

**ANKARA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

DOKTORA TEZİ

**YÜKSEK ENERJİ YOĞUNLUĞU GEREKTİREN UYGULAMALAR İÇİN
GRAFEN TEMELLİ MONOLİT ELEKTROTLARIN ÜRETİLMESİ,
KARAKTERİZASYONU VE POTANSİYEL UYGULAMA ALANLARININ
İNCELENMESİ**

Ceren KARAMAN

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

**ANKARA
2020**

Her hakkı saklıdır

TEZ ONAYI

Ceren KARAMAN tarafından hazırlanan “Yüksek Enerji Yoğunluğu Gerektiren Uygulamalar İçin Grafen Temelli Monolit Elektronların Üretilmesi, Karakterizasyonu ve Potansiyel Uygulama Alanlarının İncelenmesi ” adlı tez çalışması 29/01/2020 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği ile Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı’nda **DOKTORA TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Danışman : Prof. Dr. Zeki AKTAŞ
Ankara Üniversitesi Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı



Jüri Üyeleri :

Başkan : Prof. Dr. Abdülkerim KARABAKAN
Hacettepe Üniversitesi Kimya Anabilim Dalı



Üye : Prof. Dr. Zeki AKTAŞ
Ankara Üniversitesi Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı



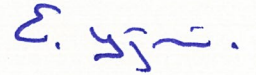
Üye : Prof. Dr. H. Emrah ÜNALAN
ODTÜ Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı



Üye : Prof. Dr. Nuray YILDIZ
Ankara Üniversitesi Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı



Üye : Doç. Dr. Emine YAĞMUR
Ankara Üniversitesi Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı



Yukarıdaki sonucu onaylarım.

Prof. Dr. Özlem YILDIRIM
Enstitü Müdürü

ETİK

Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tez yazım kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez içindeki bütün bilgilerin doğru ve tam olduğunu, bilgilerin üretilmesi aşamasında bilimsel etiğe uygun davrandığımı, yararlandığım bütün kaynakları atıf yaparak belirttiğimi beyan ederim.

28.01.2020



Ceren KARAMAN

ÖZET

Doktora Tezi

YÜKSEK ENERJİ YOĞUNLUĞU GEREKTİREN UYGULAMALAR İÇİN GRAFEN TEMELLİ MONOLİT ELEKTROTLARIN ÜRETİLMESİ, KARAKTERİZASYONU VE POTANSİYEL UYGULAMA ALANLARININ İNCELENMESİ

Ceren KARAMAN

Ankara Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Zeki AKTAŞ

Eş-Danışman: Doç. Dr. Edip BAYRAM

3-Boyutlu(3D) grafenin, yüksek mekanik dayanım, spesifik yüzey alanı, elektriksel iletkenlik ve çok düşük yoğunluk gibi özelliklere sahip olması nedeniyle, enerji depolama sistemleri başlıca uygulama alanları arasındadır. Tez kapsamında, yüksek enerji yoğunluğu gerektiren uygulamalarda kullanılacak, grafen temelli monolit elektrotların üretilmesi ve karakterizasyonu amaçlanmıştır. Üretilen grafen yapıların, Li-iyon bataryalar ve süperkapasitörlerde elektrot malzemesi; Li-hava ve yakıt hücrelerinde ise oksijen indirgeme reaksiyonu (ORR) elektrokatalizörü olarak kullanılabilirliğinin incelenmesi hedeflenmiştir. Elektrokimyasal, mekanokimyasal ve modifiye Hummers yöntemleriyle grafen oksit (GO) üretilmiş, modifiye Hummers yöntemi ile üretilen GO, 3D grafen üretimi için başlangıç maddesi olarak seçilmiştir. 3D yapıların üretiminde, kalıp temelli sentez ve kendiliğinden birleşme ile üretim yöntemleri denenmiştir. Kalıp temelli sentezde, melamin kullanılarak, farklı N %'lerinde azot katkılı grafen (N-GN) yapılar üretilmiştir. Kendiliğinden birleşme ile 3D grafen üretiminde ise, indirgeyici ajan, çapraz bağlayıcı ajan, üretim yöntemi ve üretim koşullarının 3D grafen oluşumuna ve morfolojisine etkileri incelenmiştir. Yapıların fizikokimyasal karakterizasyonu, FTIR, SEM, BET, Raman, XRD ve XPS analizleri ile gerçekleştirilirken, elektrokimyasal özellikleri, üç elektrotlu ve iki elektrotlu elektrokimyasal hücrelerde dönüşümlü voltametri (CV) ve sabit akımlı şarj/deşarj (GCD) teknikleri belirlenmiştir. ORR katalizörü olarak kullanılabilirliği, döner disk elektrot (RDE) kullanılarak, hidrodinamik voltametri tekniği ile değerlendirilmiştir. Elektrotların eşdeğer seri dirençleri (ESR), elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) yöntemi ile Li-iyon hücresinin performansı ise Li-iyon analizör kullanılarak belirlenmiştir.

Sonuç olarak, farklı üretim yöntemleri ile yüksek spesifik yüzey alanı, elektriksel iletkenlik ve mekanik dayanıma sahip, düşük yoğunlukta, grafen/heteroatom katkılı grafen/3D grafen elektrot malzemeleri üretilmiştir. Yapıya çapraz bağlayıcı eklenmesi ile mekanik dayanımın artırılacağı; melaminin kalıp olarak kullanılması ile grafen tabakalarının birbirinden ayrılarak yüzey alanının artırılacağı ve yapıya azot katkılanacağı görülmüştür. Yapıda yer alan heteroatom ve metal atomlarının, elektrokimyasal özellikleri belirgin ölçüde artırdığı kanıtlanmıştır. Üretilen yapıların, süperkapasitörler ve Li-iyon bataryalarda yüksek kapasiteli elektrot malzemesi olarak, Li-hava ve yakıt hücrelerinde ise etkin ORR katalizörü olarak kullanılacağı sonucuna varılmıştır.

Ocak 2020, 237 sayfa

Anahtar Kelimeler: 3 boyutlu grafen, grafen aerojel, katkılanmış grafen, elektrokatalizör, oksijen indirgeme reaksiyonu, süperkapasitör, Li-iyon bataryalar, Li-hava hücresi, yakıt hücresi

ABSTRACT

Ph. D. Thesis

SYNTHESIS, CHARACTERIZATION AND UTILIZATION OF THE GRAPHENE BASED MONOLITH ELECTRODES FOR HIGH ENERGY REQUIRED APPLICATIONS

Ceren KARAMAN

Ankara University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Chemical Engineering

Supervisor: Prof. Dr. Zeki AKTAŞ

Co-Supervisor: Doç. Dr. Edip BAYRAM

Since 3-dimensional (3D) graphene has high mechanical strength, surface area, electrical conductivity and ultra-low density energy storage systems are among the main applications. In the scope of this thesis, it is aimed to synthesize and characterize graphene-based monolithic electrodes which can be used in applications requiring high energy density. Moreover, it is aimed to investigate the potential use of as-produced 3D graphene structures as electrode material in Li-ion batteries and supercapacitors, and as oxygen reduction reaction (ORR) electrocatalyst in fuel cells and Li-air cells. Graphene oxide (GO) was produced by electrochemical, mechanochemical and modified Hummers' methods, and GO produced by the modified Hummers method was selected as the starting material for 3D graphene production. The template-assisted synthesis and self-assembly methods were tried to synthesize 3D graphene structures. In template-assisted synthesis, nitrogen doped graphene (N-GN) structures were produced in different N% (by weight). In the synthesis of 3D graphene by self-assembly method, the effects of reducing agent, cross-linking agent, production method and conditions on 3D graphene formation and morphology were investigated. While physicochemical characterization of the structures was performed by FTIR, SEM, BET, Raman, XRD and XPS analyzes, electrochemical characterization was carried out by using potentiostat/ galvanostat in three-electrode and two-electrode electrochemical cells with cycling voltammetry (CV) and constant current charge/discharge (GCD) techniques in different aqueous electrolyte mediums. The electrocatalytic activity towards the ORR was evaluated by the hydrodynamic voltammetry technique using a rotating disc electrode (RDE). The equivalent series resistances (ESR) of the electrodes were determined by electrochemical impedance spectroscopy (EIS) method. The performance of Li-ion batteries was evaluated using a Li-ion analyzer.

As a result of the study, graphene/heteroatom doped graphene/3D graphene electrode materials with high specific surface area, electrical conductivity and mechanical strength were produced by different production methods. It was proven that mechanical strength can be increased by adding a cross-linking agent to the structure. Furthermore, by using melamine as a template, it was seen that graphene layers could be separated, the surface area could be increased and N-atoms could be doped to the structure. It was proven the heteroatoms and the metal atoms in the structure could significantly increase the electrochemical properties. It was concluded that the produced structures could be used as electrode material with high specific capacitance in supercapacitors and Li-ion batteries and as an effective ORR catalyst in fuel cell and Li-air batteries.

January 2020, 237 pages

Key Words : 3 Dimensional (3D) graphene, graphene aerogel, doped graphene, electrocatalyst, oxygen reduction reaction (ORR), supercapacitors, Li-ion batteries, Li-air batteries, fuel cells

ÖNSÖZ ve TEŞEKKÜR

İş ve eğitim hayatımın her aşamasında bana eşsiz bilgi ve deneyimleri ile ışık tutan, hedeflerime ulaşmam için desteğini hiçbir zaman esirgemeyen, her konuda beni dinleyip tavsiyede bulunan, karşılaştığım her türlü zorluğun üstesinden gelebilmem için beni destekleyen ve cesaretlendiren, bana sıcacık yüreğini açan, onun öğrencisi olmaktan her zaman gurur duyduğum çok değerli danışmanım Prof. Dr. Zeki AKTAŞ'a (Ankara Üniversitesi Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı);

Hiç tereddütsüz bana laboratuvarını açan, yoğun temposuna rağmen eşsiz bilgi ve tecrübeleriyle bana yol gösteren, her konuda desteğini hissettiğim ve ondan çok şey öğrendiğim, değerli eş danışmanım Doç. Dr. Edip BAYRAM'a (Akdeniz Üniversitesi Kimya Anabilim Dalı),

Doktora çalışmalarım boyunca bilgi ve deneyimleri ile beni destekleyen, başından sonuna kadar çalışmalarımın ilerleyişine katkıda bulunan, değerli tavsiyelerini, bilgi ve deneyimlerini benimle paylaşan Tez İzleme Komitesi hocalarım Sayın Prof. Dr. Emrah ÜNALAN (Orta Doğu Teknik Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı) ve Sayın Doç. Dr. Emine YAĞMUR'a (Ankara Üniversitesi Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı);

Çalışmalarım sırasında bana her türlü desteği sağlayan ve anlayışı gösteren Pamukkale Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Dekanlığı'na ve Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı öğretim üyeleri değerli hocalarım Sayın Prof.Dr. Necip ATAR'a, Sayın Doç.Dr. Nazan KARAPINAR'a, Sayın Doç. Dr. Arzu YAKAR'a, Sayın Doç.Dr. Abdullah AKDOĞAN'a,

Akdeniz Üniversitesi Kimya Anabilim Dalı'nın her türlü olanağından faydalanmam için bana fırsat tanıyan ve yol gösteren öğretim üyesi Sayın Prof. Dr. Ertuğrul ARPAÇ'a,

Benim için her zaman bir idol olan, her daim imrenerek baktığım, dik duruşu, eşsiz bilgi birikimi ve deneyimi ile bana her zaman ışık tutan, ufkumuzu genişleten, yeri geldiğinde bir anne sıcaklığı ile bizi saran, çok kıymetli hocam Sayın Prof. Dr. A. Güneş TANIR'a (Gazi Üniversitesi Fizik Anabilim Dalı),

Her anımda benimle olan, mutluluğumuzu birlikte taçlandırdığımız, Denizli'yi bana "güzel" yapan ve en önemlisi "Permanent Head Damage (Ph.D)" sürecimde beni hoşgören sevgili dostlarım Araş. Gör. Ece KALAYCI'ya (Pamukkale Üniversitesi Tekstil Mühendisliği Anabilim Dalı), Araş. Gör. Süer Kürklü KOCAOĞLU'na (Pamukkale Üniversitesi Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı), Araş. Gör. Alime ŞENOCAK'a (Pamukkale Üniversitesi Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı); kahvesiyle ağzımızı tatlandıran ve böylece 40 yıl hatrımızı kazanan sevgili arkadaşım Araş. Gör. Alp ŞENOCAK'a (Pamukkale Üniversitesi Endüstri Mühendisliği Anabilim Dalı);

Hayatıma renk katan, iyi niyet ve güleryüzlerini esirgemeyen, tanıdığım için kendimi şanslı hissettiğim, birlikte çalıştığımız her an, pozitif enerjisi ile bana moral veren, gerek bilimsel gerekse fiziksel anlamda bana her zaman destek olan ve beni hiçbir zaman kırmayan sevgili dostlarım Zehra Kuru'ya (Akdeniz Üniversitesi Kimya Anabilim Dalı)

ve Çağdaş KIZIL'a (Akdeniz Üniversitesi Kimya Anabilim Dalı) ve çalışmalarım süresince bana destek olan ve güzel bir çalışma ortamı yaratan tüm laboratuvar arkadaşlarım Burak IŞIK'a, Aybüke BEYSİ'ye (Akdeniz Üniversitesi Kimya Anabilim Dalı), Ali İhsan KÖMÜR'e (Akdeniz Üniversitesi Kimya Anabilim Dalı),

Her aşamada yanımda olan ve beni destekleyen değerli arkadaşlarım sevgili hocam Arş. Gör. Dr. Yavuz GÖKÇE' ye (Ankara Üniversitesi Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı), Arş. Gör. Dr. Eda GÖZ'e (Ankara Üniversitesi Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı), Gülper Aksoy'a (Gazi Üniversitesi Fizik Anabilim Dalı), Hasan Ünlü'ye (Gazi Üniversitesi Fizik Anabilim Dalı); birlikte pekçok TİK toplantısı atlattığımız, aynı stresi yaşadığım kader arkadaşım değerli hocam Arş. Gör. Savaş YAĞLIKÇI'ya (Ankara Üniversitesi Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı),

Hayatımın her döneminde bana inanıp manevi desteklerini benden hiç eksik etmeyen, beni koşulsuz seven, yaşamım boyunca her anımda bana destek olan, sessiz ama güçlü varlıkları ile beni yüreklendiren, haklarını ödeyemeceğim sonsuz emekleriyle beni bu günlere getiren, bu zorlu süreçte bana maddi manevi sonsuz destek olan canım babam Hikmet DEMİRTAŞ'a ve canım annem Selma DEMİRTAŞ'a,

Her zaman gülümseme sebebim olan ve aldığım en güzel doğum günü hediyesi olan Birtanecik Kardeşim ASLI'M'a,

Üzerimde büyük emeği olan, küçük bir kız çocuğu gibi beni seven, beni ben yapan çok kıymetli anneannem Zehra GÜVEN'e,

Başarılarımı her zaman destekleyen, her türlü destek ve anlayışı ile yanımda olan, bana güç veren, daha fazlası için her koşulda özveride bulunan, birlikte herşeyin üstesinden gelebileceğimiz ve çok daha üstün başarılarla birlikte imza atacağımıza inandığım canım eşim Onur KARAMAN'a,

ve adlarını yazamadığım, hayatıma küçük de olsa bir dokunuşu olan tüm sevdiklerime sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Ceren KARAMAN
Ankara, Ocak 2020.

İÇİNDEKİLER

TEZ ONAY SAYFASI	
ETİK.....	i
ÖZET.....	ii
ABSTRACT	iii
ÖNSÖZ ve TEŞEKKÜR.....	iv
KISALTMALAR DİZİNİ	ix
ŞEKİLLER DİZİNİ	xii
ÇİZELGELER DİZİNİ	xxii
1. GİRİŞ	1
2. KURAMSAL TEMELLER ve KAYNAK ÖZETLERİ	5
2.1 Grafen ve Özellikleri.....	5
2.2 Grafen Üretim Yöntemleri	6
2.2.1 Aşağıdan-yukarı yaklaşımı ile grafen üretimi.....	8
2.2.2 Yukarıdan-aşağı yaklaşımı ile grafen üretimi.....	11
2.3 Boyutlu (3D) Grafen ve Üretim Yöntemleri	15
2.3.1 Kendiliğinden birleşme yöntemi ile 3D grafen üretimi	17
2.3.1.1 Grafen oksitin doğrudan fiziksel etkileşimler ile birleştirilmesi.....	18
2.3.1.2 Hidrotermal indirgeme kaynaklı birleşme	20
2.3.1.3 Çapraz bağlayıcı kullanılarak kovalent bağlar yolu ile birleşme.....	20
2.3.1.4 Kimyasal indirgeme kaynaklı birleşme.....	22
2.3.2 Kalıp-temelli sentez yöntemi ile 3D grafen üretimi	23
2.3.3 Diğer üretim yöntemleri	25
2.4 3D Grafen Yapıların Özellikleri	26
2.4.1 Elektriksel özellikleri	26
2.4.2 Mekanik özellikleri.....	27
2.4.3 Isıl özellikleri	27
2.5 3D Grafen Yapıların Potansiyel Kullanım Alanları	28
2.6 Enerji Depolama ve Dönüşüm Sistemleri	29
2.6.1 Bataryalar	31
2.6.2 Süperkapasitörler.....	40
2.6.3 Yakıt hücreleri.....	45

2.6.3.1 Elektrokimyasal oksijen indirgeme reaksiyonu	48
2.7 3D Grafen Yapıların Enerji Depolama Sistemlerinde Kullanımı ve Teknolojik Açıdan Değerlendirilmesi	55
3. MATERYAL VE YÖNTEM.....	59
3.1 Grafitten Grafen Oksit Üretimi.....	59
3.1.1 Elektrokimyasal yöntemle grafen oksit üretimi.....	59
3.1.2 Mekanokimyasal yöntem ile grafen üretimi	60
3.1.3 Modifiye Hummers yöntemi ile grafen oksit üretimi	62
3.2 Grafen Oksitten 3D Grafen Yapıların Üretimi	63
3.2.1 Kalıp temelli sentez ile 3D grafen üretimi.....	64
3.2.2 Kendiliğinden birleşme yöntemi ile 3D grafen üretimi	66
3.2.2.1 İndirgeyici ajan etkisinin incelenmesi	66
3.2.2.2 Çapraz bağlayıcı ajan etkisinin incelenmesi.....	67
3.2.2.3 Hidrotermal indirgeme kaynaklı kendiliğinden birleşme yönteminin GA üretimine etkisinin incelenmesi.....	68
3.3 Üretilen 3D Grafen Yapıların Karakterizasyonu	70
3.3.1 Yapısal ve fizikokimyasal karakterizasyon	70
3.3.2 Elektrokimyasal karakterizasyon.....	71
3.3.3 Li-iyon hücrelerin hazırlanması ve performans testleri.....	77
4. BULGULAR VE TARTIŞMA	79
4.1 Grafen Oksit Üretimi ve Karakterizasyonu	79
4.1.1 Elektrokimyasal yöntemle grafen oksit üretimi.....	79
4.1.1.1 Fizikokimyasal karakterizasyon	79
4.1.1.2 Elektrokimyasal karakterizasyon.....	84
4.1.2 Mekanokimyasal yöntem ile grafen oksit üretimi.....	85
4.1.2.1 Fizikokimyasal karakterizasyonu.....	86
4.1.2.2 Elektrokimyasal karakterizasyon.....	90
4.1.2.3 Li-iyon hücresinin elektrokimyasal karakterizasyonu	92
4.1.3 Modifiye Hummers yöntemi ile grafen oksit üretimi	95
4.1.3.1 Fizikokimyasal karakterizasyon	95
4.1.3.2 Elektrokimyasal karakterizasyon.....	98
4.2 3D Grafen Üretimi ve Karakterizasyonu.....	100
4.2.1 Kalıp temelli sentez ile azot katkılı grafen üretimi ve karakterizasyonu	101

4.2.1.1 Fizikokimyasal karakterizasyon	101
4.2.1.2 Elektrokimyasal karakterizasyon.....	108
4.2.2 Kendiliğinden birleşme yöntemi ile grafen aerojel üretimi, fizikokimyasal ve elektrokimyasal karakterizasyonu	126
4.2.2.1 İndirgeyici ajan etkisinin incelenmesi	126
4.2.2.2 Çapraz bağlayıcı ajan etkisinin incelenmesi.....	152
4.2.2.3 Hidrotermal reaksiyon koşulların etkisinin incelenmesi.....	178
5. TARTIŞMA VE SONUÇ	208
KAYNAKLAR	222
ÖZGEÇMİŞ.....	235



KISALTMALAR DİZİNİ

(Co/N-GA)	Kobalt-Destekli/Azot Katkılı Grafen Aerojel
(N-GA)	Azot-Katkılı Grafen Aerojel
(x-GA)	Çapraz Bağlayıcı Kullanılarak Üretilen Grafen Aerojel
0D	0-Boyutlu
1D	1-Boyutlu
2D	2-Boyutlu
3D	3-Boyutlu
ACC	Aktif Karbon Kumaş
AFC	Alkali Yakıt Hücresi
BET	Brunauer-Emmet-Teller
CE	Karşıt Elektrot
CNT	Karbon Nanotüp
CV	Dönüşümlü Voltometri
CVD	Kimyasal Buhar Biriktirme
DEC	Dietil Karbonat
DI	Deiyonize
DMC	Dimetil Karbonat
DMF	N,N-Dimetil Formamit
DMFC	Doğrudan Metanol Yakıt Hücresi
EC	Etilen Karbonat
EDA	Etilendiamin
EDLC	Elektriksel Çift Tabaka Kapasitansı
E-GO	Elektrokimyasal Yöntemle Üretilmiş Grafen Oksit
EIS	Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi
EMC	Etilmetil Karbonat
ESR	Eşdeğer Seri Direnç
EtGl	Etilen Glikol
FC	Yakıt Hücresi
FTIR	Fourier Transform Infrared
fwhm	Full Width At Half Max
G.Ald	Gluteraldehit
GA	Grafen Aerojel
GCE	Camsı Karbon Elektrot
GH	Grafen Hidrojel
GO	Grafen Oksit
IPA	İzopropil Alkol
IR	Kızıl Ötesi
K-L	Koutecky-Levich
LAA	L-Askorbik Asit
LCO	Lityum- Kobaltoksit
LDH	Katmanlı Çift Hidroksit

LFP	Lityum-Demirfosfat
LIB	Lityum İyon Bataryalar
LiTFSI	Lityumbis(Trifluorometilsulfonyl)İmid
LK	Lerf-Klinowski
LPE	Sıvı Faz Katman Kalkması
LSV	Doğrusal Tarama Voltametri
MCFC	Erimiş Karbonat Yakıt Hücresi
MF	Melamin/Formaldehit
M-GO	Mekanokimyasal Yöntemle Üretilmiş Grafen Oksit
N-GN	Azot-Katkılı Grafen
Ni-MH	Ni-Metal Hidrür
NLDFT	Non Local Density Functional Theory
NMP	N-Metil-2-Prolidon
OCP	Açık Devre Potansiyeli
OER	Oksijen Oluşum Reaksiyonu
OMDA	1,8-Diaminooktan
ORR	Oksijen İndirgeme Reaksiyonu
PAFC	Fosforik Asit Yakıt Hücresi
PC	Propilen Karbonat
PE	Polietilen
PEM	Polimer Elektrolit Membran
PMMA	Polimetilmetakrilat
PP	Polipropilen
PPy	Polipirol
PS	Polistiren
PVA	Poli(Vinilakol)
PVdF	Polivinilidenflorür
PVP	Poli(Vinilpirolidon)
RDE	Döner Disk Elektrot
RE	Referans Elektrot
R-F	Resorsinol- Formaldehit
RFC	Geri Dönüşümlü Yakıt Hücresi
rGA	İndirgenmiş Grafen Aerojel
rGO	İndirgenmiş Grafen Oksit
RHE	Referans Hidrojen Elektrot
RRDE	Döner Halka Disk Elektrot
SEM	Taramalı Elektron Mikroskopu
SHE	Standart Hidrojen Elektrot
SOFC	Katı Oksitli Yakıt Hücresi
THF	Tetrahidrofur
TIM	Termal Arabirim Malzemesi
TK	Tuinstra-Koenig
TMU	Tetrametilüren
WE	Çalışma Elektrotu

x-GA
XPS
XRD

Çapraz Bağlayıcı Ajan Kullanılarak Üretilmiş Grafen Aerojel
X-Işınları Fotoelektron Spektroskopisi
X-Işınları Difraktometresi



ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1 Grafenin yapı taşı olduğu diğer karbon malzemeler ve yapıları.....	5
Şekil 2.2 Grafen üretim yöntemleri.....	7
Şekil 2.3 Grafen oksit tabakasının moleküler yapısının LK modeline göre şematik gösterimi.....	18
Şekil 2.4 Farklı enerji depolama sistemleri için Ragone diyagramı	31
Şekil 2.5 Li-iyon hücresinde gerçekleşen şarj/deşarj mekanizmasının şematik gösterimi	35
Şekil 2.6 Li-hava hücresinin şematik gösterimi	37
Şekil 2.7 (a) Li-hava hücresinde gerçekleşen şarj vedeşarj olayları (b) Gözenekli karbon katotta gerçekleşen taşınım olaylarının şematik gösterimi	38
Şekil 2.8 Li-hava hücrelerdeki başlıca performans eksikliklerinin şematik diyagramı... ..	39
Şekil 2.9 Yüklü bir EDLC şematik gösterimi	43
Şekil 2.10 Pseudokapasitörün şematik gösterimi.....	44
Şekil 2.11 Polimer elektrolit membran yakıt hücresinin şematik gösterimi	46
Şekil 2.12 Çeşitli metallerin sahip olduğu ORR katalitik aktivite davranışları.....	50
Şekil 2.13 Sulu elektrolitlerdeki katalizör/elektrot arayüzeyinde gerçekleşen ORR mekanizmasının şematik gösterimi	51
Şekil 2.14 Elektrokimyasal hücrenin uygulanan akım karşısında göstermiş olduğu davranış	52
Şekil 2.15 Tipik bir ORR polarizasyon eğrisi.....	53
Şekil 2.16 3D Grafen yapıların potansiyel uygulama alanları	55
Şekil 3.1 Tez kapsamında gerçekleştirilen deneysel çalışmaların şematik özeti.....	59
Şekil 3.2 Elektrokimyasal yöntemle grafen üretiminin (a) şematik gösterimi (b) üretim basamaklarının dijital görüntüleri	60
Şekil 3.3 Mekanokimyasal yöntemle grafen üretiminde kullanılan (a) kalem formundaki grafit ve kuru buz (b) plenary bilyalı değirmen ve paslanmaz çelik hücrelerin dijital görüntüleri.....	61

Şekil 3.4 M-GO yapısının amin grupları ile fonksiyonelleştirilmesi deney basamaklarına ait dijital görüntüler.....	62
Şekil 3.2 Grafitten modifiye Hummers yöntemi ile grafen oksit üretim basamaklarının dijital görüntüleri.....	63
Şekil 3.6 3D grafen üretiminde uygulanan üretim yöntemleri ve incelenen parametreler	64
Şekil 3.7 Kalıp temelli sentez yöntemi ile azot katkılı grafen (N-GN) üretim basamakları	65
Şekil 3.8 Kimyasal indirgeme kaynaklı kendiliğinden birleşme ile GH üretimi şematik gösterimi.....	67
Şekil 3.9 Çapraz bağlayıcı ajan kullanılarak kovalent bağlar yolu ile birleşme yöntemi ile GH üretimi şematik gösterimi	68
Şekil 3.10 Hidrotermal indirgeme kaynaklı birleşme ile 3D grafen üretim yönteminde kullanılan teflon kaplı paslanmaz çelik reaktör ve teflon kap	70
Şekil 3.11 Elektrokimyasal karakterizasyon testlerinin gerçekleştirildiği (a) GCE'li (b) GC-RDE'li üç elektrotlu sistem.....	72
Şekil 3.12 Elektrot hazırlanmada kullanılan (a) çamur (b) kaplanmış elektrotlar	75
Şekil 3.13 Swagelok® tipi süperkapasitör hücresi	75
Şekil 3.14 EIS ölçümlerinde kullanılan Gamry (Reference 3000) potansiyostat /galvonostat	76
Şekil 3.15 Düşme tipi Li-iyon elektrokimyasal hücre bileşenlerinin konfigürasyonu ...	77
Şekil 3.16 Düşme tipi Li-iyon hücresi oluşturma aşamasında kullanılan inert atmosfer kabini.....	78
Şekil 3.18 Li-iyon hücrelerinin elektrokimyasal performans testlerinin gerçekleştirildiği Li-iyon analizör.....	78
Şekil 4.1 Elektrokimyasal yöntemle grafen üretim mekanizmasının şematik gösterimi.	80
Şekil 4.2 Grafitin (a) katodik indirgemesi (b) anodik oksidasyonu ile elektrokimyasal yöntemle GO üretimi mekanizması şematik gösterimi.....	81
Şekil 4.3 Elektrokimyasal grafen üretiminde kullanılan elektrotlar, elektrokimyasal hücre ve doğru akım güç kaynağı	81
Şekil 4.4 E-GO örneklerine ait SEM görüntüleri.....	82

Şekil 4.5 Elektrokimyasal yöntemle üretilen E-GO'nun (a) N ₂ adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi (b) gözenek boyut dağılımı	83
Şekil 4.6 Grafit ve E-GO örneklerine ait FTIR spektrumu	84
Şekil 4.7 Elektrokimyasal yöntemle üretilen E-GO yapıların (a) 3.0 M H ₂ SO ₄ (b) 6.0 M KOH elektrolit ortamlarındaki CV voltamogramları	85
Şekil 4.8 Mekanokimyasal yöntemle M-GO üretimi sırasında gerçekleşen reaksiyon mekanizması.....	86
Şekil 4.9 Mekanokimyasal yöntemle üretilen M-GO'ya ait SEM görüntüsü	86
Şekil 4.10 Mekanokimyasal yöntemle üretilen (a) M-GO (b) (M-GO)-NH ₂ yapılarının N ₂ adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi ve gözenek boyut dağılımı.....	88
Şekil 4.11 Mekanokimyasal yöntem ile üretilen M-GO yapısı.....	88
Şekil 4.12 Mekanokimyasal yöntemle üretilen M-GO ve amin fonksiyonelleştirilmiş (M-GO)-NH ₂ yapılarına ait FTIR spektrumları	89
Şekil 4.13 Ticari grafit, (M-GO) ve (M-GO)-NH ₂ örneklerine ait (a) zeta potansiyel grafiği (b) parçacık boyut dağılım grafiği	90
Şekil 4.14 Mekanokimyasal yöntemle üretilen M-GO'nun (a) 3.0 M H ₂ SO ₄ (b) 6.0 M KOH elektrolit ortamlarındaki CV voltamogramları	91
Şekil 4.15 Elektrokimyasal ve mekanokimyasal yöntemlerle üretilen GO yapıların 50 mV.s ⁻¹ potansiyel tarama hızında (a) 3.0 M H ₂ SO ₄ (b) 6.0 M KOH elektrolit ortamlarında elde edilen CV voltamogramlarını karşılaştırılması	91
Şekil 4.16 (a) Ticari grafit (b) M-GO ve (c) (M-GO)-NH ₂ yapılarının anot malzemesi olarak kullanıldığı Li-iyon hücrelerine ait voltaj – spesifik kapasite grafiği	93
Şekil 4.17 Ticari grafit , M-GO ve (M-GO)-NH ₂ yapılarının anot malzemesi olarak kullanıldığı Li-iyon hücrelerinin (a) 1. döngü (b) 6. döngü voltaj – spesifik kapasite eğrilerinin karşılaştırılması (c) (M-GO)-NH ₂ 'nin anot malzemesi olarak kullanıldığı Li-iyon hücre dijital görüntüsü	94
Şekil 4.18 Ticari grafit, M-GO ve (M-GO)-NH ₂ yapılarının anot malzemesi olarak kullanıldığı Li-iyon hücrelerine ait (a) spesifik kapasite – çevrim sayısı (b) çevrim verimi-çevrim sayısı grafiği	95
Şekil 4.19 Modifiye Hummers yöntemi ile üretilen GO'ya ait SEM görüntüsü	96
Şekil 4.20 Modifiye Hummers yöntemiyle üretilen GO'nun (a) N ₂ adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi (b) gözenek boyut dağılımı.....	97
Şekil 4.21 Modifiye Hummers yöntemi ile grafitin GO'ya indirgenme mekanizmaları	97

Şekil 4.22 Modifiye Hummers yöntemi ile üretilen GO yapısına ait FTIR spektrumu..	98
Şekil 4.23 Modifiye Hummers yöntemi ile üretilen GO'nun farklı elektrolit ortamlarındaki CV voltamogramları	98
Şekil 4.24 Farklı üretim yöntemlerle üretilen GO yapıların 50 mV.s ⁻¹ potansiyel tarama hızında elde edilen CV voltamogramlarını karşılaştırılması.....	99
Şekil 4.25 Kalıp temelli sentez ile üretilen N-GN örneklerinin SEM görüntüleri.....	101
Şekil 4.26 Kalıp temelli sentez yöntemi ile üretilen N-GN örneklerinin N ₂ adsorpsiyon-desorpsiyon izotermeleri ve gözenek boyut dağılımları	102
Şekil 4.27 Modifiye Hummers yöntemi ile elde edilen GO ve kalıp temelli sentez yöntemi ile elde edilen N-GN numunelerine ait Raman spektrumları.....	104
Şekil 4.28 Modifiye Hummers yöntemi ile elde edilen GO ve kalıp temelli sentez ile üretilen grafen yapıların XRD spektrumları	106
Şekil 4.29 (a) GO, rGO ve N-GN numuneleri için XPS tarama spektrumları (b) ve (c) N-GN15 katalizörünün yüksek çözünürlüklü C1s ve N1s spektrumu (d) N-GN'in molekül yapısının şematik gösterimi	107
Şekil 4.30 Kaplanmamış GCE ve GO, rGO ve N-GN mürekkepleri ile kaplanmış GCE'nin, 0.01 M Fe(CN) ^{-3/-4} redoks çifti içeren, 1.0 M KCl elektrolitinde 50 mV.s ⁻¹ tarama hızında elde edilen CV voltamogramları	110
Şekil 4.31 GO, rGO ve kalıp temelli sentez yöntemi ile üretilen N-GN örneklerinin üç elektrotlu elektrokimyasal hücrede farklı tarama hızlarında elde edilmiş CV voltamogramları	111
Şekil 4.32 GO, rGO ve kalıp temelli sentez yöntemi ile üretilen N-GN örneklerinin üç elektrotlu elektrokimyasal hücrede, (a) 3.0 M H ₂ SO ₄ , (b) 6.0 M KOH elektrolitinde 5mV.s ⁻¹ potansiyel tarama hızında elde edilmiş CV voltamogramları	113
Şekil 4.33 GO, rGO ve kalıp temelli sentez yöntemi ile üretilen N-GN örneklerinin üç elektrotlu elektrokimyasal hücrede asidik ve bazik elektrolit ortamlarında farklı akım yoğunluklarındaki GCD eğrileri	115
Şekil 4.34 GO, rGO ve kalıp temelli sentez yöntemi ile üretilen N-GN örneklerinin üç elektrotlu elektrokimyasal hücrede (a) 3.0 M H ₂ SO ₄ , (b) 6.0 M KOH elektrolit ortamında 0.2 A.g ⁻¹ akım yoğunluğundaki GCD eğrileri.....	116
Şekil 4.35 GO, rGO ve kalıp temelli sentez ile üretilen N-GN örneklerinin, üç elektrotlu elektrokimyasal hücrede, (a) 3.0 M H ₂ SO ₄ (b) 6.0 M KOH elektrolitinde akım yoğunluğuna bağlı olarak spesifik kapasitans değerlerinin değişimi.....	117
Şekil 4.36 GO, rGO ve kalıp temelli sentez yöntemi ile üretilen N-GN örneklerinin iki elektrotlu elektrokimyasal hücrede asidik ve bazik elektrolit ortamlarında farklı akım yoğunluklarındaki GCD eğrileri	118

Şekil 4.37 GO, rGO ve kalıp temelli sentez yöntemi ile üretilen N-GN örneklerinin iki elektrotlu elektrokimyasal hücrede (a) 3.0 M H ₂ SO ₄ , (b) 6.0 M KOH elektrolit ortamında 0.1 A.g ⁻¹ akım yoğunluğundaki GCD eğrileri.....	120
Şekil 4.38 GO, rGO ve kalıp temelli sentez yöntemi ile üretilen N-GN örneklerinin Swagelock® tipi süperkapasitör hücresinde 3.0 M H ₂ SO ₄ elektrolit ortamında (a) akım yoğunluğu ile spesifik kapasitansın değişimi, (b) N-GN5, N-GN10 ve N-GN15'in 200 mV.s ⁻¹ potansiyel tarama hızında döngüsel voltametri tekniği ile 10000 döngü için elde edilen döngü ömrü test sonuçları (c) N-GN10'nun CV voltamogramı.....	123
Şekil 4.39 GO, rGO ve kalıp temelli sentez yöntemi ile üretilen N-GN örneklerinin Swagelock® tipi süperkapasitör hücresinde 6.0 M KOH elektrolit ortamında (a) akım yoğunluğu ile spesifik kapasitansın değişimi, (b) N-GN5, N-GN10 ve N-GN15'in 200 mV.s ⁻¹ potansiyel tarama hızında döngüsel voltametri tekniği ile 10000 döngü için elde edilen döngü ömrü test sonuçları (c) N-GN10'nun CV voltamogramı.....	124
Şekil 4.40 GO, rGO ve kalıp temelli sentez ile üretilen N-GN örneklerinin elektrot malzemesi olarak kullanıldığı Swagelock® tipi süperkapasitör hücresinde (a) 3.0 M H ₂ SO ₄ (b) 6.0 M KOH elektrolit ortamı için elde edilen Ragone diagramları.....	125
Şekil 4.41 GO, rGO ve kalıp temelli sentez ile üretilen N-GN örneklerinin elektrot malzemesi olarak kullanıldığı Swagelock® tipi süperkapasitör hücresinde (a) 3.0 M H ₂ SO ₄ (b) 6.0 M KOH elektrolit ortamında 0.01 Hz ile 100 Hz frekans aralığında elde edilen Nyquist grafikleri	126
Şekil 4.42 Kimyasal indirgeme kaynaklı birleşme ile elde edilen (a) LAA-(GH), (b) EDA-(GH), (c) NH ₃ -(GH), (d) Glikoz-(GH), (e) Sitrik Asit-(GH) ve (f) Üre-(GH) hidrojellerinin dijital görüntüleri.....	130
Şekil 4.43 Farklı GA yapıların dondurarak kurutma sonrası dijital görüntüleri.....	131
Şekil 4.44 Farklı indirgeyici ajanlar kullanılarak elde edilen GA yapıların ısı işlem sonrası dijital görüntüleri	132
Şekil 4.45 İndirgeyici ajan etkisi ile kendiliğinden birleşme yöntemi ile elde edilen GA'ların SEM görüntüleri (a)EDA-(GA), (b)LAA-(GA), (c) Glikoz-(GA) ve (d) Sitrik Asit-(GA)	132
Şekil 4.46 Farklı indirgeyici ajanlar kullanılarak kimyasal indirgeme kaynaklı kendiliğinden birleşme yöntemi ile üretilen GA yapılarının N ₂ adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi ve gözenek boyut dağılımları (C _{0,GO} = 2.0 mg.mL ⁻¹ ; T= 95 °C)	134
Şekil 4.47 Farklı indirgeyici ajanlar kullanılarak kimyasal indirgeme kaynaklı kendiliğinden birleşme yöntemi ile üretilen GA yapıların XRD spektrumları.....	135
Şekil 4.48 Farklı indirgeyici ajanlar kullanılarak kimyasal indirgeme kaynaklı kendiliğinden birleşme yöntemi ile üretilen GA yapıların Raman spektrumları	136
Şekil 4.49 Kimyasal indirgeme kaynaklı birleşme yöntemi ile üretilen LAA-(GA) aerogeline ait dijital görüntüler	138

Şekil 4.50 Farklı indirgeyici ajanlar kullanılarak üretilen grafen aerojellerin üç elektrotlu elektrokimyasal hücrede farklı tarama hızlarında elde edilmiş CV voltamogramları ..	139
Şekil 4.51 Farklı indirgeyici ajanlar kullanılarak üretilen grafen aerojellerin üç elektrotlu elektrokimyasal hücrede, farklı elektrolit ortamlarında $5 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ potansiyel tarama hızında elde edilmiş CV voltamogramları	141
Şekil 4.52 Kimyasal indirgeme kaynaklı kendiliğinden birleşme yöntemi ile üretilen grafen aerojellerin üç elektrotlu elektrokimyasal hücrede asidik ve bazik elektrolit ortamlarında farklı akım yoğunluklarındaki GCD eğrileri	143
Şekil 4.53 Kimyasal indirgeme kaynaklı kendiliğinden birleşme yöntemi ile üretilen grafen aerojellerin üç elektrotlu elektrokimyasal hücrede farklı elektrolit ortamlarında $0.2 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ akım yoğunluğundaki GCD eğrileri.....	144
Şekil 4.54 Kimyasal indirgeme kaynaklı kendiliğinden birleşme yöntemi ile üretilen grafen aerojellerin iki elektrotlu elektrokimyasal hücrede asidik ve bazik elektrolit ortamlarında farklı akım yoğunluklarındaki GCD eğrileri	145
Şekil 4.55 Kimyasal indirgeme kaynaklı kendiliğinden birleşme yöntemi ile üretilen grafen aerojellerin iki elektrotlu elektrokimyasal hücrede asidik ve bazik elektrolit ortamlarında $0.1 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ akım yoğunluğundaki GCD eğrileri	146
Şekil 4.56 Kimyasal indirgeme kaynaklı kendiliğinden birleşme yöntemi ile üretilen grafen aerojellerin Swagelock® tipi süperkapasitör hücresinde (a) $3.0 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ (b) 6.0 M KOH elektrolit ortamında akım yoğunluğu ile spesifik kapasitansın değişim grafiği	149
Şekil 4.57 Kimyasal indirgeme kaynaklı kendiliğinden birleşme yöntemi ile üretilen grafen aerojellerin Swagelock® tipi süperkapasitör hücresinde (a) $3.0 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ (b) 6.0 M KOH elektrolit ortamında $200 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ potansiyel tarama hızında döngüsel voltametri tekniği ile $10\,000$ döngü için elde edilen döngü ömrü test sonuçları (c) EDA-(GA)'nın CV voltamogramları.....	150
Şekil 4.58 Kimyasal indirgeme kaynaklı kendiliğinden birleşme yöntemi ile üretilen grafen aerojellerin Swagelock® tipi süperkapasitör hücresinde elektrot malzemesi olarak kullanıldığı Swagelock® tipi süperkapasitör hücresinde (a) $3.0 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ (b) 6.0 M KOH elektrolit ortamı için elde edilen Ragone diagramları.....	151
Şekil 4.59 Kimyasal indirgeme kaynaklı kendiliğinden birleşme yöntemi ile üretilen grafen aerojellerin elektrot malzemesi olarak kullanıldığı Swagelock® tipi süperkapasitör hücresinde (a) $3.0 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ (b) 6.0 M KOH elektrolit ortamında 0.01 Hz işe 100 Hz frekans aralığında elde edilen Nyquist grafikleri	152
Şekil 4.60 Çapraz bağlayıcı ve indirgeyici ajan kullanılarak elde edilen bazı 3D grafen yapıların dondurarak kurutma sonrası çekilmiş dijital görüntüleri	156
Şekil 4.61 Çapraz bağlayıcı kullanılarak kimyasal indirgenme yoluyla kendiliğinden birleşme yöntemi ile üretilen grafen aerojellerin SEM görüntüleri (a) Sitrik Asit-(x-GA) _{G.Ald} (b) Sitrik Asit-(x-GA) _{Gliserol} (c) Glikoz-(x-GA) _{Gliserol} (d) LAA-(x-GA) _{G.Ald} ..	157

Şekil 4.62 Farklı indirgeyici ajanlar kullanılarak kimyasal indirgeme kaynaklı kendiliğinden birleşme yöntemi ile üretilen GA örneklerinin N ₂ adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi ve gözenek boyut dağılımları ($C_{0,GO} = 2 \text{ mg.mL}^{-1}$; $T = 95 \text{ }^\circ\text{C}$)	158
Şekil 4.63 Çapraz bağlayıcı ajan kullanılarak kendiliğinden birleşme yöntemi ile üretilen GA yapıların XRD spektrumları	160
Şekil 4.64 Çapraz bağlayıcı ajan kullanılarak kendiliğinden birleşme yöntemi ile üretilen GA yapıların Raman spektrumları	161
Şekil 4.65 (a) Glikoz-(x-GH) _{Gliserol} (b) Glikoz-(GH) hidrojenlerine ait dijital görüntüler	162
Şekil 4.66 Çapraz bağlayıcı ajan kullanılarak elde edilen bazı GA'lara ait dijital görüntüler	162
Şekil 4.67 (a) Sitrik Asit-(x-GH) _{G.Ald} (b) Sitrik Asit-(x-GH) _{gliserol} hidrojenlerine ait dijital görüntüler	163
Şekil 4.68 Farklı indirgeyici ajan ve çapraz bağlayıcı kullanılarak üretilen grafen aerojellerin mekanik dayanım özellikleri.....	164
Şekil 4.69 Farklı indirgeyici ajan ve çapraz bağlayıcı kullanılarak üretilen grafen aerojellerin üç elektrotlu elektrokimyasal hücrede farklı tarama hızlarında elde edilmiş CV voltamogramları.....	166
Şekil 4.70 Farklı indirgeyici ajan ve çapraz bağlayıcı kullanılarak üretilen grafen aerojellerin üç elektrotlu elektrokimyasal hücrede, farklı elektrolit ortamlarında 5 mV.s^{-1} potansiyel tarama hızında elde edilmiş CV voltamogramları	167
Şekil 4.71 Farklı indirgeyici ajan ve çapraz bağlayıcı kullanılarak üretilen grafen aerojellerin üç elektrotlu elektrokimyasal hücrede asidik ve bazik elektrolit ortamlarında farklı akım yoğunluklarındaki GCD eğrileri.....	168
Şekil 4.72 Farklı indirgeyici ajan ve çapraz bağlayıcı kullanılarak üretilen grafen aerojellerin üç elektrotlu elektrokimyasal hücrede farklı elektrolit ortamlarında 0.2 A g^{-1} akım yoğunluğundaki GCD eğrileri.....	170
Şekil 4.73 Farklı indirgeyici ajan ve çapraz bağlayıcı kullanılarak üretilen grafen aerojellerin iki elektrotlu elektrokimyasal hücrede asidik ve bazik elektrolit ortamlarında farklı akım yoğunluklarındaki GCD eğrileri.....	170
Şekil 4.74 Farklı indirgeyici ajan ve çapraz bağlayıcı kullanılarak üretilen grafen aerojellerin iki elektrotlu elektrokimyasal hücrede asidik ve bazik elektrolit ortamlarında 0.1 A g^{-1} akım yoğunluğundaki GCD eğrileri.....	172
Şekil 4.75 Farklı indirgeyici ajan ve çapraz bağlayıcı kullanılarak üretilen grafen aerojellerin Swagelok® tipi süperkapasitör hücresinde (a) $3.0 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ (b) 6.0 M KOH elektrolit ortamında akım yoğunluğu ile spesifik kapasitansın değişim grafiği	175

Şekil 4.76 Farklı indirgeyici ajan ve çapraz bağlayıcı kullanılarak üretilen grafen aerojellerin Swagelock® tipi süperkapasitör hücresinde (a) 3.0 M H ₂ SO ₄ (b) 6.0 M KOH elektrolit ortamında 200 mV.s ⁻¹ potansiyel tarama hızında döngüsel voltametri tekniği ile 10 000 döngü için elde edilen döngü ömrü test sonuçları (c) LAA-(x-GA) _{G.Ald} aerojelinin CV voltamogramları.....	176
Şekil 4.77 Farklı indirgeyici ajan ve çapraz bağlayıcı kullanılarak üretilen grafen aerojellerin elektrot malzemesi olarak kullanıldığı Swagelock® tipi süperkapasitör hücresinde (a) 3.0 M H ₂ SO ₄ (b) 6.0 M KOH elektrolit ortamı için elde edilen Ragone diagramları	177
Şekil 4.78 Farklı indirgeyici ajan ve çapraz bağlayıcı kullanılarak üretilen grafen aerojellerin elektrot malzemesi olarak kullanıldığı Swagelock® tipi süperkapasitör hücresinde (a) 3.0 M H ₂ SO ₄ (b) 6.0 M KOH elektrolit ortamında 0.01 Hz işe 100 Hz frekans aralığında elde edilen Nyquist grafikleri	178
Şekil 4.79 Hidrotermal indirgeme kaynaklı kendiliğinden birleşme yöntemiyle elde edilen (a) (GH) _{hidrotermal} (b) (N-GH) _{hidrotermal} (c) (Co/N-GH) _{hidrotermal} hidrojellerine ait dijital görüntüler	179
Şekil 4.80 Hidrotermal indirgeme kaynaklı kendiliğinden birleşme yöntemi ile üretilen (a) (GA) _{hidrotermal} (b) (N-GA) _{hidrotermal} (c, d) (Co/N-GA) _{hidrotermal} aerojellerine ait SEM görüntüleri.....	180
Şekil 4.81 Hidrotermal indirgeme kaynaklı kendiliğinden birleşme yöntemi ile üretilen GA'ların N ₂ adsorpsiyon-desorpsiyon izotermeleri ve BJH gözenek boyut dağılımları	181
Şekil 4.82 Hidrotermal indirgeme kaynaklı kendiliğinden birleşme yöntemi ile üretilen GA yapılarına ait XRD spektrumları	182
Şekil 4.83 Hidrotermal indirgeme kaynaklı kendiliğinden birleşme yöntemi ile üretilen GA yapılarına ait Raman spektrumları	183
Şekil 4.84 Hidrotermal indirgeme kaynaklı kendiliğinden birleşme yöntemi ile üretilen GA'lere ait XPS spektrumları	184
Şekil 4.85 (N-GA) _{hidrotermal} ve (Co/N-GA) _{hidrotermal} aerojellerine ait yüksek çözünürlüklü C1s, N1s ve Co2p _{3/2} XPS spektrumları.....	186
Şekil 4.86 Hidrotermal indirgeme kaynaklı kendiliğinden birleşme yöntemi ile üretilen grafen aerojellerin mekanik dayanım özellikleri.....	188
Şekil 4.87 Hidrotermal indirgeme kaynaklı birleşme yöntemi ile üretilen grafen aerojellerin üç elektrotlu elektrokimyasal hücrede farklı tarama hızlarında elde edilmiş CV voltamogramları.....	189
Şekil 4.88 Hidrotermal indirgeme kaynaklı birleşme yöntemi ile üretilen grafen aerojellerin üç elektrotlu elektrokimyasal hücrede, farklı elektrolit ortamlarında, 5 mV. s ⁻¹ tarama hızında elde edilmiş CV voltamogramları	191

Şekil 4.89 Hidrotermal indirgeme kaynaklı birleşme yöntemi ile üretilen grafen aerojellerin üç elektrotlu elektrokimyasal hücrede asidik ve bazik elektrolit ortamlarında farklı akım yoğunluklarındaki GCD eğrileri.....	192
Şekil 4.90 Hidrotermal indirgeme kaynaklı birleşme yöntemi ile üretilen grafen aerojellerin üç elektrotlu elektrokimyasal hücrede (a) 3.0 M H ₂ SO ₄ , (b) 6.0 M KOH elektrolit ortamında 0.2 A g ⁻¹ akım yoğunluğundaki GCD eğrileri.....	194
Şekil 4.91 Hidrotermal indirgeme kaynaklı birleşme yöntemi ile üretilen grafen aerojellerin iki elektrotlu elektrokimyasal hücrede asidik ve bazik elektrolit ortamlarında farklı akım yoğunluklarındaki GCD eğrileri.....	195
Şekil 4.92 Hidrotermal indirgeme kaynaklı birleşme yöntemi ile üretilen grafen aerojellerin iki elektrotlu elektrokimyasal hücrede asidik ve bazik elektrolit ortamlarında 0.1 A.g ⁻¹ akım yoğunluğunda elde edilen GCD eğrileri.....	196
Şekil 4.93 Hidrotermal indirgeme kaynaklı birleşme yöntemi ile üretilen grafen aerojellerin Swagelock® tipi süperkapasitör hücresinde (a) 3.0 M H ₂ SO ₄ (b) 6.0 M KOH elektrolit ortamında akım yoğunluğu ile spesifik kapasitansın değişim grafiği	199
Şekil 4.94 Hidrotermal indirgeme kaynaklı birleşme yöntemi ile üretilen grafen aerojellerin Swagelock® tipi süperkapasitör hücresinde (a) 3.0 M H ₂ SO ₄ (b) 6.0 M KOH elektrolit ortamında 200 mV.s ⁻¹ potansiyel tarama hızında döngüsel voltametri tekniği ile 10 000 döngü için elde edilen döngü ömrü test sonuçları (c) (Co/N-GA) _{hidrotermal} aerojelinin CV voltamogramları	200
Şekil 4.95 Hidrotermal indirgeme kaynaklı birleşme yöntemi ile üretilen grafen aerojellerin elektrot malzemesi olarak kullanıldığı Swagelock® tipi süperkapasitör hücresinde (a) 3.0 M H ₂ SO ₄ (b) 6.0 M KOH elektrolit ortamı için elde edilen Ragone diagramları	201
Şekil 4.96 Hidrotermal indirgeme kaynaklı birleşme yöntemi ile üretilen grafen aerojellerin elektrot malzemesi olarak kullanıldığı Swagelock® tipi süperkapasitör hücresinde (a) 3.0 M H ₂ SO ₄ (b) 6.0 M KOH elektrolit ortamında 0.01 Hz işe 100 Hz frekans aralığında elde edilen Nyquist grafikleri	202
Şekil 4.97 (N-GA) _{hidrotermal} ve (Co/N-GA) _{hidrotermal} aerojellerinin, Ar ve O ₂ gazı ile doyurulmuş asidik ve bazik elektrolit ortamlarında, 15 mV.s ⁻¹ potansiyel tarama hızında elde edilen CV voltamogramları	203
Şekil 4.98 Aerojellerin, O ₂ doymuş asidik ve bazik elektrolit ortamlarında, 15 mV.s ⁻¹ potansiyel tarama hızında elde edilen CV voltamogramları	204
Şekil 4.99 Aerojellerin, (a) 0.1 M HClO ₄ (b) 0.1 M KOH elektrolit ortamlarında, farklı dönme hızlarında elde edilen RDE voltamogramları.....	205
Şekil 4.100 Aerojellerin O ₂ ile doyurulmuş, (a) 0.1 M HClO ₄ (b) 0.1 M KOH elektrolitlerindeki RDE verileri ile elde edilen Koutecky-Levich (K-L) grafikleri.....	207

Şekil 5.1 Grafen arojellerin spesifik yüzey alanı ve gözenek boyut dağılımına indirgeyici ajan etkisinin incelenmesi	212
Şekil 5.2 Grafen arojellerin spesifik yüzey alanı ve gözenek boyut dağılımına çapraz bağlayıcı ajan etkisinin incelenmesi.....	213
Şekil 5.3 Çapraz bağlayıcı kullanımının üretilen grafen arojellerin yoğunluk ve mekanik dayanım özelliklerine etkisi	213
Şekil 5.4 Hidrotermal reaksiyon koşullarının grafen arojellerin spesifik yüzey alanı ve gözenek boyut dağılımına etkisinin incelenmesi	215
Şekil 5.5 Üretilen arojellerin elektriksel iletkenlik ve görünür yoğunluk değerlerinin karşılaştırılması	216
Şekil 5.6 Hidrotermal üretim koşullarının üretilen grafen arojellerin yoğunluk ve mekanik dayanım özelliklerine etkisi.....	216
Şekil 5.7 Kendiliğinden birleşme yöntemi ile üretilen grafe arojellerin (a) 3.0 M H ₂ SO ₄ (b) 6.0 M KOH elektrolit ortamı için elde edilen Rahone diagramları.....	217

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1 Grafen ve karbon nanotüplerin bazı fiziksel ve kimyasal özellikleri	6
Çizelge 2.2 Grafen üretim yöntemlerinin karşılaştırılması	8
Çizelge 2.3 Grafitten GO üretiminde kullanılan farklı oksidasyon yöntemlerinin özeti..	13
Çizelge 2.4 Bazı batarya sistemlerinin karşılaştırılması	33
Çizelge 2.5 Farklı yakıt hücre türlerinin karşılaştırılması.....	46
Çizelge 4.1 Elektrokimyasal yöntemle üretilen E-GO'nun S_{BET} yüzey alanı ve gözenek hacim özellikleri.....	83
Çizelge 4.2 Mekanokimyasal yöntemle üretilen M-GO'nun S_{BET} yüzey alanı ve gözenek hacim özellikleri.....	87
Çizelge 4.3 Mekanokimyasal yöntemle üretilen M-GO'nun 50 mV.s^{-1} potansiyel tarama hızında elde edilen CV voltamogramı kullanılarak hesaplanan spesifik kapasitans (F.g^{-1}) değerleri.....	91
Çizelge 4.4 Modifiye Hummers yöntemi ile üretilen GO'nun BET yüzey alanı ve gözenek hacim özellikleri.....	97
Çizelge 4.5 Üretilen tüm GO yapıların 50 mV.s^{-1} potansiyel tarama hızında elde edilen CV voltamogramları kullanılarak hesaplanan spesifik kapasitans (F.g^{-1}) değerlerinin karşılaştırılması	100
Çizelge 4.6 Kalıp temelli sentez ile üretilen grafen yapıların N_2 adsorpsiyon/ desorpsiyon izotermi, Raman ve XRD verilerinden hesaplanan fizikokimyasal parametreleri ...	103
Çizelge 4.7 GO, rGO ve N-GN numunelerinin yüzey atomik N içeriği ve kısmi yüzey N fonksiyonel gruplarının %'leri	107
Çizelge 4.8 GO, rGO ve kalıp temelli sentez ile üretilen N-GN örnekleri için üç elektrotlu elektrokimyasal hücrede farklı elektrolit ortamlarında CV ve GCD analizlerinden elde edilen spesifik kapasitans (C_s) değerlerinin karşılaştırılması.....	114
Çizelge 4.9 GO, rGO ve kalıp temelli sentez yöntemi ile üretilen N-GN örneklerinin iki elektrotlu elektrokimyasal hücrede $3.0 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ elektrolit ortamındaki performans parametreleri	121
Çizelge 4.10 GO, rGO ve kalıp temelli sentez yöntemi ile üretilen N-GN örneklerinin iki elektrotlu elektrokimyasal hücrede 6.0 M KOH elektrolit ortamındaki performans parametreleri	122
Çizelge 4.11 Kullanılan indirgeyici ajanların moleküler yapıları	128

Çizelge 4.12 Kimyasal indirgeme kaynaklı birleşmede indirgeyici ajan etkisinin incelenmesi ($C_{0,GO} = 2 \text{ mg.mL}^{-1}$; $T = 95 \text{ }^\circ\text{C}$)	129
Çizelge 4.13 GO ve farklı indirgeyici ajan kullanılarak kimyasal indirgeme kaynaklı kendiliğinden birleşme yöntemi ile üretilen grafen aerojellerin S_{BET} yüzey alanı ve gözenek özellikleri ($C_{0,GO} = 2.0 \text{ mg.mL}^{-1}$; $T = 95 \text{ }^\circ\text{C}$)	133
Çizelge 4.14 Farklı indirgeyici ajanlar kullanılarak kimyasal indirgeme kaynaklı kendiliğinden birleşme yöntemi ile üretilen GA'ların görünür yoğunluk ve elektriksel iletkenlik değerleri ($C_{0,GO} = 2.0 \text{ mg.mL}^{-1}$; $T = 95 \text{ }^\circ\text{C}$)	137
Çizelge 4.15 Kimyasal indirgeme kaynaklı kendiliğinden birleşme yöntemi ile üretilen GA yapıları için üç elektrotlu elektrokimyasal hücrede farklı elektrolit ortamlarında CV ve GCD analizlerinden elde edilen spesifik kapasitans (C_s) değerlerinin karşılaştırılması	142
Çizelge 4.16 Kimyasal indirgeme kaynaklı kendiliğinden birleşme yöntemi ile üretilen grafen aerojellerin Swagelock® tipi süperkapasitör hücresinde 3.0 M H_2SO_4 elektrolit ortamındaki performans parametreleri	147
Çizelge 4.17 Kimyasal indirgeme kaynaklı kendiliğinden birleşme yöntemi ile üretilen grafen aerojellerin Swagelock® tipi süperkapasitör hücresinde 6.0 M KOH elektrolit ortamındaki performans parametreleri	148
Çizelge 4.18 Kullanılan çapraz bağlayıcı ajanlar ve moleküler yapıları	154
Çizelge 4.19 Çapraz bağlayıcı ajan kullanılarak kovalent bağlar yolu ile farklı indirgeyici ajanların kullanıldığı sistemlerde GH oluşumuna çapraz bağlayıcı ajan etkisinin incelenmesi ($C_{0,GO} = 2.0 \text{ mg.mL}^{-1}$; $T = 95 \text{ }^\circ\text{C}$)	155
Çizelge 4.20 Farklı indirgeyici ajan ve çapraz bağlayıcı kullanılarak üretilen grafen aerojellerin S_{BET} yüzey alanı ve gözenek özellikleri ($C_{0,GO} = 2.0 \text{ mg.mL}^{-1}$; $T = 95 \text{ }^\circ\text{C}$)	158
Çizelge 4.21 Farklı indirgeyici ajan ve çapraz bağlayıcı kullanılarak üretilen grafen aerojellerin görünür yoğunluğu ve elektriksel iletkenlik değerleri ($C_{0,GO} = 2.0 \text{ mg.mL}^{-1}$; $T = 95 \text{ }^\circ\text{C}$)	163
Çizelge 4.22 Farklı indirgeyici ajan ve çapraz bağlayıcı kullanılarak üretilen grafen aerojeller için üç elektrotlu elektrokimyasal hücrede farklı elektrolit ortamlarında CV ve GCD analizlerinden elde edilen spesifik kapasitans (C_s) değerlerinin karşılaştırılması	168
Çizelge 4.23 Farklı indirgeyici ajan ve çapraz bağlayıcı kullanılarak üretilen grafen aerojellerin Swagelock® tipi süperkapasitör hücresinde 3.0 M H_2SO_4 elektrolit ortamındaki performans parametreleri	173
Çizelge 4.24 Farklı indirgeyici ajan ve çapraz bağlayıcı kullanılarak üretilen grafen aerojellerin Swagelock® tipi süperkapasitör hücresinde 6.0 M KOH elektrolit ortamındaki performans parametreleri	174

Çizelge 4.25 Hidrotermal indirgeme kaynaklı kendiliğinden birleşme yöntemi ile üretilen grafen aerojellerin S_{BET} yüzey alanı ve gözenek özellikleri ($C_{0,GO}= 2.0 \text{ mg.mL}^{-1}$; $T= 150 \text{ }^{\circ}\text{C}$)	181
Çizelge 4.26 Hidrotermal indirgeme kaynaklı kendiliğinden birleşme yöntemi ile üretilen GA'ların yüzey element bileşimi	184
Çizelge 4.27 Hidrotermal indirgeme kaynaklı kendiliğinden birleşme yöntemi ile üretilen grafen aerojellerin görünür yoğunluğu ve elektriksel iletkenlik değerleri ($C_{0,GO}= 2.0 \text{ mg.mL}^{-1}$; $T= 150 \text{ }^{\circ}\text{C}$).....	187
Çizelge 4.28 Hidrotermal indirgeme kaynaklı birleşme yöntemi ile üretilen grafen aerojellerin üç elektrotlu elektrokimyasal hücrede farklı elektrolit ortamlarında CV ve GCD analizlerinden elde edilen spesifik kapasitans (C_s) değerlerinin karşılaştırılması	192
Çizelge 4. 29 Hidrotermal indirgeme kaynaklı birleşme yöntemi ile üretilen grafen aerojellerin Swagelock® tipi süperkapasitör hücresinde $3.0 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ elektrolit ortamındaki performans parametreleri	197
Çizelge 4. 30 Hidrotermal indirgeme kaynaklı birleşme yöntemi ile üretilen grafen aerojellerin Swagelock® tipi süperkapasitör hücresinde 6.0 M KOH elektrolit ortamındaki performans parametreleri	198
Çizelge 4.31 (N-GA) _{hidrotermal} ve (Co/N-GA) _{hidrotermal} aerojellerine ait V_{onset} ve $E_{1/2}$ parametreleri	203
Çizelge 4.32 Aerojellerin, Koutecky-Levich (K-L) eşitliğinden elde edilen asidik ve bazik elektrolit ortamlarındaki elektron transfer katsayıları (n) ve R^2 değerleri	206
Çizelge 5. 1 Farklı üretim yöntemleri ile sentezlenen 3D grafen yapıların özellikleri ve enerji depolama sistemi uygulamalarındaki performansları	219

1. GİRİŞ

Günlük yaşantımızda kullandığımız taşınabilir elektronik cihazların (cep telefonu, bilgisayar vb.) hayatımızda kapladığı yer ve ulaşım sektöründe hızla önemini artıran elektrikli ve hibrit-elektrikli otomobiller dikkate alındığında enerji üretimi ve depolanması, verimliliği ve çevre dostu olması daha da önem kazanmıştır (Pandolfo ve Hollenkamp, 2006). Bataryanın birim ağırlığında veya hacminde depolayabileceği elektrik enerjisi miktarı olarak tanımlanan 'Enerji Yoğunluğu', Li-iyon bataryalarda kullanılan elektrot malzemesinin en yüksek teorik kapasite ile çalıştığı varsayılmış olsa bile, elektrikli otomobiller için yetersiz kalmaktadır. Bu nedenle, yapılacak olan çalışmalar, Li-iyon bataryaların ötesine geçebilecek enerji depolama sistemlerine yönelik olmalıdır.

Son yıllarda araştırmacılar, göreceli yüksek çalışma potansiyeli ve enerji yoğunluğuna sahip süperkapasitörler, Li-iyon bataryalardan yaklaşık 2-3 kat daha yüksek enerji ve güç yoğunluğuna sahip Li-sülfür bataryalar ve yakıt hücreleri üzerine çalışmalar yapmaktadırlar. Tüm bu alternatif enerji depolama sistemlerine ek olarak, sahip oldukları enerji ($11,140 \text{ W.h.kg}^{-1}$) ve güç yoğunlukları ile içten yanmalı motorlara en yakın sistem olan Li-hava hücreleri de büyük önem taşımaktadır.

Süperkapasitörler; uzun döngü ömrü, düşük bakım masrafı, yüksek spesifik güç ve düşük spesifik enerjiye sahip olan ve spesifik enerji bakımından klasik dielektrik kapasitörler ile bataryalar arasında yer alan sistemlerdir. Enerjiyi, statik olarak depolarlar. Bataryaların depoladıkları enerjiyi aktarmaları sırasında, kimyasal faz değişimleri ve heterojen yük transferi gibi bazı tersinmez reaksiyonları söz konusudur. Bu nedenle, daha fazla enerji depolayabilseler de bu enerjiyi, süperkapasitörler kadar hızlı aktaramazlar. Bu yüzden elektrikli araç, hibrit elektrikli araç ve güç santralleri gibi yüksek spesifik enerji ve güç yoğunluğu gerektiren uygulamalarda süperkapasitörler, yüksek spesifik enerjiye sahip bataryalarla birlikte kullanılmaktadır.

Enerji depolama sistemlerinin performansı, kullanılan elektrot aktif malzemesinin özellikleri ile doğrudan ilişkilidir. Bu nedenle, yüksek spesifik kapasitans ve döngü ömrü sergileyen, düşük maliyetli, kolay ve çevre dostu yöntemlerle üretilen elektrot aktif

malzemelerin geliştirilmesi büyük önem taşımaktadır. Li-hava hücreleri sahip oldukları yüksek enerji yoğunluğu değeri (5200 W.h.kg^{-1}) ile birçok alanda (elektrikle çalışan araçlar vb.) kullanılmakta olan Li-iyon bataryalara (200 W.h.kg^{-1}) göre üstünlük sağlamaktadır (Li vd. 2016b). Yakıt hücreleri ise, kimyasal bağ enerjisini doğrudan elektrik enerjisine dönüştüren sistemler olarak tanımlanırlar. İçten yanmalı motorlarla karşılaştırıldığında, kullanılan yakıtla bağlı olarak çok daha düşük gaz emisyonuna ve yüksek güç verimine sahiptirler (Zheng vd. 2012). Mevcut yakıt hücresi teknolojilerinde, Pt'nin yüksek elektrokatalitik aktivitesinden dolayı, iletken karbon destek üzerine sabitlenmiş Pt (Pt/C) kompozit katalizörler, etkili $4e^-$ oksijen indirgeme reaksiyonu (ORR) katalizörü olarak kullanılmaktadır (Nørskov vd. 2004). Toplam yakıt hücresi maliyetinin % 50'sini Pt katalizör oluşturmaktadır (Debe vd. 2012). Bu nedenle, yakıt hücreleri ile ilgili son yıllardaki çalışmalar, ticari Pt/C'ye alternatif olabilecek yüksek performanslı ve kararlı, düşük maliyetli, metal içermeyen ve/veya karbon destekli ORR katalizörleri üzerine yoğunlaşmıştır (Dai vd. 2015).

Yukarıda belirtilen bilgiler doğrultusunda, son yıllarda elektrot malzemesi ve elektrokatalizör olarak kullanılabilirliği en çok araştırılan karbon malzemelerden biri de grafen yapılarıdır. Grafen, 1 atom kalınlığında, sp^2 hibrit karbon atomlarının bağlanmasıyla oluşmuş düzlemsel karbon malzeme olarak tanımlanmaktadır (Shao vd. 2010). Grafenin düzlemsel delokalize elektron ağı, elektronların yapı içerisinde relativistik hızlarda hareketine izin verir. Grafen, bu yapısı nedeniyle çok yüksek elektriksel ve ısı iletkenliğe, yüksek optik geçirgenliğe, yüksek mekaniksel dayanım ve esnekliğe ve çok geniş teorik spesifik yüzey alana ($2630 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$) sahiptir (Low vd. 2013; Novoselov vd. 2007; Novoselov vd. 2005; Bolotin vd. 2008). Grafen, sahip olduğu bu üstün özellikler sayesinde saydam iletken elektrotlar, biyosensörler ve elektrokimyasal sensörler, enerji depolama sistemleri olan süperkapasitörler, Li-iyon bataryalar ve yakıt hücreleri gibi pek çok potansiyel uygulama alanına sahiptir. İzole edilmiş tek bir grafen plakasının sıra dışı özellikleri nedeniyle özellikle elektronik alanında mucizevi materyal olarak tanımlandığı halde, pratikte grafen plakalarının $\pi-\pi$ etkileşimleri ve Van der Waals kuvvetleri sonucu aglomere olması ve üretimi sırasında yüzeyinde çok miktarda oksijen fonksiyonel gruplarının oluşması bu özelliklerinin pratiğe dönüştürülmesini kısıtladığı görülmüştür. Bu problemin önüne geçebilmek için, temelde iki farklı yöntem denenmiştir. Bunlardan ilki, grafen tabakalarının arasına metal/metaloksit

nanoparçacıklar, iletken polimerler gibi malzemeler yerleştirmek, diğeri ise 3 boyutlu (3D) grafen üretimidir. 3D grafen yapıların morfolojileri, 2D grafenin aksine mikro, mezo ve makro gözenek boyut dağılımında hiyerarşik gözeneklere sahip olup, birbirine bağlı mikro-/nano tabakalar içeren bir iskelet yapıdan oluşmaktadır. Mikro ve mezo-gözenek yapıları yüksek spesifik yüzey alanına katkıda bulunurken, makro gözenekler elektroaktif yüzeye erişilebilirlik sağlamaktadır. Aynı zamanda, esneklik, hafiflik ve yüksek mekanik dayanım gerektiren taşınabilir elektronikler için avantaj sağlamaktadır. Yapı ve morfolojiye ek olarak, tüm uygulamalarda elektronik ve kimyasal özellikler önem taşımaktadır.

Tez çalışmasında, yüksek enerji yoğunluğu gerektiren uygulamalarda kullanılmak üzere, farklı üretim yöntemleriyle, ucuz ve yüksek kaliteli grafen/ katkılanmış grafen ve 3-boyutlu (3D) grafen üretimi ve karakterizasyonunun gerçekleştirilmesi amaçlanmıştır. Üretilen yapıların oksijen indirgeme reaksiyonlarında (ORR) katalizör olarak, süperkapasitörlerde ve Li-iyon bataryalarda elektrot malzemesi olarak kullanılabilirliğinin araştırılması hedeflenmiştir.

Bu amaç ve hedefler doğrultusunda oluşturulan iş planı beş ana başlıktan oluşmaktadır;

- i. Grafen oksit, grafen, heteroatom katkılanmış grafen yapıların üretimi,
- ii. Monolit 3D grafen yapıların üretilmesi,
- iii. Yapısal karakterizasyon,
- iv. Üç elektrotlu elektrokimyasal hücrede elektrokimyasal karakterizasyon,
- v. İki elektrotlu elektrokimyasal hücrede elektrokimyasal karakterizasyon ve performans değerlendirmeleri.

Çalışmalar kapsamında, 3D grafen üretim yöntemlerinden başlıca kalıp temelli üretim ve kendiliğinden birleşme ile üretim yöntemleri ayrı ayrı denenmiştir. Kalıp temelli üretim yönteminde, kalıp olarak melamin kullanılarak N-katkılı grafen yapılar üretilmiştir. Kendiliğinden birleşme ile 3D grafen üretiminde, başlangıç maddesi olarak kullanılmak üzere, farklı üretim yöntemleri ile grafen oksit (GO) üretimi gerçekleştirilmiştir. GO üretiminde, literatürde en sık kullanılan yöntemlerden biri olan modifiye Hummers yöntemine ek olarak, ucuz, kolay uygulanabilir, ölçeklendirilebilir ve çevre dostu alternatif üretim yöntemleri tercih edilmiştir. Bu amaçla, elektrokimyasal ve mekanokimyasal üretim yöntemleri ile GO üretilmiştir. Ardından, üretilen GO

yapılardan yapısal ve elektrokimyasal karakterizasyonlar sonucu en iyi özellik grafen oksit (GO) seçilerek, farklı üretim yöntemleri ile monolit 3D mimariye dönüştürülmüştür. Böylece, elde edilen 3D yapı sayesinde grafenin elektrokimyasal yüzey alanı artırılmış, bağlayıcı kullanılmaksızın monolit elektrotlar elde edilebilmiştir. Elde edilen 3D grafen elektrotların, süperkapasitörlerde ve Li-iyon bataryalarda elektrot malzemesi olarak, Li-hava ve yakıt hücresi gibi uygulamalarda ise Pt/C katalizöre alternatif olabilecek ORR elektrokatalizörü olarak kullanılabilirliği araştırılmıştır.

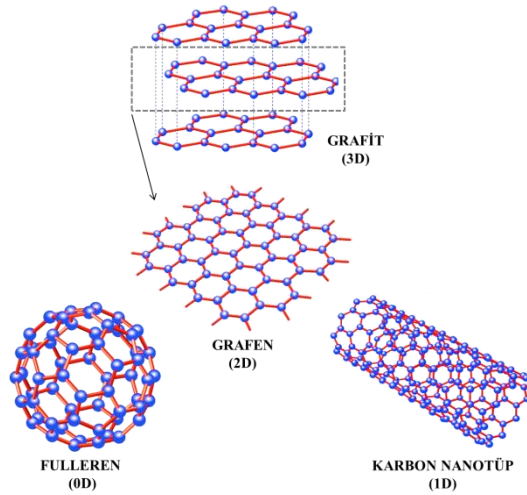
Çalışmanın Giriş bölümünde, tez kapsamında ele alınan problem, bu probleme getirilen çözüm önerisi ve tez kapsamına değinilmiştir; Kuramsal Temeller ve Kaynak Özetleri kısmında, önemli tanım ve temel kavramlara değinilmiş, literatürle olan ilişkisi ve literatüre katkısı özetlenmiştir; Materyal ve Yöntem bölümünde, gerçekleştirilen çalışmada kullanılan materyallerin detaylı bilgisi, deneysel yöntemlerin ayrıntılı açıklaması sunulmuştur; ardından Bulgular ve Tartışma bölümünde, elde edilen deneysel sonuçlar incelenerek değerlendirilmesi yapılmıştır; son olarak Tartışma ve Yorum bölümünde, elde edilen tüm sonuçların genel değerlendirilmesi ve karşılaştırılması yapılmış ve gerçekleştirilebilecek iyileştirmeler önerilmiştir.

2. KURAMSAL TEMELLER ve KAYNAK ÖZETLERİ

2.1 Grafen ve Özellikleri

Grafen, hibrit sp^2 bağlarına sahip karbon atomlarının bir araya gelerek oluşturduğu, tek atom kalınlığında, 2 boyutlu (2D) bir yapı olup, ilk olarak 2004 yılında Geim ve Novoselov tarafından grafitten izole edilerek üretilmiştir (Novoselov vd. 2004). Ardından, kısa bir süre içerisinde sahip olduğu üstün fiziksel ve kimyasal özellikler nedeni ile malzeme bilimi, fizik ve kimya alanlarında büyük ilgi görmeye başlamıştır (Fang vd. 2015). Bal peteği şeklinde, kristal kafes yapısına sahip olan grafen, sıfır boyutlu (0D) fullerenler, tek boyutlu (1D) karbon nanotüpler ya da üç boyutlu (3D) grafen allotropları formlarında da bulunabilmektedir (Dai vd. 2014). Bu nedenle, diğer grafit temelli karbon malzemelerin yapı taşı olarak düşünülebilir (Şekil 2.1).

Grafen tabakasındaki, karbon atomları hibrit sp^2 bağına sahip olup ve $1s^2sp^1sp^1sp^12p_z^1$ konfigürasyonunda düzenlenir. Her bir karbon, üç σ bağı oluşturur ve en yakın komşularıyla bir π bağı paylaşmaktadır. Paylaşılan bu π -orbitallerinin ve delokalize olmuş elektron ağının, grafenin mekanik dayanımı ve elektriksel özelliklerine önemli ölçüde etki ettiği öngörülmektedir.



Şekil 2.1 Grafenin yapı taşı olduğu diğer karbon malzemeler ve yapıları

Grafitin tek bir tabakası olarak adlandırılan grafen, yüksek teorik spesifik yüzey alan ve çok yüksek termal ve elektriksel iletkenliğine sahiptir. Tek bir grafen tabakası, görünür ışığın yalnızca %2.3'ünü absorblamaktadır. Bu nedenle, transparan özellikte olup birçok uygulama alanında büyük önem taşımaktadır. Tek atom kalınlığında olan grafen tabakası, evrendeki en ince ve en yüksek mekanik dayanıma sahip olan malzeme olarak bilinmektedir. Çizelge 2.1'de de görüldüğü gibi son yıllarda yapılan araştırmalarda sıkça rastlanan karbon nanotüplere (CNT) göre üstün fiziksel ve kimyasal özellikler taşıyan grafenin; yakıt hücreleri, güneş hücreleri, bataryalar (Li-iyon, metal-hava vb.), süperkapasitörler gibi enerji depolama sistemlerinin yanı sıra, biyosensör ve elektrokimyasal sensörler, transistörler, katalizör destek malzemeleri, saydam/esnek elektronik cihazlar gibi pek çok elektrokimyasal uygulama için potansiyel oluşturmaktadır (Fang ve Chen, 2014).

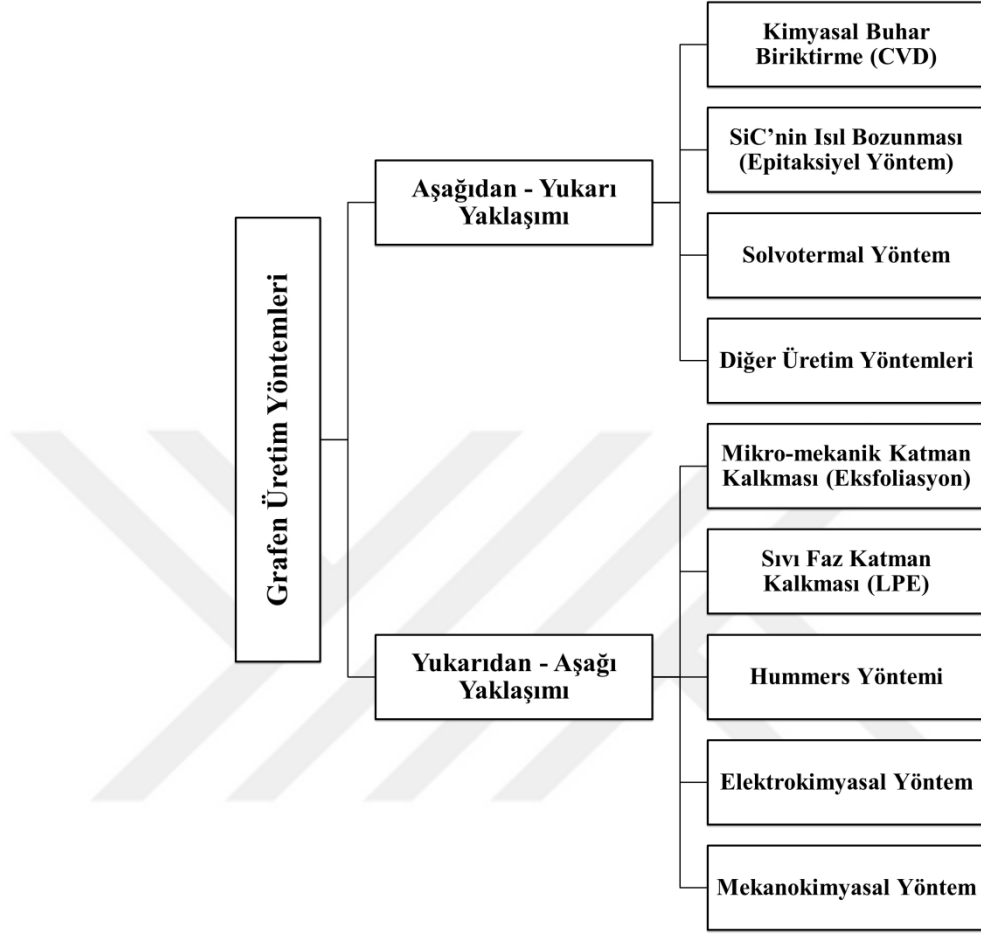
Çizelge 2.1 Grafen ve karbon nanotüplerin bazı fiziksel ve kimyasal özellikleri (Dai vd. 2012)

Özellik	Grafen	Karbon Nanotüp (CNT)
Kırılma dayanımı (GPa)	130	45
Spesifik yüzey alanı (m ² g ⁻¹)	2,630	400
Isıl iletkenlik (W m ⁻¹ K ⁻¹)	~5,000	3,000
Elektriksel İletkenlik (S cm ⁻¹)	10 ⁶	5,000
Yük mobilitesi (cm ² V ⁻¹ s ⁻¹)	200,000	100,000

2.2 Grafen Üretim Yöntemleri

Grafenin keşfedilmesinin ardından, yüksek kalitede grafen üretmenin yanı sıra, düşük maliyetli, çevre dostu ve ölçeklendirilebilen üretim yöntemlerinin geliştirilmesi, önem taşıyan araştırma konularının başında yer almıştır. Grafenin pek çok endüstri tarafından seri üretimde kullanılabilmesi, büyük ölçekli üretim yöntemlerinin geliştirilmesine bağlıdır. Genel olarak grafen üretiminde, yukarıdan-aşağı (top-down) ve aşağıdan-yukarı

(bottom-up) yaklaşımları uygulanmaktadır. Şekil 2.2’de bu yöntemler şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 2.2 Grafen üretim yöntemleri

Çizelge 2.2’de bazı grafen üretim yöntemlerine ait özellikler, avantaj ve dezavantajlar sunulmuştur. Her bir yöntem, sahip olduğu avantaj ve dezavantajlar göz önünde bulundurularak, uygulama alanına ve üretilmek istenen grafenin kalitesine bağlı olarak tercih edilebilir.

Çizelge 2.2 Grafen üretim yöntemlerinin karşılaştırılması (Bhuyan vd. 2016)

Üretim yöntemi	Boyutlar		Avantaj	Dezavantaj
	Tabaka sayısı	Kalınlık		
Kimyasal buhar biriktirme (CVD)	> 5	>cm	* Geniş yüzey alan * Yüksek saflık	* Küçük ölçekli üretim * Saflaştırması zor * Yüksek maliyet
Epitaksiyel büyüme	< 5	<cm	*Yüksek yüzey alan	* Küçük ölçekli üretim * Yüksek maliyet
Karbon nanotüplerin aksenal açılması	> 5	3-5 μm	* Kontrol edilebilir boyutlar	* Yüksek maliyet
Ark deşarj yöntemi	1 - 3 ve >5	(100 nm) - (3-5 μm)	* Yüksek üretim hızı	* Düşük verim * Yüksek maliyet * Yüksek safsızlık
Mikromekanik katman kalkması	< 5	μm - cm	* Düşük maliyet * Kolay uygulanabilir	* Düşük verim * Yüksek safsızlık *Küçük ölçekli üretim
Sıvı faz katman kalkması (LPE)	1-3 ve >5	$\leq \mu\text{m}$	* Düşük maliyet * Kolay uygulanabilir	*Düşük verim *Düşük kaliteli grafen üretimi
Hummers yöntemi	1- 2	300 -900 nm	* Ölçeklendirilebilir * Göreceli düşük maliyet	* Toksik * Fazla kimyasal kullanımı *Orta kaliteli grafen üretimi

2.2.1 Aşağıdan-yukarı yaklaşımı ile grafen üretimi

❖ Kimyasal buhar biriktirme yöntemi (CVD) ile grafen üretimi

Yüksek saflıkta ve geniş yüzey alanlı grafen üretimi için kullanılan önemli bir yöntemdir. Grafen tabakaları, CVD tekniği ile ilk olarak Nikel üzerine biriktirilmiştir (Mattevi vd. 2011). Günümüzde, bu yöntemde biriktirme işlemi paladyum, (Kwon vd. 2009) iridyum (Coraux vd. 2008) ve bakır gibi çeşitli geçiş metalleri üzerine de gerçekleştirilmektedir. Bu yöntemde, karbon kaynağı olarak CH_4 , C_2H_2 veya CH_3OH gibi düşük molekül ağırlığa sahip hidrokarbonlar kullanılır. Bu gazlar, yüksek sıcaklıkta Ni veya Cu plakalar üzerinde yine bu metallerin katalizörlüğünde grafen oluşumu gerçekleşmektedir. Diğer taraftan,

kullanılan organik moleküllerin yapısında yer alan karbonun, kullanılan Ni veya Cu gibi metal plakalardaki çözünürlüğünün yüksek olması sebebi ile grafenin bu substratlardan ayrılmasının zor oluşu, elde edilen grafenin çok tabakalı olması ve üretim yönteminin göreceli yüksek maliyeti bu metodun dezavantajlarındandır.

❖ *SiC'nin ısı bozunması ile grafen üretimi (Epitaksiyel Yöntem)*

Grafenin, Silisyum Karbür (SiC) üzerine büyütülmesi, epitaksiyel büyüme olarak adlandırılmaktadır. Bu yöntemde, üretim koşullarına bağlı olarak SiC tabakası 1150 °C ile 2000 °C arasında bir sıcaklığa ısıtılır. Isıtma sonucunda, silisyum desorpsiyonu olur ve SiC tabakasında kalan karbonlar epitaksiyel olarak bir araya gelerek grafen tabakalarını oluştururlar. Epitaksiyel grafen üretim yöntemi, yüksek sıcaklık (>1300 °C) ve yüksek vakumda silisyum atomlarının buharlaştırılması yoluyla geniş yüzey alanda, tek tabakalı grafen üretimini içerir (Berger vd. 2006). Üretilen grafenin katman sayısı, SiC tabakasının kalınlığına bağlıdır. Ancak, yöntemin yüksek maliyetli olması, yöntemi sadece özel elektronik uygulamalar için sınırlandırmaktadır (Zhu vd. 2010). Bunun yanı sıra, bu sistemde olası problem, sistemin kendinden sınırlı olmasıdır. İlk grafen katmanları oluştuğundan sonra, desorbe olan Si tabakadan uzaklaşamayabilir. Bu da büyümenin sonu anlamına gelmektedir.

❖ *Solvotermal yöntemle grafen üretimi*

Bu yöntemde, yüksek verimde, yüksek spesifik yüzey alana ve elektriksel iletkenliğe sahip grafen elde edilebilmektedir. Bu yöntemde, başlangıç maddesi olarak, diğer yöntemlerde grafen üretimi için sıklıkla kullanılan grafit yerine, ucuz, kolay ulaşılabilir ve çevre dostu hammaddeler kullanılmaktadır. Yüksek verimde, tek basamakta kaliteli grafen üretimi ve ölçeklendirilebilir olması gibi avantajlarıyla öne çıkmaktadır.

❖ *Diğer Grafen Üretim Yöntemleri*

Bu yöntemlerin yanı sıra ark –deşarj yöntemi, plazma tekniği, biyokütle temelli üretim yöntemleri, karbon nanotüplerin aksel açılması ve organik sentez gibi yollarla da grafen üretilmektedir. Ancak, bu üretim yöntemleri, henüz laboratuvar ölçeğinde geliştirilmekte olup, endüstriyel yöntemle grafen üretimine uygun değildir.

- *Ark-deşarj yöntemi ile grafen üretimi*

Çok katmanlı grafen üretmek için güncel yöntemlerden birisi olan ark-deşarj yönteminde yüksek saflıktaki grafit tabaka üzerinden doğru akım geçirilmektedir (Li vd. 2016a). Üretim sırasında kullanılan gazın, üretilen grafenin özelliklerine doğrudan etki ettiği gözlemlenmiştir. Değişik gaz akış hızları ve bileşimleri ile farklı üretimler gerçekleştirilmiştir.

Üretim veriminin düşük olması, yüksek maliyetli olması ve üretilen grafen kalitesinin diğer yöntemlerle üretilenlere göre daha düşük olması gibi nedenlerle tercih edilmemektedir.

- *Biyokütle temelli grafen üretimi*

Son yıllarda, önerilen diğer bir üretim yöntemi de biyokütlelerden grafen üretimidir. Bu yöntem düşük maliyetli, sürdürülebilir ve toksik olmaması gibi özellikleri dikkate alındığında ilgi çekici bir yöntemdir. Günümüzde, çevre bilincinin artmasıyla birlikte, biyokütle temelli pek çok endüstrinin faaliyette olduğu göz önüne alındığında, grafen üretiminin, uygulamada kolaylıkla biorafineri tesisine entegre edilebilir olduğu söylenebilir. Ancak, bu olasılıktan önce, biyokütleden yüksek kalitede ve verimde grafen üretimi için yöntem geliştirmek ve optimize etmek hala konsept bir araştırma konusu olarak yer almaktadır (Primo vd. 2012; Wang vd. 2016).

- *Karbon Nanotüplerin Eksenel (Unzipping) Açılması*

Tek duvarlı veya çok duvarlı karbon nanotüpler çeşitli metodlar ile eksenel açılarak nanoşeritlere dönüştürülebilmektedir (Li vd. 2016a). Bu yöntemde kullanılan karbon nanotüplerin duvar sayısı oluşturulan grafenin de tek katmanlı veya çok katmanlı oluşunun etkilemektedir. Elde edilen grafenin boyutları, karbon nanotüplerin çapı ve uzunluğu ile sınırlıdır. Karbon nanotüplerin eksenel olarak açılması için fiziksel-kimyasal yöntemlerle güçlü oksidasyon ajanları kullanılarak gerçekleştirilebildiği gibi, fiziksel yöntemlerle de gerçekleştirilebilmektedir.

2.2.2 Yukarıdan-aşağı yaklaşımı ile grafen üretimi

❖ *Mikromekanik katman kalkması ile grafen üretimi*

Grafit, yüzlerce yıldır bilinen, elektrotlarda ve kurşun kalemlerde kullanılan anizotropik bir doğal mineraldir. Tabakalar halindeki grafitin, ısı ve elektriksel iletkenlikleri, mekanik dayanımı yığın grafitte göre çok daha üstündür. Grafit, zayıf Van der Waals kuvvetleri tarafından bir arada tutulan yığın grafen tabakalarından oluşmaktadır. Grafit, düşük maliyetli ve kolaylıkla temin edilebilir olduğundan, grafitin pul pul dökülmesine dayanan (eksfoliasyon) mekanik katman kalkması ile grafen üretimi, büyük ölçekli uygulamalarda büyük potansiyele sahip olduğu düşünülmektedir. Ancak, verimin çok düşük olması nedeni ile elde edilen grafenin saf ve kusursuz olmasına rağmen, bu yöntemle sadece laboratuvar çalışmalarında kullanılacak miktarlarda grafen elde edilebilmektedir (Novoselov vd. 2004).

❖ *Sıvı Faz Katman Kalkması (LPE) ile Grafen Üretimi*

Düşük maliyetli grafen üretimi konusundaki çalışmalar, grafitteki grafen tabakalarının uygun bir çözücü içerisinde birbirinden ayrılması (eksfoliasyon) üzerinde yoğunlaşmıştır. Bunun için, çözücü içerisindeki grafit; ısı, mikrodalga veya yüksek frekanslı ses (ultrasonik) ile muamele edilmiş ve yaklaşık % 1 verimle grafen elde edilmiştir. Verimin düşük olması, grafit tabakaları arasındaki yüksek Van der Waals enerjisiyle (5.9 kJ.mol^{-1}) ilişkilendirilmiştir (Thrower, 1969). Grafiti, grafen tabakalarına eksfoliye ve stabilize etmek için N-metilpirolidon (NMP) ve N, N-dimetilformamit (DMF) başta olmak üzere birçok çözücü kullanılabilir. LPE, ölçeklenebilirlik açısından yüksek potansiyele sahip, basit bir yöntemdir. Bu işlem sırasında, basınç değişikliklerine bağlı olarak sıvıdaki mikrometre büyüklüğünde kabarcıkların veya boşlukların büyümesi ve çökmesi sonucu birkaç katmanlı grafen levhalar oluşur. Bu yöntemdeki başlıca sınırlayıcı etmenler; pahalı, yüksek kaynama noktasına sahip, aşındırıcı ve toksik özellikteki çözücülerin kullanılıyor olmasıdır (Zhu vd. 2013). Bu nedenle, aseton, etanol, metanol, asetonitril gibi düşük kaynama noktalı çözücüler kullanılarak, grafitin LPE yöntemi ile grafen tabakalarına ayrılması üzerine araştırmalar yapılmaktadır (Parvez vd. 2015). Grafen eksfoliasyonunda kullanılabilecek bir başka çözücü de su olmasına rağmen, yaklaşık 72

m.Nm⁻¹'lik yüksek yüzey gerilimi ve hidrofobik grafen/grafit yapısı nedeniyle kullanımını sınırlandırmaktadır (Stankovich vd. 2007). Bu nedenle, çeşitli yüzey aktif maddeler veya polimerler kullanarak modifiye edilebilir. Bu amaçla, 4-dodesilbenzensülfonik asit, sodyum deoksikolat, sodyum dodesilbenzensülfonat, poli(vinil pirrolidon) gibi çeşitli polimerler, noniyonik ve iyonik yüzey aktifler grafitten LPE yöntemi ile grafen üretiminde başarıyla kullanılmıştır. Yüzey aktif maddeler, polimerler, çözücüler ya da iyonik sıvı dengeli sistemler dahil olmak üzere tüm LPE sistemleri için temel sorun, üretilen grafen tabakalarının aglomerasyonunun engellenmesinin çok zor olmasıdır. Kontrol edilebilir parçacık boyutunun elde edilebilmesi için, uygun üretim yöntemleri geliştirmek önem taşımaktadır. LPE'nin sahip olduğu dezavantajlara rağmen, basitliği, ucuz oluşu ve ölçek büyütme potansiyeli, grafen üretim yöntemleri arasında öne çıkmaktadır (Phiri vd. 2017).

❖ *Hummers yöntemi ile grafen üretimi*

Günümüzde GO üretimi çok araştırılan bir konu olup, sentezi için önerilen birçok yöntem vardır. Tüm bu yöntemler arasında, Staudenmaier, Brodie, Hofmann ve Hummers yöntemleri, GO üretmek için en yaygın olarak kullanılan yöntemlerdir (Dreyer ve Todd, 2014; Eigler ve Hirsch, 2014). Bu yöntemlerin, oksidasyon kimyası ve üretilen GO'nun karbon/oksijen (C / O) oranı Çizelge 2.3'te özetlenmiştir. Çizelge 2.3'ten de görülebileceği gibi, üretilen GO'nun sahip olduğu C/O atomlarının oranı oksidasyon metoduna göre değişiklik göstermektedir.

Çizelge 2.3 Grafitten GO üretiminde kullanılan farklı oksidasyon yöntemlerinin özeti (Chua vd. 2012; Dreyer ve Todd, 2014)

Oksidasyon Yöntemi	Oksidasyon ajanı	Reaksiyon ortamı	C/O oranı	Notlar
Staundenmaier	KClO ₃	HNO ₃	1.17	-
Brodie	KClO ₃	HNO ₃ + H ₂ SO ₄	-	KClO ₃ damla damla eklenir.
Hoffman	KClO ₃	HNO ₃	1.15	-
Hummers	KMnO ₄ + NaNO ₃	H ₂ SO ₄ (derişik)	0.84	Modifikasyonlarla NaNO ₃ kullanımı elimine edilebilir.

Uygulanan oksidasyon yönteminin yanı sıra, başlangıç grafit malzemesinin kimyasal yapısı ve boyutları GO'nun oksidasyon derecesi üzerinde de etkili olabileceği bildirilmiştir. Grafitin sahip olduğu yanal (lateral) boyutlar, oksidasyon sonucunda oluşan GO'nun sahip olduğu C/O oranında büyük rol oynamaktadır. Daha küçük grafit tabakaları ile, yüksek oksidasyon derecesine sahip GO tabakaları üretilirken, kısmen daha büyük grafit tabakaları kullanılırsa, daha düşük oksidasyon derecesine sahip GO tabakaları üretilebilmektedir. Oksidasyon işleminden sonra, reaksiyon ortamında bulunan fazla kimyasalı uzaklaştırmak için yıkama işlemi gerçekleştirilir. GO'nun bu son saflaştırma adımında bile, kimyasal yapısında ihmal edilemez bir değişiklik oluşabileceği ortaya konmuştur (Dimiev ve Tour, 2014). Dimiev ve Tour, 2014 yılında yapmış oldukları çalışmada, GO'nun, yıkama çözücüsü ile reaksiyona girerek, kısmi bir indirgemeye uğrayabileceğini öne sürmüşlerdir. Bu aşamadaki indirgeme derecesi, çözücünün nükleofilikliğine bağlı olduğunu belirtmişlerdir.

Sıvı fazda katman kalkması yöntemlerinden biri olan Hummers/ Modifiye Hummers yönteminde, grafitik tabakalar kuvvetli asit ve/veya yükseltgenler kullanarak grafen tabakalarına ayrılır (Hummers vd.1958).

Bu yöntemle elde edilen ürün, kullanılan kuvvetli yükseltgenlerden dolayı bol miktarda karboksilik, fenolik, eterik, epoksit, laktonik grup içerir ve ürün grafen oksit (GO) olarak adlandırılır. Bu yöntemle, düşük maliyet ve yüksek verimde GO üretilmesine karşın, elde edilen GO'nun kalitesi düşüktür ve ürün, H₂ plazma, hidrazin hidrat, NH₃ plazma gibi çeşitli yöntemler ile indirgenmiş grafen oksite (rGO) dönüştürülerek kalitesi artırılır. GO'nun çözücülerde kolaylıkla dağıtılması, dielektrik özelliği, şeffaflığı, elektronik özelliklerinin ayarlanabilir olması ve üstün mekanik özellikleri sebebiyle kullanım alanları gün geçtikçe genişlemektedir. Diğer yandan, hidrofilik özellikli GO'da, sp² bağlarının bozulmasıyla, elektriksel iletkenlik açısından yalıtkan hale gelmektedir (Marcano vd. 2010). rGO'nun elektriksel iletkenlik, mekanik dayanım gibi özelliklerinin GO'dan daha iyi olmasına karşın, indirgeme işlemi maliyeti artırmakta ve ek işlemlerle zaman kaybına neden olmaktadır (Zhang vd. 2013). Bu yöntemde, yüksek miktarda kimyasal madde kullanılması ve verimin düşük olması nedeniyle endüstriyel ölçekte çok tercih edilmemektedir.

