T. C.
CUMHURİYET ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

MODİFİYE HUMMERS' VE ELEKTROKİMYASAL YÖNTEMLE SENTEZLENEN GRAFEN OKSİT (GO) NANOMALZEMELERİNİN FİZİKSEL ÖZELLİKLERİNİN KIYASLANMASI VE KARAKTERİZASYONU

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Canser AKSOY

(201492121084)

Kimya Mühendisliği Ana Bilim Dalı

Dönem Projesi Danışmanı: Yrd. Doç. Dr. Duygu ANAKLI

SİVAS

HAZİRAN 2017

CANSER AKSOY' un hazırladığı ve **"Modifiye Hummers' ve Elektrokimyasal Yöntemle Sentezlenen Grafen Oksit (GO) Nanomalzemelerinin Fiziksel Özelliklerinin Kıyaslanması ve Karakterizasyonu"** adlı bu çalışma aşağıdaki jüri tarafından **KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANA BİLİM DALI**'nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri : **Yrd. Doc. Dr. Duygu ANAKLI** .....
Cumhuriyet Üniversitesi

Prof. Dr. Sevil ÇETİNKAYA .....
Cumhuriyet Üniversitesi

Prof. Dr. Meral ŞAHİN .....
Ankara Üniversitesi

Bu tez, Cumhuriyet Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tarafından **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak onaylanmıştır.

Prof. Dr. İdris ZORLUTUNA
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ MÜDÜRÜ

Bu tez, Cumhuriyet Üniversitesi Senatosu'nun 20.08.2014 tarihli ve 7 sayılı kararı ile kabul edilen Fen Bilimleri Enstitüsü Lisansüstü Tez Yazım Kılavuzu (Yönerge)' nda belirtilen kurallara uygun olarak hazırlanmıştır.

Bütün hakları saklıdır.
Kaynak göstermek koşuluyla alıntı ve gönderme yapılabilir.

© Canser AKSOY, 2017

Çalışma sırasında bana destek olan aileme ve tüm arkadaşlarıma...

ETİK

Cumhuriyet Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Tez Yazım Kılavuzu (Yönerge)'nda belirtilen kurallara uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmasında;

- ✓ Bütün bilgi ve belgeleri akademik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
- ✓ Görsel, işitsel ve yazılı tüm bilgi ve sonuçları bilimsel ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu,
- ✓ Başkalarının eserlerinden yararlanılması durumunda ilgili eserlere, bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunduğumu ve atıfta bulunduğum eserlerin tümünü kaynak olarak gösterdiğimi,
- ✓ Bütün bilgilerin doğru ve tam olduğunu, kullanılan verilerde herhangi bir değişiklik yapmadığımı,
- ✓ Tezin herhangi bir bölümünü, Cumhuriyet Üniversitesi veya bir başka üniversitede, bir başka tez çalışması olarak sunmadığımı; beyan ederim.

09/06/2017

Canser AKSOY

TEŞEKKÜR

Tezin her aşamasında yardımlarını esirgemeyen, bilgi ve tecrübelerinden yararlandığım danışman hocam Yrd. Doc. Dr. Duygu ANAKLI' ya çok teşekkür ederim.

Bu tez çalışması süresince laboratuvar desteği sağlayan Doc. Dr. Kerim YAPICI' ya çok teşekkür ederim.

Her zaman yanımda olan, maddi ve manevi desteklerini hiçbir zaman esirgemeyen biricik aileme ve bu süreçte yanımda olan tüm arkadaşlarıma çok teşekkür ederim.

ÖZET

MODİFİYE HUMMERS' VE ELEKTROKİMYASAL YÖNTEMLE SENTEZLENEN GRAFEN OKSİT (GO) NANOMALZEMELERİNİN FİZİKSEL ÖZELLİKLERİNİN KIYASLANMASI VE KARAKTERİZASYONU

Canser AKSOY

Yüksek Lisans Tezi
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı
Danışman: Yrd. Doc. Dr. Duygu ANAKLI
2017, xix+ 87sayfa

Grafen, düzenli karbon atomlarının sp^2hibritleşmesi yaptığı iki-boyutlu (2D), tek atom kalınlığında düzlemsel bir tabaka olarak tanımlanmaktadır. Grafen sahip olduğu olağanüstü özellikleriyle nanoelektronik, uzay, nükleer, otomotiv sanayisi, tıp ve biyomedikal olmak üzere birçok alanda uygulama potansiyeline sahiptir. Çevreye dost, düşük maliyetli, hızlı, bir basamaklı ve sürekli üretim için miktarı artırılmaya müsait grafen/grafen oksit nanoyapılarının elektrokimyasal eksfoliasyonla sentezlenmesini, karakterizasyonunu, ısıl ve kararlılık özelliklerinin belirlenmesini ve iyileştirilmiş Hummers' yöntemiyle üretilen grafen oksit nanoyapılarıyla kıyaslanmasını amaçlamaktadır. Literatürde ilk defa iyileştirilmiş Hummers' yöntemiyle sentezlenmiş grafenoksidin DI (deiyonize) suda % kütlece farklı oranlarda dağıtılmasıyla hazırlanan çözeltilerinin elektrolit olarak kullanılmalarıyla iki elektrotlu hücrede ultrasonikasyonun da yardımıyla grafen/grafen oksit nanoyapılar hazırlanmıştır. Elektrolit konsantrasyonu, uygulanan potansiyel ve elektrokimyasal eksfoliasyon süresi gibi elektrokimyasal sentez parametrelerinin grafit çubuk elektrotlardan elektrokimyasal eksfoliasyonla hazırlanan grafen oksit nanoparçacıklarının verim ve kalitesi üzerine etkisi incelenmiştir. En uygun elektrokimyasal grafen oksit hazırlama koşullarında sentezlenen grafennanoyapılarının özelliklerindeki değişimler kendi aralarında ve iyileştirilmiş Hummers' grafen oksitlerle kıyaslama yapılarak incelenmiş, karakterizasyonları XRD, FTIR, UV-Vis, Raman, SEM ve TEM teknikleri kullanılarak

yapılmıştır. Ayrıca üretilen grafen/grafen oksit nanoyapıların ısıl iletkenlik, yoğunluk ve zeta potansiyel analizleriyle fiziksel özellikleri kıyaslanmıştır. Elde edilen sonuçlara dayanarak, iyileştirilmiş Hummers' yöntemiyle elektrokimyasal eksfoliasyon yöntemi ayrıntılı bir şekilde karşılaştırılarak sentezlenen grafen oksitler için en uygun hazırlama yöntemi belirlenmiştir.

%0.05-1h-50V koşullarda elektrokimyasal eksfoliasyonla hazırlanmış GO'nun ısıl iletkenlik değeri, iyileştirilmiş Hummers' GO' e kıyasla %8.96 artış sağlamıştır. XRD analiz sonuçlarından, az tabakalı grafennanoyapılarının 50 V potansiyelde en yüksek aratabaka açıklığına sahip olduğu (0.431 nm) ve dolayısıyla bu potansiyelde en yüksek oksidasyona sahip oldukları söylenebilmektedir. SEM mikrografik sonuçlarından elektrokimyasal eksfoliasyonla kenarları kusurlu ve üstüste yığılmış yapıda az tabakalı grafennanoplakalar elde edildiği görülmektedir.

Anahtar kelimeler: Grafen, Grafen oksit (GO), Elektrokimyasal eksfoliasyonyöntemi, iyileştirilmişHummers' yöntemi

ABSTRACT

COMPARISON AND CHARACTERIZATION OF PHYSICAL PROPERTIES OF GRAPHENE OXIDE (GO) NANO MATERIALS SYNTHESIZED BY MODIFIED HUMMERS' AND ELECTROCHEMICAL METHODS

Canser AKSOY

Master of Science Thesis, Department of Chemical Engineering
Supervisor: Assist. Prof. Dr. Duygu ANAKLI
2017, xix+ 87pages

Graphene is defined as a single-atom thick planar sheet of sp^2 bonded regular carbon atoms with two-dimensional (2D) sheet. Graphene has the potential to be applied in many fields such as nanoelectronics, space, nuclear, automotive industry, medicine and biomedical with its extraordinary features. Hence the aim of the present thesis is to synthesize and characterize the graphene/graphene oxide nanostructures with cleaner, environmentally friendly, low cost, fast, one step and continuous production way by the electrochemical exfoliation method and to determine their thermal and stability properties and to compare with the improved Hummers' method. By using the solutions as electrolytes prepared by dissolving the graphene oxide synthesized by the improved Hummers' method in different mass percent of water which has been improved for the first time in literature, graphene/graphene oxide nanomaterials were prepared by the assistance of ultrasonication in the two electrode cells. The effects of electrochemical synthesis parameters such as electrolyte concentration, applied potential and duration of electrochemical exfoliation on the yield and quality of graphene oxide nanoparticles from graphite rod electrodes were investigated by electrochemical exfoliation method. The changes in the properties of the graphene nanostructures synthesized under the optimal conditions of electrochemical graphene oxide preparation conditions were investigated by comparing them with each other and with improved Hummers' method and their characterizations were performed by using UV-Vis, FTIR, XRD, Raman, SEM and TEM techniques. Besides, the physical properties of the graphene/graphene oxide nanostructures were compared by the thermal conductivity, density and zeta potential analysis. The improved Hummers' method was compared in detail by the

electrochemical exfoliation method, and the optimum preparation conditions were determined for the synthesized graphene oxides.

The thermal conductivity value of GO prepared with electrochemical exfoliation at 0.05-1h-50V conditions increased by 8.96% compared to the improved Hummers' GO. From the XRD analysis results, it could be said that the few-layer graphene nanostructures have the highest interlayer distance (0.431 nm) at 50 V potential and thus have the highest oxidation potential at this potential. SEM micrographic results show that electrochemical exfoliation results in few layered graphene nanosheets with defects at edges and stacked on top of each other.

Keywords: Graphene, Grapheneoxide (GO), Electrochemical exfoliation method, improved Hummers' method

İÇİNDEKİLER

Sayfa

TEŞEKKÜR ..... Vİİ
ÖZET ..... Vİİİ
ABSTRACT X
ŞEKİLLER DİZİNİ ..... XİV
ÇİZELGELER DİZİNİ ..... XVİİ
SİMGELER DİZİNİ ..... XVİİİ
KISALTMALAR DİZİNİ ..... XİX

1. GİRİŞ 1
1.1 Karbonun Yapısı ve Özellikleri 2
1.2 Grafit 3
1.3 Grafit/Grafen Oksit 4
1.4 Grafen 5
1.4.1 Grafenin özellikleri 5
1.4.1.a Grafenin morfolojik özellikleri 5
1.4.1.b Grafenin elektronik özellikleri 7
1.4.1.c Grafenin optik özellikleri 8
1.4.1.d Grafenin mekanik özellikleri 8
1.4.2 Grafenin uygulama alanları 9
1.4.3 Grafenin sentez yöntemleri 11
1.4.3.a Mekanik ayrışma 11
1.4.3.b Kimyasal buhar biriktirme 12
1.4.3.c Grafitin kimyasal oksidasyonu ve indirgenmesi 12
1.4.3.d Epitaksiyel büyüme 13
1.4.3.e Grafitin elektrokimyasal eksfoliasyonu 14
1.5 Önceki Çalışmalar 18
2. MATERYAL VE METOD 23
2.1 Materyal 24
2.1.1 Elektrokimyasal hücre 24
2.1.2 Elektrotlar 25
2.1.2.a. Çalışma elektrotu 25
2.1.2.b Karşıt elektrot 25
2.1.2.c Referans elektrot 26
2.1.3 Elektrolit 26
2.2 Metodlar 27
2.2.1 Grafen oksit nanoparçacıklarının sentezlenmesi 27
2.2.1.a İyileştirilmiş Hummers' yöntemiyle grafen oksit nanoparçacıklarının sentezlenmesi 27
2.2.1.b Elektrokimyasal yöntemle grafen oksit sentezlenmesi 28
2.2.2. Elektrokimyasal prosesle grafen oksit sentezleme koşullarının hazırlanan grafen oksidin kalitesi üzerine etkisi 29
2.2.2.a Uygulanan potansiyelin etkisi 29
2.2.2.b Elektrolitin kütlece % oran etkisi 29
2.2.2.c Elektrokimyasal eksfoliasyonun süresinin etkisi 29
2.2.3 Karakterizasyon yöntemleri 29

2.2.3.a Fiziksel Özellikler 29
2.2.3.b Kararlılık 31
2.2.4 Ultraviyole-görünür bölge (UV-Visible) absorpsiyon spektroskopisi 32
2.2.5 Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FTIR) 33
2.2.6 X-Işınları kırınım difraksiyonu (XRD) 34
2.2.7 Raman spektroskopisi 35
2.2.8 Taramalı elektron mikroskobu (SEM) 36
2.2.9 Geçirimli Elektron Mikroskobu (TEM) 37
3. ARAŞTIRMA BULGULARI 39
3.1 Zeta Potansiyel 45
3.2 Isıl İletkenlik 48
3.3 Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FTIR) 50
3.4 X-Ray kırınım spektroskopisi (XRD) 57
3.5 Ultraviyole ve görünür ışık absorpsiyon (UV-Vis) 64
3.6 Raman Spektroskopisi 66
3.7 Taramalı elektron mikroskobu (SEM) 70
3.8 Geçirimli Elektron Mikroskobu (TEM) 75
4. SONUÇLAR 76

KAYNAKLAR 81

ÖZGEÇMİŞ

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa

Şekil 1.1 a) Grafitin kristal yapısı ve b) Grafenin kristal yapısı. 5
Şekil 1.2 Grafen ve grafenden elde edilen grafit, karbon nanotüp ve fulleren. 6
Şekil 1.3 a) Grafenin dirsek geometrisi, b) Grafenin zigzag geometrisi (Wangvd.,2012). 8
Şekil 1.4 Grafenin mekanik soyma yöntem süreci (Novoselov, 2011). 12
Şekil 1.5 Ni yüzeyinde CVD yöntemi ile grafenin büyümesi (Url2). 12
Şekil 1.6 Grafitten GO ve rGO eldesinin mekanizması (Tiyek vd., 2016). 13
Şekil 1.7 SiC alttaşında grafenin epitaksiyel büyümesi (Coraux vd., 2007). 14
Şekil 1.8 SDS ile grafitten elektrokimyasal yolla grafen eldesinin şematik görüntüsü (Alanyalıoğlu vd., 2012). 16
Şekil 1.9 İki elektrotlu bir hücrede grafitin eksfoliasyonu yoluyla grafen oluşumunun şematik gösterimi (Coroş vd., 2016). 16

Şekil 2.1 a) iki elektrotlu elektrokimyasal hücre, b) üç elektrotlu elektrokimyasal hücre (Bond, 1980). 25
Şekil 2.2 Grafit elektrot çubuklar. 25
Şekil 2.3 İyileştirilmiş Hummers' yöntemi ile GO sentez basamakları. 27
Şekil 2.4 Elektrokimyasal eksfoliasyon yöntemi ile GO sentez basamakları. 28
Şekil 2.5 a) Örneklerin ısıl iletkenliklerinin ölçüldüğü ısıl iletkenlik ölçer KD2 Pro, b) sabit sıcaklık su banyosu. 30
Şekil 2.6 Anton Paar marka yoğunluk ölçer cihazı. 30
Şekil 2.7 Malvern Zetasizer Nano Z markalı zeta potansiyel ölçüm cihazı. 31
Şekil 2.8 Bir UV-vis spektrofotometrenin şematik görüntüsü (Yaman, 2012). 32
Şekil 2.9 Shimadzu marka UV spektrofotometresi. 32
Şekil 2.10 Bir örneğin FTIR analiz prosesi (Skoog, 1981). 34
Şekil 2.11 Işığın kristal tabakalar arasındaki kırınımı (Doğan, 2014). 35
Şekil 2.12 Raman spektroskopisinin şematik gösterimi (Kahraman, 2011). 35
Şekil 2.13 SEM cihazının şematik görüntüsü (Uslu, 2013). 36
Şekil 2.14 TEM cihazının şematik görüntüsü (Ateş, 2009). 37

Şekil 3.1 a) Elektrolit içinde grafit çubukları, b) Deney düzeneği, c) Elektrokimyasal eksfoliasyon sonunda çözelti, d) Reaksiyon sonunda grafit anot çubuk, e) Santrifüj cihazı, f) Kurutulmuş GO filmleri. 40
Şekil 3.2 1h boyunca kütlece %0.05 GO/DI su elektrolitiyle a) 10V, b) 25V, c) 50V, d) 75V ve e) 100 V potansiyellerdeyapılan elektrokimyasal eksfoliasyonda akım yoğunluğu-zaman arasındaki ilişki. 43
Şekil 3.3 50V potansiyelde kütlece %0.05 GO/DI su elektrolitiyle a) 3 h, b) 1 h ve c) 30 dk sürelerinde gerçekleşen elektrokimyasal eksfoliasyon prosesi sırasında akım yoğunluğu-zaman ilişkisi. 44
Şekil 3.4 1h boyunca 50V potansiyel uygulanarak kütlece a) %0.01, b) %0.025, c) %0.05 ve d) %0.075 GO/DI su elektrolitlerinde yapılan elektrokimyasal eksfoliasyon prosesi sırasında akım yoğunluğu-zaman arasındaki ilişki 45
Şekil 3.5 Beş farklı potansiyelde % kütlece dört farklı orandaki elektrolit ile 1 h boyunca sentezlenen örneklerin zeta potansiyel değerlerinin potansiyel ile değişimi 46

Şekil 3.6 Kütlece %0.05GO/DI su elektrolitiyle 1saat boyunca 50 V potansiyelle hazırlanan örneğin farklı pH' lardaki zeta potansiyel değerleri. 47
Şekil 3.7 Beş farklı potansiyelde % kütlece dört farklı orandaki elektrolit ile 1 h boyunca sentezlenen örneklerin ısıl iletkenlik değerlerinin potansiyel ile değişimi. 48
Şekil 3.8 1h-50V potansiyelde elektrokimyasal eksfoliasyonla hazırlanan GO nanoyapılarının sıcaklıkla ölçülen ısıl iletkenlik değerleri. 49
Şekil 3.9 a) %0.05-1h-10V koşullarında elektrokimyasal eksfoliasyonla üretilen GO, b) İyileştirilmiş Hummers' GO ve c) etanolle muamele edilmiş elektrokimyasal GO örneklerinin FTIR spektrumları 51
Şekil 3.10 a) %0.05-1h-25V koşullarında elektrokimyasal eksfoliasyonla üretilen GO, b) İyileştirilmiş Hummers' GO ve c) etanolle muamele edilmiş elektrokimyasal GO örneklerinin FTIR spektrumları. 52
Şekil 3.11 a) %0.05-1h-50 V koşullarında elektrokimyasal eksfoliasyonla üretilen GO, b) İyileştirilmiş Hummers' GO ve c) etanolle muamele edilmiş elektrokimyasal GO örneklerinin FTIR spektrumları 53
Şekil 3.12 a) %0.05-1h-75V koşullarında elektrokimyasal eksfoliasyonla üretilen GO, b) İyileştirilmiş Hummers' GO ve c) etanolle muamele edilmiş elektrokimyasal GO örneklerinin FTIR spektrumları. 54
Şekil 3.13 a) %0.05-1h-100 V koşullarında elektrokimyasal eksfoliasyonla üretilen GO, b) İyileştirilmiş Hummers' GO ve c) etanolle muamele edilmiş elektrokimyasal GO örneklerinin FTIR spektrumları. 55
Şekil 3.14 1h süre ve 50V potansiyelde kütlece a) %0.01, b) %0.025, c) %0.05 ve d) %0.075 oranlardaki elektrolitlerle üretilen GO nanoyapılarının FTIR spektrumları. 56
Şekil 3.15 Etanol etkisinin incelendiği GO nanomalzemelerinin XRD spektrumları a_1) 0.025-1h-10V, b_1) 0.025-1h-25V, c_1) 0.025-1h-50V, d_1) 0.025-1h-75V, e_1) 0.025-1h-100V ve a_2, b_2, c_2, d_2, e_2) etanol ile muamele edilmiş GO nanomalzemeler. 58
Şekil 3.16 1 h boyunca 50 V potansiyel uygulanarak kütlece a) %0.01, b) %0.025, c) %0.05 ve d) %0.075 GO/DI su elektrolitleriyle elektrokimyasal eksfoliasyonda hazırlanan örneklerin XRD spektrumları. 61
Şekil 3.17 %0.05-50V koşullarında a) 30 dk, b) 1 h ve c) 3 h elektrokimyasal eksfoliasyon uygulanarak hazırlanan örneklerin XRD spektrumları. 63
Şekil 3.18 a) Grafit, b) İyileştirilmiş Hummers' GO ve c) %0.05-1h-50V elektrokimyasal eksfoliasyonla hazırlanan GO'nun XRD spektrumları. 63
Şekil 3.19 1 h boyunca kütlece %0.05 GO/DI su elektroliti ilesentezlenen a) 10V, b) 25V, c) 50V, d) 75V, f) 100V potansiyellerde elektrokimyasal eksfoliasyonla sentezlenen örneklerin ve e) İyileştirilmiş Hummers' GO'nun UV spektrumları. 64
Şekil 3.20 1 h boyunca 50 V potansiyelde kütlece a) %0.01, b) %0.025, c) %0.05, d) %0.075 GO/DI su elektrolitleriyle hazırlanan nanoyapıların ve e) İyileştirilmiş Hummers' GO' nun UV spektrumları. 65
Şekil 3.21 50 V potansiyelde ve kütlece %0,05 GO/DI su elektrolitiyle a) 1h, b) 3h ve c) 30dk sürelerde elektrokimyasal eksfoliasyonla sentezlenen nanoyapıların ve d) İyileştirilmiş Hummers' GO' nun UV spektrumları. 66
Şekil 3.22 a) 0.05-1h-50V, b) 0.05-30dk-50V, c) 0.025-1h-75V, d) 0.025-1h-25V, e) 0.075-1h-50V ve f) 0.025-1h-50V numunelerinin Raman spektrumları. 68

Şekil 3.23 a) Grafit çubuk, b) İyileştirilmiş Hummers' GO ve c) kütlece %0.05-1h-50V koşullarında elektrokimyasal eksfoliasyonla üretilen GO örneklerinin Raman spektrumları. 70
Şekil 3.24 0.05-1h-50V koşulunda elektrokimyasal eksfoliasyonla üretilen GO nanoyapılarının 20.00 kx (soldaki) ve 50.00 kx (sağdaki) büyütmelerde çekilen mikrografikleri 71
Şekil 3.25 0.05-30dk-50V koşulunda elektrokimyasal eksfoliasyonla üretilen GO nanoyapılarının 20.00 kx (soldaki) ve 50.00 kx (sağdaki) büyütmelerde çekilen mikrografikleri. 72
Şekil 3.26 0.075-1h-50V koşulunda elektrokimyasal eksfoliasyonla üretilen GO nanoyapılarının 20.00 kx (soldaki) ve 50.00 kx (sağdaki) büyütmelerde çekilen mikrografikleri. 72
Şekil 3.27 0.025-1h-50V koşulunda elektrokimyasal eksfoliasyonla üretilen GO nanoyapılarının 20.00 kx (soldaki) ve 50.00 kx (sağdaki) büyütmelerde çekilen mikrografikleri. 73
Şekil 3.28 0.025-1h-25V koşulunda elektrokimyasal eksfoliasyonla üretilen GO nanoyapılarının 20.00 kx (soldaki) ve 50.00 kx (sağdaki) büyütmelerde çekilen mikrografikleri. 73
Şekil 3.29 0.025-1h-75V koşulunda elektrokimyasal eksfoliasyonla üretilen GO nanoyapılarının 20.00 kx (soldaki) ve 50.00 kx (sağdaki) büyütmelerde çekilen mikrografikleri. 74
Şekil 3.30 İyileştirilmiş Hummers' GO nanoyapılarının 20.00 kx (solda) ve 50.00 kx (sağda) büyütmelerde çekilen mikrografikleri. 75
Şekil 3.31 %0.05-1h-50V koşullarında elektrokimyasal eksfoliasyonla üretilen GO nanoyapısının a) 20.00 kx ve b) 50.00 kx büyütmedeki TEM görüntüleri. ... 75
Şekil 3.32 İyileştirilmiş Hummers' GO nanoyapısının a) 20.00 kx ve b) 50.00 kx büyütmedeki TEM görüntüleri. 76

ÇİZELGELER DİZİNİ

Sayfa

Çizelge 1.1 Grafit ve grafenin özellikleri (Wu vd., 2012). 6

Çizelge 3.1 0.05-1h-50V numunesinin farklı sıcaklıklarda k değerinin %artışı. 50
Çizelge 3.2 Elektrokimyasal olarak eksfoliye edilmiş örneklerde her bir grafen çeşidinin % miktarları. 59
Çizelge 3.3 Elektrokimyasal eksfoliasyonla farklı potansiyellerde hazırlanmış örneklerin aratabaka mesafeleri (d). 59
Çizelge 3.4 1h-50V koşullarında, elektrokimyasal eksfoliasyonla üretilen % kütlece farklı oranlardaki numunelerin aratabaka mesafeleri (d). 61
Çizelge 3.5 1h-50V koşullarındaelektrokimyasal eksfoliasyonla üretilen, %kütlece farklı oranlardaki numunelerin %miktarları. 61
Çizelge 3.6 %0.05-50V koşullarında, farklı elektrokimyasal eksfoliasyon sürelerinde hazırlanan numunelerin ara tabaka boşluğu (d) değerleri. 62
Çizelge 3.7 %0.05-50V koşullarında, farklı elektrokimyasal eksfoliasyonsürelerinde hazırlanan numunelerin % miktarları. 62

Çizelge 4.1 Elektrokimyasal eksfoliasyonla üretilen grafen oksit nanomalzemelerin İyileştirilmiş Hummers' GO ve grafitle karşılaştırılması 80

SİMGELER DİZİNİ

k	Isıl iletkenlik (W/m.K)
ϱ	Yoğunluk (g/cm^3)
T	Sıcaklık (^{o}C)
L	Uzunluk (cm)
t	Zaman (s)
r	Yarı Çap (cm)
d	Mesafe (nm)
C	Derişim (M)
m	Kütle (g)
V	Hacim (ml)
A	Alan (m^2)
I	Şiddet (au)

KISALTMALAR DİZİNİ

DI su	**:**	Deiyonize Su
-OH	**:**	Hidroksil Grubu
-COOH	**:**	Karboksil Grubu
MWCNT	**:**	Çok Duvarlı Karbon Nanotüp
GO	**:**	Grafen Oksit
rGO	**:**	İndirgenmiş Grafen Oksit
hGO	**:**	Hummers' Grafen Oksit
eGO	**:**	Elektrokimyasal Grafen Oksit
CRGO	**:**	Kimyasal İndirgenmiş Grafen Oksit
ERGO	**:**	Elektrokimyasal İndirgenmiş Grafen Oksit
CNT	**:**	Karbon Nanotüp
C60	**:**	Fulleren
H_2SO_4	**:**	Sülfürik Asit
H_2O_2	**:**	Hidrojen Peroksit
NaOH	**:**	Sodyum Hidroksit
HNO_3	**:**	Nitrik Asit
H_3PO_4	**:**	Orto Fosforik Asit
$NaNO_3$	**:**	Sodyum Nitrat
$KMnO_4$	**:**	Potasyum Permanganat
DMF	**:**	Dimetil Formamid
CVD	**:**	Kimyasal Buhar Çöktürme
SEM	**:**	Taramalı Elektron Mikroskobu
UV-Vis	**:**	Ultraviyole ve Görünür Işık Spektroskopisi
TEM	**:**	Geçirimli Elektron Mikroskobu
XRD	**:**	X-Işını Difraksiyonu
FTIR	**:**	Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi
PSS	**:**	Polistiren Sülfat
NFG	**:**	Doğal Grafit Taneciği
HOPG	**:**	Yüksek Derecede Pirolitik Grafit
GCE	**:**	Camsı Karbon Elektrot
MLG	**:**	Çok Tabakalı Grafen
FLG	**:**	Az Tabakalı Grafen
FESEM	**:**	Alan Etkili Taramalı Elektron Mikroskobu
ORR	**:**	Oksijen İndirgenme Reaksiyonu
CMG	**:**	Modifiye Edilmiş Grafen
GFET	**:**	Grafen Alan Etkili Transistör
SDS	**:**	Sodyum Dodesil Sülfat
SiC	**:**	Silisyum Karbür

1. GİRİŞ

Grafen, hekzagonal kafes düzleminde düzenli karbon atomlarının sp^2 hibritleşmesi yaptığıdüzlemsel bir tabaka olarak tanımlanmaktadır. İki-boyutlu (2D), tek atom kalınlığında ve kuvvetli bağ yapısı ile eşsiz moleküler bir yapıya sahiptir. Tek tabakalı grafen ultra-yüksek spesifik yüzey alanı (teorik değeri, 2630 m^2/g, gram başına yarım bir futbol sahası alanına benzetilecek bir büyüklüktedir) yanında iyi bir kimyasal kararlılığa da sahiptir. Grafenin elektronik yapısı diğer geleneksel 3-boyutlu materyallerden oldukça farklıdır. Fermi yüzeyi altı çift koni ile karakterize edilmektedir. İçsel (doplanmamış) grafende Fermi seviyesi bu koniklerin bağlantı noktalarında yerleşmiştir. Grafen sahip olduğu bu sıralanan olağanüstü özelliklerine bağlı olarak mekanik, elektrik, termal ve optik özellikleri ile bilimde çığır açan ve uçaktan, otomotive, savunma sistemlerinden uzaya, nanoelektronikten yoğun madde fiziğine, tıptan ilaç endüstrilerine çok geniş uygulama alanlarına sahip olmuştur. Ayrıca enerji depolama ve üretme cihazlarında, biyolojik ve kimyasal sensörlerde, termal ve elektrik iletkenliğinde, nanokompozitleri güçlendirmede, saydam iletken filmlerde, ultra ince karbon filmlerde, elektronik devrelerde, ilaç ve gen salınım araçlarında, ağır metalleri ayrıştırmada, ekranlar için saydam ve esnek elektrotlarda, enerji depolama cihazları gibi karbon tabanlı malzemelerde grafen uygulama alanları bulmuştur(Jibrael ve Mohammed, 2016; Song vd., 2014).

