

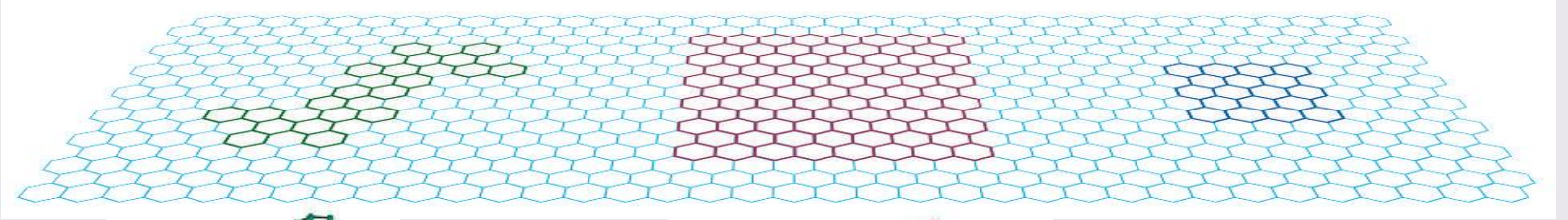


Ultrasonik Etkileşim ve Süperkritik Çözgenler Aracılığı ile Grafen Üretimi ve Grafen-İletken Polimer Kompozitleri Geliştirilmesi

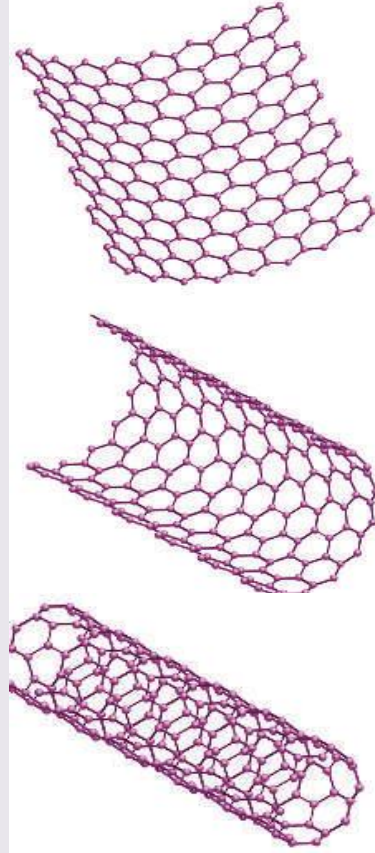
**Oktay Erbatur
Çukurova Üniversitesi
Fen Ed. Fakültesi
Kimya Bölümü
Adana**

Nisan 2012

Grafen, karbon atomlarının birbirlerine hekzagonal olarak aynı düzlem üzerinde iki boyutlu (2D) bağlandığı tek atomik tabakalardan oluşur.



