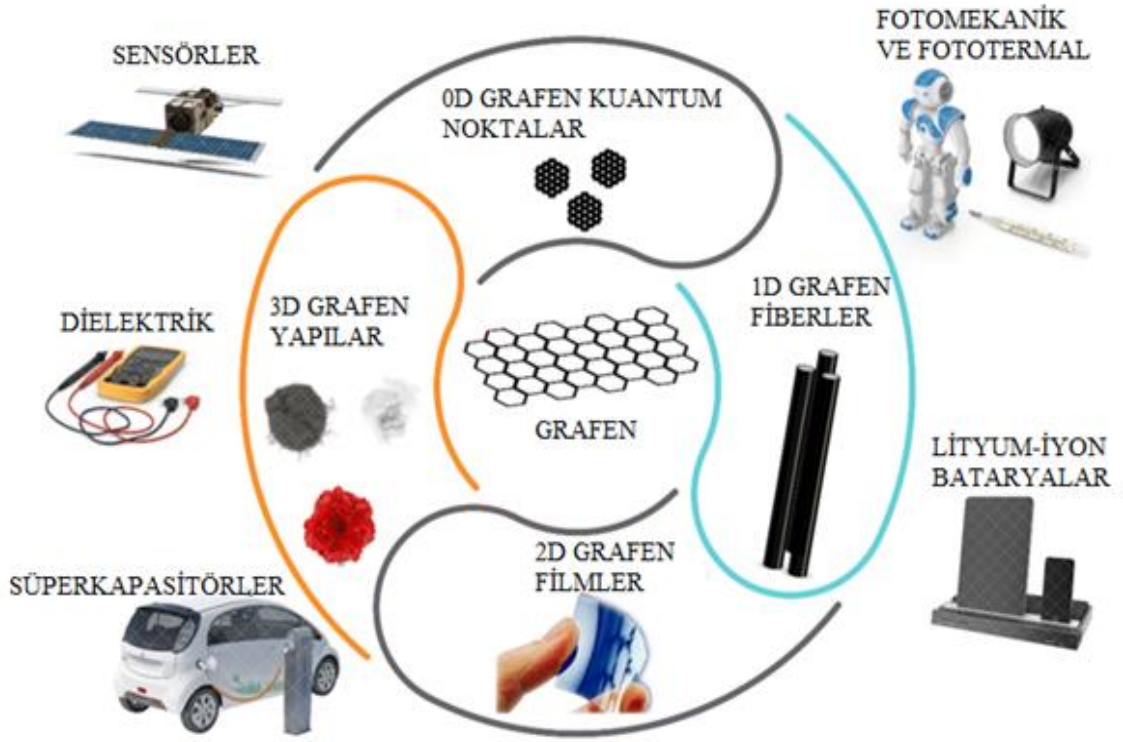
Şekil 2.26 : Hibrit sodyum-iyon kapasitörün şematik gösterimi [43].

2.6 Grafenin Uygulama Alanları

Grafenin uygulama alanları oldukça geniştir. Grafen enerji depolama, savunma sanayi, tıp ve elektronik gibi birçok farklı alanda önümüze çıkmaktadır. Grafen kullanımı ile LIB'lerin ömrünün önemli ölçüde artacağı düşünülmektedir. Örneğin akıllı telefonlar ya da elektrikli arabalar saniyeler içerisinde şarj edilecek ve daha uzun süre güç tutacaklardır. Piller kıyafetlerin içine ya da vücudun herhangi bir bölümüne monte edilebilecek kadar hafif ve esnek olabilecektir. Grafen hafifliği sayesinde otomobil ve uçakların ağırlığını azaltılabilecektir. Sıvı ve gazlarla çalışılan bölgelerde grafen çok güzel bir bariyer olarak kullanılabilir. Gaz karışımından suyu uzaklaştırmak veya sudaki bazı maddeleri ayırmak için mükemmel bir filtrasyon malzemesidir. Engellenmesi en zor gazlardan biri olarak bilinen He gazını bile geçirmediği görülmüştür. Gıda ve ilaç paketlerinin üzerinde grafen kaplamaların kullanılması paketlerin nem ve oksijene maruz kalmasını engelleyebilir. Fabrikalar tarafından atmosfere salınan zararlı gazların temizlenmesinde de kullanılabilir. Grafen içerisindeki her atom kendi çevresindeki farklılıkları algılaması için programlandığında sensör olarak da kullanılabilir. Bu sensörlerin duyarlılığı değiştirilerek uyarı sistemi olarak da kullanılabilir. Grafen çok esnek bir malzeme olduğundan eğilip bükülebilen bir tablet ya da telefon olarak karşımıza çıkabilir [44].

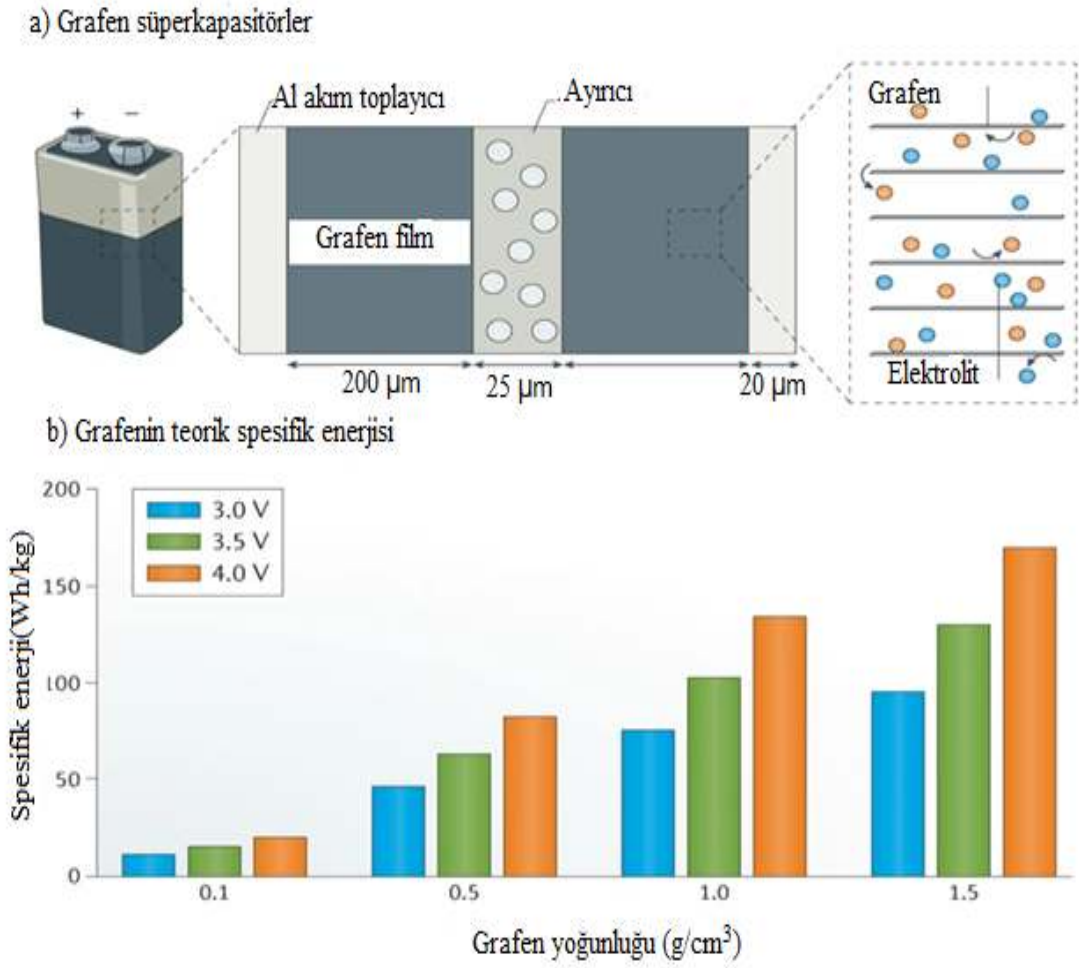
2.6.1 Grafenin enerji uygulamaları ve yapılan bazı çalışmalar

Grafenin enerji alanındaki uygulamaları elektrik, ışık ve hareket enerjisinin depolanması ve dönüştürülmesi üzerine odaklıdır. Şekil 2.27'de grafen ve türevlerinin enerji uygulama alanlarından bazıları gösterilmiştir [45].



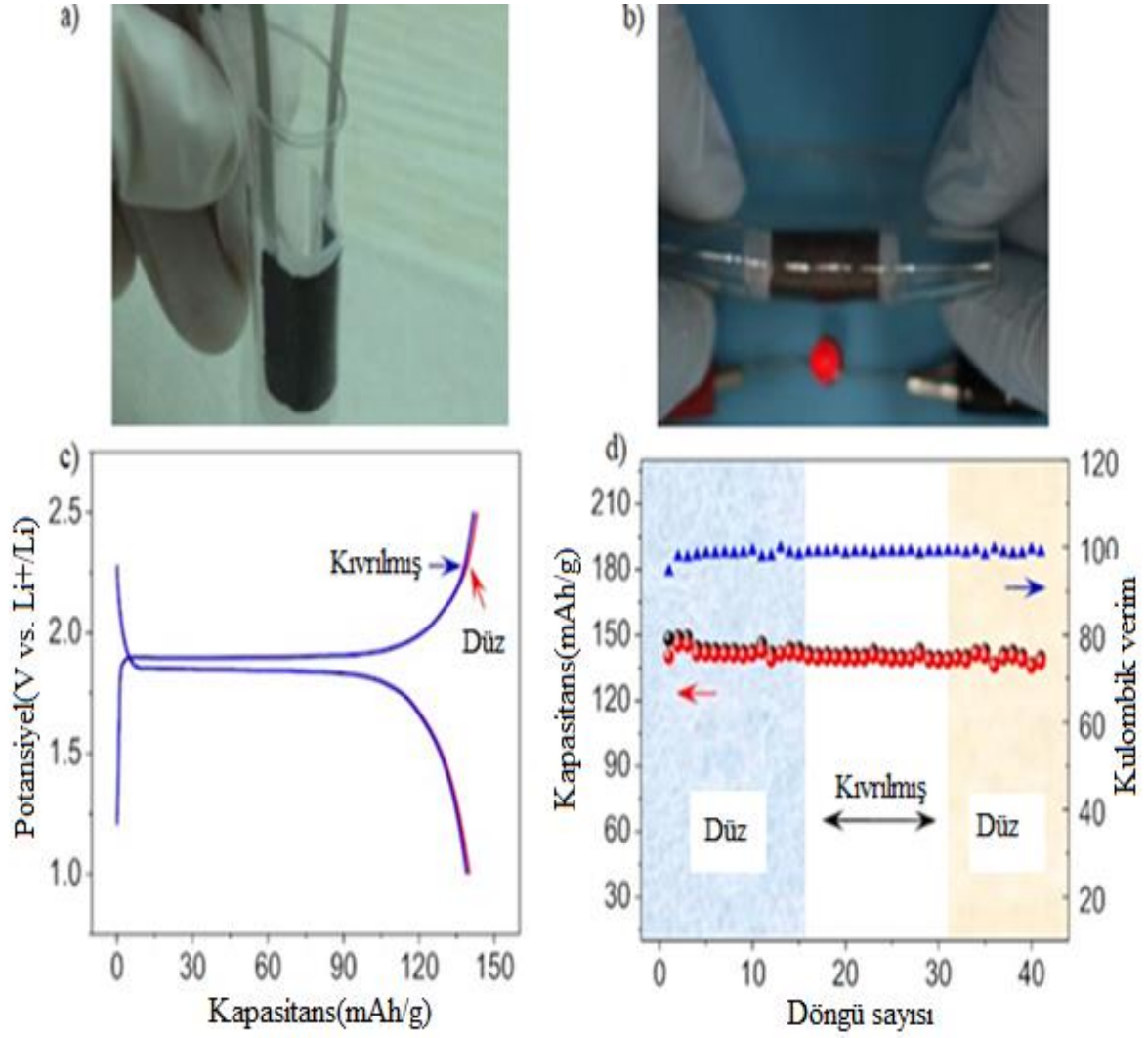
Şekil 2.27 : Grafen ve türevlerinin enerji uygulama alanlarının şematik gösterimi [45].

Son zamanlarda grafen ve türevlerinin süperkapasitörlerde kullanımı dikkat çekmektedir. Grafen metal-hava piller, lityum-kükürt piller ve LIB'ler için çok değerli bir malzemedir. Grafen kimyasal olarak pozitif ve negatif elektrotlar için kullanılabilir. Eğer grafenin tüm yüzey alanı kullanılabilirse grafen bazlı süperkapasitörlerle yaklaşık 550 F/g'lık bir çift katmanlı kapasitans değerine ulaşılabilir. Grafen süperkapasitörlerde sadece aktif kütlenin kapasitansından ziyade; paketlenmiş tüm hücrenin enerji yoğunluğunu da bilmek gerekir. Ayrıca grafenin yoğunluğu, katman sayısı, elektrolit ve hücrenin çalışma voltajı gibi bileşenler de grafen süperkapasitörün kapasitansını etkiler. 1,5 g/cm³ yoğunluğa ve 4 V çalışma voltajına sahip 200 µm kalınlığında grafen elektrot kullanılan bir elektrokimyasal hücre için teorik enerji yoğunluğu 169 Wh/kg bulunmuştur. Bu değer ile yüksek güç yoğunluğu ve uzun çevrim ömrüne sahip LIB'lerin ve Ni metal hibrit pillerin önüne geçilebileceği söylenebilir. Grafen süperkapasitörlerin deneysel enerji yoğunlukları ise 15-35 Wh/kg bulunmuştur. Şekil 2.28'de grafen süperkapasitörlerin büyütülmüş halleri ve grafen süperkapasitörün teorik enerji yoğunluğu verilmiştir [46].



Şekil 2.28 : a) Grafen süperkapasitörlerin büyütülmüş halleri, b) Grafen filmin farklı yoğunluk ve voltajlar için teorik enerji yoğunlukları [46].

Li vd [47], grafen köpük katkılı bir esnek LIB'ler tasarlamışlardır. Anot ve katot olarak da sırasıyla $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ve LiFePO_4 'ü grafen köpük üzerine entegre etmişlerdir. Deneylerinde akım toplayıcı, iletken katkı maddesi ve bağlayıcı kullanmadıkları halde $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ /grafen köpüğün yüksek iyon geçirgenliğine sahip olduğunu ve yaklaşık 170 mAh/g'lık spesifik kapasitansa sahip olduğunu görmüşlerdir. Benzer şekilde LiFePO_4 /grafen köpük elektrodunun da 98 mAh/g'lık bir spesifik kapasitansa sahip olduğunu görmüşlerdir. 500 DC sonrasında bile LiFePO_4 /grafen köpük elektrodunun kapasitansının %98'inin korunduğunu belirtmişlerdir. Bu esnek elektrotlar sayesinde ince, hafif, esnek LIB'ler yüksek kapasitans ve yüksek hız performansı göstermiştir. Bu da grafeni LIB'ler için güçlü bir aday konumuna getirmiştir. Ayrıca oluşturulan pil, performansında azalma olmadan tekrar tekrar bükülebilme özelliğine sahiptir. Grafen köpük katkılı esnek LIB'in karakterizasyonu ve görüntüsü Şekil 2.29'da verilmiştir.

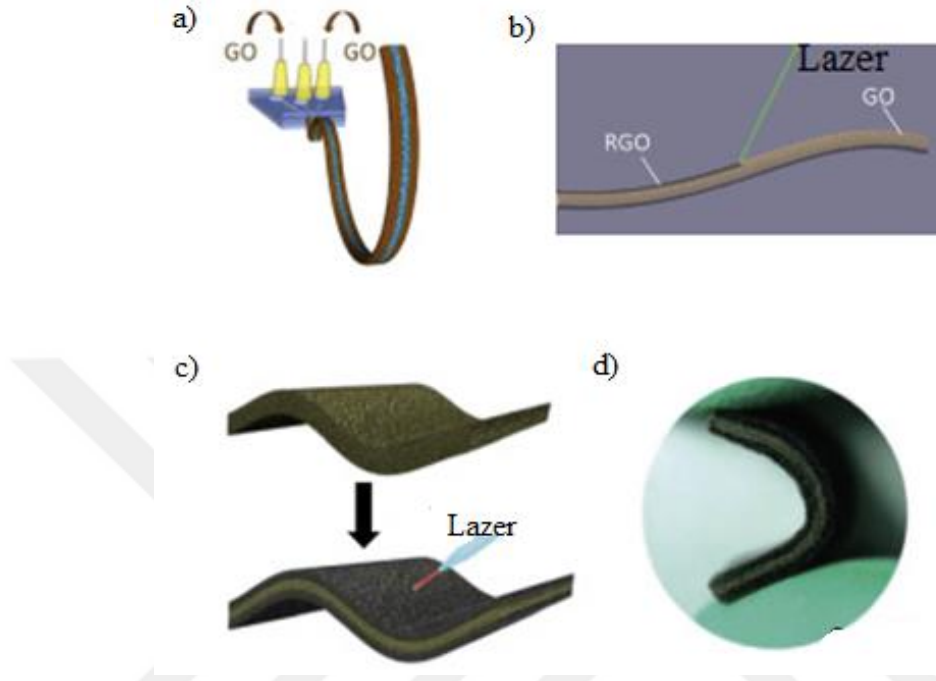


Şekil 2.29 : a) Esnek LIB'in PDMS (polidimetilsiloksan) ile çevrelenmiş ve bükülmüş hali, b) Bükme altında LED'in aydınlatılması, c) Pilin DC eğrisi (Kıvrılmış ve mavi çizgiler bükülme ve düz durumlardaki pili gösterir.), d) Pilin düz ve bükülmüş durumlardaki döngüsel performansı [47].

Ruoff vd. [48] kimyasal olarak modifiye edilmiş grafenlerden (CMG) süperkapasitör üretmişlerdir. CMG'ler süperkapasitörlerde geniş yüzey alanını elde etmek için karbonun gözenekli yapısını değil, elektrolide bağlı olarak farklı geometriler içeren grafen yapılar kullanır. Bu da grafen türü malzemelerin EDLC'ler için uygun bir elektrot malzemesi olduğunu göstermektedir. CMG'lerin spesifik kapasitansını 1352 F/g olarak bulmuşlardır.

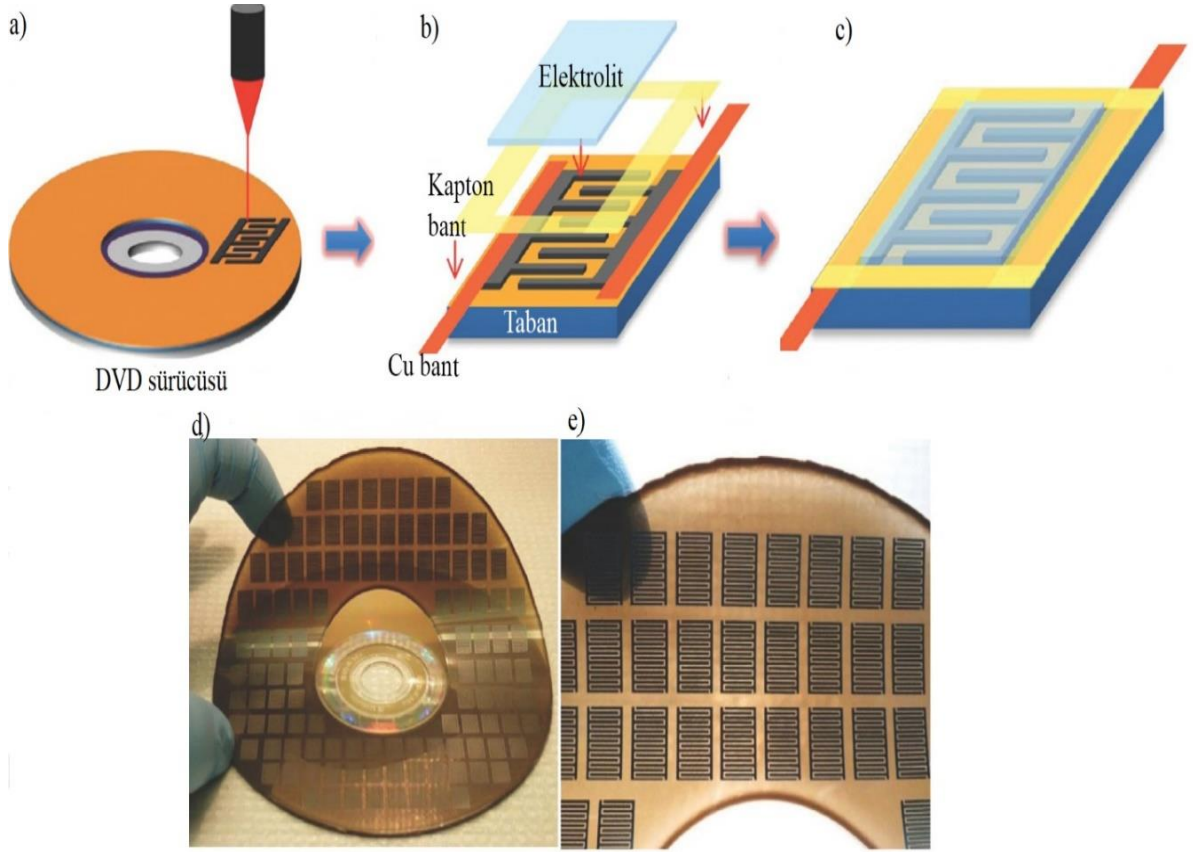
Xu vd. [49] mikro akışkan polimer lif ağı oluşturma tekniğini kullanarak grafen bazlı bir süperkapasitör üretmişlerdir. Burada elektrodun iki tarafına da GO orta kısma da aljinat-kalsiyum polivinil alkol (ACa-PVA) enjekte etmişlerdir. Daha sonra N_2H_4 buharıyla rGO/ACa-PVA/rGO süperkapasitör elde etmişlerdir. Bu süperkapasitörde rGO'lar elektrot olarak kullanılırken Aca-PVA ayırıcı ve elektrolit olarak kullanılmıştır. Son derece esnek ve fiber süperkapasitörün 35 mF/cm^2 kapasitansa sahip olduğunu görmüşlerdir. Ayrıca

lazerle rGO-GO-rGO süperkapasitörü de üretilmiştir. Burada da GO ayırıcı olarak rol almıştır. Elde edilen süperkapasitörün %90 gerilim altında bile esnekliğini koruduğu belirtilmiştir. Şekil 2.30'da grafen tabanlı esnek süperkapasitörün şematik gösterimi verilmiştir [49].



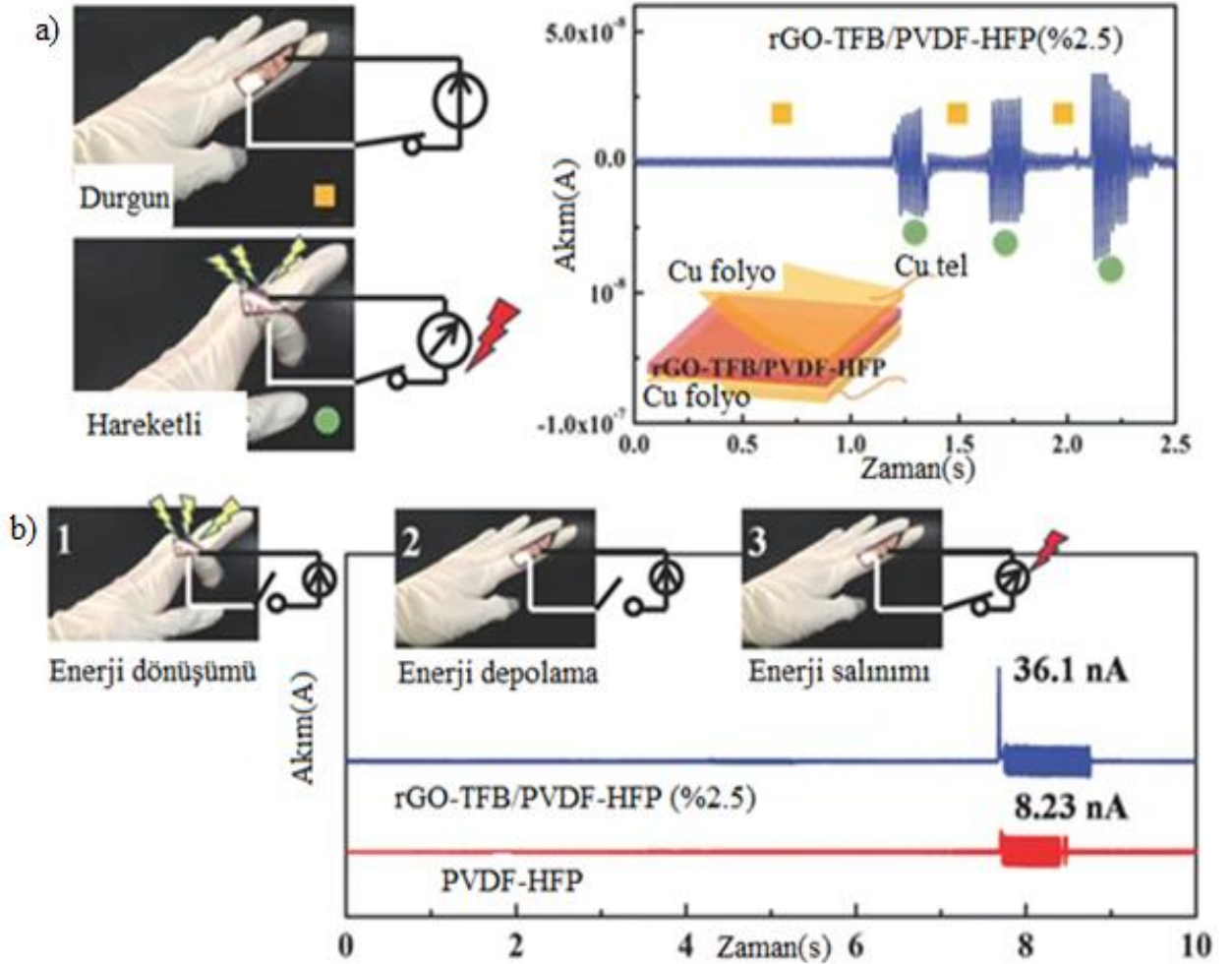
Şekil 2.30 : a) Grafen tabanlı esnek süperkapasitör, b) GO'nun indirgenmesini gösteren şema, c) rGO-GO-rGO köpüğünün üretimi, d) Grafen bazlı süperkapasitörün esnekliğini gösteren şema [49].

Ajayan vd. [50] lazerle indirgeme yöntemini ve GO filmlerini kullanarak monolitik bir süperkapasitör üretmişlerdir. Bu teknikle üretilen süperkapasitör geleneksel ince film teknikleriyle üretilen süperkapasitörlerle karşılaştırıldığında yüksek döngüsel kararlılığa ve yüksek enerji depolama kapasitesine sahiptir. Bu tekniğin en büyük eksikliği zayıf frekansa ve büyük iç dirençe sahip olmasıdır. Bu eksiklikleri gidermek için spreylendirme yöntemiyle CNT bazlı grafen süperkapasitörler de üretilmiştir. Spreylendirme tekniği ile oluşturulan mikro-süperkapasitörün yanları iletkenliği sağlamak için Cu bantla sarılırken orta kısmına da elektrolit eklenmiştir. Böylece GO sistemde iyon taşıma gücüne sahip bir elektrot ayırıcı olarak yer almıştır. 50 V/s tarama hızında $2,8 \text{ mF/cm}^2$ 'lik bir kapasitansa sahip olan bu süperkapasitörler DVD yazıcının lazeri kullanılarak elde edilmiştir. Bu süperkapasitörlerin yaklaşık 200 W/cm^3 güce sahip olduğu ve çok esnek olduklarından bükülebilir ekranlarda, TV'lerde ve giyilebilir elektroniklerde kullanılabileceği öngörülmüştür [50]. Şekil 2.31'de grafen mikro-süperkapasitörlerin üretim şeması verilmiştir.



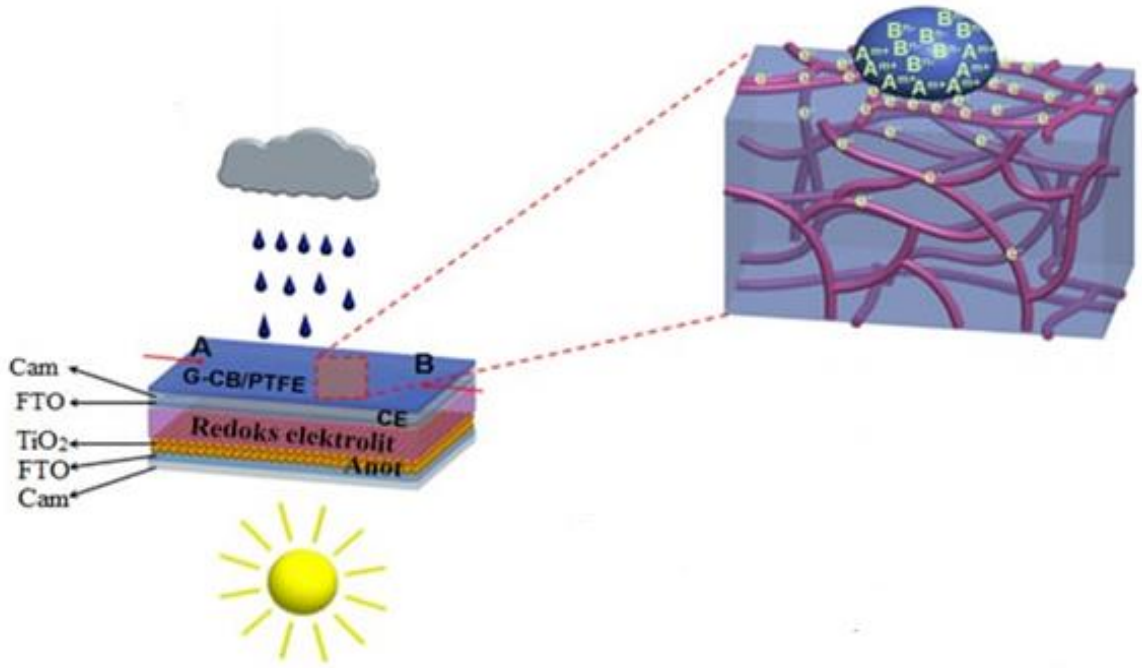
Şekil 2.31 : a) DVD sürücüsü üzerine lazerle çizilen mikro-süperkapasitör, b-c) Düzlemsel bir mikro-süperkapasitör oluşturmak için üstü elektrolitle, yanları da Cu bantla kaplanmış mikro-süperkapasitör, d-e) Mikro-süperkapasitörlerin esnek hali [50].

Tong vd. [45] rGO ile PVDF-HFP (polivinilidin florür-heksafloropropilen) kullanarak esnek piezoelektrik kompozit film tasarlamışlardır. Saf PVDF'nin düşük dielektrik sabitini artırmak için TFB (4- azidotetraflorobenzoik asit) kullanmışlardır. Sonuçta oluşturulan malzeme hareket enerjisini algılayabilen, toplayabilen ve enerji üretebilen bir hale gelmiştir. Başlangıçta dielektrik sabitinin 158'e çıktığı; rGO ilave edildikten sonra ise kaybın 100 Hz olduğunu görmüşlerdir. rGO-TFB/PVDF-HFP üzerinden geçen akımın PVDF-HFP'den geçen akımdan yaklaşık dört kat daha fazla olduğunu belirtmişlerdir. Şekil 2.32'de parmak bükme hareketi sırasında akım- zaman grafiği ve rGO-TFB / PVDF-HFP'nin (% 2,5) çıkış akımı-zaman eğrisi verilmiştir.



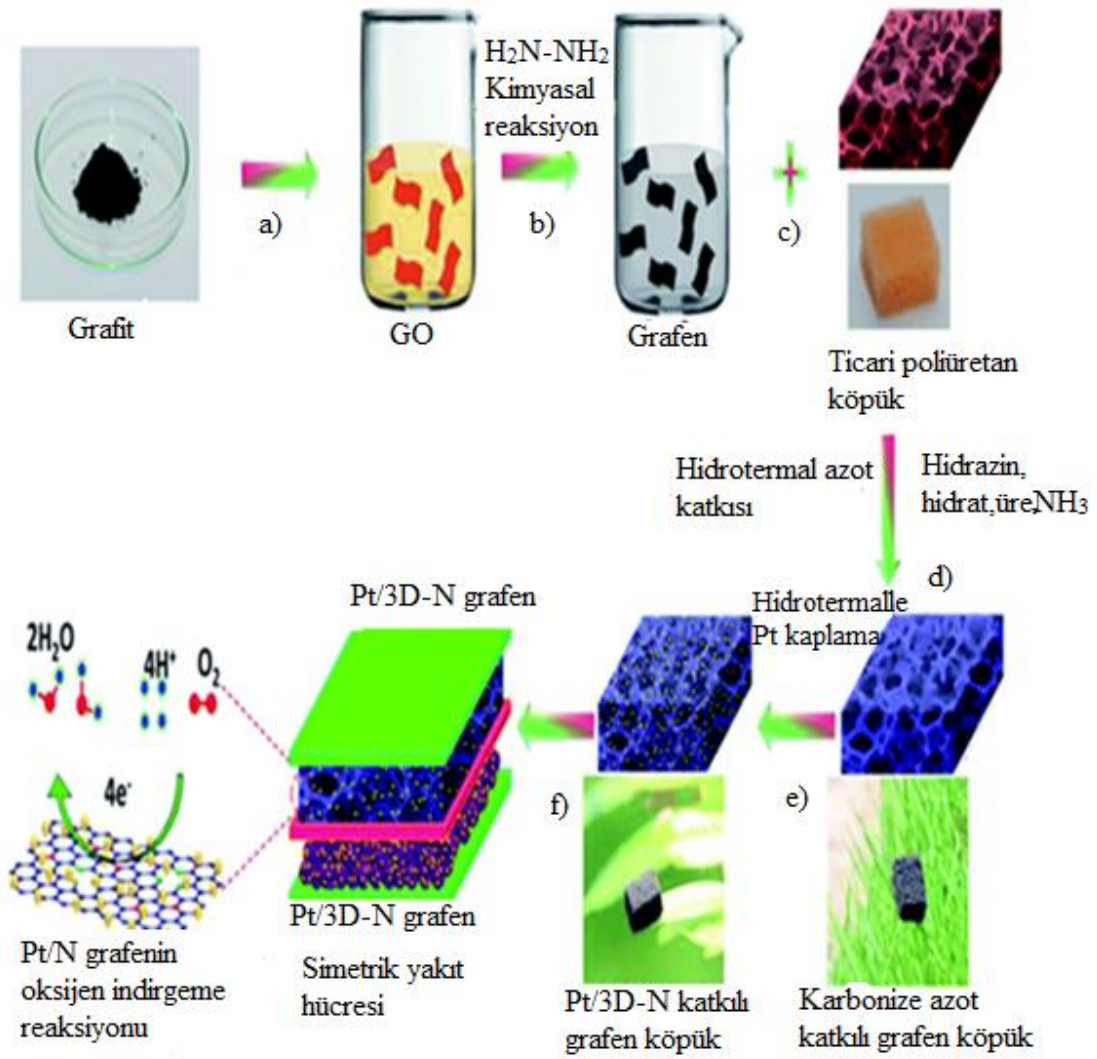
Şekil 2.32 : a) Parmak bükme hareketi sırasında akım- zaman grafiği, b) Parmak bükme hareketi sırasında rGO-TFB/PVDF-HFP'nin (% 2,5) çıkış akımı-zaman eğrisi [45].

Tang vd. [51] grafenle karbon siyahını (G-CB) PTFE (politetrafloretillen) ile birleştirerek esnek bir güneş pili meydana getirmişlerdir. Pil içerisinde FTO (florin doped kalay oksit), TiO_2 (titanyum dioksit) kaplı cam plakalar ve karbon elektrot (CE) plakalar kullanmışlardır. Esnek güneş pili güneşli günlerde gün ışığından faydalanırken; yağmurlu günlerde ise yağmur damlalarını kullanır. Yağmur suyu saf su olmadığı için pozitif ve negatif iyonlar içerir. Bu yüzden yağmur damlaları güneş panellerine temas ettiğinde grafen yüzeyinde çift katmanlı pseudokapasitif etki oluşturur. Bunun sonucunda da bir DC döngüsü meydana gelir. Bu döngü sonucunda kalıcı elektrik sinyalleri üretilir. Sümülatif güneş ışıması altında % 6,53'lük bir fotoelektrik dönüşüm verimliliği sağlamışlardır. Ayrıca yağmur damlası başına $0,50 \mu\text{A}$ akım ve $150 \mu\text{V}$ voltaj elde etmişlerdir. Güneş ışığı ve yağmur damlası tarafından tetiklenen güneş pilinin şematik gösterimi Şekil 2.33'te verilmiştir.



Şekil 2.33 : Tüm hava koşullarına uygun güneş pili. A ve B elektrotları elektrik sinyallerini ölçmek için kullanılır [51].

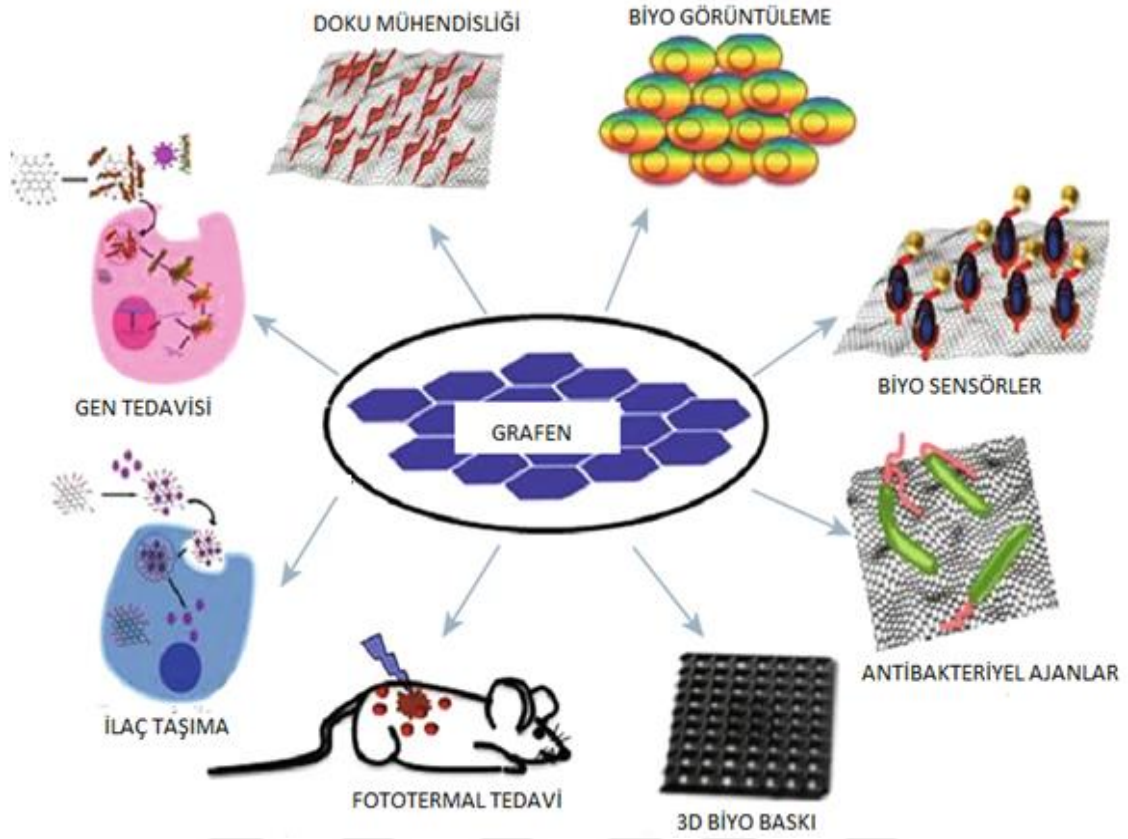
Karuppanan vd. [52] yüksek performanslı proton değişim membran (PEM) yakıt hücreleri için, hidrotermal yöntemle Pt elektrokatalizörlü ve N katkılı 3D grafen köpük üretmişlerdir. Yakıt pillerinde genellikle elektrot olarak Pt kullanılır ancak çok pahalıdır. Bu yüzden üretilen Pt elektrokatalizörlü ve N katkılı 3D grafeni yakıt pillerinde yaygın olarak kullanılan Pt/karbon karası elektrokatalizörü ile karşılaştırdıklarında dört kat daha yüksek bir güç yoğunluğu (394 mW/cm^2) ve 1036 mA/cm^2 'lik bir akım yoğunluğu elde etmişlerdir. Oluşturulan malzemenin gözenekli ve geniş yüzey alanına sahip yapısı çok elektronlu iletim yollarını artırırken; difüzyon kanallarını kısaltmaktadır. Ayrıca hızlı bir şekilde kütle geçişi gerçekleşmektedir. Bu özelliklerinden dolayı oluşturulan esnek malzemenin PEM yakıt hücrelerinde kullanılmak üzere uygun özelliklere sahip olduğunu belirtmişlerdir. Şekil 2.34'te 3D-Pt/N-grafen köpük kullanılarak PEM yakıt hücresinin oluşturulma aşamaları verilmiştir.



Şekil 2.34 : a) Hummers yöntemiyle GO üretimi, b) N_2H_4 ile GO'nun indirgenmesi, c) Ticari poliüretan süngerin grafen çözeltisine batırılması, d) Grafenin süngere montajı ve hidrotermal yöntemle N katkılanması ve karbonizasyon, e) Pt nanoparçacıklarının N-grafen köpük üzerine hidrotermal olarak montajı, f) 3D-Pt/N-grafen köpük kullanılarak PEM yakıt hücresinin birleştirilmesi [52].

2.6.2 Grafenin biyomedikal uygulamaları ve yapılan bazı çalışmalar

Grafenin yüksek yüzey alanına sahip oluşu; ilaçlar ve bazı biyolojik moleküllerin grafen üzerine yüklenmesine olanak sağlar. Ayrıca biyolojik görüntüleme için floresan boyalar da grafen üzerine bağlanabilir. Bu yüzden grafen hastalıkların tanı ve tedavisinde kullanılan eşsiz bir malzemedir. Ayrıca 2D yapılı grafenin 3D yapıya taşınmasıyla da doku ve organ mühendisliklerinde umut veren uygulamalar gerçekleştirilebilir [53]. Şekil 2.35'te grafenin biyomedikal uygulamalarının şematik gösterimi verilmiştir.



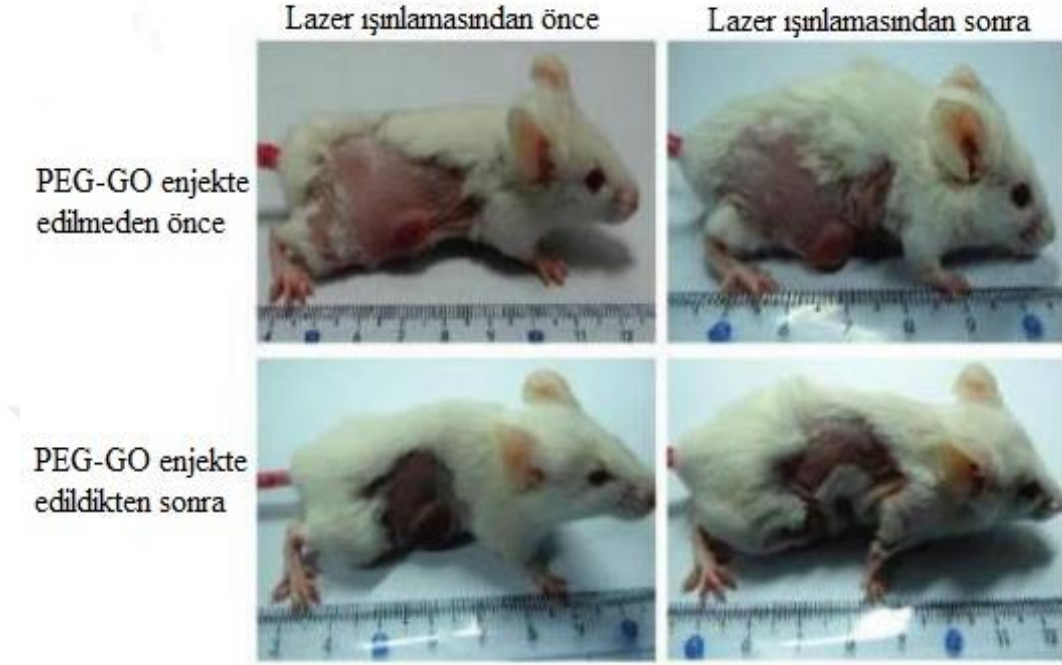
Şekil 2.35 : Grafenin biyomedikal uygulamaları [53].

Dai vd. [54] suda çözünmeyen antikanser ilaçlarını taşımak için nano ölçekli GO'ları (NGO) kullanmışlardır. Öncelikle amin katkılı polietilen glikolü (PEG) NGO'ya enjekte etmişlerdir. Daha sonra suda çözünmeyen bir antikanser ilacı olan SN38'i π - π istifleme yoluyla NGO'ya yükleyerek kanser hücrelerini hedeflemişlerdir. Elde ettikleri NGO-PEG-SN38 malzemesinin serbest SN38 moleküllerine benzer şekilde kanser hücrelerini öldürdüğünü tespit etmişlerdir. NGO-PEG-SN38'in etkinliğinin, kolon kanseri tedavisinde kullanılan SN38 ön ilaçlarından olan irinotekandan (CPT-11) daha fazla olduğunu tespit etmişlerdir.

Ayrıca Yang vd. [53] kanser hücrelerini hedeflerken doksorubisin (DOX) adlı bir antikor ile PEG bağlanmış NGO'lara yükleme yapmışlardır. Sonuçta serbest SN38'e göre daha yüksek bir verim elde etmişlerdir. İlaç yükleme kapasitelerinin pH' a bağlı olduğunu ve maksimum ilaç yükleme kapasitesinin nötr pH' ta gözlemlendiğini görmüşlerdir.

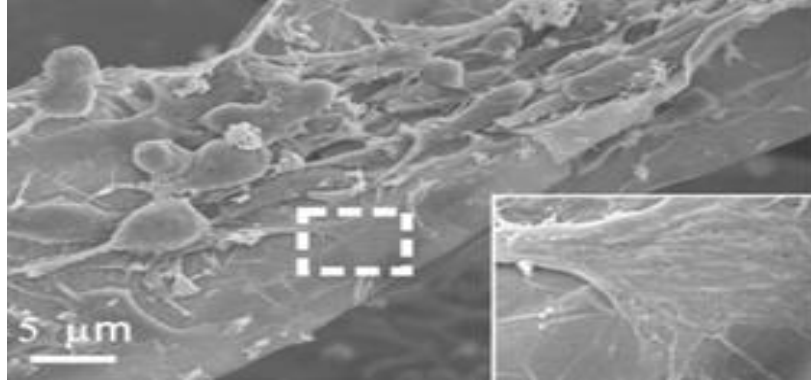
Liu vd. [55] tümör tedavileri için PEG katkılı GO'yu kullanarak fareler üzerinde fototermal tedavi üzerine çalışmalar yapmışlardır. Artmış geçirgenlik ve alıkonma etkisine neden olan PEG katkılı GO'nun, katkısız GO'ya göre daha yüksek bir tümör yıkımı gerçekleştirdiğini görmüşlerdir. Ayrıca tümör üzerine güçlü kızılötesine yakın lazer (NIR)

ışınları gönderildiğinde GO'nun güçlü bir absorbans etkisi gösterdiğini ve tümör yıkımının daha verimli bir şekilde gerçekleştiğini görmüşlerdir. Şekil 2.36'da tedavilerden sonra farelerdeki tümör gelişiminin fotoğrafları verilmiştir.



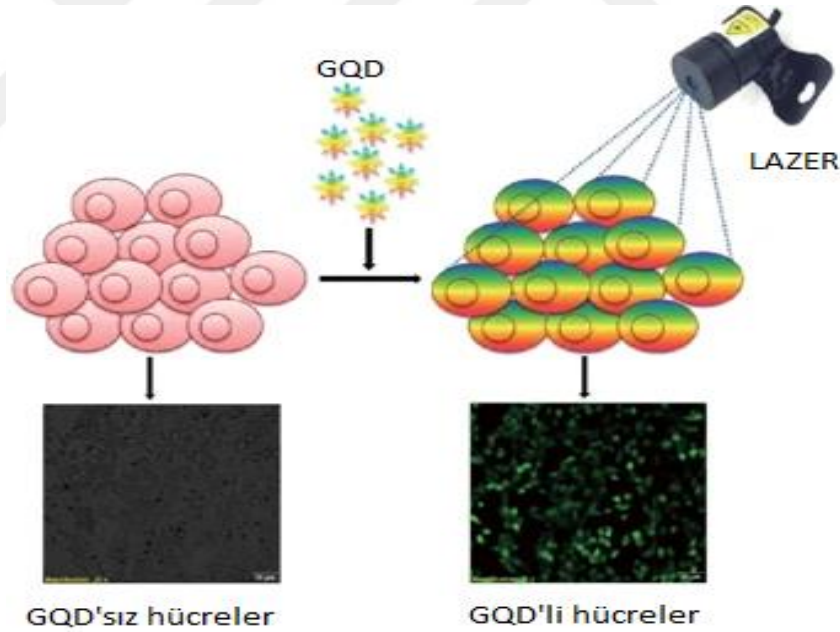
Şekil 2.36 : Tedavilerden sonra farelerdeki tümör gelişimi [55].

Li vd. [56] 3D grafen köpüğü iletken bir iskele olarak kullanarak üzerinde nöral kök hücreleri (NSC) büyütmüşlerdir. NSC'ler merkezi sinir sistemindeki kendini yenileyebilen bir hücre popülasyonudur. Bu sinir yenileme özelliği hücre ve doku konusunda ilerleme vadeder. Hücre yapışmasını artırmak için 3D grafen köpüğü laminin adı verilen bir çözelti içerisinde 4 saatten fazla bekletmişlerdir. Hücre tohumlanmasından sonra neredeyse hücrelerin tamamının 3D iskele üzerine yapışmış olduğunu görmüşlerdir. 3D grafen köpüğü üzerine yapışan hücrelerin yaklaşık %90'ının 5 gün boyunca yaşadığını ve hücrelerin çoğalmaya devam ettiklerini ve 3D grafen köpüğün sadece NSC büyümesini desteklemediği gibi aynı zamanda nöronlara karşı NSC farklılaşmasını artırdığını da görmüşlerdir. Ayrıca NSC'lerin 3D grafen köpük ile çok iyi bir şekilde elektriksel bağlanma yaptıklarını gözlemişlerdir. Bu araştırmalar NSC'lerle 3D grafen köpüklerin sinir doku mühendisliği ve sinir protezleri için güçlü bir aday olduğunu göstermektedir. Şekil 2.37'de 3D grafen köpük üzerinde büyütülen NSC'lerin SEM görüntüsü verilmiştir.



Şekil 2.37 : 3D grafen köpüğü üzerinde büyütülen NSC'lerin SEM görüntüsü [56].