Nobel Fizik ödülüyle onurlandırılan Geim ve Novoselov, 2004 yılında sıradan bir yapışkan "selobantı" grafit üzerine tekrar tekrar yapıştırıp kaldırarak ilk defa tekil grafen katmanını ayırmayı başarmışlar ve izole ettikleri grafen katmanını basit bir optik mikroskop ile gözlemlemişlerdir (Low vd., 2013; Novoselov vd., 2004). Yaklaşık 150 yıl kadar önce ilk kez raporlanan grafit oksit, grafen-bazlı materyallerin uygun maliyetli ve büyük oranda seri üretilmeleri için prekürsör olarak davranması açısından oldukça yoğun bir ilgiyle yeniden ortaya çıkmıştır. Grafit oksit de grafite benzer bir tabakalı bir yapıya sahiptir ancak grafit oksit içindeki karbon atomlarının düzlemi yüzey fonksiyonel grupları çokça oksijen-taşıyan gruplarla düzenlenmiştir. Bu gruplar sadece ara tabaka uzaklığını artırmakla kalmamakta ayrıca atomsal boyutta kalın tabakaları hidrofilik yapmaktadır. Sonuç olarak, bu oksitlenmiş tabakalar makul bir ultrasonikasyon altında suda eksfoliye olabilmektedir. Eğer eksfoliye olmuş bu levhalar

grafen gibi sadece bir ya da birkaç karbon atomu levhası içeriyorlarsa, bu levhalar grafen oksit (GO) olarak adlandırılmaktadır (Pei ve Cheng, 2012). Grafen oksidin grafene dönüşümünü gerçekleştirebilmek için termal, elektrokimyasal ve kimyasal indirgeme metodları uygulanmaktadır. İletken GO indirgendiğinde, "indirgenmiş grafen oksit (rGO)" olarak adlandırılmakta ve bu grafen materyalleri indirgenmeden arda kalan oksijen ve diğer hetero atomlarla birlikte sp^2 karbon ağının kusurlu plakalarını içeriyor olsalar da saf grafene çok yakın bir benzerlik içerisindedirler ve büyük oranda grafen materyallerinin gerektirdiği uygulamalar için de uygundurlar (Chua ve Pumera, 2014).

Tez çalışması kimyasal kirliliklerden uzak, düşük maliyetli ve kısa sürede ve yüksek kaliteli grafen oksit/grafen nanoyapılarının elektrokimyasal eksfoliasyonla hazırlanmasını, karakterize edilmesini ve İyileştirilmiş Hummers' yöntemiyle sentezlenen grafen oksitlerle özelliklerinin kıyaslanmasını amaçlamaktadır. Literatürde ilk kez grafen oksit ve grafen nanoyapılar, İyileştirilmiş Hummers' yöntemiyle sentezlenmiş grafen oksidin DI suda % kütlece farklı, düşük oranlarda dağıtılmış çözeltilerinin elektrolit olarak kullanılmalarıyla sentezlenmişlerdir. Grafit çubukların anot ve katot elektrotlar olarak kullanıldığı iki elektrotlu hücrede ultrasonikasyonun da etkisiyle oda sıcaklığında elektrokimyasal eksfoliasyon yapılmıştır.

Bunlara ilaveten elektrolitkonsantrasyonun, uygulanan potansiyelin ve elektrokimyasal eksfoliasyon süresi gibi elektrokimyasal sentez parametrelerinin grafitin elektrokimyasal eksfoliasyonuyla hazırlanan grafen oksit nanoparçacıklarının verim ve kalitesi üzerine etkisi incelenmiştir. En uygun grafen oksit hazırlama koşullarında sentezlenen grafen nanoyapıların özelliklerindeki değişimler incelenerek karakterizasyonlarını yapmak üzere UV-Vis, ATR-FTIR, XRD, Raman, SEM ve TEM tekniklerinden yararlanılmıştır. Ayrıca elektrokimyasal eksfoliasyonla üretilen grafen/grafen oksit nanoyapıların ısıl iletkenlik, yoğunluk ve zeta potansiyel analizleri gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sonuçlar ışığında, İyileştirilmiş Hummers' yöntemiyle elektrokimyasal eksfoliasyon yöntemi ayrıntılı bir şekilde karşılaştırılarak sentezlenen grafen oksitler için en uygun hazırlama yöntemi belirlenmiştir.

1.1 Karbonun Yapısı ve Özellikleri

Karbon tartışmasız periyodik tablodaki en büyüleyici element olup dünya üzerindeki tüm yaşamı oluşturmaktadır (Anonim, 2010). C_{60} molekülü, 60 tane karbon atomunun futbol topu şeklinde kafes yapısı halini alarak oluşturduğu bir moleküldür ve fulleren

adıyla anılmaktadır. Karbon atomlarının kendi aralarındaki bağlanma geometrisine göre karbon tabanlı malzemeler, çok farklı kimyasal ve fiziksel özellikler göstermektedirler. Karbon atomu 6 elektrona sahiptir ve periyodik tabloda IV. grup elementlerinin ilk elemanıdır ve atomik orbitalleri $1s^2 2s^2 2p^2$ şeklindedir. Karbon atomunun elektronlarından ilk ikisinin ($1s^2$) bağlanmaya hiç etkisinin olmaması, ilk iki elektron ile geri kalan elektronların enerjileri arasındaki farkın da büyük olması karbonun farklı yapılar oluşturabilmesine imkan sağlamakta ve aynı zamanda bu özellikler karbon atomunu rakipsiz yapmaktadır (Tepe, 2007). Karbon atomunun çeşitli formları (grafit, fullerenler, nanotüpler, nanoteller gibi) mevcuttur.Bunlardan en yaygın olanı üç boyutlu(3B) halde bulunan grafittir (Anonim, 2010). C_{60} (fulleren), içi boş küresel yapıya sahip bir moleküldür ve bu kürenin yüzeyinde düzgün beşgen ve altıgenler vardır. Birçok organik çözücüde çözünen C_{60}, alkol, eter, aseton ile nerdeyse hiç çözünmez. Fullerenler günümüzde yoğun ilgi gören karbon nanotüplerin dizilimini sağlamaktadır (Yüzer, 2005).Üç boyutlu grafitin bir boyutunun kendi etrafında sarılıp, uçları açık silindir şekline getirilmiş haline karbon nanotüp denilmektedir. Karbon nanotüpler tek duvarlı ve çok duvarlı olmak üzere ikiye ayrılır. İç içe geçmiş karbonnanotüpler çok duvarlı olarak isimlendirilir. Mükemmel fiziksel ve kimyasal özelliklere sahip olan nanotüpler, biyolojik sistemlerde oldukça ilgi görmektedir. Sulu ortamlarda çözünemezlerken fonksiyonelleştirildikten sonra çözünme özelliği kazandırılarak tıp, genetik, ilaç vd. uygulama alanlarında substrat olarak görev yapabilmektedirler (Konuk ve Oktay, 2007).

1.2 Grafit

Yunanca yazmak anlamına gelen "grafit" çok eski yıllardan beri bilinmektedir. Grafit bir çeşit kurşun zannedilmekteyken, Carl W. Scheel (1742-1786) tarafından karbonun bir türevi olduğunun açıklanmasıyla tanınmıştır. Grafitin adı, 1789 yılında Mineralog Abraham G. Werner tarafından verilmiştir. Karbon ve elmastan çok farklı özelliklere (renk, sertlik gibi özellikler) sahip olan grafitin bileşimi saf karbondur. Kömürün yoğunluğu 1,3-1,9 g/cm^3 iken, grafitin 2,1-2,3 g/cm^3 elmasın ise 3,5g/cm^3' tür. Hekzagonal kristal yapısına sahip olan grafitin ısıl iletkenliğide oldukça yüksektir. Yaklaşık 3500 °C' de yanmaya başlamakta fakat oksijenli ortamda bu değer 600-1100°C'ye kadar düşebilmekte ve yaklaşık 4500 °C' de buharlaşmaktadır. Normal sıcaklıklarda kararlı bir yapı sergilemekteyken kimyasal bozunmaya karşı, asit, baz ve tuzlara karşı direnç göstermektedir. Kül miktarı %10-20 aralığındadır ve kuru grafitte

yaklaşık olarak %l-3 arasında su bulunmaktadır. Grafit siyahın farklı tonlarında renge sahip olabilirken genellikle parlak siyah bir çizgi rengine sahiptir. Metalik parlaklığı olan grafitin, kriptokristalin taneleri ise mattır. Sertliği l Mohs, optik işareti negatif, kırılma indisi 1,93-2,07 olan grafit çok iyi bir elektrik ileticisidir (Yersel, 1978). Karbonun üç boyutlu allotropu olan grafit, grafen tabakalarının üst üste gelerek aralarında oldukça zayıf olan Van der Waals etkileşimiyle bağlanması sonucu elde edilmektedir. Çok tabakalı bir yapıdaki grafitin, her bir tabakasında karbon atomları 0.142 nm aralıklarla birbirine altıgen örgü yapısıyla bağlı olup tabakalar arası uzaklığı ise 0.335 nm'dir. Grafit, normal şartlar altında karbon atomunun en kararlı olduğu durumdadır (Kozal, 2012).

1.3 Grafit/Grafen Oksit

Grafit oksit ve grafen oksit yüzey fonksiyonel grupları gibi benzer kimyasal özellikleri paylaşmalarına rağmen yapısal açıdan oldukça farklılık göstermektedirler. Grafen oksit, grafit oksidin eksfoliasyonuyla üretilen tek tabakalı bir materyaldir (Low vd., 2013). Grafen Oksit (GO)'in yapısı, grafen plakaları içerisinde epoksi ve hidroksil grupları ve plakaların kenarlarında karboksil ve karbonil grupları içermekte ve bu durum onları güçlü bir şekilde hidrofilik yapmaktadır. Grafitten farklı olarak, sp^2 bağlarının bozulması sebebiyle elektriksel iletkenlik açısından yalıtkan hale gelmektedir (Sengupta vd., 2011; Liu vd., 2008). Diğer yandan hidrofilik özellikli GO'te GO' in çözücülerde kolaylıkla dispers olması, dielektrik özelliği, şeffaflığı, elektronik özelliklerinin ayarlanabilir olması ve üstün mekanik özellikleri sebebiyle kullanım alanları gün geçtikçe genişlemektedir. Grafit oksit ve kolloidi moleküler tanınmada, elektrot materyallerinde, iletken nanokompozitlerde, ultra ince karbon filmleri ve karbonla ilgili elektronik devrelerde yaygın şekilde uygulama alanı bulmaktadırlar (Cui vd., 2009). GO ayrıca spesifik yüzey alanı, iyi biyouyumluluk ve fizyolojik kararlılık gibi yeni özelliklerinden dolayı biyosensörlerin hazırlanmasında ideal bir materyal olarak davranmaktadır. İncelenen elektrokimyasal özelliklerine dayanarak, örneğin elektrokimyasal olarak sentezlenen grafit oksitlerden son zamanlarda biyolojik savaş ajanı (BWA) Salmonella tipi monoklonal antikor algılanması için bir gerçek-zaman ve etiketsiz yüzey plazmon rezonans (SPR) optik metodu geliştirilmiştir (Low vd., 2013).Grafit oksit ve onunla ilişkili materyaller, yüksek spesifik alanıyla ucuz elektrot materyali olmalarından ve oksijen indirgenme reaksiyonu (ORR) için yüksek katalitik

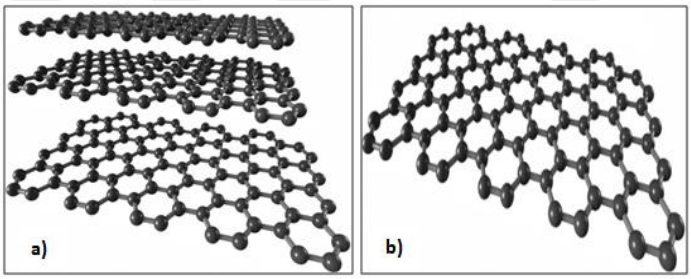
aktivitelerinden dolayı yakıt hücrelerinde ve süper kapasitörlerde kullanımları açısından da umut vaat etmektedirler (Matsumoto vd., 2013).

1.4 Grafen

1.4.1 Grafenin özellikleri

1.4.1.a Grafenin morfolojik özellikleri

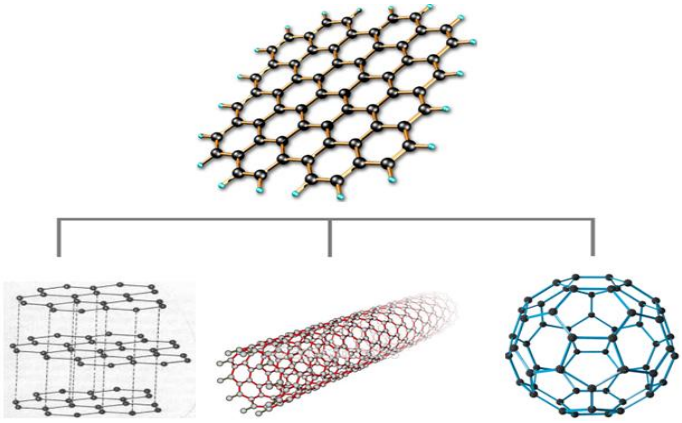
Mükemmel mekanik, termal, elektriksel ve optik özellikleri ile bilimde çığır açan grafen, grafitin, karbon nanotübün ve C_{60}' ın asıl yapıtaşı olan karbon allotropu olmasına rağmen, grafitin icadından 440 yıl sonra fark edilmiştir. Bunun sebebi makroskopik alanlarda gözlemlenen kurşun kalem çiziklerinin bir atom kalınlığındaki tabakalarını inceleyebilecek deneysel düzeneğin olmamasıdır (Kozal, 2012). Yüzyılın malzemesi olarak adlandırılan grafen, sp^2 bağlı karbon atomlarından oluşmuş, bir atom kalınlığında 2 boyutlu (2D) planar bir tabakadır. Karbon atomlarının iki boyutlu düzlemde üst üste yığılmış levhalarına grafit denirken bu levhaların tek bir tabakasına grafen denilmektedir. Şekil 1.1' de grafenin, olağanüstü özelliklerinin asıl kaynağı olarak karbon atomlarının iki boyutlu altıgen bir yapıda dizilmiş formu gösterilmektedir.



Şekil 1.1 a) Grafitin kristal yapısı ve b) Grafenin kristal yapısı.

Üstün özelliklere sahip 2 boyutlu grafen malzemesi birçok malzemenin yapıtaşı olduğundan, grafen kullanılarak farklı malzemeler geliştirmek mümkündür. Bunlardan en önemlileri grafit, karbon nanotüp ve fullerendir. Grafen materyali kullanılarak 3 boyutlu grafit elde etmek mümkündür. Birden fazla grafen tabakası üst üste gelerek 3 boyutlu grafit elde edilebilmektedir. Grafen kendi etrafında sarılıp, uçları açık silindir şekline getirilirse karbon nanotüp elde edilmekte ve bu şekilde 2 boyutlu grafenden 1 boyutlu karbon nanotüp elde edilmiş olmaktadır. Yine grafen materyali, bir futbol

topuşeklinde katlanırsa fulleren olarak adlandırılmakta ve bu yapılarda 0 boyutludur **(**Rao vd., 2009;Anonim, 2010). Kristal yapıları Şekil 1.2' degösterildiği gibidir:



Şekil 1.2 Grafen ve grafenden elde edilen grafit, karbon nanotüp ve fulleren.

Grafitten grafen elde edilirken boyut, yüzey alanı, yoğunluk, termal iletkenlik, sertlik, elektronik özellikler, elektriksel iletkenlik, esneklik, optik özellikler gibi pek çok özellikler değişir. Bu mükemmel değişim Çizelge 1.1' de verilmiştir.

Çizelge 1.1 Grafit ve grafenin özellikleri (Wu vd., 2012).

Karbon Allotropları	**Grafit**	**Grafen**
Hibrit Şekli	sp^2	sp^2
Kristal Sistemi	Hekzagonal	Hekzagonal
Boyut	Üç	İki
Yüzey Alanı (m^2/g)	~10-20	~1500
Yoğunluk (g/cm^3)	Tek Eksenli	<1
Optik Özellikler	2,09-2,23	%97,7 Optik geçirgenlik
Termal İletkenlik (W/mK)	1500-2000, 5-10	4840-5300
Sertlik	Yüksek	Çok Yüksek (Tek Katmanlı)
Mukavemet	Elastik Olmayan Esnek	Elastik Esnek
Elektronik Özellikler	İletken	Yarı Metal, Yarı İletken
Elektriksel İletkenlik (S/cm)	Anisotropik $2,3x10^4$	2000

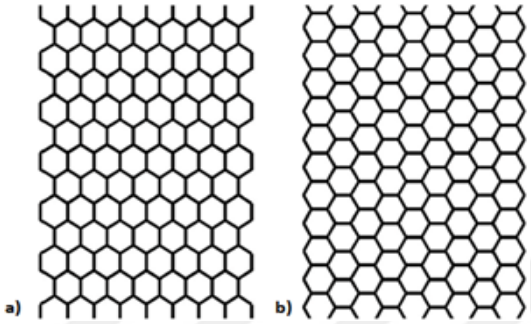
Grafen malzemesi 40 yılı aşkın bir süredir çalışılmaktadır. Sağlam ve aynı zamanda esnek bir zarı andıran grafen karbon temelinin değiştirilmesi ya da işlevselleştirilmesi için sonsuz sayıda olanak sağlamaktadır. GO, geniş ölçekte kimyasal olarak modifiye edilmiş grafenin (CMG) üretimi için potansiyel oluşturmaktadır. Neredeyse 150 yıl önce hazırlanan GO, grafen bazlı malzemelerin düşük maliyetli, geniş ölçekli üretim potansiyelinin habercisi olarak ortaya çıkmıştır. Grafenin bal peteği kafes yapısıσ bantlarıyla bağlı karbon atomlarının eş değer iki alt kafeslerinden meydana gelir. Kafes içindeki her bir karbon atomu, elektron ağında π orbitaline sahiptir (Zhu vd., 2010).

1.4.1.b Grafenin elektronik özellikleri

Grafen, üstün elektriksel iletkenliği ve başka hiçbir malzemenin sahip olmadığı kadar yüksek yük taşıyıcı hareketliliği sergilemektedir (20 $m^2V^{-1}s^{-1}$) (Low vd., 2013; Zhu vd., 2010).İyi bir elektriksel iletkenliğe sahip olan grafen saydam iletken elektrotlar gibi uygulamalarda dikkat çeken bir malzemedir. Grafen, heyecan uyandıran bu özellikleriyle son yılların üzerinde en çok çalışılan malzemesi olmuştur (Zhu vd., 2010). Grafenin çok iyi mekanik ve ısıl kararlılığa, yüksek taşıyıcı hareketliliğine, çok yüksek ısıl iletkenliği ile elektro migrasyona karşı direnç göstermesi gibi özelliklere sahip olması onun yüksek frekans analog uygulamalarda tercih edilmesini sağlamaktadır (Yang vd., 2010).Transistörlerde bulunan kanallar, mikrometre genişliğindeki grafen tabakalar ya da grafen şeritlerden oluşmakta ve grafenin band yapısından dolayı buralarda transistörler ambipolar akım iletimi sergilemektedir. Grafende taşıyıcılar hem elektronlar hemde deşikler olabilmektedir. Bir grafen alan etkili transistorde (GFET) geçit gerilimini değiştirerek taşıyıcı tipini kontrol etmek de mümkündür. Grafende iletim ve valans bandı huniye benzemektedir ve bu huni şeklindeki valans ve iletim bandının birbirine en yakın olduğu noktalar Dirac noktaları olarak adlandırılmaktadır. Dirac noktalarında, elektronların eşit fakat taşıyıcıların yükleri zıt olduğundan, bu noktalar yüksüzdür. Bu nedenle, Dirac noktalarında iletim minimum değerini almaktadır. Grafenin elektronik özellikleri aşağıdaki sıkı bağlanma formülü ile açıklanmaktadır:

$$E(k_x,k_v) = \pm\gamma\sqrt{1 + 4\cos\left(\frac{3a0}{2}ky\right).\cos\left(\frac{\sqrt{3}a0}{2}kx\right) + 4\cos2\left(\frac{\sqrt{3}a0}{2}kx\right)} \quad [1.1]$$

Buradaki ± işareti iki çözümün olduğunu gösterirken ve (-) bağlanmaya, (+) ise anti-bağlanmaya karşılık gelmekte, $a_0 \approx 2.46$ A˚ ise örgü sabiti olarak sabittir**.** Bu şekilde Brillouin bölgesinin kenarlarındaki K ve K' noktaları olarak adlandırılmakta olan altı noktada valans ve iletim bandları birbirlerine temas etmektedir (Rao vd., 2009).Grafenin geometsinin değiştirilmesi ilefarklı elektriksel özellikler elde edilebilmektedir.



Şekil 1.3 a) Grafenin dirsek geometrisi, b) Grafenin zigzag geometrisi(Wangvd.,2012).

Dirsek geometrideki grafen tabakası metalik özellik gösterirken, zigzag geometrideki grafen tabakası metalik ve yarı iletken özellik sergilemektedir (Owens, 2008). Dirsek ve zigzag geometrilere sahip grafen tabakaları Şekil 1.3' te gösterilmiştir.

1.4.1.c Grafenin optik özellikleri

Grafen, tek tabakalı ve çok tabakalı bir yapı sergileyebilmekte (10 tabakadan az) ve iki boyutlu yarı iletken bir malzeme olarak tanımlanmaktadır (Falkovsky, 2008). Bu elde edilişten sonra birçok özelliği mükemmel yönde değişimler göstermektedir. Bunlardan biri de grafenin optik özellikleridir. Yüksek optik geçirgenliğe (~% 97.7) (Blake vd., 2008) sahip olan grafenle çalışmak oldukça ilgi uyandırmaktadır (Zhu vd., 2010). İnce bir yapıya sahip olan grafen bu sayedefotonlar içinden kolaylıkla geçebilmektedir. Yüksek soğurma özelliğiyle de grafen üzerine gelen beyaz ışığın %2,3' ünü soğurmaktadır (Bao vd., 2009). Bu değer $\pi\alpha$' ya eşittir, burada α ince yapı sabitidir (Nair vd., 2008).