❖ *Elektrokimyasal yöntemle grafen üretimi*

Elektrokimyasal katman kalkması, uzun yıllardır başta metal endüstrisinde alüminyum üretiminde kullanılan, iyi bilinen bir tekniktir. Ayrıca, peroksoasitler, kloratlar gibi endüstriyel kimyasalların üretiminde de geniş uygulama alanına sahiptir (Wendt ve Kreysa, 1999). Elektrokimyasal yöntemle grafen üretimi, tek aşamalı, ucuz, çevre dostu ve oda koşullarında kolay uygulanabilir oluşu gibi avantajlara sahiptir. Herhangi bir indirgeyici madde veya çözücü kullanılmadan kontrol edilebilir tabakalar elde edilebilir (Hilder vd. 2011).

Elektrokimyasal grafen üretim yönteminde, grafit molekülünün uygun bir elektrolit çözeltisi içerisinde, bir güç kaynağı yardımıyla belirli bir potansiyel uygulanarak, grafiti oluşturan grafen tabakalarının ayrılması prensibine dayanmaktadır. Üretim, elektrokimyasal hücre tasarımı ve mühendislik temel prensipleri kullanılarak kolaylıkla büyük ölçeğe uygulanabilir. Birkaç dakika/saat gibi kısa sürede yüksek miktarda grafen tabakaları elde edilebilir (Wei vd. 2012). Yöntemin dezavantajları ise elektrolit çözeltisi içerisine geçen grafenin elektrolit çözeltisinden alınması sırasında uygulanan işlemler nedeniyle verimin düşmesidir. Üretim sırasında eksfoliasyon, yalnızca grafit elektrodun

yüzeyinde değil, aynı zamanda yığın grafit tabakasında da oluşabileceğinden, çok katmanlı grafen tabakalarının ayrılması da olası sonuçlardandır. Ancak, yöntemin verimliliği ve elde edilen ürünün kalitesi, elektroliz parametreleri ve elektrolit türü kontrol ederek artırılabilir (Alanyalıoğlu vd. 2012).

❖ *Mekanokimyasal yöntem ile grafen üretim yöntemi*

Grafen üretimi için kullanılan bir diğer yöntem ise, mekanokimyasal yöntemdir. Bu yöntemde, grafen üretimi için grafit tabakaları kullanılmaktadır. Grafit tabakalarından grafen elde edilmesi için, bilyeli değirmen gibi cihazlar kullanılmaktadır. Bu işlemin en büyük avantajı, düşük maliyetli oluşudur. Ancak, üretim sırasında grafit tabakalarının tam olarak ayrılabilmesi sebebiyle düşük yüzey alan ve elektriksel iletkenliğe sahip grafen üretilmektedir. Üretilen grafen tabakalarının miktarı ve kalitesi; kullanılan bilyelerin büyüklüğü ve türü, grafitin türü ve miktarı, değirmenin dönme hızı, işlem süresi gibi parametrelere bağlıdır. Yapılan çalışmalarda işlem sırasında N-metilpirolidon (NMP), etanol, tetrametilüren (TMU), aseton, formamid ve tetrahidrofuran (THF) gibi organik çözücülerin kullanımı ile kararlı yapıda grafen tabakalarının elde edilebileceği gösterilmiştir (Zhao vd. 2010).

İşlem sırasında çeşitli parametreler kontrol edilerek yüksek verim ve kalitede büyük ölçekli grafen üretimi yapılabileceği öngörülmektedir. Fakat göreceli uzun işlem süresi, yüksek enerji tüketimi, düşük verim ve elde edilen ürünlerdeki kusurlar hala bu yöntemi, geniş bir uygulama alanı için sınırlamaktadır.

2.3 Boyutlu (3D) Grafen ve Üretim Yöntemleri

Grafen plakaları arasındaki güçlü π - π etkileşimleri ve Van der-Waals kuvvetleri, bu plakaların geri dönüşümsüz olarak bir araya toplanmasına (aglomerasyon) neden olmaktadır. Böylece özellikle batarya ve sensör uygulamalarında elektrokimyasal olarak kullanılabilir yüzey alanının önemli ölçüde azaldığı için, kapasiteyi düşürmektedir (He vd. 2013). Bu durumu engellemek için grafen plakaları arasına karbonnanotüp (CNT), geçiş metaloksitler ve iletken polimer gibi yapılar yerleştirilmiş, fakat grafen plakalarının

düzlemsel (2D) yapısından dolayı plakaların bir araya toplanması engellenememiştir (Lu vd. 2011; Li vd. 2011; Wu vd. 2010).

Grafen plakalarının bir araya toplanmasının engellenmesi için bir diğer yaklaşım 3D grafen üretimidir. Bu yaklaşımın avantajı, spesifik yüzey alanının artırılmasının yanında, bağlayıcı kullanılmaksızın tek parçalı ve yüksek elektriksel iletkenliğe sahip elektrot üretimine olanak sağlamasıdır. Karbon nanotüp temelli 3D yapılarla karşılaştırıldığında, grafen temelli 3D yapıların üretimi daha ekonomik, kolay ve yüksek verimlidir.

Son yıllarda, monolit yapıya sahip, 3D grafen üretimi üzerine yapılan çalışmalar hız kazanmıştır. Üretilen 3D yapıların, onu oluşturan yapıtaşlarından farklı ve daha üstün fizikokimyasal özelliklere sahip olduğu görülmüştür. 3D yapı sayesinde nanoparçacık üretiminde bir sorun olarak ortaya çıkan aglomerasyonun önüne geçilmiş ve kütle transferinden kaynaklı sınırlamalara iyileştirici yönde etki yaratılmıştır (Min vd. 2013). 3D grafen yapılarından başlıcaları hidrojeller, organojeller ve arojeller olup; arojeller, hidrojeller ve organojellerin dondurarak (freze-drying) veya süperkritik CO₂ yöntemleri ile kurutulması sonucu elde edilmektedir. 3D grafen yapıları arasında, grafen köpük (foam) veya grafen sünger (sponge) yapıları da yer almaktadır (Fang vd. 2015). Elde edilen hidrojel veya organojellerden arojel elde etme aşamasında seçilen kurutma yöntemi elde edilen arojelin yapısında ve özelliklerinde önemli değişikliklere neden olmaktadır.

2D tabakalar arasındaki çok sayıda iletken bağ sayesinde, grafen arojeller ve bunların kompozitleri Li-iyon ve Li-hava bataryalar, yakıt hücreleri, süperkapasitörler gibi pek çok enerji depolama sistemleri için ümit vericidir. Yüksek güç yoğunluğu ve düşük enerji yoğunluğuna sahip olan süperkapasitörlerin aksine, bataryalar yüksek enerji, düşük güç yoğunluğuna sahiptir. İdeal enerji depolama sistemleri yüksek enerji ve güç yoğunluğuna sahip olmalarının yanı sıra hızlı şarj olma özelliği ve uzun çevrim ömrüne sahip olmalıdır. Grafen arojeller, yüksek elektriksel iletkenlik, kontrol edilebilir gözenek yapısı, hiyerarşik gözenek boyut dağılımı, yüksek spesifik yüzey alanı gibi özellikler sayesinde enerji depolama sistemlerinin performansını artırmaktadır (Maoa vd 2018). 3D grafen yapıların sentezinde, temelde kendiliğinden birleşme (self-assembly) veya kalıp-temelli sentez (template-directed) yöntemler gibi yöntemler geliştirilmiştir.

3D grafen yapıların sentezinde kullanılan yöntemler;

1. Kendiliğinden birleşme yöntemi
 - i.* Grafen oksitin doğrudan fiziksel etkileşimler ile birleştirilmesi
 - ii.* Hidrotermal indirgeme kaynaklı birleşme
 - iii.* Çapraz-bağlayıcı kullanılarak kovalent bağlar yolu ile birleşme
 - iv.* Kimyasal indirgeme kaynaklı birleşme
2. Kalıp-temelli sentez (Template-directed method)
 - i.* Kalıp-temelli kimyasal buhar biriktirme yöntemi
 - ii.* Kalıp-temelli birleşme yöntemi
3. Diğer üretim yöntemleri

2.3.1 Kendiliğinden birleşme yöntemi ile 3D grafen üretimi

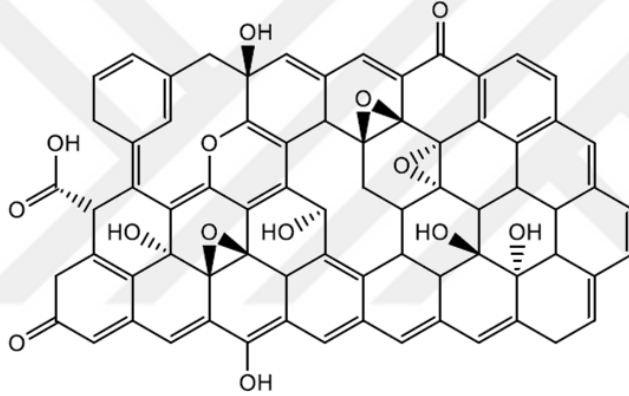
GO tabakalarının kendiliğinden birleşmesiyle 3D grafen yapıların üretimi, sık kullanılan yöntemlerden biridir. Neredeyse tüm 3D grafen üretim yöntemlerinde, başlangıç maddesi olarak GO kullanılmakta olup, 3D mimari oluşumu sırasında, GO'nun kimyasal yapısında değişiklikler meydana gelir. Bu nedenle, GO'nun kimyasal yapısını anlamak büyük önem taşımaktadır. Bu özellikler reaksiyon koşullarını ve grafen monolitinin kazanacağı son özellikleri önemli ölçüde etkileyebilmektedir.

GO'nun sentezi, temel olarak, yığın grafitin oksidasyonuna dayanmaktadır. Oksidasyon sonucu, grafen tabakaları üzerinde, oksijenli yüzey fonksiyonel gruplar oluşmaktadır. İlk GO sentezi 1893'te Brodie tarafından üretilmiştir (Nakajima ve Matuso, 1994). Fonksiyonel gruplar, grafen tabakaları arasındaki π - π istiflemenin büyük ölçüde azalmasına neden olmaktadır. Böylece, grafit oksit tabakaları, ultrasonik banyoda yüksek frekans yardımı ile GO tabakalarına kolayca ekfoliye olabilir. Sonuçta elde edilen GO, farklı çözücülerde kolayca dispersiyeye edilebilir. Üretilen GO'nun kimyasal yapısı, oksidasyon yöntemine, başlangıç grafit malzemesine ve saflaştırma işlemine bağlı olarak

değişmektedir. Buna bağlı olarak da üretilmek istenen 3D grafen yapıların özelliklerini etkilemektedir.

2.3.1.1 Grafen oksitin doğrudan fiziksel etkileşimler ile birleştirilmesi

GO'nun yapısını anlamak için pek çok araştırma yapılmış ve farklı modeller önerilmiştir. Tüm modeller arasında en yaygın kabul görmüş olan Lerf-Klinowski (LK) modelidir (Şekil 2.3). Bu modele göre, GO tabakası üzerinde iki ayrı bölge tanımlanabilir: i) sp^2 hibritleşmesi ile bağlı karbon ağının neredeyse bozulmadan kaldığı, bozulmamış bölgeler; ii) büyük ölçüde sp^3 hibritleşmesi ile bağlı karbon atomlarının yer aldığı fonksiyonel grupların bulunduğu bölgeler.



Şekil 2.3 Grafen oksit tabakasının moleküler yapısının LK modeline göre şematik gösterimi

LK modeline göre, GO'nun bazal düzleminde çoğunlukla epoksi ve hidroksil fonksiyonel gruplar yer almaktadır. GO'nun kenarlarında ise karboksilik asitler ve karbonil fonksiyonel gruplar bulunmaktadır. Bu fonksiyonel gruplar, kovalent veya iyonik olarak etkili çapraz bağlama bölgeleri olarak işlev görebilir. Örneğin, çok sayıda hidroksil ve karboksilik gruplar, elektrostatik etkileşimler aracılığı ile çok değerlikli metal iyonlarına bağlanabilir. LK modelinde önerilen fonksiyonel grupların yanı sıra, GO tabakasında boşluklar (holes) da bulunmaktadır (Bai vd. 2011; Park vd. 2008). Bu boşluklar, grafitten GO üretimi sırasında, açığa çıkan CO_2 gazı ve yüksek oksidasyon sonucu karbon kaybına neden olmaktadır (Dimiev ve Tour, 2014).

LK modeli genel olarak kabul görmesine rağmen, GO üretimindeki reaksiyon koşullarına bağlı olarak üretilen malzemenin asitliği gibi bazı durumları açıklamada eksiklikler mevcuttur. Bu eksiklikleri açıklamak için yapılan farklı çalışmalarda, GO'nun 3-4 arasında olan pK_a değerinin, karboksilik asitlerinkinden belirgin şekilde düşük olduğu belirtilmiştir (Hoffman ve Holst; 1939; Clause vd. 1957). Bu durum da, yapıda, yüksek asitliğe katkıda bulunan başka fonksiyonel grupların olduğunu göstermektedir. Yapılan araştırmalar sonucu GO ile kovalent bağlanabilen organosülfatların varlığı keşfedilmiştir (Dimiev ve Tour, 2014). Hummers metodu ile sentezlenen GO tabakasında, sülfat içeriği yaklaşık % 5'e kadar çıkabilmektedir. Böylece, GO süspansiyonun yüksek asitliğe sahip oluşu organosülfatların varlığı ile açıklanabilmektedir.

GO'nun kararlı süspansiyonlarında tabakaların arasındaki Van der Waals kuvvetleri ve fonksiyonel gruplar arasındaki elektrostatik etkileşimler sayesinde GO tabakaları düzenli bir şekilde dağılmıştır. Jelleşme, bu kuvvetler arasındaki dengenin kaybolması sonucu başlar ve GO tabakalarının birbirine kovalent veya kovalent olmayan bağlanması sonucu 3D yapılar oluşur. Bu nedenle, grafen hidrojel oluşumu, van der Waals kuvvetleri hidrojen bağı, elektrostatik etkileşimler, $\pi - \pi$ ve dipol-dipol etkileşimleri gibi çeşitli supramoleküler etkileşimlerle belirlenir (Chabot vd. 2014). Grafen tabakalarının $\pi - \pi$ etkileşimlerinin varlığı, GO'in sahip olduğu bant aralığı (6.94 Å) ile kıyaslandığında, hidrojel yapının (3.76 Å) çok daha küçük olması ile kanıtlanmaktadır (Kotal vd. 2016). GO dispersiyonun belirli bir derişimi aşması durumunda, herhangi bir çapraz bağlayıcı/jelleştirici ajana gerek duymadan kendi kendine jelleşmektedir. GO yüzeyindeki hidrofilik, oksijen içeren gruplar hidrasyon kaynaklı itici güçleri başlatmaktadır. Bu kuvvetlerin yanı sıra, bazal düzlemler arasındaki hidrofobik etkileşim ve fonksiyonel gruplar arasındaki H-bağı etkileşimi, GO süspansiyonlarının kendiliğinden toplanmasına katkıda bulunmaktadır. Ayrıca, kritik jel derişimi, GO süspansiyonlarının jelasyonu için de önemli bir faktördür. Qin ve arkadaşları, GO'nun kritik jel derişimini 30 mg.mL^{-1} olarak belirlemiştir (Qin vd. 2012). Yapılan diğer çalışmalarda, $0.05 \text{ mg.mL}^{-1} - 0.125 \text{ mg.mL}^{-1}$ GO derişimlerinde dahi jelleşme görülmüştür. Fakat mekanik dayanım çok düşüktür. Bu nedenle, yüksek mekanik dayanım, düşük yoğunlukta 3D grafen yapıların elde edilmesi için hidrotermal indirgeme kaynaklı birleşme, kimyasal indirgeme kaynaklı birleşme ve çapraz-bağlayıcı

kullanılarak kovalent bağlar yolu ile birleşme gibi alternatif üretim yöntemleri geliştirilmiştir.

2.3.1.2 Hidrotermal indirgeme kaynaklı birleşme

Hidrotermal indirgeme kaynaklı birleşme yöntemi, üretilen grafen hidrojelin dondurarak veya süperkritik kurutma ile kurutulmasından sonra GA üretiminde en yaygın kullanılan yaklaşımlardan biridir. Bu yöntem, grafen tabakalarının kendiliğinden birleşmesi temeline dayanır. GO tabakaları, kendiliğinden birleşme yöntemiyle 3D yapılar elde etmede yapı taşlarıdır (Gorgolis ve Galiotis, 2017).

Hidrotermal indirgeme kaynaklı birleşme yöntemi, tek basamakta gerçekleşen bir yöntemdir. Bu yöntemde, yüksek sıcaklık ve yüksek basınç koşulları gerektirmekte olup Teflon-otoklav reaktörler kullanılmaktadır. GO'nun birleşmesi sırasında kimyasal indirgeme ve jelleşme/çapraz bağlama aynı anda gerçekleşebilir. İlk olarak, Xu ve ark. 2.0 mg.mL^{-1} GO derişiminde hidrotermal yöntem ile, yüksek mekanik dayanıma ve ısı kararlılığına sahip, elektriksel olarak iletken, ve yüksek spesifik kapasitans sergileyen 3D grafen yapılar üretmiştir (Xu vd. 2010).

3D yapının iskeletini oluşturan grafen yapı, geleneksel hidrojellerin sahip olduğundan çok daha yüksek mekanik dayanıma sahiptir. GO derişimi, 3D grafen yapının morfolojisini ve özelliklerini etkileyen en önemli faktörlerden biridir. Artan hidrotermal reaksiyon süresi ile GO'nun indirgenme derecesinin, elastik modülü ve elektriksel iletkenliğin iyileştirilmesi ile birlikte artmıştır. Ancak, kurutma işleminden sonra, BET yüzey alanı ve GA'nın toplam gözenek hacmi azalmaktadır. Bu nedenle, 3D grafen yapılar, diğer yapıların eklenmesiyle hiyerarşik makro ve mezo-gözenekli yapılar elde etmek için mükemmel bir iskelettir (Kotal vd. 2016).

2.3.1.3 Çapraz bağlayıcı kullanılarak kovalent bağlar yolu ile birleşme

Hidrofilik yapıdaki GO, suda kararlı bir süspansiyon oluşturur, ancak bu denge, kuvvetli asit ortamında, karboksil grupların protonlanmasına bağlı olarak hidrojen bağının artması ve elektrostatik etkileşimlerin zayıflaması ile bozulmaktadır. Böylece, kuvvetli hidrojen bağlarına sahip, kararlı GO jel yapısı oluşur. Tabakalar arasındaki bağları

kuvvetlendirmek için ortama hidroksil, oksijen veya azotlu fonksiyonel gruplar içeren çapraz bağlayıcılar eklenerek jel oluşumu desteklenebilir (Gorgolis ve Galiotis, 2017).

GO tabakalarının kendiliğinden birleşmesi ve jelasyonunun, Ca^{+2} , Mg^{+2} , Pb^{+2} , Cr^{+3} gibi iki ve üç değerlikli metal iyonları tarafından desteklendiği bulunmuştur (Gorgolis ve Galiotis, 2017). Tang vd., yapmış oldukları çalışmada, Pd- tuzu ve glikoz ile GO dispersiyonun hidrotermal reaksiyonu sonucu soy-metal nanokristal indüklenmiş yüksek katalitik aktiviteye sahip grafen hidrojeller elde etmişlerdir (Tang vd. 2010). Ayrıca, kendinden birleşme yönteminde 3D yapılara metal nanopartiküllerin yerinde katkılanması (*in situ*), hidrotermal reaktöre divalent metal iyonlarının (Ca^{+2} , Co^{+2} , Ni^{+2}) eklenmesiyle gerçekleştirilebileceği ortaya konmuştur. Başka bir çalışmada ise, α -FeOOH nano çubukları ve manyetik Fe_3O_4 nanopartikülleri kullanılarak çapraz bağlı grafen temelli aerojellerin üretilmiştir (Cong vd. 2012).

Chen vd., başlangıç maddesi olarak GO ve çapraz bağlayıcı olarak organik amin kullanılarak düşük sıcaklıkta hidrotermal yöntem kullanılarak azot katkılanmış grafen hidrojel üretmişlerdir. Organik amin yalnızca çapraz bağlayıcı olarak değil, aynı zamanda azot kaynağı olarak kullanılmıştır (Chen vd. 2013). Ultrahafif, yüksek sıkıştırılabilirlik özelliklerine sahip GA'lar, çapraz bağlayıcı özellik gösteren bir indirgeyici ajan olan etilen diamin (EDA) kullanılarak, Hu vd. tarafından da üretilmiştir (Hu vd. 2013). Organik aminin yanı sıra, katmanlı çift hidroksit (LDH) de GO'nun kendiliğinden birleşmesiyle, GA yapılar oluşturması sırasında çapraz bağlayıcı olarak kullanılmıştır. Burada, LDH'ler, hidrojen bağları ve katyon- π etkileşimleri yoluyla GO nanotabakalarını bir 3D yapıya birleştirmek için çapraz bağlayıcı olarak kullanılmıştır (Fang ve Chen, 2014).

Kovalent bağ oluşturarak çapraz bağlanmada 3D yapıdaki, tüm ağın elektriksel iletkenliğini ve mekanik dayanımını önemli ölçüde artırabilir. Organik aerojellerin sentezinden esinlenen Worsley vd. yapmış oldukları çalışmada, grafen tabakasındaki oksijen fonksiyonel grupları ve komşu grafen tabakaları arasında kovalent çapraz bağlar oluşturmak için resorsinol (R) ve formaldehit (F) kullanarak ultra düşük yoğunluklu GA'lar sentezlemişlerdir. Bu yöntemde, GO-RF aerojellerinden karbon temelli GA'lar elde etmek için, yaklaşık 1050 °C'de inert gaz atmosferinde ısıl işlem gerçekleştirilmiştir. Böylece, zayıf fiziksel bağların etkileşimi sonucu oluşturulmuş 3D grafen yapının

elektriksel iletkenlik değerinin (0.5 S.m^{-1}), 2 katından daha yüksek elektriksel iletkenliği sahip 3D yapı (100 S.m^{-1}) elde edilmiştir (Worsley vd. 2011).

Li vd. ise, yağ moleküllerinin ve organik çözücülerin adsorpsiyon kapasitesini artıran poliprol (PPy) ile çapraz bağlanmış 3D grafen yapılar üretmişlerdir (Li vd. 2013). Ayrıca, kitosan, poli (vinil alkol) (PVA), 1,8-diaminooktan (OMDA) ve resorsinol-gluteraldehit gibi diğer çapraz bağlayıcılar kullanılarak, kovalent bağlı GA yapıların üretimi de gerçekleştirilmiştir (Yao vd. 2017).

2.3.1.4 Kimyasal indirgeme kaynaklı birleşme

3D grafen yapıların oluşum mekanizması keşfedildikten sonra, yerinde kimyasal indirgemenin de grafen tabakalarının kendiliğinden birleşmesini tetiklemek için kullanılabilir alternatif bir strateji olduğu öne sürölmüştür. Yüksek sıcaklık ve basınç gerektiren hidrotermal yöntemin aksine, kimyasal indirgeme kaynaklı birleşmede teflon-otoklav reaktör kullanılmadan sadece bir yağ/su banyosunda genellikle $100 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 'nin altındaki sıcaklıklarda, atmosferik basınçta, üretim gerçekleştirilebileceği ortaya konulmuştur (Fang vd. 2015).

Farklı GO derişimleri, indirgeyici ajanlar veya sıcaklık kontrolü ile oluşan 3D yapı kontrol edilebilir özelliktedir (Yao vd. 2017). 3D grafen yapıları elde etmek için, L-askorbik asit, hidrazin, NaBH_4 , LiAlH_4 , NH_3 , Na_2S veya hidrokinon gibi indirgeyici ajanlar da kullanılabilir (Zhang vd. 2011; Chen ve Yan, 2011; Wu vd. 2012).

Zhang vd. yapmış oldukları çalışmada GO'yu indirgemek ve 3D grafen monoliti oluşturmak için güçlü bir indirgeyici ajan ve antioksidan olan L-askorbik asit kullanmışlardır. Bu çalışmada kimyasal olarak indirgenmiş GA'nın (rGA), kendi ağırlığının 14,000 katından fazla ağırlığı destekleyebildiği tespit edilmiştir. Elastik bölgedeki Young modölünün ($1.2 - 6.2 \text{ MPa}$), hidrotermal yöntemle üretilmiş GA için tespit edilen değerden (290 kPa) daha yüksek olduğu tespit edilmiştir. Ayrıca, elektriksel iletkenliği (100 S.m^{-1}), hidrotermal yöntemle üretilen GA'nın sahip olduğu değerden, 1-3 kat daha fazla olduğu belirtilmiştir (Zhang vd. 2011). Bazı indirgeyici ajanlar aynı zamanda grafen tabakalarına yüzey fonksiyonel gruplar ile dekore ederek veya heteroatom ile katkılayarak çapraz bağlamayı da sağlamaktadır. Chen vd. organik

indirgeyici ajanlar yerine GO ile tepkimeye girmek ve 3D ağ içerisinde metal oksit dekorasyonu ile GA oluşturmak üzere metalik tuz kullanmışlardır (Chen ve Yan, 2011).

Kimyasal indirgeme ile kendiliğinden birleşme yönteminde, GA'ların üretilmesinde sentez parametrelerinin, elde edilen GA'ların morfolojisi ve özellikleri üzerindeki etkileri hakkında çok az çalışma yapılmıştır. Farklı indirgeyici ajanların GA yapıların üzerindeki etkisi henüz araştırılmaya devam etmektedir.

2.3.2 Kalıp-temelli sentez yöntemi ile 3D grafen üretimi

Kendiliğinden birleşme yöntemi ile 3D grafen üretim yönteminde olduğu gibi, kalıp temelli sentez yöntemi de kontrol edilebilir gözenek boyut dağımına sahip 3D grafen yapıların üretimi için alternatif bir yaklaşım sunmaktadır. Bu yöntemde, Ni veya Cu köpük, ZnO, gibi çeşitli kalıplar üzerinde kimyasal buhar biriktirme (CVD) yöntemi ile 3D grafen ağı oluşturulabileceği gibi, Ni-köpüğün yanı sıra polistiren (PS), silika, poliüretan, melamin köpük gibi çeşitli kalıplar kullanılarak da büyük ölçeğe uygulanabilir farklı yollarla 3D yapılar üretilebilir. Ayrıca, ucuz ve kolay ulaşılabilir olan ticari poliüretan süngerin 3D grafen üretiminde kalıp olarak kullanılmasıyla, kalıp olarak nikel köpük kullanılabilir. Ancak hala, CVD yöntemi ile üretilen 3D grafen yapılar bu yapılarla karşılaştırıldığında, nikel köpük üzerinde CVD üretilen yapıların elektriksel ve mekanik özellikleri bakımından çok daha üstün olduğu görülmektedir (Yao vd. 2017).

Kalıp temelli sentez yöntemi ile 3D grafen yapılar oluşturulduktan sonra, kullanılan kalıbın yapıdan uzaklaştırılması gerekmektedir. Bunun için genellikle asitle aşındırma yapılar uzaklaştırılabilir ve geriye sadece 3D grafen iskelet kalır (Gao ve Duan, 2015; Yao vd. 2017).

Kalıp temelli üretim yöntemi ile azot ve sülfür katkılanmış 3D grafen üretimi için, GO poli(vinilpirolidon) (PVP) ve sülfonatlanmış polistiren (PS) partikülleri içeren dispersiyonunun, Ni-köpüğe emdirmesinin ardından, Ni-köpüğu ve PVP'ı uzaklaştırmak için dondurarak kurutma ve ısıl işlemler uygulanmış ve 3D grafen yapı elde edilmiştir. (Wang vd. 2013).

Kimyasal buhar biriktirme yöntemi (CVD), en sık kullanılan kalıp temelli 3D grafen üretim yöntemlerinden biri olup, üretilen GA'ların yapısal bütünlüğü ve mekanik dayanımı oldukça iyidir.

Chen vd. yaptıkları çalışmada, karbon kaynağı olarak CH₄, kalıp olarak Ni köpük kullanarak, 1000 °C'de CVD yöntemi ile 3D grafen yapılar üretmişlerdir. Takiben, HCl çözeltisi kullanılarak Ni köpüğün aşındırma işlemi gerçekleştirilmiştir. Ardından, polimetilmetakrilat (PMMA) ile grafen tabakasının üzeri kaplanıp (aşındırma sırasında grafen ağının çökmesini önlemek için), HCl ile Ni-köpük aşındırılarak uzaklaştırılmıştır ve son olarak sıcak aseton kullanılarak PMMA uzaklaştırılmıştır (Chen ve Yan, 2011).

Son yıllarda yapılan bazı çalışmalarda, ultrahafif, süper elastik ve yüksek elektriksel iletkenliğe sahip 3D grafen üretiminde, buz kristalleri kalıp olarak kullanılmıştır (Vickery vd. 2009; Estevez vd. 2011, Qui vd. 2012). Oluşan 3D grafen yapıların gözenek hiyerarşisinin, kalıp olarak kullanılan buz kristallerinin yapısına bağlı olarak geliştiği gözlenmiştir. Buz kristalleri anizotropik olduğu için, rGO tabakaları düzenli ve katman katman hiyerarşik bir birleşme eğilimindedir. Süperelastik GA oluşumunun morfolojisi ve mekanizması, yüksek mekanik dayanım göstermektedir (He vd. 2013).

Son olarak, Menzel vd. hidrotermal yöntem kullanarak, GO-hekzan emülsiyonunda hekzan damlacıklarını kalıp olarak kullanarak 3D grafen yapılar elde etmişlerdir. Elde edilen GA'lar yüksek esneklik, düşük yoğunluk ve yüksek elektriksel iletkenlik özellik göstermiştir (Menzel vd. 2015).

3D baskı kalıp temelli grafen üretimi ile hazırlanan makroskopik grafen üretiminde Zhu vd. Resorsinol-Formaldehit reçinesi ile GO dispersiyonu hazırlamışlardır. Elde edilen GO dispersiyonu kullanılarak, fümed silika üzerinde 3D baskılama yöntemi ile 3D yapı üretilmiştir, ardından süperkritik kurutma, tavlama ve aşındırma işlemi uygulanmıştır (Zhu vd. 2015). Bu yöntem ile, yüksek spesifik yüzey alanına ve mekanik dayanıma sahip, esnek ve yüksek elektriksel iletkenlikte, hiyerarşik gözenek yapısına sahip 3D-GA'ların üretimi gerçekleştirilmiştir.

Diğer bir kalıp temelli 3D grafen üretim yöntemi ise litografik yöntemdir. Çok basamaklı bir yöntem olan bu süreçte, litografik arayüzeyde Ni ile 3D amorf karbonun püskürtme ile oluşturulmasının ardından, 3D grafitli monolitlerin grafen yapılara dönüşmesi için 750

°C'de termal işleminin ardından, asidik ortamda Ni köpüğü aşındırma gerçekleştirilmektedir (Xiao vd. 2012).

2.3.3 Diğer üretim yöntemleri

3D grafen üretiminde, elektrokimyasal üretim yöntemi ve döner-buharlaştırma temelli üretim yöntemleri gibi yenilikçi yaklaşımlar da denenmiştir. Elektrokimyasal üretim yöntemlerinden biri olan, elektrokimyasal biriktirme, eş zamanlı indirgeme ve biriktirme süreci ile gerçekleştirilir (Yao vd. 2017). Sulu dispersiyonda, GO ilk önce elektrokimyasal olarak indirgenerek, daha sonra doğrudan elektrodun yüzeyine biriktirilmektedir. 3D grafen yapının morfolojisi, biriktirme oranı ve biriktirme süresinin kontrol edilmesiyle iyi bir şekilde ayarlanabilir. Bu üretim yönteminde, ortama metaller/metaloksitler ve polimerler eklenerek bu 3D yapılara kolayca katılabilir veya kompoziti oluşturulabilmektedir. Ayrıca, bu yöntemle elde edilen yapılar, başka bir elektrot hazırlama basamağına gerek kalmadan doğrudan kullanılabilir ve genellikle yüksek performans sergilemektedirler.

Elektrokimyasal katman kalkması yönteminde ise, belirli bir süreyle, grafitte sabit bir akım uygulandığında grafen köpük elde edilebilir. Akım yoğunluğu ve uygulama süresi çok önemlidir. Çünkü düşük akım, grafit tabakalarının birbirinden ayrılmasını sağlayamaz, yüksek akım ise grafen tabakalarının parçalanmasına neden olur (Gorgolis ve Galiotis 2017). Jung vd., elektrokimyasal katman kalkması yöntemi ile GO dispersiyonundan gözenekli 3D grafen yapılar üretmişlerdir. Üretilen 3D yapının gözenekliliğini, üretim sırasında elektrolit içeriğini ayarlayarak kontrol etmişlerdir (Jung vd. 2007).

Yapılan diğer bir çalışmada ise, alternatif olarak, döner-buharlaştırıcı kullanarak düzenli gözenek yapısına sahip GO film ve yüksek esnekliğe sahip 3D grafen sünger üretilmiştir. Bu yöntem, ek üretim basamakları veya kurutma işlemleri gerektirmemektedir. Buharlaştırma sıcaklığı ve GO dispersiyonunun derişimi, oluşan 3D yapının yoğunluğunu etkileyebilir (Fang vd. 2015).

2.4 3D Grafen Yapıların Özellikleri

2D grafenin üstün özelliklerini ve gözenekli yapısını birleştiren 3D grafen monolitler, genellikle geleneksel karbon monolitlerden daha iyi özellikler sergiler. Bu onları enerji depolama, adsorpsiyon ve sensör uygulamalarında kullanılabilir en güçlü adaylardan biri yapmaktadır. 3D grafen yapıların, morfolojik ve elektrokimyasal özelliklerinin yanı sıra elektriksel, mekanik, ısı özellikleri, üretim yöntemlerine ve yapılarına güçlü bir şekilde bağlıdır.

2.4.1 Elektriksel özellikleri

Literatürde, 3D grafen yapılardan en sık kullanılanlardan biri olan GA'lar için ölçülen, elektriksel iletkenlik değerlerinin $0.1 - 100 \text{ S.m}^{-1}$ gibi geniş bir aralıkta olduğu görülmektedir. R-F yöntemi ile üretilen GA'ların elektriksel iletkenlik değerleri, dört problu ölçüm tekniği kullanılarak 87 S.m^{-1} olarak tespit edilmişken, hidrotermal üretim yöntemiyle elde edilen örnekler için bu değer iki problu teknik kullanılarak 0.1 S.m^{-1} olarak belirlenmiştir (Worsley vd. 2010; Xu vd. 2010). Bu tür büyük farklılıklar, GA'ların farklı üretim yöntemleri sırasında oluşan farklı bağlardan veya karakterizasyon yönteminden kaynaklı olabilir. Örneğin, iki problu ölçüm tekniğinde temas direnci oluşabilmektedir (Nardecchia vd. 2013)

Kurutma yöntemlerinin ve indirgeyici ajanların GA'ların elektriksel özellikleri üzerindeki etkilerini araştırmak için çalışmalar yapılmıştır. Süperkritik kurutma ve dondurarak kurutma yöntemleri ile üretilen yapıların elektriksel iletkenlik özellikleri karşılaştırıldığında, süperkritik kurutma yöntemi ile elde edilen ürünlerin daha yüksek elektriksel iletkenlik değerlerine sahip olduğu görülmüştür. Benzer şekilde daha etkili bir indirgeyici ajan kullanılmasıyla da iletkenlik özelliğinde artış elde edilebilmektedir (Chen ve Yan, 2011; Marković vd. 2012).

Üretilen GA yapılarında elektron transferini daha da hızlandırmak için yapılan, inert gaz atmosferinde ısı işlemi gibi üretim sonrası işlemler yapılabilir. $200 \text{ }^\circ\text{C}$ 'nin üzerindeki ısı işlemler sonucunda, GO yapısında yer alan fonksiyonel grupların etkili bir şekilde uzaklaştırılabileceği bildirilmiştir (Pei ve Chen, 2012). Bu nedenle, GA'lara inert gaz

atmosferinde ısı işlem uygulanması, grafen tabakalarını birbirinden daha da ayırabilir ve elektriksel iletkenliklerini artırabilir. Chen ve Yan üretmiş oldukları GA'ların elektriksel iletkenlik değerlerinin, 400 °C'de ısı işlem sonrasında yaklaşık 5 katına kadar arttırdığını bildirmişlerdir (Chen ve Yan, 2011).

2.4.2 Mekanik özellikleri

GA'lar, rGO yapıların 3D mimaride birleşmesi sonucu oluştukları için, Young modülü ve mekanik dayanımı gibi mekanik özellikleri, tek tabakalı grafenden çok daha azdır. Bu nedenle, GA'lar genellikle kırılğan ve hassas özellikte olup, ağ yapılarını güçlendirmek için yapıya polimer bağlayıcıların katılmasına ihtiyaç duyulabilir. Ancak, GA'ların yoğunlukları oldukça düşük olduğu göz önüne alındığında, özgül mekanik dayanım özellikleri de buna bağlı artış göstermektedir. Örneğin indirgeyici ajan olarak L-askorbik asit (LAA) kullanılarak üretilen ve ardından süperkritik CO₂ ile kurutma işlemi yapılan GA'ların, kendi ağırlıklarının 14,000 katı yükü destekleyebileceği yapılan çalışmalarda belirtilmişken, dondurarak kurutma sonucu elde edilen GA'ların ise kendi ağırlığının sadece 3,300 katını destekleyebildiği görülmüştür (Zhang vd. 2011). GA için, mekanik dayanım testlerinden ölçülen Young modülü değerleri 0.26–20.0 MPa arasında değişmektedir (Zhou vd. 2013; Xu vd. 2010; Bonnet vd. 2007).

2.4.3 Isıl özellikleri

Sürekli ve düzenli mezogözenekli yapıya sahip olan GA'lar, iç ısı direnci azaltarak ve ısı ara-birim malzemelerinin (TIM) ısı verimliliğini artıracak malzemelerdir. TIM'ler, ısı transfer verimliliğini arttırmak için mikroışlemciler ve sıcaklık sensörleri gibi ısı transfer yüzeyleri arasındaki boşlukları doldurmak için kullanılmaktadır. Yapılan çalışmalar incelendiğinde, GA'larda ısı transferi ile ilgili yapılan araştırmaların sınırlı olduğu görülmektedir. Zhong vd. 43 m² g⁻¹ gibi nispeten düşük bir spesifik yüzey alanına sahip GA numunesinin ısı iletkenliğini, lazer flaş tekniğini kullanarak 2.18 W / mK olarak bildirmişlerdir (Zhong vd. 2013).

Nano yapı malzemelerin ısı iletkenliklerini karakterize etmek için, lazer flaş tekniği, yatışkın-hal ölçüm tekniği, geçici teknikler ve kızılötesi (IR) mikroskopi teknikleri dahil

olmak üzere çeşitli ölçüm teknikleri geliştirilmiştir. IR mikroskopi tekniği, diğer yöntemlerle karşılaştırıldığında 2D sıcaklık dağılım haritalaması, yoğunluk, ısı kapasitesi gibi ek bilgilere ihtiyaç duymadan doğrudan ısı iletkenlik ölçümü gibi pek çok avantaja sahiptir. Bu teknik genellikle, üretilen malzemenin yığın ısı iletkenliğini ve ticari TIM'lerin ısı dirençlerini ölçmek kullanılmaktadır (McNamara vd. 2011).

2.5 3D Grafen Yapıların Potansiyel Kullanım Alanları

Geleneksel olarak, 3D yapılar, ambalajlarda dolgu maddesi ve enerji absorblayıcı malzemeler olarak kullanılmalarının yanı sıra, izolasyon malzemesi olarak ve adsorpsiyon gibi proseslerde adsorbent olarak da kullanılmaktadır. Bu uygulamalara ek olarak, 3D grafen yapılar mekanik sağlıkları, yüksek elektriksel iletkenlikleri ve süper hidrofobiklikleri nedeniyle birçok yeni uygulamada umut vaat etmektedir. Örneğin, elastomerik GA'ların yüksek sıkıştırılabilirliği ve elektriksel iletkenliği etkin bir gerilme/gerinim sensörü olarak kullanılmalarını sağlamaktadır.

Keşfedilmesinden bu güne kadar, 2D grafen Li-iyon bataryalar (LIB) için çok umut verici bir iletken destek olarak kabul edilen 3D grafenler, 3D metalik veya polimerik yapı iskelelerinden farklı olarak sahip oldukları benzersiz özellikleri sayesinde, temel olarak elektrokimyasal enerji depolama ve dönüştürme sistemlerinde tercih edilen yapılardır. Yüksek yüzey alanları ve iyi elektriksel iletkenlikleri nedeniyle, GA'lar, lityum iyon bataryaların yanı sıra özellikle süperkapasitörler için elektrot malzemesi olarak, Li-hava, yakıt hücreleri gibi enerji depolama sistemlerinde ise elektrokatalizör olarak büyük ilgi görmektedir.

Li-iyon bataryaların (LIB) elektronik cihazlarda kullanımı, devrim yaratmış olsa da, elektrikli ve hibrit araçlarda kullanım potansiyeli, yüksek maliyet, güvenlik sorunu, düşük enerji yoğunluğu ve yavaş şarj hızı gibi nedenler sınırlanmaktadır. Bu nedenle yüksek kapasiteli ve hızlı bir şarj hızına sahip elektrot malzemelerinin geliştirilmesi, tasarımı ve etkin üretimi, LIB'lerin elektrikli ve hibrit araçlarda kullanım potansiyelini artırmak için zorunludur (Yao vd. 2017).

3D grafen yapıların, süperkapasitör elektrot malzemesi olarak kullanımıyla, yüksek gözeneklilik ve spesifik yüzey alanı ile elektrolit iyonları tarafından ıslanabilir etkin yüzey

alanını artırmaktadır. Ayrıca, birbirine 3D mimaride bağı grafen tabakaları elektron transferi için yüksek hızlı kanallar olarak hizmet etmesinin yanı sıra, üretilen yapıya bağı olarak elektriksel çift tabaka kapasitansı (EDLC) ve psödokapasitif davranışa dayalı enerji depolamanın sinerjistik etkiler ile elektrokimyasal performansı artırılabilir (Yao vd. 2017).

Bu uygulamalara ek olarak, metal nanopartiküller, polimerler ve biyomoleküller ile fonksiyonelleştirilmiş 3D grafen yapılar, özellikle elektrokimyasal biyosensör ve biyolojik yakıt hücreleri gibi biyoelektrokimyasal uygulamalarda da kullanılabilir. Yüksek hassasiyete sahip elektrokimyasal biyosensörler, klinik teşhis, çevresel uygulamalar ve endüstriyel, gıda ve tarımsal ürünlerdeki kalite kontrolü gibi pek çok alanda yaygın olarak kullanılmaktadır (Gao ve Duan. 2015).

2.6 Enerji Depolama ve Dönüşüm Sistemleri

İnsanlığın enerji ihtiyacı uzun yıllardır fosil yakıt kaynaklarından karşılanmaktadır. Gelişen teknoloji ve hızla artan enerji ihtiyacı, bu kaynakların endişe verici şekilde azalmasına neden olmuştur. Fosil yakıtların kullanımı sonucu açığa çıkan sera gazı, gezegenimiz için en büyük tehditlerden biri olan küresel ısınma sorununa yol açmıştır. Bu nedenle, küresel anlamda çevre dostu olan ve düşük karbon ayakizine sahip alternatif yenilenebilir enerji kaynaklarının kullanım zorunluluğu ortaya çıkmıştır. Ancak, yenilenebilir enerji teknolojilerinin temelinde iki sorun yatmaktadır. Bunlardan birincisi enerjinin üretilmesi, diğeri ise üretilen enerjinin depolanmasıdır (Panwar vd. 2011). Bu nedenle, üretilen enerjinin kimyasal enerji olarak depolanmasında kullanılabilir, metal-hava bataryaları, yakıt hücreleri, suyun elektrokatalitik ve fotokatalitik ayrışması gibi yenilebilir enerji teknolojileri odaklı kapsamlı çalışmalar yapılmaktadır (Armaroli ve Balzani, 2007; Armand ve Tarascon 2008). Rüzgar enerjisi ve güneş enerjisi gibi yenilenebilir enerji kaynaklarının, hibrit araçlarda ve elektrikli araçlarda kullanılabilirliğine yönelik yapılan çalışmalar da aynı dönemlerde başlamıştır. “Yeşil” enerjiye geçişi sağlamak, verimli ve düşük maliyetli bir enerji depolama sisteminin tasarımını gerektirmektedir. Yüksek güç ve yüksek enerji yoğunluğuna sahip enerji depolama sistemleri arasında en umut verici adaylar; Li-iyon hücreler, metal-hava hücreler, elektrokimyasal kapasitörler (süperkapasitörler) ve yakıt hücreleri olarak

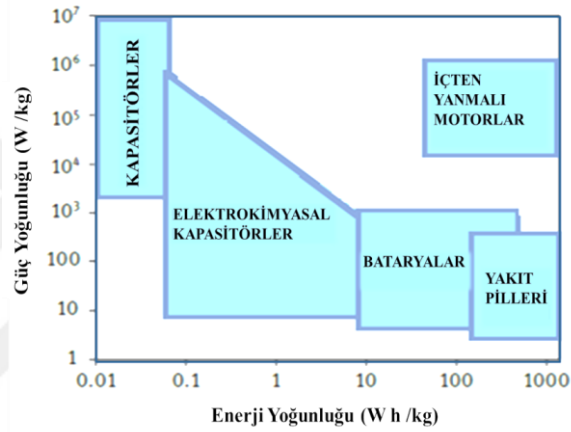
görülmektedir. Mevcut sistemlerde, istenilen performansı sağlamak için, kullanılan elektrot malzemesinin, elektrokatalizörün veya sistem tasarımının iyileştirmesi önem taşımaktadır. Enerji depolama sistemlerinde kullanılan malzemelerin, üstün fizikokimyasal özelliklere sahip olmasının yanı sıra, düşük maliyet, kararlılık, çevre dostu ve toksik olmama gibi özelliklere sahip olmalı ve kolay ulaşılabilir kaynaklardan üretilmelidir. Yüksek enerji ve güç yoğunluğu gerektiren sistemlerde, en önemli parametrelerden biri olan güvenlik de göz önüne alınarak sistem tasarımı yapılmalıdır.

Herhangi bir enerji depolama sistemini tanımlayan en temel özellikler, birim kütle başına ne kadar enerji depolanabileceğidir (enerji yoğunluğu) ile bu enerjinin ne kadar hızlı depolanabileceği ve/veya aktarılabilirdir (güç yoğunluğu). Alternatif olarak, spesifik kapasitans ve güç yoğunluğu, birim hacim üzerinden de ifade edilebilir. Elektrokimyasal enerji depolama sistemlerinin performansı, başta sabit akım yöntemi olmak üzere, farklı yöntemler kullanılarak analiz edilebilir. Sabit akım yönteminde, sisteme sabit akım uygulanırken, potansiyel zamanın bir fonksiyonu olarak ölçülmektedir. Uygulanan akım yoğunluğunu ifade etmek için $A.g^{-1}$, $A.cm^{-2}$ gibi farklı birimler kullanılabilir. Bataryalar ve elektrokimyasal kapasitörlerin yük depolama mekanizmaları birbirinden farklılık gösterir. Bu nedenle, sabit akımda göstermiş oldukları elektrokimyasal davranışları da farklılık göstermektedir.

Farklı enerji depolama sistemlerinin enerji yoğunluğu ve güç yoğunluğu değerlerine göre karşılaştırılması, Ragone diyagramı ile sunulmaktadır. Şekil 2.4.'te sunulan Ragone diyagramı, bataryaların yüksek enerji yoğunluğu sağlarken, elektrokimyasal kapasitörlerin ise yüksek güç sağladığını göstermektedir. Bu nedenle, bir batarya veya bir elektrokimyasal kapasitör kullanım için seçilmeden önce, uygulama alanı için gereken özelliklerin iyi belirlenmesi önemlidir. Örneğin, elektrikli araçlarda, rejeneratif frenleme sisteminde ve kalkış anında ihtiyaç duyulan yüksek güç yoğunluğunun gerektiği durumlarda elektrokimyasal kapasitör kullanımı idealdir. Bununla birlikte, bataryalar, yüksek enerji yoğunluğu nedeniyle araca önemli bir otonomi aralığı sağlayabilse de elektrikli araçlar için yetersiz kalmaktadır. Bu nedenle, yapılacak olan çalışmalar Li-iyon hücrelerin ötesine gidebilecek, alternatif enerji depolama sistemlerine yönelik olmalıdır.

Son yıllarda araştırmacılar, göreceli yüksek çalışma potansiyeli ve enerji yoğunluğuna sahip süperkapasitörler ve Li-iyon hücrelerden yaklaşık 2-3 kat daha yüksek enerji ve güç

yoğunluğuna sahip metal-hava hücreler ve yakıt hücreleri üzerine çalışmalar yapmaktadırlar. Tüm bu alternatif enerji depolama sistemlerinin yanı sıra sahip oldukları enerji ($11\ 140\ \text{W.h.kg}^{-1}$) ve güç yoğunlukları ile içten yanmalı motorlara en yakın sistem olan Li-hava hücreler, büyük önem taşımaktadır. Bu teknolojilerin temeli ise oksijen indirgeme reaksiyonu (ORR) ve oksijen elektrokimyasına dayanmaktadır. Mevcut sistemlerde kullanılan Pt ve Pt-temelli katalizörler, en iyi ORR katalizörleri olarak kabul edilse de yüksek maliyet ve sınırlı tedarik nedeniyle geçiş metalleri, metal oksitleri, oksinitrürler, nitrürler, karbürler, heteroatom katkılı karbon malzemeler gibi değerli metal içermeyen alternatif ORR katalizörlerine yönelik araştırmalar devam etmektedir.



Şekil 2.4 Farklı enerji depolama sistemleri için Ragone diyagramı (Winter vd. 2004)

2.6.1 Bataryalar

Bataryalar, kimyasal enerjiyi, elektrokimyasal reaksiyonlar sonucu elektrik enerjisine dönüştüren enerji depolama sistemlerinden biridir. Farklı kimyasal özellik ve geometrik yapıda olan “hücre” adı verilen enerji depolama birimlerinden oluşmaktadır. Hücrelerin sahip olduğu kimyasal ve geometrik özellikler, bataryanın performansını doğrudan etkilemektedir. Bataryayı oluşturan hücreler, kullanım alanına bağlı olarak daha yüksek voltaj değeri elde etmek için seri olarak, yüksek kapasite elde etmek için ise paralel olarak bağlanabilmektedir (Daniel ve Besenhard, 2011) .

Tarihsel gelişim göz önüne alındığında, yüksek performanslı enerji depolama sistemleri üzerine yapılan çalışmalar sonucunda, enerji depolama sistemlerinde yeni

sınıflandırmalar ve terimler ortaya çıkmıştır. Bataryalar, çalışma prensibine göre 2 ana grupta incelenebilirler, bunlar;

- i. Birincil bataryalar
- ii. İkincil bataryalar

Gerçekleşen tersinmez elektrokimyasal reaksiyon nedeniyle tekrar şarj edilemeyen birincil bataryaların aksine, tersinir elektrokimyasal reaksiyonların gerçekleştiği ikincil bataryalar birçok kez tekrar şarj edilebilir ve kullanılabilir. Birincil bataryalar çoğunlukla, taşınabilir elektrikli cihazlar için uzun raf ömrüne, yüksek enerji yoğunluğuna ve küçük boyutlara sahip, kolay kullanılabilen ucuz bir enerji depolama kaynağı olmasına rağmen sürdürülebilir ve çevre dostu olmaması gibi dezavantajlara sahiptir. Enerji yoğunluğu, birincil bataryalara kıyasla nispeten daha düşük olan ikincil bataryalar ise, sahip olduğu yüksek deşarj hızı, yüksek güç yoğunluğu özellikleri ve düşük sıcaklıklarda bile etkin performans gösterebilmesi ile öne çıkmaktadır.

Tarihte, ticari olarak kullanılan ilk batarya, volta pili (galvanik pil) olarak bilinmektedir. Ardından, 1836 yılında John Frederic Daniell tarafından geliştirilen ve elektrot olarak çinko ve bakırdan oluşan volta pili, kullanılan elektrolit sayesinde daha verimli bir halde gelmiş ve “Daniell pili” olarak adlandırılmıştır. Daniell pilinin kullanımının, katot aktif materyalinden kaynaklanan kendiliğinden deşarj olma sorunu nedeniyle ticari kullanımının sınırlanması üzerine, 1859 yılında Plante tarafından keşfedilen kurşun-asit bataryaların önemi artmıştır. Kurşun-asit bataryaların yanı sıra, ticari olarak bilinirliği en yüksek bataryalardan olan Ni-Cd ve Ni-metal hidrür (Ni-MH) bataryalar ile birlikte batarya teknolojisi hızla ilerlemiş ve son olarak özellikle elektrikli araçlarda yaygın olarak kullanılan Li-iyon batarya teknolojisi ortaya çıkmıştır (Linden ve Reddy, 2002; Broussley vd. 2002). Gelişen teknoloji ile farklı uygulamalarda kullanılmak üzere, yüksek enerji ve güç yoğunluğu, çevrim sayısı, sıcaklık toleransına sahip, güvenli, ekonomik ve çevre dostu bataryaların geliştirilmesine yönelik yapılan araştırmalar büyük önem kazanmıştır. Çizelge 2.4’te bazı batarya sistemlerinin enerji yoğunluğu, döngü ömrü ve maliyet açısından karşılaştırılması sunulmuştur. Çizelge 2.4’te görüldüğü gibi Li-temelli hücrelerden oluşan bataryalar, sahip olduğu enerji yoğunluğu, çevrim sayısı,

maliyet gibi özelliklerde farklılık göstermektedir. Uygulama alanına göre istenilen özellikte hücre seçilerek batarya sistemleri oluşturulabilir.

Çizelge 2.4 Bazı batarya sistemlerinin karşılaştırılması (Wang vd. 2016)

Batarya Türü	Nominal Hücre Gerilimi (V)	Enerji Yoğunluğu (W.h.kg ⁻¹)	Çevrim Sayısı	Maliyet
Kurşun-asit (Pb-asit)	2.0	35	1000	Düşük
Nikel-kadmiyum (Ni-Cd)	1.2	50-80	2000	Düşük
Nikel- metal hidrit (Ni-MH)	1.2	70-95	<3000	Düşük
Çinko-Hava (Zn-hava)	1.65	460	200	Düşük
Lityum-Kobaltoksit (LCO)	3.7 - 3.9	150	500-1000	Orta
Lityum-Demirfosfat (LFP)	3.3	130	1000-2000	Yüksek
Lityum-Sülfür (Li-S)	2.5	350-650	300	Düşük
Lityum-hava (Li-hava)	2.9	1300-2000	100	-

➤ *Li-iyon hücreler*

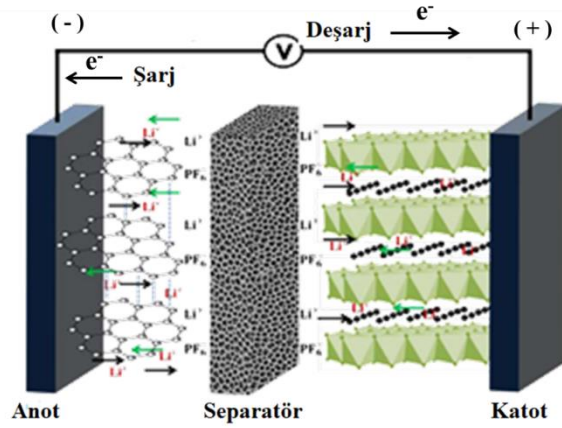
Yüksek enerji yoğunluğuna sahip enerji depolama sistemlerine yönelik yapılan araştırmalar sonucu, bilenen en hafif ve elektronegatifliği en düşük alkali metal olan lityum metali, sahip olduğu yüksek standart elektrot potansiyeli (-3.04 V) ile batarya teknolojilerinde en çok tercih edilen elementlerden biri haline gelmiştir. Düşük elektronegativite ile yüksek hücre voltajı sağlarken, düşük molekül ağırlığı sayesinde ise yüksek enerji yoğunluğu sağlamaktadır. Li-iyon hücreler, sahip olduğu 3.86 A.h.g⁻¹ teorik spesifik enerji yoğunluğu ile diğer hücre teknolojilerine kıyasla daha geniş bir

kullanım alanına sahiptirler (Taige, 2012). Anotta, Li metali yerine karbon kullanılan ve tersinir özellik gösteren ilk ticari Li-iyon batarya, Sony tarafından üretilmiştir. Ardından, gelişen Li-iyon batarya teknolojisi ile cep telefonları, video kameralar, dizüstü bilgisayarlar gibi pek çok elektronik cihazlarda kullanıma başlanmıştır.

Temel olarak bir Li-iyon hücresi, katot adı verilen pozitif elektrot, anot adı verilen negatif elektrot ve iyonların geçişini sağlayan çözünmüş tuzlar içeren bir elektrolit ile iki elektrotun birbiri ile temasını engelleyen separatörden oluşmaktadır. Sistem şarj durumundayken, katotta yer alan Li^+ iyonları elektrolit yardımı ile anota hareket ederken, katotta serbest kalan elektronlar dış devre yardımıyla anota taşınırlar. Deşarj durumunda ise bunun tam tersi söz konusudur (Şekil 2.5). Şarj-deşarj döngüleri sırasında, yüksek iletkenlik ve uzun çevrim sayısı elde etmek için anottaki Li^+ iyonlarının katot malzemesinde herhangi bir sorun yaratmaması önemli bir kriterdir. Li-iyon hücrelerde katot malzemesi olarak genellikle, LiCoO_2 , LiMn_2O_4 ve LiFePO_4 gibi 3.3 V- 4.0 V aralığında elektrot potansiyeline sahip bileşikler kullanılmaktadır.

Ticari Li-iyon bataryalarda, anot malzemesi olarak, Li^+ iyonu ile interkalasyon yapabilen doğal veya sentetik grafit, karbon siyahı veya aktif karbon, karbon fiber gibi geniş yüzey alanına sahip karbon malzemeler veya lityum-alaşım metalleri tercih edilmektedir. Li-iyon hücreler için ideal anot malzemesi;

- Düşük molekül ağırlığı ve düşük yoğunluğa sahip olmalı. Birim hacime yüksek oranda Li absorblayabilmeli,
- Yüksek çevrim ömrüne sahip olmalı,
- Kararlı olmalı,
- Yüksek spesifik kapasiteye (mA.h.g^{-1} , mA.h.cm^{-3}) sahip olmalı,
- Li metaline yakın bir potansiyele sahip olmalı,
- Çalışılan potansiyel aralığında kararlı olmalı,
- Kullanılan elektrolitte çözünmemeli ve kimyasal reaksiyona girmemeli,
- Yüksek elektriksel iletkenliğe sahip olmalı,
- Ucuz ve çevre dostu olmalıdır (Reddy vd. 2013)



Şekil 2.5 Li-iyon hücreinde gerçekleşen şarj/deşarj mekanizmasının şematik gösterimi (Anonymous, 2016)

Anotta yer alan grafit tabakaları ile Li^+ iyonunun tersinir reaksiyonu sonucu, lityum LiC_6 bileşiğine dönüşmektedir. Sonuç olarak, bu yapının kimyasal potansiyeli metalik lityumunkinden daha düşük olur ve böylece güvenlik avantajı sağlamaktadır. Fakat şarj-deşarj sırasında, grafitik karbon ve elektrolit ara yüzeyinde oluşan pasivasyon tabakası nedeniyle, çok hızlı bozulma göstermekte, güç yoğunluğu ve hücre voltajında azalmaya neden olmaktadır. Diğer bir sınırlayıcı faktör ise, şarj-deşarj sırasındaki hacim değişimleridir. Şarj sırasında grafit tabakaları arasına, Li^+ iyonlarının interkalasyonu, Li-iyon hücrenin % 10 civarında hacimsel değişimine neden olmaktadır (Hayner vd. 2012). Bunun önüne geçilmesi amacıyla, üstün fizikokimyasal özelliklere sahip anot malzemelerinin üretimine yönelik yapılan araştırmaların sayısı artmıştır. Li-iyon hücrenin çevrim ömrünü arttırmak, anot malzemesinin deformasyonunu yavaşlatmak veya azaltmak amacıyla, yüksek yüzey alanına sahip, hacimsel değişimi tolere edebilecek olan metal/metal-oksit veya karbon nanopartiküller anot malzemesi olarak kullanılabilir. Son yıllarda, anot olarak grafitin kullanımına karşılık, karbon nanotüp, karbon fiber ve grafen temelli malzemelerin kullanımı büyük önem kazanmıştır. Yüksek yüzey alanlı nanopartiküllerin kullanımı ile elektrot-elektrolit ara yüzeyindeki temas yüzeyi artar ve böylece elektrokimyasal reaksiyonlar için yüzey aktif merkezlerin sayısı artar. Bunun sonucunda ise, polarizasyon kaybı azalır, güç yoğunluğu, enerji verimliliği gibi performans değerleri artar. Yüksek elektriksel ve iyonik iletkenliğe sahip nano yapılar sayesinde, şarj-deşarj döngüsü sırasında Li^+ iyonlarının ve elektronların transferindeki mesafe azalır ve kütle transfer hızı artar. Ayrıca, nano yapıya geçiş sonucu

artan mekanik dayanıma ek olarak, sahip olduğu nanogözenekler sayesinde elektroaktif yüzey alanıyla genişleyerek, elektrokatalitik aktivite artmaktadır. Nanoyapılar, yeni depolama mekanizmalarına fırsat tanıyarak, geleneksel Li^+ interkalasyon mekanizmalarından daha yüksek kapasitelere ulaşılmasına olanak sağlayabilir (Song vd. 2011).

Li-iyon hücrelerin performansında etkin olan önemli bir diğer parametre ise kullanılan elektrolit türüdür. Ticari olarak üretilen Li-iyon hücrelerde, genellikle organik bir çözücüde çözülmüş tuzları içeren organik elektrolit sistemleri tercih edilmektedir. Bunun yanı sıra, polimerik elektrolitlerin de kullanımı mevcuttur. Li-iyon hücrede kullanılacak elektrolit, yüksek çözünürlük ve ısı kararlılıkta, düşük buhar basıncı ve viskoziteye sahip, yüksek potansiyel aralığında dahi (> 4.5 V) elektrokimyasal olarak kararlı, kolay elde edilebilir ve ucuz olmalıdır (Linden ve Reddy, 2002). Mevcut elektrolitlerdeki sıkça karşılaşılan problemlerden biri de, yüksek sıcaklıklarda kısa devreye neden olması ve kullanılan organik çözücünün bozunmasıdır (Taige vd. 2012). Ticari Li-iyon hücrelerde, yüksek oksidatif kararlılıkları nedeniyle, başta karbonik asit diesterleri olmak üzere, esterler, destek çözücü olarak kullanılmaktadır. Etilen karbonat (EC), propilen karbonat (PC), dietil karbonat (DEC), dimetil karbonat (DMC) ve etilmetil karbonat (EMC) yaygın olarak kullanılmakta olan destek çözücülerdendir. Etilen karbonat (EC) temelli LiPF_6 tuzu içeren elektrolitlerin kullanıldığı Li-iyon hücreler, 5.0 V hücre gerilimine kadar kararlıdır. LiPF_6 'nın yanı sıra, LiClO_4 , LiAsF_6 , LiSO_3CF_3 ve $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3$ en sık kullanılan lityum tuzlarındandır (Zhou, 2012).

Li-iyon hücrenin temel bileşenlerinden biri olan separatör, düşük maliyete sahip, Li^+ iyonlarının elektrotlar arasında transferini sağlayabilen, elektrotların temasından kaynaklanan kısa devreyi engelleyen, gözenekli yapıdaki filmlerdir. En sık kullanılan separatör malzemeleri, Polietilen (PE), polipropilen (PP) ve polivinilidenflorürdür (PVdF).

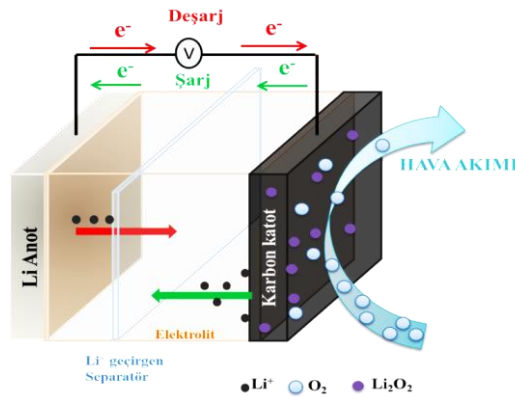
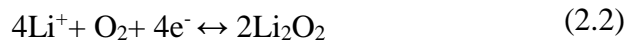
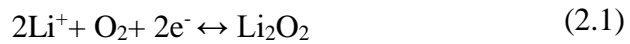
➤ *Li-hava hücreler*

En gelişmiş batarya teknolojilerinden olan Li-iyon hücrelerde, geleneksel Li-iyon hücrelerdeki interkalasyon kimyasından farklı olarak, katot malzemesi olarak Li_2O_2 'nin kullanıldığı, 3600-5200 W.h.kg⁻¹ gibi yüksek teorik enerji yoğunluğu değerlerine

ulaşabilen Li-hava hücrelerinin çalışma prensibi, deşarj ürününün, tersinir olarak oluşumuna/ayrışmasına dayanır. Bu durum, Li-hava hücrelerini, yeni nesil enerji depolama sistemlerinin umut vaat eden bir aday haline getirir (Yang vd. 2018).

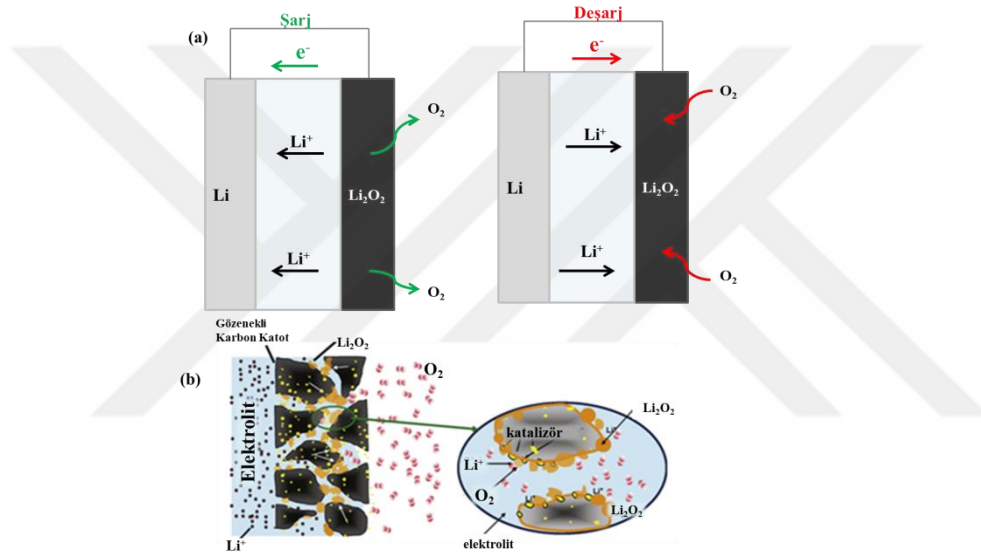
Li-hava hücreler, sahip oldukları yüksek enerji yoğunluğu ile birçok alanda (elektrikle çalışan araçlar vb.) kullanılmakta olan Li-iyon hücrelere ($500-700 \text{ W.h.kg}^{-1}$) göre üstünlük sağlamaktadır (Li vd. 2016b). Yapılan araştırmalarda, Li-hava hücrenin kullanılacağı arabalarda, şarja ihtiyaç duyulmadan daha fazla yol katetmesine olanak sağladığı görülmüştür. Lityumun anot, karbon temelli katot ve polimer elektrolitin kullanıldığı ilk Li-hava hücre, 1996 yılında Abraham ve Jiang tarafında geliştirilmiştir. 2006 yılında ise Bruce ve arkadaşları, hava elektrotunda elektrokatalizör olarak, elektrolitik MnO içeren Li-hava hücresi geliştirmişlerdir (Yang vd. 2018). Ardından, Li-hava hücre teknolojisinin geliştirilmesine yönelik yapılan çalışmalar giderek artmıştır. Yapılan araştırmalar sonucunda ise Li-hava hücrelerin, geliştirilmesi ve optimize edilmesi durumunda, içten yanmalı motorların yerine kullanılma ihtimali olan en güçlü aday teknoloji olduğu görülmüştür.

Li-hava hücreleri, temelde Li metalini içeren anot, çözünmüş halde bulunan Li tuzu içeren elektrolit, separator ve gözenekli, O_2 geçirgen katot malzemesinden oluşmaktadır (Şekil 2.6). Tipik bir aprotik Li-hava hücresinde gerçekleşen, hücre reaksiyonu Eşitlik 2.1'deki gibi ifade edilebilir.



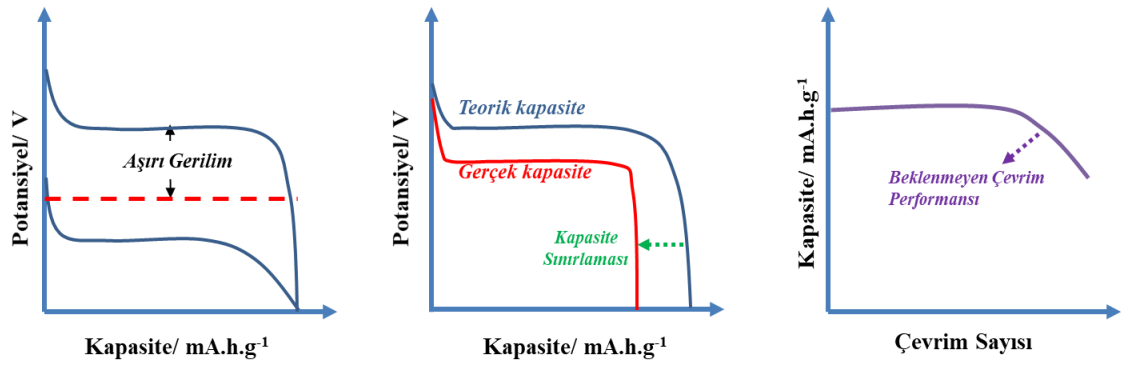
Şekil 2.6 Li-hava hücresinin şematik gösterimi

Li-hava hücrelerinde, deşarj sırasında, dış ortamdan alınan havadaki O_2 katotta indirgenir, O^{2-} ye ayrışarak elektrolitte çözünür (Girishkumar vd. 2010). Bu sırada, anotta yer alan Li metali yükseltgenir ve Li^+ iyonları elektrolite geçiş yapar (Şekil 2.7). Elektrolit boyunca taşınan Li^+ iyonları katot yüzeyine geldiklerinde çözünmüş olan O^{2-} iyonları ile tepkimeye girerek deşarj ürünü olan Li_2O veya Li_2O_2 'yi oluşturur (Yuan vd. 2015). Oluşan Li_2O_2 , gözenekli katot malzemesi üzerinde depolanır ve bu proses oksijen indirgeme reaksiyonu (ORR) olarak adlandırılır. Deşarj sırasında ise, şarj prosesinin tam tersi söz konusudur. Şarj sırasında oluşan Li_2O_2 ayrışır ve O_2 açığa çıkar. Bu reaksiyon ise oksijen oluşum reaksiyonu (OER) adı verilir.



Şekil 2.7 (a) Li-hava hücresinde gerçekleşen şarj ve deşarj olayları (b) Gözenekli karbon katotta gerçekleşen taşınım olaylarının şematik gösterimi (Girishkumar vd. 2010)

Li-hava hücreleri, her ne kadar yüksek enerji yoğunluğuna sahip bir enerji depolama sistemleri olsa da, ticari boyutta uygulanabilirliğini kısıtlayan üç temel sorun vardır: i) katotta gerçekleşen ORR ve OER sırasında oluşan aşırı gerilim; ii) kapasite sınırlaması ve ii) uzun çevrim sonucunda kapasite düşüştür (Şekil 2.8). Bu nedenle, Li-hava hücrelerin tasarımında göz önünde tutulması gereken problemlerin temelini, katotta gerçekleşen Oksijen indirgeme (ORR) kinetiği ve mekanizması oluşturmaktadır.



Şekil 2.8 Li-hava hücrelerdeki başlıca performans eksikliklerinin şematik diyagramı (Yang vd. 2018).

Li-hava hücrelerde kullanılacak katot malzemesi, gözenekli yapıda ve yüksek yüzey alanına sahip, mekanik ve kimyasal olarak kararlı, elektriksel iletkenliği yüksek, hacimsel genişlemeye izin vermeyen ve gaz geçirgenliği yüksek olan bir malzeme olmalıdır (Kumar vd. 2010). Katot malzemesi; gözenekli karbon, katalizör ve bağlayıcıdan oluşmaktadır. Katalizör; oksijen indirgenme-yükseltgenme işleminde katalitik görev yapmaktadır. Genel olarak metal-hava pillerinde, katotta gerçekleşen ORR, yüksek aktivasyon enerjisine sahiptir ve toplam hücre polarizasyonunun önemli bir bölümünü oluşturur. ORR, O-O bağının kırılarak yerine O-metal bağının oluşmasına neden olur. Dolayısıyla, katotta ORR için kullanılan katalizör, metal-hava hücrelerinin şarj edilebilirlik ve kapasite parametrelerinin artırılmasında önemli rol oynar (Li vd. 2016a). Katalizör olarak çoğunlukla, iletken karbon destek üzerine sabitlenmiş Pt, Au, Pd, Ru gibi soy metaller/alaşımaları veya geçiş metal oksitleri kullanılır. Ancak, soy metaller pahalı, geçiş metalleri ise kısa ömürlü olmaları nedeni ile dezavantajlıdır. Pt, en yüksek performansa sahip ORR katalizörü olarak görülse de, yüksek maliyet ve ulaşılabilirliğinin zor olması nedeni ile yapılan araştırmalar oksijen indirgeme reaksiyonlarında kullanılmak üzere, yüksek katalitik özellik gösteren, çevre dostu, düşük maliyetli, üretimi kolay metal-temelli karbon destekli katalizörler veya metal içermeyen elektrokatalizörlerin geliştirilmesi üzerine yoğunlaşmıştır (Dai vd. 2014). Katotta kullanılan karbon malzeme; elektrokimyasal tepkimeye girmese de, deşarj işlemi esnasında üzerinde katı halde Li_2O_2 veya Li_2O biriktiği için hücrenin en önemli bileşenlerinden biridir. Bu nedenle Li-hava hücrelerinin performansını artırmak için, yüksek performanslı katot destek malzemesi geliştirilmesi önemlidir. Yüksek elektriksel iletkenlik, geniş yüzey alan ve mezogözenek

boyutu bir Li-hava hücrelerinin kapasitesini ve performansını artırabilecek en önemli parametrelerdir. Son yıllarda, mezogözenekli karbon malzemeler, karbon nanotüpler ve grafen gibi çeşitli karbon malzemelerin Li-hava hücrelerdeki performansına yönelik çalışmalar artış göstermiştir (Li vd. 2016b).

Katot malzemesinin hazırlanmasında kullanılan bağlayıcı, katodun mekanik dayanımının artırılması için kullanılır. Bağlayıcı olarak, genellikle politetrafloroetilen ve PVdF tercih edilmektedir. Fakat bağlayıcı kullanımı, hem yüzey alanını hem de katodun iletkenliğini azaltarak verimi düşürmesinden dolayı istenmez. Bu nedenle, yüksek mekanik dayanım ve iletkenliğe sahip, geniş yüzey alanlı 3D monolit yapıların sentezi ve katot malzemesi olarak kullanılabilirliği önemlidir.

Anot olarak, genellikle 50 μm -1000 μm kalınlığında Li-folyo kullanılmaktadır. Li-folyo deşarj sırasında, Li kaynağı olarak görev yapmaktadır. Katodun hava ile temas ettiği yüzeye ise, PTFE gibi, seçici geçirgen bir film konularak, hücreye oksijenin geçişi sağlanır. Havada bulunan nemin geçişini engelleyerek de hücre içinde su kaynaklı istenmeyen tepkimelerin oluşmasını engellemektedir.

Li-hava hücrelerinde kullanılan elektrolitler, Li-iyon hücrelerdekine benzer şekilde, destek çözücü ve lityum tuzunun karışımından oluşurlar. Çözücü sistem sıvı olabileceği gibi, polimer veya seramik gibi katı hal yapıları da kullanılabilir. Li-hava hücrelerinde, Lityum heksaflorofosfat (LiPF_6) ve Lityum bis(trifluorometilsulfonyl)imid (LiTFSI) en çok kullanılan lityum tuzlarıdır.

2.6.2 Süperkapasitörler

Bir kapasitörün performansını tanımlayan en önemli parametreler; kapasitans, enerji yoğunluğu ve güç yoğunluğudur. Enerji depolayabilme özelliği *kapasitans* (C) sözcüğü ile ifade edilir, depolanan pozitif yük miktarının (Q), uygulanan gerilime (V) oranıdır ve birimi 'Farad'dır (Eşitlik 2.3). Kapasitans, her bir elektrotun yüzey alanı (A) ile doğru, elektrotlar arasındaki uzaklık (D) ile ters orantılıdır. Burada, ϵ_0 ve ϵ_r sırasıyla; boşluğun ve dielektrik maddenin dielektrik sabitleridir (Hall vd. 2010).

$$C = \frac{Q}{V} = \epsilon_0 \epsilon_r \frac{A}{D} \quad (2.3)$$

Bir kapasitörlerde depolanan enerji (E), kapasitans ile doğru orantılıdır.

$$E = \frac{1}{2} CV^2 \quad (2.4)$$

Kapasitörün gücü (P) ise; kapasitörü oluşturan elemanların 'eşdeğer seri direnci, ESR' ile ters orantılı olup Eşitlik 2.5 ile verilmektedir.

$$P = \frac{V^2}{4 \times ESR} \quad (2.5)$$

Süperkapasitörler çalışma prensibi olarak geleneksel kapasitörlere benzese de, kapasitörlerde yük birikimi yalnızca levha yüzeyinde gerçekleşirken süperkapasitörlerde yük birikimi elektrot ve elektrolit ara yüzeyinde gerçekleşmektedir. Elektrot malzemesinin sahip olduğu yüksek yüzey alan (A) ve elektrot yüzeyinde elektronik ve iyonik etkileşim arasındaki mesafenin (D) çok küçük olması, süperkapasitörlerin çok yüksek kapasitans ve enerji yoğunluğuna sahip olmasını sağlar. Süperkapasitörlerin uygulama alanındaki son gelişmeler, düşük maliyetli, yüksek kapasitanslı ve yüksek voltaj gerektiren uygulamalar üzerine yoğunlaşmıştır. Ayrıca, bataryalarla ve geleneksel kapasitörlerle kombine olarak kullanıldığı hibrit sistemler de mevcuttur. Sahip oldukları hızlı deşarj özelliği ile kesintisiz güç kaynaklarında kullanılabilen süperkapasitörler, fotoğraf makinesi flaşlarının çalışması için gerekli olan cihazlarda da kullanılan devre elemanlarıdır (Beguin vd. 2013).

Süperkapasitörler aşağıdaki elemanlardan oluşmaktadır (Balakrishnan ve Subramanian 2014):

✓ *Elektrotlar:* Süperkapasitörlerde elde edilen yüksek kapasitansların sebebi, elektrot ve elektrolit arasında iyi temas sağlayan yüksek yüzey alanına sahip elektrotlardır. Elektrotların yüksek yüzey alanına sahip olması ve elektrokimyasal olarak inert olması gerekmektedir. Süperkapasitör elektrot malzemesi olarak, iletken polimerler ve metal oksitler gibi malzemeler kullanılabildiği gibi yüksek yüzey alanı, düşük elektriksel direnci, kontrol edilebilir gözenek yapısı gibi üstün özelliklere sahip olmaları

nedeni ile gözenekli karbon malzemeler (grafen, aktif karbon, karbon nanotüp, karbon nanofiber, karbon aerogeller vb.) de tercih edilmektedir.

✓ *Elektrolit:* Süperkapasitörlerde kullanılan elektrolitler katı, organik veya sulu formda olabilir. Kullanılan elektrolitin yüksek iyonik iletkenliğe ve kapasitörün mümkün olan en yüksek voltajda çalışmasına olanak sağlayan elektrokimyasal kararlılığa sahip olması gerekmektedir.

✓ *Seperatör:* Kullanılan elektrolit türüne göre farklı seperatörler kullanılabilir. Organik elektrolitler için polimer veya kağıt ayırıcılar daha uygun iken sulu elektrolitler için cam fiber veya seramik seperatörler daha uygundur.

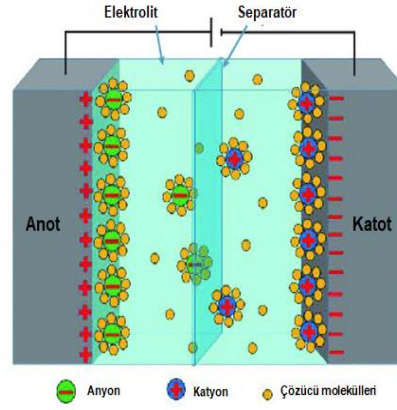
❖ *Süperkapasitörlerin sınıflandırılması*

Süperkapasitörler hücre tasarımı, elektrot malzemeleri ve temel çalışma prensipleri göre üç şekilde sınıflandırılabilirler;

- i. Elektriksel çift tabaka kapasitörler (EDLC)
- ii. Pseudokapasitörler (Redox kapasitörleri)
- iii. Hibrit kapasitörler

i. Elektriksel çift tabaka kapasitörler (EDLC); elektrolit içine daldırılmış iki adet elektrottan oluşur. Elektrotlar, iyon geçirgen bir ayırıcı ile birbirlerinden ayrılırlar (Şekil 2.9). Elektriksel çift tabaka kapasitörler, elektrot elektrolit ara yüzeyindeki yük ayrımından kaynaklanan çift tabaka kapasitansını kullanarak enerji depolamaktadırlar (Conway, 1999).

Kapasitöre potansiyel uygulandığında, elektrotlarda yük birikir. Elektrottaki yükün zıt yüküne sahip elektrolitteki iyonlar ayırıcıdan difüzlenerak elektrot aktif malzemenin gözeneklerine geçerler. Zıt yüklü bu iyonların elektrot yüzeylerinde birikmesi her bir elektrotta çift tabaka yükünün oluşmasına sebep olur. Böylece her bir elektrot-elektrolit ara yüzeyi ayrı bir kapasitör gibi işlev görür. Bu tip kapasitörlerde, kimyasal bir olay olmadığından dolayı sistem tersinirdir ve oldukça yüksek çevrim kararlılığına sahiptirler (Pandolfo ve Hollenkamp, 2006).



Şekil 2.9 Yüklü bir EDLC şematik gösterimi (Chen vd. 2017)

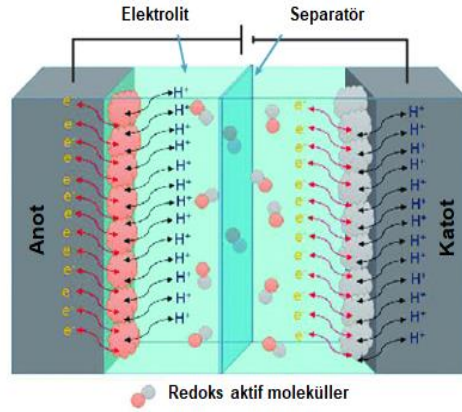
ELDC’de, yüksek kimyasal kararlılıkları, iyi elektriksel iletkenlikleri ve düşük-orta seviyeli maliyetleri nedeniyle *karbon temelli malzemeler* tercih edilmektedir. Kullanılan başlıca karbon malzemeler; grafen, karbon nanotüpler, karbon fiberler, aktif karbon ve karbon arojellerdir. Bunun yanında, karbon siyahı, karbon fiber ve camsı karbonlar da tercih edilmektedir. Üç boyutlu (3D), mezo gözenekli yapılar olan karbon arojeller, düşük yoğunluklu ve yüksek elektriksel iletkenliğe sahip yapılardır. Sahip oldukları yapı sayesinde akım toplayıcıya bağlayıcı katkı maddesi gerekmeksizin bağlanırlar. Böylece ESR düşer ve kapasitörün güç yoğunluğu artmış olur (Halper ve Ellenbogen 2006).

Karbon malzemeler, uygun fiziksel ve kimyasal özellikleri sebebiyle, elektrot malzemesi yapımında sıkça tercih edilirler. Bu özellikler aşağıdaki gibi sıralanabilir;

- ✓ Yüksek iletkenlik
- ✓ Amfoterik yapı sayesinde uygun elektrokimyasal özellikler
- ✓ Yüksek yüzey alanı
- ✓ Yüksek korozyon direnci
- ✓ Yüksek ısıl ve kimyasal kararlılık
- ✓ Kontrol edilebilir gözenek yapısı
- ✓ Kompozit malzemelerle uyum
- ✓ Düşük maliyet
- ✓ Çevre dostu (Frackowiak ve Beguin, 2001)

ii. *Pseudokapasitörler*; elektrot olarak metal oksitler ve iletken polimerler kullanılır. Elektrik enerjisi, elektrot yüzeyinde adsorplanan iyonların tersinir Faradaik yük transferi

ile oluşan redoks reaksiyonları ve elektrosorpsiyon sonucu elektrokimyasal olarak depolanır (Şekil 2.10). Pseudokapasitans Faradaik'tir (yani elektrot-elektrolit arayüzeyinde elektron transferini içerir) ve elektrolit ile elektrot yüzeyindeki elektroaktif bileşen ile tersinir ve hızlı redoks reaksiyonunu içerir. Pseudokapasitans, çift tabaka kapasitansından daha yüksek olabilir, ama düşük güç yoğunluğu (zayıf elektriksel iletkenlikten dolayı), zayıf döngü ömrü ve düşük kararlılık gibi sorunları mevcuttur (Snook vd. 2011). En çok incelenen pseudokapasitif malzemeler, geçiş metali oksitleri (V_2O_5 , MnO_2 , NiO , RuO_2 , Fe_3O_4 , SnO_2 ve Co_3O_4 gibi) veya hidroksitleri ($Ni(OH)_2$ ve $Co(OH)_2$ gibi) ile polianilin, polipiro, politiyofen gibi iletken polimerlerdir. İletken polimer elektrotlar, diğer redoks aktif elektrot malzemelerine göre (örn; RuO_2) üstün özellikleri bulunmaktadır. Bunlar; düşük maliyetli olmaları, üretim kolaylığı, yüksek spesifik kapasitansa, spesifik güce ve spesifik enerjiye sahip olmalarıdır. İletken polimerler, yüksek kapasitansa sahiptirler. Çünkü, kapasitif ve faradaik akımlar, yük depolanmasına katkıda bulunmaktadır (Qin vd. 2008). Oksijen ve azot gibi heteroatomlar içeren gözenekli karbon malzemelerde de pseudokapasitans katkısı görülebilir. İki mekanizmanın da aktif olması, daha yüksek kapasitans değerlerinin elde edilebileceği anlamına gelir. Bu nedenle, hibrit sistemler üzerine çalışmalar yapılmaktadır.



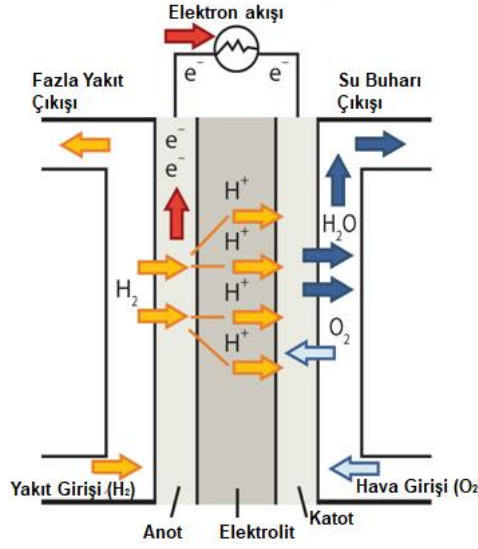
Şekil 2.10 Pseudokapasitörün şematik gösterimi

iii. Hibrit kapasitörler; bu kapasitörlerde elektrotlar hem çift tabaka kapasitans hem de pseudokapasitans özelliği gösterirler. Faradaik ve Faradaik olmayan işlemlerle enerjinin depolandığı hibrit kapasitörlerde EDLC'lerden daha yüksek enerji ve güç yoğunluklarına ulaşılabilir.

2.6.3 Yakıt hücreleri

İçten yanmalı motorlar, 150 yılı aşkın bir süredir otomobil endüstrisinde kullanılmaktadır. Ancak, bu motorlarının düşük verimli olması (% 15) ve başta CO₂ olmak üzere sera gazı emisyonuna neden olduğu göz ardı edilmemelidir (Florides ve Christodoulides, 2009). Bu nedenle, motorlu araçlarda kullanılacak, çevre dostu ve yüksek verimli alternatif sistemlerin kullanımı önem taşımaktadır. Bu alternatifler arasında, içten yanmalı motorlardan daha yüksek enerji verimliliğine (%50-60) sahip olan yakıt hücresi (FC) teknolojisi yer almaktadır (O'Hayre vd. 2006).

Yakıt hücreleri, farklı sıcaklık aralıklarında çalışabilen ve kimyasal enerjiyi, sürekli olarak elektrik enerjisine dönüştüren elektrokimyasal sistemlerdir. Yakıt hücresindeki temel mekanizma, elektroliz reaksiyonunu içermektedir. İçten yanmalı motorlarla karşılaştırıldığında, kullanılan yakıtla bağlı olarak çok düşük sera gazı emisyonuna ve yüksek enerji yoğunluğuna sahiptirler (Zheng vd. 2012). Genel olarak, yakıt hücreleri, kullanılan elektrolitleri bakımından, polimer elektrolit membran yakıt hücreleri (PEM), alkali yakıt hücreleri (AFC), fosforik asit yakıt hücreleri (PAFC), erimiş karbonat yakıt hücreleri (MCFC) ve katı oksit yakıt hücreleri (SOFC) olmak üzere beş farklı şekilde sınıflandırılabilir (Çizelge 2.5). PEM yakıt hücreleri (doğrudan metanol yakıt hücresi ve proton-değişim-membran yakıt hücresi), diğer yakıt hücreleri ile karşılaştırıldığında, uzun ömürlü ve hafif olmaları, korozyon direnci, düşük çalışma sıcaklığı, yüksek güç verimleri ve modüler olmaları sayesinde elektrikli araçlar ve portatif elektronik cihazlarda kullanılacak en güçlü adaylar olarak gösterilmektedirler (Steele vd. 2011). Polimer elektrolit yakıt hücreleri, temel olarak yakıtın yükseltildiği anot, yükseltgenme sonucu oluşan H⁺ iyonunun katoda doğru hareketini sağlayan polimer elektrolit ve oksijenin, H⁺ iyonu ile indirgendiği katot olmak üzere üç bölümden oluşmaktadır (Şekil 2.11). Bir yakıt hücresinin verim, ömür ve güç gibi performans özellikleri, kullanılan yakıt, elektrolit, katot ve anotta kullanılan katalizörlerin türüne bağlıdır.



Şekil 2.11 Polimer elektrolit membran yakıt hücresinin şematik gösterimi

Çizelge 2.5 Farklı yakıt hücre türlerinin karşılaştırılması

Yakıt Hücresi Tipi	Elektrolit	Çalışma Sıcaklığı (°C)	Avantajları	Dezavantajı
Polimer Elektrolit Membran (PEMFC)	Proton iletken membran	50-100	<ul style="list-style-type: none"> * Düşük çalışma sıcaklığı * Hızlı açma- kapama * Korozyona direnci * Uzun çevrim ömrü * Hafif 	<ul style="list-style-type: none"> * Pahalı katalizör ihtiyacı * Yakıt safsızlıklarına karşı hassasiyet
Akali (FC)	KOH jel çözeltisi	90-100	<ul style="list-style-type: none"> * Bazik elektrolit içinde daha hızlı gerçekleşen katot reaksiyonu * Daha ucuz hücre maliyeti 	<ul style="list-style-type: none"> * Yakıt içindeki CO₂ ve havaya karşı hassasiyet * Elektrolit kontrolü zorluğu
Fosforik Asit (PAFC)	H ₃ PO ₄ (aq)	150-200	<ul style="list-style-type: none"> * Yüksek sıcaklıkta güç kazanımının mümkün olması * Yakıt safsızlıklarına karşı artan tolerans 	<ul style="list-style-type: none"> * Pt katalizör ihtiyacı * Uzun açma kapama süresi * Kükürt hassasiyeti
Eriyik Karbonat (MCFC)	Li, Na ve/veya K karbonatları	600-700	<ul style="list-style-type: none"> * Yüksek verim * Yakıt ve katalizör tercihinde esneklik 	<ul style="list-style-type: none"> * Yüksek sıcaklıkta korozyon bileşenlerin bozulması * Düşük güç yoğunluğu
Katı oksit (SOFC)	İtriyum katkılı ZrO	600-1000	Katı oksit (SOFC)	<ul style="list-style-type: none"> * Yüksek sıcaklıkta korozyon bileşenlerin bozulması

Genel olarak yakıt hücrelerinde, yakıtın anotta yükseltgenmesi sonucu oluşan iyonun, katotta oksijeni indirgenmesini içeren ORR, yüksek aktivasyon enerjisine sahiptir ve toplam hücre polarizasyonunun önemli bir bölümünü oluşturur (Cao vd. 2012; Antolini, 2012). Yakıt hücrelerinde ORR, O-O bağı kırılarak yerine O-H bağı oluşur. Oksijenin katalizör yüzeyine adsorpsiyonu, reaksiyon mekanizmasının ilk basamağını oluşturur. Dolayısıyla, anotta yakıtın yükseltgenmesi ve özellikle katotta ORR için kullanılan katalizör, polimer elektrolit yakıt hücrelerinin anahtar bileşenidir (Dai vd. 2015). Katotta oksijenin indirgenmesi, kullanılan katalizörün elektrokatalitik özelliklerine bağlı olarak, son ürün olarak asidik ortamda H_2O (Eşitlik 2.8) ve bazik ortamda OH^- in olduğu doğrudan $4e^-$ yoluyla veya asidik ortamda H_2O_2 ve bazik ortamda HO_2^- ara ürünlerinin olduğu iki basamaklı $2e^-$ indirgeme yollarında biri üzerinden gerçekleşir. İdeal bir ORR katalizörünün elektroaktivitesi, doğrudan $4e^-$ yoluna karşı yüksek seçicilik göstermesi ile ilişkilidir (Dai vd. 2015).



Mevcut yakıt hücresi teknolojilerinde, Pt'nin yüksek elektrokatalitik aktivitesinden dolayı, iletken karbon destek üzerine sabitlenmiş Pt (Pt/C) kompozit katalizörler, etkili $4e^-$ ORR katalizörü olarak kullanılmaktadır (Nørskov vd. 2004). ORR katalizörü olarak Pt/C nin kullanıldığı mevcut yakıt hücrelerinin yaygınlaşmamasının önündeki en büyük engeller; *i*) Yakıt olarak, H_2 kullanıldığında, Pt'nin, H_2 gazında bulunabilecek eser miktarlardaki CO'ya bile duyarlı olması ve zehirlenme etkisi ile Pt'nin katalitik etkisini ortadan kaldırması; *ii*) Yakıt olarak, metanol kullanıldığında, anot bölümündeki metanolün, membrandan geçerek katot bölümündeki Pt/C katalizörünü zehirleyerek ömrünü azaltması; *iii*) Pt'nin yüksek fiyatından dolayı yakıt hücresi maliyetinin çok yüksek olmasıdır. Amerikan Enerji Dairesi verilerine göre toplam yakıt hücresi maliyetinin % 50'sini, Pt elektrokatalizör oluşturmaktadır (Debe vd. 2012). Bu nedenle, yakıt hücreleri ile ilgili son yıllardaki çalışmalar, ticari Pt/C'ye alternatif olabilecek yüksek performanslı ve kararlı, düşük maliyetli ORR katalizörleri üzerine yoğunlaşmıştır (Dai vd. 2015).

2.6.3.1 Elektrokimyasal oksijen indirgeme reaksiyonu

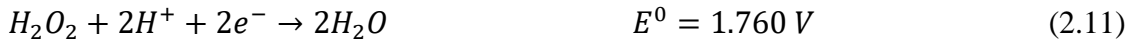
Oksijen indirgeme reaksiyonları (ORR), aerobik yanma, galvanik korozyon, metabolizma reaksiyonları gibi doğada yaygın olarak kendiliğinden gerçekleşen elektrokimyasal proseslerdir. Bunların yanı sıra, çeşitli enerji dönüşüm ve depolama cihazlarında kritik rol oynayan elektrokimyasal bir işlemdir. Örneğin, bir oksijen sensöründe, oksijen derişimi, ORR potansiyeli ile belirlenirken, yeni nesil metal-hava veya yakıt hücrelerinde ise, elektrokatalizörün ORR elektrokatalitik etkinliği, sistemin genel performansına katkıda bulunur. Bu sistemler, genel olarak ortam sıcaklık ve basıncında çalışmaktadır. Fakat bu koşullarda genel olarak ORR kinetiği çok hızlı ilerlememektedir. Bu nedenle, reaksiyon hızını ve verimini artırmak için elektrokatalizörler gereklidir. Mevcut sistemlerde kullanılan en yaygın elektrokatalizörler, Pt temelli katalizörlerdir. Metal katalizörler, yüksek performans gösterse de, sınırlı metal rezervi, kimyasal olarak üretimin maliyetli oluşu gibi sınırlayıcı parametreler söz konusudur. Bu nedenle, düşük maliyetli, kolay bulunabilen/üretilebilen, yüksek elektrokatalitik aktivite gösteren katalizörlerin geliştirilmesi üzerine yapılan araştırmalar önem kazanmıştır. Son yıllarda, karbon temelli metal içermeyen katalizörlerin geliştirilmesi ve potansiyel kullanım alanlarının araştırılmasına yönelik çalışmalar ilgi çekmektedir (Dai, 2018). Başta aktif karbon, karbon nanotüpler (CNT), fullerenler, grafen ve C₃N₄ olmak üzere pek çok nanoyapısal karbon türü, üstün fizikokimyasal ve elektronik özellikleri, ve düşük maliyeti nedeniyle potansiyel katalizörler olarak incelenmektedir (Tu vd. 2016).

ORR genel olarak, sulu/organik çözeltilerde veya katılarda çözünmüş oksijen moleküllerinin, iki basamaklı 2e⁻ veya tek basamaklı 4e⁻ üzerinden reaksiyonu sonucunda, 0 oksidasyon durumundan -1 veya -2 oksidasyon durumuna indirgenmesi olarak tanımlanmaktadır. Genel olarak, ORR çoklu e⁻ transferini içerir ve farklı elektrolitlerde (asidik veya bazik) farklı başlangıç/bitiş potansiyelleri ve ürünlere sahiptir. Asidik ortam sulu elektrolitin kullanıldığı bir sistemde ORR, Pt/C katalizörler gibi yüksek performanslı bir katalizör tarafından katalizlenirse, her bir O₂ molekülü, 4e⁻ alır ve 4 protonla (H⁺) birleştirilerek, 2 mol H₂O molekülü oluştururlar (Eşitlik 2.9).



Burada E⁰; standart hidrojen elektroda (SHE) göre hücre potansiyelini göstermektedir.

Ortamda katalizör bulunmaması veya kullanılan katalizörün yeteri kadar elektrokatalitik aktiviteye sahip olmaması durumunda, asidik elektrolitin ortamında, ORR aynı zamanda iki basamklı $2 e^-$ üzerinden de gerçekleşebilir. Burada, ilk basamakta H_2O_2 ara ürün olarak açığa çıkarken (Eşitlik 2.10), ikinci basamakta son ürün olarak H_2O oluşmaktadır (Eşitlik 2.11).



Bu durum, bazik elektrolit ortamında biraz daha farklıdır. ORR, benzer şekilde $2 e^-$ veya $4 e^-$ üzerinden gerçekleşirken, son ürün olarak açığa H_2O yerine, OH^- iyonları çıkmaktadır. Bazik elektrolit ortamında, $4 e^-$ ORR prosesi, Eşitlik 2.12'deki gibi gösterilebilir.

