

DOKUZ EYLÜL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

GRAFİN BAZLI SÜPERKAPASİTÖRLERİN
MODELLENMESİ

Anıl Buğra ALPAYIM

Haziran, 2014

İZMİR

GRAFİN BAZLI SÜPERKAPASİTÖRLERİN MODELLENMESİ

**Dokuz Eylül Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü
Yüksek Lisans Tezi
Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı**

Anıl Buğra ALPAYIM

Haziran, 2014

İZMİR

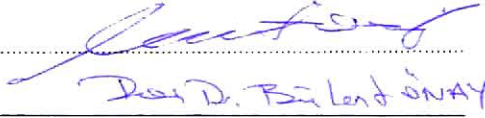
YÜKSEK LİSANS TEZİ SINAV SONUÇ FORMU

ANIL BUĞRA ALPAYIM tarafından PROF. DR. ALİ AYDIN GÖKTAŞ yönetiminde hazırlanan “GRAFİN BAZLI SÜPERKAPASİTÖRLERİN MODELLENMESİ” başlıklı tez tarafımızdan okunmuş, kapsamı ve niteliği açısından bir Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

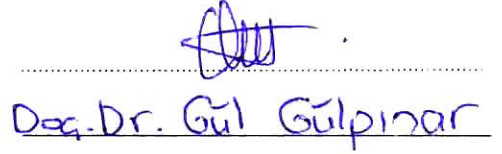


Prof. Dr. Ali Aydın GÖKTAŞ

Yönetici



Jüri Üyesi



Jüri Üyesi



Prof. Dr. Ayşe OKUR
Müdür
Fen Bilimleri Enstitüsü

TEŞEKKÜR

Bu çalışmanın ortaya çıkarılması ve yürütölmesi esnasında destek ve yardımları için başta tez danıőmanım Prof. Dr. Ali Aydın GÖKTAŞ olmak üzere bölümümüz öğretim üyelerine, deneysel çalışmalar sırasında yardımlarını esirgemeyen Araő. Gör. Onur ERTUĞRUL ve Dr. Mustafa EROL'a ve bu çalışmada manevi desteği bulunan aileme ve tüm arkadaşlarıma teşekkür ederim.

Anıl Buğra ALPAYIM

GRAFİN BAZLI SÜPERKAPASİTÖRLERİN MODELLENMESİ

ÖZ

Bu çalışmada grafen süperkapasitörlerde kullanılacak elektrotların üretimi için, uygulaması basit ve tek tabakalı grafen elde oranı yüksek, ancak seri üretime uygun görülmeyen bir grafen üretim yöntemi olan mikromekanik eksfoliasyon, yaygın olarak kullanılan bir seri üretim yöntemi olan haddeleme işlemine uyarlanarak, sistem dış hatlarıyla modellenmiş ve seri üretim için düşünülen diğer üretim yöntemleri ile fizibilite ve maliyet karşılaştırmaları yapılmıştır.

Süperkapasitör bileşenlerinin üretime nasıl entegre edilecekleri ve uymaları istenen kriterler belirtilerek, bu şartları sağlayan alternatifler arasından en uygun malzemeler seçilmiştir.

Önerilen sistemde, grafen kalitesini belirleyen iki esas parametre olan işlem sayısının ve hızın etkilerini tespit etmek üzere farklı parametreler kullanılarak eksfoliasyon uygulanmış ve elde edilen numuneler optik mikroskop altında incelenmiştir. Mikrograflar, literatürde belirtilen tabaka sayısı-kontrast ilişkisinden faydalanarak, analiz edilmiş ve tek tabakalı grafen yüzde değerleri karşılaştırılmıştır.

Anahtar kelimeler: Grafen süperkapasitörler, grafen üretimi, mikromekanik eksfoliasyon, haddeleme

MODELLING OF GRAPHENE BASED SUPERCAPACITORS

ABSTRACT

In this work, micromechanical exfoliation, an easy method for production of high quality graphene sheets, yet in small quantities, is applied to the rolling process, which is used frequently in mass production of materials. A basic model of the system is provided and compared to other potential candidates for mass production of graphene in terms of feasibility and cost.

Certain criteria that should be met by other supercapacitor components and how they will be integrated into the process is specified and a material is selected from amongst the ones that fulfill these requirements.

To find out about the effects of two main parameters that control the quality of graphene product, repetition count and speed of rolling, exfoliation is performed using different parameters. Samples are then examined under an optical microscope and using data regarding number of layers in relation to contrast, a basic comparison is made utilising percentage of these different contrasts to determine most single layered graphene output.

Keywords: Graphene supercapacitors, graphene production, micromechanical exfoliation, rolling

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
YÜKSEK LİSANS TEZİ SINAV SONUÇ FORMU	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
ÖZ	iv
ABSTRACT.....	v
ŞEKİLLER LİSTESİ	ix
TABLolar LİSTESİ.....	xi
BÖLÜM BİR - GİRİŞ.....	1
BÖLÜM İKİ - LİTERATÜR BİLGİSİ.....	4
2.1 Yük Depolama Mekanizmasına Göre Kapasitör Türleri.....	4
2.2 Elektrostatik Kapasitörler.....	5
2.2.1 Kapasitans.....	6
2.2.2 Güç ve Eşdeğer Seri Direnci.....	6
2.2.3 Enerji ve Güç Yoğunluğu	7
2.3 Elektrokimyasal Kapasitörler	7
2.3.1 Elektriksel Çift Tabakalı Kapasitörler	9
2.3.1.1 Yapısı	12
2.3.1.1.1 Elektrolit.....	15
2.3.1.1.2 Elektrot Malzemeleri.....	16
2.3.2 Psödokapasitif Elektrokimyasal Kapasitörler.....	19
2.4 Grafen	20
2.4.1 Temel Üretim Yöntemleri.....	20
2.4.1.1 Mikromekanik Eksfoliasyon	21
2.4.1.2 Kimyasal Eksfoliasyon	22
2.4.1.3 Kimyasal Buhar Biriktirme (CVD).....	24
2.4.1.4 Ark Deşarjı.....	26
2.4.1.5 Kimyasal İndirgeme.....	26
2.4.1.6 Termal İndirgeme.....	27
2.4.1.7 Nanotüpten Üretim.....	28

2.4.1.8 Epitaksiyel Büyütme	29
2.4.2 Özellikler	30
2.4.2.1 Yapısal ve Fiziksel Özellikler	30
2.4.2.2 Mekanik Özellikler	31
2.4.2.3 Elektronik Özellikler.....	32
2.4.2.3.1 Tek Tabakalı Grafen.....	32
2.4.2.3.2 Çift Tabakalı Grafen.....	33
2.4.2.4 Optik Özellikler	34
2.4.2.5 Termal ve Termoelektriksel Özellikler	35
2.4.2.6 Kimyasal Özellikler	36
2.4.2.7 Manyetik Özellikler	36
2.5 Grafen Elektrokimyasal Kapasitörler	39
BÖLÜM ÜÇ - DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	42
3.1 Tasarım ve Malzeme Seçimi	42
3.1.1 Kapasitör Bileşenleri için Malzeme Seçimi	42
3.1.1.1 Akım Toplayıcı	42
3.1.2.1.1 Organik Elektrolitler için	43
3.1.2.1.2 Su Bazlı Elektrolitler için.....	44
3.1.1.2 Bağlayıcı	45
3.1.1.3 Ayırıcı	47
3.1.2 Üretim Planlama	48
3.1.2.1 Ön İşlemler.....	49
3.1.2.2 Haddelme ve Isıl İşlem.....	50
3.1.2.3 Bağlayıcı Uygulaması ve Diğer İşlemler.....	51
3.1.3 Hücre Tasarımı	51
3.2 Üretim Parametrelerinin Grafen Kalitesine Etkileri.....	52
3.2.1 Optik Mikroskop ve Altlık Hazırlama.....	52
3.2.2 İşlem Sayısının Etkisi	53
3.2.3 Hızın Etkisi	53
BÖLÜM DÖRT - DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMA.....	54

4.2 İşlem Sayısının Etkisi.....	54
4.3 Hızın Etkisi.....	55
BÖLÜM BEŞ - SONUÇLAR	57
KAYNAKLAR	59

ŞEKİLLER LİSTESİ

	Sayfa
Şekil 2.1 Kapasitörlerin sınıflandırılması	4
Şekil 2.2 Kapasitör türlerinin spesifik güç ve spesifik enerji bakımından piller ile karşılaştırması.....	5
Şekil 2.3 Elektrostatik kapasitör örnekleri	6
Şekil 2.4 (a) Helmholtz (b) Gouy-Chapman-Stern çift tabaka modeli	11
Şekil 2.5 De Levie iletim yolu modeli	11
Şekil 2.6 (a) Elektriksel çift tabakalı kapasitörün şematik gösterimi (b) Şarj halinde bir elektrokimyasal kapasitörün potansiyel profili (c) Eşdeğer devre modeli	14
Şekil 2.7 Tek tabakalı grafen için normalize kapasitans - geçit potansiyeli eğrisi (Mavi: Kuantum kapasitans, Kırmızı: Toplam kapasitans).....	18
Şekil 2.8 Psödokapasitif malzemelerin spesifik kapasitansı	19
Şekil 2.9 Grafen yapısı.....	20
Şekil 2.10 Grafen üretim yöntemlerinin sınıflandırması.....	21
Şekil 2.11 Si altlık üzerinde grafenin optik mikroskop görüntüsü.....	22
Şekil 2.12 (a) Kimyasal eksfoliasyon yöntemi (b) Bu yöntem ile üretilen grafenin TEM görüntüsü (c) Bu yöntem ile üretilen grafenin SEM görüntüsü	23
Şekil 2.13 Kimyasal buhar biriktirme yöntemi şematik gösterimi	24
Şekil 2.14 (a) Kimyasal indirgeme ile grafen üretimi aşamaları (b) İşlemin 3-boyutlu modeli	26
Şekil 2.15 Alevle indirgeme yöntemi.....	27
Şekil 2.16 Karbon nanotüplerin açılması ile grafen nanoşerit üretimi için kullanılan yöntemler	28
Şekil 2.17 Epitaksiyel büyütme ile grafen eldesi	29
Şekil 2.18 (a) Tek tabakalı (b) Simetrik çift tabakalı ve (c) Asimetrik çift tabakalı grafenin bant yapısı	33
Şekil 2.19 Kontrastın dalgaboyu ve SiO ₂ tabakasının kalınlığına göre değişimi	35
Şekil 2.20 Üretim yöntemi farklı grafen numunelerde manyetizasyon (H) – sıcaklık (T) ilişkisi	37

Şekil 2.21 Manyetik histerezis eğrisinin üretim yöntemi farklı grafen numunelerde değişimi	38
Şekil 3.1 Organik elektrolitler için akım toplayıcı malzeme adayları	44
Şekil 3.2 Su bazlı elektrolitler için akım toplayıcı malzeme adayları.....	45
Şekil 3.3 Bağlayıcı malzeme adayları	46
Şekil 3.4 Haddelme ile grafen süperkapasitör üretimi örnek akış şeması.....	49
Şekil 3.5 Haddelme aşaması.....	50
Şekil 3.6 Örnek süperkapasitör hücresi.....	51
Şekil 3.7 Önerilen hücre tasarımı.....	52
Şekil 4.1 (a) Grup 1, 100x büyütme (b) Grup 2, 100x büyütme (c) Grup 3, 500x büyütme	54

TABLULAR LİSTESİ

	Sayfa
Tablo 2.1 Kapasitör, elektriksel çift tabakalı kapasitör ve pillerin özellik karşılaştırması.....	9
Tablo 2.2 Elektrolit türlerinin karşılaştırması	15
Tablo 2.3 Ticari süperkapasitörlerde kullanılan bazı elektrot malzemelerinin karşılaştırması.....	17
Tablo 2.4 Değişik üretim yöntemleriyle elde edilen grafen elektrotların elektrokimyasal performans karakteristikleri	41
Tablo 4.1 İşlem sayısının ürün tabaka sayısına etkisi	55
Tablo 4.2 İşlem hızının ürün tabaka sayısına etkisi	55

BÖLÜM BİR

GİRİŞ

Dramatik iklim değışiklikleri, tükenebilir fosil yakıt rezervleri ve mevcut enerji üretim yöntemlerinin güvenliği konusundaki endişeler, uluslararası platformda yenilenebilir ve sürdürülebilir enerji üretimi konusunda araştırmaların hızlanmasına neden olmuştur. Bu konuda öne çıkan iki teknoloji, rüzgar ve güneş enerjisi olup, halihazırda kullanımları yaygınlaşmaktadır. Ancak bu kaynakların kesintili yapısı göz önüne alındığında, yüksek verimli enerji depolama sistemlerine de ihtiyaç duyulmaktadır. Bu sistemler arasında en çok kullanılanlar, içinde pilleri (akümülatörleri), süperkapasitörleri ve yakıt hücrelerini barındıran elektrokimyasal yöntemlerdir.

Piller genel olarak yükü elektrotlar üzerinde faradaik reaksiyonlar yoluyla saklayarak yüksek enerji yoğunluğu sağlayacak şekilde tasarlanmaktadır. Ancak mevcut pil sistemlerinde zamanla şarj/deşarj durumu esnasında elektrotlarda meydana gelen yapısal/malzeme değışiklikleriyle alakalı olarak düşük çevrim ömrü ve yavaş şarj/deşarj hızı gibi sorunlar yaşanmaktadır. Süperkapasitörler ise enerji yoğunluğundan bir miktar ödün vererek çok daha yüksek güç yoğunluğu elde edebilmek amacıyla elektrolit-elektrot arayüzeyinde gerçekleşen yük depolama mekanizmalarından (elektriksel çift tabaka kapasitansı ya da psödokapasitans) faydalanacak şekilde tasarlanmıştır. Spesifik enerjileri sınırlı olsa da, çevrim ömürleri için bir sınır halen tanımlanmamıştır, ancak milyarlar düzeyinde bulunduğu tahmin edilmektedir. Ayrıca pillerde uzun süren şarj-deşarj işlemi, süperkapasitörlerde birkaç saniye ya da dakika içerisinde gerçekleşmektedir. Süperkapasitörlerin bir diğer avantajı ise, pillere kıyasla daha güvenli ve dayanıklı sistemler olup, bakım gereksinimleri ve maliyetlerinin çok daha düşük olmasıdır.

Günümüzde gerek taşınabilir cihazlar, gerek elektrikli taşıtlar gerekse de büyük boyutlu endüstriyel güç sistemleri için gittikçe artan gereksinimleri karşılayabilmek, enerji depolama teknolojisinde yaşanacak gelişmeler ile, bu gelişmeler ise

elektrokimyasal sistemler için yeni malzemelerin geliştirilmesi ve elektrot-elektrolit arayüzündeki proseslerin daha iyi anlaşılabilmesi ile mümkün hale gelecektir.

Karbon bazlı malzemeler, elektrokimya alanında yüzyıllardır kullanılmaktadır. Ancak düşük maliyet, geniş potansiyel aralığı, göreceli inert yapı gibi çeşitli avantajları bünyesinde toplayan bu malzemeler, süperkapasitör teknolojisinde de uzun zamandır tercih edilmesine karşın, belirli sınırlamalara sahiptir. Bu nedenle karbonun yeni keşfedilen morfolojileri ile bu sınırları kaldırmaya yönelik araştırmalar sürmektedir. Novoselov ve diğer. (2004) tarafından grafitin mikromekanik eksfoliasyon kullanılarak kendisini oluşturan bir atom kalınlığındaki levhalara ayrılması ile üretilen grafen, yüksek spesifik yüzey alanı, taşıyıcı mobilitesi, elastik modülü, elektriksel ve ısı iletkenliği ve optik geçirgenliği ile süperkapasitörler de dahil olmak üzere pek çok uygulamada öne çıkan malzemelerden biri olmuştur. Mikromekanik eksfoliasyon ile tek tabakalı grafenin başarılı şekilde üretimi, pek çok üretim yöntemine öncü olmuş ve bu konuda araştırmaların hızla artması ile sonuçlanmıştır. Geçmiş yıllarda grafen bazlı elektrokimyada yaşanan gelişmeler hakkında pek çok inceleme yazılmıştır (Rao, Sood, Subrahmanyam ve Govindaraj, 2009; Pumera, 2010; Guo ve Dong, 2011).

Grafenin laboratuvar ortamında kolaylıkla üretilebilmesine rağmen, uygulamaya geçişte mevcut en önemli sorun, seri üretime uygun yöntemlerin eksikliğidir. Kimyasal buhar biriktirme (CVD) yöntemi, özellikle taşınabilir cihaz teknolojisi için umut vaat etmektedir. Ancak bu yöntem ile üretilen ürünün kalitesi, parametrelerin hassas kontrolüne bağlı olup, ayrıca elde edilen grafenin kullanılan altlıktan transferinde de bazı sorunlar mevcuttur. Bu ve diğer sorunların çözülmesi ile, grafen ile gerçekleştirilebileceği düşünülen bazı yenilikler (ör. Esnek ekranlar) mümkün olacaktır.

Diğer yandan ise grafen üzerine mevcut literatürde, mikromekanik eksfoliasyon yönteminin, genel olarak seri üretime uygun olmadığı belirtilmektedir. Ancak bu durum, son yıllarda bu mekanizmayı kullanan çalışmaların ortaya çıkışı ile değişmiştir. Bilyalı öğütme sistemlerini kullanan, Jeon ve diğer. (2012); Lin ve diğer.

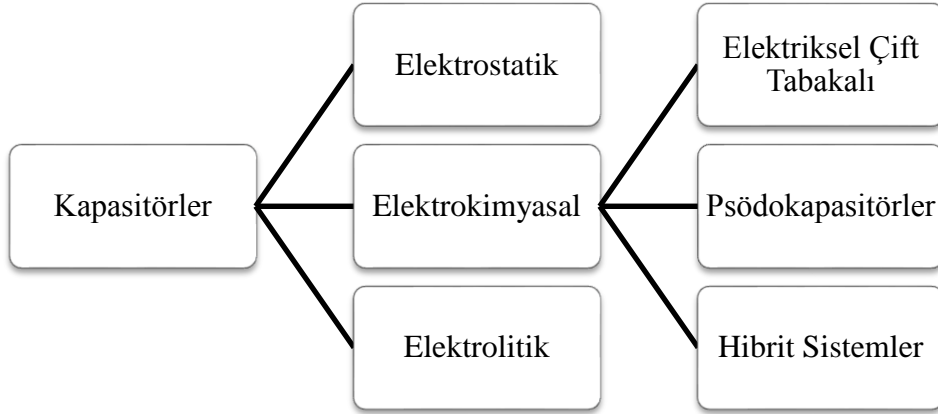
(2013) ve polimer üretiminde kullanılan üç merdaneli haddeyi kullanan Chen, Duan ve Chen (2012), bu konuda öne çıkan örneklerdendir.

Bu çalışmada da, mikromekanik eksfoliasyon yöntemi bazlı haddeleme ile doğrudan grafen süperkapasitör elektrotları üretimi sağlayacak bir sistem düşünülmüş ve bu sistemin esas parametreleri olan işlem sayısının ve hızın etkileri, kalitatif/yarı-kantitatif bir şekilde optik mikroskop yardımıyla incelenmiştir. Ayrıca sistemin gereksinimleri, malzeme bakış açısından incelenmiş ve istenen koşulları sağlayan, en uygun malzemelerin kullanımına yönelik, tasarım ve malzeme seçimi çalışması yapılmıştır.

BÖLÜM İKİ LİTERATÜR BİLGİSİ

2.1 Yük Depolama Mekanizmasına Göre Kapasitör Türleri

Kapasitörler yük depolama mekanizmasına göre elektrostatik, elektrolitik ve elektrokimyasal olmak üzere 3 sınıfta incelenirler.

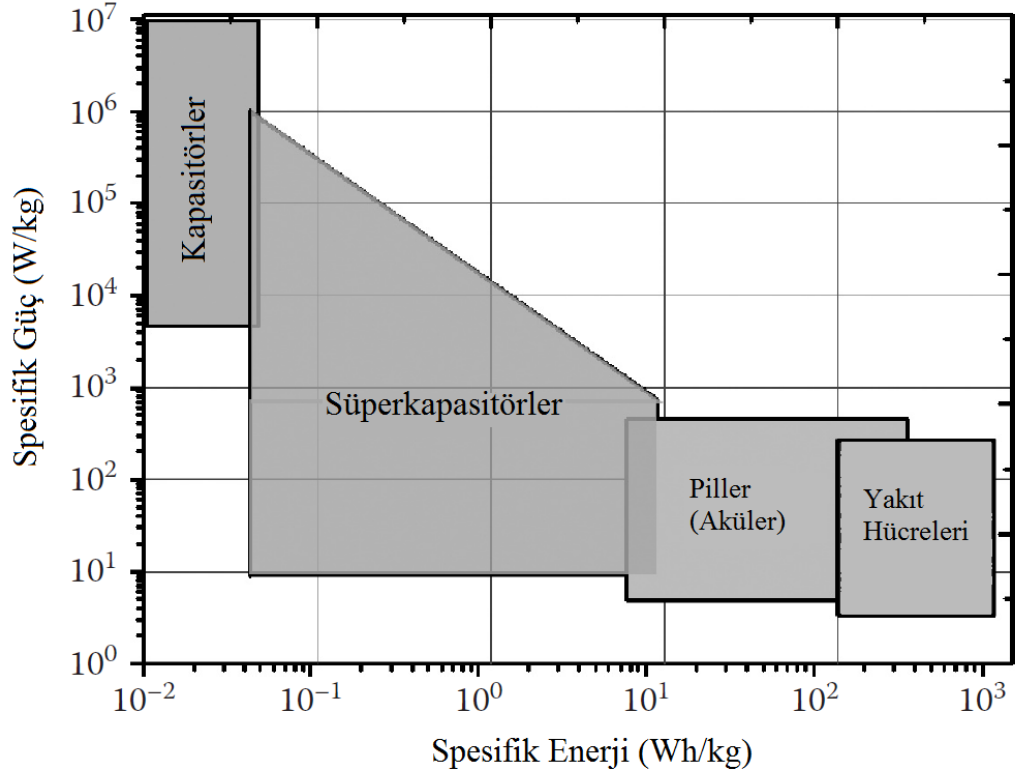


Şekil 2.1 Kapasitörlerin sınıflandırılması

Elektrostatik kapasitörlerde, yük fiziksel olarak depolandığından, şarj ve deşarj işlemi çok hızlı bir şekilde gerçekleşir. Bazı polimer film ve seramik kapasitörler ile GHz çalışma frekansına (10^{-9} s'lik şarj/deşarj süresi) ulaşılabilmektedir. Bu tür kapasitörlerin enerji yoğunluğu diğer türlere kıyasla en düşük değerleri sergiler.