1.4.1.d Grafenin mekanik özellikleri

Oda sıcaklığında 250.000 $cm^2/V.s.$ değerinde yüksek elektron hareketliliği, 5000 W/m.K değerinde termal iletkenliğitermal iletkenliği ile karbon nanotüpler (CNTs) ile altın, gümüş ve bakır gibi metallerden daha iyi iletkenliğe sahiptir. Ayrıca 1 TPa

değerindeki Young modülü ile grafen, olağanüstü mekanik özelliklere sahip bir nanoyapıdır (Teh, 2010).Grafende C-C bağları kuvvetli kovalent bağlar ile bağlıdır ve bu bağ ona mükemmel mekanik özellikler katmaktadır. Grafenin mekanik özellikleri Young modülü ile yorumlanabileceğinden araştırmacılar atomik kuvvet mikroskobu kullanarak 5 tabakadan daha az grafen yığınının etkin yay sabitini ölçmüşler ve Young modülünü çıkarabilmişlerdir. Bu sayede nanografen yapıların ve aygıtların kontrol edilmesi ve tasarlanması kolayca sağlanabilmektedir. Literatürde 1500 GPa olarak bulunan tek tabakalı grafenin Young modülü araştırmalarda diğer malzemelere göre çok daha büyük olduğu bulunmuştur (Rozploch vd., 2007; Dragoman vd., 2008).

1.4.2 Grafenin uygulama alanları

Grafen ve türevleri başlıca enerji-depolanması ve enerji dönüşüm materyalleri, ısıl ve elektriksel olarak iletken güçlendirilmiş nanokompozitler, nanoelektronikler ve sensörler gibi birçok uygulama alanında gelecek vaat eden bileşenlerdir(Morales vd., 2011).

Transistörler: İlk olarak 2011 yılında IBM araştırmacıları grafen içeren transistörü üretmeyi başararak, grafen ile süper hızlı bilgisayarlar üretmenin mümkün olabileceğini göstermişlerdir. Grafenin elastiklik özellik sergiliyor olması, grafen temelli esnek ekrana sahip cep telefonların ve diğer teknolojik ürünlerin üretilebilmesine olanak sağlamıştır.

Biyolojik uygulamalar: Vücut içerisinde bulunan iyonik sıvılarda yapısı bozulmadan kalabilen grafen, biyonik göz, biyonik kulak gibi biyolojik uygulamalar için umut vaat eden bir malzeme olmuştur.

Levhalar: Grafen kullanılarak üretilen levhalar; ışık yayan organik ekran, gürültüsüz elektronik sensör, sentetik kas ve yüzeylerde desen oluşturma gibi birçok alanda kullanılabileceği planlanmaktadır. Bugün “mucize” olarak adlandırdığımız grafen belki de gelecekte yaşamımızın ayrılmaz parçası olarak birçok bilimsel ve teknolojik gelişmenin öncüsü olabilecek niteliktedir.

Elektrokimyasal çalışmalar ve uygulamalar: Yüksek yüzey-hacim oranıyla GO, hem su ve organik çözücüler içinde yüksek dağılabilme özelliği (hidrofilik olmasından) hem de reaktif yüzeyine bağlı fonksiyonel grupların geniş yelpazesi ile elektrokimyasal çalışmalar ve uygulamalar için cazip görünen bir malzeme olarak ortaya çıkmaktadır.

GO bazlı malzemeler iyi bir iletkenlik, yüksek kimyasal kararlılık ve mükemmel elektrokimyasal özellikler sergilemektedirler. Bu özelliklerle sadece GO tabanlı elektrot yüzeylerinde kinetik elektron transferinin ve termodinamiğin anlaşılmasının yanı sıra elektrokimyasal sensörler ve elektroanaliz için yol gösterici olmuştur. Bugüne kadar GO bazlı malzemeler; elektrokataliz, elektrokimyasal sensörler, bağışıklık tahlilleri, DNA sensörleri ve diğer elektrokimyasal uygulama alanlarında GO tabanlı elektrotlar tasarlanmış, hazırlanmış ve kullanılmıştır.

Elektrokataliz: Elektrokimyada GO tabanlı malzemelerin uygulanması için en önemli alanlardan birisi elektrokataliz olarak gösterilmektedir. Mükemmel elektrokatalitik aktiviteye sahip GO, özellikle biyosensörler ve gaz sensörleri gibi elektrokimyasal sensörler için GO-esaslı malzemeler umut verici uygulamalardan biri olarak görülmektedir.

Gaz sensör cihazları: Gaz sensör cihazlarındaen önemli konulardan biri gaz seçiciliği (karışık gaz ortamında belirli gazların tespiti), birdiğeri ise gaz hassasiyetidir (ppm seviyesinde gaz konsantrasyonlarının tespiti). Tek atom kalınlığında GO tabakalarındaki her bir atom yüzey atom olarak kabul edilebilmekte ve böylece ultra ince bu malzemelerin elektron transferi oldukça hassas moleküllerden olabilmektedir. Bu durum düşük güçlü elektroniklerin kullanılmasıyla absorpsiyon bazlı sensörlerin üretimine katkı sağlamaktadır.

Elektrokimyasal biyosensörleme: GO tabanlı elektrotların diğer önemli uygulama alanları elektrokimyasal biyosensörlemedir; bu alanda son birkaç yılda büyük ilerleme görülmüştür. Elektrokimyasal biyosensörler, doğrudan biyolojik sistemi kullanamasa bile elektrokimyasal stratejileri kullanarak elektrik sinyalini biyolojik bir yanıta dönüştürebilen ve biyolojik diğer parametrelerin konsantrasyonlarınıbelirleyen bir analitik cihaz olarak davranmaktadır. Elektrokimyasal reaktivite açısından bakıldığında, elektrokimyasal biyosensörleme için GO bazlı malzemeler önemli bir yer almaktadır. GO, biyolojik aktivitelerini korurken biyomolekül hareketsizleştirme için uygun bir mikro-ortam sunmaktadır. Böylece bu tür GO tabanlı malzemeler hızlı tepki süresi, yüksek hassasiyet ve daha yüksek sinyal-gürültü oranı için umut vaat etmektedirler. GO tabanlı malzemeler potansiyel uygulama alanlarıyla birçok yeni biyosensör üretimi için de kullanılmaktadır.

DNA biyosensörleri: Günümüzde genetik, klinik tedavi, patoloji, kriminoloji, farmakogenetik, gıda güvenliği gibi birçok alanlarda DNA biyosensörleri kullanılmaktadır. Elektrokimyasal DNA sensörleri düşük maliyet, yüksek hassasiyet ve mükemmel seçicilik avantajlarını sağlamakta ve elektrokimyasal DNA biyosensörlerinin temel ilkesi hibridizasyon olayına dayanmaktadır. Sonuç olarak, GO tabanlı elektrokimyasal DNA sensörleri ile elektrot-çözelti ara yüzeyi özelliklerinde meydana gelen değişiklikler okunabilir elektrokimyasal sinyallere dönüştürülebilmektedir (Chen vd., 2012).

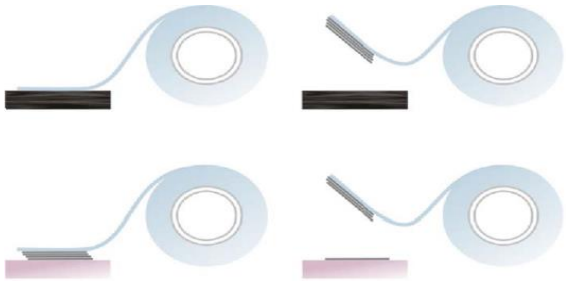
Şarjlı pil: Grafen ile normalin iki katı kapasiteye sahip grafen tabanlı ultrakapasitörler üretilebilmiştir. Bu sayede şarjlı pil ile çalışan cihazlar üretilebilmesi verüzgarsızveya güneşsiz günlerdeenerji depolama sağlayan yenilenebilir enerji endüstrisi geliştirilebilmesi sağlanacaktır.

Hidrojen depolama: Küresel ısınmanın artması ve fosil yakıtların zamanla azalması grafen malzemesi kullanılarak hidrojen depolama araştırmacıların ilgi odağı olmuştur. Hidrojenin verimli bir şekilde depolanması ve elektrik enerjisi yerine kullanılması grafen ile mümkün olmaktadır (Doğan, 2014).

1.4.3 Grafenin sentez yöntemleri

1.4.3.a Mekanik ayrışma

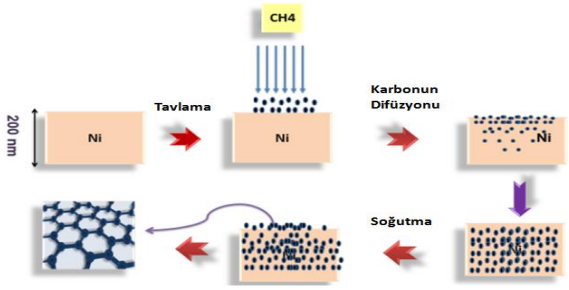
Daha önce de değinildiği gibi bu yöntem ile 2004 yılında Novoselov ve Geim tarafından ilk kez grafen üretimi gerçekleştirilmiştir. Yapışkan bir selobantın grafit yüzeyine 12 kez kadar tekrarlanması ile elde edilen tek tabakalı ince malzemeye grafen adını vermişlerdir. Bu yöntem oldukça basit bir yöntem olmasının yanı sıra maliyeti de çok düşük olmaktadı ve aynı zamanda herhangi bir malzemeye de ihtiyaç duyulmamaktadır. Grafen eldesinde bu avantajlara sahip olan mekanik ayrışma yönteminin zaman alıcı olması, pürüzlü filmler oluşması ve çok miktarda üretilememesi bu yöntemin dezavantajları olarak görülmektedir. Bu yöntemde verim düşük, kullanım açısından ise elverişsiz olmuştur. Ayrıca kullanılan yapışkan bantın kirliliği barındırma ihtimali de çok yüksek olmaktadır. Grafene duyulan toplu üretim ihtiyacı yeni yöntemlerin önünü açmıştır (Novoselov vd., 2004; Guo vd., 2009). Şekil 1.4’ te grafenin mekanik soyma yöntem süreci gösterilmiştir:



Şekil 1.4 Grafenin mekanik soyma yöntem süreci (Novoselov, 2011).

1.4.3.b Kimyasal buhar biriktirme

Kimyasal buhar biriktirme (CVD) yöntemi ilk kez Somani vd. (2006) tarafından yayımlanmıştır. Bu yöntem ile grafen, bakır, nikel, paladyum gibi birçok metal yüzeylerde büyütülebilmektedir (Li vd.,2009). Bunlar arasında düşük maliyetli ve aşındırılması kolay olan bakır en çok tercih edilen metal olmaktadır. Kullanılacak olan metal önce tavlama fırınında tavlanmakta, ardından sistemden metan ve hidrojen gazları geçirilerek metallerin yüzeyinde grafen elde edilmektedir. Bu yöntemle yüksek kalitede ve büyük ölçekte grafeneldesimümkün olsa da tavlama basamağında 900-1100 ˚C' deki sıcaklık gereksinimi bu yöntemin dezavantajları olarak ortaya çıkmaktadır (Obraztsov vd., 2007).Diğer bir dezavantaj ise katalizörün belirli bir zaman sonra deaktive olması ve yüksek maliyet gerektirmesidir. Ni yüzeyinde CVD yöntemi ile grafenin büyümesi Şekil 1.5' te gösterilmiştir:

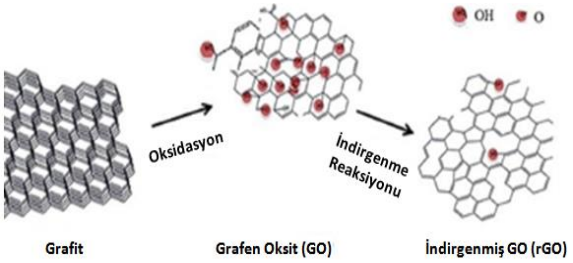


Şekil 1.5 Ni yüzeyinde CVD yöntemi ile grafenin büyümesi (Url2).

1.4.3.c Grafitin kimyasal oksidasyonu ve indirgenmesi

Grafit oksit ilk olarak Brodie tarafından 1860 yılında üretilmiş ve Staudenmaier tarafından 1898 yılında derişik sülfürik asit ve nitrik asit kullanılarak üretim geliştirilmiştir. Brodie' den bu yana GO üretmek için güçlü asitlerle pek çok yol denenmiştir. Ancak bu yöntemler son derece zaman alıcı ve tehlikeli olmuştur.

Staudenmaier–Hofmann-Hamdi'nin GO üretme yöntemleri, grafit, konsantre nitrik asit (%63), konsantre sülfürik asitin karışımı ile potasyum klorat ilavesini içermektedir. Potasyum klorat, soğutulan karışıma 1 hafta boyunca düzenli aralıklarla yavaş yavaş ilave edilerek karbondioksit, azot gibi gazlar uzaklaştırılmaktadır. Yalnız burada eklenen her gram potasyum klorat patlama riski taşımıştır. 1958 yılından beri bugün de hala kullanılan bu yöntem Hummers' tarafından bildirilmiştir. Burada grafit seyreltik H_2SO_4 içinde $KMnO_4$ ve $NaNO_3$ ile muamele edilerek oksitlendirilmektedir. Bu işlemler NO_2, N_2O_4, ClO_2gibi zehirli gazlar salıverilmekte ve patlama riski içermektedir (Marcano vd., 2010; Hummers ve Offeman, 1958). Bu yöntemde en yaygın kullanılan grafit türü doğal pul grafit olmaktadır (Wissler, 2006). Geniş ölçekli grafit kullanılarak büyük ölçekte GO hazırlanabilmektedir. Kullanılan kimyasalların kolay giderilememesi ise GO'da önemli kusurlara sebep olmaktadır(Navarro vd., 2010). Güçlü ve pahalı oksidanlar ve/veya asitler kullanılmakta ve bu üretim şekli karmaşık adımları gerektirmektedir (Matsumoto vd., 2013). Elde edilen GO' in indirgeyici maddeler ilereaksiyonu sonrasında hidrofobik yapıda olan indirgenmiş grafen oksit (rGO) elde edilir. Sodyum bisülfit ($NaHSO_3$), sodyum borhidrür ($NaBH_4$), hidrazin, dimetil hidrazin, sodyum hidroksit (NaOH), hidroklorik asit, askorbik asit, aminoasit, hidrokinon gibi indirgeyici maddeler indirgeme işleminde kullanılabilmektedir (Chen vd., 2010;Arbuzov vd., 2012). Grafitten GO ve rGO eldesinin mekanizması Şekil 1.6' da gösterilmiştir:

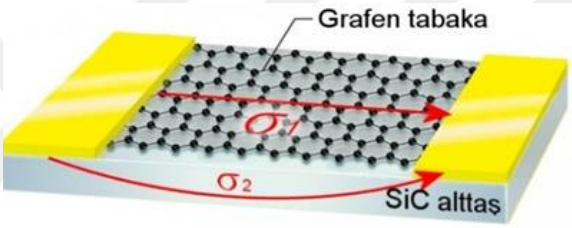


Şekil 1.6 Grafitten GO ve rGO eldesinin mekanizması (Tiyek vd., 2016).

1.4.3.d Epitaksiyel büyüme

Yüksek kaliteli ve büyük ölçekli grafen yarı iletken substratlar üzerinde büyütülebilmektedir. Bu alt tabakanın ise grafenin elektronik, optik ve termal özelliklerini değiştirmemesi gerekmektedir (Ferralis ve Corraro, 2014).Yüksek miktarda grafen elde etmek en çok SiC üzerinde epitaksiyel büyüme ile mümkün olmaktadır. Bu

yöntem ile üretilen grafenin tabaka sayısı kolayca bulunabilmektedir. Burada ilk olarak SiC yüzeyi süblimleştirilmekte daha sonra ultra yüksek vakum ortamında grafen büyütülmektedir. Eğer süblimleşme sıcaklığı 1600 ˚C' yi geçerse büyütme için argon ortamı kullanılarak tavlama yapılmaktadır. Tavlama sonucu silisyum atomları buharlaşarak tabakalı grafen yapısı elde edilmektedir (Ferralis ve Corraro, 2014; Kumar vd., 2016). Epitaksiyel büyümeyle üretilen grafen, geniş ölçekte büyütülebildiğinden elektronik uygulamalarda ve elektronik aygıtların tasarımında tercih edilen bir yöntemdir (İbrahim, 2015). Ayrıca Ni(111), Pt(111), Pd(111), Ir(111) metalleri üzerinde de grafen elde edilebilmektedir. Geniş ölçekte grafen elde edilmesine rağmen yüksek sıcaklık kullanımı ve ticari SiC' ün pahalı olması bu yöntemin dezavantajları olarak belirtilmiştir (Coraux vd., 2007).



Şekil 1.7 SiC alttaşında grafenin epitaksiyel büyümesi (Coraux vd., 2007).

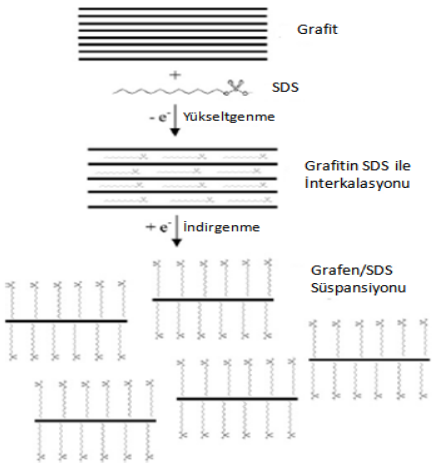
1.4.3.e Grafitin elektrokimyasal eksfoliasyonu

Elektrokimyasal yöntemde grafen diğer yöntemlere kıyasla daha basit, daha ekonomik, sentez sırasında herhangi bir toksik çözücü kullanılmadığından daha çevre dostu ve daha hızlı üretilebilmektedir. Bu yöntemle yapılan deneylerde oda sıcaklığında ve atmosfer basıncı altında çalışılabilmektedir. Elektrot potansiyelleri istenilen değerde ayarlanarak, grafenin tabaka sayısının kontrol edilmesine imkan sağlanmaktadır (Liu vd., 2008).İlk kez Liu ve çalışma arkadaşları elektrolit olarak iyonik sıvı (1-oktil-3-metil-imidazolyum hekzaflorofosfat) ve su karışımıkullanarak anot grafitin elektrokimyasal eksfoliasyonu ile grafen sentezlemişlerdir. Burada sodyum dodesil sülfatı (SDS), kontrollü kalınlıkta grafen levhaların üretimi için interkalasyon maddesi olarak kullanmışlardır. Grafit anot katodu birbirlerine belirli uzaklıklarda paralel bağlayarak çalışmışlar ve uygun bir DC voltaj kullanılarak pirolitik iyonik sıvı içinde pirolitik grafit yapraklarından az tabakalı grafen sentezlemişlerdir. Bunlardan başka elektrolit olarak pirolitik asitler (H_2SO_4, H_3PO_4, $H_2C_2O_4$ gibi) kullanılarak yüksek kalitede ve yüksek miktarda grafen üretimi için birçok elektrokimyasal eksfoliasyon

stratejileri geliştirilmiştir. Asetat tuzunun elektrolit içine ilave edilmesinin ardından Na^+/dimetilsülfoksit kompleksinin elektrokimyasal interkalasyonuyla birkaç katmanlı grafen elde edilmiştir. Bir oksidatif olmadan grafit çubuklarındaki tetra-alkilamonyum katyonlarının elektrokimyasal interkalasyonla, grafenin tabaka tabaka ayrılması sağlanmıştır. Başka bir eksfoliasyon adımı olmadan direkt olarak hedef grafen elde edilmiştir (Coroş vd., 2016).İnterkalasyon denilen katkılama işleminde interkalasyon görevi görecek madde grafit tabakalarının arasına girmektedir. Daha sonra tabakaların birbirinden ayrışması gerçekleşerek grafen elde edilmektedir (Alanyalıoğlu vd., 2012).

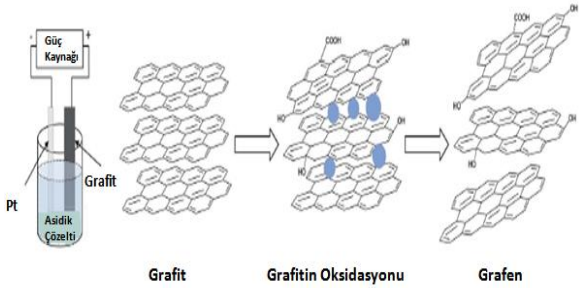
Üç elektrotlu hücrede çalışma elektrotu olarak kullanılan grafit elektrotun oksidasyonu sonucu sodyum dodesil sülfatın (SDS) katkılaması yapılır. Katkılama işlemi uygulanmış grafit elektrota elektrokimyasal indirgenme ile ayrışma işlemi uygulanır ve katmanlarının arasına SDS girmiş olan grafitin tabakalarına ayrışması ile grafen sentezlenir. Bu işlemler Şekil 1.8' de temsili olarak gösterilmiştir. Bu yöntem, kısa sürede geniş ölçekte grafen hazırlamak için diğer yöntemlere göre daha etkili olabilir. Bu yöntemde sentezlenen grafenden yüzey aktif moleküllerinin uzaklaştırılması zordur, bu durum grafenin elektriksel ve elektrokimyasal özelliklerini olumsuz etkiler. Genellikle sadece tek tabaka grafen değil farklı kalınlıkta grafen karışımı ürün elde edilir.

Grafenin yüzey özellikleri ve tabaka sayısının kontrolünde, interkalasyonun kontrolü ya da eksfoliasyonun potansiyeli oldukça önemli olmaktadır (Alanyalıoğlu vd., 2012). Uçucu çözücüler veya indirgeyici ajanlara gerek kalmadan doğa dostu grafen üretilebilen elektrokimyasal yöntem, son yıllarda araştırma gruplarının dikkatini çekmektedir. Üretim mühendislik ve elektrokimyasal hücre tasarımının bilinen prensiplerini kullanarak kolayca gerçekleştirilebilmektedir. Proses birkaç dakika ila birkaç saat sürebilmekte ve ortaya çıkan sonuçlar geniş miktardaki grafen plakalarının hızlı üretimi için teşvik edici nitelikte olmaktadırlar. Elektrokimyasal yöntemde elektrolit olarak genellikle sıvı çözelti kullanılmakta ve elektriksel akım ile indirgenme yükseltgenme işlemleri yapılarak grafen plakalarını üretmek için grafit parçası eksfoliye edilmektedir. Deney düzeneği için elektroliz hücresi kullanıldığında sistem tamamlanmaktadır.



Şekil 1.8 SDS ile grafitten elektrokimyasal yolla grafen eldesinin şematik görüntüsü (Alanyalıoğlu vd., 2012).

Elektrolit ve elektroliz parametreleri kontrol edilerek kontrollü grafen plakalarının verimliliği sağlanmaktadır. Grafen plakalarının elektrokimyasal yöntemle üretiminde dikkat edilmesi gerekenler; anodik yükseltgenme, katodik indirgenme, sulu olan ve olmayan çözücülerin kullanımı olmaktadır (Low vd., 2013). Asidik çözeltiye daldırılmış platin (Pt) tel katotlu ve grafit çubuk anotlu iki elektrotlu sistemli bir elektroliz hücresinde grafitin eksfoliasyonu yoluyla grafen oluşumunun şematik gösterimiŞekil 1.9' da verilmiştir:



Şekil 1.9 İki elektrotlu bir hücrede grafitin eksfoliasyonu yoluyla grafen oluşumunun şematik gösterimi (Coroş vd., 2016).

İki elektrotlu hücreler

Elektrokimyasal hücreler, başlıca galvanik ve elektrolitik olmak üzere iki başlıkta sınıflandırılmaktadırlar. Eğer bu hücreler elektrik harcıyorsa "elektrolitik", elektrik üretimi için kullanılıyorsa "galvanik" olarak adlandırılmaktadır. Elektrokimyasal hücrede iletken özelliklere sahip indirgenmenin gerçekleştiği anot elektrot ve yükseltgenmenin gerçekleştiği katot elektrot bulunmaktadır. Bu elektrotlar birbirleriyle

bağlantı halinde akım elde edebilmek için bir elektrolit çözeltisi içinde daldırılmış halde bulunmaktadır. Yüksek dirençli ortamdan ziyade düşük dirençli çözeltilerde çalışmaktadırlar. Bu hücrelerde elektrot potansiyeli, indirgenme ve yükseltgenme potansiyeli belirlenemediğinden, gerçek elektrot potansiyeli de belirlenememektedir. İki elektrotlu sistemlerde üzerinden yüksek akım geçtiğinde polarlanmayan elektrot polarlanmakta ve bu yüksek akımı yenmek için potansiyel de artmaktadır. Bu sebeplerle çalışma elektrodundaki potansiyel yanlış okunabilmekte ve i=f (E) eğrilerindeki pikler kaybolmaktadır. Bu sorun sisteme üçüncü bir elektrot dahil edilmesiyle çözülebilmektedir (Url1).

Üç elektrotlu hücreler

Çalışma elektrodunun potansiyeli referans elektroda göre ayarlanmakta ve reaksiyon boyunca elektrot potansiyelinin değeri belirlenebilmektedir. Çalışma elektrodu ile yardımcı elektrottan akım geçirilerek çalışma elektrodunun potansiyeli sıfır akım altında hesaplanmakta ve akım yardımcı elektrot üzerinden geçmektedir. Bu sebeple bu elektrotların soy metal olan platin, grafit, tantal ya da tungsten tel çubuklar gibi elektrotlar olmaları gerekmektedir. Bu elektrotların alanı çalışma elektrodunun alanının minimum 50 katı olması ve oluşan ürünlerin çalışma elektrodunu etkilememesi için uygun elektrot seçilmesi gerekmektedir (Tural vd., 2006). İndirgenme ve yükseltgenme olaylarının gerçekleştiği elektrot çalışma elektrodu olarak tanımlanmaktadır. Çalışma elektroduyla çift oluşturan karşıt elektrot (yardımcı elektrot) ise hücre içerisinde akımın iletilmesini sağlamaktadır. Bu elektrotların iletkenlikleri yüksek olup genelde altın (Au) ve Pt yardımcı elektrot görevi görmektedir. Referans elektrotlar sabit bir potansiyel değerine sahip olup elektrolitten etkilenmeyip sadece sıcaklıktan etkilenebilmektedirler. Seçilen referans elektrotların dış ortama karşı dayanıklı olması ve uzun ömürlü olması gerekmektedir. Devreden akım geçtiğinde en az iç dirence sahip olması ve ortam koşullarında kararlı ve güvenilir olmaları gerekmektedir. Bunun yanında polarize olmamalıdır, yeni ölçme devresinde yüklenen akımdan dolayı potansiyel değişmemelidir. Bu elektrotlar sayesinde iyonların konsantrasyonları ve iyon aktiviteleri hakkında bilgi edinilebilmektedir. Karşılaştırma amacıyla kullanılan bu referans elektrotlar genellikle Ag/AgCl veya Hg/HgCl' den yapılmaktadırlar (Sönmezoğlu vd., 2012).