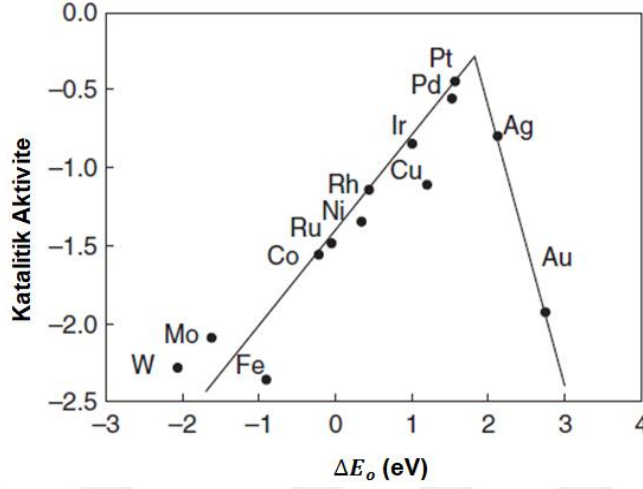


Benzer şekilde, $2 e^-$ ORR prosesi, bazik ortamda yine 2 basamakta gerçekleşmektedir. İlk basamakta, O_2 molekülü $2 e^-$ alarak HO_2^{2-} iyonunu oluştururken (Eşitlik 2.13), ikinci basamakta $2 e^-$ daha alarak OH^- iyonları açığa çıkmaktadır (Eşitlik 2.14).



Bir yakıt hücresi veya lityum-hava hücresi için, elektrot reaksiyonlarının kolay ve hızlı bir şekilde ilerlemesi gerekir. Sonuç olarak, bu reaksiyonlar için, daha düşük bir aşırı potansiyelde, daha büyük bir akım elde edilmesi gerekir. Çeşitli metallerin sahip olduğu elektrokatalitik aktivitesi (mikroyapı, morfoloji veya kütle aktarım dirençlerinden bağımsız olarak), O_2 moleküllerinin adsorpsiyon enerjisi ile tanımlanabilir. Şekil 2.12'deki gibi, metallerin sahip olduğu katalitik aktivite değerleri için bir volkan grafiği çizilebilir (Nørskov vd. 2004). Şekil 2.12'den görüldüğü gibi Pt, Pd ve diğer soy metaller, ORR'ye karşı en yüksek katalitik aktivite sergilemektedir. Bunun yanı sıra, Ni, Co, Fe gibi geçiş metalleri oksijenle güçlü bağlanma ve oksit oluşturma eğilimindeyken, Au ve

Ag için tersi durum söz konusudur. Sonuç olarak, bu metallerin ORR aktivitesi, Pt ve Pd ile karşılaştırıldığında, çok daha zayıf olduğu sonucuna varılmaktadır.



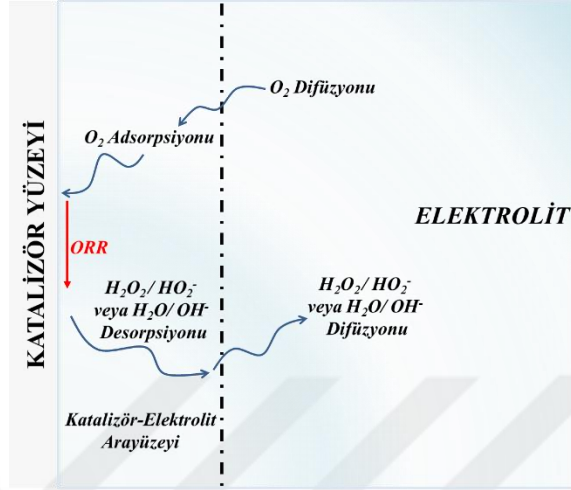
Şekil 2.12 Çeşitli metallerin sahip olduğu ORR katalitik aktivite davranışları (Nørskov vd. 2004).

Metal içermeyen katalizörlerin, sergilemiş olduğu elektrokatalitik aktivite, içerdikleri yüzey fonksiyonel grupların neden olduğu, eşit olmayan yük dağılımından kaynaklandığı belirtilmektedir. Örneğin, karbon malzemelerin yüzeyinde yer alan heteroatomlar, oksijen molekülleri ile elektrostatik etkileşimler sonucu oksijeni adsorbe ederek aktivite göstermektedir. Metal içermeyen katalizörlerin aktivitesi benzer şekilde oksijene karşı göstermiş olduğu adsorpsiyon enerjileri ile belirlenebilmektedir. Ayrıca, bu metal içermeyen katalizörlerin düşük maliyetli oluşu, pratikte kullanımları için oldukça önemlidir (Dai vd. 2014).

ORR proesesi temelde, kullanılan katalizörün, elektrot malzemesinin ve elektrolitin yapısına bağlı olarak, oluşan ara ürününlerin adsorpsiyon-desorpsiyon adımlarından oluşmaktadır. İdeal koşullarda, ORR prosesinin sulu elektrolit ortamında gerçekleşen reaksiyon adımları aşağıdaki gibidir;

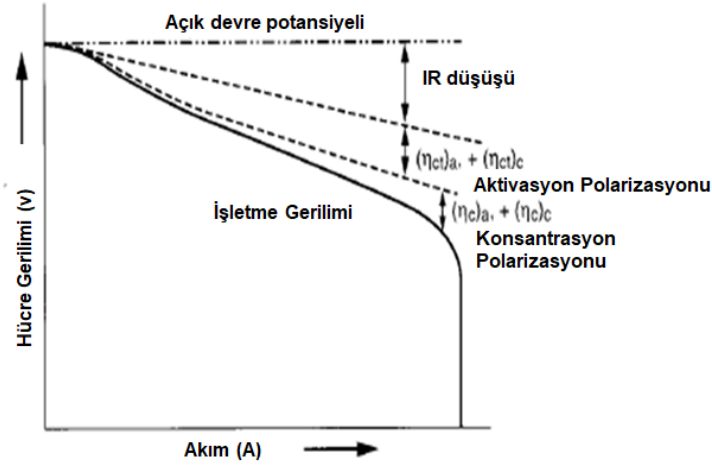
- i. Çözünmüş oksijen moleküllerinin elektrolit yardımıyla katalizör-elektrolit arayüzeyine taşınması,
- ii. Oksijen moleküllerinin katalizör yüzeyine adsorpsiyonu,
- iii. Elektrottan koparılan elektronların dış devre yardımı ile diğer elektrotta adsorbe edilmiş oksijen moleküllerine taşınması,

- iv. Oksijen moleküllerinin indirgenmesi sonucu oluşan ürünlerin katalizör yüzeyinden desorpsiyonu,
- v. İndirgenme ürünlerinin katalizör yüzeyinden elektrolite difüzyonu (Şekil 2.13) .



Şekil 2.13 Sulu elektrolitlerdeki katalizör/elektrot arayüzeyinde gerçekleşen ORR mekanizmasının şematik gösterimi

Elektrokimyasal bir hücreden akım geçmediği zaman elde edilen akım olarak tanımlanan açık devre potansiyeli (OCP), her zaman teorik potansiyelden daha düşüktür. Hücreden akım geçmeye başladıktan sonra artan akım ile birlikte potansiyel de düşmektedir. Belirli bir akım yoğunluğunda ölçülen hücre potansiyeli ile reaksiyonun tersinir hücre potansiyeli arasındaki farka aşırı gerilim (η) adı verilir. Bir hücrede aşırı gerilime neden olan duruma, hücre polarizasyonu (kutuplaşma) ad verilir ve elektrokimyasal hücrelerde kaçınılmaz bir durumdur. Kütle aktarımı, adsorpsiyon ve kimyasal reaksiyon adımlarından oluşan ORR prosesinde, sınırlayıcı olan yavaş basamaktır ve sistemin deşarj hızını belirlemektedir. Reaksiyonun çok yavaş olması durumunda, elektrot yüzeyinde aşırı yük birikir ve reaksiyon hızı difüzyon hızını karşılayamaz hale gelir. Bu duruma aktivasyon polarizasyonu (kinetik polarizasyon) adı verilir. Reaksiyonun çok hızlı olması durumunda ise, difüzyon hızı, reaksiyon hızını dengeleyemez ve yığın çözeltide homojen olmayan bir yük dağılımı oluşur. Bu duruma da konsantrasyon polarizasyonu denir. Elektrokimyasal hücrede görülen direnç kayıpları (IR düşüşü); hücreyi oluşturan bileşenlerin elektriksel direncinden kaynaklanmaktadır. Elektrokimyasal hücrede görülen polarizasyon etkileri, hücre potansiyelinin teorik değerden sapmasına neden olur (Şekil 2.14).



Şekil 2.14 Elektrokimyasal hücrenin uygulanan akım karşısında göstermiş olduğu davranış

- *ORR elektrokatalizörlerinin katalitik aktivitelerinin hidrodinamik voltametrik yöntemlerle karakterizasyonu*

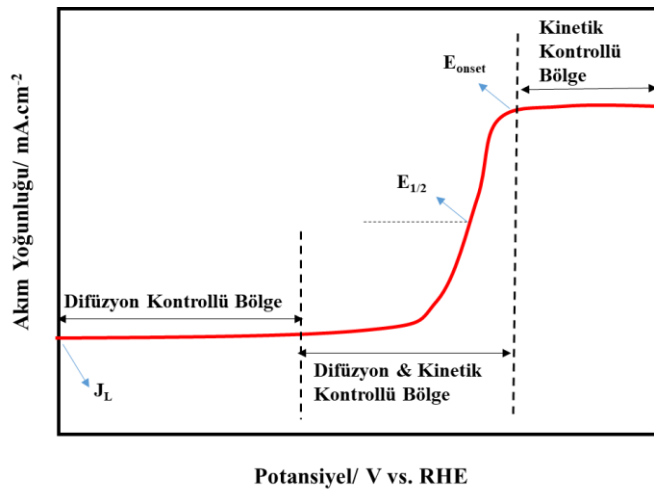
Hidrodinamik yöntemler, elektrolit çözeltisinin sürekli karıştırılmasıyla, kütle aktarım sınırlamalarını azaltarak, elektrokatalitik aktivitenin en az sapma ile ölçülmesini sağlayan voltametrik ölçümlerdir. Karıştırma işleminin, aksel bir dönüş sağlaması ve homojen olması gerekir. Dönüş hızı arttıkça, hücredeki difüzyon sınırlamaları azalacak ve belirli bir potansiyelden sonra sınır akım değerine ulaşacaktır.

Döner disk elektrot (RDE) voltametri, en sık kullanılan hidrodinamik teknikler arasındadır. Belirli bir potansiyel aralığında, O_2 gazı ile doyrulmuş elektrolit ortamında, farklı elektrot dönüş hızlarında (ω), potansiyel taraması yapılır ve elde edilen akım değerleri potansiyele karşı grafiğe geçirilir. Koutecky-Levich (K-L) bağıntısından yararlanılarak, sistemde kütle aktarımı ve difüzyon kinetiğinin kombinasyonu ile kontrol edilen ORR prosesindeki aktarılan elektron sayısı (n); oksijenin difüzyon katsayısı, elektrot açısall dönüş hızı ve sınır akım değerleri yardımıyla belirlenebilir (Dai vd. 2014).

Diğer bir hidrodinamik teknik ise, döner halka disk elektrot (RRDE) kullanıldığı, difüzyon sınırlamalarının neredeyse giderildiği voltametrik yöntemdir. Genellikle ikinci bir çalışma elektrodu görevi gören, disk elektrotun etrafında Pt veya Au gibi bir metalden yapılan halka elektrottan oluşmuştur.

Çalışma elektrotu (WE) olarak, camısı karbon (GC) RDE'nin kullanıldığı voltamogramlarda, kullanılan elektrolitin pH değerinden bağımsız olması nedeniyle elde edilen potansiyel değerleri, genellikle referans hidrojen elektrotu (RHE) cinsinden sunulmaktadır. Karşıt elektrot olarak (CE) ise, WE ile referans elektrot arasındaki akım akışını sağlayan inert Pt elektrot kullanılmaktadır. RDE çalışmalarında, kullanılacak katalizörün elektrokatalitik aktivitesi, çalışma elektrodu olarak görev yapan camısı karbon elektrotun (GCE), hazırlanan katalizör mürekkebiyle kaplanmasından sonra, O₂ ile doyurulmuş elektrolit ortamında, üç elektrotlu elektrokimyasal hücrede farklı dönüş hızlarında test edilir. Asidik ortamdaki ORR etkinliğini incelemek için, elektrolit olarak genellikle HClO₄ ve H₂SO₄ çözeltileri kullanılırken, bazik ortam için sulu KOH elektroliti tercih edilmektedir.

Şekil 2.15.'te RDE kullanılarak elde edilen, kinetik kontrollü, difüzyon kontrollü ve karışık (kinetik+difüzyon) kontrollü bölge olmak üzere üç bölgeye ayrılmış, tipik bir ORR polarizasyon eğrisi sunulmaktadır. Kinetik kontrollü bölgede, ORR hızı yavaştır ve potansiyel azalmasıyla, akım yoğunluğunda artış gözlenir. Kinetik+difüzyon kontrollü bölgede, ORR mekanizması, her iki sınırlayıcı basamak tarafından kontrol edilmektedir. Değişen potansiyele bağlı olarak, akım yoğunluğu artar ve reaksiyon hızlanır. Akım yoğunluğunun, değişen potansiyelden bağımsız hale geldiği bölge, difüzyon kontrollü bölge olarak tanımlanır. Burada, yüksek aşırı geriliminden kaynaklı olarak ORR kinetiği çok hızlı olduğu için, reaksiyon hızı O₂ molekülünün elektrot yüzeyine difüzyonu ile kontrol edilir.



Şekil 2.15 Tipik bir ORR polarizasyon eğrisi (Xia vd. 2015)

Bir elektrokatalizörün aktivitesini değerlendirmek için, göz önünde bulundurulması gereken en önemli iki parametre; onset potansiyeli (başlangıçtaki potansiyel) (E_{onset}) ve yarı dalga potansiyelidir ($E_{1/2}$). Genel olarak, E_{onset} katodik yöndeki akımın 0.1 mA.cm^{-2} 'ye ulaştığı potansiyel olarak tanımlanabilirken; $E_{1/2}$ ise, difüzyon sınır akım yoğunluğunun yarısının gözlemlendiği potansiyel olarak ifade edilmektedir. Ayrıca, Koutecky-Levich (K-L) eşitliği (Eşitlik 2.17) yardımıyla hesaplanabilen kinetik akım yoğunluğu (j_k) da, ORR katalizörlerinin katalitik performansını değerlendirmek için kullanılan bir başka parametredir. ORR prosesinde aktarılan elektron sayısını (n) hesaplamak için çeşitli elektrot potansiyellerinde ve farklı RDE dönüş hızlarında elde edilmiş deneysel verilere, K-L eşitliği uygulanarak, j^{-1} vs. $\omega^{-1/2}$ grafikleri elde edilir. Deneysel verilerle en iyi uyum gösteren eğrilerin yardımıyla transfer edilen elektron sayısı hesaplanır (Qian vd. 2014).

$$\frac{1}{j} = \frac{1}{j_K} + \frac{1}{j_D} = \frac{1}{j_K} + \frac{1}{B\omega^{1/2}} \quad (2.17)$$

$$B = 0.62 n F C_0 D_0^{2/3} \nu^{-1/6} \quad (2.18)$$

$$j_K = n F k C_0 \quad (2.19)$$

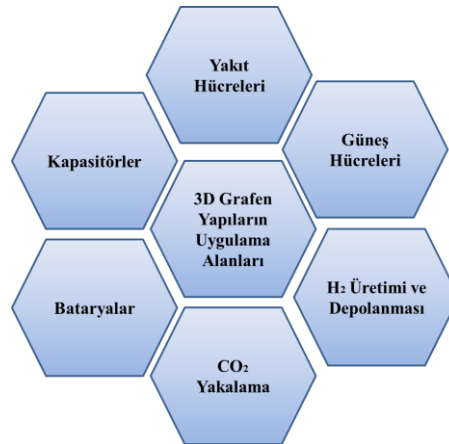
Burada j , ölçülen akım yoğunluğu; j_K ve j_D sırasıyla, kinetik ve difüzyon sınır akım yoğunlukları; ω , RDE'nin açısal dönme hızı ($\omega = 2\pi \times \frac{rpm}{60}, \text{rad.s}^{-1}$; rpm , doğrusal dönme hızı); n , aktarılan elektron sayısı; B , Koutecky-Levich sabiti; F , Faraday sabiti (C mol^{-1}); C_0 , O_2 molekülünün yığın derişimi (mol.L^{-1}); ν , elektrolitin kinematik vizkozitesi ($\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$); D_0 , O_2 molekülünün difüzyon katsayısı ($\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$), ve k , elektron aktarım hız sabitidir. Aktarılan elektron sayısı (n) ve j_K değerleri, K-L eğrilerinin (j^{-1} vs. $\omega^{-1/2}$) sırasıyla, eğimi ve kayma değerleri kullanılarak hesaplanabilir.

Literatürde, 2D elektrokatalizörlere yönelik çok sayıda çalışma mevcut olsa da, yüksek katalitik aktiviteye sahip 3D nanoyapılı elektrokatalizörler, bu alanda ilerleyebilmek için büyük önem taşımaktadır. 3D karbon yapılar, geniş yüzey alanı, elektron transferi için çok boyutlu iletken bir ağ sağlayan ve katalitik olarak aktif olan bölgeler içermeleri, yüksek mekanik dayanım gibi üstün özellikler sergiledikleri için ORR elektrokatalizörü olarak kullanılabilir en güçlü adaylardır.

2.7 3D Grafen Yapıların Enerji Depolama Sistemlerinde Kullanımı ve Teknolojik Açıdan Değerlendirilmesi

Genel olarak, 3D yapılar, ambalajlarda dolgu maddesi ve enerji absorblayıcı malzemeler olarak kullanılmalarının yan sıra, izolasyon malzemesi olarak ve adsorpsiyon gibi proseslerde adsorbent olarak da kullanılmaktadır. Son derece geniş spesifik yüzey alanı ve birbirine bağlı gözenek ağları ile 3D grafen yapı mimarisi, üstün elektriksel, mekanik ve elektrokimyasal özelliklere sahip oluşu ile öne çıkmakta ve birçok yeni uygulamada umut vaat etmektedir. Örneğin, elastomerik GA'ların yüksek sıkıştırılabilirliği ve elektriksel iletkenliği, etkin bir gerilme/gerinim sensörü olarak kullanılmalarını sağlamaktadır.

2D grafenin pratikte kullanımıyla ilgili karşılaşılan problemlerle mücadele etmek için son birkaç yılda 3D grafen yapıların üretilmesine ve çeşitli alanlarda kullanımına yönelik çok sayıda çalışma gösterilmiştir (Şekil 2.16). Keşfedilmesinden bu güne kadar, Li-iyon hücreler için umut verici bir iletken destek olarak kabul edilen 3D grafenler, 3D metalik veya polimerik yapı iskelelerinden farklı olarak, sahip oldukları benzersiz özellikleri sayesinde, temel olarak elektrokimyasal enerji depolama ve dönüşüm sistemlerinde en çok tercih edilen yapılardandır. 3D grafen yapılardan olan Grafen aerogeller (GA), yüksek yüzey alanları ve iyi elektriksel iletkenlikleri nedeniyle, Li-iyon bataryalarda anot malzemesi olarak kullanımının yanı sıra, özellikle süperkapasitörler için elektrot malzemesi olarak, Li-Hava, yakıt hücreleri gibi enerji depolama sistemlerinde ise elektrokatalizör olarak büyük ilgi görmektedir.



Şekil 2.16 3D Grafen yapıların potansiyel uygulama alanları

3D grafen yapılar, *i*) 3D yapı sayesinde elektronların ve iyonların çok daha hızlı transferini sağlar, *ii*) iyonların adsorpsiyonu ve desorpsiyonu için yeterli yüzey aktif merkez sağlar ve *iii*) elektrolit iyonlarının kütle transferini kolaylaştırabilir. Bu nedenle, yüksek enerji ve yüksek güç yoğunluğuna, mükemmel hız özelliğine ve uzun döngü kararlılığına sahip bataryaların ve süperkapasitörlerin tasarımında kullanılmaktadır (Xia vd. 2014). Ayrıca, sahip oldukları hiyerarşik gözenek yapıları ve kontrol edilebilir gözenek boyut dağılımları göz önüne alındığında, heteroatomlar, polimerik yapılar, inorganik nanoyapılar ve diğer karbon nanomalzemeleri ile fonksiyonelleştirmek için ideal iskelet yapılar olarak değerlendirilebilirler. Bu sayede, üstün özelliklere sahip yeni malzemelerin geliştirilmesinde, yakıt hücreleri, güneş pilleri, süperkapasitörler gibi enerji uygulamalarında, fotoelektrokimyasal su ayrıştırma sistemlerinde, hidrojen üretimi ve depolanmasında, ayrıca CO₂'nin yakalanması, temiz yakıtlara ve katma değerli kimyasallara ve dönüştürülmesi gibi uygulamalarda kullanılabilirler (Şekil 2.16) (Shen vd. 2014; Wang vd. 2015a).

Li-iyon hücrelerin elektronik ürünlerde kullanımı, devrim yaratmış olsa da, elektrikli ve hibrit araçlarda kullanım potansiyeli, yüksek maliyet, güvenlik sorunu, göreceli düşük enerji yoğunluğu ve yavaş şarj hızı gibi nedenler ile sınırlanmaktadır. Bu nedenle, yüksek kapasiteli ve hızlı şarj hızına sahip yeni elektrot malzemelerinin geliştirilmesi, tasarımı ve etkin üretimi, Li-iyon hücrelerin elektrikli ve hibrit araçlarda kullanım potansiyelini artırmak için gereklidir (Yao vd. 2017). 3D Grafen temelli yüksek performanslı Li-iyon hücreler için anot ve katot malzemeleri tasarlamak ve geliştirmek için yapılan bilimsel ve teknolojik gelişmeler hızla artış göstermiştir. 3D Grafen yapıların birbirine bağlı ağ yapısı sayesinde, hem şarj kapasitesi hem de çevrim kararlılığı açısından Li-iyon hücrelerin performansında artışa yönelik önemli gelişmeler sağlanmıştır (Chowdhury ve Balasubramanian, 2017). Ancak, bu sistemlerinin ticari uygulamaları, elektrokimyasal kapasiteleri ve dayanıklılıklarında daha fazla iyileştirme gerekmektedir. Lawrence Livermore Ulusal Laboratuvarı'ndaki (ABD) yapılan son araştırmalar ile 3D Grafen yapıların sahip olduğu boşluk tipi kusurların (defect), geri dönüşümlü kapasite yüzdesini, Coulombic verimliliğini ve çevrim ömrünü artırabileceği sonucuna varılmıştır. Tüm bu ilerlemelere rağmen, yüksek enerji ve güç yoğunluğu elde edebilmek için, 3D Grafen yapılarda Li⁺ iyonunun depolanma mekanizmasının atomik düzeyde incelenmesi ve tersinirliğinin tanımlanması gereklidir. Bu nedenle, gelecekte yapılacak araştırmalar,

özellikle 3D elektrot sisteminde (akım toplayıcı, aktif malzeme ve elektrolitten oluşan sistem), Li^+ iyonunun depolanma mekanizmasının aydınlatılmasına odaklanmalıdır (Chowdury ve Balasubramanian, 2017). Bu temelde yapılacak olan çalışmalar sayesinde, yakın gelecekte ultra yüksek performanslı 3D grafen temelli Li-iyon hücrelerin tasarımı, geliştirilmesi ve pratikte uygulaması sağlanacaktır.

Yapılan çalışmalarda grafen köpük, grafen sünger, grafen aerjel, grafen hidrojel vb. 3D grafen yapıların, EDLC elektrotu olarak kullanımının üstünlüklerini kapsamlı bir şekilde gösterilmiştir. 3D grafen elektrotlar, toz haldeki 2D grafen yapıların yanı sıra diğer karbon temelli EDLC elektrot aktif malzemeleri (aktif karbon, karbon kumaş, karbon elyaf ve CNT'ler gibi) ile karşılaştırıldığında, başta enerji yoğunluğu olmak üzere, güç yoğunluğu, spesifik kapasitans, döngü ömrü gibi performans kriterleri bakımından üstünlük sergilemektedir. 3D grafen yapıların, süperkapasitör elektrot malzemesi olarak kullanımıyla, yüksek gözeneklik ve spesifik yüzey alanı ile elektroaktif yüzey alanını artırmaktadır. Ayrıca, 3D mimaride birbirine bağlı grafen tabakaları, elektron transferini kolaylaştırmasının yanı sıra yüzey fonksiyonel gruplarına bağlı olarak elektrokimyasal performansı artırabilmektedir (Yao vd. 2017). Son birkaç yılda, 3D Grafen temelli süperkapasitörlerin uygulamasında ciddi bir ilerleme kaydedilmesine rağmen, süperkapasitör uygulamalarında karşılaşılan sorunlar üzerinde birkaç iyileştirme ile ticari uygulamalarda kullanılmasına yönelik araştırma çalışmaları artırılmalıdır. Süperkapasitör uygulamalarında karşılaşılan başlıca problemler; *i*) yüksek ürün maliyeti, *ii*) düşük enerji yoğunluğu, *iii*) göreceli olarak yetersiz elektriksel iletkenlik, *iv*) kontrol edilemeyen yüzey kimyasıdır. Tüm bunların yanı sıra, süperkapasitör performansını artırmak amacı ile 3D grafen elektrot-elektrolit ara yüzeyinde gerçekleşen reaksiyonların mekanistik incelenmesi, spesifik yüzey alanının, gözenek boyut dağılımının, elektriksel iletkenliğin, yüzey aktif merkezlerin ve yüzey fonksiyonelliğinin optimize edilmesi için anahtar rol oynamaktadır. 3D grafen temelli esnek süperkapasitörlerin geliştirilmesi ile gelecekte, akıllı ve giyilebilir elektroniklerin üretilmesinde büyük bir yol katedileceği de söylenebilir (Shao vd. 2015).

Yakıt hücresi uygulamaları için 3D grafen temelli yüksek verimli ve dayanıklılıkta elektrokatalizörler geliştirmek için son birkaç yılda önemli ilerlemeler kaydedilmiştir. Kontrol edilebilir yüzey kimyası ve morfolojileri ile 3D grafenler, mevcut Pt

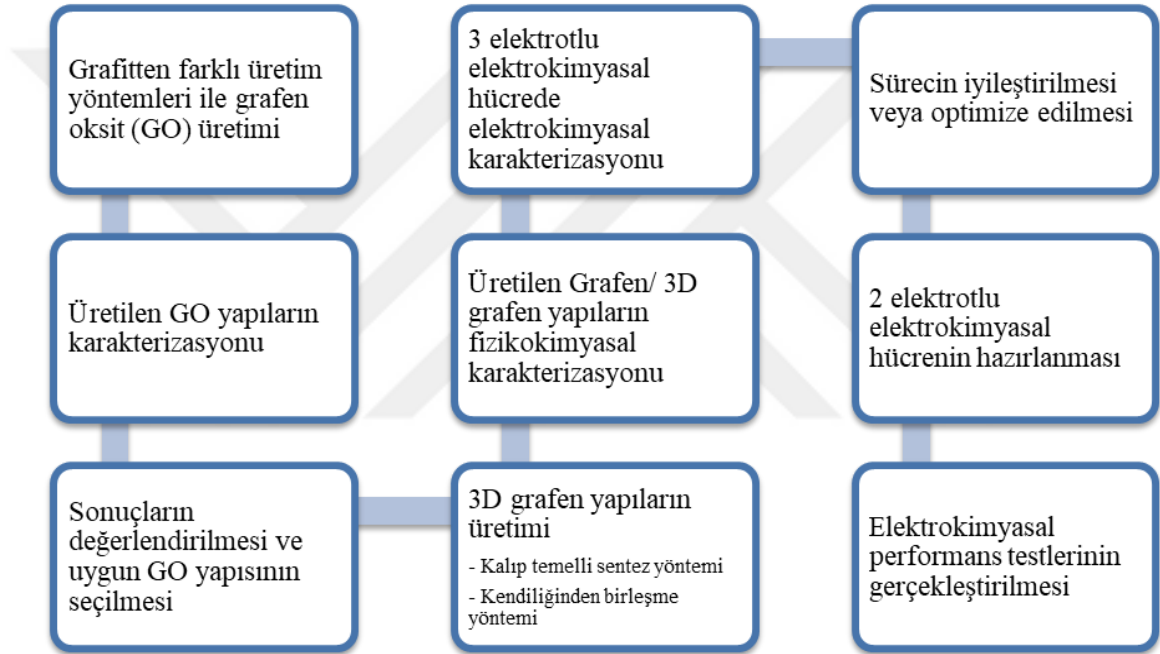
katalizörlerin sahip olduğu pek çok dezavantajı ortadan kaldırmaktadır. İdeal destek malzemeleri olarak, anotun performansını artırmak amacıyla mikrobiyal yakıt hücreleri de olmak üzere birçok yakıt hücresinde 3D grafen yapılar kullanılabilir. Ancak bu yeni malzemelerin pratikte ticari olarak uygulamasından ve kullanımından önce iyileştirilmesi gereken pek çok konu vardır. Örneğin, gerçek çalışma koşulları altında (bağıl nem, reaktif gazların sıcaklığı vb.) 3D grafenlerin etkinliğini doğrulamak için pek çok deneysel çalışma gerçekleştirilmelidir. Ayrıca, hem anodik hem de katodik reaksiyonlar için elverişli elektron transfer yollarının belirlenmesi başta olmak üzere 3D grafen temelli elektrotlarında gerçekleşen katalitik mekanizmalar, geometrik yapı, kimyasal bileşimler gibi çeşitli parametreler hücre performansını artırmak amacıyla detaylı şekilde incelenmelidir. Benzer şekilde, 3D grafen yapıların yüzey ıslanabilirliğinin iyileştirilmesi gelecekteki yakıt hücresi uygulamaları için etkili bir strateji olarak görülmektedir (Chowdhury ve Balasubramanian, 2017).

Bu uygulamalara ek olarak, metal nanopartiküller, polimerler ve biyomoleküller ile fonksiyonelleştirilmiş 3D grafen yapılar, özellikle elektrokimyasal biyosensör ve biyolojik yakıt hücreleri gibi biyoelektrokimyasal uygulamalarda da kullanılabilir. Yüksek hassasiyete sahip elektrokimyasal biyosensörler, klinik teşhis, çevresel uygulamalar ve endüstriyel, gıda ve tarımsal ürünlerdeki kalite kontrolü gibi pekçok alanda yaygın bir olarak kullanılmaktadır (Gao ve Duan, 2015).

Özetle, 3D grafen yapıların potansiyel uygulamalarındaki hızlı ilerlemeye rağmen, pratik yenilenebilir enerji ile ilgili uygulamalar için bu yapıların maksimum potansiyelini elde etmek için, üzerinde çalışılması gereken birçok temel konu ve teknolojik araştırma mevcuttur. Yapılan araştırmalar, optimize edilmiş yapıları, kontrollü morfolojileri ve sonuçta pratik cihazlara uygulanabilir özellikte olan yeni 3D grafen yapıların üretilmesini sağlayacaktır. Ayrıca, hidrotermal/solvotermal indirgeme, kimyasal indirgeme ve elektrokimyasal indirgeme de dahil olmak üzere 3D grafen yapıların üretimi için birçok strateji geliştirilmiş olmasına rağmen, bu malzemelerin büyük ölçekte üretilmesi hala zordur. Bu nedenle, büyük ölçekte seri üretimi için düşük maliyetli ve çevre dostu üretim teknikleri keşfetmek için yapılan araştırmalara önem verilmelidir.

3. MATERYAL VE YÖNTEM

Tez kapsamında gerçekleştirilen deneysel çalışmaları genel olarak iki ana başlık altında toplanmak mümkündür. Bunlardan ilki, enerji depolama sistemlerinde kullanılmak üzere farklı yapısal özelliklere sahip grafen, katkılanmış grafen ve grafen aerjel (GA) örneklerinin üretimi ve yapısal karakterizasyonudur. Diğeri ise, elde edilen grafen yapıların enerji depolama sistemlerinde kullanılabilirliğinin araştırılması amacı ile gerçekleştirilen elektrokimyasal karakterizasyon çalışmalarıdır. Şekil 3.1’de tez kapsamında gerçekleştirilen deneysel çalışmaların sistematik özeti sunulmuştur.



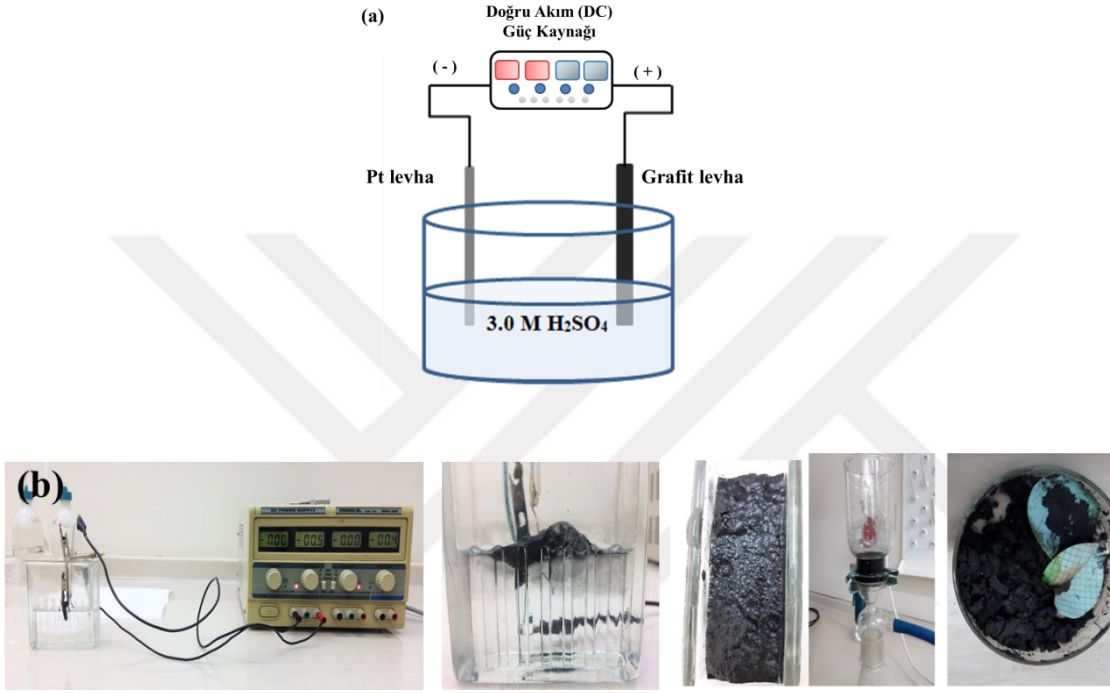
Şekil 3.1 Tez kapsamında gerçekleştirilen deneysel çalışmaların şematik özeti

3.1 Grafitten Grafen Oksit Üretimi

3.1.1 Elektrokimyasal yöntemle grafen oksit üretimi

Grafitten, elektrokimyasal yöntemle grafen oksit üretimi için iki elektrotlu hücrede, doğru akım kaynağı kullanılmıştır. Yöntemde, çalışma elektrotu olarak ticari grafit levha; karşı elektrot olarak ise Pt levha kullanılmıştır. Şekil 3.2’de şematik olarak gösterilen deney düzeneğinde, (- 4.5 V) - (+ 7.5 V) çalışma potansiyeli aralığında ve 50-200 mV.s⁻¹

potansiyel tarama hızında, potansiyodinamik teknikle GO üretimi gerçekleştirilmiştir. Toplam 10 döngü sonunda elde edilen ürünler, vakum filtrasyon işlemi ile ayrılarak, DI su ile pH ~7.0 olana kadar yıkanmıştır. Ürünler, 80 °C de vakum fırınında kurutularak yapısal ve elektrokimyasal karakterizasyonu gerçekleştirilmek üzere desikatörde saklanmıştır.



Şekil 3.2 Elektrokimyasal yöntemle grafen üretiminin (a) şematik gösterimi (b) üretim basamaklarının dijital görüntüleri

3.1.2 Mekanokimyasal yöntem ile grafen üretimi

Kullanılacak olan grafit, ticari olarak kalem formunda temin edilmiş ve kabaca parçalandıktan sonra mekanokimyasal yöntem uygulanmıştır (Şekil 3.3a) Grafitin mekanokimyasal yöntemle karboksilasyonu, kuru buz varlığında, planetary bilyalı değirmende mekanik öğütme işlemi ile gerçekleştirilmiştir (Şekil 3.3 b). Üretilen ürün (M-GO) olarak etiketlenmiştir. Grafit: kuru buz oranı 10:1 (kütlece) olacak şekilde, 2-10 mm çaplı paslanmaz çelik bilyeler içeren paslanmaz çelik bir hazneye yerleştirilerek 500 rpm'de 48 saat süreyle öğütülmüştür. Elde edilen üründe bulunabilecek muhtemel metalik safsızlıkları uzaklaştırmak için ürün 0.1 M HCl çözeltisi ile geri soğutucu altında

70 °C de, 6 saat bekletilmiştir. Sonrasında elde edilen ürün, vakum filtrasyon işlemi ile ayrılmış, safsızlıkların uzaklaştırılması için DI su pH ~7.0 olana kadar yıkanmış, 80 °C’de vakum fırınında kurutulduktan sonra yapısal ve elektrokimyasal karakterizasyonu gerçekleştirilmek üzere desikatörde saklanmıştır.

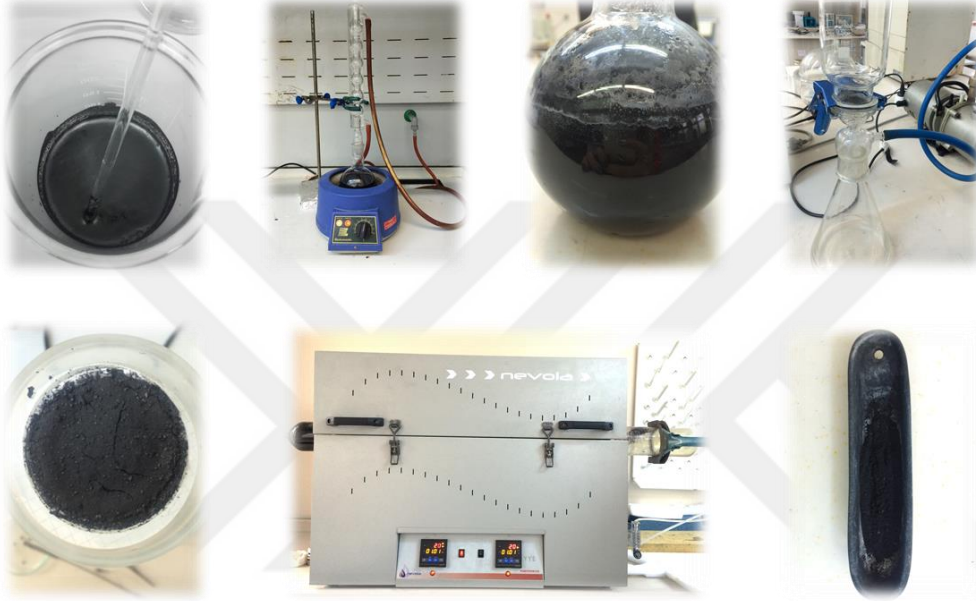


Şekil 3.3 Mekanokimyasal yöntemle grafen üretiminde kullanılan (a) kalem formundaki grafit ve kuru buz (b) plenary bilyalı değirmen ve paslanmaz çelik hücrelerin dijital görüntüleri

❖ *Mekanokimyasal yöntemle üretilen GO yapısının amin grupları ile fonksiyonelleştirilmesi*

Mekanokimyasal yöntemle üretilen M-GO yapısının, yüzey modifikasyonu yöntemi ile fonksiyonelleştirilmesi sonucu Li-iyon hücrelerde anot malzemesi olarak kullanılabilirliği test edilecektir. Bu amaçla, M-GO yapısı, -NH₂ kaynağı olarak melamin kullanılarak fonksiyonelleştirilmiştir. Şekil 3.4’te üretim yönteminin basamaklarına ait dijital fotoğraflar sunulmuştur. Öncelikle, 1.0 g M-GO, 200 mL DI suda homojen dispersiyon elde edilene kadar, ultrasonik banyoda 1 saat bekletilmiştir. Diğer taraftan, 5.0 g melamin, manyetik karıştırıcı yardımı ile 200 mL DMF çözücüsünde çözülmüştür. Ardından, elde edilen her iki süspansiyon karıştırılarak, homojen karışım elde edilmesi ve grafen tabakalarının birbirinden ayrılması amacıyla ultrasonik banyoda 30 dk dispersiyon edilmiştir. Elde edilen homojen dispersiyon geri soğutucu altında, 90 °C’de, 24

saat boyunca bekletilmiştir. 24 saatin sonunda elde edilen karışım, DI su ile pH ~7.0 olana kadar yıkanıp, vakum filtrasyon ile süzülerek ayrılmıştır. Elde edilen yapı, 85 °C’de, 24 saat vakum etüvde kurutulmuştur. Daha sonra, Ar atmosferinde (10.0 mL Ar.dk⁻¹ akış hızında), quartz tüplü yatay fırında, 300 °C’de (ısıtma hızı 10 °C.dk⁻¹), 30-60 dk süreyle ısıtma işlemine tabi tutularak amin-fonksiyonelleştirilmiş (M-GO)-NH₂ yapıları elde edilmiştir.

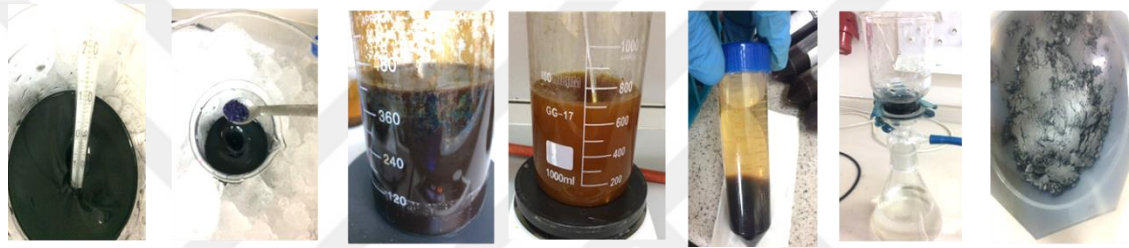


Şekil 3.4 M-GO yapısının amin grupları ile fonksiyonelleştirilmesi deney basamaklarına ait dijital görüntüler

3.1.3 Modifiye Hummers yöntemi ile grafen oksit üretimi

Modifiye Hummers yöntemi (Hummers vd. 1958) ile grafitten GO ve rGO üretimi için ticari olarak satın alınan grafit öğütülerek toz grafit elde edilmiştir. Grafitin ön oksidasyonu için 20.0 g grafit, 10.0 g P₂O₅ ve 10.0 g K₂S₂O₈ ve 50.0 ml derişik H₂SO₄ 250 ml’lik bir beherde 80 °C’de 6 saat bekletilmiştir. Elde edilen karışım, soğuduktan sonra bir miktar damıtık su ilave edilip süzölmüştür. Böylece grafitin ön oksidasyonu sağlanmıştır. 250 mL’lik beher içerisinde, 1.0 g ön oksitlenmiş grafit, 1.0 g NaNO₃ ilave edilmiş ve 50.0 mL derişik H₂SO₄ içerisinde çözünmesi sağlanmıştır. Elde edilen karışım, buz banyosunda sıcaklık <3 °C olacak şekilde sabit tutulmuştur. Ardından, yavaşça 6.0 g KMnO₄ eklenmiş, yaklaşık 30 dk manyetik karıştırıcıda sürekli karıştırılmıştır. Karışımın sıcaklığı 35 °C’ye çıkarılıp 3 saat karıştırılmaya bırakılmıştır. Daha sonra, karışıma 50.0

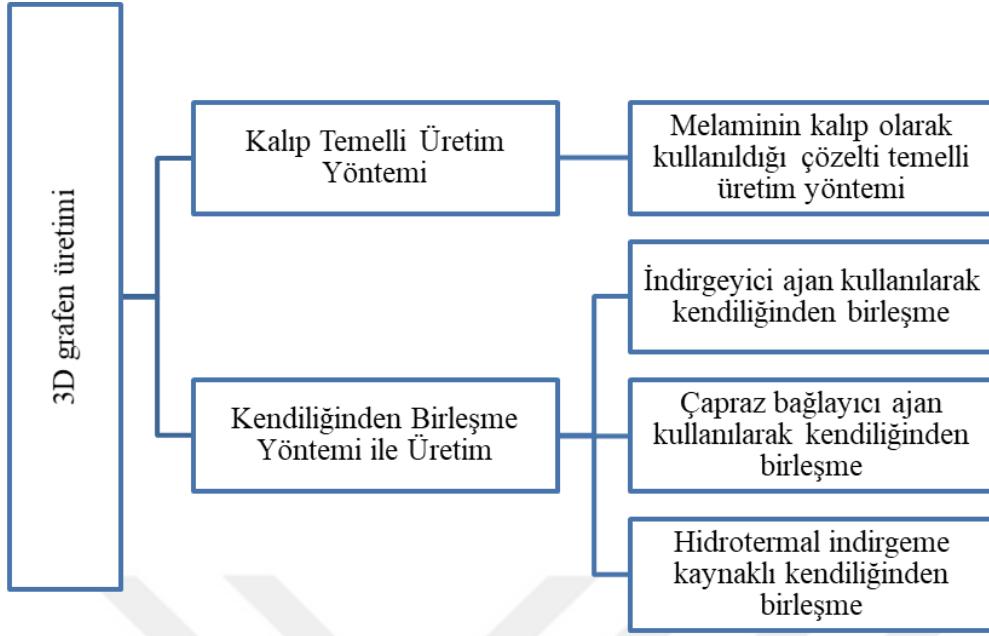
mL deiyonize (DI) su, yavaş yavaş eklenerek 30 dk boyunca karıştırılmaya devam edilmiştir. Sonrasında 100.0 mL daha damıtık su eklenmiş, % 35.0'lik 10.0 mL H₂O₂ eklenerek karışım santrifüj ile ayrılmıştır. Son olarak üretilen GO, yapısında bulunabilecek muhtemel iyonların uzaklaştırılması için % 4.0'lük HCl çözeltisi ile yıkanmıştır. Elde edilen GO, rGO üretiminde kullanılmak üzere 85 °C'de vakum fırınında kurutulduktan sonra desikatörde bekletilmiştir (Şekil 3.2). GO'nun, rGO'ya indirgenmesi için ısıl indirgenme yöntemi tercih edilmiştir. Bunun için üretilen GO, Ar atmosferinde yatay fırında 900 °C'de 30 dk ısıl işleme tabi tutulmuştur. Tez kapsamında, modifiye Hummers yöntemi ile üretilen grafen oksit yapılar, sunulan deneysel sonuçlarda "GO" olarak etiketlenmiştir.



Şekil 3.5 Grafitten modifiye Hummers yöntemi ile grafen oksit üretim basamaklarının dijital görüntüleri

3.2 Grafen Oksitten 3D Grafen Yapıların Üretimi

Kalıp-temelli sentez ve kendiliğinden birleşme yöntemleri kullanılarak üretilen GO yapılarından, 3D grafen yapıların üretimi gerçekleştirilmiştir. Kalıp temelli sentezde sol-jel kimyası temel alınarak, melamin kalıp olarak kullanılmış ve 3D grafen yapı oluşumunu desteklemesi hedeflenmiştir. Kendiliğinden birleşme yöntemi ile 3D grafen üretiminde ise indirgeyici ajan kullanarak kendiliğinden birleşme, çapraz bağlayıcı kullanarak kovalent bağlar yoluyla kendiliğinden birleşme ve hidrotermal indirgeme kaynaklı kendiliğinden birleşme yöntemlerinin hepsi, tek tek ve kombinasyonlar halinde denenmiştir (Şekil 3.6).



Şekil 3.6 3D grafen üretiminde uygulanan üretim yöntemleri ve incelenen parametreler

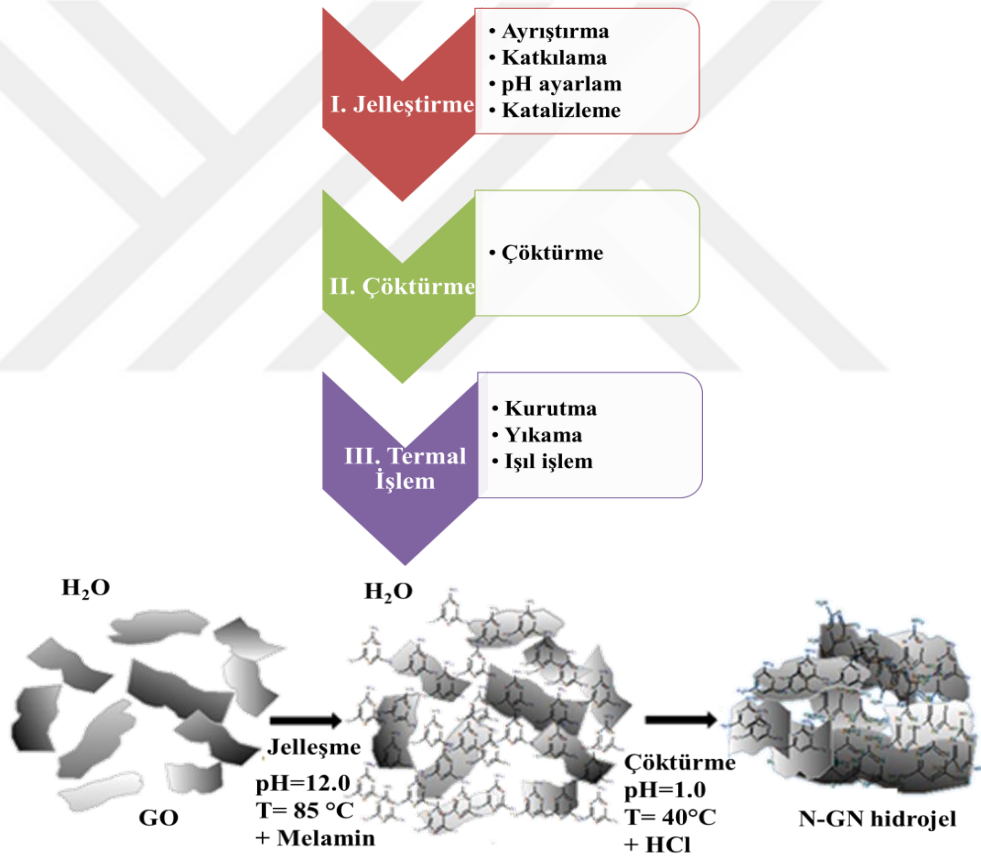
3.2.1 Kalıp temelli sentez ile 3D grafen üretimi

Kalıp temelli sentez yöntemi kullanılarak 3D grafen yapıların üretilmesinde, melamin, polimerizasyon sonucu, azot katkılı 3D grafen yapıların eldesi için kalıp görevi görmesinin yanı sıra termal işlem sırasında N-kaynağı olması için tercih edilmiştir. Geliştirilen yöntem, jelleştirme, çöktürme ve ısıl işlem olmak üzere üç ana basamaktan oluşmaktadır (Şekil 3.7).

Jelleştirme basamağının başlangıcını oluşturan ayrıştırma aşaması, GO tabakaları yüksek frekanslı ses dalgaları kullanılarak ayrılmasını içermektedir. Bunun için, Hummer's yöntemi ile üretilmiş olan GO'dan, derişim 2.0 mg.mL^{-1} olacak şekilde belirli bir miktar alınarak DI suda, homojen ve kararlı GO dispersiyonu elde edilene kadar ultrasonik işleme tabi tutulmuştur. Böylece, yüksek frekanslı ses dalgaları ile grafen tabakalar birbirinden ayrılmıştır.

Ardından, polimerizasyon sonucu 3D grafen yapının oluşması için hem kalıp görevi hem de grafene heteroatom katkılama görevi üstlenecek olan melamin GO dispersiyonuna, melamin ve GO karışımındaki kütlece yüzdesi, %10-50 olacak şekilde farklı oranlarda eklenmiştir. Ardından, 60 dk boyunca homojen dispersiyon elde etmek amacıyla

ultrasonik işlem uygulanmıştır. Jelleşme basamağının bu aşamasında, melamin bir yandan grafen plakalarına adsorplanarak plakaların tekrar bir araya gelmesini engellerken, diğer yandan da ısı işlem sırasında grafenin azot katkılanması için azot kaynağı olarak görev yapacaktır. Daha sonra, melamin ve GO dispersiyonunun pH'ı, 2.0 M NaOH çözeltisi kullanılarak, pH ~12.0'a ayarlanmıştır. GO yüzeyinde bulunan oksijen fonksiyonel gruplar ile melamin yapısında yer alan amin grupları arasında oluşacak muhtemel kovalent bağlanmayı katalizlemesi için ortama $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (melamin: Co^{+2} molar oran 40:1 olacak şekilde) eklenerek, karışımın sıcaklığı 70 - 85°C' ye çıkarılmıştır. Sürekli karıştırma altında, bu sıcaklıkta 30-90 dk bekletildikten sonra jelleşme gerçekleşmiştir.



Şekil 3.7 Kalıp temelli sentez yöntemi ile azot katkılı grafen (N-GN) üretim basamakları

Jelleşmenin ardından çöktürme basamağında, karışım 40 °C'ye soğutulurken, melamin ve GO karışımının pH değeri, derişik HCl çözeltisi ile ~1.0'e düşürülerek, melamindeki amin grupları protonlanarak karışım amonyumklorür tuzları şeklinde çöktürülmüştür. Son olarak ısı işlem basamağında, polimerizasyonun tamamlanması için elde edilen

melamin/GO jel, vakum etüvde 85 °C'de 72 saat kurutulmuştur. Bu basamakta, ıslak jeller GA'ları oluşturmak için dondurarak kurutma yöntemi ile 24 saat -110 °C'de dondurularak kurutulmuştur. Fakat dondurarak kurutma işleminden sonra elde edilen örneklerin mekanik dayanımı çok zayıf olduğu için parçalanmıştır. Bu, nedenle üretimin bu aşamasında dondurarak kurutma işlemi yapılmayıp, vakum etüvden alınan örnekler doğrudan toz hale getirilerek yıkama ve ısıtma işlemi basamaklarına devam edilmiştir. Elde edilen katı, üretim sırasında eklenmiş olabilecek fazla asit, baz ve Co^{+2} iyonlarının uzaklaştırılması için pH değeri ~7.0 oluncaya kadar DI su ile yıkanmıştır. Vakum filtrasyonla ayrılarak, 85 °C'de vakum etüvde kurutulmuştur. Ardından, 10.0 mL Ar.dk⁻¹ akış hızında, Ar atmosferinde quartz tüplü yatay fırında, 900 °C'de (ısıtma hızı 10 °C.dk⁻¹), 60 dk süreyle ısıtma işlemi tabi tutularak farklı azot yüzdelerinde N-katkılı grafen (N-GN) yapılar elde edilmiştir. Üretilen grafenler, melamin ve GO karışımındaki GO'nun kütlece yüzdesine bağlı olarak N-GN15, N-GN10 ve N-GN5 olarak isimlendirilmiştir. Aynı yöntem kullanılarak, yapıya melamin eklenmeden kontrol numunesi hazırlanıp, indirgenmiş grafen oksit (rGO) olarak etiketlenmiştir.

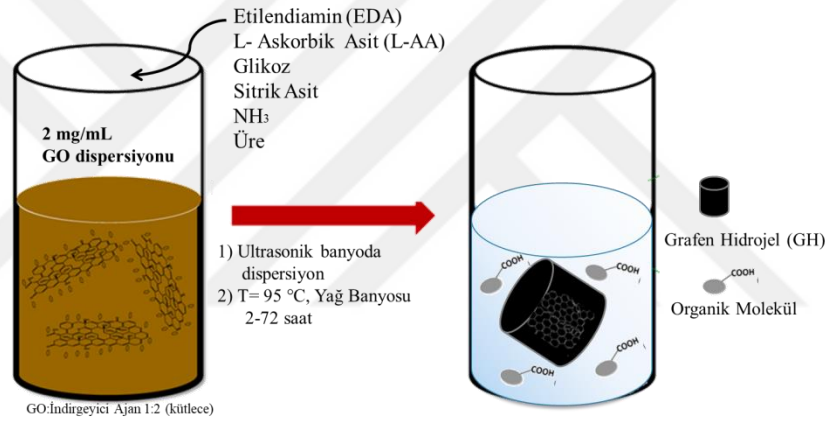
3.2.2 Kendiliğinden birleşme yöntemi ile 3D grafen üretimi

3D grafen üretim yöntemlerinden biri olan, kendiliğinden birleşme yöntemi ile grafen aerogel yapıların üretiminde, modifiye Hummers yöntemi ile üretilmiş olan GO'lar kullanılmıştır. 3D grafen oluşumuna ve morfolojisine, indirgeyici ajan etkisi, çapraz bağlayıcı ajan etkisi ve hidrotermal indirgeme kaynaklı birleşme etkisi gibi parametreler incelenmiştir. Isıtma işlemi, üretilen 3D grafen yapıların elektriksel özellikleri üzerindeki etkisini araştırmak için, dondurarak kurutma sonucu elde edilen GA'lar, Ar atmosferinde, quartz tüplü yatay fırında, 800 °C'de (ısıtma hızı 10 °C.dk⁻¹), 30 dk süreyle ısıtma işlemi tabi tutulmuştur.

3.2.2.1 İndirgeyici ajan etkisinin incelenmesi

Kimyasal indirgeme kaynaklı kendiliğinden birleşme yöntemi ile GA üretiminde kullanılan indirgeyici ajan etkisinin incelenmesi amacıyla, 20.0 mL, 2.0 mg.mL⁻¹ GO dispersiyonuna, GO:indirgeyici ajan oranı kütlece 1:2 olacak şekilde, sırasıyla etilendiamin (EDA), L-askorbik asit (LAA), glikoz, sitrik asit, NH₃ ve üre eklenerek

ultrasonik banyoda dispersiye edilmiştir. Ardından, elde edilen homojen karışım, 95 °C'de yağ banyosunda, her bir indirgeyici ajan için, monolit yapı oluşumu tamamlanana kadar bekletilerek (2-72 saat), grafen hidrojeller (GH) elde edilmiştir. Herbir GO-indirgeyici ajan sistemi için tespit edilen, reaksiyon süresi kaydedilmiştir (Şekil 3.8). Elde edilen grafen hidrojeller, reaksiyon ortamına eklenmiş olabilecek aşırı miktardaki indirgeyici ajanların uzaklaştırılması için, 3 gün boyunca DI suda diyaliz edilmiştir. Ardından, GH'lardan, GA'ları oluşturmak için, hidrojeller öncelikle -82 °C'de inkübatörde 1 gece bekletilmiş, ardından 24 saat -110 °C'de dondurarak kurutma yöntemi (freze drying) ile GA'lar elde edilmiştir. Elde edilen monolit yapılardan, sağlam olanlar 800 °C'de inert Ar atmosferinde quartz tüplü yatay fırında ısıl işleme tabi tutularak, yapısal ve elektrokimyasal karakterizasyonlar için ağzı kapalı olarak saklanmıştır.

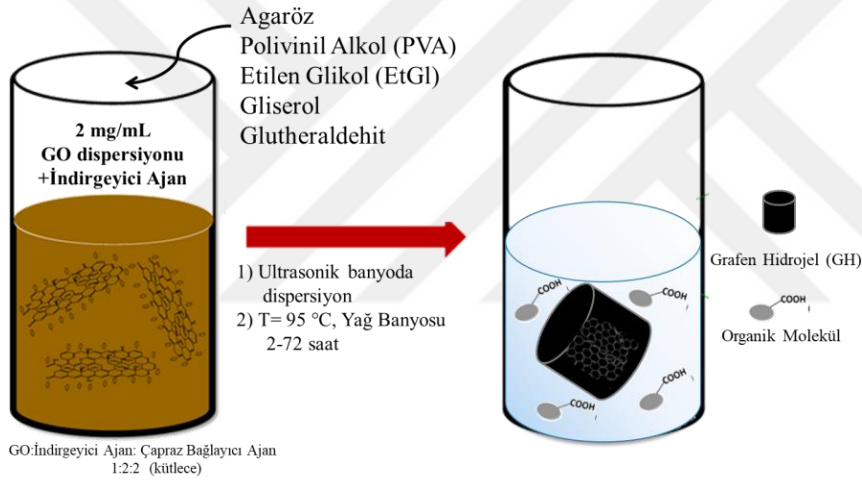


Şekil 3.8 Kimyasal indirgeme kaynaklı kendiliğinden birleşme ile GH üretimi şematik gösterimi

3.2.2.2 Çapraz bağlayıcı ajan etkisinin incelenmesi

Çapraz bağlayıcı ajan kullanılarak kendiliğinden birleşme yöntemiyle GA üretimine, çapraz bağlayıcı ajan etkisinin incelenmesi için, agaröz, polivinil alkol (PVA), etilen glikol (EtGl), gliserol ve glutheraldehit çapraz bağlayıcıları sırasıyla, en iyi indirgenme ve birleşme eğilimi gösteren indirgeyici ajanlar ile birlikte kullanılarak ayrı ayrı incelenmiştir. 20.0 mL, 2.0 mg.mL⁻¹ GO homojen dispersiyonuna, indirgeyici ajan eklendikten sonra, indirgeyici ajan: çapraz bağlayıcı ajan oranı kütlece oranı 1:1 olacak şekilde, çapraz bağlayıcı ajan ilave edilerek homojen dispersiyon elde edilene kadar ultrasonik banyoda dispersiye edilmiştir. Ardından, elde edilen homojen karışım, 95

°C'de yağ banyosunda, her bir indirgeyici ajan-GO sistemi için bir önceki deney setinde belirlenmiş olan reaksiyon süresi boyunca (2-72 saat) bekletilerek, grafen hidrojenleri (GH) elde edilmiştir (Şekil 3.9). Elde edilen grafen hidrojenler, reaksiyon ortamına eklenmiş olabilecek aşırı miktardaki indirgeyici ajan veya çapraz bağlayıcının uzaklaştırılması için 3 gün boyunca DI suya diyaliz edilmiştir. Ardından, GH'lerden, GA elde etmek üzere, hidrojenler öncelikle -82 °C'de inkübatörde 1 gece bekletilmiş, ardından 24 saat, -110 °C'de dondurarak kurutulmuştur (freze drying). Elde edilen yapılardan, monolit yapıda olanlar, 800 °C'de inert Ar atmosferinde quartz tüplü yatay fırında ısıl işleme tabi tutulmuştur. Her bir yapı, çapraz bağlayıcı kullanılmadan üretilmiş olan GA'lar ile morfolojik, mekanik ve elektriksel özellikleri karşılaştırılmak üzere saklanmıştır.



Şekil 3.9 Çapraz bağlayıcı ajan kullanılarak kovalent bağlar yolu ile birleşme yöntemi ile GH üretimi şematik gösterimi

3.2.2.3 Hidrotermal indirgeme kaynaklı kendiliğinden birleşme yönteminin GA üretimine etkisinin incelenmesi

Kalıp temelli sentez yöntemiyle 3D grafen üretimine benzer şekilde, grafen tabakaları arasında destek görevi üstlenmesi ve yapıya azot katkılanması amacıyla melamin kullanılarak, melamin (M)/formaldehit (F) (MF) reçinesinden hidrotermal indirgeme kaynaklı birleşme yoluyla grafen aerojel üretimi gerçekleştirilmiştir.

Bu amaçla, önce molce, Melamin: Formaldehit oranı 1:6 olacak şekilde belirli miktar melamin ve formaldehit homojen olana kadar karıştırılmıştır. Ardından, ağırlıkça % 10 melamin olacak şekilde, belirli miktar DI su eklenerek, ultrasonik banyoda homojen dispersiyon elde edilene kadar yaklaşık 5 dk bekletilmiştir. Elde edilen dispersiyonun pH'ı, 2.0 M NaOH çözeltisi kullanılarak, ~2.0'a ayarlanmıştır. Ardından, berrak çözelti elde edilene kadar, 20-30 dk süreyle manyetik karıştırıcı ısıtıcıda sürekli karıştırma altında, 80 °C'ye ısıtılmıştır. Elde edilen MF reçinesine, katalitik oranda $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (melamin: Co^{+2} molar oran 40:1 olacak şekilde) eklenerek, karışımın 80 °C'de, sürekli olarak karıştırılmıştır. Bu koşullarda, 60 dk bekletildikten sonra, hazırlanan $2.0 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ GO derişimindeki karışımlara, damla damla eklenmiştir.

Elde edilen kahverengi GO/MF reçinesi, hidrotermal birleşme yöntemiyle GA oluşturmak için ağzı sıkıca kapatılarak, 150 °C'de teflon kaplı paslanmaz çelik otoklav reaktöre konulmuştur. 24 saat sonunda, koyukahverengi grafen hidrojel elde edilmiştir. Hidrojinin yapısındaki safsızlıkları gidermek için DI su ile 3 gün süreyle diyaliz edilmiştir. Elde edilen GH'ler, -82 °C'de inkübatörde 1 gece bekletildikten sonra, 24 saat boyunca dondurarak kurutulmuş ve GA elde edilmiştir. Üretilen monolit GH'ler, $10 \text{ mL Ar} \cdot \text{dk}^{-1}$ akış hızında, Ar atmosferinde quartz tüplü yatay fırında, 900 °C'de (ısıtma hızı $10^0 \text{C} \cdot \text{dk}^{-1}$), 30 dk süreyle ısıtma tabi tutularak 3D N-katkılı grafen aerojel (N-GA)_{hidrotermal} yapı elde edilmiştir. Karşılaştırma için, hidrotermal indirgeme kaynaklı birleşme yöntemi kullanılarak aynı reaksiyon koşulları ve başlangı. GO derişiminde, sırasıyla MF reçine+ $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ eklenmeden ve yalnızca MF reçine eklenip, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ eklenmeden GH'ler üretilmiş, dondurarak kurutma ve ısıtma işlem sonrasında monolit yapılar elde edilmiştir. Hidrotermal kaynaklı birleşme yöntemi ile 3D grafen üretiminde kullanılan hidrotermal reaktör ve teflon kap Şekil 3.10'da sunulmuştur.



Şekil 3.10 Hidrotermal indirgeme kaynaklı birleşme ile 3D grafen üretim yönteminde kullanılan teflon kaplı paslanmaz çelik reaktör ve teflon kap

3.3 Üretilen 3D Grafen Yapıların Karakterizasyonu

3.3.1 Yapısal ve fizikokimyasal karakterizasyon

Üretilen grafen yapıların, BET yüzey alanı ve gözenek boyut dağılımları Ouantachrome Nova 2200 serisi kullanılarak, sabit sıcaklıkta N_2 adsorpsiyonu yöntemiyle belirlenmiştir. N_2 adsorpsiyon izotermlerinden elde edilen veriler, Brunauer-Emmett-Teller (BET) teorisine göre işlenerek spesifik yüzey alan değerleri (S_{BET}) yüzey alanı belirlenmiş ve gözenek boyut analizi hesaplamaları Quantachrome Nova 2200 Paket Programı kullanılarak yapılmıştır. Gözenek hacimleri ise, ‘‘Non Local Density Functional Theory’’ (NLDFT) yöntemine göre hesaplanmıştır. Yöntem, adsorpsiyon izoterminin tamamına uygulanmıştır. Toplam mikro ve mezo gözenek hacimleri 0.95 bağıl basınç (P/P^0) değerinde belirlenmiştir.

Yapıda yer alan yüzey fonksiyonel grupların tespit edilmesi için, Fourier Transform Infrared (Shimadzu FTIR-8040) analizi gerçekleştirilmiştir. Analizler için hazırlanan pelletlerde aktif madde:KBr oranı kütlece 1:300 şeklinde alınmıştır. Spektrumlar $400-4000\text{ cm}^{-1}$ dalga boyu aralığında alınmıştır.

Ürünlerin yüzey morfolojik özellikleri Hitachi S-4900 FSEM marka taramalı elektron mikroskobu (SEM) kullanılarak, kristal yapıları ise 40 kV ve 40 mA'da çalışan, Cu-K α radyasyonu ($\lambda= 1.54056\text{ \AA}$) kullanılan X ışını difraktometresi (XRD) (Rigaku

modelUltima-IV) kullanılarak belirlenmiştir. Üretilen heteroatom katkılı grafen örneklerinin yapısında yer alan C/O/heteroatom elementlerinin bağıl oranları ise, X-ışınları fotoelektron spektroskopisi (XPS) (Thermo Scientific K-Alpha) kullanılarak yüzey element bileşimi tespit edilmiştir.

Renishaw invia Raman spektrometresi kullanılarak, üretilen N-GN ve GA'ların, Raman spektrumları elde edilmiş ve grafene ait karakteristik piklerin oranları belirlenmiştir.

Elde edilen aerojellerin görünür yoğunlukları, grafen aerojelin kütesinin hacmine bölünmesiyle hesaplanmıştır (Eşitlik 3.1).

$$\rho_{\text{görünür}} = \frac{m_{GA}}{V_{GA}} \quad (3.1)$$

Üretilen yapıların mekanik dayanım testleri, 2 mm.dk⁻¹ sabit yükleme hızında, 1000 N yükleme kapasitesine sahip Instron-5569 kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

GA'ların elektriksel iletkenlik özellikleri, iki-nokta elektriksel iletkenlik ölçüm tekniği ile belirlenmiştir. Temas direncini ortadan kaldırmak için, numunelerin temas noktalarına gümüş pasta uygulanmış ve iki bakır levha elektrot arasında sıkıştırılmıştır. Üst bakır elektrotun ağırlığı dışında, test edilen numunelerin üstüne başka bir ağırlık yüklenmemiştir. Elektriksel iletkenlik ölçümünden önce örneklerin boyutları, dijital kumpas ile ölçülmüştür. Elektriksel iletkenlik ölçümü, (0 V) – (0.6 V) voltaj aralığında gerçekleştirilmiş ve Eşitlik 3.2 kullanılarak, empedans değerlerinden hesaplanmıştır.

$$\sigma = \frac{IL}{VS} \quad (3.2)$$

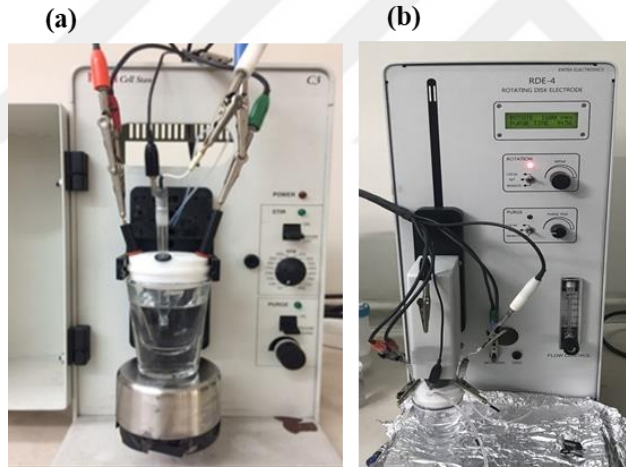
Burada, σ , empedans (S.cm⁻¹); V , uygulanan potansiyel (V); I , ölçülen akım (A); S , kesit alanı (cm²); L , örneğin kalınlığıdır (cm).

3.3.2 Elektrokimyasal karakterizasyon

Elde edilen grafen yapıların üç elektrotlu hücrede elektrokimyasal karakterizasyonu, potansiyostat/ galvanostat (Gamry Instruments Inc., model-PCL4) cihazı kullanılarak, referans elektrot (RE) olarak Ag/AgCl (Doygün KCl, 0.22 V vs. RHE) kullanılmıştır. Ag/AgCl referans elektrotu kullanılarak ölçülen tüm potansiyel değerleri, Nerst eşitliği

kullanılarak, RHE'ye göre elde edilecek potansiyel değerlerine dönüştürülmüştür (Eşitlik 3.3). Karşıt elektrot (CE) olarak Pt tel, çalışma elektrotu (WE) olarak grafen ile kaplanmış camsı karbon elektrot (GCE; (yüzey alanı, 0.071 cm²) kullanılmıştır (Şekil 3.11). GCE yüzeyinin kullanıma hazırlanması amacıyla, önce Al₂O₃ çözeltisi (0.05 - 3.0 mikron) kullanılarak, sentetik bir kumaş üzerinde parlatılmış, daha sonra damıtık suyla durulanıp, etanol-su çözeltisinde 5 dk ultrasonik banyoda bekletilmiştir. GCE'nin grafen ile kaplanması için, toz haldeki 3.0 mg grafen, 600.0 µL izopropil alkol (IPA) ve 15.0 µL Nafion (%5) içeren karışıma eklenmiş ve en az 1 saat ultrasonik banyoda homojen dispersiyon elde edilmesi için bekletilmiştir. Dönüşümlü voltametri (CV) tekniği ile CV voltamogramlarının elde edilmesi için 15.0 µL, doğrusal tarama voltametri (LSV) tekniği ile ORR etkinlik testleri için 10.0 µL mürekkep, GCE yüzeyine damlatılmış ve oda sıcaklığında kuruması sağlanmıştır.

$$E_{RHE} = E_{Ag/AgCl}^0 + E_{Ag/AgCl} + (0.0592 \times pH) \quad (3.3)$$



Şekil 3.11 Elektrokimyasal karakterizasyon testlerinin gerçekleştirildiği (a) GCE'li (b) GC-RDE'li üç elektrotlu sistem

Üretilen grafenlerin CV voltamogramları, 3.0 M H₂SO₄ elektroliti için (0 V) – (1.0 V), 6.0 M KOH elektroliti için ise (-1.0 V) – (0 V) aralıklarında ve 10, 20, 50, 100 ve 200 mV.s⁻¹ potansiyel tarama hızlarında elde edilmiştir. Elde edilen CV voltamogramlarından yararlanılarak, her bir grafen yapının spesifik kapasitans değerleri üç elektrotlu sistem için önerilen Eşitlik 3.4 kullanılarak hesaplanmıştır.

$$C_{cv} = 2 \int \frac{I dV}{m v \Delta V} \quad (3.4)$$

Burada, C_{cv} , CV voltamogramı kullanılarak hesaplanan spesifik kapasitans ($F.g^{-1}$); I , akım (A); m , elektrottaki aktif madde miktarı (g); v , potansiyel tarama hızı ($V.s^{-1}$); ΔV , potansiyel değişimidir (V).

Üç elektrotlu elektrokimyasal hücrede şarj-deşarj analizleri 3.0 M H_2SO_4 ve 6.0 M KOH elektrolitlerinde, 0.2, 0.5, 0.8, 1.0, 5.0 ve 10.0 $A.g^{-1}$ olmak üzere farklı sabit akım yoğunluklarında ve her bir elektrolit için uygun potansiyel aralığında gerçekleştirilmiştir. Elektrotların farklı elektrolit ortamlarında farklı akım yoğunluklarındaki spesifik kapasitansları Eşitlik 3.5 yardımı ile belirlenmiştir.

$$C_{GCD} = \frac{I t_d}{m \Delta V} \quad (3.5)$$

Burada, C_{GCD} , şarj-deşarj analiz verileri kullanılarak hesaplanan spesifik kapasitans ($F.g^{-1}$); I , uygulanan akım (A); m , elektrottaki toplam aktif madde miktarı (g); ΔV , IR düşüşü çıkarılmış olan potansiyel değişimi (V); t_d ,deşarj süresidir (s).

Ayrıca, üretilen tüm 3D grafen yapıların yakıt hücresi ve Li-hava hücresi gibi yüksek enerji yoğunluğu gerektiren uygulamalarda ORR katalizörü olarak kullanılabilirliğinin araştırılması amacıyla, hidrodinamik voltametri tekniği ile RDE kullanılarak elektrokatalitik performansları test edilmiştir (Şekil 3.11.b). Asidik ve bazik elektrolitteki davranışlarının belirlenebilmesi için Şekil 3.11.b'de sunulan üç elektrotlu elektrokimyasal hücreye 30.0 mL, 1.0 M KOH veya 1.0 M H_2SO_4 elektrolitleri koyularak, sistem önce Ar gazıyla doyurulmuştur. $15 mV.s^{-1}$ potansiyel tarama hızında, dönüşümlü voltametri tekniği ile CV voltamogramı elde edilmiştir. Ardından aynı çözelti, çalışma elektrotu değiştirilmeden O_2 gazıyla doyurulmuş ve aynı koşullarda CV voltamogramı elde edilmiştir. Elde edilen CV voltamogramları değerlendirilerek, oksijen indirgeme özelliği gösteren grafenlerin, ORR kinetiğinin araştırılması amacıyla, O_2 gazıyla doyurulmuş elektrolit ortamında, farklı RDE disk dönme hızlarında (400, 800, 1600, 3200 rpm), doğrusal tarama voltametri (LSV) tekniği kullanılarak voltamogramları elde edilmiştir. Deneyler sırasında, sisteme sürekli olarak, sabit akış hızında O_2 gazı beslenmiştir. ORR kinetiğinin araştırılmasından önce, sistemin kararlı CV voltamogramı elde edilinceye kadar $50 mV.s^{-1}$ potansiyel tarama hızında, 5 döngü boyunca CV voltamogramı alınmıştır. Koutecky-Levich (K-L) bağıntısından yararlanılarak, LSV

tekniki ile elde edilen veriler kullanılarak, transfer edilen elektron sayıları (n) hesaplanmıştır.

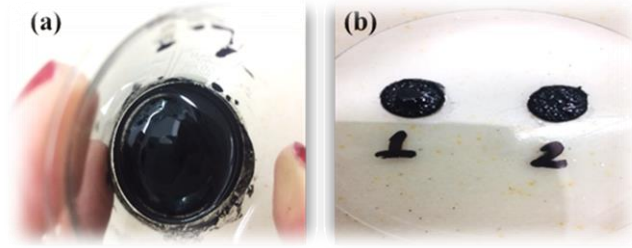
Özellikle, grafenin elektrot malzemesi olarak kullanıldığı süperkapasitör uygulamalarında, elektrot malzemesinin elektroaktif yüzey alanı, süperkapasitör performansını etkileyen en önemli parametrelerden biridir. Bu nedenle, elektrokimyasal olarak erişilebilir yüzey alanını belirlemek için, 0.01 M $\text{Fe}(\text{CN})_6^{-3/4}$ redoks çifti içeren, 1.0 M KCl çözeltisinde, $50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ potansiyel tarama hızında, dönüşümlü voltametri (CV) çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Elektrolit çözeltisi, Ar gazı ile doyurularak ölçümler gerçekleştirilmiştir. Böylece, oksijen indirgemenen kaynaklanan pseudokapasitif katkının etkisini ortadan kaldırılmıştır. Ürünlerin elektroaktif yüzey alanları, Randles-Sevcik denklemi kullanılarak hesaplanmıştır (Guo vd. 2010).

$$i_{p,a} = 2.99 \times 10^5 n A C D^{1/2} \nu^{1/2} \quad (3.6)$$

Eşitlik 3.6'da $i_{p,a}$ anodik pik akımı (A); n , reaksiyonda aktarılan elektronların sayısı ($n=1$); A , elektroaktif yüzey alanı (cm^2); C , reaktifin derişimi ($\text{mol} \cdot \text{cm}^{-3}$); D , reaktif türlerin difüzyon katsayısı ($6.3 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) ve ν , potansiyel tarama hızıdır ($\text{V} \cdot \text{s}^{-1}$).

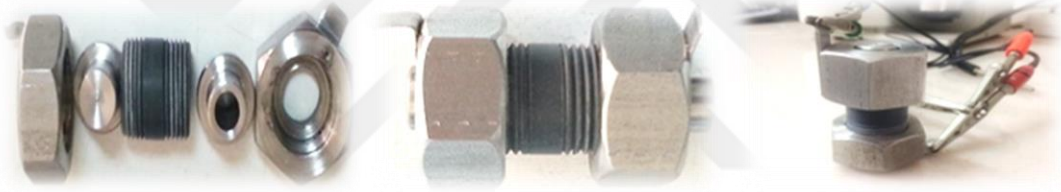
Üretilen tüm grafenlerin, spesifik kapasitans, enerji ve güç yoğunluğu, döngü ömrü, Cloumbic verim değerleri Swagelok® tipi iki elektrotlu elektrokimyasal hücre kullanılarak belirlenmiştir.

İki elektrotlu hücrede kullanılacak elektrotların hazırlanması için, kütlece %90 aktif madde %5 PVdF bağlayıcı ve %5 iletkenlik artırıcı (Carbon Black) içeren karışım, N-Methyl-2-pyrrolidone (NMP) çözücüsü içinde, homojen dispersiyon elde etmek üzere ultrasonik banyoda bekletilmiştir. Elde edilen karışım, akım toplayıcı olarak kullanılan önceden yıkanmış, kurutulmuş ve istenilen boyutlarda kesilmiş aktif karbon kumaş üzerine ince bir film halinde kaplanmış ve $80 \text{ }^\circ\text{C}$ 'de vakum fırınında kurutulmuştur (Şekil 3.12).



Şekil 3.12 Elektrot hazırlanmada kullanılan (a) çamur (b) kaplanmış elektrotlar

Süperkapasitör performans ölçümleri için, iki elektrotlu hücrede katot ve anot olarak karbon kumaş üzerine kaplanmış grafen temelli elektrotlar, separatör olarak ise cam membran kullanılmıştır. Cam membran, iyonların gözeneklerde rahatça hareket edebilmesi ve elektrot yüzeyinin sıvı elektrolit ile tamamen ıslanması amacıyla elektrolit ortamında en az 4 saat bekletilmiştir. Daha sonra, hazırlanan elektrotlar arada cam membran ayırıcı olacak şekilde Swagelok® tipi hücreye yerleştirilmiş ve sıkıca kapatılarak süperkapasitör hücresi hazırlanmıştır (Şekil 3.13).



Şekil 3.13 Swagelok® tipi süperkapasitör hücresi

Şarj-deşarj analizi, süperkapasitör elektrotlarının uzun dönem kararlılıkları ve yük depolama mekanizmasının tersinirliği hakkında bilgi vermektedir. Hazırlanan Swagelok® tipi süperkapasitör hücresinin şarj-deşarj analizleri 3.0 M H₂SO₄ ve 6.0 M KOH elektrolitlerinde, 0.1, 0.5, 0.8, 1.0, 5.0 ve 10.0 A.g⁻¹ olmak üzere farklı sabit akım yoğunluklarında ve her bir elektrolit için uygun potansiyel aralığında gerçekleştirilmiştir. Elektrotların farklı elektrolit ortamlarında farklı akım yoğunluklarındaki spesifik kapasitansları Eşitlik 3.7 yardımı ile belirlenmiştir.

$$C_{GCD} = \frac{4 I t_d}{m \Delta V} \quad (3.7)$$

Burada, C_{GCD} , şarj-deşarj analiz verileri kullanılarak hesaplanan spesifik kapasitans (F.g⁻¹); I , uygulanan akım (A); m , iki elektrottaki toplam aktif madde miktarı (g); ΔV , potansiyel değişimi (V); t_d ,deşarj süresidir (s) (Wang vd. 2014).

Elde edilen spesifik kapasitans değerlerinden yararlanarak, her bir süperkapasitör hücresinin performansı hakkında bilgi veren enerji yoğunluğu (E , $W.h.kg^{-1}$) ve güç yoğunlukları (P , $W.kg^{-1}$) değerleri sırasıyla Eşitlik 3.8 ve Eşitlik 3.9 kullanılarak hesaplanmıştır.

$$E = \frac{\frac{1}{2} C V^2}{3.6} \quad (3.8)$$

$$P = \frac{E \times 3600}{t_d} \quad (3.9)$$

Burada, C , spesifik kapasitans ($F.g^{-1}$); V , V_{IRdrop} (IR düşmesi) çıkarıldıktan sonraki deşarj potansiyel aralığı (V); t_d , deşarj süresidir (s).

Üretilen grafen yapıların, elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) ölçümleri Swagelok® tipi iki elektrotlu elektrokimyasal hücre kullanılarak Gamry marka (Reference 3000) potansiyostat / galvanostat kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Akım toplayıcı olarak kullanılan aktif karbon kumaşın (ACC), her bir numune için hazırlanan mürekkep ile kaplaması sonucu katot ve anot elektrotlar hazırlanarak simetrik süperkapasitör hücresi oluşturulmuştur. EIS analizleri, 3.0 M H_2SO_4 ve 6.0 M KOH çözeltilerinde, 10-100 kHz frekans aralığında, 10.0 mV amplitüdünde, açık devre potansiyelinde yapılmıştır (Şekil 3.14).



Şekil 3.14 EIS ölçümlerinde kullanılan Gamry (Reference 3000) potansiyostat /galvonostat

Elde edilen EIS analizi sonuçlarından, hücreye ait eşdeğer seri direnç (ESR) (R , Ω); Eşitlik 3.10 yardımı ile hesaplanabilir.

$$R = \frac{V_{IR drop}}{2I} \quad (3.10)$$

Burda $V_{IR\ drop}$, deşerj anındaki potansiyel düşüşü (V); I , uygulanan akımdır (A).

Hücreye ait güç yoğunluğu değeri, sisteme ait ESR değeri kullanılarak da hesaplanabilir (Eşitlik 3.11).

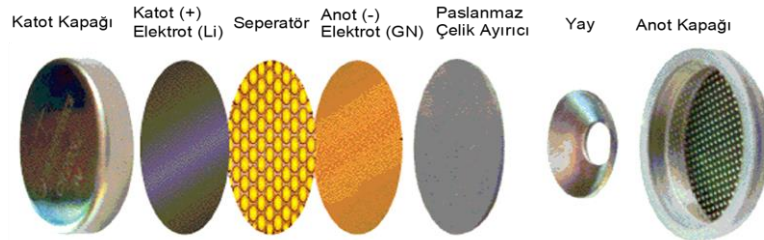
$$P = \frac{V^2}{4 m R} \quad (3.11)$$

Burada; V , $V_{IR\ drop}$ (IR düşmesi) çıkarıldıktan sonraki deşarj potansiyel aralığı (V); R , hücreye ait eşdeğer seri direnç (Ω).

3.3.3 Li-iyon hücrelerin hazırlanması ve performans testleri

Çalışmaların bu bölümünde, mekanokimyasal yöntemle üretilen GO'nun (M-GO), melamin kullanarak, amin gruplarıyla yüzey fonksiyonelleştirilmesinden sonra elde edilen, (M-GO)-NH₂ yapısının Li-iyon hücrede anot olarak kullanılabilirliği araştırılacaktır. Bu amaçla, üretilen (M-GO)-NH₂ yapısının, Li-iyon hücrelerde anot malzemesi olarak kullanıldığı düğme tipi Li-iyon hücresi hazırlanıp, elektrokimyasal karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir. Karşılaştırma amacı ile kontrol numunesi olarak, ticari grafit ve M-GO yapıları kullanılarak hazırlanan anotların da düğme tipi Li-iyon hücreleri hazırlanarak performans testleri gerçekleştirilmiştir.

Li-iyon hücresinin anotunu hazırlamak için, % 90 aktif madde (ticari grafit, M-GO, (M-GO)-NH₂), % 5 PVdF ve % 5 Carbon Black içeren karışım, N-metilpirolidin (NMP) çözücüsünde, homojen, vizkoz karışım elde edilene kadar 12 saat karıştırılarak çözülmüştür. Ardından, hazırlanan bu çamur, otomatik kaplama yöntemi (doctor-blade yöntemi) ile 25 μ m kalınlığındaki bakır folyo üzerine belirli kalınlıkta kaplanmıştır. Grafen yapılarla kaplanmış olan elektrotlar 60 °C'de vakum etüvde kurutulmuştur. Ardından, Şekil 3.15'te belirtilen konfigürasyonda, düğme tipi elektrokimyasal hücreler hazırlanmıştır.



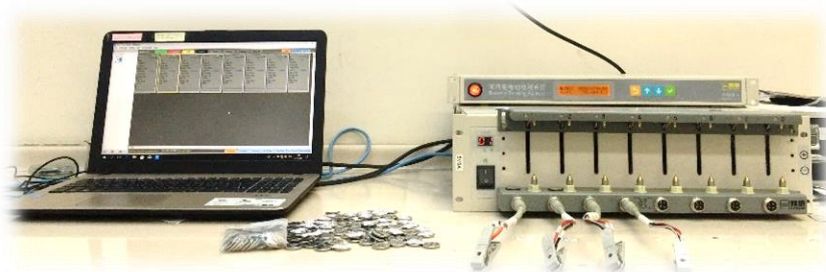
Şekil 3.15 Düğme tipi Li-iyon elektrokimyasal hücre bileşenlerinin konfigürasyonu

Şekil 3.15'te genel bileşenleri ile verilen düğme tipi hücrenin ve kullanılacak olan elektrolitin (%50 etilen karbonat ve % 50 dietilkarbonat içinde çözülmüş 1.0 M LiPF₆) hazırlanma basamakları, nem ve oksijen içermeyen, kontrollü Argon atmosferi kabininde (Glove-box) gerçekleştirilmiştir (Şekil 3.16). Kaplanan elektrotlar, Glove-box kabininde, belirli boyutlarda dairesel olarak kesilmiş, LiFePO₄'ün karşıt ve referans elektrot, grafen temelli elektrotların ise çalışma elektrotu olarak kullanılarak, Şekil 3.15'te belirtilen elektrolit ve seperatör kombinasyonlarında düğme tipi Li-iyon hücreleri hazırlanmıştır.



Şekil 3.16 Düğme tipi Li-iyon hücresi oluşturma aşamasında kullanılan inert atmosfer kabini

8-kanallı Li-iyon analizör kullanılarak (Şekil 3.17), galvanostatik deşarj tekniği ile 0-3 V potansiyel aralığında 50 mA.g⁻¹ akım yoğunluğunda Li-iyon hücrelerin deşarj kapasite testleri gerçekleştirilmiştir.



Şekil 3.17 Li-iyon hücrelerinin elektrokimyasal performans testlerinin gerçekleştirildiği Li-iyon analizör

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

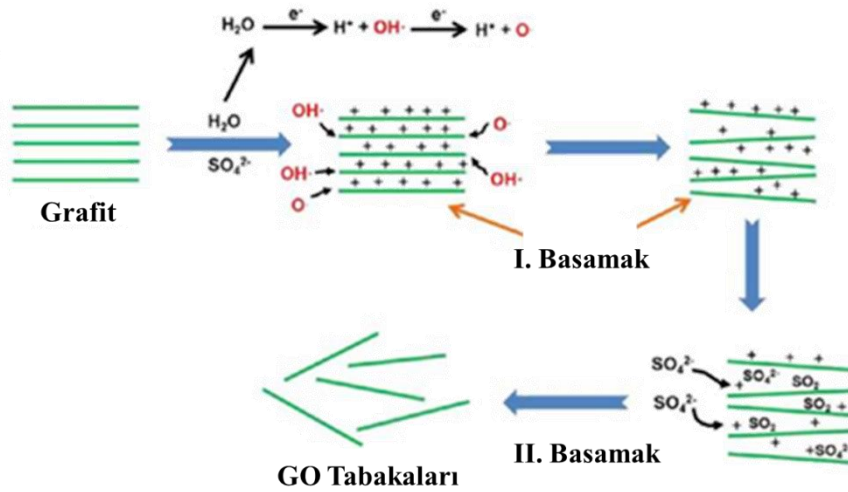
4.1 Grafen Oksit Üretimi ve Karakterizasyonu

3D monolit grafen yapıların üretiminde kullanılmak üzere elektrokimyasal, mekanokimyasal ve modifiye Hummers yöntemi olmak üzere üç farklı üretim yöntemi kullanılarak grafen oksit (GO) üretimi gerçekleştirilmiştir. Elde edilen grafen oksit yapıların ön karakterizasyon çalışmalarında, yüzey alanı ve gözenek özellikleri için BET analizi, yüzey morfolojisinin karakterizasyonu için SEM analizi, yüzey fonksiyonel grupların belirlenmesi için FTIR analizi gerçekleştirilmiştir. Elektrokimyasal karakterizasyon çalışmalarında ise, asidik ve bazik elektrolit ortamında dönüşümlü voltametri tekniği ile 50 mV.s^{-1} potansiyel tarama hızında elde edilen CV voltamogramları incelenerek karşılaştırılmıştır. Üretilen her bir yapının 3D grafen üretiminde başlangıç maddesi olarak kullanılabilirliği araştırılmıştır.

4.1.1 Elektrokimyasal yöntemle grafen oksit üretimi

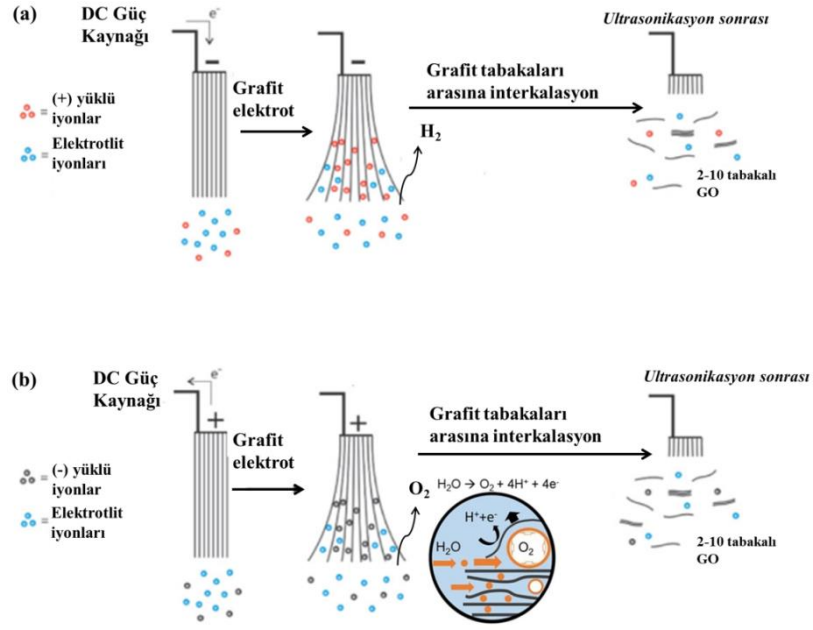
4.1.1.1 Fizikokimyasal karakterizasyon

Elektrokimyasal yöntemle H_2SO_4 çözeltilerinde, grafitten grafen oksit üretimi çalışmalarında, uygulanan pozitif potansiyel sonucu önce suyun oksidasyonu ile ortamda hidroksil ($\text{OH}\cdot$) veya oksijen radikalleri ($\text{O}\cdot$) oluşmaktadır (Şekil 4.1.) (Lu vd. 2009). Ardından, grafit elektrotun kenarlarında veya yüzeyinde oksidasyon ve/veya hidroksilasyon reaksiyonları oluşur. Oksidasyonun sonucu olarak öncelikle kenarlarda ve yüzeyde olmak üzere, SO_4^{2-} iyonlarının grafen plakalarının arasına girmesini kolaylaştıran merkezler açığa çıkmaktadır (Kang vd. 1996).



Şekil 4.1 Elektrokimyasal yöntemle grafen üretim mekanizmasının şematik gösterimi (Parvez vd. 2013)

Sonuç olarak, açığa çıkan O_2 molekülleri ve tabakaların arasına giren anyonlar yardımıyla grafen tabakaların birbirinden ayrılarak 2-10 tabakalı grafen plakalar oluşur (Şekil 4.2.a). Grafitin anodik (+) oksidasyonu, zaman bakımından daha verimli olmasına rağmen, yapıda yer alan sp^3 hibritlerinin, sp^2 hibritlerine dönüştürülememesi gibi bazı dezavantajlara sahiptir. Bu nedenle literatürde, anodik oksidasyona alternatif olarak, sulu ya da susuz elektrolit ortamında grafitin katodik (-) indirgenmesi önerilmiştir. Şekil 4.2.b'de gösterildiği gibi, katodik indirgeme sırasında, H_2 molekülleri oluşur ve sp^3 hibritlerinin oluşması engellenerek, ortamdaki sp^2 hibritlerinin sayısı artırılır. Ancak, grafitin katodik olarak indirgenmesinde, herhangi bir yükseltgenme işlemi olmadığı için yüksek verimde GO'ten kaliteli GN üretimi tek başına çok mümkün değildir. Negatif potansiyel uygulandığında, yüksek olasılıkla, grafit tabakaları ekfoliyasyon olarak grafit parçalanabilir (Low vd. 2013). Bu nedenle yapılan çalışmada, tek yönlü potansiyel uygulamak yerine, potansiyodinamik teknik ile 3.0 M H_2SO_4 elektrolit ortamında, (-4.5 V) – (7.0 V) potansiyel aralığında, hem anodik hem de katodik ekfoliyasyon ile yüksek verimde E-GO üretilmiştir.



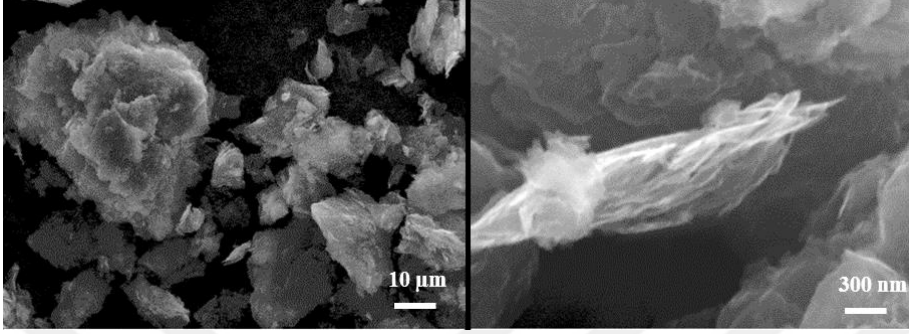
Şekil 4.2 Grafitin (a) katodik indirgemesi (b) anodik oksidasyonu ile elektrokimyasal yöntemle GO üretimi mekanizması şematik gösterimi

Şekil 4.3'te sunulan deney düzeneğine potansiyel uygulandıktan kısa bir süre sonra, elektrokimyasal ekfoliasyonun hızla başladığı gözlenmiştir. Grafit elektrot yüzeyi, zamanla pürüzlü hale gelerek, elektrolit çözeltisinde dispersiyeye olmuştur. Uygulanan potansiyel sonucunda oluşan gaz kabarcıkları grafit tabakalarının köpürerek yüzeyde film oluşturmuştur. Yaklaşık 20 dk gibi kısa bir sürede, % 30-40 verimle, yüksek miktarda elektrokimyasal yöntemle grafit oksit (E-GO) elde edilmiştir.



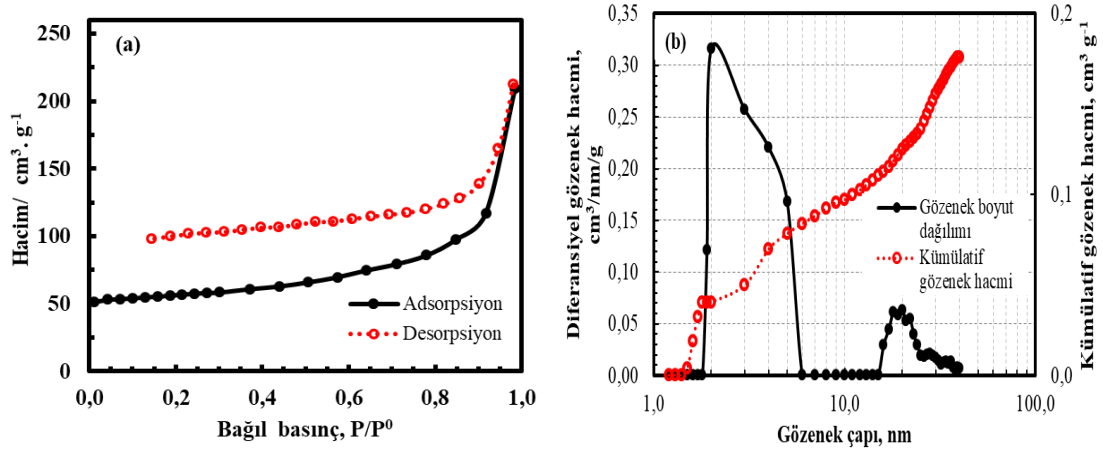
Şekil 4.3 Elektrokimyasal grafit üretiminde kullanılan elektrotlar, elektrokimyasal hücre ve doğru akım güç kaynağı

Üretilen E-GO örneklerine ait SEM görüntülerinde, grafen yapılarında karakteristik olarak gözlenen buruşuk yaprak plakalar, grafit tabakalarının ayrılarak grafen tabakalarının oluştuğunu göstermektedir. Ancak, elde edilen grafen tabakalar, çok katmanlı olup yoğun bir şekilde gözlenmiştir.