Fullerene



Tek duvarlı karbon nanotüp

Grafen

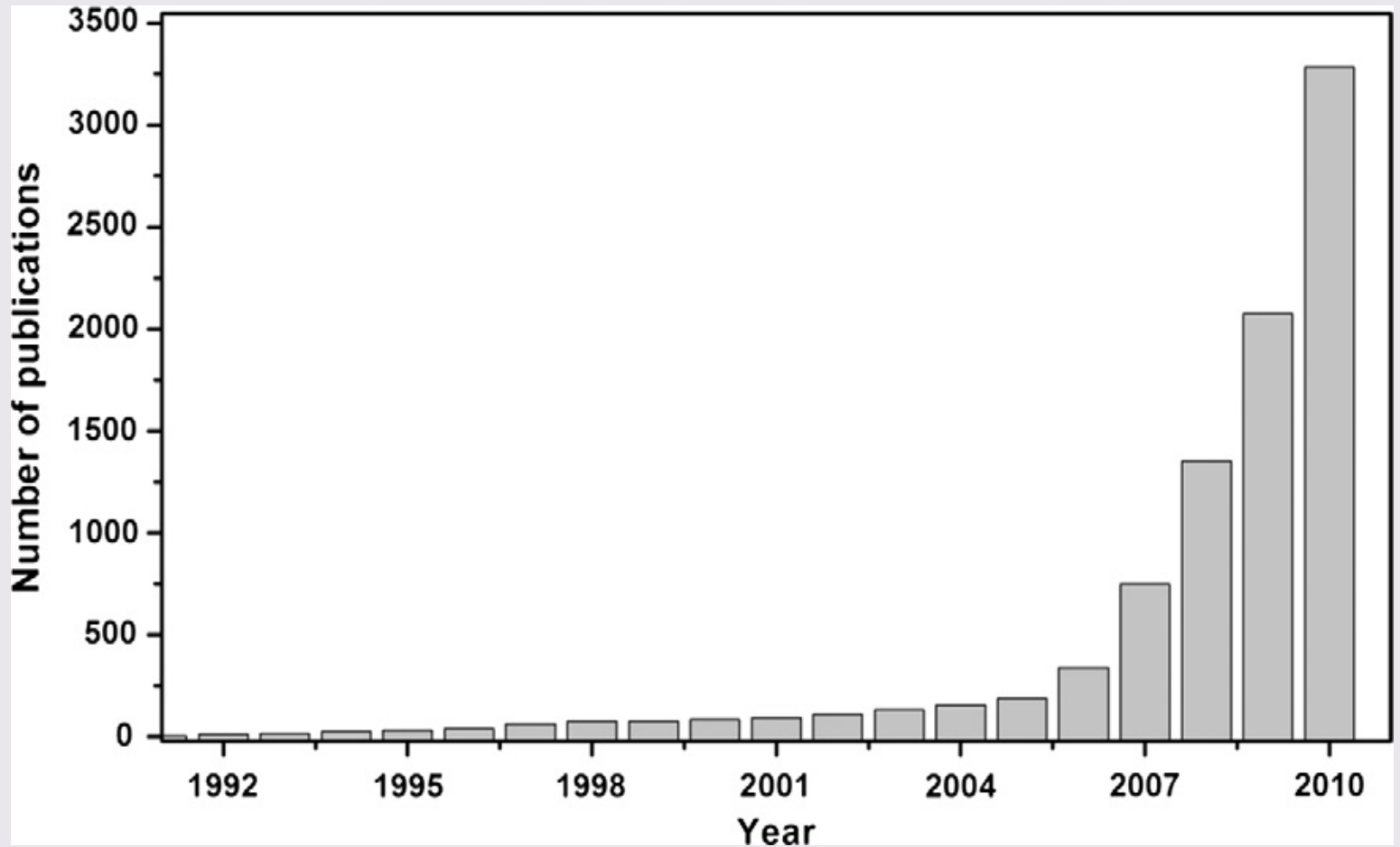
- Fullerene ve nano carbon tüpler gibi bükük yapılar normal şartlarda kararlı olarak bulunabilirken iki boyutlu (2D) grafenin tek başına kararlı olarak bulunamayacağı ileri sürülüyordu (Landau LK, Phys. Z. Sowjetunion, 1937, 11, 26, ibid. Statistical Physics Part I, Pergamon Oxford 1980 ve diğerleri)
- Gerçekten de grafenin elektronik yapısına ilişkin Schrödinger denklemi ile yapılan kuramsal çalışmalar da grafenin termodinamiksel olarak kararsız olacağını gösteriyordu (Shenderova et al. Crit.Rev.Solid State Mater. Sci. 2002, 27, 227)

- Ancak 2004 yılında Geim ve Novoselov'un tek atom kalınlığındaki grafen tabakasını mikromekanik bir yöntemle kararlı bir şekilde grafitten sıyrarak elde etmeleri ve bu tek tabaka üzerine yapılan deneysel incelemeler bilim ve teknoloji dünyasında adeta bir şok yarattı (Novoselov et al. Science 2004, 306, 666)
- Grafende elektron-boşluk çiftinin hareketi bir ışın fotonu gibi kütesiz nitelik gösteriyor, bu nedenle Schrödinger denklemi ile değil Dirac tipi bir denklemlerle olay açıklanabiliyordu. Geim ve Novoselov bu çalışmaları sonucu 2010'da Nobel Fizik Ödülü'nü aldılar.