1.5 Kaynak Özetleri

Chen vd. (2017), iki elektrotlu bir hücrede grafen üretimi için 0.1 M amonyum sülfat ($(NH_4)_2SO_4$)elektrolit çözeltisi, anot ve katot olarak ince grafit tabakası ve 5B kalem içi kullanmışlardır. 10V ön gerilimden sonra 5B kalem içinin eksfoliasyonusağlanmıştır. Grafen süspansiyonunun içine etanol eklenmiş ve bu şekilde grafen taneciklerinin dağılması sağlanmıştır. SEM, TEM, XRD kullanılarak morfolojik yapılarına bakmışlardır.Bu yöntem ile düşük maliyetli, yüksek iletkenliğe sahip; lityum iyon bataryaları ve süper kapasitörler için elektrot malzemesi olarak kullanılabilecek grafen malzemesi elde edildiği raporlanmıştır (Chen vd., 2017).

Thanh vd.'nin (2017) yaptıkları bu çalışmada oda sıcaklığında ultrasonik yardımlı katodik elektrokimyasal deşarj ile grafen tabakaları başarılı bir şekilde hazırlanmıştır. Bu deneyde yüksek saflıktaki grafit çubuklar bir DC güç cihazına bağlanmış ve yaklaşık olarak pH 14' de KOH ve $(NH_4)_2SO_4$ içeren elektrolitik çözeltisi içine daldırılmıştır. 60V gerilim uygulayarak 15 dk boyunca işlemi sürdürmüşlerdir. Üretilen grafen, yaklaşık olarak 6 mikrometre genişliğinde ve 2,5 nm kalınlığında elde edilmiştir. Grafenin düşük sıcaklık ve atmosferik basınçta doğrudan grafitten üretilmesi, deney düzeneğinin basitçe kurulması, çevre dostu olması ve kısa sürede elde edilmesi bu yöntemin avantajları olarak gösterilmektedir (Thanh vd., 2017).

Jibrael ve Mohammed (2016) bu çalışmada basit, kontrol edilebilen, tek aşamalı grafen üretimini amaçlamışlardır. Elektroliz hücresinde anot ve katot olarak grafit çubuklar kullanmışlar ve bu çubukların arasındaki uzaklığı 4cm olarak ayarlamışlardır. Elektrolit olarak 100ml saf su, 0.19g nitrik asit, 0.69g sülfürik asit çözeltisi kullanarak pH 3' te 50 dk boyunca oda sıcaklığında elektroliz yapmışlardır. Basit bir yolla ürettikleri grafenin XRD ve Raman sonuçlarından kaliteli grafen kristalleri elde ettikleri ispatlanmıştır (Jibrael ve Mohammed, 2016).

Coros vd. (2016) bu çalışmada derişik asit karışımını (H_2SO_4: HNO_3) elektrolit çözeltisi olarak kullanılarak grafit çubukların elektrokimyasal eksfoliasyonuyla yüksek kaliteli, ucuz ve basit grafenin sentezini raporlamışlardır. Anot olarak yüksek saflıkta grafit çubuk, katot olarak platin folyo kullanmışlar ve bir güç cihazına bağlayarak 2-10 V arasında elektroliz yapmışlardır. Farklı parametreleri (voltaj, elektrolit konsantrasyonu gibi) deneyerek grafen boyutu, oksidasyon/eksfoliasyon seviyesinin kontrol

edilebileceğini göstermişlerdir. Bununla birlikte, eksfoliasyon parametreleri optimize edildiğinde, grafen kalitesinin arttığı doğrulanmıştır(Coros vd., 2016).

Bu çalışmada Ambrosi ve Pumera (2016) üç farklı elektrolit (H_2SO_4, Na_2SO_4 ve $LiClO_4$ elektrolitleri) kullanarak grafitten grafen elde etmişler ve bu elektrolitleri birbirleriyle kıyaslayarak test etmişlerdir. Anot olarak kağıt grafit, katot olarak Pt folyo kullanmışlardır. 10 V' da grafit folyo tamamen bitene kadar elektroliz gerçekleştirmişlerdir. H_2SO_4 veya Na_2SO_4 kullanıldığı deneylerde $LiClO_4$' e göre işlemin daha güçlü ve verimli olduğunu fark etmişlerdir. $LiClO_4$ kullanıldığında eksfoliasyon 1h sonra gerçekleşirken diğer elektrolitlerde 30 dk' da gerçekleştiğini rapor etmişlerdir (Ambrosi ve Pumera, 2016).

Huang vd. (2015) bu çalışmada grafit anot ve Pt katot teli ve elektrolit olarak 1 M NaOH çözeltisi kullanmışlardır. 10dk boyunca 10 V' da katkılama işlemi uygulamışlar ve bu şekilde grafit tabakalarının genişlemesini sağlamışlardır. Daha sonra bu elektrotları 0,5 M H_2SO_4 çözeltisine daldırmışlar ve 10 V' da 50 dk boyunca ayrışma işlemini gerçekleştirmişlerdir. Bu üretimde katkılama ve ayrışma prosesleriyle düşük kusurlu grafen tabakalar sentezlemişlerdir. Farklı sürelerde yaptıkları NaOH ön muameli numunelerin XRD çekimlerini yapmışlar ve zaman arttıkça tabakalar arası mesafenin genişlediğini görmüşlerdir(Huang vd., 2015).

Rao vd.' nin (2015) yaptığı çalışmada amaç basit, ucuz, doğa dostu grafen tabakalar sentezlemektir. Bunun için elektrokimyasal yöntem ile üretim yapmışlar ve eksfoliasyon işleminde anot olarak grafit çubuk, katot olarak Pt tel kullanmışlardır. Ucuz ve çevre dostu olan glisin ve sülfürik asitten iyonik kompleks oluşturmuşlar ve bu karışımı elektrolit olarak kullanmışlardır. Elektrotlara 1V potansiyel uygulayarak grafit tabakaları arasında interkalasyonu sağlamışlardır ve grafitin ayrışması sağlanarak grafen tabakaları elde etmişlerdir(Rao vd., 2015).

Chakrabarti vd. (2015) bu çalışmada grafit çubuk ve karşı elektrot olarak görev yapan platin teli çözeltiye 4cm kadar daldırmışlardır. Elektrotları daldırdıkları çözelti iki tür iyonik sıvı (99% saflıktaki BMiMBF4 ve BMPyrrBTA) içermektedir. Aynı zamanda aseton nitril sıvısını deneylerin kontrolü için kullanmışlardır. Oda sıcaklığında 7V' da deneyler gerçekleştirmişlerdir ve grafit anodun eksfoliasyon işlemi 4 saat sürmüştür. Yıkanan grafen süspansiyonlarının NMP'de (1-metil-2-pirolidinon,% 99.5) ile

dağılmasını sağlamışlardır. Bu basamakla grafen taneciklerinin yığılıp grafen oluşturmasına engel olunmuştur. Sürecin tehlike boyutu göz önünde bulundurulursa, çıkan gazlar sağlığa zarar verebileceğinden çeker ocak kullanılması önerilmiştir (Chakrabarti vd., 2015).

Parvez vd. (2015) bu çalışmada karşı elektrot olarak Pt tel, çalışma elektrodu olarak grafit çubuk ve elektrolit olarak H_2SO_4 çözeltisini kullanarak tipik bir deneysel kurulumla elektroliz yapmışlardır. Ölçeklenebilir bir yöntemle hazırlanan grafen, iletken mürekkep, kompozit malzemeler, süperkapasitler, yakıt hücreleri, piller gibi gerçek zamanlı uygulamalar için oldukça önemlidir. Ancak bu yaklaşımın zorluğu homojen boyutta az katmanlı grafen eldesidir. Düşük kusurlu boyut kontrolü yapılabilen grafen eldesinin çalışmaları gelecek için devam etmektedir (Parvez vd., 2015).

Pokpas vd. (2014) grafen oksit sentezlemek için grafit tozu kullanmışlardır. 2 gram grafit tozu, 1 gram sodyum nitrit,50 mL sülfürik asiti, 7 g potasyum permanganat ($KMnO_4$), 5 mL hidrojen peroksit (H_2O_2) içeren kimyasallar ve saf su kullanılarak 10 mg GO pulcuklar hazırlamışlardır. Bu şekilde elde edilen grafen yüksek hassaslığa sahiptir fakat çeşitli kimyasallar kullanıldığından dolayı çevreci bir yaklaşım değildir (Pokpas vd., 2014).

Najafabadi ve Gyenge (2014) iki elektrotlu sistemde gerçekleştirdikleri deneyde anot olarak yüksek saflıktaki grafit çubuk, katot olarak ise Pt teli kullanmışlardır. Deney 7V potansiyelinde oda sıcaklığında 4 h boyunca gerçekleştirilmiştir. Burada iyonik sıvı-asetonitril (1:50 hacim oranıyla) çözeltisini elektrolit olarak kullanmışlardır. Bu çözeltinin kullanılmasındaki amaç yüksek ayrışma verimliliğini sağlamaktır. Raman spektroskopisiyle kaliteli grafen oluşumunu gözlemlemişlerdir (Najafabadi ve Gyenge, 2014).

Bu yöntemde Rao vd.'nin (2014) amacı ($NaOH/H_2O_2/H_2O$) kullanılarak grafitin elektrokimyasal eksfoliasyonu ile verimli, yüksek kaliteli, az katmanlı grafen nanotabakalarının; basit, hafif, doğa dostu ve sürdürülebilir bir yaklaşımla üretilmesidir. Deney düzeneğinde katot olarak Pt tel, anot olarak yüksek saflıktaki grafit çubuk kullanmışlardır. Burada elektrotlar 5cm uzaklıkta birbirlerine paralel olacak şekilde yerleştirilmiştir. Elektrolit olarak 3 M NaOH (aq), 130 mM H_2O_2 kullanmışlar ve 10dk boyunca 1V ön gerilim uygulamışlardır. Daha sonra voltajı 3V' a çıkararak 10dk

elektroliz yapmışlardır. Bu koşullarda %95 verimle yüksek kalitede anodik grafen tabakaları gözlemlemişlerdir(Rao vd., 2014).

Parvez vd.' nin (2014) yaptıkları çalışmada amonyum sülfat ($(NH_4)_2SO_4$), sodyum sülfat (Na_2SO_4) ve potasyum sülfat (K_2SO_4) gibi sulu inorganik tuzlarda, grafitin verimli eksfoliasyonunu göstermişlerdir. Karşı elektrot olarak platin ve çalışma elektrotu olarak grafit çubuk kullanarak ikili elektrot sisteminde 10V'luk potansiyelde grafitin elektrokimyasal eksfoliasyonunu gerçekleştirmişlerdir. Farklı türdeki sulu inorganik tuz elektrolit çözeltilerini incelemişler ve en yüksek verimliliği pH değeri 7' ye yakın olan $(NH_4)_2SO_4$ gibi sülfat içeren tuzlar göstermiştir. Bu tür yüksek kaliteli grafenin düşük maliyetli ve çevreye duyarlı üretimi, sadece gelecek nesil elektronikler için değil aynı zamanda kompozit malzemeler, süper kapasitörler, yakıt hücreleri ve piller gibi büyük ölçekli uygulamalar için de önemlidir (Parvez vd., 2014).

Lin vd. (2013) basit ve tekrarlanabilir bir yöntemle kullanışlı grafen nanoparçacıkları elde etmişlerdir. Elektrokimyasal eksfoliasyonda, %96 H_2SO_4ve 100 mL DI suyun seyreltilmesi ile hazırlanan sülfirik asit sulu çözeltisi elektrolitinde, sırasıyla, HOPG folyo ve bir Pt tel anot ve katot görevi görmüştür. Eksfoliasyon işlemini 3 V ve 6V'luk farklı DC ön gerilim voltajları uygulayarak gerçekleştirmişlerdir. 6 V öngerilimde 3 V' a göre daha hızlı reaksiyon gözlenmiş fakat Raman analiziyle 3V' da yapılan deneyde 6 V' taki deneye göre daha az tabakalı grafen parçacıklar elde ettiklerini görmüşlerdir. SEM görüntüsü ile 400 nm boyutlu grafen nano parçacıklar elde ettiklerini doğrulamışlardır (Lin vd., 2013).

Thu vd. (2013) ikili elektrot sistemi kullanarak grafitin eksfole edilmesiyle grafen sentezlemişlerdir. Anot elektrot olarak grafit çubuk, katot elektrot olarak Pt tel, elektroliz çözeltisi olarak ise 0,722 M H_2SO_4 çözeltisi kullanmışlardır. Elektrotlar birbirlerine paralel olacak şekilde 3 cm uzaklıkta yerleştirilmiş ve sulu elektrolit içine daldırılmıştır. Elektroliz 15 V' da gerçekleştirilmiştir. Ürettikleri grafenin elektriksel ve termal özelliklerinin iyi çıktığını görmüşlerdir (Thu vd., 2013).

Zhou vd. (2013) deneyde hem anot hem de katot olarak grafit çubuklar kullanmışlardır. Elektrolit DI su, NaCl, DMSOve tiyonin asetat tuzu içermektedir. Bu çalışmada, dengeleyici olarak tiyonin asetat tuzu ve interkalant madde olarak Na^+/ DMSO kompleksi kullanılarak 5 V' ta grafit katodun elektrokimyasal interkalasyonu ve

eksfoliasyonuyla az tabakalı grafen üretmişlerdir. Malzemenin morfolojik özelliklerine AFM, SEM ve TEM ile bakmışlardır. Elde edilen grafen malzemesi ile kimyasal olarak indirgenmiş GO'yu XRD ile karşılaştırmışlar, elektrokimyasal yöntemle elde edilen grafenin daha düşük kusurlu olduğunu ve daha yüksek elektriksel iletkenliğe sahip olduğunu gözlemlemişlerdir (Zhou vd., 2013).

Parker vd. (2013) yüksek saflıktaki karbon köpük yapraklarını elektrolitik hücre içinde anot olarak, sodyum hidroksit ve potasyum klorür çift DI su ile birlikte elektroliz çözeltisi olarak kullanmışlardır. Anotu 5 cm katotu ise 1 cm genişliğinde ayarlamışlar ve gümüş bir ayakla sabitlenen elektrotları güç kaynağına bağlamışlardır. 2 A akımında ve 60 V potansiyel uygulayarak elektroliz işlemine tabi tutmuşlar ve anot aşınıp tamamen bitene kadar elektroliz işlemi devam etmişlerdir. Termal olarak indirgenen malzemenin karakterizasyon sonucu GO tabakası olduğu doğrulanmıştır (Parker vd., 2013).

Matsumoto vd. (2013) bu çalışmada Hummers' yöntemiyle (hGO) ve yüksek gerilimli elektroliz yöntemi (eGO) ile üretilen iki tip GO hazırlamışlardır. hGO' in üretiminde başlangıç maddesi olarak 98% grafit tozu kullanmışlardır. Anot grafit çubuk (0,07 cm^2) ve katot Aukullanarak, 3-150 V gerilimlerde eGO hazırlamışlardır. Karakterizasyonlar sonucunda hGO ile eGO' in benzer özelliklere sahip olduğu görülmüştür. Ayrıca eGO' in oksidasyonun ve boyutun kontrol edilebilmesi bu yöntemin avantajları arasındadır. Tek adımda üretilebilen eGO çeşitli uygulamalarda yararlı olacaktır (Matsumoto vd., 2013).

Gee vd. (2013) bu çalışmada hızlı bir şekilde grafenin elektrokimyasal eksfoliasyonuyla grafenin üretilebileceğini göstermişlerdir. Referans elektrotu olarak Pt tel, çalışma elektrotu olarak grafit kullanılarak $\pm$20 V gerilimde oda sıcaklığında elektroliz yapmışlardır. Elektrotlar birbirlerine paralel olacak şekilde 3cm uzaklığında yerleştirmişlerdir. Elektrolit H_2SO_4 ve KOH karışımıdır (100ml saf su içinde 2,4 g H_2SO_4 ve 11 ml 30% KOH). Raman spektroskopisi ile I_{2D}/I_G oranını 0,36 olarak bulmuşlardır ve başlangıç malzemesinin maliyeti düşük olan grafit olması bu yöntemin avantajıdır (Gee vd., 2013).

Alanyalıoğlu vd. (2012) üç elektrotlu bir hücrede, çalışma elektrotu olarak bir grafit çubuk, referans elektrot olarak Pt tel ve karşı elektrot olarak Pt folyo kullanılarak, 0,1 M

SDS sulu çözelti içinde 3 V' da elektrokimyasal interkalasyon ve eksfoliasyon gerçekleştirmişlerdir. TEM, Raman ve AFM çalışmalarındainterkalasyon potansiyelinin artması ile çözeltideki grafen levhalarının konsantrasyonunun ve boyutunun arttığını görmüşlerdir. Raman spektroskopisi ve TEM sonuçlarıyla, nispeten yüksek interkalasyon potansiyelleri kullanarak düşük kusur yoğunluğuna ve az katmana sahip grafen levhalarının elde edilebildiğini göstermişlerdir (Alanyalıoğlu vd., 2012).

Yukarıdaki literatür özetlerinden anlaşılacağı üzere grafen/grafen oksit nanopartiküllerinin iki ve üç elektrotlu sistemlerde elektrokimyasal üretilmesi gösterilmiştir. Bu çalışmalarda elektrolitin çeşidi ve konsantrasyonu, uygulanan potansiyel aralığı, deney süresi gibi farklı parametreler denenmiş ve karakterizasyonlar sonucunda elde edilen grafen ve türevlerinin kaliteleri açısından yorumlar yapılmıştır. Yapılan çalışmalardan grafenin diğer yöntemlere göre elektrokimyasal yöntemle çoğunlukla daha ucuz ve basitçe üretilebileceği görülmektedir. Literatürde GO üretimlerinde genellikle elektrolit çözeltisi olarak çeşitli asit ya da tuz çözeltileri kullanıldığı yukarıda özetlenen elektrokimyasal yöntemlerde görülmektedir. Elektrokimyasal eksfoliasyonda kullanılan bu kimyasalları maddeleri, sonuçta elde edilmek istenilen üründen uzaklaştırmak için ayırma basamağında daha fazla yıkama ya da santrifüj işlemlerine gereksinim duyulmuş, böylece malzeme kaybında artışa sebep olmuştur. Bu sebeple daha basit, düşük maliyetli, hızlı, elde edilecek malzemenin daha temiz olması ve kontrollü bir üretim için bu tez çalışmasında elektrokimyasal eksfoliasyon yöntemiyle farklı potansiyel, saat ve %kütlece oranlarda üretim yapılmış ve elektrolit olarak İyileştirilmiş Hummers' yöntemiyle üretilen GO' ten başka kimyasal kullanılmamıştır. Elektroliz çözeltisi olarak kullanılan İyileştirilmiş Hummers' GO/DI su, grafit tabakalarının interkalasyonunda yararlanılmıştır. Bu çalışmada amaç; elektrokimyasal yöntemle elde edilen GO nanoparçacıklarının, İyileştirilmiş Hummers' yöntemiyle elde edilen GO nanoparçacıklarına kıyasla kolay, çevreci, basit, düşük maliyetli, verimli ve üstün özellikli olduğunu göstermektir. SEM, TEM, XRD, UV-Vis, FTIR, Raman karakterizasyonlarıyla, ısıl iletkenlik, zeta potansiyel analizleriyle hem farklı parametrelerde üretilen elektrokimyasal eksfoliasyon sonrası elde edilen GO malzemeleri kendi aralarında karşılaştırılmış, hem de elektrokimyasal eksfoliasyon ve İyileştirilmiş Hummers' yöntemleri sonrası elde edilen GO malzemeleri karşılaştırılaraksonuçlar rapor edilmiştir.

2. MATERYAL VE METOD

2.1 Materyal

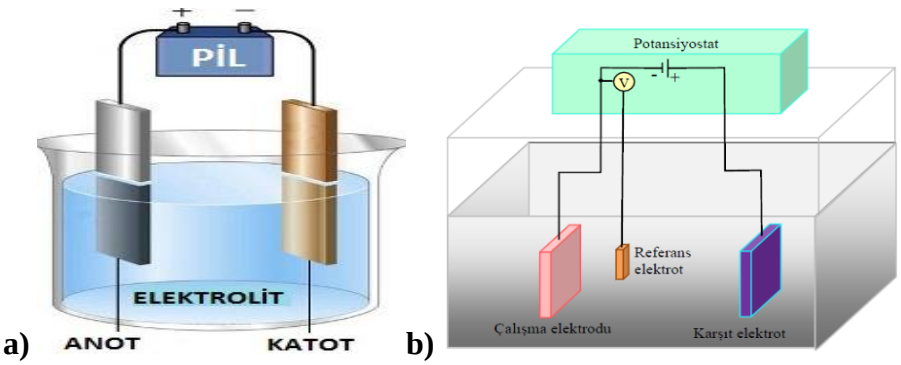
Bu çalışmada kullanılan grafit çubuk elektrotlar (Bay Carbon, Inc., USA), 6 mm çapında, 30 cm uzunluğunda ve 5 ppm' den az saflığa sahiptirler. Elektrolit çözeltisi olarak kütlece % farklı oranlarda hazırlanmış geliştirilmiş Hummers' GO-DI su çözeltisi kullanılmıştır.

İyileştirilmiş Hummers' grafen oksit hazırlanmasında kullanılan kimyasallar aşağıda verilmiştir.

. Grafit pulcuklar (Sigma-Aldrich)
. H_2SO_4 (Sigma-Aldrich)
. H_3PO_4 (Merck)
. H_2O_2 (Sigma-Aldrich)
. $KMnO_4$
. HCl (Sigma-Aldrich)'ten temin edilerek kullanılmıştır.

2.1.1 Elektrokimyasal hücre

Elektronik bir iletken olan elektrot ile iyonik bir iletken (elektrolit) ara yüzeyinde meydana gelen reaksiyonlar elektrokimya bilim dalı içerisinde incelenmektedir. Elektrokimyasal reaksiyonlar elektrokimyasal hücre, çözücü, elektrolit, elektrotlar ve bu elektrotların bağlandığı bir güç kaynağı olan dış devre materyalinden oluşan sistemde gerçekleşmektedir. Elektrokimyasal bir reaksiyonun gerçekleştiği sistemler iki ya da üç elektrotlu hücrelerdir. İki elektrotlu hücrelerde çalışma elektrotu ve karşıt elektrot bulunurken, üç elektrotlu hücrelerde ise çalışma elektrotu ve karşıt elektroda ek olarak bir de referans elektrot bulunur. İki elektrotlu sistemlerde yüksek empedanslı elektronik voltmetre iki elektrot arasına uygulanan potansiyeli, ampermetre ya da galvanometre ise akımı ölçmede kullanılmaktadır. Bu çalışmada grafen sentezi amacıyla iki elektrotlu açık tip elektrokimyasal hücre kullanılmıştır (Bond, 1980).



Şekil 2.1 a) iki elektrotlu elektrokimyasal hücre, b) üç elektrotlu elektrokimyasal hücre (Bond, 1980).

2.1.2 Elektrotlar

Tez çalışması kapsamında grafen/grafen oksidin sentez çalışmasında kullanılan iki elektrotlu sistemlerde çalışma elektrodu ve karşıt elektrot olarak grafit elektrotlar kullanılmıştır.



Şekil 2.2 Grafit çubuk elektrotlar.

2.1.2.a Çalışma elektrotu

Çalışma elektrodu, sistemde yükseltgenme veya indirgenme olaylarının gerçekleştiği elektrottur. Çalışma elektrotu olarak platin (Pt), altın (Au) veya gümüş (Ag) gibi metallerin yanı sıra grafit, camsı karbon (GCE) gibi karbon malzemeler de kullanılabilir (Diltemiz, 2010). Grafit çubuğun maliyetinin düşük olması, kolay modifiye edilebilmesi, kolay ulaşılabilmesi gibi sebeplerle (Özcan ve Şahin, 2011) bu tezde çalışma elektrodu olarak kullanılan Gamry marka 30 cm uzunluğunda, 6 mm çapındaki grafit çubuklar (Şekil 2.2), anot ve katot elektrotlar olarak kullanılmıştır. Grafit, diğer karbon bazlı elektrotlarla kıyaslandığında yüksek elektrokimyasal reaktivite göstermekte ve ticari olarak kolay elde edilebilmektedir.

2.1.2.b Karşıt elektrot

İki elektrotlu sistemlerde karşıt elektrodun çalışma elektrodunda meydana gelen reaksiyonlara doğrudan bir etkisi bulunmamakla birlikte devreyi tamamlamak için kullanılmaktadır. Aynı zamanda çalışma elektrodunu elektronlarla beslemektedir. Karşıt

elektrotta küçük bir akım gözlenirken, bu akım çalışma elektrotundaki prosesi etkilememektedir. Karşıt elektrot olarak grafit, altın gibi malzemeler kullanılsa da inert özelliğe sahip olmasından dolayı en çok tercih edilen karşıt elektrot platin (Pt) teldir (Weinberg, 1972). Bu tezde yapılan çalışmalarda karşıt elektrot olarak Gamry marka grafit çubuk kullanılmıştır.

2.1.2.c Referans elektrot

Referans elektrotlar, üç elektrotlu hücrelerde kullanılan önemli bir elektrottur. Bulunduğu çözeltiden bağımsız, sabit hücre potansiyeline sahip yarı hücrelerdir. Referans elektrotların üzerinden neredeyse hiç akım geçmez. Bunun sebebi elektrik dirençlerinin çok yüksek olmasıdır. En fazla tercih edilen referans elektrot gümüş-gümüş klorür (Ag/AgCl) ve kalomel elektrotlardır. İyi bir referans elektrot tersinir davranmalı ve zamanla gerilimi değişmemelidir (Diltemiz, 2010). Bu tezde iki elektrotlu elektrokimyasal hücre kullanıldığı için referans elektrot kullanılmamıştır.

2.1.3 Elektrolit

Elektrolit adı verilen elektroliz çözeltisi, iletkenliği arttırıcı özellikte olmalıdır. Bu amaçla çoğunlukla elektrolit olarak alkali metal tuzlar tercih edilir. Bunun yanı sıra fosfat, sitrat (sitrik asit), asetat da elektrolit olarak kullanılabilir (Creager, 2007). Literatürde bazı çalışmalarda grafen üretimi için elektrolit olarak iyonik sıvı-su ve asit çözeltileri de kullanılmıştır (Najafabadi ve Gyenge, 2014).