Şekil 4.4 E-GO örneklerine ait SEM görüntüleri

Elde edilen E-GO'ların spesifik yüzey alanı ve gözenek özellikleri N₂ adsorpsiyon/desorpsiyon ölçümleri ile incelenmiştir (Şekil 4.5). Elde edilen izotermin, Tip-IV adsorpsiyon izotermine uymakta olduğu, mezogözenekli katılarda gözlenen kapiler kondenzasyondan kaynaklanan histerisisin olduğu ancak gözenek yapısının düzensiz olduğu görülmüştür. Yüksek basınç aralığında ($P/P^0 = 0.85-0.99$) N₂ adsorpsiyonundaki dik artış, büyük gözenek çapındaki mezoporlardan kaynaklı gözenek hacminin arttığını göstermektedir. N₂ adsorpsiyon/desorpsiyon izoterminden elde edilen BET yüzey alanı $113.0 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ olarak hesaplanmış ve gözenek özellikleri Çizelge 4.1'de sunulmuştur. Elde edilen yüzey alanının literatürde yer alan GO yapılarına göre nispeten daha düşük olması, üretimi sırasında meydana gelen aglomerasyon veya gözenek yapısını bozan GO'nun yeniden istiflenmesine bağlıdır.

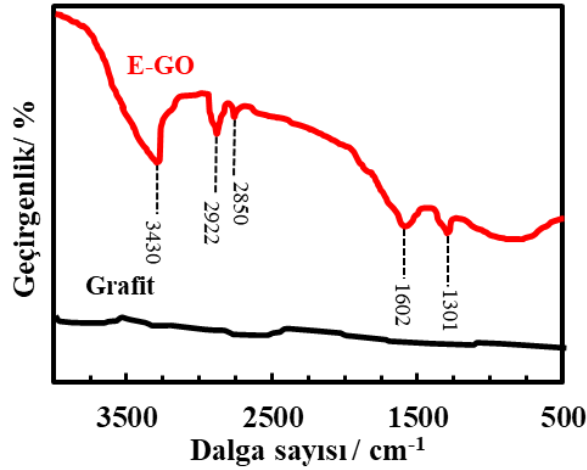


Şekil 4.5 Elektrokimyasal yöntemle üretilen E-GO'nun (a) N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi (b) gözenek boyut dağılımı

Çizelge 4.1 Elektrokimyasal yöntemle üretilen E-GO'nun S_{BET} yüzey alanı ve gözenek hacim özellikleri

S_{BET} $m^2.g^{-1}$	V_{mikro} $cm^3.g^{-1}$	V_{mezo} $cm^3.g^{-1}$	V_{toplam} $cm^3.g^{-1}$	% V_{mikro}	% V_{mezo}
118.0	0.092	0.084	0.176	52.27	47.73

Elde edilen E-GO'nun yapısında yer alan fonksiyonel grupların belirlenmesi için FTIR analizine ait spektrumlar Şekil 4.6'da sunulmuştur. Grafit tabakalarının ayrılması ve oksidasyonu sonucu yapıdaki farklı fonksiyonel grupların varlığı, her bir fonksiyonel gruba ait karakteristik titreşimler ile doğrulanmıştır. C-OH gruplarına ait karakteristik germe titreşimi, E-GO'ya ait FTIR spektrumunda gözlenmiştir. Şekil 4.6'da sunulan FTIR spektrumunda yer alan, 3430 cm^{-1} 'deki yoğun geniş bant, -OH grubunun karakteristik titreşiminden kaynaklanmakta ve oksijenli fonksiyonel grupların varlığını ortaya koymaktadır. 2922 ve 2850 cm^{-1} 'deki ardışık pikler, C-H gruplarına ait gerilme titreşimleridir. 1602 cm^{-1} 'deki pik, aromatik karbon halkasında yer alan C=C ye aittir. 1301 cm^{-1} (COO-H / C-OH gerilme) dalga boyu aralığında görülen zayıf pik oksijen fonksiyonel gruplarının titreşimlerinden kaynaklanmakta olan karakteristik bantlardır. FTIR analizinden de görüldüğü gibi, oksijenli fonksiyonel gruplara ait pik şiddetleri zayıftır.



Şekil 4.6 Grafit ve E-GO örneklerine ait FTIR spektrumu

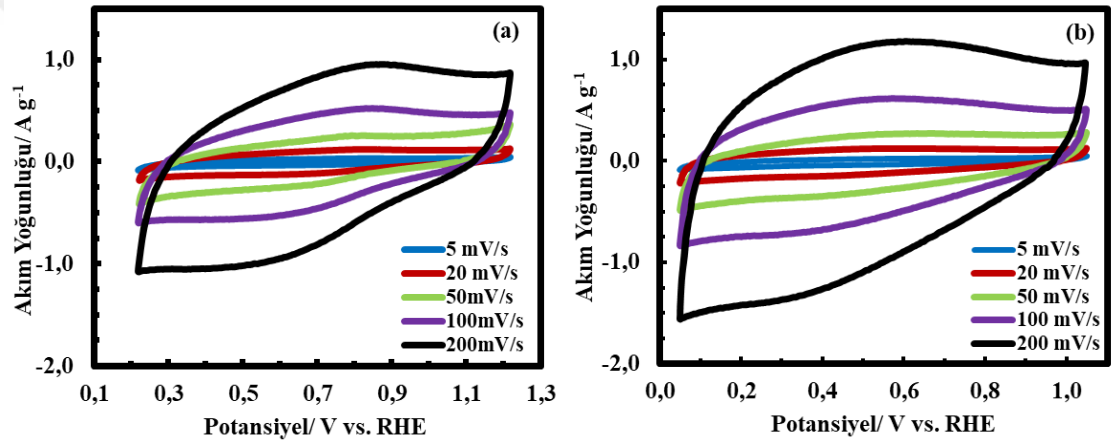
Üretilen E-GO'ların, 3D grafen üretiminde başlangıç maddesi olarak kullanılabilmesi için yapısında yüksek oranda fonksiyonel grup içermesi gereklidir. Bu fonksiyonel gruplar sayesinde, kullanılacak olan indirgeyici ajan, çapraz bağlayıcı ajan veya diğer GO tabakalarındaki fonksiyonel gruplarla etkileşimde bulunarak veya kimyasal bağ oluşturarak GO tabakaların 3D mimaride bir araya gelmesini sağlayacaktır. FTIR analizi incelendiğinde, yapıda yer alan fonksiyonel grup sayısının az olduğu sonucuna varılmıştır.

4.1.1.2 Elektrokimyasal karakterizasyon

Elektrokimyasal yöntemle üretilen E-GO yapıların, 3.0 M H₂SO₄ ve 6.0 M KOH elektrolitlerinde ve farklı potansiyel tarama hızlarında elde edilen CV voltogramları Şekil 4.7'de sunulmuştur. Elektrolit derişimleri literatürdeki çalışmalar doğrultusunda seçilmiştir. İdeal bir kapasitörde, yüksek tarama hızlarında dahi elde edilen CV voltamogramları dikdörtgensel yapıdadır. Bu ideal yapı, yük depolama/boşaltmanın hızlı ve tersinir bir şekilde gerçekleştiğini, değişen potansiyelde, elektrot yüzeyinde çift tabaka oluşumunun hızlı bir şekilde yeniden organize olduğunu göstermektedir. CV voltamogramların her iki elektrolit ortamında da düşük tarama hızlarında dikdörtgensel olduğu, ancak tarama hızları arttıkça ideal davranıştan sapma gösterdiği görülmektedir. Bunun sebebi, yüksek tarama hızlarında, elektrotun eşdeğer seri direncinde (ESR)

meydana gelen artış ile yüzeydeki kütle aktarım sınırlamalarından kaynaklı olabilir. Bu davranış, şarj-deşarjın tersinir bir şekilde gerçekleşmediğini göstermektedir.

E-GO örneklerine ait üç elektrotlu elektrokimyasal hücrede elde edilen CV voltamogramları kullanılarak, $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ tarama hızında elde edilen spesifik kapasitans değerleri, $3.0 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ ve 6.0 M KOH elektrolit ortamlarında sırasıyla, $74.5 \text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$ ve $80.0 \text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$ olarak hesaplanmıştır. Elde edilen spesifik kapasitans değerleri, literatürde sunulan diğer GO yapılara ait spesifik kapasitans değerleri ile karşılaştırıldığında nispeten daha düşüktür. Bunun temel sebebi, yapıda pseudokapasitansa katkıda bulunacak yeteri kadar fonksiyonel grubun yer almaması veya grafen plakaların aglomerasyonudur.



Şekil 4.7 Elektrokimyasal yöntemle üretilen E-GO yapıların (a) $3.0 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ (b) 6.0 M KOH elektrolit ortamlarındaki CV voltamogramları

Elektrokimyasal yöntemle üretilen GO'nun, teknolojik uygulamalarda kullanılabilirliğinin artırılması için, uygulanan potansiyelin, elektrokimyasal işlem süresinin, kullanılan elektrolit ve karşıt elektrotun optimize edilmesi gerekir (Han vd. 2016). Elektrolitteki su molekülleri, grafit ile reaksiyona girebilecek oksijen veya hidroksil gruplarının oluşabilmesi için büyük önem taşımaktadır. Bu nedenle, kullanılan elektrolit derişimi de incelenmesi gereken bir parametredir.

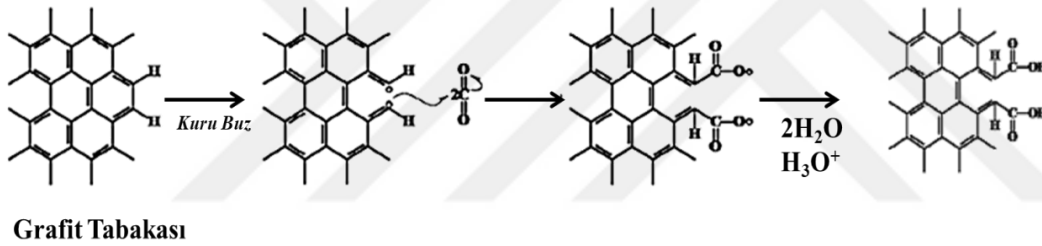
4.1.2 Mekanokimyasal yöntem ile grafen oksit üretimi

Mekanokimyasal yöntemle GO üretimi (M-GO) ile diğer üretim yöntemlerinin dezavantajlarının ortadan kaldırılması, daha ucuz ve çevreci olan yeni bir yöntemle GO

elde edilmesi amaçlanmıştır. Bu sayede, 3D grafen yapıların elde edilmesinde kullanılabilecek alternatif bir üretim yöntemi ile literatüre katkı sağlanabilecektir. Ayrıca, önerilen yöntem sayesinde, grafitin yüzey alanı ve bununla doğru orantılı olarak spesifik kapasitans ve enerji yoğunluğu özelliklerinin de aynı oranda artırılması sağlanacaktır.

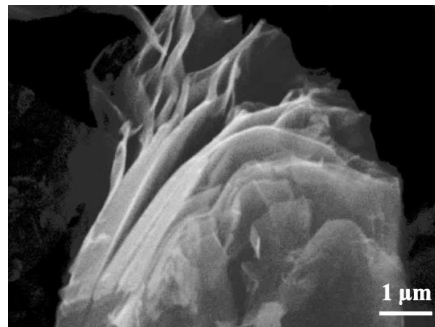
4.1.2.1 Fizikokimyasal karakterizasyonu

Mekanokimyasal yöntemle bilyeli değirmende CO₂ ile grafitteki grafen tabakalarının reaktif kenar karbonları üzerinden kimyasal reaksiyona girerek oksidasyonunun sağlanabileceği ve böylece tabakalarının birbirinden ayrılabilmesi ön görülmüştür (Şekil 4.8). Kuru buz varlığında, ticari olarak satın alınan grafitin, mekanokimyasal olarak öğütülmesiyle yüksek oranda kenar seçimli -COOH fonksiyonel gruplu grafit elde edilmesi hedeflenmiştir.



Şekil 4.8 Mekanokimyasal yöntemle M-GO üretimi sırasında gerçekleşen reaksiyon mekanizması

M-GO'nun morfolojik özellikleri SEM analizi ile belirlenmiştir (Şekil 4.9). SEM görüntülerindeki sabit kesitlere (1µm) bakıldığında; endüstriyel olarak kullanılan kalem formundaki grafit kullanılarak üretilen yapıda, çok katmanlı buruşuk grafen plakalarının olduğu görülmüştür.

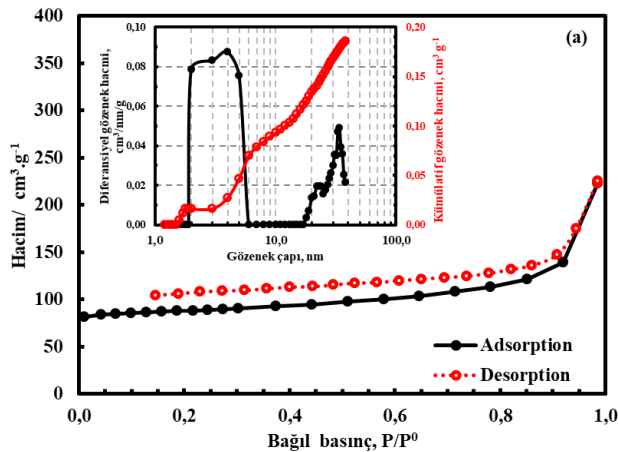


Şekil 4.9 Mekanokimyasal yöntemle üretilen M-GO'ya ait SEM görüntüsü

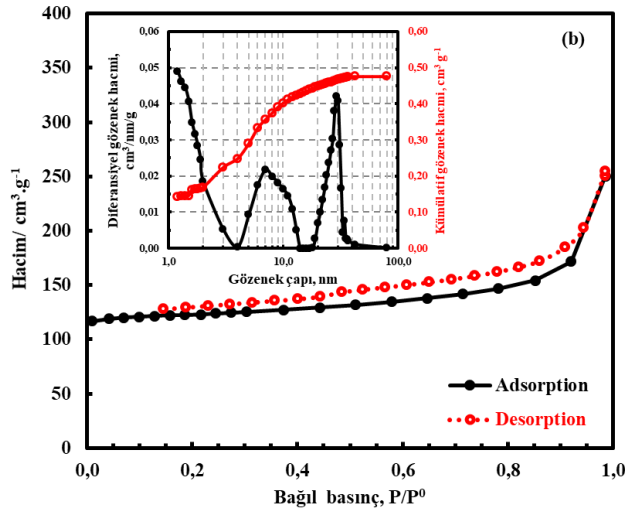
Şekil 4.10'da, M-GO ve (M-GO)-NH₂ yapılarına ait N₂ adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi ve gözenek boyut dağılım grafikleri sunulmuştur. Her iki örneğin izoterm davranışları, Tip-IV adsorpsiyon izotermine uymakta olan izotermde gözlenen kapiler kondenzasyondan kaynaklanan histerisler ve gözenek boyut dağılımları, yapıda mikro ve mezogözenek yapısının hakim olduğunu göstermektedir. N₂ adsorpsiyon/desorpsiyon izoterminden elde edilen S_{BET} yüzey alanı ve gözenek özellikleri Çizelge 4.2'de sunulmuştur. Elde edilen yüzey alanı E-GO'nun S_{BET} değerinden (113 cm².g⁻¹) yaklaşık 1.5- 2.0 kat daha fazladır. Bunun temel sebebinin mekanokimyasal yöntemde kullanılan kurubuzun, ve amin fonksiyonel grupların grafen tabakalarını fonksiyonelleştirmesi sonucu, tabakaların arasını açarak, aglomerasyonu önlemesidir (Şekil 4.11). Ayrıca (M-GO)-NH₂ üretiminin son basamağında uygulanan ısıl işlem, yapıda yer alan grafen tabakalarının birbirinden ayrılmasına ve spesifik yüzey alanının artmasına yol açmıştır.

Çizelge 4.2 Mekanokimyasal yöntemle üretilen M-GO'nun S_{BET} yüzey alanı ve gözenek hacim özellikleri

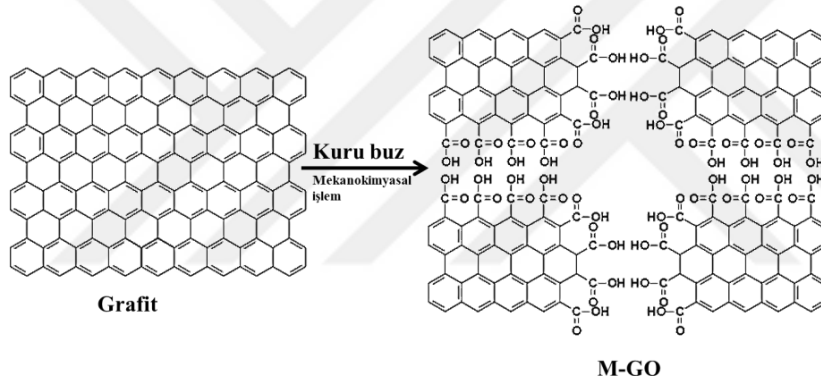
Örnek	S_{BET} (m ² .g ⁻¹)	V_{mikro} (cm ³ .g ⁻¹)	V_{mezo} (cm ³ .g ⁻¹)	V_{toplam} (cm ³ .g ⁻¹)	% V_{mikro}	% V_{mezo}
M-GO	164.0	0.085	0.109	0.194	43.81	56.19
(M-GO)-NH ₂	214.0	0.235	0.244	0.479	49.06	50.94



Şekil 4.10 Mekanokimyasal yöntemle üretilen (a) M-GO (b) (M-GO)-NH₂ yapılarının N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi ve gözenek boyut dağılımı



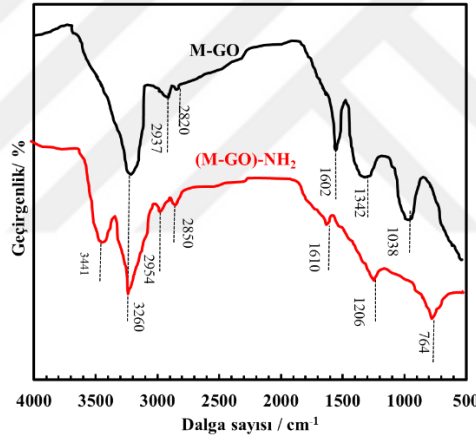
Şekil 4.10 Mekanokimyasal yöntemle üretilen (a) M-GO (b) (M-GO)-NH₂ yapılarının N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi ve gözenek boyut dağılımı (devam;)



Şekil 4.11 Mekanokimyasal yöntem ile üretilen M-GO yapısı (Jeon vd 2015)

Şekil 4.12’de sunulan FTIR analizinden de görülebileceği gibi, yapıda oksijen içeren fonksiyonel gruplar yer almaktadır. Yaklaşık 3700-3000 cm⁻¹ bant aralığında gözlenen pikler, karboksilik gruplardan, absorbe edilmiş su moleküllerinden veya fenolik yapılardan kaynaklanan -OH gruplarına ait gerilme titreşimleridir. M-GO örneğinde, yaklaşık ~ 2937 cm⁻¹ ve ~ 2870 cm⁻¹’de gözlenen ardışık iki küçük pik, sırasıyla -CH₂ ve -CH₃ simetrik asimetrik gerilme titreşim pikleri ile ilişkilidir. Bu pikler (M-GO)-NH₂ örneğinde sırasıyla, ~ 2954 cm⁻¹ ve ~ 2850 cm⁻¹’ye kaymıştır. C-OOH gruplarına hidrojen bağı ile bağlı -OH gruplarına ve alkollere ait O-H gerilmesine aittir. M-GO yapısına ait spektrumda ~1602 cm⁻¹ civarındaki düşük frekans bölgesinde görülen pik, absorblanan su moleküllerinin O-H titreşimlerinden kaynaklanmaktadır. Bu da, M-GO yapısının Şekil 4.11’de önerilen mekanizmaya büyük ölçüde uyduğunu göstermektedir. (M-GO)-NH₂

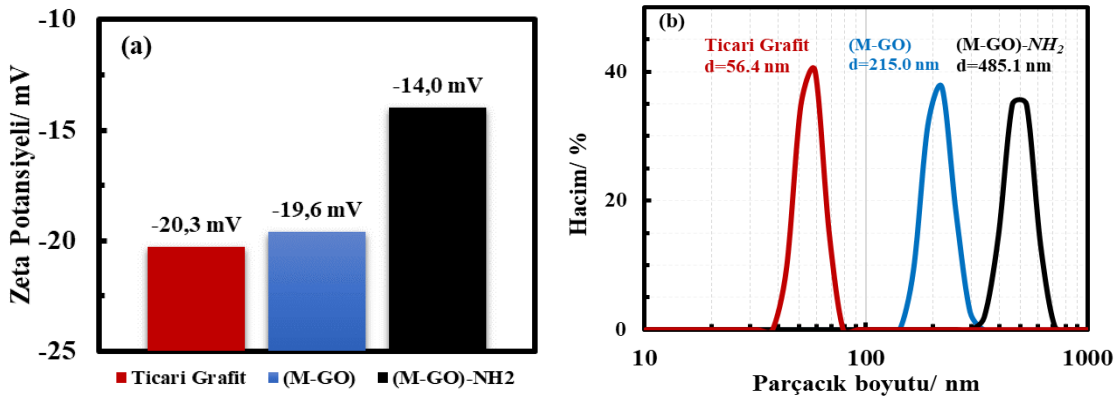
için $\sim 1610 \text{ cm}^{-1}$ civarında görülen pik ise, primer aminlere ait N-H bükülme pikidir. M-GO yapısının spektrumunda, C-OH (1342 cm^{-1}) ve C-O (1038 cm^{-1}) gibi fonksiyonel gruplar için karakteristik piklerin görülmüştür. Bu piklerin, hidroksil, epoksi ve karboksil gruplardan kaynaklandığı söylenebilir. Hidroksil ve epoksi gruplar grafen tabakasının bazal düzlemine bağlanırken, karboksil grupların ise kenar düzlemlere bağlandığı bilinmektedir (Jeon vd 2015). (M-GO)-NH₂ örneğine ait spektrumda $\sim 3441 \text{ cm}^{-1}$ civarında görülen pik primer aminlere ait gerilme bandı, $\sim 1206 \text{ cm}^{-1}$ 'de görülen pik ise alifatik amin gruplarına ait C-N gerilme bandıdır. Primer ve sekonder aminlere ait N-H salınım bandı ise 764 cm^{-1} bandında görülmüştür. E-GO yapısı ile karşılaştırıldığında, mekanokimyasal yöntemle üretilen M-GO ve (M-GO)-NH₂ örneklerinde çok daha fazla yüzey fonksiyonel grubun yer aldığı görülmektedir. FTIR analizinden elde edilen bu sonuçlar, Şekil 4.8 ve Şekil 4.11'de önerilen mekanizmayı desteklemektedir.



Şekil 4.12 Mekanokimyasal yöntemle üretilen M-GO ve amin fonksiyonelleştirilmiş (M-GO)-NH₂ yapılarına ait FTIR spektrumları

Yapıların fiziksel karakterizasyonları göz önünde bulundurulduğunda, M-GO'nun kapasitif özelliklerinin yapıda yer alan fonksiyonel gruplar ve daha yüksek spesifik yüzey alanı sayesinde daha üstün olması beklenmektedir. Ayrıca, 3D grafen yapıların elde edilmesinde, diğer GO yapılarına kıyasla daha güçlü bir potansiyeldir. (M-GO)-NH₂ yapısında yer alan N içeren fonksiyonel gruplar yapıda elektron yoğunluğunu artırarak Li interkalasyonunu desteklemektedir. Bu nedenle üretilen (M-GO)-NH₂ yapılarının, Li-iyon hücresinde anot malzemesi olarak kullanılabilirliği incelenecektir.

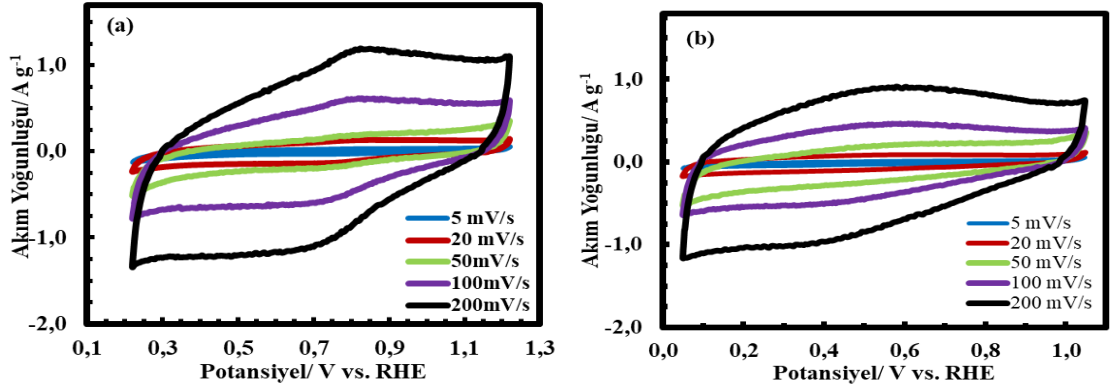
(M-GO)-NH₂, M-GO ve ticari grafitte ait zeta potansiyel grafiği ve parçacık boyut dağılımı Şekil 4.13'te sunulmuştur. Zeta potansiyeli koloidal çözeltilerin stabilitesini gösterir. Zeta potansiyelinin büyüklüğü, bir çözücü içinde dağılmış bir malzemenin benzer yüklü yüzeylerindeki elektrostatik itme derecesini belirtir. (M-GO)-NH₂, M-GO'dan ~9.25 kat daha yüksek bir zeta potansiyeli sergilemiştir. Sonuçlar, (M-GO)-NH₂'nin, M-GO'dan daha fazla koloidal dispersiyon kararlılığına sahip olduğunu ve amin fonksiyonelleştirme ile kararlılığın daha da arttığını göstermiştir. Parçacık boyut dağılımlarına bakıldığında ise ticari grafitin, kuru buz ile mekanokimyasal olarak işlem görmesi ile yapıya çok sayıda fonksiyonel grubun dahil olmasıyla parçacık boyutu 56.4 nm'den 215.0 nm'ye çıkmıştır. Yapıya dahil olan amin grupları ile parçacık boyutu artarak 485.1 nm'ye ulaşmıştır (Şekil 4.13).



Şekil 4.13 Ticari grafit, (M-GO) ve (M-GO)-NH₂ örneklerine ait (a) zeta potansiyel grafiği (b) parçacık boyut dağılım grafiği

4.1.2.2 Elektrokimyasal karakterizasyon

M-GO örneğinin farklı tarama hızlarında, 3.0 M H₂SO₄ ve 6.0 M KOH elektrolit ortamlarında elde edilen CV voltamogramları Şekil 4.14'te sunulmuştur. CV voltamogramlarından elde edilen spesifik kapasitans değerleri ise Çizelge 4.3.'de verilmiştir.

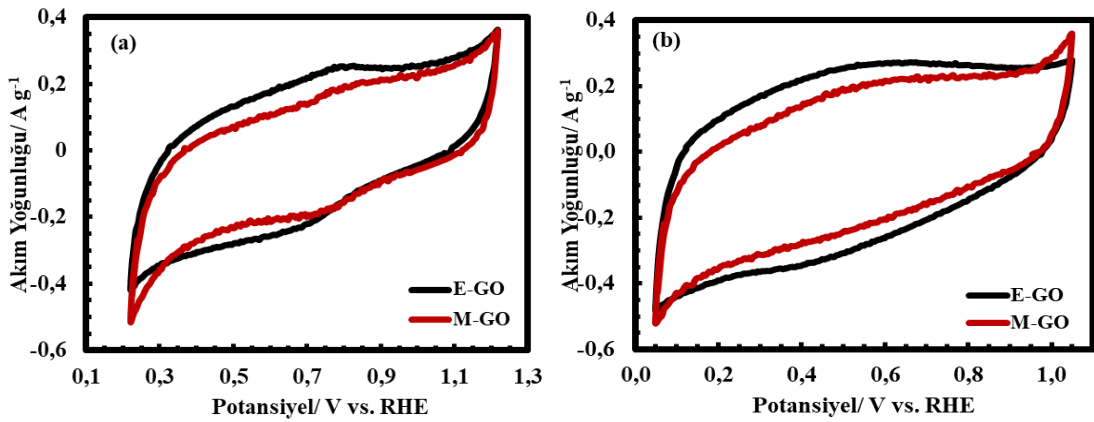


Şekil 4.14 Mekanokimyasal yöntemle üretilen M-GO'nun (a) 3.0 M H₂SO₄ (b) 6.0 M KOH elektrolit ortamlarındaki CV voltamogramları

Çizelge 4.3 Mekanokimyasal yöntemle üretilen M-GO'nun 50 mV.s⁻¹ potansiyel tarama hızında elde edilen CV voltamogramı kullanılarak hesaplanan spesifik kapasitans (F.g⁻¹) değerleri

Örnekler / Elektrolit	Spesifik Kapasitans (F.g ⁻¹)	
	3.0 M H ₂ SO ₄	6.0 M KOH
M-GO	71.6	75.1

Elektrokimyasal ve mekanokimyasal üretim yöntemleri ile üretilen GO yapılarının elektrokimyasal özelliklerinin karşılaştırılması amacıyla, 50 mV.s⁻¹ potansiyel tarama hızında, farklı elektrolit ortamlarında elde edilen CV voltamogramları Şekil 4.15'te sunulmuştur. CV voltamogramlarından elde edilen spesifik kapasitans değerleri ise Çizelge 4.3.'te verilmiştir.



Şekil 4.15 Elektrokimyasal ve mekanokimyasal yöntemlerle üretilen GO yapılarının 50 mV.s⁻¹ potansiyel tarama hızında (a) 3.0 M H₂SO₄ (b) 6.0 M KOH elektrolit ortamlarında elde edilen CV voltamogramlarını karşılaştırılması

CV voltamogramlarından elde edilen spesifik kapasitans değerleri karşılaştırıldığında, 6.0 M KOH elektrolit ortamındaki spesifik kapasitans değerlerinin daha yüksek olduğu gözlenmiştir. En yüksek spesifik kapasitans değeri 6.0 M KOH elektrolitinde 80.0 F.g^{-1} olarak, E-GO için elde edilmiştir. Bu değer, M-GO 75.0 F.g^{-1} olarak belirlenmiştir. E-GO yapısı için, M-GO'ya göre daha yüksek değerlere ulaşılması, elektrokimyasal yöntemin grafitin Şekil 4.2'de önerilen mekanizma ile grafiti oluşturan grafen tabakalarının ayrılması ve yüzey alanının artmasının bir sonucudur. Ayrıca voltamogramların özellikle alkali çözeltide nispeten daha yüksek akım yoğunluğuna ulaşması elektrolit iyonlarının difüzyonundan kaynaklı kütle aktarım sınırlamalarının daha az olmasından kaynaklanmaktadır.

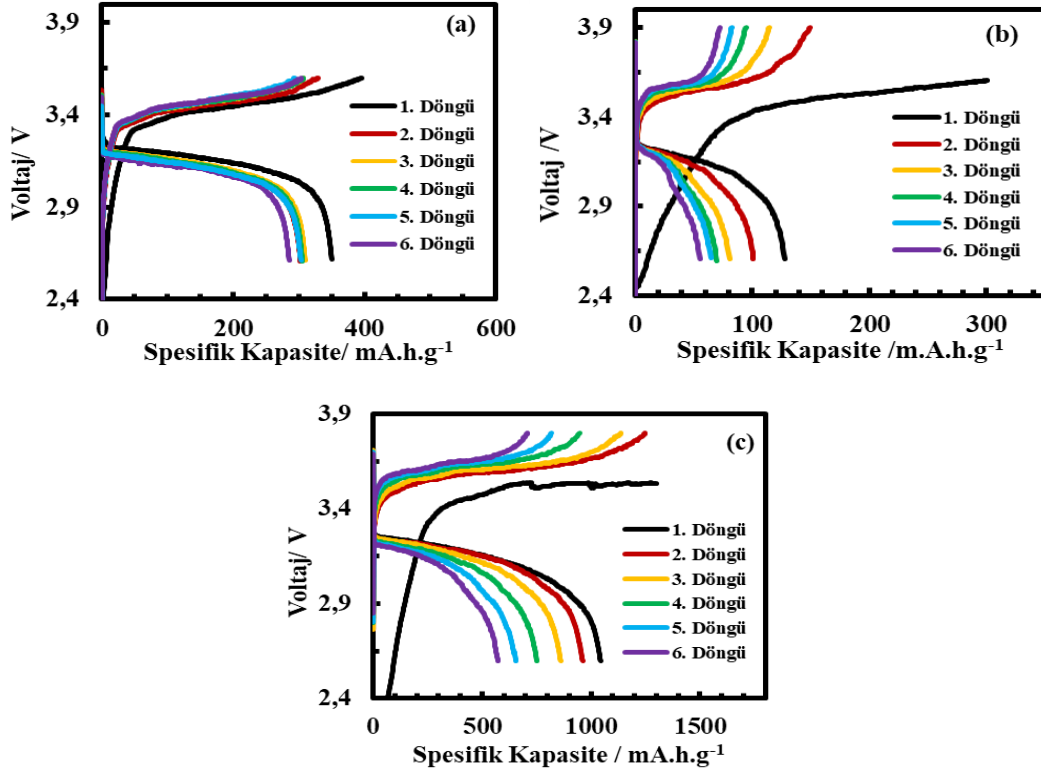
4.1.2.3 Li-iyon hücresinin elektrokimyasal karakterizasyonu

Li-iyon bataryalar, yüksek enerji yoğunluğu ve daha uzun döngü ömürleri nedeniyle taşınabilir elektronik cihazlarda kullanımı en yaygın enerji depolama sistemleridir. Tersinir Li-interkalasyonu ve düşük maliyetli olması nedeniyle, Li-iyon bataryada anot malzemesi olarak grafitin kullanımı çok yaygındır. Ancak, enerji depolama sistemlerine yönelik sürekli artan talep, teorik Li-depolama kapasitesi sadece 372 mA.h.g^{-1} olan grafitle karşılanamaz. Depolama kapasitesinin artırılması amacıyla, Li-iyon bataryalar için alternatif anot malzemelerine yönelik araştırmalar artmıştır. Yaklaşık 500–1100 mA.h.g^{-1} arasında spesifik kapasitesiye sahip olan grafen, Li-iyon bataryalardaki depolama kapasitesi problemlerinin üstesinden gelme potansiyeline sahiptir.

Anot malzemesi olarak grafitik karbon kullanılan Li-iyon hücrelerde, grafitin morfolojisi ve kimyasının, anot elektrokimyasal performansı üzerinde çok önemli bir etkisi olduğu bilinmektedir. Bu nedenle, yapılacak modifikasyonlar ile hücre performansını iyileştirmek mümkündür. Mekanokimyasal yöntemle üretilmiş olan $-\text{COOH}$ yüzey fonksiyonel grupları bakımından zengin M-GO yapısının, amin fonksiyonel grupları içeren melamin ile reaksiyona girmesi sonucunda, amin grupları ile fonksiyonelleştirilmiş (M-GO)- NH_2 yapısı elde edilmiştir. Reaksiyon sırasında, M-GO kenar karbonlarında yer alan $-\text{COOH}$ grubundaki, $-\text{OH}$ grupları ile melamin yapısında yer alan amin grupları, CO_2 gazı açığa çıkararak yer değiştirir. Böylece üretilen grafen oksit tabakaları, primer ve sekonder amin grupları ile fonksiyonelleştirilmiş olur. Yapıya N içeren fonksiyonel

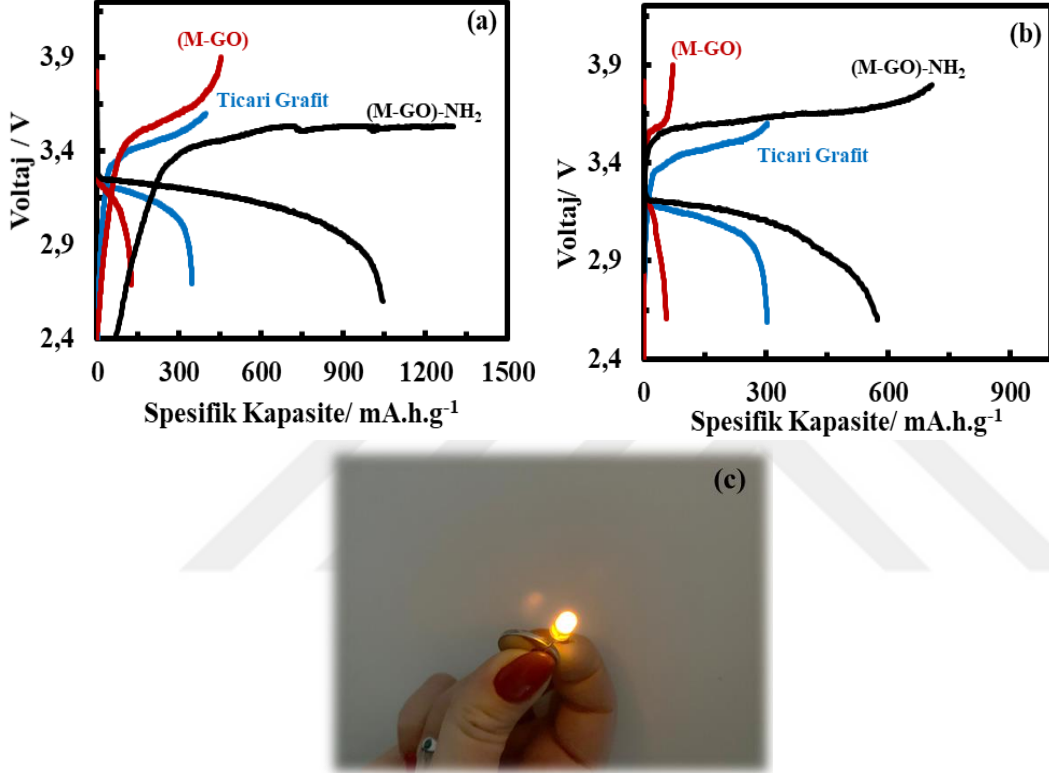
grupların dahil olmasıyla, elektron yoğunluğu artarak ve Li-iyon hücresinde, şarj sırasında grafit tabakalarının arasına, Li^+ iyonlarının interkalasyonunu desteklemektedir. Li-iyon hücrelerde, şarj-deşarj süreci, grafitik yapının yüzeyinde gerçekleşir. Bu nedenle, yüzeye uygulanacak olan modifikasyonlar sayesinde, grafit yüzeylerin stabilizasyonu sağlanarak, Li^+ iyonlarının interkalasyonu artırılır, elektrolitin bozunması önlenir ve anot performansının iyileştirilebilir.

Şekil 4.16'da ticari grafit, M-GO ve melamin ile modifiye edilmiş (M-GO)- NH_2 örneklerinin, anot olarak kullanıldığı Li-iyon hücrelerinin 50 mA.g^{-1} akım yoğunluğunda elde edilen, voltaj – spesifik kapasite grafikleri sunulmuştur. Şekil 4.16'dan görüleceği gibi, mekanokimyasal işlem sonucunda grafit tabakalarının birbirinden ayrılması, spesifik yüzey alanının artması ve yüzeyin amin grupları ile fonksiyonelleşmesi sonucunda spesifik kapasite ticari grafit göre artış göstermiştir. Ticari grafit için $357.3 \text{ mA.h.g}^{-1}$ olarak tespit edilen ilkdeşarj kapasitesi, (M-GO)- NH_2 'nin anot olarak kullanıldığı Li-iyon hücresi için $1042.9 \text{ mA.h.g}^{-1}$ 'a yükselmiştir. (Şekil 4.16). Diğer taraftan, M-GO için bu değer $136.2 \text{ mA.h.g}^{-1}$ olarak belirlenmiştir.



Şekil 4.16 (a) Ticari grafit (b) M-GO ve (c) (M-GO)- NH_2 yapılarının anot malzemesi olarak kullanıldığı Li-iyon hücrelerine ait voltaj – spesifik kapasite grafiği

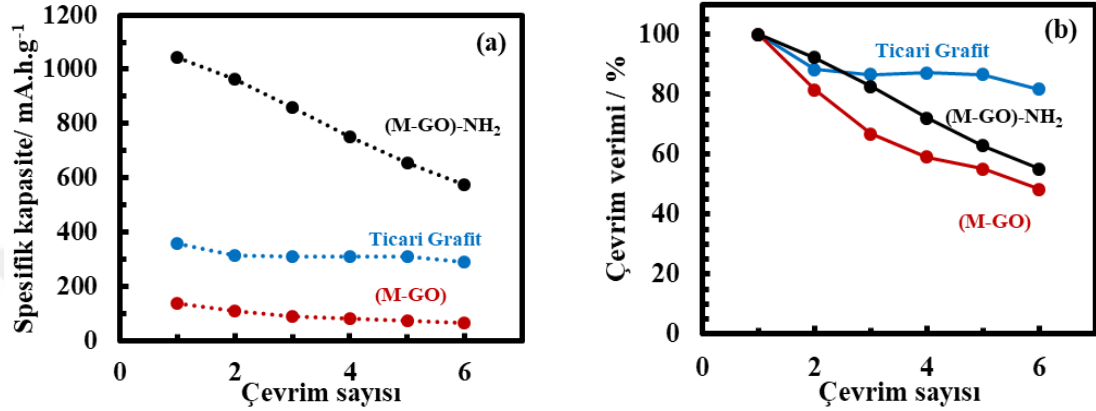
Tüm yapıların anot olarak kullanıldığı Li-iyon hücrelerine ait 1. çevrim ve 6. çevrim ait voltaj- spesifik kapasite grafikleri karşılaştırma amacı ile Şekil 4.17’de sunulmuştur. Belirgin olarak yapıda yer alan amin fonksiyonel grupların Li^+ iyonlarının interkalasyonunu kolaylaştırıp, Li-iyon hücre performansında iyileştirme sağladığı görülmektedir. Şekil 4.17c’de, (M-GO)- NH_2 yapısının anot olarak kullanıldığı Li-iyon hücresi ile yakılmış 3.2 V’luk led ampül görülmektedir.



Şekil 4.17 Ticari grafit , M-GO ve (M-GO)- NH_2 yapılarının anot malzemesi olarak kullanıldığı Li-iyon hücrelerinin (a) 1. döngü (b) 6. döngü voltaj – spesifik kapasite eğrilerinin karşılaştırılması (c) (M-GO)- NH_2 ’nin anot malzemesi olarak kullanıldığı Li-iyon hücre dijital görüntüsü

Şekil 4.18’de tüm örneklerin karşılaştırmasının yapıldığı, spesifik kapasite – çevrim sayısı ve çevrim verimi- çevrim sayısı grafikleri yer almaktadır. Şekil 4.18 incelendiğinde, (M-GO)- NH_2 için elde edilen spesifik kapasite değerleri ticari grafit ve M-GO ile karşılaştırıldığında tüm çevrimler için yaklaşık ~3.0-3.5 kat daha fazla olduğu görülmektedir. Ancak, çevrim verimi-çevrim sayısı grafiği incelendiğinde, (M-GO)- NH_2 ’nin anot olarak kullanıldığı Li-iyon hücresinde, ilk çevrim verimi %92 iken, 4. çevrimde bu değer %72’ye düşerek, ticari grafitin de altına inmiştir. Çevrim sayısı -

spesifik kapasite grafiğine göre, (M-GO)-NH₂'nin anot olarak kullanılışı Li-iyon hücresinin ilk çevrim verimi yüksek olmasına karşın, diğer çevrimlerde spesifik kapasitenin büyük oranda düştüğü görülmektedir. Bu durumun, ilk çevrimden sonra elektrolitin bozunmaya devam etmesinden kaynaklandığı düşünülmektedir. Katot-elektrolit arayüzey (KEY) tabakası etkisi ile en büyük fark ilk çevrimde oluşmuştur.



Şekil 4.18 Ticari grafit, M-GO ve (M-GO)-NH₂ yapılarının anot malzemesi olarak kullanıldığı Li-iyon hücrelerine ait (a) spesifik kapasite – çevrim sayısı (b) çevrim verimi – çevrim sayısı grafiği

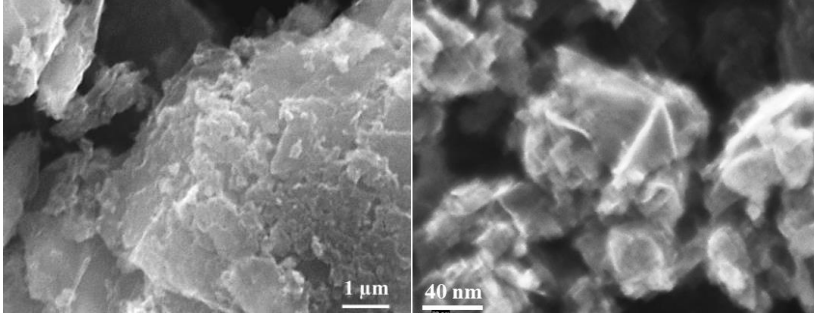
Elde edilen sonuçlar incelendiğinde, mekanokimyasal yöntemle üretilmiş M-GO yapısının, amin grupları ile fonksiyonelleştirmesi sonucunda, ticareti Li-iyon hücrelerde grafit anot yerine alternatif olarak kullanılabilen (M-GO)-NH₂ anot malzemesi üretilmiştir. Ancak, yapının yüksek enerji ve güç yoğunluğu, uzun çevrim ömrüne sahip Li-iyon bataryalarda kullanılabilmesi için optimizasyon ve iyileştirme çalışmalarının yapılması gerektiği görülmüştür. Araştırmaların bu kısmı, doktora sonrası çalışmalar için planlanmıştır.

4.1.3 Modifiye Hummers yöntemi ile grafen oksit üretimi

4.1.3.1 Fizikokimyasal karakterizasyon

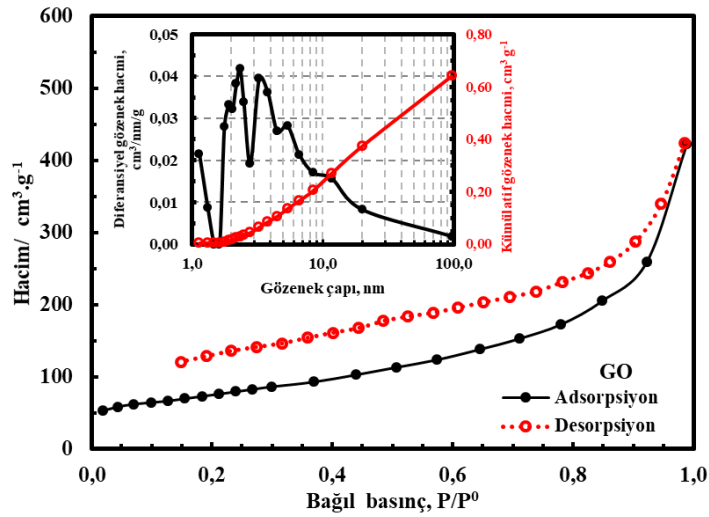
Modifiye Hummers yöntemi ile üretilmiş olan GO yapısının yüzey morfolojisini belirlemek için yapılan SEM analizine ait görüntüler Şekil 4.19'da sunulmuştur. SEM

görüntüsü incelendiğinde, tipik buruşuk ipek yapısındaki grafen ve genişletilmiş grafen tabakalarının oluştuğu görülmektedir.



Şekil 4.19 Modifiye Hummers yöntemi ile üretilen GO'ya ait SEM görüntüsü

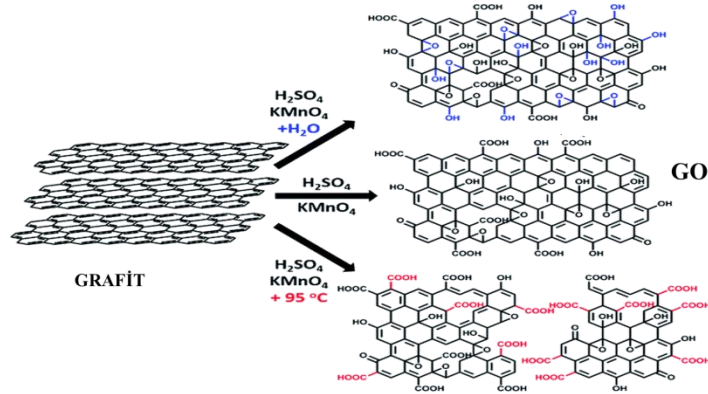
Şekil 4.20'de GO'ya ait N₂ adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi ve gözenek boyut dağılım grafikleri yer almaktadır. BET analizi sonucu GO spesifik yüzey alanı, 267.1 m².g⁻¹ ve toplam gözenek hacmi 0.650 cm³.g⁻¹ olarak hesaplanmıştır. Elde edilen S_{BET} ve V_t değerlerinin, E-GO ve M-GO yapıları için elde edilen değerlerden daha yüksek olduğu görülmüştür. N₂ adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi incelendiğinde, Tip- IV adsorpsiyon izotermine uyduğu hem mikro hem de mezogözenekli bir yapı olduğu teyit edilmektedir. N₂ adsorpsiyon/desorpsiyon izoterminden elde edilen S_{BET} yüzey alanı ve gözenek özellikleri Çizelge 4.4'te sunulmuştur. Modifiye Hummers yöntemi ile elde edilen GO'nun diğer GO yapılarına göre daha gelişmiş yüzey özelliklerine sahip olmasının temel nedeni, Şekil 4.21'de gösterildiği gibi kimyasal oksidasyon sırasında, grafen tabakalarına bağlanan yüzey fonksiyonel gruplarıdır. Yapıda yer alan çok sayıda fonksiyonel grup sayesinde grafen tabakalarını aglomerasyonu engellenir ve yüzey alanı artar.



Şekil 4.20 Modifiye Hummers yöntemiyle üretilen GO'nun (a) N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi (b) gözenek boyut dağılımı

Çizelge 4.4 Modifiye Hummers yöntemi ile üretilen GO'nun BET yüzey alanı ve gözenek hacim özellikleri

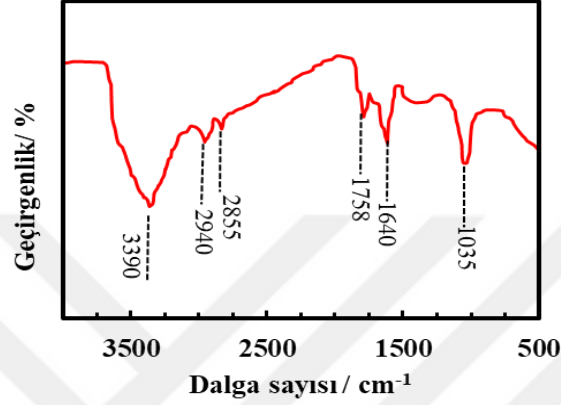
Örnek	S _{BET} (m ² .g ⁻¹)	V _{mikro} (cm ³ .g ⁻¹)	V _{mezo} (cm ³ .g ⁻¹)	V _{toplam} (cm ³ .g ⁻¹)	% V _{mikro}	% V _{mezo}
GO	267.1	0.344	0.306	0.650	52.92	47.08



Şekil 4.21 Modifiye Hummers yöntemi ile grafitin GO'ya indirgenme mekanizmaları

Şekil 4.22'de modifiye Hummers yöntemi ile üretilen GO'ya ait FTIR spektrumunda görülen pikler, diğer GO örneklerine göre daha keskindir. Diğer yapıya benzer şekilde yaklaşık 3390 cm⁻¹'de -OH, 2940 cm⁻¹ ve 2855 cm⁻¹'de -CH₂, 1758 cm⁻¹'de -C=O, 1640 cm⁻¹'de C=C ve 1035 cm⁻¹'de C-O epoksi gruplarına ait karakteristik pikler tespit

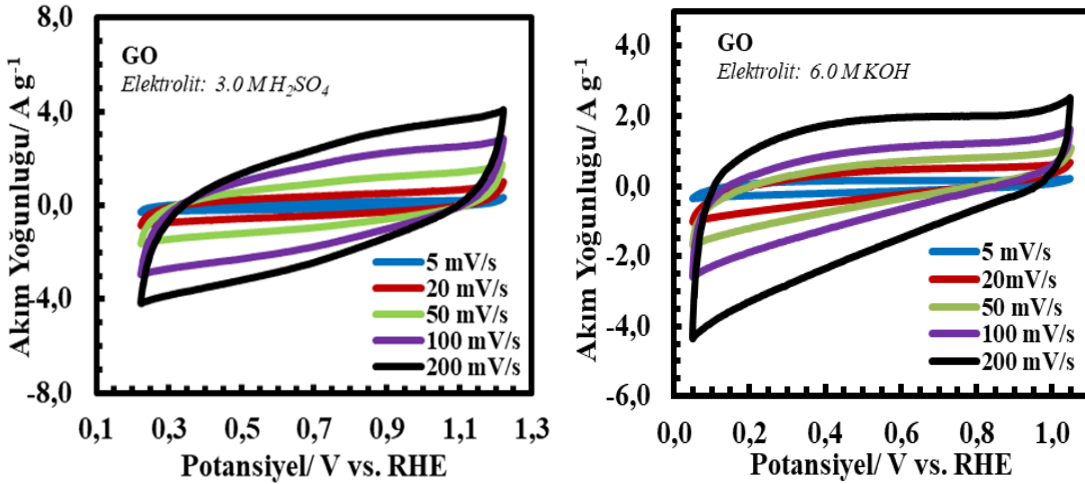
edilmiştir. Tüm pikler, E-GO ve M-GO için elde edilen spektrumlara kıyasla daha keskin ve yoğun olarak görülmektedir. FTIR analizinden elde edilen bu sonuçlar, Şekil 4.21’de önerilen mekanizmayı desteklemekte ve yapıya çok sayıda fonksiyonel grubun dahil olduğunu göstermektedir. Yapısal karakterizasyon sonuçlarından, elde edilen GO’nun, 3D grafen üretiminde kullanılması için diğer GO yapılarına göre daha yüksek potansiyel taşıdığı sonucuna varılmıştır.



Şekil 4.22 Modifiye Hummers yöntemi ile üretilen GO yapısına ait FTIR spektrumu

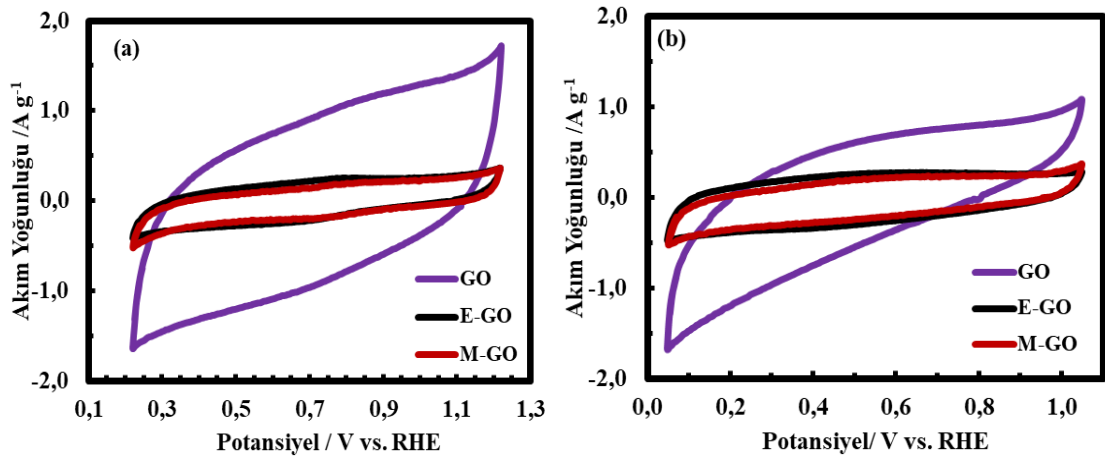
4.1.3.2 Elektrokimyasal karakterizasyon

Modifiye Hummers yöntemi ile üretilen GO’nun elektrokimyasal karakterizasyonu için farklı tarama hızlarında, 3.0 M H₂SO₄ ve 6.0 M KOH elektrolit ortamlarında elde edilen CV voltamogramları Şekil 4.23’te sunulmuştur. CV voltamogramlarından elde edilen spesifik kapasitans değerleri ise Çizelge 4.5’te verilmiştir.



Şekil 4.23 Modifiye Hummers yöntemi ile üretilen GO’nun farklı elektrolit ortamlarındaki CV voltamogramları

Modifiye Hummers yöntemi ile üretilen GO'ya ait CV voltamogramları, diğer üretim yöntemleri ile üretilen grafen oksit yapılar ile karşılaştırıldığında, elde edilen akım yoğunluğu değerlerinin, her iki elektrolit ortamında da E-GO ve M-GO için elde edilen değerlerden daha yüksek olduğu görülmektedir. Bunun sonucu olarak da, spesifik kapasitans değerlerinin, diğer GO yapılarla kıyasla yaklaşık 2 kat artış gözlenmiştir (Çizelge 4.5). Diğer grafen oksit yapılarının aksine, modifiye Hummers yöntemi ile elde edilen GO, morfolojik ve gözenek özelliklerine bağlı olarak, asidik elektrolit ortamında daha yüksek elektrokimyasal performans sergilemektedir. Tüm yapıların 50 mV.s^{-1} potansiyel tarama hızında, farklı elektrolit ortamlarında elde edilen CV voltamogramları Şekil 4.24'te sunulmuştur. Şekil 4.24'ten de görülebileceği gibi, modifiye Hummers yöntemi ile üretilen GO için 50 mV.s^{-1} potansiyel tarama hızında elde edilen akım yoğunluğu değeri, diğer örneklere kıyasla belirgin bir artış göstermektedir. Bunun temel nedeni, örneklerin gözenek yapısı, yüzey morfolojisi ve spesifik yüzey alanı ile ilgilidir. Elektrokimyasal ve mekanokimyasal üretim yöntemlerinin, modifiye Hummers yöntemine alternatif bir yöntem olarak önerilebilmesi için üretim yöntemlerinin optimizasyon çalışmalarının yapılması gereklidir. Böylece, Hummers yöntemine alternatif, yüksek kalitede, ucuz, kolay ve yüksek verimde GO üretimi gerçekleştirilebilecektir. Yapısal ve elektrokimyasal karakterizasyon sonuçları incelendiğinde, hem elektrokimyasal hem mekanokimyasal üretim yönteminin yapılacak optimizasyon çalışmaları sonucunda, modifiye Hummers yöntemine alternatif bir üretim tekniği olabileceği sonucuna varılmıştır. Çalışmaların bu aşaması doktora sonrası araştırmalar için planlanmıştır.



Şekil 4.24 Farklı üretim yöntemleri ile üretilen GO yapılarının 50 mV.s^{-1} potansiyel tarama hızında elde edilen CV voltamogramlarını karşılaştırılması

Çizelge 4.5 Üretilen tüm GO yapıların 50 mV.s^{-1} potansiyel tarama hızında elde edilen CV voltamogramları kullanılarak hesaplanan spesifik kapasitans (F.g^{-1}) değerlerinin karşılaştırılması

Örnekler / Elektrolit	Spesifik Kapasitans (F.g^{-1})	
	3.0 M H_2SO_4	6.0 M KOH
GO	175.0	146.0
E-GO	74.5	80.0
M-GO	71.6	75.1

4.2 3D Grafen Üretimi ve Karakterizasyonu

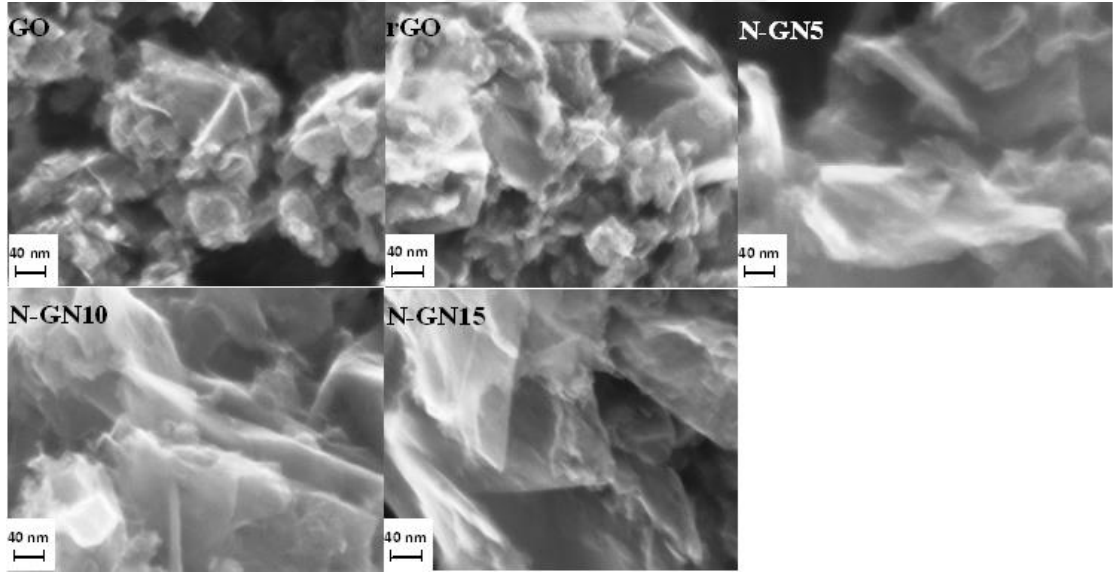
3D grafen üretiminde, başlangıç malzemesi olarak kullanılacak olan GO yapılar, önceki bölümlerde belirtildiği gibi elektrokimyasal, mekanokimyasal ve modifiye Hummers yöntemi ile sentezlenmiştir. Her bir üretim yöntemi ile elde edilen GO yapıların, 3D grafen üretiminde kullanılabilirliği denenmiştir. Ancak, fizikokimyasal ve elektrokimyasal karakterizasyonlarda da öngörüldüğü gibi, sadece modifiye Hummers yöntemi ile üretilen GO yapıların kullanıldığı çalışmalarda, istenilen monolit 3D grafen yapılar elde edilebilmiştir. Bu nedenle, deneysel parametrelerin, 3D grafen oluşumuna ve morfolojisine etkilerinin incelenmesi için yapılan tüm araştırmalarda, başlangıç maddesi olarak, modifiye Hummers yöntemi ile üretilmiş olan GO yapılar kullanılmıştır.

3D grafen yapıların üretilmesi için kalıp-temelli sentez ve kendiliğinden birleşme yöntemleri denenmiştir. Kalıp temelli sentezde sol-jel kimyası kullanılarak melamin kalıp olarak kullanılmış ve 3D grafen yapı oluşumunu desteklemesi hedeflenmiştir. Kendiliğinden birleşme yönteminde ise hidrotermal indirgeme kaynaklı birleşme, çapraz bağlayıcı kullanarak kovalent bağlar yoluyla birleşme ve indirgeyici ajan kullanarak kendiliğinden birleşme yöntemlerinin hepsi tek tek ve kombinasyon halinde denenmiştir.

4.2.1 Kalıp temelli sentez ile azot katkılı grafen üretimi ve karakterizasyonu

4.2.1.1 Fizikokimyasal karakterizasyon

Kontrol numunesi olarak üretilmiş olan rGO ve N-GN örneklerinin yüzey morfolojileri SEM ile analiz edilmiştir. Şekil 4.25'te tüm örnekler için, yaklaşık olarak aynı ölçek büyüklüğünde alınan SEM görüntüleri sunulmuştur. rGO, grafen tabakaları ve grafen tabakaların birleşmesi ile oluşmuş nanometre boyutuna sahip 3D partiküllerden oluşmaktadır. Uygulanan termal işlem sonucu, üretilen rGO'da grafen levhaların birbirinden uzaklaştığı gözlenmiştir. Azot katkılanması ile üretilen örneklerin (N-GN5, N-GN10 ve N-GN15) SEM görüntüleri incelendiğinde ise, tipik buruşuk ipek yapısındaki grafen plakalar ve genişletilmiş grafen tabakalar gözlenmiştir.

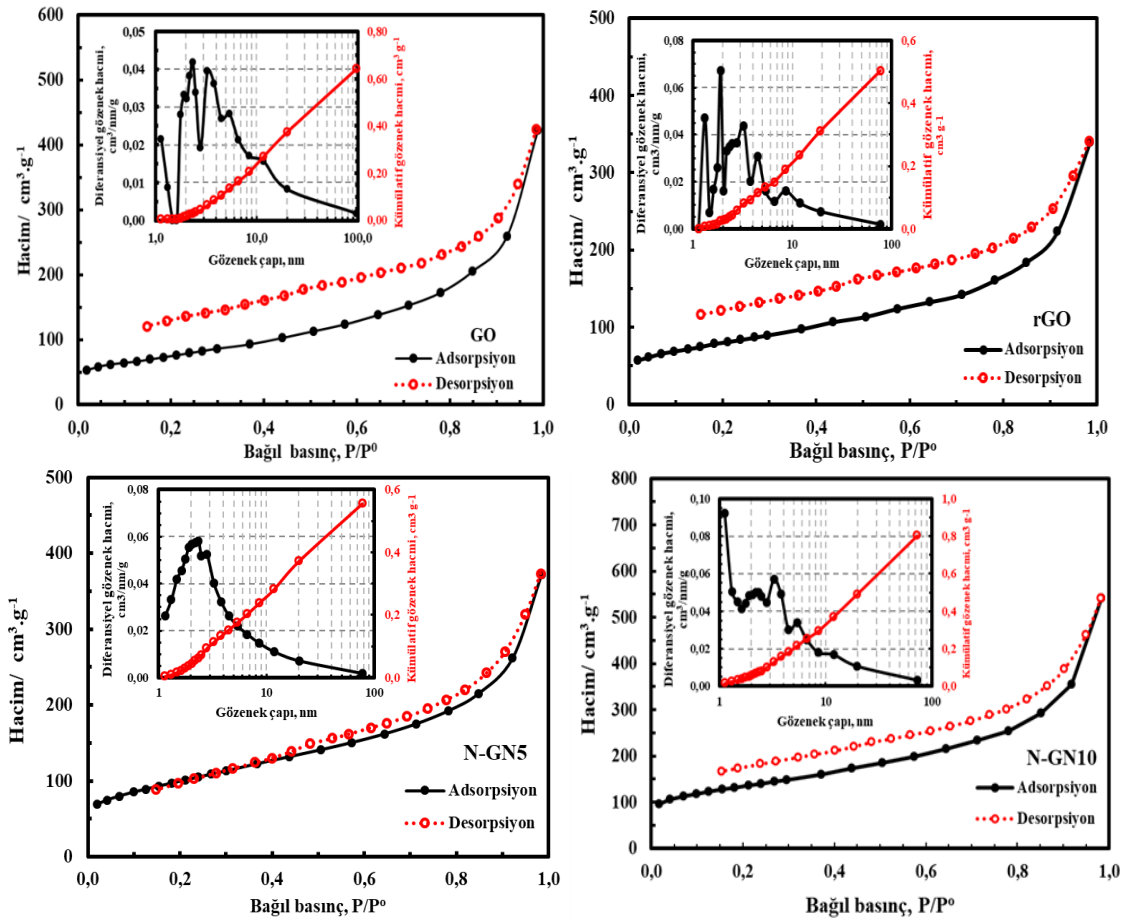


Şekil 4.25 Kalıp temelli sentez ile üretilen N-GN örneklerinin SEM görüntüleri

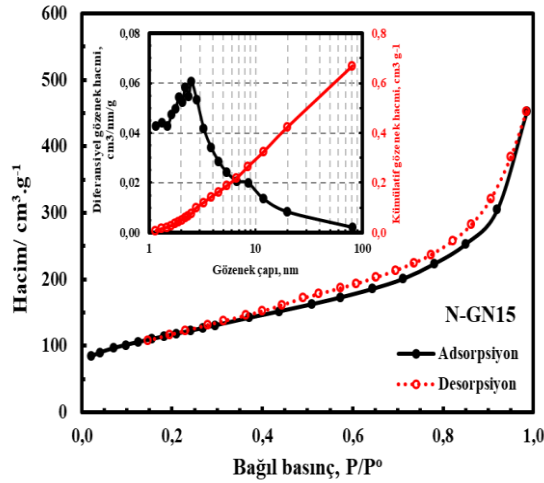
GO, rGO ve N-GN örneklerinin spesifik yüzey alanı ve gözenek boyut dağılım özellikleri N_2 adsorpsiyon/desorpsiyon ölçümleri ile incelenmiştir (Şekil 4.26). Tüm örnekler için N_2 adsorpsiyon/desorpsiyon izoterm eğrilerinde, mezogözenekli katılarda gözlenen kapiler kondenzasyondan kaynaklanan histerisis oluşumu gözlenmiş ve Tip-IV izoterm davranışı sergiledikleri sonucuna varılmıştır. N-GN numuneleri için N_2 adsorpsiyonundaki 0.85-0.99 bağıl basınç (P/P^0) bölgesinde, sergilenen dik artış, gözenek hacminin esas olarak mezogözeneklerden oluştuğunu göstermektedir. N-

GN10'nun, 0.2- 0.9 arasındaki bağıl basınç bölgesinde daha fazla histeresis göstermesi, diğerlerine kıyasla daha yüksek oranda mezogözenek içermesinden kaynaklıdır.

Çizelge 4.6'da, elde edilen izoterm eğrileri yardımı ile belirlenen BET yüzey alanı, S_{BET} ($m^2.g^{-1}$) ve toplam gözenek hacmi, V_t ($cm^3.g^{-1}$) değerleri sırasıyla ikinci ve üçüncü kolonda verilmiştir. Elde edilen değerlere bakıldığında N-GN10 numunesinin en yüksek S_{BET} değeri olan $462.1 m^2.g^{-1}$ 'e ulaştığı görülmüştür. Hummers yöntemi ile üretilen GO ve GO'dan kalıp temelli sentez ile kontrol numunesi olarak üretilmiş olan rGO örneklerinin sonuçları incelendiğinde S_{BET} ve V_t değerlerindeki artış, termal işlem sonucu GO'nun rGO'ya indirgenmesi ve GO katmanlarının ısı genleşmesine bağlı olduğu söylenebilir. Grafen katmanları arasında adsorbe olan melaminin, Ar atmosferinde ısı bozunma ürünleri, grafen katmanlarının $300^\circ C$ 'nin üzerine katman kalkmasına teşvik eden başka bir faktördür. Buna bağlı olarak da, N-GN örneklerinin S_{BET} değerlerinde artış gözlenmiştir.



Şekil 4.26 Kalıp temelli sentez yöntemi ile üretilen N-GN örneklerinin N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi ve gözenek boyut dağılımları



Şekil 4.26 Kalıp temelli sentez yöntemi ile üretilen N-GN örneklerinin N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi ve gözenek boyut dağılımları (devam)

Çizelge 4.6 Kalıp temelli sentez ile üretilen grafen yapıların N₂ adsorpsiyon/ desorpsiyon izotermi, Raman ve XRD verilerinden hesaplanan fizikokimyasal parametreleri

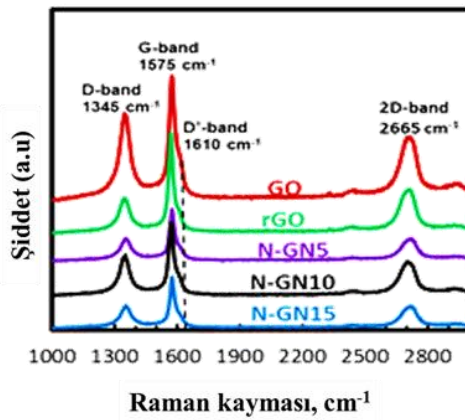
Örnek	S _{BET} / m ² .g ⁻¹	V _t / cm ³ .g ⁻¹	I _D /I _G	L _a / nm	FWHM
GO	267.1	0.6500	0.85	19.71	0.83
rGO	278.5	0.5220	0.38	44.08	0.94
N-GN5	353.1	0.5713	0.46	36.42	1.12
N-GN10	462.1	0.8062	0.54	30.02	1.34
N-GN15	407.0	0.6962	0.77	21.76	1.21

Çizelge 4.6’da sunulan, rGO ile N-GN10 örneklerine ait spesifik yüzey alanı değerleri karşılaştırıldığında, N-GN10’da neredeyse % 47 artış gözlenmektedir. Bu da, melaminin grafen tabakaları arasında, boşluk olarak işlevini açıkça gösteren bir kanıttır. Ayrıca, melamin/GO jel karışımının 300 °C'nin üzerindeki Ar atmosferinde pirolizi, Şekil 4.26'da sunulan N-GN numunelerinin gözenek boyut dağılımı eğrilerine yansıyan mezogözenek oluşumunu desteklemektedir.

Melamin kullanarak kalıp temelli üretim yönteminin gözenek boyutuna etkisi, elde edilen gözenek boyut dağılımı grafiği (Şekil 4.26) ve N-GN numunelerine ait SEM görüntüleri incelendiğinde (Şekil 4.25), mikro ve mezogözeneklerin olduğu görülmektedir. Karbon temelli elektrot malzemelerinin kullanıldığı elektriksel çift tabaka kapasitörlerde (EDLC), özellikle makro ve mezogözenek yapısının elektrolit iyonlarının difüzyonunu

ve aktarımını kolaylaştırdığı ve enerji depolaması için önemli bir özellik olan elektroaktif yüzey alanını artırdığı kanıtlanmaktadır.

Raman spektroskopisi, karbon malzemelerin yapısını, kalitesini, özellikle yapıda yer alan kusurları, düzenli ve düzensiz yapıları karakterize etmek ve hatta grafen katmanlarını belirlemek için kullanılan bir tekniktir. Numunelerin Raman spektrumları, Si substratları üzerindeki tozlardan ortam koşulları altında 514 nm'lik bir uyarma dalga boyunda alınmıştır. Karşılaştırma için GO ve rGO raman spektrumları da alınmıştır. N-GN'lerin Raman spektrumları, sırasıyla iyi tanımlanmış D bandı ve G bandına karşılık gelen yaklaşık 1345 ve 1575 cm^{-1} 'de (Şekil 4.27) iki pik sergilemektedir. Bilindiği gibi, sp^2 karbon bölgelerinin E_{2g} titreşim modu ile ilgili G bandı ve grafitleşme derecesini açıklamak için kullanılabilirken, D bandı çoğunlukla grafen hegzagonal kafesin kenarlarında bulunan sp^3 ve sp karbon ağlarıyla ilişkilidir. Ayrıca, GO'nun G bandında yaklaşık 1610 cm^{-1} civarında bir omuz gibi pik veren D' bandı, grafit yapıdaki düzensizliklerinde bir göstergesidir. Karbondaki daha düzensiz yapıların, ısıl işlem sırasında N-katkılama işleminde grafitik yapıdan daha reaktif olduğu ve N atomlarının karbon yapıya katılmasına yardımcı olduğu belirtilmektedir. Nispeten yüksek D bandı, GO'nun N-katkılama için uygun olduğunu göstermektedir. Ayrıca, D' bandı, N-katkılama sonucunda (Şekil 4.27) kaybolmuştur. Çizelge 4.5'te dördüncü sütunda verilen D ile G bantlarının şiddet oranı (I_D/I_G), grafitik malzemelerde düzensizlik ve N katkılama derecesini karakterize etmekte kullanılır. GO'nun (0.85) I_D / I_G oranı, rGO için 0.38'e ve N-GN örnekleri için 0.46-0.77 aralığına düşmüştür (Çizelge 4.5).



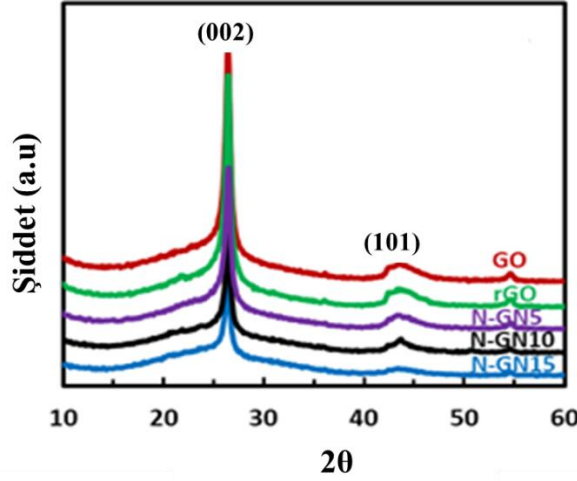
Şekil 4.27 Modifiye Hummers yöntemi ile elde edilen GO ve kalıp temelli sentez yöntemi ile elde edilen N-GN numunelerine ait Raman spektrumları

Örneklerin grafitik sp^2 kristal büyüklükleri, L_a , *Tuinstra-Koenig* (TK) eşitliği (Eşitlik 4.12) ile hesaplanarak Çizelge 4.5'te sunulmuştur.

$$L_a = (2,4 \times 10^{-10})\lambda^4(I_D/I_G)^{-1} \quad (4.1)$$

burada λ , Raman uyarma dalga boyudur (514 nm). rGO ve N-GN örnekleri için bu değer, GO'nunkinden daha yüksek olduğu görülmüştür (Çizelge 4.5). rGO > N-GN5 > N-GN10 > N-GN15 sırasındaki düşme eğilimi, azot fonksiyonel grupların, grafen katmanlarına katkılanmasının bir sonucudur. 2D bandı, Raman spektrumunda grafenin en belirgin özelliğidir. Konumu ve şekli, grafenin tek katmanlı, iki katmanlı ve az katmanlı yapıları net bir şekilde ayırt etmek için kullanılabilir. N-GN'ler için 2D bandının pik noktası 2665 cm^{-1} civarında görülmektedir. GO'ya göre, N-katkılı grafen yapılarda 2D pik şiddeti azalma eğilimindedir. Tek katmanlı grafen, spektrumu ile karşılaştırıldığında, üretilmiş olan N-GN örnekleri Raman spektrumunda daha geniş ve yukarı kaydırılmış bir tepe pozisyonu sergilemektedir. Bu da, N katkılama işleminin, SEM görüntülerinde de gözlenen az katmanlı N katkılı grafen plakalar ile gerçekleştiğini göstermektedir.

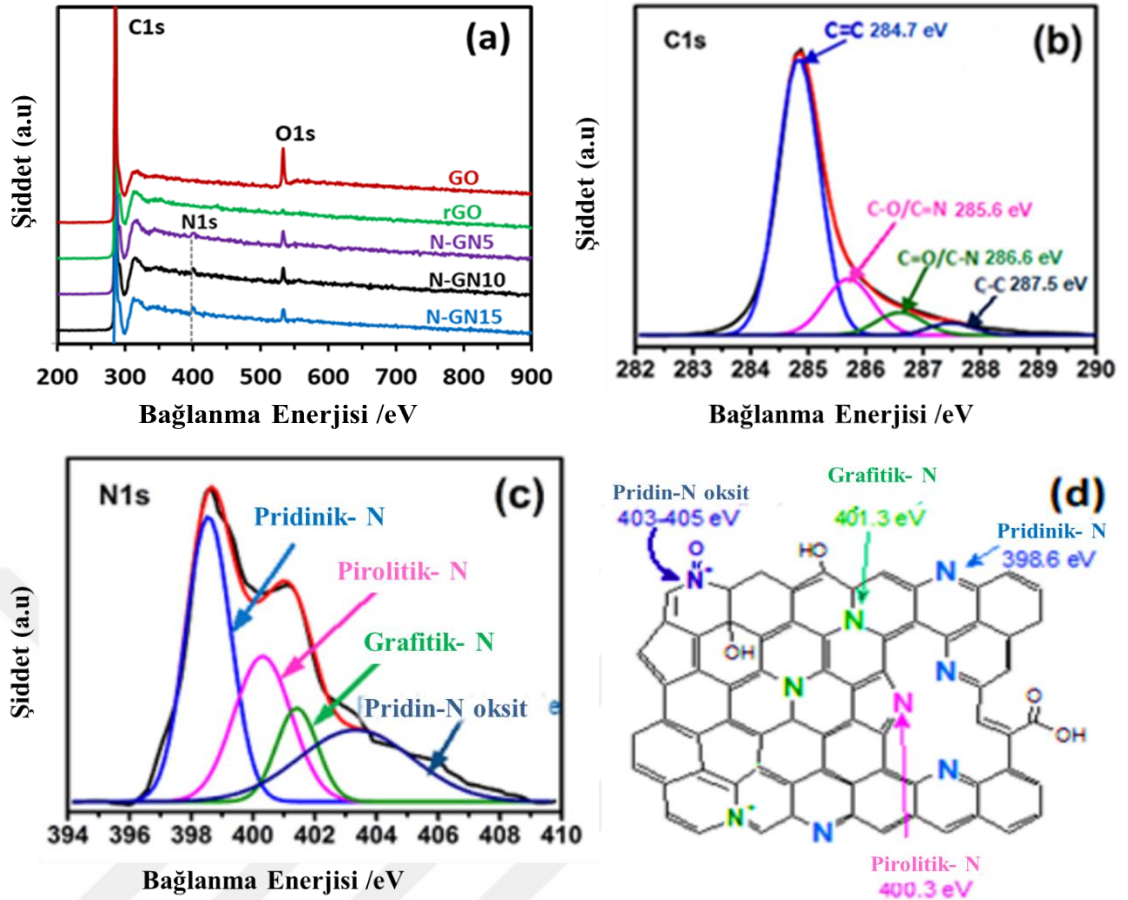
GO, rGO ve N-GN katalizörleri ile ilgili yapısal bilgi, XRD analizi sonucu elde edilmiştir (Şekil 4.28). Tüm numuneler için, yaklaşık 26.5° 'te yer alan karakteristik kırınım zirvesi (002), 0.34 nm'lik bir katman-katman d-aralama ile grafit yapının ayrılmasını göstermektedir. Çizelge 4.5'te son sütununda, $2\theta = 26.5^\circ$ 'te hesaplanan; yarı maksimumdaki tam genişlik (full width at half max; *fwhm*) değerleri sunulmuştur. Bu değerler GO < rGO < N-GN sırasında artan artış eğilimi, zirvenin genişlediğini ve genişletilmiş grafen katmanlarının oluştuğunu göstermektedir. Belirgin bir şekilde, düşük grafitik derecenin (101) kırınımına karşılık gelen 43.7° 'deki geniş tepe noktası, N-GN15'te kaybolmaktadır. Bu, GO'nun N katkılanmasıyla, grafitik yapının yeniden düzenlenmesini ifade eder.



Şekil 4.28 Modifiye Hummers yöntemi ile elde edilen GO ve kalıp temelli sentez ile üretilen grafen yapıların XRD spektrumları

GO, rGO ve N-GN örneklerinin, yüzey element bileşimi ve azot bağlanma konfigürasyonlarını analiz etmek için XPS karakterizasyonları gerçekleştirilmiştir. GO, rGO, N-GN örneklerinin geniş tarama spektrumları Şekil 4.29'da gösterilmektedir. GO ve rGO'ya ait XPS spektrumları yalnızca karbon ve oksijen atomlarının varlığını gösterirken, N-GN15'in yüksek çözünürlüklü C1s spektrumlarının asimetrik doğası görsel olarak N atomlarının grafen yüzeyine katıldığını göstermektedir.

N-GN15 için yüksek çözünürlüklü N1s spektrumu, Şekil 4.29c'de gösterilmiştir. Benzer şekilde, N-GN'ler için yüksek çözünürlüklü N1 spektrumları, Şekil 4.29d'de gösterildiği gibi dört tepeye iyi yerleştirilebilir. Grafitik azot, altıgen grafen halkadaki C atomunun yerine, grafen bazal düzlemde üç karbon atomu ile bağlanan N atomuna karşılık gelir. Piroolitik-N beş üyeli halkada meydana gelir ve iki π -elektronu ile grafen katmanlarındaki π -konjuge sisteme katkıda bulunabilmektedir. Piridinik-N, altı üyeli bir karbon halkasında oluşur ve bir π -elektronunu, aromatik π -sistemine verebilir. Örnekler için hesaplanan yüzey atomik N konsantrasyonları Çizelge 4.6'da verilmiştir.



Şekil 4.29 (a) GO, rGO ve N-GN numuneleri için XPS tarama spektrumları (b) ve (c) N-GN15 katalizörünün yüksek çözünürlüklü C1s ve N1s spektrumu (d) N-GN'in molekül yapısının şematik gösterimi

Çizelge 4.7 GO, rGO ve N-GN numunelerinin yüzey atomik N içeriği ve kısmi yüzey N fonksiyonel gruplarının %'leri

Örnek	C (%)	O (%)	N (%)	N fonksiyonel grup (% at.)			
				Pridinik	Pirolitik	Grafitik	Pridin-N oksit
GO	80.3	17.2	-	-	-	-	-
rGO	94.5	3.04	-	-	-	-	-
N-GN5	88.4	7.23	1.09	44	25	13	17
N-GN10	89.5	7.68	2.13	35	26	16	24
N-GN15	87.9	6.85	2.92	38	25	23	14

Isıl işlem sırasında GO'nun yapısında yer alan oksijen fonksiyonel grupların uzaklaşması sonucu, rGO'nun yapısında yer alan oksijen yüzdesi % 17.2'den, % 3.04'e düşmüştür. rGO ile aynı üretim koşullarında sentezlenen N-GN numunlerinin yapısında yer alan oksijen atomu %'si ise rGO'ya kıyasla daha yüksektir. Bu durumun temel sebebi, oksijen fonksiyonel gruplarının grafen yüzeyinden uzaklaştırılmasını ve ısıl işlem sırasında N-O gruplarının oluşumunu engelleyen grafen tabakalarının melamin jel ile kaplanmasıdır. Çizelge 4.7'den de görülebileceği gibi, daha yüksek melamin yüzdesi, melamin ve GO karışımındaki GO yüzdesinin azalmasına bağlı olarak N-GN'lerin azot içeriğindeki azalmaya neden olarak grafen katmanlarında daha fazla karbon yapının yer almasına neden olmuştur. N-GN numunelerinin yüzey azot bağlanma konfigürasyonları da Çizelge 4.6'da sunulmuştur. Yapıya katılanan pridinik-N, tüm N-GN örneklerinde temel azot fonksiyonel grup olarak görülmekte ve en yüksek N-GN5'te yer almaktadır. Diğer yandan, melamin ve GO karışımındaki başlangıç GO içeriği ile N-GN örneklerinin yapısında yer alan grafitik N miktarı arasında bir korelasyon olmadığı gözlenmiştir. XPS sonuçları, S_{BET} yüzey alanı ölçümü, Raman ve XRD analiz sonuçları birlikte değerlendirildiğinde, yüksek yüzey alanına ve düzenli gözenek dağılımına sahip N-katkılanmış grafen yapıların başarılı şekilde üretilebildiği kanıtlanmıştır. XPS ve XRD analizlerinde, N-GN'lerin yapısında herhangi bir metal safsızlığı tespit edilmemiştir.

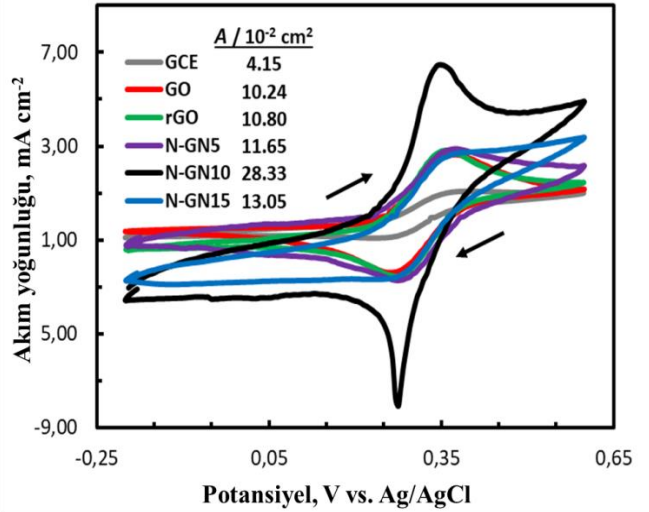
4.2.1.2 Elektrokimyasal karakterizasyon

❖ *Elektroaktif yüzey alanının belirlenmesi*

Elektrokimyasal olarak erişilebilen yüzey alanı, grafen yapıların süperkapasitör uygulamaları sırasında kapasitans, enerji yoğunluğu ve güç yoğunluğu gibi performans özelliklerini önemli ölçüde etkileyen bir özelliktir. Grafen plakalar, aglomere eğiliminde olma nedeniyle erişilebilir yüzey alanı azalabilmekte ve EDLC kapasitansı azalabilmektedir. Bu nedenle, N-GN numunelerin, elektroaktif yüzey alanlarının belirlenmesi amacıyla, 0.01 M $Fe(CN)^{-3/4}$ redoks çifti içeren, 1.0 M KCl elektrolitinde 50 mVs^{-1} tarama hızında, üç elektrotlu elektrokimyasal hücrede, Ar atmosferinde, dönüşümlü voltamogram (CV) çalışmaları yapılmıştır. Elde edilen CV voltamogramları ve Eşitlik 3.5'te verilen Randles-Sevcik denklemi kullanılarak hesaplanan herbir numuneye ait elektroaktif yüzey alanı ($A; \text{cm}^2$) değerleri Şekil 4.30'da verilmiştir.

Şekil 4.30 incelendiğinde, GO, rGO ve N-GN numunelerinin mürekkepleri ile kaplanmış GCE numunesi üzerinde, $\text{Fe}(\text{CN})^{3-/4-}$ 'ün elektrokimyasal redoks reaksiyonu, GCE'dekinden daha simetrik piklere ve daha yüksek pik akımlarına sahip olduğu görülmektedir. N-katkılı numuneler, $\text{Fe}(\text{CN})^{3-/4-}$ 'nin redoks reaksiyonunda tersinir özellikte olup, yüksek akım yoğunluğu değerleri ve daha geniş CV voltamogramları ile daha iyi elektrokatalitik aktivite göstermektedir. Tüm örnekler için hesaplanan A değeri, ona karşılık gelen S_{BET} değerleri ile orantılı gibi görülmektedir. GO'ya kıyasla, rGO'da elde edilen CV voltamogramındaki genişleme, daha yüksek S_{BET} değerinden kaynaklanmaktadır (Çizelge 4.6). Diğer yandan, rGO'ya kıyasla N-GN numunelerindeki artış, N-GN10 numunesinde yaklaşık 2.8 kat olduğu için, CV voltamogramlarındaki genişleme, tersinir özellik ve elektroaktif yüzey alanındaki artış, yalnızca N-GN örneklerinin S_{BET} değerlerindeki artışla ilişkilendirilmemiştir. Bu durum iki önemli faktör ile açıklanabilmektedir; *i*) 1.2 nm'de daha yüksek mikrogözenek içeriği ve 2 nm'nin üzerindeki düzenli mezogözenek yapı (Şekil 4.26) ve *ii*) N-katkılı grafenin sulu çözeltilerdeki yüzey ıslanabilirliğini arttırmaya neden olan azot fonksiyonel gruplar (Çizelge 4.6), S_{BET} 'in yanı sıra dikkate alınması gereken durumlardır.

N-GN10'un A değeri ($28.33 \times 10^{-2} \text{ cm}^2$), N-GN15'in toplam N içeriği, N-GN10'dan daha yüksek olmasına rağmen N-GN15'in sahip olduğu A değerinden ($13.05 \times 10^{-2} \text{ cm}^2$) çok daha yüksektir. Bu durum, gözenek yapısının yanı sıra, N-GN10'un N-GN15'den daha yüksek piridin-N oksit içeriğine sahip olmasından kaynaklanmaktadır. Piridin-N oksit gruplarında yer alan N atomları, N- O atomları arasındaki elektronegatiflikten kaynaklı olarak δ^+ yüke sahiptir. Bu da, oktoedral yapıdaki $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ redoks çiftinde yer alan, -CN gruplarının N-GN'ye adsorplanmasını kolaylaştırarak, elektrokatalitik aktiviteyi artırmaktadır.



Şekil 4.30 Kaplanmamış GCE ve GO, rGO ve N-GN mürekkepleri ile kaplanmış GCE'nin, 0.01 M $\text{Fe}(\text{CN})^{3-/4-}$ redoks çifti içeren, 1.0 M KCl elektrolitinde $50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ tarama hızında elde edilen CV voltamogramları

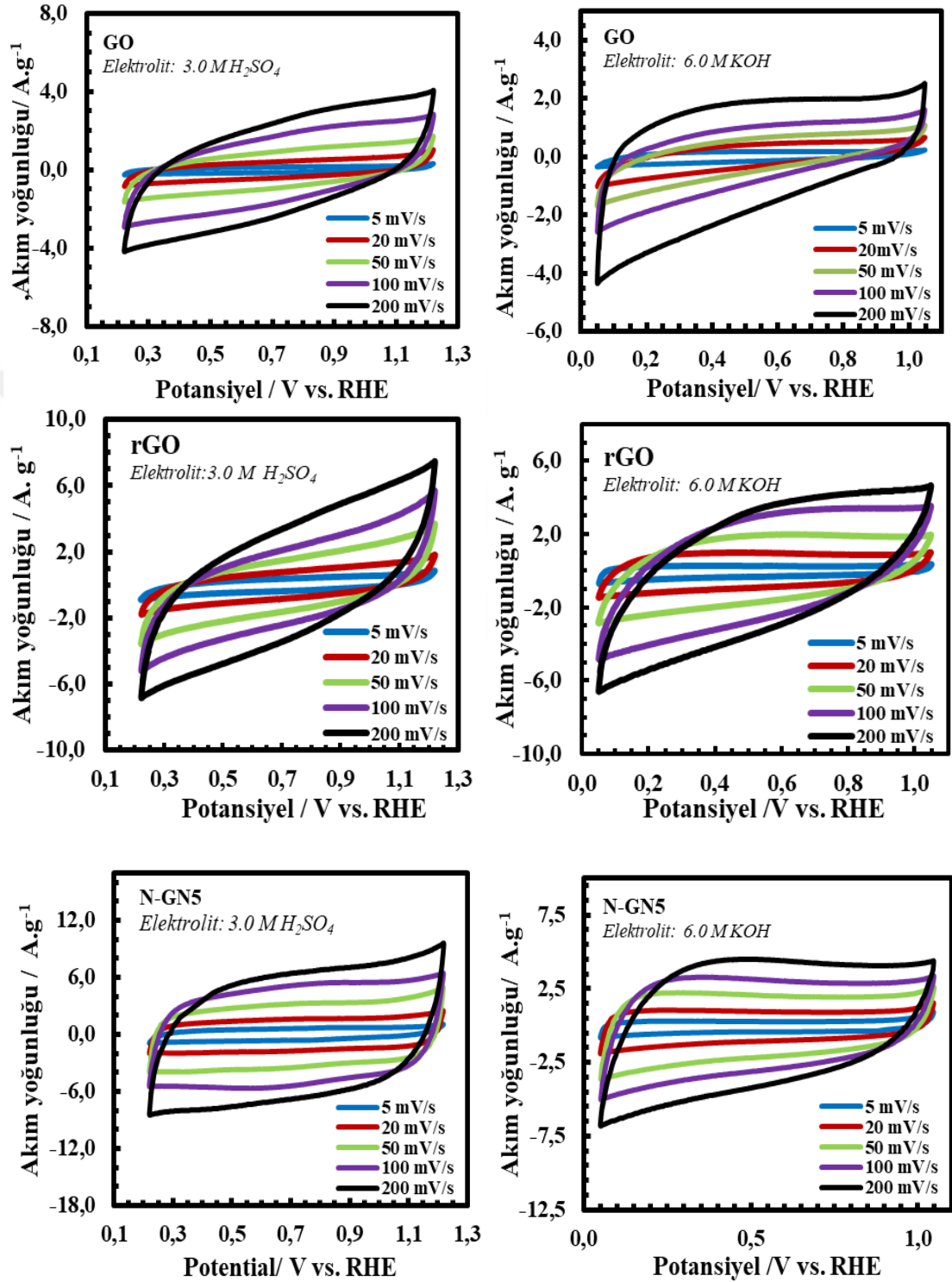
❖ *Üç elektrotlu hücrede elektrokimyasal karakterizasyonu*

Modifiye Hummers yöntemi ile üretilmiş olan GO ve kalıp temelli sentez yöntemi ile üretilmiş olan rGO, N-GN5, N-GN10 ve N-GN15 örneklerinin elektrokimyasal davranışları 3.0 M H_2SO_4 ve 6.0 M KOH elektrolitlerinde sırasıyla 0.0-1.0 V ve -1.0-0.0 V (V vs. Ag/AgCl) potansiyel aralığında, çalışma elektrotu olarak camsı karbon elektrot (GCE) kullanılarak dönüşümlü voltamogram (CV) ve galvonostatik şarj-deşarj (GCD) deneyleri ile belirlenmiştir.

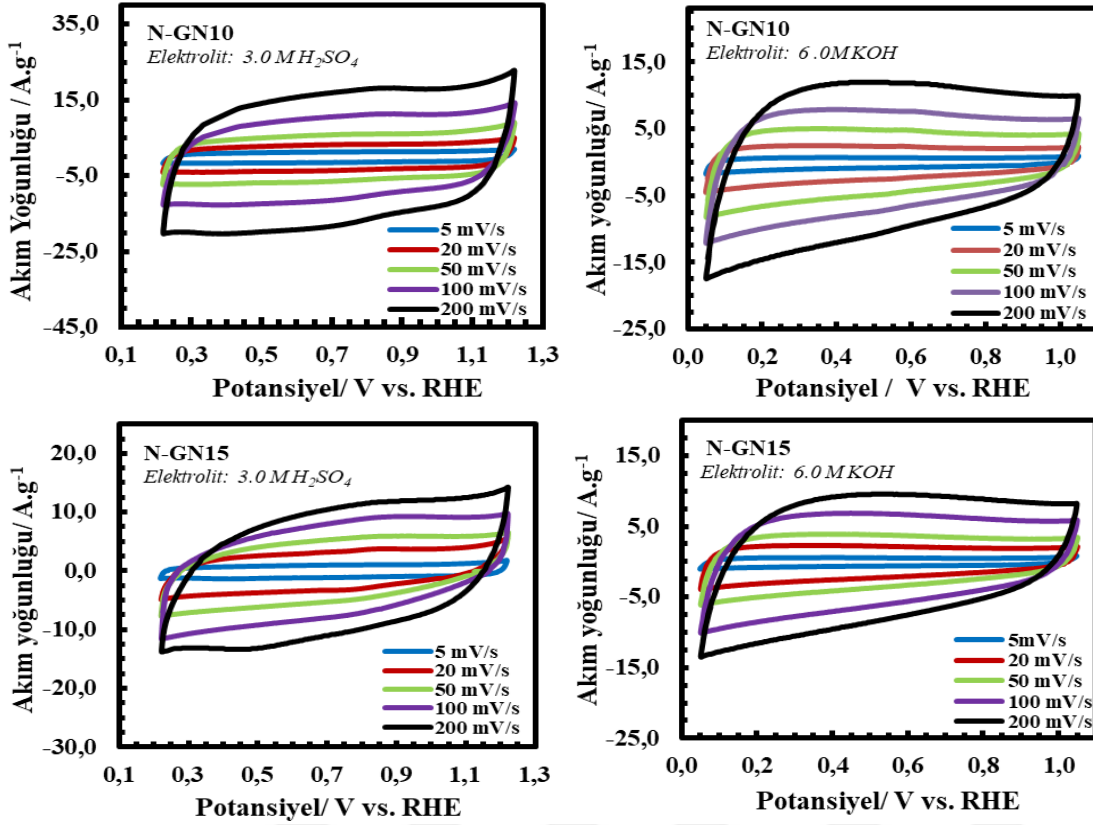
Tüm örnekler için 3.0 M H_2SO_4 ve 6.0 M KOH elektrolit ortamlarında, $5-200 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ arasındaki farklı potansiyel tarama hızlarında dönüşümlü voltametri tekniği ile elde edilen CV voltamogramları Şekil 4.31'de sunulmuştur. CV voltamogramlarının asit ortamında dikdörtgensel davranış göstermesi, gözenek boyut dağılım analiz sonuçları ile tutarlıdır. N-GN örneklerinin sahip olduğu yüksek yüzey alanı ve gelişmiş gözenek özellikleri sayesinde, yüksek tarama hızlarında bile ideal kapasitif davranış sergilemektedir.

Hem asidik hem bazik elektrolitte elde edilen CV voltamogramları incelendiğinde, N-GN örneklerinin kapasitif davranışları, GO ve rGO örneklerine göre daha iyi olduğu görülmektedir. Bunu temel nedeni N-GN yapıların daha yüksek S_{BET} yüzey alanına sahip

olması (Çizelge 4.6) ve N-katkılanması ile grafen tabakalarının yeniden düzenlenerek kapasitatif davranışa katkıda bulunmasıdır.