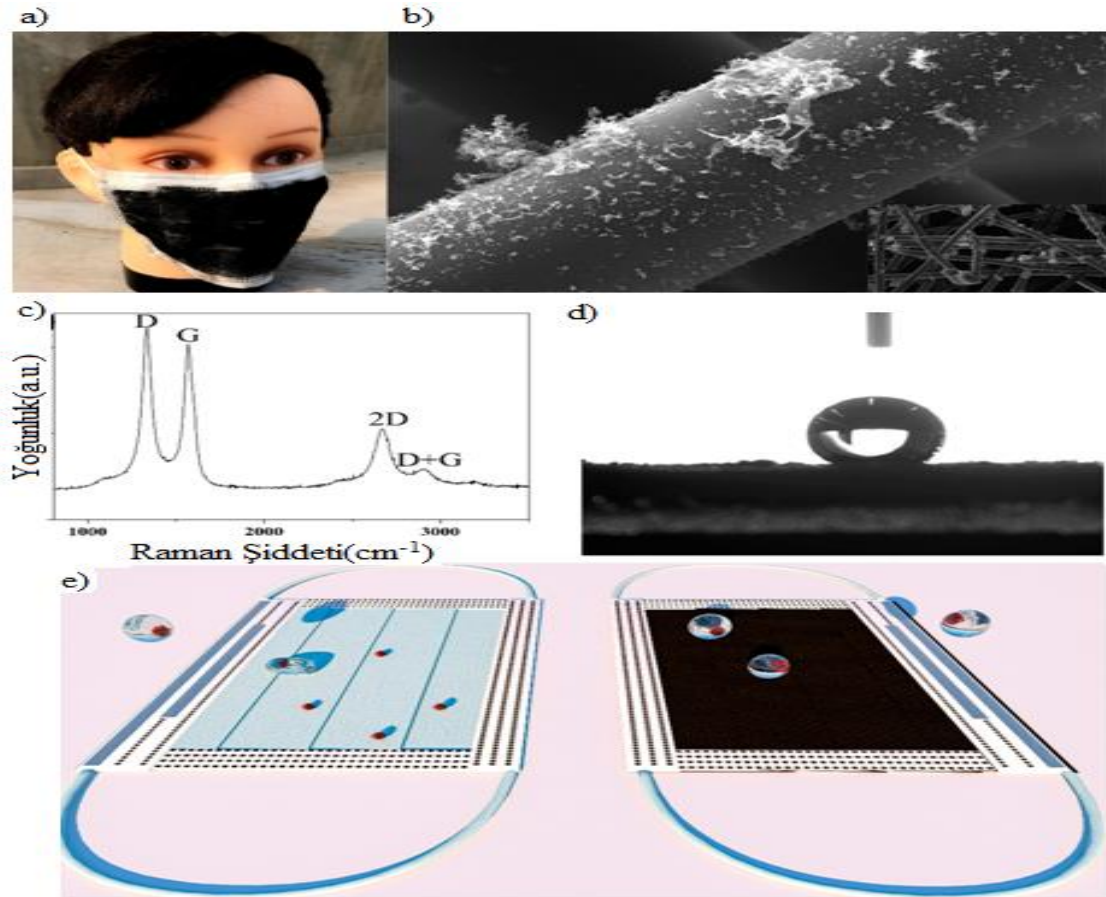
Jin vd. [53] nano yapıdaki GO'nun kuantum sınırlama etkisinden yararlanarak ışıma yaptığını belirtmişlerdir. Grafen kuantum noktalar olarak bilinen GQD'ler 10 nm'den daha küçüklerdir. GQD'leri oksitlenmiş grafen tabakalarından üretmişlerdir. Diğer kuantum noktalar (QD) ile karşılaştırdıklarında hem doğal hem de yapay ortamlarda kullanılabilen yüksek biyolojik uyumluluğa ve düşük sitotoksositeye sahip olduğunu görmüşlerdir. Şekil 2.38'de GQD'lerin biyogörüntüleme uygulamasının şematik gösterimi verilmiştir.



Şekil 2.38 : GQD'lerin biyogörüntüleme uygulamasının şematik gösterimi [53].

Li vd. [57] Covid-19 virüsüne karşı yeniden kullanılabilen grafen hidrofobik yüz maskeleri tasarlamışlardır. Öncelikle lazer tekniğini kullanarak grafen sentezi yapmışlar; daha sonra karbon tabakasını hidrofobik hale getirmişlerdir. Hidrofobik hale gelen grafen katmanını çift modlu lazer kaynaklı ileri aktarım (LIFT) olarak bilinen bir teknikle mevcut yüz maskelerine yapıştırmışlardır. LIFT tekniği 10 ns darbe süresine sahip bir lazer ışını kullanmaktadır. Maskedeki polimer liflerin erime noktası 130 °C olduğu için maskenin

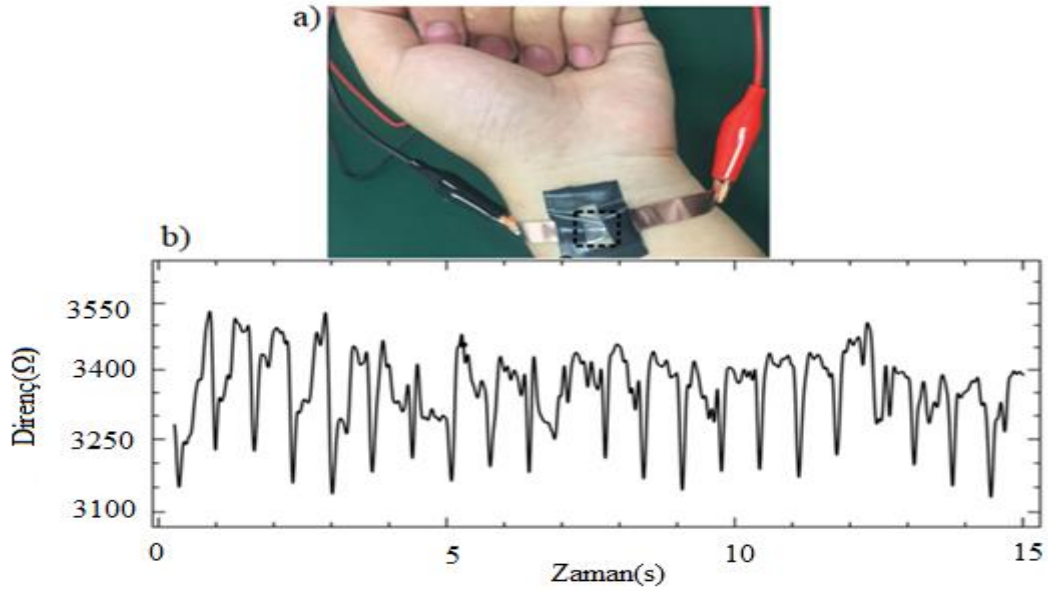
sıcaklığını çok fazla artırmadan bu kısa darbe uzunluğu sayesinde grafeni maskeye transfer edebilmişlerdir. Ayrıca grafen 300-2500 nm boyunca güneş ışığının yaklaşık %95'ini absorbladığından grafen kaplı maskelerin güneş ışığı altında 40-100 s bekletildiklerinde maskenin sıcaklığının 80° C'ye kadar çıkacağını ve çoğu virüs türünü etkisiz hale getireceğini belirtmişlerdir. Ancak grafen kaplama yapılmayan maskelerde bu etkinin olmadığını çünkü grafen kaplanmayan maskelerin fototermal etki göstermeyip sıcaklıklarının 50° C'yi geçmediğini belirtmişlerdir. Şekil 2.39'da grafen bazlı maskenin SEM görüntüsü, Raman spektrumu ve suyun maske üzerindeki temas açısı verilmiştir.



Şekil 2.39 : a) Lazerle üretilmiş grafen maskenin optik görüntüsü, b) Cerrahi maske içindeki grafen kaplı elyafın SEM görüntüsü, c) Grafen kaplı maskenin Raman spektrumu, d) Suyun grafen kaplı maske üzerindeki temas açısı, e) Solda bozulmamış cerrahi maskeye kıyasla sağda grafen kaplı maskenin kendi kendini temizleme özelliğinin gösterimi [57].

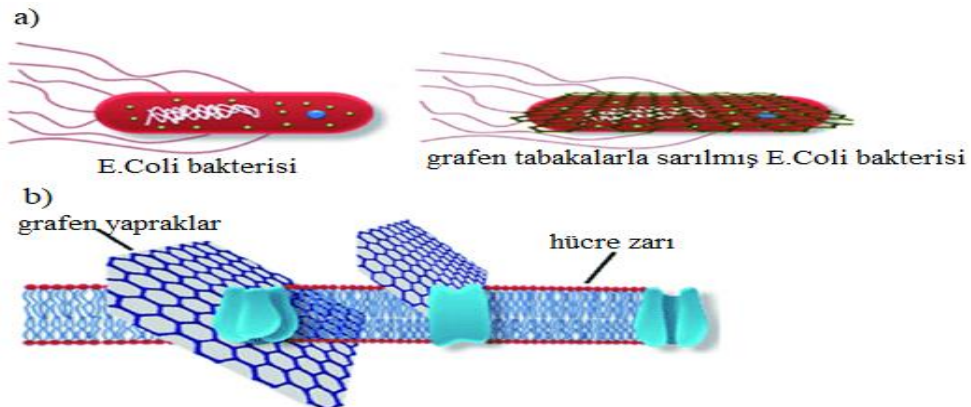
Zhou vd. [58] rGO'dan üretilmiş birbirinden bağımsız iki rGO kağıdı arasına rGO aerogel koyarak bir basınç nabız sensörü tasarlamışlardır. Burada aerogelleri ıslak kimyasal tavlama yöntemini kullanarak, kağıt tabakaları ise vakum filtreleme yöntemini kullanarak oluşturmuşlardır. Ürettikleri bu sensör 0,72 Pa-130 kPa çalışma aralığına, 0,58 μ W'lık enerji tüketimine, düşük basınç rejiminde yüksek hassasiyete ve 8 ms' lik hızlı tepki süresine

sahiptir. Bu özellikler sayesinde sensör nabız ölçümü için kullanılabileceği gibi diğer kimyasal sıvıların ağırlıklarını ölçmek için de kullanılabilecektir. Şekil 2.40'ta nabız ölçümü için bileğe takılı basınç sensörü ve bilekten gelen kuvvete tepki olarak elektriksel direnç sinyalleri verilmiştir.



Şekil 2.40 : a) Nabız ölçümü için bileğe takılı basınç sensörü, b) Bilekten gelen kuvvete tepki olarak elektriksel direnç sinyalleri [58].

Ahmed ve Rodrigues [59] GO'nun suda üreyen mikrobiyal bakteriler üzerindeki etkilerini incelemişlerdir. GO kaplanan *E. Coli* bakterilerinin, oksijen tüketiminde bir azalma yaşadıklarını tespit etmişlerdir. Ayrıca grafen nano yaprakların keskin kenarlarının bakterilerin hücre zarlarında bütünlük kaybına yol açtığını ve hücrelerin ölmeye başladıklarını görmüşlerdir. Şekil 2.41'de *E. Coli* bakterisinin grafen tabakalarla sarılması sonucu hücre zarının gördüğü zarar şematik olarak gösterilmiştir.

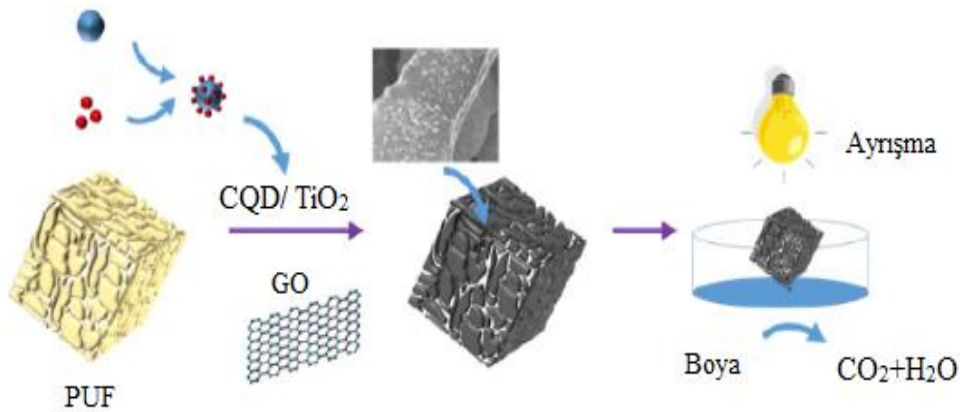


Şekil 2.41 : *E. Coli* bakterisinin grafen yapraklar ile sarılması sonucu oluşan hücre yıkımı [59].

2.6.3 Grafenin diğer uygulamaları ve yapılan bazı çalışmalar

Grafenin enerji ve biyomedikal uygulamalarının yanında, çevresel atıkların giderimi, suların tuzdan arındırılması, yüzeylerin yağ, boya gibi kirliliklerden fotokatalitik olarak uzaklaştırılması ve bazı gazların adsorpsiyonu gibi uygulamaları vardır.

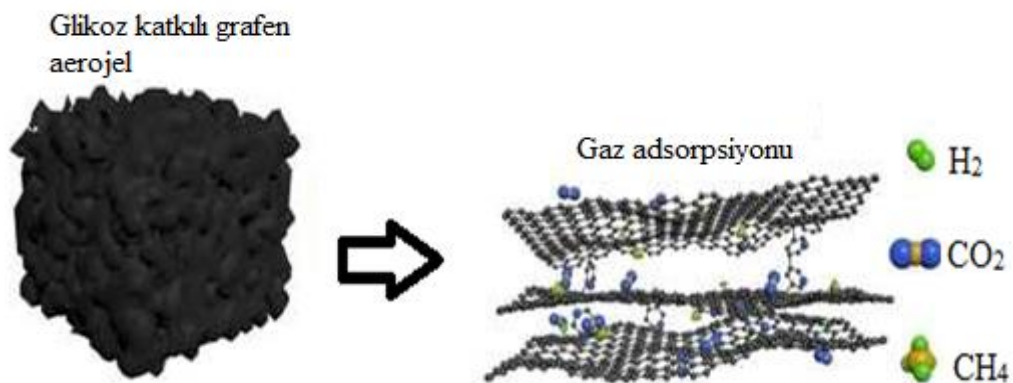
Liu vd. [60] grafenin fotokatalitik özelliklerini incelemek için karbon kuantum noktaları (CQD) üzerine TiO_2 'i katkılayarak GO ile hidrotermal yöntemi kullanarak karıştırmışlardır. Daha sonra bu karışımı 3D poliüretan bir köpük (PUF) üzerine monte ederek 3D GO köpük elde etmişlerdir. Elde ettikleri 3D CQD/ TiO_2 /GO köpüğü defalarca kullandıktan sonra bile görünür ışık altında fotokatalitik etkisini kaybetmediğini görmüşlerdir. Ürettikleri 3D malzemenin boyaların fotokatalitik ayrıştırılmasında, adsorpsiyonunda ve suyun fotokatalitik olarak yağdan ayrıştırılmasında etkin rol aldığını göstermişlerdir. Şekil 2.42'de CQD/ TiO_2 katkılı GO köpüğün PUF'a entegre edilmesi ve boyaların fotokatalitik gideriminin şematik gösterimi verilmiştir.



Şekil 2.42 : CQD/ TiO_2 katkılı GO köpüğün PUF'a entegre edilmesi ve boyaların fotokatalitik gideriminin şematik gösterimi [60].

Mi ve Hu [61] GO nano yapraklarını kullanarak su arıtma membranları üretmişlerdir. GO membranını polidopamin kaplı bir polisülfon iskelesi üzerinde 1,3,5-benzenetrikarbonil triklorür (TMC) ile bağlamışlardır. Bu bağlama sayesinde GO yapraklar arasındaki işlevsellik ve aralıklar uygun duruma getirilmiştir. GO nano yaprakların katman sayıları değiştirilerek su arıtma performansını test etmişlerdir. GO membranlarının su akımının $80\text{--}276 \text{ m}^3\text{h/MPa}$ olduğunu gözlemlemişlerdir. Bu değer günümüzde kullanılan ticari nano filtreleme membranlarından 4-10 kat daha fazla olduğunu belirtmişlerdir. GO membranların NaCl ve Na_2SO_4 tuzlarını katman sayısına bağlı olarak sırasıyla %6-19 ve %26-46 oranlarında filtrelediğini belirtmişlerdir. Ayrıca bu membranın Metilen mavisi ve Rodamine-WT adlı organik boyaları da sırasıyla %46-66 ve %93-95 oranlarında

Liu vd. [62] CO₂ ve H₂ gibi gazların uzaklaştırılması için glikoz katkılı 3D grafen aerojelleri hidrotermal indirgeme yoluyla sentezlemişlerdir. Araştırmacılar glikozu grafen katmanlar arasında bağlayıcı olarak kullanmışlardır. Oluşturulan glikoz katkılı grafen aerojellerin 763 m²/g gibi yüksek bir yüzey alanına ve gözenekli yapıya sahip olduğunu belirtmişlerdir. Bu özellikler sayesinde sentezlenen glikoz katkılı grafen aerojelin CO₂ (298 K’de 76,5 mg/g), CH₄ (298 K’de 16,8 mg/g) ve H₂’nin (77 K’de 12,1 mg/g) uzaklaştırılması için çok uygun bir malzeme olduğunu belirtmişlerdir. Şekil 2.44’te gaz adsorpsiyonu için oluşturulan glikoz katkılı grafen aerojelin şematik gösterimi verilmiştir.

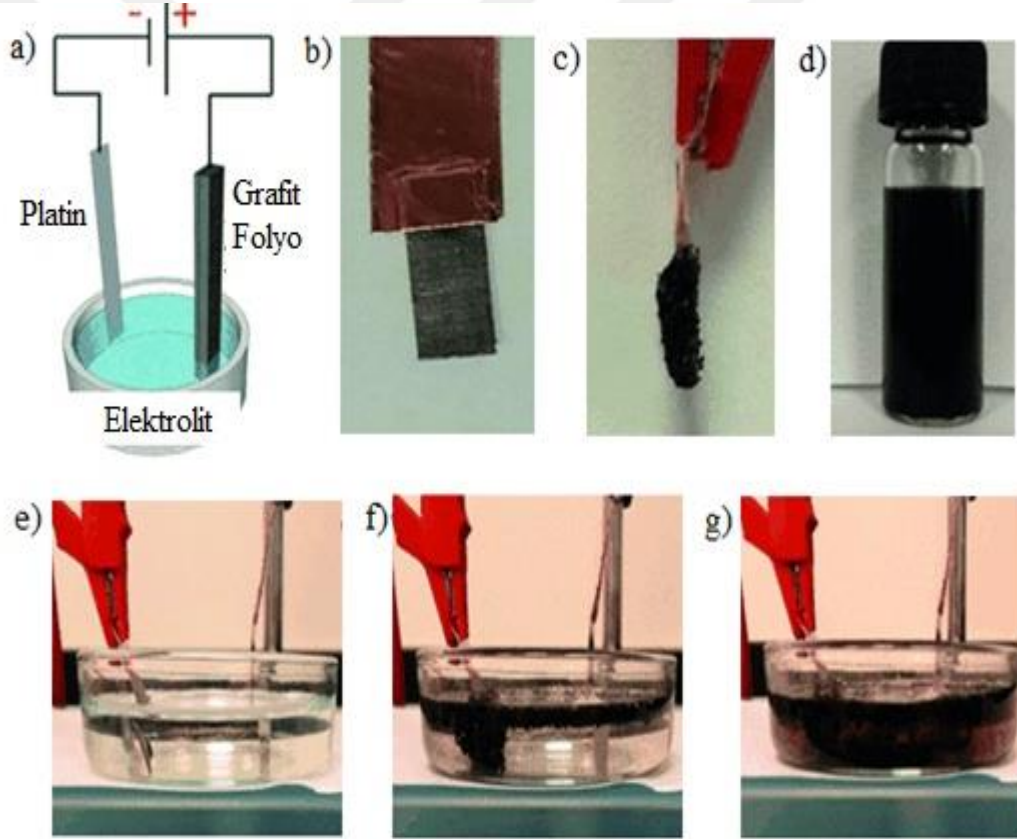


40

3. ELEKTROKİMYASAL EKSFOLİASYON YÖNTEMİYLE YAPILAN ÇALIŞMALAR

Bu bölümde elektrokimyasal eksfoliasyon yöntemiyle elde edilen grafen malzemelerle ilgili bazı çalışmalara yer verilmiştir.

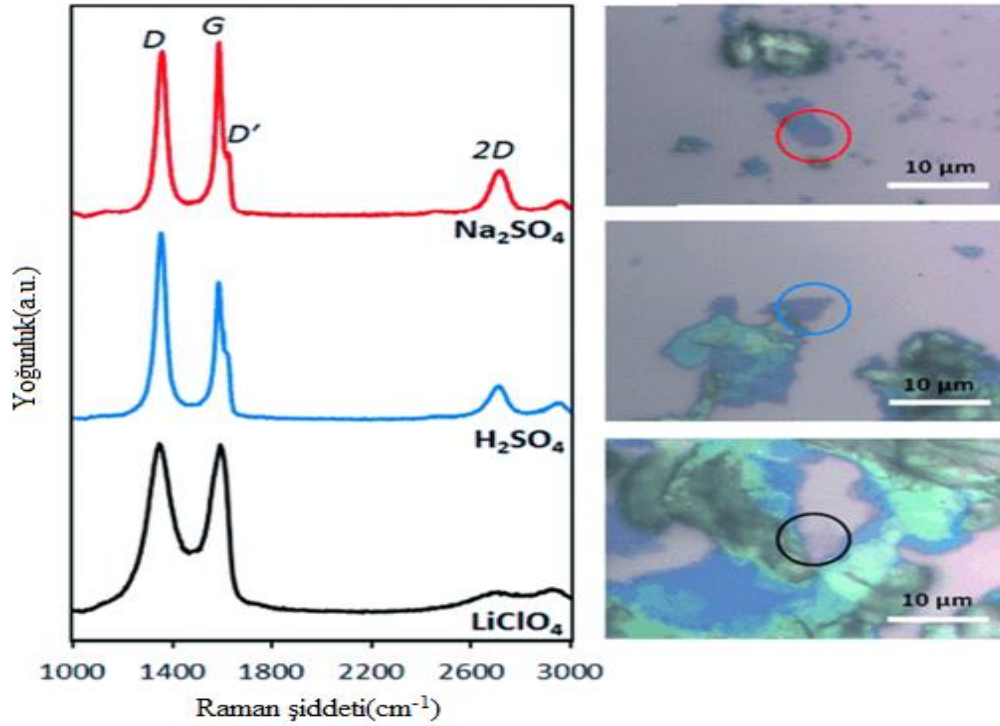
Ambrossi ve Pumera [63] çalışma elektrodu olarak grafit folyo, negatif elektrot olarak da Pt folyo kullanarak iki elektrotlu bir sistem oluşturmuş ve grafeni elektrokimyasal eksfoliasyon yöntemiyle sentezlemişlerdir. Elektrolit olarak da H_2SO_4 , Na_2SO_4 ve $LiClO_4$ kullanmışlardır. Üç farklı elektrolit içerisindeki grafit folyoya 2 dk boyunca 2 V'luk bir DC potansiyeli uygulayarak grafitin pul pul dökülmesini sağlamışlardır. Bu işlemi potansiyeli 10 V'a kadar artırarak 20 dk boyunca devam ettirmişlerdir. Daha sonra pul pul dökülen grafenleri yıkayıp vakumla süzerek kurutmuşlardır. Deney düzeneğinin şematik gösterimi Şekil 3.1'de verilmiştir.



Şekil 3.1 : a) Deney düzeneğinin şematik gösterimi, b) Eksfoliasyon öncesi grafit, c) Eksfoliasyon sonrası grafit, d) DMF içerisindeki grafen tabakalar, e) Eksfoliasyon başlangıcı, f) 5 dk sonraki pul pul dökülme, g) 20 dk sonraki pul pul dökülme [63].

Araştırmacılar elektrolit olarak H_2SO_4 ve Na_2SO_4 kullanıldığında eksfoliasyonun daha hızlı ve etkili gerçekleştiğini, $LiClO_4$ kullanıldığında ise eksfoliasyon süresinin

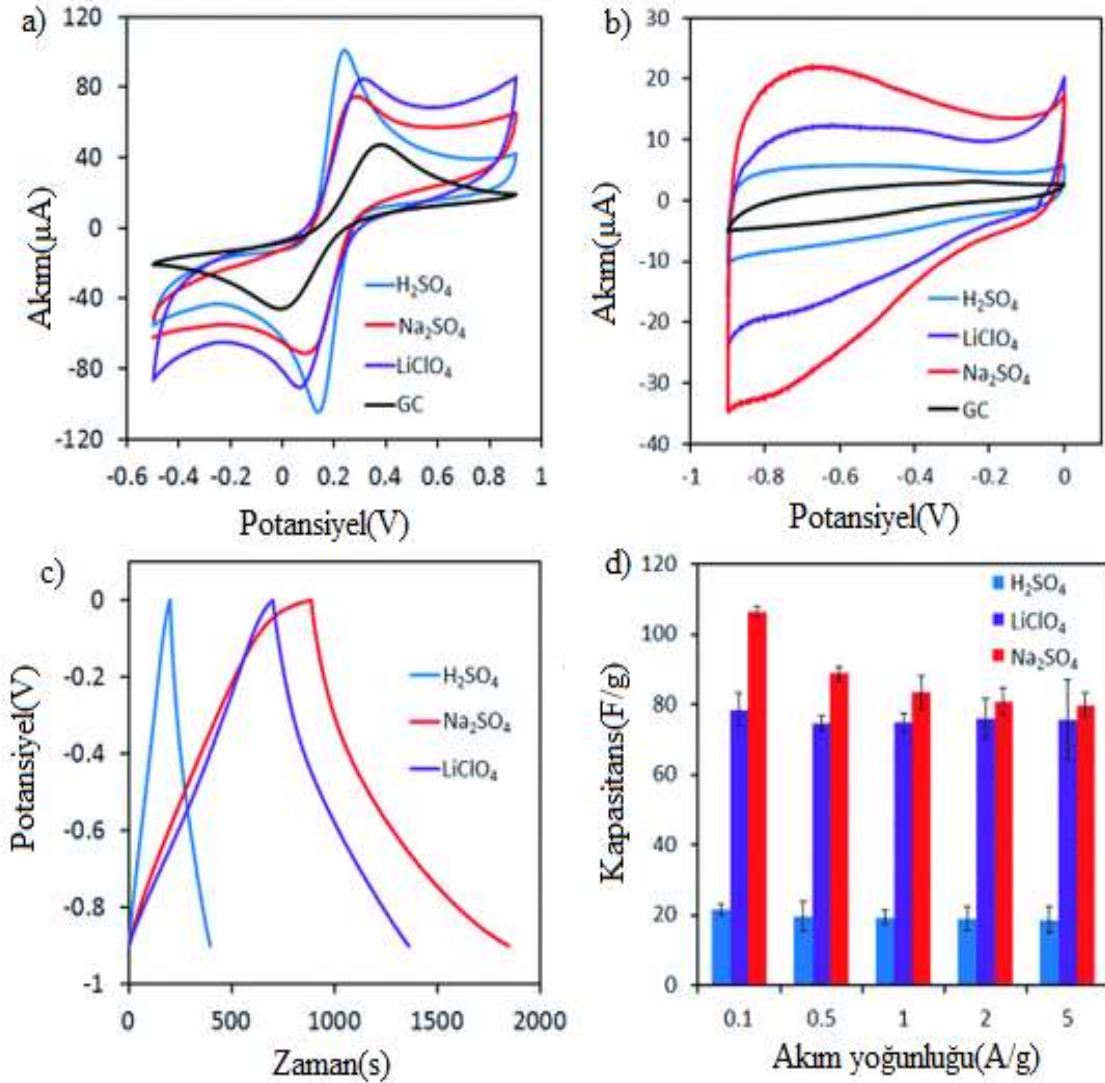
uzadığını görmüşlerdir. Eksfoliasyon sonucunda elde ettikleri grafenin Raman spektrumları Şekil 3.2’de verilmiştir.



Şekil 3.2 : Farklı çözeltilerle hazırlanan grafenin Raman spektrumları [63].

Raman piklerindeki D/G oranlarına bakıldığında en yüksek oranın H_2SO_4 ile yapılan eksfoliasyonda ortaya çıktığı görülmüştür. D bandının olması elde edilen grafende yapısal kusurların olduğunu göstermektedir. Ayrıca XPS ölçüm sonuçlarına göre H_2SO_4 ve Na_2SO_4 çözeltileri ile elde edilen grafen yapıların C/O oranlarını sırasıyla 8,1 ve 8,8 olarak bulmuşlar ve bu değerlerin kimyasal olarak indirgenmiş grafenin özelliklerini gösterdiğini bildirmişlerdir. LiClO_4 ile elde edilen grafende ise C/O oranının 4,0 olduğunu ve oksijen içeriğinin daha fazla olması sebebiyle GO özelliği gösterdiğini görmüşlerdir. Döngüsel voltametrik ölçümler için elde ettikleri toz grafenleri DMF (dimetilformamid) içerisinde süspanse ettikten sonra camsı karbon elektrot (GC) üzerine kaplayarak kurumasını sağlamışlar ve böylece modifiye edilmiş çalışma elektrodunu elde etmişlerdir. Farklı çözeltilerde elde edilen grafen malzemelerin 100 mV/s ‘lik tarama hızında CV ölçümleri karşılaştırıldığında çoğunlukla çift katmanlı süperkapasitör özellik gösterdiğini görmüşlerdir. Na_2SO_4 , LiClO_4 ve H_2SO_4 ’ün spesifik kapasitanslarını 0,1 A/g’da sırasıyla 106 F/g, 78 F/g ve 21 F/g olarak bulmuşlardır. Buradan en iyi kapasitif performansın Na_2SO_4 ’de elde edilen grafen olduğu görülmektedir. Ancak yüksek akım yoğunluklarına çıkıldığında kapasitansın hızlı bir şekilde düştüğünü; diğer çözeltilerle elde edilen grafenlerde ise

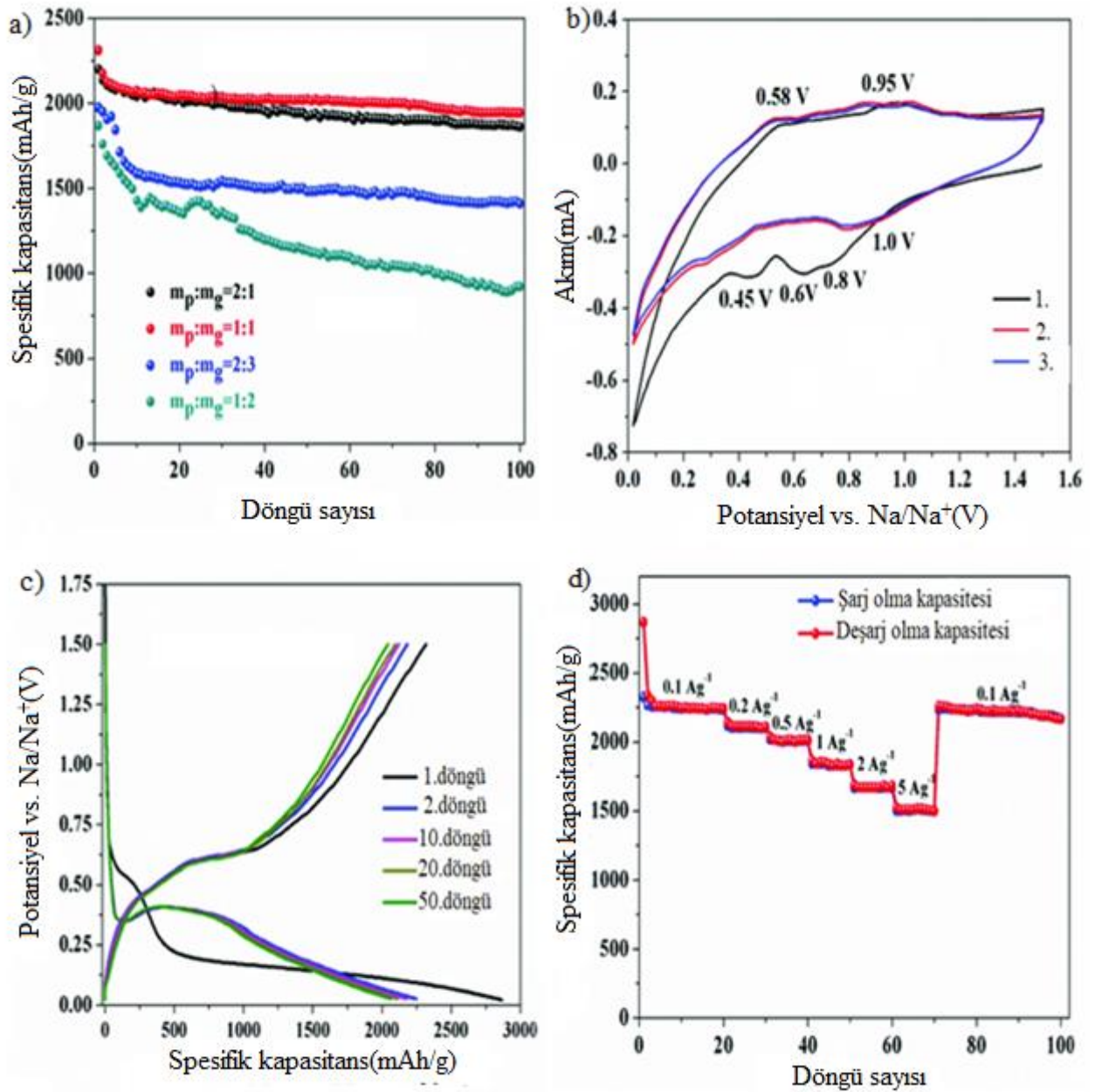
kapasitansın neredeyse değişmediğini görmüşlerdir. Şekil 3.3'te farklı çözeltilerde elde edilen grafen malzemelerin CV, CD ve spesifik kapasitans eğrileri verilmiştir.



Şekil 3.3 : a) 0.1 KCl elektroliti içerisinde ve 5mM $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ redoks probu varlığında Na_2SO_4 , LiClO_4 , H_2SO_4 elektrolitleri içerisinde sentezlenen grafenler ile modifiye edilmiş GC elektrot kullanılarak elde edilen elektrodun CV eğrisi, b) Farklı elektrolit içerisinde elde edilen grafenlerin ve karşılaştırma için boş GC elektrodunun 6 M KOH çözeltisi içerisinde, 100 mV/s tarama hızında ölçülen CV eğrisi, c) Farklı elektrolitler içerisinde elde edilen grafenlerin 6 M KOH çözeltisi içerisinde ve 0,1 A/g akım yoğunluğunda CD eğrisi, d) Farklı akım yoğunlukları için elde edilen spesifik kapasitans eğrisi [63].

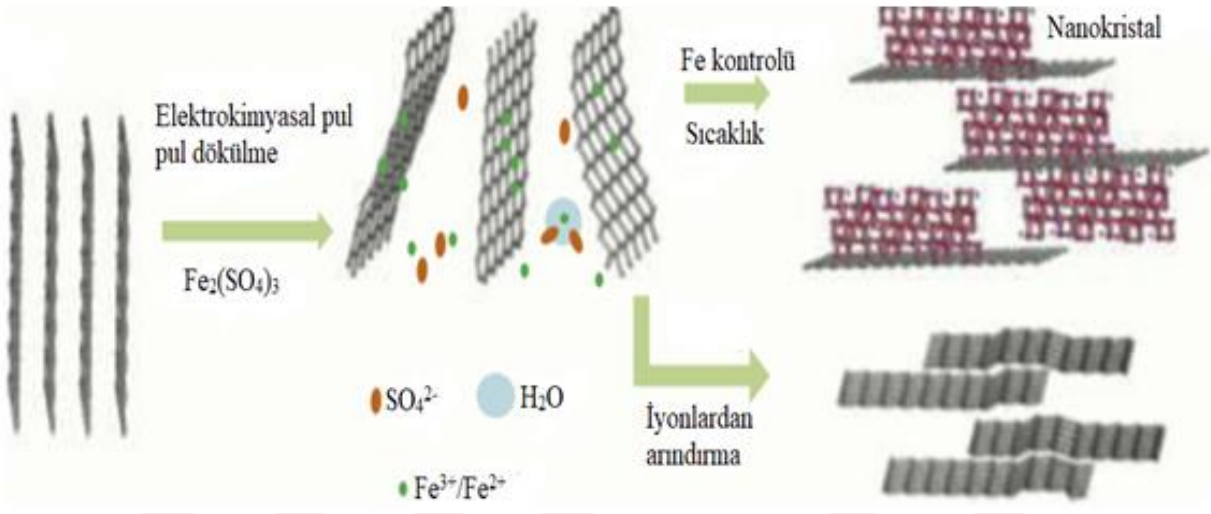
Ji vd. [64] sodyum iyon pillerde kullanmak üzere elektrokimyasal olarak eksfoliye edilmiş grafen ve fosforen hibrit elektrodu üretmişlerdir. Öncelikle grafeni elektrokimyasal eksfoliasyon yöntemiyle sentezlemişlerdir. Daha sonra katot olarak seçilmiş siyah fosfor -5 V'luk bir potansiyel uygulayarak siyah fosfor katmanları arasına tetrabutylamonyum iyonlarının girmesini sağlamışlardır. Böylece 2-10 μm boyutlarında tek ya da iki katmanlı

fosforen yapraklarını üretmişlerdir. Daha sonra fosforen-grafen hibridi solvotermal yöntemle elde etmişlerdir. Elde edilen fosforen-grafen hibrit yapısının elektrokimyasal performanslarını test etmek için farklı oranlarda grafen ve fosforen kullanmışlardır. Farklı oranlarda hazırlanan elektrotlar içinde $m_p:m_g$ 1:1 oranındaki elektrodun en yüksek spesifik kapasiteye (2311 mAh/g) sahip olduğunu bulmuşlardır. Böylece elde edilen hibrit malzemenin sodyum iyon piller için bir elektrot malzemesi olarak kullanılabileceğini ispatlamışlardır. Şekil 3.4'te elde edilen hibrit yapının elektrokimyasal performans eğrileri verilmiştir.



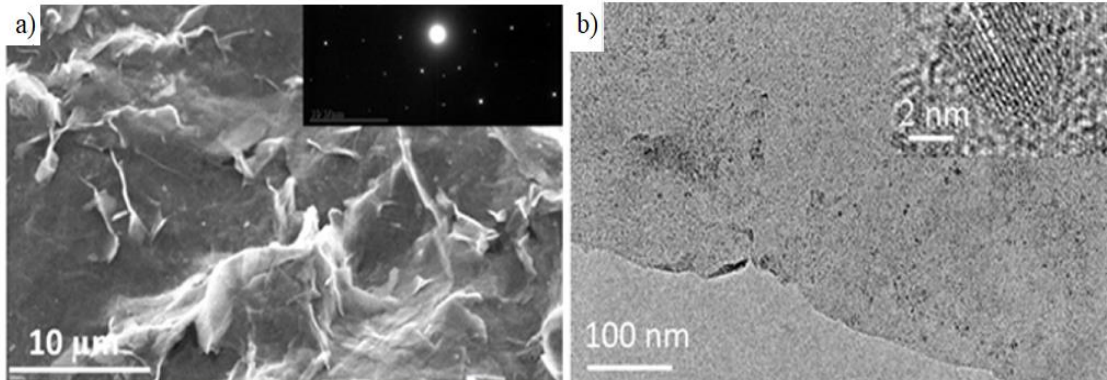
Şekil 3.4 : a) Farklı fosforen ve grafen kütlelerinin ilk 100 CD çevrimi için spesifik kapasite eğrileri, b) 0,1 mV/s'de 0,02-1,5 V aralığında alınan CV eğrisi, c) Fosforen-grafen anodunun 0,1 A/g'da 1, 2, 10, 20 ve 50. döngüler için CD eğrisi, d) Fosforen-grafen elektrodunun çeşitli akım yoğunluklarında hız performansı [64].

Yan vd. [65] Fe_3O_4 -grafen hibritlerini $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ sulu çözeltisi içerisinde elektrokimyasal pul pul dökülme tekniğini kullanarak elde etmişlerdir. Yaptıkları bu işlemde pozitif ve negatif elektrot olarak grafit kağıt elektrot kullanmışlardır. Grafit kağıt elektrotlara akımın yönünü üç saatte bir değiştirerek 5 V'luk bir potansiyel uygulamışlardır. Uygulanan potansiyel sonucunda sülfat iyonları grafit katmanları arasına girerek grafen oluşumunu desteklemiştir. Grafenin hibritlenme ve pul pul dökülmesi indirgeme sonucu meydana gelen gazın itici kuvveti sayesinde gerçekleşmiştir. Fe_3O_4 -grafen hibridinin anodik pul pul dökülme şeması Şekil 3.5'de verilmiştir.



Şekil 3.5 : Fe_3O_4 -grafen hibridinin anodik pul pul dökülme şeması [65].

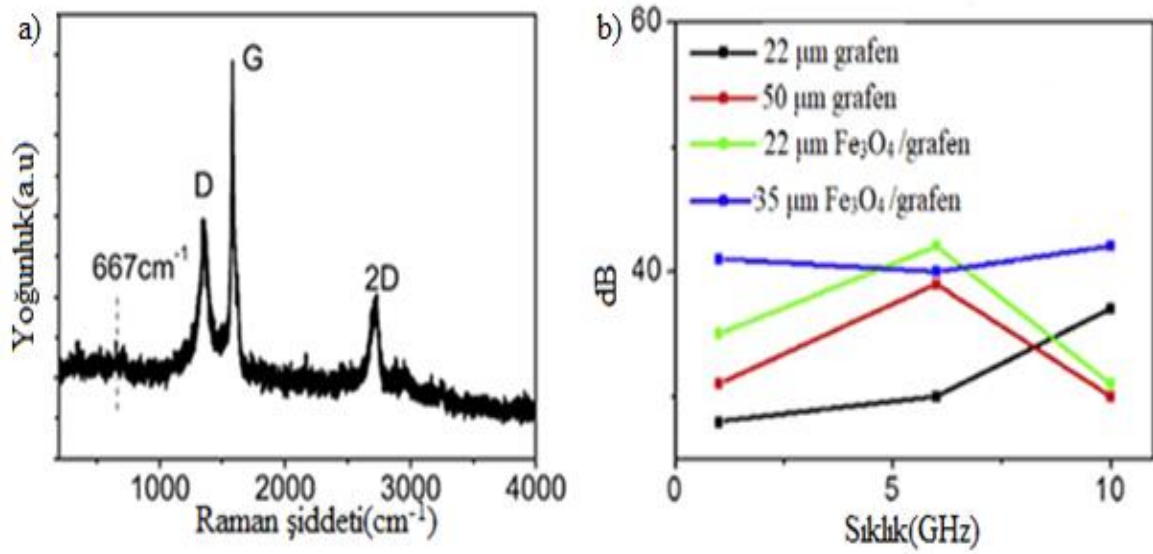
Elde edilen grafenin SEM görüntülerinde parlak noktaların Fe_3O_4 olduğunu, grafen filmin 22-50 μm kalınlığında ve 787 W/mK termal iletkenliğe sahip olduğunu görmüşlerdir (Şekil 3.6).



Şekil 3.6 : Fe_3O_4 /grafen hibridinin a) SEM, b) TEM görüntüleri [65].

Fe_3O_4 -grafen hibridinin 1-18 GHz mikrodalga frekansında 26-65 dB'lik bir elektromanyetik koruma etkisi gösterdiğini bildirmişlerdir. Elde edilen grafen hibridinin,

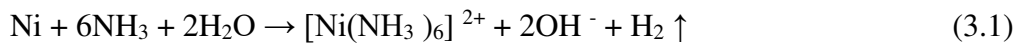
Raman spektrumu ve elektromanyetik koruma özelliklerinin eğrileri Şekil 3.7’de gösterilmiştir.



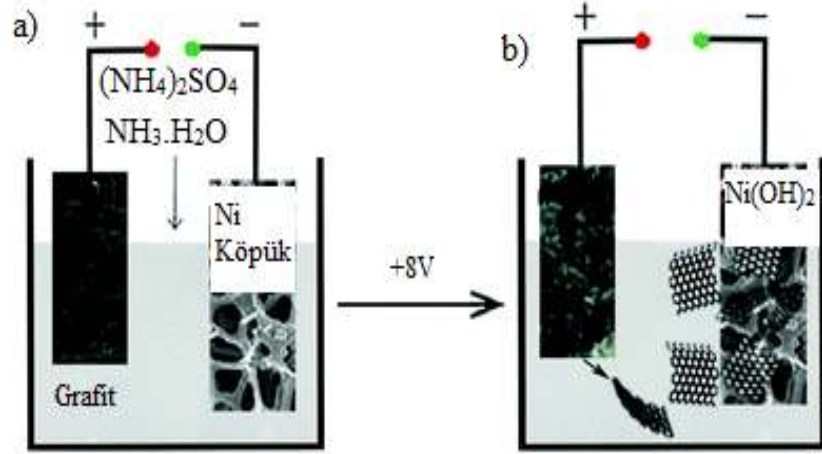
Şekil 3.7 : a) Raman spektroskopisi, b) Elektromanyetik koruma özellikleri eğrisi [65].

Araştırmacılar elektrokimyasal eksfoliasyon yöntemiyle elde edilen grafen hibrit malzemelerin geleneksel sentez yöntemlerine göre daha az miktarda oksijen içerdiğini, daha az kusurlu olduğunu ve iletkenliğinin daha fazla olduğunu belirtmişler; bu özelliklerinden yola çıkarak da grafen hibrit malzemelerin enerji depolama ve dönüştürme alanlarında kullanılabileceğini bildirmişlerdir.

Ma vd. [66] 3D Ni(OH)₂ yüzeyler üzerine pul pul dökülmüş grafeni kaplayarak Ni(OH)₂/grafen kompozitleri üretmişlerdir. Öncelikle iki elektrotlu bir sistem oluşturarak anot olarak grafit, katot olarak da Ni köpük kullanmışlardır. Çözelti olarak da NH₃.H₂O ve (NH₄)₂SO₄ kullandıkları sistemde grafit üzerine 8 V’luk bir anodik potansiyel uygulayarak elektrokimyasal eksfoliasyonu başlatmışlardır. Çözelti içerisinde meydana gelen reaksiyon sonucunda Ni köpük Ni(OH)₂’ye dönüşmüştür. Meydana gelen reaksiyon denklemi aşağıdaki gibidir.

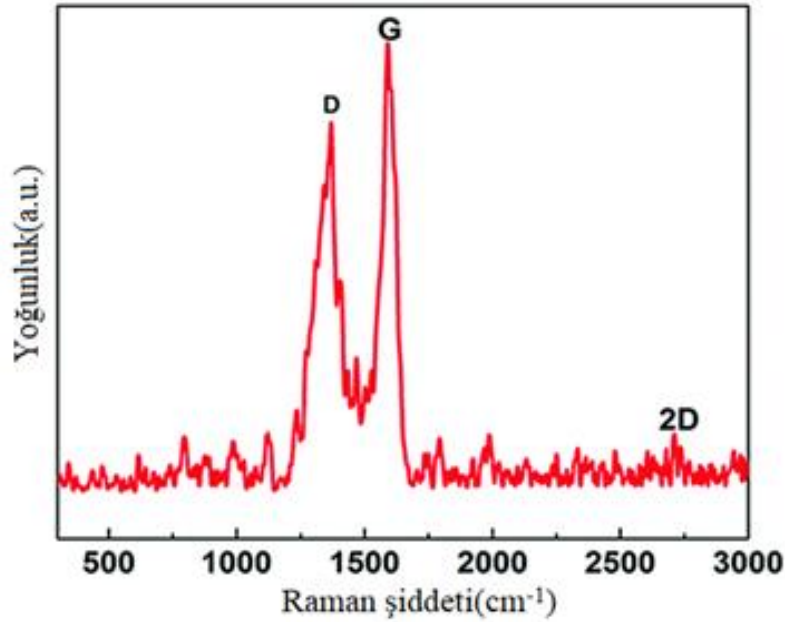


Ni(OH)₂/grafen kompozitinin oluşum şeması Şekil 3.8’de gösterilmiştir.



Şekil 3.8 : a) Grafitin elektrokimyasal eksfoliasyonunun kurulumu, b) Elektrokimyasal eksfoliasyon sonucunda grafinin 3D Ni(OH)₂ üzerine kaplanması [66].

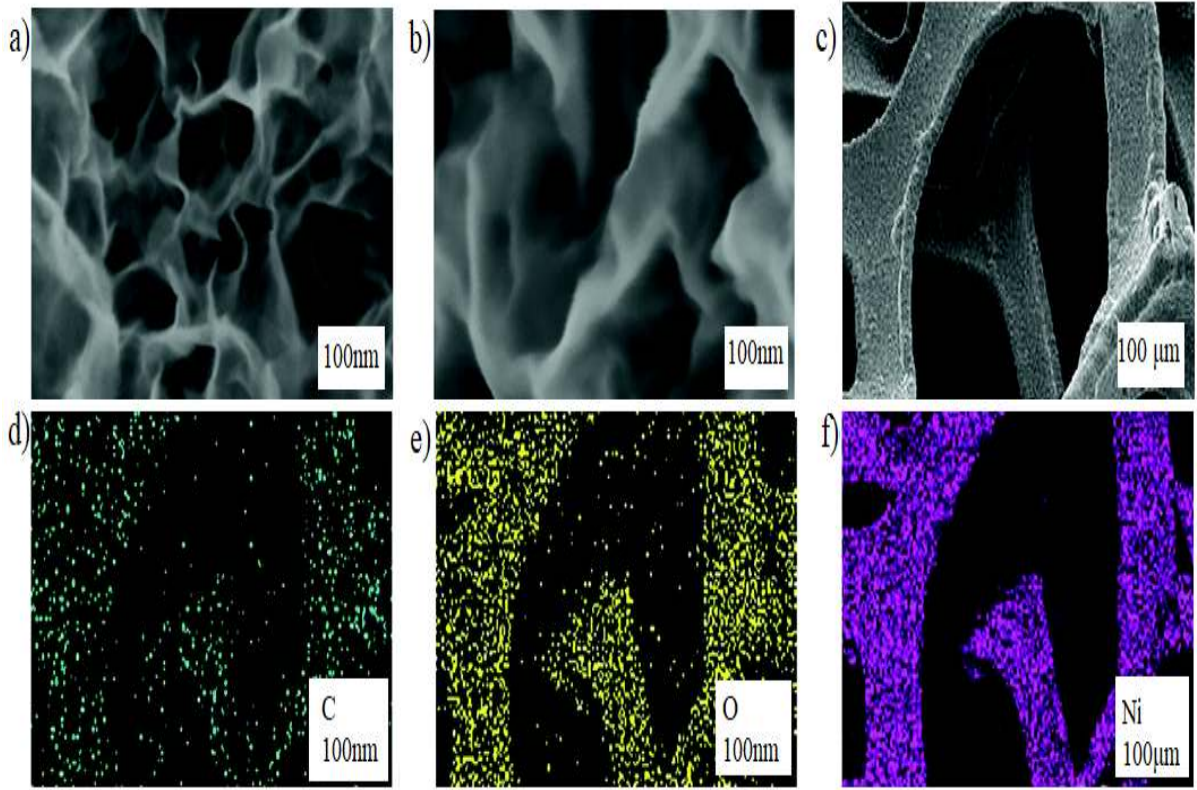
Elektrostatik etkileşim sayesinde 3D Ni(OH)₂'nin grafeni absorbladığını görmüşlerdir. Elde ettikleri Ni(OH)₂/grafen kompozitinin karakterizasyonunu Raman spektroskopisi ile incelemişlerdir. Şekil 3.9'da malzemenin Raman spektroskopisi eğrisi verilmiştir.