Grafenin önemli özellikleri

- Yük aktarım hareketliliği-Oda sıcaklığında: $\sim 250,000 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ (Novoselov et al. Nature 2005, 438, 197)
- Isıl iletkenlik : $\sim 5000 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ (Balandin AA et al. Nano Lett. 2008, 8, 902)
- Mekanik dayanıklılık-Young's modulus: 1100 GPa (Lee C et al. Science 2008, 321, 385)
- Elmastan sert ancak esnek: %20 oranında esneyebilir; belirli oranda bükülebilir.
- Saydam

Grafenle ilgili yayınların yıllara dağılımı (ISI Web of Knowledge)



Grafenin ve grafen türevi malzemelerin elde ediliş yöntemleri

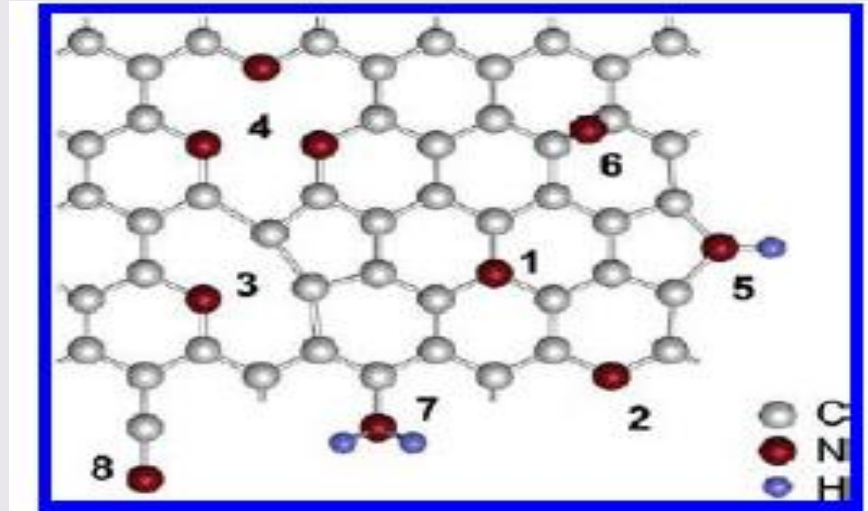
- Grafitten grafen tabakalarının mikromekanik yöntemle ayrıştırılması-Bilimsel incelemeler için son derece önemli fakat yığinsal üretim aracılığı ile yeni araç-gereç üretimlerinde kullanılma açılarından ümit vaat etmiyor.
- Nikel, bakır, vb metal filmleri üzerine 1000 °C sıcaklıkta kimyasal buhar yüklenmesi (chemical vapor deposition: CVD) ile tek tabaka ya da az sayıda tabaka içeren grafen eldesi. Nispeten büyük boyutlarda tek ya da az sayıda tabaka grafen üretimi açısından ümit vaat ediyor, ancak yığinsal üretim teknolojilerinin geliştirilmesi gerekiyor.

- Plazma destekli CVD. Isıl işlemlili CVD ye kıyasla göreceli olarak daha düşük sıcaklıklarda (650°C) ve daha hızlı (5 dk) içinde gerçekleşebiliyor olması ısıl işlemlili CVD ye göre daha avantajlı olabilir.
- SiC'ü ultra yüksek vakum altında, yüksek sıcaklıklara maruz bırakıp silikonu buharlaştırırken oluşan aktif karbon atomlarının henüz bozunmaya uğramamış SiC üzerinde birbirlerine bağlanarak grafen tabakası oluşturmaları. Bu yöntemde grafen doğrudan SiC üzerinde oluştuğu için yarı iletken endüstrisinde kullanılabileceği öngörülüyor. Ancak büyük alanlı grafen tabakaları üretebilme konusunda önemli teknik sorunların çözülmesi gerekiyor.