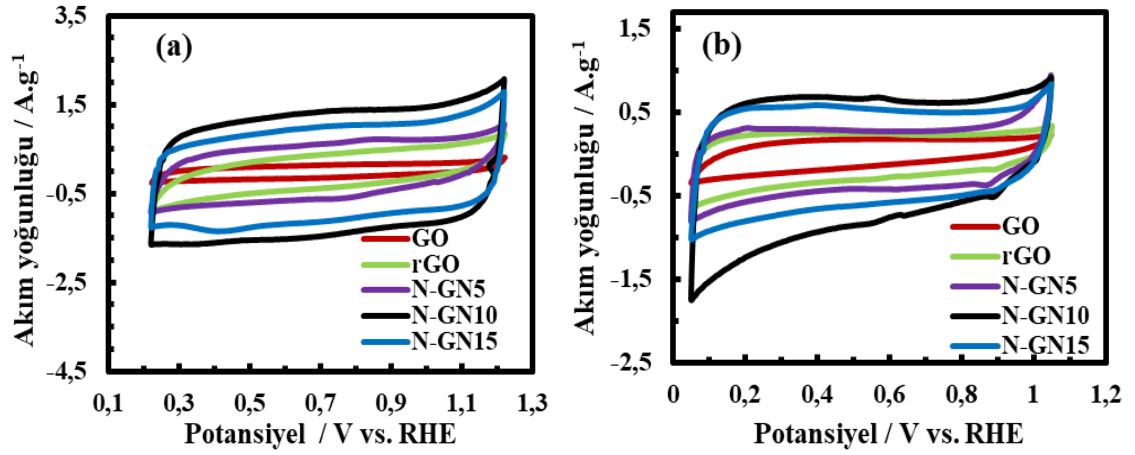


Şekil 4.31 GO, rGO ve kalıp temelli sentez yöntemi ile üretilen N-GN örneklerinin üç elektrotlu elektrokimyasal hücrede farklı tarama hızlarında elde edilmiş CV voltamogramları



Şekil 4.31 GO, rGO ve kalıp temelli sentez yöntemi ile üretilen N-GN örneklerinin üç elektrotlu elektrokimyasal hücrede farklı tarama hızlarında elde edilmiş CV voltamogramları (devam)

Grafen yapıların elektrokimyasal özelliklerinin karşılaştırılması, $5 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ gibi düşük bir potansiyel tarama hızında gerçekleştirilmiştir (Şekil 4.32). Asidik ve bazik elektrolit ortamlarında, iyonların difüzyonundan kaynaklı kütle aktarım sınırlamalarını ortadan kaldırmak için düşük potansiyel tarama hızında karşılaştırma yapılmıştır. Katkılanmamış grafen yapılar ile kıyaslandığında, N-GN5 örneğinde asidik elektrolit ortamında $\sim 0.8 \text{ V}$ 'de tersinir kambur/pik (hump) görülmektedir. Bunun sebebi, yüksek bağlanma enerjisine sahip olan ve N-GN grafenin bazal uçlarında yer alan pridinik-N gruplarının redoks reaksiyonunda yer almasıdır. Pridinik-N grubu, en fazla N-GN5'in yapısında yer almaktadır ve N-GN5'te diğer N-fonksiyonel gruplarla kıyaslandığında en fazla %'ye sahip olduğu görülmektedir (Çizelge 4.6). Bu kambur, düşük potansiyel tarama hızında, N-GN10 ve N-GN15'te yüksek spesifik yüzey alanına bağlı olarak EDLC özelliği tarafından baskılanarak yok olmuştur. Bazik ortamda, N-GN10'a ait CV voltamogramında (Şekil 4.31) yaklaşık 0.5 V 'taki beli belirsiz bir kamburluk, piridin-N oksit gruplarının redoks reaksiyonunda yer alması sonucu gözlenmiştir.



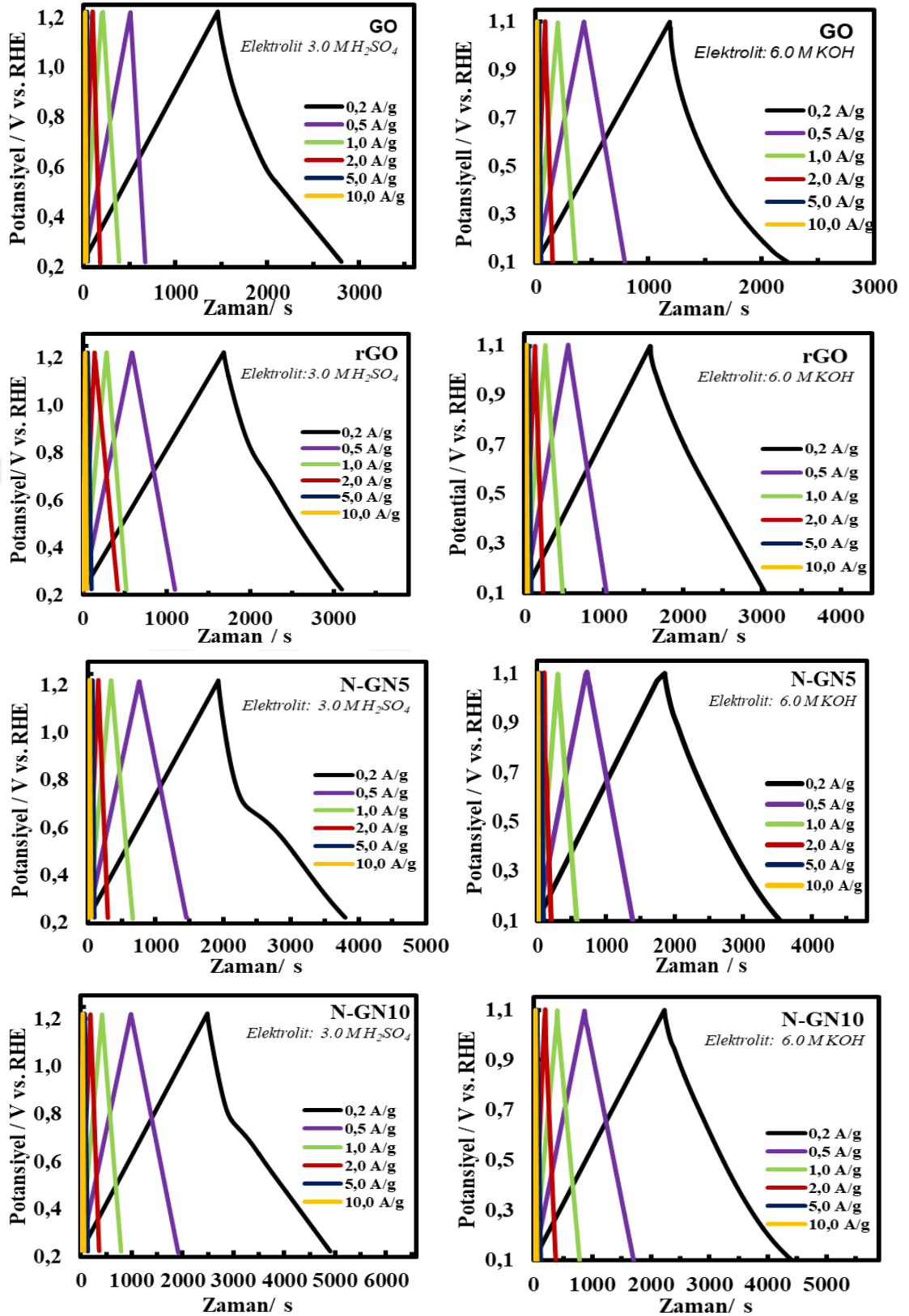
Şekil 4.32 GO, rGO ve kalıp temelli sentez yöntemi ile üretilen N-GN örneklerinin üç elektrotlu elektrokimyasal hücrede, (a) 3.0 M H₂SO₄, (b) 6.0 M KOH elektrolitinde 5mV.s⁻¹ potansiyel tarama hızında elde edilmiş CV voltamogramları

Çizelge 4.8’de her bir grafen yapının her iki elektrolit ortamında elektrot aktif madde kütlesi temel alınarak hesaplanan spesifik kapasitans (C_s ; F.g⁻¹) değerleri sunulmuştur. En yüksek spesifik kapasitans değerine, asidik elektrolit ortamında, 5 mV.s⁻¹ potansiyel tarama hızında, N-GN10 örneğinin elektrot aktif malzemesi olarak kullanıldığı durumda ulaşılmıştır. Artan potansiyel tarama hızına bağlı olarak, elektrotların depolayabileceği yük miktarının azalması sonucu, spesifik kapasitans değerlerinde azalma görülmektedir.

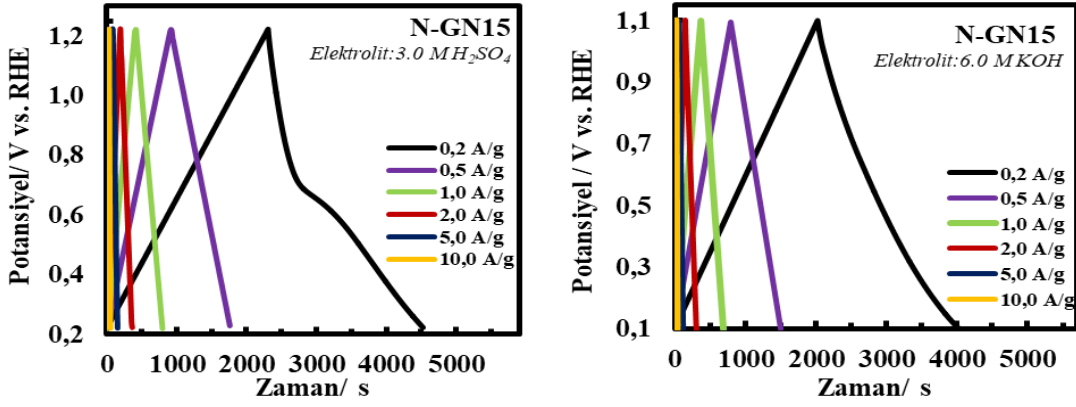
Çizelge 4.8 GO, rGO ve kalıp temelli sentez ile üretilen N-GN örnekleri için üç elektrotlu elektrokimyasal hücrede farklı elektrolit ortamlarında CV ve GCD analizlerinden elde edilen spesifik kapasitans (C_s) değerlerinin karşılaştırılması

		Spesifik Kapasitans / F.g ⁻¹										
Elektrolit	Örnek	Potansiyel Tarama Hızı / mV.s ⁻¹					Akım Yoğunluğu / A.g ⁻¹					
		5	20	50	100	200	0.2	0.5	1.0	2.0	5.0	10
	GO	265	236	175	169	145	263	228	177	163	153	142
	rGO	284	257	233	220	203	310	258	239	232	229	199
3 M H ₂ SO ₄	N-GN5	374	361	313	271	230	356	336	309	286	275	217
	N-GN10	478	470	374	320	255	484	463	395	346	315	287
	N-GN15	442	413	367	305	247	421	413	370	338	306	239
	GO	218	176	146	136	82	211	181	158	132	114	81.0
	rGO	268	242	235	209	167	291	244	221	210	191	162
6 M KOH	N-GN5	362	359	284	222	175	340	318	281	235	210	178
	N-GN10	472	450	374	328	250	439	421	381	360	299	258
	N-GN15	414	396	322	292	206	378	355	319	299	275	201

3.0 M H₂SO₄ ve 6.0 M KOH elektrolitlerinde, her bir örnek için üç elektrotlu elektrokimyasal hücrede farklı akım yoğunluklarında (0.2 A.g⁻¹ - 10.0 A.g⁻¹) galvonastatik şarj deşarj (GCD) eğrileri elde edilmiştir (Şekil 4.33). Elde edilen GCD eğrilerinden, herbir sistem için asidik ve bazik elektrolitlerde, IR potansiyel düşüşü çıkarılarak spesifik kapasitans değerleri hesaplanmış ve Çizelge 4.8'de sunulmuştur. GO ve rGO kıyasla, N-GN'lerin sahip olduğu üstün C_s değerleri, yüzey azot fonksiyonel gruplarının pseudokapasitif katkısının yanı sıra yüksek S_{BET} değerleri ile ilişkilendirilebilir. CV ve GCD verilerinden hesaplanan C_s değerlerinin birbiri ile uyumlu olduğu görülmüştür (Çizelge 4.8).

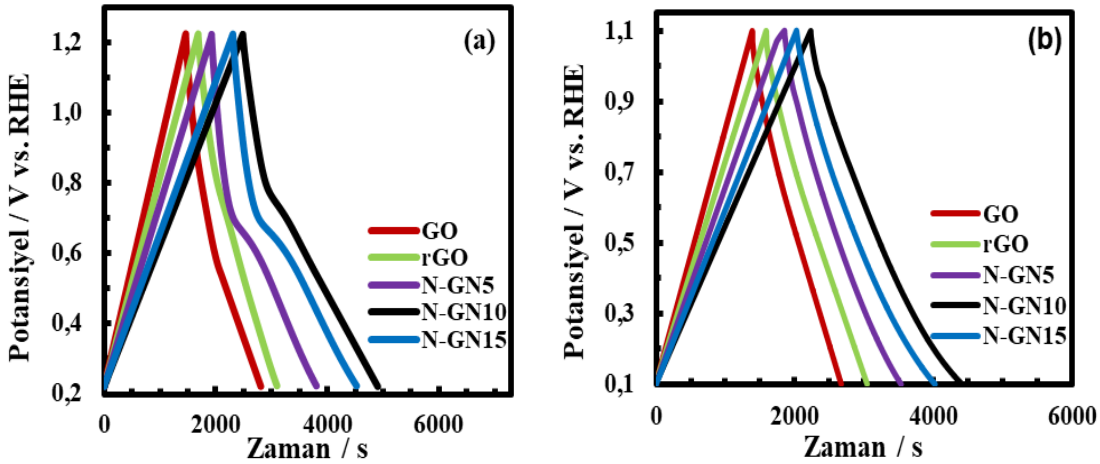


Şekil 4.33 GO, rGO ve kalıp temelli sentez yöntemi ile üretilen N-GN örneklerinin üç elektrotlu elektrokimyasal hücrede asidik ve bazik elektrolit ortamlarında farklı akım yoğunluklarındaki GCD eğrileri



Şekil 4.33 GO, rGO ve kalıp temelli sentez yöntemi ile üretilen N-GN örneklerinin üç elektrotlu elektrokimyasal hücrede asidik ve bazik elektrolit ortamlarında farklı akım yoğunluklarındaki GCD eğrileri (devam)

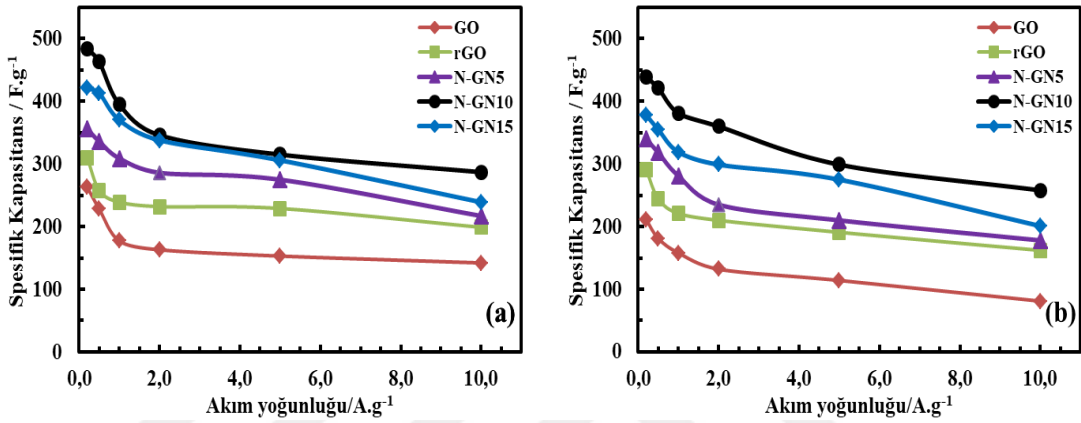
Şekil 4.34'te asidik ve bazik elektrolit ortamında, 0.2 A.g^{-1} akım yoğunluğunda tüm örnekler için elde edilen GCD eğrilerinin karşılaştırılması sunulmuştur. GCD eğrileri incelendiğinde, asidik elektrolit ortamında, N-GN numunelerinin deşarj basamağında, yaklaşık 0.80 V ile 0.65 V civarında başlayan kamburun (hump), yapıda yer alan azot fonksiyonel gruplarının pseudokapasitif katkısını açıkça doğrulamaktadır (Wang vd. 2012). Bazik elektrolit çözeltilerdeki N-GN'lerin simetrik, doğrusal ve uzun süreli şarj/deşarj özellikleri (Şekil 4.34b), N-GN'lerin genişletilmiş CV'lerine de yansımaktadır.



Şekil 4.34 GO, rGO ve kalıp temelli sentez yöntemi ile üretilen N-GN örneklerinin üç elektrotlu elektrokimyasal hücrede (a) $3.0 \text{ M H}_2\text{SO}_4$, (b) 6.0 M KOH elektrolit ortamında 0.2 A.g^{-1} akım yoğunluğundaki GCD eğrileri

Şekil 4.35'te, GCD deşarj eğrisinden hesaplanan C_s değerlerinin, akım yoğunluğu ile değişimi sunulmuştur. Daha düşük N içeriğine rağmen, N-GN10, N-GN15'e kıyasla hem

asidik hem bazik elektrolit ortamında daha yüksek spesifik kapasitans değerlerine ulaşmıştır. Bu durumun temel nedeni, N-GN10'un sahip olduğu yüksek S_{BET} yüzey alanı, yapısında yer alan N- içeren yüzey fonksiyonel grupların elektrokimyasal davranışa pseudokapasitif katkısı ve elektroaktif yüzey alanının daha büyük olmasıdır. N-GN10'un C_s 'sinde, 0.5 A.g^{-1} 'den daha yüksek akım yoğunluklarında çıkıldığındaki keskin düşüş, N-GN10'un N-GN5 ve N-GN15'ten daha yüksek mikrogözenek yapıya sahip olmasının sonucudur (Şekil 4.35).



Şekil 4.35 GO, rGO ve kalıp temelli sentez ile üretilen N-GN örneklerinin, üç elektrotlu elektrokimyasal hücrede, (a) 3.0 M H₂SO₄ (b) 6.0 M KOH elektrolitinde akım yoğunluğuna bağlı olarak spesifik kapasitans değerlerinin değişimi

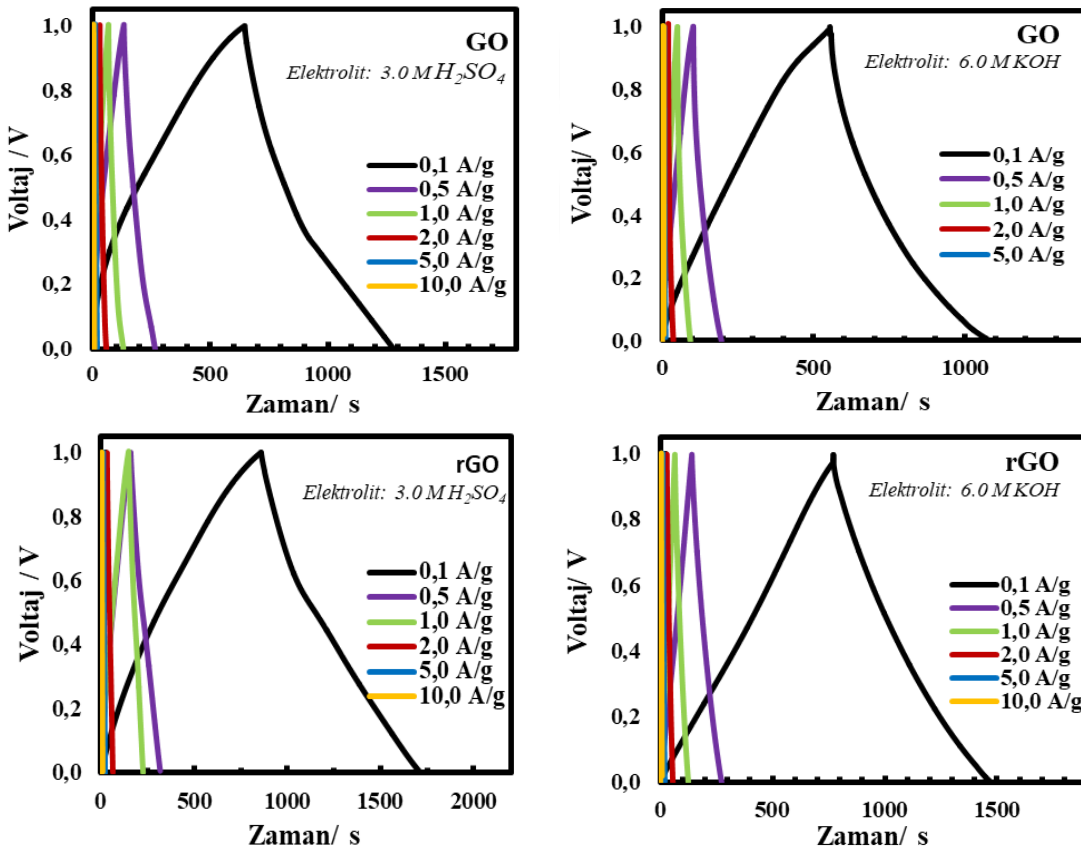
Hem CV hem de GCD analizlerinden elde edilen sonuçlar incelendiğinde, asidik elektrolit ortamından, bazik ortama geçişte tüm numuneler için C_s 'deki azalma, OH⁻ iyonları ile elektron bakımından zengin grafen tabakaları arasındaki zayıf etkileşimlere, asidik ortamda daha yüksek elektronik yük yoğunluğunun oluşuna ve asidik ortamda N fonksiyonel gruplarının, proton adsorpsiyonu kolaylaştırmasına bağlı olduğu söylenebilir.

❖ *İki elektrotlu hücrede elektrokimyasal karakterizasyonu ve performans değerlendirmesi*

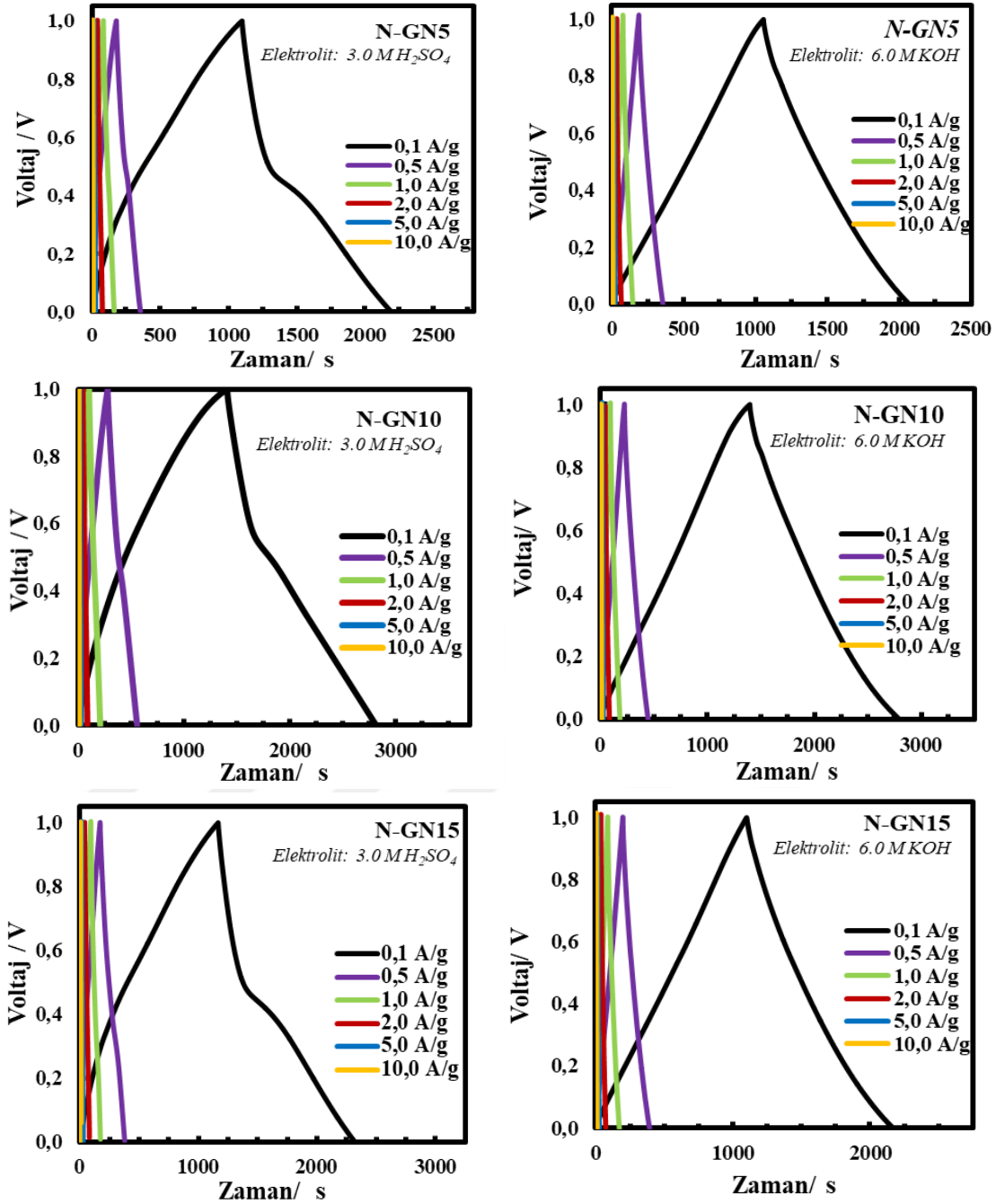
Üretilen N-GN yapıların süperkapasitör performans testleri, Swagelok® tipi iki elektrotlu hücrede 3.0 M H₂SO₄ ve 6.0 M KOH elektrolitlerinde gerçekleştirilmiştir. Dönüşümlü voltametri (CV) testleri, 5-200 mV.s⁻¹ potansiyel tarama aralığında, galvonostatik şarj/deşarj (GCD) testleri ise 0.1-10.0 A.g⁻¹ sabit akım yoğunluğunda yapılarak

değerlendirilmiştir. Süperkapasitör hücresine ait spesifik kapasitans, enerji ve güç yoğunluğu, döngü ömrü ve Coloumbic verim (η) değerleri hesaplanmıştır.

Örneklerin farklı akım yoğunluklarında elde edilen GCD eğrileri Şekil 4.36'da sunulmuştur. Elektrotların kapasitif performansı, kararlılığı ve tersinirliği hakkında bilgi veren şarj-deşarj eğrileri incelendiğinde, şarj-deşarj verimi yüksek olan ideal bir kapasitöre benzer, bu eğrilerin simetrik ve ikizkenar üçgen şeklinde olduğu gözlenmiştir. Elektrotun yük depolama mekanizmasındaki Faradaik etkiler, şarj-deşarj eğrilerindeki asimetrijelerin oluşumu ile kanıtlamaktadır. CV eğrilerindeki akım değerleri (eğrinin altında kalan alan) değerlendirildiğinde, elektrotların asidik ortamda daha fazla yük depolayabileceği ve buna bağlı olarak daha yüksek spesifik kapasitans değerlerine sahip olacağı öngörülmüştür.



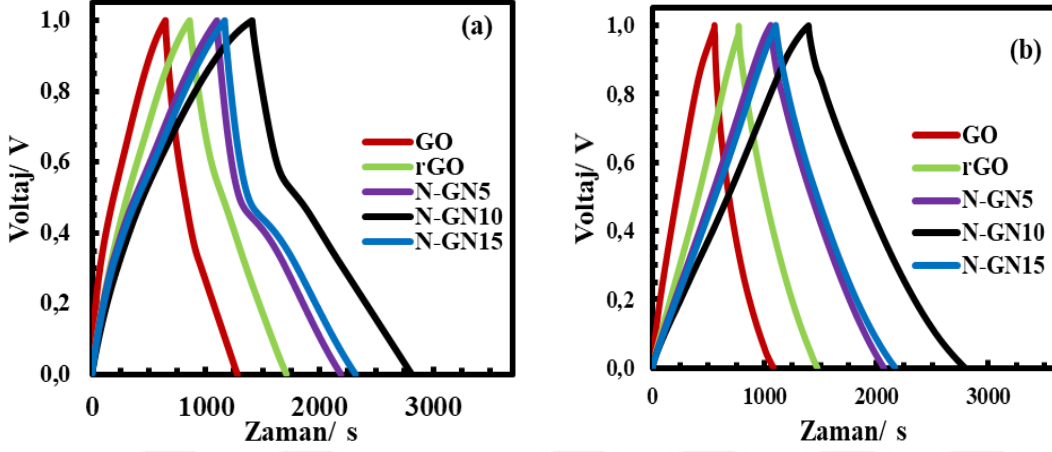
Şekil 4.36 GO, rGO ve kalıp temelli sentez yöntemi ile üretilen N-GN örneklerinin iki elektrotlu elektrokimyasal hücrede asidik ve bazik elektrolit ortamlarında farklı akım yoğunluklarındaki GCD eğrileri



Şekil 4.36 GO, rGO ve kalıp temelli sentez yöntemi ile üretilen N-GN örneklerinin iki elektrotlu elektrokimyasal hücrede asidik ve bazik elektrolit ortamlarında farklı akım yoğunluklarındaki GCD eğrileri (devam)

Örneklerin sabit akım yoğunluğunda şarj-deşarj özelliklerinin karşılaştırılabilmesi için 0.1 A.g⁻¹ akım yoğunluğunda elde edilen sonuçların karşılaştırılması Şekil 4.37'de sunulmuştur. Asidik elektrolitte, N-GN örnekleri için 0.8 V ile 0.55 V arasında başlayan N-fonksiyonel gruplarının pseudokapasitif katkıları Şekil 4.37a'da açıkça görülmektedir. Şekil 4.37b'de sunulan, alkali çözeltilerdeki numunelerin simetrik ve uzun süreli

şarj/deşarj özellikleri, Şekil 4.31’de üç elektrotlu sistem için sunulan dönüşümlü voltamogramların asidik ortama göre daha geniş oluşuyla da kendini yansıtmaktadır.



Şekil 4.37 GO, rGO ve kalıp temelli sentez yöntemi ile üretilen N-GN örneklerinin iki elektrotlu elektrokimyasal hücrede (a) 3.0 M H₂SO₄, (b) 6.0 M KOH elektrolit ortamında 0.1 A.g⁻¹ akım yoğunluğundaki GCD eğrileri

Çizelge 4. 9 ve Çizelge 4.10’da sırasıyla asidik ve bazik elektrolit ortamında, şarj-deşarj eğrilerinden elde edilen veriler doğrultusunda farklı akım yoğunluklarında elde edilen spesifik kapasitans, enerji yoğunluğu ve güç yoğunluğu değerleri sunulmaktadır. Elde edilen sonuçlar incelendiğinde, en yüksek spesifik kapasitans değerine, N-GN10’un elektrot malzemesi olarak kullanıldığı süperkapasitör hücresinde, 3.0 M H₂SO₄ elektrolit ortamında ve 0.1 A.g⁻¹ akım yoğunluğunda, ulaşıldığı görülmektedir. Bu değer (282 F.g⁻¹), literatürde yer alan azot katkılanmış grafen yapıların elektrot malzemesi olarak kullanıldığı diğer çalışmalar ile karşılaştırıldığında, en yüksek kapasitans değerleri arasında yer almaktadır. Bunun sebebi, yüksek spesifik yüzey alanı, elektroaktif yüzey alanı ve N-katkılama türüdür.

Çizelge 4.9 GO, rGO ve kalıp temelli sentez yöntemi ile üretilen N-GN örneklerinin iki elektrotlu elektrokimyasal hücrede 3.0 M H₂SO₄ elektrolit ortamındaki performans parametreleri

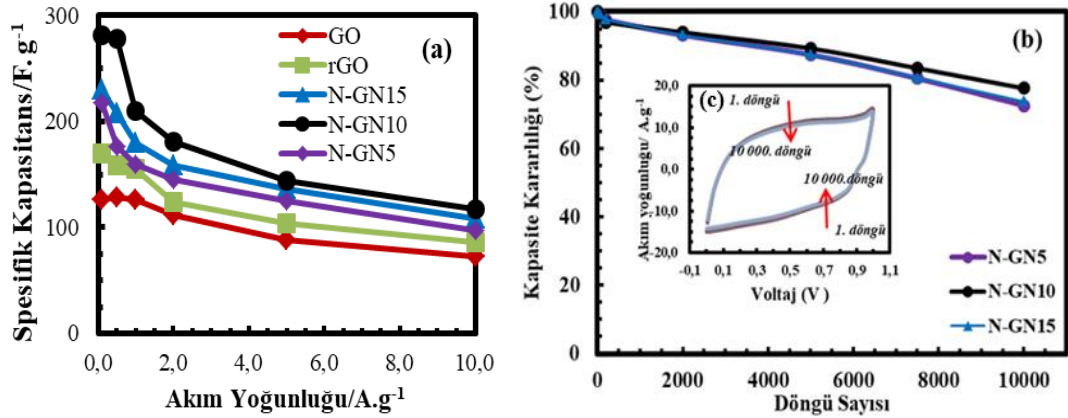
Örnek	Akım Yoğunluğu (A.g ⁻¹)	Spesifik Kapasitans (F. g ⁻¹)	E (W.h.kg ⁻¹)	P (W. kg ⁻¹)	η
GO	0.1	131.4	18.3	210	98.8
	0.5	127.8	17.8	754	96.1
	1.0	126.6	17.6	1279	94.5
	2.0	111.4	15.5	2139	92.9
	5.0	87.8	12.2	3268	88.6
	10.0	64.0	8.9	4202	83.7
rGO	0.1	170.1	23.6	230	98.9
	0.5	158.3	22.0	878	98.3
	1.0	148.4	20.6	1435	97.1
	2.0	124.4	17.3	2307	95.7
	5.0	104.0	14.4	3896	90.4
	10.0	85.6	11.9	4902	87.3
N-GN5	0.1	218.0	30.3	310	99.1
	0.5	176.4	24.5	1032	98.0
	1.0	159.4	22.1	1810	97.2
	2.0	145.6	20.2	2880	93.3
	5.0	124.8	17.3	4985	92.4
	10.0	96.6	13.4	6196	89.4
N-GN10	0.1	282.1	39.2	379	99.3
	0.5	277.9	38.6	1589	98.5
	1.0	220.0	30.6	2503	97.2
	2.0	179.6	24.9	3565	96.6
	5.0	149.3	20.7	5767	94.9
	10.0	122.6	17.0	7493	92.7
N-GN15	0.1	230.3	32.0	346	98.4
	0.5	207.9	28.9	1177	98.1
	1.0	179.4	24.9	2028	97.5
	2.0	158.1	22.0	3223	96.4
	5.0	135.8	18.9	5447	93.7
	10.0	108.6	15.1	7013	90.5

Çizelge 4.10 GO, rGO ve kalıp temelli sentez yöntemi ile üretilen N-GN örneklerinin iki elektrotlu elektrokimyasal hücrede 6.0 M KOH elektrolit ortamındaki performans parametreleri

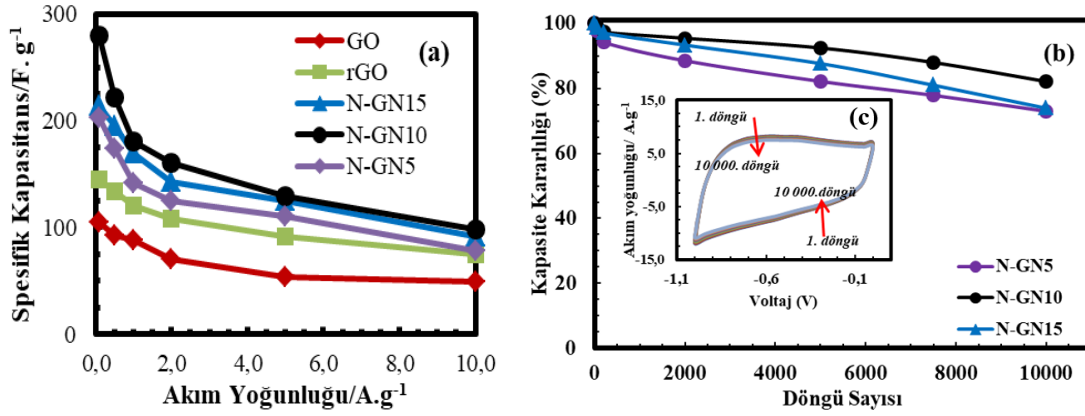
Örnek	Akım Yoğunluğu (A.g ⁻¹)	Spesifik Kapasitans (F. g ⁻¹)	E (W.h.kg ⁻¹)	P (W. kg ⁻¹)	η
GO	0.1	105.2	14.6	163	94.8
	0.5	93.0	12.9	626	93.0
	1.0	87.6	12.2	1120	87.6
	2.0	70.1	9.7	1838	87.7
	5.0	53.7	7.5	3381	82.5
	10.0	49.0	6.8	4202	81.7
rGO	0.1	144.7	20.1	213	95.2
	0.5	133.5	18.5	878	94.0
	1.0	120.7	16.8	1252	92.8
	2.0	108.0	15.0	2159	90.0
	5.0	91.0	12.6	3845	84.3
	10.0	75.0	10.4	4706	83.3
N-GN5	0.1	202.5	28.1	341	95.7
	0.5	174.4	24.2	1054	94.3
	1.0	141.2	19.6	1612	92.9
	2.0	125.2	17.4	2586	89.4
	5.0	110.0	15.3	4232	84.6
	10.0	80.0	11.1	5348	83.3
N-GN10	0.1	279.5	38.8	461	99.8
	0.5	221.2	30.7	1730	99.2
	1.0	180.9	25.1	2028	98.3
	2.0	160.0	22.2	3223	93.0
	5.0	129.0	17.9	5071	92.1
	10.0	98.0	13.6	6291	87.5
N-GN15	0.1	214.1	29.7	369	98.2
	0.5	194.6	27.0	1225	97.3
	1.0	169.2	23.5	1838	96.6
	2.0	142.8	19.8	2869	93.2
	5.0	125.0	17.4	4706	89.3
	10.0	91.0	12.6	5942	81.3

Çizelge 4.9 ve Çizelge 4.10 incelendiğinde, üretilen N-katkılı elektrotlar için hesaplanan η değerlerinin, yüksek akım yoğunluklarında bile oldukça yüksek olduğu göze

çarpmaktadır. Şekil 4.38 ve Şekil 4.39’da sırasıyla asidik ve bazik elektrolit ortamında, her bir elektrotun, akım yoğunluğuna bağlı spesifik kapasitans değişimi ve N-GN örnekleri için gerçekleştirilen döngü ömrü test sonuçları sunulmuştur. Üretilen elektrotların döngü kararlılığı, 200 mV.s⁻¹ potansiyel tarama hızında 10 000 döngü boyunca test edilmiştir. N-GN5, N-GN10, N-GN15 için 3.0 M H₂SO₄ elektrolitinde döngü kararlılığı değerleri ilk 2000 döngüde sırasıyla %93, %94 ve %93 olarak belirlenmiştir. Bu değerler, 7500 döngüde %80, %83 ve %81, 10 000. döngüde ise %73, %78 ve %74’e düşmüştür. 6.0 M KOH elektrolitinde ise bu değerler düşüş göstermektedir. 2000. döngüde, N-GN5, N-GN10, N-GN15 için döngü kararlılığı değerleri sırasıyla %89, %95 ve %93, 10000. döngüde ise %73, %82 ve %74 olarak hesaplanmıştır. Her iki ortamda da N-GN10 elektrotları kararlı bir döngü ömrü özelliği göstermekte ve diğer N-GN yapılar göre daha üstün performans sergilemektedir. N-GN5 ile N-GN15 asidik ortamda benzer davranış sergilerken, bazik ortamda N-GN10 daha kararlı döngü ömrü özelliği göstermiştir. Şekil 4.38b ve Şekil 4.39b’nin eklerinde N-GN10 için, 200 mV.s⁻¹ tarama hızında, 10000 döngüde elde edilen CV voltamogramları yer almaktadır. 200 mV.s⁻¹ gibi yüksek tarama hızında dahi, N-GN10 için elde edilen CV voltamogramlarının çakışık olması kararlı özellikte olduğunu kanıtlamaktadır.



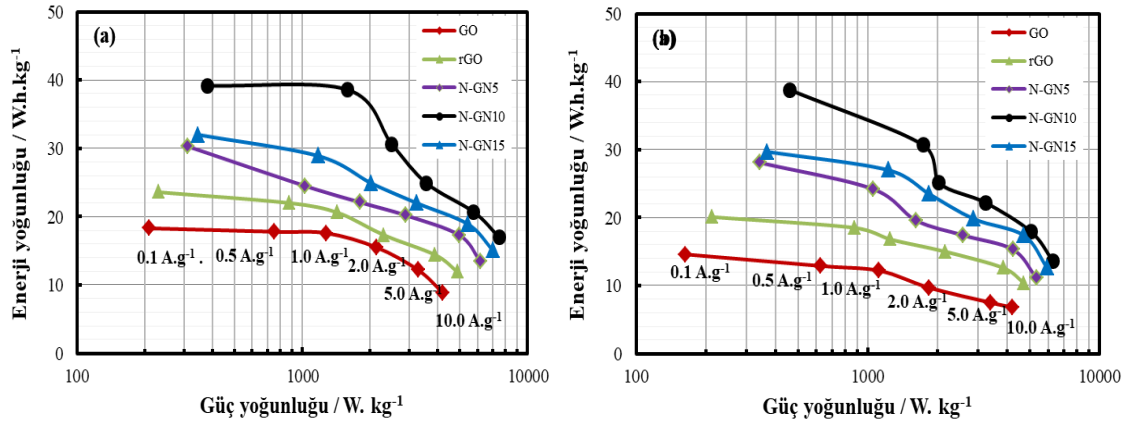
Şekil 4.38 GO, rGO ve kalıp temelli sentez yöntemi ile üretilen N-GN örneklerinin Swagelock® tipi süperkapasitör hücresinde 3.0 M H₂SO₄ elektrolit ortamında (a) akım yoğunluğu ile spesifik kapasitansın değişimi, (b) N-GN5, N-GN10 ve N-GN15’in 200 mV.s⁻¹ potansiyel tarama hızında döngüsel voltametri tekniği ile 10000 döngü için elde edilen döngü ömrü test sonuçları (c) N-GN10’nun CV voltamogramı



Şekil 4.39 GO, rGO ve kalıp temelli sentez yöntemi ile üretilen N-GN örneklerinin Swagelok® tipi süperkapasitör hücresinde 6.0 M KOH elektrolit ortamında (a) akım yoğunluğu ile spesifik kapasitansın değişimi, (b) N-GN5, N-GN10 ve N-GN15'in 200 mV.s⁻¹ potansiyel tarama hızında döngüsel voltametri tekniği ile 10000 döngü için elde edilen döngü ömrü test sonuçları (c) N-GN10'nun CV voltamogramı

Şekil 4.40'da, kalıp temelli sentez yöntemi ile üretilmiş olan N-GN'ler için 3.0 M H₂SO₄ ve 6.0 M KOH elektrolit ortamları için oluşturulan Ragone diagramları sunulmuştur. Ragone diagramından, üretilen N-GN10'nun asidik ortamda düşük güç yoğunluklarında yüksek ve kararlı bir enerji yoğunluğu değerine sahip olduğu, ancak yüksek güç yoğunluğu bölgesine geçildiğinde enerji yoğunluğu değerinin aniden N-GN15 ile yakınlığı görülmüştür. Bu durum, bazik elektrolit ortamında da geçerlidir, ancak asitteki kadar belirgin değildir. Bu da, piridinik-N oksit gruplarının asidik ortamda protonlanarak kapasitif davranışı pozitif yönde etkilemesinden kaynaklanmaktadır.

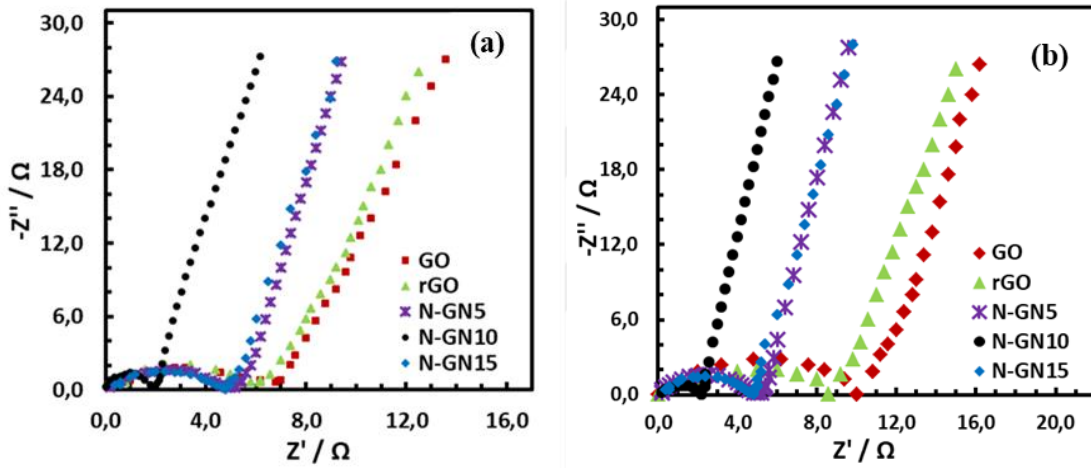
Literatürde, Li-iyon, yakıt hücresi, aküler vb. yer alan ticari enerji depolama sistemlerinin enerji ve güç yoğunluğu değerleri arasındaki ilişkiyi veren Ragone diyagramında, üretilen N-GN'lerin enerji ve güç yoğunluğunun karşılaştırıldığında, elde edilen değerlerin bataryalar için verilen değerlere çok yakın olduğu görülmüştür (Şekil 2.4). Bu bilgiler ışığında, üretilen N-GN yapıların yüksek performanslı süperkapasitör elektrot malzemesi olarak kullanılabileceği sonucuna varılmıştır.



Şekil 4.40 GO, rGO ve kalıp temelli sentez ile üretilen N-GN örneklerinin elektrot malzemesi olarak kullanıldığı Swagelock® tipi süperkapasitör hücresinde (a) 3.0 M H₂SO₄ (b) 6.0 M KOH elektrolit ortamı için elde edilen Ragone diagramları

Elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS), elektrokimyasal performansı ve süperkapasitör hücresinde var olan dirençlerin büyüklüğünü anlamak için kullanılan bir tekniktir. Süperkapasitörler yüksek güç yoğunluğu özelliği göstermeleri için tasarlandığından, sistem direncini en aza indirecek elektrot malzemesi seçimi önemlidir. Elde edilen yapıların elektrokimyasal performansı hakkında daha fazla bilgi edinmek için, elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) çalışmaları 0.01 Hz- 100 KHz frekans aralığında gerçekleştirilmiştir. 3.0 M H₂SO₄ ve 6.0 M KOH elektrolitlerinde N-GN'ler için Nyquist grafikleri, karşılaştırma için sırasıyla rGO ve GO ile birlikte, Şekil 4.41'de sunulmuştur. Yüksek frekans bölgesinde (100 kHz'e yakın), x-ekseni üzerindeki yarım daire kesişiminin karşılık gelen değeri, ohmik direnci veya elektrot malzemesinin ile elektrolitin eşdeğer seri direncini (ESR) göstermektedir. Şekil 4. 41'de gösterildiği gibi, N-GN10'nun elektrot malzemesi olarak kullanıldığı hücre, 3.0 M H₂SO₄ (0.05 Ω) ve 6.0 M KOH (0.12 Ω) elektrolit ortamlarında diğerlerine kıyasla oldukça düşük bir direnç göstermesi (3.0 M H₂SO₄ elektrolit ortamında, GO ve rGO için bu değer sırasıyla 1.07 Ω ve 0.85 Ω.'dur) N-GN10'nun yüksek elektriksel iletkenlik, yüzey alan ve gözenek özellikleri sayesinde hücre içi oluşan iç direncin azalarak, performansa katkıda bulunmasından kaynaklanmaktadır. Ayrıca, N-GN10 için arayüzey yük transfer direncinin R_{ct} (1.80 Ω) kontrol numunelerinden (GO ve rGO için sırasıyla 6.8 Ω ve 6.2 Ω) daha düşük olması, elektrot malzemesi ile elektrolit arasındaki arayüzeyin gelişmişliğini ve düşük arayüzey direncini göstermektedir.

Düşük frekans bölgesinde ise, N-GN10'un empedans eğrisi diğer N-GN örneklerine göre daha dik bir doğru sergilemektedir. Bu da elektrotun sergilediği kapasitif davranışın bir göstergesidir. Yük transfer direnci olarak adlandırılan elektrot/elektrolit arayüzündeki iyon taşınımını, sırasıyla Warburg empedansı ve ideal kapasitif davranış olarak adlandırılan elektrot içindeki elektrolit difüzyonunu ve taşınımını temsil eder. Ek olarak, gerçek direnç (Z_0) eksenindeki eğrinin kesişimi, iç veya eşdeğer seri dirençle (ESR) ilgilidir. EIS'den elde edilen sonuçlar, N-GN10 elektrotların, iyon difüzyon ve aktarımını kolaylaştıran, düzenli mikro ve mezogözenek yapısının elektrokimyasal performansları önemli ölçüde etkilediğini kanıtlamakta ve CV ile GCD sonuçları ile tutarlı olduğunu göstermektedir.



Şekil 4.41 GO, rGO ve kalıp temelli sentez ile üretilen N-GN örneklerinin elektrot malzemesi olarak kullanıldığı Swagelock® tipi süperkapasitör hücresinde (a) 3.0 M H_2SO_4 (b) 6.0 M KOH elektrolit ortamında 0.01 Hz ile 100 Hz frekans aralığında elde edilen Nyquist grafikleri

4.2.2 Kendiliğinden birleşme yöntemi ile grafen aerojel üretimi, fizikokimyasal ve elektrokimyasal karakterizasyonu

4.2.2.1 İndirgeyici ajan etkisinin incelenmesi

Grafitin oksidasyonu sırasında birbirinden ayrılan grafen tabakaları, hidroksil, karboksil ve epoksi grupları gibi yüzey fonksiyonel grupları içeren GO tabakalarına oksitlenir. Hidrofilik özellikte olması nedeniyle, DI suda homojen ve kararlı dispersiyon oluşturabilen GO tabakaları, metal iyonları (Fe^{2+}), N_2H_4 , $NaBH_4$, amonyak, etilen diamin

(EDA) ve L-askorbik asit (LAA), NaHSO₃ ve HI gibi çeşitli kimyasal indirgeyici ajanlar ile rGO'ya indirgenmesinde hidrofobik hale gelmektedir. Hidrofobik özellikteki rGO tabakaları arasındaki π - π etkileşimleri önemli ölçüde artar ve kendiliğinden birleşme eğilimi göstererek farklı boyut ve şekillerde (kullanılan reaktöre bağlı olarak) 3D yapıların oluşumuna yol açmaktadır (Chen vd. 2010). Bu nedenle, farklı indirgeme ajanları ile hazırlanan GA yapılar, morfolojik özelliklerinin yanı sıra, görünüşte de belirgin özellikler sergiler (Xu vd. 2010). Kullanılan indirgeyici ajanın seçimi, GA'ların morfolojisini, elektriksel özelliğini ve ısıl stabilitesini de etkileyen parametrelerden biridir. Örneğin, metal iyonlarıyla indirgenmiş GA, manyetik özellik ve fotokatalizör gibi multifonksiyonel özellikler sergileyebilir. Ancak, metal iyonlarıyla indirgeme sırasında, GA'nın yoğunluğu artar. Bu nedenle, adsorpsiyon, enerji depolama gibi bazı uygulama alanlarında dezavantaj sağlayabilir.

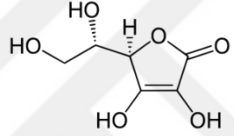
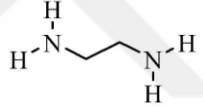
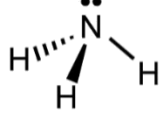
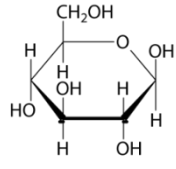
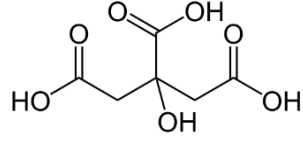
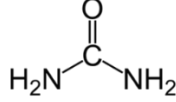
Tez kapsamında, GO'nun indirgenmesiyle GA üretiminde, başta çevre dostu indirgeyici ajanlar olmak üzere, farklı indirgeyici ajanlar kullanılmıştır. Hidrazin, NaBH₄, LiAlH₄ vb. gibi sıkça kullanılan indirgeme ajanlar yerine, seçilen indirgeyici ajanların kullanımı ile çevre dostu bir üretim gerçekleştirilmesi hedeflenmiştir. Ayrıca, rGO üretiminde en sık kullanılan indirgeyici ajanlardan hidrazin ile GO'nun reaksiyonu sırasında açığa çıkan gaz fazındaki istenmeyen yan ürünler oluşmayacaktır. Böylece, daha düzenli yapıda hidrojeller elde edilecektir.

İndirgeyici ajanın, GA'ların oluşumuna etkisi, 95 °C'de yağ banyosunda, 20 mL GO dispersiyonuna (2 mg.mL⁻¹), sırasıyla LAA, EDA, glikoz, sitrik asit, NH₃ ve üre indirgeyici ajanları eklenerek incelenmiştir. İndirgeyici olarak seçilen ajanların sahip olduğu hidroksil, amin gibi fonksiyonel grupların, GO tabakalarında yer alan yüzey fonksiyonel gruplarla etkileşime gireceği ve bağ oluşturacağı ön görülmüştür (Çizelge 4.10).

Çizelge 4.11'de ise her bir GO ve indirgeyici ajan sistemi için elde edilen fiziksel gözlemler tablo halinde sunulmuştur. Reaksiyon süresinin belirlenmesi için, her sistem, 0-72 saat süresince, belirli zaman aralıklarında izlenmiştir. Jelleşmenin tamamlanıp, düzenli ve kararlı yapıda monolit yapının elde edildiği süre, o sistem için gereken minimum reaksiyon süresi olarak kaydedilmiştir. Belirlenen minimum reaksiyon süresinden sonra, 72 saate kadar reaksiyon sürdürülmüş ve fiziksel değişimler

gözlenmiştir. Oluşan monolitlerin genel davranışının, artan reaksiyon süresine bağlı olarak, hacim küçülmesine ve birleşmesine yönelik olduğu, belirli bir süreden sonra ise yapının boyutlarında değişim olmadığı gözlenmiştir. Hacim küçülmesinin derecesi, elde edilen GA'ların yığın yoğunluğu, spesifik yüzey alanı ve gözenek yapısını etkilemektedir. Bu nedenle, reaksiyon süresi de ayrıca incelenmesi gereken parametrelerden biridir. Ancak çalışmalar kapsamında, reaksiyon süresinin GH oluşumuna ve GA'nın yapısal özelliklerine etkisi sistematik incelenmesi sunulmamıştır. Çizelge 4.11'de sunulan reaksiyon süreleri, oluşan hidrojel boyutlarının sabit kaldığı reaksiyon süresine göre tespit edilmiş olan sürelerdir.

Çizelge 4.11 Kullanılan indirgeyici ajanların moleküler yapıları

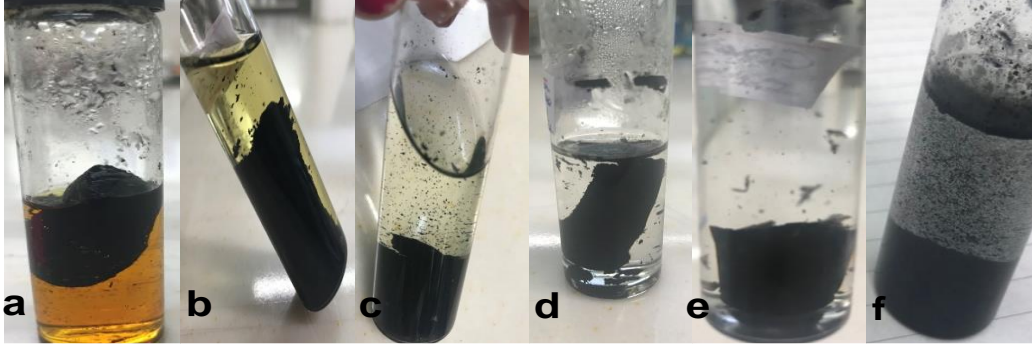
İndirgeyici Ajan	Moleküler Yapı
LAA	
EDA	
NH ₃	
Glikoz	
Sitrik Asit	
Üre	

Elde edilen ilk gözlemlere doğrultusunda, GO'nun indirgenmesi sonucu, tüm GO ve indirgeyici ajan dispersiyonlarının renginin koyu kahverengiden siyaha değiştiği

gözenmiştir. Belirtilen reaksiyon koşullarında, üre-GO sistemi hariç, tüm sistemlerde monolit yapıların elde edildiği görülmüştür (Şekil 4.42). Mekanik dayanımı göreceli olarak en yüksek olan monolit GH, LAA'nın indirgeyici ajan olarak kullanıldığı sistemde elde edilmiştir. Diğer GH'ler için, çapraz bağlayıcı kullanılarak kuvvetli kovalent bağların oluşumu ile mekanik dayanımın artırılması hedeflenmiştir. NH₃'ün indirgeyici ajan olarak kullanıldığı durumda, 56 saat sonunda monolit yapı elde edilmiştir. Ancak elde edilen yapı, düşük mekanik dayanımda ve düzensiz olup, diyaliz sırasında parçalanmıştır. Üretilen GH'lerin elektriksel iletkenlikleri hakkında ön bilgi edinebilmek için, dondurarak kurutma ve ısıtma işlem sonrasında multimetre yardımıyla direnç ölçümü yapılmış ve iletken olup olmadığı değerlendirilmiştir. Elde edilen fiziksel gözlemler ise Çizelge 4.12'de sunulmuştur.

Çizelge 4.12 Kimyasal indirgeme kaynaklı birleşmede indirgeyici ajan etkisinin incelenmesi ($C_{0,GO} = 2 \text{ mg.mL}^{-1}$; $T = 95 \text{ }^\circ\text{C}$)

Fiziksel Gözlemler								
Hidrojel			Aerojel			Termal İşlem Sonrası		
Örnek	Kararlı Monolit Yapı	Mekanik Dayanım	Kararlı Monolit Yapı	Mekanik Dayanım	Elektriksel İletkenlik	Kararlı Monolit Yapı	Mekanik Dayanım	Elektriksel İletkenlik
LAA-(GA) <i>t_{rxn} = 40 dk</i>	+	Yüksek	+	+	+	+/-	+	+
EDA-(GA) <i>t_{rxn} = 16 saat</i>	+	Orta	+/-	+	+	-/+	+	+
NH₃-(GA) <i>t_{rxn} = 56 saat</i>	+/-	Zayıf	-/+	-	+	-	-	+
Glikoz-(GA) <i>t_{rxn} = 48 saat</i>	+	Orta	+	+	+	+/-	+	+
Sitrik Asit-(GA) <i>t_{rxn} = 24 saat</i>	+	Orta	+	+	+	-/+	+	+
Üre-(GA) <i>t_{rxn} = 72 saat</i>	-	Çok Zayıf	-	+	+	-	+	+



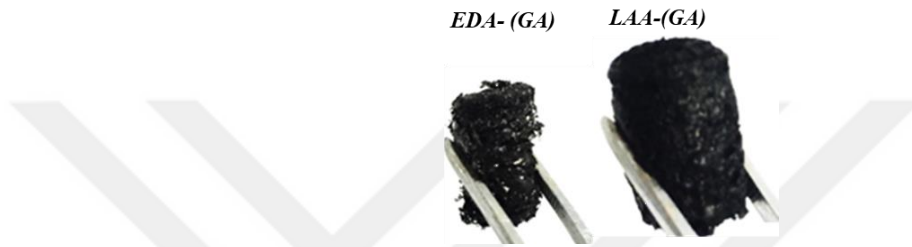
Şekil 4.42 Kimyasal indirgeme kaynaklı birleşme ile elde edilen (a) LAA-(GH), (b) EDA-(GH), (c) NH_3 -(GH), (d) Glukoz-(GH), (e) Sitrik Asit-(GH) ve (f) Üre-(GH) hidrojenlerinin dijital görüntüleri

LAA, EDA, glukoz ve sitrik asit ile indirgeme sırasında, GO tabakalarında yer alan yüzey fonksiyonel gruplarla, her bir indirgeyici ajanın sahip olduğu gruplar arasındaki etkileşimler ve çapraz bağlar oluşması muhtemeldir. LAA ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$) ile indirgemedi, yapı önce dehidroaskorbik asite ($\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_6$) oksitlenmektedir. Daha sonra, gulunorik ve okzalik asit molekülleri oluşmaktadır. rGO oluşumu sırasında ise CO_2 , CO ve su açığa çıkmaktadır (Fan vd. 2014). Oluşan yan ürünler, rGO düzlemlerinde, karboksilik gruplarla ilave hidrojen bağları oluşturarak, 3D yapıda hidrojel oluşumuna katkıda bulunabilir. GO tabakaların yüzeyinde yer alan epoksi ve hidroksil grupların proton afinitesi, GO'nun indirgenmesine ve su moleküllerinin oluşmasına neden olmaktadır.

Sitrik asit ise suda ayrışarak, hidronyum iyonları (H_3O^+) ve sitrat anyonları oluşturmaktadır. Protonların oksijen içeren gruplara karşı yüksek bağlanma afinitesi, H_3O^+ 'nun hem epoksi, hem de hidroksil gruplar ile etkileşime girmesini güçlendirmektedir. Böylece, GO tabakalarının 3D mimaride hidrojel oluşumuna olanak sağlamaktadır (Ortega-Amaya vd. 2016).

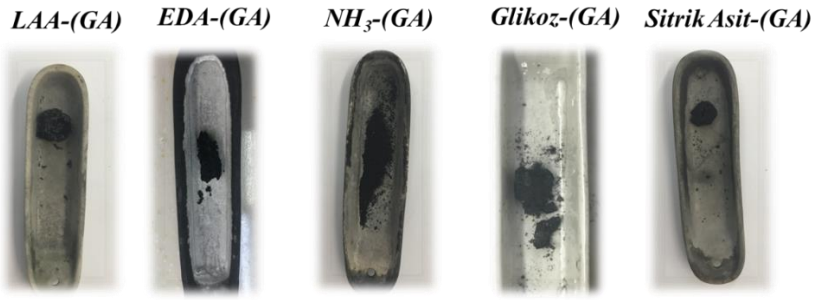
Elde edilen hidrojenlerden aerjel elde etmek amacı ile farklı kurutma yöntemleri uygulanabilir. Bu yöntemlerden biri olan dondurarak kurutma işlemi, 3D yapının hacim küçülmesini ve yapısal deformasyonunu engellemek, yapıda yer alan suyu uzaklaştırmak için uygulanmaktadır. Bu teknik, gözenekli yapılara sahip aerjeller elde etmek için basit, ekonomik ve çevre dostu bir işlemdir. Bu yöntemde, hidrojeldeki su ilk önce dondurulur ve daha sonra düşük basınç altında kurutulur. Hidrojinin gözeneklerinde yer alan su moleküllerinin hacmi, soğumayla beraber genişler ve donma sırasında da devam

etmektedir. Bu da, yapıda yer alan 3D mimaride rol alan zayıf bağların, büyük ölçüde kırılmasına neden olmaktadır. Bu durum da, kurutma işleminde monolit yapının mekanik özelliklerinin zayıflamasına ve kusurların oluşmasına yol açmaktadır. Bu nedenle, 3D hidrojellerin kurutulması, monolit yapıda, yüksek mekanik dayanıma sahip aerojel yapıların elde edilmesinde kritik bir basamaktır (Fang vd. 2015). Dondurarak kurutma işlemi sonrasında, EDA, LAA, Glikoz ve sitrik asitin indirgen ajan olarak kullanıldığı GA'ların daha kararlı ve düzenli monolit yapı sergilediği gözlenmiştir. Diğer örneklerin ise deforme olduğu ve 3D yapı bütünlüğünün bozulduğu tespit edilmiştir (Şekil 4.43).



Şekil 4.43 Farklı GA yapılarının dondurarak kurutma sonrası dijital görüntüleri

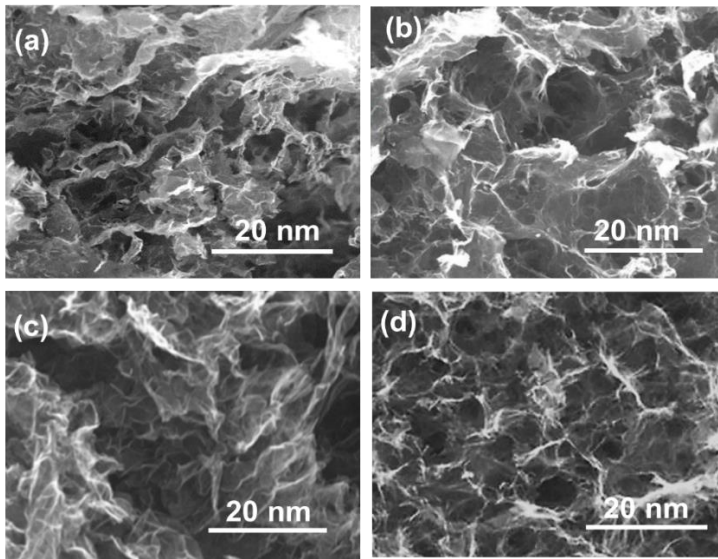
Elde edilen monolit yapıların yüzey alanını ve elektriksel iletkenliğini artırmak için, 800 °C'de inert Ar atmosferinde quartz tüplü yatay fırında ısıl işleme tabi tutulmuştur. Ancak, göreceli olarak daha düzenli yapıda olan LAA ile indirgenmiş GA'lar dışında, hiçbir numune işlem sonrası kararlı, mekanik dayanımı yüksek, sağlam monolit bir yapı sergilememiştir (Şekil 4.44). Yüksek sıcaklıklarda, yapıda bulunan yüzey fonksiyonel grupların büyük oranda uzaklaşmaktadır. Ayrıca, ısıl indirgenme sonucu açığa çıkan gaz molekülleri, zayıf bağlarla bağlanmış 3D iskelet yapısını bozabilmekte ve aerojellerin gözenekli yapısına zarar verebilmektedir (Nguyen vd. 2012). Bu nedenle, ısıl işlem sıcaklığı 500 °C'ye düşürülerek aynı işlem uygulanmış, fakat yine de monolit yapı elde edilememiştir. GH'lerin dondurarak kurutma ve ısıl işlem sonrası parçalanmalarının temel nedeni olarak, grafen tabakaları arasında, 3D mimariyi koruyabilecek, koordine olmuş kuvvetli kimyasal bağların olmayışıdır. Özellikle hidrojel oluşumu sırasında, oluşan zayıf hidrojen bağlarının dondurarak kurutma sonrasında parçalanmasıyla düzenli yapı bozulmuştur. Bu durum elde edilen örneklerin, dondurarak kurutma sonrası kırılğan, yapraksı bir forma geçmesiyle kendini kanıtlamaktadır (Şekil 4.44).



Şekil 4.44 Farklı indirgeyici ajanlar kullanılarak elde edilen GA yapıların ısıtma işlemi sonrası dijital görüntüleri

❖ *Kimyasal indirgeme kaynaklı kendiliğinden birleşme yöntemi ile üretilen GA yapıların fizikokimyasal karakterizasyonu*

Yüzey morfolojisinin belirlenmesi ve gözenek yapısının incelenmesi amacıyla her bir GA yapısının SEM analizi yapılmıştır (Şekil 4.45). Elde edilen SEM görüntülerinden de anlaşılacağı gibi, yapılarda genel olarak mezogözenekler hakimdir. Buruşuk ve kavisli yapıdaki GO tabakalarından oluşan aerogellerin morfolojik yapıları benzer özelliktedir. EDA-(GA) ve LAA-(GA) aerogellerine ait SEM görüntüleri incelendiğinde, gözenek duvarlarının diğer örneklerle karşılaştırıldığında kalınlaştığı görülmüştür (Şekil 4.5). EDA-(GA) aerogelinin en yüksek yüzey alanına sahip olduğu BET analizi ile kanıtlanmıştır (Çizelge 4.13).

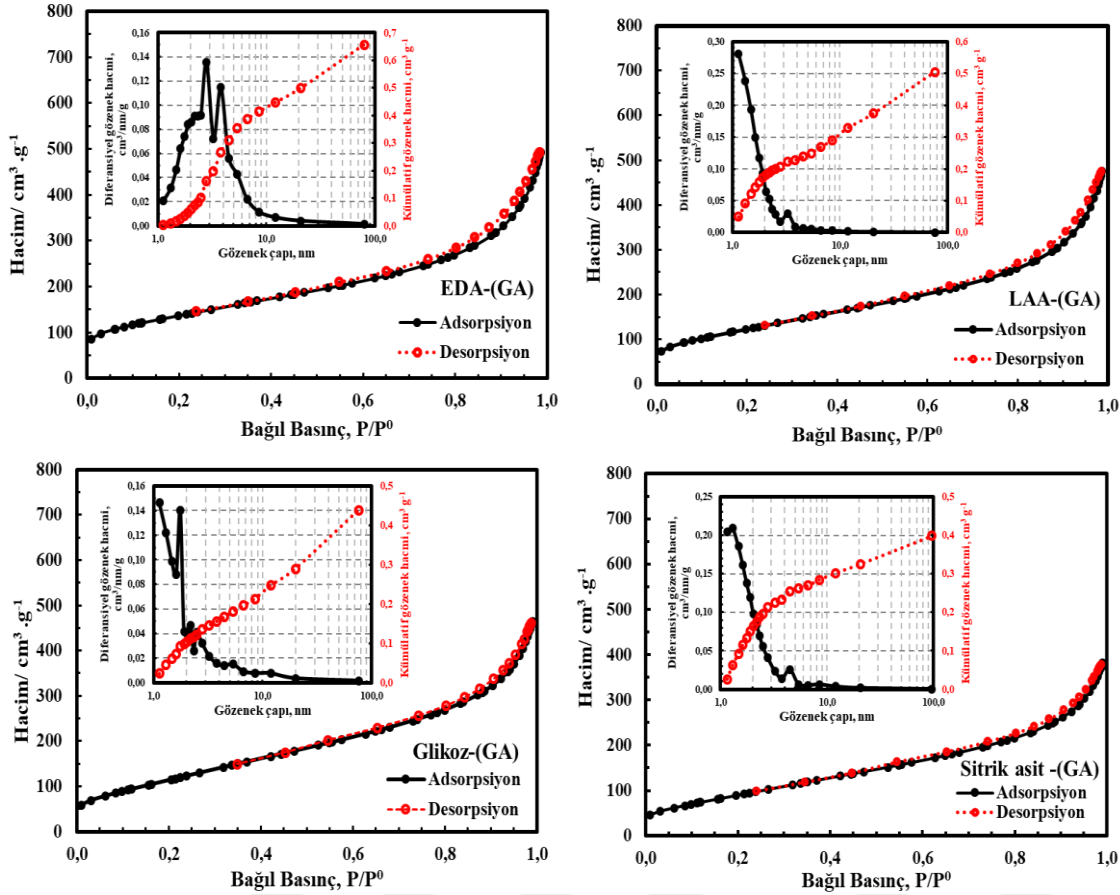


Şekil 4.45 İndirgeyici ajan etkisi ile kendiliğinden birleşme yöntemi ile elde edilen GA'ların SEM görüntüleri (a)EDA-(GA), (b)LAA-(GA), (c) Glikoz-(GA) ve (d) Sitrik Asit-(GA)

Farklı indirgeyici ajanlar kullanılarak kendiliğinden birleşme yöntemi ile elde edilen kararlı, monolit yapıdaki tüm GA'ların izotermal N₂ adsorpsiyon /desorpsiyon izotermi ve gözenek boyut dağılım grafikleri Şekil 4.46'da sunulmuştur. N₂ adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi incelendiğinde, mezogözenekli yapılarda gözlenen kapiler kondenzasyondan kaynaklanan histeris oluşumu görülmektedir. İzoterm davranışlarının, Tip-IV adsorpsiyon izotermine uymakta olduğu ve IUPAC sınıflandırmasına göre H3 tipi histeris sınıflandırmasına yer aldığı görülmüştür. Kapiler kondenzasyondan kaynaklanan histerisin tüm örnekler için küçük oluşu, düzgün gözenek yapısının hakim olduğunun göstergesidir. N₂ adsorpsiyon/desorpsiyon izoterminden elde edilen S_{BET} yüzey alanı, mikro ve mezo gözenek hacimleri ve yüzdeleri Çizelge 4.12'de sunulmuştur. En yüksek S_{BET} yüzey alanı, 445.0 m².g⁻¹ olarak EDA-(GA) numunesi için elde edilmiştir. Diğerlerine kıyasla daha yüksek mekanik dayanım gösteren LAA-(GA)'nın ise S_{BET} yüzey alanı, 428.0 m².g⁻¹ olarak hesaplanmıştır. BJH gözenek boyut dağılımları incelendiğinde ise, mikro ve mezogözenek yapılarının hakim olduğu tespit edilmiştir. %V_{toplam} değerlerine bakıldığında ise tüm GA'ların birbirine yakın toplam gözenek hacmine sahip olduğu, ancak genel olarak mezogözenek hacminin daha fazla olduğu görülmüştür. Modifiye Hummers yöntemi ile üretilen GO yapısının sahip olduğu spesifik yüzey alanı ve gözenek özellikleri incelendiğinde kimyasal indirgeme sonucu elde edilen 3D grafen yapıların yüzey alanında ~1.5-2.0 kat artış görülmektedir. Ayrıca, Çizelge 4.13'ten görüleceği gibi, 3D mimarinin oluşmasına bağlı olarak yapıdaki mezogözenek hacminde artış gözlenmiştir.

Çizelge 4.13 GO ve farklı indirgeyici ajan kullanılarak kimyasal indirgeme kaynaklı kendiliğinden birleşme yöntemi ile üretilen grafen aerojellerin S_{BET} yüzey alanı ve gözenek özellikleri ($C_{0,GO} = 2.0 \text{ mg.mL}^{-1}$; T= 95 °C)

Örnek	S_{BET} (m ² .g ⁻¹)	V _{mikro} (cm ³ .g ⁻¹)	V _{mezo} (cm ³ .g ⁻¹)	V _{toplam} (cm ³ .g ⁻¹)	%V _{mikro}	%V _{mezo}
GO	267.1	0.344	0.306	0.650	52.92	47.08
EDA-(GA)	445.0	0.261	0.394	0.656	39.86	60.14
LAA-(GA)	428.0	0.242	0.267	0.509	47.59	52.41
Glikoz-(GA)	425.0	0.201	0.238	0.439	45.69	54.31
Sitrik Asit-(GA)	350.0	0.185	0.211	0.396	46.64	53.36

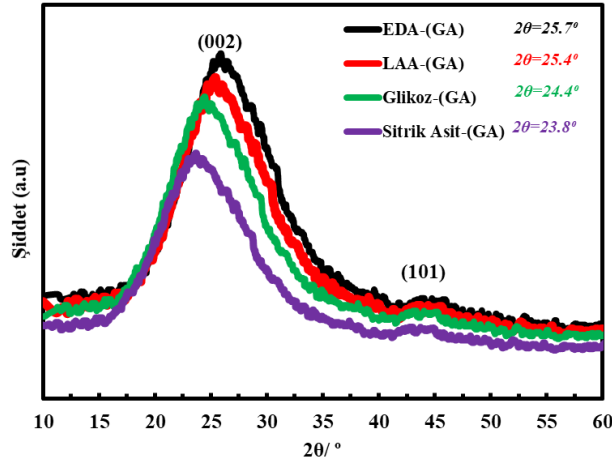


Şekil 4.46 Farklı indirgeyici ajanlar kullanılarak kimyasal indirgeme kaynaklı kendiliğinden birleşme yöntemi ile üretilen GA yapılarının N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi ve gözenek boyut dağılımları ($C_{0,GO} = 2.0 \text{ mg.mL}^{-1}$; $T = 95 \text{ }^\circ\text{C}$)

Yüzey alanındaki ve gözenek özelliklerindeki farklılıklar, indirgeyici ajanların sahip olduğu yüzey fonksiyonel gruplardan kaynaklanmaktadır. Örneğin, LAA'nın eklendiği GO dispersiyonunun pH'ı ~3.0-4.0 arasında iken, EDA içeren dispersiyonun pH'ı ~10.0-11.0 arasındadır. Ortamın alkali ya da asidik oluşu yüzey fonksiyonelliğini etkilemektedir. Asidik ortamda, GO yüzeyindeki karboksilik fonksiyonel gruplar arasındaki itme kuvvetleri zayıflar ve aglomerasyona neden olur. Ancak, bazik ortamda bu durumun tam tersi söz konusudur. İtme kuvvetleri artarak, GO'nun daha iyi dispersiyon olmasını ve aglomerasyonunu önler. Sonuç olarak, Çizelge 4.13'ten de görüldüğü gibi bazik özellik gösteren EDA-GO dispersiyonundan elde edilen GA'nın yüzey alanı, diğerlerine göre daha yüksektir. Ancak LAA, GO tabakalarının indirgenmesinde EDA'ye göre daha kuvvetli bir indirgeyici ajandır. Bu durum da, elde edilen GA'nın yapısal özelliklerini etkilemektedir.

Şekil 4.47’de, elde edilen GA’ların XRD spektrumları sunulmuştur. Tüm numuneler, grafit için yaklaşık $2\theta = 25.5^\circ$ ’te görülen karakteristik kırınım zirvesinde (002), XRD piki vermişlerdir. Ancak, grafit için keskin olan bu pikin, GA örneklerinin spektrumunda genişlemiş olarak görülmesi, grafitik yapının katmanlarının ayrılarak birbirinden uzaklaşmış düzensiz grafen tabakalarının varlığını ve $\pi - \pi$ istiflenmesini işaret etmektedir. Farklı indirgeyici ajanlar ve çapraz bağlayıcı kullanılarak elde edilen GA’ların XRD spektrumundaki tepe noktaları ve davranışları farklılık göstermektedir. Bu da, her bir indirgeyici ajanların GO tabakalarını indirgeme derecesinden kaynaklanmaktadır.

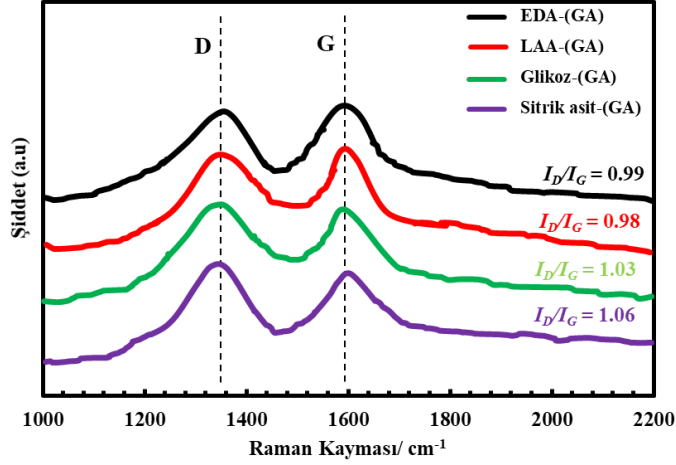
(002) zirvesinin, özellikle Sitrik asit-(GA) ve Glikoz-(GA) aerjelinin spektrumlarında sırasıyla $2\theta = 23.8^\circ$ ve $2\theta = 24.4^\circ$ ’e kaymasının temel nedeni, S_{BET} yüzey alanı ölçümlerinden de kanıtlanabileceği gibi, grafen tabakalarının birbirine yaklaşması sonucu grafitik yapılarının artması ve yüzey alanının azalmasıdır. Belirgin bir şekilde, düşük grafitik derecenin (101) kırınımına karşılık gelen 43.7° ’deki geniş tepe noktası tüm grafen aerjellerde görülmüştür.



Şekil 4.47 Farklı indirgeyici ajanlar kullanılarak kimyasal indirgeme kaynaklı kendiliğinden birleşme yöntemi ile üretilen GA yapılarının XRD spektrumları

Grafen aerjellere ait Raman spektrumları incelendiğinde, tüm örneklerde, D ve G bantlarına karşılık gelen iki karakteristik pik gözlenmiştir (Şekil 4.48). Grafitik malzemelerin yapısındaki kusurlar hakkında bilgi veren I_D/I_G oranının malzemelerdeki kusurları ve bozuklukları temsil etmektedir. EDA-(GA) ve LAA-(GA) aerjelleri için bu

değer sırasıyla 0.99 ve 0.98 olarak bulunmuşken, Glikoz-(GA) (1.03) ve Sitrik asit-(GA) (1.09) aerojellerinin D ve G bantlarının yoğunluk oranı, daha büyüktür.



Şekil 4.48 Farklı indirgeyici ajanlar kullanılarak kimyasal indirgeme kaynaklı kendiliğinden birleşme yöntemi ile üretilen GA yapıların Raman spektrumları

Aerajellerin görünür yoğunlukları, ölçülen ağırlıklarının, hesaplanan hacimlerine oranı ile hesaplanmıştır. Aerajelin hesaplanan hacminde, gözenekler arası boşluk hacmide dahil edilmiştir. Bu nedenle, aynı aerajel için hesaplanan gerçek yoğunluk değeri, gözenekler arası boşluk hacimleri toplam hacme dahil edilmeyeceği için görünür yoğunluk değerlerinden daha yüksek olacaktır (Han vd. 2014). Yoğunluğu 10 mg.cm^{-3} 'ten daha düşük olan aerajeller, ultra-hafif yoğunluk aralığında olup, oda sıcaklığında havanın yoğunluğunun yaklaşık 10 katıdır. Adsorpsiyon ve elektronik uygulamalarda kullanılacak GA'ların ultra-hafif olması hedeflenmektedir. Kimyasal indirgeme etkisiyle kendiliğinden birleşmeyle elde edilen GA'lar için hesaplanan görünür yoğunluk değerleri karşılaştırıldığında, EDA-GA'nın en düşük yoğunluğa sahip olduğu görülmüştür (Çizelge 4.14). Bunun temel nedeni, diğer GA'lara kıyasla sahip olduğu yüksek gözeneklilik ve spesifik yüzey alanı özellikleridir. Ancak, mekanik dayanımı LAA-(GA)'ya göre düşüktür ve dondurarak kurutma sonrası belirgin bir hacim küçülmesi olmuştur. Grafen aerajeller için literatürde sunulan çalışmalarda elde edilen yoğunluk değerleri çok çeşitli olup (genelde, $<20 \text{ mg.cm}^{-3}$), GA yoğunluğunun 50 mg.cm^{-3} 'ten düşük olması başarı kriteri olarak belirlenmiştir (Hu vd. 2013).

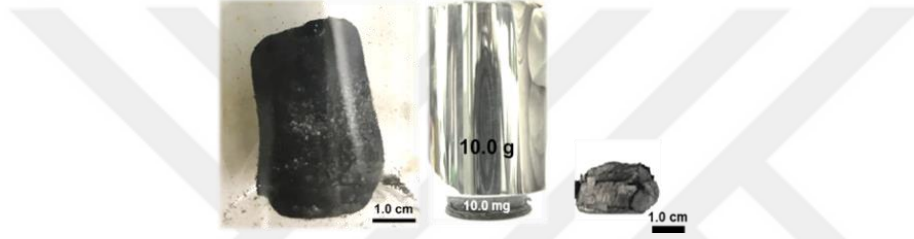
Çizelge 4.14 Farklı indirgeyici ajanlar kullanılarak kimyasal indirgeme kaynaklı kendiliğinden birleşme yöntemi ile üretilen GA'ların görünür yoğunluk ve elektriksel iletkenlik değerleri ($C_{0,GO} = 2.0 \text{ mg.mL}^{-1}$; $T = 95 \text{ }^\circ\text{C}$)

Örnek	Görünür Yoğunluk (mg.cm^{-3})	Isıl İşlem Öncesi Yığın Elektriksel İletkenlik (S.m^{-1})	Isıl İşlem Sonrası Yığın Elektriksel İletkenlik (S.m^{-1})
EDA-(GA)	28.43	5.43	15.68
LAA-(GA)	34.84	6.96	18.56
Glikoz-(GA)	43.67	7.86	24.16
Sitrik Asit-(GA)	73.51	9.64	36.35

GA'ların enerji depolama sistemlerinde kullanılabilirliğini etkileyen parametrelerden biri diğeri de elektriksel iletkenliktir. Tercih edilen üretim yönteminin reaksiyon koşulları, başlangıç maddesinin fizikokimyasal özelliklerinin yanı sıra, kullanılan indirgeyici ajanın özellikleri de GA'ların elektriksel iletkenlik özelliğinde etkilidir. GA yapısındaki elektron transferini kolaylaştırmak için, inert atmosferde ısıl işlem gibi yöntemler uygulanabilir. Isıl işlem sonucu, grafen tabakalarında yer alan fonksiyonel grupların bir çoğu yapıdan ayrılarak, tabakalar tekrar düzenlenir ve elektriksel iletkenlik artırılabilir. Bu nedenle, elektriksel özelliklerin iyileştirilmesi amacıyla, dondurarak kurutma işleminden sonra elde edilen GA yapılarına ısıl işlem de uygulanmıştır. Multimetre yardımı ile iletken olduğu tespit edilen GA'ların, elektriksel iletkenlik değerleri, iki-nokta elektriksel iletkenlik ölçüm metodu ile belirlenmiştir. Farklı indirgeyici ajanlar tarafından indirgenmiş GA'ların elektriksel iletkenliklerindeki gözlenen farklılıklar, sahip oldukları morfolojik yapı ile açıklanabilir (Çizelge 4.14). Daha yüksek yoğunluğa sahip olan GA'ların, daha yüksek elektriksel iletkenlik değerlerine sahip olmasının, elektron transferini kolaylaştıran, daha yoğun bir şekilde istiflenmiş 3D nanoyapı sayesinde olduğu sonucuna varılmıştır (Cheng vd. 2017). Bununla birlikte, elektriksel iletkenlik değerlerindeki düşüşün, 3D yapının oluşumu sırasında, aglomere olan GO tabakalarından da kaynaklı olabileceği düşünülmektedir. Karbon temelli aerojellerin, elektriksel iletkenlikleri diğer aerojellerden farklı olarak sahip olduğu yoğunluğa bağlıdır. Isıl işlem sonrasında elektriksel iletkenlik değerlerinin ~3-5 kat arttığı belirgin bir şekilde görülmektedir. Literatürde, elektronik uygulamalarda kullanılmak üzere üretilmiş olan yüksek elektriksel iletkenliğe sahip GA'ların elektriksel iletkenlik değerleri yaklaşık 0.1-100 S.m^{-1} aralığında değişmektedir (Worsley vd. 2010). Bu özellik, GA üretimi sırasında kontrol

edilebilen ve optimize edilebilen bir özelliktir. Yapılan çalışmalarda $5.0-50.0 \text{ S.m}^{-1}$ aralığında elektriksel iletkenliğe sahip örneklerin elde edilmesi başarı kriteri olarak belirlenmiştir.

Elde edilen yapıların hepsi, mekanik dayanım testlerinde parçalandığı için mekanik özelliklerine ait test sonuçları bu bölümde sunulmamıştır. Şekil 4.49'da, dondurarak kurutma sonrasında diğer GA'lara göre nispeten daha kararlı ve monolit yapıda olan LAA-(GA)'ya ait dijital fotoğraf sunulmuştur. Mekanik dayanımı fiziksel olarak test etmek için, 10.0 mg ağırlığındaki aerojele, 10.0 g ağırlık uygulanmıştır. Ancak, yapının geri dönüşümsüz deformasyona uğradığı tespit edilmiştir.



Şekil 4.49 Kimyasal indirgeme kaynaklı birleşme yöntemi ile üretilen LAA-(GA) aerojeline ait dijital görüntüler

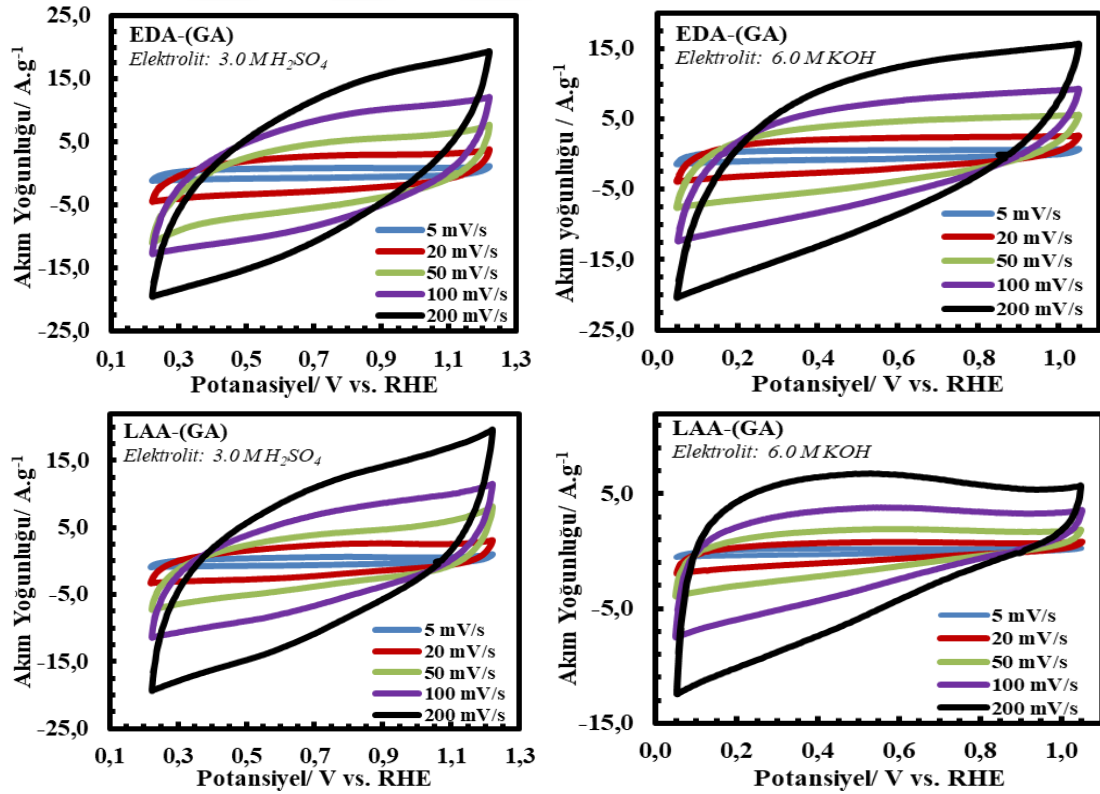
Çalışmaların bir sonraki aşamasında, yüksek mekanik dayanım ve elektriksel iletkenlik özelliklerine sahip monolit yapıların elde edilmesi için, farklı çapraz bağlayıcı ajanlar kullanılarak yapıda yer alan kuvvetli kimyasal bağların artırılması hedeflenmiştir. Çapraz bağlayıcı kullanılarak elde edilen GA'ların yapısal ve elektrokimyasal karakterizasyonları ve çapraz bağlayıcı ajan etkisi sonraki Bölüm 4.2.2.2'de sunulmuştur.

❖ *Kimyasal indirgeme kaynaklı kendiliğinden birleşme yöntemi ile üretilen GA yapıların elektrokimyasal karakterizasyonu*

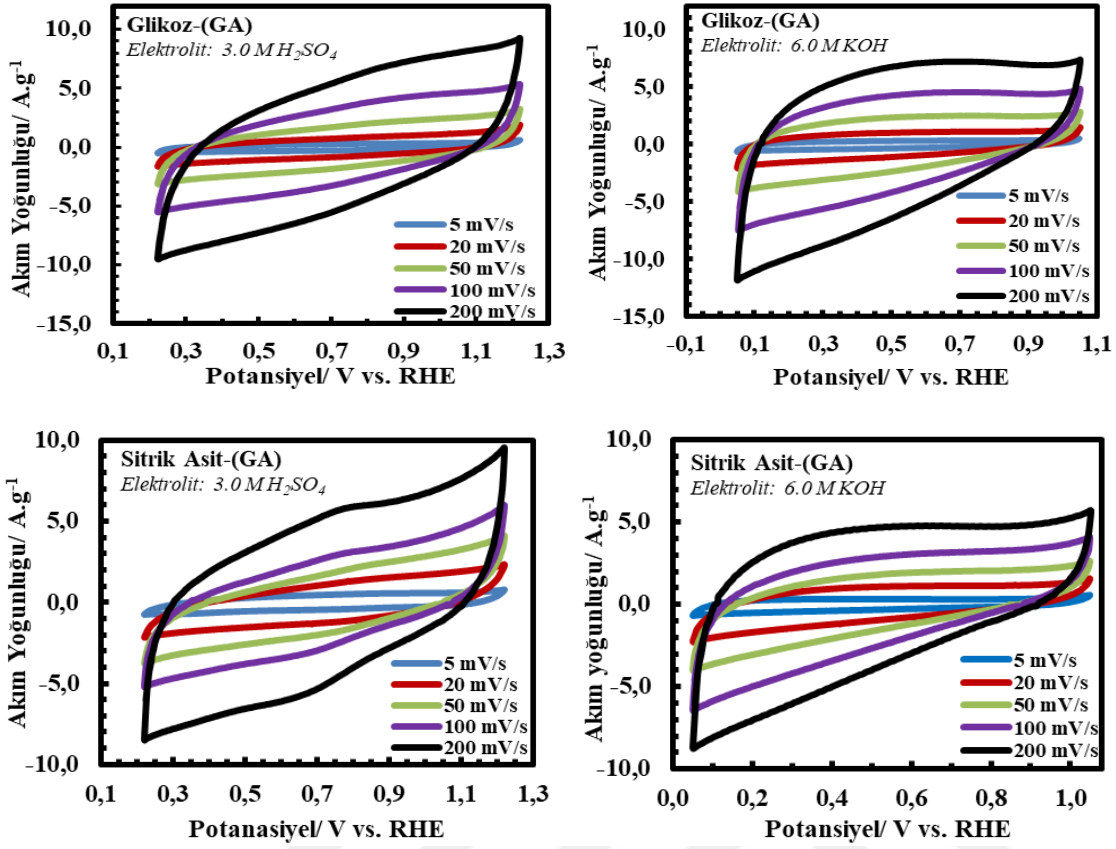
i. *Üç elektrotlu elektrokimyasal hücrede karakterizasyon*

Farklı indirgeyici ajanlar kullanılarak kendiliğinden birleşme yöntemi ile elde edilen kararlı, monolit yapıdaki GA'ların elektrokimyasal davranışları, 3.0 M H_2SO_4 ve 6.0 M KOH elektrolit ortamlarında, üç elektrotlu elektrokimyasal hücrede, dönüşümlü voltamogram (CV) ve galvanostatik şarj-deşarj (GCD) testleri ile belirlenmiştir.

Üretilen EDA-(GA), LAA-(GA), Glikoz-(GA) ve Sitrik Asit-(GA) yapıları için asidik ve bazik elektrolit ortamlarında, 5-200 mV.s⁻¹ arasındaki farklı potansiyel tarama hızlarında dönüşümlü voltametri tekniği ile elde edilen CV voltamogramları Şekil 4.50’de sunulmuştur. CV voltamogramları incelendiğinde yapıların kapasitif davranış sergilediği görülmektedir. Üretilen aerojellerin kapasitatif davranışları, asidik ve bazik elektrolit ortamlarında farklılık göstermektedir. Örneğin, Glikoz-(GA) aerojeli bazik ortamda daha yüksek kapasitatif davranış gösterirken, diğer aerojeller asidik ortamda daha yüksek akım yoğunluklarına ulaşmışlardır. Bunun temel nedeni, sahip oldukları elektrolit iyonlarının difüzyonunu kolaylaştıran gözenek özellikleridir. Ancak, hem asidik hem de bazik elektrolit ortamlarında, özellikle yüksek tarama hızlarında ideal kapasitif davranıştan sapma görülmektedir. En yüksek akım yoğunluğu değerlerine, EDA-(GA) ve LAA-(GA) aerojelleri için elde edilen voltamogramlarda ulaşılmıştır. Bunun temel nedeni, sahip oldukları yüksek S_{BET} yüzey alanı (Çizelge 4.13), geniş gözenek hacmi ve elektrolit iyonlarının difüzyonundan kaynaklı kütle aktarım sınırlamalarının daha az olmasıdır.

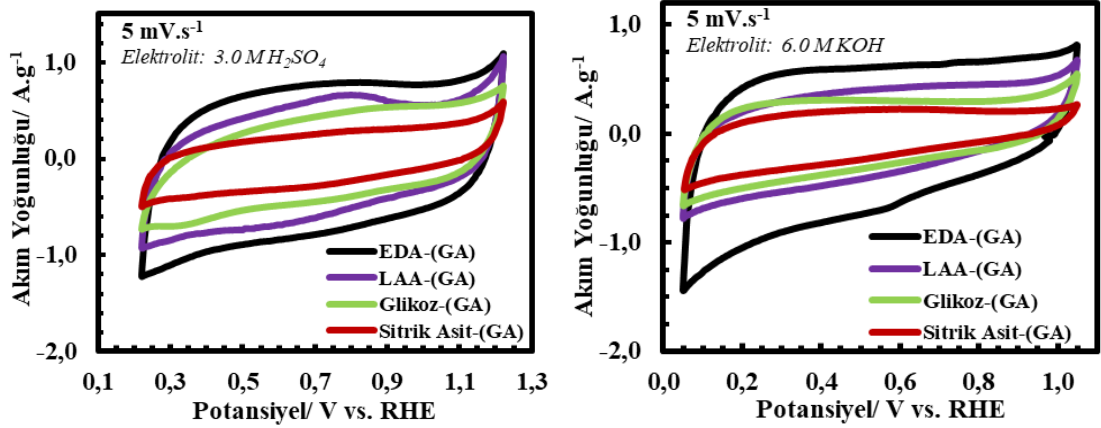


Şekil 4.50 Farklı indirgeyici ajanlar kullanılarak üretilen grafen aerojellerin üç elektrotlu elektrokimyasal hücrede farklı tarama hızlarında elde edilmiş CV voltamogramları



Şekil 4.50 Farklı indirgeyici ajanlar kullanılarak üretilen grafen aerogellerin üç elektrotlu elektrokimyasal hücrede farklı tarama hızlarında elde edilmiş CV voltamogramları (devam)

İndirgeyici ajan kullanılarak elde edilen GA yapıların elektrokimyasal özelliklerinin karşılaştırılması için, 5 mV.s⁻¹ potansiyel tarama hızında elde edilen CV voltamogramları Şekil 4.51’de sunulmuştur. Asidik ve bazik elektrolit ortamlarında, iyonların difüzyonundan kaynaklı kütle aktarım sınırlamalarını ortadan kaldırmak için düşük potansiyel tarama hızında karşılaştırma yapılmıştır. CV voltamogramları incelendiğinde, elde edilen akım yoğunluklarının spesifik yüzey alanları ve toplam gözenek hacimleri ile doğru orantılı olarak değiştiği gözlenmiştir.