Şekil 3.9 : Ni(OH)₂/grafen kompozitinin Raman spektroskopisi [66].

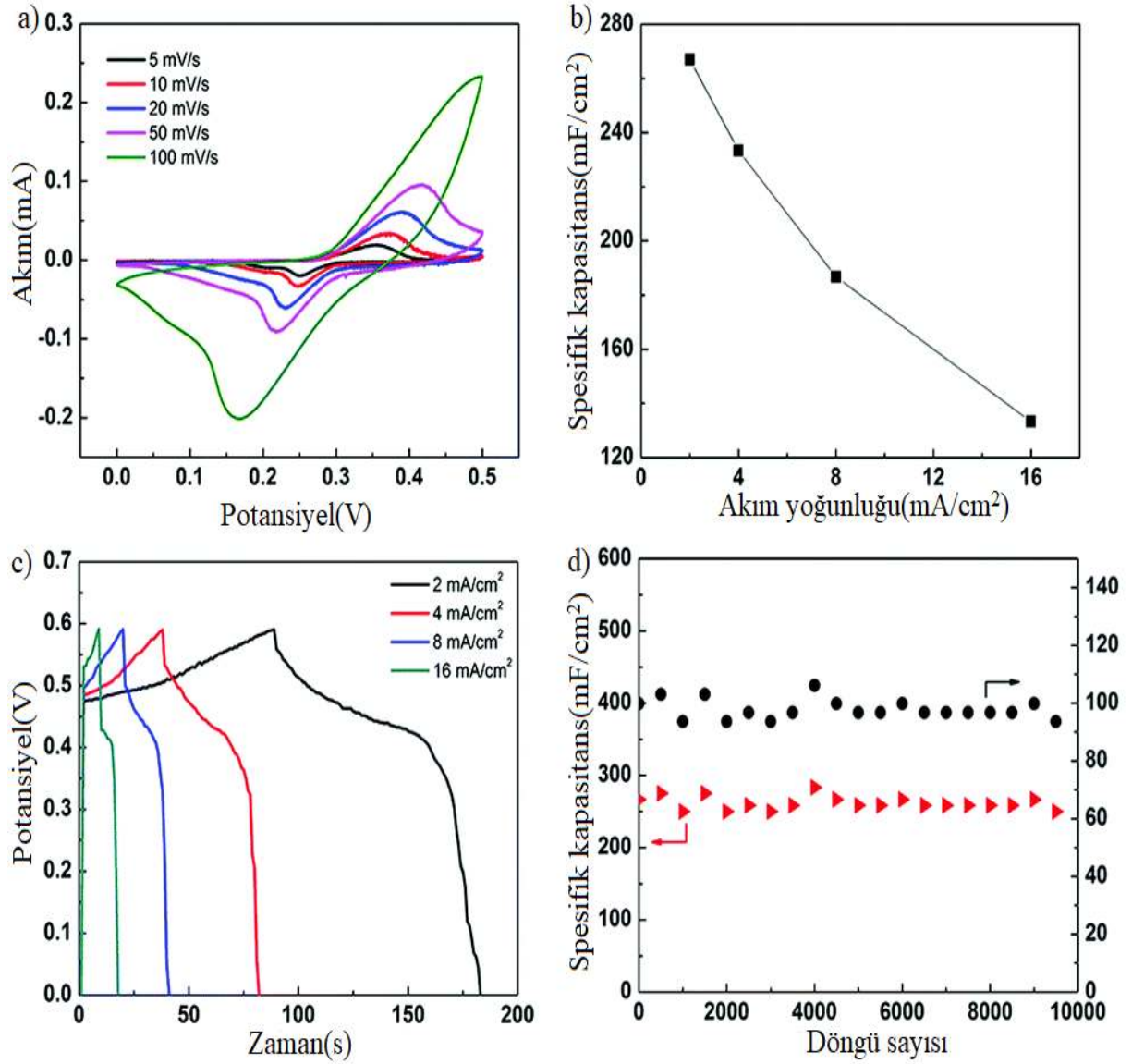
Ayrıca malzemenin yüzey morfolojisini SEM ile incelediklerinde 20-30 nm kalınlığında tabakalardan oluşan gözenekli bir yapı oluştuğunu gözlemlemişlerdir. Ni köpük üzerine yapılan kaplamanın homojen bir şekilde olduğunu ve gözeneklerde herhangi bir çökme veya tıkanma gözlenmediğini bildirmişlerdir. Yaptıkları EDS haritalamasında

Ni(OH)₂/grafen kompozitinin üzerindeki C elementinin oranının %8 olduğunu görmüşlerdir. Şekil 3.10'da malzemenin SEM görüntüleri ve EDS haritalaması verilmiştir.



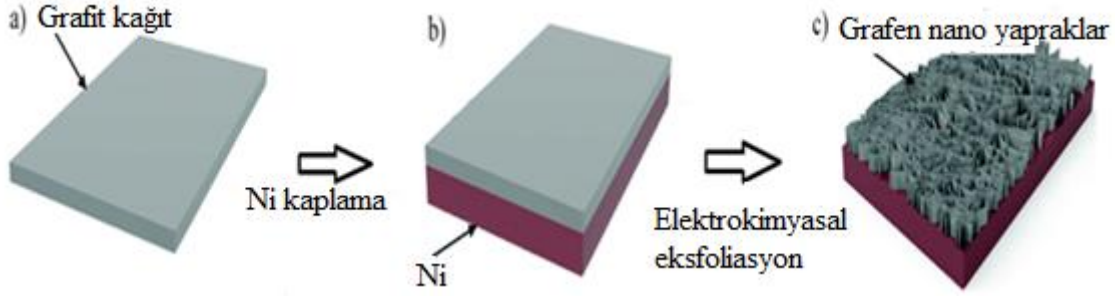
Şekil 3.10 : a-c) Ni(OH)₂/grafen kompozitinin farklı büyütmelerdeki SEM görüntüleri, d-f) C, O ve Ni'e karşılık gelen EDS haritalaması [66].

Elde ettikleri Ni(OH)₂/grafen kompozitinin elektrokimyasal performans ölçümlerini üç elektrotlu bir sistemde gerçekleştirmişler ve tampon çözelti olarak da 1 M KOH çözeltisi kullanmışlardır. Çevrimli voltametri ölçümlerinden malzemenin CV eğrisinin dikdörtgensel olduğunu ve eğrilerde faradik reaksiyonlardan kaynaklanan iki tepe noktası olduğunu gözlemlemişlerdir. Malzemenin 2, 4, 8 ve 16 mA/cm² akım yoğunluklarında 267, 233, 187 ve 133 mF/cm²'lik spesifik kapasitanslara sahip olduğunu bildirmişlerdir. Bu da spesifik kapasitansın artan akım yoğunluğu ile azaldığını göstermektedir. 10000 CD döngüsünden sonra bile kapasitansının %94,1'ini tuttuğu Şekil 3.11'de görülmektedir. Daha önce 3D Ni(OH)₂/grafen içermeyen malzemelerin 10000 CD sonrasında kapasitanslarının yaklaşık %60'larını kaybettiği sonucuna bakarak grafenin çok iyi bir elektrot malzemesi olduğu görülmüştür.



Şekil 3.11 : a) Farklı tarama hızları için CV eğrisi, b) Farklı akım yoğunlukları için spesifik kapasitans eğrisi, c) Farklı akım yoğunlukları için CD eğrisi, d) 2 mA/cm² için döngü performans eğrisi [66].

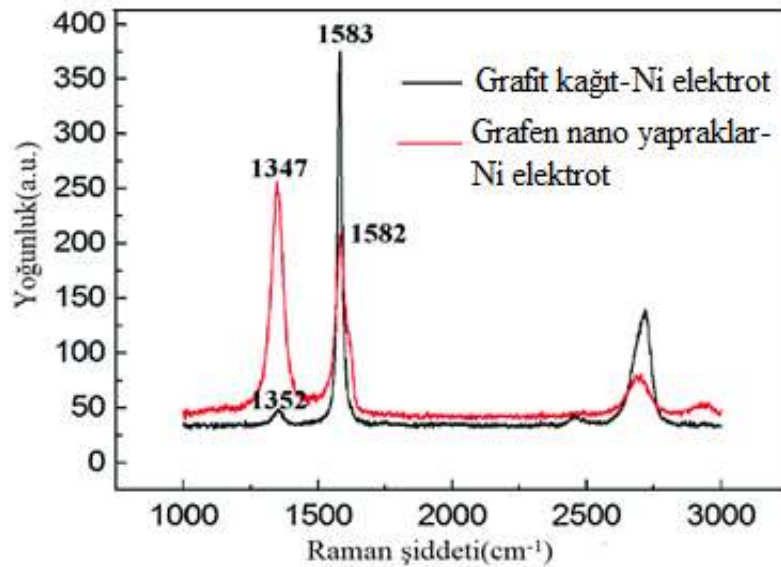
Huang vd. [67] bağlayıcı içermeyen 3D grafen nano yaprakları-Ni elektrodunu üretmek için elektrokimyasal eksfoliasyon yöntemini kullanmışlardır. Öncelikle grafit kağıt-Ni elektrodunu oluşturmak için elektrokimyasal kaplama yöntemi ile grafit kağıt üzerini Ni ile kaplamışlardır. Ni ile kaplanmış grafit kağıdı anot olarak, Pt elektrodu da katot olarak kullanarak H₂SO₄ çözeltisi içerisinde 20 s için 2 V, 10 s için de 10 V potansiyel uygulayarak elektrokimyasal eksfoliasyonu gerçekleştirmişlerdir. Son durumda da elektrodun üzerindeki fazla karbonun ayrıldığını ve Ni kaplı grafit kağıdın grafen nano yapraklara dönüşerek pul pul döküldüğünü görmüşlerdir. 3D grafen nano yaprakları- Ni elektrodunun oluşum şeması Şekil 3.12’de verilmiştir.



Şekil 3.12 : 3D grafen nano yaprakları-Ni elektrot oluşumunun şematik gösterimi [67].

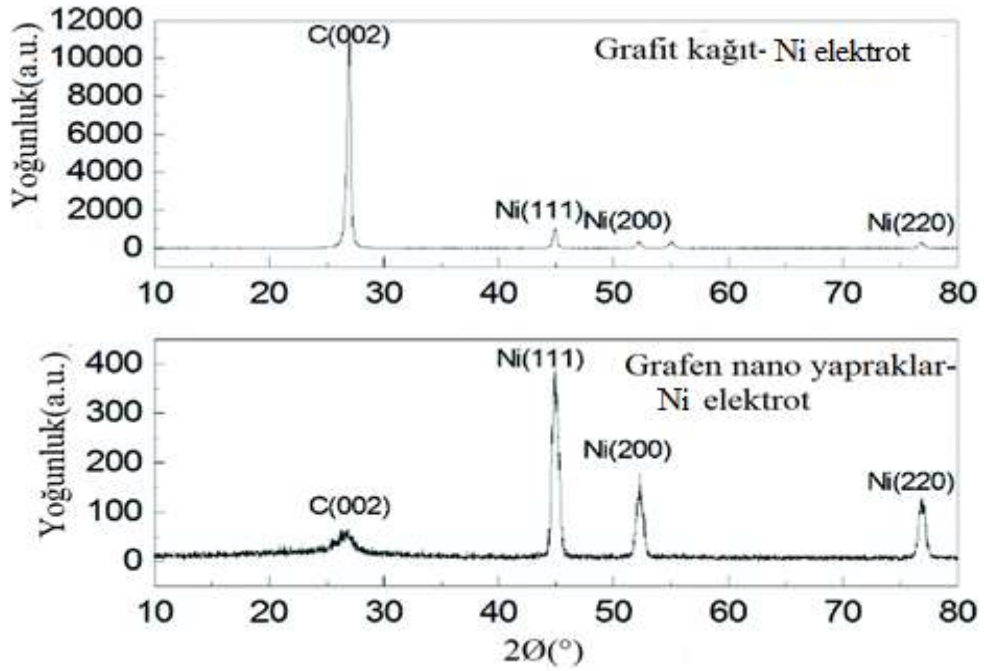
Elektrokimyasal eksfoliasyon sonucu oluşan grafen nano yaprakların Ni üzerine dik bir şekilde sıralandığını ve elektron transferini engellemeyecek şekilde bir ağ yapısı oluşturduğunu belirtmişlerdir. Ayrıca Ni üzerine gömülmüş karbonun yapısının oluşturulan malzemenin direncini azalttığını ve tekrar üst üste yığılmalarını önlediğini bildirmişlerdir.

Elektrokimyasal eksfoliasyondan sonra elde edilen malzemenin Raman spektrumlarını incelediklerinde grafit kağıdın I_D/I_G oranının 0,13, grafen nano yaprakların I_D/I_G oranının 1,23 olduğunu gözlemlemişlerdir. Bu sonuç elektrokimyasal eksfoliasyon sonrası düzensizliğin arttığını göstermektedir. Ayrıca 2D piklerine baktıklarında grafen nano yaprakların çok katmanlı yapıya sahip olduğunu görmüşlerdir. Şekil 3.13'te grafit kağıt-Ni elektrot ve grafen nano yapraklar-Ni elektrodunun Raman spektrumları verilmiştir.



Şekil 3.13 : Grafit kağıt-Ni elektrot ve grafen nano yapraklar-Ni elektrodunun Raman spektrumları [67].

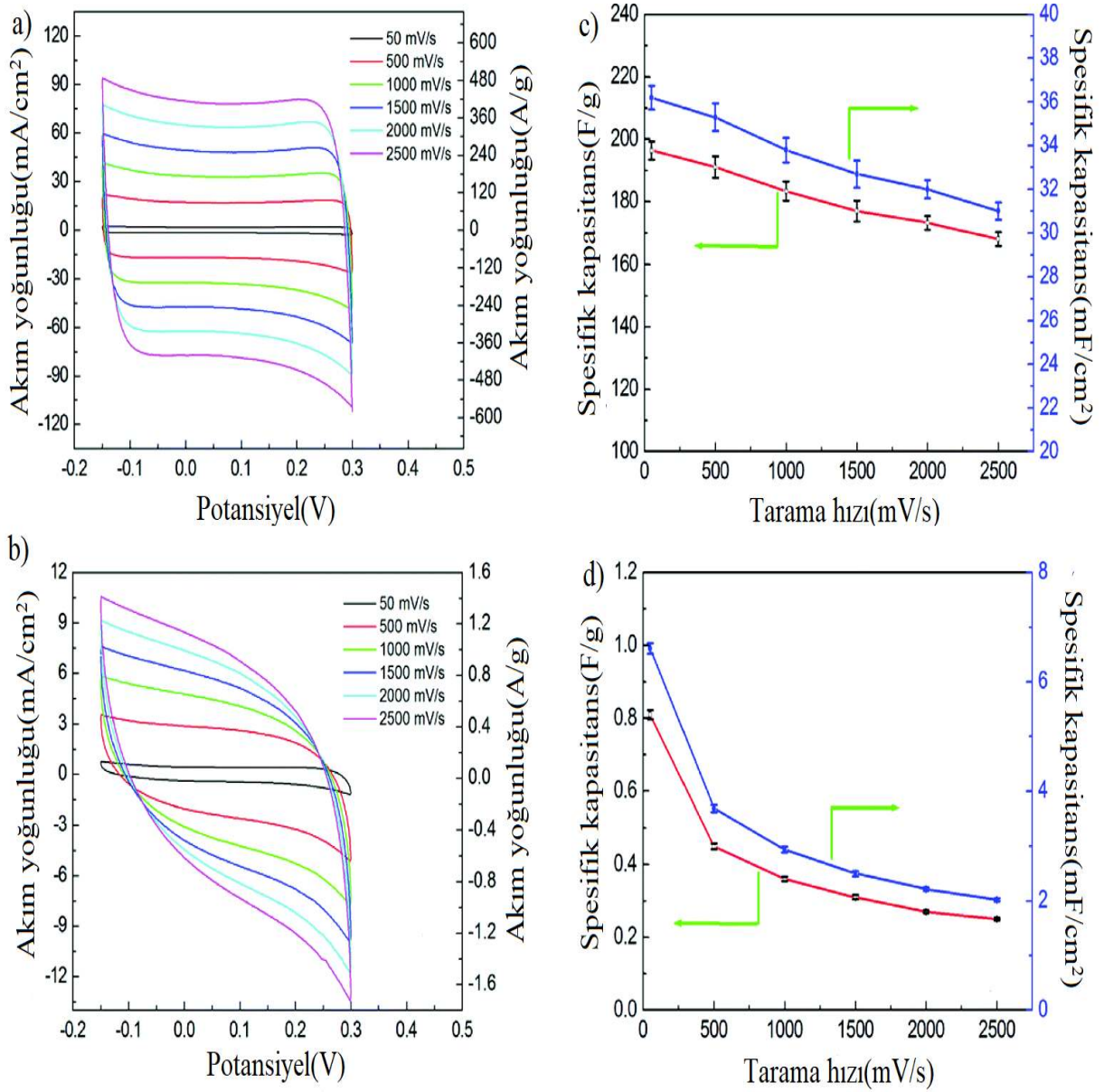
Ayrıca grafen nano yapraklar-Ni elektrodu ile grafit kağıt-Ni elektrodunun kristal yapıları XRD ile analiz edilmiştir. Grafit kağıt-Ni elektrodunun 26,6 °’de belirgin piki gözlenirken, grafen nano yapraklar-Ni elektrodunda ise bu pikin zayıflayarak genişlediğini gözlemlemişlerdir. Şekil 3.14’te grafit kağıt-Ni elektrot ve grafen nano yapraklar-Ni elektrodunun XRD grafikleri verilmiştir.



Şekil 3.14 : Grafit kağıt-Ni elektrot ve grafen nano yapraklar-Ni elektrodunun XRD grafikleri [67].

Grafen nano yapraklar-Ni elektrodu ve grafit kağıt-Ni elektrotlarının elektrokimyasal ölçümlerini karşılaştırmalı olarak gerçekleştirmişlerdir. Grafen nano yapraklar-Ni elektrodunun CV grafiğinin şeklinin dikdörtgene yakın olduğunu yani verimli bir EDLC’nin özelliğini gösterdiğini bildirmişlerdir. Grafit kağıt-Ni elektrodunun CV eğrisine bakıldığında ise standart dikdörtgen şeklinden oldukça farklı olduğunu görmüşlerdir. Bu durumu da elektrot oluşturulurken sıkıştırılan grafit kağıdın gözeneklerinin küçülmesine bağlamışlardır. Elektrokimyasal eksfoliasyon sonrasında grafen nano yaprakların daha fazla yüzeye sahip olduğunu; ayrıca Ni’in grafen nano yapraklar ile kaplanmasıyla elektrodun iletkenliğinin arttığını görmüşlerdir. Grafen nano yapraklar-Ni elektrodunun akım yoğunluğunun grafit kağıt-Ni elektrodundan yaklaşık 400 kat fazla olduğunu bildirmişlerdir. Grafen nano yapraklar-Ni elektrodunun 50 mV/s tarama hızındaki spesifik kapasitansı 196,4 F/g iken, grafit kağıt-Ni elektrodunun spesifik kapasitansı 0,81 F/g’dır. 2500 mV/s tarama hızında bile grafen nano yapraklar-Ni elektrodu spesifik kapasitansının %85,6’sını

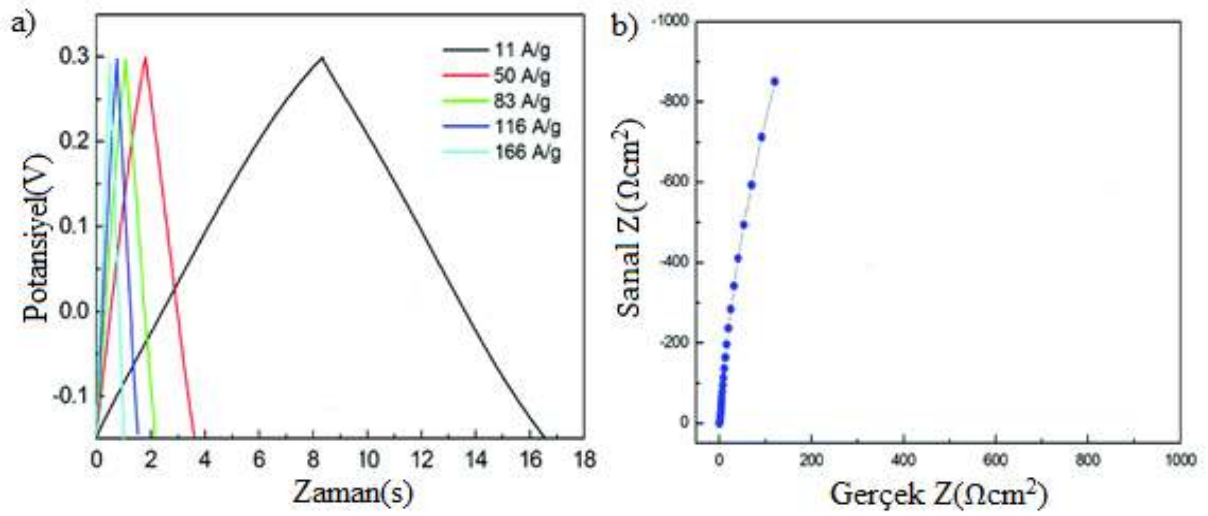
korumuştur. Şekil 3.15'te malzemelerin karşılaştırmalı CV eğrileri ve spesifik kapasitans eğrileri verilmiştir.



Şekil 3.15 : a,b) 6 M KOH çözeltisi içerisinde grafen nano yapraklar-Ni elektrot ve grafit kağıt-Ni elektrodunun CV eğrileri, c,d) Grafen nano yapraklar-Ni elektrot ve grafit kağıt-Ni elektrot için farklı tarama hızlarında spesifik kapasitans eğrileri [67].

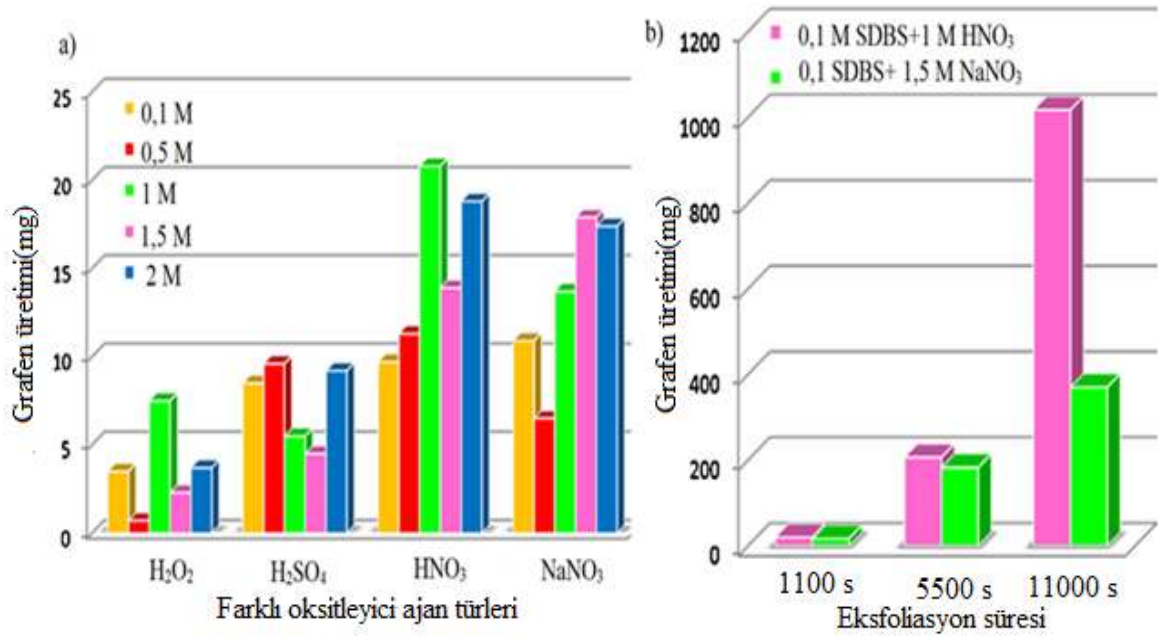
Grafen nano yapraklar-Ni elektrodunun CD performansına bakıldığında ise 11 A/g akım yoğunluğunda 100000 CD sonrasında bile kapasitansının %91,5'ini tuttuğunu gözlemlemişlerdir. Ayrıca malzemenin güç yoğunluğu 2,49 kW/kg'dan 37,4 kW/kg'a çıktığında bile enerji yoğunluğunun %6,5 kadar azaldığını gözlemişlerdir. Grafen nano yapraklar-Ni elektrodunun Nyquist eğrisine bakıldığında açılma açısının 90 °'ye yakın

olduğunu bunun da ideal bir süperkapasitörün gösterdiği açı değerine yakın olduğunu Şekil 3.16'dan gözlemişlerdir.



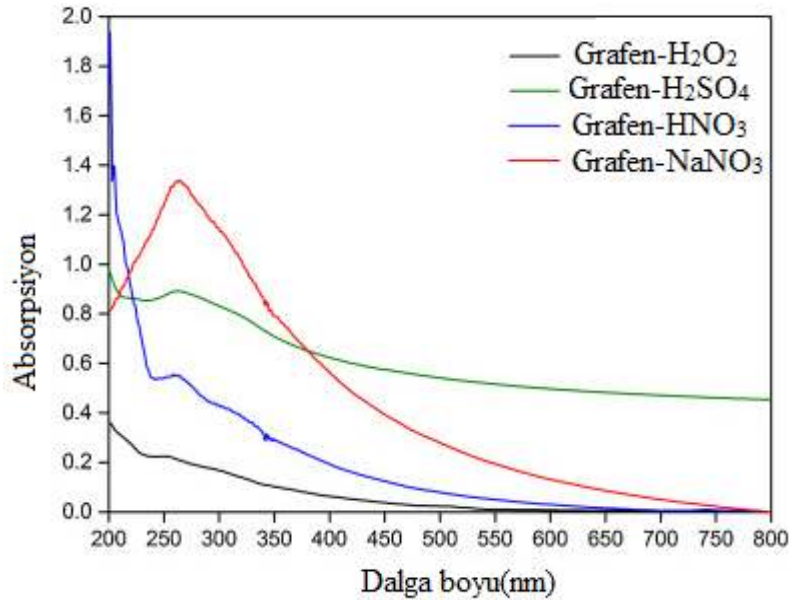
Şekil 3.16 : a) Grafen nano yapraklar-Ni elektrodunun farklı akım yoğunlukları için CD eğrisi, b) Grafen nano yapraklar-Ni elektrodunun Nyquist grafiği [67].

Hamra vd. [68] grafeni üç elektrotlu bir sistemde elektrokimyasal eksfoliasyon yöntemiyle sentezlemişlerdir. Çalışma elektrodu olarak grafit çubuk, karşı elektrot olarak Pt tel ve referans elektrot olarak da kalomel elektrot kullanmışlardır. Eksfoliasyon işlemini 0,1 M'lık sodyum dodesilbenzensülfonat (SDBS) içerisinde 10 V'luk anodik potansiyel altında gerçekleştirmişlerdir. Elde ettikleri koyu solisyonu naylon membrandan süzerek fırında kurutmuşlar ve deneyi farklı çözeltiler için çeşitli oksitleyiciler kullanarak (HNO_3 , NaNO_3 , H_2SO_4 ve H_2O_2) tekrarlamışlardır. Yüzey aktif madde olarak SDBS'yi yüzey gerilimini düşürmek ve grafitin pul pul dökülmesini kolaylaştırmak ve dökülen tabakaların tekrar toplanmasını önlemek için kullanmışlardır. Naylon membrandan süzülen ve kurutulan grafen filmleri; su içerisinde çözdürülen PVA'ya KOH ekleyerek ve elektrolit kaybını önlemek için de gliserin katarak elde ettikleri polimer jel elektrot ve Ni köpük ile paketleyerek süperkapasitör elektrodunu oluşturmuşlardır. Elektrokimyasal ölçümler sonucunda grafen veriminin iki elektrotlu sisteme göre daha fazla olduğunu ve elektrolitin potansiyelinin kontrol edilebildiğini bildirmişlerdir. Şekil 3.17'de farklı oksitleyici ajanlar ve farklı eksfoliasyon süreleri kullanılarak elde edilen grafen kütleleri grafiği verilmiştir.



Şekil 3.17 : a) Farklı oksitleyici ajanlar kullanılarak üretilen grafen miktarları, b) Eksfoliasyon sürelerine göre üretilen grafen miktarları [68].

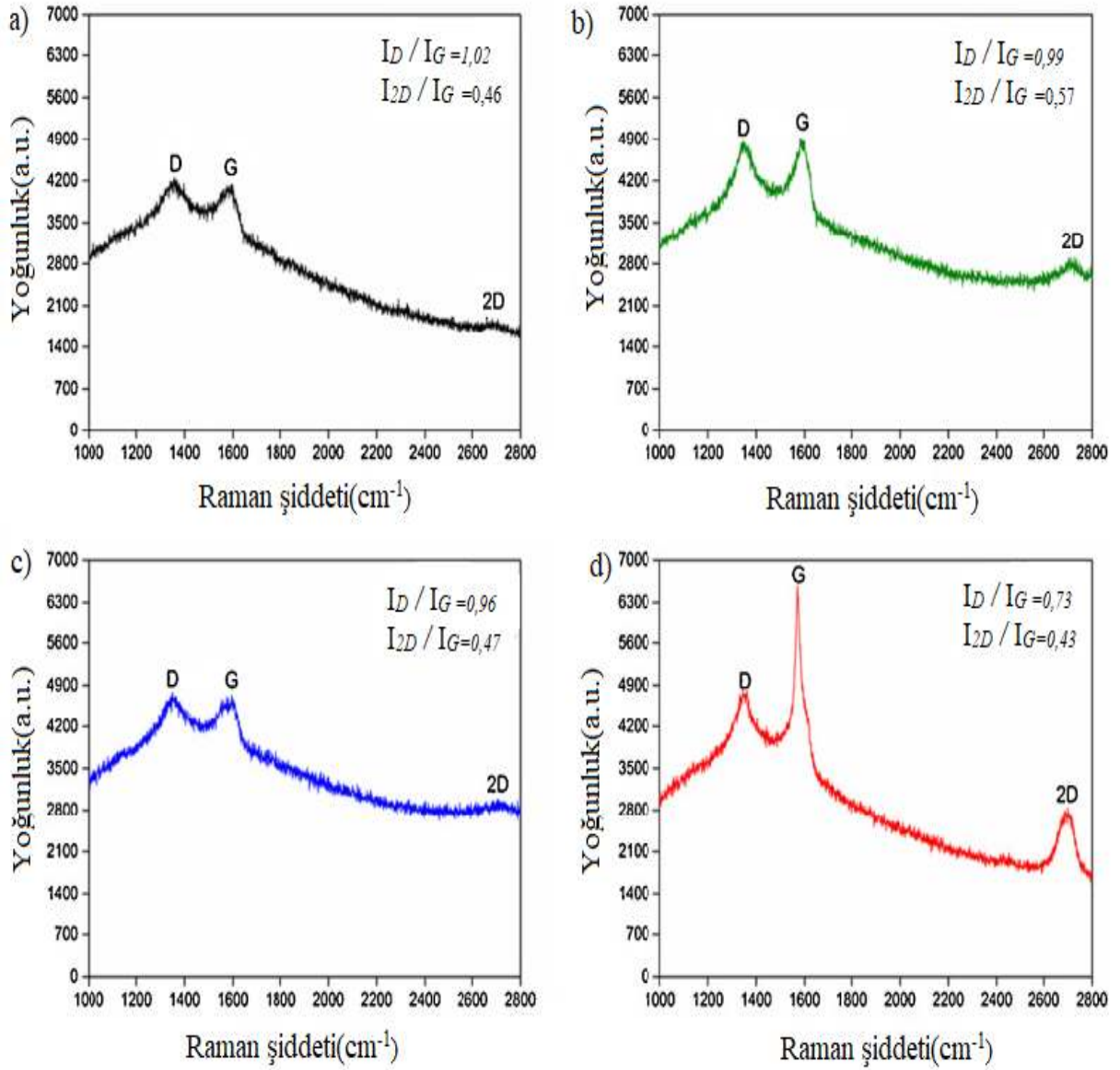
Grafiklerden en iyi eksfoliasyonun 1 M'lık HNO_3 çözeltisi kullanıldığında gerçekleştiğini ve eksfoliasyon süresindeki uzamayla da grafen miktarında artış olduğunu belirtmişlerdir. Farklı elektrolitlerle elektrokimyasal eksfoliasyon sonucu elde edilen grafenlerin UV spektrumları Şekil 3.18'de verilmiştir.



Şekil 3.18 : Farklı elektrolitler ile üretilen grafenlerin UV spektrumları [68].

UV spektrumlarından 270 nm'deki geniş absorpsiyon bandının grafen yapının bant aralığına denk geldiğini belirtmişlerdir. Elde ettikleri malzemelerin Raman spektrumlarına baktıklarında ise $NaNO_3$ ile elde edilen grafenin I_D/I_G oranının diğer elektrolitlerle elde

edilen grafenlere göre (Şekil 3.19) daha düşük olduğunu saptamışlardır. Bu oranın küçük olması grafen yapıdaki kusurların az olduğunu gösterdiğinden NaNO_3 ile elde edilen grafenlerin daha az kusurlu olduğunu belirtmişlerdir. Diğer elektrolitlerle elde edilen malzemelerdeki I_D/I_G oranının yaklaşık 1 olması GO yapının oluştuğunu göstermektedir. I_{2D}/I_G oranlarına bakıldığında ise bu oranın düşük olduğu ve çok katmanlı yapıda grafenler üretildiği belirtilmiştir.



Şekil 3.19 : a) H_2O_2 , b) H_2SO_4 , c) HNO_3 , d) NaNO_3 ile elde edilmiş grafen yapıların Raman spektrumları [68].

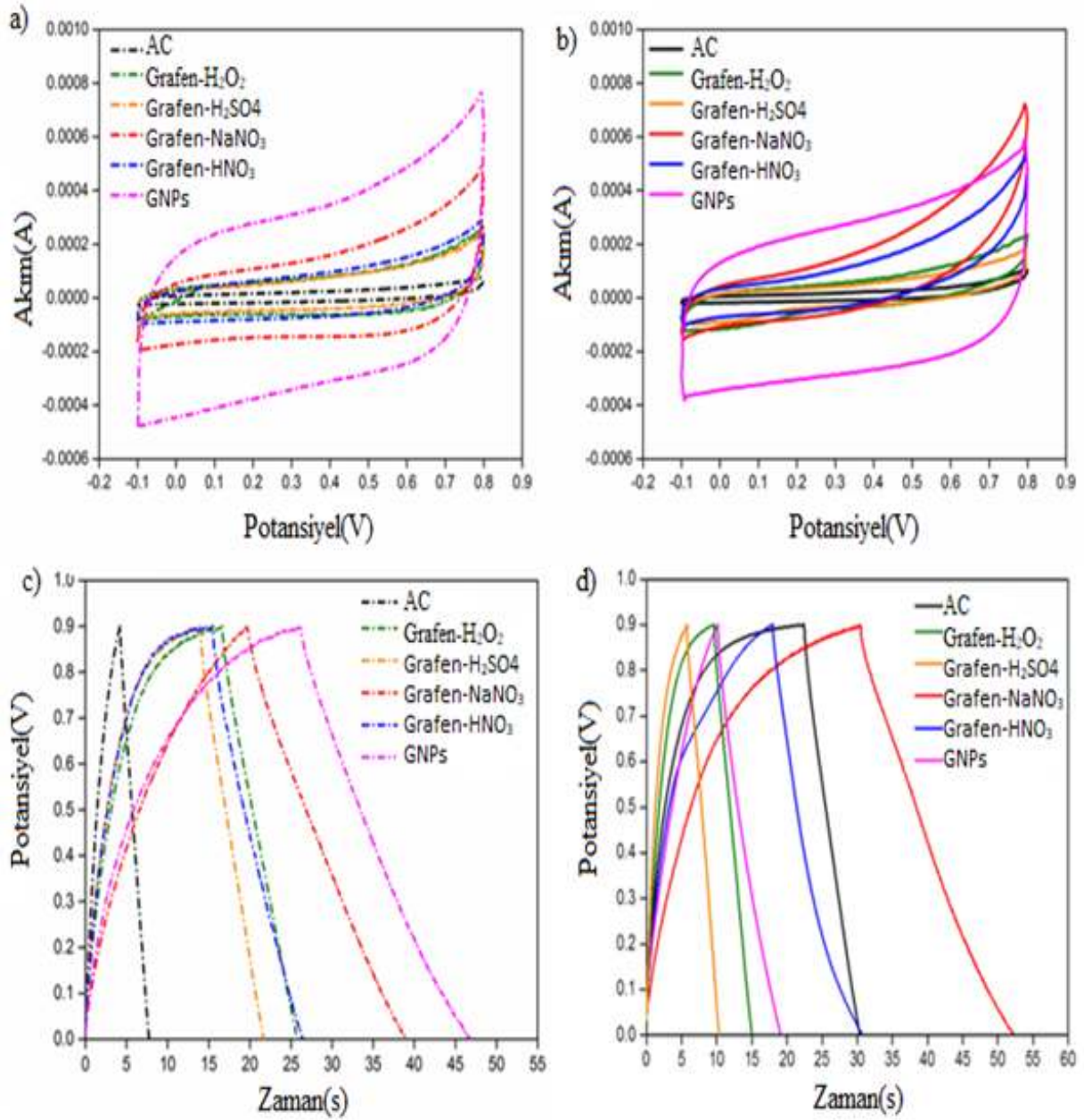
Eksfoliasyon için farklı elektrolitler kullanılarak elde edilen grafen yapıların ayrı ayrı süperkapasitör elektrotları NaNO_3 ve HNO_3 ile üretilen grafen yapılardan tasarlanmışlardır.

Ayırıcı olarak polimer jel veya naylon membranın kullanılması ile elektrot haline getirilen malzemelerin elektrokimyasal performansları araştırılmıştır ve Tablo 3.1’de verilmiştir.

Tablo 3.1 : 2 M KOH çözeltisi içerisinde grafen içerikli farklı malzemeler için elektrokimyasal performans testleri [68].

Malzemeler	Naylon membran			Polimer jel		
	CV Spesifik kapasitans (F/g)	CD Spesifik kapasitans (F/g)	Döngü ömrü (%)	CV Spesifik kapasitans (F/g)	CD Spesifik kapasitans (F/g)	Döngü ömrü (%)
Aktif Karbon (AC)	4,78	4,80	83,77	3,78	3,22	85,19
Grafen-H₂O₂	18,47	12,38	74,55	14,18	7,35	81,10
Grafen-H₂SO₄	15,25	10,52	75,66	11,52	6,28	120,55
Grafen-NaNO₃	39,37	26,10	71,98	26,94	24,54	119,80
Grafen-HNO₃	20,40	14,97	93,74	19,00	17,39	134,85
Grafen nano yapraklar (GNP)	86,71	27,89	59,57	71,51	21,69	79,26

100 mV/s tarama hızında ve 2 M’lık KOH çözeltisi içerisinde elde edilen CV eğrilerinden hem naylon membran kullanılan hem de polimer jel kullanılan malzemelerin süperkapasitör özellik gösterdiği saptanmıştır. CV eğrilerinde redoks tepkimeleri görülmezken eğrinin dikdörtgensel olduğunu gözlemişlerdir. Tablodan naylon membran kullanıldığında hesaplanan spesifik kapasitansların polimer jele göre daha fazla olduğu görülmektedir. Polimer jel kullanılan grafen-NaNO₃, grafen-HNO₃ ve grafen-Na₂SO₄ malzemelerinin %100’ün üzerinde şarj tutma kapasitesine sahip olduğunu ve bunu da 1000 CD sonrasında bile %79.26’ya kadar koruduklarını görmüşlerdir. Grafen nano yapraklardan oluşan elektrodun ise 1000 CD sonrasında diğer malzemelere göre daha az kapasitans tuttuğunu görmüşler, bunun nedenini de yığılmalardan dolayı malzeme kaybına bağlamışlardır. Kullanılan SDBS CD esnasında grafeni sarmış böylece malzeme kaybını engellemiş ve grafenin filtre kağıdından ayrılmasını önlemiştir. Şekil 3.20’de farklı malzemeler için elektrokimyasal performans eğrileri verilmiştir.



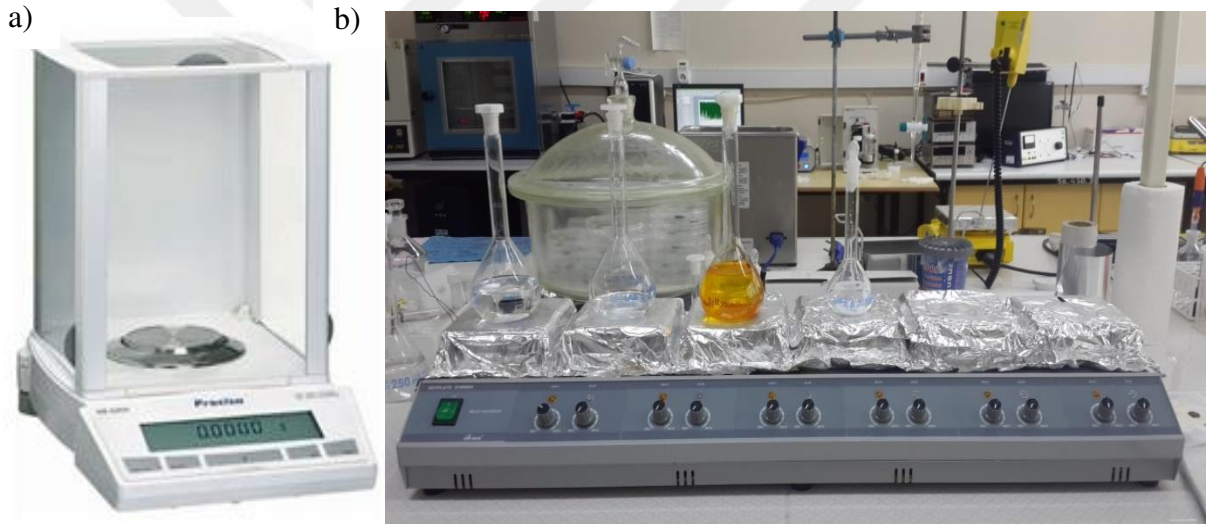
Şekil 3.20 : a) 100 mV/s tarama hızında naylon membran kullanıldığında CV eğrisi, b) 100 mV/s tarama hızında polimer jel kullanıldığında CV eğrisi, c) 5 A/g akım yoğunluğunda naylon membran kullanıldığında CD eğrisi, d) 5 A/g akım yoğunluğunda polimer jel kullanıldığında CD eğrisi [68].

4. DENEYSEL YÖNTEMLER

Bu yüksek lisans tezinde grafen (GF) yapıları içeren süperkapasitör elektrot tasarımı ve bunların elektrokimyasal özelliklerinin incelenmesi hedeflenmiştir. Elektrot tasarımında aktif malzeme olarak kullanılacak GF için elektrokimyasal eksfoliasyon yöntemi üretim yöntemi olarak seçilmiştir. Malzeme üretiminde ve üretilen malzemelerin karakterizasyonunda kullanılan yöntemler aşağıda verilmiştir.

4.1 Çözelti Hazırlanması

Elektrokimyasal eksfoliasyon yöntemiyle GF yapılar üretmek için, Na_2SO_4 ve $\text{NaC}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_4$ Presica XB 220A marka (dört hassas) terazi kullanılarak tartıldı ve 100 ml'lik sulu çözeltileri hazırlandı. Hazırlanan bu çözelti Multi Position Hot Plate Stirrer marka ısıtıcılı manyetik karıştırıcıda 24 saat boyunca karıştırıldı (Şekil 4.1).



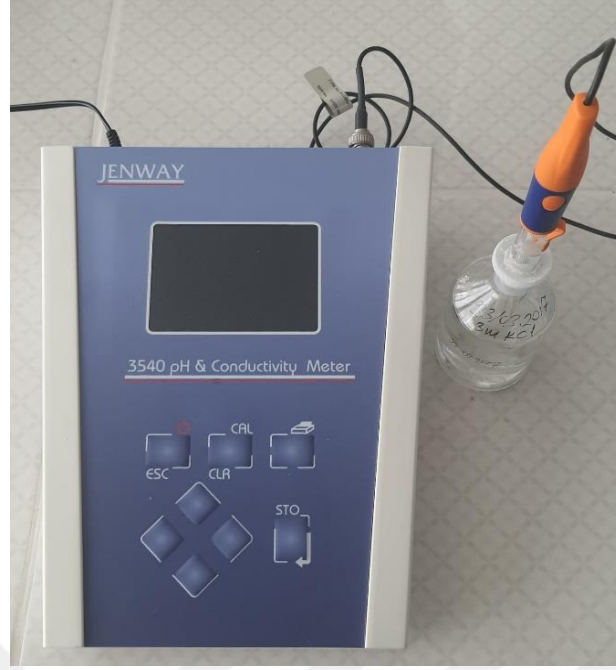
Şekil 4.1 : a) Presica XB 220A marka hassas tartı, b) Multi Position Hot Plate Stirrer marka ısıtıcılı karıştırıcı.

Elektrokimyasal eksfoliasyonda kullanılan banyo içeriği Tablo 4.1’de verilmiştir.

Tablo 4.1 : Elektrokimyasal banyo içeriği

Kimyasallar		pH
0,2 M Na_2SO_4	0,3 mM $\text{NaC}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_4$	2

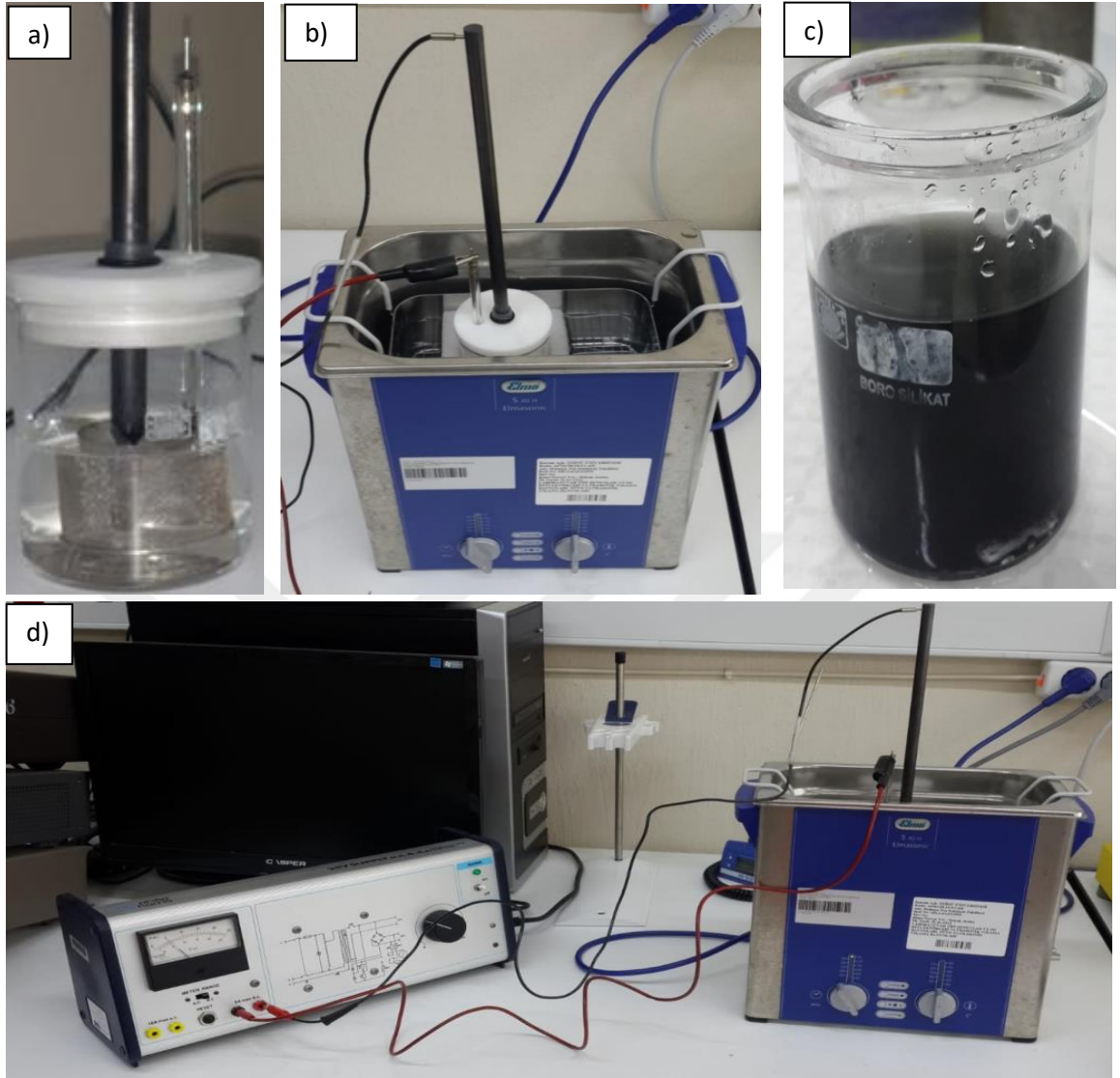
Hazırlanan çözeltinin pH’ı Şekil 4.2’de verilen Jenway 3540 pH metre ile ölçüldü. pH ayarı 0,1 M HCl ve 0,1 M KOH ile yapıldı.



Şekil 4.2 : Jenway 3540 pH metre.

4.2 Elektrokimyasal Eksfoliasyon

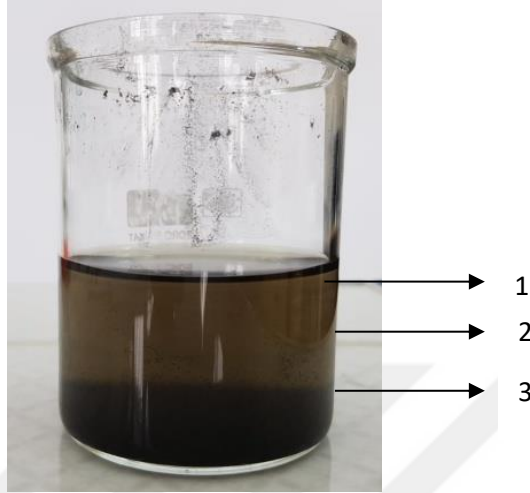
İç çapı 6 cm olan 100 ml'lik pyreks cam hücrede, anot olarak %99,9 saflıkta, 30 cm boyunda ve 1 cm çapında grafit çubuk elektrot; katot olarak da 3,4 cm çapında ve 3,2 cm yüksekliğinde Pt kafes elektrot kullanıldı. Ayrıca kafes elektrodun yüzeyindeki delik oranı %52'dir. Hücre kapağı olarak da hücre iç çapıyla uyumlu teflon malzemeden yapılmış kapak kullanıldı. Eksfoliasyon için Philip Harris (25V) marka güç kaynağı tarafından ardışıklı olarak, 5 V ve 6 V potansiyelleri 30'ar dk boyunca uygulandı. Grafit elektrot yüzeyinden sökülmeyi hızlandırmak ve eksfoliasyon süresini kısaltmak için hücre Elmasonic S 40 H marka (25 kHz) ultrasonik banyo içerisine yerleştirildi. Eksfoliasyon için kullanılan deney düzeneği Şekil 4.3' te gösterilmiştir.