Elektrolitik kapasitörler, pürüzlü (ör. dağlanmış) bir metal yüzey üzerinde oluşturulmuş ince ve yüksek dielektrik sabitine sahip bir dielektrikten yararlanılarak üretilir. Elektrostatik kapasitörlere kıyasla 10 kat daha yüksek enerji yoğunluğuna sahip olabilirler. Frekansları ise genellikle 10-20 kHz civarındadır.

Elektrokimyasal kapasitörler, bir potansiyel farkı uygulandığında elektrot-elektrolit arayüzeyinde oluşan çift tabakadan ya da elektrot malzemesinin kendi psödokapasitif özelliğinden faydalanarak yük depolayabilen kapasitörlerdir. Diğer sınıflara göre en yüksek spesifik kapasitans ve enerji değerlerine sahiptirler.



Şekil 2.2 Kapasitör türlerinin spesifik güç ve spesifik enerji bakımından piller ile karşılaştırması (Dyer ve diğer., 2010)

2.2 Elektrostatik Kapasitörler

Geleneksel kapasitörler enerjiyi elektrostatik bir alanda depolayan pasif devre elemanlarıdır. İdeal bir kapasitör, birbirine paralel iki iletken levhadan ve bu iki levha arasındaki dielektrik malzemeden oluşur. Kapasitörün şarj edilmesi, iki plaka arasına uygulanan potansiyel farkı sayesinde gerçekleştirilir. Şarj sırasında pozitif yükler bir plaka üzerinde (pozitif elektrot), negatif yükler ise diğer plaka üzerinde (negatif elektrot) toplanır. Bu plakalar arasında iletken bir tel ile bağlantı kurulur ise yük dengesi sağlanıncaya kadar, tel üzerinden akım geçişi gerçekleşir. Denge sağlandıktan sonra ise tekrar dışarıdan bir potansiyel fark uygulanırsa şarj durumuna geri dönüş sağlanır. Yük fiziksel olarak depolandığından şarj-deşarj işlemi yüksek tersinirliğe sahiptir ve belirli bir limite sahip değildir.



Şekil 2.3 Elektrostatik kapasitör örnekleri

2.2.1 Kapasitans

Kapasitans, iletkenlerden birinin üstündeki yükün (Q) iki iletken arasındaki voltaja (V) oranı (Eşitlik 2.1) olarak tanımlanır. Kapasitans için kullanılan SI birimi faraddır.

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

Tipik bir paralel plakalı kapasitör için kapasitans değeri, iletkenlerin kesit alanı (A) ve dielektriğin dielektrik sabiti ile doğru orantılı, iletkenler arası mesafe (d) ile ise ters orantılıdır.

$$C = \frac{\epsilon A}{d} \quad (2.2)$$

Eşitlik 2.2'de ϵ_0 vakumun ($8.854\ 187\ 817... \times 10^{-12}$ F/m), ϵ_r ise kullanılan dielektriğin dielektrik sabitini temsil etmektedir. Bu iki eşitlikten anlaşılacağı üzere, bir kapasitörün kapasitansı iletkenlerin kesit alanı, elektrotlar arası mesafe, kullanılan dielektriğin özellikleri olmak üzere 3 ana faktör tarafından kontrol edilmektedir.

2.2.2 Güç ve Eşdeğer Seri Direnci

Genel olarak güç (P), birim zamanda sağlanan enerji miktarıdır. Kapasitörün gücü belirlenirken, iç bileşenlerinin direnci göz önüne alınmalıdır. Direnç değerleri, eşdeğer seri direnci (ESR) adı altında tek bir değer olarak hesaba katılır. Bir kapasitörün eşdeğer seri direnci, voltajı belirli bir miktarda düşürerek, deşarj sırasında

ulaşılabilir maksimum voltajı sınırlar ve dolayısıyla da maksimum enerji ve güç değerlerini azaltır. Güç ölçümleri genellikle denk impedans durumunda, yani yükün direncinin kapasitör eşdeğer seri direncine eşit olduğu varsayılarak yapılır. Bu durumda maksimum güç:

$$P_{max} = \frac{V^2}{4ESR} \quad (2.3)$$

Ancak, her ne kadar iyi bir kapasitörün direnci, bağlanan yüke kıyasla çok daha düşük olsa da, çoğu zaman gerçek güç değeri P_{max} 'in altındadır.

2.2.3 Enerji ve Güç Yoğunluğu

Bir kapasitörün iki tanımlayıcı özelliği, enerji ve güç yoğunluğudur. İki özellik de birim ağırlık veya hacim başına ifade edilebilir. Saklanan enerji (E), yük ve voltaj ile, dolayısıyla kapasitörün kapasitansı ile doğrudan ilişkilidir.

$$U = 0,5 \times QV = 0,5 \times CV^2 \quad (2.4)$$

Paralel plakalı bir kapasitör için enerji yoğunluğu Eşitlik 2.5'te verildiği gibidir.

$$\frac{U}{Ad} = 0,5 \times \varepsilon \times \varepsilon_0 \left(\frac{V}{d}\right)^2 \quad (2.5)$$

Eşitlikten görüldüğü üzere, maksimum enerji yoğunluğu, V/d maksimum değerine ulaştığında elde edilir. Bu ise dielektriğin kırılma voltajı tarafından limitlenir. Oda sıcaklığında katı maddeler için bu değer yaklaşık 5×10^8 V/m olarak bilinse de, pratikte kullanılan dielektrikte, malzeme hataları ve impüriteler nedeniyle bu değer çok daha altındadır.

2.3 Elektrokimyasal Kapasitörler

Elektrokimyasal kapasitörler, yüksek yüzey alanına sahip malzemelerin elektrot-elektrolit arayüzeyinde meydana gelen şarj ve deşarj işlemlerini baz alır. Geleneksel kapasitörler ile aynı ilkelere sahiptirler ve benzer şekilde hızlı şarj ve deşarja olanak

sağlarlar. Ancak elektrostatik kapasitörlere kıyasla çok daha yüksek yüzey alanları ve elektrotlar üzerinde oluşan çok ince dielektrik tabaka sayesinde kapasitans ve saklanan enerji değerlerinde yaklaşık 10000 kata kadar artışlar gerçekleştirilmiştir. Bu nedenle elektrostatik kapasitörler için kapasitans değerleri genellikle mikro ve milifarad aralığında iken, elektrokimyasal kapasitörler ile kilofarad aralığı mümkün kılınmaktadır. Bu nedenle elektrokimyasal kapasitörler, süperkapasitör ve ultrakapasitör gibi, yüksek kapasitans belirten isimler ile de anılmaktadır.

Elektrokimyasal kapasitörler fonksiyon bakımından yeniden şarj edilebilen piller ile benzerlik gösterse de, yük depolama mekanizmaları tamamen farklıdır. Çoğu pilin aksine şarj deşarj işlemleri sırasında hiçbir kimyasal proses veya faz dönüşümü içermediklerinden, yüksek tersinirliğe ve hıza sahiptirler. Bunun yanı sıra, uzun raf ve çevrim ömürleri, yüksek verim gibi diğer avantajlar da sağlamaktadırlar. Değişik hücre tasarımları yoluyla, geniş bir spesifik güç ve spesifik enerji aralığını kapsayan elektrokimyasal kapasitörlerin üretimi mümkündür. Yüksek güç kabiliyetleri ve iyi spesifik enerji özellikleri ile, piller ve geleneksel kapasitörlerin arasında bir köprü işlevi görmektedirler. Ancak mevcut ticari sistemlerde spesifik enerjileri pillerinkine kıyasla düşük kalmaktadır. Ayrıca piller ile kapasitörler arasındaki önemli bir diğer fark, kapasitörlerde şarj sırasında, depolanan yükün artması sonucu voltajda yapısal bir artış gerçekleşirken, piller de şarjın %100 veya %0 olduğu zamanlar hariç voltaj değerinin neredeyse sabit kalmasıdır. Bu nedenle sabit voltaj gerektiren uygulamalarda, kapasitörler ile birlikte DC-DC çeviricilerin kullanılması gerekmektedir (Béguin ve Frackowiak, 2013).

Yük depolama mekanizmasına göre elektrokimyasal kapasitörler, elektriksel çift tabakalı kapasitörler, psödokapasitörler ve bu iki mekanizmayı birleştiren hibrit sistemler olmak üzere 3'e ayrılır.

Tablo 2.1 Kapasitör, elektriksel çift tabakalı kapasitör ve pillerin özellik karşılaştırması (Béguin ve Frackowiak, 2013)

Özellik	Kapasitör	Elektriksel Çift Tabakalı Kapasitör	Pil
Depolama Mekanizması	Elektrostatik	Elektrostatik	Kimyasal
E (Wh kg⁻¹)	<0,1	1-10	~20-150
P (W kg⁻¹)	>>10000	500-10000	<1000
Deşarj süresi (t_d)	10 ⁻⁶ -10 ⁻³ s	Saniyeler/dakikalar	0,3-3 saat
Şarj süresi (t_c)	10 ⁻⁶ -10 ⁻³ s	Saniyeler/dakikalar	1-5 saat
Çevrim Ömrü	>>10 ⁶ (>>10 yıl)	>10 ⁶ (>10 yıl)	1500 (~3 yıl, yüksek güç uyg. daha kısa)
Sınırlayan Faktörler	Tasarım, malzeme	İmpürite, yan reaksiyonlar	Kimyasal tersinirlik, mekanik dayanım
V_{max}	Yüksek	<3 V	Düşük
V_{max}'ı Kontrol Eden Faktörler	Dielektrik kalınlığı	Elektrot, elektrolit kararlılığı	Faz Reaksiyonları Termodinamiği
Depolanan Yük Konumu	Yüklü plakalar arası	Elektrot/Elektrolit arayüzeyi	Tüm elektrot
Depolanan Yük Miktarını Kontrol Eden Faktörler	Elektrot yüzey alanı, dielektrik	Elektrot mikroyapısı, aktif yüzey alanı, elektrolit	Aktif kütle
Deşarj Profili	V/t, lineer	V/t, lineer	Yükseliş sonrası sabit
Self-Deşarj	Düşük	Orta	Düşük

2.3.1 Elektriksel Çift Tabakalı Kapasitörler

Çift tabaka konsepti, von Helmholtz'un koloidal süspansiyonlar üzerine çalışmaları sırasında geliştirildiğinden ve modellendiğinden beri kimyagerler tarafından araştırma konusu olmuştur. 1957 yılında H.I. Becker tarafından bu

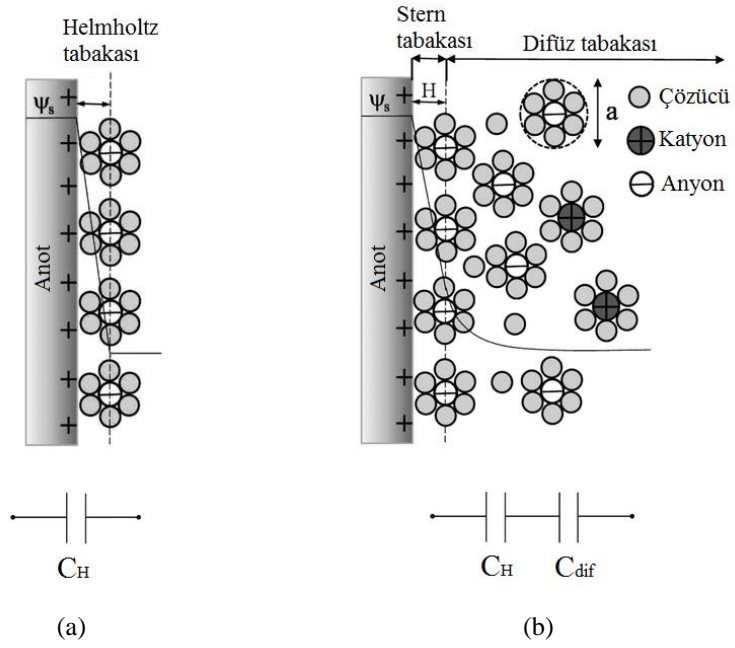
tabakaların elektrik yükünü depolayabilme özelliği sergilediği görülmüş ve bunun üzerine çift tabakalı kapasitörler bir enerji depolama yöntemi olarak ortaya çıkmıştır.

Helmholtz çift tabaka modeline göre (Şekil 2.4 (a)), elektrot-elektrolit arayüzeyinde birbirinden atomik bir mesafe ile ayrılmış iki ters yüklü tabaka oluşur. Stern daha sonra bu modeli, Gouy-Chapman modeli ile birleştirmiş ve Şekil 2.4 (b)'de görüldüğü şekilde elektrot-elektrolit arayüzeyinde iki iyon dağılım bölgesinin, iç kısımda kompakt Stern tabakası ve bir difüz tabakasının olduğunu belirtmiştir. Kompakt tabakada iyonların çoğu (çözünmüş halde) elektrot tarafından adsorbe edilirken, difüz tabakasında ise elektrolit iyonlarının (hem anyon hem de katyonlar) termal hareketler sonucu sürekli dağıtımını sözkonusudur. Bu nedenle elektrot-elektrolit arayüzeyinde kapasitans (C_{CT}) iki bileşenli olarak düşünülebilir, kompakt çift tabaka kapasitansı (C_H) ve difüz tabaka kapasitansı (C_{dif}). Seri bağlantı kapasitansı eşitliğine göre toplam kapasitans eşitlik 2.6'da görüldüğü gibi olacaktır.

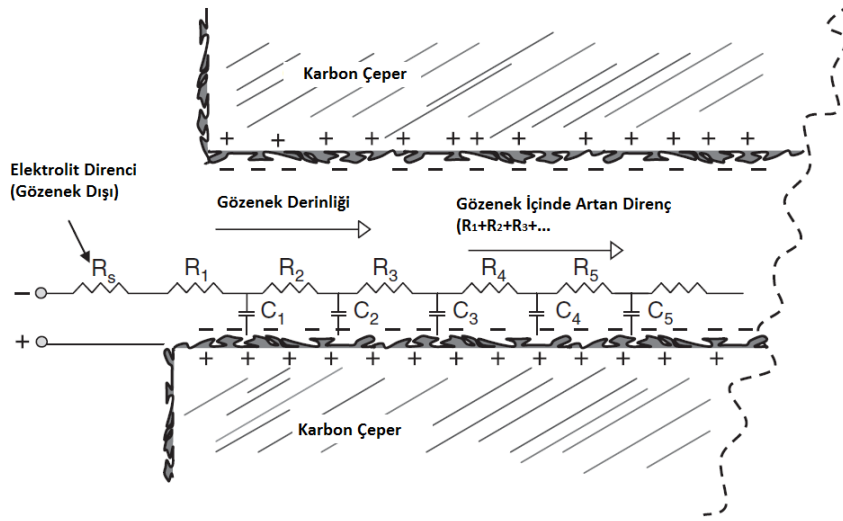
$$\frac{1}{C_{CT}} = \frac{1}{C_H} + \frac{1}{C_{dif}} \quad (2.6)$$

Elektriksel çift tabaka kapasitansını belirleyici faktörler, elektrot malzemesi, elektrot yüzey alanı, elektrotta mevcut elektrik alanı ve elektrolit özellikleridir.

Elektrot malzemesi genellikle yüksek gözenekliliğe sahiptir ve bu durumdan dolayı çift tabaka davranışı daha kompleks bir haldedir. Çok ince gözeneklerde, çift tabakanın boyutları, etkili gözenek genişliğine yakın olduğundan, difüz tabakasının gözeneğe doğru genişlemesi, karşılıklı yüzeylerdeki difüz tabakalarının üstüste gelmesi ve difüz tabakası iyonlarının yeniden dağılması ile sonuçlanır. Bu dağılım sonucunda iyon içeriği düşük olduğunda, yüzeydeki iyonik konsantrasyon profili daha yüksek olur. Bu durum çok ince gözenekler içeren (<1 nm) karbonlarda çift tabaka kapasitansının daha yüksek olmasına katkıda bulunmaktadır.



Şekil 2.4 (a) Helmholtz (b) Gouy-Chapman-Stern çift tabaka modeli (Béguin ve Frackowiak, 2013)



Şekil 2.5 De Levie iletim yolu modeli (Béguin ve Frackowiak, 2013)

De Levie kapasitansın gözenekli elektrot üzerinde nasıl dağıldığına dair bir model geliştirmiştir. Şekil 2.5'te silindirik olduğu kabul edilen tek bir gözenekün küçük bir kesiti görülmektedir. Kapasitans dağılımı eşdeğer devre üzerinde gösterildiği gibi paralel RC (direnç-kapasitör) devrelerinden oluşmaktadır. Bu model iletim yolu modeli olarak adlandırılmaktadır. R_s elektrolit direncini temsil etmektedir. $C_{çt}$, elektriksel çift tabaka kapasitansı gözenek çeperi yüzeyinde dağıtılmış haldedir.

Elektrolit gözeneğin içine doğru ilerledikçe, gözenek çeperi ve geometrisinden daha fazla etkilenmeye başlar ve elektrot malzemesinin kapasitif tepkisini etkiler. Bu nedenle gözeneğin ağzına yakın kısımlarda saklanan kapasitans, daha kısa ve daha az dirençli bir yoldan erişilebilirken, iç kısımlarda elektrolitin direncinin de katkısıyla bu direnç artmaktadır. Yükün bu dağılımı daha karmaşık elektriksel yanıt sürelerine sebep olsa da, elektrokimyasal kapasitörlerin yanıt hızı, tasarıma bağlı olarak genellikle milisaniye-saniye aralığındadır.

2.3.1.1 Yapısı

Elektriksel çift tabakalı kapasitörlerin yapısı akülere benzer şekilde elektrolite daldırılmış ve aralarında iyon geçişine izin veren ve teması engelleyen bir ayırıcı bulunan iki elektrottan oluşur. Şarj durumunda elektrolit anyonları pozitif elektroda, katyonları ise negatif elektroda doğru hareket eder ve her iki elektrot-elektrolit arayüzeyinde de bir çift tabaka oluşur. İyonların ayrılması sonucu hücre içerisinde bir potansiyel fark da oluşur. Her bir arayüzey bir kapasitör oluşturduğundan, bir hücrede birbirine seri bağlı iki kapasitörün mevcut olduğu düşünülebilir. C_+ 'ın pozitif, C_- 'in negatif elektrot kapasitansı olduğu kabul edildiğinde hücre kapasitansı eşitlik 2.7'de verildiği gibidir:

$$\frac{1}{C_T} = \frac{1}{C_+} + \frac{1}{C_-} \quad (2.7)$$

Simetrik bir kapasitörde (aynı elektrotlar) iki elektrot için de kapasitans eşit olacağından hücre kapasitansı bir elektrot için kapasitans değerinin yarısı olur.

$$C_T = \frac{1}{2} C_+ = \frac{1}{2} C_- \quad (2.8)$$

Bu nedenle, kapasitans değerleri belirtilirken ve karşılaştırılırken, değerlerin hücre ya da elektroda ait olduğu belirtilmelidir. Literatürde spesifik kapasitans değerleri genellikle karşı ve referans elektrotları da bulunduran üç elektrotlu sistemde ölçülmüş tek bir elektroda ait kapasitans değerleri şeklinde verilmektedir. Bu değer sadece iki elektrot içeren hücrenin kapasitansına göre yüksektir.

Kapasitans değerleri ayrıca birim kütle ya da hacme göre spesifik kapasitans olarak da verilebilir. Bir elektrodun spesifik kapasitansı C_e eşitlik 2.9 ile hesaplanır;

$$C_e (F g^{-1}) = \frac{2 \times C_{hücre}}{m_e} \quad (2.9)$$

m_e elektrottaki aktif malzemenin ağırlığını temsil etmektedir. Bu değer 4 ile bölündüğünde elde edilen değer ise tüm hücrenin spesifik kapasitansını verir.

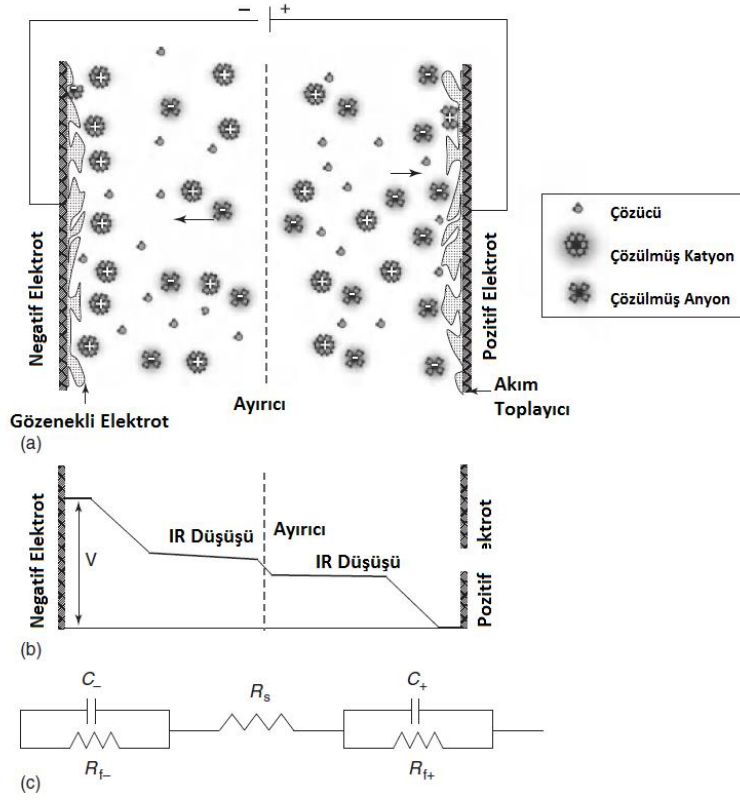
Kapasitans ayrıca normalize kapasitans (birim alan başına kapasitans) olarak da verilebilir. Bu değer ise eşitlik 2.10 kullanılarak hesaplanır:

$$C (\mu F cm^{-2}) = \frac{C_e (F g^{-1})}{SA (m^2 g^{-1})} 10^2 \quad (2.10)$$

SA aktif elektrot malzemesinin yüzey alanıdır. Genel olarak karbon için spesifik kapasitans değerleri $10-30 \mu F/cm^2$ aralığındadır.