- 
- Yığinsal grafen üretimi için mevcut yaklaşımlar sulu ya da organik çözücüler içinde grafit tabakalarının ayrıştırılmasına ilişkin olanlardır. Bunlardan başlıcaları:
 - Sulu çözeltiler içinde yüzey aktif maddeler ve ultrasonik uygulama ile grafit tabakalarının şişirilerek ayrıştırılması
 - Uygun organik çözücüler içinde ultrasonik uygulamalarla grafit tabakalarının ayrıştırılması

- 
- Uygun organik çözücüler içinde süperkritik fazlarda grafitin tabakalarına ayrıştırılması
 - Grafitin önce sulu ortamda oksidasyona tabi tutulup şişirilerek tabakaların ayrıştırılması ve takiben kimyasal, ısıl veya kimyasal/ısıl kombine indirgeme işlemleriyle oksijenli fonksiyonel grupları yapıdan uzaklaştırarak grafenin orijinal yapısına yakın ürünler elde edilmesi

Grafen yapısına azot bağlanması ile iletkenlik arttırılması

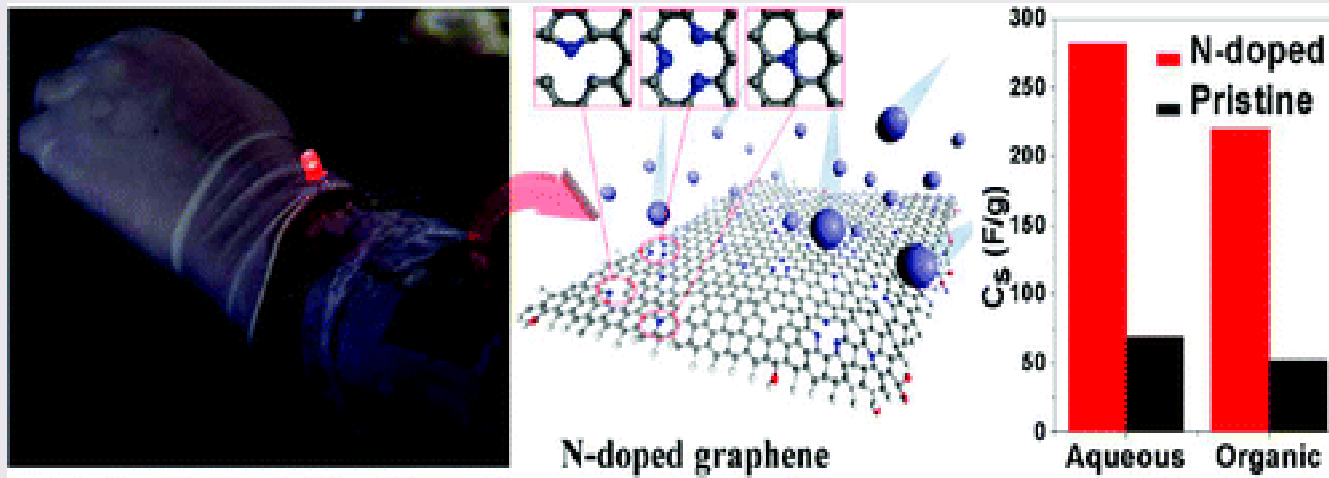


Possible configuration of nitrogen impurities in graphene: (1) substitutional or graphitic N, (2) pyridine-like N, (3) single N pyridinic vacancy, (4) triple N pyridinic vacancy, (5) pyrrole-like, (6) interstitial N or adatom, (7) amine, (8) nitrile.

