**Süper Malzeme Grafen**

Doç. Dr. Elif Altürk

Karbon doğada farklı allotropik yapıları bulunmaktadır. Bu allotroplar elmas, grafit, grafen, amorf karbon *(kömür),* karbon nanotüp ve futbol topu şeklinde fullerenlerdir. (Şekil1) Karbon, yapısına katıldığı tüm diğer oluşumlara çeşitli fiziksel özellikler kazandırır. Yapısında sadece karbon bulunduran ve değişik kimyasal, mekanik ve elektronik davranışlar sergileyen karbon nanotüpler, grafit, elmas, fulleren ve grafen son 10 yılda araştırmacıların ilgisini çekmektedir.



Şekil 1. Grafen molekülü

Karbon atomu molekül oluştururken üç farklı hibritleşme olabilmektedir. Bunlar; hibritleşme çeşitleri sp, sp² ve sp³. sp hibrit yapısına sahip olan molekül karbin ismini almaktadır. sp2 karbon yapısında bulunan grafit, grafen, karbon nanotüplerve fullerenler örnek verilebilir. Elmas ise sp3hibritleşmesine örnek olarak verilebilir. Bunların dışında amorf karbon yani kömür en yaygın enerji kaynağı olarak kullanılır.

Grafen yani karbonun sp2 hibritleşmesi sonucu oluşan molekülümüz dünyada şuanda oldukça popüler olup süper malzeme olarak görülmektedir. Yüzyılın bu heyecan verici malzemesi Grafen pek çok araştırmacı, sanayici tarafından dikkat çekmekte ve çalışmalar grafen üzerinde yoğunlaşmaktadır. 2004 yılında Konstantin Novoselov ve Andre Geim’in 2 boyutlu grafen ile çalışıp ek katmanlı grafen filmini elde etmişlerdir daha sonra bu çalışmaları ile Nobel ödülün 2010 yılında layık görülmüşlerdir. Özellikle Nobel ödülünden sonra yüzlerce akademisyen, sanayi ve hükümet kurumları bu konuda projeler vermeye başlamışlardır ve konunun popülerliği Nobel ödülünde n sonra oldukça artmıştır.



Şekil2. Esnek elektrode grafen

Grafen çelikten 300 kat daha kuvvetli ve şuana kadar elde edilen en ince ve esnek malzemedir. (şekil2) Yüksek termal iletkenlik, yüksek elektron mobilitesi ve yüksek yüzey alanına sahiptir. Grafe’in bu üstün özellikeleri sayesinde ileride pek çok malzemenin yerini alacağı beklenmektedir. Grafen 1 atom kalınlığında oldukça ince bir malzemedir. Ayrıca oldukça esnek bir malzemedir uzunluğunun %25’i kadar esneyebilir.

Grafen ilk olarak oldukça basit bir metod olan seloteyp metodu ile bulundu. Grafit içerikli bir kurşunkalem ile kağıt karalandı ve seloteyp yapıştırılıp çekilerek grafen katmanları elde edilmiş oldu. Grafenin grafitin tek katmanlı yapısı olduğunu düşündüğümüzde bu yöntemde basit ama etkili bir yöntem olarak görülmektedir. Bu yöntemin gelişmiş haline eksfoliyasyon yöntemi olarak bilinmektedir. Basit ve ucuz bir yöntem olan bu yönteme, literatürde “peeling ” yöntemi de denilmektedir.

Grafen birçok farklı üretim yöntemiyle elde edilebilmektedir. Eksfoliasyon yönteminde mikromekaniksel olarak grafitin tabakalarının ayrılması sağlanır. Diğer yöntemler ise sırasıyla kimyasal buhar biriktirme yöntemi, Grafen oksitin indirgenmesi ve Epitaksiyel büyütmedir.

Grafit, grafen tabakalarının van der walls bağları ile birbirine bağlanmış kat kat paketlenmiş halidir. Bu nedenle yüksek saflıkta grafit kullanılarak aradaki zayıf bağların kırılmasıyla grafit hammaddesinden grafen elde edilebilmektedir. Bu zayıf bağların kırılması için mekanik veya kimyasal enerjiler kullanılabilir. Bu konuda ki ilk çalışma 2003 yılında Viculis ve arkadaşları tarafından çalışılmıştır. Viculis ve ekibi grafit ve potasyumu belli bir oranda karıştırarak inert atmosferde 200 derece sıcaklıkta işleme tabi tutmuş ve potasyum atomlarının grafen tabakalar arasında bulunduğu KC8 malzemesini sentezlemişlerdir.(Şekil3) Sentezlenen bu malzeme daha sonra etanol içerisine alındığında potasyum ile etanol arasında gerçekleşen reaksiyon sonucunda grafen tabakalarının birbirinden ayrıldığı gözlenmiştir.