Çoğu kapasitör uygulaması ağırlık yerine hacim bakımından sınırlandığından, bu durumlarda kapasitansı, volumetrik kapasitans olarak ifade etmek daha uygun olacaktır (F/cm^3). Bu değer de gravimetrik kapasitans, aktif malzemenin yoğunluğuna bölünerek bulunabilir. Volumetrik ve gravimetrik kapasitans, aktif malzemenin kalitesini belirleyici unsurlardır, ancak bu değerler ekstrapole edilirken, son üründe bulunacak diğer yapı bileşenlerinin (bağlayıcılar, katkılar, kolektörler, elektrolit, ayırıcı, paketleme ve bağlantı elemanları) ağırlığı da (veya hacmi de) düşünölmeli, aktif malzemenin bunlar arasındaki payı gözönüne alınarak hesap yapılmalıdır.

De Levie'nin gözenekli malzemelerde kapasitans dağılımını gösteren modeline benzer bir model çift tabakalı kapasitörler için de mevcuttur. Şekil 2.6 (c)'de verilen RC şemasında $C_{+/-}$ ve $R_{f+/-}$ pozitif ve negatif elektrotların kapasitansını ve faradik direncini temsil etmektedir. R_f 'in hücrenin deşarjından sorumlu olduğu düşünölmektedir. R_s ise hücrenin eşdeğer seri direncidir. Cihazın yanıt süresinin tahmininde kullanılan zaman sabiti, τ , direnç ve kapasitansın çarpımı ile bulunur.



Şekil 2.6 (a) Elektriksel çift tabakalı kapasitörün şematik gösterimi (b) Şarj halinde bir elektrokimyasal kapasitörün potansiyel profili (c) Eşdeğer devre modeli (Béguin ve Frackowiak, 2013)

Bir EÇTK'nın genel performansı, cihazın kapasitansını kontrol eden aktif elektrot malzemesi ve çalışma voltajını kontrol eden elektrolit olmak üzere iki temel faktör tarafından belirlenir. Bu faktörlere ek olarak cihazın iç direncini belirleyen diğer faktörler de mevcuttur. Bunların arasında;

- Elektrot malzemesinin iç elektronik direnci
- Aktif elektrot malzemesi ve kolektör arayüzeyinde oluşan direnç
- Ayrırcıdan geçen iyonların iyonik direnci
- Elektrolit iyonik direnci

Yüksek iç direnç değerleri, kapasitörün güç kabiliyetini ve dolayısıyla uygulama alanını sınırlar.

Pillere benzer şekilde kapasitörler de genellikle birbirlerine seri ya da paralel şekilde bağlanarak istenen spesifik voltaj ve/veya kapasitans değerlerine göre devre oluşturulabilir.

Tablo 2.2 Elektrolit türlerinin karşılaştırması (Béguin ve Frackowiak, 2013)

Elektrolit	Elektrokimyasal Pencere	İyonik İletkenlik	Viskozite	Maliyet	Montaj Atmosferi	Toksisite	İyon Boyutu
Su Bazlı	≤1	Y	D	D	Hava	D	D
Organik	2,5-2,7	D	O/Y	O/Y	İnert	O/Y	Y
İyonik Sıvı	3-6	ÇD	Y	ÇY	İnert	D	O

Y: Yüksek, O: Orta, D: Düşük, ÇY: Çok Yüksek, ÇD: Çok düşük

2.3.1.1.1 Elektrolit. Elektrokimyasal çift tabakalı kapasitörlerde kullanılan elektrolitler su bazlı, organik çözücülerde çözülmüş tuzlar ve iyonik sıvılar olmak üzere üç sınıfta incelenebilir. Bu üç sistemin avantajları ve dezavantajları Tablo 2.2’de özetlenmiştir. İlk tasarımlarda kullanılan elektrolitler su bazlı iken, yeni tasarımlarda daha yüksek çalışma voltajları ve spesifik enerji değerleri elde etmek amacıyla organik elektrolitler yaygınlaşmaktadır. Ayrıca çalışma voltajını artırmanın bir diğer getirisi de yüksek voltajlı bir cihaz üretmek için gereken hücre sayısının azalmasıdır. Bu sayede organik elektrolitin getirdiği maliyet artışı bir miktar telafi edilirken, voltaj dengeleyici devreler üzerindeki yük azalmakta ve cihazın dayanıklılığı da artırılmaktadır.

Su bazlı olmayan elektrolitler ile çalışma voltajı 2,7 V’a kadar çıkartılabilmektedir (Conway ve Pell, 2003). Spesifik enerji de bu değere bağlı olarak arttığından, yüksek enerji gerektiren uygulamalar için uygundur. Mevcut tasarımlarda en çok kullanılan organik elektrolit, aprotik bir çözücüde çözülmüş alkil amonyum tuzudur (Béguin ve Frackowiak, 2013).

İyonik sıvılar ticari uygulamalarda kullanımı ise diğer sınıflara göre sınırlı kalmıştır. Bu sınıf, göreceli düşük sıcaklıklarda (<100°C) sıvı halde olan organik tuzlardan oluşmaktadır. Avantajları çözücü içermediklerinden dolayı alev almamaları ve uçucu olmamalarıdır. Ancak, halihazırda kullanılabilen iyonik sıvıların iyonik iletkenlikleri diğer sınıflara kıyasla çok düşüktür. İmidazolyum veya pirolidinyum kationları ve tetrafloroborat (BF_4^-), disiyanamid ($\text{N}(\text{CN})_2^-$), bis(triflorometansülfonil)

imid (TFSI) elektrokimyasal kararlılık, iletkenlik ve viskozite kombinasyonlarıyla ilgi çeken iyonik sıvılardandır. Oda sıcaklığında ve daha yüksek sıcaklıklarda performansları bakımından idealken, ancak oda sıcaklığının altında viskozitenin artışı sebebiyle iyonik mobilitenin ve iletkenliğin azalması sonucu cihaz iç direnci artar ve kapasitans kaybı yaşanır. Bu soruna karşı çözücü eklemenin yardımcı olduğu görülse de; karışımın kararlılığı azalır ve iyonik sıvı kullanımının çoğu avantajı ortadan kalkmaktadır.

Gözenekli malzemeler için elektrolit seçimi yapılırken, elektrolit iyonlarının boyutunun da elektrot gözeneklere erişebilecek kadar küçük olmasına dikkat edilmelidir. İyon boyutu küçüldükçe, daha fazla yüzey alanının erişilebilir hale gelecektir. Su bazlı elektrolit iyonları diğer elektrolitlerinkine göre daha küçük olduğundan, su bazlı elektrolit kullanan kapasitörlerde daha yüksek spesifik kapasitans değerleri elde edilir. Ruiz ve diğer. (2008) tarafından yapılan çalışmalarda su bazlı elektrolitlerin 0,4 - 0,5 nm çaplı gözeneklere erişebildiği görülmüştür.

2.3.1.1.2 Elektrot Malzemeleri. Elektrokimyasal çift tabakalı kapasitörlerde, yüksek kimyasal kararlılıkları, iyi elektriksel iletkenlikleri ve düşük-orta seviyeli maliyetleri nedeniyle karbon esaslı malzemeler tercih edilmektedir. Mevcut ticari süperkapasitörlerde kullanılan karbon bazlı malzemeler için kapasitans değerleri Tablo 2.3’de özetlenmiştir. Aktive edilmiş karbonların yüksek iletkenliğine ve yüzey alanına sahip malzeme sayısı azdır. Ayrıca tedarik kolaylığı ve üretim prosesinin tam anlamıyla yerleşmiş olması da tercih sebepleri arasındadır. Üretim sırasında değişik karbon içerikli hammaddeler (ör. Lignoselülozik malzemeler, kömür, zift vb.) kullanılabilir. Aktivasyon ise kimyasal ve fiziksel yöntemler aracılığıyla yapılır. Kullanılan hammadde ve aktivasyon metoduna göre elde edilen BET yüzey alanı ölçümleri 500’den 3000 m²/g’a kadar değişebilir. Yüksek yüzey alanı birbirine bağlı karmaşık mikro (<2 nm), mezo (2-50 nm) ve makro (>50 nm) gözeneklerden oluşan yapıdan kaynaklanmaktadır. Hammadde ve aktivasyon metodu seçimi gözenek boyutunu etkilediğinden, belirli boyuttaki gözeneklerin oluşumu da teşvik edilebilir. Boyut küçüldükçe yüzey alanı/hacim oranı arttığından, mikrogözenekler kapasitör

uygulamaları için daha uygundur. Ancak bir miktar mezogözenek yapısının da bulunması gözeneklerin erişilebilir olmasını sağladığından tercih edilmektedir.

Tablo 2.3 Ticari süperkapasitörlerde kullanılan bazı elektrot malzemelerinin karşılaştırması (Béguin ve Frackowiak, 2013)

Elektrot Malzemesi	Yüzey Alanı (m ² /g)	Kapasitans (F/g)		
		Su Bazlı	Organik	İyonik Sıvı
Aktive Edilmiş Karbonlar	1000-3000	200-400	100-150	100-150
Karbür Kökenli Karbonlar	1000-1600	-	100-140	100-150
Karbon Karası	250-2000	<300	-	-
Aerojeller/Kserojeller	400-1000	40-220	<160	-

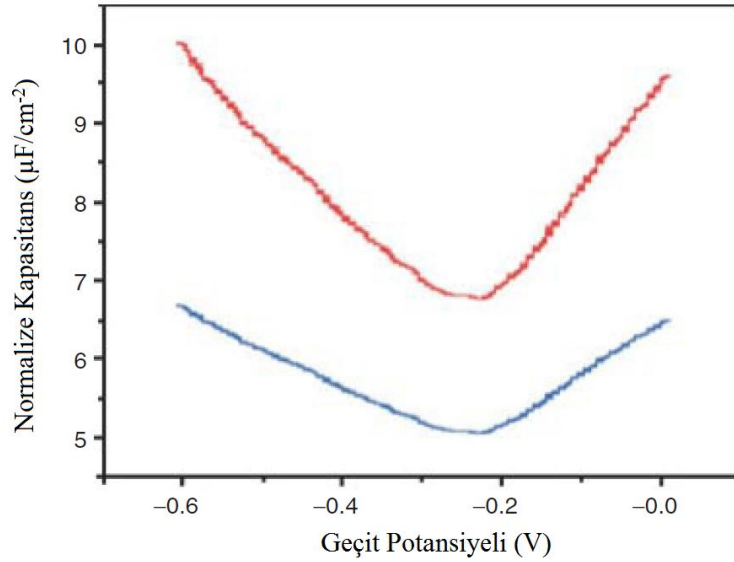
Teorik olarak, aktif malzemenin yüzey alanı arttıkça, elde edilen cihazın spesifik kapasitansı da artacaktır. Uygulamada bu korelasyonun tam olarak doğru olmadığı ve gözenek boyutu dağılımı, üretimde kullanılan hammadde, elektrolit iyon boyutu, yüzey ıslatılabilirliği ve gözenek erişilebilirliğine bağlı olarak da değişim gösterdiği ve sonuç olarak, elektrot malzemesi seçiminde bu faktörlerin de dikkate alınması gerektiği görülmüştür.

Aktive edilmiş karbonlar, yüzey alanı, gözenek boyutu, kimyasal bileşim ve elektriksel iletkenliklerine bağlı olarak değişik kapasitans değerleri sağlayabilir. Su bazlı elektrolitler kullanılarak 100-400 F/g, organik ve iyonik sıvı elektrolitlerde ise 120-150 F/g'lik kapasitans değerlerine ulaşılmıştır (Béguin ve Frackowiak, 2013).

İleri süperkapasitörlerde kullanılmak üzere potansiyele sahip olduğu düşünülen elektrot malzemelerinden biri de karbon nanotüplerdir. Nanotüp yapısına özgü özelliklerinin yanısıra, elektriksel karakteristikleri de çok iyidir. Talapatra (2006) tarafından herhangi bir modifikasyon yapılmamış nanotüpler 20-80 F/g aralığında spesifik kapasitansa sahip olduğu görülmüştür. Emmenegger ve diğer. (2003) ise aktivasyon ve yüzey modifikasyonları uygulanmış nanotüpler ile 80-130 F/g aralığında kapasitans değerleri elde etmiştir. Karbon nanotüpler düşük volumetrik yoğunluğa sahip olduğundan, volumetrik kapasitans değerleri de düşüktür. Bunun önüne geçmek için, birbirine yakın dizilimli nanotüp üretim yöntemleri

araştırılmaktadır. Sol-jel metoduyla üretilen aerojel ve kserojeller de potansiyel elektrot malzemesi olarak incelenmiştir. Esas olarak mezogözenekli bir yapıya sahiptirler ve gözenek yapıları kontrol edilebilir, düzenli ve uniformdur. Ancak elde edilen yüzey alanları fazla yüksek olmayıp ($400-1000 \text{ m}^2/\text{g}$), kapasitans değerleri de bu nedenle orta seviyelerde kalmaktadır. Yapılan bazı çalışmalarda aktivasyon işlemi uygulanarak mikrogözeneklerin oluşturulması sonrası kapasitansın 220 F/g 'ye kadar çıkarılabildiği belirtilmiştir (Hwang ve Hyun, 2004).

Tek tabakalı ve çok tabakalı grafen malzemeler, tamamen yeni bir karbon esaslı malzeme sınıfını temsil etmektedir. Tek bir grafen katmanının spesifik yüzey alanı yüzey başına $1315 \text{ m}^2/\text{g}$ 'dir. Bu durumda eğer her iki yüzeyde yük depolamaya uygun olduğunda $2630 \text{ m}^2/\text{g}$ 'lık yüzey alanı elde edilir. Endohedral ve ekzohedral karbon malzemelere kıyasla, yüksek spesifik yüzey alanı değeri sayesinde, yüksek elektrot voltajları altında, yüzeyin bir tarafı doymuş hale geldiğinde diğer tarafta çift tabaka oluşumu ve şarjın devamı mümkün olur.



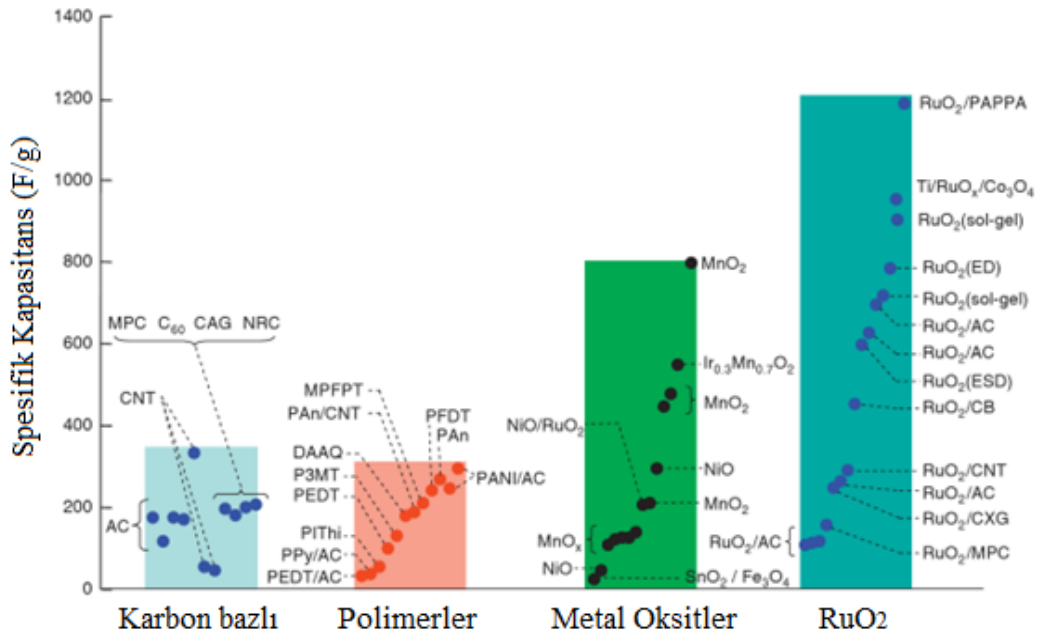
Şekil 2.7 Tek tabakalı grafen için normalize kapasitans - geçit potansiyeli eğrisi (Mavi: Kuantum kapasitans, Kırmızı: Toplam kapasitans) (Xia, Chen, Li ve Tao, 2009)

Diğer karbon malzemelere kıyasla, grafenin kapasitansı çoğunlukla elektrot potansiyeline bağlıdır. Tek ve çift tabakalı grafen elektrotlar kullanılarak gerçekleştirilen deneyler sonucu elde edilen kapasitans-potansiyel eğrisi Şekil 2.7'de

verilmiştir. Tipik elektrot malzemeleri için kapasitans potansiyelden bağımsız olduğu için dikdörtgensel bir eğri elde edilirken, grafen ile görülen bu V şeklindeki eğrinin nedeni kuantum mekaniği ile açıklanabilmekte ve grafenin taban düzleminde özgür elektronların gaz benzeri davranışından kaynaklandığı belirtilmektedir (Xia ve diğer., 2009).

2.3.2 Psödokapasitif Elektrokimyasal Kapasitörler

Bazı malzemeler, yüzeylerinde gerçekleşen hızlı ve tersinir indirgeme reaksiyonları sayesinde yük depolayabilir. Bu mekanizma çift tabaka kapasitansından farklı olup, aktif malzeme ya da mevcut yüzey tarafından sınırlanan bir elektrokimyasal yük transfer prosesi ile mümkündür.



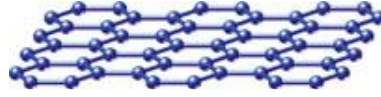
Şekil 2.8 Psödokapasitif malzemelerin spesifik kapasitansı (Naoi ve Simon, 2008)

En çok incelenen psödokapasitif malzeme sınıfları geçiş metali oksitleri (özellikle rutenyum oksit) ve polianilin, polipirol gibi iletken polimerlerdir. Şekil 2.8'de psödokapasitif çoğu malzeme için elde edilen spesifik kapasitans değerleri verilmiştir. Yük depolamanın indirgeme yoluyla gerçekleşmesi sebebiyle bu süperkapasitörler davranış bakımından pillere benzer olarak düşünülebilir. Oksijen ve azot gibi

heteroatomlar içeren gözenekli karbon malzemelerde de psödokapasitans katkısı görülebilir. İki mekanizmanın da aktif olması daha yüksek kapasitans değerlerinin elde edilebileceği anlamına gelir. Bu nedenle hibrit sistemler üzerine çalışmalar yapılmaktadır.

2.4 Grafen

Grafen, karbonun 2 boyutlu ve kristal yapılı bir allotropudur. Yapıda karbon atomları sp^2 bağlarıyla hegzagonal bir şekilde dizilmiş halde bulunur. Grafen genel olarak bir atom kalınlığında grafit olarak ifade edilebilir.



Şekil 2.9 Grafen yapısı (Vajtai, 2013)

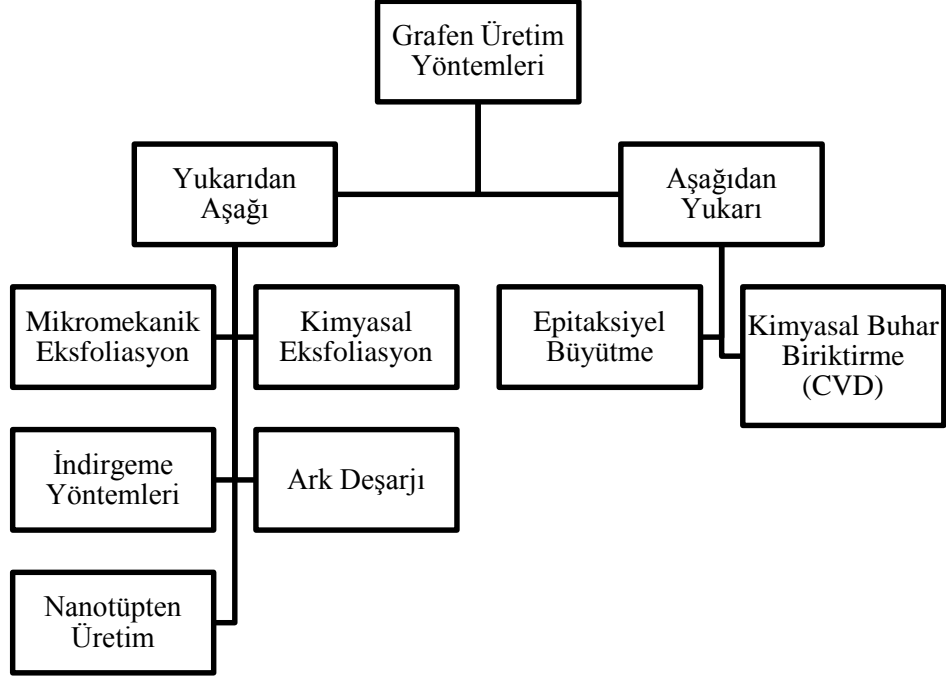
İki boyutlu grafen, yüksek yük taşıyıcı mobilitesi, oda sıcaklığında sergilediği kuantum Hall etkisi, ambipolar elektrik alanı ve balistik iletim özelliğine sahip, yani saçılmadan etkilenmeyen yük taşıyıcıların mevcudiyeti gibi üstün elektriksel özellikleriyle dikkat çekmiştir. Grafenin diğer ilgi çekici özellikleriyse, yüksek beyaz ışık absorblama yeteneği, yüksek elastisite, sıradışı manyetik özellikler, yüksek yüzey alanı, gaz adsorpsiyonu ve moleküller ile yük transfer etkileşimleridir.

Grafenin, bu ilgi çekici özellikleri sayesinde, pek çok uygulama alanında sınırsız potansiyele sahip bir malzeme olduğu düşünülmektedir. Grafen sensörler ve transistörler, entegre devreler, transparan/esnek elektronik cihazlar ve süperkapasitörler bu alanlardan birkaçıdır.

2.4.1 Temel Üretim Yöntemleri

Grafenin değişik metal ve SiC altlıklar üzerinde üretimi önceden mümkün olsa da, iki boyutlu ilk serbest yapı Novoselov ve diğer. (2004) tarafından elde edilmiştir. Yayınlarında gösterilen mikromekanik eksfoliasyon yöntemini, sırasıyla epitaksiyel

büyütme ve kimyasal buhar biriktirme (CVD) yöntemleri izlemiştir. Grafenin ayrıca grafitten sonokimyasal yöntemler ile bir çözücü içerisinde eksfoliasyonu ve kimyasal yöntemlerle grafen adacıklarının oluşturulması da mümkündür. Şekil 2.10'da üretim yöntemleri, izledikleri yaklaşımlara göre sınıflandırılmıştır.