Usachov et al. Nano Letters 2011, 11, 5401

Grafitic % 0.4 N bağlanması ile ulaşılan
yük taşıma yoğunluğu: ($\sim 8 \times 10^{12} \text{ e} \cdot \text{cm}^{-2}$)

Jeong et al. N-doped Graphene for
High-Performance Ultracapacitors,
2011, Nano Lett. 11, 2472



Ultracapacitor: $\sim 280 \text{ F/g}_{\text{electrode}}$; cycle life: > 200000

Grafen-iletken polimer kompozitlerinin kapasitans değerlerine ilişkin iki örnek çalışma

- Zhang K. et al. Chem. Mater. 2010, 22, 1392-1401
Grafen/Polianilin fiber kompoziti;
Ultrakapasitör elektrod performansı: 480 F/g
- Zhang L.L. et al. Langmuir 2010, 26, 17624-17628
Grafen/polipirol fiber kompoziti;
Ultrakapasitör elektrod performansı: 510 F/g

Grafen ve kompozitlerinin olası kullanım alanları

Enerji Depolama

- Süper (ultra) kapasitör
- Li-iyon batarya
- Mikrobiyal elektroliz hücreleri

Enerji üretimi

- Yakıt pilleri
- Mikrobiyal yakıt pilleri
- Enzimatik yakıt pilleri
- Fotovoltaik enerji üreteçleri
(güneş enerjisinden)

Diğer olası kullanım alanları

- Elektronik ve optoelektronik aygıtlar
- Katalizörler
- Grafen-polimer kompozitleri-sayısız uygulama alanları
- Kimyasal ve biyo sensörler
- Grafen/biyomakromoleküler maddeler/doğal antioksidanlar ve antibakteriyel kompozitleri ile aktif gıda paketlenme malzemeleri
- Zehirli-toksik organik sıvı, gaz ve aerosollerinin tutulması/temizlenmesi için adsorban kumaş ve benzeri materyaller

ERBATUR AR-GE GRUBU ARAşTIRMACILAR

Prof. Dr. Oktay Erbatur

Uzmanlık alanları

- Katı fosil yakıtların moleküler düzeyde yapılarının yüksek kükürtlü linyitlerden ***sıvı yakıt ve jet yakıtı eldesi***
- Sulardaki organik kirliliğin bertaraf edilmesi için ***ileri oksidasyon yöntemlerinin*** geliştirilmesi
- Lignoselülozik biyokütleden sulu ortamda “***mikrobiyal elektroliz***” ve “***sulu faz reformlama***” yöntemleri ile hidrojen gazı üretimi ve bu prosesler için ***nano karbon-nano metal kompozit elektrodlar ve katalizörler*** geliştirilmesi
- Mikro dalga, ultrasonik ve süperkritik prosesler aracılığı ile ***grafen*** üretiminin geliştirilmesi

Doç. Dr. Arif Hesenov

Uzmanlık alanları

- **Yüksek basınçlı sistemlerde** kesintili ve kesintisiz proses geliştirilmesi
- Yüksek kükürtlü linyitlerden **sıvı yakıt ve jet yakıtı eldesi**
- **Sulu Faz Reformlama** yöntemi ile **hidrojen gazı** üretimi

Doç. Dr. Sibel Irmak

Uzmanlık alanları

- Sulardaki organik kirliliğin bertaraf edilmesi için **ileri oksidasyon yöntemlerinin** geliştirilmesi
- Bitkilerden **süperkritik çözümlerle** aktif madde ekstraksiyonu ve tanımlanması
- Lignoselülozik biyokütleden sulu ortamda “**mikrobiyal elektroliz**” ve “**sulu faz reformlama**” yöntemleri ile **hidrojen gazı** üretimi
- Enstrümental analiz teknikleri

Lisans üstü öğrenci araştırmacılar-Doktora öğrencileri

• **Tuğba Baycan- YL:** *Ganoderma lucidum* mantarının subkritik su ile ekstraksiyonu ve bileşenlerinin tanımlanması (tamamlandı)