Bir elektrolitin ortama eklenmesiyle ortamın direnci azalarak iletkenliği artmaktadır. Eklenen elektrolitler anotta oksidasyona, katotta indirgenmeye sebep olmaktadır. Bu işlemler grafitten grafen eldesini başlatmaktadır. Elektrolitler, elektroliz akımını taşıyan iyonları üreten, suda çözünen maddelerdir. İyonlarına ayrılmayan karışımlara ‘‘elektrolit olmayan’’ denir. Ayrıca elektrolitler borik asit, sodyum klorit, sodyum bromür, sodyum iyodür, sodyum klorat, sodyum perklorat, sodyum sülfat ve bu gibi iyonik tuzlar veya iyonik asitler de içerebilir; bu maddeler suyun oksidasyonunu ve indirgenmeyi olumsuz etkilemediği sürece çok az miktarda kullanılabilmektedir. Elektrolit az miktarda bulunduğunda ise suyun oksidasyonu baskın olmaktadır.

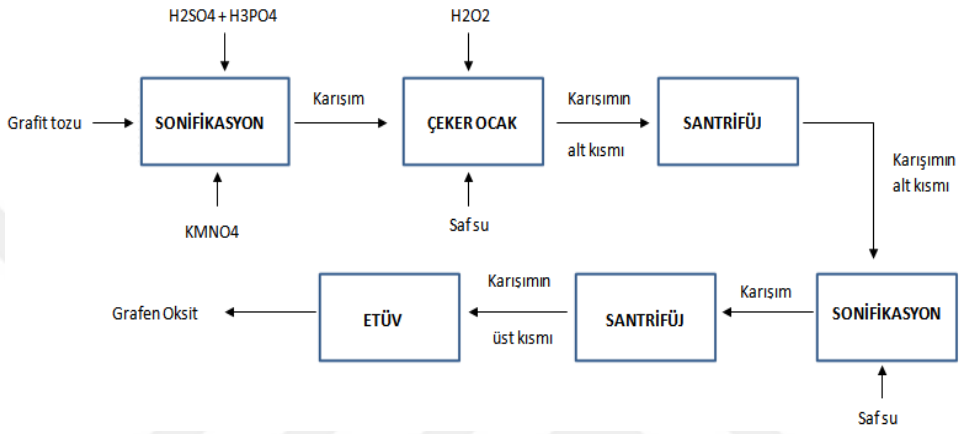
Bu tezde yapılan elektroliz çalışmalarında elektrolit olarak farklı konsantrasyonlarda (%0.01- %0.025- %0.05- %0.075) hazırlanmış iyileştirilmiş Hummers’ GO-su çözeltisi

kullanılmıştır. Bu çözelti iyonlarına ayrılmadığı için elektrolit olmayan sınıfına girmektedir.

2.2 Metodlar

2.2.1 Grafen oksit nanoparçacıklarının sentezlenmesi

2.2.1.a İyileştirilmiş Hummers' yöntemiyle grafen oksit nanoparçacıklarının sentezlenmesi

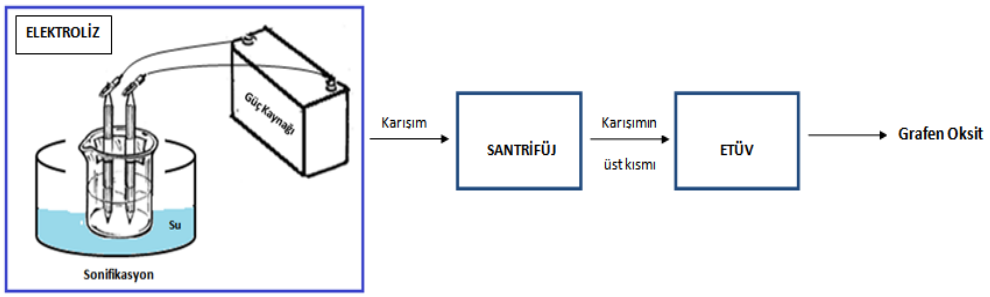


Şekil 2.3 İyileştirilmiş Hummers' yöntemi ile GO sentez basamakları.

Grafit nanoparçacıklarından iyileştirilmiş Hummers' metoduyla grafen oksidin sentezlenmesinde yukarda şemada gösterilen işlem basamakları izlenmiştir. İlk adım olarak 20 mikron altı grafit tozu 9:1 oranında sülfürik asit-fosforik asit/permanganat ortamında muamele edilerek, peroksit ortamında grafen oksit nanoşeritler elde edilmiştir. 3 g toz halindeki grafit, karıştırılarak homojen hale getirilmiş 360 ml derişik H_2SO_4 ve 40 ml H_3PO_4 içine eklenerek karıştırılmaya devam edilmiş ve bu karışım yine yaklaşık 80 ^oC'de yaklaşık 6 saat boyunca manyetik bir ısıtıcıyla ısıtılmaya devam edilmiştir. Oda sıcaklığına getirilen karışım soğuyunca üzerine 1 L saf su eklenerek gece boyunca karıştırılmış, karışım süzüldükten sonra saf suyla yıkanarak tekrar süzülmüştür. Yarı oksitlenmiş haldeki grafitin tam olarak oksitlenmesi için içerisine 250 ml H_2SO_4 eklenmiştir. Karıştırma işlemi eşliğinde bu çözeltinin içine kademeli olarak 6 g $KMnO_4$ eklenerek 35 ^oC' de 4 saat boyunca karıştırılmış, sürenin bitiminde çözelti üzerine saf su eklenerek soğutulmuştur. Çözelti içine 40 ml %30'luk H_2O_2 eklenerek parlak sarı renkte bir karışım elde edilmiştir. Karışım süzülerek, içindeki metal kirliliğin giderilmesi için 0,1 M HCl ile yıkanarak saflaştırılması sağlanmıştır. En son yaklaşık 1

L saf suyla yıkanan kahverengimsi çökeleğin süzüntü pH'sının 7 olması sağlanmış ve hava ortamında kurutulmuştur.

2.2.1.b Elektrokimyasal yöntemle grafen oksit nanoparçacıklarının sentezlenmesi



Şekil 2.4 Elektrokimyasal eksfoliasyon yöntemi ile GO sentez basamakları.

Grafen oksit nanoparçacıkları bir basamaklı sistemde oda koşullarında üretilmiştir. Elektrokimyasal proses boyunca 250 ml % kütlece farklı oranlarda (%0.075, %0.05, %0.025, %0.01) iyileştirilmiş Hummers' grafen oksit-DI (deiyonize) su çözeltisi içerisinde, iki elektrotlu hücrede grafit çubuk (Bay Carbon, Inc., USA, 6 mm çapında, 30 cm uzunluğunda ve 5 ppm'den az saflıkta) hem anot ve hem de katot olarak kullanılmıştır. Sentez işleminde, katot grafit çubuğun elektrolite daldırılan alanı anot grafit çubuğa göre 5 katı olacak şekilde ve aralarındaki mesafede 2 cm olarak ayarlanmıştır. İki elektrot ve elektrolit içeren elektroliz hücresi ultrasonik banyoya (Bandelin 230 V, 0.4 A) yerleştirilmiş ve elektrotlar ayarlanabilir bir 250 V SUPPLY DC güç kaynağına bağlanmıştır. 10, 25, 50, 75 ve 100V sabit potansiyelleri uygulanarak ve 3 farklı süre (30 dk, 1 h ve 3 h) boyunca grafit çalışma elektrodunun eksfoliasyonu gerçekleştirilmiştir. Elde edilen çözelti yüksek hızda (20 000 rpm) santrifüj edilmiş ve santrifüj sonunda üstte kalan kısım etüvde 24 saat boyunca kurutulmuştur. Etüvden alınan grafen oksit nanoyapıların bir kısmı, etil alkolde çözünerek ardından tekrar kurutulmuş ve etanolsüz hazırlanan nanopulcuklarla kıyaslama yapılmıştır.

Elektrokimyasal eksfoliasyon sonucu üretilen grafen oksit nanoparçacık miktarı (GO % verimi) aşağıdaki eşitlik yardımıyla hesaplanmaktadır:

$$\text{Grafen oksit miktarı (\% GO verimi)} = 100 \times [(W-Wo)/Wo] \qquad [2.1]$$

Burada Wo başlangıçta elektrolite daldırılan grafit çubuğun kütlesi, W elektrolizden sonraki grafen nanoparçacıklarının kütlesidir.

Bu çalışmada grafitin elektrokimyasal eksfoliasyonuyla hazırlanan grafen oksit nanoparçacıklarının verim ve kalitesi üzerine elektrolitin konsantrasyonun, uygulanan potansiyelin ve elektrokimyasal proses süresi gibi elektrokimyasal proses parametrelerinin etkisi incelenmiştir.

2.2.2. Elektrokimyasal eksfoliasyonla grafen oksit sentezleme koşullarının hazırlanan grafen oksidin kalitesi üzerine etkisi

2.2.2.a Uygulanan potansiyelin etkisi

Çalışmada, anot ve katot arasına 10-100 V aralığındaki potansiyellerde uygulanan 5 farklı elektriksel potansiyelin grafit çubuğun elektrokimyasal eksfoliasyonundan elde edilen materyallerin kalite üzerine etkisi incelenmiştir. Sonuçta, grafen okside en yakın özellikte ve daha az kusursuz yapıda, en iyi kalitede özelliklere sahip grafen oksit nanomalzemelerin elde edildiği potansiyel 10 V, 25 V, 50 V, 75 V ve 100 V arasından belirlenmiştir.

2.2.2.b Elektrolitin kütlece yüzde oranının etkisi

Kütlece %0.075, %0.05, %0.025, %0.01 olarak belirlenen 4 farklı % oranda hazırlanan geliştirilmiş Hummers' GO/su çözeltisi ile elektrokimyasal eksfoliasyon başlatılarak en yüksek kalitede grafen oksitin elde edildiği kütlece % oran belirlenmiştir.

2.2.2.c Elektrokimyasal eksfoliasyonun süresinin etkisi

Elektrokimyasal eksfoliasyonla grafen oksit üretiminde en uygun potansiyel ve elektrolit kütlece % oranları belirlendikten sonra, reaksiyon süresinin sonuçta elde edilen ürünlerin üzerine etkisinin incelenmesi amacıyla 30 dk, 1 h ve 3 h sürelerle eksfoliasyon yapılmıştır.

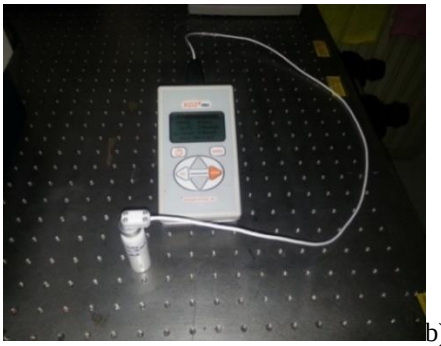
2.2.3 Karakterizasyon yöntemleri

2.2.3.a Fiziksel Özellikler

Isıl iletkenlik

Isıl iletkenlik bir malzemedeki ısıl enerjinin iletim hızını göstermektedir. Isıl iletkenlik değerleri malzemelerin temel fiziksel özellikleri (genleşme katsayısı, erime sıcaklığı, kaynama noktası vs. gibi) arasında yer almaktadır. Bir malzemenin ısıl iletkenliğinin

bilinmesi sanayide tasarım ve kullanımı açısından oldukça önemlidir (Onaran, K., 2000).

a)  b) 

Şekil 2.5 a) Örneklerin ısıl iletkenliklerinin ölçüldüğü ısıl iletkenlik ölçer KD2 Pro, b) sabit sıcaklık su banyosu.

Bu tezde ısıl iletkenlik ölçümleri için sıcak tel çubuk yöntemi kullanılmıştır.Bu yöntemin çalışma prensibi, ısı kaynağı olarak görev yapan telin etrafında oluşan sıcaklık artışının hesaplanmasıdır. Telin tamamı ölçülecek çözelti ile temas halinde bulunmaktadır. Tele sabit bir akım gönderilerek sıcaklık artışı sağlanmaktadır. Bu şekilde hem tel hem de numune sıcaklığı artış göstermektedir. Ortam sıcaklığını ayarlamak için kullanılan su banyosunun sıcaklığı arttırılarak, sıcaklıkla ısıl iletkenliğin değişimi hakkında bilgi edinilmektedir. Numunenin ısıl iletkenliği ne kadar fazla ise teldeki sıcaklık artışı da o kadar fazla olacaktır.

Numunelerin ısıl iletkenlikleri KD2 PRO ısıl iletkenlik ölçer cihazı ile ölçülmüştür.

Yoğunluk



Şekil 2.6 Anton Paar marka yoğunluk ölçer cihazı.

Yoğunluk, belirli sıcaklıklarda ve basınç altında birim hacimdeki madde miktarını ifade eder. Üretilen tüm nanoparçacıkların farklı oranlarındaki yoğunluk ölçümleri Anton Paar cihazı ile gerçekleştirilmiştir. Elektrolit olarak kullanılan saf suyun yoğunluğu (0.9986) ile kıyaslanarak yoğunluk değişimine bakılmıştır. Tüm elektroliz numuneleri yaklaşık 0.9986-0.9988 değerleri arasında sabit ve kararlı bir özellik göstermişlerdir.

2.2.3.b Kararlılık

Zeta potansiyel

Sıvı içerisinde bulunan her katının ya da başka bir deyişle mineral tanesinin yüzeylerinde bir elektrik yükü bulunmaktadır. Katı yüzeyinin ölçülebilen bu potansiyeline "elektrokinetik potansiyel" (zeta potansiyel) denilmektedir (Özdemir vd., 2013). Zeta potansiyelde, çift iyon tabakası teorisine göre ölçüm yapılmakta ve bu teoriye göre negatif yüklü partiküllerinetrafında iki ayrı bölge bulunmaktadır. Bu bölgelerden biri olan Stern tabakası, yüksek derişimde zıt (pozitif) iyonlardan oluşmaktadır. Stern tabakası ve dağılımlı tabaka arasındaki iyon dağılımı potansiyel farkın oluşmasına sebep olmaktadır (Bhardwaj vd., 2004).

Zeta potansiyel ölçümler, katı taneciğin yapısına, bu taneciklerin dağıldığı ortama ve bu ortamın pH' ına bağlı olmaktadırlar. Sıvı ile katı arayüzeyinde elektriksel çift tabaka oluşmakta ve zıt yüklü iyonlar elektrostatik olarak ara yüzeyde toplanmaktadırlar. Bu şekilde sistemde konsantrasyon farkı ortaya çıkmaktadır. Böylece iyonlar konsantrasyonun düşük olduğu bölgeye yayılırken, zıt yüklü iyonların konsantrasyonları fazla olmaktadır. Geçiş tabakasındaki potansiyel değişim, tane yüzeyindeki değişime göre daha az olmaktadır. Potansiyeldeki bu geçici azalma zeta potansiyel olarak adlandırılmakta ve homojen çözeltinin kararlılığını göstermektedir (Hunter 1981).



Şekil 2.7 Malvern Zetasizer Nano Z markalı zeta potansiyel ölçüm cihazı.

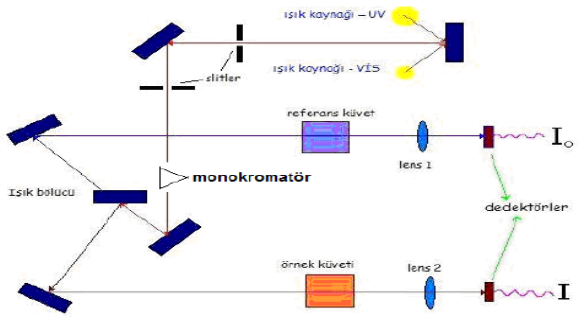
Bu çalışmada elektrokimyasal yolla üretilen grafen oksit nanomalzemelerin kararlılık testleri Şekil 2.7' de gösterilen Malvern marka Zetasizer Z cihazı ile belirlenmiştir.

2.2.4 Ultraviyole-görünür bölge (UV-Visible) absorpsiyon spektroskopisi

UV-vis ile organik ve inorganik bileşiklerin tayini yapılabilmektedir. Klinik laboratuvarlarda ve kimya laboratuvarlarında yaygın olarak kullanılan bu yöntem ile nicel analizler yapılmaktadır. UV-vis, sıvı ölçümleri yapmaktadır; numuneden belirli spektrumlarda ışık geçirilmekte ve ışığın bir kısmı absorplanmaktadır. Çözelti içindeki madde miktarı arttıkça absorplanan ışın da artış göstermektedir. Bu yöntem, absorplanmayan ışığın yoğunluğunu analiz ederek, maddenin fiziksel ve kimyasal özellikleri ve maddenin yapısı hakkında bilgi vermektedir. UV-görünür bölge cihazları 200-900 nm aralığında çalışmaktadır.

Moleküler absorpsiyon spektroskopisi b cm yolu alan ışığın, geçirgenliğinin (T) ya da absorbansının (A) ölçülmesi temeline dayanmaktadır. Absorbans, Beer yasasının matematiksel gösterimi ile ifade edilir (Skoog vd., 1998):

$$\mathbf{A= -logT= log(Po/P)= \varepsilon bc} \qquad [2.2]$$



Şekil 2.8 Bir UV-vis spektrofotometrenin şematik görüntüsü (Yaman, 2012).



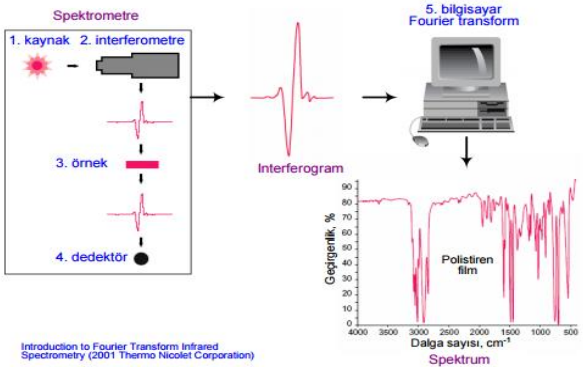
Şekil 2.9 Shimadzu marka UV spektrofotometresi.

Bu tezde UV-Vis spektroskopisi ölçüm çalışmaları, Shimadzu marka UV-2600 model spektrofotometre kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

2.2.5 Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FTIR)

Fourier dönüşümlü spektroskopisi ile kimyasal uygulamalardaki ilk çalışmalar uzak infrared bölgede olmuş daha sonra 1960 yılında normal ve uzak infrared (10' dan 400 cm^{-1}) bölgelerindeki çalışmalarla ticari cihazlar üretilmiştir. FTIR yüksek ayrım gücüne ve dalga boyu tekrarlanabilirlik özelliğine sahip olmakta böylece karmaşık spektrumlara sahip bir numunenin analizi yapılabilmektedir (Skoog vd., 1998). Bu teknikte optik mikroskobun görüntü analizi ile FT-IR spektroskopinin kimyasal analizi birleşmektedir. FTIR görüntüleme tekniği belirli bileşenleri ve bu bileşenlerin örnek içerisindeki lokalizasyonlarını tespit etmek amacı ile kullanılmaktadır (Noronha vd., 2008). FTIR spektrometresi yüksek sinyal/gürültü oranı ve kısa sürede spektrum kaydetme özelliklerine sahiptir. Frekanslar aynı anda dedektöre ulaşmakta ve bütün dalga boyu elementlerinin şiddetleri analiz edilebilmektedir (Mehrota, 2000). Klasik infrared spektroskopisi örnekteki bileşenlerin konsantrasyonlarını göreceli olarak belirleyebilirken FTIR, bu bilgilerin görsel olarak da sunulmasını sağlamaktadır (Sommer, 2002).

Uzak infrared (10-400 cm^{-1}) ve orta infrared bölgelerde çalışabilen FTIR cihazları mevcuttur. Siyah-cisim kaynaktan (1) çıkan infrared ışın demeti, enerjiyi kontrol eden bir yarıktan geçmekte ve spektral kodlamanın yapıldığı interferometreye (2) gelmektedir. Oluşan interferogram sinyali örnek (3) kompartımanına gelmekte ve burada örneğin özelliğine ve analizin tipine göre ya geçirilmekte ya da yansıtılmaktadır. Frekanslar örnek tarafından absorblanmakta ve örnek kompartımanından çıkan demet son ölçme için dedektörden (4) geçmektedir; bu nedenle dedektör, özel interferogram sinyalini algılayabilecek özellikte olmalıdır. Ölçülen sinyal sayısallaştırılarak bilgisayara (5) gönderilmekte ve Fourier transformasyonubu kısımda gerçekleşerek ve IR spektrum kaydedilmektedir. Bir örneğin FTIR analiz prosesi Şekil 2.10' da gösterilmiştir (Skoog, 1981).



Şekil 2.10 Bir örneğin FTIR analiz prosesi (Skoog, 1981).

Klasik IR uygulamasında özellikle yüzey kimyası çalışmaları yani yüzeyde elde edilen ince filmlerin veya çok tabakalı yüzeylerin spektrumları ölçülememektedir. Bu tür yüzeylerin IR spektrumlarının oluşturulması için yansıtmalı adsorpsiyon infrared spektroskopisi (Specular reflectance, difuze reflectance) ve yansıması azaltılmış (Attenuated Total Reflection) FTIR-ATR sistemleri geliştirilmiştir. ATR yüzeyden daha şiddetli spektrumların alınmasını sağlamaktadır. Yansıtmalı adsorpsiyon infrared spektroskopisi, iletimi ile analiz edilmesi zor olan numuneler için kullanılır. İnce filmleri ve herhangi bir modifikasyonu gerektirmeyen örnekleri genellikle analiz edilebilir.

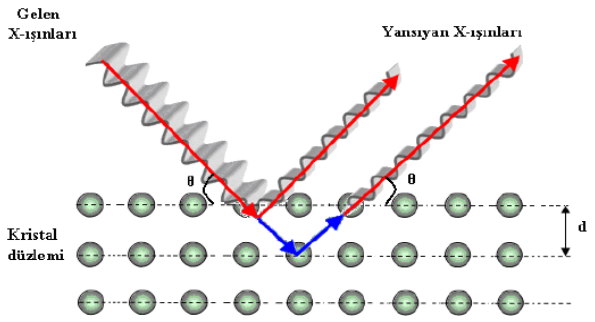
Elektrokimyasal yolla sentezlenen GO numunelerdeki fonksiyonel grupların tespiti 600-4000 cm^{-1} aralığında, Bruker Alpha Model 1003271/06 FTIR-ATR cihazı ile yapılmıştır.

2.2.6 X-Işınları kırınım difraksiyonu (XRD)

X-ışını kırınımı, 1912 yılında Von Laue tarafından bulunmuştur. Polimerik malzemelerin, metallerin ve diğer katıların fiziksel özellikleri hakkında X-ışını ile yorum yapılabilmekte, vitaminler ve antibiyotiklerin yapılarının aydınlatılmasında kullanılabilmektedir. X ışınları toz kırınım yönteminde numune hakkında hem nitel hem de nicel bilgiler elde edilebilmektedir.

Bilinen bir malzemenin toz kırınım desenlerden yararlanarak tanınması, şiddetlerine ve çizgilerin Θ ya da 2Θ cinsinden pozisyonlarına bağlı olmaktadır. Kırınım açısı 2Θ düzlemler arası açıklık tarafından belirlenmekte, Bragg eşitliği kullanılarak, ölçümün yapılma açısından ve bilinen dalga boyundan d mesafesi hesaplanmaktadır. Çizgi şiddetleri düzlemlerdeki atomik yansıtma merkezlerinin türüne ve sayısıyla değişiklik

göstermektedir. Birden fazla bileşik içeren numunelerin X-ışını ile tayininde, şiddet çizgilerinin yardımıyla uygunluk sağlanana kadar denemeler yapılarak numunelerin kantitatif analizi yapılabilmektedir (Skoog vd., 1998).

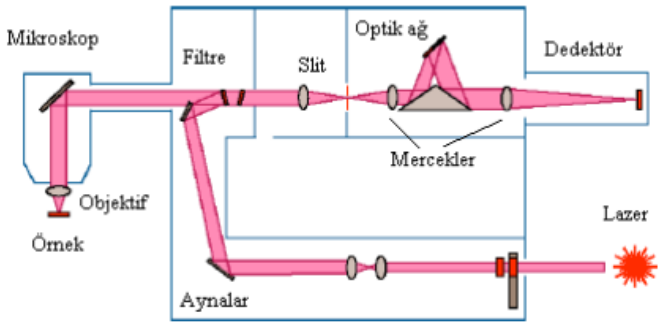


Şekil 2.11 Işığın kristal tabakalar arasındaki kırınımı (Doğan, 2014).

Bu tez kapsamında numunelerin kristalin atomik ve moleküler yapıdaki değişikliklerini incelemek için, dalga boyu λ=0,154 nm olan CuKα radyasyonu ile 40 kV ve 30 mA altında Rigaku marka XRD cihazı kullanılarak yapılmıştır.

2.2.7 Raman spektroskopisi

Bu yöntem, temel olarak ışığın moleküllerden elastik olmayan saçılması prensibine dayanmaktadır (Kır, 2015). Raman spektroskopisi, moleküllerin dönme ve titreşim spektrumlarını incelemede kullanılan bir yöntemdir. İncelenen ortam, numunenin bileşimi, bağ yapısına, kristal yapısı ve faz yapısı Raman spektroskopisi için oldukça önemli unsurlardır. Katı, sıvı kristal ya da amorf tüm maddeler Raman spektroskopisi ile incelenebilmektedir (Skoog vd., 2000).



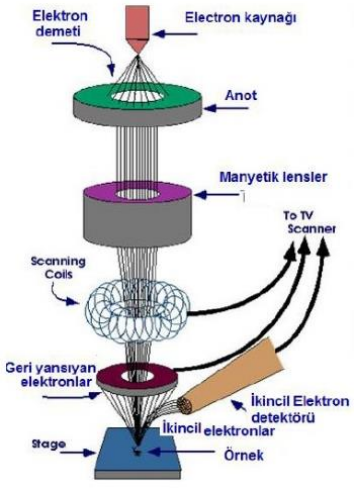
Şekil 2.12 Raman spektroskopisinin şematik gösterimi (Kahraman, 2011).