Şekil 2.10 Grafen üretim yöntemlerinin sınıflandırması

2.4.1.1 Mikromekanik Eksfoliasyon

Grafit, düzleme dik ve kısmen dolu p_z veya π orbitallerinin bir sonucu olarak istiflenmiş, birbirine zayıf Van der Waals bağlarıyla bağlı grafen tabakaları halinde bulunur. Eksfoliasyon ise istiflenmenin tam tersidir. Mekanik eksfoliasyon grafen sentezi için tanımlanan ilk yöntemdir. Tabakalı yapıya sahip malzemenin yüzeyinde, yapışkan bant veya AFM ucu yardımıyla boyuna veya enine gerilmeler oluşturularak tabakalardan bir ya da birkaçının bir substrat üzerine aktarılması sağlanır. Tabakalar arası mesafe ve bağ enerjisi, sırasıyla 3,34 Å ve 2 eV/nm²'dir. Bu verilerden yararlanılarak, bir tabakanın ayrılması için uygulanması gereken gerilme 300 nN/μm² olarak tespit edilmiştir (Zhang, Small, Pontius ve Kim, 2005). Lu, Yu, Huang ve Ruoff (1999) yüksek düzenli pirolitik grafitten AFM ucu kullanılarak grafen üretimi

sağlayan bir eksfoliasyon yöntemi önermiştir ve bu yöntemle 200 nm kalınlığında, yaklaşık 500-600 tabaka grafen içeren ince, çok tabakalı grafit elde etmiştir.

Novoselov ve diğer. (2004), yapışkan bant ile 1 mm kalınlığında yüksek düzenli pirolitik grafitten tek tabakalı grafen elde etmiştir. Oksijen plazması ile kuru dağlama ile elde edilen birkaç mm kalınlığındaki grafitler, cam substrat üzerindeki 1 mm kalınlığındaki fotorezistin üstüne bastırılarak ve ısıtılarak transfer edilmiştir. Sonrasında yapışkan bant kullanılarak tabakalara ayrılan grafit pulları aseton yardımıyla çözeltiye alınıp, üzerinde ince bir SiO₂ katmanı bulunan Si altlık üzerine aktarılmış ve su ve propanol ile temizleme yapılmıştır. Bu yeni üretim yaklaşımından dolayı 2010 yılında fizik dalında Nobel ödülünü kazanmışlardır.



Şekil 2.11 Si altlık üzerinde grafenin optik mikroskop görüntüsü (Vajtai, 2013)

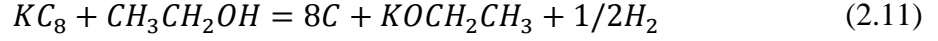
İnce grafen pulların (kalınlığı 10 nm'den az), su yüzeyine van der Waals ve/veya kapılar kuvvetler ile bağlandığı görülmüştür. Şekil 2.11'da SiO₂/Si altlık üzerinde bulunan grafenin optik mikroskop görüntüsü verilmiştir.

Bu yöntem ile üretilen grafen, alan etkili transistörlerin yapımında kullanılmaya başlanmasıyla karbon nanoelektronikler alanında araştırma artmıştır. Proses, bor nitrür (BN), molibden disilisit (MoS₂), NbSe₂ ve Bi₂Sr₂CaCu₂O gibi diğer 2 boyutlu düzlemsel malzemelere de uyarlanmıştır. Uniform ve büyük ölçekli üretim için çeşitli yöntemler denenmektedir (Rao ve Sood, 2013).

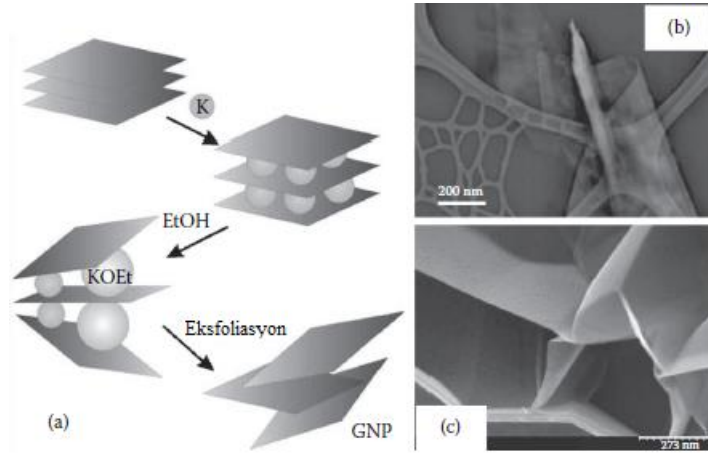
2.4.1.2 Kimyasal Eksfoliasyon

Kimyasal eksfoliasyon, alkali metallerin grafit yapısıyla interkalasyonu sonucu, çözelti içinde birkaç tabakalı grafen elde edilmesi işlemidir. Alkali metallerin en

önemli avantajı grafenin tabakalar arası mesafesinden küçük iyonik yarıçaplara sahip olmaları ve bu nedenle tabakaların arasına kolayca girebilmeleridir. Viculis, Mack ve Kaner (2003) potasyum kullanarak kimyasal eksfoliasyon yoluyla grafen ürettiklerini belirtmişlerdir. Potasyum 200°C’de, inert helyum atmosferi altında interkalasyon bileşiği KC_8 ’i oluşturmaktadır. Bu bileşik sulu etanol (CH_3CH_2OH) çözeltisi ile aşağıdaki ekzotermik reaksiyonu gerçekleştirir:



Potasyum iyonları bazik potasyum etoksidi oluşturur ve hidrojen çıkışı grafit tabakalarının ayrılmasına yardımcı olur. Reaksiyonun gerçekleştiği ortam, açığa çıkan ısıya karşı soğutulmalıdır. Elde edilen grafen, filtre edilerek, pH 7’ye getirilmek üzere yıkanmıştır.



Şekil 2.12 (a) Kimyasal eksfoliasyon yöntemi (b) Bu yöntem ile üretilen grafenin TEM görüntüsü (c) Bu yöntem ile üretilen grafenin SEM görüntüsü (Ghosh, Rao, George ve Rao, 2010)

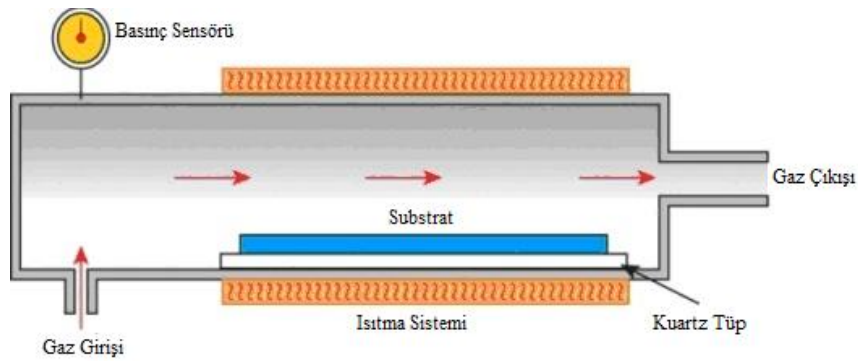
Şekil 2.12 (b) ve (c)’de bu yöntem ile üretilen çok tabakalı grafenlerin mikrografları görülmektedir. Geçirmeli elektron mikroskobu (TEM) ile elde edilen görüntüler bu yöntem ile üretilen grafenin 40 ± 15 tabakadan oluşturduğunu göstermiştir. Proses, Cs ve Na- K_2 gibi diğer alkali metaller ile de denenmiştir. Lityum ve sodyumdan farklı olarak potasyumun iyonizasyon potansiyeli grafitin elektron ilgisinden düşüktür. Bu nedenle potasyum, grafit ile doğrudan reaksiyona girerek interkalasyon bileşikleri oluşturur. Sezyum için iyonizasyon potansiyeli ise potasyumdan da düşük olduğundan, grafit ile daha şiddetli reaksiyon verir. Bu durum, daha düşük

sıcaklıklarda ve basınçta interkalasyonu mümkün kılar. Oda sıcaklığında Na-K₂ alaşımı kullanılarak üretilen grafenlerin kalınlığının geniş bir aralıkta olduğu görülmüştür (2 – 150 nm). Bu proses ile büyük ölçekli üretime uygun olarak düşünülmektedir, ancak tek ve çift tabakalı grafen üretimi halen araştırma konusudur. Ayrıca kimyasal kontaminasyon önemli bir sorun oluşturma potansiyeline sahiptir.

Grafitin N-metil-pirolidon gibi organik çözücüler kullanılarak eksfoliasyonu da başka bir yaklaşımdır. Hernandez, Lotya, Rickard, Bergin ve Coleman (2008) tarafından basit bir sonikasyon süreci ile üretimin mümkün olduğu gösterilmiştir. Çalışmada proses veriminin yaklaşık %1 olduğu, ancak elde edilen grafenin yüksek kalitede ve tek tabakalı olduğu belirtilmektedir. Verimin çökelti geri dönüşümü ile %7-12'ye çekilebileceği de önerilmiştir.

2.4.1.3 Kimyasal Buhar Biriktirme (CVD)

Kimyasal buhar biriktirme (CVD) prosesi, bir geçiş metalinin yüksek sıcaklıklarda çeşitli hidrokarbon gazlara maruz bırakılması ile karbona aşırı doyurulmasını kapsar. Sıcaklık düşürüldüğünde ise karbonun metaldeki çözünürlüğü de düşer ve yüzeyden ince karbon filmleri çöker. Metan, etilen, asetilen ve benzen gibi değişik hidrokarbonlar, Ni, Cu, Co, Au ve Ru gibi değişik metal substratlar kullanılmaktadır. Sistemin şematik hali Şekil 2.13'te görüldüğü gibidir.



Şekil 2.13 Kimyasal buhar biriktirme yöntemi şematik gösterimi

CVD sistemleri ile, yüksek kalite ve saflıkta grafen elde etmek mümkündür. Ayrıca proses parametrelerinin değiştirilmesi ile son ürünün yapısı, şekil ve boyutu kontrol

edilebilmektedir. Özelliklerin atomik düzeyde hassas olarak değiştirilmesi üzerine araştırmalar sürmektedir.

Somani, Somani ve Umeno (2006), CVD ile nikel substrat kullanılarak grafen üretimini denemişler ve soğutma hızının grafen tabakası sayısını doğrudan etkilediğini belirtmişlerdir. Ancak elde ettikleri son ürünün ortalama 35 tabaka içerdiği görülmüştür. Kim ve diğer. (2009) tarafından Ni substrat üzerinde birkaç tabakalı grafen büyütülmüş ve sonrasında geliştirdikleri kimyasal bir yöntem ile esnek polidimetilsiloksan (PDMS) üzerine transfer başarı ile gerçekleştirilmiştir. Bu gelişme üzerine Reina ve diğer. (2009), yaş dağlama ile üretilen grafenin herhangi bir substrat üzerine transferinin yapılabileceğini göstermiştir.

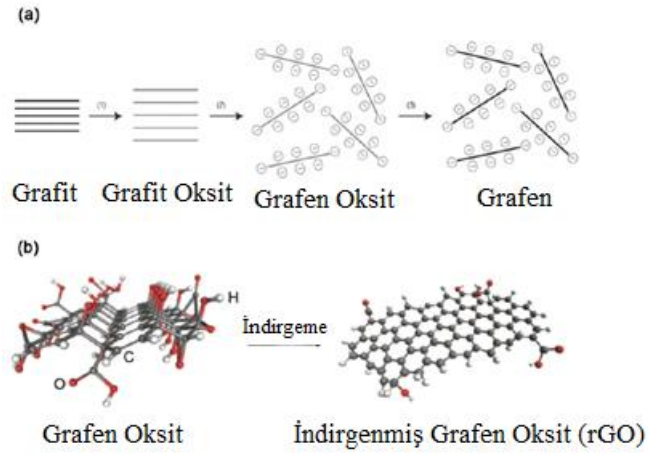
Li ve diğer. (2009) tarafından bakır substrat üzerinde yapılan çalışmalarda, grafen seri üretimi bakımından önem taşıır şekilde 1 cm^2 'lik alanı kapsayan uniform dağılımlı 1-3 tabakalı grafen levhalar elde edilmiştir. Ayrıca bakır yüzeyinde gerçekleşen çökmenin, nikelden farklı bir mekanizma kullandığı da belirtilmiştir.

Rümmeli ve diğer. (2010), daha önceki yöntemlerin kullandığı, grafenin kontaminasyonuna ve yapısında hata oluşumuna sebep olan kimyasal transfer aşamasını kaldırabilmek amacıyla, metal yerine dielektrik MgO ve ZrO₂ substratlar kullanarak, düşük sıcaklıklarda üretime olanak sağlayan bir proses geliştirmişlerdir. Prosesin geliştirilmesi ile Si-bazlı CMOS teknolojisini değiştirmede büyük rol oynayabileceği belirtilmektedir.

Yüksek sıcaklığın istenmediği durumlarda ise plazma destekli CVD sistemlerine başvurulmaktadır. Yöntem, vakum ortamında, radyo frekansları, mikrodalga veya indüktif kuplaj kullanılarak plazma oluşturulmasını kapsamakla birlikte enerji tüketimini azaltmakta ve amorf karbon ve diğer istenmeyen yan ürünlerin oluşumunu engellemektedir. Bu nedenle seri üretim uygulamalarına daha uygun olduğu düşünülmektedir. Ayrıca Shang ve diğer., (2008) proses parametrelerinin kontrolü ile, katalizörsüz üretimin mümkün olduğunu göstermiştir.

2.4.1.4 Ark Deşarjı

Grafitin hidrojen atmosferinde ark buharlaştırması sayesinde grafen üretimi mümkündür. Bu prosedür ile 2-3 tabakalı grafen elde edilebilmektedir. Hidrojenin varlığı karbon bağlarını kaldırarak kapalı yapıların oluşumunu engellemektedir. Grafen oluşumunu teşvik etmek için gereken şartlar yüksek akım (100 A üstü), yüksek voltaj (50 V üstü) ve yüksek hidrojen basıncıdır (200 Torr üstü) (Rao ve Sood, 2013). Bu metot ayrıca grafeni bor ve azot ile doplamak için de uygundur. Bunun için atmosfere hidrojen gazının yanında diboran, piridine veya amonyak gazları verilmektedir. Proses helyum atmosferinde de denenmiş, farklı gaz basıncı ve akım değerleri kullanılarak elde edilen grafenin tabaka sayısının nasıl değiştiği araştırılmıştır (Wu, Dong ve Guan, 2010).



Şekil 2.14 (a) Kimyasal indirgeme ile grafen üretimi aşamaları (b) İşlemin 3-boyutlu modeli (Tung, Allen, Yang ve Kaner, 2009)

2.4.1.5 Kimyasal İndirgeme

Grafit oksidin indirgenmesi, yüksek miktarda grafen üretimi için uygun proseslerden biridir. Çoğu güçlü indirgeyici su ile yüksek reaktiviteye sahipken, hidrazin monohidrat için bu durum sözkonusu olmadığından işlem için en uygun indirgeyicidir. Bunun yanında NaBH_4 , fenil hidrazin, hidroksilamin, glukoz, askorbik asit, hidrokuinon, alkalın çözeltiler ve pirol de kullanılabilir. Bir başka seçenek ise elektrokimyasal indirgeme olup, indirgeme işlemi -0,8 V'ta başlamakta ve -1,5 V

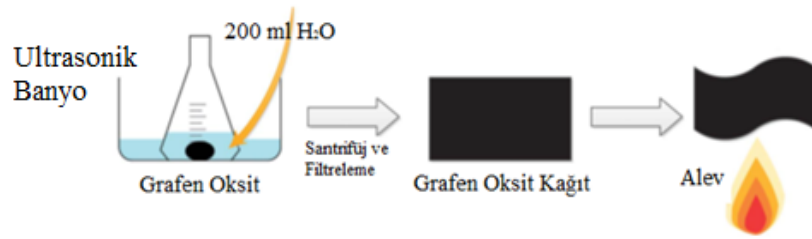
tamamlanmaktadır (Sundaram, Gomez-Navarro, Balasubramanian, Burghard ve Kern, 2008).

Kimyasal indirgeme yöntemi, düşük sıcaklıkta gerçekleştirilebildiğinden ötürü, doğrudan, istenen bir altlık üzerinde üretimin yapılması bakımından kolaylık sağlamaktadır. Ancak düşük verim ve yapısında bol hata içeren son ürün gibi dezavantajlara sahiptir. Ayrıca proses sırasında kullanılan kimyasallar tehlikeli ve patlayıcı özelliktedir.

2.4.1.6 Termal İndirgeme

Termal indirgeme yöntemi iki aşamalıdır. İlk aşamada asit kullanılarak oksidasyon ile oluşan epoksit ve hidroksil gruplarının, ikinci aşamada ısı ve basınç yardımıyla bozunması sağlanır. Bu bozunma ise, grafen levhalar arasında basınca ve sonuç olarak birbirlerinden ayrılmasına ve tek veya birkaç tabakalı grafen eldesine sebep olur.

Zhao ve diğer. (2012) yöntemi 200-900°C sıcaklık aralığında deneyerek, süperkapasitör uygulamaları için optimal sıcaklığın 200°C olduğunu tespit etmişlerdir. Bu sıcaklıkta elde ettikleri elektrodun 260,5 F/g spesifik kapasitansa sahip olduğu görülmüştür. Ayrıca yapıda bulunan oksijen içeren grupların elektrot performansını olumlu etkilediği belirtilmiştir.



Şekil 2.15 Alevle indirgeme yöntemi

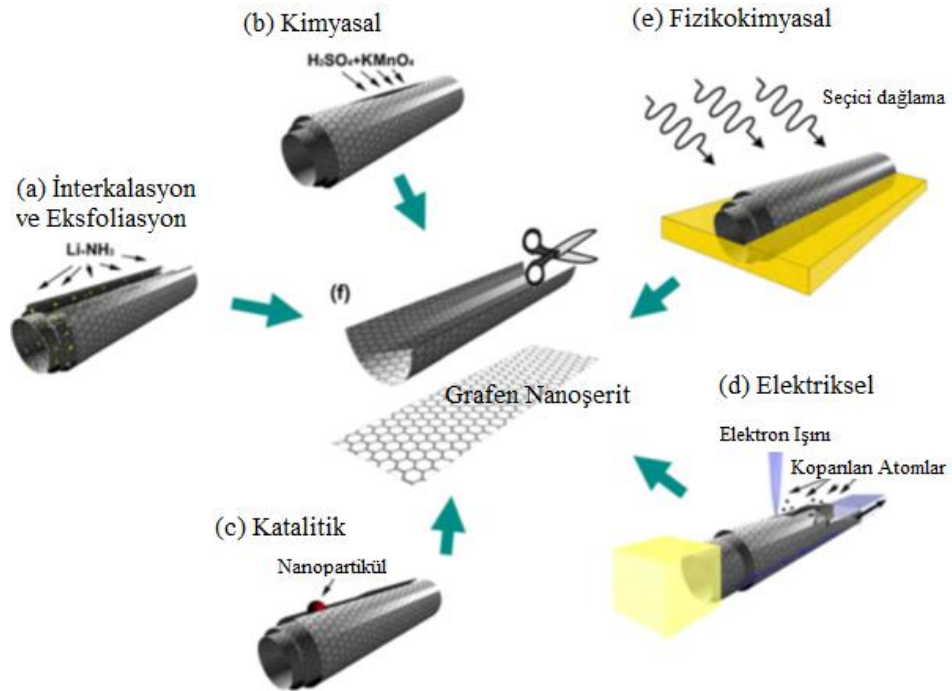
Esas yöntemden farklı bir çalışma Sun, Yan, Lang ve Xue (2013) tarafından gerçekleştirilmiştir. Bu yeni yöntemde (Şekil 2.15), grafen oksit kağıt, alev yardımıyla indirgenmiştir. Yöntemin herhangi bir kimyasal içermemesi, hızlı ve kolay bir işlem

olmasına dikkat çekilmekte ve elde edilen grafenin elektronik özelliklerinde iyileşme olduğu belirtilmektedir.

2.4.1.7 Nanotüpten Üretim

Karbon nanotüplerin kimyasal ve plazmalı dağlama yöntemleri ile boylamasına açılması ile grafen üretimi mümkündür. Bu yöntem ile üretilen ince, uzun ve düz kenarlı grafen, grafen nanoşerit olarak adlandırılmıştır. Grafenin genişliği bant aralığını kontrol ettiğinden, nanoşeritler önemli bir araştırma konusu haline gelmiştir.

Şekil 2.16'da kullanılan değişik yöntemler gösterilmiştir. 2.16 (a)'da gösterilen yöntem, çok duvarlı karbon nanotüplerin sıvı NH_3 ve Li içinde interkalasyonu ve HCl içerisinde eksfoliasyonudur. Kimyasal yöntemde, karbon-karbon bağları oksitleyici H_2SO_4 ve KMnO_4 'nin, katalitik yaklaşımda da, metal nanopartiküllerin yardımıyla, nanotübü uzunlamasına bölünebilmektedir. Elektriksel yöntem, nanotüp boyunca bir akım geçirilmesini, fizikokimyasal yöntem ise nanotüplerin polimer matrisi içerisine yerleştirilmesini ve Ar gazı ile plazma işlemine tabi tutulmasını kapsar.

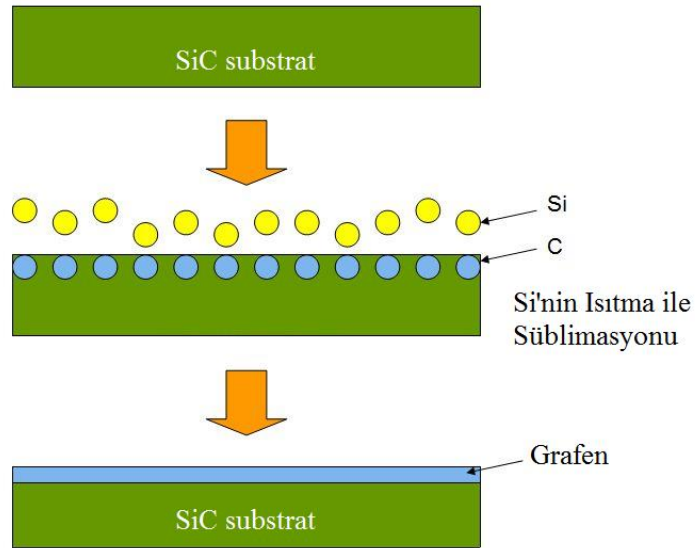


Şekil 2.16 Karbon nanotüplerin açılması ile grafen nanoşerit üretimi için kullanılan yöntemler (Terrones ve diğer., 2010)

2.4.1.8 Epitaksiyel Büyütme

Epitaksiyel büyütme yöntemi ile grafen üretimi ilk olarak Berger ve diğer. (2004) tarafından gerçekleştirilmiştir. Grup, 6H-SiC tek kristal substrat üzerinde 1-3 tabakalı grafen üreterek elektronik özelliklerini incelemişlerdir. Bu proses yüzeyin oksidasyon veya H₂ dağlaması ile hazırlanmasını, 1000°C’de ve yaklaşık 10 Torr basınç altında elektron bombardımanı ile temizlenmesini ve üretim sonrası 1250-1450°C’de 20 dakikalık ısıtma işlemi kapsamaktadır.