Doktora: Mikrobiyal Elektrolizde katalizör olarak kullanılan ekzoelektrojenik bakteriler ile karbon elektrot yüzeyleri arasındaki etkileşim mekanizmalarının araştırılması (devam ediyor)

• **Bahar Meryemoğlu- YL:** Buğday samanının farklı katalizörler kullanılarak sulu faz reformlama yöntemi ile gazlaştırılması (tamamlandı)

Doktora: Lignoselülozik biyokütle hidrolizatlarından çeşitli gaz ve sıvı yakıt eldesi (devam ediyor)

• **Burçak Kaya- Doktora:** Biyokütleden sulu faz reformlama ile hidrojen üretimi için nano karbon/metal katalizörler geliştirilmesi (devam ediyor)

Lisans üstü öğrenci araştırmacılar-Yüksek lisans öğrencileri

- ***Açelya Seçer- YL:***EPPG ve Nano-metal Yüklü EPPG Elektrotların Mikrobiyal Elektrolizdeki Etkinliklerinin Araştırılması
- ***Ezgi Canbolat- YL:*** Organik içeriği yüksek kentsel ve endüstriyel atık sulardan mikrobiyal elektroliz ile hidrojen gazı eldesi
- ***Evren Erikli:- YL:*** Mikro dalga ve ultrasonik etkileşimler aracılığı ve yüksek sıcaklık işlemleri ile sulu ortamda grafitten yumak grafen (crumpled graphene) eldesi
- ***Anonim:YL ve Doktora:*** Süperkritik çözügenler aracılığı ile pristen grafen eldesi ve anında iletken polimerlerle kompozit madde geliştirilmesi

Erbatur Araştırma Laboratuvarlarındaki Reaktör, Cihaz, vb Ekipmanlar

Yüksek Basınç Proses Laboratuvarı

- Lab. tipi kesintisiz yüksek basınç reaktör sistemi
- Pilot tip kesintisiz yüksek basınç reaktör sistemi
- Yüksek basınç pompaları
- 25 mL, 70 mL yüksek basınç bombaları ve ilgili yüksek sıcaklık sallamalı tuz banyosu
- 100 mL magne-drive karıştırıcılı yüksek basınç reaktörü
- 500 mL magne-drive karıştırıcılı yüksek basınç reaktörü
- 500 mL magne-drive karıştırıcılı yüksek basınç reaktörü-alttan püskürtmeli
- 12 L magne-drive karıştırıcılı yüksek basınç reaktörü-Pilot sistem