Işın demeti ile moleküllerin etkileşimi sırasında ışık absorplanmıyorsa, ışık saçılması meydana gelmektedir. Bu durumda madde ile etkileşen ışığın enerjisi, saçılan ışığın

enerjisine eşit olur. Bu elastik saçılma olayına Rayleigh saçılması, elastik olmayan saçılmaya ise Raman saçılması denilmektedir. Rayleigh saçılması Raman saçılmasından 104-105 kez daha şiddetli olmasına karşın, Raman saçılması moleküllerin titreşim enerji düzeyleri hakkında bilgi verirken Rayleigh saçılması tek pik vererek, titreşim geçişleri hakkında bilgi vermemektedir. Raman spektroskopisi yönteminde, ışık ile molekül etkileşerek saçılan ışığın dalga boylarındaki Raman kayması denilen farklar ölçülmektedir. Raman spektroskopisi ile inorganik, organik ve biyolojik sistemlerin nitel ve nicel analizleri yapılmaktadır (Skoog vd., 1998).

Elektrokimyasal yolla üretilen grafen nanomalzemesinin yapısal özelliklerinin, özellikle düzenli ve bozuk yapılarını araştırmak için oda sıcaklığında Raman spektroskopisi 532 nm uyarma sinyali kaynağı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Burada elde edilen D ve G bantlarının şiddet oranı düzensizliğin bir ölçüsüdür ve sp^3/sp^2 karbon oranıyla ifade edilmektedir. Grafitik yapıdan GO yapısına geçişteki düzenli ve düzensiz yapıları, tabaka sayılarını ve kusurları incelemek için Raman spektroskopi analizi, numuneler çözücü kullanmadan toz halinde lama yüklenerek elde edilmiştir. Raman spektrası 532 nm/100 nW Nd. YAG lazer ile Renisaw InVia marka Dispersive Raman mikroskobunda, 100-3500 cm^{-1} spektrum aralığında gerçekleştirilmiştir.

2.2.8 Taramalı elektron mikroskobu (SEM)



Şekil 2.13 SEM cihazının şematik görüntüsü (Uslu, 2013).

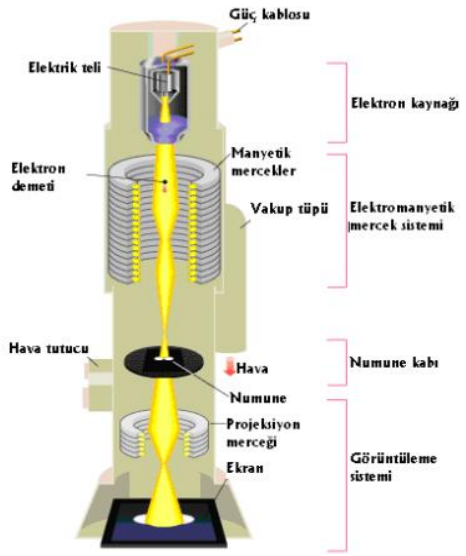
Taramalı elektron mikroskobunun kullanıldığı alanlar başlıca metal, kompozit, polimer ya da ince film malzemelerin yüzey ve kesit görüntülerinin incelenmesi, toz

numunelerin parçacık boyut ve şekillerinin karakterize edilmesidir. Bir malzemenin kimyasal bileşenleri, kristal yapı topografyası, sertliği, içinde barındırdığı kirlilik gibi özelliklerinin analiz edilmesinde de taramalı elektron mikroskobundan yararlanılmaktadır.

SEM cihazının çalışma prensibi ise şu şekildedir: Öncelikle yüksek hızdaki elektronlar ölçülecek numune üzerine odaklanıp ve yüzey taratılmaktadır. Elektronlar ve yüzey atomları arasında oluşmakta olan bu etkileşim uygun algılayıcılara aktarılmakta ve gelen sinyaller dijital sinyallere çevrilerek bilgisayar ekranına taşınmaktadır. 50nm'nin altındaki çok küçük boyutlu katı maddeler bile SEM ile görüntülenebilmektedir. SEM ölçümünün yapılabilmesi için bir soğutma ve vakum sisteminin olması, manyetik ve elektrik alanı serbest bir oda olması, titreşimin olmadığı zeminin olması, güç kaynağının ve dedektörün olması gerekmektedir (Egertan, 2005).

Farklı potansiyellerde ve farklı yüzde oranlarda hazırlanan GOnanoyapılarınınyüzey analizleri için MIRA3 XMU Tescan Field Emision markalı SEM cihazı kullanılmıştır.

2.2.9 Geçirimli Elektron Mikroskobu (TEM)



Şekil 2.14 TEM cihazının şematik görüntüsü (Ateş, 2009).

Geçirimli elektron mikroskobu ile atom seviyesinde görüntü elde edilebilmekte ve numunenin manyetik yapısı hakkında bilgi sahibi olunabilmektedir. SEM' den farklı olarak TEM' de elektron demetleri numunenin içinden geçmekte ve bu şekilde

numunenin yapısı ile ilgili görüntü elde edilmektedir. Elektron demetleri, kaynaktan çıkıp manyetik mercekten geçerek numune üzerinde odaklanarak numune içinden geçmekte ve daha sonra tekrar manyetik mercekten geçerek görüntü elde edilmektedir.

Elektron demetlerinin numune içinden geçebilmesi için numunenin çok ince, maksimum birkaç yüz nm kalınlığında olması gerekmektedir. Kolay ve hassas ölçüm yapılabilme, 100-500 kV faz aralığına sahip olma özellikleriyle en çok tercih edilen analiz tekniklerinden biridir.

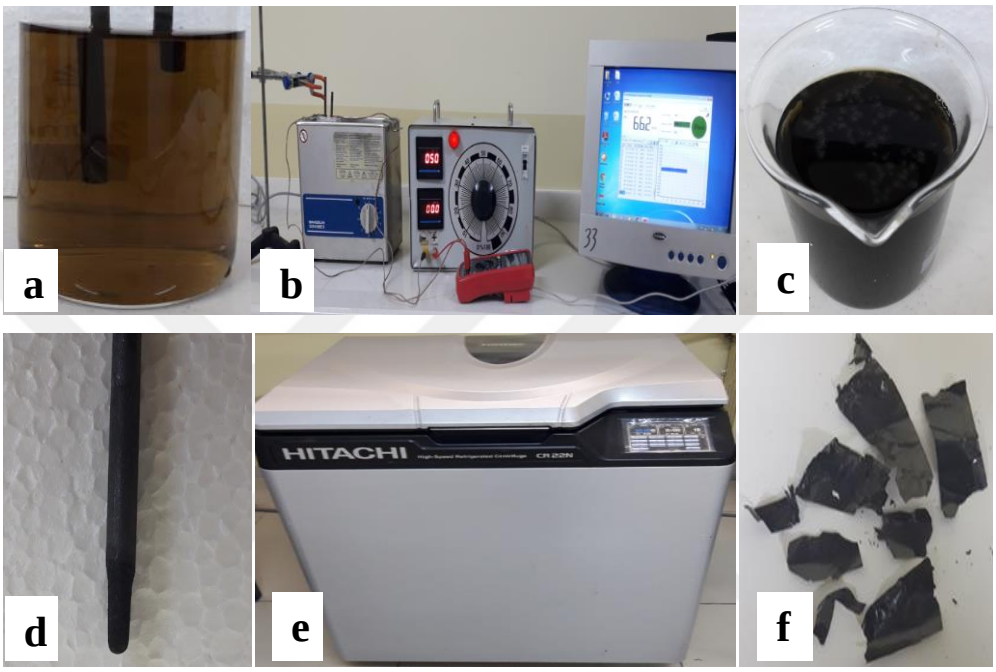
Farklı potansiyellerde ve farklı yüzde oranlarda hazırlanan GO nanoyapılarının TEM analizleri için MIRA3 XMU Tescan Field Emision markalı SEM cihazının STEM aparatı yani SEM'e adapte TEM aparatı kullanılmıştır.

3. ARAŞTIRMA BULGULARI

Bu tez çalışmasında, İyileştirilmiş Hummers' yöntemiyle sentezlenen grafen oksit/deiyonize su çözeltisinin elektrolit olarak kullanıldığı iki elektrotlu elektrokimyasal bir hücre sisteminde grafit çubuklar anot ve katot elektrotlar olarak kullanılarak (Şekil 3.1.a) grafitin elektrokimyasal eksfoliasyonuyla grafen oksit nanoparçacıklarının hızlı, verimli ve yüksek kalitede hazırlanması ve karakterizasyonu amaçlanmıştır. Dinamik yapısal modele (DSM) göre grafen oksit suyla etkileşime girdiğinde C-C bağ kırılması, karboksilik asitler ve protonların oluştuğu bilinmektedir. Suya uzun süre maruz kalmasıyla GO pulcuklarının bozunarak yavaş yavaş hümik asit benzeri yapılara dönüştüğü bulunmuştur. Grafen oksit için hesaplanan pKa değerleri 3.93-3.96 aralığındadır, bu da bir molekülde tek bir fonksiyonel grup ile birlikte yaygın olarak bilinen karboksilik asitlerden daha güçlü bir asit olduğunu belirtmektedir. Grafen oksidin asitliğine katkıda bulunan asıl faktör ise, GO' in suyla reaksiyonu sırasında protonların üretilmesidir. Suyla etkileşiminden dolayı grafen oksidin yapısı devamlı değişmekte, yalnızca bazal düzlemlerin belirgin bir bozunmayla birlikte sonlanmaktadır (Dimiev vd., 2013). Bandelin markalı sonikatör ile birlikte tüm sistem Şekil 3.1.b' de verilmiştir (UNI-T marka UT70 Series ile akım ölçülmüştür).

Bir basamaklı elektrokimyasal eksfoliasyon prosesi sırasında, anoda uygulanan potansiyel kontrol edilerek boyutları yönetilebilen ve tabaka sayısı ayarlanabilen grafen ya da grafit oksit nanoyapılar elde edilebilmektedir (Yang vd., 2013). Elektrokimyasal eksfoliasyon prosesinde grafen oksidin düşük iletkenliğe sahip olmasından dolayı anot ve katoda düşük potansiyel uygulandığında reaksiyon başlayamamış eksfoliasyon gerçekleşememiştir.Bu nedenle grafit anot ve katot çubuklar arasına farklı potansiyel değerleri (10, 25, 50, 75 ve 100 V) farklı sürelerde (30 dk, 1h ve 3 h) uygulanarak grafit çalışma elektrodunun eksfoliasyonuyla pul pul dökülmesi ve elektrolitte dağılması gerçekleştirilmiştir (Şekil 3.1.c, siyah renkli elektrolizden sonraki çözelti). Elektrokimyasal proses sonucunda grafit anot çubuk elektrodun elektrolit çözeltisine pul pul dökülmesi sonucu üzerinde meydana gelen aşınma ve şekil değişimi Şekil 3.1.d' de verilmektedir. Sentez işleminde, anot grafit çubuk katot grafit çubuğa göre çözeltiye daldırılan alanı 5 katı olacakve aralarındaki uzaklık da 2 cm olacak şekilde ayarlanmıştır. Elektrolitteki katodun yüzey temas alanı anottan çok küçük olduğundan,

elektrolit ile temasta olan katot yüzeyi yanında oldukça yüksek bir elektrik alanı üretilmiştir. Eş zamanlı olarak, katot ucunun yüzey temas alanı yakınındaki elektrolitteki suyun hidrolizinden hidrojen gaz kabarcıkları açığa çıkmıştır (Thanh vd., 2014). Üretim sonrası santrifüj cihazı (Şekil 3.1.e) (Hitachi marka CR22N model) ile yıkama işlemleri yapılmış ve ardından etüvde kurutulmuştur. %0.05-1h-50V GO numunesinin katı hali Şekil 3.1.f' de verilmiştir.



Şekil 3.1 a) Elektrolit içinde grafit çubukları, b) Deney düzeneği, c) Elektrokimyasal eksfoliasyon sonunda çözelti, d) Reaksiyon sonunda grafit anot çubuk, e) Santrifüj cihazı, f) Kurutulmuş GO filmleri.

Elektrokimyasal eksfoliasyon süresinin artmasıyla elektrokimyasal hücrede biriken eksfoliye olmuş malzemede artış görülmektedir. Bu nedenle başlangıçta reaksiyon süresi 30 dk ile 9 saat arasında çalışılmış ancak 3 saatten uzun süren eksfoliasyonlarda çözeltiye dökülen grafit parçacıkları ile eksfoliye olmuş ürünlere bağlı olarak topaklaşmanın arttığı ve daha çok çökelmenin gerçekleşerek büyük kütleli parçacıklar oluştuğu ve elde edilmek istenilen az tabakalı grafen oksit nanoyapılardan uzaklaşıldığı görülmüştür. XRD, FTIR ve UV-Vis karakterizasyon çalışmaları sonucunda bu süre maksimum 3 saat olarak ayarlanmıştır. Eksfoliasyon sonucu elde edilen grafen oksit nanoyapılarının faz kalitesi, kusur oranları ve homojenlikleri üzerindeki kesin kontrol uygulanan potansiyelin azaltılması ve ek santrifüj yapılarak ispatlanmış ve başlıca

taramalı elektron mikroskobu ve X-ışınları difraksiyonu ile araştırılmıştır (Yang vd., 2013).

Grafitten grafen oksit nanoyapılarının oluşmasındaki mekanizmada, katotta suyun hidrolizinden açığa çıkan hidrojen baloncukları ve grafen oksidin suya uzun süre maruz kalmasıyla GO pulcuklarının bozunması ve hümik asit benzeri yapılara dönüşmesi ve ayrıca hidrojen katyonlarının (protonlar) oluşması da grafitin eksfoliasyonunda ve oksidasyonunda büyük rol oynamaktadır. Öncelikle grafit katot yüzeyinin ucunda şiddetli bir şekilde hidrojen gaz çıkışı yüzeyin kenar plakalarının açılmasıyla ve grafit tabakalarına hidrojen gazı ve buharın (su buharı), OH^-, H^+ ve iyonlar, hidrojen katyonları ile hümik asit benzeri yapıların interkalasyonunu hızlandırmış ve grafit interkale olmuş bileşiklerini oluşturmuş ve bunların sonucunda grafit plakaları arasındaki van der Waals kuvvetleri zayıflamıştır. İkinci durumda ultrasonik gücün sağladığı dışsal kuvvet ile grafitin bitişik plakaları arasındaki van der Waals bağlanma kuvvetlerini yenmesinde ve böylece genişletilmiş/kırılmış tabakaların grefen/grafen oksite eksfoliasyonunda yararlanılmıştır. Eksfoliasyonda ultrasonik enerjinin etkinliği kavitasyon olayının etkisine bağlı olabilmektedir. İlk aşamada eksfoliye eden elektrolit ortamda (ultrasonik eksfoliye edici sıvı) kayma ve şok dalgası ve ısıl genişletilmiş/kırılmış yüzey oluşturulmuştur. İkinci durumda, eksfoliye edici sıvı ortamda genişletilmiş/kırılmış pozisyonlarında karıştırma/çalkalama ve kopma/çekme sonikasyon sırasında indüklenen kavite edici baloncuklar tarafından indüklenmektedir. Üçüncü durumda, zayıf van der Waals etkileşimleriyle birlikte bağlanmış komşu tabakaları arasında artan bir kayma kuvvetleri açığa çıkmaktadır. Dördüncü durumda hidrojen atomları ya da iyonlarının etkili penetrasyonu komşu tabakaların kırılmış bölgelerine ulaşmaktadır ve dolayısıyla eksfoliasyon etkisinde sonuçlanmak üzere bu yerlerde kırılmayla sonuçlanmaktadır. Dahası elektrolit/grafit ucunun ara yüzeyini çevreleyen pozitif iyonlar katot yüzeyine doğru doğrudan hızlandırılıp genişletilmiş/kırılmış pozisyonda şiddetle içeriye doğru patlatmak ve grafen/grafen oksit oluşturmak için aniden pozisyonları eksfoliye etmektedir (Thanh vd., 2017).

Elektrokimyasal eksfoliasyon sonucu elde edilen koyu renkli dispersiyondan büyük ve kalın grafit pulcuklarını uzaklaştırmak için 20 000 rpm' de 5 dakika boyunca yapılan santrifüj 6 kez tekrar edilmiştir. Burada çözünmeyen grafit pulcuklarının çökme hızını artırmak için santrifüj kuvveti dönme hızının artırılmasıyla büyümüştür. Grafit

nanoyapılar ve grafit parçalar sıvı çözeltiden farkedilebilir çökelme hızıyla ayrılmışlardır. Santrifüjden sonra, büyük ve kalın pulcuklar eksfoliye edilmiş üründen uzaklaştırılabilmektedirler ve grafit nanoplakalarının ortalama çap ve boyut dağılımları büyük oranda santrifüj süresinin uzatılmasıyla büyük oranda azaltılabilmektedir. Dönme hızı ve santrifüj zamanı böylelikle farklı uygulamalar için grafit nanoyapılarının istenilen boyut dağılımını kesin bir şekilde kontrol etmek için ayarlanabilmektedir (Yang vd., 2013). Tezde uzun ve tekrar edilen santrifüj işlemi sonrası, grafen nanoplakalarının ortalama çapları ve boyut dağılımı da büyük oranda azalmıştır. Bu nanoparçacıklar 65 ˚C' ye ayarlanmış etüvde 24 saat kurutulmuştur. Etanolün grafen nanoplakalarının arasını açma ve dolayısıyla daha az tabakalı grafen oksit nanoparçacıklar elde etme üzerine etkisinin incelenmesi amacıyla etüvden alınan grafen nanomalzemelerin bir kısmı etanolde (1:1) dağıtılmış, ardından tekrar etüvde kurutulmuş ve etanolsüz hazırlanan grafen nanomalzemelerle kıyaslama yapmak için hazırlanmıştır.

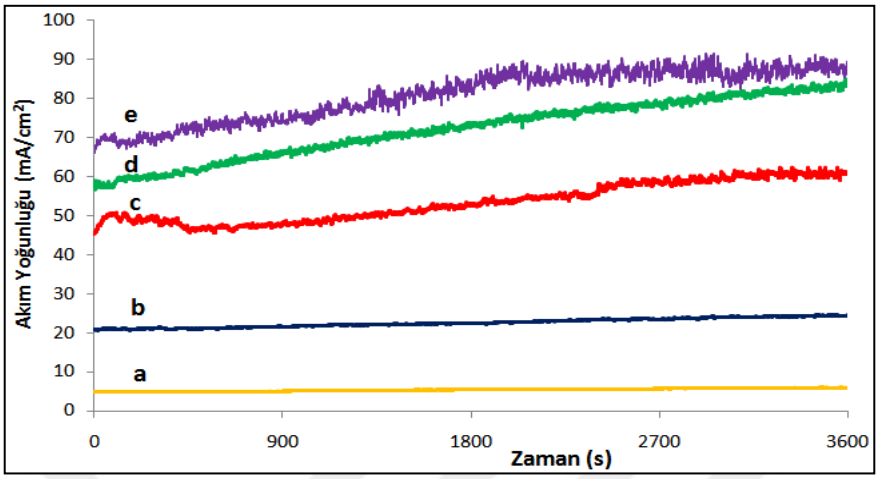
Sentezlenen nanoyapıların karakterizasyonu için UV-görünür bölge absorpsiyon spektroskopisi, taramalı elektron mikroskobu (SEM), geçirimli elektron mikroskobu (TEM) X-ışınları difraksiyonu (XRD), Fourier dönüşümlü infrared spektroskopisi (FTIR), Raman spektroskopisiölçüm teknikleri kullanılarak ve kararlılık analizleri Zeta potansiyeli, fiziksel özellikler ise ısıl iletkenlik, yoğunluk ölçülerek yapılmıştır.

Akım yoğunluğu; akımın, anot çubuğun elektrolit içindeki yüzey alanına oranıyla elde edilir. Matematiksel olarak ifadesi aşağıda verilmiştir:

$$\text{Akım Yoğunluğu } (A/cm^2) = \frac{\text{Akım } (A)}{\text{Alan } (cm^2)} \qquad [3.1]$$

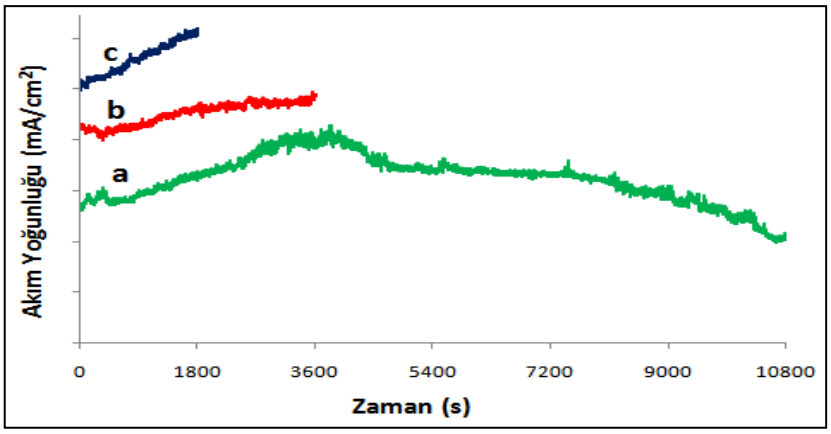
Burada silindirik grafit çubuk için alan $2\pi rL$' den hesaplanmaktadır. Grafit çubuğun yarı çapı 0.3 cm, elektrolit çözeltisi içine daldırılan kısmının uzunluğu ise 1 cm' dir. Aşağıdaki grafiklerdegösterilen potansiyel doğru akım iken (D.C.), akım yoğunluklarının (akım yoğunlukları 6 mA/cm^2' den 91 mA/cm^2' ye değişen aralıktadır) zamanla, voltajla ve kütlece %oranlarla değişimi görülmektedir. Grafen ve grafen oksidin sentezlenmesi sırasında grafit elektrodun kontrol edilmiş akım yoğunlukları ve potansiyelinin izlenmesi kütle aktarım prosesleri hakkında bilgi vermektedir. Proses

süresi yaklaşık 1 dakikadan 900 dakikaya kadar bir aralıkta dağılabilmekte ve hatta saatler ve günlere kadar uzayabilmektedir (Santhanam vd., 2016).



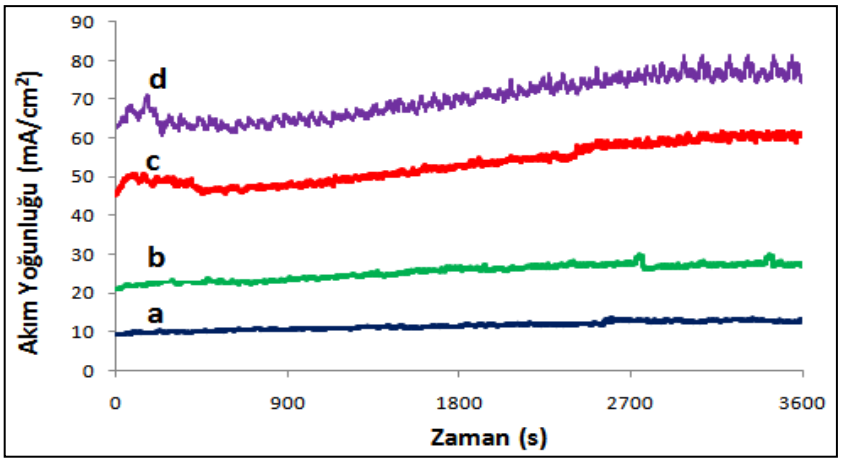
Şekil 3.2 1h boyunca kütlece %0.05 GO/DI su elektrolitiyle a) 10V, b) 25V, c) 50V, d) 75V ve e) 100 V potansiyellerde yapılan elektrokimyasal eksfoliasyonda akım yoğunluğu-zaman arasındaki ilişki.

Şekil 3.2' de sabit %0,05 GO/DI su elektrolit ortamında ve 1 saat eksfoliasyon süresinde sentezlenen grafen oksit nanomalzemelerine uygulanan farklı konsantrasyonlardaki numunelerin zamanla akım yoğunluklarındaki değişimler görülmektedir. 10 V ve 25 V potansiyel değerlerinde reaksiyonun gerçekleşmesi için gerekli akım yoğunluğu düşük seyretmekte (sırasıyla 6 mA/cm^2 ve 22 mA/cm^2) ve zamanla değişim gözlenmemekteyken, potansiyelin arttırılmasıyla reaksiyonun daha yüksek akımla gerçekleştiği görülmektedir. Grafen oksit/DI suyun elektrolit olarak kullanıldığı reaksiyon ortamında ölçülen yüksek hücre voltajı ve düşük akımlar elektrolit sisteminin yüksek direncinin bir yansıması niteliğindedir (Parker vd., 2013). 100V çalışma potansiyeline doğru çıkıldıkça akım yoğunluğunda dalgalanmaların olduğu açık bir şekilde görülmektedir. Elektrotlar arasındaki akım yoğunluğu, grafit anotta oksijen üretmek için suyun oksidasyonuna ve grafit yüzeyinin grafene kırılmasına sebep olmaktadır. Bu sırada oksijen gazının oluşumu da banyoda konveksiyon akımlarının başlamasına sebep olmakta ve reaksiyon ortamında değişen aralıkta akım yoğunluğu görülmesine sebep olmaktadır denilebilmektedir (Santhanam vd., 2016).



Şekil 3.3 50V potansiyelde kütlece %0.05 GO/DI su elektrolitiyle a) 3 h, b) 1 h ve c) 30 dk sürelerinde gerçekleşen elektrokimyasal eksfoliasyon prosesi sırasında akım yoğunluğu-zaman ilişkisi.

Grafit çubuk elektrotlara uygulanan sabit 50 V potansiyel ve %0,05 GO/DI su elektrolit ortamında yapılan elektrokimyasal eksfoliasyonda, akım yoğunluğunun zamana karşı değişiminin kıyaslanması Şekil 3.3' te yapılmıştır (Sahoo ve Mallik, 2015). Şekilde görüldüğü gibi uygulanan voltaja karşı akım yoğunluğu profilindeki genel trendde, başlangıçta akım yoğunluğundaki dönüşüm başlangıçta düzgünken, ardından 1 saate kadar durmadan artış göstermiştir. Zamanla akım yoğunluğundaki bu lineer artış, hidrojen katyonları, hümik asit ve OH^- iyonlarının interkalasyonu sırasında elektrolite maruz kalan yeni grafit yüzeyin oluşmasından kaynaklanmaktadır. Yaklaşık 1,5 saatten sonra (~ 91 mA/cm^2 maksimum nokta) azalmaya başlayan akım yoğunluğu sırasıyla interkalasyon/genişlemeye başlamakta ve grafit yapının tabakaları arasındaki van der Waals kuvvetlerindeki azalmaya bağlı olarak eksfoliasyon prosesleriyle gelişmektedir. Akımdaki hızlı artış (91 mA/cm^2' ye kadar, bu reaksiyonun tepe noktasıdır), reaktör odasındaki elektrolitik banyoya yeni uygun karbon yüzeyinin hızlı bir şekilde oluşumunu vurgulamaktadır. Tamamen eksfoliasyonun başlamasından sonra bu noktada, akım grafit tabakalarının değerlendirilebilir sayısında bir azalışla birlikte üstel olarak azalmıştır (Sahoo ve Mallik, 2015).