Şekil3. Viculisun eksfoliasyon çalışmasının prensibi

**Polimer Kompozitleri**

Polimerlerin mekanik ve termal özelliklerini artırabilmek için yıllardır geleneksel olarak bazı dolgu maddeleri kullanılmaktadır. Bunlar pudra, cam fiber, karbon black, silikatlar ve kalsiyum karbonatlar kullanılmaktadır. Son yıllarda dolgu maddesi olarak 100nm’den küçük nanoparçacıklar tercih edilmektedir çünkü nonoparçacıklarkompozitlerin fiziko-mekanik özelliklerini çok daha önemli boyutta geliştirebilmektedir. Grafende nano boyutlu bir malzeme olduğı için(2-20nm) malzemelerin özelliklerini diğer dolgu maddelerinde çok daha iyi bir şekilde geliştirmektedirler.

Grafen içeren kompozit malzemeler bilim adamlarının oldukça ilgisini çekmiştir. Dolgu maddesi olarak polimerin içine grafen katıldığında elde edilen polimer/grafen kompozitin mekanik, termal, iletkenlik gibi pek çok özelliği artmaktadır. Elde edilen kompozitlerin ürün özellikleri, polimerin grafen ile üretim şekline, ürünün hangi boyutta üretildiğine ve grafenin polimer matrisinin içine iyi dispers edilip edilmediğine göre farklılık göstermektedir.

Grafen’in sıradışı, kendine özgü ve üstün özellikleri ve polimer matrisinde dispers olma özelliği sayesinde polimer/grafen nanokompozitler konusunda yoğun çalışmalar yapılmaktadır. Örneğin grafen’in thermoplastik elastomerlerdeki etkileri araştırıldığında oluşan polimer nanokompozitin termal kararlılığı artmıştır. Kauçuğun uçak, otomobil, sağlık gibi çok geniş uygulama alanları vardır. Pek çok kauçuk malzemesi mesela doğal kauçuk doymamış C-C bağları içermektedir. Bu bağlar kauçuğun oksijen ve ısı karşısında bozunmasını kolaylaştırmaktadır. Çünkü doymamış bağlar reaksiyona girmeye meyilli olurlar.

Grafen/polimer nanokompozitlerin üretiminde en önemli zorluk grafenin polimer matrisine homojen bir şekilde dispers olabilmesidir. Çünkü grafen zayıf moleküller arası etkileşimleri fakat grafen katmanları arasında çok kuvvetli molekül içi etkileşimler vardır bu da grafenin polimer matrisine homojen bir şekilde dispers olmasını zorlaştırır.

Grafen ile Polimer kompozitleri yaparken kullanılan bazı metodlar 3 tanedir. Bunlar Çözeltide Karıştırma, Eriterek karıştırma ve in situ polimerleştirme teknikleridir. Çözeltinen karıştırma tekniğinde grafen uygun bir çözücüde ultrasonikde uzun süre dispers edilir, daha sonra ayrı bir yerde polimer uygun çözücüde çözünür. Daha sonra grafen ve polimer çözeltileri homojen şekilde birleştirilir ve karıştırılır ve çözücü buharlaştırılır. Eriterek karıştırma tekniğinde ise polimer yüksek sıcaklığa getirilir ve yumuşatılır, grafen polimer matrise eklenir, daha sonra karıştırılır. İnsitu polimerleşme tekniğinde ise grafen ortamında monomerin polimerleşmesi sağlanır.

Polivinil alkol (PVA) suda çözünebilen, yüksek suyu seven, biyouyumlu, çevre dostu bir polimerdir. Warp sizing, kağıt kaplama, yapıştırıcı yapımında, carrier in drug delivery, paketleme malzemesi gibi konularda çalışılmaktadır. Dezavantajı ise çok su çektiği elde edilen ürünün pakagingde problem yaratmaktadır. PVA’ya az miktarlarda Grafen eklendiğinde polimerin mekanik ve termal özellikleri artmış, %40 oranında su emilimi azalmıştır. Bu oranın paketlemede problemi çözebileceği düşünülmektedir.

**Grafen Pazarı**

Grafen pazarına baktımızda pek çok sektörün ilgisi çektiği görülmektedir. (Şekil3) Firma analizi yaptığımızda 16 farklı ülkede 65 grafen firması bulunmaktadır. Özellikle bu firmaların artışı Grafenin 2010yılında Nobel ödülü aldıktan sonra olmuştur. Ayrıca Nobel ödülünden sonra binlerce patentde yapılmıştır.