Enstrumental Analiz ve Analitik İşlemler Laboratuvarı

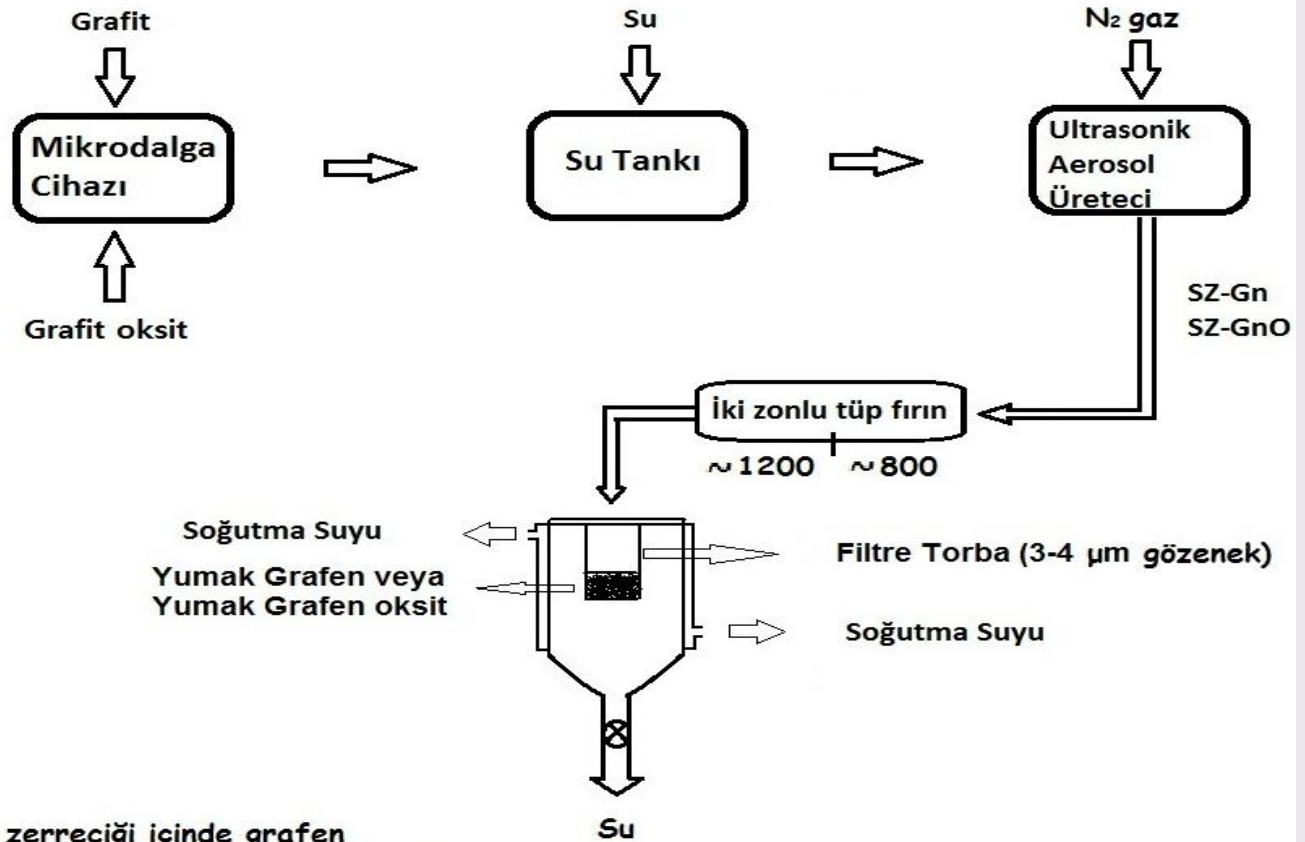
- HPLC-Yüksek Performans Sıvı Kromatografi ve GPC ekleri
- GC-Gaz Kromatograf
- TOC-Toplam Organik Karbon cihazı
- Yüksek sıcaklık tüp fırını
- Vakum etüvü
- Vakum pompaları
- Kurutma etüvü, magnetik karıştırıcılı ısıtıcılar, ultrasonik banyo, ultrasonik parçalayıcı, soğutmalı ve soğutmasız su banyoları, seramik bilyalı ve kesici bıçaklı öğütücüler, döner buharlaştırıcı ve diğer elektrikli, cam, vb lab. malzemeleri

Mikrobiyal Elektroliz Laboratuvarı

- Elektrokimyasal çalışmalar için ikisi bilgisayar kontrollu üç adet potansiyostat
- Elektrokimyasal hücreler ve elektrodlar
- Sterilizatör otoklav
- İnkübatör
- Lab. tipi ve pilot fermentörler-bakteri üreteçleri
- Yüksek devirli ve hacimli santrifüj
- Deepfreeze (-80°C)
- Deepfreeze (-20°C)

2012 Yılı İçinde Grafenle İlgili Başlatılacak AR-GE Projeleri

**Mikro dalga ve ultrasonik etkileşimler aracılığı ve
yüksek sıcaklık işlemleri ile sulu ortamda
grafitten yumak grafen (crumpled graphene) eldesi**



SZ-Gn: Su zerreciği içinde grafen
SZ-GnO: Su zerreciği içinde grafen oksit

Süperkritik çözümler aracılığı ile pristen grafen eldesi ve anında iletkin polimerlerle kompozit madde geliştirilmesi