Şekil 4.3 : a) Eksfoliasyon hücresi, b) Eksfoliasyon düzeneğinin üstten görünüşü, c) Eksfoliasyon sonrası GF çözeltisi, d) Elmasonic S 40 H marka ultrasonik banyo ve Philip Harris (25V) marka güç kaynağını içine alan sistem şeması.

Eksfoliasyon işlemi sonrasında GF süspansiyon çözelti 24 saat bekletilerek tabakalara ayrışması sağlandı. Şekil 4.4'te verilen tabakalanmış çözeltide, 1 numaralı tabakanın GF tabaka, 2 numaralı tabakanın asılı GF partikülleri, 3 numaralı tabakanın da grafit parçaları olduğu düşünülmektedir. Liu vd. [25] yaptıkları çalışmada pul pul dökülmüş GF'lerin çözeltinin üst kısımlarına taşınırken daha ağır olan ve ayrılmaya uğramamış grafit parçacıklarının ise çözelti dibinde kaldığını göstererek benzer bir açıklamada bulunmuşlardır. Bu sebeple GF yapıları diğer malzemelerden ayırmak mümkündür. Parvez vd. [28] elektrokimyasal eksfoliasyondan sonra çözelti üzerinde kalan tabakanın pul pul dökülmüş GF tabakalar; çözeltinin daha alt kısımlarında ise dağılmış GF tabakaları olduğunu

göstermişler ve oluşan GF tabakaların 1-4 katman arasında değiştiğini belirtmişlerdir. Ayrıca Parvez vd. [69] yaptıkları başka bir çalışmada elektrokimyasal eksfoliasyonda grafit elektrodun %75'inden fazlasının GF partiküllerine dönüştüğünü ve bu partiküllerin %85'inin 1-3 tabakadan oluştuğunu göstermişlerdir.



Şekil 4.4 : 1) GF tabaka, 2) Asılı GF partiküller, 3) Ağır olan grafit parçaları.

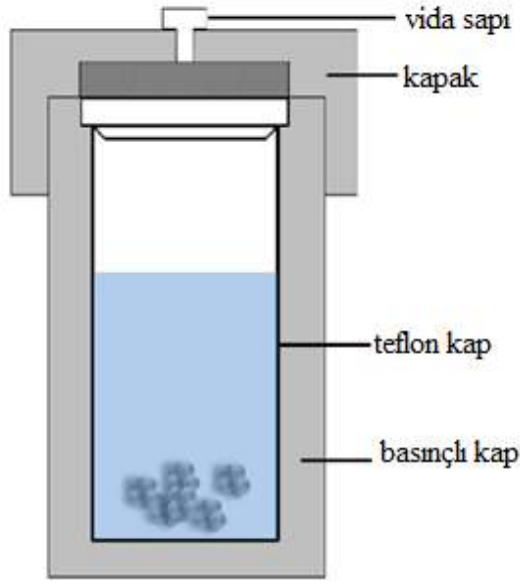
4.3 Süperkapasitör Elektrot Hazırlığı

Süperkapasitör elektrot hazırlığında aşağıda verilen iki farklı yöntem kullanılmıştır.

4.3.1 Hidrotermal yöntemle süperkapasitör elektrot üretimi

4.3.1.1 Hidrotermal yöntem

Nanopartiküllerin sentezinde hidrotermal yöntem çok fazla tercih edilmektedir. Hidrotermal reaksiyon sentezi maddeleri kristalize etmek için yüksek buhar basıncı ve yüksek sıcaklıkta sulu çözelti kullanılan yöntemlerden biridir [70]. İlk kez Karl Emil von Schafhautl bir düdüklü tencerede kuvars kristalleri üretmiştir. Daha sonra Robert Bunsen cam tüpler ve çözgen olarak NH_4Cl kullanarak $200\text{ }^\circ\text{C}$ ' de ve 15 atm basınçta Ba ve SrCO_3 kristalleri üretmiştir. Henri Hureau de Senarmont ise hidrotermal reaksiyon yoluyla bazı mineral maddelerin kristallerini üretmiştir [71]. Hidrotermal yöntemde, hidrotermal otoklav reaktörü adı verilen özel aletler kullanılır. Otoklav reaktörü kalın ve çelik duvarlı sızdırmaz kaplardan oluşur. Bu kaplar uzun zaman düzenli basınç ve sıcaklık oluşumuna yardımcı olur. Ayrıca otoklavın yapıldığı madde de çözücülere dayanıklı olmalıdır. Korozyonu önlemek için ayrıca koruyucu kaplamalar da kullanılmaktadır. Bu koruyucu kaplamalar genellikle altın, platin, gümüş, karbonsuz demir, titanyum, cam, bakır veya teflondan yapılmaktadır [70]. Hidrotermal reaksiyon kabının parçalarının şematik gösterimi Şekil 4.5'te gösterilmiştir.



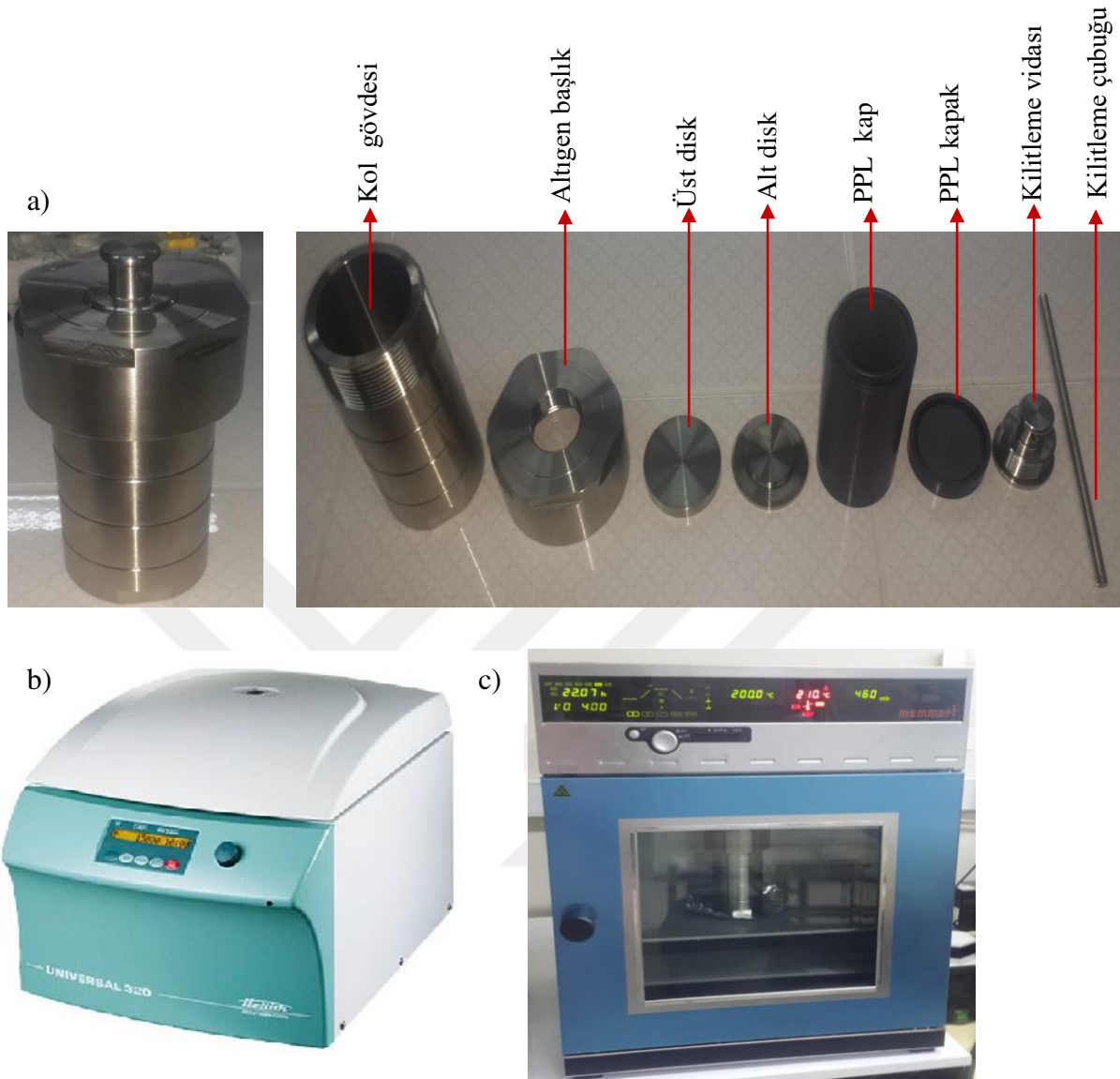
Şekil 4.5 : Hidrotermal reaksiyon kabının parçalarının şematik gösterimi [72].

Hidrotermal reaksiyon sırasında kristal büyümenin aşamaları vardır. Öncelikle reaksiyona giren maddeler hidrotermal kapta çözündürülür. İkinci aşamada hidrotermal kap içerisinde bir sıcaklık gradyenti oluşur. İyonlar veya moleküler sıcaklığın düşük olduğu bölgeye taşınırlar ve kristal oluşturmak üzere büyürler. Üçüncü aşamada da iyonlar veya moleküller büyüme bölgesinde adsorbe edilir ve ayrıştırılır. Daha sonra adsorbe edilen malzeme büyüme bölgesine hareket eder. Son olarak da çözünmüş malzeme kristal yapıya geçer. Aynı yapıya sahip kristaller farklı hidrotermal reaksiyonlar altında farklı yapılar gösterebilir. Su hidrotermal reaksiyon içerisinde kimyasal bir bileşen olarak ya da çözücü sıvı olarak yer alır. Yüksek sıcaklık ve yüksek basınç altındaki hidrotermal reaksiyonda sıcaklık ve basınç arttıkça suyun iyonlaşma sabiti artar. Sıcaklığın artmasıyla birlikte suyun vizkozitesinde ve yüzey geriliminde azalma meydana gelir. Böylelikle çözelti içerisindeki iyon ve moleküllerin hareketliliğinde artış gözlenir. Böylece kristaller hidrotermal reaksiyon kabı içerisinde çok daha hızlı büyür. Ayrıca suyun dielektrik sabiti sıcaklığın artmasıyla birlikte ters orantılı olarak azalır ve yükselen basınçla da artar. Ancak hidrotermal reaksiyon anında su sıcaklıktan daha fazla etkileneceği için suyun dielektrik sabiti azalır. Bu azalış suyun reaksiyondaki durumunu etkiler. Ayrıca artan buhar basıncı moleküller arasındaki kinetik enerjiyi artırarak reaksiyonu hızlandırır. Hidrotermal reaksiyondaki suyun içerisinde bulunan bileşiklerin sistemdeki çözünürlüğünü artırmak için mineralizer adı verilen bazı maddeler eklenebilir. Bu mineralizerler bazı erime tuzları, asitler ve bazlardır. Bunlar sudaki çözünürlüğü artırdığı gibi mineralizerin türüne göre oluşan kristalin kalitesinde ve büyüme hızında da etkin bir şekilde rol oynamaktadır [72].

4.3.1.2 Elektrot tasarımı

Elektrokimyasal eksfoliasyon sonrasında tabakalara ayrılan çözeltinin 2 nolu bölgesi mikro pipet yardımıyla alınarak Universal 320R marka santrifüj cihazı ile 10 saat boyunca 9000 rpm’de santrifüj yapıldı.

HNO₃, GF iletkenliğini ve yüzey ıslanmasını artıran bir kimyasaldır [73]. Bu yüzden santrifüj sonrasında dip kısmı atılıp kalan sıvıya sıvının %10’u kadar HNO₃ eklendi. Daha sonra iki farklı mikrofiltrasyon yöntemi kullanıldı. Mikrofiltrasyon yöntemi, sıvı içerisindeki küçük partikülleri ayırmak için sıvının gözenek boyutları μm boyutunda olan farklı gözenek boyutlu filtrelerden geçirilmesi işlemidir. Sıvının filtreden daha kolay ve hızlı süzülmesi için eş zamanlı olarak Rocker 410 marka pompa yardımı ile vakum işlemi de uygulanır. HNO₃ eklenen sıvı önce üzerine sırayla hızlı, orta ve yavaş akışlı filtre yerleştirilen nuçe hunisinden (P4); daha sonra da üzerine nitroselüloz filtre yerleştirilen nuçe hunisinden (P5) vakum uygulanarak süzüldü. Böylece pul pul dökülmeye uğramamış ağır grafit partikülleri çözeltiden ayrıldı. Nuçe hunilerinin gözenek çapları P4 için 10-16 μm , P5 için de 1-1.6 μm ’dir. Süzülen sıvının pH’ı 7,2 olacak şekilde ayarlandı. Sonuç olarak nuçe hunisinden (P5) süzdüğümüz sıvı içerisinde yaklaşık 1 μm ’den küçük boyutlu GF’ler yer almaktadır. Daha sonra 1,6 mm kalınlığa, 0,45 cm³ yoğunluğa, % 95’lik gözeneklilik oranına ve %99,9’luk saflığa sahip Ni köpükler (NF) öncelikle 13 mm çapında kesilerek 3 M HCl’ye 10 dakika maruz bırakılmış; ardından saf suyla birkaç kere yıkanıp son kez aseton ve tekrar saf su ile yıkanmıştır. Yıkanan NF’ler 60 °C’de vakum etüvünde kurutulduktan sonra pH ayarı yapılan sıvıyla birlikte 200 ml’lik hidrotermal reaksiyon kabına aktarıldı. Kabin içerisinde sızdırmaz kapaklı polyphenylene liner (PPL) bir hücre bulunmaktadır. Hidrotermal reaksiyon 200 °C, 460 mPa basınç altında ve 36 saat boyunca Memmert marka vakumlu etüve konulmasıyla gerçekleştirildi. Hidrotermal reaksiyon sonrası elde edilen GF kaplı NF’ler saf su ile yıkanarak vakum etüvünde 60 °C’de 24 saat kurumaya bırakıldı. Kuruyan GF/NF’ler direkt çalışma elektrodu olarak kullanıldı. Hidrotermal reaksiyon için kullandığımız 200 ml hacimli paslanmaz çelik kabin bileşenleri Şekil 4.6’da görülmektedir.



Şekil 4.6 : a) 200 ml'lik hidrotermal reaksiyon kabı ve parçaları, b) Universal 320R marka santrifüj, c) Memmert marka fırın.

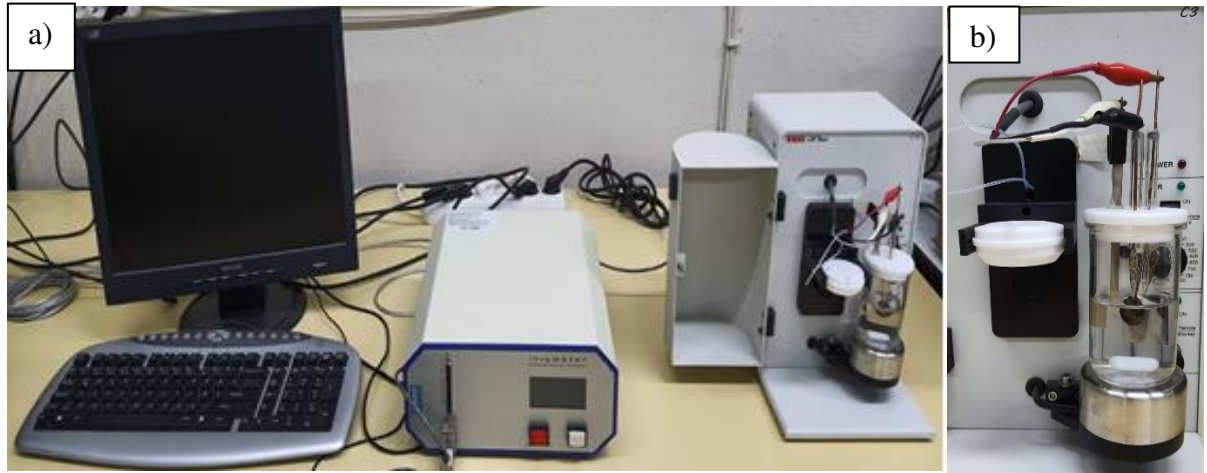
4.3.2 Elektrokimyasal kaplama yöntemi ile süperkapasitör elektrot üretimi

Öncelikle elektrokimyasal eksfoliasyon işlemi bölüm 4.2'de olduğu gibi gerçekleştirildi. Tabakalaşma gözlemlendikten sonra orta kısım alınarak 1/3 oranında etanolle karıştırıldı. GF katmanları arasında boşluklar oluşturmak için etanol ortamdan uzaklaşana kadar ultrasonik banyo içerisinde (Şekil 4.7) ultrasonikasyon işleme tabi tutuldu.



Şekil 4.7: Ultrasonikasyon işlemi.

Ethanol ortamdan uzaklaştırıldıktan sonra GF süspansiyon çözeltisi santrifüj ve filtrasyon işlemlerine tabi tutuldu. Elde edilen bu çözeltinin pH'ı 1 M KOH kullanılarak 3 olacak şekilde ayarlandı. Daha sonra 13 mm çaplı NF'ler üzerine -2 V potansiyel altında 5, 10 ve 60 dk'lık sürelerde Ivium stat marka potansiyostat/galvanostatta elektrokimyasal olarak GF kaplanarak E-GF/NF elektrotları elde edildi. Referans elektrot olarak Harvard Apparatus marka düşük sızıntılı Ag/AgCl referans elektrodu ve yardımcı elektrot olarak da Pt elektrot kullanıldı. NF üzerinde elde edilen yapı doğrudan bir süperkapasitör elektrodu olarak kullanıldı. Şekil 4.8'de Ivium stat potansiyostat/galvanostat markalı elektrokimyasal kaplama sistemi ve elektrokimyasal hücre verilmiştir.

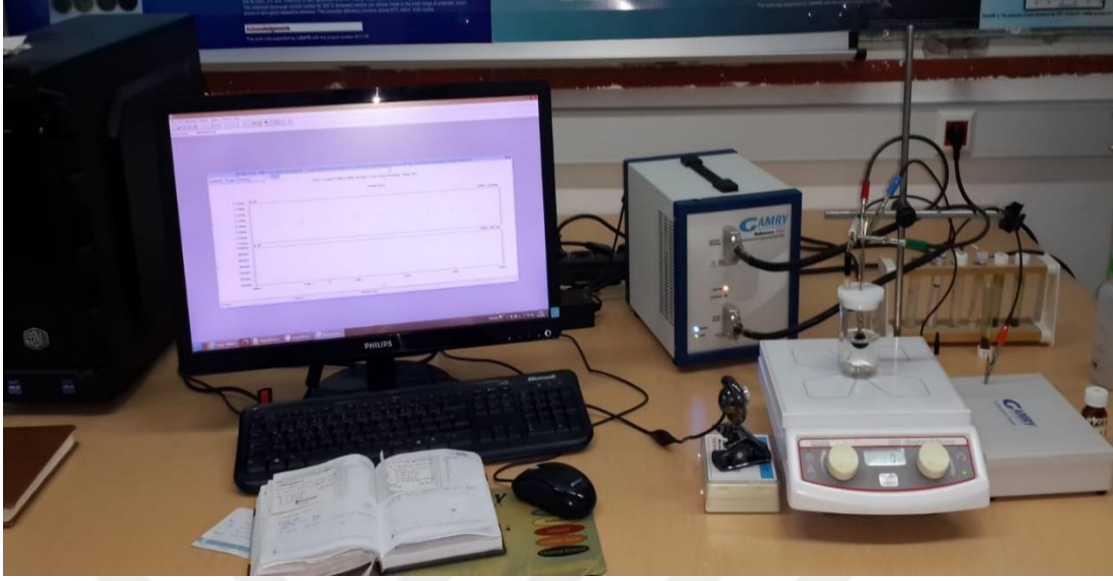


Şekil 4.8 : a) Üç elektrotlu sistemde elektrokimyasal olarak GF kaplama sistemi, b) Elektrokimyasal hücre.

4.4 Elektrokimyasal Performans Testleri

Elektrokimyasal eksfoliasyon işlem sonucunda hidrotermal yöntemle ve elektrokimyasal kaplama yöntemiyle oluşturulan GF/NF elektrotların elektrokimyasal

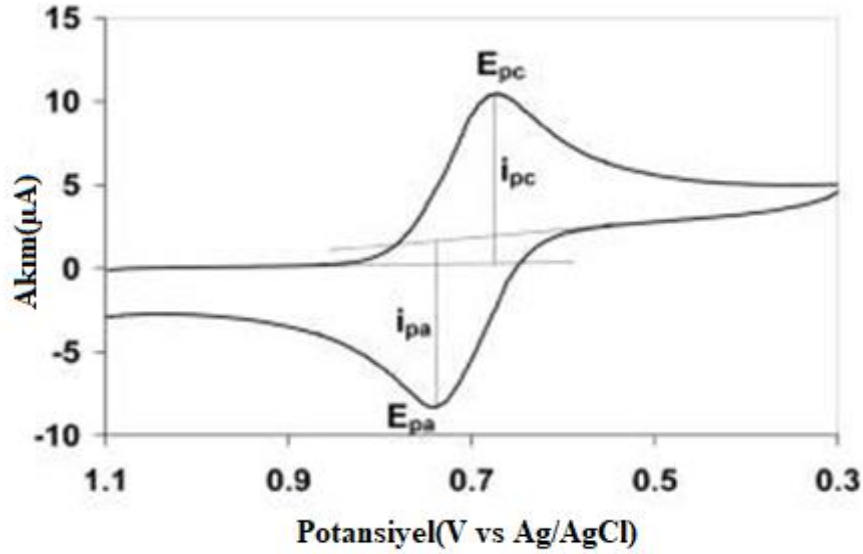
performansları Şekil 4.9’da verilen Gamry Reference 3000 marka potansiyostat/galvanostat/ZRA cihazı kullanılarak belirlenmiştir.



Şekil 4.9 : Gamry Reference 3000 marka potansiyostat/galvanostat/ZRA cihazı

4.4.1 Çevrimli voltametri (CV)

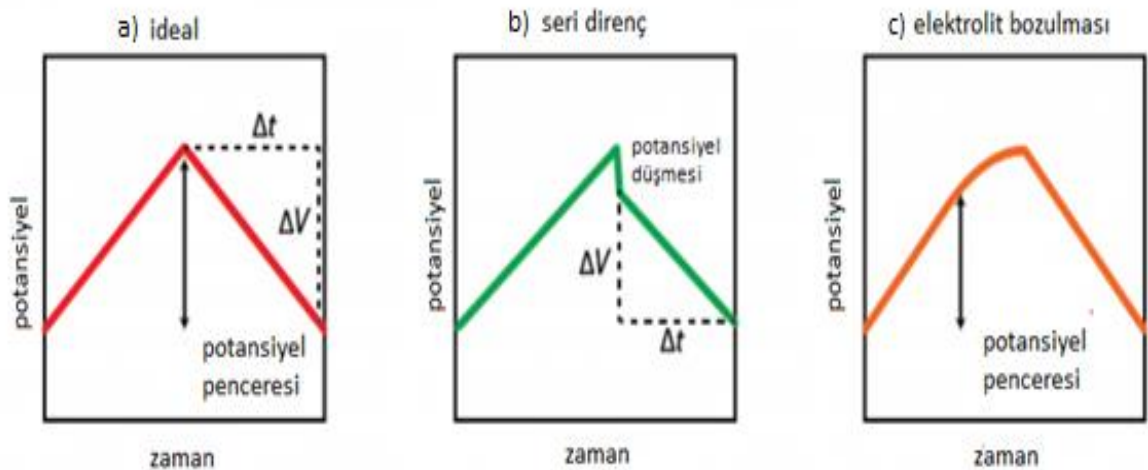
Çevrimli voltametri (CV) potansiyodinamik elektrokimyasal ölçüme verilen addır. Çevrimli voltametri bir kimyasal bileşenin veya elektrot üzerine adsorbe edilen molekülün elektrokimyasal özelliklerini incelemek için kullanılır [74]. Bir CV ölçümü; çalışma elektrodu, referans elektrot, karşı elektrot ve elektrolit çözeltisinden oluşan elektroliz hücresinde potansiyostat yardımıyla gerçekleştirilir. Elektrolit, oksidasyon ve indirgeme sırasında elektrotlara iyon sağlar [75]. Çevrimli voltametri ölçümünde potansiyel, belirlenen tarama hızıyla başlangıç potansiyelinden bitiş potansiyeline kadar artırılır. Daha sonra tam tersi yönünde aynı tarama hızıyla azaltılarak bir çevrim elde edilir. Bu döngüler istenildiği kadar tekrar edilebilir. Potansiyel, çalışma elektrodu ve referans elektrot arasında ölçülürken; akım ise çalışma elektrodu ve karşı elektrot arasında ölçülür. CV eğrisinin altında kalan alan hesaplanarak spesifik kapasitans değeri bulunabilir. Ya da bölüm 2.4.1’de verilen denklem 2.4 ve 2.5 ile de hesaplanabilir. Şekil 4.10’da bir çalışma elektrodunun potansiyelinin akıma karşı grafiği verilmiştir [74].



Şekil 4.10 : Çevrimsel voltametri grafiği. i_{pc} ve i_{pa} tersinir reaksiyon için katodik ve anodik akımı; E_{pa} ve E_{pc} anodik ve katodik zirve potansiyellerini gösterir [74].

4.4.2 Galvanostatik dolma-boşalma testi (CD)

Galvanostatik testler çevrimsel voltametrimin deneysel olarak tersidir. Bir süperkapasitör; uygulanan sabit bir akım altında belirlenen iki potansiyel fark arasında doldurulur ve boşaltılır. Potansiyel fark zamanın bir fonksiyonu olarak grafiğe aktarılır. CV'dekinin aksine sabit bir akım kullanıldığı için gerçek performans hakkında daha çok bilgi verir. İdeal bir süperkapasitörün yük ve deşarj grafikleri simetrik olup sabit bir eğime sahip olmalıdır. Bazı CD grafikleri Şekil 4.11'de verilmiştir [76].



Şekil 4.11 : a) İdeal bir CD döngüsü, b) Öncesinde potansiyel düşüşü olan bir boşalma eğrisi, c) Elektrolit penceresini aşan aşırı yük transferi [76].

Şekil 4.11.b yüksek akımlarda meydana gelen ve ideal olmayan bir şekli göstermektedir.

Dolmadan boşalmaya geçerken ani potansiyel fark düşmesinden dolayı akımda adım değişikliği yaşanmaktadır. Bu potansiyel fark düşüşü ohmik dirençlerden kaynaklanmaktadır. Şekil 4.11.c’de eğimdeki düşüş elektrot ve elektrolit arasındaki yük transferini göstermektedir. Bu yük geçişi elektrot, elektrolit veya her ikisi üzerinde meydana gelen bazı reaksiyonlardan kaynaklanmış olabilir. Elektrolitte reaksiyon meydana geldiği zaman elektrolit bozulur ve bu da istenmeyen bir durumdur [76].

İdeal bir süperkapasitörün kapasitans değeri aşağıda verilen denklemle hesaplanır.

$$C = \frac{I \times \Delta t}{\Delta V} \quad (4.1)$$

Burada Δt boşalma süresi, I boşalma akımı ve ΔV boşalma gerilimidir.

4.4.3 Elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS)

Elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) korozyon analizi, absorpsiyon özellikleri gibi birçok elektrokimyasal davranışı incelemede uzun zamandır kullanılmasının yanı sıra son dönemde pillerin, yakıt hücrelerinin ve süperkapasitörlerin işleyişinin incelenmesinde kullanılan deneysel bir yöntemdir [77]. EIS sistemleri farklı frekanslar üzerinde alçak genlikli alternatif akım (AC) potansiyelleri kullanarak zamana karşı davranışını inceler. Bu teknik bir çalışma elektrodu, bir karşı elektrot ve referans elektrottan oluşmaktadır.

Aşağıdaki denklemde verilen OHM yasası birçok elektrik devresinde direnci tanımlamak için kullanılmaktadır [78].

$$E = I.R \quad (4.2)$$

Akım (I), potansiyel (E) ve direnç (R) arasındaki bu ilişki sadece doğru akım (DC) devrelerinde ve frekansın sıfır olduğu AC durumları için geçerlidir. OHM yasasının AC durumu için daha ayrıntılı şekli aşağıdaki denklemde verilmiştir [78].

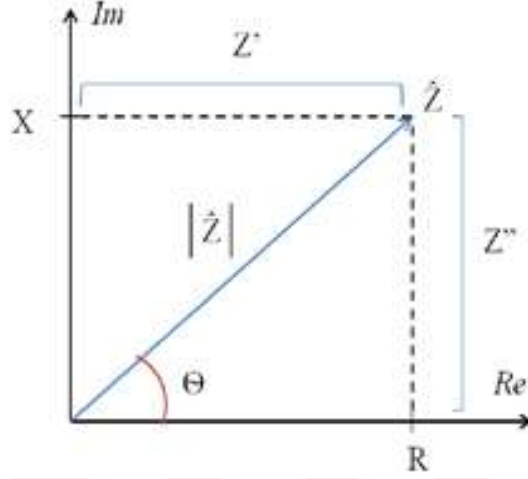
$$E = I.Z \quad (4.3)$$

Sadece AC devrelerinde olan empedans, elektronların hareketine karşı koymak için çalışır. Yani dirençle benzer görevi vardır. Empedans hem dirençlerden hem de kapasitör ve indüktörlerden beslenir. Bu da onun kompleks bir sayı olarak ortaya çıkmasına neden olur [78].

$$Z = R + iX \quad (4.4)$$

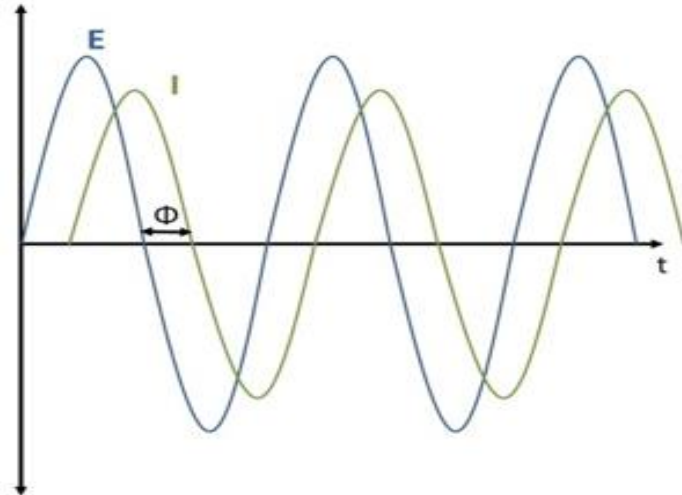
şeklinde kartezyen formda ifade edilebilen Z için; R empedansın reel bileşeni, X ise sanal kısmıdır. Polar formda ise $Z = |Z|.e^{i\phi}$ (4.5)

şeklinde ifade edilir. Burada ϕ faz farkıdır [78]. Şekil 4.12’de kompleks empedansın bileşenleri verilmiştir [78].



Şekil 4.12 : Kompleks empedansın bileşenleri [78].

Şekil 4.13’te ise potansiyel uygulanan bir hücrenin verdiği akım yanıtı ve zaman içerisindeki potansiyel ve akım dalgaları verilmiştir. Şekilde görüldüğü gibi iki dalga arasında bir faz kayması vardır. Çünkü akım ve potansiyelin frekansları aynıdır ve bir dalga diğerine neden olmaktadır. Faz ve genliğin zamana karşı değişimi elektronların elektrot yüzeyi ile nasıl bir bağ kurduğu hakkında bilgi verir [79].



Şekil 4.13 : Potansiyel uygulanan bir hücrenin verdiği akım yanıtı ve zaman içerisindeki potansiyel ve akım dalgaları [79].

Elektrokimyasal hücrenin empedans cevabı ise bir kompleks sayının yazımına benzer şekilde yine reel ve sanal kısımdan oluşur. Bu da aşağıdaki gibi ifade edilebilir. Empedans vektörü yeniden yazılırsa

$$Z = Z' + iZ'' \quad (4.6)$$

Burada Z' reel bileşen, Z'' sanal bileşendir. Empedansın büyüklüğü ise

$$|Z| = \sqrt{Z'^2 + Z''^2} \quad (4.7)$$

ile verilir. Ayrıca faz açısı da $\tan \phi = \frac{Z''}{Z'}$ (4.8)

ile verilir [79].

EIS sonuçlarını analiz etmek için bazı devre elemanlarına ihtiyaç duyulmaktadır. Farklı eşdeğer devre modelleri absorpsiyon, korozyon gibi elektron hareketliliğinin meydana geldiği pozisyonları biçimlemek için kullanılabilir [80]. Bunlardan bazıları Tablo 4.2'de verilmiştir.

Tablo 4.2 : Devre elemanları ve empedans eşdeğerleri arasındaki ilişki. $W=2\pi f$ olup f frekansı, R direnci, C kapasitansı, L indüktansı, i sanal sayıyı gösterir [79].

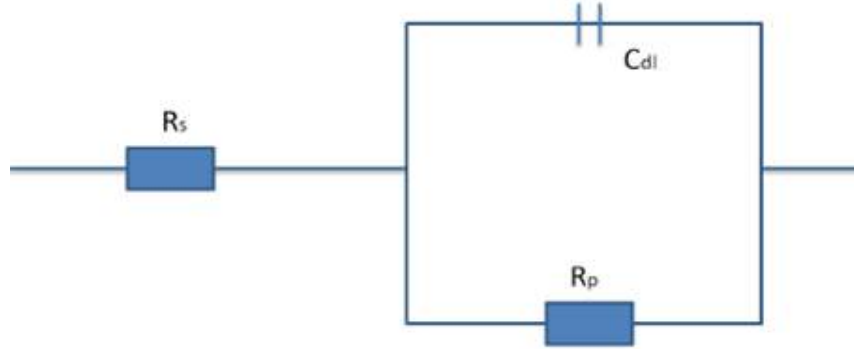
Bileşen	Akım ve Potansiyel	Empedans
Rezistans	$E = I.R$	$Z = R$
Bobin	$E = L \frac{dI}{dt}$	$Z = i.W.L$
Kapasitör	$I = C \frac{dE}{dt}$	$Z = \frac{1}{i.W.C}$

Süperkapasitörlerde spesifik kapasitans, empedans kullanılarak aşağıda verilen denklemle hesaplanabilir [80].

$$C_m = \frac{1}{m.i.2\pi f.Z''} \quad (4.9)$$

Burada C_m spesifik kapasitansı, Z'' empedansın sanal kısmını, f frekansı, m ise elektrottaki aktif kütleyi göstermektedir.

EIS'te kullanılan en yaygın devre modeli Randles Hücresidir. Bu devre içinde elektrolit direnci (R_s), polarizasyon direnci (R_p) ve çift katmanlı kondansatör (C_{dl}) yer almaktadır. Bir Randles hücresi için devre şeması Şekil 4.14'de verilmiştir [79].



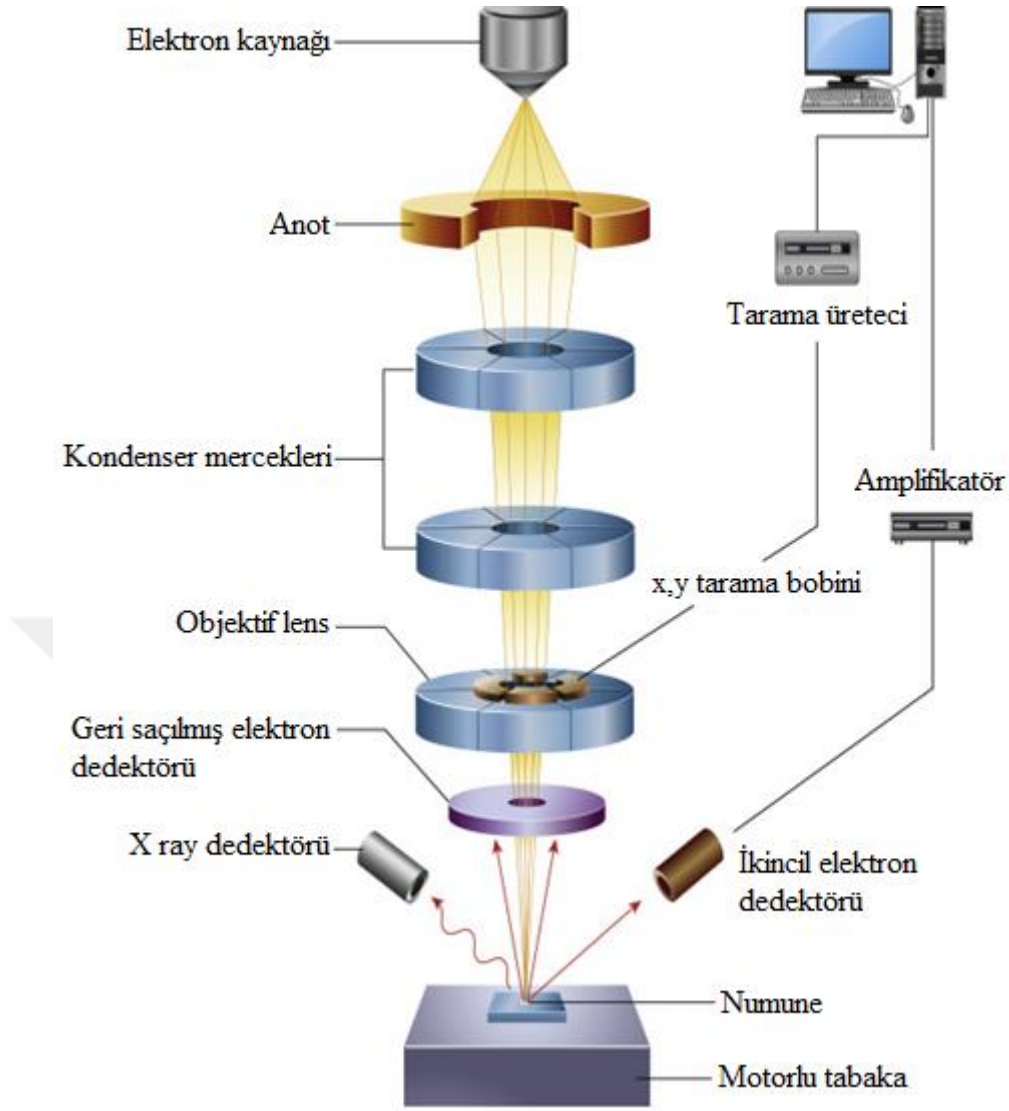
Şekil 4.14 : Basit bir Randles Hücre devresinin şematik gösterimi [79].

4.5 Yüzey Morfolojisi ve Karakterizasyonu Teknikleri

Bu bölümde elde edilen grafen içerikli malzemelerin yüzey morfolojisi ve karakterizasyonunda kullanılan teknikler incelenmiştir.

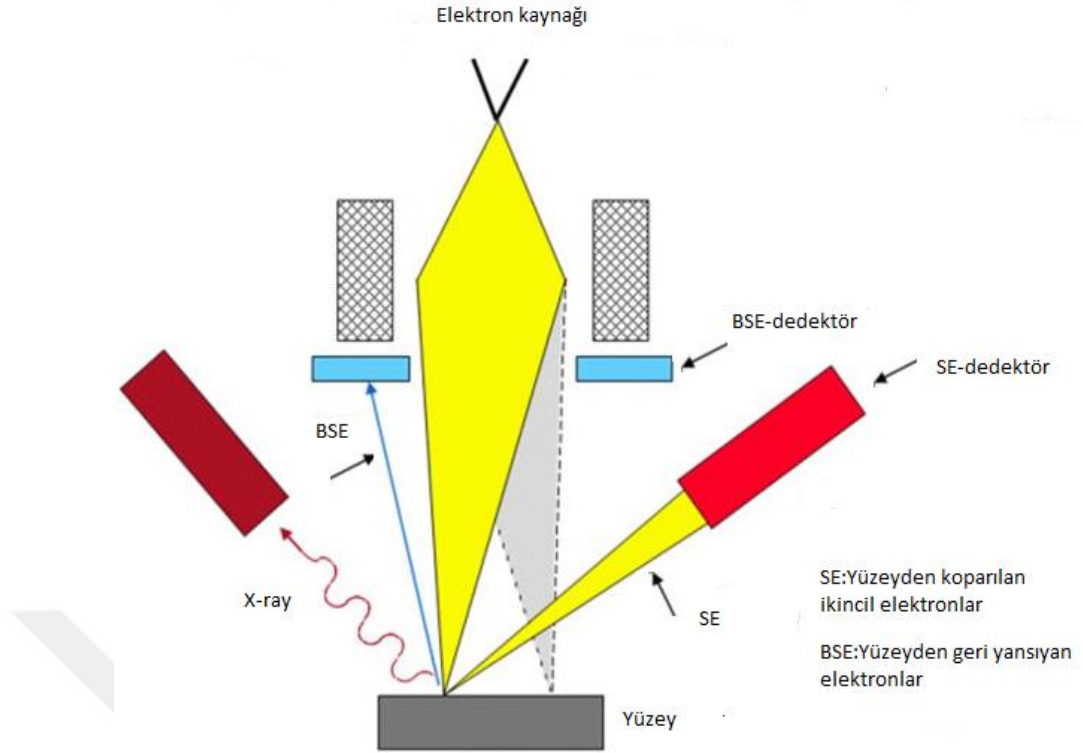
4.5.1 Taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve enerji dağıtıcı X-ışını spektroskopisi (EDS veya EDX)

Taramalı elektron mikroskobu (SEM) görüntüsü alınacak malzeme üzerine elektron ışınları göndererek paralel bir şekilde tarama yapar. Daha sonra bu elektronlar malzeme ile etkileşime girer ve bir katot ışın tüpünün ekranında görüntülenerek çeşitli sinyaller oluşturur. Böylece malzemenin yüzey morfolojisi hakkında bilgi verir [81]. Ayrıca ışınlardaki bu sinyaller malzemenin dış dokusu, kimyasal bileşimi ve malzemeyi oluşturan kristal yapı hakkında da bilgi verir. Numune üzerinde seçilen noktaların da analizi yapılabilir [82]. Bir SEM; elektron kaynağı, elektromanyetik lensler elektronların hareket ettiği tüp, elektron dedektörü, numune bölmesi ve numunelerin görüntülenmesi için bir bilgisayardan oluşmaktadır [81]. Çalışmalarımızda Bayburt Üniversitesi FEI Nova Nano SEM 450 marka SEM cihazı kullanılmıştır. Şekil 4.15'te SEM'in şematik gösterimi verilmiştir.



Şekil 4.15 : SEM'in şematik gösterimi [83].

Elektronlar malzeme ile etkileşime girdikçe ikincil elektronlar, geriye saçılan elektronlar ve X ışınları oluşur. Bu sinyaller görüntülenmek üzere bir dedektör tarafından toplanır ve bilgisayar ekranına aktarılır. Elektron demeti malzemeye çarptığında malzemenin yoğunluğuna göre birkaç mikron derinliğe kadar girer. Yani ikincil elektronlar ve X ışınları gibi bazı sinyaller malzeme içerisindeki bu etkileşme sonucunda oluşur [81]. Şekil 4.16'da bir elektron ışını etkileşiminin şematik gösterimi verilmiştir.

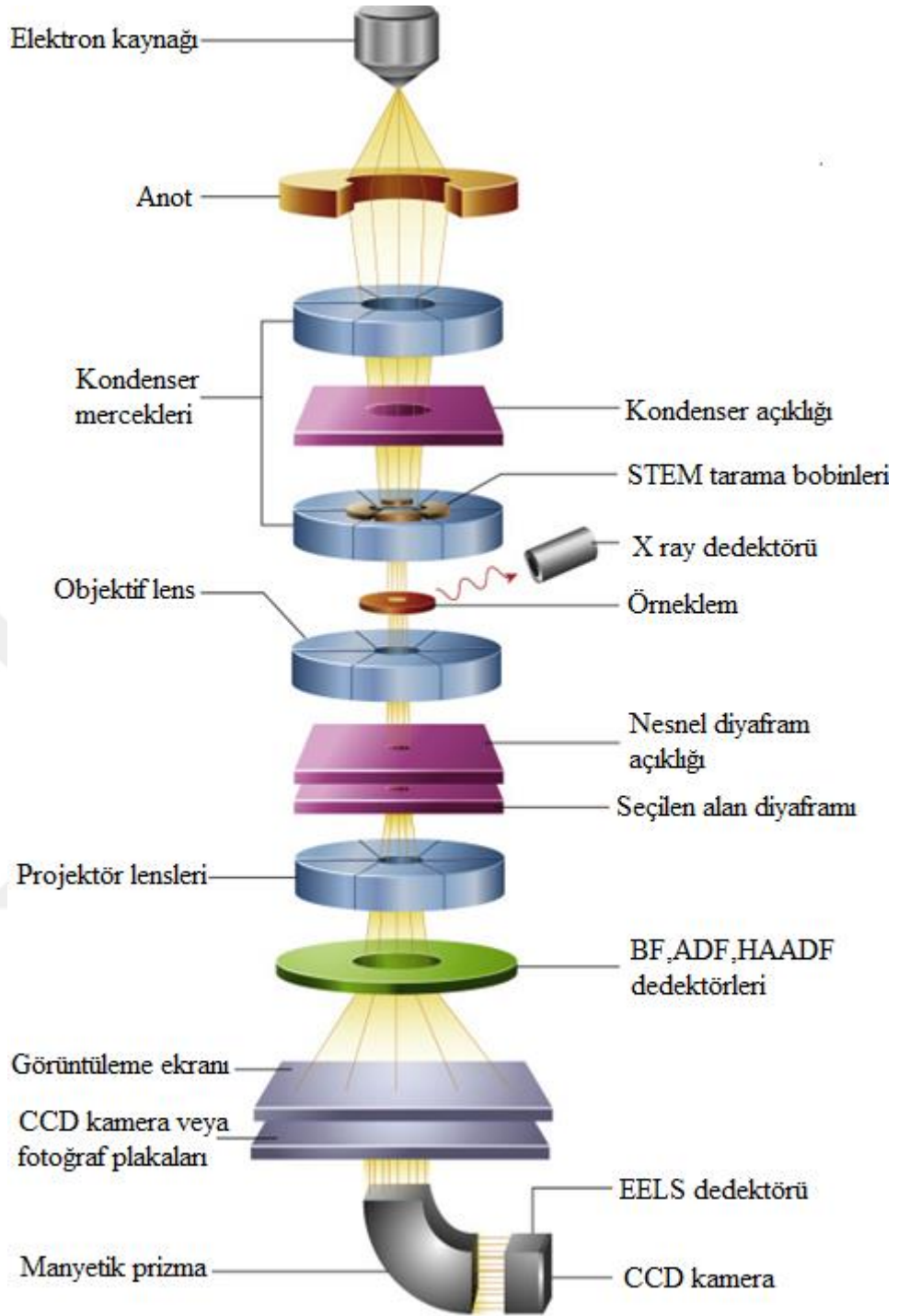


Şekil 4.16 : Bir elektron ışını etkileşiminin şematik gösterimi [84].

Enerji Dağıtıcı X-Işını Spektroskopisi (EDS veya EDX), SEM ile birlikte kullanılan bir elementel analiz yöntemidir. SEM’le birlikte numuneye gönderilen elektron ışınıyla numuneden saçılan elektronların boşlukları daha yüksek durumdaki elektronlar tarafından doldurulur. Bu elektronlar arasında oluşan enerji farkını ortadan kaldırmaya yönelik X ışınları yayılır. Yayılan X ışınlarının enerjisi numunenin karakterini analiz eder [85]. Yayılan X ışınlarını tespit etmek için silikon sürüklenme dedektörleri kullanılır. Dedektör ve numune arasındaki açı ne kadar fazla ise numunedeki her bir elementin karakterini tespit etmek o kadar kolay olur [86].

4.5.2 Transmisyon elektron mikroskobu (TEM)

Transmisyon elektron mikroskobunda (TEM) odaklanmış elektron ışını incelenen örnek üzerine düşürülür, örnekten geçen elektronlar dedektörler yardımıyla toplanır ve ekrana görüntü olarak yansıtılır [87]. Nano malzemelerin iç yapılarının analizi ve atomların görüntülenmesi için kullanılan bir tekniktir [83]. TEM; elektron kaynağı, kondenser mercekleri, objektif lens, ara ve projektör lensleri ve dedektörlerden oluşmaktadır. Çalışmalarımızda Bayburt Üniversitesi FEI TALOS F200S TEM 200 kV marka TEM cihazı kullanılmıştır. Şekil 4.17’de TEM’in şematik gösterimi verilmiştir.

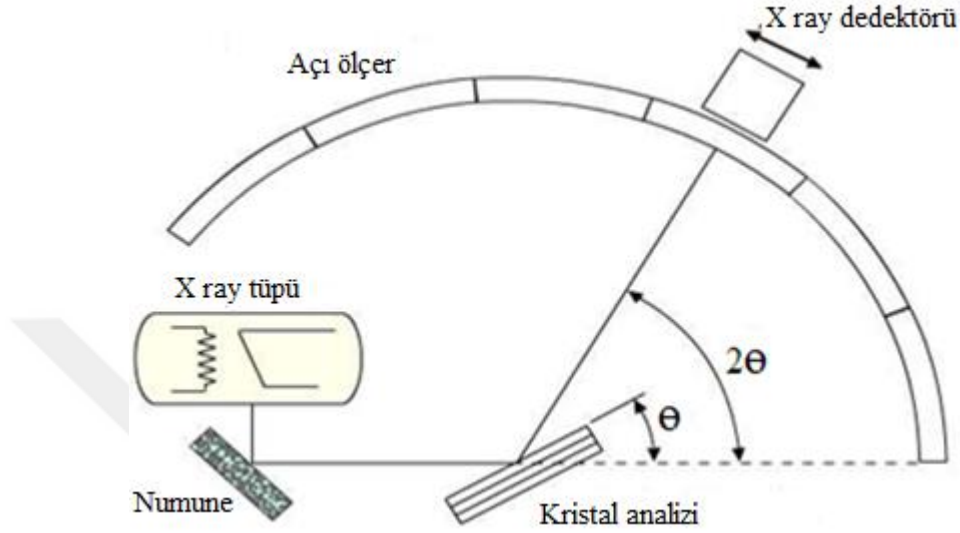


Şekil 4.17 : TEM'in şematik gösterimi [83].

4.5.3 X-ışınları difraktometresi (XRD)

X ışını difraktometresi (XRD) yaygın olarak kristal yapılı malzemeleri karakterize etmek için kullanılan bir yöntemdir. Malzemelerin yapıları, kristal dokuları, tane büyüklüğü ve diğer yapısal karakteri hakkında bilgi verir. Ayrıca yapının atomik aralığının belirlenmesi için de kullanılır. XRD; sıvı maddeler, metaller, mineraller, polimerler, ince film kaplamaları, yarı iletkenler ve güneş pilleri gibi farklı malzemeleri analiz etmek için uygun

bir yöntemdir. XRD tek renkli bir X ışınının ve kristal yapıya sahip numunenin yapıcı girişimi sonucunda oluşur. Bu X ışınları bir katot tüp tarafından üretilir ve monokromatik radyasyon üretmesi için filtrelenir daha sonra toplanması için bir araya getirilerek numune üzerine gönderilir. Bir XRD; bir X ışını tüpü, bir numune tutucu ve bir X ışını dedektöründen meydana gelmektedir [88]. Şekil 4.18’de bir XRD’nin şematik gösterimi verilmiştir.