Şekil 3.4 1h boyunca 50V potansiyel uygulanarak kütlece a) %0.01, b) %0.025, c) %0.05 ve d) %0.075 GO/DI su elektrolitlerinde yapılan elektrokimyasal eksfoliasyon prosesi sırasında akım yoğunluğu-zaman arasındaki ilişki

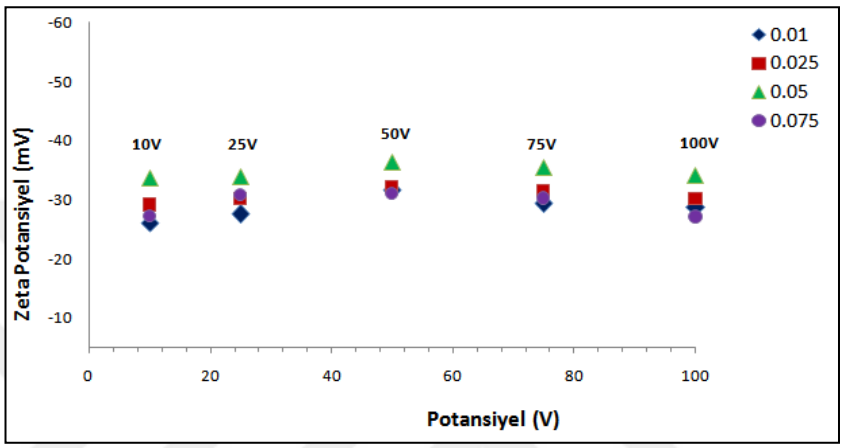
Şekil 3.4' te verilen grafikte ise kütlece %farklı GO-DI su oranlarında sentezlenen grafen oksit nanoyapılarınınzamanla akım yoğunluğu değişimi incelenmiştir. Kütlece % farklı oranlardaki artışla beraber, interkalasyon ve eksfoliasyon daha yüksek ortalama akım yoğunluğu üretmektedirler bu da eş zamanlı olarak yapıdan çok ince grafitik pulcukların kopmasına sebebiyet vermektedir denilebilmektedir (Sahoo ve Mallik, 2015).

3.1 Zeta Potansiyel

Daha önce de bahsedilen zeta potansiyel bir taneciğin bir çözeltide kazandığı netyük olarak tanımlanmakta ve ölçülecek örneğin kararlılığının göstergesi niteliğindedir. Literatürde dağıtıcı içermeyen nanoakışkanların ölçülen zeta potansiyel mutlak değerinin |25| mV ve yüksek değerlerinde üretilen nanoakışkanların kararlı olduğunu belirtilmektedir. Tanecikler, büyük ya da küçük zeta değerlerine sahipse tanecikler birbirini itmekte ve çözelti kararlı hale gelmektedir. Çözeltinin kararsız olduğu durumda ise tam tersi bir durum söz konusu olmakta ve çözeltinin çökmekte olduğu görülmektedir. Kolloidal süspansiyonların kararlılığı için ASTM standardına göre, 30 ve 40 mV arasında bir zeta potansiyeli (pozitif ya da negatif) orta derecede bir kararlılık, 40 mV' dan yüksek değerlerde (pozitif ya da negatif) ise yüksek kararlılığı andırmaktadır. Negatif zeta potansiyel değerleri ise oksidasyon sırasında grafit kafesinde oluşan elektronegatif fonksiyonel grupların varlığına bağlı olmaktadır (Krishnamoorthy vd., 2013). GO/su ara yüzeyine dair olarak, sıvı çözeltide GO pulcukların negatif olarak yüklendikleri bilinmektedir. Elektriksel yük pulcukların

topaklaşmasını önlemekte ve yüksek yüzey alanıyla birlikte kolloidal çözeltilerin kararlılığını da kolaylaştırmaktadır (Dimiev vd., 2013).

Bu tez kapsamında çalışılan tüm potansiyellerde ve% kütlece farklı oranlarda, 1 saat süreyle elektrokimyasal eksfoliasyonla üretilen grafen oksit nanoyapılarının 0.001 mg/ml derişimde 25 ^{o}C' de ölçülen zeta potansiyel değerlerinin çalışılan potansiyel değerleri ile değişimi Şekil 3.5' te görülmektedir.

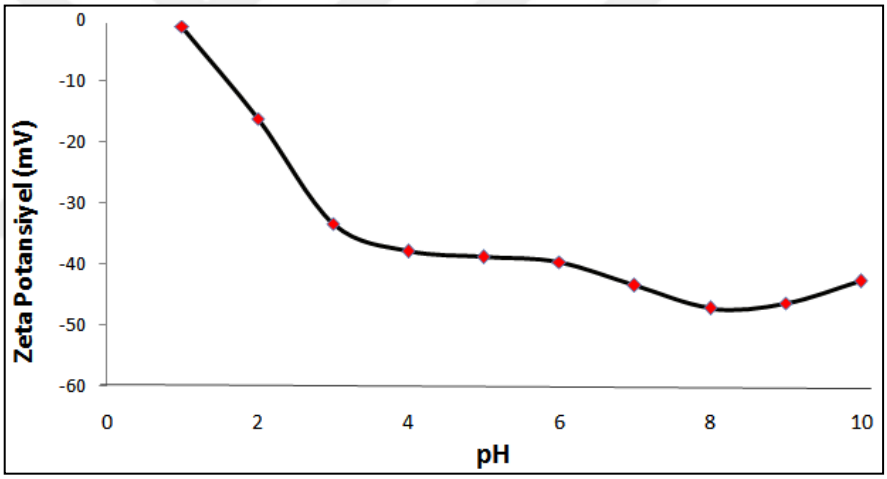


Şekil 3.5 Beş farklı potansiyelde % kütlece dört farklı orandaki elektrolit ile 1 h boyunca sentezlenen örneklerin zeta potansiyel değerlerinin potansiyel ile değişimi

Şekil 3.5' te verilen sonuçlardan, i) elektrokimyasal eksfoliasyonla üretilen tüm nanomalzemelerinin zeta potansiyel değerleri kararlılık kritik değer olan 25 mV değerin üstünde çıkmıştır, ii) kütlece %0.01-0.075 oran aralığında GO/DI su elektrolitleriyle üretilen grafen oksit nanoyapılarının ölçülen zeta potansiyel değerlerinin potansiyel değerlerinin potansiyel (10 V-100 V) ile değişimi sırasıyla 26-35 mV, 27-35 mV, 31-37 mV, 29-36 mV, 27-35 mV aralığında çıkmıştır. Elde edilen bu değerlerden de anlaşılacağı 1 saat 50 V potansiyelde GO/DI su elektrolitiyle üretilen grafen oksit nanoyapıları en yüksek zeta potansiyel değeri verdiğinden en kararlı nanoyapılar olarak bulunmuştur. Bunlara ilaveten uygulanan potansiyelin artmasıyla artış gösteren zeta potansiyel değerleri en yüksek 50 V potansiyelde görülmekteyken bu potansiyelden daha yüksek değerlerde ise azalmıştır. Elektrolit konsantrasyonları açısından incelendiğinde ise tüm potansiyel değerlerinde en yüksek zeta potansiyel değerlerine %0.05 GO/DI su elektrolitinde ulaşıldığı ve dolayısıyla daha kararlı bir yapıya sahip oldukları görülmektedir. Sonuç olarak yukarıda ayrıntılı olarak açıklandığı üzere 50 V

potansiyelde kütlece %0.05 GO/DI su elektrolitiyle 1 saatte üretilen nanoyapıların diğer potansiyellerde kütlece % oranlardaki grafen oksit nanoyapılarına kıyas ile daha çok oksijenlenmiş fonksiyonel gruplara sahip olması ile sıvı ortamda daha yüksek bir zeta potansiyel, yüzeyde daha çok asidik grupların bozunması ($COOH \longrightarrow COO^- + H^+$) ve dolayısıyla daha yüksek bir zeta potansiyel ile sonuçlanmıştır (Santhanam vd., 2016).

Zeta potansiyel değerleri, en iyi kalitede özellik gösteren 0.05-1h-50V koşullarında üretilen grafen oksit örneğinin sulu çözeltisinde pH' ın fonksiyonu olarak plakaların yüzey yükünün belirlenmesi amacıyla kullanılması önemlidir. Bu amaçla çözeltinin zeta potansiyel değerlerinin 1-10 arasındaki pH değerleriile değişimi Şekil 3.6' da görülmektedir. Şekilden GO kolloidlerinin pH' a duyarlı oldukları ve kolloidlerin en etkin dağılımlarının 3-9 arasında gerçekleştiği görülmektedir. Farklı oran ve potansiyellerde karşılaştırılan tüm numunelerin pH'ı ~5 değerindedir.



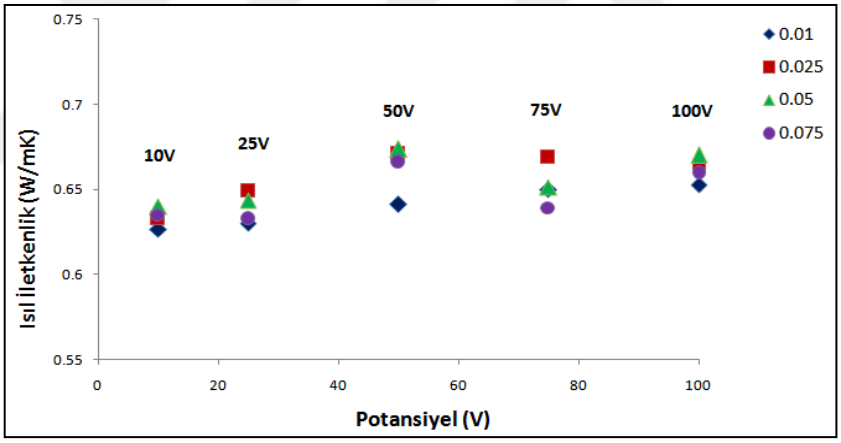
Şekil 3.6 Kütlece %0.05GO/DI su elektrolitiyle 1saat boyunca 50 V potansiyelle hazırlanan örneğin farklı pH' lardaki zeta potansiyel değerleri.

Şekil3.6' da pH 3' ten 8' e gidildikçe zeta potansiyel değeri artmakta ve pH 8' de en yüksek zeta potansiyel değerine (-47,25 mV) ulaşmaktadır. Sonuçlardan elektrokimyasal GO plakalarının pH 1 ve 10 aralığında -35 mV ortalama değeri ile yüksek derecede negatif yüklendiklerini göstermektedir. Bu değer GO yüzeyinde bulunan oksijen türlerinin varlığından kaynaklanmaktadır denilebilmektedir.

3.2 Isıl İletkenlik

Tez kapsamında yapılan ısıl iletkenlik ölçümü çalışmalarında doğal konveksiyon ile ısı aktarımından oluşabilecek hatayı azaltabilmek amacıyla aşağıdaki işlemler uygulanmıştır.

- KD2 Pro sensör sıcaklıkları ile ısıl iletkenlik değeri ölçülecek nanomalzemenin sıcaklığının dengeye gelmesi ve ölçüm sonuna kadar istenilen sıcaklıkta tutulabilmesi için tüm ölçümler sabit sıcaklık banyosunda gerçekleştirilmiştir.
- Nanomalzeme ve sensör sıcaklıklarının dengeye gelmesi için ölçüme başlanmadan önce yaklaşık on beş dakika beklenmiştir.
- Nanomalzeme içerisinde meydana gelebilecek titreşimleri önlemek amacı ile ortamda titreşim yapacak tüm cihazlar kapatılmıştır.
- Sensör nanoakışkan içerisine dik konumda daldırılmış ve her bir ölçüm en az altı kere tekrarlanmış olup ölçümlerden elde edilen değerlerin ortalaması alınmıştır.

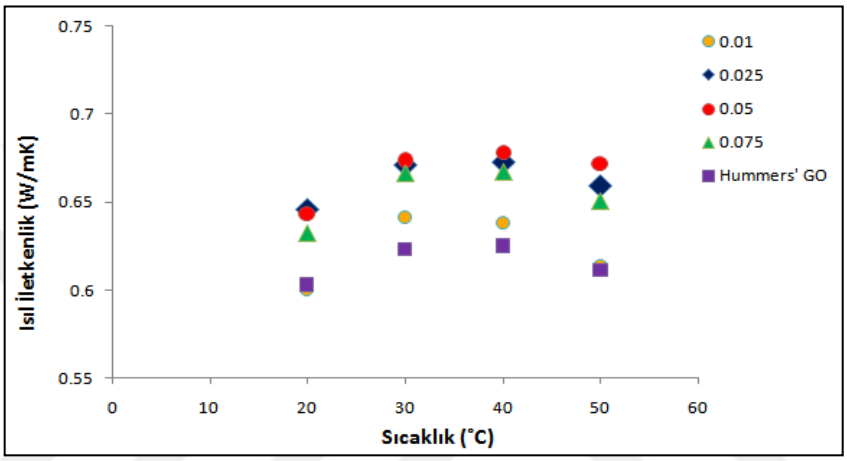


Şekil 3.7 Beş farklı potansiyelde % kütlece dört farklı orandaki elektrolit ile 1 h boyunca sentezlenen örneklerin ısıl iletkenlik değerlerinin potansiyel ile değişimi.

Şekil 3.7' de 30 ºC' de potansiyele karşı ısıl iletkenlik değişimi grafiğinden uygulanan potansiyel arttıkça ısıl iletkenlik değeri de artış göstermiş ancak 50 V potansiyelden sonra çalışılan tüm konsantrasyonlarda yaklaşık aynı değeri vermiştir. Ayrıca düşük % kütlece GO/DI su oranlarında hazırlanan GO nanoparçacıklarının ısıl iletkenlik artış oranın (%0.01 ve %0.025' de %10,12-15,22 artış) potansiyelden fazla etkilenmemiş ancak yüksek % kütlece elektrolit konsantrasyonlarında ısıl iletkenlik değeri potansiyelle birlikte salınım göstermiştir (% 0.05 ve % 0.075'de %15,74-14,41 artış).

Grafen oksit/DI su elektrolitlerinin % kütlece yüksek oranlarında ısıl iletkelik artış oranının azalması grafen nanoparçacıkların DI su içerisinde şişme özelliği göstermesinden kaynaklandığı düşünülmektedir.

Şekil 3.8' de 1 h ve 50 V potansiyel koşulları sabit tutularak, %kütlece farklı oranlardaki elektrolitlerle hazırlanan nanoyapıların sıcaklığa karşı ısıl iletkenlik (k) değerleri gösterilmiştir. Aynı zamanda bu numunelerle birlikte, Hummers' yöntemiyle üretilen GO nanopartiküllerinin sıcaklık-k grafiği de gösterilmiştir.



Şekil 3.8 1h-50V potansiyelde elektrokimyasal eksfoliasyonla hazırlanan GO nanoyapılarının sıcaklıkla ölçülen ısıl iletkenlik değerleri.

Yukarıdaki grafikteiyileştirilmiş Hummers' yöntemi ile üretilen GO'nun 50 V potansiyelde elektrokimyasal yöntemle üretilenlere göre daha düşük ısıl iletkenlik gösterdikleri görülmektedir. Hummers' GO çok iyi bir ısıl iletkenlik özelliğine sahiptir. Bu malzemenin düşük oranlardaki çözeltisi elektrolit olarak kullanıldığında, elektrokimyasal eksfoliasyon sonucu daha iletken bir malzeme elde edildiği ısıl iletim katsayısındaki artışla görülmüştür. Elektrokimyasal GO ile kıyaslandığında ise en iyi ısıl iletkenliğe sahip olan %0.05-50V özellikli GO, iyileştirilmiş Hummers' GO'ya kıyasla %8.96 artış sağlamıştır.

Üretilen tüm nanoparçacıkların sulu çözeltilerinin hazırlanmasında deiyonize su kullanılmıştır ve ölçümler bu şekilde gerçekleştirilmiştir. Bu nanoparçacıkların termal iletkenlik üzerine etkisini incelemek üzere deiyonizesuyun iletkenliğinin de ölçülmesi gerekmektedir. DI suyun ve DI su ile hazırlanmış GO çözeltisinin k değerlerindeki %değişimi bize malzememizin iletkenliği hakkında bilgi verecektir.

Formülsel olarak ifade edilirse;

$$\frac{k_{GO}}{k_{SU}} \text{ x } 100 - 100 = \%\text{Artış} \qquad [3.2]$$

0.05-1h-50V nanomalzemesininyukarıdaki formül kullanılarak k değerleri hesaplanmış ve Çizelge3.1' de farklı sıcaklıklarda k değerinin %artışı gösterilmiştir.

Çizelge 3.1 0.05-1h-50V numunesinin farklı sıcaklıklarda k değerinin %artışı.

Deney No	Sıcaklık (˚C)	K_{SAFSU} (W/mK)	k_{GO} (W/mK)	%Artış
1	20	0,5600	0,6437	14,95
2	30	0,5821	0,6735	15,70
3	40	0,6016	0,6783	12,75
4	50	0,6102	0,6720	10,13
			Ortalama %Artış (Σ/4)	13,38

k değerlerlerinin ortalaması alındığında ortalama %artış 13.38 olarak hesaplanmıştır. Bu sonuçlar, üretilen GO nanomalzemesinin termal olarak iletken bir yapıya sahip olduğunu göstermektedir.

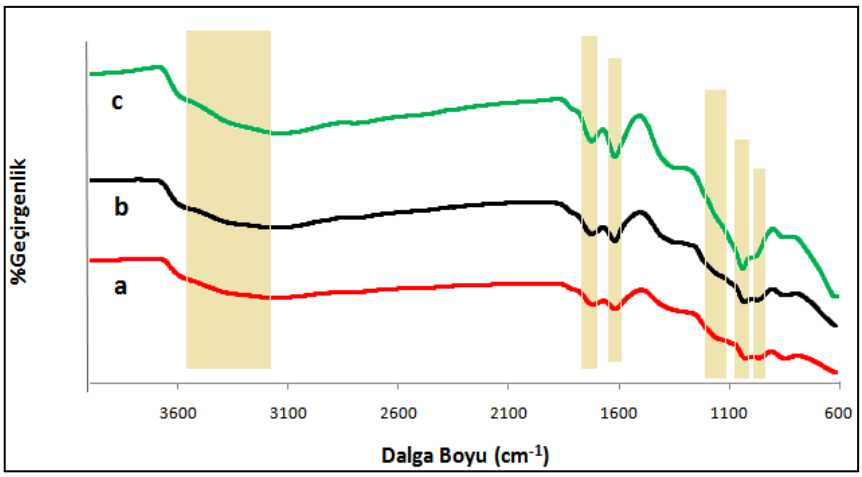
3.3 Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR)

% Kütlece farklı oranlardaki GO/DI su elektrolitiyle 1h boyunca farklı potansiyeller uygulanarak üretilen GO, üretimden sonra etanol ile muamele edilmesinden sonraki GO ve iyileştirilmiş Hummers' GO örneklerinin FTIR spektrumları incelenmiştir. Etanol grafen nanomalzemelerinin dağılımında ve kararlılığında iyi etki etmektedir. Bu amaçla elektrokimyasal eksfoliasyondan sonra elde edilen nanoyapılar etanol ile muamele edilerek reaksiyon sırasında grafen okside dönüşmemiş grafitik yapıların dağılması için kullanılmıştır.

İyileştirilmiş Hummers' GO için elde edilen FTIR spektrumunda Şekil 3.9 (b)' de, ~3408 cm^{-1} merkezlenen ve O-H gruplarının (karboksilik) gerilme titreşim pikini içeren geniş bir bandı, 1721 cm^{-1}' de karboksil ve karbonilde C=O gerilme titreşimi pikini, 1400 cm^{-1}' de O-H gruplarının deformasyon gruplarını, 1220 cm^{-1}' de epoksi C-O-C gerilme titreşim pikini ve 1064 cm^{-1}' de alkoksi C-O gerilme titreşim pikini içeren karakteristik özellikleri içermektedir. 1620 cm^{-1}' deki pik oksitlenmemiş grafitik

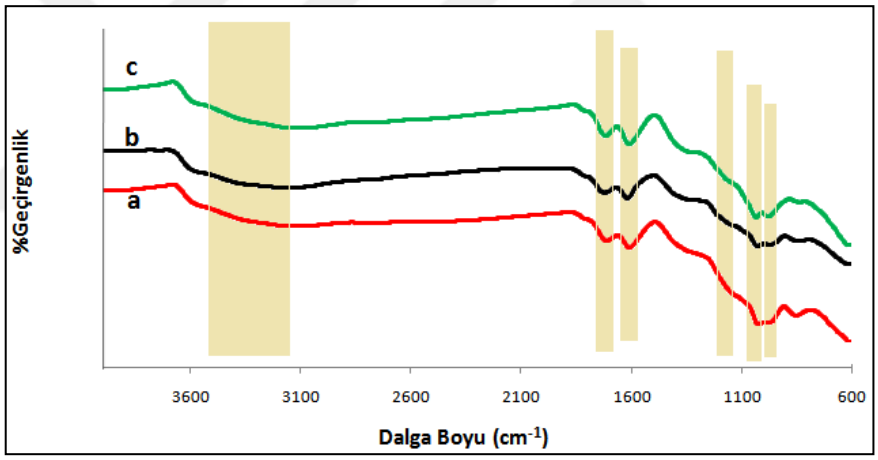
bölgelerin C=C iskelet titreşimlerinden ya da ara tabakalara girmiş suyun gerilme deformasyon titreşimlerinden kaynaklanmaktadır denilebilmektedir ve literatürle uyumlu olduğu görülmektedir (Sudesh vd., 2013).

Şekil 3.9 (a)' da, kütlece %0.05 GO/DI su elektrolitiyle 10 V potansiyelde 1 h boyunca üretilen GO' in FTIR spektrumu iyileştirilmiş Hummers' GO' e benzerlik göstermekte, yaklaşık olarak aynı dalga boylarında bandlar açığa çıktığı görülmektedir. Elektrokimyasal olarak üretilen GOetanolle muamele edildikten sonra (Şekil 3.9 (c)), oksitlenmemiş grafitik bölgelerin iskeletsel titreşimlerinden kaynaklanan ~1615 cm^{-1}' deki pikin şiddetinin arttığı, Hummers' GO için ~1400 cm^{-1}' deki C-OH titreşimsel pikinin 1385cm^{-1}' ye kaydığı ve şiddetinin azaldığı görülmektedir. Benzer şekilde ~1721 cm^{-1}' de gözlemlenen pik ~1715 cm^{-1} dalga boyuna, ~1220 cm^{-1}' de gözlemlenen pik ~1217 cm^{-1} dalga boyuna gerilediği ve şiddetlerinin belirgin bir şekilde azaldığı görülmüştür. ~1726 cm^{-1}' deki azalan pik GO'da karbonil indirgenmesinin güçlü bir kanıtı niteliğindedir ve ürünlerde C=O grubunun kolayca dönüştürülebileceğini göstermektedir. Ayrıca etanolle muamele edilmiş GO örneğinde açığa çıkmaya başlayan ~1189 cm^{-1}' de pik de indirgenmiş GO için açığa çıkmaktadır (Peng vd., 2016). Bu bilgiler grafen oksitin etanolle muamele sonrası indirgendiğini ve grafene benzediğini göstermektedir.



Şekil 3.9 a) %0.05-1h-10V koşullarında elektrokimyasal eksfoliasyonla üretilen GO, b) İyileştirilmiş Hummers' GO ve c) etanolle muamele edilmiş elektrokimyasal GO örneklerinin FTIR spektrumları

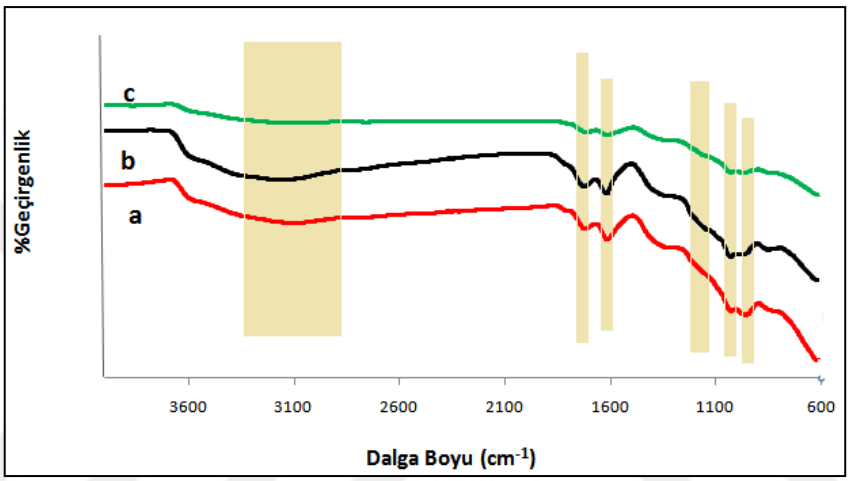
Şekil 3.10 (a)' da, kütlece %0.05 GO/DI su elektrolitiyle 25 V potansiyelde 1 h boyunca üretilen GO'nun FTIR spektrumu iyileştirilmiş Hummers' GO'yla (Şekil 3.10 (b)) uyum içindedir ve yaklaşık olarak aynı dalga boylarında bandlar açığa çıkmıştır. Ancak etanolle muamele edilmiş elektrokimyasal GO (Şekil 3.10 (c)), ~3400 cm^{-1} merkezlenen veO-H gruplarının gerilme titreşim pikini içeren geniş bir bandının şiddetinde azaldığı, oksitlenmemiş grafitik bölgelerinden kaynaklanan ~1615 cm^{-1}' deki pikin şiddetinin arttığı, Hummers' GO için ~1392 cm^{-1}' deki C-OH titreşimsel pikinin 1388cm^{-1}' ye kaydığı ve şiddetinin azaldığı görülmektedir. Elektrokimyasal GO'da görülmeyen ancak etanolle muamele edilmiş GO örneğinde açığa çıkmaya başlayan ~1186 cm^{-1}' de pik de indirgenmiş GO'nun kanıtı niteliğindedir (Peng vd., 2016). 25 V potansiyelde yapılan elektrokimyasal eksfoliasyonda örneğin FTIR spektrumu İyileştirilmiş Hummers' GO'ya benzemekte ancak etanolde tam olarak indirgenmiş GO yapı elde edildiğinden bahsedilememektedir.