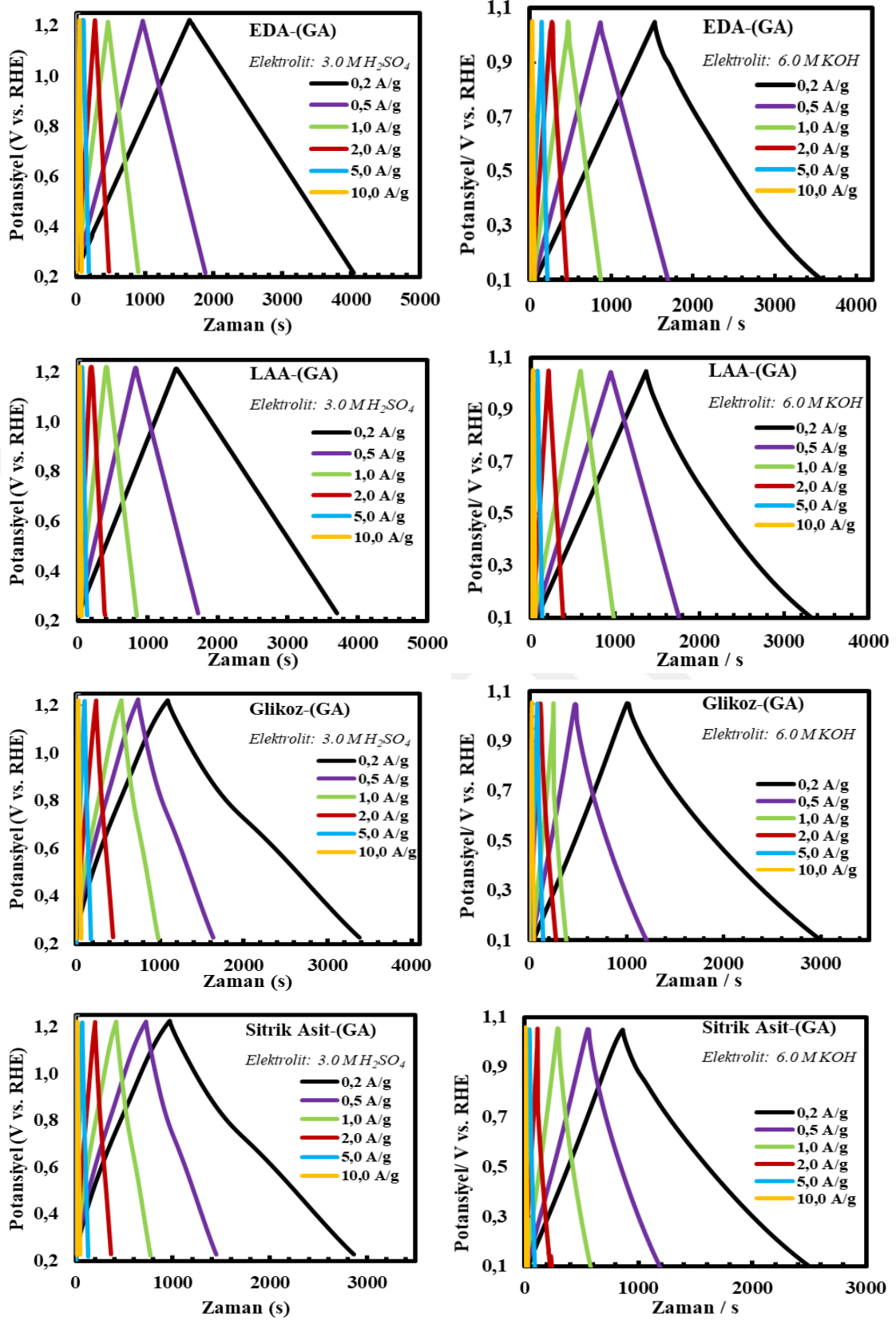
Şekil 4.51 Farklı indirgeyici ajanlar kullanılarak üretilen grafen aerojellerin üç elektrotlu elektrokimyasal hücrede, farklı elektrolit ortamlarında 5 mV.s^{-1} potansiyel tarama hızında elde edilmiş CV voltamogramları

Çizelge 4.15'te her iki elektrolit ortamında, her bir GA yapısına ait, elektrot aktif madde kütlesi temel alınarak hesaplanan spesifik kapasitans (C_s ; F.g^{-1}) değerleri sunulmuştur. Hesaplanan spesifik kapasitans değerleri karşılaştırıldığında, en yüksek spesifik kapasitans değerine, 5 mV.s^{-1} potansiyel tarama hızında, $3.0 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ elektrolit ortamında 463.0 F.g^{-1} olarak, EDA-(GA) aerojeli için ulaşılmıştır. Bu değer, Sitrik Asit-(GA) için 371.0 F.g^{-1} olarak belirlenmiştir. Artan potansiyel tarama hızına bağlı olarak, elektrotların depolayabileceği yük miktarının azalması sonucu, spesifik kapasitans değerlerinde azalma görülmektedir. EDA-(GA) ve LAA-(GA) yapılarının, diğer aerojellere göre daha yüksek değerlere ulaşılması, daha kuvvetli indirgeyici ajan olmaları ve sahip oldukları yüksek spesifik yüzey alanının sonucudur.

Çizelge 4.15 Kimyasal indirgeme kaynaklı kendiliğinden birleşme yöntemi ile üretilen GA yapıları için üç elektrotlu elektrokimyasal hücrede farklı elektrolit ortamlarında CV ve GCD analizlerinden elde edilen spesifik kapasitans (C_s) değerlerinin karşılaştırılması

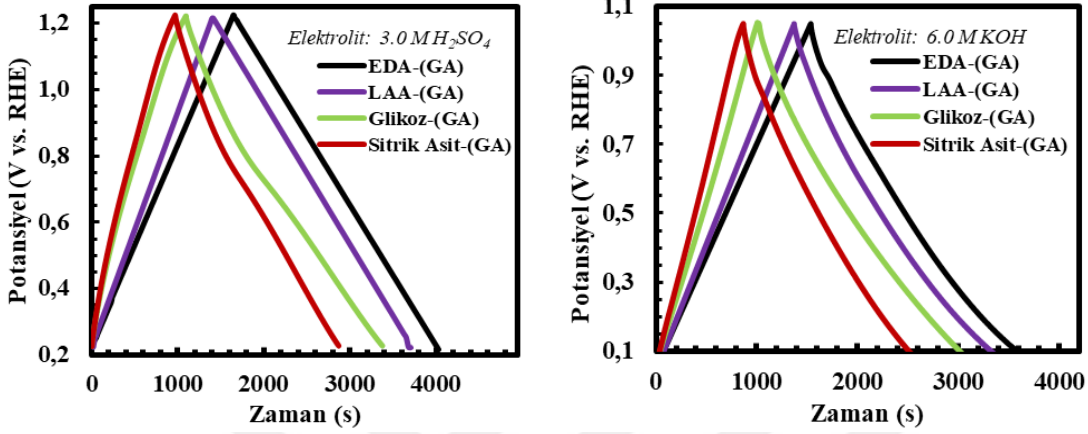
		Spesifik Kapasitans / F.g ⁻¹										
Örnek		Potansiyel Tarama Hızı / mV. s ⁻¹					Akım Yoğunluğu / A.g ⁻¹					
		5	20	50	100	200	0.2	0.5	1.0	2.0	5.0	10
3.0 M H ₂ SO ₄	EDA-(GA)	463	448	419	386	363	479	457	442	423	404	367
	LAA-(GA)	442	425	386	367	338	460	447	436	418	399	345
	Glikoz-(GA)	439	421	378	355	314	456	450	440	416	381	344
	Sitrik Asit-(GA)	371	354	333	298	286	380	363	356	335	322	300
6.0 M KOH	EDA-(GA)	458	436	413	389	355	457	446	435	418	403	354
	LAA-(GA)	437	418	386	351	325	443	430	428	416	399	349
	Glikoz-(GA)	434	422	383	345	324	444	427	411	404	384	339
	Sitrik Asit-(GA)	354	324	295	285	273	361	350	321	291	270	231

3.0 M H₂SO₄ ve 6.0 M KOH elektrolitlerinde, her bir örnek için üç elektrotlu elektrokimyasal hücrede farklı akım yoğunluklarında (0.2 A.g⁻¹ - 10.0 A.g⁻¹) galvanostatik şarj deşarj (GCD) eğrileri elde edilmiştir (Şekil 4.52). Elde edilen GCD eğrilerinden, her bir sistem için, *IR* potansiyel düşüşü çıkarılarak spesifik kapasitans değerleri hesaplanmıştır. CV ve GCD verilerinden hesaplanan C_s değerlerinin birbiri ile uyumlu olduğu görülmüştür (Çizelge 4.14). Ulaşılan spesifik kapasitans değerlerinin grafen aerojeller için literatürde yer alan benzer çalışmalar ile uyumlu olduğu görülmektedir. En yüksek spesifik kapasitans değerine 0.2 A.g⁻¹ akım yoğunluğunda, 3.0 M H₂SO₄ elektrolitinde, EDA-(GA) aerojeli için 479 F.g⁻¹ olarak ulaşılmıştır. Bu değeri, aynı koşullarda LAA-(GA) aerojeli 460 F.g⁻¹ spesifik kapasitans değeri ile takip etmektedir. Elde edilen şarj-deşarj eğrileri incelendiğinde, her iki aerojelin de ideale yakın davranış gösterdiği gözlenmiştir. Tüm aerojeller için hesaplanan spesifik kapasitans değerleri birbirinden belirgin farklılık göstermese de, yapıların sahip olduğu yüzey alan ve gözenek özellikleri ile doğru orantılı olarak değişiklik göstermektedir. En düşük spesifik kapasitans değeri, en düşük yüzey alanı (350.0 m².g⁻¹) ve toplam gözenek hacmine (0.396 cm³.g⁻¹) sahip olan Sitrik Asit-(GA) aerojeli için elde edilmiştir.



Şekil 4.52 Kimyasal indirgeme kaynaklı kendiliğinden birleşme yöntemi ile üretilen grafen aerogellerin üç elektrotlu elektrokimyasal hücrede asidik ve bazik elektrolit ortamlarında farklı akım yoğunluklarındaki GCD eğrileri

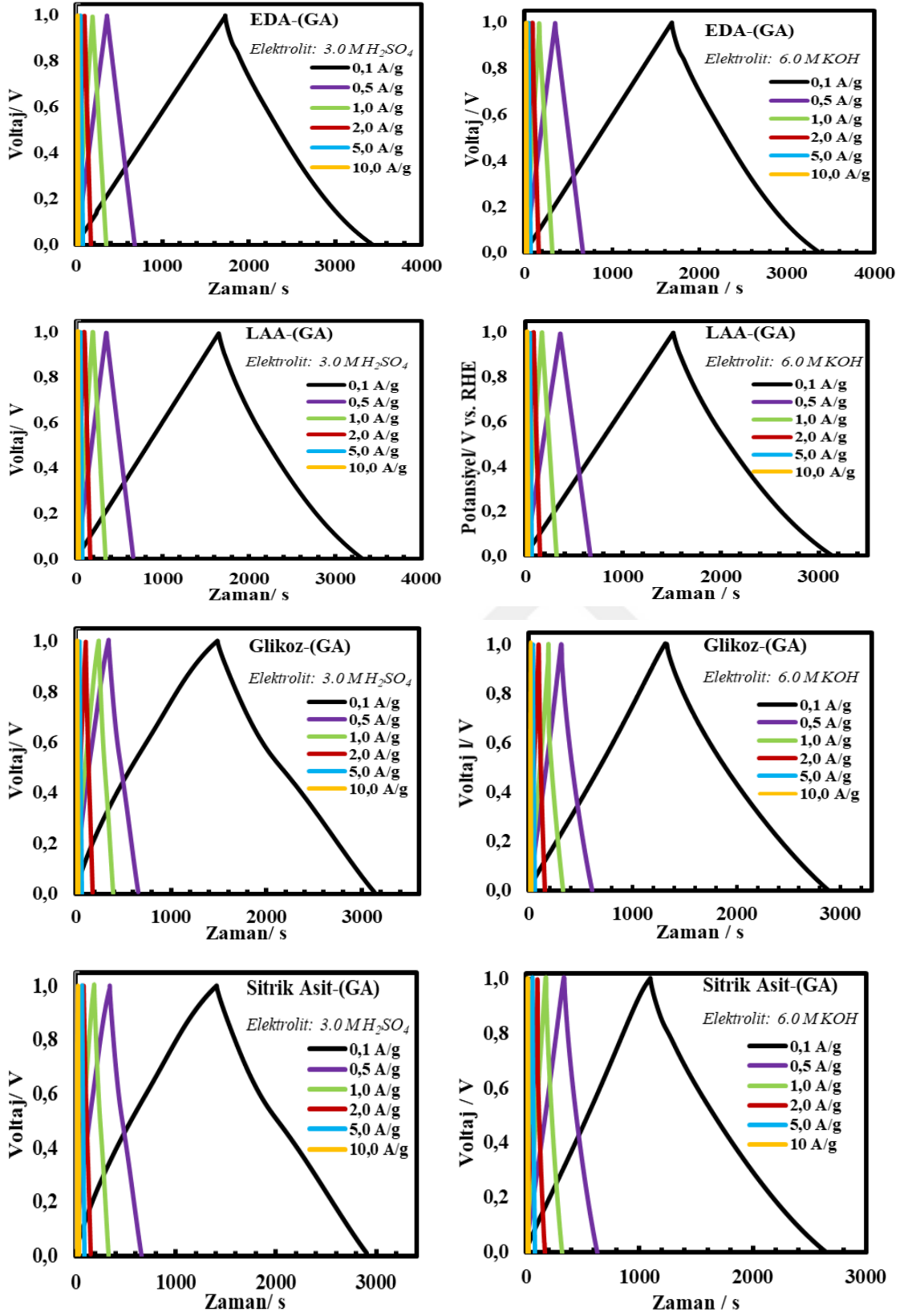
Şekil 4.53'te asidik ve bazik elektrolit ortamında, 0.2 A.g^{-1} akım yoğunluğunda tüm GA örnekleri için elde edilen GCD eğrilerinin karşılaştırılması sunulmuştur. GCD eğrileri incelendiğinde, LAA-(GA) ve EDA-(GA)'ya ait simetrik, doğrusal ve uzun süreli şarj/deşarj özellikleri, aynı yapıya ait genişletilmiş CV'lerine de yansımaktadır.



Şekil 4.53 Kimyasal indirgeme kaynaklı kendiliğinden birleşme yöntemi ile üretilen grafen aerojellerin üç elektrotlu elektrokimyasal hücrede farklı elektrolit ortamlarında 0.2 A.g^{-1} akım yoğunluğundaki GCD eğrileri

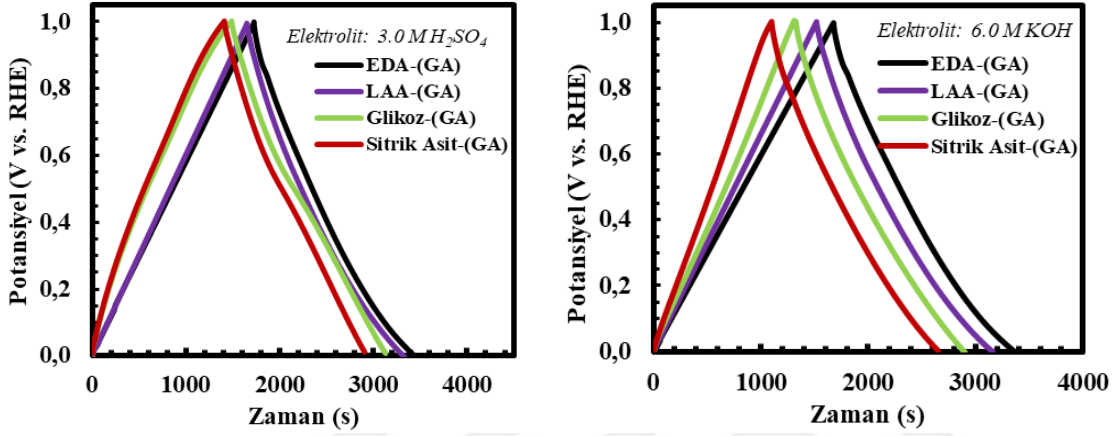
ii. İki elektrotlu hücrede elektrokimyasal karakterizasyon ve performans değerlendirmesi

Kimyasal indirgeme kaynaklı kendiliğinden birleşme yöntemi ile üretilen grafen aerojellerin süperkapasitör performans testleri, Swagelok® tipi iki elektrotlu hücrede $3.0 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ ve 6.0 M KOH elektrolitlerinde gerçekleştirilmiştir. Galvonastatik şarj/deşarj (GCD) testleri ise $0.1-10.0 \text{ A.g}^{-1}$ sabit akım yoğunluğunda gerçekleştirilmiştir. Süperkapasitör hücresine ait spesifik kapasitans, enerji ve güç yoğunluğu, döngü ömrü ve Coloumbic verim (η) değerleri hesaplanmıştır. Örneklerin farklı akım yoğunluklarında elde edilen GCD eğrileri Şekil 4.54'te sunulmuştur. Elektrotların kapasitif performansı, kararlılığı ve tersinirliği hakkında bilgi veren şarj-deşarj eğrileri incelendiğinde, EDA-(GA) ve LAA-(GA) aerojellerine ait süperkapasitör hücrelerinin şarj-deşarj verimi yüksek olan ideal bir kapasitöre benzer olduğu gözlenmiştir.



Şekil 4.54 Kimyasal indirgeme kaynaklı kendiliğinden birleşme yöntemi ile üretilen grafen aerogellerin iki elektrotlu elektrokimyasal hücrede asidik ve bazik elektrolit ortamlarında farklı akım yoğunluklarındaki GCD eğrileri

Örneklerin sabit akım yoğunluğunda şarj-deşarj özelliklerinin karşılaştırılabilmesi için 0.1 A.g^{-1} akım yoğunluğunda elde edilen GCD eğrileri Şekil 4.55'te sunulmuştur. GCD eğrileri incelendiğinde, her iki elektrolit ortamında da en yüksek kapasitans değerine EDA-(GA) aerogeli için ulaşıldığı görülmektedir. Tüm aerojellerin kapasitatif davranışının birbirine yakın olup, bu durum üç elektrotlu sistem için elde edilen CV voltamogramlarında ölçülen akım yoğunlukları ile kendini yansıtmaktadır.



Şekil 4.55 Kimyasal indirgeme kaynaklı kendiliğinden birleşme yöntemi ile üretilen grafen aerojellerin iki elektrotlu elektrokimyasal hücrede asidik ve bazik elektrolit ortamlarında 0.1 A.g^{-1} akım yoğunluğundaki GCD eğrileri

Çizelge 4. 16 ve Çizelge 4.17'de sırasıyla asidik ve bazik elektrolit ortamında, şarj-deşarj eğrilerinden elde edilen veriler doğrultusunda farklı akım yoğunluklarında elde edilen spesifik kapasitans, enerji yoğunluğu ve güç yoğunluğu değerleri sunulmaktadır. Elde edilen sonuçlar incelendiğinde, en yüksek spesifik kapasitans değerine, EDA-(GA) aerogelinin elektrot malzemesi olarak kullanıldığı süperkapasitör hücresinde, $3.0 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ elektrolit ortamında ve 0.1 A.g^{-1} akım yoğunluğunda, 342.0 F.g^{-1} olarak ulaşıldığı görülmektedir. LAA-(GA) ve EDA-(GA) aerojellerinin elektrot malzemesi olarak kullanıldığı süperkapasitör hücreleri için hesaplanan değerler birbirine yakın olmakla birlikte, şarj-deşarj davranışları ideal süperkapasitör davranışı göstermektedir. Ulaşılan kapasitans değerleri, literatürde yer alan benzer şekilde üretilmiş olan diğer grafen aerojellerin elektrot malzemesi olarak kullanıldığı diğer çalışmalar ile karşılaştırıldığında, en yüksek kapasitans değerleri arasında yer almaktadır. Bunun sebebi, yüksek spesifik yüzey alan, elektroaktif yüzey alan ve gözenek yapısıdır.

Her iki elektrolit ortamında da süperkapasitör hücreleri için hesaplanan η değerleri incelendiğinde, EDA-(GA) ve LAA-(GA) aerojellerinin elektrot malzemesi olarak kullanıldığı süperkapasitör hücrelerinin coulombic verimlerinin en yüksek olduğu görülmektedir. Yüksek akım yoğunluklarında bile yüksek değerlere ulaşıldığı görülmektedir.

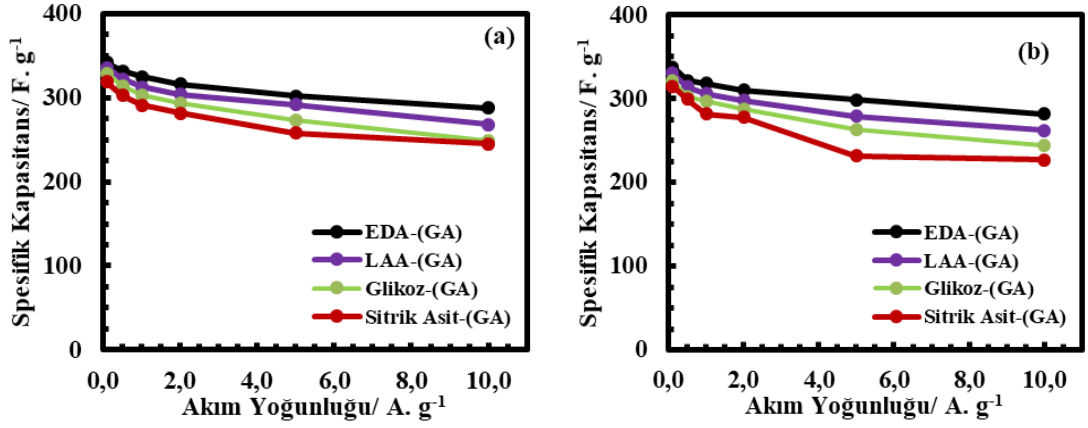
Çizelge 4.16 Kimyasal indirgeme kaynaklı kendiliğinden birleşme yöntemi ile üretilen grafen aerojellerin Swagelock® tipi süperkapasitör hücresinde 3.0 M H₂SO₄ elektrolit ortamındaki performans parametreleri

Örnek	Akım Yoğunluğu (A.g ⁻¹)	Spesifik Kapasitans (F. g ⁻¹)	E (W.h.kg ⁻¹)	P (W. kg ⁻¹)	η
EDA-(GA)	0.1	342.0	41.95	88.32	99.1
	0.5	331.3	40.64	446.06	92.1
	1.0	324.9	39.86	891.22	89.4
	2.0	316.0	38.76	1766.39	86.8
	5.0	302.1	37.06	4599.98	82.9
	10.0	288.0	35.33	8831.97	80.0
LAA-(GA)	0.1	335.8	40.79	87.45	99.4
	0.5	322.2	39.44	445.06	93.0
	1.0	312.8	38.75	899.91	91.2
	2.0	304.0	37.93	1796.87	82.6
	5.0	291.7	36.38	4677.25	80.0
	10.0	268.0	34.05	9146.56	78.8
Glikoz-(GA)	0.1	328.8	40.90	89.56	97.6
	0.5	313.9	37.66	434.48	90.2
	1.0	303.0	36.06	865.38	75.0
	2.0	293.9	34.27	1713.28	75.8
	5.0	273.2	31.21	4239.49	73.6
	10.0	249.0	29.99	8706.26	72.9
Sitrik Asit-(GA)	0.1	318.6	39.18	94.10	99.5
	0.5	302.8	35.42	423.58	88.5
	1.0	290.9	33.75	843.66	77.0
	2.0	281.6	32.01	1670.28	86.3
	5.0	257.7	28.70	4133.09	86.2
	10.0	244.9	27.84	8351.40	75.7

Çizelge 4.17 Kimyasal indirgeme kaynaklı kendiliğinden birleşme yöntemi ile üretilen grafen aerojellerin Swagelock® tipi süperkapasitör hücresinde 6.0 M KOH elektrolit ortamındaki performans parametreleri

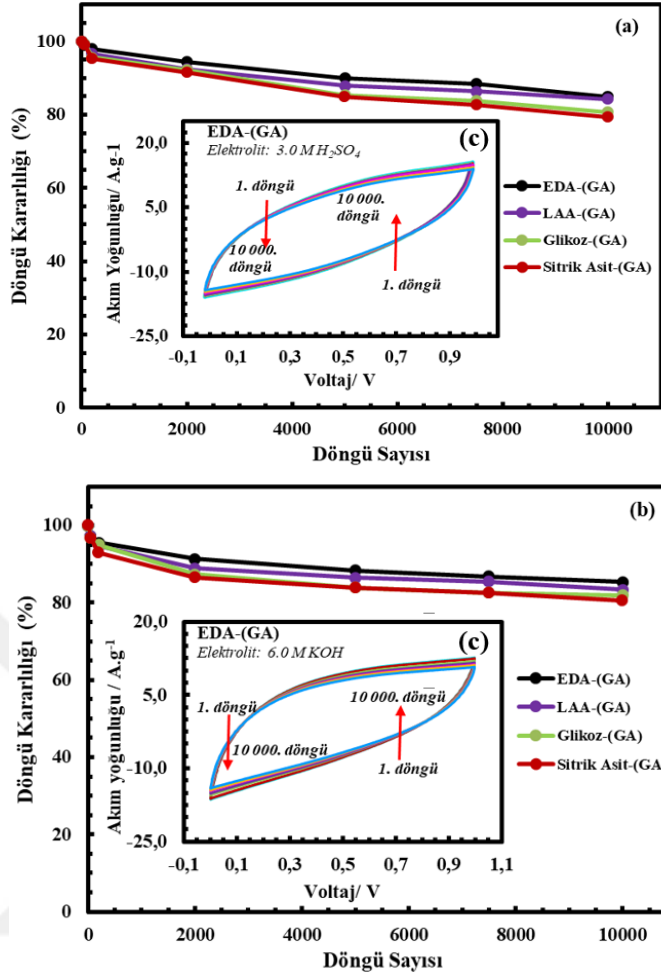
Örnek	Akım Yoğunluğu (A.g ⁻¹)	Spesifik Kapasitans (F. g ⁻¹)	E (W.h.kg ⁻¹)	P (W. kg ⁻¹)	η
EDA-(GA)	0.1	338.0	39.66	84.48	99.6
	0.5	322.0	37.71	421.66	97.0
	1.0	318.4	37.24	859.45	95.7
	2.0	310.2	37.01	1753.15	91.6
	5.0	299.0	35.09	4401.04	84.4
	10.0	282.1	33.11	8894.74	78.8
LAA-(GA)	0.1	330.5	39.30	86.05	99.8
	0.5	314.1	37.67	436.00	93.1
	1.0	306.1	36.63	879.13	90.4
	2.0	297.9	35.36	1818.41	83.3
	5.0	279.1	33.43	5014.60	77.4
	10.0	261.9	30.47	9970.73	78.6
Glikoz-(GA)	0.1	321.2	38.75	87.75	98.2
	0.5	302.6	36.44	437.27	98.4
	1.0	296.9	35.72	868.92	80.9
	2.0	287.3	34.54	1883.99	75.0
	5.0	263.2	31.64	4556.07	73.5
	10.0	243.6	29.24	9234.09	71.3
Sitrik Asit-(GA)	0.1	314.8	34.95	80.49	97.7
	0.5	299.4	32.50	397.95	87.5
	1.0	281.7	31.33	805.71	80.0
	2.0	277.6	30.01	1588.72	76.4
	5.0	231.6	26.75	4377.09	73.3
	10.0	227.3	24.32	8754.18	71.4

Şekil 4.56'da asidik ve bazik elektrolit ortamlarında, her bir elektrotun, akım yoğunluğuna bağlı spesifik kapasitans değişimi sunulmuştur. Üretilen aerojellerden en yüksek spesifik kapasitans değerlerine, EDA-(GA) aerojeli için ulaşılmıştır. 10 A.g⁻¹ gibi yüksek akım yoğunluğunda dahi yüksek kapasitatif davranış sergilediği görülmektedir.



Şekil 4.56 Kimyasal indirgeme kaynaklı kendiliğinden birleşme yöntemi ile üretilen grafen aerojellerin Swagelock® tipi süperkapasitör hücresinde (a) 3.0 M H₂SO₄ (b) 6.0 M KOH elektrolit ortamında akım yoğunluğu ile spesifik kapasitansın değişim grafiği

Şekil 4.57'de her bir aerojel için 200 mV.s⁻¹ potansiyel tarama hızında 10 000 döngü sonucunda elde edilen döngü kararlılığı test sonuçları sunulmuştur. EDA-(GA), LAA-(GA), Glikoz-(GA) ve Sitrik Asit-(GA) aerojelleri için 3.0 M H₂SO₄ elektrolitinde döngü kararlılığı değerleri ilk 2000 döngüde sırasıyla % 94, % 92, % 92 ve % 91 olarak belirlenmiştir. Bu değerler, 7500 döngüde % 88, % 86, % 84 ve % 83, 10 000. döngüde ise % 85, % 84, % 81 ve % 79'a düşmüştür. 6.0 M KOH elektrolitinde ise, 2000. döngüde, EDA-(GA), LAA-(GA), Glikoz-(GA) ve Sitrik Asit-(GA) aerojelleri için döngü kararlılığı değerleri sırasıyla % 91, % 89, % 87 ve % 86; 10 000. döngüde ise % 85, % 83, % 82 ve % 81 olarak hesaplanmıştır. Her iki ortamda da EDA-(GA), LAA-(GA) elektrotları kararlı bir döngü ömrü özelliği göstermekte ve diğer yapılara göre daha üstün performans sergilemektedir. Şekil 4.57c'de, en yüksek spesifik kapasitans değeri elde edilen EDA-(GA) aerojeli için, her iki elektrolit ortamında 200 mV.s⁻¹ tarama hızında, 10 000 döngüde elde edilen CV voltamogramları yer almaktadır. 200 mV.s⁻¹ gibi yüksek tarama hızında elde edilen CV voltamogramlarının çok az sapma olması, yapının kararlı özellikte olduğunu kanıtlamaktadır.

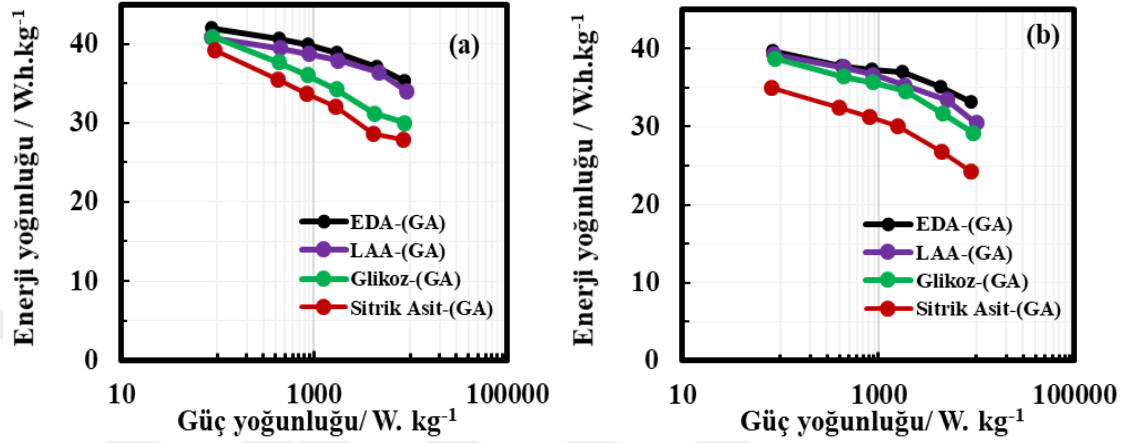


Şekil 4.57 Kimyasal indirgeme kaynaklı kendiliğinden birleşme yöntemi ile üretilen grafen aerojellerin Swagelock® tipi süperkapasitör hücresinde (a) 3.0 M H₂SO₄ (b) 6.0 M KOH elektrolit ortamında 200 mV.s⁻¹ potansiyel tarama hızında döngüsel voltametri tekniği ile 10 000 döngü için elde edilen döngü ömrü test sonuçları (c) EDA-(GA)'nın CV voltamogramları

Şekil 4.58'de, Kimyasal indirgeme kaynaklı kendiliğinden birleşme yöntemi ile üretilen grafen aerojellerin, 3.0 M H₂SO₄ ve 6.0 M KOH elektrolit ortamlarında oluşturulan Ragone diagramları sunulmuştur. Ragone diagramından, EDA-(GA) ve LAA-(GA) aerojellerinin her iki elektrolit ortamında da yüksek ve kararlı bir enerji yoğunluğu değerine sahip olduğu görülmektedir. Ancak Glukoz-(GA) ve Sitrik asit-(GA) aerojellerinde yüksek güç yoğunluğu bölgesine geçildiğinde, enerji yoğunluğu değerlerinde belirgin düşüş görülmektedir.

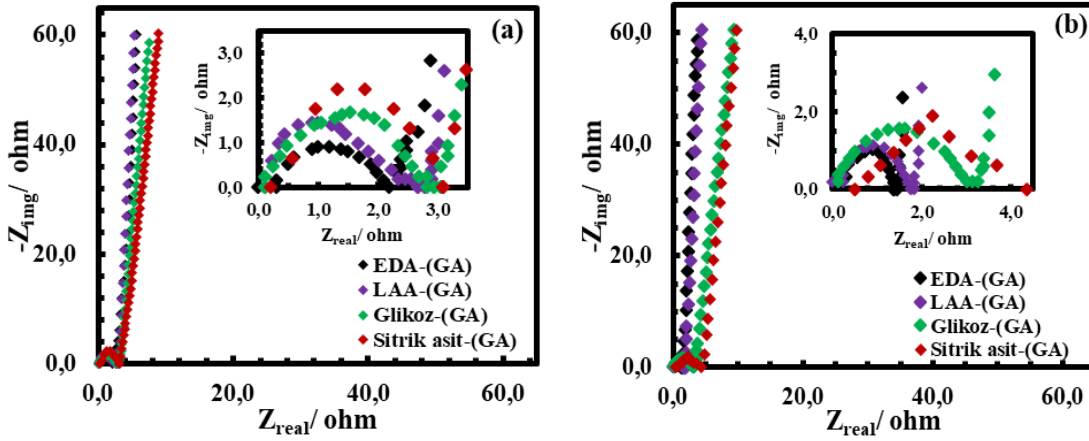
Literatürde, Li-iyon bataryalar, yakıt hücreleri, aküler vb. yer alan ticari enerji depolama sistemlerinin enerji ve güç yoğunluğu değerleri arasındaki ilişkiyi veren Ragone

diyagramları ile karşılaştırıldığında, elde edilen değerlerin bataryalar için verilen değerlere çok yakın olduğu görülmüştür (Şekil 2.4). Bu bilgiler ışığında, üretilen aerojellerin yapıların, yüksek enerji yoğunluğuna sahip süperkapasitör hücrelerinde, elektrot malzemesi olarak kullanılabilceği sonucuna varılmıştır.



Şekil 4.58 Kimyasal indirgeme kaynaklı kendiliğinden birleşme yöntemi ile üretilen grafen aerojellerin Swagelock® tipi süperkapasitör hücresinde elektrot malzemesi olarak kullanıldığı Swagelock® tipi süperkapasitör hücresinde (a) 3.0 M H₂SO₄ (b) 6.0 M KOH elektrolit ortamı için elde edilen Ragone diyagramları

3.0 M H₂SO₄ ve 6.0 M KOH elektrolit ortamlarında, kimyasal indirgeme kaynaklı kendiliğinden birleşme yöntemi ile üretilen grafen aerojeller için elde edilen Nyquist grafikleri Şekil 4.59’da sunulmuştur. Şekil 4.59’da gösterildiği gibi, en düşük eşdeğer seri direnci, her iki elektrolit ortamında, EDA-(GA) ve LAA-(GA) aerojellerinin elektrot malzemesi olarak kullanıldığı hücreler göstermiştir. EDA-(GA) ve LAA-(GA) aerojellerinin, diğerlerine kıyasla daha yüksek elektriksel iletkenlik, yüzey alana sahip olması, iç direncin azalarak, performansa katkıda bulunmasını sağlamıştır. Düşük frekans bölgesinde ise, özellikle bazik ortamda, her iki aerojelin empedans eğrisi, diğer aerojellerinkine göre daha dik bir doğru sergilemektedir. Bu da elektrotun sergilediği kapasitif davranışın bir göstergesidir. EIS’den elde edilen sonuçlar, 3D mimarinin, yüzey alanının, iyon difüzyon ve aktarımını kolaylaştıran, düzenli mikro ve mezogözenek yapısının elektrokimyasal performansları önemli ölçüde etkilediğini kanıtlamakta ve CV ile GCD sonuçları ile tutarlı olduğunu göstermektedir.



Şekil 4.59 Kimyasal indirgeme kaynaklı kendiliğinden birleşme yöntemi ile üretilen grafen aerojellerin elektrot malzemesi olarak kullanıldığı Swagelock® tipi süperkapasitör hücresinde (a) 3.0 M H₂SO₄ (b) 6.0 M KOH elektrolit ortamında 0.01 Hz işe 100 Hz frekans aralığında elde edilen Nyquist grafikleri

4.2.2.2 Çapraz bağlayıcı ajan etkisinin incelenmesi

Hafif, taşınabilir ve giyilebilir elektronik cihazlara yönelik talebin artmasıyla birlikte, daha az yer kaplayan, yüksek performanslı enerji depolama sistemlerine ihtiyaç duyulmuştur. Elektrikli araçlar, havacılık, güneş/rüzgar enerjisi ve entegre çip gibi özel uygulama alanları da büyük önem taşımaktadır. Yüksek oranda sıkıştırılabilen, yüksek spesifik kapasiteye sahip esnek enerji depolama cihazlarının bu alanlarda kullanılması beklenmektedir. Mevcutta kullanılan 2D yapıdaki malzemeler yerine, geliştirilecek olan yüksek yüzey alanlı ve gözenekli, düşük yoğunluklu 3D yapıdaki malzemenin kullanımı, sürekli ve birbirine bağlı gözenek mimarisi sayesinde iyonların ve elektronların transferini kolaylaştıracak, spesifik performans özelliklerini artıracaktır.

3D yapıda olan grafen aerojellerin çoğu, basınç uygulandıklarında deforme olma eğilimindedir. Özellikle sahip oldukları tabakalar arası güçlü çekim kuvvetleri nedeniyle 3D mimariyi kaybederler. Yüksek basma gerilimine dayanabilen, elastik grafen aerojellerin eldesi, π - π etkileşimler ile birbirine bağlı 3D gözenek mimarisinin kurulmasıyla sağlanabilir. Bunun yanı sıra, çok fonksiyonlu polimerler yardımıyla kuvvetli kovalent bağların geliştirilmesi ile de elde edilebilir (Hong vd. 2015). Yapıya esneklik kazandırmak için reaksiyon ortamına eklenen organik bileşikler, her ne kadar, 3D yapının mekanik özelliklerinde etkili olsalarda, bazı durumlarda da yüzey alanı, gözenek boyut dağılımı ve gözenek hacmi gibi özellikleri değiştirerek, kullanım

alanlarını kısıtlayabilecek olumsuz etkiler de yaratabilirler. Bu nedenle, reaksiyon koşullarını etkileyen tüm parametreler göz önünde bulundurularak optimize edilmelidir.

Çalışmaların bu aşamasında, agaröz, PVA, EtGl, gliserol ve glutheraldehit çapraz bağlayıcıları, bir önceki aşamada incelenmiş olan indirgeyici ajanlardan, LAA, EDA, glikoz ve strik asit ile birlikte kullanılarak, ayrı ayrı incelenmiştir. GO tabakalarındaki, oksijen içeren yüzey fonksiyonel gruplar (epoksi, hidroksil, karbonil ve karboksil grupları), kullanılan indirgeyici ajan yardımıyla rGO'ya indirgenirken ortamda yer alan çapraz bağlayıcı GO tabakalarının ve fonksiyonel grupların arasında kuvvetli kovalent bağlar kurarak yapının çapraz bağlanmasını sağlayabilmektedir (Çizelge 4.18). İndirgeyici ajan kullanılarak elde edilen GA'lara kıyasla, suda çözünür bir polimer veya çapraz bağlayıcı varlığında nispeten kararlı bir yapı oluşturabilir. Çapraz bağlı indirgenmiş grafen aerogelindeki (x-GA) çapraz bağlayıcı, çapraz bağlamanın yanı sıra sahip olduğu fonksiyonel gruplar sayesinde iyi bir dispersiyon ajanının rolünü de oynamaktadır. Çapraz bağlayıcı olarak seçilen tüm moleküller OH⁻ bakımından zengin olup, GO tabakalarının yüzeyinde yer alan bol miktarda oksijen içeren fonksiyonel gruplarla, C-O-C eter bağları veya hidrojen bağları oluşturabilecek olan yapılardır. Moleküler yapıları göz önünde bulundurulduğunda, her bir çapraz bağlayıcı ajan, hem GO tabakaları ile hem de kullanılan indirgeyici ajanların sahip olduğu fonksiyonel gruplarla, esterleşme, asetalizasyon gibi reaksiyonların gerçekleşmesi, moleküller arası çapraz bağların oluşması beklenmektedir. Özellikle, glutheraldehitin yapısında yer alan aldehit grupları ile GO tabakalarında veya indirgeyici ajanın yüzeyinde yer alan reaksiyona girmeden kalan -OH grupları arasında asetalizasyon reaksiyonu gerçekleşerek, çapraz bağlanması beklenmektedir. Böylece, elde edilen yapıların yapısal ve mekanik özellikleri, çapraz bağlayıcı kullanılmadan elde edilen yapılara kıyasla daha üstün olacaktır.

Çizelge 4.18 Kullanılan çapraz bağlayıcı ajanlar ve moleküler yapıları

Çapraz Bağlayıcı Ajan	Moleküler Yapı
Agaröz	
Gliserol	
PVA	
Etilen Glikol	
Glutheraldehit	

2 mg.mL⁻¹ başlangıç GO derişiminde, 95 °C'de, herbir indirgeyici ajan+GO sistemi için belirlenmiş olan reaksiyon süresince, ortama çapraz bağlayıcı ajan eklenerek (indirgeyici ajan: çapraz bağlayıcı ajan; 1:1) reaksiyon gerçekleştirilmiştir. Deneylerin sonucunda edinilen fiziksel gözlemler, Çizelge 4.19'da sunulmuştur. Deneyler sırasında, yapılardan bazılarının reaksiyon süresi boyunca birleşme eğiliminde olduğu gözlenmiştir. Ancak, jelleşmenin, önceden belirlenen reaksiyon süresinde tamalanmadığı tespit edilmiştir. Bu durumda, reaksiyon 72 saate kadar devam ettirilmiştir. Belirli zaman aralıklarında reaksiyon ortamı izlenerek, jelleşmenin tamamlanıp tamamlanmadığı kontrol edilmiştir. 72 saat sonunda, yine de kararlı monolit yapı elde edilemediyse, reaksiyon sonlandırılmış ve Çizelge 4.19'da kararlı monolit yapı; (-) olarak sunulmuştur. Önceki aşamada belirlenen reaksiyon süresinden farklı bir reaksiyon süresi belirlendiyse, Çizelge 4.19'da, indirgeyici ajanın yer aldığı hücrenin altına, o sistem için gerekli olan reaksiyon süresi, (t_{rxn}) olarak belirtilmiştir.

Çizelge 4.19 Çapraz bağlayıcı ajan kullanılarak kovalent bağlar yolu ile farklı indirgeyici ajanların kullanıldığı sistemlerde GH oluşumuna çapraz bağlayıcı ajan etkisinin incelenmesi ($C_{0,GO} = 2.0 \text{ mg.mL}^{-1}$; $T = 95 \text{ }^\circ\text{C}$)

		Fiziksel Gözlemler				
Çapraz Bağlayıcı	İndirgeyici Ajan	Hidrojel		Aerojel	Isıl İşlem Sonrası	
		Kararlı Monolit Yapı	Mekanik Dayanım	Kararlı Monolit Yapı	Kararlı Monolit Yapı	Elektriksel İletkenlik
Agaröz	LAA	+	Yüksek	-	-	-
	EDA	-	-	-	-	-
	Glikoz	-	-	-	-	-
	Sitrik Asit	+	Yüksek	-	-	-
Gliserol	LAA $t_{rxn} = 12$ saat	+	Zayıf	-/+	-	+
	EDA $t_{rxn} = 24$ saat	+	Çok Zayıf	-/+	-	+
	Glikoz	+	Yüksek	+	+	+
	Sitrik Asit	+	Yüksek	+	+	+
PVA	LAA	+	Yüksek	-	-	-
	EDA	+	Yüksek	-/+	-	+
	Glikoz	-	-	-	-	-
	Sitrik Asit	-	-	-	-	-
Etilen Glikol	LAA	+	Çok Zayıf	-	-	+
	EDA	+	İyi	-/+	-	+
	Glikoz	-	-	-	-	-
	Sitrik Asit	-	-	-	-	-
Gluteraldehit	LAA $t_{rxn} = 6$ saat	+	Yüksek	+	+	+
	EDA	-	-	-	-	-
	Glikoz	+	Zayıf	-	-	+
	Sitrik Asit	+	Yüksek	+	+	+

Elde edilen GH yapılardan bazıları, dondurarak kurutma öncesinde monolit yapıda olmasına rağmen, dondurarak kurutma sonrasında yapı parçalanarak düzensiz hale gelmiştir (Şekil 4.60). Hedeflenen mekanik dayanımı yüksek monolit yapılar elde edilemediği için, deneysel çalışmaların sonraki aşamaları bu sistemler için araştırılmamıştır. Çizelge 4.19'da da sunulduğu gibi, yalnızca dondurarak kurutma ve ısıtma işlem sonrası kararlı monolit yapı gösteren yapılar üzerinde durulmuştur.

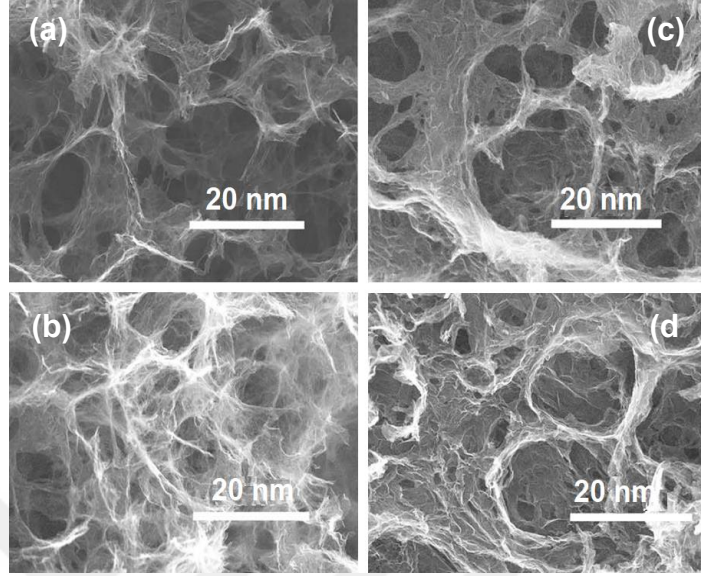


Şekil 4.60 Çapraz bağlayıcı ve indirgeyici ajan kullanılarak elde edilen bazı 3D grafen yapıların dondurarak kurutma sonrası çekilmiş dijital görüntüleri

❖ *Çapraz bağlayıcı ajan etkisi ile kendiliğinden birleşme yöntemi ile üretilen GA yapıların fizikokimyasal karakterizasyonu*

Yüzey morfolojisinin belirlenmesi ve gözenek yapısının incelenmesi amacıyla monolit yapıda olan her bir GA yapısının SEM analizi yapılmıştır (Şekil 4.61). Elde edilen SEM görüntülerinden de anlaşılacağı gibi, yapılarda genel olarak mezogözenekler hakimdir. LAA-(x-GA)_{G.Ald} aerjeline ait SEM görüntüsü incelendiğinde, diğer çapraz bağlayıcı+indirgeyici ajan sitemlerine kıyasla, yapıda yer alan mezogözeneklerin %'sinin azaldığı, mikro gözeneklerin arttığı ve gözenek duvarlarının diğer örneklerle karşılaştırıldığında kalınlaştığı görülmüştür (Şekil 4.61d). Oluşan mikro gözeneklerin de katkısıyla, LAA-(x-GA)_{G.Ald} aerjelinin en yüksek yüzey alana sahip olduğu BET analizi ile kanıtlanmıştır (Çizelge 4.20). Gözenek duvarlarının kalınlaşması, indirgenmiş GO tabakalarının arasındaki etkileşimin asidik ortamda daha güçlü olmasından kaynaklanmış olabileceği düşünülmektedir. Böylece, oluşan 3D gözeneklerin duvarlarında indirgenmiş GO tabakaları daha fazla istiflenebilmektedir (Zhou, 2012). Çapraz bağlayıcı kullanılmadan önce elde edilen GA yapılarına ait SEM görüntülerinden de görüldüğü gibi, 3D mimaride düzgün dağılmamış, mikrometre boyutunda gözeneklerin mevcutken (Şekil 4.61), çapraz bağlayıcı kullanımı ile mezogözeneklilik oranı artmıştır. Çapraz bağlayıcı kullanımı sonucu, daha düzenli ve iyi organize olmuş, birbirine 3D mimari ile bağlı grafen tabakaları elde edilmiştir. Görüntüler, tüm aerjellerin gözenekli yapıda, birbirine bağlanmış, ince ve az katmanlı, buruşuk grafen tabakalarından oluştuğunu kanıtlamaktadır. Kuvvetli bir indirgeyici ajan olan LAA ile elde edilen, LAA-(GA)

aerojelinin yüzeyinde yer alan gözenekler, LAA ile indirgenme sırasında açığa çıkan $\text{CO}_2(\text{g})$ kabarcıklarının da etkisiyle oluşmuş olabilir.



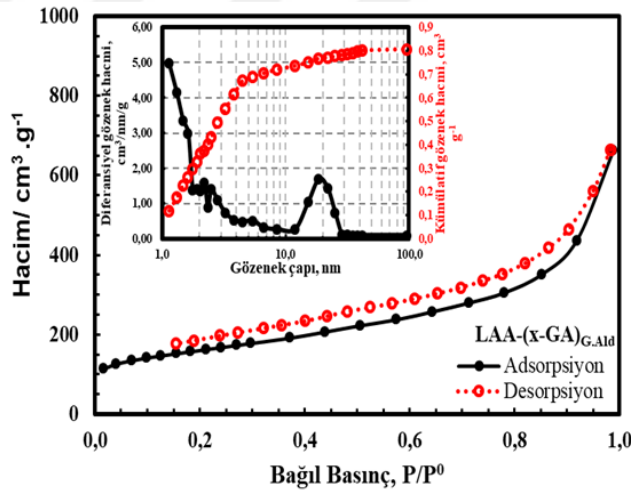
Şekil 4.61 Çapraz bağlayıcı kullanılarak kimyasal indirgenme yoluyla kendiliğinden birleşme yöntemi ile üretilen grafen aerojellerin SEM görüntüleri (a) Sitrik Asit-(x-GA)_{G.Ald} (b) Sitrik Asit-(x-GA)_{Gliserol} (c) Glikoz-(x-GA)_{Gliserol} (d) LAA-(x-GA)_{G.Ald}

Elde edilen kararlı yapıdaki monolit GA'ların spesifik yüzey alanı ve gözenek özellikleri N_2 adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi ile incelenmiştir (Şekil 4.62). N_2 adsorpsiyon/desorpsiyon izoterm eğrilerinin birbiri ile çakışmadığı, Tip-IV adsorpsiyon izotermine uymakta olduğu, mezogözenekli katılarda gözlenen kapiler kondenzasyondan kaynaklanan histerisis oluştuğu görülmüştür. Yüksek basınç aralığında ($P/P^0 = 0.85-0.99$) N_2 adsorpsiyonundaki dik artış, büyük gözenek çapındaki mezoporlardan kaynaklı gözenek hacminin arttığını göstermektedir. N_2 adsorpsiyon/desorpsiyon izotermilerinden elde edilen S_{BET} yüzey alanı değerleri ve gözenek özellikleri Çizelge 4.20'de sunulmuştur. En yüksek S_{BET} yüzey alanı değeri, indirgeyici ajan olarak LAA'nın kullanıldığı, gluteraldehit ile çapraz bağlanmış olan LAA-(x-GA)_{G.Ald} örneği için $593.0 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ olarak elde edilmiştir. Elde edilen x-GA'ların hepsinin yüzey alanları, çapraz bağlayıcı kullanılmadan elde edilmiş olan GA'ların S_{BET} yüzey alanlarından daha yüksektir (Çizelge 13). Çapraz bağlayıcı kullanımı, elde edilen 3D yapıların yüzey alanı ve gözenek özellikleri üzerinde herhangi olumsuz bir etki oluşturmayıp, aksine yüzey alanı ve toplam gözenek hacimlerinde artışa yol açmıştır. Farklı çapraz bağlanmalar, GO tabakalarının oksidasyon derecesine bağlı olup, oluşan GA'ların gözenek boyutunu ve dağılımını

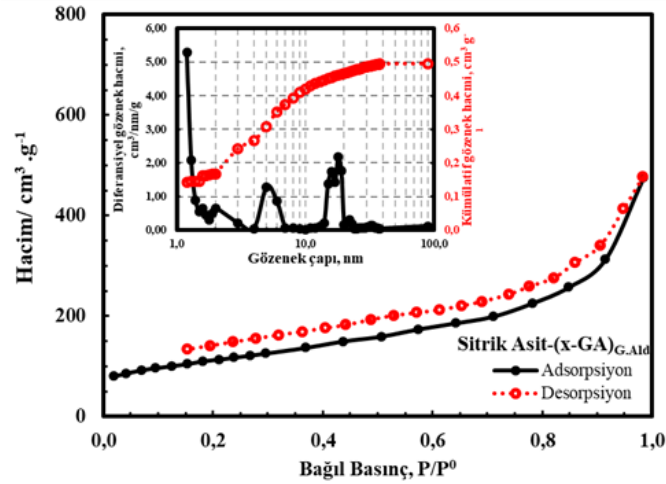
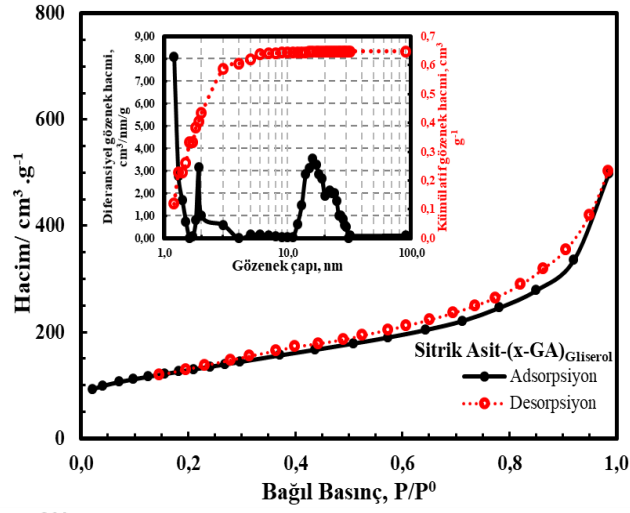
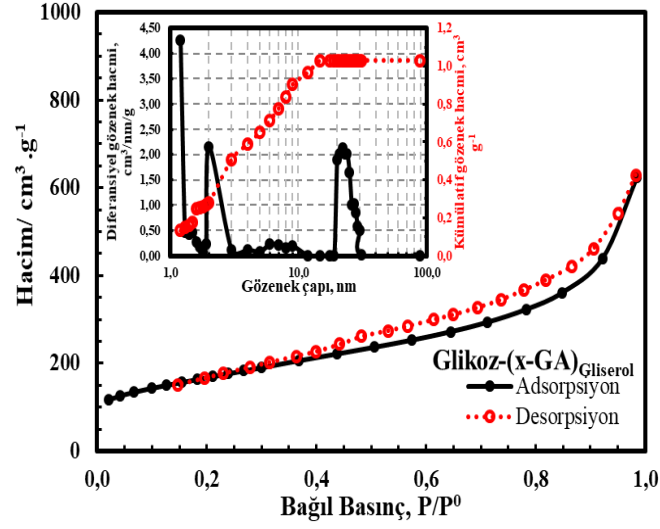
etkileyebilmektedir. Gözenek hacimleri incelendiğinde, yüzey alanındaki artışın gözenek hacmindeki artışa da bağlı olduğu söylenebilir. Çapraz bağlayıcı kullanımından sonra yapıların sahip olduğu % V_{mezo} değerleri artmıştır. Bu durum, N_2 adsorpsiyon/desorpsiyon izotermelerinde gözlenen histerisisin genişlemesinin de kanıtıdır. BET sonuçlarından elde edilen gözenek hacimlerinin dağılımının, çapraz bağlayıcı kullanılarak elde edilen (x-GA) örneklerine ait SEM görüntüleri ile tutarlı olduğu görülmüştür (Şekil 4.61).

Çizelge 4.20 Farklı indirgeyici ajan ve çapraz bağlayıcı kullanılarak üretilen grafen aerogellerin S_{BET} yüzey alanı ve gözenek özellikleri ($C_{0,GO}= 2.0 \text{ mg.mL}^{-1}$; $T= 95 \text{ }^\circ\text{C}$)

Çapraz Bağlayıcı Ajan	Örnek	S_{BET} $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$	V_{mikro} $\text{cm}^3.\text{g}^{-1}$	V_{mezo} $\text{cm}^3.\text{g}^{-1}$	V_{toplam} $\text{cm}^3.\text{g}^{-1}$	% V_{mikro}	% V_{mezo}
Gliserol	Glikoz-(x-GA) _{Gliserol}	563.0	0.515	0.592	1.107	47.28	52.72
	Sitrik Asit-(x-GA) _{Gliserol}	507.0	0.210	0.439	0.649	32.30	67.70
Glutheraldehit	LAA-(x-GA) _{G.Ald}	593.0	0.464	0.355	0.819	56.68	43.32
	Sitrik Asit-(x-GA) _{G.Ald}	457.0	0.197	0.298	0.495	39.75	60.25



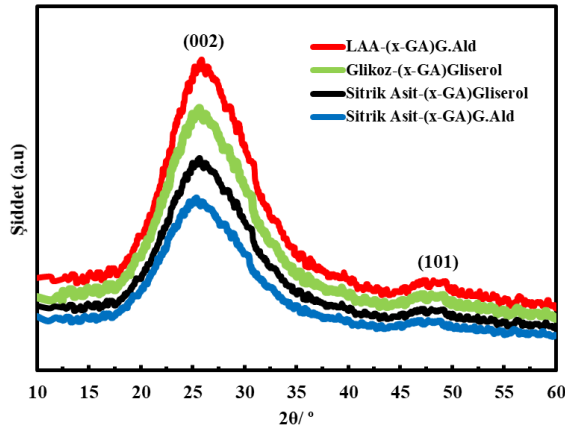
Şekil 4.62 Farklı indirgeyici ajanlar kullanılarak kimyasal indirgeme kaynaklı kendiliğinden birleşme yöntemi ile üretilen GA örneklerinin N_2 adsorpsiyon-desorpsiyon izotermeleri ve gözenek boyut dağılımları ($C_{0,GO}= 2 \text{ mg.mL}^{-1}$; $T= 95 \text{ }^\circ\text{C}$)



Şekil 4.62 Farklı indirgeyici ajanlar kullanılarak kimyasal indirgeme kaynaklı kendiliğinden birleşme yöntemi ile üretilen GA örneklerinin N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi ve gözenek boyut dağılımları ($C_{0,GO} = 2 \text{ mg.mL}^{-1}$; $T = 95 \text{ }^\circ\text{C}$) (devam)

Şekil 4.63'te, elde edilen GA'ların XRD spektrumları göstermektedir. Tüm numuneler, grafit için yaklaşık $2\theta = 25.5^\circ$ 'te görülen karakteristik kırınım zirvesinde (002), XRD piki

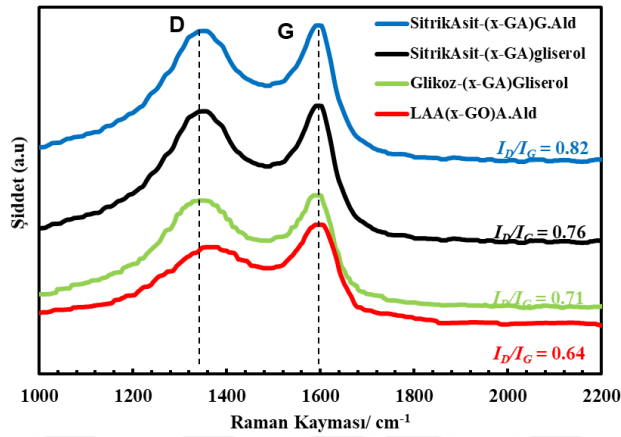
vermişlerdir. Ancak, grafit için keskin olan bu pikin, GA örneklerinin spektrumunda genişlemiş olarak görülmesi, grafitik yapının katmanlarının ayrılarak birbirinden uzaklaşmış düzensiz grafen tabakalarının varlığını ve $\pi - \pi$ istiflenmesini işaret etmektedir. Farklı indirgeyici ajanlar ve çapraz bağlayıcı kullanılarak elde edilen GA'ların XRD spektrumundaki tepe noktaları ve davranışları farklılık göstermektedir. Bu da, her bir indirgeyici ajanların GO tabakalarını indirgeme derecesinden kaynaklanmaktadır.



Şekil 4.63 Çapraz bağlayıcı ajan kullanılarak kendiliğinden birleşme yöntemi ile üretilen GA yapıların XRD spektrumları

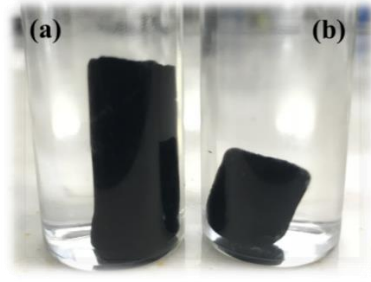
Üretilen GA'ların Raman spektrumları 514 nm'lik uyarma dalga boyunda alınmıştır. Şekil 4.64'ten de görüleceği gibi her bir GA, D-bandı ve G-bandına karşılık gelen pikler tüm GA numunelerinde görülmüştür. En yüksek I_D/I_G değeri, Sitrik Asit-(x-GA)_{G.Ald} arojeli için elde edilmiş olup yaklaşık 0.82'dir. Sitrik Asit-(x-GA)_{G.Ald} arojeliindeki grafitik kusurların, 3D mimari oluşumu sırasında artması ve kimyasal indirgenme ile GA oluşturduğunu göstermektedir. Bu değer, LAA-(x-GA)_{G.Ald} için 0.64 olarak tespit edilmiştir. Yapıda bulunan oksijenli yüzey fonksiyonel grupların indirgenmesi sonucu, bu değerde düşüş gözlenmiştir. Yani indirgenme ve özellikle ısı işlem sırasında, sp^2 konjuge karbon yapısının yeniden restorasyonu başarıyla gerçekleşmiş olduğu söylenebilir. Bu oranın azalması, sp^2 ile bağlanmış C oranının, toplam karbon oranına göre daha fazla oluşunun bir göstergesidir. Ayrıca, bu değer GO'nunkinden çok büyük bir farklılık göstermemesi (~ 0.85), çapraz bağlayıcı kullanımının GA yapısında ciddi kusurlara ve düzensizliklere neden olmadığını da göstermiştir. Farklı çapraz bağlayıcı ajanların kullanıldığı, sitrik asit ile kimyasal indirgenme sonucu elde edilen x-GA'ların,

farklı I_D/I_G oranına sahip oluşunun nedeni, kullanılan çapraz bağlayıcının yapıda yer alan yüzey fonksiyonel gruplara bağlanması ve düzensiz yapının oluşmasına yol açması ile açıklanabilir. Literatürde GA'lara yönelik sunulan Raman spektrumların birçoğunda I_D/I_G oranı 1.0'dan büyüktür. Bunun temel sebebi, grafit tabakalarının oksidasyonu sırasında yapıda çok fazla oksijenli fonksiyonel grupların oluşması ve indirgeme koşullarından kaynaklanan GO yüzeyinde yer alan kusurlardır. 3D yapının oluşumu sırasında bu tabakalar tekrar düzenlenemediği için bu oran 1.0'dan büyük olarak hesaplanmış olabilir.



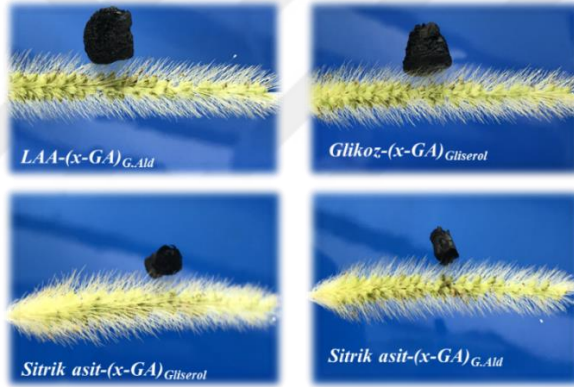
Şekil 4.64 Çapraz bağlayıcı ajan kullanılarak kendiliğinden birleşme yöntemi ile üretilen GA yapıların Raman spektrumları

3D mezogözenekli yapıların oluşmasıyla, birbirinden ayrılmış GO tabakalarının aglomerasyonu engellenmektedir. Böylece, x-rGO tabakalarından oluşan gözenek duvarları inceleyerek, yüksek gözenekliliğe sahip, tabakalar arası kuvvetli bağlantılara sahip 3D ağ elde edilebilmiştir. Çapraz bağlayıcı kullanımının, GH'lerin fiziksel özelliklerine etkisinin gözlenmesi amacıyla, Şekil 4.65'te, indirgeyici ajan olarak glikozun kullanıldığı GH'lerin dijital görüntüleri sunulmuştur. Aynı başlangıç GO derişiminde ve reaksiyon koşullarında elde edilen hidrojenlerin boyutları karşılaştırıldığında, çapraz bağlayıcı olarak gliserol kullanılarak elde edilen Glikoz-(x-GH)_{Gliserol}'ün hacimce ~1.5-2.0 kat daha büyük olduğu görülmüştür. Benzer durum, sitrik asit kullanılarak elde edilen GH için de gözlenmiştir. Bunun temel sebebi, çapraz bağlanma sırasında oluşan geniş gözenek hacmine sahip, düzenli yapıdaki 3D mimaridir.



Şekil 4.65 (a) Glikoz-(x-GH)Gliserol (b) Glikoz-(GH) hidrojellerine ait dijital görüntüler

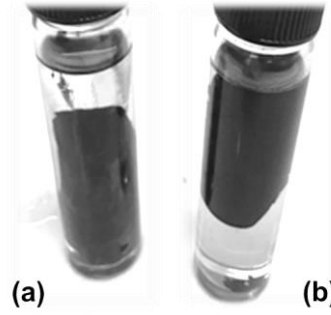
Dondurarak kurutma sırasında, buz kristali yapısı boyunca grafen tabakaları yeniden düzenlenerek, homojen ve düzenli 3D gözenek mimarisini oluşturmaktadır. Düzenli boşluk yapısı, aerojellerin mekanik özelliklerini iyileştirmeye yardımcı olurken ultra hafif aerojellerin üretilmesini sağlamaktadır. Şekil 4.66'da çapraz bağlayıcı kullanılarak elde edilen GA'lardan en yüksek spesifik yüzey alana sahip, düşük yoğunluklu (x-GA)'lara ait dijital fotoğraflar sunulmuştur.



Şekil 4.66 Çapraz bağlayıcı ajan kullanılarak elde edilen bazı GA'lara ait dijital görüntüler

Kullanılan indirgeyici ajanın yanı sıra, ortama ilave edilen çapraz bağlayıcının türünün de elde edilen (x-GA)'ların görünür yoğunlukları üzerinde etkisi vardır. İndirgeyici ajan olarak sitrik asitin kullanıldığı, ancak farklı çapraz bağlayıcılar ile kovalent bağlanmış (x-GA)'lara ait dijital görüntüler Şekil 4.67'de sunulmuştur. Gluteraldehitin çapraz bağlayıcı olarak kullanıldığı durumda elde edilen (x-GA)'nın yoğunluğu Çizelge 4.20'de de görüldüğü gibi daha yüksektir. Bu durum, oluşan (x-GH)'nin, reaksiyonun gerçekleştiği vialin dibine çökmesi ile kendini kanıtlamıştır (Şekil 4.67). Literatürde yer alan çalışmalarda, sitrik asitin, gliserol ile kuvvetli kovalent bağlar oluşturabileceği belirtilmektedir (Wu vd. 2017). Aynı indirgeyici ajan kullanılarak elde edilen (x-

GH)'lerin farklı yoğunluklara sahip olmasındaki temel sebep, kullanılan çapraz bağlayıcının GO tabakalarıyla ve indirgeyici ajan ile farklı etkileşimler sonucu oluşturduğu kimyasal bağlardan kaynaklanmaktadır. Bu etkileşimler sonucunda da oluşan yapının fizikokimyasal özellikleri farklılaşmaktadır.



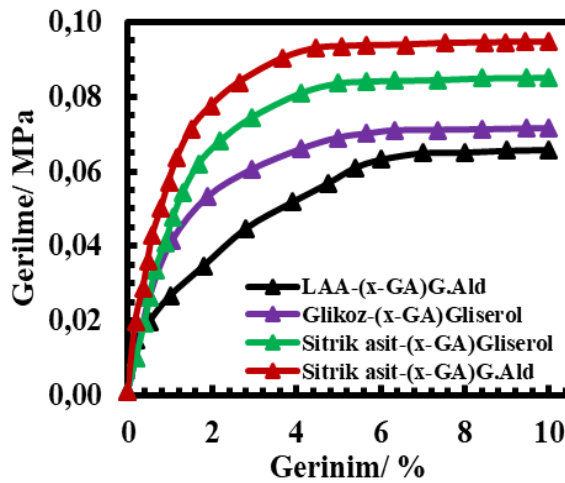
Şekil 4.67 (a) Sitrik Asit-(x-GH)_{G.Ald} (b) Sitrik Asit-(x-GH)_{gliserol} hidrojellerine ait dijital görüntüler

Aynı başlangıç GO derişimine sahip dispersiyonlar kullanılarak elde edilen (x-GA)'ların, kullanılan çapraz bağlayıcı ve indirgeyici ajana bağlı olarak, elektriksel iletkenlik özelliklerine farklı etkilerde bulunmasının temel nedeni morfolojik özelliklerle açıklanabilir. Herhangi bir çapraz bağlayıcı ajanın kullanılmadığı durumdakine benzer şekilde, daha yüksek görünür yoğunluğa sahip olan GA'ların elektriksel iletkenlikleri daha yüksektir. Isıl işlem sonrası yüzeydeki oksijenli fonksiyonel grupların da uzaklaşmasına ve yapının tekrar düzenlenmesine bağlı olarak elektriksel iletkenlik değerleri yaklaşık~ 4-5 kat artış göstermiştir (Çizelge 4.21).

Çizelge 4.21 Farklı indirgeyici ajan ve çapraz bağlayıcı kullanılarak üretilen grafen aerojellerin görünür yoğunluğu ve elektriksel iletkenlik değerleri ($C_{0,GO} = 2.0 \text{ mg.mL}^{-1}$; $T = 95 \text{ }^\circ\text{C}$)

Örnek	Görünür Yoğunluk (mg.cm^{-3})	Isıl İşlem Öncesi Yığın Elektriksel İletkenlik (S.m^{-1})	Isıl İşlem Sonrası Yığın Elektriksel İletkenlik (S.m^{-1})
LAA-(x-GA) _{G.Ald}	10.65	6.23	30.14
Glikoz-(x-GA) _{Gliserol}	14.76	6.83	26.54
Sitrik Asit-(x-GA) _{Gliserol}	24.65	7.62	31.27
Sitrik Asit-(x-GA) _{G.Ald}	33.59	7.95	34.83

Farklı indirgeyici ajan ve çapraz bağlayıcı kullanılarak üretilen grafen aerojellerin mekanik özelliklerini belirlemek için elde gerilim-gerinim davranışları Şekil 4.68'de sunulmuştur. Şekil 4.68'den görülebileceği gibi, elastik bölgede, gerinim, gerilme ile doğrusal olarak artmıştır. Ardından, plastik deformasyon bölgesinde, tipik plastik deformasyon davranışı göstermiştir. En yüksek mekanik dayanım özelliklerini, 0.093 MPa akma dayanımı ve 1.83 MPa Young modülü değerleri ile Sitrik asit-(x-GA)_{G.Ald} aerojeli göstermiştir. LAA-(x-GA)_{G.Ald}, Glikoz-(x-GA)_{Gliserol} ve Sitrik asit-(x-GA)_{Gliserol} aerojelleri için ölçülen akma dayanımı değerleri sırasıyla 0.064 MPa, 0.071 MPa ve 0.084 MPa iken, bu aerojeller için hesaplanan Young modülü değerleri 0.93 MPa, 1.01 MPa ve 1.48 MPa'dır. Sitrik asit-(x-GA)_{G.Ald} aerojelinin diğer aerojellere kıyasla daha yüksek Young modülü değerine sahip olmasının temel nedeni, Çizelge 4.21'den de görüleceği gibi, en yüksek görünür yoğunluğa sahip olmasıdır. Grafen tabakaları daha yoğun ve sıkı şekilde istiflendiği için mekanik dayanım özellikleri daha yüksektir. Üretilen aerojellerin sahip olduğu yüksek mekanik dayanım özellikleri, düzenli yapıdaki 3D yapıda birbirine bağlı grafen tabakalarından kaynaklanmaktadır. Elde edilen sonuçlar, kovalent bağlar yardımı ile kendiliğinden birleşme yönteminin, grafen aerojellerin mikroskopik morfolojisi ve mekanik dayanımı üzerinde önemli bir etkiye sahip olduğunu göstermiştir. Literatürde yer alan çalışmalar, 3D grafen yapıların Young modülü değerlerinin 0.26-20 MPa arasında değişebileceğini belirtmektedir (Zhou vd. 2013; Xu vd. 2010; Bonnet vd. 2007). Yapıya eklenen çapraz bağlayıcı ajanlar yardımı ile üretilen aerojellerin mekanik özelliklerinin iyileştirilebileceği ortaya konmuştur.



Şekil 4.68 Farklı indirgeyici ajan ve çapraz bağlayıcı kullanılarak üretilen grafen aerojellerin mekanik dayanım özellikleri

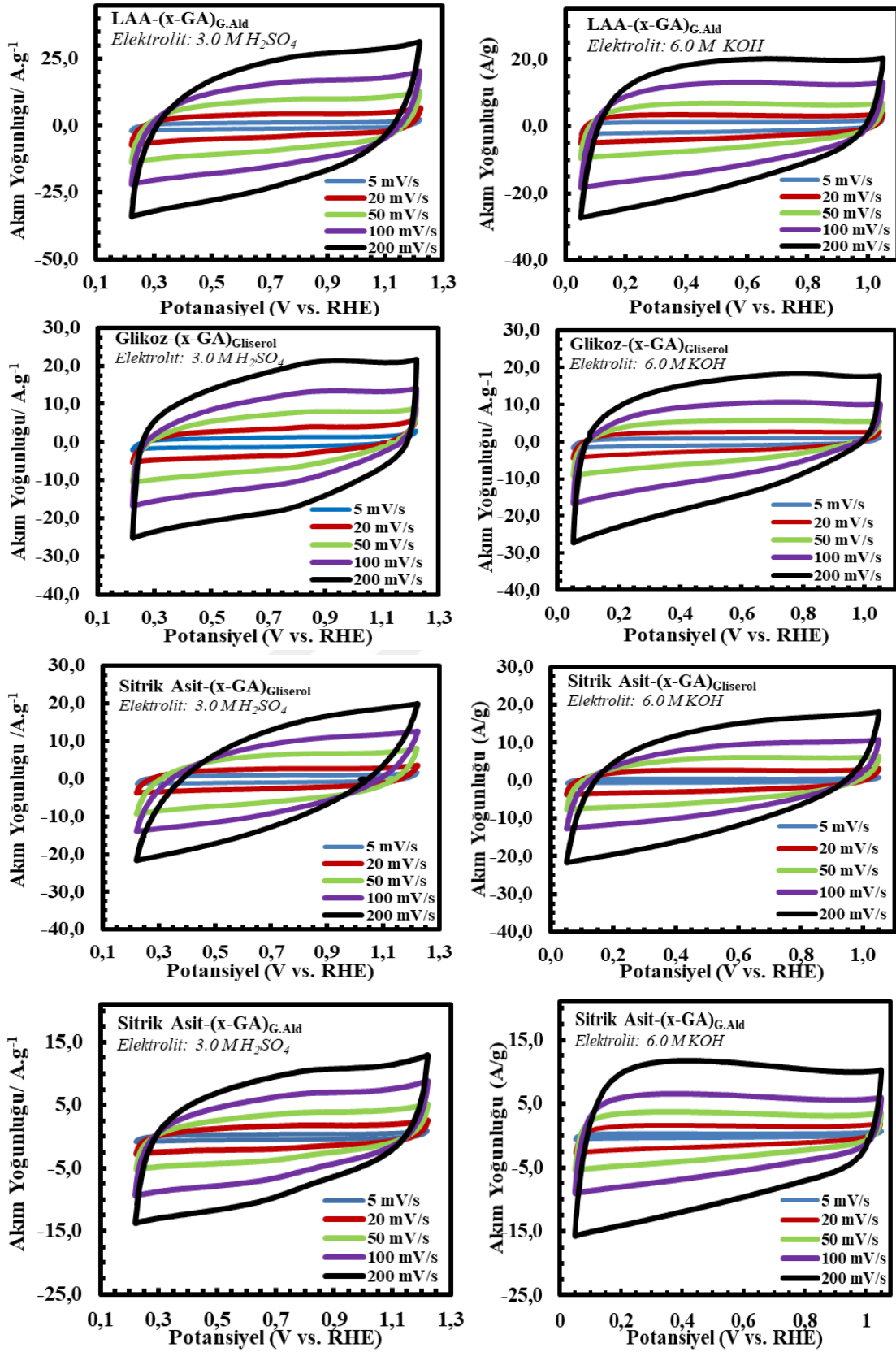
❖ *Çapraz bağlayıcı ajan etkisi ile kendiliğinden birleşme yöntemi ile üretilen GA yapıların elektrokimyasal karakterizasyonu*

i. Üç elektrotlu elektrokimyasal hücrede karakterizasyon

Yüksek mekanik dayanım ve elektriksel iletkenlik özelliklerine sahip monolit yapıların elde edilmesi için, farklı çapraz bağlayıcı ajanlar kullanılarak elde edilen GA'ların elektrokimyasal karakterizasyonları, 3.0 M H₂SO₄ ve 6.0 M KOH elektrolit ortamlarında, üç elektrotlu elektrokimyasal hücrede, dönüşümlü voltamogram (CV) ve galvonostatik şarj-deşarj (GCD) testleri ile belirlenmiştir.

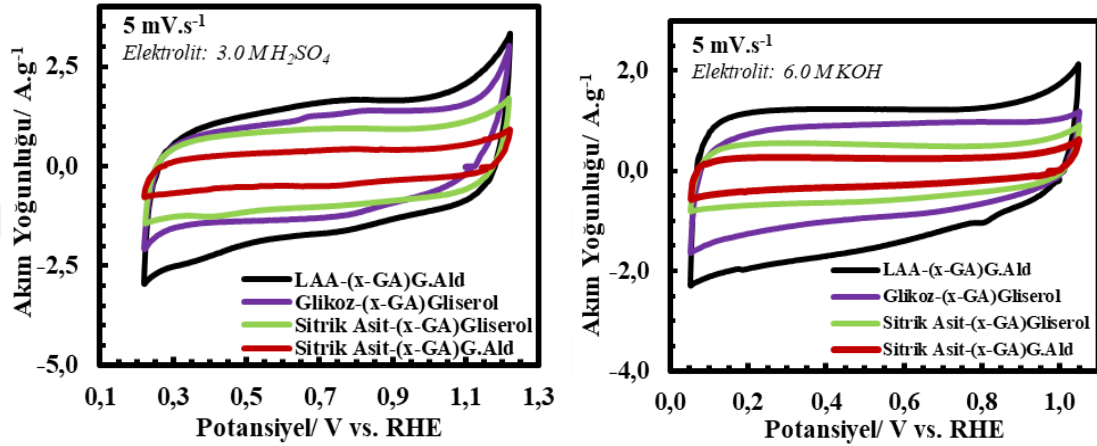
Üretilen Glikoz-(x-GA)_{Gliserol}, Sitrik Asit-(x-GA)_{Gliserol}, LAA-(x-GA)_{G.Ald} ve Sitrik Asit-(x-GA)_{Gliserol} yapıları için asidik ve bazik elektrolit ortamlarında, 5-200 mV.s⁻¹ arasındaki farklı potansiyel tarama hızlarında, dönüşümlü voltametri tekniği ile elde edilen CV voltamogramları Şekil 4.69'da sunulmuştur. CV voltamogramlarının dikdörtgensel davranış göstermesi, yapıların ideale yakın kapasitif davranış sergilediğini kanıtlamaktadır. Çapraz bağlayıcı kullanılarak elde edilen yapıların, yalnızca kimyasal indirgeme kaynaklı kendiliğinden birleşme yöntemi ile elde edilen yapılara kıyasla, ölçülen akım yoğunluğu değerlerinin daha yüksek olduğu görülmektedir. Bunun temel nedeni, 3D oluşum sırasında daha düzenli bir gözenek mimarisinin oluşmasıyla birlikte elektrolit iyonlarının difüzyonundan kaynaklı kütle aktarım sınırlamalarının daha az olmasıdır. Bunun yanı sıra, yapıların sahip olduğu yüksek S_{BET} yüzey alanı, toplam gözenek hacmindeki artış (Çizelge 4.20) kapasitif davranışı olumlu yönde etkilemiştir. Üretilen GA'ların, morfolojik ve gözenek özelliklerine bağlı olarak, asidik elektrolit ortamında daha yüksek elektrokimyasal performans sergilediği görülmüştür. Herbir GA sahip olduğu gelişmiş 3D gözenek yapısı sayesinde, yüksek tarama hızlarında dahi ideal kapasitif davranış sergilemiştir.

CV voltamogramları incelendiğinde, en yüksek akım yoğunluğu değerlerine, 593 m².g⁻¹ değeri ile en yüksek spesifik yüzey alanına sahip olan LAA-(x-GA)_{G.Ald} aerogeli için ulaşıldığı görülmektedir. Bu davranışı, Glikoz-(x-GA)_{gliserol} aerogeli (563 m².g⁻¹) takip etmektedir.



Şekil 4.69 Farklı indirgeyici ajan ve çapraz bağlayıcı kullanılarak üretilen grafen aerojellerin üç elektrotlu elektrokimyasal hücrede farklı tarama hızlarında elde edilmiş CV voltamogramları

Elektrolit iyonlarının difüzyonundan kaynaklı sınırlamaları ortadan kaldırıldığı, daha net bir karşılaştırma için 5 mV.s^{-1} potansiyel tarama elde edilen CV voltamogramları Şekil 4.70'de sunulmuştur. Hem asidik hem bazik elektrolit ortamlarında, artan yüzey alanı ve gözenek hacmindeki genişleme (Çizelge 4.16) ile (x-GA) örneklerinin kapasitif davranışı kimyasal indirgeme kaynaklı üretilen (GA) örneklerine göre daha iyi olduğu sonucuna varılmıştır.



Şekil 4.70 Farklı indirgeyici ajan ve çapraz bağlayıcı kullanılarak üretilen grafen aerogellerin üç elektrotlu elektrokimyasal hücrede, farklı elektrolit ortamlarında 5 mV.s^{-1} potansiyel tarama hızında elde edilmiş CV voltamogramları

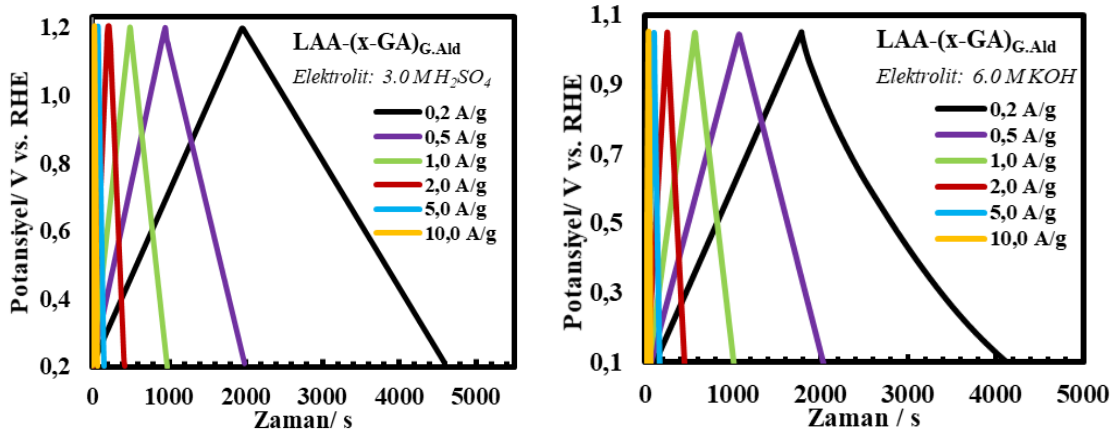
Çizelge 4.21'de her bir (x-GA) yapısının, her iki elektrolit ortamında elektrot aktif madde kütlesi temel alınarak hesaplanan spesifik kapasitans (C_s ; F.g^{-1}) değerleri sunulmuştur. Hesaplanan spesifik kapasitans değerleri karşılaştırıldığında, en yüksek spesifik kapasitans değeri, 5 mV.s^{-1} potansiyel tarama hızında, $3.0 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ elektrolitinde 524.0 F.g^{-1} olarak LAA-(x-GA)_{G.Ald} aerojeli için hesaplanmıştır. Bu değer, diğer (x-GA) aerogellerine kıyasla en düşük spesifik yüzey alanına sahip olan ($457 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$) Sitrik Asit-(x-GA)_{G.Ald} için 449.0 F.g^{-1} olarak belirlenmiştir.

$3.0 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ ve 6.0 M KOH elektrolitinde, her bir örnek için üç elektrotlu elektrokimyasal hücrede farklı akım yoğunluklarında ($0.2 \text{ A.g}^{-1} - 10.0 \text{ A.g}^{-1}$) GCD eğrileri elde edilmiştir (Şekil 4.71). Çizelge 4.21'de, sırasıyla asidik ve bazik elektrolitlerde, IR düşüşü hariç tutularak GCD deşarj eğrisinden hesaplanan C_s değerlerinin, akım yoğunluğu ile değişimi sunulmuştur. CV ve GCD verilerinden hesaplanan C_s değerlerinin birbiri ile uyumlu olduğu görülmüştür. LAA-(x-GA)_{G.Ald} aerojeline ait şarj-deşarj eğrileri

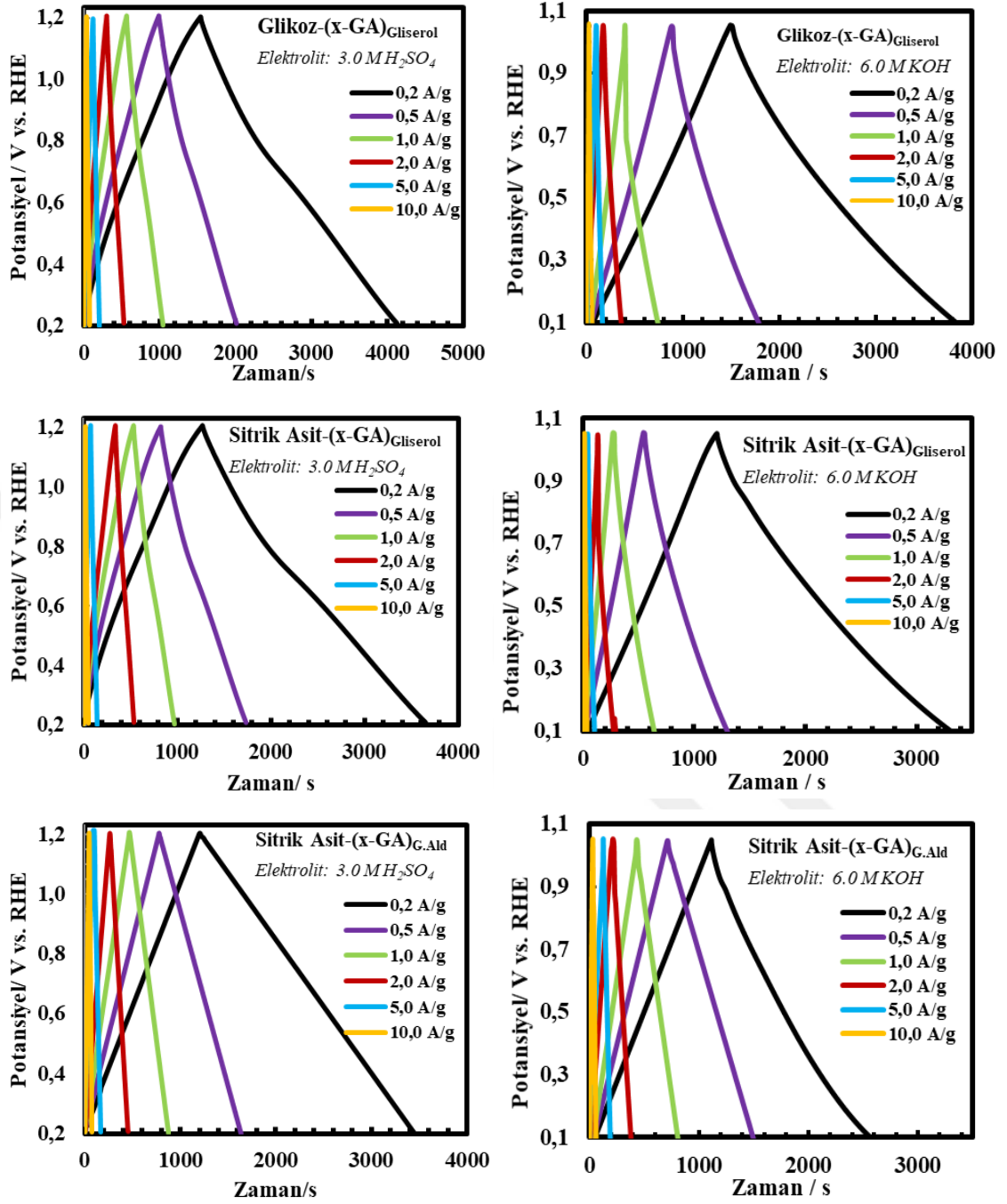
incelendiğinde, özellikle asidik ortamda olmak üzere her iki elektrolit ortamında da ideal kapasitatif davranışta olduğu açıktır. Çizelge 4.22 incelendiğinde üretilen aerogellerin asidik ve bazik elektrolit ortamlarında belirgin bir fark göstermeden yüksek kapasitatif özellik gösterdiği görülmektedir. En yüksek spesifik kapasitans değeri 0.2 A.g^{-1} akım yoğunluğunda, asidik elektrolit ortamında LAA-(x-GA)_{G.Ald} aerojeli için 533.0 F.g^{-1} olarak hesaplanmışken, bu değer Sitrik Asit-(x-GA)_{G.Ald} için 453.0 F.g^{-1} değerine düşmüştür.

Çizelge 4.22 Farklı indirgeyici ajan ve çapraz bağlayıcı kullanılarak üretilen grafen aerogeller için üç elektrotlu elektrokimyasal hücrede farklı elektrolit ortamlarında CV ve GCD analizlerinden elde edilen spesifik kapasitans (C_s) değerlerinin karşılaştırılması

Örnek	Spesifik Kapasitans / F.g^{-1}											
	Potansiyel Tarama Hızı / mV. s^{-1}					Akım Yoğunluğu / A.g^{-1}						
	5	20	50	100	200	0.2	0.5	1.0	2.0	5.0	10	
3.0 M H_2SO_4	Glikoz-(x-GA) _{Gliserol}	518	494	464	428	396	521	514	486	464	425	405
	Sitrik Asit-(x-GA) _{Gliserol}	471	456	414	401	351	478	460	431	397	381	350
	LAA-(x-GA) _{G.Ald}	524	511	475	434	407	533	521	494	468	434	425
	Sitrik Asit-(x-GA) _{G.Ald}	452	448	412	390	338	453	433	413	392	365	333
6.0 M KOH	Glikoz-(x-GA) _{Gliserol}	499	480	460	411	392	516	509	481	460	422	403
	Sitrik Asit-(x-GA) _{Gliserol}	462	453	411	393	347	462	421	411	371	364	331
	LAA-(x-GA) _{G.Ald}	515	506	465	420	401	528	514	490	465	432	410
	Sitrik Asit-(x-GA) _{G.Ald}	449	434	408	392	333	458	419	409	366	354	330

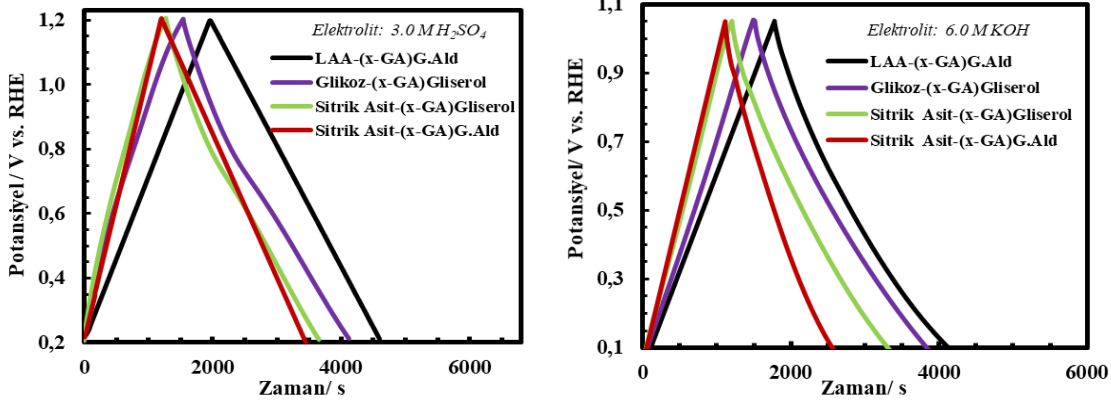


Şekil 4.71 Farklı indirgeyici ajan ve çapraz bağlayıcı kullanılarak üretilen grafen aerogellerin üç elektrotlu elektrokimyasal hücrede asidik ve bazik elektrolit ortamlarında farklı akım yoğunluklarındaki GCD eğrileri



Şekil 4.71 Farklı indirgeyici ajan ve çapraz bağlayıcı kullanılarak üretilen grafen aerogellerin üç elektrotlu elektrokimyasal hücrede asidik ve bazik elektrolit ortamlarında farklı akım yoğunluklarındaki GCD eğrileri (devam)

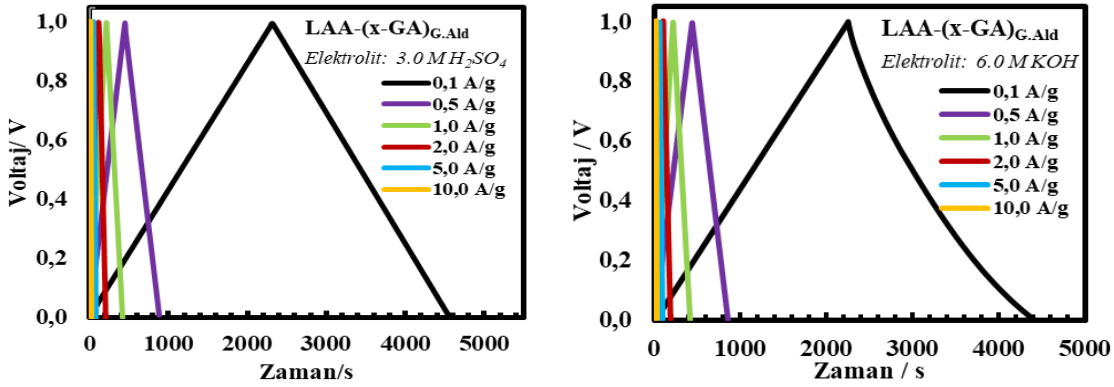
Şekil 4.72’de asidik ve bazik elektrolit ortamında, 0.2 A.g^{-1} akım yoğunluğunda tüm (x-GA) yapıları için elde edilen GCD eğrilerinin karşılaştırılması sunulmuştur. GCD eğrileri incelendiğinde, ideal davranış LAA-(x-GA)_{G.Ald}’e ait olup simetrik, doğrusal ve uzun süreli şarj/deşarj özelliktedir. Bu durum, genişletilmiş CV’lerine de yansımaktadır.



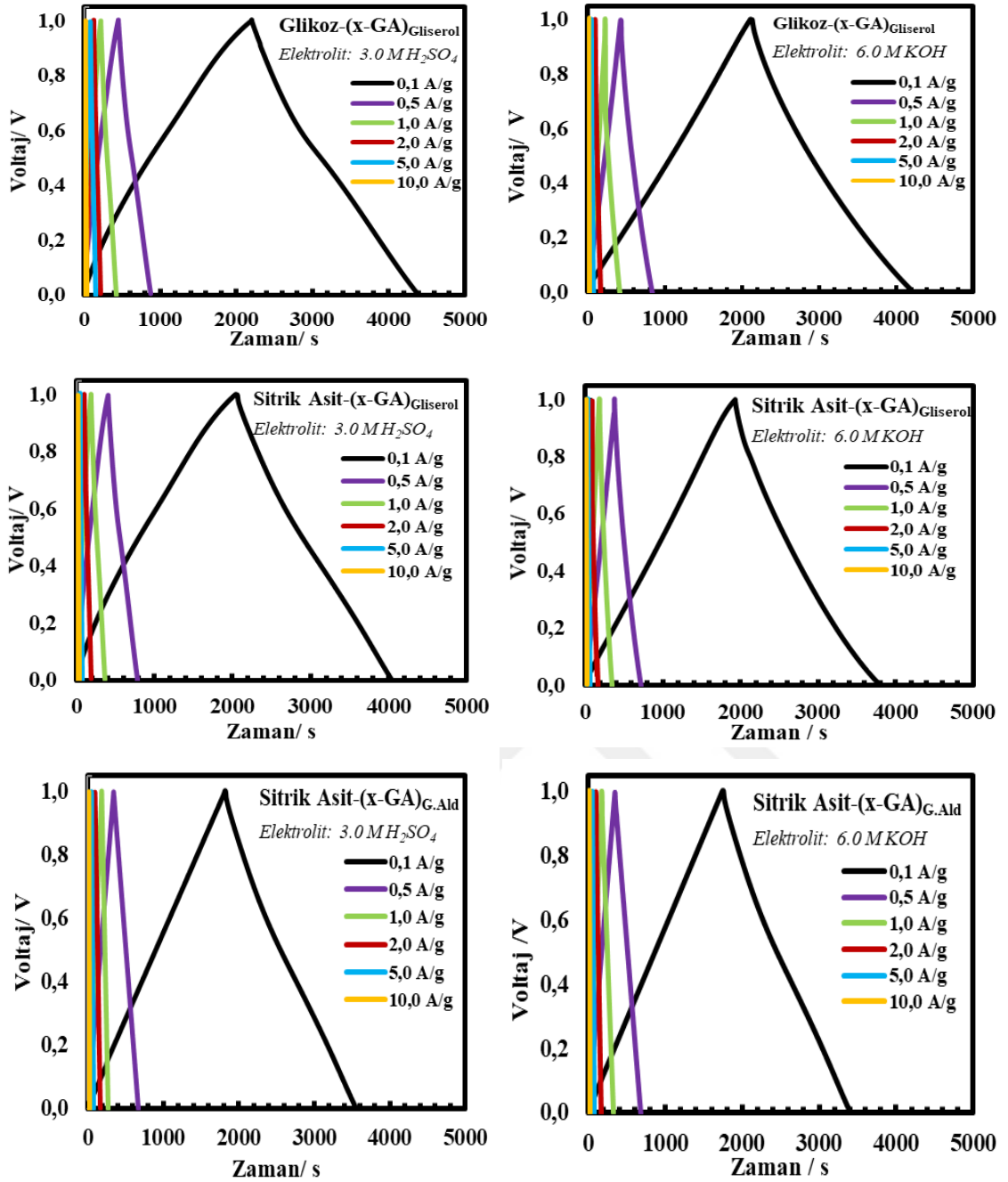
Şekil 4.72 Farklı indirgeyici ajan ve çapraz bağlayıcı kullanılarak üretilen grafen aerogellerin üç elektrotlu elektrokimyasal hücrede farklı elektrolit ortamlarında 0.2 A g⁻¹ akım yoğunluğundaki GCD eğrileri

ii. İki elektrotlu hücrede elektrokimyasal karakterizasyon ve performans değerlendirmesi

Farklı indirgeyici ajan ve çapraz bağlayıcı kullanılarak üretilen grafen aerogellerin süperkapasitör performans testleri, Swagelok® tipi iki elektrotlu hücrede 3.0 M H₂SO₄ ve 6.0 M KOH elektrolitlerinde gerçekleştirilmiştir. Galvonastatik şarj/deşarj (GCD) testleri, 0.1-10.0 A.g⁻¹ sabit akım yoğunluğunda gerçekleştirilmiştir. Süperkapasitör hücresine ait spesifik kapasitans, enerji ve güç yoğunluğu, döngü ömrü ve Coloumbic verim değerleri hesaplanmıştır. Örneklerin farklı akım yoğunluklarında elde edilen GCD eğrileri Şekil 4.73'te sunulmuştur. Elektrotların kapasitif performansı, kararlılığı ve tersinirliği hakkında bilgi veren şarj-deşarj eğrileri incelendiğinde, başta LAA-(GA)_{G.Ald} aerojeli olmak üzere tüm örnekler için süperkapasitör hücrelerinin şarj-deşarj verimi yüksek olan ideal bir kapasitöre benzer olduğu gözlenmiştir.