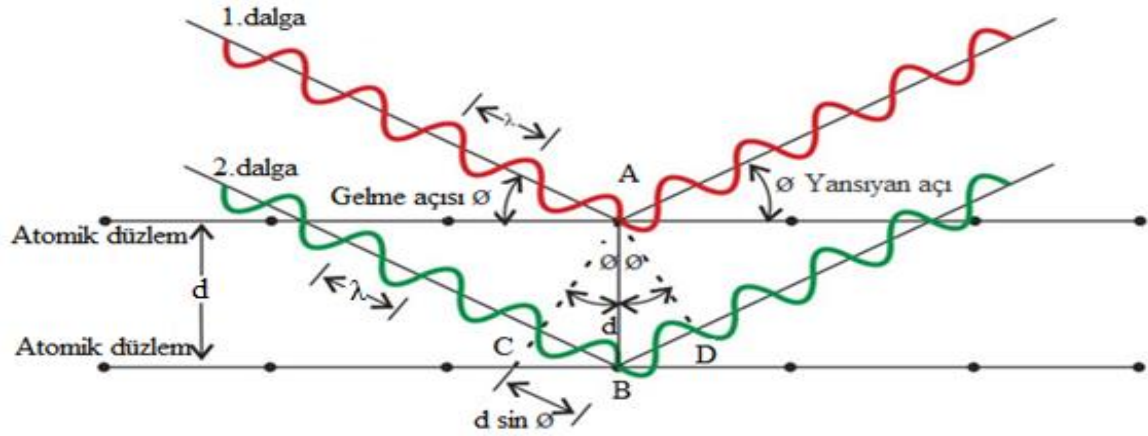


Şekil 4.18 : XRD’nin şematik gösterimi [88].

Işınlardan örneklerle etkileşimi sonucunda olay Bragg Yasası’na uyar.

$$n.\lambda = 2d.\sin \theta \quad (4.10)$$

Denklemden n bir tamsayı, λ X ışınlarının dalga boyu, d kırınımı meydana getiren tabakalar arası aralık ve θ kırınım açısıdır. Bragg Yasası’nda elektromanyetik radyasyonun dalga boyu kırınım açısına ve tabakalar arası mesafeye bağlıdır. Kırılmaya uğrayan X ışınları numuneyi 2θ açısıyla tarar ve numunenin tüm bölgelerine ulaşır. Bileşiğin tanımlanabilmesi için kırınım piklerinin d aralıklarına dönüştürülmesi gerekmektedir. Dönüştürülen d aralıkları standart olarak önceden belirlenmiş referanslarla karşılaştırılarak numune karakterizasyonu sağlanır [88]. Şekil 4.19’da ABC üçgeninden türetilen Bragg Yasası’nın şematik gösterimi verilmiştir.

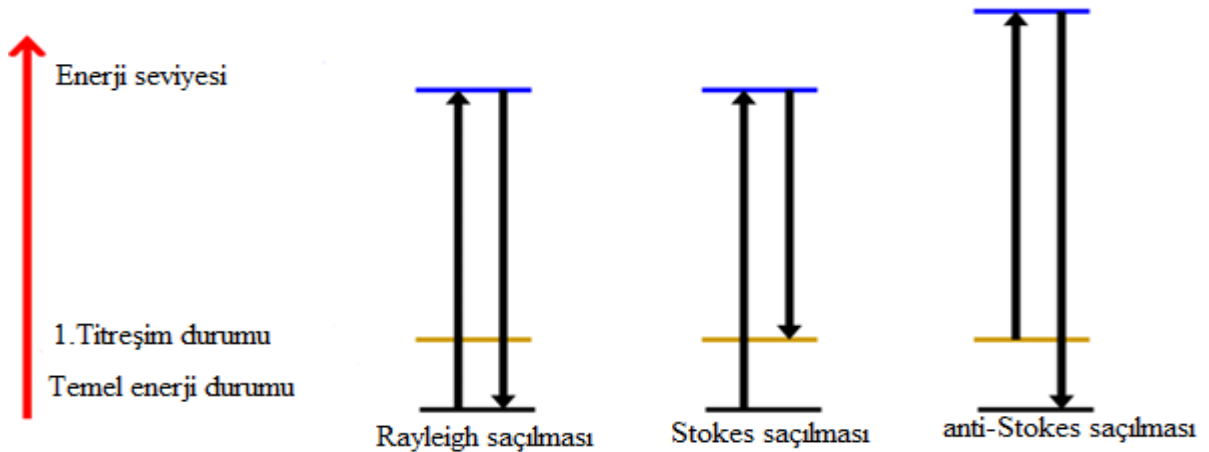


Şekil 4.19 : ABC üçgeninden türetilen Bragg Yasası'nın şematik gösterimi [89].

Çalışmalarımızda Rigaku Radb model difraktometre kullanılmıştır. Numunelerimiz $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda=1,5405 \text{ \AA}$) ışımasında $2^\circ/\text{dk}$ tarama hızında ve $2-80^\circ$ aralığında taranmıştır. Ayrıca $15-40^\circ$ aralığında da tarama yapılmıştır.

4.5.4 Raman spektroskopisi

Raman spektroskopisinde numune üzerine moleküller ile etkileşime girmesi için tek renkli (monokromatik) bir lazer ışık düşürülür ve bu lazer ışık esnek olmayan saçılmaya uğratılır. Saçılan lazer ışınının yani radyasyonun büyük bir bölümü ortam radyasyonunun frekansına eşittir. Bu da Rayleigh saçılmasını verir. Gelen ve saçılan radyasyonların enerjilerinin ve frekanslarının farklı olduğu zaman da Raman saçılması meydana gelir. Raman spektrumunda gelen radyasyonun frekansı saçılan radyasyonun frekansından büyük olursa Stokes çizgileri; gelen radyasyonun frekansı saçılan radyasyonun frekansından küçük olursa anti-Stokes çizgileri oluşur. Stokes çizgilerinin yoğunluğu anti-Stokes çizgilerinin yoğunluğundan daha fazladır [90]. Şekil 4.20'de Stokes, anti Stokes ve Rayleigh saçılmalarının şematik gösterimi verilmiştir.

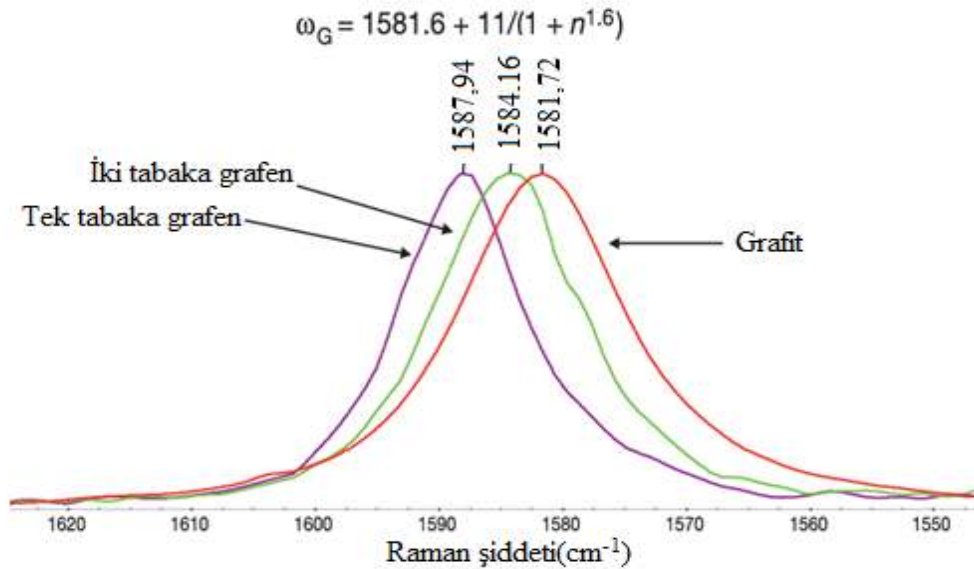


Şekil 4.20 : Stokes, anti Stokes ve Rayleigh saçılmalarının şematik gösterimi [91].

Raman spektroskopisi üç boyutlu, iki boyutlu ve tek boyutlu karbonlu yapıların elektronik, optik ve fonon özelliklerinin belirlenmesinde rol oynayan önemli bir karakterizasyon tekniğidir [92]. Ayrıca moleküller arasındaki bağlanma ve geometrik yapıya ilişkin bilgiler de Raman spektroskopisi sayesinde öğrenilebilir. Raman spektrumu tek katmanlı GF ile grafit arasındaki ayrımı yapabilir. Raman spektroskopisinde dört katmandan daha az olan GF yapıların katman kalınlıkları da belirlenebilir. Raman spektrumunda G, D ve 2D bandı yer alır. G bandı yaklaşık 1587 cm^{-1} bandında bulunur. Bu bant hibrit yapıya sahip karbonlu yapılar için ortaktır. D bandı 1350 cm^{-1} bandında bulunur ve karbonlu yapıdaki düzensizlikleri gösterir. sp^2 yapıya sahip karbonlu malzemeler Raman spektrumunda $2500\text{-}2800 \text{ cm}^{-1}$ bant aralığında pik verir. Bu pik 2D bandı olarak tanımlanır. Bu pik G bandı ile aynı anda oluştuğunda grafitik yapıya sahip malzemelerin Raman imzasını gösterir. Ayrıca 2D bandı GF'deki katman sayısını belirlemek için de kullanılır.[93]. Dalga boylarındaki bant pozisyonu ile tabakalar arasında

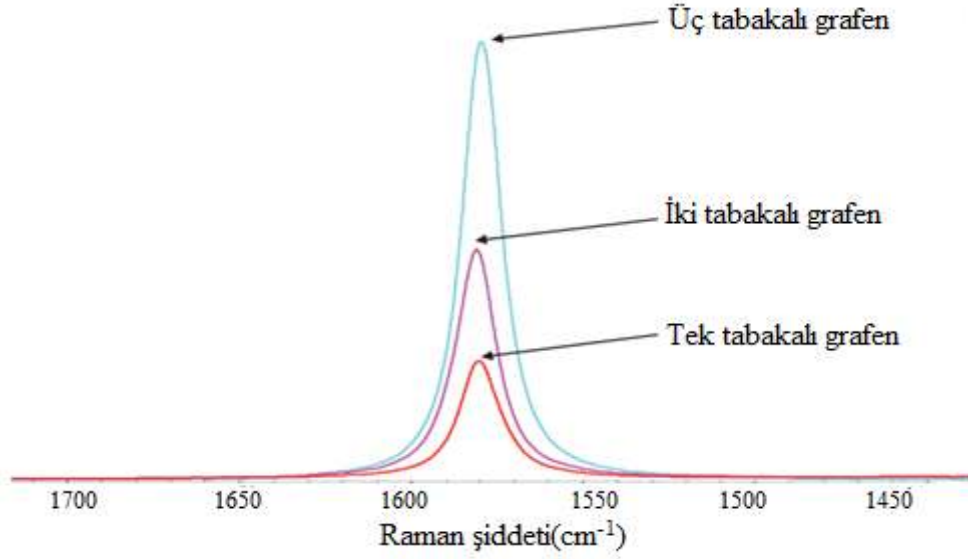
$$W_G = 1581.6 + 11/(1 + n^{1.6}) \quad (4.11) \quad \text{bağıntısı}$$

vardır [93]. Burada W_G bant pozisyonu, n ise numunedeki katman sayısıdır. Katman sayısı arttıkça G bandının yoğunluğu daha düşük frekansa geçer. Şekil 4.21'de tek tabakalı GF, çift tabakalı GF ve grafitin Raman spektrumundaki bant konumları verilmiştir [93].



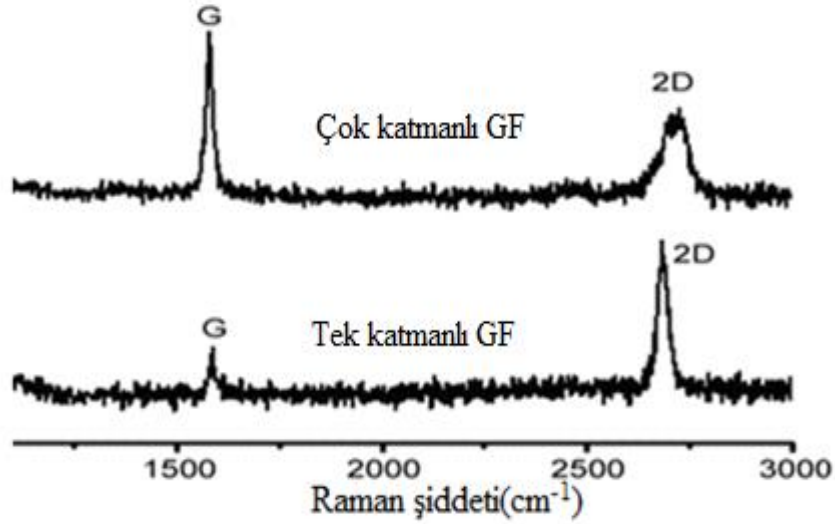
Şekil 4.21 : Katman kalınlığına bağlı olarak G bandının 532 nm 'lik Raman spektrumundaki bant konumları [93].

G pikinin şiddeti arttıkça katman sayısı artar. Şekil 4.22'de tek, çift ve üç tabakalı GF'nin 532 nm 'lik Raman spektrumundaki G bandı yoğunlukları verilmiştir.



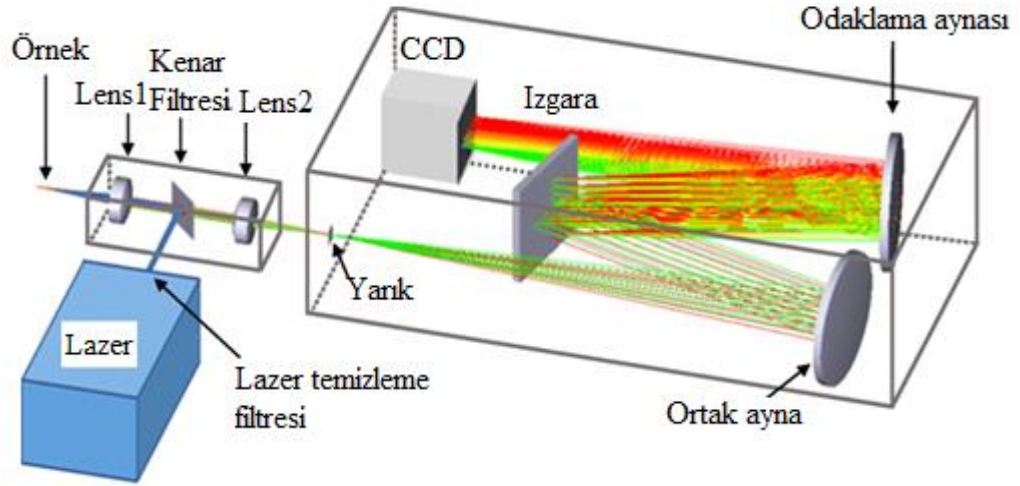
Şekil 4.22 : 532 nm’lik Raman spektrumundaki G bant yoğunlukları [93].

GF’nin katman sayısı 2D bandının G bandına oranı kullanılarak bulunabilir. Tek tabakalı GF’de I_{2D}/I_G oranı 2 ve daha fazla çıkarken; I_D/I_G oranının sıfır çıkması beklenir. Katman sayısı arttıkça I_{2D}/I_G oranı azalır, I_D/I_G oranı artmaya başlar [94]. Çok katmanlı ve tek katmanlı GF’ye ait Raman spektrumları şekil 4.23’te verilmiştir [95].



Şekil 4.23 : Tek ve çok tabakalı GF’nin Raman spektrumları [95].

Şekil 4.24’te tipik bir laboratuvar Raman cihazının şematik gösterimi, şekil 4.25’te ise laboratuvarımızda bulunan 532 nm’lik UniDRON marka Raman cihazı verilmiştir.



Şekil 4.24 : Tipik bir laboratuvar Raman spektroskopisi cihazı [96].



Şekil 4.25 : Laboratuvarımızda bulunan 532 nm'lik UniDRON marka Raman spektroskopisi cihazı.

5. ARAŞTIRMA BULGULARI VE DENEYSEL SONUÇLAR

Bu tezde, GF içeren yapılar elde edilerek doğrudan süperkapasitör elektrodu olarak kullanımı hedeflenmiştir. İlk olarak düşük maliyetli ve basit bir yöntem olan elektrokimyasal eksfoliasyon yöntemiyle GF tabakalar elde edilmiştir. Daha sonra bu GF tabakalar hidrotermal yöntemle NF tabanlar üzerine kaplama yapılarak GF/NF 3D yapılar oluşturulmuştur. İkinci olarak ise GF tabakalar NF'ler üzerine elektrokimyasal olarak kaplanıp, E-GF/NF 3D yapılar oluşturulmuştur. Elde edilen E-GF/NF 3D yapılar doğrudan süperkapasitör elektrodu olarak kullanılmıştır.

5.1 GF/NF Elektrotlarının Elde Edilmesi

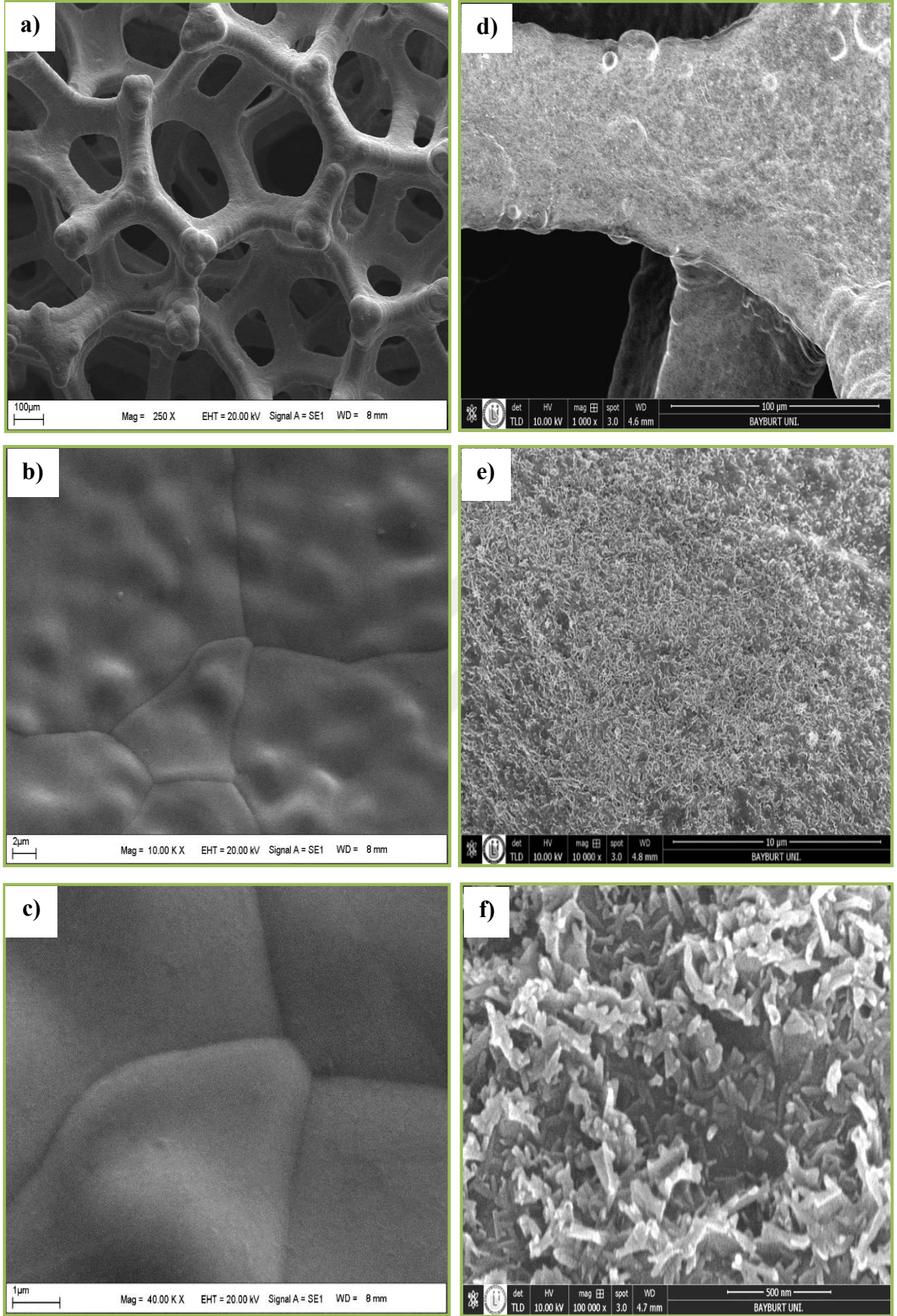
5.1.1 GF/NF elektrotlarının hidrotermal yöntemle elde edilmesi ve süperkapasitör elektrodu olarak test edilmesi

13 mm çapındaki NF'ler Tablo 5.1'de verilen farklı yoğunlukta GF tabakalar içeren çözelti içerisinde 200 °C'de ve 36 saat boyunca hidrotermal reaksiyona tabi tutularak GF/NF elektrotları elde edilmiştir.

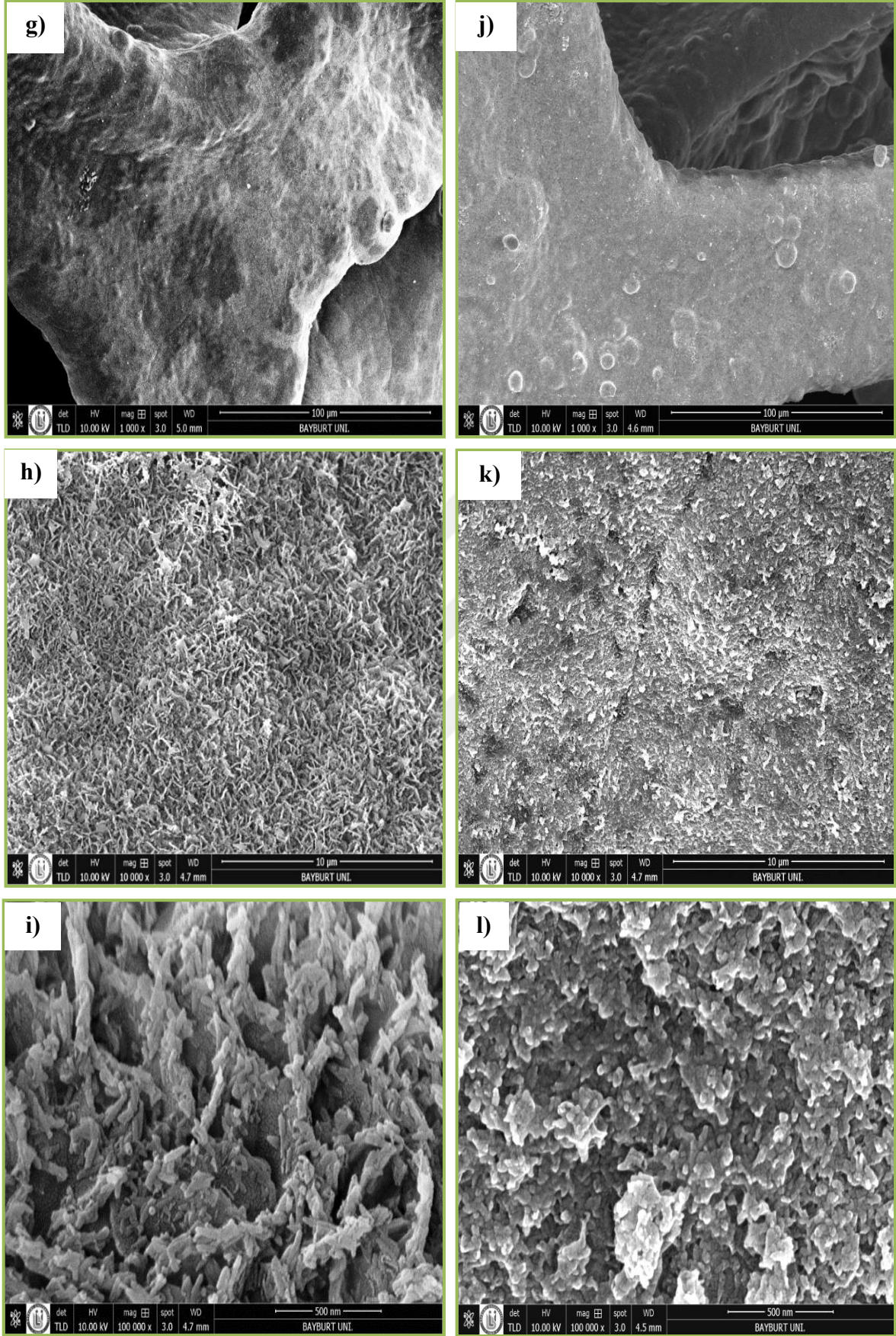
Tablo 5.1 : Farklı çözelti içerikleri kullanılarak hidrotermal yöntemle NF üzerinde büyütülen numuneler

Numune kodu	Çözelti içeriği	Sıcaklık	Süre	pH
H-NF	0,2 M Na ₂ SO ₄ ve 0,3 mM NaC ₁₂ H ₂₅ SO ₄ çözeltisi	200 °C	36 saat	7,2
P4-GF/NF	Eksfoliasyon sonrası çözeltinin 2 nolu kısmının P4 filtresinden geçmiş kısmı	200 °C	36 saat	7,2
P5-GF/NF	Eksfoliasyon sonrası çözeltinin 2 nolu kısmının önce P4 sonra da P5 filtresinden geçmiş kısmı	200 °C	36 saat	7,2

Farklı çözelti içerikleri kullanılarak elde edilen elektrotların SEM görüntüleri Şekil 5.1'de verilmiştir.



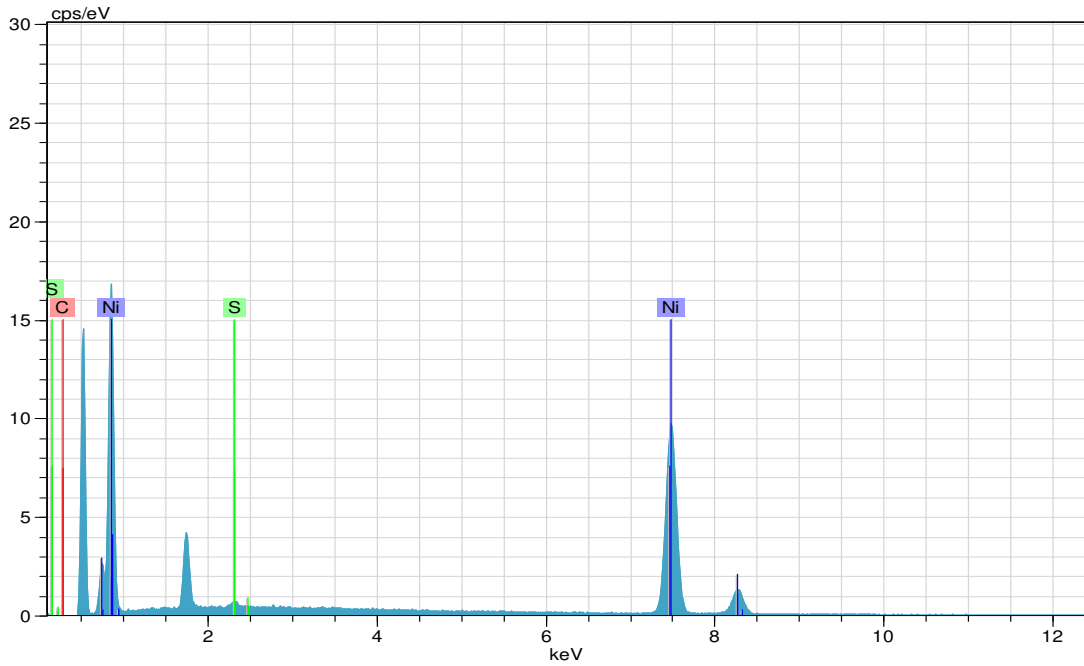
Şekil 5.1 : a-c) Boş NF'nin, d-f) H-NF elektrodunun, g-i) P4-GF/NF elektrodunun, j-l) P5-GF/NF elektrodunun farklı büyütmelerdeki SEM görüntüleri.



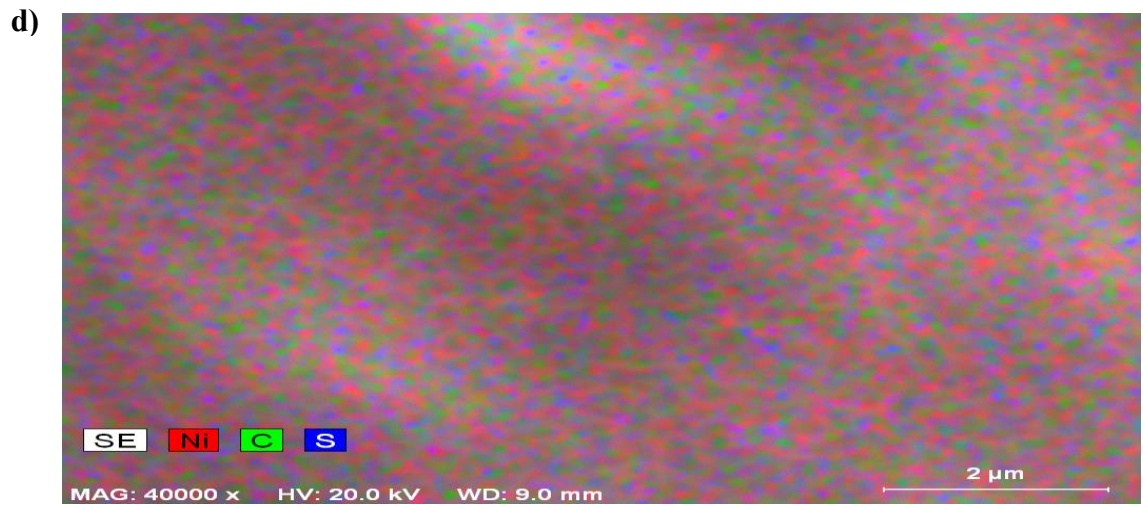
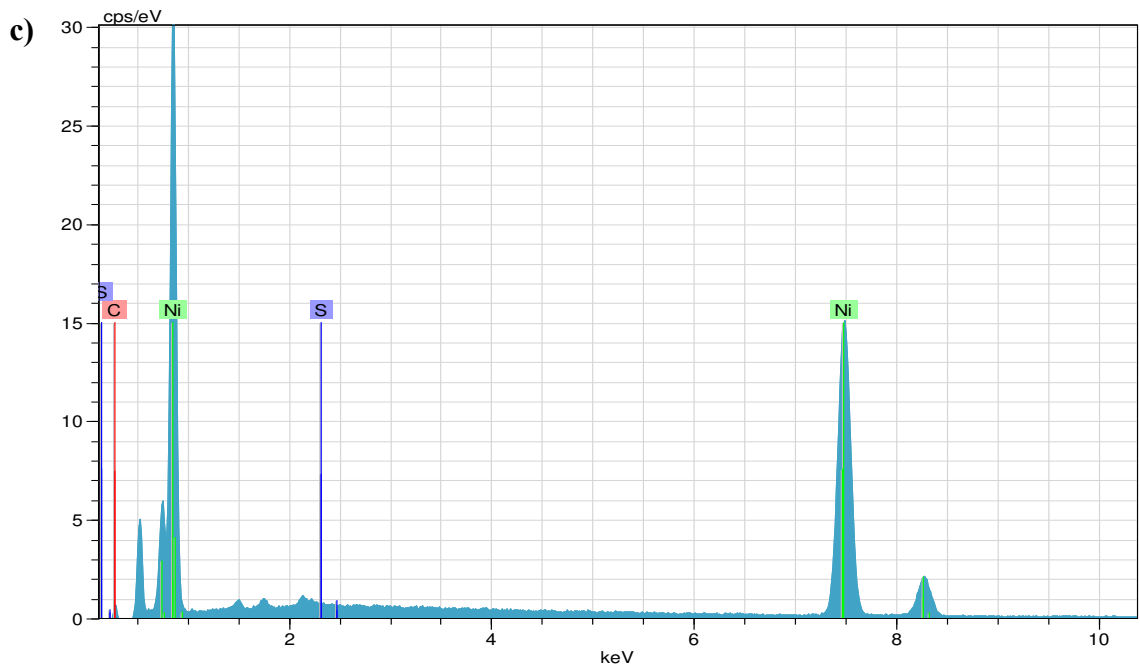
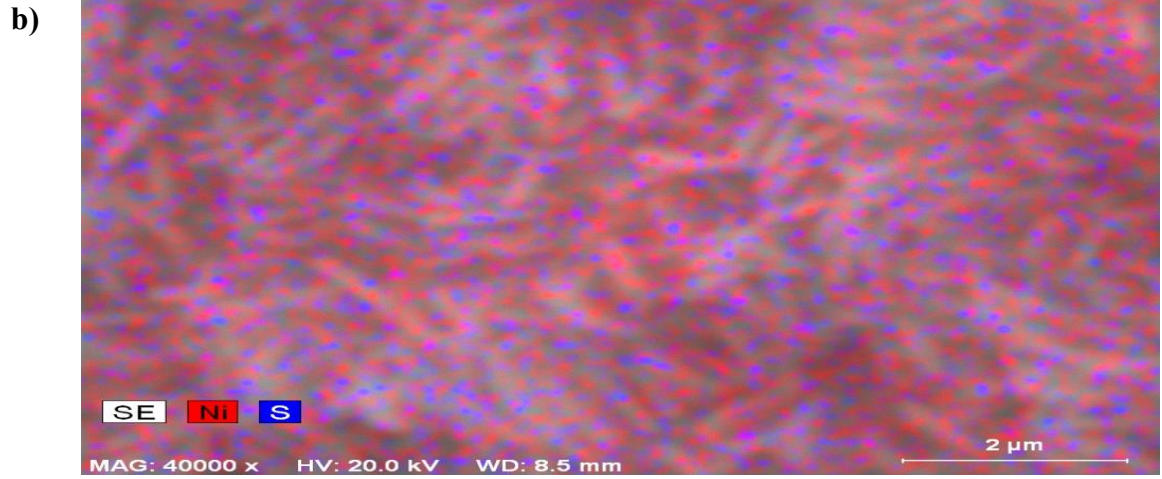
Şekil 5.1 (devam) : a-c) Boş NF'nin, d-f) H-NF elektrodunun, g-i) P4-GF/NF elektrodunun, j-l) P5-GF/NF elektrodunun farklı büyütmelerdeki SEM görüntüleri.

Boş NF'lerin SEM fotoğraflarıyla (Şekil 5.1 a-c), baz çözelti içerisinde hidrotermal reaksiyona tabi tutulan H-NF elektrodunun SEM fotoğrafları (Şekil 5.1 d-f) karşılaştırıldığında, önemli oranda değiştiği ve yüzeyin tamamen poroz bir görüntüye dönüştüğü görülmektedir. Uzun süreli santrifüj ve vakum filtrasyon işlemlerinin uygulandığı çözeltilerden elde edilen P4-GF/NF ve P5-GF/NF elektrotları için verilen SEM fotoğraflarına (Şekil 5.1 g-l) bakıldığında, boş NF'deki (1-3 μm) tanecikli yapı (Şekil 5.1 c) yerini yine poroz ve nano tanecikli yapıya bırakmıştır. Fakat P5-GF/NF elektrodu daha küçük tanecikleri ihtiva etmektedir. P5-GF/NF elektrodunda ayrıca katmanların daha da azaldığı ve daha küçük tabakaların NF üzerine tutunduğu gözlenmiştir. Ayrıca kaplamanın P4-GF/NF'ye göre daha homojen olduğu görülmektedir. Oluşan bu yapıların NF üzerindeki deformasyondan mı yoksa GF yapıdan mı olduğunu anlamak için EDX ve XRD analizleri yapılmıştır. Şekil 5.2'de H-NF ve P4-GF/NF elektrotlarının EDX analizleri ve EDS haritalaması verilmiştir.

a)



Şekil 5.2 : a) H-NF elektrodunun EDX analizi, b) H-NF elektrodunun EDS haritalaması, c) P4-GF/NF elektrodunun EDX analizi, d) P4-GF/NF elektrodunun EDS haritalaması.



Şekil 5.2 (devam) : a) H-NF elektrodunun EDX analizi, b) H-NF elektrodunun EDS haritalaması, c) P4-GF/NF elektrodunun EDX analizi, d) P4-GF/NF elektrodunun EDS haritalaması.

H-NF numunesinin EDX analizine bakıldığında Ni oranının %97,76, S oranının %2,24 ve C oranının %0 çıktığı görülmektedir. P4-GF/NF numunesinin EDX analizine bakıldığında ise Ni oranının %93,25'e düştüğü, S oranının %2,07 ve C oranının da %4,68'e çıktığı gözlenmiştir. Bu da GF tabakaların NF üzerine kaplandığını göstermektedir. Ayrıca bölüm 4.2'de verilen ekfoliasyon çözeltisinin bazı tabakalarının CHNS analizi de Tablo 5.2'de verilmiştir.

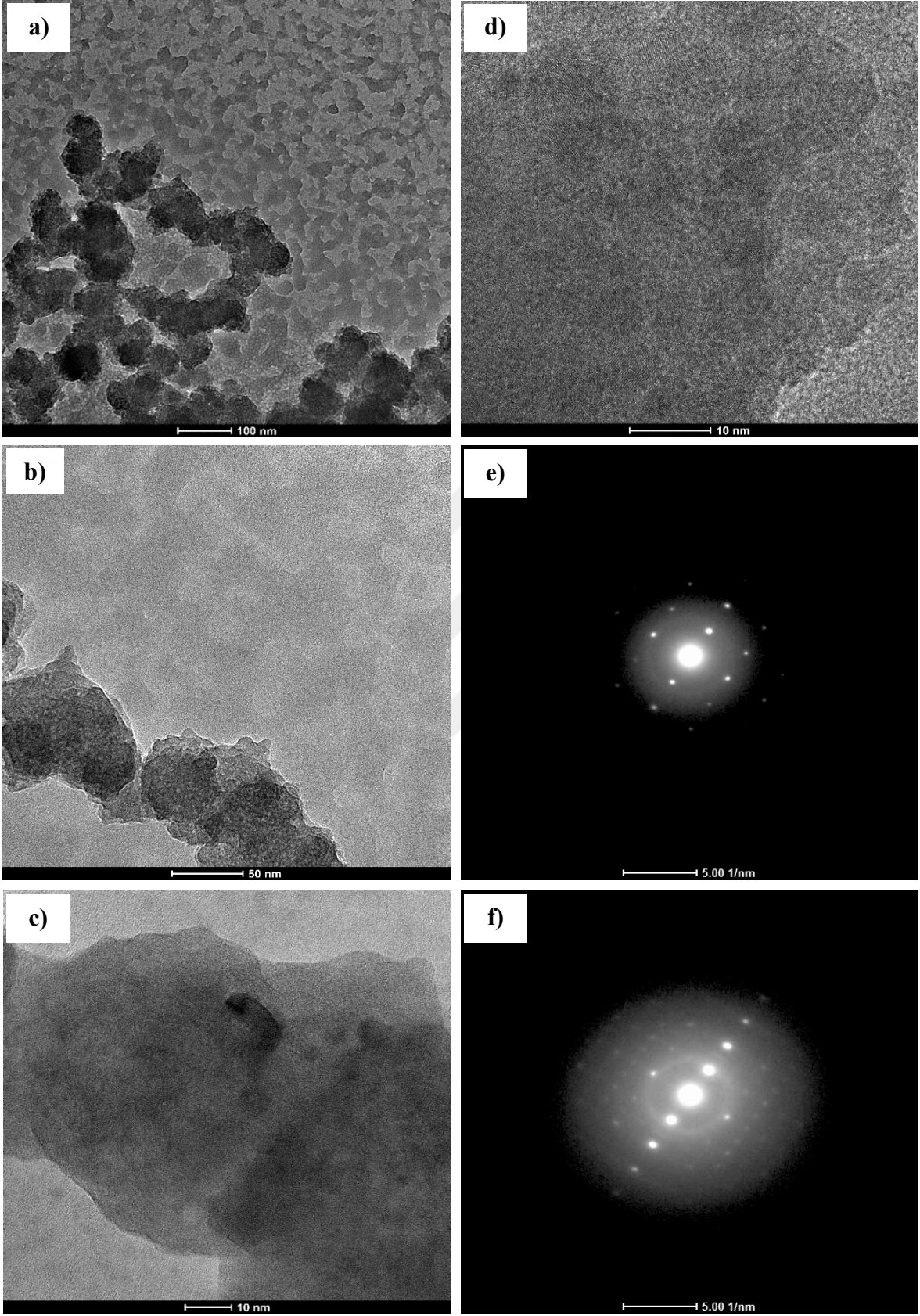
Tablo 5.2 : Eksfoliasyon çözeltisinin bazı tabakalarının CHNS analizi

Numune bölgeleri	%C	%N	%H	%S
3 nolu bölge	4,093	0	9,090	0,720
2 nolu bölge	0,488	0	10,04	0,554
2 nolu bölgenin P4 filtresinden süzölmüş kısmı	0,483	0	9,338	0,678
2 nolu bölgenin P4+P5 filtresinden süzölmüş kısmı	0,172	0	9,527	1,495

Eksfoliasyon çözeltisinin yoğun olduğu (dip) 3 nolu bölgede, GF ve grafit partikülleri üst üste istiflendiğı için C oranının yüksek çıktığı, 2 nolu bölgenin farklı gözenek çaplı filtrelerden geçirilen kısımlarında ise C oranının düşmesi, daha az katmanlı GF tabakaların oluştuğunu düşündürmektedir.

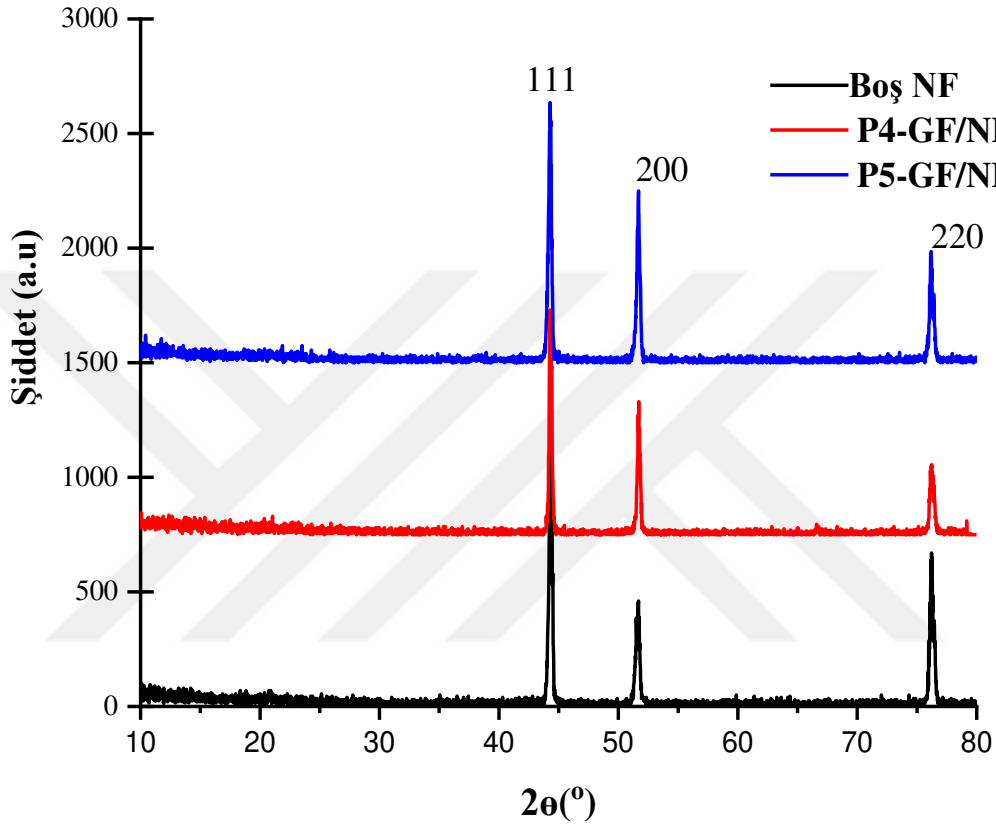
Ayrıca P4'ten geçen GF süspansiyonu içerisindeki GF tabakaları görüntölemek için TEM kullanılmıştır. 10-30 nm aralığında çapa sahip parçacıkların farklı büyötmelerdeki görüntüleri Şekil 5.3'te görölmektedir. Bu parçacıklar çok küçük grafitik tabakaların üst üste kümeleşmesinden oluşmuştur. Koyu bölgelerde daha fazla katmanlı yapılar gözlenirken açık renk bölgelerde ise katman sayısının azaldığı düşünölmektedir.

Yapılan bazı çalışmalarda da GF ve GO katmanlarının üst üste istiflenmesiyle daha koyu renkteki bölgelerin gözlemlenebileceğı ve açık renk bölgelere gidildikçe az tabakalı GF'lerin yer aldığı belirtilmiştir. Ayrıca elektron kırınım desenlerinde (EDS) dış noktalardan daha düşük ışık yoğunluğuna sahip iç noktaların olması malzemenin polikristal olduğunu göstermektedir. Ancak numunemizde iç noktaların dış noktalardan daha yoğun olarak görünmesi süspansiyon içerisinde GF yapının oluştuğunu kanıtlar niteliktedir [97].



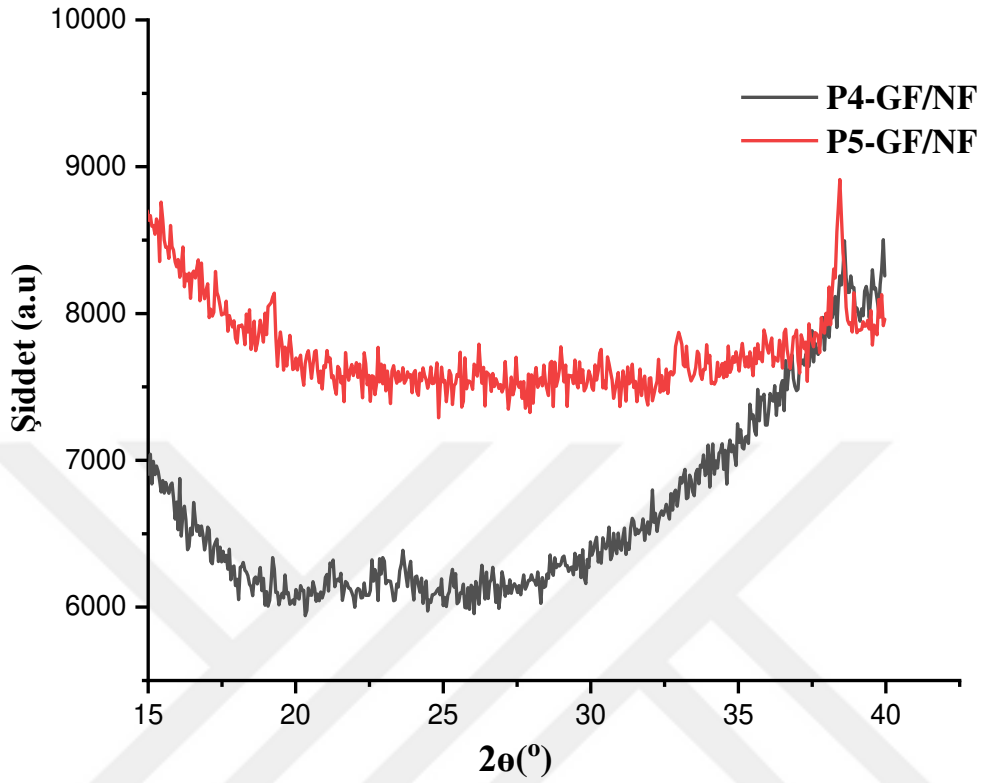
Şekil 5.3 : a-d) P4 filtresinden süzölen GF çözeltilisinin farklı büyötmelerdeki TEM göröüntöleri, e-f) Elektron kırınım desenleri.

Boş NF, P4-GF/NF ve P5-GF/NF numunelerinin XRD eğrileri Şekil 5.4'te verilmiştir. Yapının büyük çoğunlukla NF'den oluşması, NF'ye ait (111), (200) ve (220) düzlemlerinden ileri gelen kırınım piklerinin çok ince bir tabaka halinde kaplanmış olan GF'ye ait olan pikleri bastırdığı düşünülmektedir.



Şekil 5.4 : Boş NF, P4-GF/NF ve P5-GF/NF numunelerinin XRD eğrileri.

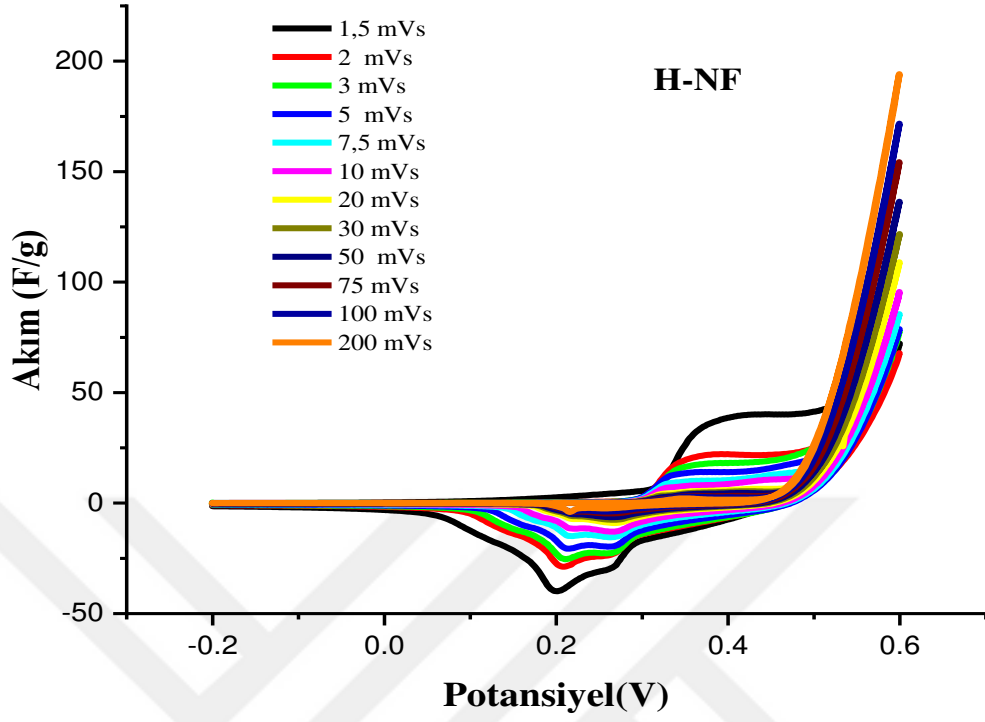
P4-GF/NF ve P5-GF/NF elektrotlarının 0,01⁰/dk'lık tarama hızı ile (15-40⁰) ölçülen XRD spektrumu Şekil 5.5'te görülmektedir. XRD analizine bakıldığında P4-GF/NF elektrodunun 20-25⁰ aralığındaki şiddeti düşük yayvan pikin rGO'ya ait olduğu ve (002) düzleminde ileri geldiği Bahrami vd. nin [98] yapmış oldukları çalışma ile desteklenmiştir.