Juang ve diğer. (2009), aynı işlemi ince (200 nm) Ni film ile kaplı 6H-SiC ve 3C-SiC substratlar ile denemiştir. Bu proses, diğerlerine göre çok daha düşük olan 750°C’de üretimi mümkün kılmıştır. Ayrıca bu proses ile elde edilen grafenin, başka substratların üzerine kolayca transfer edilebileceği belirtilmiştir.



Şekil 2.17 Epitaksiyel büyütme ile grafen eldesi

Epitaksiyel büyütme yöntemi, özellikle yalıtkan ve yarı-iletken altlıklar üzerine grafenin seri üretimi için düşünülmekte ve bu sayede CMOS teknolojisinde büyük yarar sağlayacağı tahmin edilmektedir. Ancak işlemin gerektirdiği yüksek sıcaklık ve çok düşük basınç değerleri, halen aşılması gereken sorunlardandır. Emtsev ve diğer.

(2009) prosesi atmosferik basınç altında gerçekleştirebilmiş olsa da, elde edilen grafenin transferinin çok zor olduğu belirtilmiştir.

2.4.2 Özellikler

2.4.2.1 Yapısal ve Fiziksel Özellikler

Grafenin hekzagonal kafesi, iki eşdeğer karbon altkafesinin σ bağlarıyla bağlanmış halinden oluşur. Kafesi oluşturan her bir karbon atomu yöresizleşmiş elektron ağına katkıda bulunan bir π orbitaline sahiptir. Serbest halde bulunan grafenin yapısında iç dalgalanmaların mevcut olup olmadığı simülasyon ve TEM ile araştırılarak, sonuçta yükseklikte 0,7 – 1 nm arası deplasmanlar görülmüştür. Nanometre altı değişimler de taramalı tünelleme mikroskobu (STM) kullanılarak gözlemlenmiştir. Bu çalışmalar, aynı zamanda elektriksel özellikler ile küçük dalgalar (<0,5 nm) arasında ihmal edilebilir bir bağlantı olduğunu ve dalgalanmanın yüksekliği arttıkça özelliklerde bölgesel değişimlerin dahi meydana gelebileceğini göstermiştir. Ayrıca, yapay dalgalanmaların oluşturulabildiği ve bu sayede farklı optik ve elektriksel özelliklerin elde edilebileceği de belirtilmektedir (Vajtai, 2013). Bu dalgalanmalar dışında grafenin aynı zamanda değişik türde hatalara da (Topolojik hatalar (pentagon, heptagon veya kombinasyonları), boşluklar, adsorblanmış atomlar ve impüriteler, yırtıklar vb.) sahip olabildiği görülmüştür (Terrones, Lv, Terrones ve Dresselhaus, 2012).

Grafenin atomik çözünürlükte görüntülenmesi TEM ve monokromatör-sapma düzeltme kombinasyonunun kullanılmasıyla mümkün olmuştur. Bu sayede nokta hataları, Stone-Wales hatalarının oluşumu, pentagon ve heptagon kombinasyonları yerinde gözlemlenebilmiştir. TEM-STM sisteminde joule ısıtması yoluyla gerçekleştirilebilen kenar rekonstrüksiyonu ile zigzag ve armchair konfigürasyonları elde edilebilmektedir. Özellikle zigzag konfigürasyonunun 80 kV hızlandırılmalı voltajı altında elektron ışımasına karşı en kararlı olan yapı olduğu görülmüştür (Girit ve diğer., 2009).

Grafenin yapısal ve fiziksel özellikleri, yapıtaşı olduğu grafitin özelliklerine benzerlik göstermektedir. Karbon atomları iki-boyutlu hegzagonal kafes içerisinde, sp² hibritleşmesi yapmış halde bulunurlar. Karbon-karbon bağ uzunluğu a=1,42 Å'dur. Kalan p orbitali ise düzleme dik şekildedir ve yöresizleşerek π valans ve π^* iletim bandını oluşturur. Karbon tabakaları arasında genellikle ABAB (Bernal) şeklinde yığılma görülür, ancak bazı (ör. CVD prosesi ile üretilenler) çok tabakalı grafenlerde tabakaların açılı halde de olabildiği gözlemlenmiştir. Tabakalar arası aralık 3,45 Å'dır. ABCABC şekli yığılmanın da mümkün olduğu belirtilmektedir, ancak mevcut yöntemler ile henüz elde edilememişlerdir (Vajtai, 2013).

Hem serbest halde hem de substrat destekli grafen levhalarda köşelerin kıvrılması sorunu sözkonusudur ve bu durumun üretim metoduna bağlı olduğu görülmektedir. Kıvrılma, sıvı faz üretim metodlarında yaygın iken, katı ve gaz yöntemlerde sık karşılaşılmamaktadır ve dolayısıyla büyük serbest tek tabakalı grafen levhaları elde edilebilmektedir (Gass ve diğer., 2008).

2.4.2.2 Mekanik Özellikler

Grafenin üstün rijitliğine dair ilk deneysel gözlem, ankastre grafen kirişlerde kayma veya katlanma olaylarının gerçekleşmemesi şeklinde olmuştur. TEM kullanılarak yapılan gözlemlerde grafen numunelerin, kalınlıklarının 106 katı uzunluğu mesnetsiz olarak destekleyebildiği belirlenmiştir. Booth ve diğer. (2008) tarafından bakır nanopartiküller ile yapılan çalışmalarda ise serbest haldeki grafenin kendi ağırlığını destekleyebilmenin yanı sıra önemli miktarda fazladan yükü de taşıyabildiği görülmüştür.

Grafenin elastik özelliklerinin doğrudan ölçümünde AFM ile nano-indentasyon teknikleri kullanılmıştır. Kalınlığı 8 nm'den az çok tabakalı grafen numuneler ile gerçekleştirilen testler 1-5 N/m'lik yay sabitleri tespit edilmiştir. Deneyden elde edilen verilerin çekme testi modeline uygulanması ile elastik modül değerinin 0,5 TPa olduğu görülmüştür. Lee, Wei, Kysar ve Hone (2008) tarafından yapılan çalışmalarda diğer. hata bulundurmayan tek tabakalı grafenin yaklaşık 1 TPa'lık elastik modüle, 130 GPa'lık mukavemete ve 42 N/m'lik kırılma mukavemetine sahip olduğunu

belirlemiştir. Buna göre grafen ölçülen en mukavim malzemedir (Vajtai, 2013). Bu durumdan yola çıkarak grafen takviyeli polimer matriksli kompozitler denenmeye başlanmıştır. Ramanathan ve diğer. (2008), PMMA'ya sadece yaklaşık ağırlık %1 grafen katkısı sonucu elastik modülde %80, çekme mukavemetinde ise %20'lik bir artış olduğunu gözlemlemiştir. Aynı grup tarafından yapılan karşılaştırmalarda kullanılan diğer nano takviye elemanlarına karşı tek tabakalı işlevselleştirilmiş grafenin en iyi sonuçları verdiği görülmüştür. Bu durumun sebebi olarak nano ölçekli yüzey pürüzlülüğünün polimer zincirleriyle daha iyi kenetlenmeyi sağlaması olarak belirtilmiştir. Hidroksil gruplarıyla işlevselleştirilmiş grafen, PMMA'nın karbonil gruplarıyla hidrojen bağı oluşturarak arayüzey etkileşimlerini güçlendirmektedir. Bu iki etkileşimin bir sonucu olarak matris ve takviye arasında yük transferi daha iyi gerçekleşir ve mekanik özellikler iyileşir. PVA'ya (poli(vinil alkol)) ağırlık %0,6 grafen takviyesi elastik modülde %35, sertlikte ise %45'lik bir artış sağlamıştır. Rafiee ve diğer. (2010), ağırlık %0,1 grafen ve karbon nanotüp katkılı epoksi kompozitleri karşılaştırmış ve sonuçta grafen kompozitin elastik modülde %31, çekme mukavemetinde %40, kırılma tokluğunda %53 artış ile karbon nanotüplere kıyasla daha iyi sonuç verdiğini tespit etmişlerdir. Nanotüplerin kompozitteki yorulmayı bastırıcı etkisi gerilme şiddet faktörünün artmasıyla azalırken, grafende bu durumun tersinin geçerli olduğu da görülmüştür.

2.4.2.3 Elektronik Özellikler

Elektronik bakımdan incelendiğinde, tek tabaka, çift tabaka ve üç tabakalı grafen birbirinden tamamıyla farklı özelliklere sahiptir. Tabaka sayısı için üzerine çıktığında ise özellikler grafitin özelliklerine benzerlik göstermektedir. Farklılıklar 10 tabakaya kadar sürmekte ve 10 tabakadan sonra ise elektriksel özellikler grafitinkilerden ayırt edilemez hale gelmektedir.

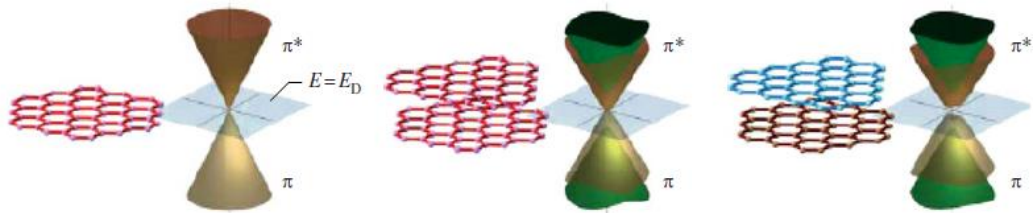
2.4.2.3.1 Tek Tabakalı Grafen. Grafenin valans ve iletim bantları Şekil 2.18'da görüldüğü gibi koni şeklindedir ve Brillouin bölgesinin K ve K' noktalarında birbirine temas halindedirler. Bu noktaların yakınında enerji momentin büyüklüğüne göre lineer değişkenlik sergiler. Nötr grafen için bu kesişim noktası, yük yansızlık noktası ile çakışmakta ve Dirac noktası olarak adlandırılmaktadır.

Yoğun madde fiziğinde, bilinen diğer tüm malzemelerin elektronları Schrödinger eşitliğine göre davranırken, grafende elektronların bağıl parçacıklar olarak davrandığı ve Dirac eşitliği ile tanımlanmaları gerektiği belirtilmiştir (Vajtai, 2013). Elektronların grafen hekzagonal kafesinin periyodik potansiyeli ile etkileşimi, kuazi-parçacıkların, yani hareketsiz kütleleri olmayan elektronların ortaya çıkmasıyla sonuçlanır. Bu parçacıklar kütsüz Dirac fermiyonları olarak adlandırılır.

Grafenin elektron hızı, fotonlara benzer şekilde momentten bağımsız ve sabittir. Bu hız değeri 106 m/s'ye eşittir ve ışık (fotonların) hızından yaklaşık 300 kat düşüktür.

Kuazi-parçacıkların bir diğer özelliği ise Klein paradoksudur ve herhangi bir uzunluk ve genişlikteki potansiyel bir engelden tünelleme etkisi ile geçiş olasılıkları 1'dir, yani hiçbiri geri yansıtılmamaktadır. Sonuç olarak grafenin elektronları mikron seviyesindeki (göreceli) uzun mesafeleri kafes hatalarından ve diğer dış potansiyellerden etkilenmeden kat edebilmektedir.

2.4.2.3.2 Çift Tabakalı Grafen. İki tabakalı grafende görülen AB (Bernal) tipi yığılma, hekzagonal kafesteki iki karbon atomunun farklı tür atom şeklinde algılanmasına yol açar ve bu nedenle yapıda iki grafen altkafesinin oluşması sözkonusudur. Sonuç olarak çift tabakalı grafen birim hücresi 4 atom ve 2 ayrı bant (π ve π^* durumları) içerir. Tabakalar arası simetri bozulursa, Dirac noktasında düşük enerjili valans ve iletim bantları arasında bir enerji aralığı oluşur.



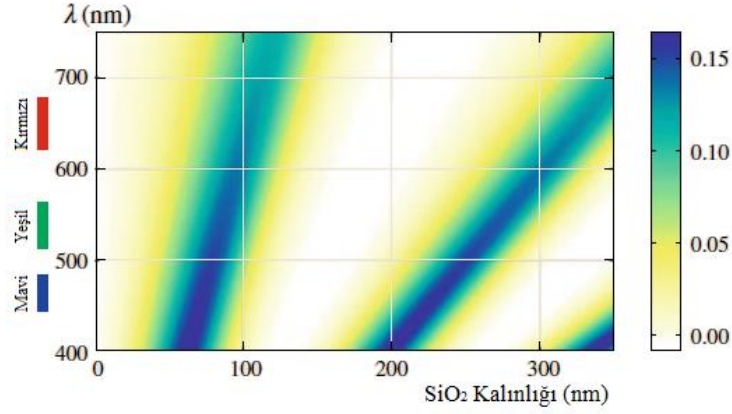
Şekil 2.18 (a) Tek tabakalı (b) Simetrik çift tabakalı ve (c) Asimetrik çift tabakalı grafenin bant yapısı (Vajtai, 2013)

Üst ve alt tabakaların birbirine göreceli potansiyeli, potasyum ile doplama seviyesi değiştirilerek ayarlanabilir. K noktasında, doplanan potasyum miktarına göre farkedilebilir bir boşluk oluşturulup, ortadan kaldırılabilir. Bu nedenle grafenin bant aralığı dışarıdan uygulanan çapraz bir elektrik alanı (ör. geçitte voltaj sapmalarıyla) ile değiştirilebilmektedir. Bu durumdan dolayı grafen enerji aralığı ayarlanabilen bilinen ilk yarıiletken malzemedir. Elektron yoğunluğuna bağlı aralık değerleri modellendiğinde 1 V/m'lik alanların kullanılmasıyla 0,2 eV aralık değerlerinin elde edilebileceği görülmüştür (Vajtai, 2013).

2.4.2.4 Optik Özellikler

Tek tabakalı grafenin başarılı bir şekilde eksfoliasyonu, optik özelliklerinin bilinmesiyle mümkündür. Tek tabakalı grafenin optik mikroskop ile tespiti, üzerinde yaklaşık 300 nm kalınlığında SiO₂ tabakası oluşturulmuş bir silisyum altlığın kullanımıyla mümkünken, tabaka kalınlığı 200 nm olan bir altlıkla, sadece 10 tabakadan, yani genel olarak kabul edilen grafit/grafen geçişinden kalın numuneler gözlemlenebilmektedir. Grafen levhaların kontrastı sadece SiO₂ kalınlığına değil aynı zamanda kullanılan ışığın dalgaboyuna da bağlıdır. Şekil 2.19'da beklenen kontrast değişimleri SiO₂ kalınlığının ve monokromatik ışığın dalgaboyunun bir fonksiyonu olarak Fresnel teorisine göre çıkarılmıştır. Ayrıca grafenin karmaşık reflektif indeksinin grafitinkiyle aynı olduğu ($n=2,6-1,3i$), yani dalgaboyundan bağımsız olduğu sonucuna varılmıştır. Bu durum grafitin grafen levhalarına paralel bir elektrik alanına optik tepkisinin/yanıtının düzlem-içi elektromanyetik yapıda olmasıyla açıklanabilir. Grafenden dolayı ışık yoğunluğunda meydana gelen azalma göreceli olarak düşük olduğundan gözlemlenen kontrasta bakılarak grafen tabakalarının sayısı belirlenebilir.

Sheehy ve Schmalian (2009) tarafından ışığın tek tabakalı ve çift tabakalı grafen tarafından absorblanma oranları sırasıyla %2,3 ve %4,6 olarak ölçülmüş ve bu oranın lineerliğini 5 tabakaya kadar sürdürdüğü görülmüştür.



Şekil 2.19 Kontrastın dalgaboyu ve SiO₂ tabakasının kalınlığına göre değişimi (Blake ve diğer., 2007)

2.4.2.5 Termal ve Termoelektriksel Özellikler

Balandin ve diğer. (2008) tarafından yapılan deneysel çalışmalarda tek tabakalı grafenin ısı iletkenliğinin yaklaşık 5300 W/(mK) olduğu ve oda sıcaklığında ortalama 775 nm'lik serbest fonon mesafesine sahip olduğu tespit edilmiştir. Bu değer grafitin limiti olan 2000 W/(mK)'dan oldukça büyüktür. Ayrıca bu değer tabaka sayısı ile ters orantılı olduğu, çift tabakalı grafende oda sıcaklığında $K \approx 2800$ W/(mK) olan ısı iletkenliğinin, 4 tabakalı grafende 1300 W/mK'ya düştüğü de tespit edilmiştir.

Termoelektrik güç (TEP), numuneye sabit bir sıcaklık gradyanı uygulanması halinde numune boyunca gelişen gerilimdir. Grafen için oda sıcaklığında 80 μ V/K'lık termoelektrik güç değeri elde edilmiştir. Elektron taşınımında kuantum Hall etkisine benzer şekilde, yüksek manyetik alan altında da kuantize TEP etkisi gözlenmiştir. TEP, grafende negatif değerlere sahip olacak şekilde dahi değiştirilebilmektedir. Grafen nanoşeritler için çok yüksek TEP değerleri (ör. 1,6 nm'lik şeritlerde 4 mV/K) elde edilebileceği tahmin edilmektedir. Karşılaştırma olarak deneysel olarak ölçülmüş en yüksek değer SrTi₂O₃ heteroyapılarında mevcut iki boyutlu elektron gazları için elde edilmiş 850 μ V/K olup, grafit için bu değer en fazla birkaç μ V/K şeklinde elde edilebilmiştir. Tek duvarlı karbon nanotüplerde TEP değerinin teorik ve deneysel olarak 60 μ V/K olduğu ispatlanmış ve grafene göre düşük olduğu görülmüştür. SiO₂ altlık üzerine biriktirilen grafen üzerinde metalik elektrotların oluşturulduğu bir nanoyapıda, 30 mV/K'lık termoelektrik katsayısı gözlemlenmiştir (Dragoman, 2007).

2.4.2.6 Kimyasal Özellikler

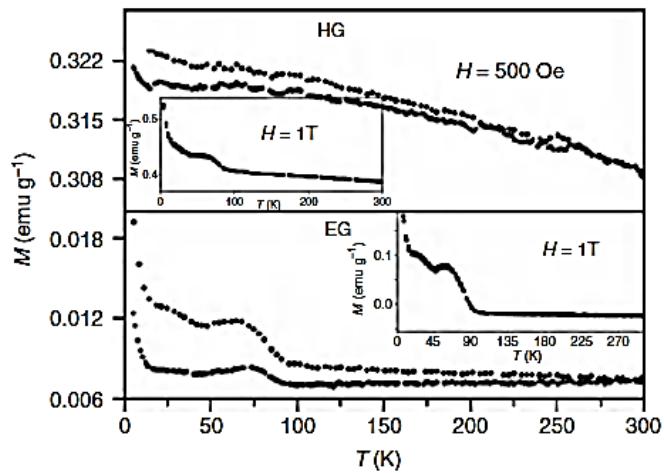
Grafenin yapısındaki tüm karbon atomları 2 ayrı yüzeye de ait olduğundan, kimyasal özelliklerin tamamen yüzey kontrolünde olduğu söylenilebilir. Nanoşeritlerde ise kenarlar, reaktivite üzerinde daha büyük etkiye sahiptir. Sherma, Baik, Perera ve Strano (2010) tarafından tek tabakalı grafenin, çift veya daha çok tabakalıya kıyasla yaklaşık 10 kat daha reaktif olduğu görülmüştür.

Gerischer-Marcus elektron taşınım teorisine göre yapılan tahminlere bakıldığında armchair ve zigzag grafen nanoşeritler reaktivite konusunda birbirine zıt trendlere sahiptir ve armchair yapılarında genişlik reaktiviteyi arttırırken, zigzag yapılarında bu durumun tersi sözkonusudur. Grafenin diazonium ve nitren reaksiyonlarıyla fonksiyonelleştirilebilmesi ve reaktant türlerin kovalent bağlarla yapıya eklenmesi halihazırda mümkündür. Fonksiyonelleştirilme, elektron taşınım özelliklerine etkisi yoluyla iletkenlikte meydana gelen değişiklikler incelenerek gözlemlenebilir. Bunun yanında diazonium tuzları ve polietilen imin yardımıyla grafen üzerinde p ve n doplu bölgelerin oluşturulması da olasıdır. Bu durum özellikle tek bir grafen film kullanılarak p-n jonksiyonların oluşturulmasında yararlıdır (Farmer, Lin, Afzali-Ardakani ve Avouris, 2009).