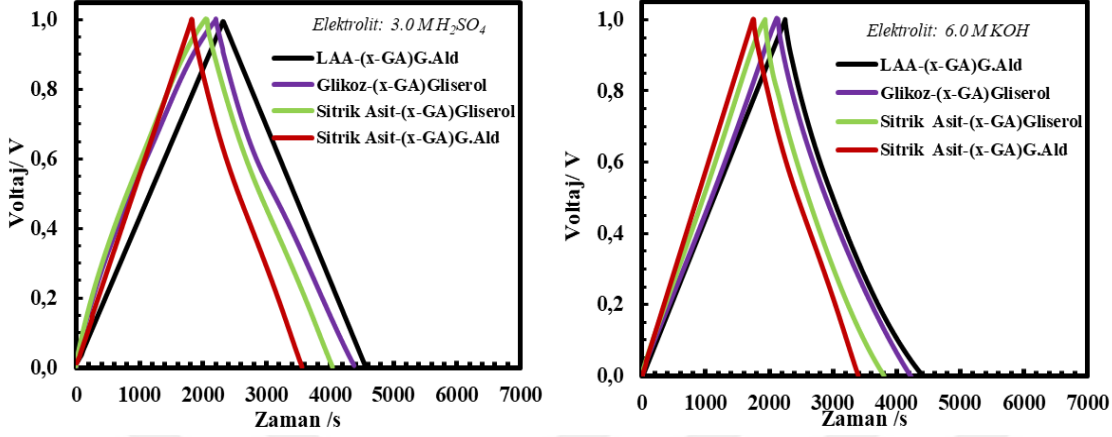
Şekil 4.73 Farklı indirgeyici ajan ve çapraz bağlayıcı kullanılarak üretilen grafen aerogellerin iki elektrotlu elektrokimyasal hücrede asidik ve bazik elektrolit ortamlarında farklı akım yoğunluklarındaki GCD eğrileri



Şekil 4.73 Farklı indirgeyici ajan ve çapraz bağlayıcı kullanılarak üretilen grafen aerojellerin iki elektrotlu elektrokimyasal hücrede asidik ve bazik elektrolit ortamlarında farklı akım yoğunluklarındaki GCD eğrileri (devam)

Örneklerin sabit akım yoğunluğunda şarj-deşarj özelliklerinin karşılaştırılabilmesi için 0.1 A.g⁻¹ akım yoğunluğunda elde edilen sonuçların karşılaştırılması Şekil 4.74'te sunulmuştur. Her iki elektrolit ortamında, numuneler simetrik ve uzun süreli şarj/deşarj özellikleri göstermektedir. Özellikle LAA-(x-GA)G.Ald aerojeli ideale en yakın davranış

sergilemekte olup bu durum Şekil 4.69’da, üç elektrotlu sistem için sunulan dönüşümlü voltamogramların asidik ortama göre daha geniş oluşuyla da kendini yansıtmaktadır.



Şekil 4.74 Farklı indirgeyici ajan ve çapraz bağlayıcı kullanılarak üretilen grafen aerojellerin iki elektrotlu elektrokimyasal hücrede asidik ve bazik elektrolit ortamlarında 0.1 A g^{-1} akım yoğunluğundaki GCD eğrileri

Çizelge 4. 23 ve Çizelge 4.24’te sırasıyla asidik ve bazik elektrolit ortamında, şarj-deşarj eğrilerinden elde edilen veriler doğrultusunda farklı akım yoğunluklarında elde edilen spesifik kapasitans, enerji yoğunluğu ve güç yoğunluğu değerleri sunulmaktadır. Elde edilen sonuçlar incelendiğinde, en yüksek spesifik kapasitans değerine, LAA-(x-GA)_{G.Ald} aerojelinin elektrot malzemesi olarak kullanıldığı süperkapasitör hücresinde, 3.0 M H₂SO₄ elektrolit ortamında ve 0.1 A.g^{-1} akım yoğunluğunda, 451.8 F.g^{-1} olarak ulaşıldığı görülmektedir. Bu değer bazik elektrolit ortamında, 438.3 F.g^{-1} olarak hesaplanmıştır. En düşük spesifik kapasitans değerleri, Sitrik Asit-(x-GA)_{G.Ald} aerojeli için elde edilmiştir. Şarj-deşarj eğrilerinden, LAA-(x-GA)_{G.Ald} aerojelinin özellikle asidik elektrolit ortamında ikizkenar üçgene benzer davranış sergilediği görülmektedir. Tüm aerojeller her iki elektrolit ortamında da uzun şarj-deşarj süresi ve simetrik davranışları ile ideal süperkapasitör davranışına benzer kapasitif özellik göstermektedir. Bu davranış, üç elektrotlu elektrokimyasal hücrede elde edilen CV voltamogramları ile kendini yansıtmaktadır.

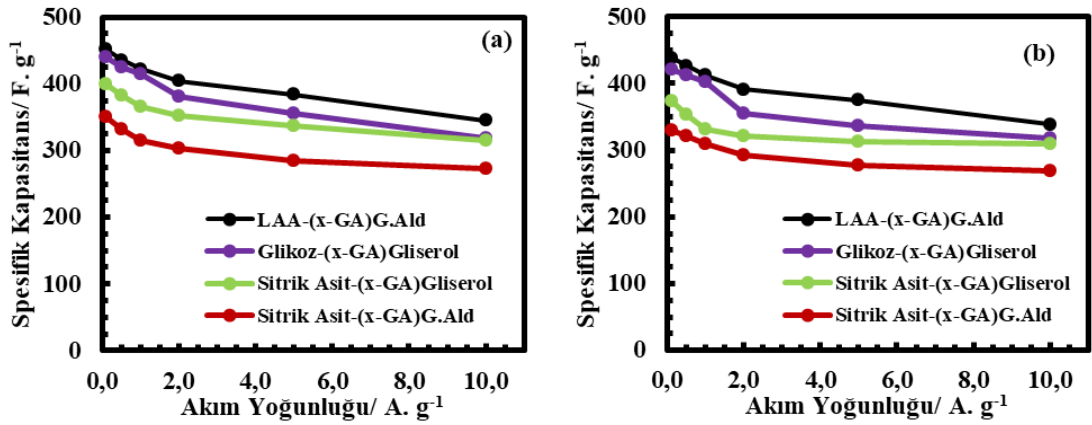
Çizelge 4.23 Farklı indirgeyici ajan ve çapraz bağlayıcı kullanılarak üretilen grafen aerojellerin Swagelock® tipi süperkapasitör hücresinde 3.0 M H₂SO₄ elektrolit ortamındaki performans parametreleri

Örnek	Akım Yoğunluğu (A.g ⁻¹)	Spesifik Kapasitans (F. g ⁻¹)	E (W.h.kg ⁻¹)	P (W. kg ⁻¹)	Coulombic Verim
LAA-(x-GA)_{G.Ald}	0.1	451.8	48.32	79.00	98.8
	0.5	436.0	46.63	395.00	97.8
	1.0	422.0	45.13	798.00	97.7
	2.0	404.0	44.33	1680.00	94.4
	5.0	384.0	42.13	4150.00	93.7
	10.0	345.0	40.44	10500.00	93.7
Glikoz-(x-GA)_{Gliserol}	0.1	438.5	45.68	77.44	99.2
	0.5	425.4	44.31	387.12	94.4
	1.0	415.7	43.30	765.34	92.3
	2.0	381.3	41.31	1822.15	89.5
	5.0	355.8	40.01	4387.63	88.5
	10.0	319.3	36.81	8733.33	88.3
Sitrik Asit-(x-GA)_{Gliserol}	0.1	399.6	41.99	85.70	97.8
	0.5	382.3	40.19	431.74	92.9
	1.0	365.1	38.39	859.28	96.8
	2.0	352.0	37.01	1724.00	90.7
	5.0	336.8	35.42	4584.21	89.9
	10.0	315.8	33.20	8568.42	89.3
Sitrik Asit-(x-GA)_{G.Ald}	0.1	350.0	37.14	86.40	96.8
	0.5	331.6	35.19	428.20	96.7
	1.0	316.0	33.53	864.00	94.0
	2.0	304.0	32.26	1728.00	93.8
	5.0	285.0	30.24	4282.00	91.9
	10.0	273.2	28.99	8466.63	87.3

Çizelge 4.24 Farklı indirgeyici ajan ve çapraz bağlayıcı kullanılarak üretilen grafen aerojellerin Swagelock® tipi süperkapasitör hücresinde 6.0 M KOH elektrolit ortamındaki performans parametreleri

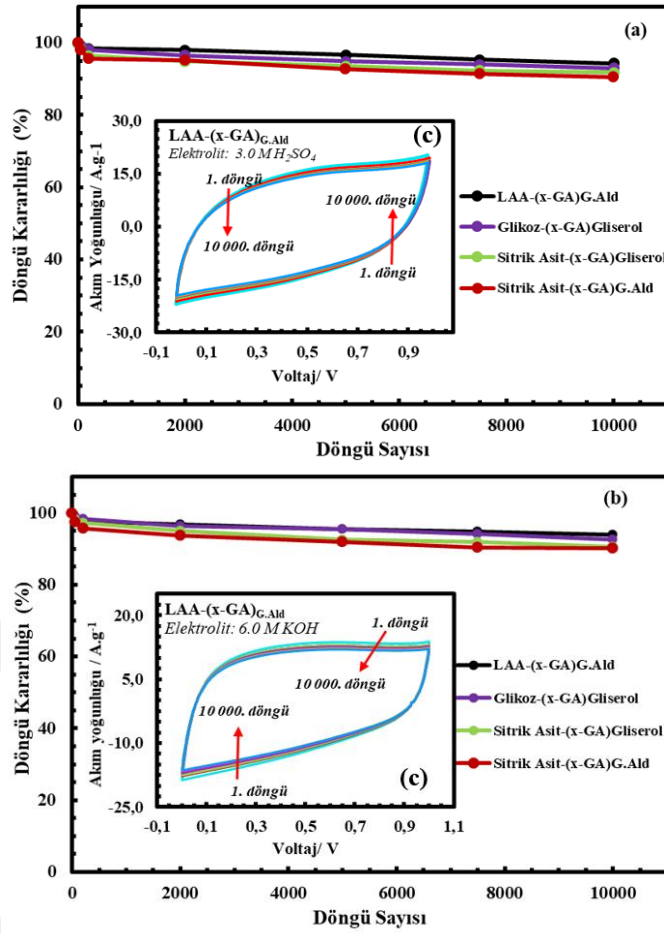
Örnek	Akım Yoğunluğu (A.g ⁻¹)	Spesifik Kapasitans (F. g ⁻¹)	E (W.h.kg ⁻¹)	P (W. kg ⁻¹)	Coulombic Verim
LAA-(x-GA)_{G.Ald}	0.1	438.3	47.48	78.41	99.1
	0.5	427.0	46.26	390.00	98.6
	1.0	412.2	44.66	795.92	96.7
	2.0	391.5	43.50	1702.13	95.8
	5.0	375.0	41.67	4166.67	92.3
	10.0	339.1	39.88	10714.29	91.8
Glikoz-(x-GA)_{Gliserol}	0.1	421.8	44.52	76.00	99.3
	0.5	413.3	43.62	383.26	97.1
	1.0	402.3	42.47	762.29	95.5
	2.0	356.0	40.85	1797.61	95.1
	5.0	336.8	38.64	4347.37	91.4
	10.0	317.9	36.48	8663.71	91.3
Sitrik Asit-(x-GA)_{Gliserol}	0.1	374.4	42.87	82.53	96.8
	0.5	353.5	40.49	420.02	91.6
	1.0	331.0	38.82	847.04	90.7
	2.0	322.0	37.77	1743.03	89.7
	5.0	313.7	36.79	4444.74	87.6
	10.0	308.7	35.35	8496.66	86.5
Sitrik Asit-(x-GA)_{G.Ald}	0.1	330.0	38.34	83.65	95.0
	0.5	321.5	37.35	418.25	93.5
	1.0	310.0	36.02	836.50	90.6
	2.0	292.0	33.92	1673.00	89.0
	5.0	277.0	32.18	4182.50	86.6
	10.0	268.0	31.14	8365.00	85.5

Şekil 4.75'te asidik ve bazik elektrolit ortamlarında, her bir elektrotun, akım yoğunluğuna bağlı spesifik kapasitans değişimi sunulmuştur. Üretilen aerojellerden en yüksek spesifik kapasitans değerlerine, LAA-(x-GA)_{G.Ald} aerojeli için ulaşılmıştır. 10 A.g⁻¹ gibi yüksek akım yoğunluğunda dahi yüksek kapasitatif davranış sergilediği görülmektedir.



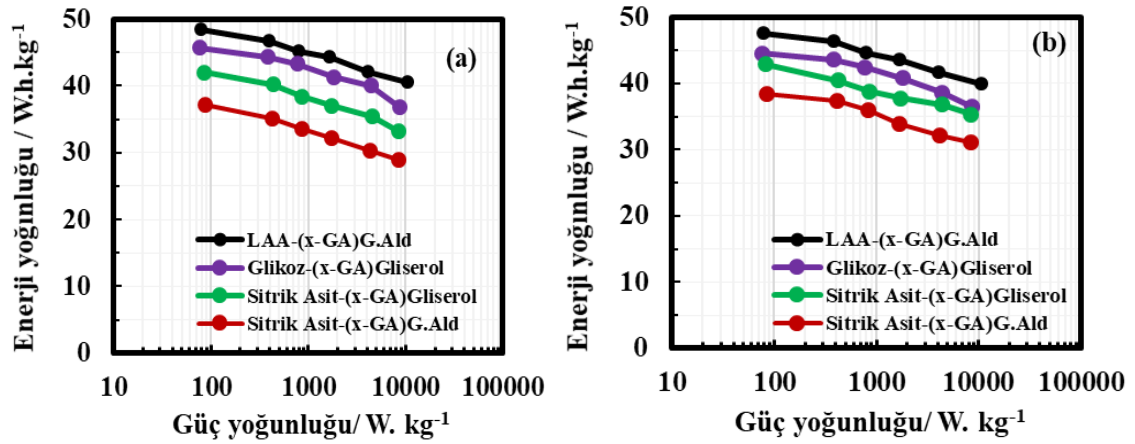
Şekil 4.75 Farklı indirgeyici ajan ve çapraz bağlayıcı kullanılarak üretilen grafen aerojellerin Swagelock® tipi süperkapasitör hücresinde (a) 3.0 M H₂SO₄ (b) 6.0 M KOH elektrolit ortamında akım yoğunluğu ile spesifik kapasitansın değişim grafiği

Şekil 4.76'da her bir aerogel için 200 mV.s⁻¹ potansiyel tarama hızında 10 000 döngü sonucunda elde edilen döngü kararlılığı test sonuçları sunulmuştur. 3.0 M H₂SO₄ elektrolitinde, LAA-(x-GA)_{G.Ald}, Glikoz-(x-GA)_{Gliserol}, Sitrik Asit-(x-GA)_{Gliserol} ve Sitrik Asit-(x-GA)_{G.Ald} aerojelleri için döngü kararlılığı değerleri 2000. döngüde sırasıyla % 98, % 97, % 95 ve % 95; 10 000. döngüde ise % 94, % 93, % 92 ve % 90 olarak hesaplanmıştır. LAA-(x-GA)_{G.Ald}, Glikoz-(x-GA)_{Gliserol}, Sitrik Asit-(x-GA)_{Gliserol} ve Sitrik Asit-(x-GA)_{G.Ald} aerojelleri için 6.0 M KOH elektrolitinde döngü kararlılığı değerleri ilk 2000 döngüde sırasıyla % 97, % 96, % 95 ve % 94 olarak belirlenmiştir. Bu değerler, 7500 döngüde % 95, % 94, % 92 ve % 90, 10 000. döngüde ise % 94, % 93, % 91 ve % 90'a düşmüştür. Her iki ortamda da en yüksek döngü kararlılığı özelliğini LAA-(x-GA)_{G.Ald} ve Glikoz-(x-GA)_{Gliserol} elektrotları göstermiştir. Çapraz bağlayıcı kullanımının üretilen aerojellerin süperkapasitör performans özelliklerinde iyileşmeye neden olduğu görülmektedir. Şekil 4.76c'de, LAA-(x-GA)_{G.Ald} aerojeli için, her iki elektrolit ortamında 200 mV.s⁻¹ tarama hızında, 10 000 döngüde elde edilen CV voltamogramları yer almaktadır. 200 mV.s⁻¹ gibi yüksek tarama hızında elde edilen CV voltamogramlarının çok az sapma olması, yapının kararlı özellikte olduğunu kanıtlamaktadır.



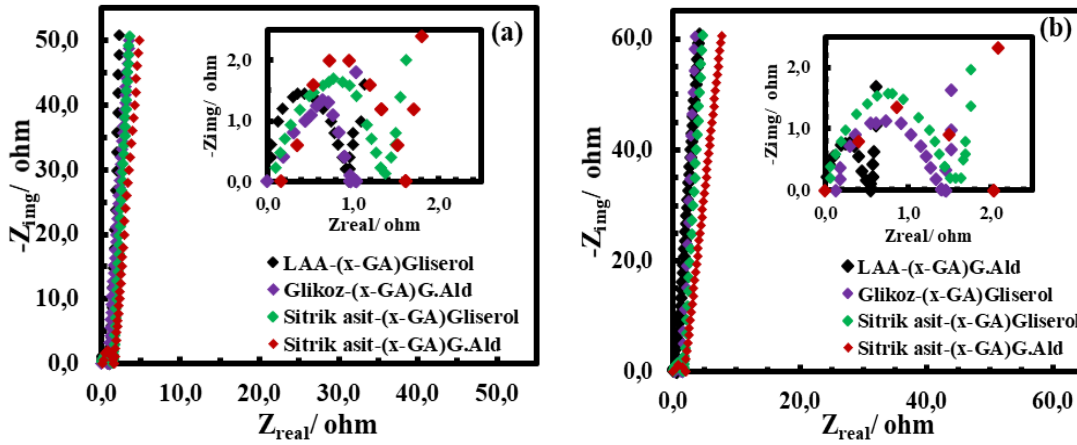
Şekil 4.76 Farklı indirgeyici ajan ve çapraz bağlayıcı kullanılarak üretilen grafen aerojellerin Swagelock® tipi süperkapasitör hücresinde (a) 3.0 M H₂SO₄ (b) 6.0 M KOH elektrolit ortamında 200 mV.s⁻¹ potansiyel tarama hızında döngüsel voltametri tekniği ile 10 000 döngü için elde edilen döngü ömrü test sonuçları (c) LAA-(x-GA)_{G.Ald} aerojelinin CV voltamogramları

Şekil 4.77’de, farklı indirgeyici ajan ve çapraz bağlayıcı kullanılarak üretilen grafen aerojellerin, 3.0 M H₂SO₄ ve 6.0 M KOH elektrolit ortamlarında oluşturulan Ragone diagramları sunulmuştur. Ragone diagramından, aerojellerin, genel olarak asidik elektrolit ortamında yüksek ve daha kararlı bir enerji yoğunluğu değerine sahip olduğu görülmektedir. Ancak bazik ortamda, yüksek güç yoğunluğu bölgesinde, enerji yoğunluğu değerlerinde daha belirgin bir düşüş gözlenmektedir. Ragone diyagramından da görüleceği gibi, çapraz bağlayıcı kullanımı ile elde edilen elektrotların süperkapasitör performans özelliklerinde iyileşme görülmüştür. Üretilen aerojellerin sahip olduğu enerji ve güç yoğunluğu değerleri incelendiğinde, yüksek performanslı süperkapasitörlerde elektrot malzemesi olarak kullanılabilceği sonucuna varılmıştır.



Şekil 4.77 Farklı indirgeyici ajan ve çapraz bağlayıcı kullanılarak üretilen grafen aerojellerin elektrot malzemesi olarak kullanıldığı Swagelock® tipi süperkapasitör hücresinde (a) 3.0 M H₂SO₄ (b) 6.0 M KOH elektrolit ortamı için elde edilen Ragone diagramları

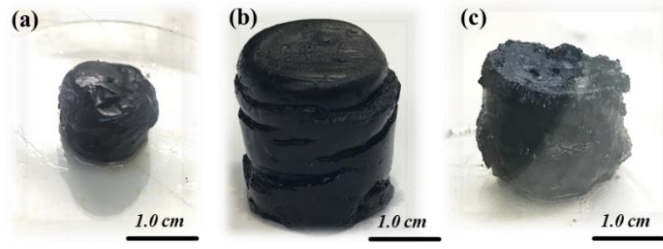
3.0 M H₂SO₄ ve 6.0 M KOH elektrolit ortamlarında, kimyasal indirgeme kaynaklı kendiliğinden birleşme yöntemi ile üretilen grafen aerojeller için elde edilen Nyquist grafikleri Şekil 4.78’de sunulmuştur. Şekil 4.78’de gösterildiği gibi, en düşük eşdeğer seri direnci, her iki elektrolit ortamında, yüksek elektriksel iletkenlik ve spesifik yüzey alanına sahip olan LAA-(x-GA)_{G.Ald} aerojelinin, elektrot malzemesi olarak kullanıldığı hücre göstermiştir. Düşük frekans bölgesinde, asidik elektrolit ortamında LAA-(x-GA)_{G.Ald} aerojeline ait empedans eğrisinin eğimi daha büyükken, alkali elektrolit ortamında, Glikoz-(x-GA)_{Gliserol} aerojelinin empedans eğrisi diğerlerine göre daha dik bir doğru sergilemektedir. Bu da elektrotların sergilediği kapasitif davranışın bir göstergesidir. ESR değerlerinin yalnızca indirgeyici ajan kullanılarak elde edilen aerojellere kıyasla daha düşük olması, çapraz bağlayıcı ajan kullanımı ile oluşan 3D mimarinin, yüzey alanının, iyon difüzyon ve aktarımını kolaylaştıran, düzenli mikro ve mezogözenek yapısının elde edilmesine bağlı olarak, elektrokimyasal performanslarının iyileştirildiğini kanıtlamaktadır. Elde edilen tüm sonuçlar, CV voltamogramları ve GCD sonuçları ile tutarlıdır.



Şekil 4.78 Farklı indirgeyici ajan ve çapraz bağlayıcı kullanılarak üretilen grafen aerojellerin elektrot malzemesi olarak kullanıldığı Swagelock® tipi süperkapasitör hücresinde (a) 3.0 M H₂SO₄ (b) 6.0 M KOH elektrolit ortamında 0.01 Hz işe 100 Hz frekans aralığında elde edilen Nyquist grafikleri

4.2.2.3 Hidrotermal reaksiyon koşullarının etkisinin incelenmesi

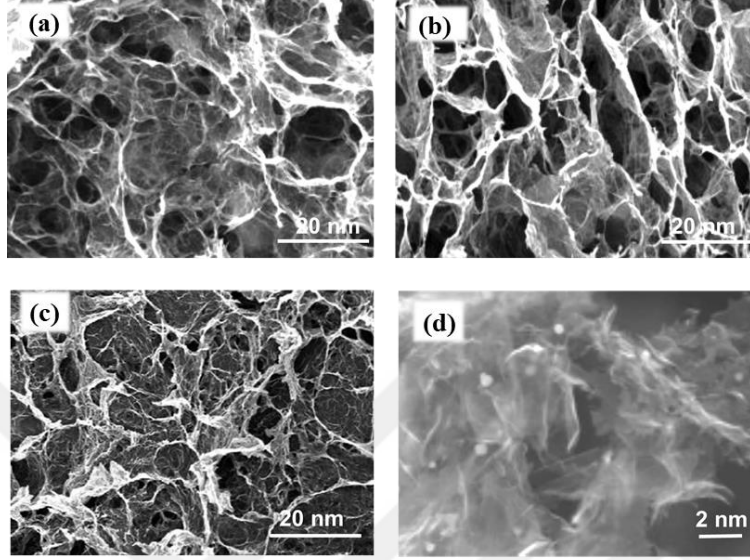
3D grafen yapıların oluşumuna hidrotermal kaynaklı birleşmenin etkisinin incelenmesi amacıyla, kalıp temelli üretim yöntemine benzer şekilde grafen tabakaları arasında destek görevi üstlenmesi ve yapıya azot katkılanması için melamin kullanılmıştır. Grafen hidrojellerin üretimi, Co(NO₃)₂.6H₂O katalizörlüğünde 150 °C’de, melamin (M)-formaldehit (F) reçinesinden hidrotermal indirgeme kaynaklı birleşme yoluyla gerçekleştirilmiştir. Dondurarak kurutma işleminden sonra elde edilen 3D Co-destekli ve N-katkılı grafen aerogel yapı (Co/N-GA)_{hidrotermal} olarak isimlendirilmiştir. Ayrıca Co(NO₃)₂.6H₂O katalizör kullanılmadan, aynı reaksiyon koşullarında elde edilen 3D N-katkılı grafen aerogel ise (N-GA)_{hidrotermal} olarak adlandırılmıştır. Karşılaştırma için, hidrotermal indirgeme kaynaklı birleşme yöntemi ile aynı reaksiyon koşullarında, ortama MF reçine eklenmeden, aynı başlangıç GO derişimine (2.0 mg.mL⁻¹) sahip dispersiyondan GH’ler üretilip, dondurarak kurutma ve termal işlem sonrasında monolit (GA)_{hidrotermal} yapılar elde edilmiştir.



Şekil 4.79 Hidrotermal indirgeme kaynaklı kendiliğinden birleşme yöntemiyle elde edilen (a) $(GH)_{\text{hidrotermal}}$ (b) $(N-GH)_{\text{hidrotermal}}$ (c) $(Co/N-GH)_{\text{hidrotermal}}$ hidrojellerine ait dijital görüntüler

Reaksiyon ortamına eklenen Melamin-Formaldehit (MF) reçinesi oluşan GH'lerin hacmini fiziksel olarak yaklaşık ~5-6 kat artırmıştır (Şekil 4.79). Hidrotermal birleşme yöntemiyle elde edilen GA'lara ait SEM görüntüleri incelendiğinde, $(Co/N-GA)_{\text{hidrotermal}}$ aerogelinin, $(GA)_{\text{hidrotermal}}$ 'den daha yoğun bir yapı gösterdiği görülmüştür (Şekil 4.80). Makroskopik gözlemlerde $(GA)_{\text{hidrotermal}}$ daha kompakt bir yapı gösterse de, SEM görüntülerinde $(Co/N-GA)_{\text{hidrotermal}}$ yapısının daha yoğun istiflendiği görülmektedir. Ayrıca, $(Co/N-GA)_{\text{hidrotermal}}$ aerogelinin üretimi sırasında ortama eklenen Melaminin, 3D mimaride kalıp görevi üstlenmesinin, yapıyı sağlamlaştırarak hacim artışına neden olan faktörlerden biri olduğu söylenebilir. Üretilen aerogellerin, morfolojisi ve gözenek yapıları birbirinden farklılık göstermektedir. MF reçine kullanılarak elde edilen N-katkılanmış GA'lar daha gözenekli yapıda olup, mikro ve mezogözeneklerden oluşmaktadır. SEM görüntüleri incelendiğinde, elde edilen yapıların gözenek duvarlarının, yığın haldeki ince grafen tabakalarından oluştuğu görülmektedir. GO dispersiyonun kendi asidik pH'ında ($pH \sim 4.0-5.0$) jelleştirmek, indirgeme sırasında, rGO tabakaları arasındaki güçlü etkileşimler sonucu GA'nın duvarında biraya gelmesine yol açabilir. Bu durum, $(GA)_{\text{hidrotermal}}$ aerogelinin mekanik dayanımını artırabileceği gibi, indirgenme sırasında açığa çıkan $CO_{2(g)}$ 'nin gözeneklere sıkışarak makro boyutta boşluklar oluşturması, yapının dondurarak kurutma sırasında parçalanmasına ve mekanik dayanımının azalmasına da yol açabilmektedir. 3D yapıda yer alan makro boşluklar, süperkapasitörler ve bataryalar gibi jelin sıkıştırılmasını gerektiren elektrokimyasal enerji depolama sistemlerinde elektrot olarak kullanımını engelleyebilmektedir. Şekil. 4.80.a'da görüldüğü gibi GO dispersiyonu hidrotermal reaksiyon koşullarında, kendiliğinden birleşme ile 3D mimari oluşturabilmiştir. Ancak grafen tabakaları, N ve Co atomlarının yapıya dahil olmasından sonra daha yoğun birbirine bağlı kanallar oluşturmuştur. Şekil

4.80.d’de yapıda yer alan Co nanopartikülleri görülmektedir. Üretilen aerojellerin mikro ve mezo yapıdaki gözenek boyutu dağılımı sayesinde, moleküler adsorpsiyon ve difüzyon için yüksek yüzey alanları sağlamaktadır.

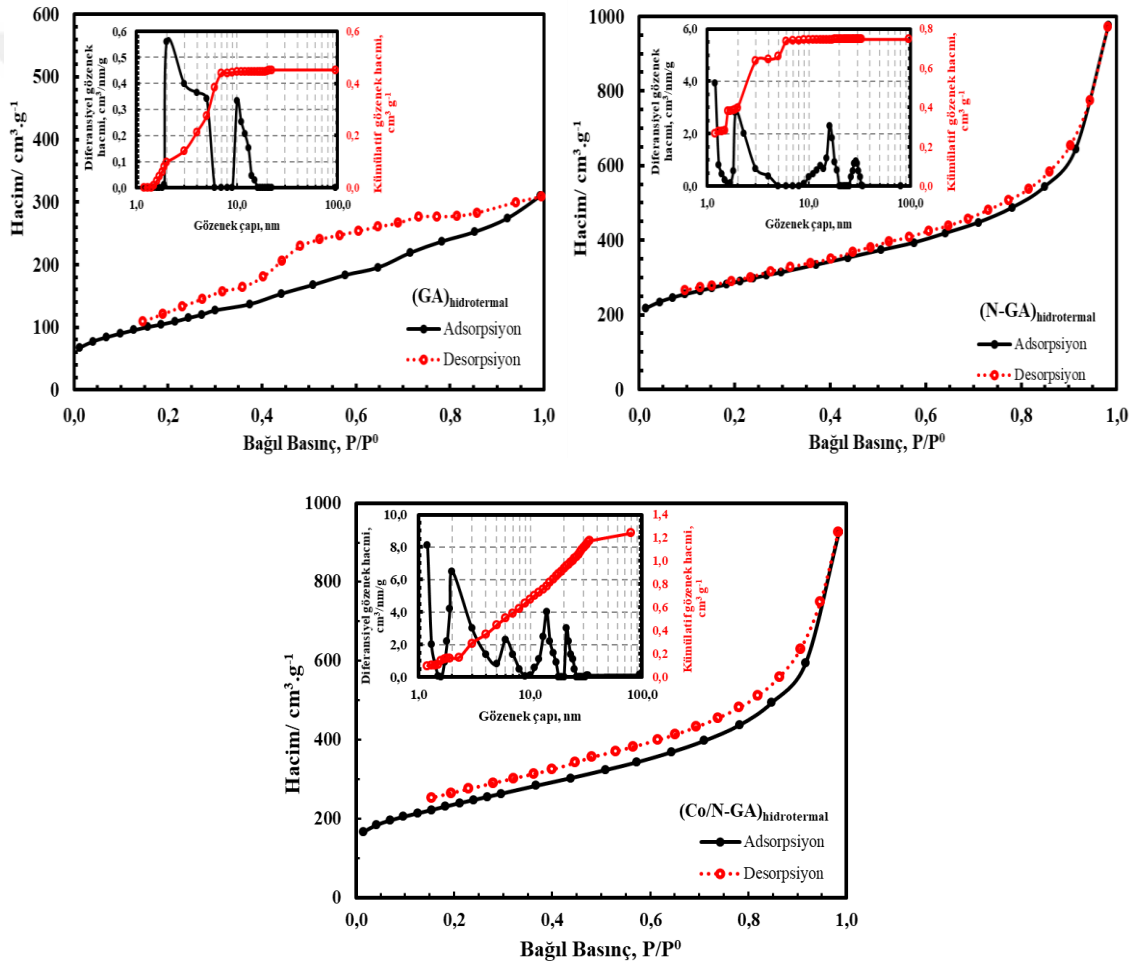


Şekil 4.80 Hidrotermal indirgeme kaynaklı kendiliğinden birleşme yöntemi ile üretilen (a) (GA)_{hidrotermal} (b) (N-GA)_{hidrotermal} (c, d) (Co/N-GA)_{hidrotermal} aerojellerine ait SEM görüntüleri

Şekil 4.81’de hidrotermal indirgeme yöntemiyle elde edilen GA’lara ait N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi ve gözenek boyut dağılımları sunulmaktadır. BET izotermi Tip-IV adsorpsiyon izotermine uyduğu ve yapıda mezogözenek yapısının hakim olduğu ve sonuçların SEM görüntüleri ile uyumlu olduğu görülmüştür. (N-GA)_{hidrotermal} ve (Co/N-GA)_{hidrotermal} aerojellerine ait S_{BET} yüzey alanı değerleri sırasıyla 793.5 m².g⁻¹ ve 756.0 m².g⁻¹ olarak hesaplanmışken, bu değer (GA)_{hidrotermal} yapısının için 290.0 m².g⁻¹ olarak bulunmuştur (Çizelge 4.25). Öte yandan, kalıp temelli sentez ile üretilmiş olan N-GN’lerin S_{BET} yüzey alanları 353.1 m².g⁻¹ – 407.0 m².g⁻¹ arasında değişmekte olup, bu değerler (N-GA)_{hidrotermal} ve (Co/N-GA)_{hidrotermal} yapılarının spesifik yüzey alanı değerleri ile karşılaştırıldığında çok daha düşüktür. Elde edilen üç boyutlu mimarinin ve hidrotermal üretim yönteminin üretilen yapının yüzey alanında ve gözenek özelliklerinde iyileştirmeye neden olduğu sonucuna varılmıştır. BJH gözenek boyut dağılımları incelendiğinde ise, (Co/N-GA)_{hidrotermal}’in elde edilen diğer aerojellere kıyasla en yüksek gözenek hacmine sahip olduğu ve % V_{mezo} değerinin daha yüksek olduğu görülmektedir (Çizelge 4.25).

Çizelge 4.25 Hidrotermal indirgeme kaynaklı kendiliğinden birleşme yöntemi ile üretilen grafen aerojellerin S_{BET} yüzey alanı ve gözenek özellikleri ($C_{0,GO}= 2.0 \text{ mg.mL}^{-1}$; $T= 150 \text{ }^{\circ}\text{C}$)

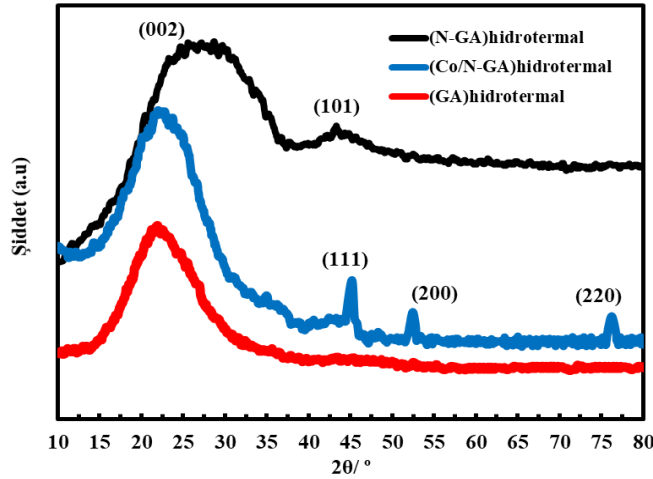
Örnek	S_{BET} ($\text{m}^2.\text{g}^{-1}$)	V_{mikro} ($\text{cm}^3.\text{g}^{-1}$)	V_{mezo} ($\text{cm}^3.\text{g}^{-1}$)	V_{toplam} ($\text{cm}^3.\text{g}^{-1}$)	% V_{mikro}	% V_{mezo}
(GA) _{hidrotermal}	290.0	0.251	0.204	0.456	55.16	44.84
(N-GA) _{hidrotermal}	793.5	0.341	0.417	0.757	44.97	55.03
(Co/N-GA) _{hidrotermal}	756.0	0.554	0.704	1.258	44.03	55.97



Şekil 4.81 Hidrotermal indirgeme kaynaklı kendiliğinden birleşme yöntemi ile üretilen GA'ların N_2 adsorpsiyon-desorpsiyon izotermeleri ve BJH gözenek boyut dağılımları

Şekil 4.82'de, hidrotermal indirgeme ile elde edilen GA'ların XRD spektrumları sunulmuştur. (N-GA)_{hidrotermal} yaklaşık $2\theta = 26.3^{\circ}$ 'te görülen karakteristik kırınım zirvesinde (002), XRD pikinin (Co/N-GA)_{hidrotermal} ve (GA)_{hidrotermal} aerojellerine göre

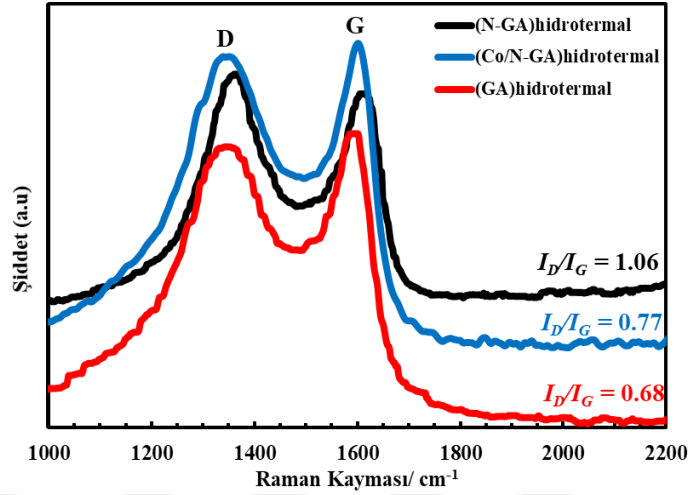
genişlemiş olması, yapıya N-katkılanması sonucu yapının tekrar düzenlendiğini ve uzaklaşmış grafen tabakalarının varlığını kanıtlamaktadır. (Co/N-GA)_{hidrotermal} aerojeli için bu değer, $2\theta = 22.5^\circ$ 'e kaymış ve pik genişliği daralmıştır. Bunun temel sebebi, S_{BET} yüzey alanı ölçümlerinden de kanıtlanabileceği gibi, grafen tabakalarının birbirine yaklaşması sonucu grafitik yapılarının artması ve yüzey alanının azalmasıdır. (N-GA)_{hidrotermal} aerojeli için $2\theta = 43.1^\circ$ 'te görülen düşük grafitik derecenin karakteristik kırınım zirvesi (101), yapıya Co atomlarının dahil olması ile grafitik yapının yeniden düzenlenmesi sonucu kaybolmuştur. (Co/N-GA)_{hidrotermal} için yaklaşık $2\theta = 44.3^\circ$, $2\theta = 52.4^\circ$ ve $2\theta = 76.1^\circ$ görülen karakteristik pikler sırasıyla metalik Co'nun ve Co₂N'nin (111), (200) ve (220) kırınımına ait olup (JCPDS Kart No. 15-0806), yapıya dahil olan Co atomunun kanıtıdır.



Şekil 4.82 Hidrotermal indirgeme kaynaklı kendiliğinden birleşme yöntemi ile üretilen GA yapılarına ait XRD spektrumları

Şekil 4.83'te sunulan Raman spektrumunda, D-bandı ve G-bandına karşılık gelen pikler tüm GA numunelerinde görülmüştür. D bandı karşılık gelen pikler (GA)_{hidrotermal}, (N-GA)_{hidrotermal} ve (Co/N-GA)_{hidrotermal} aerojelleri için sırasıyla, yaklaşık 1349 cm^{-1} , 1366 cm^{-1} ve 1352 cm^{-1} ; G bandı için sırasıyla 1592 cm^{-1} , 1610 cm^{-1} ve 1600 cm^{-1} 'de görülmüştür. I_D/I_G değeri yapıya N-katkılanması ile 0.68'den 1.06 ve 0.77'e yükselmiştir. 3D yapının oluşumu sırasında, grafen tabakalar tekrar düzenlenmesi, melaminin de hem N-kaynağı hem de iskelet görevi görmesi sonucu, bu oran <1.0 bulunmuş olabilir. (N-GA)_{hidrotermal} aerojeli için hesaplanan I_D/I_G oranının 1.06'dan, yapıya Co atomlarının dahil olmasıyla

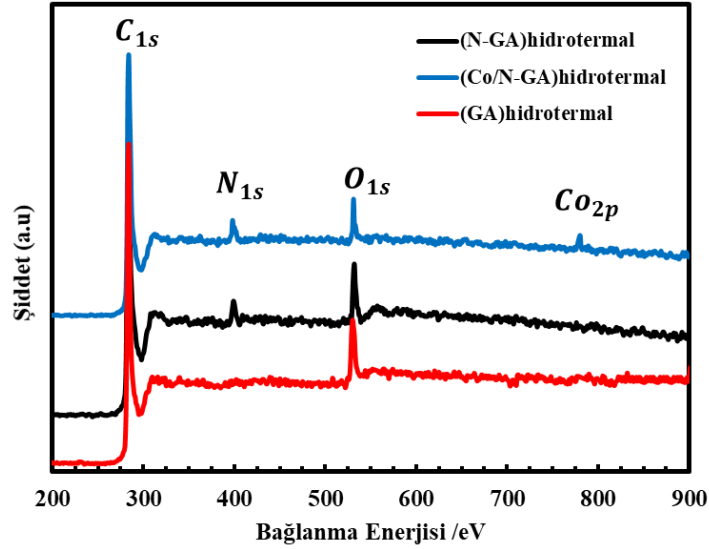
0.77'ye düşmesi, Co'nun N- katkılı grafen aerogelin kalitesini önemli oranda artırdığını kanıtlamaktadır.



Şekil 4.83 Hidrotermal indirgeme kaynaklı kendiliğinden birleşme yöntemi ile üretilen GA yapılarına ait Raman spektrumları

Elde edilen yapıların yüzey element bileşimi ve azot bağlanma konfigürasyonlarını analiz etmek için XPS analizi gerçekleştirilmiştir. Hidrotermal indirgeme yoluyla elde edilen aerojellere ait XPS spektrumları Şekil 4.84'te sunulmuştur. (GA)_{hidrotermal} örneğine ait XPS spektrumu yalnızca karbon ve oksijen atomunun varlığını gösterirken, (N-GA)_{hidrotermal} ve (Co/N-GA)_{hidrotermal} aerojellerine ait spektrumda N atomlarının grafen yüzeyine katkıldığı kanıtlanmıştır. Yapıya katkılanan N atomlarının bağlanma konfigürasyonlarının incelenmesi amacıyla yüksek çözünürlüklü N_{1s} spektrumu da detaylı olarak incelenmiştir. Ayrıca, (Co/N-GA)_{hidrotermal} aerojeline ait spektrumda, yaklaşık 780 eV bağlanma enerjisinde görülen pik, yapıya Co atomunun da başarılı bir şekilde dahil olduğunu kanıtlamaktadır. Elde edilen XPS spektrumları sonucu herbir aerogel için hesaplanan yüzey elementel bileşimi Çizelge 4.26'da sunulmuştur. Elde edilen sonuçlar, kalıp temelli sentez ile üretilen N-GN'lerin sahip olduğu N (%)'si ile kıyaslanırsa, (N-GA)_{hidrotermal} ve (Co/N-GA)_{hidrotermal} aerojelleri, sırasıyla % 6.5 ve % 6.4'lük N içeriği ile en yüksek oranda N içerdiği görülmektedir. Fakat yapıda yer alan N miktarının %'si elektrokimyasal performansa doğrudan etki etmediği bilindiğinden, katkılanan N atomlarının grafen tabakasına hangi konfigürasyonda bağlandığı büyük önem taşımaktadır. Çizelge 4.26'da görüldüğü gibi, (Co/N-GA)_{hidrotermal} yapısında yer

alan metalik Co atomları ile N atomu sinerjistik etki yaratarak yapının elektrokimyasal performansını artırması beklenmektedir.



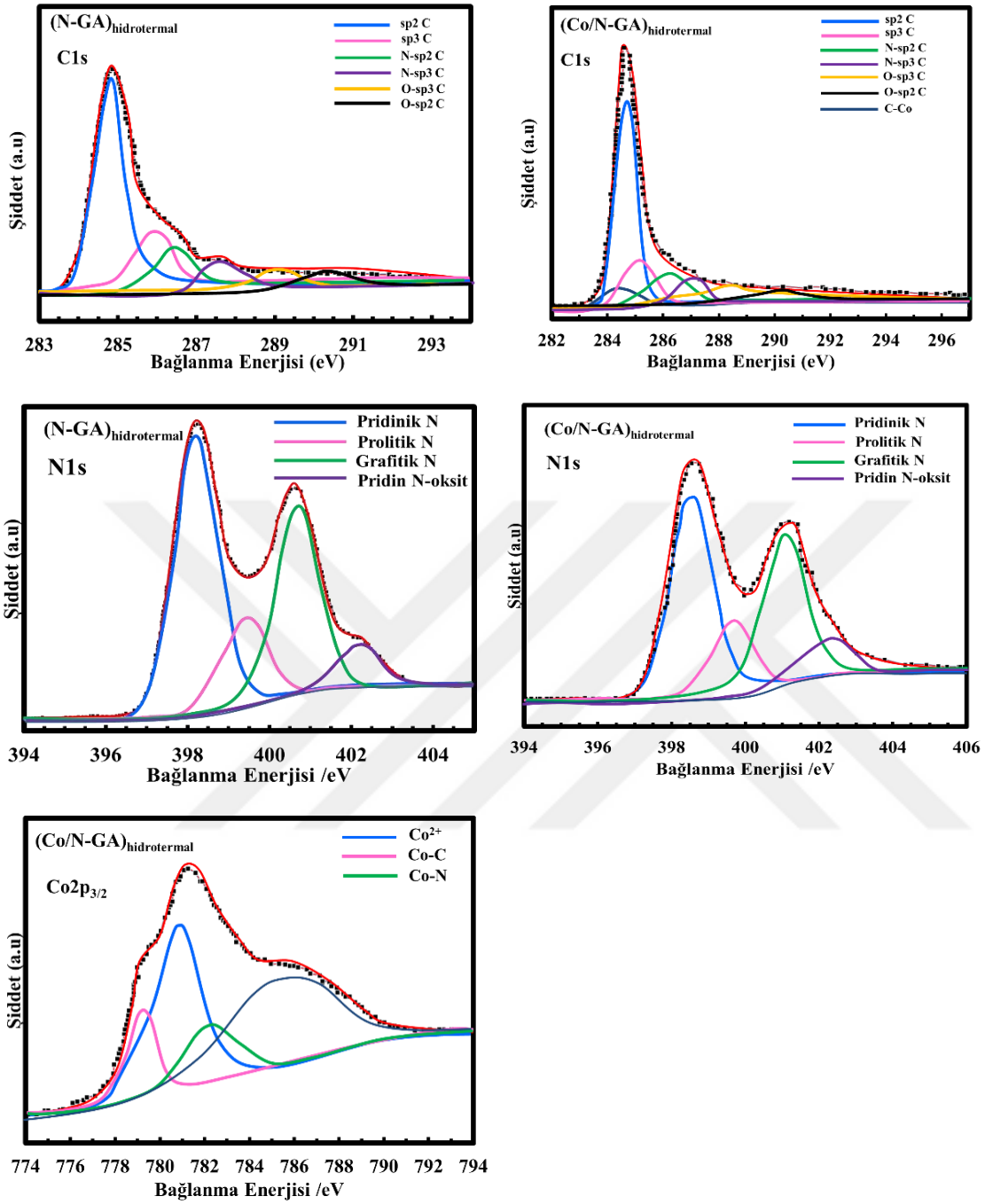
Şekil 4.84 Hidrotermal indirgeme kaynaklı kendiliğinden birleşme yöntemi ile üretilen GA'lere ait XPS spektrumları

Çizelge 4.26 Hidrotermal indirgeme kaynaklı kendiliğinden birleşme yöntemi ile üretilen GA'ların yüzey element bileşimi

Örnek	C (%)	O (%)	N (%)	Co (%)	N fonksiyonel grup (%at)			
					Pridinik	Pirolitik	Grafitik	Piridin-N oksit
GO	80.3	17.2	-	-	-	-	-	-
(GA)hidrotermal	88.8	11.2	-	-	-	-	-	-
(N-GA)hidrotermal	85.1	8.1	6.8	-	42.6	14.1	32.4	10.9
(Co/N-GA)hidrotermal	85.3	7.9	6.4	0.4	41.9	13.8	36.5	7.8

(N-GA)_{hidrotermal} ve (Co/N-GA)_{hidrotermal} aerojellerinin, yüzey element bileşimi, N ve C bağlanma konfigürasyonlarını analiz etmek için yüksek çözünürlüklü C1s, N1s ve C2p_{3/2} XPS karakterizasyonları gerçekleştirilmiştir (Şekil 4.85). Her iki aerjel için elde edilen yüksek çözünürlüklü C1s spektrumlarında yaklaşık ~286.6 eV ve 287.5 eV'da görülen pikler sırasıyla N-sp²C ve N-sp³C bağlanmalarına aittir. Spektrumlar, N atomlarının grafen yüzeyine katkıldığını kanıtlamaktadır. C1s spektrumlarından da görülebileceği

gibi (N-GA)_{hidrotermal} aerjelinde yer alan sp² hibritleşmesi yapmış C atomlarının yüzdesi, (Co/N-GA)_{hidrotermal} aerjeline göre daha fazladır. Bunun temel sebebi, yapıya Co atomlarının da dahil olmasıdır. Yaklaşık ~284 eV bağlanma enerjisinde görülen pik, C-Co bağına doğrulanmaktadır. Yüksek çözünürlüklü N1s spektrumlarından hesaplanan yüzey atomik N yüzdeleri Çizelge 4.26'da sunulmuştur. Her iki aerjelin N-katkılanma %'si ve katkılanan azot atomlarının konfigürasyonu birbirine benzer özelliktedir. N-katkılı grafen yapılarında, grafitik N, piridinik N ve pirolitik N elektrokimyasal hücrede spesifik kapasitansa katkıda bulunurken, özellikle grafitik N ve pridinik N yapıları elektrokatalitik performansı artırarak ORR reaksiyonun 4e⁻ yoluyla gerçekleşmesine yardımcı olduğu bilinmektedir (Faisal vd. 2017). Üretilen her iki aerjel de grafitik ve pridinik N yüzdesi bakımından zengin olup, bu durumun elektrokimyasal özelliğe katkıda bulunması beklenmektedir. Bunun yanı sıra (N-GA)_{hidrotermal} aerjelinin yapısında yer alan Pridinik N-oksit %'sinin daha fazla oluşu, yapının δ^+ yüklenerek, artan elektroaktif yüzey alana da bağlı olarak, ORR etkinliğini artırabileceği öngörülmektedir. Co_{2p_{3/2}}'ye ait yüksek çözünürlük spektrum incelendiğinde, Co atomlarının, grafen aerjel matrisine farklı bağlanma türleri ile eklendiği, dolayısıyla (Co/N-GA)_{hidrotermal} aerjelinin başarıyla sentezlendiğini görülmektedir. Metalik Co ve kısmen okside olmuş Co'nun, yapısı göz önüne alındığında, (Co/N-GA)_{hidrotermal} aerjelinin ORR elektrokatalizör etkinliğinin yüksek olması beklenmektedir. XPS sonuçları, BET yüzey alanı ölçümü, Raman ve XRD analiz sonuçları birlikte değerlendirildiğinde, yüksek yüzey alanına ve düzenli gözenek dağılımına sahip 3D grafen aerjel yapılarının hidrotermal indirgeme kaynaklı kendiliğinden birleşme yöntemi ile başarılı bir şekilde elde edilebileceği görülmüştür. Ayrıca, ortama N-kaynağı olarak eklenen Melaminin grafen aerjele başarılı şekilde N-katkılayabildiği kanıtlanmıştır.



Şekil 4.85 (N-GA)_{hidrotermal} ve (Co/N-GA)_{hidrotermal} aerojellerine ait yüksek çözünürlüklü C1s, N1s ve Co2p_{3/2} XPS spektrumları

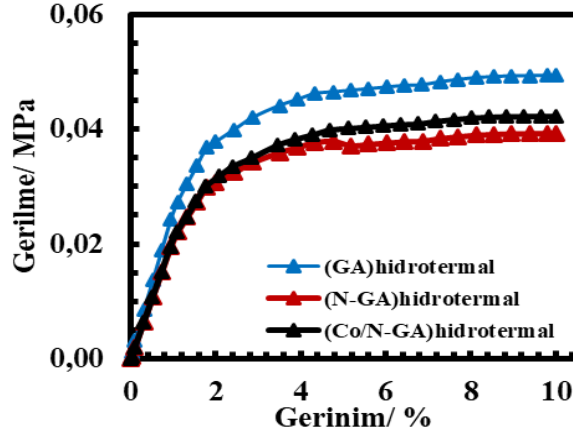
Hidrotermal indirgeme kaynaklı kendiliğinden birleşme yöntemiyle üretilen (N-GA)_{hidrotermal} ve (Co/N-GA)_{hidrotermal} aerojellerin görünür yoğunluk değerleri, indirgeyici ajan kullanılarak kendiliğinden birleşme yöntemi ile elde edilmiş olan GA'larınki ile karşılaştırıldığında, çok daha düşük olduğu görülmektedir. Termal işlem, yapıdaki oksijen içeren fonksiyonel grupların uzaklaşması sonucu, yapının elektriksel iletkenliğini

artırmıştır (Çizelge 4.27). Elde edilen sonuçlar değerlendirildiğinde, hidrotermal indirgemenin elde edilen aerojellerin yapısal ve fizikokimyasal özelliklerinde iyileştirme sağladığı sonucuna varılmıştır.

Çizelge 4.27 Hidrotermal indirgeme kaynaklı kendiliğinden birleşme yöntemi ile üretilen grafen aerojellerin görünür yoğunluğu ve elektriksel iletkenlik değerleri ($C_{0,GO} = 2.0 \text{ mg.mL}^{-1}$; $T = 150 \text{ }^\circ\text{C}$)

Örnek	Görünür Yoğunluk (mg.cm^{-3})	Isıl İşlem Öncesi Yığın Elektriksel İletkenlik (S.m^{-1})	Isıl İşlem Sonrası Yığın Elektriksel İletkenlik (S.m^{-1})
(GA) _{hidrotermal}	50.61	7.35	29.23
(N-GA) _{hidrotermal}	8.06	10.05	38.16
(Co/N-GA) _{hidrotermal}	9.57	9.18	32.72

Hidrotermal indirgeme kaynaklı kendiliğinden birleşme yöntemi ile üretilen grafen aerojellerin mekanik özelliklerini belirlemek için elde gerilim-gerinim davranışları Şekil 4.86'da sunulmuştur. Şekil 4.86'dan görülebileceği gibi, elastik bölgede, gerinim, gerilme ile doğrusal olarak artmıştır. Ardından, plastik deformasyon bölgesinde, tipik plastik deformasyon davranışı göstermiştir. En yüksek mekanik dayanım özelliklerini, 0.047 MPa akma dayanımı ve 0.84 MPa Young modülü değerleri ile (GA)_{hidrotermal} aerojeli göstermiştir. (N-GA)_{hidrotermal} ve (Co/N-GA)_{hidrotermal} aerojelleri için ölçülen akma dayanımı değerleri sırasıyla 0.037 MPa, 0.044 MPa ve 0.084 MPa iken, bu aerojeller için hesaplanan Young modülü değerleri 0.66 MPa ve 0.78 MPa'dır. (GA)_{hidrotermal} aerojeli daha yoğun istiflenmiş grafen tabakalarında oluştuğu ve buna bağlı olarak görünür yoğunluğu daha yüksek olduğu için, diğer aerojellere kıyasla daha üstün mekanik dayanım özelliği göstermiştir. Elde edilen sonuçlar, literatürde sunulan, 3D grafen yapılara ait Young modülü değer aralığındadır (0.26-20 MPa) (Zhou vd. 2013; Xu vd. 2010; Bonnet vd. 2007).



Şekil 4.86 Hidrotermal indirgeme kaynaklı kendiliğinden birleşme yöntemi ile üretilen grafen aerojellerin mekanik dayanım özellikleri

❖ Elektrokimyasal karakterizasyon

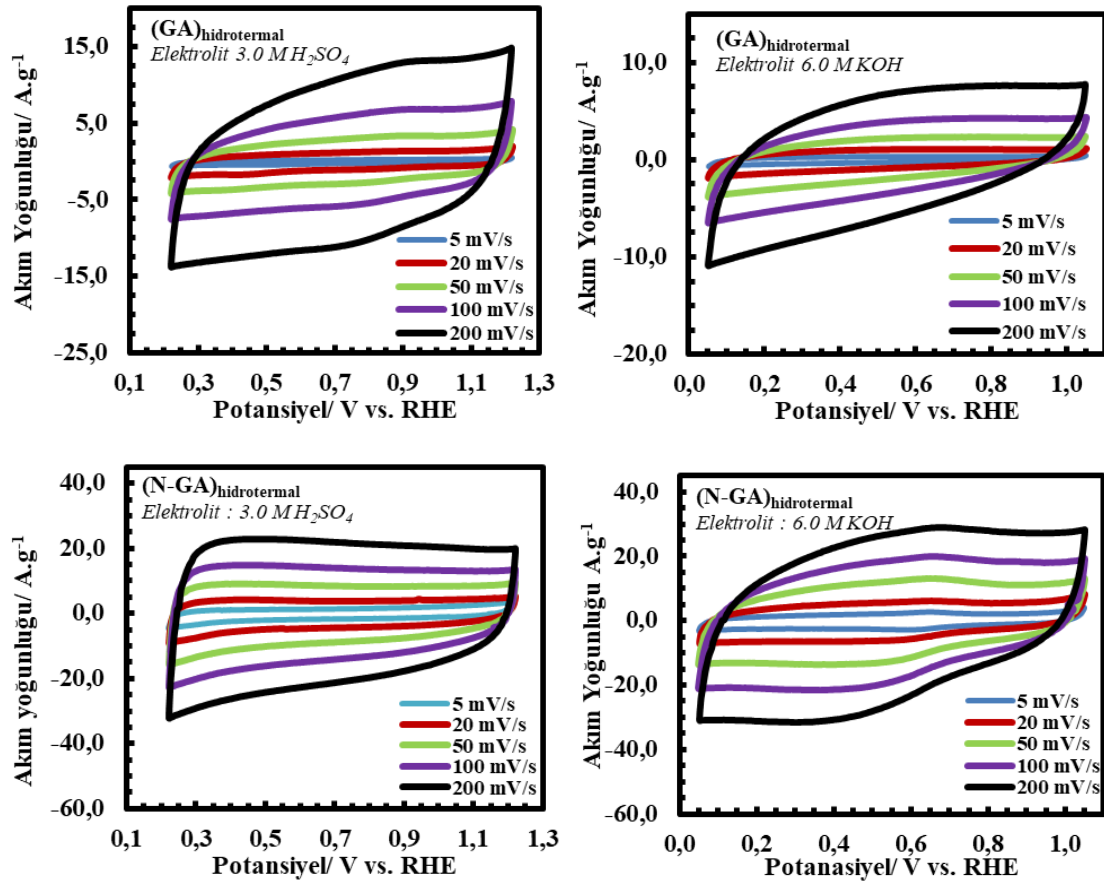
i. Üç elektrotlu elektrokimyasal hücrede karakterizasyon

Hidrotermal indirgeme kaynaklı kendiliğinden birleşme yöntemi ile elde edilen GA'ların elektrokimyasal karakterizasyonları, 3.0 M H₂SO₄ ve 6.0 M KOH elektrolit ortamlarında, üç elektrotlu elektrokimyasal hücrede, dönüşümlü voltamogram (CV) ve galvonostatik şarj-deşarj (GCD) testleri ile belirlenmiştir.

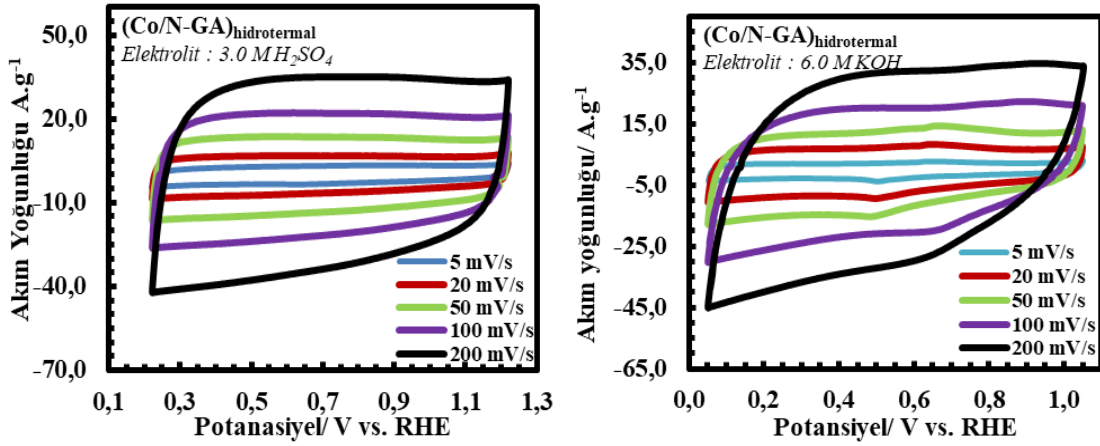
Üretilen (Co/N-GA)_{hidrotermal}, (N-GA)_{hidrotermal} ve (GA)_{hidrotermal} yapıları için asidik ve bazik elektrolit ortamlarında, 5-200 mV.s⁻¹ arasındaki farklı potansiyel tarama hızlarında dönüşümlü voltametri tekniği ile elde edilen CV voltamogramları Şekil 4.87'de sunulmuştur. Üretilen 3D yapıya, azot ve kobalt atomunun katkılanması ile CV voltamogramlarından da görülebileceği gibi yüksek kapasitif davranış sergilemiştir. (N-GA)_{hidrotermal} ve (Co/N-GA)_{hidrotermal} aerojelleri için elde edilen voltamogramlarda, yapıya dahil olan N ve Co atomlarının pseudokapasitif katkısından kaynaklanan kambur gözlenmiştir. XRD ve XPS spektrumlarıyla da kanıtlandığı üzere (Co/N-GA)_{hidrotermal} yapısına, Co atomunun da katkılanması ile N ve Co sinerjistik etki yaratmış ve elektrokimyasal performansa katkıda bulunmuştur.

Kendiliğinden birleşme yöntemi ile elde edilen diğer GA yapıları ile karşılaştırıldığında, hidrotermal indirgeme kaynaklı kendiliğinden birleşme yöntemiyle elde edilen N- katkılı

ve Co-destekli aerojellere ait CV voltamogramında, akım yoğunluğu aralıklarında belirgin bir genişleme görülmektedir. Bunun temel nedeni, sahip olduğu yüksek S_{BET} yüzey alanları ve toplam gözenek hacmidir. Ayrıca, yapıda yer alan N ve Co atomlarının pseudokapasitif davranışı da elektrokimyasal performansa belirgin katkıda bulunmuştur. Ayrıca, hidrotermal indirgeme kaynaklı birleşmede oluşan düzenli 3D yapı, elektrolit iyonlarının difüzyonundan kaynaklı kütle aktarım sınırlamalarını minimuma indirmiş olabilir. Elde edilen sonuçlar, gözenek boyut dağılım analizleri ve SEM görüntüleri ile de tutarlıdır. Elde edilen (N-GA)_{hidrotermal} ve (Co/N-GA)_{hidrotermal}'in, morfolojik ve gözenek özelliklerine bağlı olarak, asidik elektrolit ortamında daha yüksek elektrokimyasal performans sergilediği görülmüştür. Sahip olduğu gelişmiş gözenek yapısı sayesinde, yüksek tarama hızlarında dahi ideal kapasitif davranış sergilemiştir.

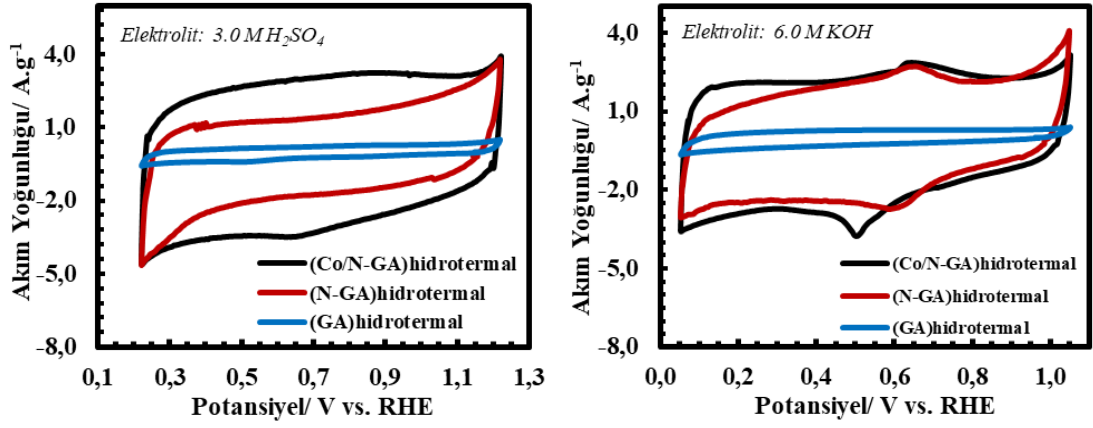


Şekil 4.87 Hidrotermal indirgeme kaynaklı birleşme yöntemi ile üretilen grafen aerojellerin üç elektrotlu elektrokimyasal hücrede farklı tarama hızlarında elde edilmiş CV voltamogramları



Şekil 4.87 Hidrotermal indirgeme kaynaklı birleşme yöntemi ile üretilen grafen aerojellerin üç elektrotlu elektrokimyasal hücrede farklı tarama hızlarında elde edilmiş CV voltamogramları (devam)

Hidrotermal indirgeme kaynaklı birleşme yöntemi ile üretilen grafen aerojellerin elektrokimyasal özelliklerinin karşılaştırılması, 5 mV.s^{-1} potansiyel tarama hızında gerçekleştirilmiştir (Şekil 4.88). Kontrol numunesi olarak üretilen katkılanmamış (GA)_{hidrotermal} aerojeli ile kıyaslandığında, (Co/N-GA)_{hidrotermal}'in özellikle asidik elektrolit ortamında dikdörtgensel ideal kapasitif davranış gösterdiği ve CV voltamogramında akım yoğunluğu değerlerinde yaklaşık 3 katı bir artış olduğu görülmektedir. Bunun sebebi, yüksek bağlanma enerjisine sahip olan, N içeren fonksiyonel grupların ve Co atomunun redoks reaksiyonunda yer almasıdır. Bazı ortamlarda, (Co/N-GA)_{hidrotermal}'in CV eğrisindeki (Şekil 4.88) yaklaşık 0,5 -0,6 V'taki belirgin kamburluk, piridin-N oksit gruplarının redoks reaksiyonunda yer alması sonucu gözlenmiştir.



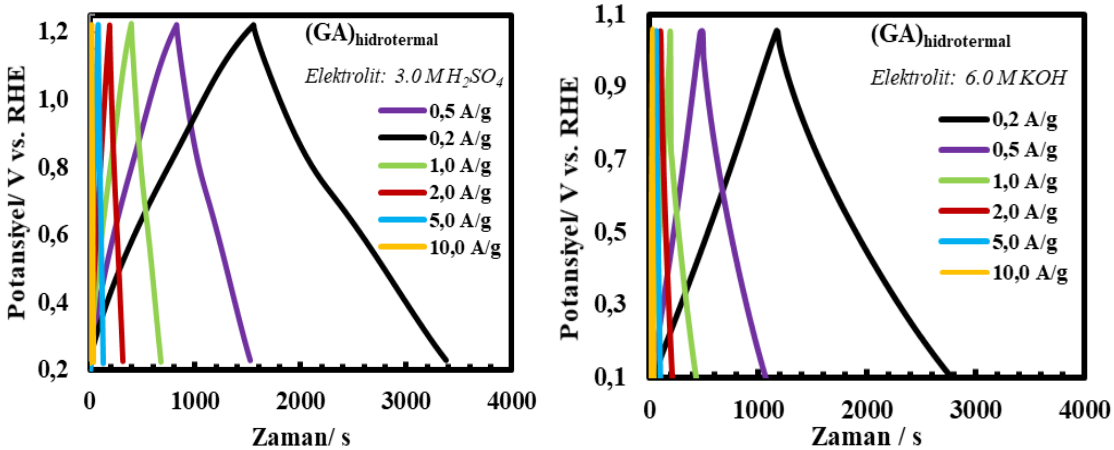
Şekil 4.88 Hidrotermal indirgeme kaynaklı birleşme yöntemi ile üretilen grafen aerojellerin üç elektrotlu elektrokimyasal hücrede, farklı elektrolit ortamlarında, $5 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ tarama hızında elde edilmiş CV voltamogramları

Çizelge 4.28’de hidrotermal indirgeme kaynaklı birleşme yöntemi ile üretilen grafen aerojellerin, her iki elektrolit ortamında elektrot aktif madde kütlesi temel alınarak hesaplanan spesifik kapasitans (C_s ; $\text{F} \cdot \text{g}^{-1}$) değerleri sunulmuştur. En yüksek spesifik kapasitans değerlerine, $3.0 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ elektrolit ortamında $5 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ potansiyel tarama hızında ulaşılmıştır. Bu değer, $(\text{Co/N-GA})_{\text{hidrotermal}}$ için $644 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$ olarak hesaplanmışken, $(\text{N-GA})_{\text{hidrotermal}}$ ve $(\text{GA})_{\text{hidrotermal}}$ aerojelleri için sırasıyla $581 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$ ve $362 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$ olarak bulunmuştur. Hesaplanan spesifik kapasitans değerlerinden de görüldüğü gibi yapıda yer alan Co ve N atomlarının sinerjistik etkisi ile elektrokimyasal performansta artış gözlenmiştir.

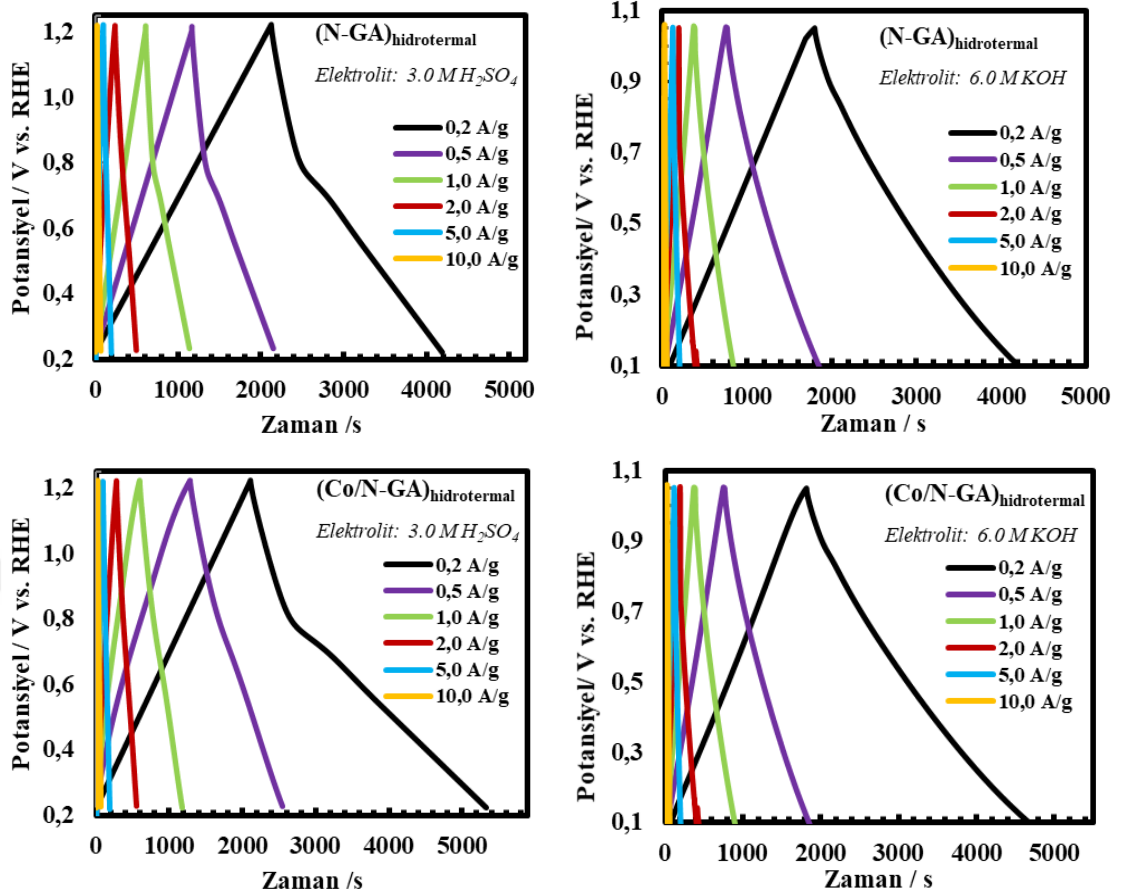
Çizelge 4.28 Hidrotermal indirgeme kaynaklı birleşme yöntemi ile üretilen grafen aerojellerin üç elektrotlu elektrokimyasal hücrede farklı elektrolit ortamlarında CV ve GCD analizlerinden elde edilen spesifik kapasitans (C_s) değerlerinin karşılaştırılması

Örnek	Spesifik Kapasitans / F.g ⁻¹										
	Potansiyel Tarama Hızı / mV. s ⁻¹					Akım Yoğunluğu / A.g ⁻¹					
	5	20	50	100	200	0.2	0.5	1.0	2.0	5.0	10
(GA) _{hidrotermal}	362	327	281	246	226	366	351	285	264	249	230
3.0 M H₂SO₄ (N-GA) _{hidrotermal}	581	575	566	534	491	574	563	543	531	505	488
(Co/N-GA) _{hidrotermal}	644	611	590	555	508	646	638	588	570	517	491
(GA) _{hidrotermal}	348	306	285	219	208	355	336	273	261	226	204
6.0 M KOH (N-GA) _{hidrotermal}	572	565	549	507	479	570	559	519	493	473	462
(Co/N-GA) _{hidrotermal}	634	593	571	514	485	630	610	577	557	510	484

3.0 M H₂SO₄ ve 6.0 M KOH elektrolitinde, her bir örnek için üç elektrotlu elektrokimyasal hücrede farklı akım yoğunluklarında (0.2 A.g⁻¹ - 10.0 A.g⁻¹) GCD eğrileri elde edilmiştir (Şekil 4.89). Çizelge 4.28’de, sırasıyla asidik ve bazik elektrolitlerde, IR düşüşü hariç tutularak GCD deşarj eğrisinden hesaplanan C_s değerlerinin, akım yoğunluğu ile değişimi sunulmuştur. CV ve GCD verilerinden hesaplanan C_s değerlerinin birbiri ile uyumlu olduğu görülmüştür.



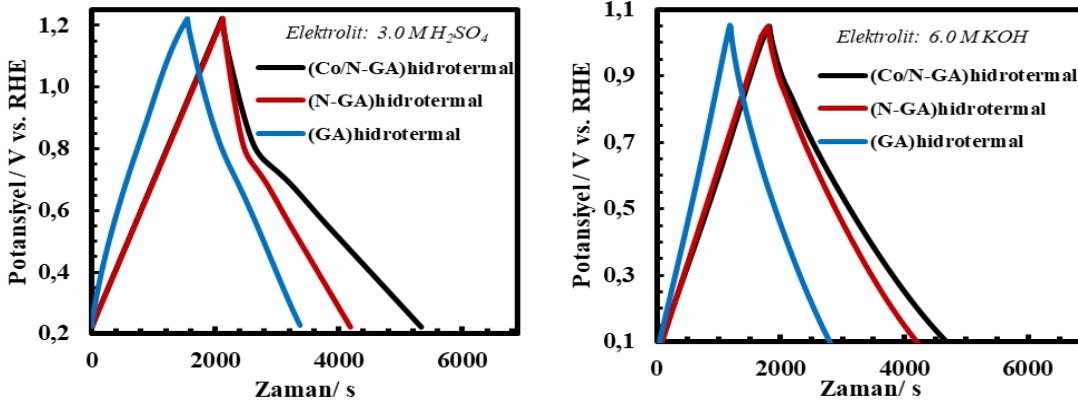
Şekil 4.89 Hidrotermal indirgeme kaynaklı birleşme yöntemi ile üretilen grafen aerojellerin üç elektrotlu elektrokimyasal hücrede asidik ve bazik elektrolit ortamlarında farklı akım yoğunluklarındaki GCD eğrileri



Şekil 4.89 Hidrotermal indirgeme kaynaklı birleşme yöntemi ile üretilen grafen aerojellerin üç elektrotlu elektrokimyasal hücrede asidik ve bazik elektrolit ortamlarında farklı akım yoğunluklarındaki GCD eğrileri (devam)

Şekil 4.90'da asidik ve bazik elektrolit ortamında, 0.2 A.g⁻¹ akım yoğunluğunda elde edilen GCD eğrilerinin karşılaştırılması sunulmuştur. Diğer yöntemlerle elde edilen grafen aerojellere kıyasla hem asidik hem bazik elektrolit ortamında daha yüksek spesifik kapasitans değerlerine ulaşmıştır. Bu durumun temel nedeni, (yüksek S_{BET} yüzey alanı, yapısında yer alan N- ve Co- içeren yüzey fonksiyonel grupların elektrokimyasal davranışa pseudokapasitif katkısı ve elektroaktif yüzey alanının daha yüksek olmasıdır. GCD eğrileri incelendiğinde, (N-GA)_{hidrotermal} ve (Co/N-GA)_{hidrotermal}'in şarj-deşarj eğrilerin simetrik, doğrusal ve uzun süreli şarj/deşarj özelliktedir. Bu durum, genişletilmiş CV'lerine de yansımaktadır. Asidik elektrolit ortamında, (N-GA)_{hidrotermal} ve (Co/N-GA)_{hidrotermal} aerojellerinin, kalıp temelli üretim yöntemi ile elde edilen N-GN örneklerine benzer davranış gösterdiği görülmektedir. Deşarj basamağında, yaklaşık 0.80 V ile 0.70

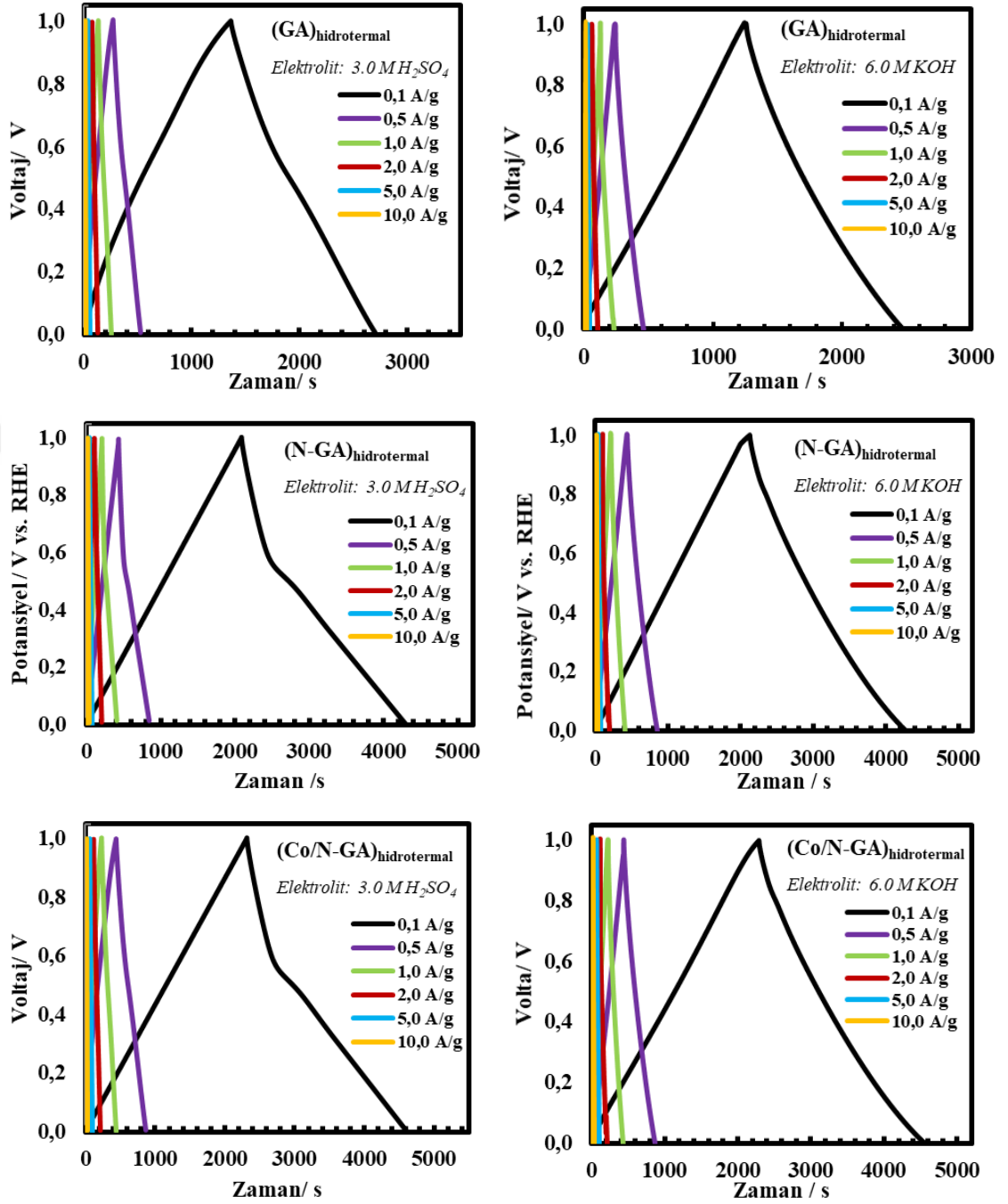
V civarında başlayan kamburun, yapıda yer alan azot fonksiyonel gruplarının pseudokapasitif katkısını açıkça doğrulamaktadır (Wang vd. 2012).



Şekil 4.90 Hidrotermal indirgeme kaynaklı birleşme yöntemi ile üretilen grafen aerojellerin üç elektrotlu elektrokimyasal hücrede (a) 3.0 M H₂SO₄, (b) 6.0 M KOH elektrolit ortamında 0.2 A g⁻¹ akım yoğunluğundaki GCD eğrileri

ii. Swagelok® tipi iki elektrotlu hücrede elektrokimyasal karakterizasyon ve performans değerlendirmesi

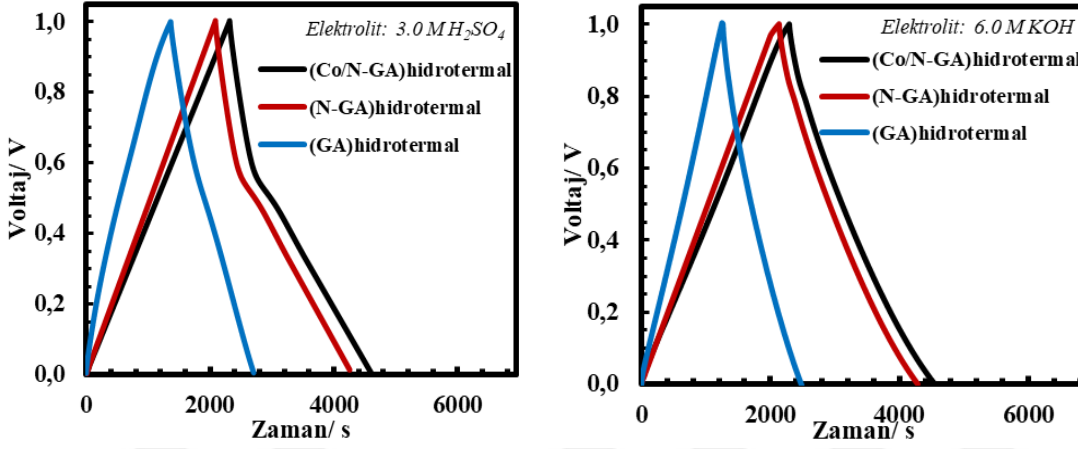
Hidrotermal indirgeme kaynaklı birleşme yöntemi ile üretilen grafen aerojellerin süperkapsitör performans testleri, Swagelok® tipi iki elektrotlu hücrede 3.0 M H₂SO₄ ve 6.0 M KOH elektrolitlerinde gerçekleştirilmiştir. Galvonastatik şarj/deşarj (GCD) testleri, 0.1-10.0 A.g⁻¹ sabit akım yoğunluğunda gerçekleştirilmiştir. Süperkapsitör hücresine ait spesifik kapasitans, enerji ve güç yoğunluğu, döngü ömrü ve Coloumbic verim değerleri hesaplanmıştır. Örneklerin farklı akım yoğunluklarında elde edilen GCD eğrileri Şekil 4.91’de sunulmuştur.



Şekil 4.91 Hidrotermal indirgeme kaynaklı birleşme yöntemi ile üretilen grafen aerojellerin iki elektrotlu elektrokimyasal hücrede asidik ve bazik elektrolit ortamlarında farklı akım yoğunluklarındaki GCD eğrileri

Örneklerin sabit akım yoğunluğunda şarj-deşarj özelliklerinin karşılaştırılabilmesi için 0.1 A.g⁻¹ akım yoğunluğunda elde edilen sonuçların karşılaştırılması Şekil 4.92'de

sunulmuştur. Aerojellerin şarj-deşarj davranışları, CV voltamogramları ile uyum içerisinde olup, uzun süreli şarj/deşarj özelliği göstermektedir.



Şekil 4.92 Hidrotermal indirgeme kaynaklı birleşme yöntemi ile üretilen grafen aerojellerin iki elektrotlu elektrokimyasal hücrede asidik ve bazik elektrolit ortamlarında 0.1 A.g⁻¹ akım yoğunluğunda elde edilen GCD eğrileri

Çizelge 4. 29 ve Çizelge 4. 30'da sırasıyla asidik ve bazik elektrolit ortamında, şarj-deşarj eğrilerinden elde edilen veriler doğrultusunda farklı akım yoğunluklarında elde edilen spesifik kapasitans, enerji yoğunluğu ve güç yoğunluğu değerleri sunulmaktadır. Elde edilen sonuçlar incelendiğinde, azot kaynağı olarak kullanılan melaminin, grafen tabakalarını ayırarak grafen aerojelin hem spesifik yüzey alanını hem de heteroatom katkılayarak kapasitatif özelliğini büyük ölçüde artırdığı görülmektedir. Azot katkılama işleminin, kontrol numunesi olarak üretilen (GA)_{hidrotermal} için elde edilen spesifik kapasitans değerlerinde yaklaşık 1.5- 2.0 kat artışa neden olduğu görülmüştür. En yüksek spesifik kapasitans değerine, 3.0 M H₂SO₄ elektrolit ortamında ve 0.1 A.g⁻¹ akım yoğunluğunda (Co/N-GA)_{hidrotermal} aerojelinin elektrot malzemesi olarak kullanıldığı süperkapasitör hücresinde ulaşılmıştır. GCD eğrileri incelendiğinde, asidik elektrolit ortamında, üç elektrotlu elektrokimyasal hücrede elde edilen GCD eğrileri ile uyumlu olarak, (N-GA)_{hidrotermal} ve (Co/N-GA)_{hidrotermal} aerojellerinin,deşarj basamağında, yaklaşık 0.80 V ile 0.70 V civarında başlayan kambur görülmektedir. Bu da, yapıda yer alan N-fonksiyonel gruplarının pseudokapasitif katkısını doğrulamaktadır.

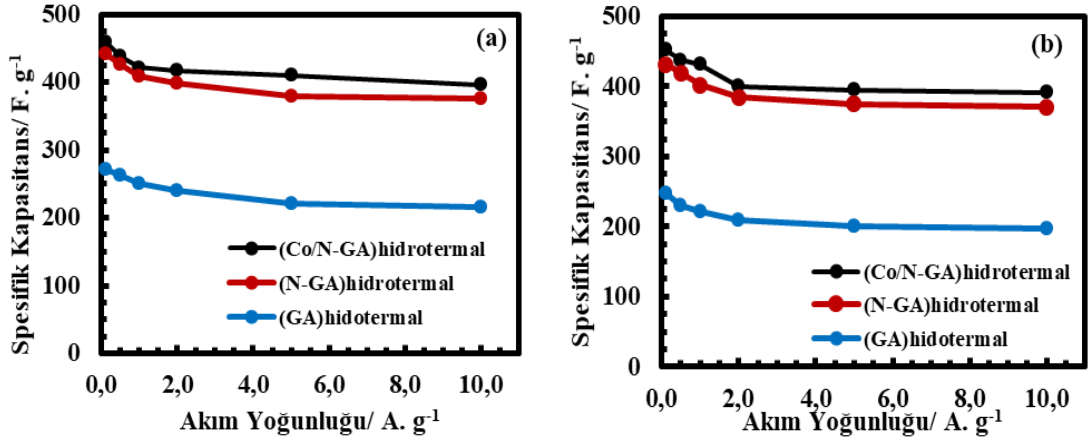
Çizelge 4. 29 Hidrotermal indirgeme kaynaklı birleşme yöntemi ile üretilen grafen aerojellerin Swagelock® tipi süperkapasitör hücresinde 3.0 M H₂SO₄ elektrolit ortamındaki performans parametreleri

Örnek	Akım Yoğunluğu (A.g ⁻¹)	Spesifik Kapasitans (F. g ⁻¹)	E (W.h.kg ⁻¹)	P (W. kg ⁻¹)	Coulombic Verim
(GA) _{hidrotermal}	0.1	271.7	31.74	84.95	98.8
	0.5	262.2	30.63	444.10	96.3
	1.0	250.8	29.29	863.53	94.7
	2.0	239.3	28.63	1973.78	93.2
	5.0	221.1	26.43	4731.58	87.5
	10.0	214.9	25.70	9459.57	84.2
(N-GA) _{hidrotermal}	0.1	442.0	52.99	86.32	98.9
	0.5	426.0	51.07	431.60	98.2
	1.0	408.0	50.79	866.32	97.1
	2.0	398.0	49.55	1792.64	95.7
	5.0	380.0	47.31	4581.60	95.0
	10.0	376.0	46.81	10023.20	93.9
(Co/N-GA) _{hidrotermal}	0.1	459.9	54.30	85.09	99.1
	0.5	438.1	51.73	433.06	98.9
	1.0	421.3	50.91	872.71	95.5
	2.0	416.9	50.38	1895.86	93.5
	5.0	410.5	49.61	4779.46	92.9
	10.0	396.2	47.88	10091.84	90.5

Çizelge 4. 30 Hidrotermal indirgeme kaynaklı birleşme yöntemi ile üretilen grafen aerojellerin Swagelock® tipi süperkapasitör hücresinde 6.0 M KOH elektrolit ortamındaki performans parametreleri

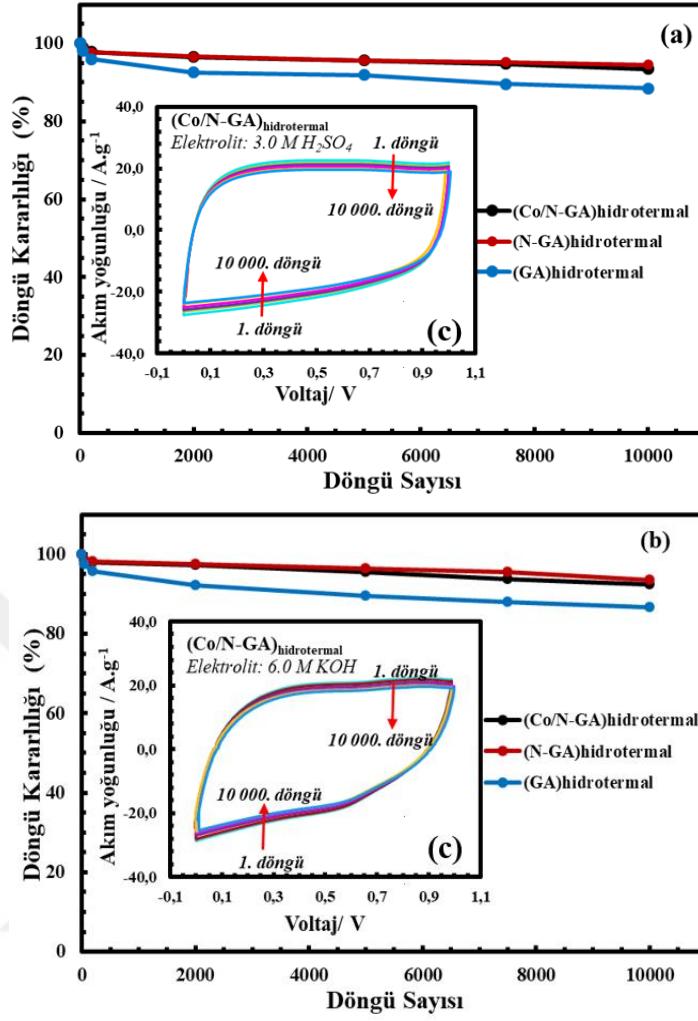
Örnek	Akım Yoğunluğu (A.g ⁻¹)	Spesifik Kapasitans (F. g ⁻¹)	E (W.h.kg ⁻¹)	P (W. kg ⁻¹)	Coulombic Verim
(GA) _{hidrotermal}	0.1	247.5	29.22	85.86	97.9
	0.5	229.9	27.15	428.64	97.9
	1.0	220.7	26.05	852.56	92.4
	2.0	208.9	25.42	1906.42	92.3
	5.0	200.0	24.33	4610.53	86.4
	10.0	196.3	23.88	9343.00	83.6
(N-GA) _{hidrotermal}	0.1	431.4	50.36	84.13	98.8
	0.5	419.3	48.95	420.67	97.4
	1.0	402.4	46.97	841.34	96.6
	2.0	384.4	46.66	1749.85	96.0
	5.0	375.4	45.57	4374.62	93.8
	10.0	370.4	44.96	10015.20	92.5
(Co/N-GA) _{hidrotermal}	0.1	452.4	52.44	83.53	99.1
	0.5	438.1	50.78	425.09	98.2
	1.0	431.3	49.99	836.97	96.9
	2.0	400.4	48.63	1804.87	96.0
	5.0	394.7	47.94	4602.42	91.5
	10.0	391.6	47.56	10072.10	89.5

Şekil 4.93'te asidik ve bazik elektrolit ortamlarında, her bir elektrotun, akım yoğunluğuna bağlı spesifik kapasitans değişimi sunulmuştur. 10 A.g⁻¹ gibi yüksek akım yoğunluğunda dahi üretilen aerojellerin kararlı kapasitatif davranış sergilediği görülmektedir. Ancak, (N-GA)_{hidrotermal} aerojeli ile kıyaslandığında, (Co/N-GA)_{hidrotermal} aerojelinin yapısında yer alan Co atomlarının pseudokapasitif etkisinden kaynaklı döngü kararlılığı nispeten düşüktür.



Şekil 4.93 Hidrotermal indirgeme kaynaklı birleşme yöntemi ile üretilen grafen aerojellerin Swagelock® tipi süperkapasitör hücresinde (a) 3.0 M H₂SO₄ (b) 6.0 M KOH elektrolit ortamında akım yoğunluğu ile spesifik kapasitansın değişim grafiği

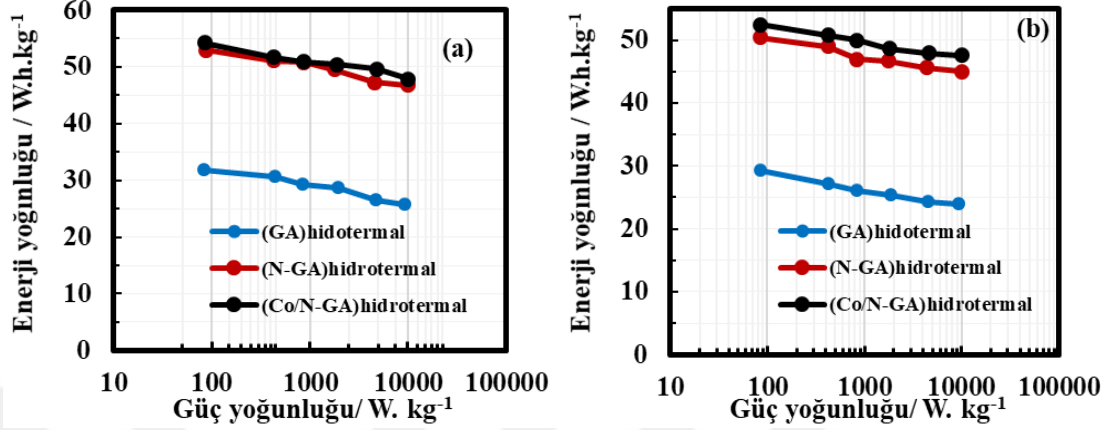
Şekil 4.94'te, 200 mV.s⁻¹ potansiyel tarama hızında 10 000 döngü sonucunda elde edilen döngü kararlılığı test sonuçları sunulmuştur. 3.0 M H₂SO₄ elektrolitinde, (Co/N-GA)_{hidrotermal}, (N-GA)_{hidrotermal} ve (GA)_{hidrotermal} aerojelleri için döngü kararlılığı değerleri ilk 2000. döngüde sırasıyla % 97, % 97 ve % 93; 7500. Döngüde % 95, % 95 ve % 90; 10 000. döngüde ise % 93, % 95 ve % 89 olarak hesaplanmıştır. 6.0 M KOH elektrolitinde ise döngü kararlılığı değerleri (Co/N-GA)_{hidrotermal}, (N-GA)_{hidrotermal} ve (GA)_{hidrotermal} aerojelleri için ilk 2000 döngüde sırasıyla % 97, % 97 ve % 92 olarak belirlenmiştir. Bu değerler, 7500 döngüde %94, % 96 ve % 88, 10 000. döngüde ise % 92, % 93 ve % 87'e düşmüştür. Şekil 4.94'te, (Co/N-GA)_{hidrotermal} aerojeli için, her iki elektrolit ortamında 200 mV.s⁻¹ tarama hızında, 10 000 döngüde elde edilen CV voltamogramları yer almaktadır. 200 mV.s⁻¹ gibi yüksek tarama hızında elde edilen CV voltamogramların neredeyse çakışık olması, yapının kararlı özellikte olduğunu kanıtlamaktadır.



Şekil 4.94 Hidrotermal indirgeme kaynaklı birleşme yöntemi ile üretilen grafen aerojellerin Swagelock® tipi süperkapasitör hücresinde (a) 3.0 M H₂SO₄ (b) 6.0 M KOH elektrolit ortamında 200 mV.s⁻¹ potansiyel tarama hızında döngüsel voltametri tekniği ile 10 000 döngü için elde edilen döngü ömrü test sonuçları (c) (Co/N-GA)_{hidrotermal} aerojelinin CV voltamogramları

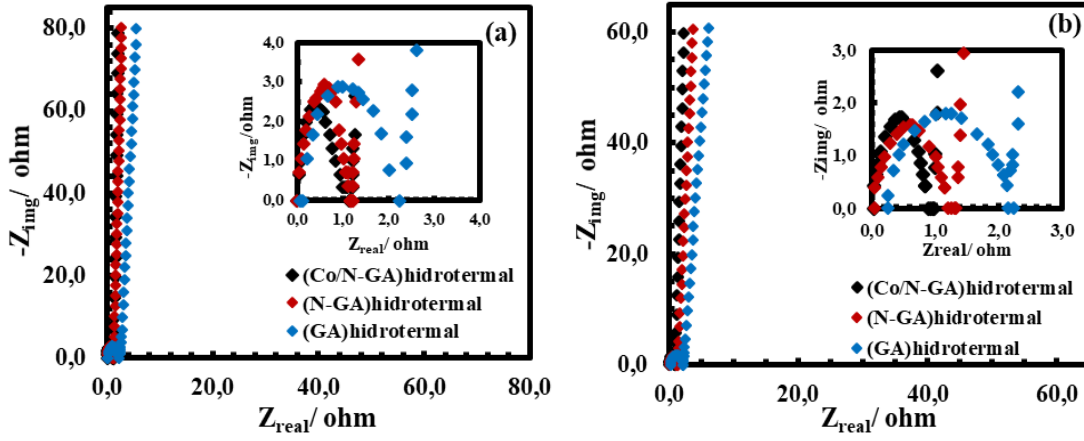
Şekil 4.95'te, hidrotermal indirgeme kaynaklı birleşme yöntemi ile üretilen grafen aerojellerin, 3.0 M H₂SO₄ ve 6.0 M KOH elektrolit ortamlarında oluşturulan Ragone diagramları sunulmuştur. (Co/N-GA)_{hidrotermal} aerojeli en yüksek süperkapasitör performansını sergilemiş olsa da, (N-GA)_{hidrotermal} aerojeli de ona çok yakın davranış göstermektedir. Tüm aerojeller, asidik ve bazik elektrolit ortamlarında, yüksek ve kararlı enerji yoğunluğu değerlerine sahiptir. Ragone diagramından açıkça görüldüğü gibi yapıya metal atomlarının ve heteroatomların dahil olması, enerji yoğunluğu değerlerinde belirgin bir artış sağlamıştır. Elde edilen verilerin, literatürde sunulan Ragone diyagramları ile karşılaştırıldığında, bataryalar için verilen değerlere çok yakın olduğu görülmüştür (Şekil

2.4). Bu da, elde edilen elektrotların, yüksek enerji yoğunluğu gerektiren uygulamalarda kullanılabileceğini kanıtlamaktadır.