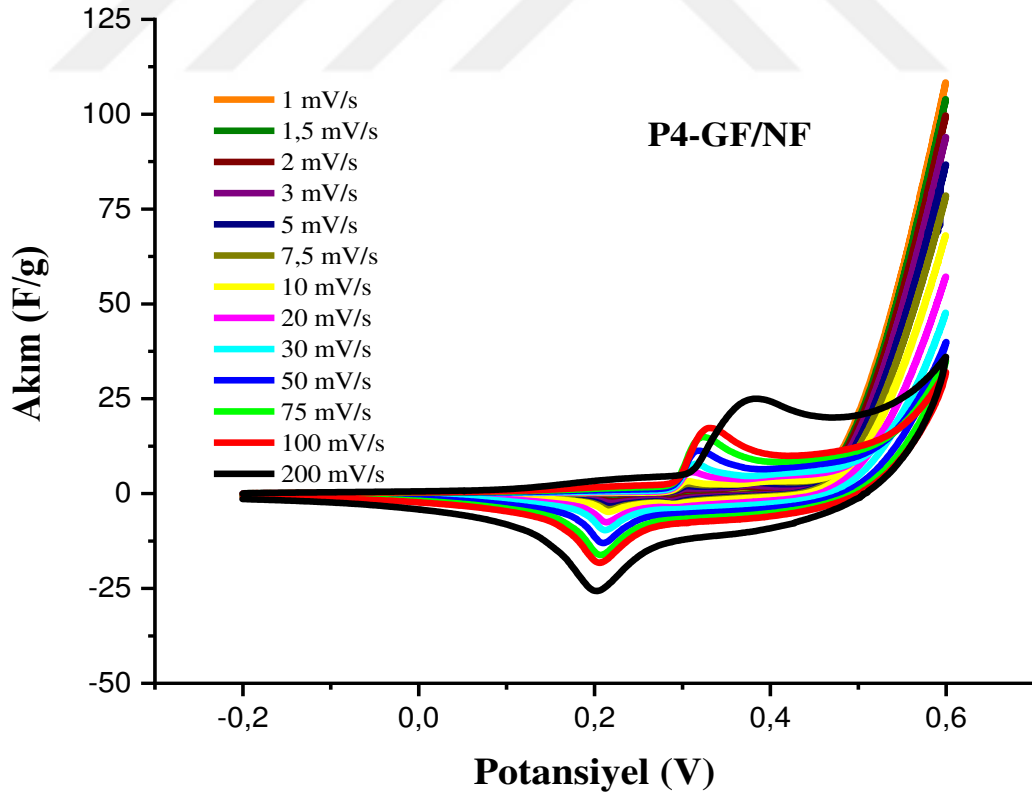
Şekil 5.5 : P4-GF/NF ve P5-GF/NF elektrotlarının XRD eğrileri.

Tablo 5.1’de verilen çözelti içerikleri kullanılarak elde edilen üç farklı elektrodun elektrokimyasal performansları ayrıntılı olarak test edilmiştir. H-NF, P4-GF/NF ve P5-GF/NF elektrotlarının CV ölçümleri 1-200 mV/s tarama hızlarında ve -0,2 V ile 0,6 V potansiyel penceresi aralığında 6 M KOH elektroliti kullanılarak ölçülmüştür. CV eğrisinde anodik ve katodik piklerin görülmesi indirgenme-yükseltgenme reaksiyonu meydana geldiğini ve elektrotların pseudokapasitif etki gösterdiğini kanıtlamaktadır. Artan tarama hızı ile pik akım değerlerinde artış gözlenmiştir. Ayrıca +0,5 V’tan sonra akımdaki ani artış oksidasyonun başladığını göstermektedir. H-NF, P4-GF/NF ve P5-GF/NF elektrotlarının CV eğrileri Şekil 5.6’da verilmiştir.

a)

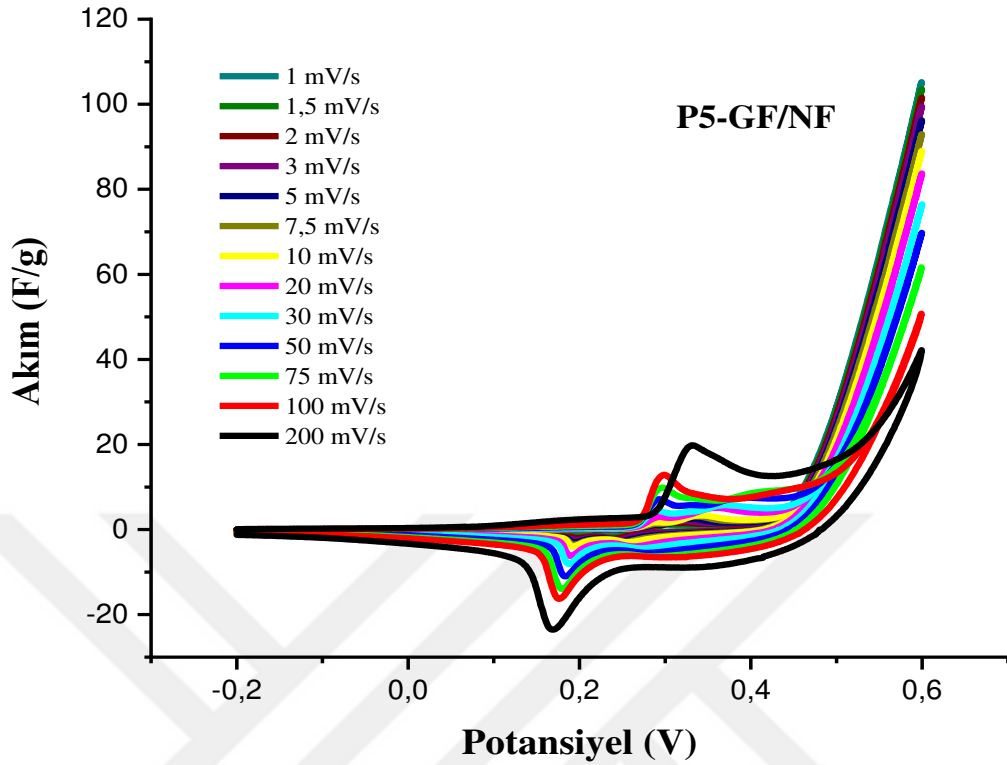


b)



Şekil 5.6 : a) H-NF, b) P4-GF/NF, c) P5-GF/NF süperkapasitör elektrotlarının 6 M KOH çözeltisi içerisindeki farklı tarama hızlarındaki CV eğrileri.

c)

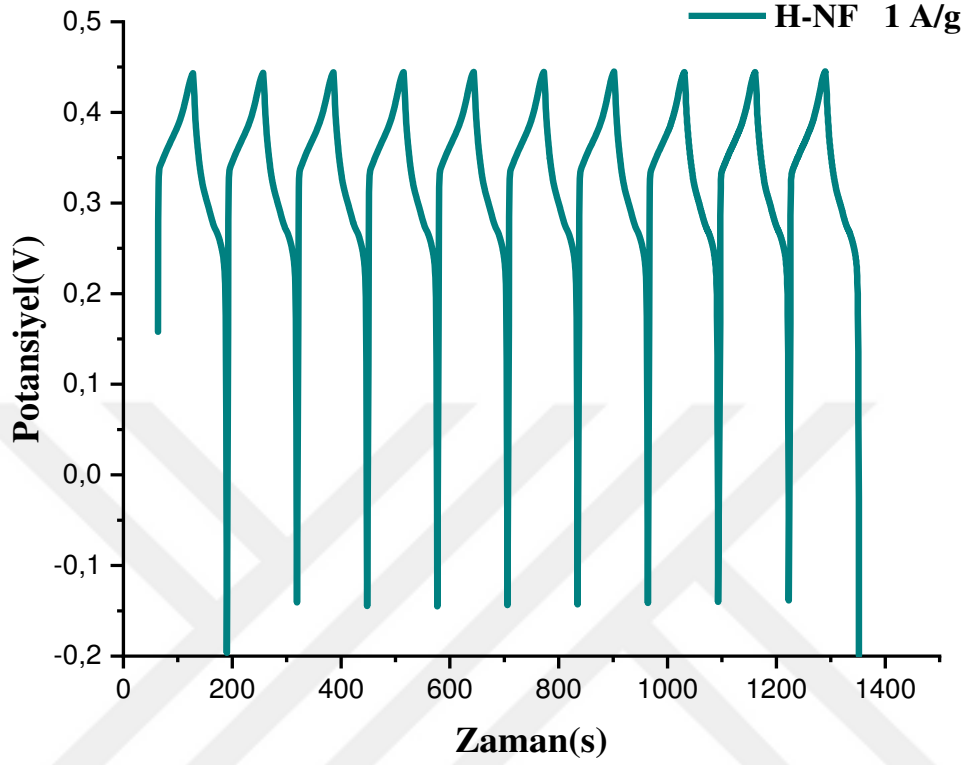


Şekil 5.6 (devam) : a) H-NF, b) P4-GF/NF, c) P5-GF/NF süperkapasitör elektrotlarının 6 M KOH çözeltisi içerisindeki farklı tarama hızlarındaki CV eğrileri.

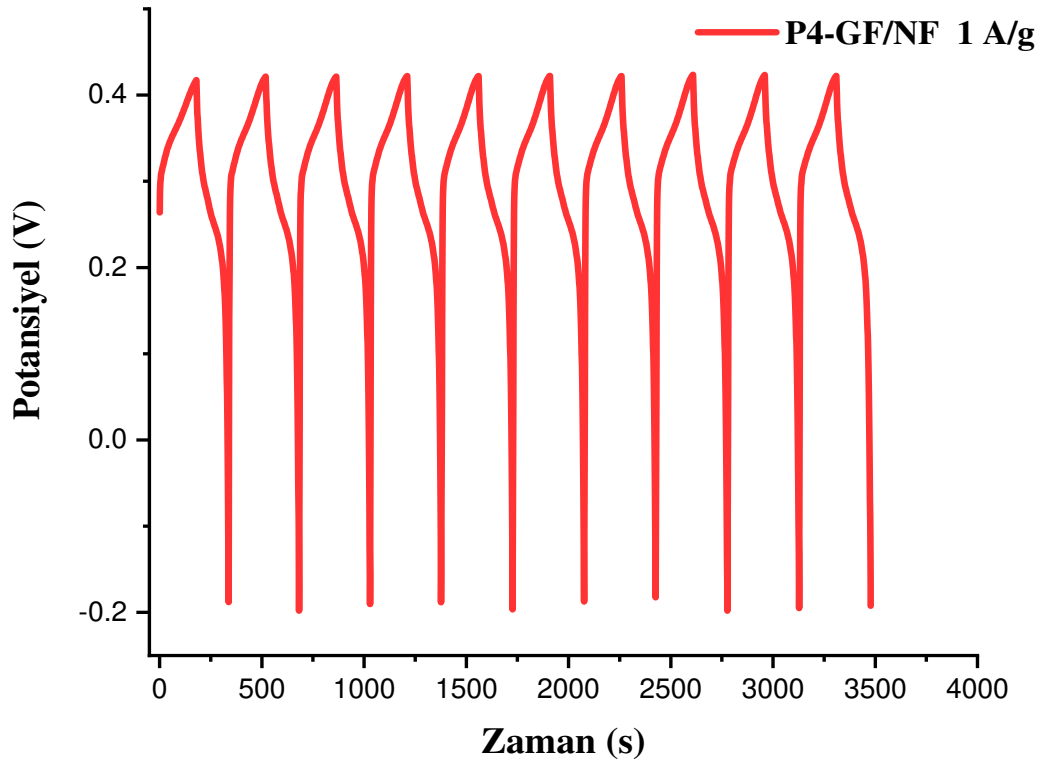
H-NF, P4-GF/NF ve P5-GF/NF elektrotlarının ilk 10 CD eğrisi sabit 1 A/g için Şekil 5.7’de verilmiştir. Her üç elektrot yaklaşık olarak $-0,2$ V ile 0 , V çalışma aralığına sahipken, P5-GF/NF için CD süresinin kısmen daha uzun olduğu görülmüştür. Bu da bölüm 2.4.1’de verilen 4. ve 5. denklemdeki spesifik kapasitansın boşalma süresiyle doğru orantılı olmasından dolayı, spesifik kapasitansa artış olarak yansımıştır. Bu eğrilere bakıldığında süperkapasitör elektrotların belirgin özelliği olan testere dişlisi şekline rastlanmaktadır. Bu durum da elektrotlarımızın süperkapasitör özelliğe sahip olduğunu kanıtlar niteliktedir. H-NF elektrodunun spesifik kapasitansına bakıldığında başlangıçta yaklaşık 244 F/g olduğu 2000 CD sonrasında yaklaşık 225 F/g’a düştüğü ve kapasitansının yaklaşık %92’lik kısmını koruduğu, P4-GF/NF elektrodunun spesifik kapasitansına bakıldığında başlangıçta yaklaşık 270 F/g olduğu 2000 CD sonrasında yaklaşık 250 F/g’a düştüğü, böylece kapasitansının yaklaşık %92’lik kısmını koruduğu gözlenmiştir. P5-GF/NF elektrodunun spesifik kapasitansına bakıldığında ise başlangıçta yaklaşık 280 F/g olduğu 2000 CD sonrasında 236 F/g’a düştüğü, böylece kapasitansının %85’lik kısmını koruduğu (Şekil 5.8) gözlenmiştir. Bu sonuçlardan H-NF elektroduna göre P4-GF/NF ve P5-GF/NF elektrotlarındaki kapasitans artışının GF tabakalardan geldiği düşünülmektedir. Ayrıca süperkapasitör

elektrodu olarak kullandığımız GF/NF elektrotlarının süperkapasitör özelliğini büyük ölçüde koruduğu ve elektrotlar üzerinde önemli bir deformasyon olmadığı belirlenmiştir.

a)

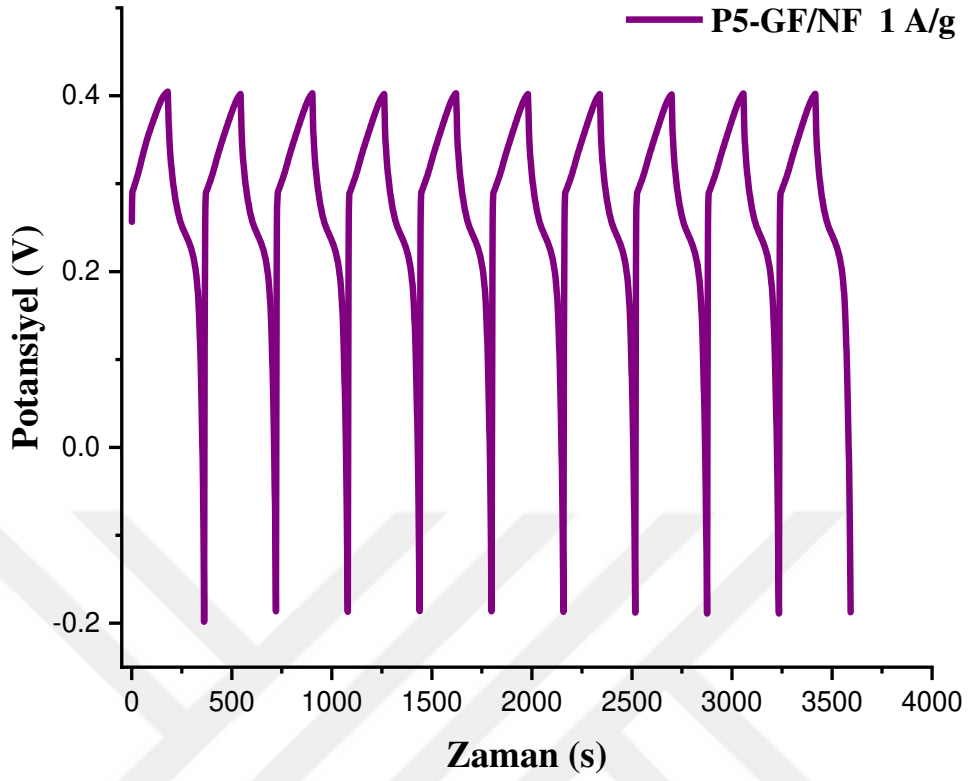


b)



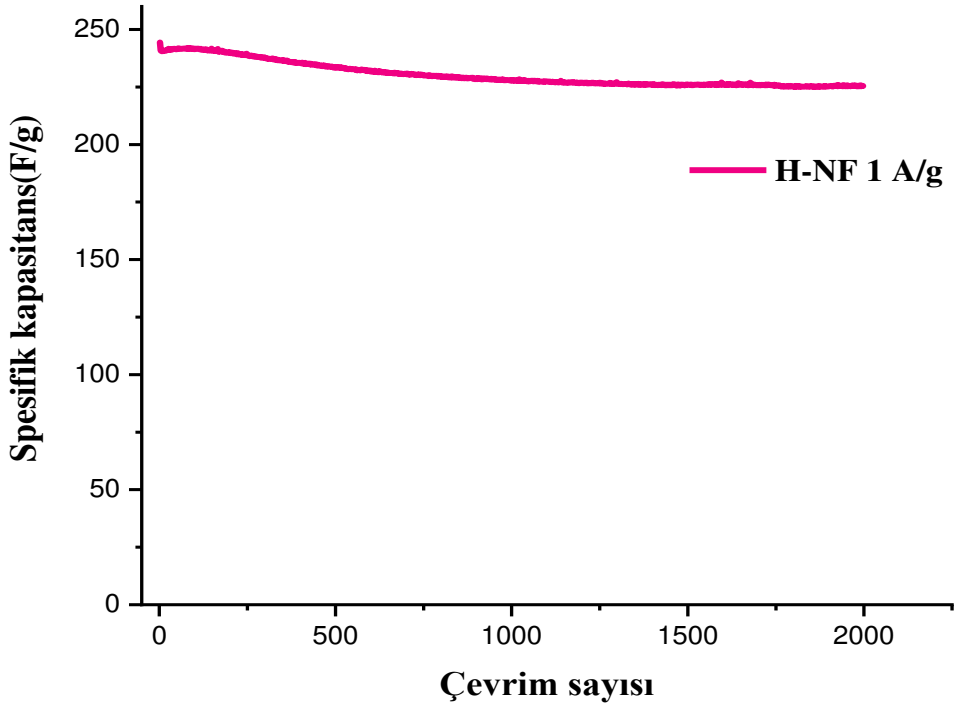
Şekil 5.7 : a) H-NF, b) P4-GF/NF, c) P5-GF/NF süperkapasitör elektrotlarının ilk 10 CD eğrisi.

c)



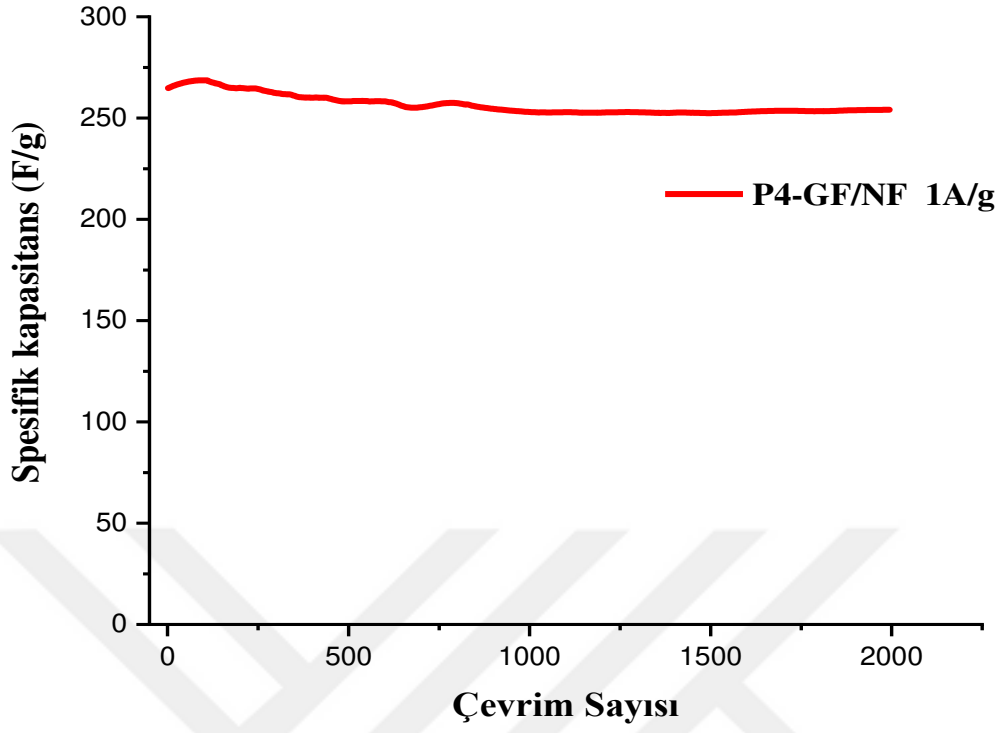
Şekil 5.7 (devam) : a) H-NF, b) P4-GF/NF, c) P5-GF/NF süperkapasitör elektrotlarının ilk 10 CD eğrisi.

a)

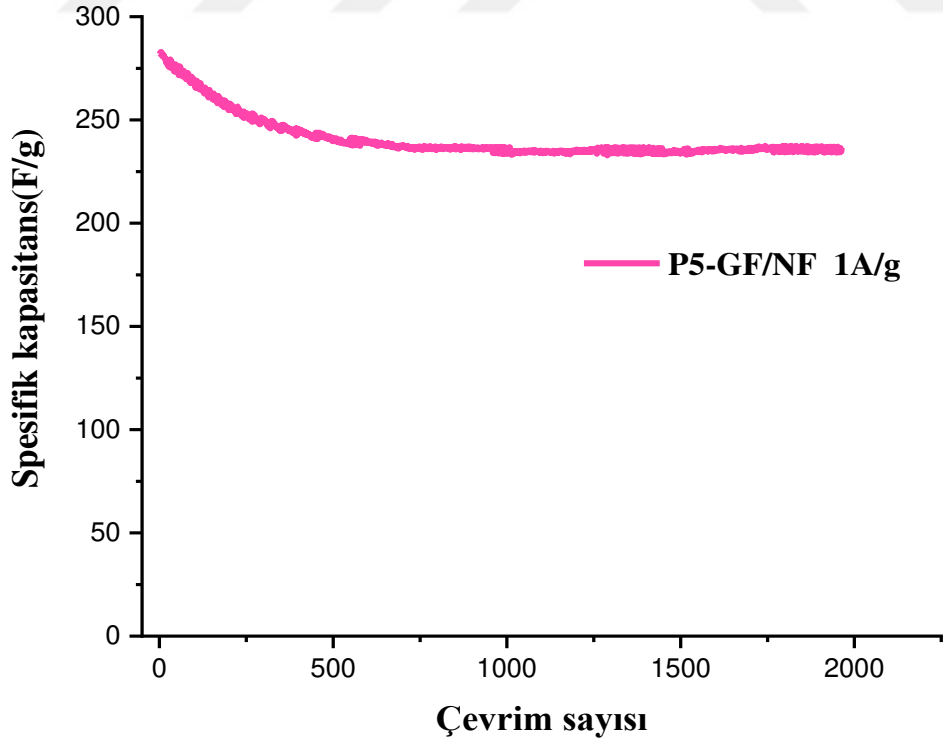


Şekil 5.8 : a) H-NF, b) P4-GF/NF, c) P5-GF/NF süperkapasitör elektrotlarının spesifik kapasitans eğrisi.

b)



c)



Şekil 5.8 (devam) : a) H-NF, b) P4-GF/NF, c) P5-GF/NF süperkapasitör elektrotlarının spesifik kapasitans eğrisi.

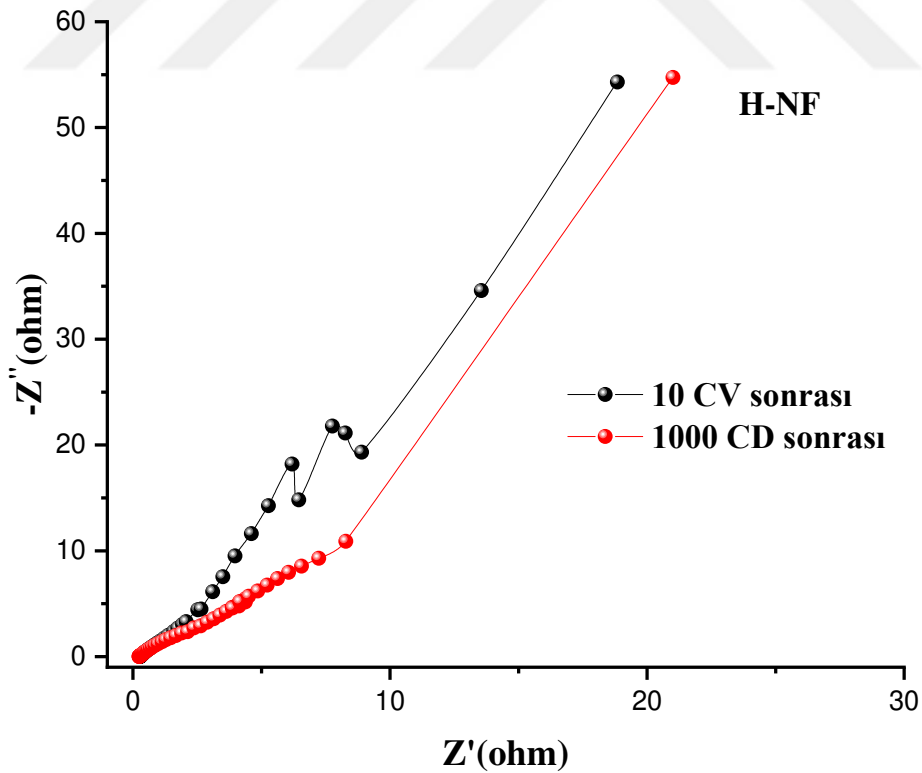
P4-GF/NF ve P5-GF/NF elektrotlarının elektrokimyasal empedans spektroskopisi çalışmaları 100 kHz ile 3 mHz aralığında yapılmıştır. CV ölçümleri ve ardışıklı 2000 CD döngüsü sonrasında gerçekleştirilen ölçümlerde, orta frekans bölgesindeki açının 45° 'den büyük olması elektrotlarımızın süperkapasitör özellik gösterdiğini ve 2000 CD sonrasında bile bu özelliğini koruduğunu göstermektedir. Ayrıca GF kaplanan elektrotların R_s değerlerinde düşme gözlenmiştir (Tablo 5.3).

Tablo 5.3 : Hidrotermal yöntemle elde edilen elektrotlar için EIS parametreleri

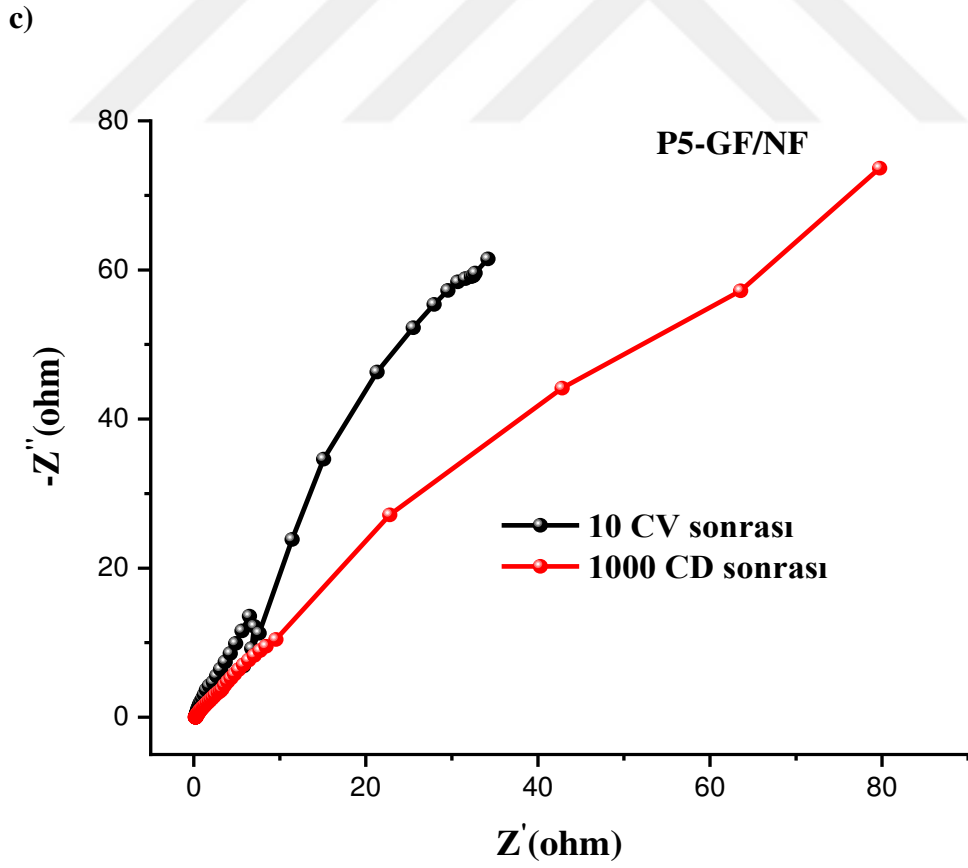
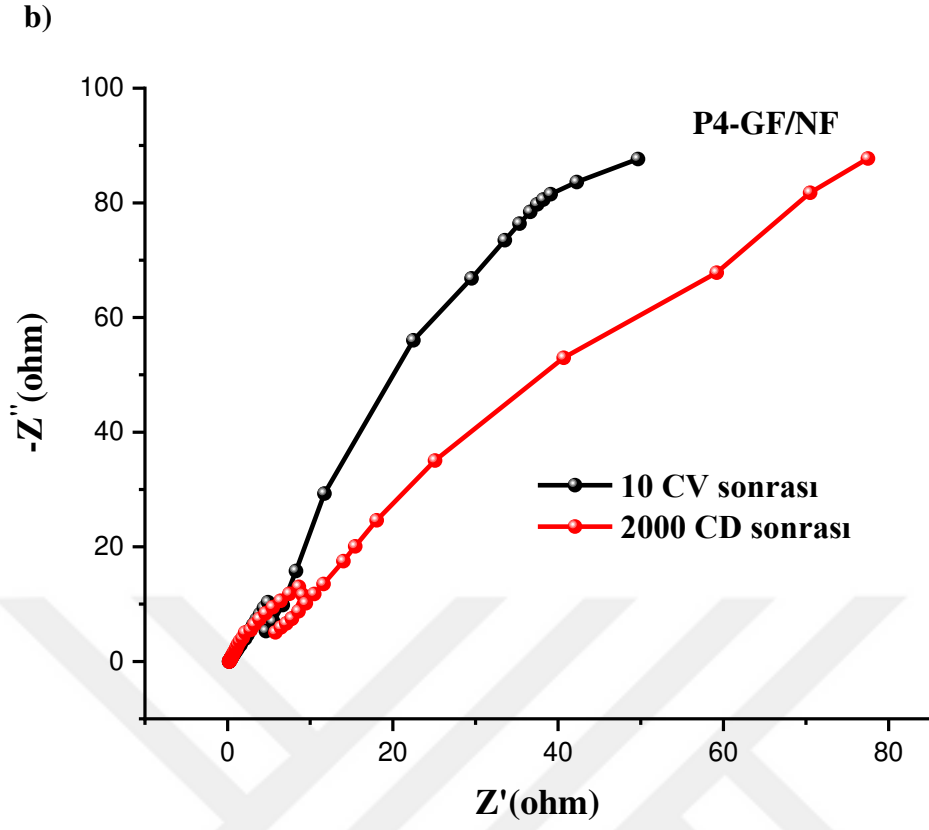
Numune kodu	θ	θ^1	R_s	R_s^1
H-NF	$65,82^{\circ}$	$52,80^{\circ}$	303,3 m Ω	235,4 m Ω
P4-GF/NF	$68,20^{\circ}$	$66,6^{\circ}$	202,9 m Ω	202,3 m Ω
P5-GF/NF	$65,29^{\circ}$	$50,70^{\circ}$	220,5 m Ω	201,6 m Ω

H-NF, P4-GF/NF ve P5-GF/NF elektrotlarının Nyquist eğrileri Şekil 5.9'da verilmiştir.

a)

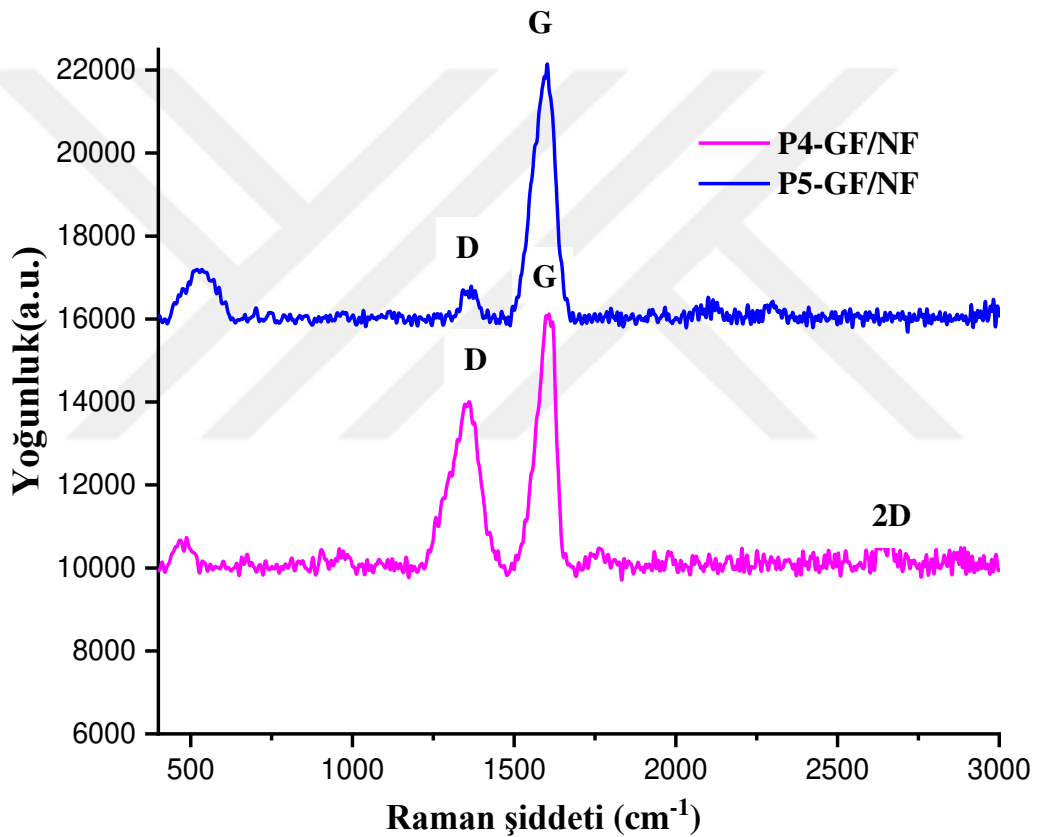


Şekil 5.9 : a) H-NF, b) P4-GF/NF, c) P5-GF/NF elektrotlarının Nyquist eğrileri.



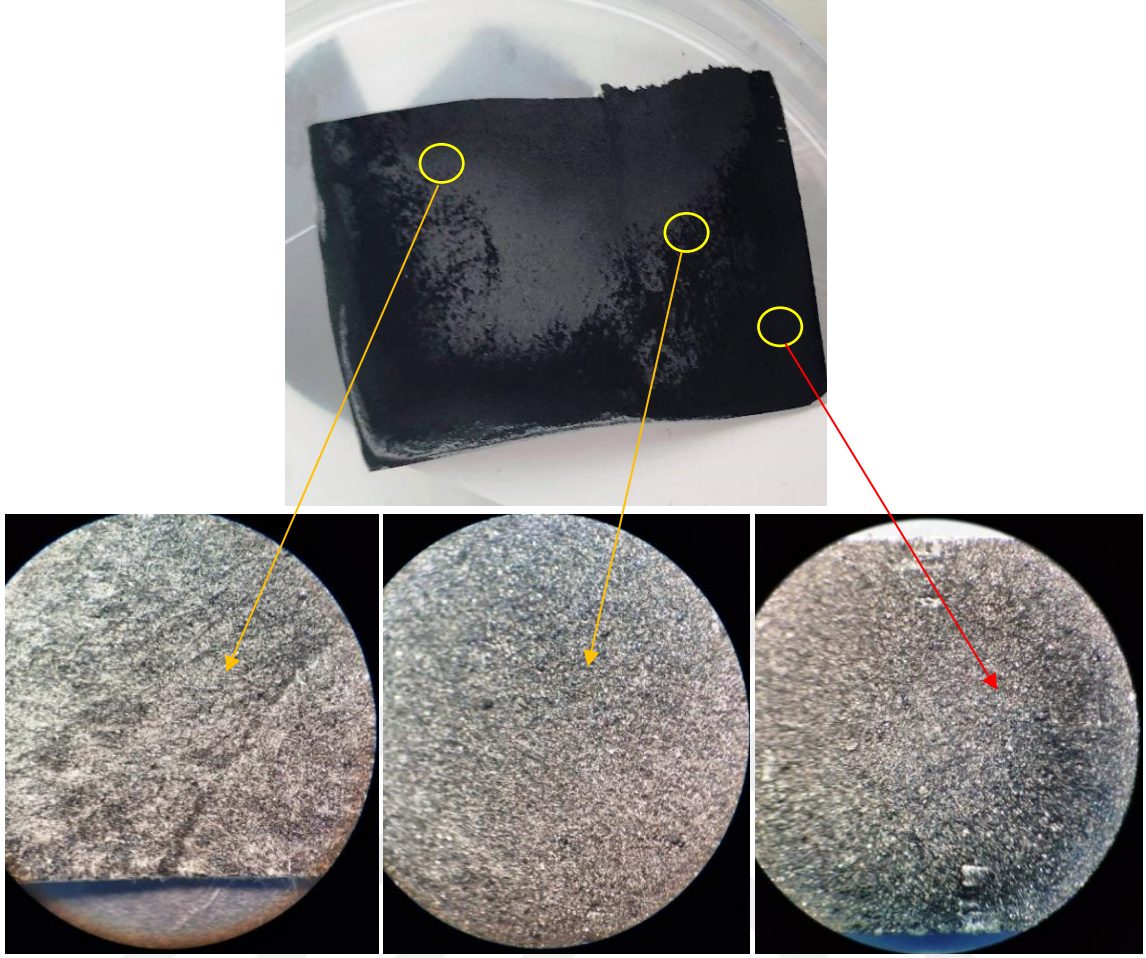
Şekil 5.9 (devam) : a) H-NF, b) P4-GF/NF, c) P5-GF/NF elektrotlarının Nyquist eğrileri.

P4-GF/NF ve P5-GF/NF elektrotlarının Raman eğrilerine bakıldığında (Şekil 5.10) P4-GF/NF elektrodunun I_D/I_G oranının 0,87, P5-GF/NF elektrodunun I_D/I_G oranının ise 0,75 olduğu görülmektedir. P5-GF/NF elektrodunun P4-GF/NF elektroduna göre I_D/I_G oranının az oluşu P5-GF/NF elektrodu üzerinde daha az tabakalı GF yapı oluştuğunu göstermektedir [94]. D bandı karbonlu yapıdaki düzensizlikleri gösterdiğinden P5-GF/NF elektrodunda 1358 cm^{-1} 'de gözlenen düşük şiddetteki D piki P4-GF/NF elektroduna göre daha düzenli bir yapı oluştuğunu göstermektedir [93]. Ayrıca P4-GF/NF elektrodunun I_D/I_G oranının 1'e yakın oluşu NF yapı üzerinde GO yapının oluştuğunu kanıtlar niteliktedir [68].



Şekil 5.10 : P4-GF/NF ve P5-GF/NF elektrotlarının Raman eğrileri.

Ayrıca bölüm 4.2’de verilen eksfoliasyon sonrasındaki çözelti, bekletme yapılmadan filtre kağıdı üzerine deneme amaçlı boya gibi sürülerek filtre kağıdı kurutulmuştur. Kurutulan filtre kağıdının üzerindeki GF yapının filtre kağıdı üzerinde homojen bir şekilde dağılmadığı ve açık-koyu bölgeler oluştuğu gözlenmiştir. Şekil 5.11’de kağıt filtre üzerindeki az, orta ve çok yoğun bölgelerin optik mikroskop altındaki 40X büyütmedeki görüntüleri verilmiştir.



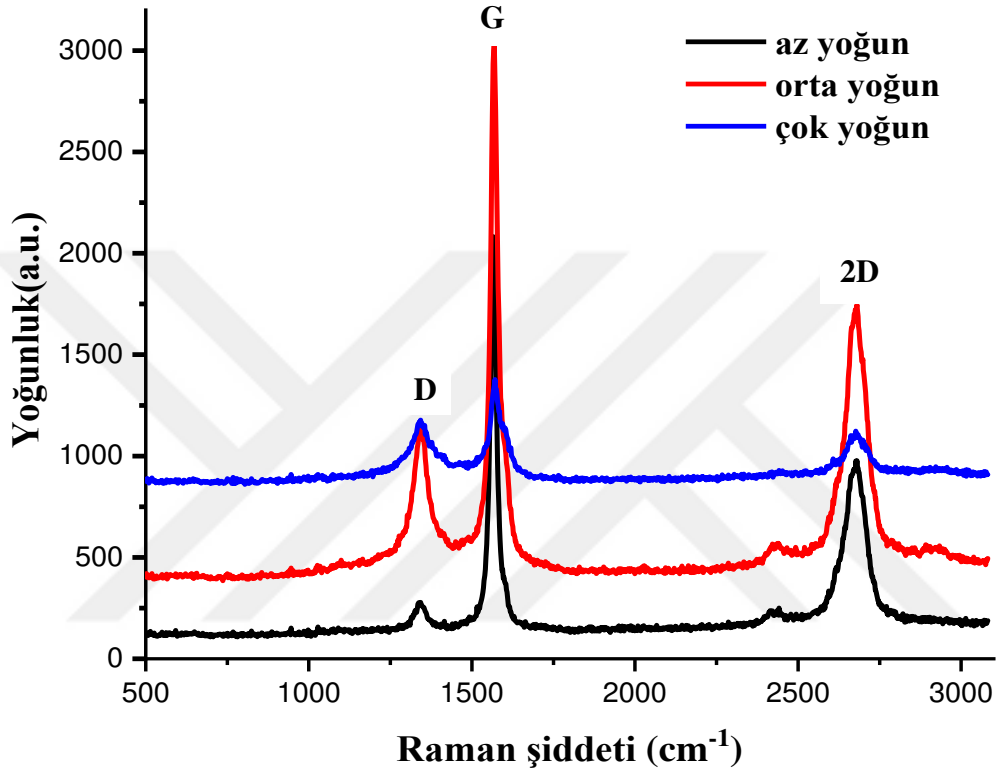
Şekil 5.11 : GF/filtre kağıdının boyamanın yoğunluğuna göre farklı bölgelerinin optik mikroskop görüntüleri(40X).

Farklı bölgelerden kesilerek alınan parçaların Şekil 5.12'deki Raman eğrilerine bakıldığında az yoğun bölgedeki G pikinin 1350 cm^{-1} , D pikinin 1565 cm^{-1} ve 2D pikinin 2674 cm^{-1} olduğu görülmektedir. Az yoğun bölgede I_D/I_G oranına bakıldığında 0,13, I_{2D}/I_G oranının da 0,45 olduğu görülmektedir. Orta yoğun bölgede I_D/I_G oranının 0,34, I_{2D}/I_G oranının ise 0,56; çok yoğun bölgede ise I_D/I_G oranının yaklaşık 0,83, I_{2D}/I_G oranının ise 0,78 olduğu görülmektedir. I_D/I_G oranının artmasıyla katman sayısı artmaya başladığından çok yoğun bölgede daha çok katmanlı, az yoğun bölgede ise daha az katmanlı GF yapıların oluştuğu söylenebilir [94].

Ayrıca çok yoğun bölgede I_D/I_G oranının 1'e yakın olması GO yapı elde edildiğini gösterir niteliktedir [68]. Elde edilen GF yapıların I_D/I_G ve I_{2D}/I_G oranları Tablo 5.4'te verilmiştir.

Tablo 5.4 : Kağıt filtre üzerindeki az, orta ve çok yoğun bölgelerin I_D/I_G ve I_{2D}/I_G oranları

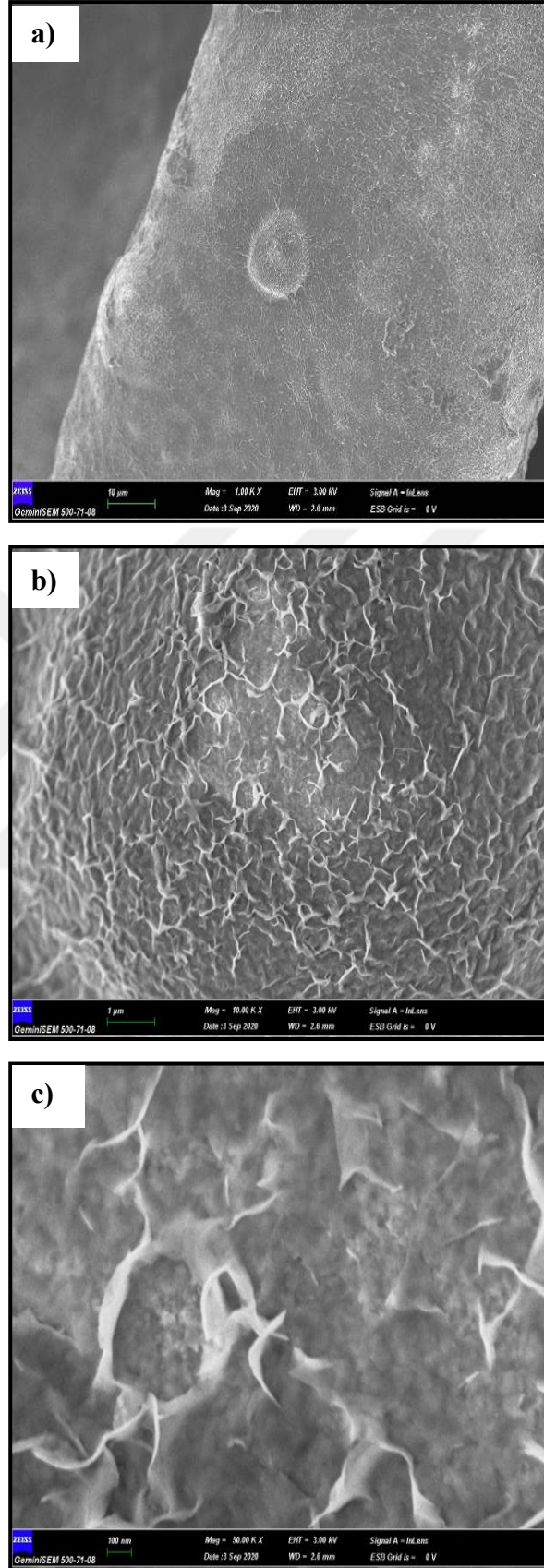
Numune Bölgeleri	I_D/I_G	I_{2D}/I_G
Az yoğun	0,13	0,45
Orta Yoğun	0,34	0,56
Çok yoğun	0,83	0,78



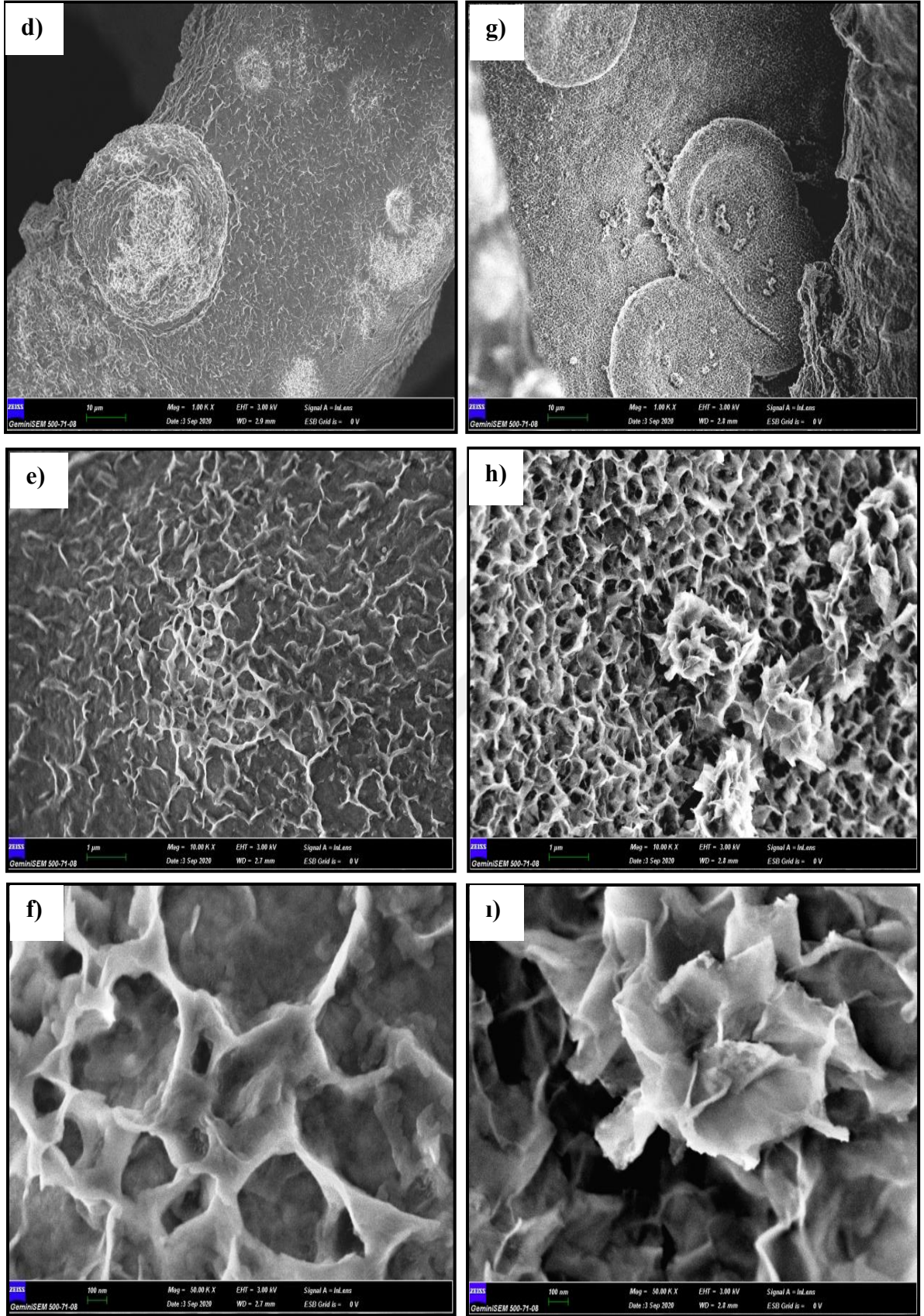
Şekil 5.12 : Kağıt filtre üzerindeki az, orta ve çok yoğun bölgelerin Raman eğrisi.