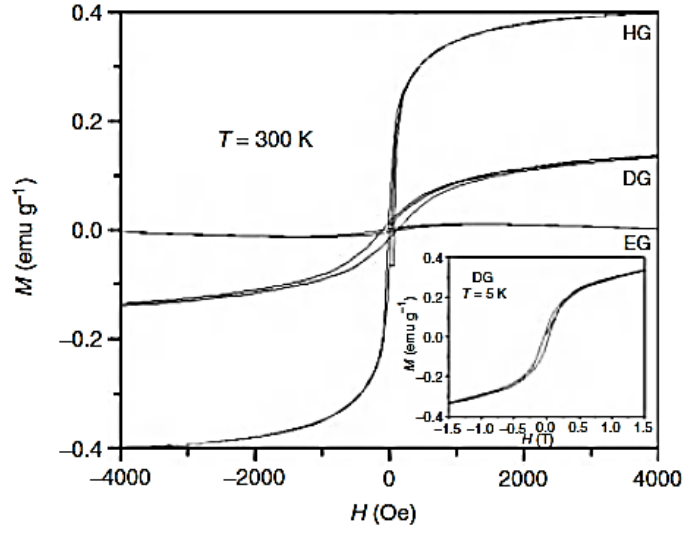
2.4.2.7 Manyetik Özellikler

Grafit kökenli malzemelerde yüksek sıcaklık ferromanyetikliği önemli araştırma konularından biridir. Yazyev ve Helm (2007), grafende manyetikliğin boşluk hataları ya da hidrojenin kimyasal soğurulması yoluyla indüklenebildiğini göstermiştir. Ayrıca yapının da (zigzag-armchair) manyetik özellikleri etkilediği tespit edilmiştir (Bhowmick ve Shenoy, 2008). 20 K altındaki sıcaklıklarda ferromanyetik oluşumların dağınık bir şekilde yapıda mevcut olduğu görülmüştür. Mikrogözenekli karbon da, yüksek sıcaklıklarda eğimli grafenden kaynaklandığı düşünülen bir ferromanyetiklik sergiler. Azot ve karbon implante edilmiş nano boyutlu elmas partikülleri ise oda sıcaklığında ferromanyetik histerezis eğrisine sahiptir. Wang ve diğer. (2008), grafen oksitin hidrazin kullanılarak kısmi indirgenmesiyle hazırlanmış ve argon atmosferinde değişik sıcaklıklarda tavllanmış numunelerde, oda sıcaklığında, ferromanyetiklik

görüldüğünü göstermişlerdir. Eksfoliasyon (EG), nanoelmadan dönüştürme (DG) ve ark buharlaştırma (HG) yöntemleri ile elde edilen çeşitli numunelerin manyetik özellikleri üzerine yapılan bir çalışmada alan soğutma (FC) ve sıfır alan soğutma (ZFC) şartları arasında 300 K yakınında bir ayrılık olduğu görülmüştür. Şekil 2.20’de eksfoliasyon ve ark buharlaştırma numunelerinin 500 Oe (oersted) alan altında manyetizasyonun sıcaklıkla nasıl değiştiği verilmiştir. Ayrılık 1 T (tesla) alan uygulandığında ihmal edilebilir bir seviyeye inmekte ve neredeyse yokolmaktadır. Grafen numunelerde FC ve ZFC verileri arasında görülen ayrılık spin camları ve süperparamanyetik malzemelerle benzerlik göstermektedir. Bütün numuneler için Curie-Weiss sıcaklıkları negatif değerler olarak tespit edilmiştir. Bu durum ise antiferromanyetik etkileşimlerin mevcut olduğunu işaret etmektedir. 1 T’de ölçülen değerlere bakıldığında sıcaklık düştükçe manyetizasyonun değerlerinde yer yer pik değerler görülmektedir. Bu manyetik anomalilerin sebebi antiferromanyetik ve ferromanyetik düzenlerin baskınlık kurma isteği ile ilgilidir. Yüksek manyetik alanlar, ferromanyetik yığınların sıralanmasını ve FC ve ZFC verilerinin arasındaki farkın azalmasını sağlamaktadır. Verilerin, farklı manyetik durumların birlikte bulunduğu, perkolasyon benzeri bir duruma da işaret edebileceği belirtilmektedir. Bu durumda ferromanyetik yığınlar tanımlı bir ferromanyetik geçiş sıcaklığına katkıda bulunmamaktadır. Bu davranış mikrogözenekli karbonunkine benzerdir. Teorik hesaplamalara göre grafen tabakasında antiferromanyetik davranış mevcut iken, tabakanın kenar kısımlarında ferromanyetik durum mevcuttur.



Şekil 2.20 Üretim yöntemi farklı grafen numunelerde manyetizasyon (H) – sıcaklık (T) ilişkisi (Matte, Subrahmanyam ve Rao, 2009)



Şekil 2.21 Manyetik histerezis eğrisinin üretim yöntemi farklı grafen numunelerde değişimi (Matte, Subrahmanyam ve Rao, 2009)

Grafen numunelerin ayrıca oda sıcaklığında manyetik histerezis sergilediği (Şekil 2.21) ve doyum mıknatıslanması M_s 'in sıcaklık yükseldikçe arttığı görülmüştür. Manyetik doyma sonrası üç numune kıyaslandığında ark buharlaştırması ile elde edilen numunede histeretik özellikler en iyidir. Elmastan dönüştürülen numunede de doyum mıknatıslanma değeri mevcut olsa da, ark buharlaşması numunesine kıyasla düşük bir değerdir. Φ_p , M_R ve M_S değerleri de ark buharlaştırma numunesi için en yüksek değerlere sahiptir.

Farklı türde moleküllerin adsorplanması sonucunda, bu konuk molekülün yapısına göre grafende tersinir düşük spin/yüksek spin dönüşümünün gerçekleşebildiği görülmüştür. H_2O adsorpsiyonu, asitlerle etkileşim ve potasyum katkısı, nanografitin mıknatıslanmasını azaltmaktadır. Bu azalmanın yalın çift orbitalleriyle etkileşimler ve grafen ile yük transferi sonucunda gerçekleştiği tahmin edilmektedir. Ayrıca kenarların konuk moleküller ile etkileşimi de manyetik özelliklerde değişime neden olabilir. Fiziksel soğurulan moleküller esnek domainleri mekanik olarak bastırır ve tabakalar arası mesafede azalmaya sebep olur. Bu azalma manyetik momentlerin paralellliğini bozarak net manyetik momentte de düşüğe neden olur.

Grafenin hidrojenlenmesi, tetrahedral karbon oluşumunun π tabakalarının bağlanabilirliğini, bölgesel çift bağların π - π enerji aralığını ve dolayısıyla diyamanyetikliği azaltıcı etkide bulunur. Yapıda bu tür değişiklikler manyetik duyarlılıkta artışa sebep olur. Farklı miktarda hidrojen içerecek şekilde hidrojenlenmiş grafen numuneler ile yapılan testler sonucunda manyetik momentin hidrojen içeriği arttıkça arttığı görülmüştür (Subrahmanyam, 2011).

2.5 Grafen Elektrokimyasal Kapasitörler

Elektrokimyasal kapasitörlerin performansı, hem elektrotlardaki, hem de elektrot-elektrolit arayüzeyindeki elektron ve iyon kinetiklerine ve yük transfer hızına doğrudan bağlıdır. Elektrot olarak kullanılacak karbon bazlı malzemelerin, spesifik yüzey alanı, elektriksel iletkenliği ve gözenek boyutu ve dağılımı, yüksek performans için çok büyük önem taşır. Grafen, yüksek elektriksel iletkenliği, yüzey alanı ve tabakalı yapısı ile elektrokimyasal çift tabakalı kapasitörlerde kullanım için ideal bir malzemedir. Psödokapasitörler ise, daha yüksek kapasitans değerlerine sahip olmalarına rağmen, uygulama alanları mevcut sistemlerde güç yoğunlukları tarafından sınırlanmaktadır. Bu durumun, düşük elektriksel iletkenliklerinin elektron taşınımını sınırlamasından kaynaklandığı tespit edilmiştir. Ayrıca, şarj-deşarj işlemi kontrol eden indirgeme proseslerinin elektrot aktif malzemesine zarar vermesi de olasıdır. Grafen bu tür kapasitörlerde de, yüksek elektriksel iletkenliği ve mukavemeti ile öne çıkmaktadır.

Ancak, karbon nanotüplerde de olduğu gibi, topaklanma ve makro düzeyde kontrolün sınırlı olması, grafen malzemelerin potansiyelini halen sınırlamaktadır. Lv ve diğer. (2009) tarafından grafenin adsorpsiyon izotermi üzerine yapılan çalışmalarda, adsorpsiyonun çoğunlukla büyük gözeneklere erişimi olan yüzeylerde gerçekleştiği görülmüştür. Bu nedenle en iyi performansın elde edilebilmesi için grafen aglomerasyonu mümkün olduğunca engellenmelidir. Grafen bazlı kapasitörlerin spesifik kapasitans ve performans özellikleri ise temel olarak grafenin elde edilmesinde kullanılan yöntemle bağlıdır. Bu nedenle değişik yöntemler

denenmekte ve elde edilen grafenlerin, kapasitör performansları araştırılmaktadır. Tablo 2.4'te yapılan değişik çalışmalar özetlenmiştir.

Stoller, Park, Zhu, An ve Ruoff (2008), kimyasal indirgeme ile üretilmiş 705 m²/g yüzey alanına sahip, kimyasal modifiye grafen elektrotlar ile, su bazlı elektrolitte 135 F/g, organik elektrolitte ise 99 F/g'lık spesifik kapasitans değerleri elde etmiştir.

Grafenin yapısı değiştirilerek, süperkapasitör performansı daha da artırılmak istenmektedir. Zhu ve diğer. (2011), KOH ile aktivasyondan olumlu sonuçlar almıştır. Yayında, grafenin yüzey alanının 3100 m²/g'a kadar çıktığı, KOH sayesinde gömülü levhaların ortaya çıktığı ve bu sayede ekstra gözeneklerin kazanıldığı belirtilmiştir.

Jeong ve diğer. (2011), bölgesel elektronik etkileşimleri iyileştirmek amaçlı nitrojen ile doplanmış grafen plakaların su bazlı elektrolitte 250 F/g (1 A/g altında) kapasitansa sahip olduğunu görmüşlerdir. 30 A/g'lık yüksek akım yoğunluğu değerinde dahi 175 F/g'lık kapasitansın korunduğu belirtilmiştir. Nitrojenin grafen levhalar arasında çapraz bağlara sebep olduğu ve levhaların kıvrılma oranının arttığı da tespit edilmiştir.

Grafenin spesifik kapasitansını artırmanın bir diğer yolu da, diğer malzemeler ile kompozit oluşturmaktır. Grafen/Karbon nanotüp kompozitleri ultrasonik banyoda iki bileşenin karıştırılmasıyla elde edilebilmektedir. Lu ve diğer. (2011), %16 nanotüp içeren kompozitten üretilen elektrotlar ile 0,1 A/g akım yoğunluğu altında 265 F/g'lık spesifik kapasitans değerleri elde etmişlerdir.

Grafen/metal oksit kompozitleri de süperkapasitör elektrotları için düşünülen malzemelerdir. Mitra, Lokesh ve Sampath (2008), grafen/rutenyum oksit (%16,5) kompozitinden üretilmiş elektrot ile 3 mA/cm² akım yoğunluğu ile 176 F/g'lık kapasitans değeri elde etmiştir. Chen, Zhu, Wu, Han ve Wang (2010) ise MnO₂/grafen kompozitler ile 200 F/g düzeyinde kapasitans değerlerine ulaşmışlardır.

Tablo 2.4 Değişik üretim yöntemleriyle elde edilen grafen elektrotların elektrokimyasal performans karakteristikleri (Rao ve Sood, 2013)

Üretim Yöntemi	Spesifik Yüzey Alanı (m ² g ⁻¹)	Spesifik Kapasitans (F g ⁻¹)	Akım Yoğunluğu (A g ⁻¹)	Çevrim Ömrü
Mikrodalga ile Eksfoliasyon	463	191	0,15	
Aktive Edilmiş İGO	3100	166	5,7	10000
Karbon kağıt üzerine GO kaplama	-	238	0,0005	1000
Modifiye Edilmiş Grafen	705	135	0,01	-
Grafen/İyonik Sıvı	-	154,1	1	-
İGO/Polimer	1310	394 µF/cm ²	-	-
Solvotermal İGO	-	276	0,1	-
İGO/MnO ₂	-	188	0,25	1000
Grafen/Karbon Nanotüp	213	1065	22,1	20000
Grafen/RuO ₂	-	220	10	-
PANI-doplu grafen	20,2	480	0,1	-

GO: Grafen oksit, İGO:İndirgenmiş Grafen Oksit

İletken polimerler ise iyi psödokapasitif özelliklere sahip malzemelerdir. Bu sınıfta bulunan çeşitli polimerler ile yapılan deneyler sonucu, en iyi performans polianilin (PANI) bazlı kompozitlerden alınmıştır. Wu, Xu, Yao, Liu ve Shi (2010), kimyasal yöntemler ile ürettikleri grafen/PANI sandviç yapılı kompozitler ile elde edilen esnek ve mukavim olduğu belirtilen elektrotlar 210 F/g'lık spesifik kapasitansa sahiptir.

BÖLÜM ÜÇ

DENEYSEL ÇALIŞMALAR

3.1 Tasarım ve Malzeme Seçimi

Mikromekanik eksfoliasyon ile üretilen grafen, yüksek kaliteli olmasına rağmen, seri üretim uygulamaları sınırlı kalmıştır. Çalışmanın bu bölümünde, süperkapasitör bileşenlerinin uyması gereken kriterler belirlenmiş ve bu koşulları sağlayan malzemeler belirlenerek, mevcut ticari sistemler ile karşılaştırılmış ve olası alternatifler belirtilmiştir. Sonrasında ise mikromekanik eksfoliasyon yöntemi halihazırda yaygın olarak kullanılan bir seri üretim yöntemi olan haddeleme yöntemine uyarlanarak bir grafen süperkapasitör elektrot üretim yöntemi düşünülmüş ve bu yöntem ile, grafit girdisinden, süperkapasitör ürününe geçiş için gerekli aşamalar planlanmıştır.

3.1.1 Kapasitör Bileşenleri için Malzeme Seçimi

Süperkapasitörler, elektrot malzemesi (aktif malzeme) ve elektrolit ana bileşenlerinin yanı sıra, aktif malzemeye destek görevi gören iletken bir akım toplayıcı, aktif malzeme ile akım toplayıcı bağlantısını sağlayan bir bağlayıcı ve iki elektrotun temasını engelleyen bir ayırıcı içermektedir. Bu bileşenlerin seçimi, süperkapasitörün ömrünü ve performansını doğrudan etkileyecektir.

3.1.1.1 Akım Toplayıcı

Aktif malzemenin kendini destekleyebildiği durumlar haricinde, süperkapasitör elektrot malzemeleri bir akım toplayıcı ile beraber kullanılır. Akım toplayıcının esas görevi elektrot malzemesi ile süperkapasitörün dış elemanları arasında bağlantı kurmaktır. Akım toplayıcı ile aktif malzemeyi birleştirmek için çeşitli yollar geliştirilmiştir:

- Akım toplayıcının aktif malzemeyi içeren bir hamur ile organik veya su bazlı bir çözücü kullanılarak kaplanması

- Bağlayıcı kullanılmadan aktif malzemenin akım toplayıcı üzerine laminasyonu
- Aktive edilmiş bileşiklerin içerdiği yüzey gruplarını polimerik köprüler olarak kullanılması ve izosiyanat bazlı bir diğer polimer ile kaplama yapılarak mekanik özelliklerin iyileştirilmesi.

Laminasyon yöntemi ile, kalın elektrotlarda yeterince düşük ESR değerleri elde edilememiştir. Yüzey gruplarının ise süperkapasitörlerde yaşlanma olayı ile doğrudan bağlantılı oldukları düşünülmektedir. Bu nedenle en etkili yöntem bağlayıcı hamur ile kaplama yapılmasıdır.

Akım toplayıcının seçim kriterleri temel olarak:

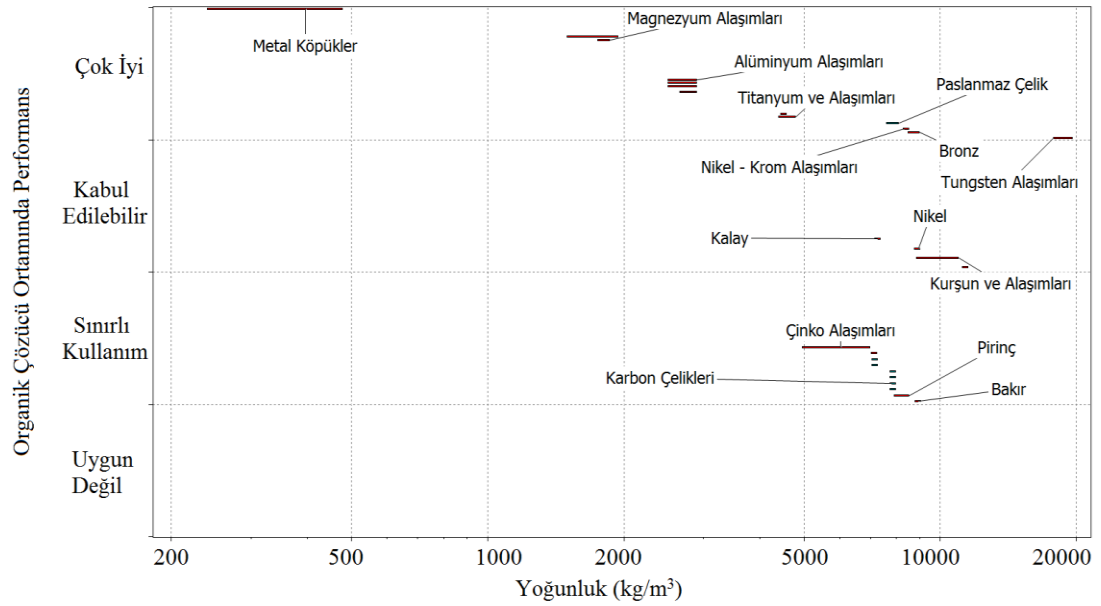
- 1) Elektrolite karşı elektrokimyasal ve kimyasal kararlılık
- 2) Düşük Maliyet
- 3) Düşük Yoğunluk
- 4) İşlenebilirlik

Akım toplayıcının seçilmesinde en önemli etken elektrolit seçimidir. Seçilecek malzeme, kullanılacak olan elektrolitin türüne (su bazlı-organik) bağlı olarak değişim gösterecektir.

3.1.2.1.1 Organik Elektrolitler için. Organik elektrolitler içinde kullanıma uygun malzemelerin yoğunluğa karşı grafiği Şekil 3.1'de verilmiştir. Maliyet ve hafiflik bakımından en öne çıkan malzeme, alüminyum ve alaşımlarıdır. Standart alüminyum levhalar herhangi bir işleme tabi tutulmadan akım toplayıcı görevini gerçekleştirebilmektedir, ancak bu halde iken, aktif malzemenin geleneksel bağlayıcılar kullanılarak kaplanması yeterli güçte bir bağ sağlanamamaktadır. ile karşılaşılmaktadır. Bu nedenle asetamit bazlı bağlayıcılar geliştirilmiştir. Ancak bunun yerine alüminyuma uygulanan yüzey işlemleri sayesinde aktif malzeme ile akım toplayıcı arasındaki bağlantının güçlendirilmesi de mümkündür. Bu işlem genellikle elektrokimyasal dağlama şeklinde, alüminyumun korozyona uğratılmasını içerir ve

düşük maliyetlidir. Alüminyum kullanımının bir diğer avantajı ise, yüksek ısı iletkenliği sayesinde, süperkapasitörün pasif soğutmasında kolaylık sağlamasıdır.

Akım toplayıcı ile aktif malzeme bağlantısını geliştirmede kullanılan bir diğer yöntem ise, iki bileşen arasına çok ince bir altkatman yerleştirilmesini içerir. Bu altkatman, genellikle karbon karasından, karbon nanofiberlerden ve nanotüplerden veya grafitten üretilmektedir. Ancak bu yöntemin maliyeti yüksektir.

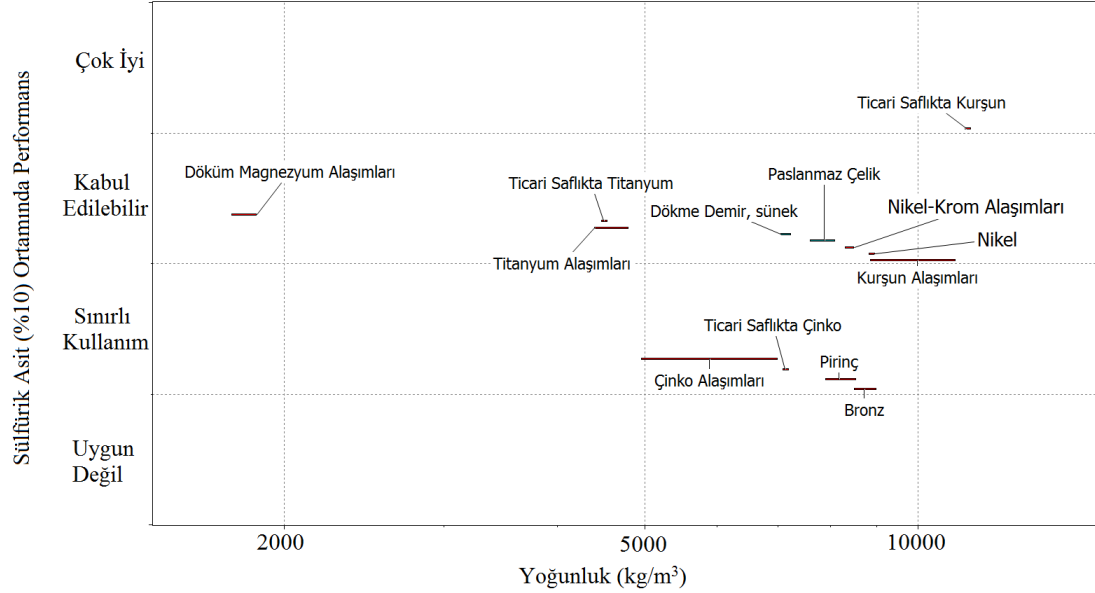


Şekil 3.1 Organik elektrolitler için akım toplayıcı malzeme adayları

3.1.2.1.2 Su Bazlı Elektrolitler için. İlk süperkapasitör tasarımlarında su bazlı elektrolitler kullanılmıştır. Bu elektrolitler güçlü asitlerin (ör. sülfürik asit) ve güçlü bazların (ör. KOH, NaOH) seyreltik sulu çözeltilerinden oluşmaktadır.

İletkenlik ve seyreltik güçlü bazlarda kullanıma uygunluk önkısıtlamaları ile Şekil 3.2'deki malzemelerin yoğunluk - seyreltik sülfürik aside karşı kararlılığını sınıflandıran grafik hazırlanmıştır. Maliyet gözönüne alındığında, kabul edilebilir seçimler paslanmaz çelik, nikel ve alaşımları ve kurşun alaşımlarıdır. Bu malzemeler organik elektrolitte tercih edilen alüminyum alaşımlarına kıyasla daha ağırdır ve dağlama gibi işlemler ile arayüzey ESR değerini düşürmek de sözkonusu değildir.

Bunun yerine ESR değerini düşürmek için ızgara şeklinde elektrotların kullanımı denenmiş çözümlerden birisidir.