Şekil 4.95 Hidrotermal indirgeme kaynaklı birleşme yöntemi ile üretilen grafen aerojellerin elektrot malzemesi olarak kullanıldığı Swagelock® tipi süperkapasitör hücresinde (a) 3.0 M H₂SO₄ (b) 6.0 M KOH elektrolit ortamı için elde edilen Ragone diagramları

3.0 M H₂SO₄ ve 6.0 M KOH elektrolit ortamlarında, hidrotermal indirgeme kaynaklı kendiliğinden birleşme yöntemi ile üretilen grafen aerojeller için elde edilen Nyquist grafikleri Şekil 4.96'da sunulmuştur. Şekil 4.96'da gösterildiği gibi, (Co/N-GA)_{hidrotermal} ve (N-GA)_{hidrotermal} aerojelleri için tespit edilen ESR değerleri, diğer aerojellere kıyasla daha düşüktür. Yüksek elektriksel iletkenlik, spesifik yüzey alan ve 3D gözenek mimarisi hücre içindeki dirençleri azaltarak, performansa katkıda bulunmuştur. Düşük frekans bölgesinde, her iki elektrolit ortamında (Co/N-GA)_{hidrotermal} aerojeline ait empedans eğrisi diğerlerine göre daha dik bir doğru sergilemektedir. Bu da elektrotların sergilediği kapasitif davranışın bir göstergesidir. (GA)_{hidrotermal} aerojelinin göstermiş olduğu davranış, yüzey alanının ve elektriksel iletkenliğinin diğer aerojellere kıyasla daha düşük ve direncin daha fazla olmasından kaynaklanmaktadır. Bununla birlikte, (GA)_{hidrotermal} aerojeli için belirlenen ESR değeri, diğer kendiliğinden birleşme yöntemleri kullanılarak elde edilen aerojelleri ile benzer özelliktedir. Elde edilen tüm sonuçlar, CV voltamogramları ve GCD sonuçları ile tutarlıdır.



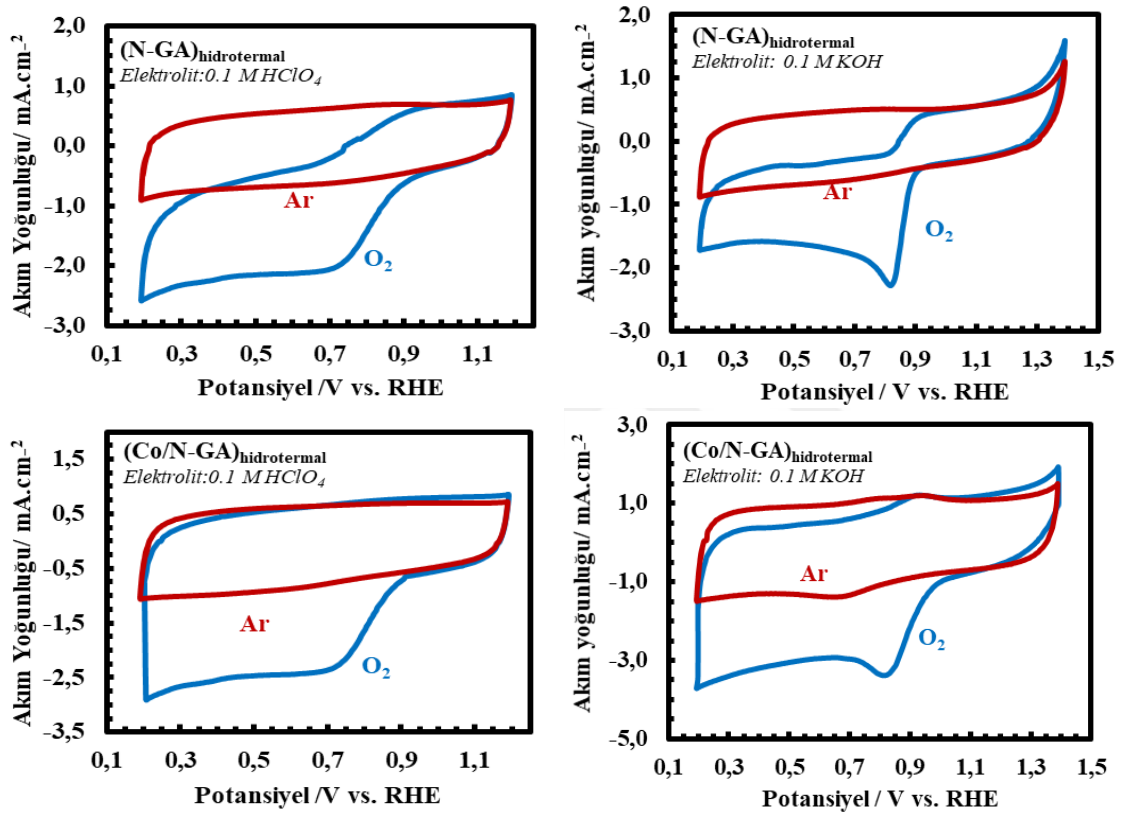
Şekil 4.96 Hidrotermal indirgeme kaynaklı birleşme yöntemi ile üretilen grafen aerojellerin elektrot malzemesi olarak kullanıldığı Swagelock® tipi süperkapasitör hücresinde (a) 3.0 M H₂SO₄ (b) 6.0 M KOH elektrolit ortamında 0.01 Hz işe 100 Hz frekans aralığında elde edilen Nyquist grafikleri

❖ *ORR elektrokatalitik aktivitesi ve kinetiği*

(N-GA)_{hidrotermal} ve (Co/N-GA)_{hidrotermal} aerojellerinin, ORR'ye karşı elektrokatalitik davranışı, ilk olarak 15 mV.s⁻¹ potansiyel tarama hızında, Ar ve O₂ ile doyurulmuş, 0.1 M KOH ve 0.1 M HClO₄ elektrolit ortamlarında dönüşümlü voltametri tekniği ile belirlenmiştir (Şekil 4.97). CV voltamogramlarının, katodik tarama bölgesinde oksijen indirgeme reaksiyonunun başladığı potansiyel (V_{onset}) ve pil akımının yarı değerindeki yarı dalga potansiyeli ($E_{1/2}$) değerleri her bir aerojelin ORR elektrokatalitik aktivitesinin değerlendirilmesinde kriter olarak belirlenmiştir (Çizelge 4.31). Şekil 4.97 incelendiğinde, her iki aerojelin asidik ve bazik elektrolit ortamlarında ORR reaktivitesi gösterdiği görülmektedir. 0.1 M HClO₄ elektrolitine ait CV voltamogramlarında O₂ ile doyurulmuş ortamda yaklaşık ~ 0.72 V değerinde görülen pik, her iki aerojelin de ORR reaktivitesini kanıtlarken, 0.1 M KOH elektrolitinde, keskin bir indirgeme piki ile bu değer yaklaşık ~0.86 V civarında gözlenmiştir. ORR pikinin gözlendiği her iki potansiyel değeri, literatürde yer alan metal içerikli veya heterotom katkılanmış grafen temelli elektrokatalizörlere göre daha pozitifdir (Bayram vd. 2016). Bu durum, üretilen aerojellerin ORR uygulamalarında kullanımında, aşırı potansiyel değerinin daha düşük olacağı anlamına gelmektedir. Ayrıca, 0.1 M KOH elektrolit çözeltisinde, oksijen indirgeme reaksiyonu sırasında, keskin bir akım düşüşü gözlenmektedir.

Çizelge 4.31 (N-GA)_{hidrotermal} ve (Co/N-GA)_{hidrotermal} aerojellerine ait V_{onset} ve $E_{1/2}$ parametreleri

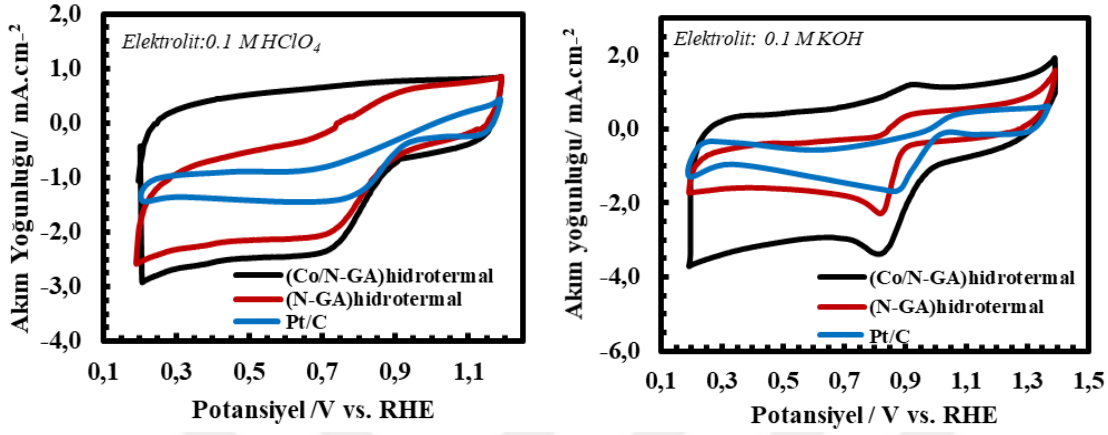
Elektrolit	0.1 M HClO ₄		0.1 M KOH	
Örnek	V_{onset} (V)	$E_{1/2}$ (V)	V_{onset} (V)	$E_{1/2}$ (V)
Pt/C	0.93	0.88	1.05	0.96
(N-GA) _{hidrotermal}	0.91	0.80	0.91	0.87
(Co/N-GA) _{hidrotermal}	0.90	0.81	1.01	0.92



Şekil 4.97 (N-GA)_{hidrotermal} ve (Co/N-GA)_{hidrotermal} aerojellerinin, Ar ve O₂ gazı ile doyurulmuş asidik ve bazik elektrolit ortamlarında, 15 mV.s⁻¹ potansiyel tarama hızında elde edilen CV voltamogramları

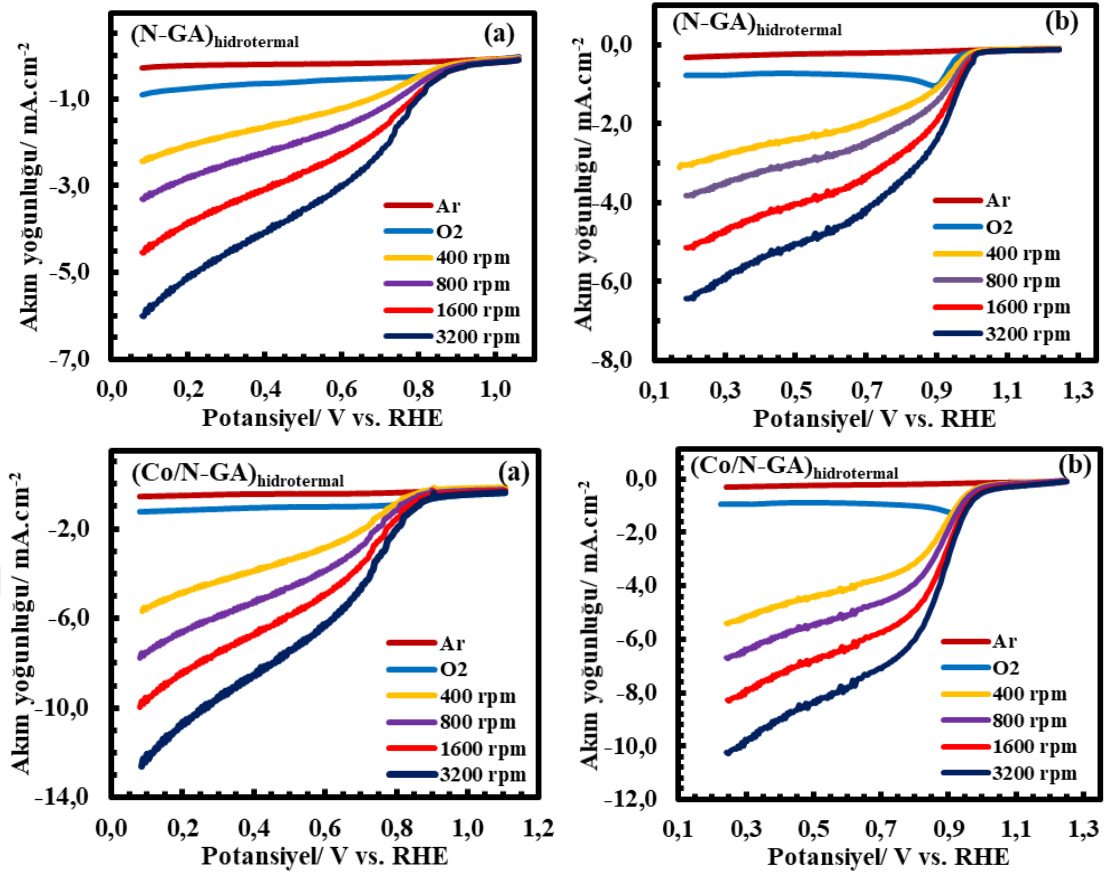
Her iki aerojele ait O₂ gazı ile doyurulmuş asidik ve bazik elektrolit ortamlarında elde edilen CV voltamogramları karşılaştırma amacı ile Şekil 4.98’de sunulmuştur. Çizelge 4.30 ve Şekil 4.98’den görüldüğü gibi aerojellerin ORR davranışı asidik elektrolit ortamında birbirine çok benzer özellikteyken, bazik elektrolit ortamında (Co/N-GA)_{hidrotermal} aerojelinin onset potansiyeli 1.01 V değerine kaymış ve Pt/C elektrokatalizörün sahip olduğu değere (~1.05 V) yaklaşmıştır. Süperkapasitör

performans testlerinde de kanıtlandığı gibi (Co/N-GA)_{hidrotermal} arojeli için elde edilen akım yoğunlukları daha yüksektir. Bu da elektrokapatif özelliğinin daha iyi olduğunu doğrulamaktadır.



Şekil 4.98 Aerojellerin, O₂ doygun asidik ve bazik elektrolit ortamlarında, 15 mV.s⁻¹ potansiyel tarama hızında elde edilen CV voltamogramları

ORR kinetiğinin aydınlatılması ve oksijen molekülü başına transfer edilen elektron sayısı hakkında daha fazla bilgi edinmek için, farklı dönüş hızlarında (400 rpm- 1600 rpm), 15 mV.s⁻¹ potansiyel tarama hızında, RDE kullanılarak, lineer tarama voltametri (LSV) eğrileri kaydedilmiştir. O₂ doygurulmuş 0.1 M HClO₄ ve 0.1 M KOH elektrolit ortamlarında her iki arojel için elde edilen sonuçlar, Şekil 4.99'da sunulmuştur. Şekil 4.95'te, Ar doygurulmuş elektrolit ortamında elde edilen arka plan verileri de yer almaktadır. Aerojellerin, tüm dönme hızlarında, hem asit hem de bazik elektrolit ortamlarında, ~0.55 V'un altında belirgin bir difüzyon sınır akımı bölgesi göstermektedir. Bu da, oksijen indirgeme elektrokatalitik reaksiyonunun, doğrudan 4e⁻ yolu ile etkili bir şekilde gerçekleştiğini kanıtlamaktadır. Ayrıca, yüksek dönme hızları, oksijen moleküllerinin elektrot yüzeyine daha hızlı difüzyonuna ve daha kısa difüzyon mesafesine bağlı olarak daha yüksek akım yoğunluğuna yol açmaktadır. Bu durum, artan dönme hızına bağlı olarak, difüzyon akım yoğunluklarının (*i_d*) artması ile sonuçlanmaktadır.



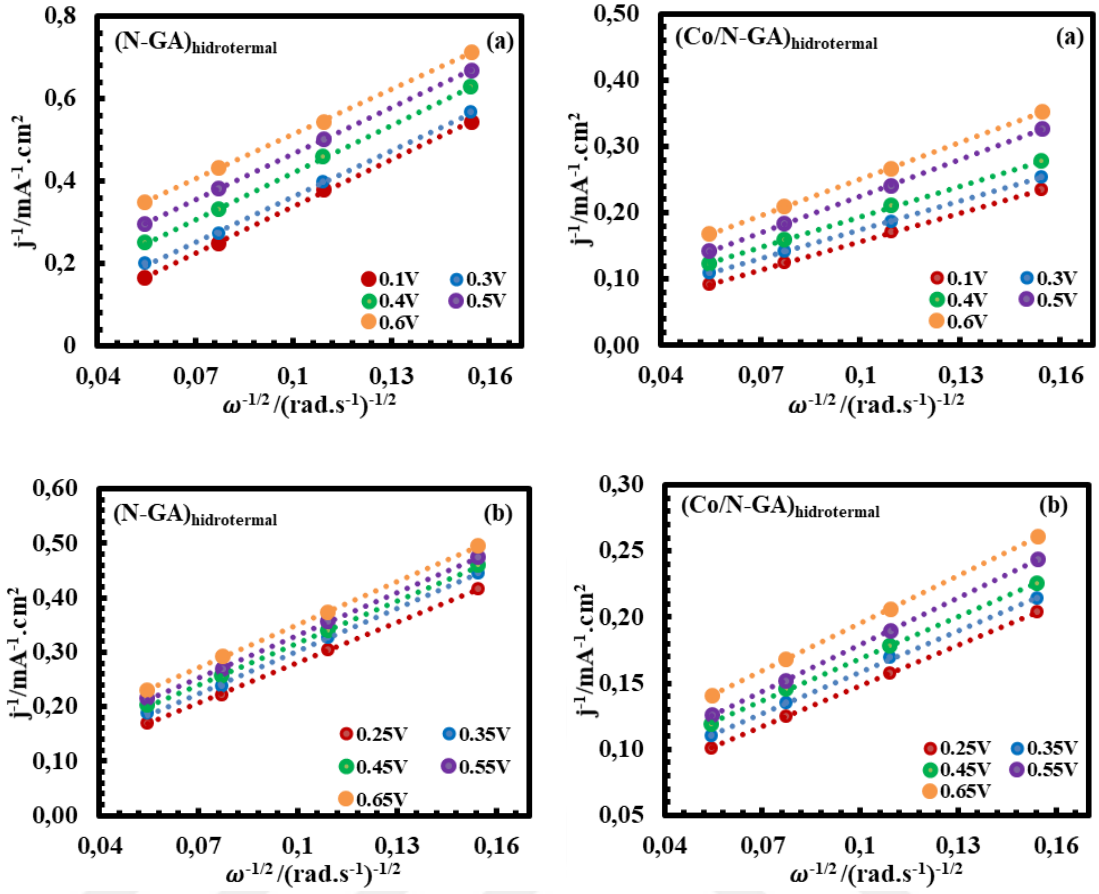
Şekil 4.99 Aerojellerin, (a) 0.1 M HClO₄ (b) 0.1 M KOH elektrolit ortamlarında, farklı dönme hızlarında elde edilen RDE voltamogramları

Aerojellerin ORR performanslarını daha nicel olarak araştırmak için, Koutecky-Levich (K-L) eşitliği kullanılarak kinetik analiz gerçekleştirilmiştir. 0.1 M HClO₄ ve 0.1 M KOH elektrolitlerinde LSV difüzyon sınırlayıcı akım yoğunluklarından elde edilen K-L grafikleri (j^{-1} vs. $\omega^{-1/2}$) sırasıyla Şekil 4.100a ve Şekil 4.100b'de sunulmaktadır (Tüm yoğunlukların Ar ortamının verisi çıkarılarak düzeltilmiştir). Çizelge 4.32'de her iki aerjel K-L grafiklerinden elde edilen, elektron transfer sayısı (n) ve regresyon katsayıları (R^2) verilmiştir. Çizelgeden görülebileceği gibi, tüm R^2 değerleri 0.99'dan büyüktür. Gerçek yakıt hücresi uygulaması bölgesinde heteroatom katkılama etkilerinin ORR aktivitesi üzerindeki önemini vurgulamak için, elektron transfer sayılarını ticari Pt/C (Tanaka, % 46) ile karşılaştırmak için 0.1 M HClO₄ için 0.50 V ve 0.1 M KOH için 0.55 V potansiyelini seçilmiştir (Bayram vd. 2016). n değerleri incelendiğinde, her iki elektrokatalizörün, incelenen potansiyel aralıklarında, ORR'nin yaklaşık 4e⁻ yoluyla gerçekleştiği görülmektedir. Bu durum Pt/C katalizörüne benzer olarak, O₂'nin, asidik

elektrolit ortamında H₂O'ya ve alkali ortamda ise OH⁻ 'ye indirgenildiğini göstermektedir (Bayram vd. 2016). Farklı potansiyellerdeki KL grafikleri incelendiğinde, kendi aralarında doğrusallık ve paralellik göstermekte olduğu görülmektedir. Bu da çözünmüş oksijen derişimine bağılı olarak, ORR'nin birinci derece reaksiyon kinetiğine uyduğunu göstermektedir ve farklı potansiyellerdeki elektron transfer sayıları ile tutarlıdır (Bayram vd. 2016). Elde edilen sonuçlar incelendiğinde, yapıya dahil olan N ve Co atomları, grafenin ORR performansını arttırmakta olduğu kanıtlanmıştır. Bununla birlikte yapıya katkılanan N atomlarının konfigürasyonu da ORR performansını önemli ölçüde etkileyen bir parametredir. Yapılan araştırmalar, başlıca grafitik-N ve piridinik-N atomlarının ORR reaktivitesini belirgin şekilde artırdığını göstermektedir (Bayram vd. 2016; Ni vd. 2012). Her iki aerojele ait yüksek çözünürlüklü N1s spektrumları incelendiğinde (Şekil 4.85), her iki aerjelin de Grafitik-N ve Piridinik-N %'si bakımından zengin olduğu görülmektedir. Bu durum, ORR elektrokatalizör performansını iyileştirici yönde etkilemiştir. N katkılanmanın ve katkılanan N-konfigürasyonun etkisinin yanı sıra, yapıdaki Co içeriğini dikkate almak gerekir. Yapılan araştırmalarda, azot katkılı karbonların, elektrokatalitik ORR performanslarının, Co atomlarının içeriği ile arttırılabileceği ve Co-N_x-Carbon tipi ORR katalizörleri için en uygun Co içeriğini, % 1,0 (a/a) bulmuşlardır (Sha vd. 2014). Bu nedenle, (Co/N-GA)_{hidrotermal} aerjelinin yapısında yer alan Co-N aktif bölgeler (Şekil 4.85), kapasitif özelliğin yanı sıra elektrokatalitik performansa katkıda bulunmuştur.

Çizelge 4.32 Aerojellerin, Koutecky-Levich (K-L) eşitliğinden elde edilen asidik ve bazik elektrolit ortamlarındaki elektron transfer katsayıları (*n*) ve *R*² değerleri

0.1 M HClO ₄					0.1 M KOH				
Örnek	(N-GA) _{hidrotermal}		(Co/N-GA) _{hidrotermal}		Örnek	(N-GA) _{hidrotermal}		(Co/N-GA) _{hidrotermal}	
E (V)	n	R ²	n	R ²	E (V)	n	R ²	n	R ²
0.10	3.85	0.9991	3.95	0.9998	0.25	3.86	0.9997	3.98	0.9999
0.30	3.83	0.9993	3.96	0.9998	0.35	3.87	0.9991	3.93	0.9993
0.40	3.87	0.9998	3.94	0.9996	0.45	3.88	0.9997	3.96	0.9994
0.50	3.90	0.9998	3.99	0.9998	0.55	3.90	0.9995	4.01	0.9999
0.60	3.92	0.9997	3.98	0.9998	0.65	3.92	0.9997	3.99	1.0000



Şekil 4.100 Aerojellerin O₂ ile doyurulmuş, (a) 0.1 M HClO₄ (b) 0.1 M KOH elektrolitlerindeki RDE verileri ile elde edilen Koutecky-Levich (K-L) grafikleri

5. TARTIŞMA VE SONUÇ

Günümüzde, artan insan nüfusuna paralel olarak enerjiye olan gereksinim artmaktadır. Enerji, elde edildiği kaynağa (güneş, rüzgar, hidrolik, jeotermal vs.) bağlı olarak, farklı formlarda depolanabilmektedir. Enerjinin depolanmasında temel gereksinim, uzun süre depolanması, istenilen uygulama alanında kullanılabilir olmasıdır.

Tez kapsamında, yüksek enerji yoğunluğu gerektiren uygulamalarda kullanılmak üzere, düşük maliyetli, yüksek yüzey alan ve elektrokimyasal performansa sahip grafen temelli monolit elektrotların sentezlenmesi, elde edilen elektrotların yapısal ve elektrokimyasal karakterizasyonun gerçekleştirilmesi amaçlanmıştır. Ayrıca, üretilen 3D grafen yapıların, Li-iyon bataryalar, süperkapasitörler gibi enerji depolama cihazlarında elektrot malzemesi olarak, Li-hava ve yakıt hücrelerinde ORR elektrokatalizörü kullanılabilirliği araştırılmıştır.

Literatürde yapılan çalışmalar incelendiğinde, son yıllarda, 2D grafen yapıların sahip olduğu üstün fizikokimyasal özelliklerin yanı sıra, ileri uygulamalarda kullanılmak üzere, yüksek mekanik dayanım, elektriksel iletkenlik, çok düşük yoğunluk gibi farklı özelliklere ve yeni işlevlere sahip, monolit yapıda, 3 boyutlu (3D) grafen üretimi üzerine yapılan çalışmaların hız kazandığı görülmektedir. Üretilen 3D yapıların, onu oluşturan 2D yapıtaşlarından farklı ve daha üstün fizikokimyasal özelliklere sahip olduğu görülmüştür. 3D yapı üretimi ile 2D grafen üretiminde karşılaşılan aglomerasyon sorununun önüne geçilmiş ve kütle transferinden kaynaklı sınırlamaları iyileştirici yönde etki yaratılmıştır (Min vd. 2013). 3D grafen yapılarından başlıcaları hidrojeller, organojeller ve arojeller olup; arojeller, hidrojeller ve organojellerin dondurarak (freeze-drying) veya süperkritik CO₂ yöntemleri ile kurutulması sonucu elde edilmektedir. 3D grafen yapıları arasında, grafen köpük (foam) veya grafen sünger (sponge) yapıları da yer almaktadır (Fang vd. 2015). Bu çalışmada, 3D yapılardan, grafen arojel üretimi üzerine yoğunlaşmıştır.

Tez kapsamında gerçekleştirilen deneysel çalışmalar, genel olarak iki ana başlık altında toplanabilir. Bunlardan ilki, enerji depolama sistemlerinde kullanılmak üzere farklı yapısal özelliklere sahip grafen, katkılanmış grafen ve grafen arojel (GA) örneklerinin üretimi ve yapısal karakterizasyonudur. Diğeri ise, elde edilen grafen yapıların enerji

depolama sistemlerinde kullanılabilirliğinin araştırılması amacı ile gerçekleştirilen elektrokimyasal karakterizasyon çalışmalarıdır. Enerji depolama sistemlerinde kullanılacak olan malzemelerin yüzey alanı, gözenek yapısı, yüzey fonksiyonel grupları, elektriksel ve mekanik özellikleri enerji depolama sisteminin performansına etki edebilecek parametrelerdir. Bu nedenle, üretilen yapıların yapısal karakterizasyonlarının yanı sıra, mekanik özellikleri de incelenmiştir.

3D grafen üretiminde kullanılmak üzere, GO elde edilmesi için, en sık kullanılan yöntemlerden olan modifiye Hummers yöntemine alternatif olarak kullanılacak üretim yöntemleri araştırılmıştır. Ölçeklendirilebilir, kolay uygulanabilir, düşük maliyetli ve çevre dostu alternatif GO üretimi gerçekleştirebilmek amacıyla, elektrokimyasal yöntem ve mekanokimyasal yöntemler ile GO yapılar üretilmiştir. Buna ek olarak, modifiye Hummers yönteminde iyileştirmeler yapılarak yüksek kalitede GO üretimi gerçekleştirilmiştir. 3D yapıların üretilmesi için, yapıda yüksek oranda O₂'li yüzey fonksiyonel grupların yer alması, grafen tabakalarının aglomerasyona uğramadan birbirinden ayrılması ve yüksek yüzey alanına sahip olması gerekmektedir. Bu nedenle, 3D grafen üretiminde kullanılacak, yüksek oranda O₂'li yüzey fonksiyonel grup içeren, yüksek spesifik yüzey alanlı grafen oksit ve/veya grafen formlarının elde edilebilmesi için farklı üretim yöntemleri üzerine yoğunlaşmıştır. Elektrokimyasal yöntemle elde edilen yapıların, spesifik yüzey alan, yüzey fonksiyonel gruplar ve elektrokimyasal performansı gibi özellikleri, diğer grafen oksit yapılar ile karşılaştırıldığında, daha düşük kalite ve performanslı olduğu görülmektedir. Bu nedenle, üretilen yapıya, ek ısı veya kimyasal işlemler yapılarak elde edilen E-GO yapısının kalitesinin artırılması gerektiği sonucuna varılmıştır. Mekanokimyasal yöntemle grafen üretiminde, kurubuz kullanılarak grafitteki grafen tabakalarının birbirinden ayrılarak yüzey alanının artırılacağı görülmüştür. Elde edilen sonuçlar doğrultusunda, modifiye Hummers yönteminde kullanılan ön oksidasyon basamağının yerine, mekanokimyasal yöntemin kullanılacağı sonucuna varılmıştır. Bunun yanı sıra, üretilen M-GO yapılarının spesifik yüzey alanı ve sahip olduğu yüzey fonksiyonel grup sayısının ve elektrokimyasal performansının artırılması amacıyla, yapıya melamin ile muamele edilerek amin grupları ile fonksiyonelleştirilmiştir. Elde edilen (M-GO)-NH₂'nin Li-iyon hücrede anot aktif malzemesi olarak kullanılabilirliği araştırılmıştır. (M-GO)-NH₂'nin anot malzemesi olarak kullanıldığı Li-iyon hücresinin, performans testi sonucu spesifik

kapasitesinin, ticari grafit'e kıyasla ~2.5-3.5 kat daha yüksek olduğu görülmüştür. Ancak, çevrim verimliliği incelendiğinde 4.çevrimden sonra verimin % 92'den %72'ye düştüğü görülmüştür. Bu nedenle, yapılacak sonraki araştırmalar, üretilen amin fonksiyonelleştirilmiş grafen oksit yapısının Li-iyon performansını artırmaya yönelik olmalıdır. Bu araştırmalar doktora sonrası çalışmalar kapsamında incelenecektir. Sonuç olarak, mekanokimyasal ve elektrokimyasal yöntemle grafen oksit üretiminin gerekli optimizasyon çalışmaları yapıldığında modifiye Hummers yöntemine alternatif olarak kullanılacak, çevre dostu, pratik, düşük maliyetli ve ölçeklendirilebilir yöntemler olduğu sonucuna varılmıştır. Ayrıca, mekanokimyasal yöntemle üretilmiş -COOH fonksiyonel grupları ile zengin grafen oksit yapısının, melamin kullanılarak amin fonksiyonelleştirilmesi ile elde edilen yapının, Li-iyon hücrelerde anot malzemesi olarak kullanımının, yapıda yer alan N- içeren fonksiyonel grupların elektron yoğunluğu sayesinde, Li⁺ iyonlarının grafen tabakaları arasına interkalasyonunu destekleyerek, spesifik kapasiteyi artırdığı görülmüştür.

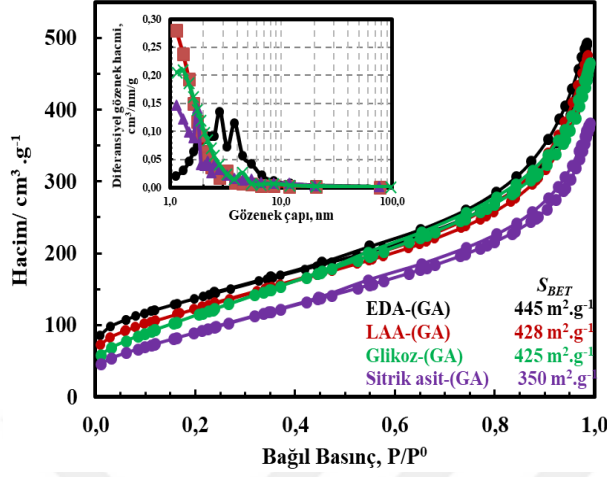
3D grafen üretiminde, kalıp temelli sentez ve kendiliğinden birleşme ile üretim yöntemleri ayrı ayrı incelenmiştir. Çalışmaların ilk aşamasında, modifiye Hummers yöntemi ile üretilen GO kullanılarak, kalıp temelli sentez yöntemi ile üretimin gerçekleştirilmesi amaçlanmıştır. Bu yöntemde, hem yapısında yer alan amin grupları sayesinde azot kaynağı olarak, hem de kalıp olarak görev yapması amacıyla melamin kullanılmıştır. İki aşamalı, kolay uygulanabilir, düşük maliyetli ve ölçeklendirilebilir olan bu yöntem ile yüksek kalitede heteroatom katkılı grafen yapılar üretilebilmiştir. Üretim sırasında melaminin kalıp olarak kullanılması, grafen tabakalarının birbirinden ayrılmasına ve yapıya farklı %'lerde azot katkılanmasını sağlamıştır. GO+melamin hidrojel başarı ile elde edildikten sonra, dondurarak kurutma aşamasında yapı deforme olduğu için monolit yapıda aerogel elde edilememiştir. Ancak, ısıl işlemde sonra elde edilen 3D mimariye sahip toz halindeki grafen yapılar için yapısal ve elektrokimyasal karakterizasyonlar gerçekleştirilmiştir. Yapılan karakterizasyonlarda, üretilen grafen yapıların, yüksek S_{BET} yüzey alanı, düzenli ve kontrol edilebilir gözenek yapısına ve geniş elektroaktif yüzey alanına sahip olduğu kanıtlanmıştır. N-GN10'nun elektrotaktif maddesi olarak kullanıldığı süperkapasitör hücresinin, hem asidik hem de bazik elektrolit ortamlarında, N-GN5 ve N-GN15'in kullanıldığı süperkapasitör hücrelerine kıyasla, daha yüksek ve kararlı performans gösterdiği tespit edilmiştir. Elde edilen yapısal ve

elektrokimyasal karakterizasyon sonuçlarının tümü birbiri ile tutarlı olup, yapılan sistematik çalışmada süperkapasitör performansına etki eden spesifik yüzey alanı, gözenek yapısı, yüzey fonksiyonel grupların %'si ve konfigürasyonu, ESR gibi farklı parametreler detaylı olarak incelenmiştir. Sonuç olarak, S_{BET} yüzey alanı, homojen ve kontrol edilebilir gözenek boyut dağılımının yanı sıra, yapıya katılan heteroatom türünün ve %'sinin, katılan N-konfigürasyonunun ve elektroaktif yüzey alanının EDLC kapasitans üzerinde etkin olduğu kanıtlanmıştır. Başta N-GN10 yapısı olmak üzere, kalıp temelli sentez ile üretilen azot katkılı grafen yapıların yüksek enerji yoğunluğu gerektiren uygulamalarda yüksek performanslı süperkapasitör elektrot malzemesi olarak kullanılabilirliği kanıtlanmıştır.

3D grafen üretim yöntemlerinden, kimyasal indirgeme kaynaklı kendiliğinden birleşme, çapraz bağlayıcı kullanılarak kovalent bağlar yoluyla kendiliğinden birleşme ve hidrotermal indirgeme kaynaklı kendiliğinden birleşme yöntemleri ayrı ayrı incelenmiştir. Kullanılan üretim yönteminin, reaksiyon koşullarının, ortama ilave edilen indirgeyici ajan ve/veya çapraz bağlayıcı ajanın, GA oluşumuna, yapısal, fizikokimyasal, elektrokimyasal ve mekanik özelliklerine etkisi incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar doğrultusunda yüksek S_{BET} yüzey alanlı, düzenli ve kontrol edilebilir gözenek yapısına sahip elektrot malzemeleri geliştirilebilmiştir.

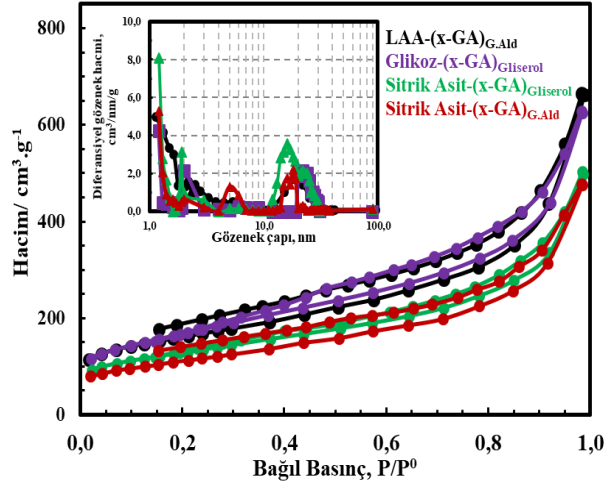
Kimyasal indirgeme kaynaklı kendiliğinden birleşme ile üretimde, farklı indirgeyici ajanlar kullanılmıştır. Ancak yalnızca, EDA-(GA), LAA-(GA), Glikoz-(GA) ve Sitrik asit-(GA) yapıları, ısıl işlemde sonra kararlı monolit yapı sergilemiştir. Bu nedenle, yalnızca bu yapıların fizikokimyasal ve elektrokimyasal karakterizasyonları gerçekleştirilmiştir. Üretilen yapılar için hesaplanan S_{BET} yüzey alanı değerleri EDA-(GA)>LAA-(GA)>Glikoz-(GA) >Sitrik asit-(GA) şeklindedir (Şekil 5.1). Şekil 5.1'den de görülebileceği gibi, kullanılan indirgeyici ajanın yapısı ve özellikleri üretilen GA'nın gözenek özelliklerini etkilemektedir. Herbir yapı için elde edilen SEM görüntüleri, XRD ve RAMAN spektrumları ile elektrokimyasal karakterizasyon testleri birbiri ile tutarlıdır. EDA-(GA) ve LAA-(GA) aerogellerinin elektrot aktif malzemesi olarak kullanıldığı süperkapasitör hücrelerinin, asidik ve bazik elektrolit ortamlarında, en yüksek spesifik kapasitans değerlerine ve kararlı ve uzun ömürlü şarj-deşarj özelliklerine sahip olduğu

görülmüştür. Bu durumun temel sebebi, düzgün gözenek yapısı ve geniş yüzey alanı ile açıklanabilmektedir.



Şekil 5.1 Grafen aerojellerin spesifik yüzey alanı ve gözenek boyut dağılımına indirgeyici ajan etkisinin incelenmesi

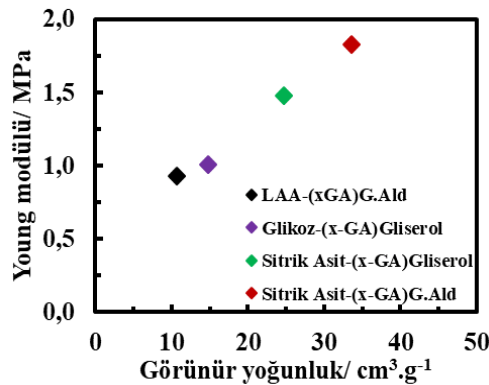
Yalnızca indirgeyici ajan kullanılarak kimyasal indirgeme yoluyla elde edilen GA'ların mekanik dayanım özellikleri, belirlenen başarı kriterleri arasında değildir. Bu nedenle çalışmalara, farklı çapraz bağlayıcı ajanlar kullanılarak, kovalent bağlar sayesinde yüksek mekanik dayanıma sahip, monolit yapıların üretimi, fizikokimyasal ve elektrokimyasal karakterizasyonları ile devam edilmiştir. Kullanılan çapraz bağlayıcılardan en iyi sonuç verenler, Gluteraldehit ve Gliserol olmuştur. Gluteraldehitin yapısında yer alan aldehit grupları sayesinde kuvvetli kimyasal bağlar oluşturarak, yüksek mekanik dayanıma sahip GA'lar elde edilebilmiştir. Gliserolün sahip olduğu yüzey fonksiyonel gruplarının, gerek kullanılan indirgeyici ajan ile gerekse GO tabakasındaki fonksiyonel gruplarla etkileşime girmesi ile kovalent bağlar yolu ile yüksek spesifik yüzey alanı ve düzgün gözenek boyut dağılımına sahip kararlı monolit yapılar elde edilmiştir (Şekil 5.2). Üretilen grafen aerojellerden en yüksek spesifik yüzey alana sahip olanlar, $593 m^2 \cdot g^{-1}$ ve $563 m^2 \cdot g^{-1}$ spesifik yüzey alanı değerleri ile LAA-(x-GA)_{G.Ald} ve Glikoz-(x-GA)_{Gliserol} aerojelleridir. Sitrik asit-(x-GA)_{Gliserol} ve Sitrik asit-(x-GA)_{G.Ald} aerojelleri ise, yalnızca sitrik asit kullanılarak elde edilen grafen aerojelin sahip olduğu spesifik yüzey alanından yaklaşık ~1.5 kat daha fazladır. Bu da çapraz bağlayıcı kullanımının, aglomerasyonu engelleyerek, elde edilen yapının daha düzenli gözenek dağılımı ile birleştiğini göstermektedir.



Şekil 5.2 Grafen aerojellerin spesifik yüzey alanı ve gözenek boyut dağılımına çapraz bağlayıcı ajan etkisinin incelenmesi

Çapraz bağlayıcı kullanımı ile düşük yoğunluk ve yüksek elektriksel iletkenliğe ($26.54 \text{ S.m}^{-1} - 34.83 \text{ S.m}^{-1}$) sahip GA yapılar üretilmiştir. Dondurarak kurutma ile elde edilen GA yapılara, ısıtma işlemi uygulanarak, elektriksel özelliklerin iyileştirilebileceği, elektriksel iletkenlik ölçümleri ile kanıtlanmıştır. Isıtma işlemi sonrasında yapıların elektriksel iletkenlikleri ~4-5 kat artmıştır.

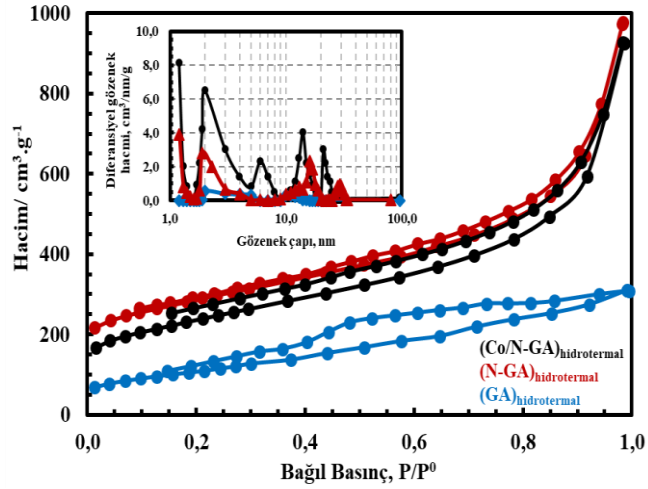
Reaksiyon ortamına eklenen çapraz bağlayıcı ajanlar sayesinde oluşan kovalent bağlar, yapıların mekanik dayanım özelliklerinde belirgin şekilde iyileştirme sağlamıştır. Mekanik dayanımın, aerojellerin görünür yoğunlukları ile doğru orantılı olarak arttığı görülmüştür. Bunun asıl nedeni ise, daha sıkı istiflenmiş grafen tabakalarıdır (Şekil 5.3). En yüksek mekanik dayanım özelliğine sahip olan aerogel $33.59 \text{ cm}^3.\text{g}^{-1}$ görünür yoğunluğa sahip olan Sitrik asit-(x-GA)_{G.Ald} aerojeli olup, Young modülü 1.83 MPa olarak hesaplanmıştır.



Şekil 5.3 Çapraz bağlayıcı kullanımının üretilen grafen aerojellerin yoğunluk ve mekanik dayanım özelliklerine etkisi

Çapraz bağlayıcı ajan kullanılarak üretilen grafen aerojeller, hem fizikokimyasal hem de elektrokimyasal özellikleri açısından değerlendirildiğinde en yüksek kalite ve performansa sahip yapıların sırasıyla, LAA-(X-GA)_{G.Ald}, Glikoz-(X-GA)_{Gliserol}, Sitrik asit-(X-GA)_{Gliserol} ve Sitrik asit-(X-GA)_{G.Ald} aerojelleri olduğu görülmüştür. Elektrokimyasal özelliklerin üretilen aerojellerin spesifik yüzey alanı ve gözenek özellikleri ile yakından ilişkili olduğu sonucuna varılmıştır.

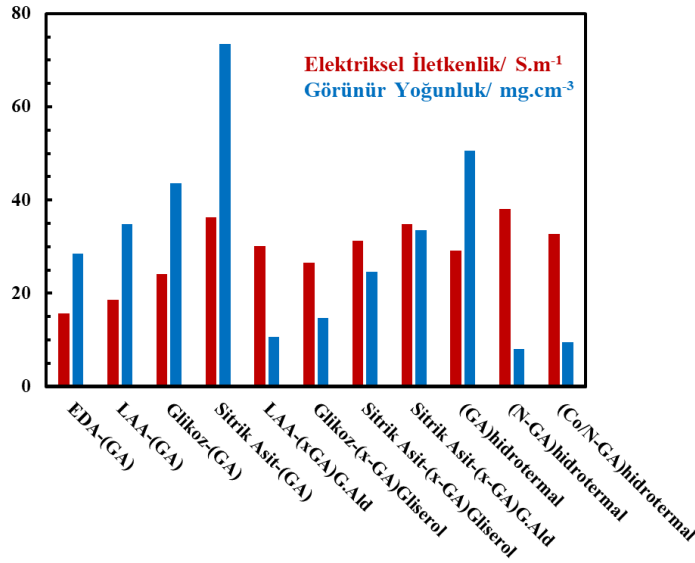
Reaksiyon koşullarının, GA oluşumuna ve özelliklerine etkisinin araştırılması, kalıp temelli sentez yöntemi ile üretilen melamin+formaldehit temelli N-GN yapılarla karşılaştırılması amacıyla, MF reçine kullanılarak hidrotermal indirgeme kaynaklı kendiliğinden birleşme yöntemi uygulanmıştır. Bu yöntemle, monolit yapıda, hafif ve yüksek spesifik yüzey alanı, mekanik dayanım ve elektriksel iletkenliğe sahip, (GA)_{hidrotermal}, (N-GA)_{hidrotermal} ve (Co/N-GA)_{hidrotermal} aerojelleri üretilmiştir. Hidrotermal indirgeme kaynaklı üretim sırasında melaminin kalıp olarak kullanılması, grafen tabakalarının birbirinden ayrılmasına ve yapıya azot katkılanmasını sağlamıştır. Elde edilen yapıların karakterizasyon testleri sonucunda, yüksek yüzey alanlı N-katkılanmış grafen yapıların elde edildiği kanıtlanmıştır. En yüksek spesifik yüzey alanı 793.5 m².g⁻¹ olarak (N-GA)_{hidrotermal} aerojeli için elde edilmiştir. (Co/N-GA)_{hidrotermal} aerojelinin de spesifik yüzey alanı bu değere çok yakın olup 756.0 m².g⁻¹ olarak hesaplanmıştır. MF reçine kullanımının, yapıya N-içeren fonksiyonel grupların katkılanması ile grafen tabakalarını birbirinden ayırarak spesifik yüzey alanını, (GA)_{hidrotermal} aerojeline göre ~3 kat artmasını sağlamıştır. Diğer üretim yöntemleri ile kıyaslandığında, hidrotermal reaksiyon koşullarının üretilen grafen aerojelin spesifik yüzey alanı ve toplam gözenek hacim özelliklerini belirgin şekilde iyileştirdiği görülmektedir.



Şekil 5.4 Hidrotermal reaksiyon koşullarının grafen aerojellerin spesifik yüzey alanı ve gözenek boyut dağılımına etkisinin incelenmesi

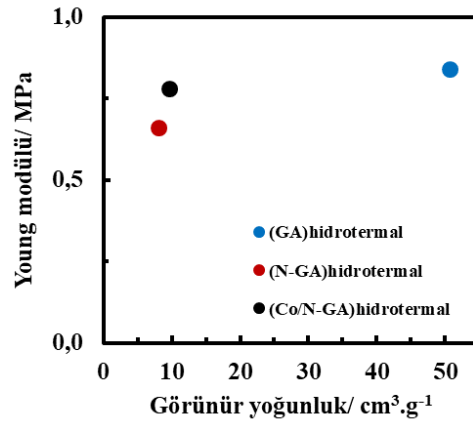
Katalizör olarak $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ kullanımı ile aerogel yapısına, % 0.4 (at.) oranında Co atomunun katıldığı SEM, XRD ve XPS analizleri ile kanıtlanmıştır. Üretilen N-katkılı ve Co-destekli/N-katkılı 3D grafen yapıların spesifik yüzey alanı ve elektrokimyasal performans özellikleri, kalıp temelli sentez yöntemi ile üretilmiş olan N-GN'ler ile karşılaştırıldığında, çok daha üstün olduğu görülmektedir. 3D gözenek mimarisinin, yapıya dahil olan metal atomlarının, heteroatom %'sinin, N-konfigürasyonunun ve hidrotermal üretim yönteminin elektrokimyasal ve fizikokimyasal özellikleri iyileştirdiği sonucuna varılmıştır.

Üretilen tüm aerojellerin, elektriksel iletkenlik değerleri ve görünür yoğunluklarının karşılaştırılması Şekil 5.5'te sunulmuştur. Şekil 5.5'ten de görülebileceği gibi, en düşük görünür yoğunluk değerine $(\text{N-GA})_{\text{hidrotermal}}$ ve $(\text{Co/N-GA})_{\text{hidrotermal}}$ aerojelleri sahipken, en yüksek elektriksel iletkenliğe $(\text{N-GA})_{\text{hidrotermal}}$ aerojeli ($38.16 \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$) sahiptir. Genel olarak, artan yoğunlukla birlikte, üretilen grafen aerojelin elektriksel iletkenliği de artış göstermiştir.



Şekil 5.5 Üretilen aerojellerin elektriksel iletkenlik ve görünür yoğunluk değerlerinin karşılaştırılması

Hidrotermal indirgeme kaynaklı birleşme ile üretilen grafen aerojellerin mekanik dayanım özellikleri başarı kritereleri (Young modülü; 0.50- 10 MPa) aralığındadır. Ancak, hesaplanan Young Modülü değerleri, çapraz bağlayıcı kullanılarak üretilen grafen aerojellerin sahip olduğu değerlerden daha düşüktür. En yüksek mekanik dayanım özelliğine sahip olan aerojel 50.61 cm³.g⁻¹ görünür yoğunluğa sahip olan, (GA)_{hidrotermal} aerojeli olup, Young modülü 0.84 MPa olarak hesaplanmıştır.

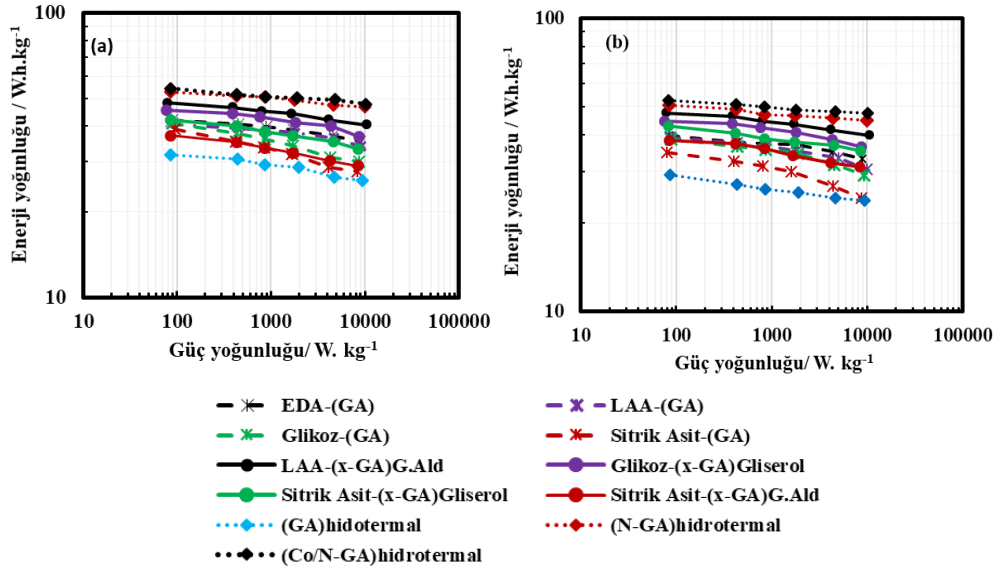


Şekil 5.6 Hidrotermal üretim koşullarının üretilen grafen aerojellerin yoğunluk ve mekanik dayanım özelliklerine etkisi

Üretilen N-katkılı ve Co-destekli/N-katkılı aerojellerin, oksijen indirgeme reaksiyonu (ORR) etkinlikleri, oksijen ile doyurulmuş 0.1 M HClO₄ veya 0.1 M KOH çözeltilerinde, dönüşümlü voltametri tekniği ile gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sonuçlar, ticari Pt/C

katalizörü ile karşılaştırıldığında, aerojellerin, yakıt hücreleri, Li-hava hücreleri gibi yüksek performanslı enerji dönüşüm ve depolama sistemlerinde, ticari Pt/C katalizöre alternatif olarak kullanılabilirler, yüksek elektrokatalitik aktiviteye sahip elektrokatalizörler olduğu görülmüştür. Her iki elektrolit ortamında da, özellikle (Co/N-GA)_{hidrotermal} aerojeli için, Pt/C katalizöre çok yakın V_{onset} değerlerine ulaşmıştır. ORR kinetiği incelendiğinde ise, her iki elektrokatalizörün de yaklaşık $4e^-$ yolu ile ORR etkinliği gösterdiği K-L eşitliği yardımı ile hesaplanmıştır.

Üretilen tüm grafen aerojeller arasında en yüksek elektrokimyasal performans gösteren aerjel, (Co/N-GA)_{hidrotermal} aerojeli olup, 0.1 A.g^{-1} akım yoğunluğunda, $3.0 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ elektrolit ortamında, 459.9 F.g^{-1} spesifik kapasitans, $54.30 \text{ W.h.kg}^{-1}$ enerji yoğunluğu ve 86.32 W.kg^{-1} güç yoğunluğu değerlerine ulaşılmıştır. Şekil 5.7’de üretilen tüm aerojellere ait Ragone diagramları sunulmuştur. Ragone diagramından da görülebileceği gibi ulaşılan enerji ve güç yoğunluğu değerleri neredeyse kurşun-asit bataryalara yakındır. Bu da, üretilen yapıların yüksek enerji ve güç yoğunluğu gerektiren uygulamalarda kullanılabilir olduğunu doğrulamaktadır.



Şekil 5.7 Kendiliğinden birleşme yöntemi ile üretilen grafe aerojellerin (a) $3.0 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ (b) 6.0 M KOH elektrolit ortamı için elde edilen Ragone diagramları

Elde edilen tüm karakterizasyon sonuçları, üretilen yapıların yüksek spesifik yüzey alanı, gözenek hacmi, hiyerarşik gözenek boyut dağılımının yanı sıra yapıya heteroatomların ve metal atomlarının dahil olması ile üretilen yapıların elektrokimyasal performansını önemli ölçüde artırılabilceğini kanıtlamıştır.

Literatürde, 3D grafen yapılarının elde edilmesine yönelik çok sayıda çalışma bulunmasına karşın önerilen üretim basamaklarını içeren herhangi bir çalışmaya rastlanmamıştır. Gerçekleştirilen çalışma bu yönüyle de orjinaldir. Çizelge 5.1’de farklı üretim yöntemleri kullanılarak üretilen çeşitli 3D grafen yapıların fizikokimyasal özellikleri, enerji depolama sistemi uygulaması ve performans kriteri sunulmuştur. Çizelge 5.1’den de görülebileceği gibi tez kapsamında üretilen tüm grafen yapılar, literatürde yer alan benzer çalışmalar için elde edilen 3D grafen yapıların özelliklerine benzer veya onların üstündedir. Yapılan çalışma ile, hem literatüre katkı sağlanmış, hem de üretilen 3D yapılar sayesinde grafenin elektrokimyasal yüzey alanı artırılarak, daha yüksek spesifik kapasitans ve elektroaktivite ve uzun döngü ömrüne sahip elektrot malzemeleri geliştirilmiştir.

Çizelge 5. 1 Farklı üretim yöntemleri ile sentezlenen 3D grafen yapıların özellikleri ve enerji depolama sistemi uygulamalarındaki performansları

Örnek	Üretim Yöntemi	Görünür Yoğunluk / mg.cm ⁻³	S _{BET} / m ² .g ⁻¹	Elektriksel İletkenlik	Enerji Depolama Sistemi Uygulaması	Enerji Depolama Sistemi Performans Kriteri	Referans
N-GA-Sülfür Kompoziti	Hidrotermal indirgeme	-	242	-	Li-Sülfür batarya	0.1 C akım yoğunluğunda; spesifik kapasite 1258 mA.h.g⁻¹	Kang vd. 2018
x-GA	İndirgeyici ajan ve çapraz bağlayıcı ajan etkisi	10	27	-	İki elektrotlu elektrokimyasal hücre	1.0 A.g ⁻¹ akım yoğunluğunda; 1.0 M H ₂ SO ₄ elektrolit ortamında; spesifik kapasitans 98 F.g⁻¹	Hong vd. 2015
N-GA	Hidrotermal indirgeme	-	236	-	İki elektrotlu elektrokimyasal hücre	0.5 A.g ⁻¹ akım yoğunluğunda; 6.0 M KOH elektrolit ortamında; spesifik kapasitans 162–179 F.g⁻¹	Wang vd. 2015b
3D Fe ₂ O ₃ /Graphene	Hidrotermal indirgeme	-	284	-	Li-iyon batarya	100 mA.g ⁻¹ akım yoğunluğunda; spesifik kapasite 1062 mA.h.g⁻¹	Li vd. 2014
Grafen/Karbon Aerojel	Sol-jel kimyası	110-190	763	528	İki elektrotlu elektrokimyasal hücre	0.05 A.g ⁻¹ akım yoğunluğunda; 6.0 M KOH elektrolit ortamında; spesifik kapasitans 122 F.g⁻¹	Meng vd. 2011

Çizelge 5. 1 Farklı üretim yöntemleri ile sentezlenen 3D grafen yapıların özellikleri ve enerji depolama sistemi uygulamalarındaki performansları (devam)

Örnek	Üretim Yöntemi	Görünür Yoğunluk / mg.cm ⁻³	S _{BET} / m ² g ⁻¹	Elektriksel İletkenlik	Enerji Depolama Sistemi Uygulaması	Enerji Depolama Sistemi Performans Kriteri	Referans
GA	İndirgeyici ajan etkisi	12-90	512	100	İki elektrotlu elektrokimyasal hücre	0.05 A.g ⁻¹ akım yoğunluğunda; 6.0 M KOH elektrolit ortamında; spesifik kapasitans 128 F.g⁻¹	Zhang vd. 2011
3D Hiyerarşik Gözneli Grafen Aerojel	Hidrotermal indirgeme	-	130-383	-	Li-iyon batarya	100 mA.g ⁻¹ akım yoğunluğunda; spesifik kapasite 1100 mA.h.g⁻¹	Ren vd. 2015
GA-CoO Nanokompozit	Hidrotermal indirgeme	-	-	-	Li-iyon batarya	200 mA.g ⁻¹ akım yoğunluğunda; spesifik kapasite 1036 mA.h.g⁻¹	Ma vd. 2014
N-Katkılı 3D Grafen	Hidrotermal indirgeme	80	830	0.8	İki elektrotlu elektrokimyasal hücre	0.2 A.g ⁻¹ akım yoğunluğunda; 1.0 M H ₂ SO ₄ elektrolit ortamında; spesifik kapasitans 223 F.g⁻¹	Sui vd. 2015

Sonuç olarak, tez çalışmasının asıl amacı olan, yüksek enerji yoğunluğu gerektiren uygulamalarda kullanılmak üzere grafen temelli monolit elektrotlar üretilerek, fizikokimyasal ve elektrokimyasal karakterizasyonu gerçekleştirilmiş ve son olarak potansiyel uygulama alanlarının araştırılmıştır. Elde edilen sonuçlar ışığında, üretilen yapıların, başta süperkapasitörler olmak üzere, yakıt hücreleri, Li-iyon ve Li-hava hücreleri gibi yüksek performanslı enerji depolama sistemlerinde kullanılabilir umut vaat eden yapılar olduğu doğrulanmıştır.

❖ *Yapılması planlanan çalışmalar*

Tez kapsamında, farklı üstün fizikokimyasal özelliklere sahip çeşitli grafen/grafen aerjel yapılar üretilmiştir. Üretilen yapıların potansiyel uygulama alanları göz önünde bulundurulduğunda, farklı kullanım alanlarında umut vaat eden yapılar olduğu görülmüştür. Yüksek BET yüzey alanları, güçlü mekanik özellikler, yüksek elektriksel iletkenlikleri, üretilen grafen aerjelleri enerji depolama sistemlerinden, basınç sensörlerine, elektrotlara, hafif iletkenlere ve yalıtım malzemelerine kadar bir dizi alanda kullanım için uygun adaylar haline getirmiştir. Bu açıdan, tezin kapsamı gelecekteki çalışmalar ile genişletilebilir. Yapılması planlanan çalışmalar;

- i) Elektrokimyasal ve mekanokimyasal yöntemle grafen oksit üretiminin farklı üretim koşulları ve parametreler denenerek iyileştirilmesi ve optimizasyonunun gerçekleştirilmesi,
- ii) Mekanokimyasal yöntemle üretilen grafen oksit yapısının, amin fonksiyonelleştirilmesi ile üretilen (M-GO)-NH₂ yapısının Li-iyon hücrelerde yüksek performanslı anot malzemesi olarak kullanımını için, üretim koşullarının iyileştirilmesi ve hücre konfigürasyonunun optimize edilmesi,
- iii) Üretilen aerjellerin yapıların öncelikli olarak CO₂ yakalama prosesinde sorbent olarak kullanılmasının araştırılması,
- iv) Aerjellerin biyosensör uygulamalarının araştırılması, olarak dört ana başlık altında toplanabilir.

KAYNAKLAR

- Alanyalıoğlu, M., Segura, J. J., Oró-Solè, J., Casañ-Pastor, N. 2012. The synthesis of graphene sheets with controlled thickness and order using surfactant-assisted electrochemical processes. *Carbon*, 50(1), 142-152.
- Antolini, E. 2012. Graphene as a new carbon support for low-temperature fuel cell catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*, 123, 52-68.
- Anonymous. 2016. Web Sitesi: <https://www.electrochem.org/exploding-hoverboards-explained>. Erişim Tarihi: 19.01.2020.
- Armand, M., Tarascon, J. M. 2008. Building better batteries. *Nature*, 451(7179), 652.
- Armaroli, N., Balzani, V. 2007. The future of energy supply: challenges and opportunities. *Angewandte Chemie International Edition*, 46(1-2), 52-66.
- Bai, H., Li, C., Wang, X., Shi, G. 2011. On the gelation of graphene oxide. *The Journal of Physical Chemistry C*, 115(13), 5545-5551.
- Balakrishnan, A., Subramanian, K. R. V. (Eds.). 2014. Nanostructured ceramic oxides for supercapacitor applications. CRC Press, Taylor & Francis Group, 36-71, Florida.
- Bayram, E., Yilmaz, G., Mukerjee, S. 2016. A solution-based procedure for synthesis of nitrogen doped graphene as an efficient electrocatalyst for oxygen reduction reactions in acidic and alkaline electrolytes. *Applied Catalysis B: Environmental*, 192, 26-34.
- Beguin, F. ve Frackowiak, E. 2013. *Supercapacitors: Materials, Systems and Applications*. Weinheim: Wiley-VCH.
- Berger, C., Song, Z., Li, X., Wu, X., Brown, N., Naud, C., Conrad, E. H. 2006. Electronic confinement and coherence in patterned epitaxial graphene. *Science*, 312(5777), 1191-1196.
- Bhuyan, M. S. A., Uddin, M. N., Islam, M. M., Bipasha, F. A., Hossain, S. S. 2016. Synthesis of graphene. *International Nano Letters*, 6(2), 65-83.
- Bolotin, K. I., Sikes, K. J., Jiang, Z., Klima, M., Fudenberg, G., Hone, J., Stormer, H. L. 2008. Ultrahigh electron mobility in suspended graphene. *Solid State Communications*, 146(9-10), 351-355.
- Bonnet, P., Sireude, D., Garnier, B., Chauvet, O. 2007. Thermal properties and percolation in carbon nanotube-polymer composites. *Applied Physics Letters*, 91, 201910.
- Broussely, M., van Schalkwijk, W. A., Kluwer, B. S. 2002. *Advances in Lithium-Ion Batteries*. Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York, 2002.

- Cao, R., Lee, J.S., Liu, M., Cho, J. 2012. Recent Progress in Non-Precious Catalysts for Metal Air Batteries, *Advanced Energy Materials*, 2, 816–829.
- Chabot, V., Higgins, D., Yu, A., Xiao, X., Chen, Z., and Zhang, J. 2014. A review of graphene and graphene oxide sponge: material synthesis and applications to energy and the environment. *Energy & Environmental Science*, 7, 1564–1596
- Chen, W., Yan, L., Bangal, P. R. 2010. Chemical reduction of graphene oxide to graphene by sulfur-containing compounds. *The Journal of Physical Chemistry C*, 114(47), 19885-19890.
- Chen, W., Yan, L. 2011. In situ self-assembly of mild chemical reduction graphene for three-dimensional architectures. *Nanoscale*, 3, 3132–3137
- Chen, M., Zhang, C., Li, X., Zhang, L., Ma, Y., Zhang, L., vd. 2013. A one-step method for reduction and self-assembling of graphene oxide into reduced graphene oxide aerogels. *Journal of Materials Chemistry A*, 1, 2869–2877.
- Chen, X., Paul R., Dai L. 2017. Carbon-based supercapacitors for efficient energy storage. *National Science Review*, 4, 453-489.
- Cheng, Y., Zhou, S., Hu, P., Zhao, G., Li, Y., Zhang, X., & Han, W. 2017. Enhanced mechanical, thermal, and electric properties of graphene aerogels via supercritical ethanol drying and high-temperature thermal reduction. *Scientific reports*, 7(1), 1439.
- Chowdury, S., Balasubramanian, R. 2017. Three dimensional graphene based macrostructures for sustainable energy storage applications and climate change mitigation. *Progress in Materials Science*, 90,224-275
- Chua, C. K., Sofer, Z. Pumera, M. 2012. Graphite oxides: effects of permanganate and chlorate oxidants on the oxygen composition. *Chemistry-A European Journal*, 18, 13453-13459.
- Clause, A., Plass, R., Boehm, H. P. Hofmann, U. 1957. Untersuchungen zur struktur des graphitoxys. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, 291, 205-220.
- Cong, H. P., Ren, X. C., Wang, P., and Yu, S. H. 2012. Macroscopic multifunctional graphene-based hydrogels and aerogels by a metal ion induced self-assembly process. *ACS Nano*, 6, 2693–2703.
- Conway, B.E., 1999. *Electrochemical supercapacitors: scientific fundamentals and technological application*, Dordrecht/New York: Kluwer Academic Publishers/Plenum Press.
- Coraux, J., Plasa, T. N., Busse, C., Michely, T. 2008. Structure of epitaxial graphene on Ir (111). *New Journal of Physics*, 10(4), 043033.
- Dai, L. M., Chang, D. W., Baek, J. B., Lu, W. 2012. Carbon nanomaterials for advanced energy conversion and storage. *Small*, 8, 1130-1166.

- Dai, L., Xue, Y., Qu, L., Choi, H., Baek, J. 2014. Metal-free catalysts for Oxygen Reduction Reaction. *Chemical Reviews*, 9, 3534-3654.
- Dai, L., Xue, Y., Qu, L., Choi, H.J., Baek, J.B. 2015. Metal-Free Catalysts for Oxygen Reduction Reaction, *Chemical Reviews*, 11, 4823-4892.
- Daniel, C. ve Besenhard, J. O. 2011. *Handbook of Battery Materials – Volume1*. Wiley-VCH Verlag GmbH&Co. KGaA, Weinheim, Germany
- Debe, M.K. 2012. Electrocatalyst approaches and challenges for automotive fuel cells. *Nature*, 486, 43 – 51.
- Dimiev, A. M., Tour, J. M. 2014. Mechanism of graphene oxide formation. *ACS Nano*, 8, 3060-3068.
- Dreyer, D. R., Todd, A. D., Bielawski, C. W. 2014. Harnessing the chemistry of graphene oxide. *Chemical Society Reviews*, 43, 5288-5301.
- Eigler, S., Hirsch, A. 2014. Chemistry with graphene and graphene oxide challenges for synthetic chemists. *Angewandte Chemie International Edition*, 53, 7720-7738.
- Estevez, L., Kelarakis, A., Gong, Q., Da'as, E. H., and Giannelis, E. P. 2011. Multifunctional graphene/platinum/nafion hybrids via ice templating. *Journal of the American Chemical Society*, 133, 6122-6125.
- Fan, Z., Tng, D. Z. Y., Lim, C. X. T., Liu, P., Nguyen, S. T., Xiao, P., Duong, H. M. 2014. Thermal and electrical properties of graphene/carbon nanotube aerogels. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 445, 48-53.
- Fang, Q., Chen, B. 2014. Self-assembly of graphene oxide aerogels by layered double hydroxides cross-linking and their application in water purification. *Journal of Materials Chemistry A*, 2, 8941-8951.
- Fang, Q., Shen, Y., Chen, B. 2015. Synthesis, decoration and properties of three dimensional graphene-based macrostructures: A review. *Chemical Engineering Journal*, 264, 753-771.
- Florides, G.A., Christodoulides. P. 2009. Global warming and carbon dioxide through sciences. *Environment international*, 35(2), 390-401.
- Frackowiak, E., Beguin, F. 2001. Carbon materials for the electrochemical storage of energy in capacitors. *Carbon*, 39, 937-950
- Gao, H., Duan, H. 2015. 2D and 3D graphene materials: Preparation and bioelectrochemical applications. *Biosensors and Bioelectronics*, 65, 404-419.
- Girishkumar, G., McCloskey, B., Luntz, A.C., Swanson, S., Wilcke, W. 2010. Lithium-air battery: promise and challenges. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 1, 2193-2203.

- Gorgolis, G., Galiotis, C. 2017. Graphene aerogels: a review. *2D Materials*, 4(3), 032001.
- Guo, C. X., Sheng, Z. M., Shen, Y. Q., Dong, Z. L., Li, C. M. 2010. Thin-walled graphitic nanocages as a unique platform for amperometric glucose biosensor. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2(9), 2481-2484.
- Hall, P., Mirzaeian, M., Fletcher, S. I., Sillars, F. B., Rennie, A. R. J., Shitta-Bey, G. O., Wilson, G., Cruden, A. 2010. Energy Storage in electrochemical capacitors: designing functional materials to improve performance. *Energy and Environmental Science*, 3, 1238-1251.
- Halper, M. S., Ellenbogen, J. C. 2006. Supercapacitors: A brief overview. The MITRE Corporation, McLean, Virginia, USA, 1-34.
- Han, Z., Tang, Z., Shen, S., Zhao, B., Zheng, G., Yang, J. 2014. Strengthening of graphene aerogels with tunable density and high adsorption capacity towards Pb^{2+} . *Scientific reports*, 4, 5025.
- Han, L. N., Wei, X., Zhu, Q. C., Xu, S. M., Wang, K. X., Chen, J. S. 2016. Nitrogen-doped carbon nets with micro/mesoporous structures as electrodes for high-performance supercapacitors. *Journal of Materials Chemistry A*, 4(42), 16698-16705.
- Hayner, C., Zhao, X., Kung, H. 2012. Materials for Rechargeable Lithium-Ion Batteries. *Annual Review of Chemical and Biomolecular Engineering*, 3, 445-71.
- He, Y., Chen, C., Li, X., Zhang, Z., Fu, J., Zhao, C., Xie, E. 2013. Freestanding Three-Dimensional Graphene/MnO₂ Composite Networks As Ultralight and Flexible Supercapacitor Electrodes. *ACS Nano*, 1, 174-182.
- Hilder, M., Winther-Jensen, B., Li, D., Forsyth, M., MacFarlane, D. R. 2011. Direct electro-deposition of graphene from aqueous suspensions. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 13(20), 9187-9193.
- Hofmann, U. Holst, R. 1939. Über die Säurenatur und die Methylierung von Graphitoxyd. *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft (A and B Series)*, 72, 754-771.
- Hong, J. Y., Bak, B. M., Wie, J. J., Kong, J., Park, H. S. 2015. Reversibly compressible, highly elastic, and durable graphene aerogels for energy storage devices under limiting conditions. *Advanced Functional Materials*, 25(7), 1053-1062.
- Hu, H., Zhao, Z., Wan, W., Gotosi, Y., and Qiu, J. 2013. Ultralight and highly compressible graphene aerogels. *Advanced Materials*, 25, 2219-2223.
- Hummers, Jr, W. S., Offeman, R. E. 1958. Preparation of graphitic oxide. *Journal of The American Chemical Society*, 80(6), 1339-1339.
- Ju, M. J., Jeon, I. Y., Lim, K., Kim, J. C., Choi, H. J., Choi, I. T., Baek, J. B. 2014. Edge-carboxylated graphene nanoplatelets as oxygen-rich metal-free cathodes for

- organic dye-sensitized solar cells. *Energy and Environmental Science*, 7(3), 1044-1052.
- Jung I., Pelton M., Piner R., Dikin D. A., Stankovich S., Watcharotone S., Hausner M., Ruoff R. S. 2007. Simple approach for high-contrast optical imaging and characterization of graphene-based sheets. *Nano Letters*, 7, 3569-3575.
- Kang, F., Leng, Y., Zhang, T. Y. 1996. Influences of H₂O₂ on synthesis of H₂SO₄-GICs. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 57(6-8), 889-892.
- Kang, J. H., & Chen, J. S. (2018). Using ethylenediamine to prepare three dimensional nitrogen-doped graphene aerogel/sulfur composite for lithium-sulfur batteries. *Diamond and Related Materials*, 88, 222-229.
- Kotal, M., Kim, J., Oh, J., Oh, I. K. 2016. Recent progress in multifunctional graphene aerogels. *Frontiers in Materials*, 3, 29.
- Kumar, B., Kumar, J., Leese, R., Fellner, J. P., Rodrigues, S. J., Abraham, K. M. 2010. A solid-state, rechargeable, long cycle life lithium-air battery. *Journal of The Electrochemical Society*, 157(1), 50-54.
- Kwon, S. Y., Ciobanu, C. V., Petrova, V., Shenoy, V. B., Barenco, J., Gambin, V., Kodambaka, S. 2009. Growth of Semiconducting Graphene on Palladium. *Nano Letters*, 9(12), 3985-3990.
- Li, Z., Mi, Y., Liu, X., Liu, S., Yang, S., Wang, J. 2011. Flexible graphene/MnO₂ composite papers for supercapacitor electrodes. *Journal of Materials Chemistry*, 21(38), 14706-14711.
- Li, H., Liu, L., and Yang, F. 2013. Covalent assembly of 3D graphene/polypyrrole foams for oil spill cleanup. *Journal of Materials Chemistry A*, 1, 34-46.
- Li, L., Zhou, G., Weng, Z., Shan, X. Y., Li, F., Cheng, H. M. (2014). Monolithic Fe₂O₃/graphene hybrid for highly efficient lithium storage and arsenic removal. *Carbon*, 67, 500-507.
- Li, B., Nan, Y. L., Zhang, P., Song, X. L. 2016a. Structural characterization of individual graphene sheets formed by arc discharge and their growth mechanisms. *RSC Advances*, 6(24), 19797-19806.
- Li, F., Zhang, T., Zhou, H. 2016b. Challenges of non-aqueous Li-O₂ batteries: electrolytes, catalysts and anodes. *Energy Environment Science*, 6, 1125-1141.
- Linden D., Reddy, T.B., *Handbook of Batteries*, 3rd edition, McGraw Hill, 2002.
- Low, C. T. J., Walsh, F. C., Chakrabarti, M. H., Hashim, M. A., Hussain, M. A. 2013. Electrochemical approaches to the production of graphene flakes and their potential applications. *Carbon*, 54, 1-21.

- Lu, J., Yang, J.X, Wang, J, Lim, A., Wang, S., Loh, K.P. 2009. One Pot Synthesis of Fluorescent Carbon Nanoribbons, Nanoparticles, and Graphene by the Exfoliation of Graphite in Ionic Liquids. *ACS Nano*, 3, 2367–2375.
- Lu, X., Dou, H., Gao, B., Yuan, C., Yang, S., Hao, L., Zhang, X. 2011. A flexible graphene/multiwalled carbon nanotube film as a high performance electrode material for supercapacitors. *Electrochimica Acta*, 56(14), 5115-5121.
- Ma, J., Wang, J., He, Y. S., Liao, X. Z., Chen, J., Wang, J. Z., vd. 2014. A solvothermal strategy: one-step in situ synthesis of self-assembled 3D graphene-based composites with enhanced lithium storage capacity. *Journal of Materials Chemistry A*, 2(24), 9200-9207.
- Mao, J., Iocozzia, J., Huang, J., Meng, K., Lai, Y., Lin, Z. 2018. Graphene aerogels for efficient energy storage and conversion. *Energy & Environmental Science*, 11(4), 772-799.
- Marcano, D. C., Kosynkin, D. V., Berlin, J. M., Sinitskii, A., Sun, Z., Slesarev, A., Tour, J. M. 2010. Improved synthesis of graphene oxide. *ACS Nano*, 4(8), 4806-4814.
- Marković Z. M, Babić B. M., Dramićanin M. D., Holclajtner Antunović I. D., Pavlović V. B., Peruško D. B., Todorović Marković B. M. 2012. Preparation of highly conductive carbon cryogel based on pristine graphene, *Synthetic Metals*, 162, 743-747.
- Mattevi, C., Kim, H., Chhowalla, M. 2011. A review of chemical vapour deposition of graphene on copper. *Journal of Materials Chemistry*, 21(10), 3324-3334.
- McNamara A., Sahu V., Joshi Y., Zhang Z. 2011. Infrared imaging microscope as an effective tool for measuring thermal resistance of emerging interface materials. *ASME, Amer Soc Mechanical Engineers*, 8, 189-194.
- Meng, F., Zhang, X., Xu, B., Yue, S., Guo, H., Luo, Y. 2011. Alkali-treated graphene oxide as a solid base catalyst: synthesis and electrochemical capacitance of graphene/carbon composite aerogels. *Journal of Materials Chemistry*, 21(46), 18537-18539.
- Menzel, R., Barg, S., Miranda, M., Anthony, D. B., Bawaked, S. M., Mokhtar, M., vd. Shaffer, M. S. 2015. Joule Heating Characteristics of Emulsion-Templated Graphene Aerogels. *Advanced Functional Materials*, 25(1), 28-35.
- Min, Z., Wen-Long, W., Xue-Dong, B. 2013. Preparing three-dimensional graphene architectures: review of recent developments. *Chinese Physics B*, 22(9), 098105.
- Nakajima, T., Matsuo, Y. 1994. Formation process and structure of graphite oxide. *Carbon*, 32, 469-475.
- Nardecchia S., Carriazo D., Ferrer M. L., Gutierrez M. C., F. del Monte. 2013. Three dimensional macroporous architectures and aerogels built of carbon nanotubes

- and/or graphene: Synthesis and applications. *Chemical Society Reviews*, 42, 794-830.
- Nguyen, S.T., Nguyen, H.T., Rinaldi, A., Nguyen, N.P.V., Fang, Z., Duong, H.M. 2012. Morphology control and thermal stability of binderless-graphene aerogels from graphite for energy storage applications. *Colloids Surface, A* 414, 352-358.
- Ni, S., Li, Z., Yang, J. 2012. Oxygen molecule dissociation on carbon nanostructures with different types of nitrogen doping. *Nanoscale*, 4(4), 1184-1189.
- Nørskov, J.K., Rossmeisl, J., Logadottir, A., Lindqvist, L., Kitchin, J.R., Bligaard, T. 2004. Jónsson, H., Origin of the Overpotential for Oxygen Reduction at a Fuel-Cell Cathode. *The Journal of Physical Chemistry. B*, 108, 17886 – 17892.
- Novoselov, K. S., Geim, A. K., Morozov, S. V., Jiang, D., Zhang, Y., Dubonos, S. V., vd. 2004. Electric field effect in atomically thin carbon films. *Science*, 306(5696), 666-669.
- Novoselov, K. S., Geim, A. K., Morozov, S., Jiang, D., Katsnelson, M. I., Grigorieva, I., vd. 2005. Two-dimensional gas of massless Dirac fermions in graphene. *Nature*, 438(7065), 197.
- Novoselov, K. S., Jiang, Z., Zhang, Y., Morozov, S. V., Stormer, H. L., Zeitler, U., vd. 2007. Room-temperature quantum Hall effect in graphene. *Science*, 315(5817), 1379-1379.
- O'Hayre, R., Cha, S. W., Colella, W., Prinz, F. B. 2016. *Fuel cell fundamentals*. John Wiley & Sons.
- Ortega-Amaya, R., Matsumoto, Y., Flores-Conde, A., Pérez-Guzmán, M. A., Ortega-López, M. 2016. In situ formation of rGO quantum dots during GO reduction via interaction with citric acid in aqueous medium. *Materials Research Express*, 3(10), 105601.
- Pandolfo, A. G., Hollenkamp, A. F., 2006. Carbon properties and their role in supercapacitors. *Journal of Power Sources*, 157(1), 11–27.
- Panwar, N.L., Kaushik, S.C., and Kothari, S. 2011. Role of renewable energy sources in environmental protection. A review *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 15, 1513–1524.
- Park, S., Lee, K. S., Bozoklu, G., Cai, W., Nguyen, S. T., Ruoff, R. S. 2008. Graphene oxide papers modified by divalent ions—enhancing mechanical properties via chemical cross-linking. *ACS Nano*, 2(3), 572-578.
- Parvez, K., Li, R., Puniredd, S. R., Hernandez, Y., Hinkel, F., Wang, S., vd. 2013. Electrochemically exfoliated graphene as solution-processable, highly conductive electrodes for organic electronics. *ACS Nano*, 7(4), 3598-3606.

- Parvez, K., Yang, S., Feng, X., Müllen, K. 2015. Exfoliation of graphene via wet chemical routes. *Synthetic Metals*, 210, 123-132.
- Pei, S., Cheng, H. M. 2012. The reduction of graphene oxide. *Carbon*, 50(9), 3210-3228.
- Phiri, J., Gane, P., Maloney, T.C. 2017. General overview of graphene: Production, properties and application in polymer composites. *Materials Science and Engineering B*, 215, 9–28.
- Primo, A., Atienzar, P., Sanchez, E., Delgado, J.M., Garcia, H. 2012. From biomass wastes to large-area, high-quality, N-doped graphene: catalyst-free carbonization of chitosan coatings on arbitrary substrates. *Chemical Communications (Camb.)*, 48, 9254–9256.
- Ren, L., Hui, K. N., Hui, K. S., Liu, Y., Qi, X., Zhong, J., vd. 2015. 3D hierarchical porous graphene aerogel with tunable meso-pores on graphene nanosheets for high-performance energy storage. *Scientific Reports*, 5, 14229.
- Qian, W. J., Sun, F.X., Xu, Y.,H., Qiu, L.H., Liu, C.H., Wang, S.D., Yan, F. 2014. Human hair-derived carbon flakes for electrochemical supercapacitors. *Energy and Environmental Science*, 7, 379–386.
- Qin, W., Li, J. L., Fei, G. A. O., Li, W. S., Wu, K. Z., Wang, X. D. 2008. Activated carbon coated with polyaniline as an electrode material in supercapacitors. *New Carbon Materials*, 23(3), 275-280
- Qin, S. Y., Liu, X. J., Zhuo, R. X., and Zhang, X. Z. 2012. Microstructure-controllable graphene oxide hydrogel film based on a pH-responsive graphene oxide hydrogel. *Macromolecular Chemistry and Physics*, 213, 2044–2051.
- Qiu, L., Liu, J. Z., Chang, S. L. Y., Wu, Y., and Li, D. 2012. Biomimetic super-elastic graphene-based cellular monoliths. *Nature Communications*, 3, 1241.
- Reddy, M. V., Subba Rao, G. V., Chowdari, B. V. R. 2013. Metal oxides and oxysalts as anode materials for Li ion batteries. *Chemical Reviews*, 113(7), 5364-5457.
- Sha, H. D., Yuan, X., Li, L., Ma, Z., Ma, Z. F., Zhang, L., Zhang, J. 2014. Experimental identification of the active sites in pyrolyzed carbon-supported cobalt–polypyrrole–4-toluenesulfinic acid as electrocatalysts for oxygen reduction reaction. *Journal of Power Sources*, 255, 76-84.
- Shao, Y., Wang, J., Engelhard, M., Wang, C., Lin, Y. 2010. Facile and controllable electrochemical reduction of graphene oxide and its applications. *Journal of Materials Chemistry*, 20(4), 743-748.
- Shao, Y., El-Kady, M. F., Wang, L. J., Zhang, Q., Li, Y., Wang, H., vd. 2015. Graphene-based materials for flexible supercapacitors. *Chemical Society Reviews*, 44(11), 3639-3665.

- Shen, Y., Fang, Q., & Chen, B. 2014. Environmental applications of three-dimensional graphene-based macrostructures: adsorption, transformation, and detection. *Environmental Science and Technology*, 49(1), 67-84.
- Snook, G. A., Kao, P., Best, A. S. 2011. Conducting-polymer-based supercapacitor devices and electrodes. *Journal of Power Sources*, 196(1), 1-12.
- Song, M. K., Park, S., Alamgir, F. M., Cho, J., Liu, M. 2011. Nanostructured electrodes for lithium-ion and lithium-air batteries: the latest developments, challenges, and perspectives. *Materials Science and Engineering: R: Reports*, 72(11), 203-252.
- Stankovich, S., Dikin, D. A., Piner, R. D., Kohlhaas, K. A., Kleinhammes, A., Jia, Y., vd. 2007. Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide. *Carbon*, 45(7), 1558-1565.
- Steele, B. C., Heinzl, A. 2011. Materials for fuel-cell technologies. In *Materials For Sustainable Energy: A Collection of Peer-Reviewed Research and Review Articles from Nature Publishing Group*, 224-231.
- Sui, Z. Y., Meng, Y. N., Xiao, P. W., Zhao, Z. Q., Wei, Z. X., & Han, B. H. 2015. Nitrogen-doped graphene aerogels as efficient supercapacitor electrodes and gas adsorbents. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 7(3), 1431-1438.
- Taige, M., Hilbert, D., Schubert, T. J. 2012. Mixtures of ionic liquids as possible electrolytes for lithium ion batteries. *Zeitschrift für physikalische Chemie*, 226(2), 129-139.
- Tang, Z., Shen, S., Zhuang, J., Wang, X. 2010. Noble-metal-promoted three-dimensional macroassembly of single-layered graphene oxide. *Angewandte Chemie International Edition*, 49(27), 4603-4607.
- Thrower, P. A., Loader, R. T. 1969. Interstitial atom energies in graphite. *Carbon*, 7(4), 467-477.
- Tu, Y., Deng, D., Bao, X. 2016. Nanocarbons and their hybrids as catalysts for non-aqueous lithium–oxygen batteries. *Journal of Energy Chemistry*, 25(6), 957-966.
- Vickery, J. L., Patil, A. J., Mann, S. 2009. fabrication of graphene–polymer nanocomposites with higher-order three-dimensional architectures. *Advanced Materials*, 21(21), 2180-2184.
- Wang, D. W., Li, F., Yin, L. C., Lu, X., Chen, Z. G., Gentle, I. R., vd. 2012. Nitrogen-doped carbon monolith for alkaline supercapacitors and understanding nitrogen-induced redox transitions. *Chemistry—A European Journal*, 18(17), 5345-5351.
- Wang, J., Li, Y., Sun, X. 2013. Challenges and opportunities of nanostructured materials for aprotic rechargeable lithium–air batteries. *Nano Energy*, 2(4), 443-467.

- Wang, X., Sun, G., Routh, P., Kim, D. H., Huang, W., Chen, P. 2014. Heteroatom-doped graphene materials: syntheses, properties and applications. *Chemical Society Reviews*, 43(20), 7067-7098.
- Wang, H., Yuan, X., Zeng, G., Wu, Y., Liu, Y., Jiang, Q., Gu, S. 2015a. Three dimensional graphene based materials: Synthesis and applications from energy storage and conversion to electrochemical sensor and environmental remediation. *Advances In Colloid and Interface Science*, 221, 41-59.
- Wang, Z., Tang, Z., Han, Z., Shen, S., Zhao, B., Yang, J. 2015b. Effect of drying conditions on the structure of three-dimensional N-doped graphene and its electrochemical performance. *RSC Advances*, 5(26), 19838-19843.
- Wang, Z., Yu, J., Zhang, X., Li, N., Liu, B., Li, Y., vd. 2016. Large-scale and controllable synthesis of graphene quantum dots from rice husk biomass: a comprehensive utilization strategy. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 8(2), 1434-1439.
- Wei, D., Grande, L., Chundi, V., White, R., Bower, C., Andrew, P., Ryhänen, T. 2012. Graphene from electrochemical exfoliation and its direct applications in enhanced energy storage devices. *Chemical Communications*, 48(9), 1239-1241.
- Wendt, H. , Kreysa, G. 1999. *Electrochemical Engineering: Science and Technology in Chemical and Other Industries*, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg
- Winter, M., Brodd, R. J. 2004. What are batteries, fuel cells, and supercapacitors?. *Chemical Reviews*, 104, 4245-4270
- Worsley, M. A., Pauzauskie, P. J., Olson, T. Y., Biener, J., Satcher Jr, J. H., Baumann, T. F. 2010. Synthesis of graphene aerogel with high electrical conductivity. *Journal of the American Chemical Society*, 132(40), 14067-14069.
- Worsley, M. A., Olson, T. Y., Lee, J. R., Willey, T. M., Nielsen, M. H., Roberts, S. K., vd. 2011. High surface area, sp²-cross-linked three-dimensional graphene monoliths. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2(8), 921-925.
- Wu, Q., Xu, Y., Yao, Z., Liu, A., Shi, G. 2010. Supercapacitors based on flexible graphene/polyaniline nanofiber composite films. *ACS Nano*, 4(4), 1963-1970.
- Wu, Z. S., Winter, A., Chen, L., Sun, Y., Turchanin, A., Feng, X., Müllen, K. 2012. Three-dimensional nitrogen and boron co-doped graphene for high-performance all-solid-state supercapacitors. *Advanced Materials*, 24(37), 5130-5135.
- Wu, Z., Wu, J., Peng, T., Li, Y., Lin, D., Xing, B.,vd. 2017. Preparation and application of starch/polyvinyl alcohol/citric acid ternary blend antimicrobial functional food packaging films. *Polymers*, 9(3), 102.
- Xia, X. H., Chao, D. L., Zhang, Y. Q., Shen, Z. X., Fan, H. J. 2014. Three-dimensional graphene and their integrated electrodes. *Nano Today*, 9(6), 785-807.

- Xia W., Mahmood A., Liang Z., Zou R., Guo S. 2015. Earth-abundant nanomaterials for oxygen reduction, *Angewandte Reviews International Edition*, 54, 2-29.
- Xiao, X., Beechem, T. E., Brumbach, M. T., Lambert, T. N., Davis, D. J., Michael, J. R., vd. 2012. Lithographically defined three-dimensional graphene structures. *ACS Nano*, 6, 3573–3579.
- Xu, Y., Sheng, K., Li, C., Shi, G. 2010. Self-assembled graphene hydrogel via a one-step hydrothermal process. *ACS Nano*, 4, 4324–4330.
- Yang, S., He, P., Zhou, H. 2018. Research progresses on materials and electrode design towards key challenges of Li-air batteries. *Energy Storage Materials*, 13, 29-48.
- Yao, X., Zhao, Y. 2017. Three-dimensional porous graphene networks and hybrids for lithium-ion batteries and supercapacitors. *Chem*, 2(2), 171-200.
- Yuan, J., Yu, J. S., Sundén, B. 2015. Review on mechanisms and continuum models of multi-phase transport phenomena in porous structures of non-aqueous Li-Air batteries. *Journal of Power Sources*, 278, 352-369.
- Zhang, X., Sui, Z., Xu, B., Yue, S., Luo, Y., Zhan, W., Liu, B. 2011. Mechanically strong and highly conductive graphene aerogel and its use as electrodes for electrochemical power sources. *Journal of Materials Chemistry*, 21(18), 6494-6497.
- Zhang, H., Zhang, X., Sun, X., Zhang, D., Lin, H., Wang, C., vd. 2013. Large-Scale Production of Nanographene Sheets with a Controlled Mesoporous Architecture as High-Performance Electrochemical Electrode Materials. *Chem Sus Chem*, 6(6), 1084-1090.
- Zhao, W., Wu, F., Wu, H., Chen, G. 2010. Preparation of colloidal dispersions of graphene sheets in organic solvents by using ball milling. *Journal of Nanomaterials*, 6, 1-5.
- Zheng, Y., Jiao, Y., Jaroniec, M., Jin, Y., Qiao, S. Z. 2012. Nanostructured metal-free electrochemical catalysts for highly efficient oxygen reduction. *Small*, 8(23), 3550-3566.
- Zhong, Y., Zhou, M., Huang, F., Lin, T., Wan, D. 2013. Effect of graphene aerogel on thermal behavior of phase change materials for thermal management. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 113, 195-200.
- Zhou, S. 2012. Nanonet-Based Materials for Advanced Energy Storage. *Doktora Tezi*, Boston College, Fen Edebiyat Enstitüsü, Boston, ABD.
- Zhou, H., Yao, W., Li, G., Wang, J., Lu, Y. 2013. Graphene/poly (3,4-ethylenedioxythiophene) hydrogel with excellent mechanical performance and high conductivity. *Carbon*, 59, 495-502.

- Zhu, Y., Murali, S., Cai, W., Li, X., Suk, J. W., Potts, J. R., Ruoff, R. S. 2010. Graphene and graphene oxide: synthesis, properties, and applications. *Advanced Materials*, 22(35), 3906-3924.
- Zhu, C., Dong, S. 2013. Recent progress in graphene-based nanomaterials as advanced electrocatalysts towards oxygen reduction reaction. *Nanoscale*, 5(5), 1753-1767.
- Zhu, C., Han, T. Y. J., Duoss, E. B., Golobic, A. M., Kuntz, J. D., Spadaccini, C. M., Worsley, M. A. 2015. Highly compressible 3D periodic graphene aerogel microlattices. *Nature Communications*, 6, 6962-6969.





ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Ceren KARAMAN



Doğum Yeri : Ankara/Altındağ

Doğum Tarihi : 28/05/1988

Medeni Hali : Evli

Yabancı Dili : İngilizce

Eğitim Durumu

Lise : Kalaba Anadolu Lisesi (2006)

Lisans : Gazi Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği
Anabilim Dalı. (09/2007-06/2011)

Yüksek Lisans : Hacettepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği
Anabilim Dalı (09/2011 – 05/2013)

Doktora : Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği
Anabilim Dalı (02/2014 – 02/2020)

Çalıştığı Kurum/Kurumlar ve Yıl

Pamukkale Üniversitesi/ Mühendislik Fakültesi/ Kimya Mühendisliği Bölümü/ Kimyasal
Teknolojiler Anabilim Dalı (ÖYP), Denizli, Türkiye. (Şubat 2014- Ağustos 2014)

Ankara Üniversitesi/ Mühendislik Fakültesi/ Kimya Mühendisliği Bölümü/ (ÖYP - 35.
Madde), Ankara, Türkiye. (Ağustos 2014- Ekim 2016)

Pamukkale Üniversitesi/ Mühendislik Fakültesi/ Kimya Mühendisliği Bölümü/ Kimyasal
Teknolojiler Anabilim Dalı (ÖYP), Denizli, Türkiye. (Ekim 2014- Devam ediyor)

Yayınlar (SCI)

Karaman, O., Tanır, A. G., Karaman, C., 2019. Investigation of Photoneutron Contamination From the 18 MV Photon Beam in A Medical Linear Accelerator, Materials and Technology. 53(5), 699-704.

Ulusal Kongre Sunum (Seçilmiş)

Karaman, C., Aksu Z. Asidik Hidrolize Uğratılmış Portakal Posalarının Anyonik Ve Katyonik Tekstil Boyarmaddelerin Adsorpsiyonunda Kullanılabilirliğinin Araştırılması. 12. Ulusal Kimya Mühendisliği Kongresi (UKMK-12), 23-26 Ağustos 2016, İzmir, Türkiye. (Tam Metin Bildiri/Sözlü Sunum)

Karaman, C., Aksu, Z. Kurutulmuş Portakal Posasından Elde Edilen Adsorbentin Anyonik Ve Katyonik Boyarmaddelerin Adsorpsiyonunda Kullanılabilirliğinin Araştırılması. 11. Ulusal Kimya Mühendisliği Kongresi, (UKMK-11), 2-5 Eylül 2014, Eskişehir, Türkiye. (Tam Metin Bildiri/Sözlü Sunum)

Uluslararası Kongre Sunum (Seçilmiş)

Karaman, C., Graphene Based Energy Storage Systems. 2nd Technoscience 2019, 14-16 Kasım 2019, Burdur, Türkiye. (Davetli Konuşmacı)

Karaman, O., K, C., Atar, N., Yola, M. L. Molecular Imprinted Sensor Including Gold Nanoparticles/Polyoxometalate/Two-Dimensional Hexagonal Boron Nitride Nanocomposite For Epinephrine Recognition. 2nd Technoscience 2019, 14-16 Kasım 2019, Burdur, Türkiye. (Tam Metin/ Sözlü Sunum)

Karaman, O., Karaman, C., A Novel Polyoxometalate/Reduced Graphene Oxide Nanocomposite For Fuel-Cell Application. 2nd Technoscience 2019, 14-16 Kasım 2019, Burdur, Türkiye. (Tam Metin/ Sözlü Sunum)

- Karaman, C., Karaman, O., Atar, N., Yola, M. L., Yılmaz, A. TiO₂ Nanoparticle/Polyoxometalate Decorated Carbonnitride Nanotubes For Photocatalytic Degradation Ofchlorpyrifos. ICENS 2018, 2-6 Mayıs 2018, Kiev, Ukrayna. (Özet Bildiri/Sözlü Sunum)
- Karaman, C., Yola, M. L., Atar, N., Karaman, O. A Novel Electrochemical Sensor Based Au@Ag Nanoparticles Functionalized Multi-Walled Carbonnanotubes For Ezetimibe Detection. ICENS 2018, 2-6 Mayıs 2018, Kiev, Ukrayna.(Özet Bildiri/Sözlü Sunum)
- Karaman, C., Yılmaz, A., Bankoğlu, B., Atar, N., Yola, M. L., Karaman, O. A Highly Selective and Sensitive Voltammetric Sensor with Molecularly Imprinted Polymerbased Carbon Nitride Nanotubes/Graphene Quantum Dots/Core-Shell Nanoparticlecomposite For Determination of Ochratoxin A. Eurasian Biochem 2018, 26-27 Nisan 2018, Ankara, Türkiye. (Özet Bildiri/Poster)
- Karaman, C., Bayram, E., Karaman, O., Sarpün, İ. H. Investigation Of The Potential Use Of 3D Graphene Networksand Composites For High-Performance Electromagnetic Interference Shielding. Tesnat 2018, 20-22 Nisan 2018, Antalya, Türkiye. (Özet Bildiri/Sözlü Sunum)
- Karaman, C., Bayram, E., Sarpün, İ.H., Karaman, O. A Novel Approach to Electromagnetic Interference shielding: Conductive Polymer/Graphene Nanocomposites. Tesnat 2018, 20-22 Nisan 2018, Antalya, Türkiye. (Özet Bildiri/Sözlü Sunum)
- Karaman, C., Tanır, A. G., Sarpün, İ. H., Karaman, O., Bayram, E., Kolbaşı, A. High Performance Graphene-Based Photodetectors. Tesnat 2018, 20-22 Nisan 2018, Antalya, Türkiye. (Özet Bildiri/Sözlü Sunum)
- Karaman, C., Atar, N., Yola, M. L. Ultra-Thin Graphitic Carbon Nitride Supported Methanol Fuel Cell. 2nd International Conference On Viable Energy Trends (Invent- 2017) 28-30 Nisan 2017, Helsinki, Finlandiya. (Tam Metin Bildiri/Poster)