Literatürde yapılan analizlere göre 2001-2004 yılında 40 bilimsel yayın, 2007 yılında 450, Nobel ödülünden sonra 2011 yılında ise 4350 bilimsel yayın yapılmıştır. 2015 yılında ise 11.500’e ulaşmıştır. Özellikle Çin grafen konusunda başı çekmektedir ardından ise Amerika gelmektedir. Patent başvuruları 2011’de başlamış 2015 yılında grafen hakkındaki patentler 4700’e ulaşmıştır. Patentler incelendiğinde genel olarak Toshiba, Samsung, Sony, Fujitsu, Hitachi gibi dünyaca bilinen firmalar tarafından yapılmıştır.



Şekil3. Grafen pazarı

Grafen üretitimini geniş alanda ve maliyeti düşük elde edebilmek en önemli sorunlardan biridir özellikle tek katman mono kristal grafen yapmak daha maliyetlidir. Bu nedenle daha düşük maliyet olan kimyasal metodları kullanmak katkı maddesi olarak kullanmak daha mantıklı gözükmektedir. Bunun dışında kullanılan grafen üretim teknikleri, scoth tape, CVD, ekasfoliasyon metotlarıdır.

IDTechEx grafenin hangi uygulamalarının pazarda yeralacağı hakkında bir çalışma yapmıştır. Bu çalışmaya göre kompozit malzemeler, süper kapasitörler, dokunmatik ekranlar, RFID cihazları, akıllı paketleme ve sensörler gelmektedir. Yine IDTecEx’e göre grafen pazarının 2024 yılında 390milyon dolara yükseleceği tahmin edilmektedir.

Ticari perspektiften baktığımızda grafen pazarda bir değer yaratmaktadır. Grafen’in değer zinciri 3 aşamadan oluşmaktadır. Birincisi grafit cevherinin tedarik edilmesi, kullanılacak metodlara göre cihazların geliştirilmesi, diğeri ise Grafen türevi malzemelerin üretimi ve tedariği ve son olarakda grafen içeren ürünlerin ve cihazların üretilmesidir.

Grafen’in ticarileşme yarılında önde olmasının iki nedeni vardır ilki grafen konusundaki patentler büyük bir hızla artmaktadır. Diğeri ise grafen içeren ürünlerin çok çeşitli, pek çok alana hitap edebilmesi diyebiliriz.

Grafenin endüstriyelleşmesinde kritik üç unsur vardır:

* Fiyatda rekabetedebilirlik, büyük miktarda üretilmesi
* Endüstriyel üretim metodlarının uygulanabilmesi
* Sosyopolitik durumlar, yasalar, devletlerin gelişim politikaları

Grafenin ilk uygulama alanlarından biri kompozit malzeme çalışmalarıdır. HEAD firmasıda bu bağlamda grafen içeren kompozit malzemelerden ilk grafen içeren tennis raketini yapmıştır. Bu tenis raketleri, daha hafif, daha sağlam ve kullanımı son derece rahattır. Bu firma 5 farklı grafen içerikli tenis raketini piyasaya sürmüştür ve fiatları yaklaşık 200 dolar civarındadır. Uluslararası tekerlek üreticisi Vittoria firması grafen ile güçlendirilmiş tekerlekler üretti. İngiltere’de Dassi firması grafenden yapılan ilk bisikleti üretti, Bisikletin geleneksel bisiklete göre %30 daha hafif ve 2 katı dayanıklı olduğu açıklandı.

Ayrıca Dünyada ilk kez grafenle kaplanmış bir hava aracı İngiltere'deki Central Lancashire Üniversitesi'nden havacılık ve uzay mühendisleri tarafından üretildi. Adı Juno olan bu insansız hava aracı Farnborough Havacılık Fuarında 2018'de sergilendi. 3,5 metre uzunluğundaki insansız hava aracında, grafen bazlı piller ve 3D baskılı bileşenler de yer alıyor. Grafen malzemelere yüksek dayanıklılık kattığı için fazla yakıt kullanmadan daha ağır yükleri taşıyabilir ve görece daha uzun süre uçabilir. Grafen ısıyı çok iyi ilettiği için, ısının malzeme boyunca yayılmasını sağlar. Dolayısıyla buzlanma görülme ihtimali çok düşüktür. Grafen elektriği de çok iyi iletir. Onunla kaplı bir uçağa yıldırım düştüğünde, enerji yüzey boyunca dağılır. Böylece yüksek ısı tek yerde toplanmadığı için araç zarar görmemektedir.

Bu bilgiler bize grafen üzerinde çalışan enstitüler ve şirketlerin teknoloji yarışında bir adım öne geçeceğini göstermektedir. Bunun yanında dünyaca ünlü şirketler grafeni ürünlerinde kullanmak için birbirleri ile yarışmaktadırlar ülke olarak bu gelişimin dışında kalmamak önemlidir.