5.1.2 E-GF/NF elektrotlarının elektrokimyasal kaplama yolu ile elde edilmesi ve süperkapasitör elektrodu olarak test edilmesi

Çalışmamızın bu kısmında Bölüm 4.4 'te ayrıntılı bir şekilde detayları verilen E-GF/NF elektrotları için karakterizasyon ve elektrokimyasal ölçüm sonuçları verilmiştir. NF'ler üzerinde farklı kaplama sürelerinde (5 dk, 10 dk, 60 dk) GF kaplama işlemi gerçekleştirilen elektrotların kaplama sonrası SEM görüntülerine bakıldığında (Şekil 5.13) 5 dk kaplama yapılan elektrot üzerinde daha seyrek ve az tabakalı yapılar gözlenmektedir. 10 dk biriktirme yapılan elektrotta tabakaların daha sık ve kalınlaştığı gözlenirken, 60 dk biriktirme işleminde ise artık tabakaların kalınlığının iyice arttığı ve belirli bölgelerde kümelenmeler görüldüğü gözlenmektedir. 60 dk biriktirme yapılan elektrot üzerinde nanoçiçek şeklinde yapıların belirginleştiği yüksek büyütme SEM resimlerinden açıkça görülmektedir (Şekil 5.13 h-ı).

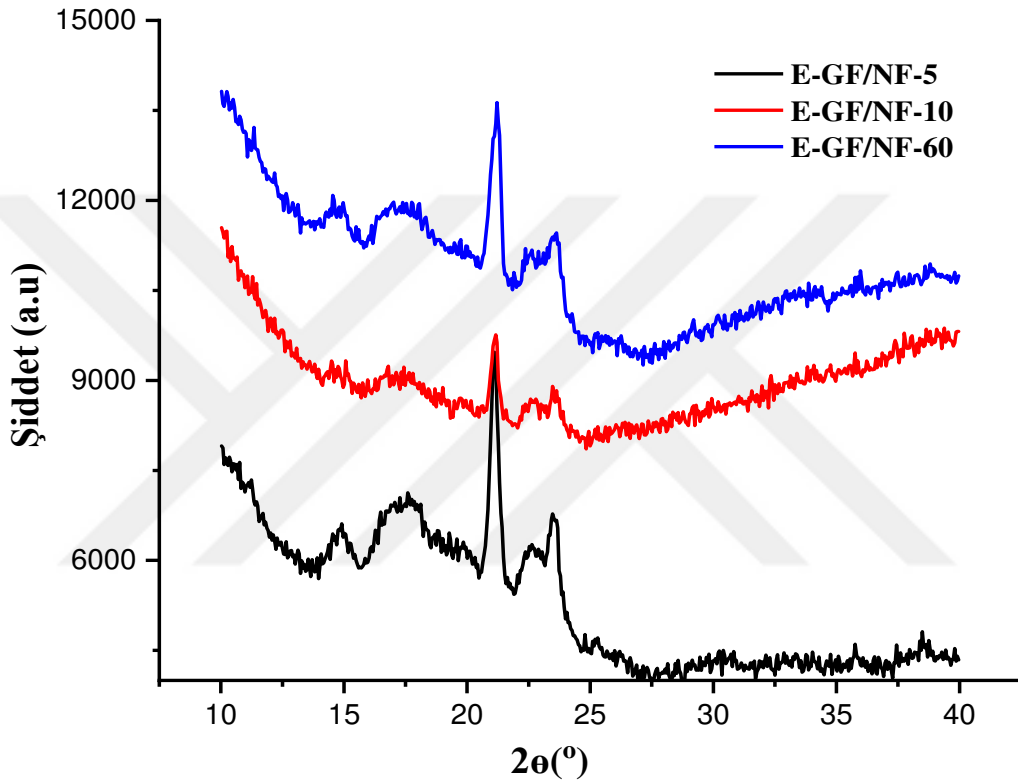


Şekil 5.13 : Farklı elektrokimyasal kaplama süreleri için SEM görüntüleri.
Elektrokimyasal kaplama süreleri (a-c) 5 dk, (d-f) 10 dk, (g-i) 60 dk.



Şekil 5.13 (devam) : Farklı elektrokimyasal kaplama süreleri için SEM görüntüleri.
Elektrokimyasal kaplama süreleri (a-c) 5 dk, (d-f) 10 dk, (g-i) 60 dk.

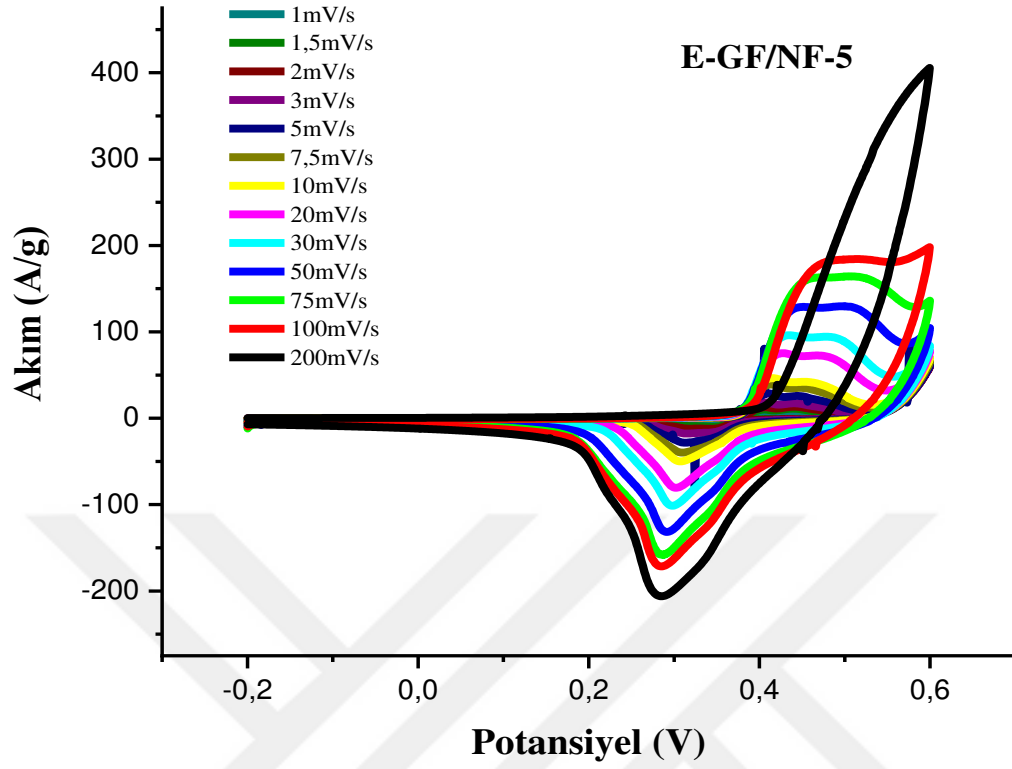
Şekil 5.14'te üzerine 5 dk, 10 dk ve 60 dk boyunca elektrokimyasal kaplama yöntemiyle GF kaplanan NF elektrotlarının (E-GF/NF-5, E-GF/NF-10, E-GF/NF-60) XRD eğrilerine bakıldığında 22° de gözlenen pikin rGO'ya ait (002) düzleminden geldiği görülmektedir [98].



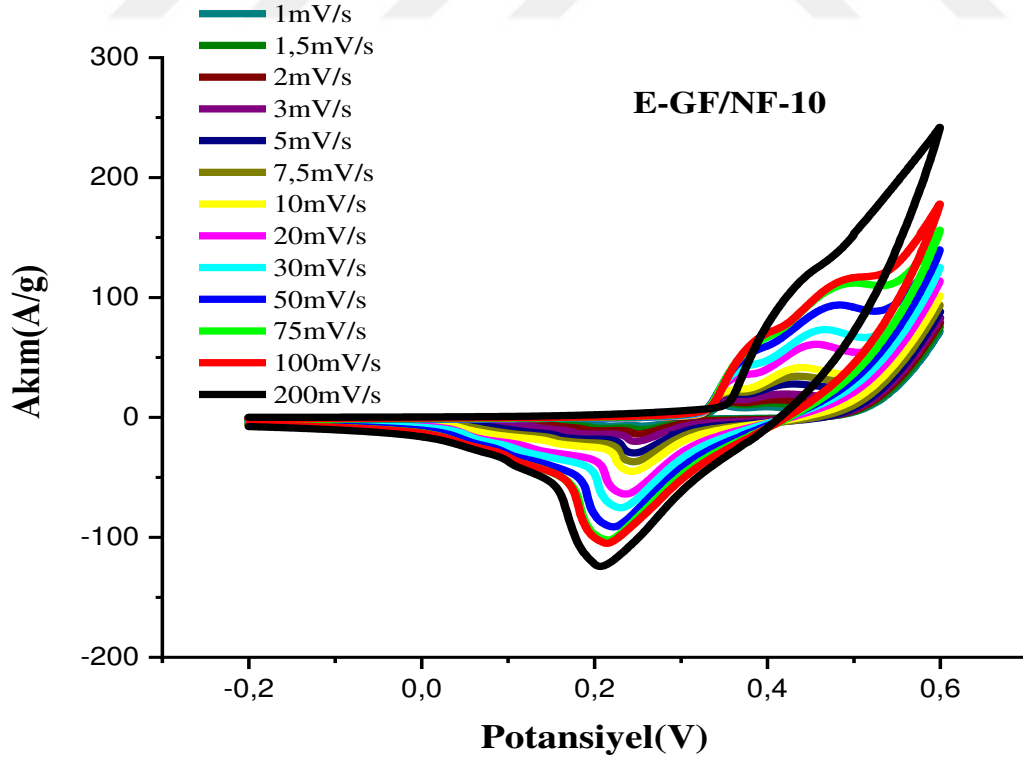
Şekil 5.14 : E-GF/NF-5, E-GF/NF-10 ve E-GF/NF-60 elektrotlarının XRD eğrileri.

Elde edilen E-GF/NF elektrotlarının -0,2 V ve +0,6 V potansiyel penceresinde, 1-200 mV/s tarama hızlarında, 6 M KOH elektroliti içerisinde CV ölçümleri gerçekleştirilmiştir. CV eğrilerine bakıldığında elektrotların pseudokapasitif özellik gösterdiği ve artan tarama hızı ile pik akım değerlerinde artış meydana geldiği gözlenmiştir (Şekil 5.15).

a)

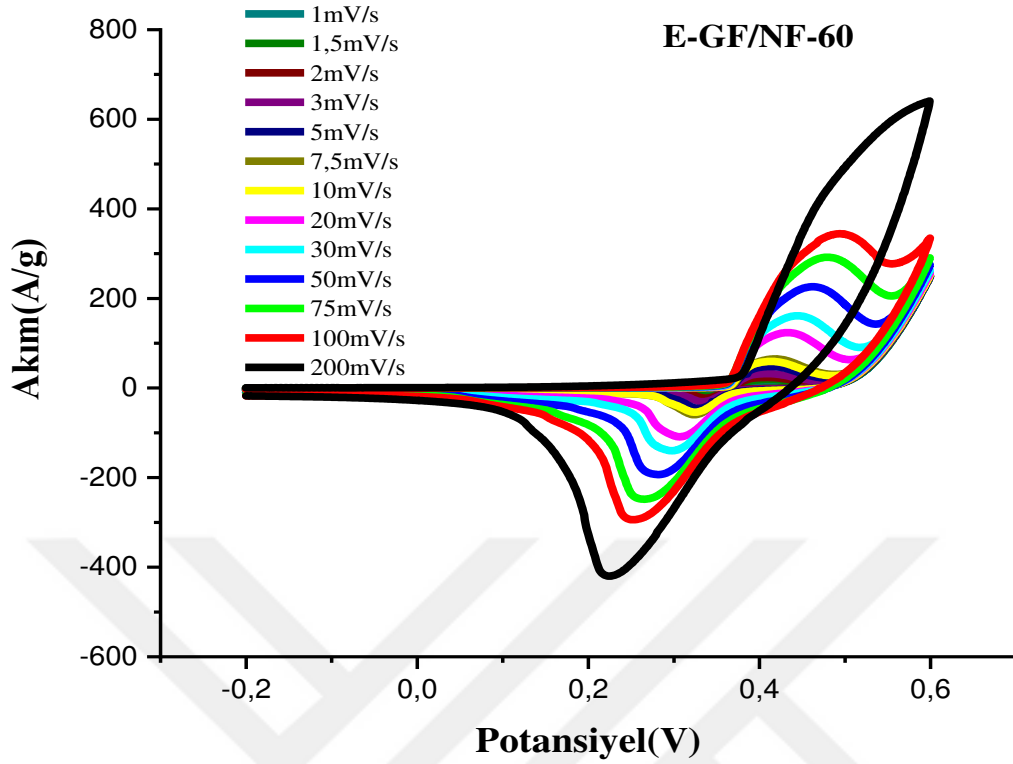


b)



Şekil 5.15 : a) E-GF/NF-5, b) E-GF/NF-10, c) E-GF/NF-60 elektrotlarının 6 M KOH çözeltisi içerisindeki farklı tarama hızlarındaki CV eğrileri.

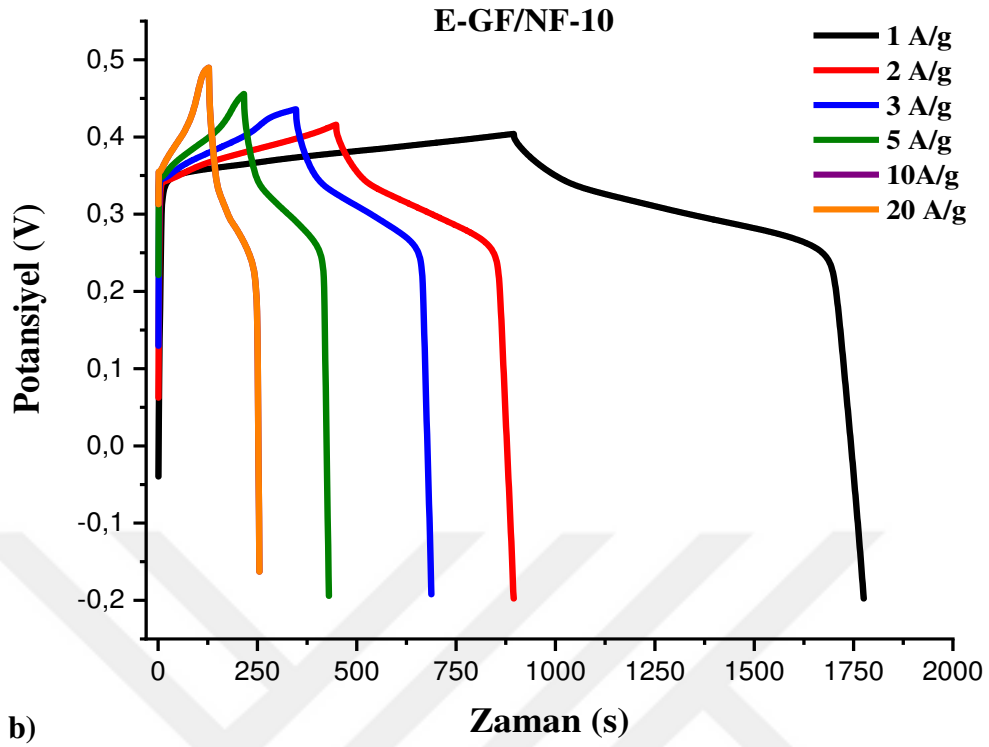
c)



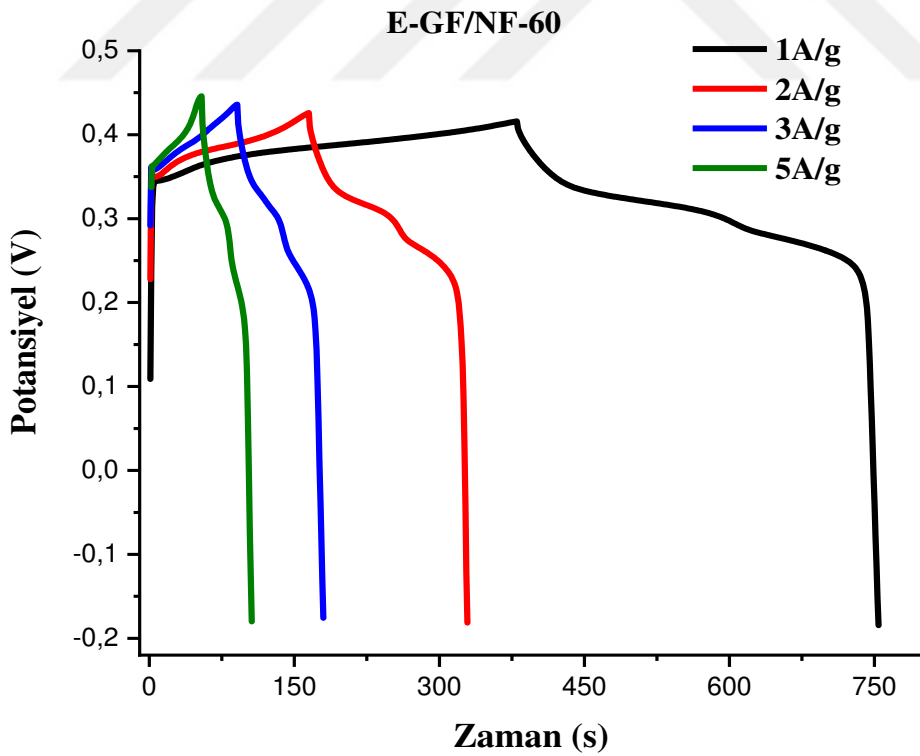
Şekil 5.15 (devam) : a) E-GF/NF-5, b) E-GF/NF-10, c) E-GF/NF-60 elektrotlarının 6 M KOH çözeltisi içerisindeki farklı tarama hızlarındaki CV eğrileri.

E-GF/NF-10 ve E-GF/NF-60 elektrotlarının farklı akım değerleri için ardışıklı CD ölçümleri yapılmıştır. E-GF/NF-5 elektrodunun farklı akım yoğunluklarında yapılan CD ölçümlerinde çok düşük akımlarda bile yeterli kapasitif özellik sağlanamadığından yüksek akım değerleri ölçümlerine yer verilmeyip Şekil 5.16’da sadece E-GF/NF-10 ve E-GF/NF-60 elektrotlarının farklı akım yoğunluklarında 6 M KOH elektroliti içerisindeki CD eğrileri verilmektedir.

a)



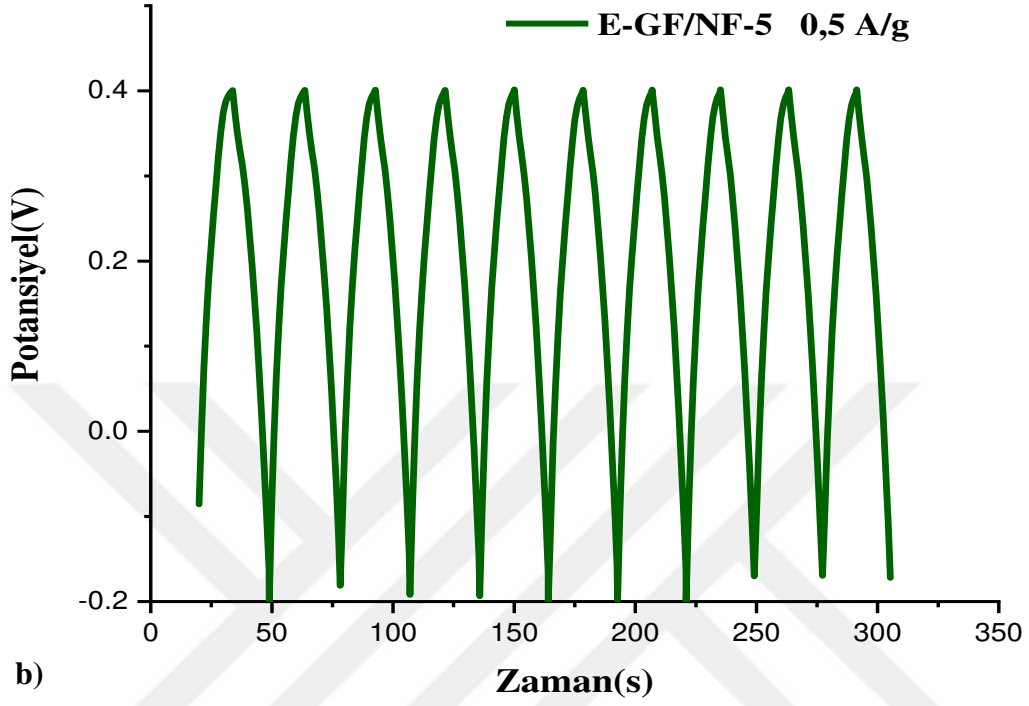
b)



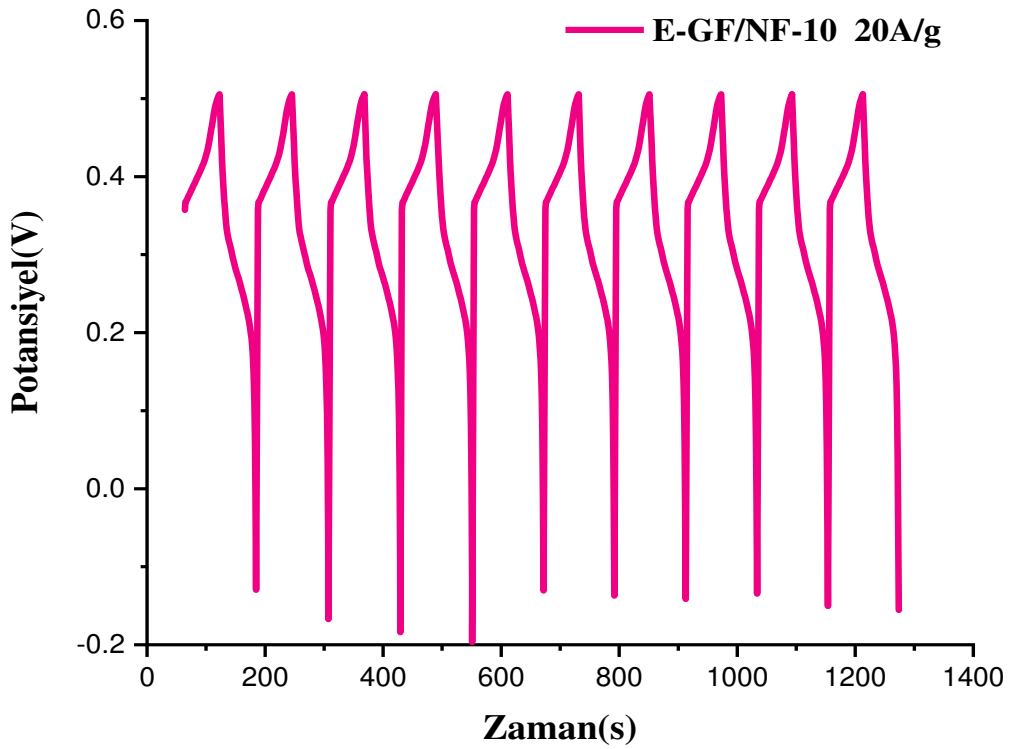
Şekil 5.16 : E-GF/NF-10 ve E-GF/NF-60 elektrotlarının 6 M KOH elektroliti içerisindeki farklı akım yoğunluklarında CD eğrileri.

CV ölçümleri, EIS ve akım denemelerinin ardından Şekil 5.17’de farklı akım yoğunluklarında alınan ilk 10 CD eğrisi görülmektedir.

a)

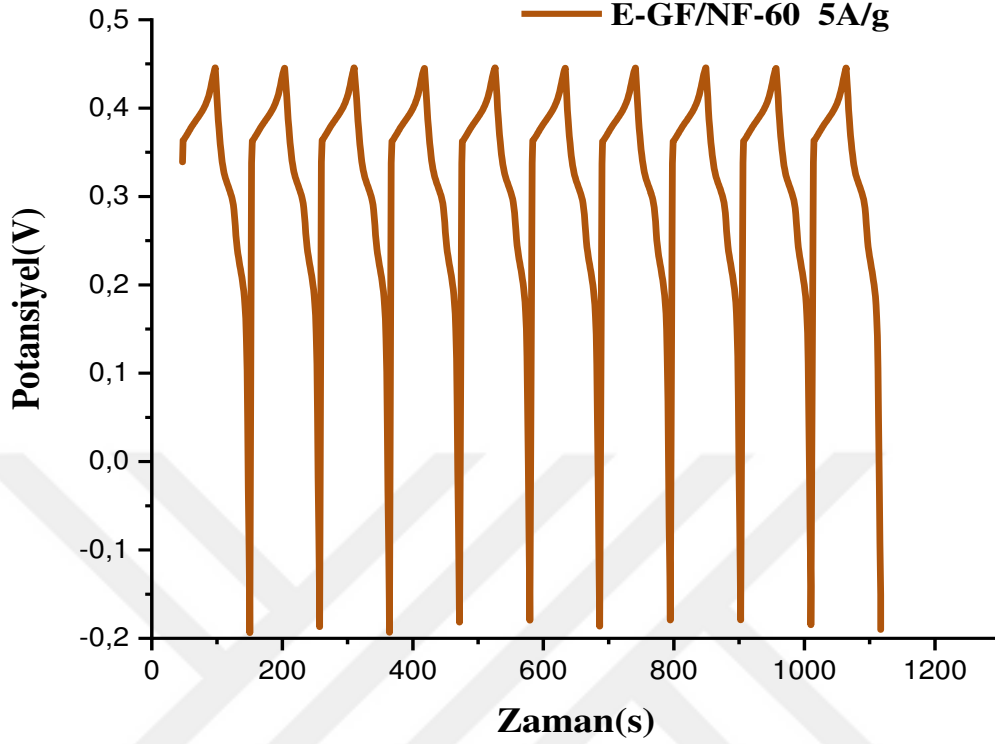


b)



Şekil 5.17: a) E-GF/NF-5, b) E-GF/NF-10, c) E-GF/NF-60 elektrotlarının ilk 10 CD eğrisi.

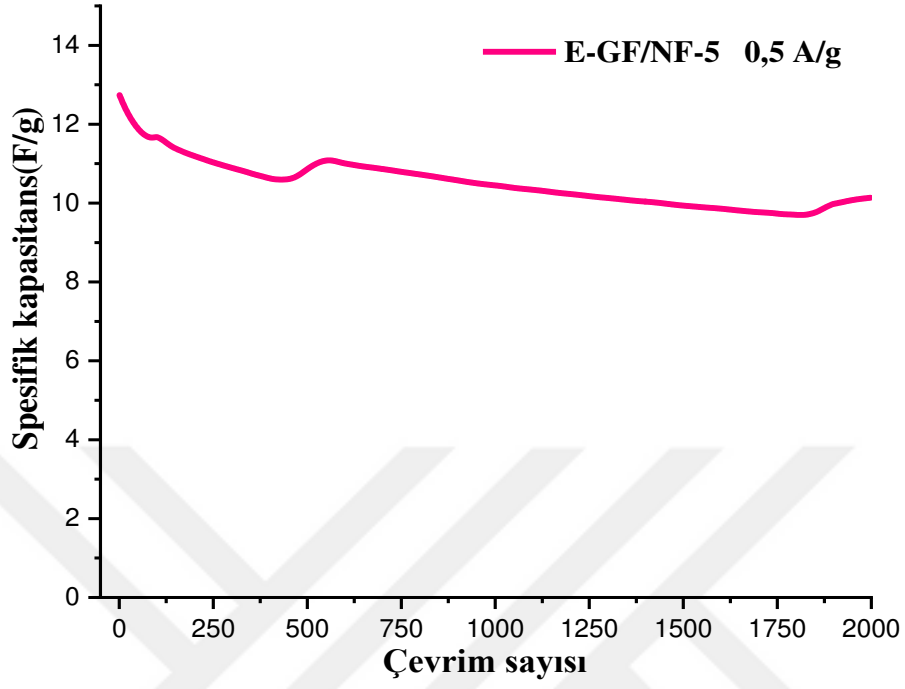
c)



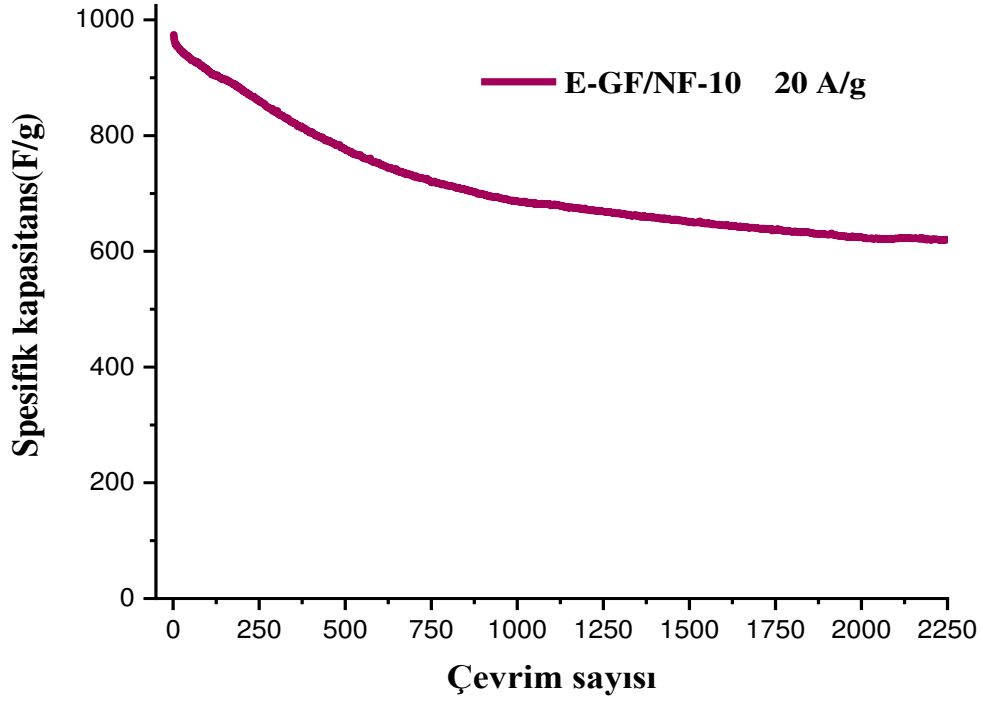
Şekil 5.17 (devam) : a) E-GF/NF-5, b) E-GF/NF-10, c) E-GF/NF-60 elektrotlarının ilk 10 CD eğrisi.

E-GF/NF-5, E-GF/NF-10 ve E-GF/NF-60 elektrotlarının spesifik kapasitans eğrilerine bakıldığında (Şekil 5.18) E-GF/NF-5 elektrodunun spesifik kapasitansının başlangıçta 0,5 A/g'da 18 F/g olduğu ve 2000 CD sonrasında hızlı bir düşüş yaşayarak 10 F/g'a düştüğü görülmüştür. Bu yüzden daha yüksek akım değerlerine çıkılmamıştır. E-GF/NF-10 elektroduna bakıldığında başlangıç spesifik kapasitansının yaklaşık 970 F/g olduğu 2500 CD sonrasında 600 F/g'a düştüğü ve başlangıç spesifik kapasitansının %62'lik kısmını koruduğu görülmüştür. E-GF/NF-60 elektroduna bakıldığında ise başlangıçta 626,7 F/g olan spesifik kapasitansın 27 çevrim sonrasında 685,3 F/g'a yükseldiği ve 5000 CD sonrasında da 617,6 F/g olduğu ve başlangıç spesifik kapasitansının yaklaşık %99'unu koruduğu gözlenmiştir. Aslında bu üç farklı elektrot için sonuçlar değerlendirildiğinde uzun süreli CD ile birlikte yüzeydeki grafen tabakasının E-GF/NF-5 elektrodu için tamamen, E-GF/NF-10 elektrodu için ise kısmen bozulduğu ve yüzeyden söküldüğü söylenebilir. Oysa daha kalın bir kaplamanın yer aldığı E-GF/NF-60 elektrodunda uzun süreli CD için daha dayanıklı ve kararlı olmuştur.

a)

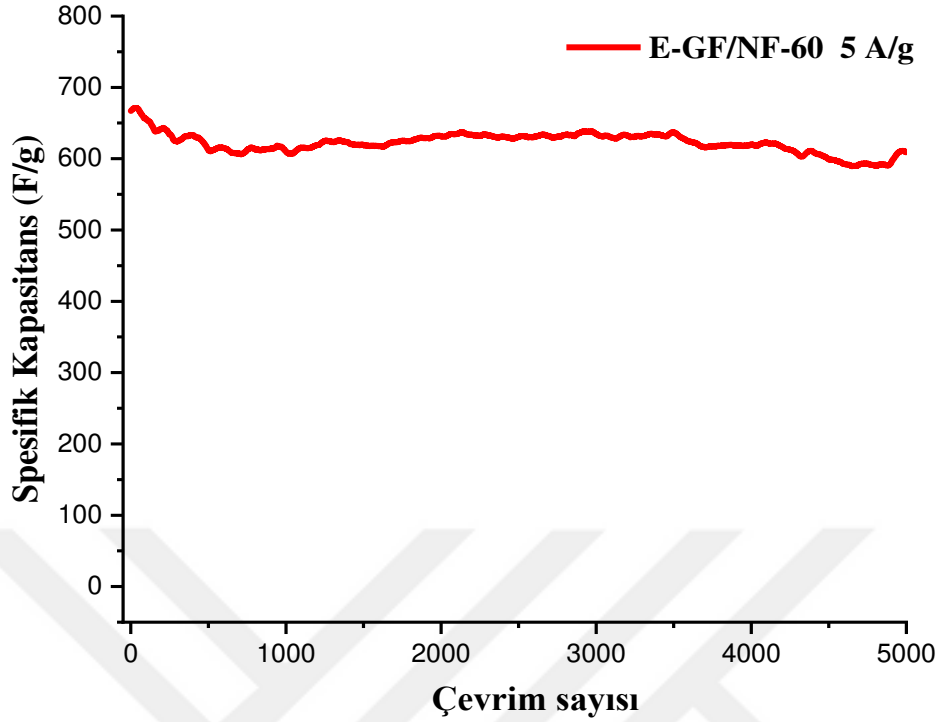


b)



Şekil 5.18 : a) E-GF/NF-5, b) E-GF/NF-10, c) E-GF/NF-60 elektrotlarının spesifik kapasitans eğrisi.

c)



Şekil 5.18 (devam) : a) E-GF/NF-5, b) E-GF/NF-10, c) E-GF/NF-60 elektrotlarının spesifik kapasitans eğrisi.

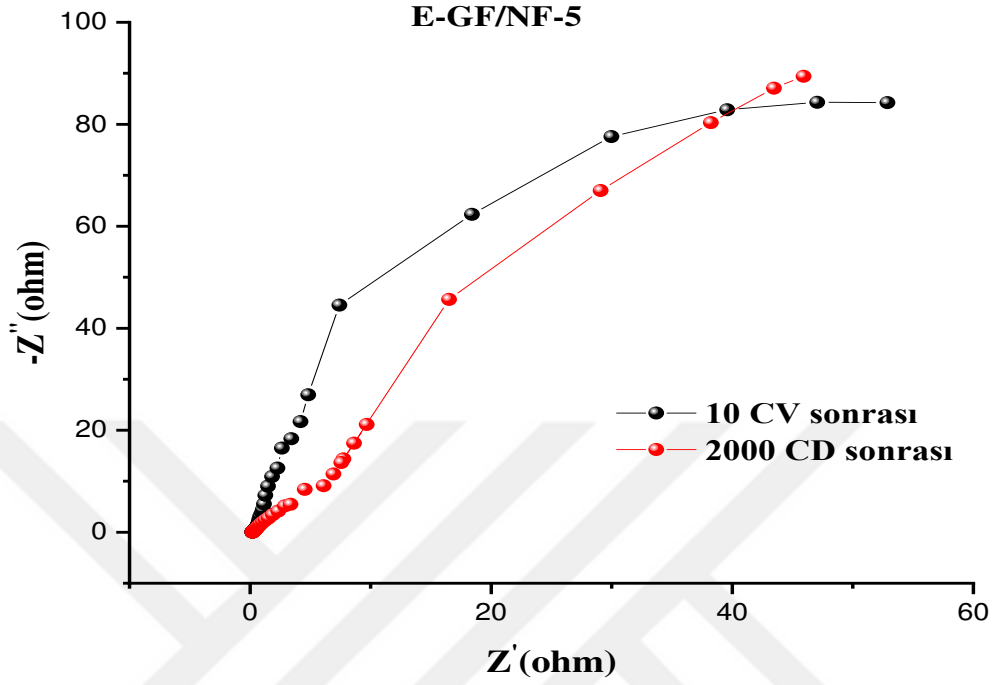
E-GF/NF-5, E-GF/NF-10 ve E-GF/NF-60 elektrotlarının elektrokimyasal empedans spektroskopisi çalışmaları 100 kHz ile 3 mHz arasında yapılmış olup hem CV ölçümleri hem de uzun süreli CD döngüsü sonrasında gerçekleştirilmiştir. Orta frekans bölgesinde gözlenen açı değerlerinin 45° 'den büyük olması malzememizin süperkapasitör özellik gösterdiğini ve uzun süreli CD sonrasında bile bu özelliğini koruduğunu göstermektedir. Ayrıca kaplama süresinin artmasıyla GF tabakalar üst üste istiflendikleri için R_s 'de artış gözlenmiştir (Tablo 5.5).

Tablo 5.5 : Elektrokimyasal kaplama yöntemi ile elde edilen elektrotlar için EIS parametreleri

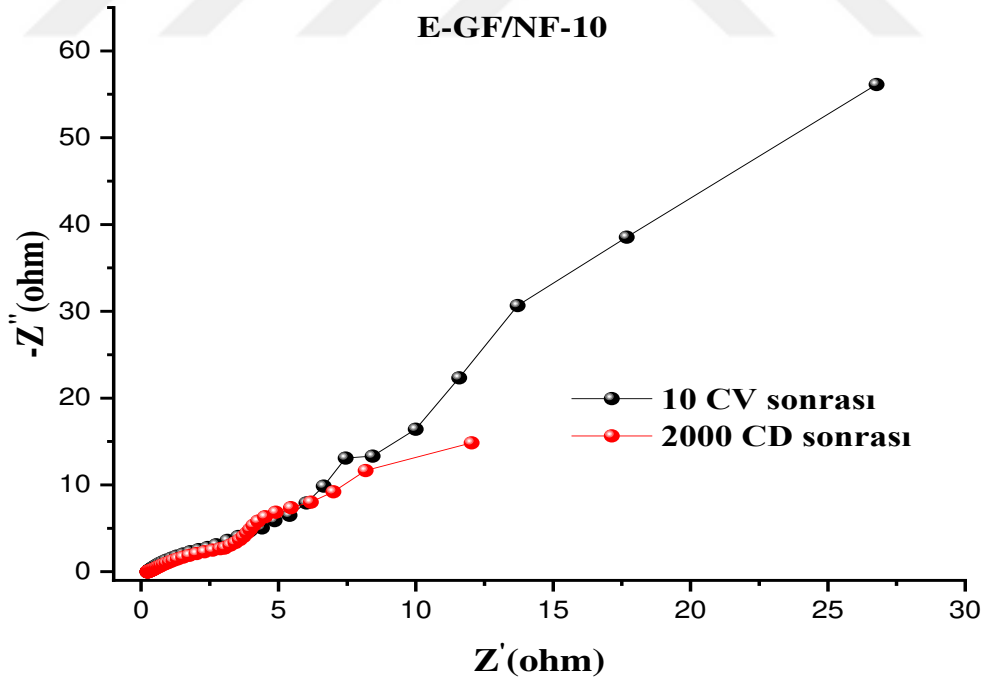
Numune kodu	θ	θ^1	R_s	R_s'
E-GF/NF-5	$80,54^{\circ}$	$70,12^{\circ}$	184 m Ω	200,1 m Ω
E-GF/NF-10	$73,73^{\circ}$	$54,91^{\circ}$	240,1 m Ω	237 m Ω
E-GF/NF-60	$77,75^{\circ}$	$65,46^{\circ}$	242,1 m Ω	180,9 m Ω

E-GF/NF-5, E-GF/NF-10 ve E-GF/NF-60 elektrotlarının Nyquist eğrileri Şekil 5.19’da verilmiştir.

a)

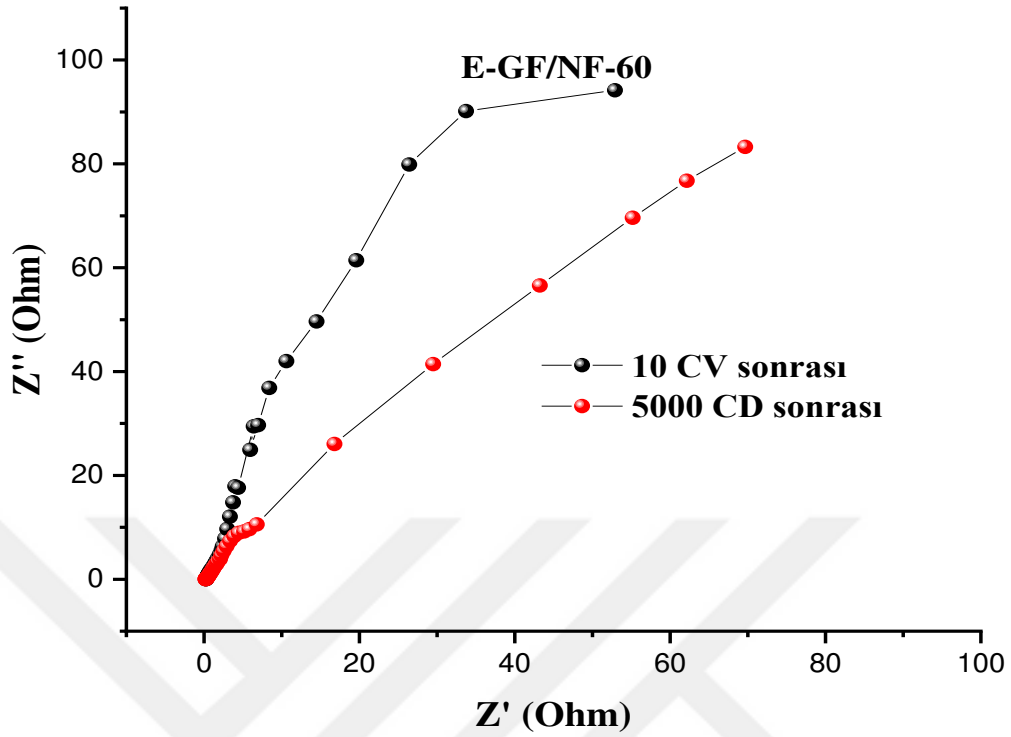


b)



Şekil 5.19 : a) E-GF/NF-5, b) E-GF/NF-10, c) E-GF/NF-60 elektrotlarının Nyquist eğrileri.

c)

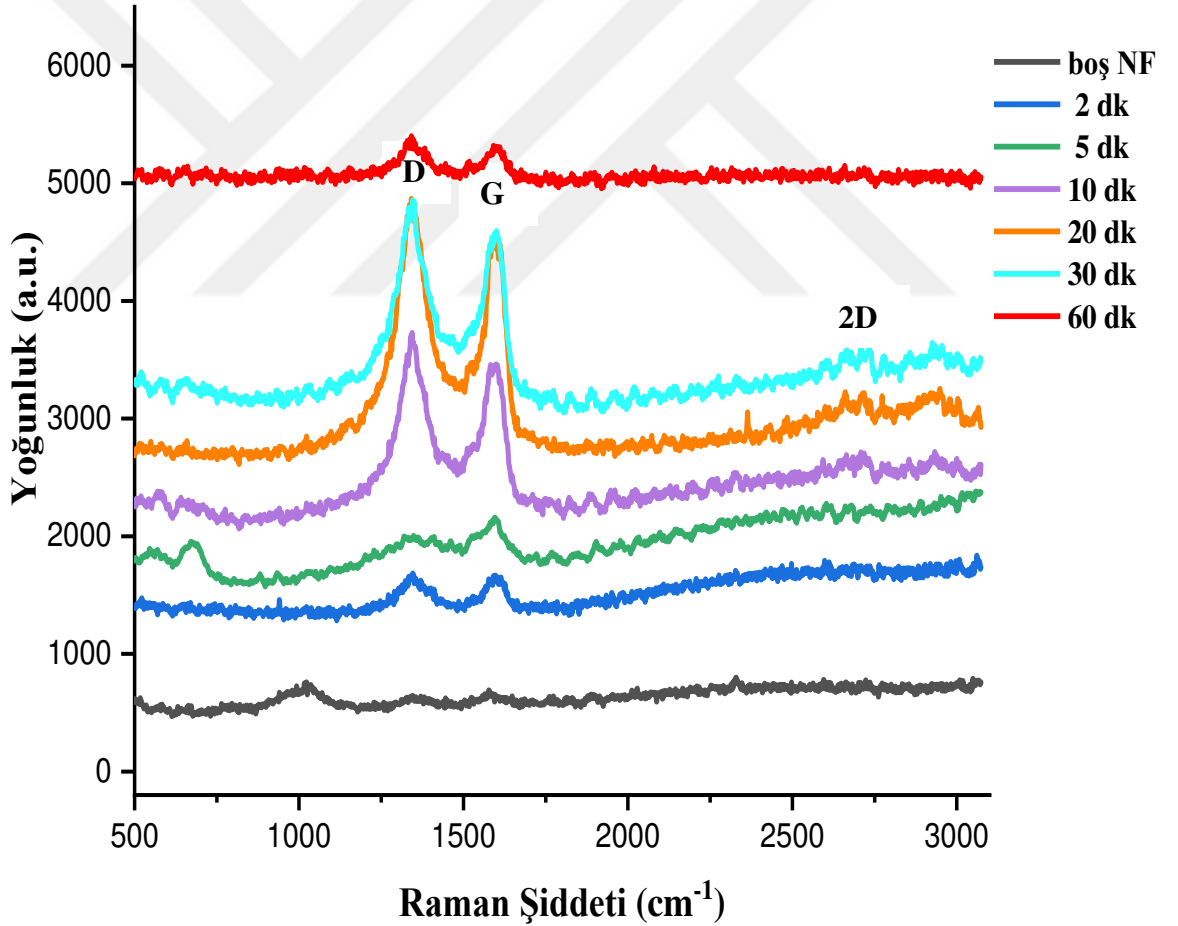


Şekil 5.19 (devam) : a) E-GF/NF-5, b) E-GF/NF-10, c) E-GF/NF-60 elektrotlarının Nyquist eğrileri.

Şekil 5.20’de boş NF ve farklı sürelerde elektrokimyasal kaplama yöntemiyle GF kaplanan elektrotların Raman eğrileri verilmiştir. 2 ve 5 dk kaplama yapılan elektrotların Raman piklerine bakıldığında D ve G piklerinin oluştuğu, bu da Lim vd. nin [99] çalışmalarında belirttikleri gibi GO yapının oluştuğunu kanıtlar niteliktedir. Ayrıca bu elektrotların I_D/I_G oranlarının 1’e yakın oluşu GO yapının oluştuğunu göstermektedir [68]. 10, 20 ve 30 dk kaplama yapılan elektrotların Raman piklerine bakıldığında ise D ve G piklerinin yanında 2D (2640 cm^{-1}) pikinin de oluştuğu gözlenmektedir. 2D pikinin yanında I_D/I_G oranlarının da bir miktar artması rGO oluşumunu desteklemektedir [99]. Raman eğrisinden kaplama süresinin artmasıyla G ve D piklerinin şiddetlendiği, ancak 60 dk kaplamada elektrodun piklerinin şiddetinde düşme meydana geldiği gözlenmiştir. Kplama süresinin uzamasıyla; bir yandan GF kaplama gerçekleşirken bir yandan da potansiyelin etkisiyle kaplamalarda dökülmelerin meydana gelmesi piklerdeki şiddetin düşmesine sebep olarak düşünülebilir. Tablo 5.6’da farklı sürelerde kaplama yapılan GF/NF elektrotlarının I_D/I_G ve I_{2D}/I_G oranları verilmiştir.

Tablo 5.6 : Farklı sürelerde kaplama yapılan E-GF/NF elektrotlarının I_D/I_G ve I_{2D}/I_G oranları

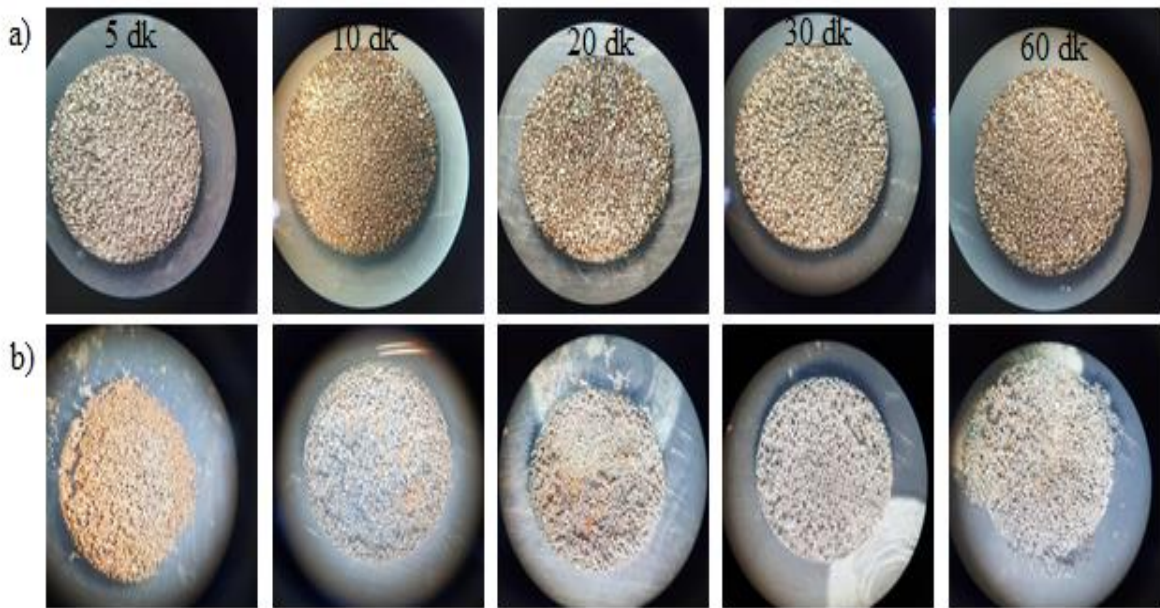
Kaplama Süreleri	I_D/I_G	I_{2D}/I_G
2 dk	0,99	-
5 dk	0,92	-
10 dk	1,06	0,72
20 dk	1,08	0,78
30 dk	1,06	0,79
60 dk	1,01	-



Şekil 5.20 : Boş NF ve farklı sürelerde elektrokimyasal kaplama yöntemiyle GF kaplanan numunelerin Raman eğrileri.