Şekil 3.2 Su bazlı elektrolitler için akım toplayıcı malzeme adayları

Burada dikkat çekilebilir bir diğer nokta, taşıtlarda halihazırda tercih edilen enerji depolama yöntemi olan akümülatörlerde kullanılan elektrotların, kurşun alaşımlarından hazırlanmış ızgaraların, aktif malzemeyi içeren bir hamur ile kaplanarak üretildiğidir. Sulfürik asit içerisinde belirli miktarda korozyona uğrayan bu alaşımlar, süperkapasitörün ömrünü düşürecek olsa da, maliyet bakımından kullanımları düşünülebilir.

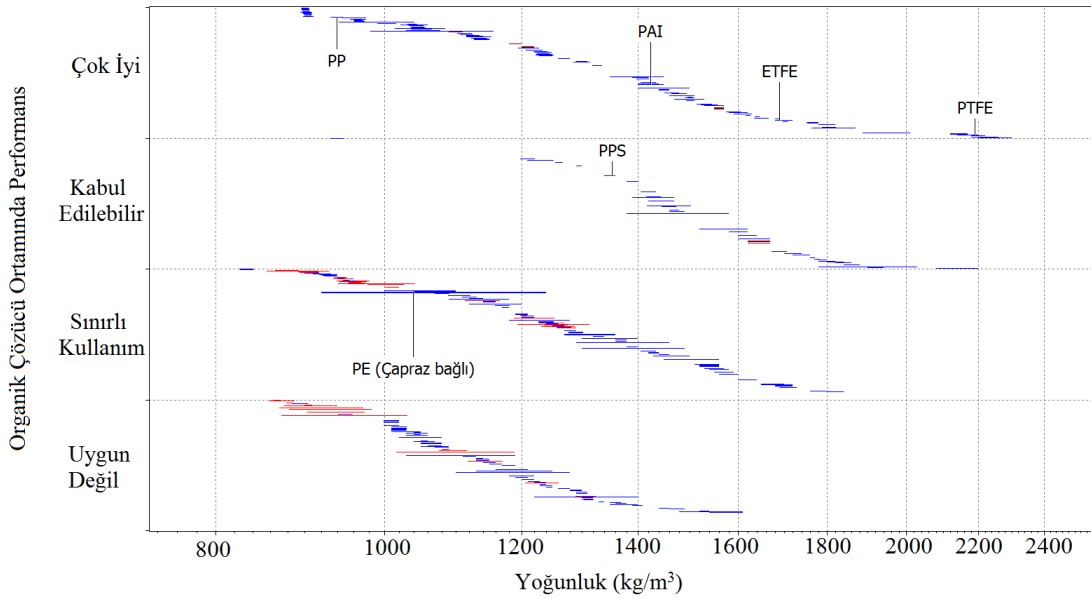
3.1.1.2 Bağlayıcı

Bağlayıcının görevleri aktif malzeme partiküllerinin arasında ve akım toplayıcı ile güçlü bir bağlantı kurmaktır. 1972 yılında alınan ilk elektriksel çift tabakalı kapasitör patentlerinden birinde aktif malzeme ile akım toplayıcı arasında iyi bir tutunma sağlamak, ESR artışını ve kapasitans düşüşünün önüne geçilmesi için çözülmesi gereken esas problemlerden biri olarak bahsedilmiştir.

Elektrot üzerindeki bağlayıcı miktarı şu sebeplerden dolayı düşük tutulmalıdır:

- 1) Aktif malzeme partikülleri ve aktif malzeme-akım toplayıcı arasında maksimum temasın elde edilmesi
- 2) Elektrolitin aktif malzeme ile temasının engellenmemesi, gözeneklerin bağlayıcı tarafından tıkanmaması
- 3) Çoğu geleneksel bağlayıcının yalıtkan polimer malzemeler olması nedeniyle iç dirençte artışa sebep olması
- 4) Bağlayıcıların inaktif malzeme olması ve hacimsel ve gravimetrik kapasitans değerlerini düşürmesi

Sevreltik asit ve baz sulu çözeltilerine dayanabilme önkısıtlaması ile Şekil 3.3'teki grafik hazırlanmıştır. Yapısı sebebiyle en düşük ESR değerleri PTFE (politetrafloroetilen) bağlayıcılar ile elde edilmiştir ve bu nedenle PTFE bağlayıcılar süperkapasitör endüstrisinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Elektrotlar genellikle %3-5 PTFE içermektedir.



Şekil 3.3 Bağlayıcı malzeme adayları

Bağlayıcıların uygulanmasında, kaplama teknolojisi, elektrotların kalınlığını kontrol edebilmek ve dolayısıyla hacimsel enerji ve güç yoğunluğu değerlerini yüksek tutmak için en iyi yöntemdir. 1988 yılında Morimoto vd. Tarafından akım toplayıcının su veya etanolik süspansiyon bazlı PTFE-aktive edilmiş karbon karışımı ile

kaplanmasını içeren bir organik elektrolitli süperkapasitör tasarımı sunulmuştur. Kaplama teknolojisinin bilinen iki potansiyel zorluğu ise elektrokimyasal bakımdan kararlı bağlayıcıların maliyeti ve işlem sırasında kullanılan çözücülerin buharlaştırma veya vakum ile kaldırılmasının gerekliliğidir.

3.1.1.3 Ayırıcı

Ayırıcılar, anot ve katotun temasını ve elektron transferini engelleyen bileşenlerdir. Wade (2006) tarafından yapılan araştırmada süperkapasitör ayırıcıları hakkında şu sonuçlara ulaşılmıştır:

- 1) Ayırıcı yüksek-güç süperkapasitörlerinde dirence en büyük katkıda bulunan elemandır.
- 2) Süperkapasitör direnci ile ayırıcı kalınlığı arasında lineer bir ilişki mevcuttur.
- 3) Süperkapasitör direnci çalışma voltajının bir fonksiyonudur.

Bu sonuçlardan yola çıkarak, ayırıcılar için temel gereksinimler, elektrokimyasal denge, yüksek gözeneklilik, yüksek ısıl atalet ve elektrolite karşı kimyasal kararlılık olarak belirlenmiştir. Ayırıcının mümkün olduğu kadar ince, ancak süperkapasitör ömrünü azaltmayacak kadar mukavim olması istenmektedir. Ayrıca iyi iyon iletimine sahip olması ve bu bakımdan gözenekli yapıda olması gerekmektedir. Elektriksel bakımdan yalıtkan olmalı ve elektrolit ortamında korozyona karşı direnç göstermelidir. Kalınlık değerleri genellikle 15-50 µm aralığındadır (Béguin ve Frackowiak, 2013). Bu şartları sağlayan malzemeler içerisinde en düşük maliyete sahip olan malzeme kullanılmalıdır.

Ayırıcı seçiminde bir diğer önemli faktör ise çalışma voltajıdır. Kağıt ayırıcılar 3 V veya daha yüksek voltajlara maruz kaldığından oksidatif bozulma sonucu mukavemet kaybı ve yırtılmalar söz konusudur. Bu nedenle yüksek çalışma voltajlarına uygun polimerik bazlı ayırıcılar geliştirilmiştir.

Mikrogözenekli filmler küçük (5-10 nm) gözenekler içerir ve düşük sıcaklık uygulamalarında, organik ve asidik elektrolitler ile kullanıma uygundur. Pamuk,

polyester, cam, poliolefin (PE ve PP), PTFE ve PVC liflerinden üretilmeleri mümkündür.

Cam lifli bazlı ayırıcılarda, lif boyutu genellikle 1-4 µm arasında olup, gözeneklilik oranı %70-90 aralığındadır. Bu ayırıcılar kısa devreleri engellemek amacıyla 30 µm'den kalın üretilirler. Ancak lifleri poliamit ile bağlayan, daha ince ayırıcılar da geliştirilmiştir.

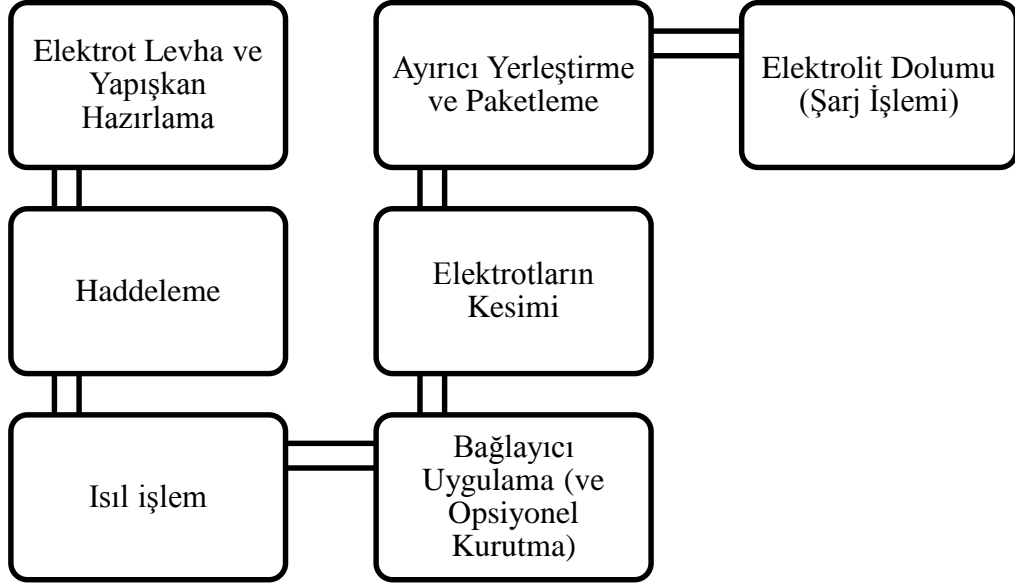
Poliimit bazlı ayırıcılar, yüksek sıcaklık uygulamalarına uygundur, ancak maliyetleri yüksektir ve özel üretimlerde kullanımları söz konusudur.

Normal şartlarda çalışan akümülatörler ve elektrokimyasal kapasitörlerde, selüloz kağıt, polimer ve cam yünü ayırıcılar tercih edilmektedir. Ancak çalışma sıcaklığına ve elektrolite bağlı olarak alternatifler mevcuttur. Organik elektrolitler için mikrogözenekli polimer veya kağıt ayırıcılar, su bazlı elektrolitler için ise, cam, mika ve seramik ayırıcılar kullanılmaktadır.

Poliolefin bazlı mikrogözenekli ayırıcılar, yüksek gözeneklilik, esneklik, korozyon direnci ve mukavemet özellikleri ve düşük maliyetleri ile iyi bir alternatif oluşturmaktadır. Ancak poliolefinin hidrofobik yapısı nedeniyle, su bazlı elektrolitler tarafından ıslatılmama sorunu yaşanmaktadır. Bu sorunun çözülmesi amacıyla aşılı polimerizasyon teknikleri ile yüzey hidrofiliğini artırıcı modifikasyonlar uygulanabilmektedir.

3.1.2 Üretim Planlama

Üretim için önerilen işlemlerin akış şeması Şekil 3.4'te verilmiştir. Üretim, grafitin bir alüminyum akım toplayıcı levha üzerinde, haddeleme bazlı bir yöntem yardımıyla grafit elektrotlara dönüştürülmesini, proses kalıntılarının ısıtma işlemiyle giderilmesini ve diğer bileşenler ile birlikte bir pakete yerleştirilen süperkapasitörün takiben elektrolit dolumu ile şarjını kapsamaktadır.



Şekil 3.4 Haddeme ile grafen süperkapasitör üretimi örnek akış şeması

3.1.2.1 Ön İşlemler

Üretim öncesi işlemler, hadde merdanelerinin, elektrot levhanın ve yapışkanın hazırlanmasını kapsamaktadır.

Hadde merdaneleri her üretim sonrası ya da belirlenmiş periyotlarda üzerlerindeki eksfoliasyon kalıntılarında arındırılmalıdır. Bunu yapmanın kolay bir yolu, merdanelerin perdahlı kağıtlar ile sarılması ve istenen aralıkta bu kağıdın yenisiyle değiştirilmesidir. Grafit/grafen kalıntılarının geri kazanımı için ise, oksidasyon ve alevle indirgeme gibi uygulaması basit diğer yöntemlerin kullanılması olasıdır. Elde edilen indirgenmiş grafen de, elektrotlarda kullanıma uygun olup, aynı akım toplayıcı/bağlayıcı kombinasyonu ile kullanımı mümkündür.

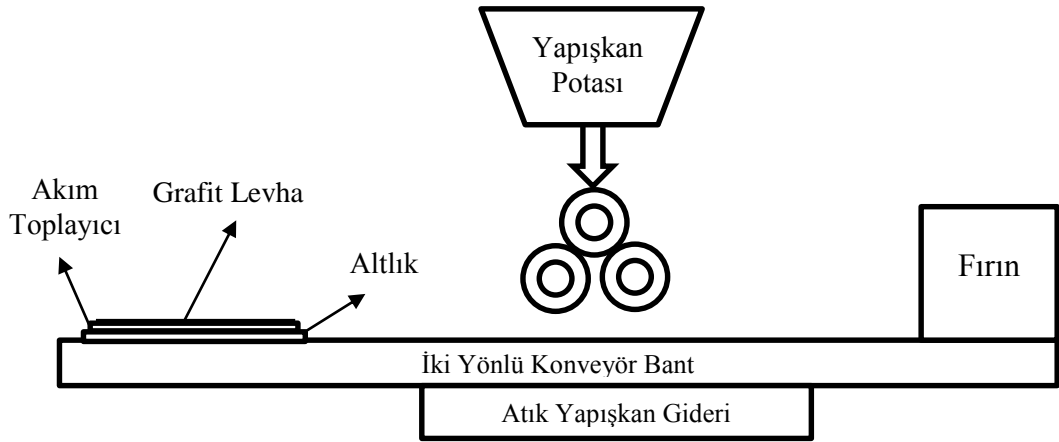
Elektrot levhası, aktif malzeme grafenin, bağlayıcı ile yüzeyine tutunmasını iyileştirmek amacıyla dağlama uygulanmış bir alüminyum levha üzerine, proseste kullanılacak yapışkan ve gerekirse diğer yöntemler ile sabitlenmiş, ince grafit hammaddeden oluşmaktadır. İşlemde kullanılacak grafitin levha halinde olması, elektrotların üniformluğu bakımından fayda sağlayacaktır. Grafit levhalar, halihazırda yağlayıcı özellikleri nedeniyle endüstride yaygın kullanıma sahiptir. Levhanın, hadde sonrası işlemlerde kullanılacak çözücülerin ve bağlayıcı çözeltisinin barındırılmasında

kolaylık için katlanabilir kenarları olan bir altlık içermesi düşünülmüştür. Bu kenarların levhanın toplam kalınlığından bir miktar fazla olması yeterli olacaktır.

Polimer bazlı yapışkan, üretim başlamadan önce merdanelerin üzerine dağıtılacaktır. Bu yapışkanlar, plastikleştiriciler ile belirli oranlarda karıştırıldıktan sonra ergime sıcaklığına yakın bir sıcaklıkta bekletilerek hazırlanmaktadır. Yapışkan seçimi de işlem parametrelerini kontrol edeceğinden seçilen yapışkanın bağ mukavemetine göre değişiklikler sözkonusu olacaktır.

3.1.2.2 Haddelene ve Isıl İşlem

Hadde düzeneği Şekil 3.5'te verilen gibidir. Elektrot levhası, konveyör üzerinde, iki yönlü hareket ettirilerek, grafitin her noktasının merdaneler ile teması sağlanacaktır. Bu işlem, tek tabakalı grafit miktarının maksimum seviyede olmasını sağlayacak sayıda tekrarlanmalıdır.



Şekil 3.5 Haddelene aşaması

Haddelene sonrası levha üzerindeki yapışkanın giderilmesi için ısıl işleme tabi tutulacaktır. Plastikleştiricilerin alkol ile çözülmesi de gerekebilmektedir, bu durumda önerilen katlanabilir altlık kenarları dik pozisyona getirilerek uygulama yapılmalıdır.

3.1.2.3 Bağlayıcı Uygulaması ve Diğer İşlemler

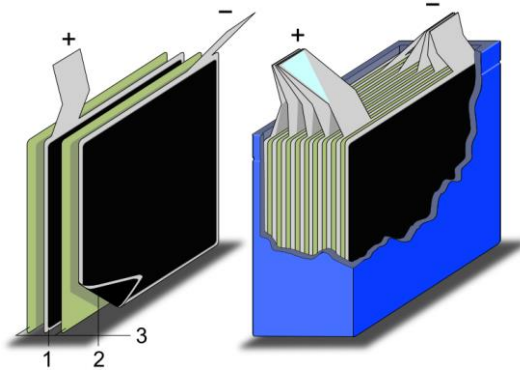
Bağlayıcı uygulaması için mevcut değişik yöntemler Bölüm 3.1.1.2’de özetlenmiştir. Bu yöntemlerden en yaygın kullanılanı, bağlayıcı içeren su bazlı veya etanolik bir çözeltinin elektrot üzerine kaplanması ve kurutulmasıdır. Kurutma işleminin hızlı yapılması için sisteme ek bir fırın eklenebilmekle beraber, levha üretim hattından ayrılarak, kurumanın tamamlanması için beklemek de bir seçenektir.

Bağlayıcının kurumasından sonra, elektrotlar metal sac makasları veya diğer yöntemlerle uygun boyutlarda kesilerek, hücelere yerleştirilecek ve elektrolit dolumu ile şarj gerçekleştirilecektir.

Yöntem, isteğe bağlı olarak aynı hat üzerinde daha fazla üçlü merdane sistemi kurularak tek seferde üretilen elektrot sayısı artırılabilir. Ancak bu durumda sistemlerin yanında levhaların hareketine izin verecek kadar mesafe bırakılması gerekmektedir.

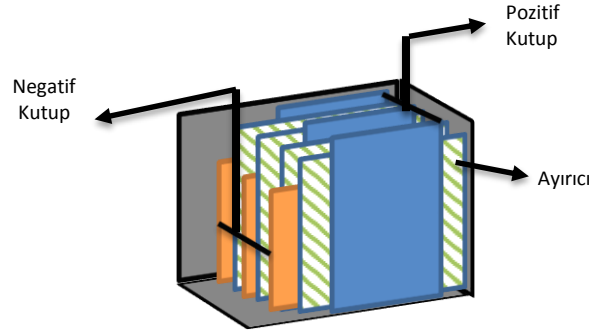
3.1.3 Hücre Tasarımı

Çalışmada önerilen üretim yöntemi, elektrikli taşıt uygulamalarına yönelik olup, taşınabilir aygıtların gerektirdiği hassaslığı sağlamamaktadır. Bu nedenle bu taşıtların yüksek voltaj şartları düşünülerek organik elektrot kullanan bir hücre tasarımı sunulmuştur. Şekil 3.6’da süperkapasitör bileşenlerinin basit bir dizilimi verilmiştir.



Şekil 3.6 Örnek süperkapasitör hücresi

Şekil 3.6’da süperkapasitörlerde kullanılan örnek bir hücre tasarımı verilmiştir. Bu tasarım, üretim yöntemine uyması amacıyla kısmen değiştirilerek Şekil 3.7’deki tasarım oluşturulmuştur. Yapılan değişikliğin temel sebebi, mevcut tasarımın, üretilen elektrot levhadan, kulaklı levhaların kesimini gerektirmesidir. Bu durum üretim verimini önemli miktarda düşürmekle beraber, kulakların bağlantısı için kaynak gibi malzeme yapısında önemli farklılıklara yol açabilecek yöntemlerin de kullanımını gerektirmektedir.



Şekil 3.7 Önerilen hücre tasarımı

Organik elektrolitlerin kullanımı, yaygın polimer kutuların kullanımına engel teşkil etmektedir. Bundan dolayı metal (ör. alüminyum veya paslanmaz çelik) kutuların kullanımı düşünülmelidir. Ağırlık, elektrikli taşıtlarda önem taşıdığından en uygun seçim alüminyumdur.

3.2 Üretim Parametrelerinin Grafen Kalitesine Etkileri

3.2.1 Optik Mikroskop ve Altlık Hazırlama

Optimizasyon çalışmaları Nikon ECLIPSE ME600D optik mikroskop kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Grafenin optik mikroskop altında gözlemlenebilmesi için gerek duyulan üzerinde 300 nm’lik SiO₂ kaplı Si altlıklar, Czochralski metoduyla üretilmiş Si kristalden kesilmiş disklerden elde edilen 1 cmx1 cm kare levhaların fırında, 1100°C sıcaklıkta yaklaşık 6 saat bekletilmesi ile elde edilmiştir. Fırından çıkarılan altlıklar izopropil alkol ile temizlenmiştir.

3.2.2 İşlem Sayısının Etkisi

Hadde ile mikromekanik eksfoliasyon etkisi, çift taraflı bant ile sarılmış merdane ile yüzeyi çift taraflı bant ile kaplanan bir altlık kullanılarak oluşturulmuştur. 80 µm'lik grafit tozu ile işlem merdane ile 20, 35 ve 50 kez tekrarlanmıştır. Hız 60 mm/s'de sabit tutulmuştur. Bantlar toplanarak, yapışkan alkol ile çözülmüş ve uçurulmuştur. Kalıntılar üretilen Si altlık üzerine alınarak, 100x büyütme altında 4 ayrı görüntü alınmış ve kontrast analizi uygulanmıştır.