5.2 3D GO Köpük Eldesi Yönünde Yapılan Çalışmalar

Kontrollü bir şekilde 5 dk, 10 dk, 20 dk, 30 dk ve 60 dk'lık sürelerde NF üzerine GF kaplama yapılan elektrotlardan, sadece 3D GF köpük yapıyı elde etmek için 1 M'lık FeCl_3 çözeltisi içerisinde kontrollü bir şekilde kimyasal sıyırma işlemi yapılmıştır. Elde edilen bu yapıların çok ince ve kırılgan olduğu gözlenmiştir. Şekil 5.21'de farklı sürelerde elektrokimyasal olarak kaplanarak ve 30 dk kimyasal sıyırma sonrasında elde edilen numunelerin görüntüleri verilmiştir. Kimyasal sıyırma işlemi yapılmış numunelerde belirli bir süre sonra tamamen tül şeklinde görünen yapının yok olması bu malzemelerle iş görmeyi zorlaştırmıştır. 30 dk kimyasal sıyırma işlemi sonrasında NF'nin tamamen yok olması ile birlikte GF yapının da dağıldığı düşünülmektedir. Bu nedenle 30 dk kimyasal sıyırma işlemi uygulanması sonucu elde edilen yapıda büyük oranda Ni giderimi yapılmış olsa bile bir miktar Ni kaldığından dolayı yapının GF/NF olduğu düşünülmektedir. Enerji uygulamalarında kullanılmak üzere optimum özelliklere sahip GF elektrotların elde edilmesi ileriki hedeflerimiz arasındadır.



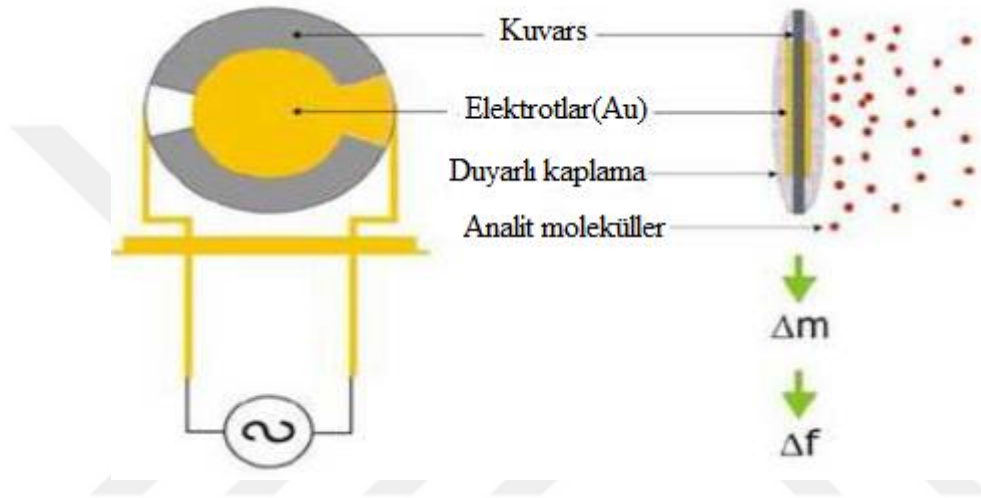
Şekil 5.21 : a) Farklı sürelerde kontrollü GF kaplama yapılan GF/NF elektrotları, b) 1 M FeCl_3 çözeltisi içerisinde kimyasal sıyırmaya maruz bırakılmış GF köpük yapılar.

5.3 3D GF/NF Yapının Nem Sensörü Olarak Uygulanması

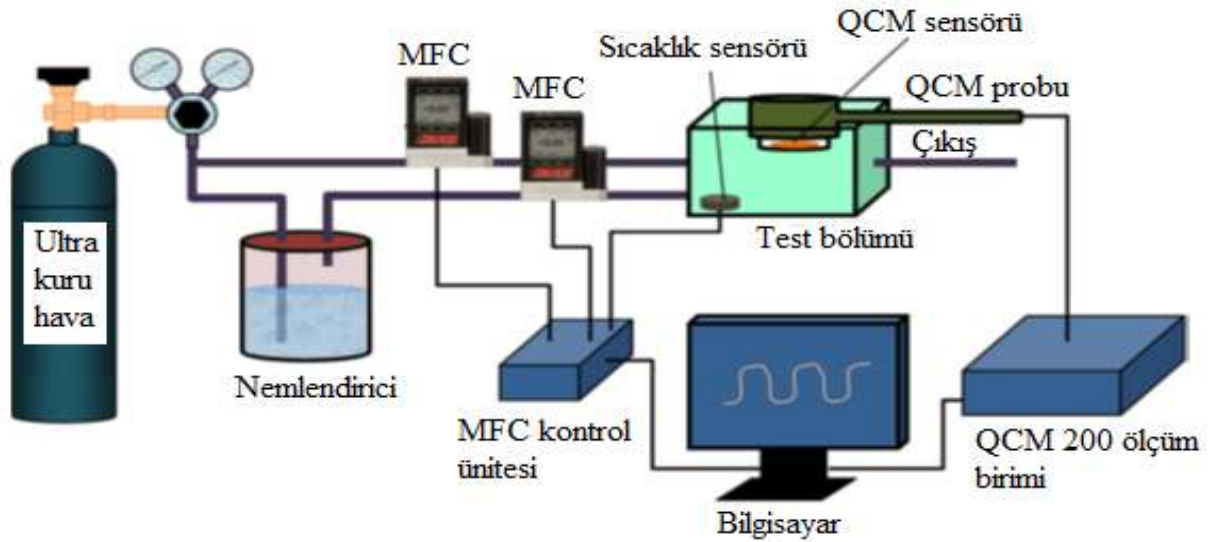
GF/NF yapı 1 M'lık FeCl_3 çözeltisi içerisinde 30 dk kimyasal sıyırmaya tabi tutulmuştur. Kütle değişimi ile, frekansın değişiminin gözlemlendiği kuartz kristal mikrobalsans (QCM) sensör kullanılarak, numunenin nem tutma kapasitesi test edilmiştir. Nem ölçüm ünitesinin içerisinde ultra kuru hava akışını ve nemli kuru havanın akışını kontrol etmeye yarayan iki çıkış bulunmaktadır. Bu sayede malzemenin rezonans frekansı, frekans kayması

ve nem tutma kapasitesi hesaplanarak ölçülebilmektedir. Şekil 5.22’de nem ölçüm sistemi içerisinde kullanılan QCM sensör yapısı ve nem ölçüm sisteminin şematik gösterimi görülmektedir. 1 inch çaplı 5 MHZ QCM kristali aseton ve deiyonize su ile ultrasonik banyoda temizlenip kurutulmuştur. Daha sonra GF/NF yapı çok ince bir tabaka olarak hızlı yapıştırıcı ile bu kristal üzerine yapıştırılmıştır. Bütün ölçümler oda sıcaklığında yapılmıştır. QCM’nin rezonans frekansı QCM 200 sistemi ile ölçülmüştür. GF/NF yapı yerleştirilmiş QCM sensör 300 s % 5 ve ardından 300 s % 95 relatif neme tabi tutulmuştur [100].

a)

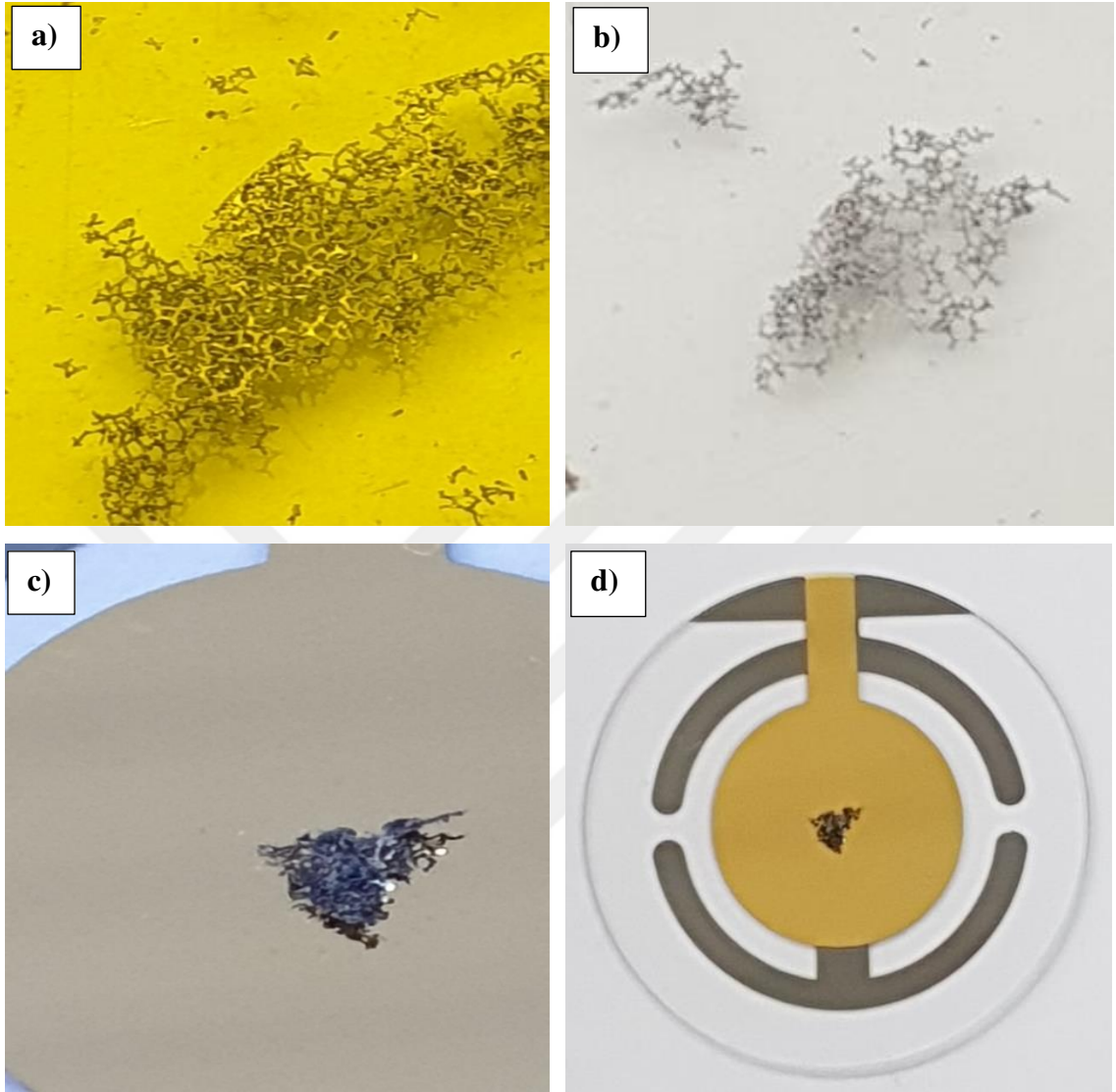


b)



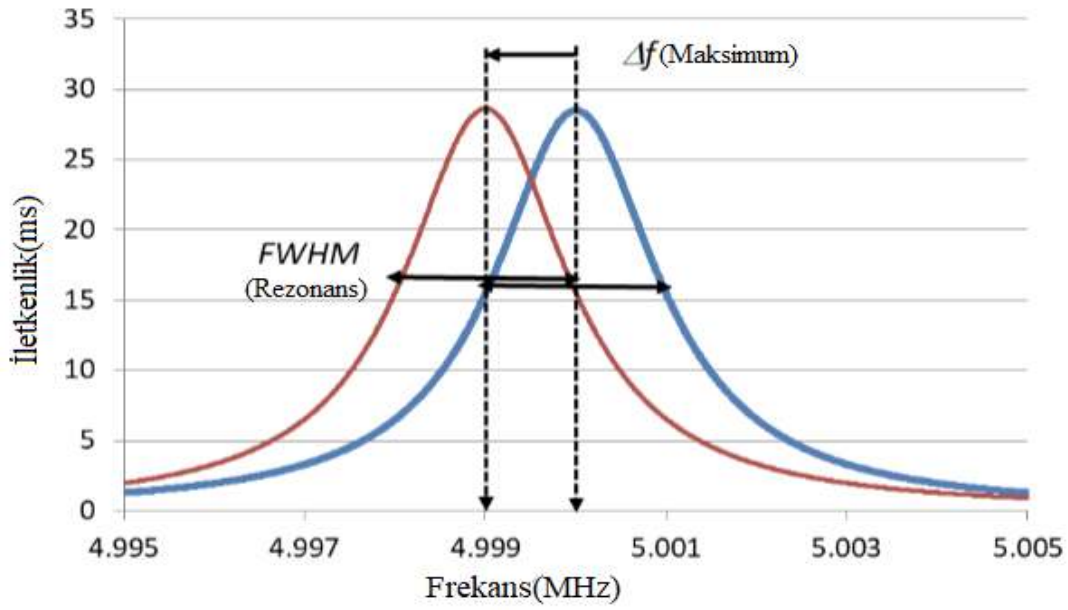
Şekil 5.22 : a) QCM sensör yapısı, b) Nem ölçüm sisteminin şematik gösterimi [100].

1 M'lık FeCl_3 çözeltisi içerisinde 30 dk kimyasal sıyırma işlemine maruz bırakılmış 3D GF yapı ve QCM üzerindeki fotoğrafları Şekil 5.23'te verilmiştir.



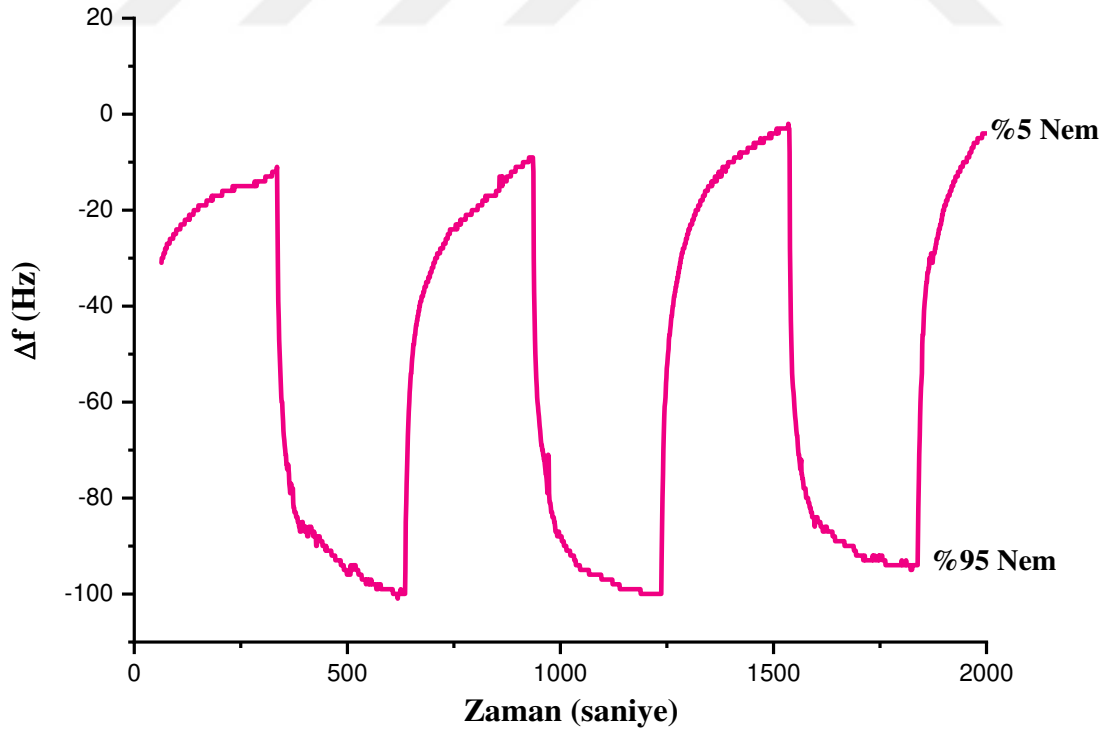
Şekil 5.23 : a-b) 1 M FeCl_3 'te kimyasal sıyırmaya maruz bırakılmış GF/NF yapı, d-e) GF/NF yapının QCM üzerinde nem sensörü olarak test edilmesi.

QCM üzerindeki kütlenin artmasıyla rezonans frekansında düşme meydana gelir. Şekil 5.24'te rezonans frekansındaki değişim verilmiştir [101].



Şekil 5.24 : İletkenlik eğrisindeki rezonans frekansının değişimi [101].

Nem %5'ten %95'e çıkarıldığında frekansta yaklaşık 100 Hz'lik bir değişim gözlenmiştir. Sensörün neme olan hızlı tepkisi Şekil 5.25'te verilmiştir. İleriki çalışmalarımızda GF/NF yapının nem sensörü olarak kullanımı için araştırmalarımıza devam edilecektir.



Şekil 5.25 : 1 M FeCl_3 'te 30 dk kimyasal sıyırma sonrası elde edilmiş GF/NF yapının nem sensörü olarak zamana bağlı frekans yanıtı.

6. SONUÇ VE YORUM

Teknolojik açıdan birçok üstün özelliğe sahip GF içerikli ve nanonoyapılı malzemelerin farklı alanlarda fonksiyonel olarak kullanılmak üzere teknolojiye aktarılması artık kaçınılmazdır. Bu tez kapsamında üretilen 2D ve 3D GF içerikli nanoyapılı malzemeler yüksek yüzey alanlı ve elektriksel iletkenliği çok iyi olan malzemeler olup enerji alanında süperkapasitörlerde elektrot olarak kullanımı gerçekleştirilmiştir.

GF üretiminde genellikle CVD yöntemi ve Hummers yöntemi kullanılmaktadır. Bu yöntemlerden ilki maliyetli olup düşük basınç ve pahalı inert gazları gerektiren bir yöntemdir. İkinci yöntem ise hem zararlı toksik maddelerin kullanımını gerektirir, hem de elde edilen sonuç ürün yeterince saf değildir. Bu nedenle, 2D GF yapıları elde etmek için atomik düzeyde saf malzeme üretimi sağlayan ve deneyimli olduğumuz elektrokimyasal eksfoliasyon (sıyırma) yöntemi kullanılmıştır. Elde edilen GF içerikli çözelti, sadece bekletilerek tabakalandırılmış, ardından farklı boyutlardaki filtrelerden geçirilerek GF çözeltinin saflığı ve yoğunluğu ayarlanmıştır. Saf GF içerikli çözeltiler gerek hidrotermal işlemlerde, gerekse elektrokimyasal işlemlerde elektrolit olarak kullanılmıştır.

Farklı boyutlardaki filtrelerden geçirilerek elde edilen çözelti içerisinde hidrotermal reaksiyona tabi tutulmuş 3D NF üzerinde, GF içerikli yapılar kaplanarak gerek SEM, EDX ve gerekse XRD sonuçlarıyla desteklenmiştir. Ayrıca yapılan elektrokimyasal işlemlerde yavaş akış filtresinden geçirilen çözeltide hidrotermal reaksiyona tabi tutulmuş P5-GF/NF elektrodunun maksimum 280 F/g'lık spesifik kapasitansa sahip olduğu, 2000'i aşkın uzun süreli CD ölçümlerinin ardından, kapasitansının %85' ini koruduğu gözlenmiştir. Sadece hidrotermal işlem yapılmış H-NF elektrodunda ise gözlenen maksimum spesifik kapasitans değeri 244 F/g'dır. Elektrokimyasal spektroskopisi çalışmalarında orta frekansta gözlenen açıl değeri, bütün elektrotlar için 45°'den büyük olup süperkapasitör özelliğinin varlığını işaret eder. Ayrıca elektrot-elektrolit kontak direncinin GF içerikli numunelerde % 27-%33 oranında daha düşük olduğu da bulunmuştur.

GF içerikli çözeltiden farklı sürelerde (5 dk, 10 dk, 60 dk) NF üzerine elektrokimyasal kaplama yapılan çalışmalarda, elde edilen elektrotların elektrot-elektrolit kontak direnci, kaplama süresinin artması ile artmıştır. Kaplama süresinin artması ile üst üste istiflenen GF içerikli tabakaların direnci artırdığı düşünülmüştür. En düşük direnç 5 dk kaplama yapılmış E-GF/NF-5 elektrodunda elde edilmiştir. Elde edilen SEM fotoğrafları boş NF ile karşılaştırıldığında, süre arttıkça oluşan gözenekli yapıda, yeni çekirdeklenme bölgelerinin oluştuğunu göstermiştir. 10 dk'lık kaplama ile elde edilmiş E-GF/NF-10 elektrodunda, 20 A/g sabit akımda, maksimum 970 F/g'lık spesifik kapasitans gözlenmiştir. 2500 sürekli CD

sonra uygulanan akımın yüksek olması nedeniyle, başlangıç kapasitans değerinin ancak % 62 'si korunabilmiştir. Daha düşük akım değerleri için kapasitans tutma veriminin çok daha fazla olacağı düşünülmektedir. İletkenliği daha düşük olan E-GF/NF-60 elektrodunda ise maksimum gözlenen kapasitans değeri 685,3 F/g iken, 5000 sürekli CD işleminden sonra başlangıç kapasitans değerinin % 99' unu korumuştur.

Sonuç olarak gerek hidrotermal, gerekse elektrokimyasal yöntem ile GF kaplanmış elektrotların, süperkapasitör elektrotlarında temel sorun olan iletkenlik sorununu iyileştirdiği düşünülmektedir. Elektrokimyasal olarak elde edilmiş GF/NF elektrotlar, hem daha kısa sürede elde edilmiş hem de daha iyi süperkapasitif performansa sahiptir.

Ayrıca tez kapsamında oluşturulan elektrotlar, hiçbir bir organik bağlayıcı ve iletkenlik artırıcı kullanılmadan, doğrudan süperkapasitör elektrot olarak iş görmüştür. Üretilen bu yapılar enerji depolama alanında kullanılmak üzere süperkapasitör aygıtlarda, elektrot olarak kullanılmaya iyi birer adaydır.

Nanoyapılı ve yüksek yüzey alanlı üretilen GF içerikli bu yapılar, sadece süperkapasitör çalışmalarında değil, birçok farklı alanda kullanılma potansiyeline sahiptir. Nem sensörü olarak kullanımına yönelik yapılan ön çalışmamızda, nem %5' ten %95' e çıkarıldığında frekansta 100 Hz' lik bir değişim gözlenmiştir.

Tez çalışmaları kapsamında olmasa da elde edilen GF içerikli çözeltinin sadece filtre kağıdına fırça ile sürülmesi ile, boyanın kalınlığına göre katman sayıları farklı GO ve rGO kağıtlar da elde edilmiştir. Bunların süperkapasitör elektrodu olarak veya sensör teknolojileri alanında kullanımı ileriki hedeflerimiz arasındadır. Ayrıca oluşturduğumuz elektrotların farklı ısıtma işlem sıcaklıkları yapılarak, elektrokimyasal performanslarının da iyileştirilebileceği düşünülmektedir.

KAYNAKLAR

- [1] Bikifi (2018). Erişim: 15 Kasım 2019, <https://bikifi.com/biki/hibritlesme-ve-molekul-geometrisi>
- [2] Randviir, E. P., Brownson, D. A. C., Banks, C. E. (2014). A decade of graphene research: production, applications and outlook, *Materialstoday*, 17 (9), 426-432.
- [3] Webders (2017). Erişim: 15 Kasım 2019, <http://webders.net/423/elmasin-kimyasal-yapisi-ve-ozellikleri.html>
- [4] Yersel, G.(1978). Grafit yataklarının jeolojisi madenciliği ve dünya üretimi, *Jeoloji Mühendisliği Dergisi*, 17-21.
- [5] Chandran, M. (2019). Carbon-Based Nanofillers and Their Rubber Nanocomposites Carbon Nano-Objects. In S.Yaragalla, R. Mishra, S. Thomas, N. Kalarikkal, H. J. Maria (Eds.), *Chapter Six- Synthesis, Characterization, and Applications of Diamond Films* (Vol 6, pp. 183-224).
- [6] Sciencedirect (t.y.). Erişim: 16 Kasım 2019, <https://www.sciencedirect.com/topics/earth-and-planetary-sciences/fullerene>
- [7] Sankar, P.A. G. (2011). A Study on Single Walled Carbon Nanotubes, *Conference: IEEE International Conference on Nanoelectronics (ICON 2011)*, At Salem, India: Anna University, February 2011.
- [8] Thiraphattaraphun, L. (2013). *Structure/Property Relationships in Polypropylene Nanocomposites* (Doctoral dissertation). University of Manchester, Faculty of Engineering and Physical Sciences, Manchester.
- [9] Ma, P-C., Siddiqui, N. A., Marom, G. & Kim, J-K. (2010). Dispersion and functionalization of carbon nanotubes for polymer-based nanocomposites: A review, *Composites: Part A*, Part A 41 1345–1367.
- [10] Roberts, M. W., Clemons, C. B., Wilber, J.P., Young, G. W., Buldum, A. & Quinn, D. D. (2010). Continuum plate theory and atomistic modeling to find the flexural rigidity of a graphene sheet interacting with a substrate, *Journal of Nanotechnology*, 2010 (23).
- [11] Lemine, A. S., Zagho, M. M., Altahtamouni, T. M. & Bensalah, N. (2018). Graphene a promising electrode material for supercapacitors-Areview, *Article international journal of energy Research*, 42 (14), 1-17.
- [12] Childres, I., Jauregui, L. A., Park, W., Cao, H. & Chen, Y. P. (2013). Raman spectroscopy of graphene and related materials.
- [13] Kumar, P. H. G. & Xavier, M. A. (2014). Graphene reinforced metal matrix composite (GRMMC): A Review, *12th Global Congress On Manufacturing And Management, GCMM 2014, Pcedia Engineering*, (97, pp. 1033-1040). India: VIT University
- [14] Yıldız, B. (2016). Grafinin kaymalı yataklara uygulanması (Yüksek lisans tezi). Pamukkale Üniversitesi, Denizli.
- [15] Edwards, R. S. & Coleman, K. S. (2013). Graphene synthesis: relationship to applications, *Scientific Research Publishing*, 5 (1), 38-51.
- [16] Warner, J. H., Schaffel, F., Rummeli, M. & Bachmatiuk, A. (2013). *Graphene: Fundamentals and Emergent Applications*, Amsterdam.
- [17] Wu, Z. S., Ren, W., Gao, L., Zhao, J., Chen, Z., Liu, B., Jiang, C. & Cheng, H. M. (2009). Synthesis of graphene sheets with high electrical conductivity and good thermal stability by hydrogen arc discharge exfoliation, *ACS Nano*, 3 (2), 411-417.
- [18] Subrahmanyam, K. S., Panchakarla, L. S., Govindaraj, A. & Rao, C. N. R. (2009). Simple method of preparing graphene flakes by an arc-discharge method, *The Journal Physical Chemistry Letters*, 113, 4257-4259.

- [19] Luan, Y., Hu, R., Fang, Y., Zhu, K., Cheng, K., Yan, J., Ye, K., Wang, G. & Cao, D. (2019). Nitrogen and Phosphorus Dual-Doped Multilayer Graphene as Universal Anode for Full Carbon-Based Lithium and Potassium Ion Capacitors, *Nano-Micro Letters*, 11 (30).
- [20] Terrones, M. (2010). Sharpening the chemical scissors to unzip carbon nanotubes: crystalline graphene nanoribbons, *ACS Nano*, 4 (4), 1775-1781.
- [21] Ma, L. & Ding, F. (2013). Recent progress and challenges in graphene nanoribbon synthesis, *Chemphyschem*, 14 (1), 47-54.
- [22] Viculis, L. M., Mack, J. J. & Kaner, R. B. (2003). A chemical route to carbon nanoscrolls, *Science*, 299 (5611), 1361.
- [23] Perim, E., Machado, L. D. & Galvao, S. D. (2014). A Brief Review on Syntheses, Structures and Applications of Nanoscrolls, *Article In Frontiers In Materials*, 11.
- [24] Ambrosi, A., Chua, C. K., Latiff, N. M., Loo, A. H., Wong, C. H. A., Eng, A. Y. S., Bonanni, A. & Pumera, M. (2016). Graphene and its electrochemistry-an update, *Chemical Society Reviews*, 9 (45), 2458-2493.
- [25] Liu, F., Wang, C., Sui, X., Riaz, M. A., Xu, M., Wei, L. & Chen, Y. (2019). Synthesis of graphene materials by electrochemical exfoliation: Recent progress and future potential, *Carbon Energy*, 1 (2), 173-199.
- [26] Zaretski, A. V. & Lipomi, D. J. (2015). Processes for non-destructive transfer of graphene: widening the bottleneck for industrial scale production, *Nanoscale*, 7 (22), 9963-9969.
- [27] Bhaviripudi, S., Jia, X., Dresselhaus, M. S. & Kong, J. (2010). Role of kinetic factors in chemical vapor deposition synthesis of uniform large area graphene using copper catalyst, *Nano Letters*, 10 (10), 4128-4133.
- [28] Parvez, K., Li, R., Puniredd, S. R., Hernandez, Y., Hinkel, F., Wang, S., Feng, X. & Müllen, K. (2013). Electrochemically exfoliated graphene as solution-processable, highly conductive electrodes for organic electronics, *ACS Nano*, 7 (4), 3598-3606.
- [29] Choi, D. S., Kim, K. S., Kim, H., Kim, Y., Kim, T., Rhy, S. H., Yang, C. M., Yoon, D. H. & Yang, W. S. (2014). Effect of cooling condition on chemical vapor deposition synthesis of graphene on copper catalyst, *ACS Applied Materials Interfaces*, 6 (22), 19574-19578.
- [30] Weimer, P. B., Brennan, B., Pollard, A. J. & Hofmann, S. (2016). Understanding and controlling Cu-catalyzed graphene nucleation: The role of impurities, roughness, and oxygen scavenging, *Chemistry Of Materials*, 28 (24), 8905-8915.
- [31] Tiwari, A., Banerjee, P. C., Raman, R. K. S. & Majumder, M. (2012). CVD graphene on metals for remarkable corrosion resistance, *Corrosion & Prevention 2012 Paper*, (133- Page 7). Australia: Monash University.
- [32] Najib, S. & Erdem, E. (2019). Current progress achieved in novel materials for supercapacitor electrodes: mini review, *Nanoscale Adv.*, 1, 2817-2827.
- [33] Iqbal, S., Khatoon, H., Pandit, A. H. & Ahmad, S. (2019). Recent development of carbon based materials for energy storage devices, *Materials Science for Energy Technologies*, 2 (3), 417-428.
- [34] Kim, B. K., Sy, S., Yu, A. & Zhang, J. (2015). Electrochemical supercapacitors for energy storage and conversion, *Handbook of Clean Energy Systems*.
- [35] Sun, H., Zhu, J., Baumann, D., Peng, L., Xu, Y., Shakir, I., Huang, Y. & Duan, X. (2019). Hierarchical 3D electrodes for electrochemical energy storage, *Nature Reviews Materials*, 4, 45-60.
- [36] Panda, P. K., Grigoriev, A., Mishra, Y. K. & Ahuja, R. (2019). Progress in supercapacitors: roles of two dimensional nanotubular materials, *Nanoscale Adv.*, 2, 70-108.

- [37] Halper, M. S. & Ellenbogen, J. C. (2006). Supercapacitors: A brief overview, *MITRE Nanosystems Group*.
- [38] Miao, J., Simmons, T., Linhardt, R., Miyauchi, M. & Dordick, J. S. (2010). Electrospinning of nanomaterials and application in electronic components and devices, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 10 (9), 5507-5519.
- [39] Nikolaidis, P. & Poullikkas, A. (2017). A comparative review of electrical energy storage systems for better sustainability, *Journal of Power Technologies*, 97 (3), 220-245.
- [40] Gongadze, E., Petersen, S., Beck, U. & Rienen, U. V. (2009). Classical Models of the Interface between an Electrode and an Electrolyte, Excerpt from the Proceedings of the COMSOL Conference 2009 Milan, Germany: University of Rostock.
- [41] Hong, S. C., Jin, J. W., Hong, J. P., Hwang, T., Lee, J. H., Kim, S., Han, T. H., Oh, J., Lee, Y. & Nam, J. D. (2014). Supercapacitor characteristics of pressurized RuO₂/Carbon powder as binder-free electrodes, *RSC Advances*, 4 (89), 48276-48284.
- [42] Lee, S. H., Kim, J. H. & Yoon, J. R. (2018). Laser scribed graphene cathode for next generation of high performance hybrid supercapacitors, *Scientific Reports*, 8 (1), 8179.
- [43] Zhao, Q., Yang, D., Whittaker, K. & Zhao, X. S. (2018). A hybrid sodium-ion capacitor with polyimide as anode and polyimide-derived carbon as cathode, *Journal of Power Sources*, 396, 12-18.
- [44] Fizik Akademisi (2015). Erişim: 19 Kasım 2019, <https://fizikakademisi.com/2015/11/08/grafen-ne-yapabilir/>
- [45] Bai, L., Zhang, Y., Tong, W., Sun, L., Huang, H., An, Q., Tian, N. & Chu, P. K. (2019). Graphene for Energy Storage and Conversion: Synthesis and Interdisciplinary Applications, *Electrochemical Energy Reviews*.
- [46] El-Kady, M. F., Shao, Y. & Kaner, R. B. (2016). Graphene for batteries, supercapacitors and beyond, *Nature Reviews Materials*, 1, 16033.
- [47] Li, N., Chen, Z., Ren, W., Li, F. & Cheng, H. M. (2012). Flexible graphene-based lithium ion batteries with ultrafast charge and discharge rates, *PNAS*, 109 (43), 17360-17365.
- [48] Pumera, M. (2009). Electrochemistry of graphene: New horizons for sensing and energy storage, *The Chemical Record*, 9 (49), 211-223.
- [49] Ye, M., Zhang, Z., Zhao, Y. & Qu, L. (2018). Graphene Platforms for Smart Energy Generation and Storage, *Joule*, 2 (2), 245-268.
- [50] Zhu, J., Yang, D., Yin, Z., Yan, Q. & Zhang, H. (2014). Graphene and Graphene-Based Materials for Energy Storage Applications, *Small*, 10 (17), 3480-3498.
- [51] Tang, Q., Zhang, H., He, B. & Yang P. (2016). An all-weather solar cell that can harvest energy from sunlight and rain, *Nano Energy*, 30, 818-824.
- [52] Karuppanan, K. K., Raghu, A. V., Panthalingal, M. K., Thiruvenkatam, V., Karthikeyan, P. & Pullithadathil, B. (2019). 3D-porous electrocatalytic foam based on Pt@N-doped graphene for high performance and durable polymer electrolyte membrane fuel cells, *Sustainable Energy and Fuels*.
- [53] Syama, S. & Mohanan, P. V. (2019). Comprehensive Application of Graphene: Emphasis on Biomedical Concerns, *Nano-Micro Letters*, 11 (6).
- [54] Liu, Z., Robinson, J. T., Sun, X. & Dai, H. (2008). PEGylated nano-graphene oxide for delivery of water insoluble cancer drugs, *J Am Chem Soc.*, 130 (33), 10876-10877.

- [55] Yang, K., Zhang, S., Zhang, G., Sun, X., Lee, S-T. & Liu, Z. (2010). Graphene in mice: ultrahigh in vivo tumor uptake and efficient photothermal therapy, *Nano Letters*, 10 (9), 3318-3323.
- [56] Li, N., Zhang, Q., Gao, S., Song, Q., Huang, R., Wang, L., Liu, L., Dai, J., Tang, M. & Cheng, G. (2013). Three-dimensional graphene foam as a biocompatible and conductive scaffold for neural stem cells, *Scientific Reports*, 3, 1604.
- [57] Zhong, H., Zhu, Z., Lin, J., Cheung, C. F., Lu, L. V., Yan, F., Chan, C. Y. & Li, G. (2020). Reusable and Recyclable Graphene Masks with Outstanding Superhydrophobic and Photothermal Performances, *ACS Nano*, 14 (5), 6213-6221.
- [58] Xiao, Z., Zhou, W., Zhang, N., Zhang, Q., Xia, X., Gu, X., Wang, Y. & Xie, S. (2019). All-carbon pressure sensors with high performance and excellent chemical resistance, *Small*, 15 (13), 1804779.
- [59] Upadhyay, R. K., Soin, N. & Roy, S. S. (2014). Role of graphene/metal oxide composites as photocatalysts, adsorbents and disinfectants in water treatment: a review, *RSC Advances*, 4, 3823-3851.
- [60] Liu, T., Sun, S., Zhou, L., Li, P., Su, Z. & Wei, G. (2019). Polyurethane-Supported graphene oxide foam functionalized with carbon dots and TiO₂ particles for photocatalytic degradation of dyes, *Applied Sciences*, 9 (2), 293.
- [61] Hu, M. & Mi, B. (2013). Enabling Graphene Oxide Nanosheets as Water Separation Membranes, *Environmental Science & Technology*, 47 (8), 3715-3723.
- [62] Liu, K. K., Jin, B. & Meng, L. Y. (2019). Glucose/graphene-based aerogels for gas adsorption and electric double layer capacitors, *Polymers*, 11 (1), 40.
- [63] Ambrosi, A. & Pumera, M. (2016). Electrochemically exfoliated graphene and graphene oxide for energy storage and electrochemistry applications, *Chemistry A European Journal*, 4, 153-159.
- [64] Shuai, H., Ge, P., Hong, W., Li, S., Hu, J., Hou, H., Zou, G. & Ji, X. (2019). Electrochemically exfoliated phosphorene-graphene hybrid for sodium-ion batteries, *Small Methods*, 3 (2).
- [65] Li, L., Zhang, D., Deng, J., Fang, J. & Gou, Y. (2020). Preparation and application of graphene-based hybrid materials through electrochemical exfoliation, *Journal of The Electrochemical Society*, 8 (167).
- [66] Ma, L., Zheng, J. M., Liu, S. & Li, Q. (2016). Synchronous Exfoliation and Assembly of Graphene on 3D Ni(OH)₂ for Supercapacitor, *Chemical Communications*, 52 (91).
- [67] Huang, B., Zhao, Z., Chen, J., Sun, Y., Yang, X., Wang, J., Shen, H. & Jin, Y. (2018). Facile synthesis of an all-in-one graphene nanosheets@nickel electrode for high-power performance supercapacitor application, *RSC Advances*, 8, 41323-41330.
- [68] Hamra, A. A. B., Lim, H. N., Chee, W. K. & Huang, N. M. (2016). Electro-exfoliating graphene from graphite for direct fabrication of supercapacitor, *Applied Surface Science*, 360, 213-223.
- [69] Parvez, K., Wu, Z.-S., Li, R., Liu, X., Graf, R., Feng, X. & Müllen, K. (2014). Exfoliation of Graphite into Graphene in Aqueous Solutions of Inorganic Salts, *Journal of the American Chemical Society*, 136 (16), 6083-6091.
- [70] Vinesh Kumhar (2019). Erişim: 1 Nisan 2020 <https://www.antslab.in/hydrothermal-synthesis-method/#more-4849>
- [71] Wikipedia (2001). Erişim 1 Nisan 2020, https://en.wikipedia.org/wiki/Hydrothermal_synthesis

- [72] Yang, G. & Park, S.-J. (2019). Conventional and Microwave Hydrothermal Synthesis and Application of Functional Materials: A Review, *Materials*, 12 (7), 1177.
- [73] Chen, Y., Feng, J., Dong, F.-X., Li, Y.-F., Bi, Y.-G., Yue, Y.-Y. & Sun, H.-B. (2016). A two-step thermal annealing and HNO₃ doping treatment for graphene electrode and its application in small-molecule organic solar cells, *Organic Electronics*, 38, 35-41.
- [74] Wikipedia (2001). Erişim: 8 şubat 2020, https://en.wikipedia.org/wiki/Cyclic_voltammetry
- [75] Libre Texts (t.y). Erişim: 8 şubat 2020 [https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Analytical_Chemistry/Supplemental_Modules_\(Analytical_Chemistry\)/Instrumental_Analysis/Cyclic_Voltammetry](https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Analytical_Chemistry/Supplemental_Modules_(Analytical_Chemistry)/Instrumental_Analysis/Cyclic_Voltammetry)
- [76] Hsia, B. (2013). *Materials Synthesis and Characterization for Micro-supercapacitor Applications* (Doktora Tezi). http://digitalassets.lib.berkeley.edu/etd/ucb/text/Hsia_berkeley_0028E_13892.pdf
- [77] Comsol (2017). Erişim: 26 Ocak 2020, <https://www.comsol.com/blogs/electrochemical-impedance-spectroscopy-experiment-model-and-app/>
- [78] Libre Texts (t.y). Erişim: 23 Ocak 2020, [https://eng.libretexts.org/Bookshelves/Materials_Science/Supplemental_Modules_\(Materials_Science\)/Insulators/Electrochemical_Impedance_Spectroscopy](https://eng.libretexts.org/Bookshelves/Materials_Science/Supplemental_Modules_(Materials_Science)/Insulators/Electrochemical_Impedance_Spectroscopy)
- [79] PalmSens (t.y). Erişim: 6 şubat 2020, <https://www.palmsenscorrosion.com/knowledgebase/electrochemical-impedance-spectroscopy/>
- [80] Bingöl, A. (2018). Biyolojik mikroorganizmalardan metal oksit malzemeler üreterek elektrokimyasal kapasitif özelliklerinin araştırılması, (Yüksek Lisans Tezi), YÖKTEZ veri tabanı 541306.
- [81] Nanoscience (t.y). Erişim: 8 şubat 2020, <https://www.nanoscience.com/techniques/scanning-electron-microscopy/>
- [82] Geochemical Instrumentation and Analysis (2017). Erişim: 8 şubat 2020, https://serc.carleton.edu/research_education/geochemsheets/techniques/SEM.html
- [83] Inkson, B. J., (2016). 2- Scanning electron microscopy (SEM) and transmission electron microscopy (TEM) for materials characterization, *Materials Characterization Using Nondestructive Evaluation (NDE) Methods*, 17-43.
- [84] SlidePlayer (2015). Erişim: 9 şubat 2020, <https://slideplayer.biz.tr/slide/3948698/>
- [85] Materials Evaluation and Engineering (t.y). Erişim: 9 şubat 2020, <https://www.mee-inc.com/hamm/energy-dispersive-x-ray-spectroscopyeds/>
- [86] Thermo Fisher SCIENTIFIC (t.y). Erişim: 9 şubat 2020, <https://blog.phenom-world.com/edx-analysis-sem>
- [87] BIOSCIENCE NOTES (t.y). Erişim: 9 şubat 2020, <http://www.biosciencenotes.com/transmission-electron-microscope-tem/>
- [88] Bunaciu, A. A., Udriştioiu, E. G. & Aboul-Enein, H. Y. (2015). X-Ray Diffraction: Instrumentation and Applications, *Critical Reviews in Analytical Chemistry*, 4 (45), 289-299.
- [89] Waesermann, N. (2012). Structural transformations in complex perovskite-type relaxor and relaxor-based ferroelectrics at high pressures and temperatures, (Doktora Tezi).
- [90] Bumrah, G. S. & Sharma, R. M. (2016). Raman spectroscopy – Basic principle, instrumentation and selected applications for the characterization of drugs of abuse, *Egyptian Journal of Forensic Sciences*, 6 (3), 209-215.

- [91] Morco, R. P. (2014). Effect of Gamma Radiation on the Interfacial Reactions and Transfer Processes of Phosphonium-based Ionic Liquids with Carbon Steel, (Yüksek Lisans Tezi), *Electronic Thesis and Dissertation Repository*. 2442. <https://ir.lib.uwo.ca/etd/2442>.
- [92] Wu, J.-B., Lin, M.-L., Cong, X., Liu, H.-N. & Tan, P.-H. (2018). Raman spectroscopy of graphene-based materials and its applications in related devices, *Chemical Society Reviews*, 47, 1822-1873.
- [93] Wall, M. (2011). The Raman Spectroscopy of Graphene and the Determination of Layer Thickness, *Materials Science*.
- [94] Insta Nano (t.y). Erişim: 10 Şubat 2020, <https://www.instanano.com/2017/03/Raman-Characterization-Graphene.html>
- [95] Yan, Z. & Barron, A. R. (2010). Characterization of Graphene by Raman Spectroscopy, *Physical Methods in Chemistry and Nano Science*.
- [96] Auner, G. W., Koya, S. K., Huang, C., Broadbent, B., Trexler, M., Auner, Z., Elias, A., Mehne, C. K. & Brusatori, M. A. (2018). Applications of Raman spectroscopy in cancer diagnosis, *Cancer and Metastasis Reviews*, 37, 691-717.
- [97] Hack, R., Correia, C. H. G., Zanon, R. A. S. & Pezzin, S. H. (2018). Characterization of graphene nanosheets obtained by a modified Hummer's method, *Matéria (Rio de Janeiro)*, 23.
- [98] Bahrami, A., Iraj, K. & Abdi, Y. (2018). Pt-Ni/rGO counter electrode: electrocatalytic activity for dye-sensitized solar cell, *Superlattices and Microstructures*, 125, 125-137.
- [99] Lim, H. N., Huang, N. M., Ibrahim, I. & Pandikumar, A. (2016). Cadmium Sulphide-Reduced Graphene Oxide-Modified Photoelectrode-Based Photoelectrochemical Sensing Platform for Copper(II) Ions, *Plos One*, 11 (5).
- [100] Atalay, S. (2020). TiO₂ kaplanmış kuartz mikro terazi QCM ile Nem hidrojen ve NO₂ dedektasyonu, (Normal Araştırma Projesi), Proje No: 2019/1854.
- [101] QCM Sensors (2019). Erişim: 14 Mart 2021, <https://qcm-sensors.com/publications/the-principles-of-qcm-i/>.

ÖZGEÇMİŞ

Ad-Soyad : Hatice Hande BAŞ

ÖĞRENİM DURUMU:

- **LİSANS :** 2009, İnönü Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Fizik Bölümü.
- **TEZSİZ YÜKSEK LİSANS :** 2010, İnönü Üniversitesi, Eğitim Fakültesi, Fen ve Matematik Alanlar Eğitimi , Fizik Öğretmenliği.
- **TEZLİ YÜKSEK LİSANS :** 2021, İnönü Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Katı Hâl Fiziği.

MESLEKİ DENEYİM:

- 2010 yılında Atatürk Üniversitesi'nde V.H.K.İ olarak çalıştı.
- 2011 yılından beri MEB'de Fizik Öğretmeni olarak çalışıyor.

ULUSLARARASI KONFERANSLAR

- 4th International Porous Powder Materials Symposium and Exhibition (PPM 2019), 9-11 October 2019, Marmaris, Turkey.
- The 3rd International Conference on Physical Chemistry and Functional Materials (PCFM-2020), 22-24 September 2020, Malatya, Turkey.

ULUSLARARASI HAKEMLİ DERGİLERDE YAYIMLANAN MAKALELER

- **Atalay, E. F., Bingol, A., Kaya, H., Emre, Y., Bas, H. H. & Culum, A. A. (2020).** *Juglans* Sporopollenin for High-Performance Supercapacitor Electrode Design, *ACS Omega*, 5 (32) , 20417–20427.

ULUSLARARASI BİLDİRİLER

- **Bas, H. H., Emre, Y., Kaya, H., Sener, M. & Atalay, E. F. (2019, October).** Fabrication Of Graphene/Ni Foam For Supercapacitor Electrodes, 4th International Porous Powder Materials Symposium and Exhibition (PPM 2019), (pp.24), (Poster Presentation).
- **Bingol, A., Kaya, H., Emre, Y., Culum, A. A., Saatcioglu, G., Bas, H. H. & Atalay, E. F. (2019, October).** *Juglans* Sporopollenin-Based Supercapacitor Electrode and Electrochemical Capacitive Properties, 4th International Porous Powder Materials Symposium and Exhibition (PPM 2019), (pp.27), (Oral Presentation).

- **Emre, Y., Bingol, A., Culum, A. A., Kaya, H., Yigit, E., Bas, H. H. & Atalay, E. F. (2019, October).** Pine Pollen Based Porous Carbon Synthesis For Supercapacitors Applications, 4th International Porous Powder Materials Symposium and Exhibition (PPM 2019), (pp.23), (Poster Presentation).
- **Gokturk, G., Bingol, A., Kaya, H., Emre, Y., Culum, A. A., Bas, H. H. & Atalay, E. F. (2020, September).** Cobalt Oxide Coated Different Plant based Microcapsules for Supercapacitor Application, The 3rd International Conference on Physical Chemistry and Functional Materials (PCFM-2020), (pp.12), (Poster Presentation).
- **Bas, H. H., Kaya, H., Sener, M. & Atalay, E. F. (2020, September).** Electrochemically Formed Graphene Network for Supercapacitor, The 3rd International Conference on Physical Chemistry and Functional Materials (PCFM-2020), (pp.22), (Oral Presentation).
- **Emre, Y., Kaya, H., Culum, A. A., Bingol, A., Bas, H. H., Gokturk, G. & Atalay, E. F. (2020, September).** Pine Pollen Based Porous Carbon Production by CuCl₂ Activation, The 3rd International Conference on Physical Chemistry and Functional Materials (PCFM-2020), (pp.21), (Oral Presentation).
- **Culum, A. A., Atalay, E. F., Bas, H. H., Bingol, A., Emre, Y. & Yigit, E. (2020, September).** Sporopollenin Exine Capsules: Unique Structure and Function Protecting Bio-Materials for Drug Delivery, The 3rd International Conference on Physical Chemistry and Functional Materials (PCFM-2020), (pp.31), (Oral Presentation).

GÖREV ALINAN PROJELER

- FYL-2019-1701 nolu ve ‘Üç Boyutlu Grafen İçerikli Süperkapasitör Yapımı’ başlıklı Yüksek Lisans Tez projesi.
- 2015-1-TR01-KA102-018624 nolu ve ‘Hayvancılık ve Gıda Alanlarındaki Öğrencilere Avrupa’da Mesleki Eğitim’ başlıklı ERASMUS+ Projesi, 1-14 Mayıs 2016, Brüksel, Belçika.
- 1689B012003946 nolu ve ‘Klima Tarih Oluyor’ başlıklı TÜBİTAK 51. Lise Öğrencileri Araştırma Projeleri Malatya Bölge Yarışması, 9-11 Mart 2020, (Proje Danışmanı).

ALINAN ÖDÜLLER, SERTİFİKALAR VE BELGELER

- **Bas, H. H., Emre, Y., Kaya, H., Sener, M. & Atalay, E. F. (2019, October).** Fabrication Of Graphene/Ni Foam For Supercapacitor Electrodes, 4th International Porous Powder Materials Symposium and Exhibition (PPM 2019), (pp.24), **3st Certificate of Best Poster Presentation.**
- **Gokturk, G., Bingol, A., Kaya, H., Emre, Y., Culum, A. A., Bas, H. H. & Atalay, E. F. (2020, September).** Cobalt Oxide Coated Different Plant based Microcapsules for Supercapacitor Application, The 3rd International Conference on Physical Chemistry and Functional Materials (PCFM-2020), (pp.12), **The Best 1st Poster Award.**

- TÜBİTAK 51. Lise Öğrencileri Araştırma Projeleri Malatya Bölge Yarışması (**Teşekkür Belgesi**).
- 19443926-903.08.01-5227 sayılı ve 24.03.2021 tarihli ‘2019-2020 eğitim öğretim yılında TÜBİTAK projeleri kapsamında, 2204-A Lise Öğrencileri Araştırma Proje Yarışması ve 2204-B Ortaokul Öğrencileri Araştırma Proje Yarışması Bölge ve Türkiye Finallerinde gösterilen gayret ve özverili çalışmalar’ gerekçeli **Başarı Belgesi (Malatya Valiliği)**.
- 69121 nolu ve 14.01.2014 tarihli T. C. Çalışma ve Sosyal Güvenlik Bakanlığı İş Sağlığı ve Güvenliği Genel Müdürlüğü **İş Güvenliği Uzmanlığı Belgesi (C Sınıfı)**.
- 40 nolu ve 28.05.2006 tarihli 160 saatlik Bilgisayar İşletmenliği Kursu Sertifikası.
- 880 nolu ve 30.09.2007 tarihli 250 saatlik Temel İngilizce Kursu Sertifikası.