3.2.3 Hızın Etkisi

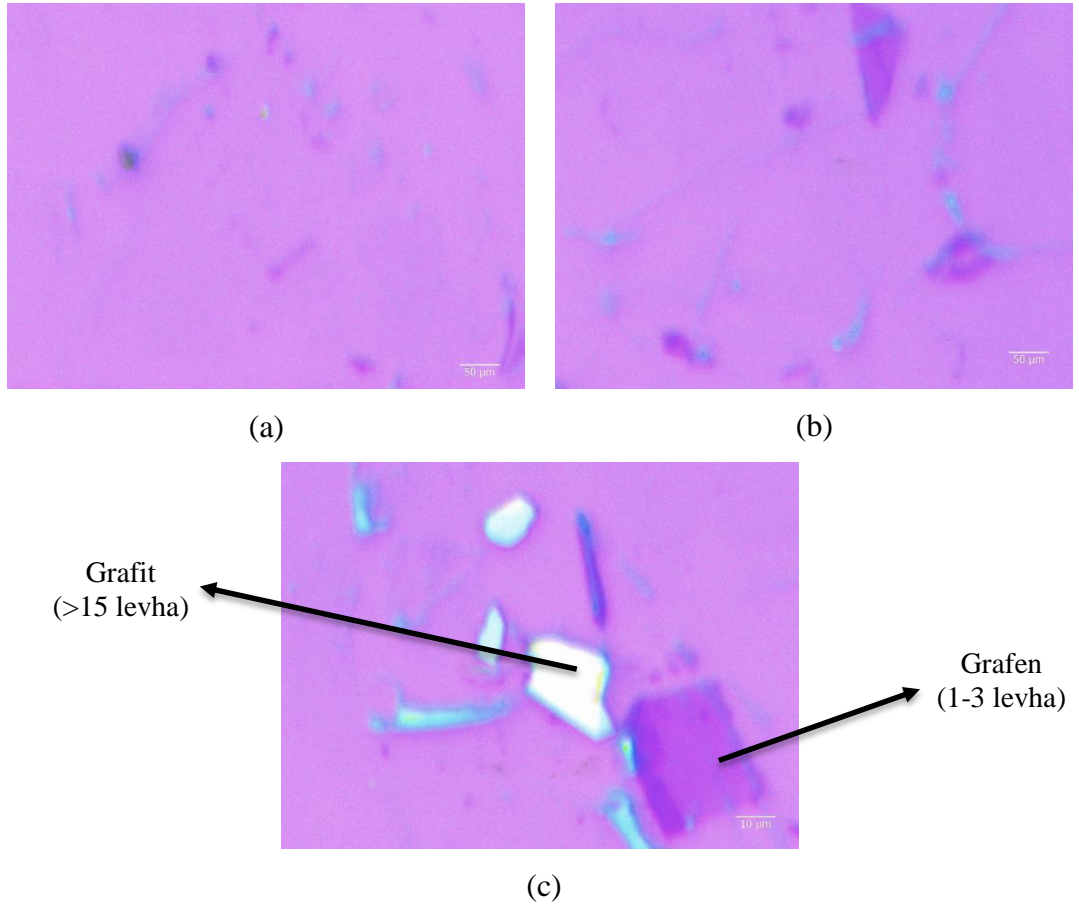
Hadde ile mikromekanik eksfoliasyon etkisi, çift taraflı bant ile sarılmış merdane ile oluşturulmuştur. 60 µm'lik grafit tozu ile hızları 20 mm/s, 60 mm/s ve 100 mm/s olarak denenmiştir. İşlem sayısı 35'te sabit tutulmuştur. Bantlar toplanarak, yapışkan alkol ile çözülmüş ve uçurulmuştur. Kalıntılar üretilen Si altlık üzerine alınarak, 100x büyütme altında 4 ayrı görüntü alınmış ve kontrast analizi uygulanmıştır.

BÖLÜM DÖRT

DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMA

4.2 İşlem Sayısının Etkisi

İşlem sayısının elde edilen grafenin tabaka sayısına etkisini ve dönüşüm miktarını incelemek üzere, eşit miktarda (0,5 g) 80 μm 'lik grafit tozu, değişik sayılarda eksfoliasyona tabi tutulmuştur. Şekil 4.1 (c)'de gösterildiği üzere, Si altlık üzerinde grafen, tabaka sayısına göre değişik kontrastlar vermektedir. Optik mikroskop ile hassas bir kantitatif analiz yapmak mümkün olmadığından, parametrelerin etkisinin değerlendirilmesinde bu kontrastlardan yararlanılmıştır.



Şekil 4.1 (a) Grup 1, 100x büyütme (b) Grup 2, 100x büyütme (c) Grup 3, 500x büyütme

Her bir grup için altlığın 4 farklı kısmından alınan mikrografların içerdiği 1-3 tabakalı grafen kontrast başta olmak üzere diğer kontrastların yüzdesi analiz edilerek,

ortalamları alınmıştır. Bu değerlere altlık kontrastı (oksidasyon izleri de dahil olmak üzere) katılmamıştır. Sonuç değerler Tablo 4.1’de verilmiştir.

Tablo 4.1 İşlem sayısının ürün tabaka sayısına etkisi

İşlem Sayısı	Kontrast Baz Alınarak Tahmin Edilen Ortalama Tabaka Sayısı (%)			
	1-3	4-7	7-15	≥15
20 (Grup 1)	18,4	27,2	21,8	32,6
35 (Grup 2)	41,7	15,8	22,4	20,1
50 (Grup 3)	56,4	19,5	16,3	7,8

İşlem sayısının artması ile beklenildiği üzere, tek tabakalı grafen miktarında artış görülmektedir. 50 defa uygulanan eksfoliasyon sonrası, grafitin çoğu, kabul edilebilir düzeyde grafene dönüştürülmüştür. Daha yüksek parametrelerin, otomatik sistemler ile denenmesinin ve dağınık toz yapısı yerine, grafit levhaların kullanılmasının daha başarılı sonuçlar vereceği düşünülmektedir.

4.3 Hızın Etkisi

Hızın tek tabakalı grafen oluşumuna katkısını tespit etmek amacıyla, önceden belirlenen 3 farklı hızda (20, 60 ve 100 mm/s) eksfoliasyon gerçekleştirilmiş ve elde edilen numuneler optik mikroskop altında görüntülenerek, kontrast analizi uygulanmıştır. Sonuç değerler Tablo 4.2’de verilmiştir.

Tablo 4.2 İşlem hızının ürün tabaka sayısına etkisi

Hız (mm/s)	Kontrast Baz Alınarak Tahmin Edilen Ortalama Tabaka Sayısı (%)			
	1-3	4-7	7-15	≥15
20	7,6	3,8	14,3	74,3
60	43,2	22,1	7,8	26,9
100	51,8	13,5	4,6	30,1

20 mm/s hız uygulanan numunede grafen miktarının aşırı derecede az olduğu görülmüştür. Bu durumun uygulanan enerjinin, grafit levhalarını ayırmada yetersiz kalmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Miktarın, 60 mm/s hız uygulanan

numunelerde ani bir artış göstermesi bu durumu doğrular niteliktedir. 100 mm/s hızın kullanıldığı numunelerde ise yine bir miktar artış gözlemlense de, bir önceki hıza göre çok büyük bir gelişmenin sağlanamadığı söylenebilir.

İşlem sayısında olduğu şekilde, daha yüksek hızların, otomatik sistemler ile denenmesinin ve dağınık toz yapısı yerine, grafit levhaların kullanılmasının daha başarılı sonuçlar vereceği düşünölmektedir.

BÖLÜM BEŞ

SONUÇLAR

Bu çalışmada grafen süperkapasitörlerde kullanılacak elektrotların üretimi için, uygulaması basit ve tek tabakalı grafen elde oranı yüksek, ancak seri üretime uygun görülmeyen bir grafen üretim yöntemi olan mikromekanik eksfoliasyon yöntemi, yaygın olarak kullanılan bir seri üretim yöntemi olan haddeleme işlemine uyarlanarak, sistem dış hatlarıyla modellenmiştir ve seri üretim için düşünülen diğer üretim yöntemleri ile fizibilite ve maliyet karşılaştırmaları yapılmıştır.

Süperkapasitör bileşenlerinin üretime nasıl entegre edileceği ve sağlaması gereken kriterler belirtilerek, malzeme seçimleri ve alternatifler belirlenmiş ve uygun bir son ürün tasarımı yapılmıştır.

Önerilen sistemde grafen kalitesini belirleyen iki esas parametre, işlem sayısı ve hızın etkilerini tespit etmek üzere farklı parametreler kullanılarak eksfoliasyon uygulanmış ve elde edilen numuneler optik mikroskop altında incelenmiştir. Mikrograflar, literatürde belirtilen kontrastlara göre karşılaştırılarak, renk yüzdelерinden yararlanılarak tek tabakalı grafen yüzdeleri tahmin edilmeye çalışılmıştır. İşlem sayısının arttırıldıkça 1-3 tabakalı grafen miktarında önemli oranda artış olduğu görülmüş, hızda ise ilk artıştan sonra belirli bir artış, ikinci artışta ise göreceli düşük bir artış gözlemlenmiştir. İki deney sonucunda da verim sınırlı kalmıştır. Daha yüksek parametrelerin otomatik sistemler ile denenmesinin ve dağınık toz yapısı yerine, grafit levhaların kullanılmasının daha başarılı sonuçlar vereceği düşünülmektedir.

Çalışma sonucunda önerilen yöntemin, günümüzde hedeflenen elektrikli taşıt teknolojisinde, akümülatörlerin yerine geçecek grafen süperkapasitörler için, akümülatör üretim prosesine benzerlik taşıyan, düşük maliyetli, uygulaması kolay bir üretim yöntemi olduğu düşünülmektedir. Proseste aktif malzemeye katkı maddelerinin eklenmesi olanağının bulunması da, halihazırda keşfedilen çeşitli geliştirmelere de kolay adapte olması bakımından olumludur. Ancak yöntem, grafen süperkapasitörlerin

taşınabilir cihazlar ve benzeri diğer potansiyel uygulamalarında kullanıma uygun değildir. Bu uygulamalar için grafitin kısmi dönüşümü yeterli olmadığından, daha hassas seri üretim yöntemleri gerekmektedir.

Grafen süperkapasitörler de, akümülatör endüstrisine benzer şekilde geliştirmelere tabi olacaktır. Çalışmada, aktif malzeme özelliklerini iyileştiren kimyasal katkılardan kısaca bahsedilmiştir. Zamanla bu katkıların da, yönteme dahil edilmesi, daha yüksek kapasitans değerlerinin elde edilmesini sağlayacaktır.

KAYNAKLAR

- Balandin, A. A., Ghosh, S., Bao, W., Calizo, I., Teweldebrhan, D., Miao, F. ve diğer. (2008). Superior thermal conductivity of single-layer graphene. *Nano Letters*, 8(3), 902–907.
- Beguin, F. ve Frackowiak, E. (2013). *Supercapacitors: Materials, Systems and Applications*. Weinheim: Wiley-VCH.
- Berger, C., Song, Z., Li, T., Li, X., Ogbazghi, A. Y., Feng, R. ve diğer. (2004). Ultrathin epitaxial graphite: 2D electron gas properties and a route toward graphene-based nanoelectronics. *The Journal of Physical Chemistry B*, 108(52), 19912–19916.
- Blake, P., Hill, E. W., Neto, A. H. C., Novoselov, K. S., Jiang, D., Yang, R. ve diğer. (2007). Making graphene visible. *Applied Physics Letters*, 91(6), 063124.
- Chen, J., Duan, M. ve Chen, G. (2012). Continuous mechanical exfoliation of graphene sheets via three-roll mill. *Journal of Materials Chemistry*, 22(37), 19625–19628.
- Conway, B. E. ve Pell, W. G. (2003). Double-layer and pseudocapacitance types of electrochemical capacitors and their applications to the development of hybrid devices. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 7(9), 637–644.
- Dragoman, D. ve Dragoman, M. (2007). Giant thermoelectric effect in graphene. *Applied Physics Letters*, 91(20), 203116.
- Dyer, C. K., Moseley, P. T., Ogumi, Z., Rand, D. A. J., Scrosati, B. ve Garche, J. (2010). *Encyclopedia of Electrochemical Power Sources*. Boston, MA: Elsevier Science.
- Emmenegger, C., Mauron, P., Sudan, P., Wenger, P., Hermann, V., Gallay, R. ve Züttel, A. (2003). Investigation of electrochemical double-layer (ECDL) capacitors electrodes based on carbon nanotubes and activated carbon materials. *Journal of Power Sources*, 124(1), 321–329.

- Emtsev, K. V., Bostwick, A., Horn, K., Jobst, J., Kellogg, G. L., Ley, L. ve diğer. (2009). Towards wafer-size graphene layers by atmospheric pressure graphitization of silicon carbide. *Nature Materials*, 8(3), 203–207.
- Farmer, D. B., Lin, Y.-M., Afzali-Ardakani, A. ve Avouris, P. (2009). Behavior of a chemically doped graphene junction. *Applied Physics Letters*, 94(21), 213106.
- Gass, M. H., Bangert, U., Bleloch, A. L., Wang, P., Nair, R. R. ve Geim, A. K. (2008). Free-standing graphene at atomic resolution. *Nature Nanotechnology*, 3(11), 676–681.
- Ghosh, A., Rao, K. V., George, S. J. ve Rao, C. N. R. (2010). Noncovalent functionalization, exfoliation, and solubilization of graphene in water by employing a fluorescent coronene carboxylate. *Chemistry – A European Journal*, 16(9), 2700–2704.
- Girit, Ç. Ö., Meyer, J. C., Erni, R., Rossell, M. D., Kisielowski, C., Yang, L. ve diğer. (2009). Graphene at the Edge: Stability and Dynamics. *Science*, 323(5922), 1705–1708.
- Guo, S. ve Dong, S. (2011). Graphene nanosheet: synthesis, molecular engineering, thin film, hybrids, and energy and analytical applications. *Chemical Society Reviews*, 40(5), 2644–2672.
- Hernandez, Y., Lotya, M., Rickard, D., Bergin, S. D. ve Coleman, J. N. (2010). Measurement of multicomponent solubility parameters for graphene facilitates solvent discovery. *Langmuir*, 26(5), 3208–3213.
- Hwang, S.-W. ve Hyun, S.-H. (2004). Capacitance control of carbon aerogel electrodes. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 347(1–3), 238–245.
- Jeon, I.-Y., Shin, Y.-R., Sohn, G.-J., Choi, H.-J., Bae, S.-Y., Mahmood, J. ve diğer. (2012). Edge-carboxylated graphene nanosheets via ball milling. *Proceedings of the National Academy of Sciences*.

- Jeong, H. M., Lee, J. W., Shin, W. H., Choi, Y. J., Shin, H. J., Kang, J. K. ve diğer. (2011). Nitrogen-doped graphene for high-performance ultracapacitors and the importance of nitrogen-doped sites at basal planes. *Nano Letters*, *11*(6), 2472–2477.
- Juang, Z.Y., Wu, C.Y., Lo, C.W., Chen, W.Y., Huang, C.F., Hwang, J.C. ve diğer. (2009). Synthesis of graphene on silicon carbide substrates at low temperature. *Carbon*, *47*(8), 2026–2031.
- Kim, K. S., Zhao, Y., Jang, H., Lee, S. Y., Kim, J. M., Kim, K. S. ve diğer. (2009). Large-scale pattern growth of graphene films for stretchable transparent electrodes. *Nature*, *457*(7230), 706–710.
- Lee, C., Wei, X., Kysar, J. W. ve Hone, J. (2008). Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene. *Science*, *321*(5887), 385–388.
- Li, X., Cai, W., An, J., Kim, S., Nah, J., Yang, D. ve diğer. (2009). Large-area synthesis of high-quality and uniform graphene films on copper foils. *Science*, *324*(5932), 1312–1314.
- Lin, T., Chen, J., Bi, H., Wan, D., Huang, F., Xie, X. ve Jiang, M. (2012). Facile and economical exfoliation of graphite for mass production of high-quality graphene sheets. *Journal of Materials Chemistry A*, *1*(3), 500–504.
- Lu, X., Yu, M., Huang, H. ve Ruoff, R. S. (1999). Tailoring graphite with the goal of achieving single sheets. *Nanotechnology*, *10*(3), 269.
- Lu, X., Dou, H., Gao, B., Yuan, C., Yang, S., Hao, L. ve diğer. (2011). A flexible graphene/multiwalled carbon nanotube film as a high performance electrode material for supercapacitors. *Electrochimica Acta*, *56*(14), 5115–5121.
- Matte, H. S. S. R., Subrahmanyam, K. S. ve Rao, C. N. R. (2009). novel magnetic properties of graphene: presence of both ferromagnetic and antiferromagnetic features and other aspects. *The Journal of Physical Chemistry C*, *113*(23), 9982–9985.

- Mitra, S., Lokesh, K. S. ve Sampath, S. (2008). Exfoliated graphite–ruthenium oxide composite electrodes for electrochemical supercapacitors. *Journal of Power Sources*, 185(2), 1544–1549.
- Naoi, K. ve Simon, P. (2008). New Materials and New Configurations for Advanced Electrochemical Capacitors. *Journal of The Electrochemical Society (JES)*, 17(1), 34–37.
- Novoselov, K. S., Geim, A. K., Morozov, S. V., Jiang, D., Zhang, Y., Dubonos, S. V. ve diğer. (2004). Electric field effect in atomically thin carbon films. *Science*, 306(5696), 666–669.
- Pumera, M. (2010). Graphene-based nanomaterials and their electrochemistry. *Chemical Society Reviews*, 39(11), 4146–4157.
- Rafiee, M. A., Rafiee, J., Srivastava, I., Wang, Z., Song, H., Yu, Z.Z. ve diğer. (2010). Fracture and Fatigue in Graphene Nanocomposites. *Small*, 6(2), 179–183.
- Ramanathan, T., Abdala, A. A., Stankovich, S., Dikin, D. A., Herrera-Alonso, M., Piner, R. D. ve diğer. (2008). Functionalized graphene sheets for polymer nanocomposites. *Nature Nanotechnology*, 3(6), 327–331.
- Rao, C. N. R. ve Sood, A. K. (2013). *Graphene: Synthesis, Properties, and Phenomena*. Weinheim: Wiley-VCH.
- Rao, C. N. R., Sood, A. K., Subrahmanyam, K. S. ve Govindaraj, A. (2009). Graphene: the new two-dimensional nanomaterial. *Angewandte Chemie International Edition*, 48(42), 7752–7777.
- Reina, A., Jia, X., Ho, J., Nezich, D., Son, H., Bulovic, V. ve diğer. (2009). Large area, few-layer graphene films on arbitrary substrates by chemical vapor deposition. *Nano Letters*, 9(1), 30–35.
- Rümmeli, M. H., Bachmatiuk, A., Dianat, A., Scott, A., Börrnert, F., Ibrahim, I. ve diğer. (2011). Low temperature CVD growth of graphene nano-flakes directly on high K dielectrics. *MRS Online Proceedings Library*, 1284, 784–790.

- Ruiz, V., Blanco, C., Santamaría, R., Juárez-Galán, J. M., Sepúlveda-Escribano, A. ve Rodríguez-Reinoso, F. (2008). Carbon molecular sieves as model active electrode materials in supercapacitors. *Microporous and Mesoporous Materials*, 110(2–3), 431–435.
- Shang, N. G., Papakonstantinou, P., McMullan, M., Chu, M., Stamboulis, A., Potenza, A., ve diğer. (2008). Catalyst-free efficient growth, orientation and biosensing properties of multilayer graphene nanoflake films with sharp edge planes. *Advanced Functional Materials*, 18(21), 3506–3514.
- Sharma, R., Baik, J. H., Perera, C. J. ve Strano, M. S. (2010). Anomalously Large Reactivity of Single Graphene Layers and Edges toward Electron Transfer Chemistries. *Nano Letters*, 10(2), 398–405.
- Sheehy, D. E. ve Schmalian, J. (2009). Optical transparency of graphene as determined by the fine-structure constant. *Physical Review B*, 80(19), 193411.
- Somani, P. R., Somani, S. P. ve Umeno, M. (2006). Planer nano-graphenes from camphor by CVD. *Chemical Physics Letters*, 430(1–3), 56–59.
- Stoller, M. D., Park, S., Zhu, Y., An, J. ve Ruoff, R. S. (2008). Graphene-based ultracapacitors. *Nano Letters*, 8(10), 3498–3502.
- Subrahmanyam, K. S., Kumar, P., Maitra, U., Govindaraj, A., Hembram, K. P. S. S., Waghmare, U. V. ve diğer. (2011). Chemical storage of hydrogen in few-layer graphene. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 108(7), 2674–2677.
- Sun, D., Yan, X., Lang, J. ve Xue, Q. (2013). High performance supercapacitor electrode based on graphene paper via flame-induced reduction of graphene oxide paper. *Journal of Power Sources*, 222, 52–58.
- Sundaram, R. S., Gómez-Navarro, C., Balasubramanian, K., Burghard, M. ve Kern, K. (2008). Electrochemical Modification of Graphene. *Advanced Materials*, 20(16), 3050–3053.

- Terrones, H., Lv, R., Terrones, M. ve Dresselhaus, M. S. (2012). The role of defects and doping in 2D graphene sheets and 1D nanoribbons. *Reports on Progress in Physics*, 75(6), 062501.
- Terrones, M., Botello-Méndez, A. R., Campos-Delgado, J., López-Urías, F., Vega-Cantú, Y. I., Rodríguez-Macías, F. J. ve diğer. (2010). Graphene and graphite nanoribbons: Morphology, properties, synthesis, defects and applications. *Nano Today*, 5(4), 351–372.
- Tung, V. C., Allen, M. J., Yang, Y. ve Kaner, R. B. (2009). High-throughput solution processing of large-scale graphene. *Nature Nanotechnology*, 4(1), 25–29.
- Vajtai, R. (2013). *Springer Handbook of Nanomaterials*. New York: Springer.
- Viculis, L. M., Mack, J. J. ve Kaner, R. B. (2003). A Chemical Route to Carbon Nanoscrolls. *Science*, 299(5611), 1361–1361.
- Wang, Y., Huang, Y., Song, Y., Zhang, X., Ma, Y., Liang, J. ve diğer. (2009). Room-Temperature Ferromagnetism of Graphene. *Nano Letters*, 9(1), 220–224.
- Wu, C., Dong, G. ve Guan, L. (2010). Production of graphene sheets by a simple helium arc-discharge. *Physica E: Low-Dimensional Systems and Nanostructures*, 42(5), 1267–1271.
- Wu, Q., Xu, Y., Yao, Z., Liu, A. ve Shi, G. (2010). Supercapacitors based on flexible graphene/polyaniline nanofiber composite films. *ACS Nano*, 4(4), 1963–1970.
- Yazyev, O. V. ve Helm, L. (2007). Defect-induced magnetism in graphene. *Physical Review B*, 75(12), 125408.
- Zhang, Y., Small, J. P., Pontius, W. V. ve Kim, P. (2005). Fabrication and electric-field-dependent transport measurements of mesoscopic graphite devices. *Applied Physics Letters*, 86(7), 073104.

Zhao, B., Liu, P., Jiang, Y., Pan, D., Tao, H., Song, J. ve diğer. (2012). Supercapacitor performances of thermally reduced graphene oxide. *Journal of Power Sources*, 198, 423–427.

Zhu, Y., Murali, S., Stoller, M. D., Ganesh, K. J., Cai, W., Ferreira, P. J. ve diğer. (2011). Carbon-Based Supercapacitors Produced by Activation of Graphene. *Science*, 332(6037), 1537–1541.