Şekil 3.10 a) %0.05-1h-25V koşullarında elektrokimyasal eksfoliasyonla üretilen GO, b) İyileştirilmiş Hummers' GO ve c) etanolle muamele edilmiş elektrokimyasal GO örneklerinin FTIR spektrumları.

Şekil 3.11' de, kütlece %0.05 GO/DI su elektrolitiyle 50 V potansiyelde 1 h boyunca üretilen GO'nun FTIR spektrumu ile iyileştirilmiş Hummers' GO'nun spektrumunda aynı dalga boylarında bandlar açığa çıktığı görülmektedir. ~3400 cm^{-1}' de merkezlenen veO-H gruplarının gerilme titreşim pikini içeren geniş bandın şiddetinin ve C=O gruplarını gösteren ~1726 cm^{-1} bandının şiddetinin artış göstermesiyle elektrokimyasal olarak üretilen GO'nun yapısında oksijenlenmenin arttığından bahsedilebilmektedir. Elektrokimyasal GO etanolle muamele edildikten sonra (Şekil 3.11 (c)), C-OH

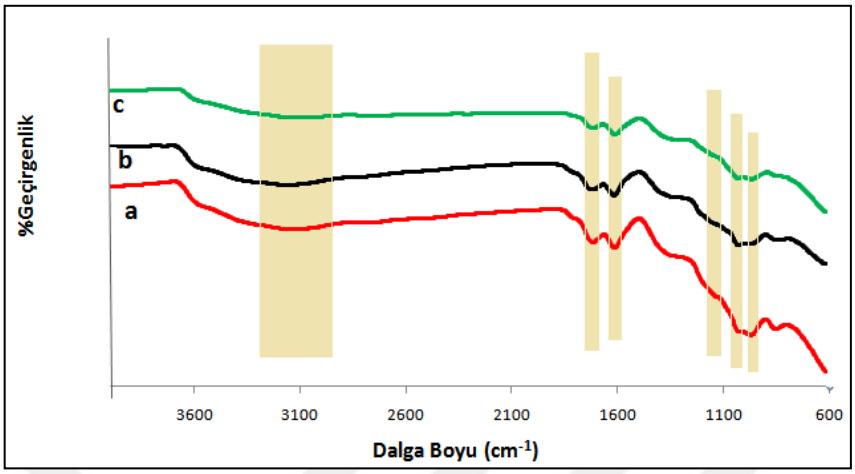
titreşimsel pikinin 1390 cm^{-1}' ye kaydığı ve şiddetinin azaldığı görülmektedir. Yine ~1723 cm^{-1}' de gözlemlenen pik ve ~1220 cm^{-1}'de gözlemlenen piklerin şiddetlerinin belirgin bir şekilde azaldığı görülmüştür. Ayrıca etanolle muamele edilmiş GO örneğinde açığa çıkmaya başlayan ancak elektrokimyasal GO için görülmeyen ~1189 cm^{-1}' deki genişpik de indirgenmiş GO'nun kanıtı niteliğindedir (Peng vd., 2016). 50 V potansiyelde elektrokimyasal eksfoliasyonla üretilen GO'ların iyileştirilmiş Hummers' GO'ya kıyasla daha iyi oksijenlendiği ve grafen oksitin etanolle muamele sonrasında ise grafene benzediğini göstermektedir.



Şekil 3.11 a)%0.05-1h-50 V koşullarında elektrokimyasal eksfoliasyonla üretilen GO, b) İyileştirilmiş Hummers' GO ve c) etanolle muamele edilmiş elektrokimyasal GO örneklerinin FTIR spektrumları

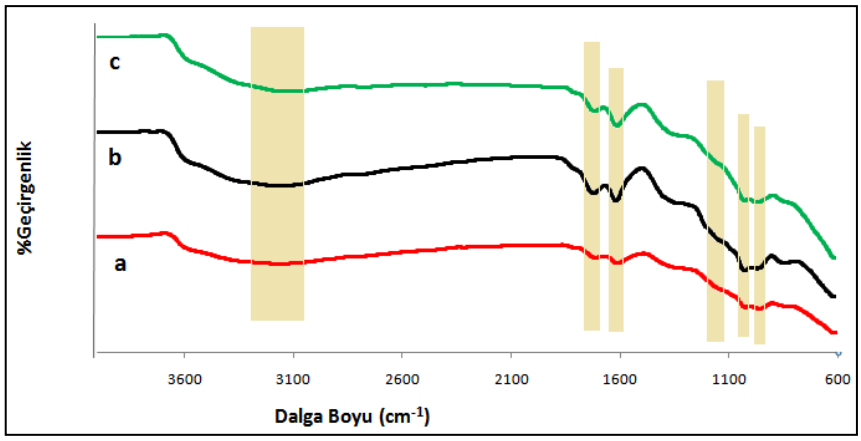
Kütlece %0.05 GO/DI su elektrolitiyle 75 V potansiyelde 1 h boyunca üretilen GO' in FTIR spektrumu ile iyileştirilmiş Hummers' GO' in spektrumu karşılaştırıldığında; ~3400 cm^{-1}' de O-H gruplarının gerilme titreşim pikini içeren geniş bant şiddetininde ve C=O gruplarını gösteren ~1726 cm^{-1} bant şiddetinde gözlenen azalmayla birlikte 75 V potansiyelde elektrokimyasal olarak üretilen GO' in yapısında 50 V potansiyeldeki elektrokimyasal GO'ya kıyasla oksijenlenmenin azaldığından bahsedilebilmektedir (Şekil 3.12 (a)' da). Etanolle muamele edilen GO (Şekil 3.12 (c)), C-OH titreşimsel pikinin 1395cm^{-1}' e kaydığı ve şiddetinin azaldığı görülmektedir. Yaklaşık ~1721 cm^{-1}' de ve ~1215 cm^{-1}' de gözlemlenen piklerin şiddetlerinde etanolle birlikte belirgin azalma görülmüştür (Peng vd., 2016). 75 V potansiyelde elektrokimyasal eksfoliasyonla üretilen GO' lerin iyileştirilmiş Hummers' GO' e benzer karakteristik piklere sahip

oldukları ve grafen oksitin etanolle muamele sonrasında ise grafene benzediğini belirtmektedir.



Şekil 3.12 a)%0.05-1h-75V koşullarında elektrokimyasal eksfoliasyonla üretilen GO, b) İyileştirilmiş Hummers' GO ve c) etanolle muamele edilmiş elektrokimyasal GO örneklerinin FTIR spektrumları.

100 V potansiyelde kütlece %0.05 GO/DI su elektrolitiyle 1 h boyunca üretilen GO' in FTIR spektrumu ile iyileştirilmiş Hummers' GO' in spektrumu karşılaştırıldığında; ~3400 cm^{-1}'de merkezlenen O-H gruplarını içeren geniş bant şiddetinde ve C=O gruplarını gösteren ~1723 cm^{-1} bant şiddetinde azalma açığa çıkmıştır. Çalışılan 100 V yüksek potansiyelde elektrokimyasal olarak üretilen GO'nun yapısında 50 ve 75 V potansiyellerdeki elektrokimyasal GO' e kıyasla oksijenlenmenin azaldığından bahsedilebilmektedir (Şekil 3.13 (a)' da). Ancak etanolle muamele edilmiş elektrokimyasal GO (Şekil 3.13 (c)), ~3400 cm^{-1} merkezlenen O-H grupları bandının şiddetinin azaldığı, oksitlenmemiş grafitik bölgeleri gösteren ~1617 cm^{-1}' deki pikin şiddetinin arttığı, Hummers' GO için ~1392 cm^{-1}' deki C-OH titreşimsel pikinin 1390cm^{-1}' e kaydığı ve şiddetinin de azaldığı görülmektedir (Peng vd., 2016). 100 V potansiyelde yapılan elektrokimyasal eksfoliasyonda örneğin FTIR spektrumunun karakteristik pikleriyle GO' e benzediği ancak oksijenlenmiş bölgelerde oldukça azalma gözlendiği ve grafitik yapıların arttığından ve etanolde muamele sonrası dagrafitik tabakaların arasını tam olarak açamasa da GO yapısının tamamen indirgendiğinden bahsedilememektedir.

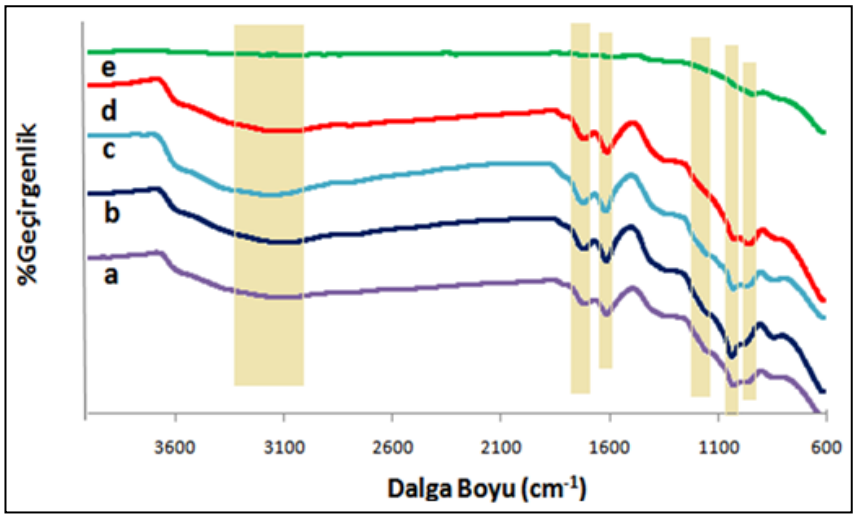


Şekil 3.13 a) %0.05-1h-100 V koşullarında elektrokimyasal eksfoliasyonla üretilen GO, b) İyileştirilmiş Hummers' GO ve c) etanolle muamele edilmiş elektrokimyasal GO örneklerinin FTIR spektrumları.

Yukarıda ayrıntılı bir şekilde açıklandığı üzere İyileştirilmiş Hummers' GO' ya en yakın özellikte örnekler 50 V potansiyelde 1 saat boyunca elektrokimyasal eksfoliasyonla birlikte kütlece %0.05 oranlı GO/DI su elektrolitiyle hazırlanmışlardır. Etanolün grafen örneklerin iyi bir şekilde dağılımına etki etmesi dolayısıyla reaksiyon sonrası grafitik yapıların azaltılması amacıyla kullanılmıştır. Ancak etanolde muamele sonrası genel olarak yapılarda karboksilik ve epoksi grupların azaldığı ve bazılarında belirgin bir şekilde indirgenmiş grafen oksit için görülen piklerin oluştuğu gözlemlenmiştir. Bu nedenle örneklerin etanolle muamele edilmesinden vazgeçilmiştir. 1 saat eksfoliasyon süresi ile en iyi potansiyel olan 50 V sabit tutularak diğer kütlece % GO/DI su oranlarının kıyaslanması amacıyla Şekil 3.14' deki grafik çizilmiştir.

Şekil 3.14 (a)' da kütlece %0.01 oranındaki ve (b)' de kütlece %0.025 oranındaki GO/DI su elektrolitiyle 50 V potansiylede 1 h boyunca yapılan elektrokimyasal eksfoliasyonda üretilen GO' in FTIR spektrumu iyileştirilmiş Hummers' GO' e (Şekil 3.14 (c)) benzemekte, yaklaşık olarak aynı dalga boylarında bandlar açığa çıktığı görülmektedir. Oksitlenmemiş grafitik bölgelerin iskeletsel titreşimlerinden kaynaklanan ~1615 cm^{-1}' deki pikin şiddetinin arttığı, Hummers' GO için ~1400 cm^{-1}' deki C-OH titreşimsel pikinin sola doğru kaydığı ve şiddetinin azaldığı görülmektedir. Benzer şekilde ~1721 cm^{-1}' de gözlemlenen pik ile ~1220 cm^{-1}' de gözlemlenen piklerin daha düşük dalga boyuna geriledikleri ve şiddetlerinin belirgin bir şekilde azaldığı görülmüştür. ~1726 cm^{-1}' deki azalan pik GO'da karbonil indirgenmesinin güçlü bir kanıtı niteliğindedir ve ürünlerde C=O grubunun kolayca

dönüştürülebileceğini göstermektedir. Ayrıca her iki GO örneğinde açığa çıkmaya başlayan ~1189 cm^{-1}' de pik de indirgenmiş GO için açığa çıkmaktadır (Peng vd., 2016). Kütlece %0.01 orandaki GO/DI su elektrolitiyle hazırlanan örneklerin FTIR spektrumları kütlece %0.025 orandaki elektrolitlere göre daha düşük dalga boylarına kaydıkları ve daha düşük şiddette açığa çıktıkları görülmektedir. Buradan % kütlece elektrolitoranı arttıkça iyileştirilmiş Hummers' GO' e daha yakın örnekler elde edilebileceğini göstermektedir. Şekil 3.14 (d)' de kütlece %0.05 GO/DI su elektrolitiyle 50 V potansiyelde 1 h boyunca üretilen GO'nun FTIR spektrumu ile iyileştirilmiş Hummers' GO' in (Şekil 3.14 (c)) spektrumu daha öncede kıyaslandığı üzere aynı dalga boylarında bandlar açığa çıktığı görülmektedir. Hatta elektrokimyasal olarak üretilen GO' in yapısında oksijenlenmenin arttığından bahsedillmektedir. Şekil 3.14 (d)' de ise kütlece %0.075 orandaki GO/DI su elektrolitiyle 50 V potansiyelede 1 h boyunca yapılan elektrokimyasal eksfoliasyonda üretilen GO' nun FTIR spektrumundan tüm bandların şiddetlerinde belirgin bir azalma meydana gelmiştir. Başlıca ~3400 cm^{-1}' de merkezlenen O-H gruplarını içeren geniş bandın neredeyse tamamen yok olduğu görülmekte ve yapı indirgenmiş grafen okside benzemektedir denilebilmektedir. Elektrolit konsantrasyonundaki artışla birlikte grafit çubuklardan az oksijenlenmiş çok tabakalı grafen nanoyapılar elde edilmektedir.



Şekil 3.14 1h süre ve 50V potansiyelde kütlece a) %0.01, b) %0.025, c) %0.05 ve d) %0.075 oranlardaki elektrolitlerle üretilen GO nanoyapılarının FTIR spektrumları.

FTIR spektrumlarından, İyileştirilmiş Hummers' GO' e en çok benzeyen yapıların 50 V potansiyelde kütlece %0.05oranındaki GO/DI su elektrolitiyle 1 h boyunca yapılan elektrokimyasal eksfoliasyonda üretilmiş olduğu belirlenmiştir.

3.4 X-Işını Kırınım Difraksiyonu Spektroskopisi (XRD)

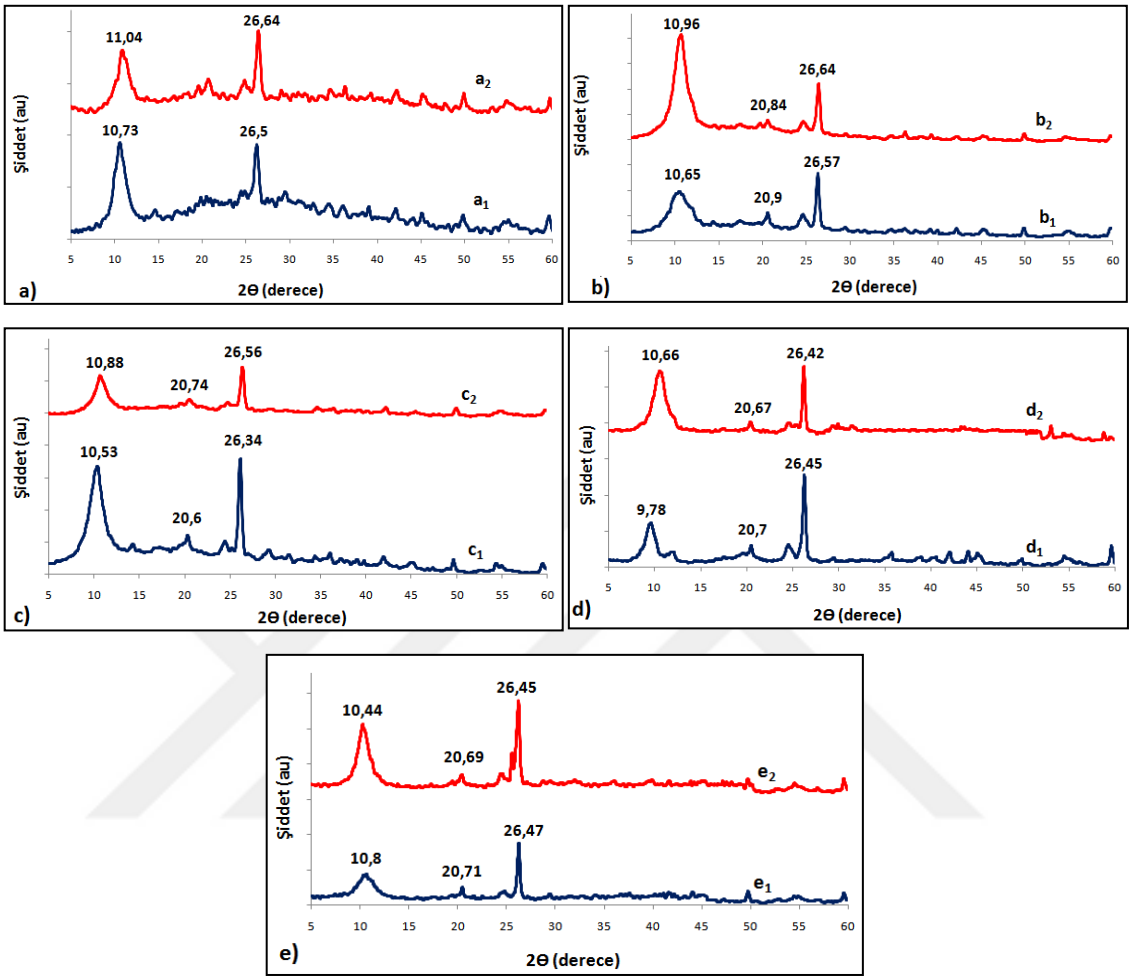
Sentezlenen malzemelerin faz saflığı ve kristalin doğasını karakterize etmek için XRD analizi kullanılmaktadır. Tez çalışması kapsamında başlıca üretilen grafen/grafen oksit tabakalarının sayısı, ara tabaka mesafesi ve grafen kristalit boyutlarının belirlenmesinde asıl olarak XRD' den yararlanılarak yapısal bilgi edinilmiştir.

Bir pikin 2Θ değerindeki konumu büyük ara tabaka mesafesini (d-mesafesini) işaret eder. 2Θ değerindeki pikin şiddetinin azalması, ters orantılı olarak d-mesafesinin arttığını gösterir. d-mesafesinin artması ise oksidasyon seviyesinin arttığının bir göstergesidir. Ayrıca d-mesafesi arttıkça pik yayvanlaşmakta, yayvanlaşan pikin şiddeti düşmekte ve kristal boyutu azalmaktadır (Coroş vd., 2016).

Uygulanan potansiyelin elektrokimyasal eksfoliasyonla elde edilen nanoyapılar üzerine etkisini incelemek amacıyla diğer koşullar sabit tutularak (kütlece %0.05 GO-DI su, 1 saat reaksiyon zamanı) 10-100 V aralığında uygulanan potansiyelin etkisi çalışılmıştır. Grafen oksit-DI su elektrolit çözeltisinin düşük iletkenlik içeriğine bağlı olarak 10 V' tan düşük potansiyellerin eksfoliasyon prosesi için yeterli olmadığı gözlenmiştir. Diğer taraftan 100 V potansiyelden daha yüksek potansiyellerdeuygulanan eksfoliasyonda kullanılan grafit çubuk elektrotların kısa sürede hasar görmesi, elde edilen dispersiyonda GO nanoparçacıklarının topaklaşması sebebiyle ayrılmasının güçleştiği ve SEM ile yapılan yüzey incelemelerinde yüksek potansiyelin oluşan grafen oksit nanoyapılarında hasarlara ve plakalarda kırılmalara yol açtığı görülmüştür. Bu bilgiler ışığında tezde 10V- 25V- 50V- 75V ve 100V çalışma potansiyelleri olarak uygulanmıştır.

Bu çalışmada ortalama 123 tabakadan oluşan grafitten, oksidasyon veelektrokimyasal eksfoliasyonla az ve çok katmanlı grafen vegrafen oksit nanoyapıları karışımı elde edilmiştir. Çok tabakalı grafen (MLG) (d_{MLG}: 0.335-0.348 nm; 2Θ~26 ^{o}) ile yığın grafit ($d_{grafit:}$ 0.335 nm; 2Θ~25 ^{o}) karıştırılmamalıdır. Az tabakalı (FLG) grafen yapılarının (2Θ~21 ^{o}) d-mesafeleri 0.42-0.45 nm aralığında değişmektedir. d-mesafelerindeki bu

değişimler düzensiz ya da kırışık grafen plakalarınınvarlığı olarak da düşünülebilmektedir.



Şekil 3.15 Etanol etkisinin incelendiği GO nanomalzemelerinin XRD spektrumları a_1) 0.025-1h-10V, b_1) 0.025-1h-25V, c_1) 0.025-1h-50V, d_1) 0.025-1h-75V, e_1) 0.025-1h-100V ve a_2, b_2, c_2, d_2, e_2) etanol ile muamele edilmiş GO nanomalzemeler.

XRD analizi ile ilk aşamada elektrokimyasal eksfoliasyon sonrası elde edilen grafen/grafen oksit nanoyapılar ile etanoldedağıtılan nanoyapıların aynı koşullar altında (potansiyel, süre ve kütlece %oran) kıyaslanması yapılmıştır. Burada örnekler için kısaltma yapılarak (örneğin kütlece %0.025 oranda, 1saat boyunca 50V potansiyelde yapılan elektrokimyasal eksfoliasyon için elde edilen ürün 0.025-1h-50V olarak) gösterilmiştir. Şekil 3.15' te kütlece %0.025 oranda, 1h süre ile eksfoliasyon yapılan numunelerin (0.025-1h) ilk olarak etanolde-etanolsüz ortamda dağıtılmış kıyaslaması yapılmıştır; daha sonra en uygun çalışma potansiyeli belirlenmiştir. 2Θ pikine karşılık gelen değerler şekil üzerinde belirtilmiştir; herbir grafen çeşidinin % miktarı XRD'den

elde edilmekte ve piklerin oturtuldukları alanın toplam difraktogramın alanına oranlanmasıyla hesaplanmış ve Çizelge 3.2 ve 3.3' te verilmiştir. Herbir deney setinde, optimum örnekler d-mesafesine ve her bir grafen çeşidinin % miktarına göre belirlenmiştir.

Çizelge 3.2 Elektrokimyasal olarak eksfoliye edilmiş örneklerde her bir grafen çeşidinin % miktarları.

Örnek	**%Alan**		
	%GO	**%FLG**	**%MLG**
%0.025-1h-10V	66,7	-	33,3
%0.025-1h-10V-ETANOL	59,7	-	40,3
%0.025-1h-25V	58,6	13,0	28,4
%0.025-1h-25V-ETANOL	56,0	10,1	33,9
%0.025-1h-50V	**68,2**	**7,7**	**24,1**
%0.025-1h-50V-ETANOL	44,8	3,2	52,0
%0.025-1h-75V	55,6	4,1	40,3
%0.025-1h-75V-ETANOL	36,0	10,0	54,0
%0.025-1h-100V	60.2	3,3	36,5
%0.025-1h-100V-ETANOL	9.4	2,0	88,6

Çizelge 3.3 Elektrokimyasal eksfoliasyonla farklı potansiyellerde hazırlanmış örneklerin aratabaka mesafeleri (d).

Örnek	**d-spacing (nm)**		
	GO (nm)	**FLG (nm)**	**MLG (nm)**
%0.025-1h-10V	0,824	-	0,336
%0.025-1h-10V-ETANOL	0,801	-	0,335
%0.025-1h-25V	**0,830**	**0,425**	**0,335**
%0.025-1h-25V-ETANOL	0,807	0,426	0,334
%0.025-1h-50V	**0,839**	**0,431**	**0,338**
%0.025-1h-50V-ETANOL	0,813	0,431	0,335
%0.025-1h-75V	**0,904**	**0,429**	**0,337**
%0.025-1h-75V-ETANOL	0,829	0,429	0,337
%0.025-1h-100V	0,818	0,429	0,337
%0.025-1h-100V-ETANOL	0,847	0,429	0,337
Hummers' GO	0,898	0,429	0,337
Grafit	-	-	0,339

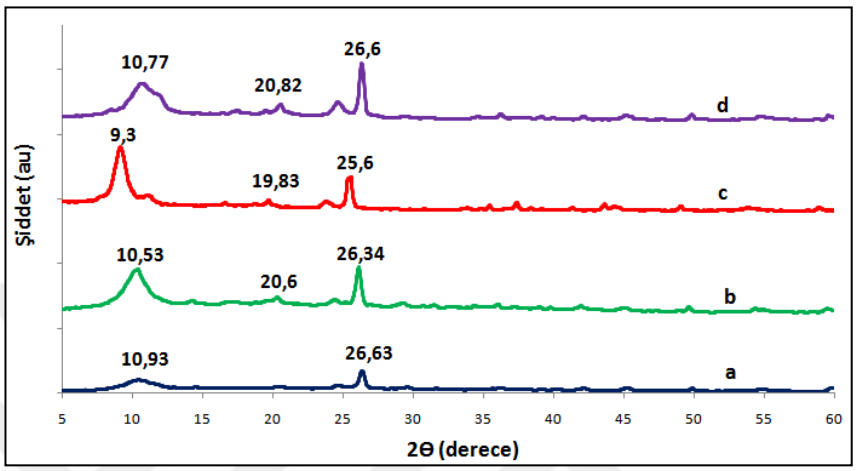
Çizelge 3.2' den örneklerin etanol ile muamele edilmesinden sonra grafen oksit ve az tabakalı grafen oksit (FLG) %miktarlarında azalma görülmekteyken, çok tabakalı grafen oksit %miktarlarında bir artış görülmektedir. Bu da etanolle elde edilen

numunelerden kalın grafitik yapılarda bir artışa yol açtığını göstermektedir. Yine etanol ile muamele sonrası XRD grafiklerinden, GO pikinin (2Ɵ~10 º) şiddetinin arttığı buna paralel olarak da d-mesafesinin azaldığı ve % miktarının da küçüldüğü görülmektedir. Buradan, etanolün eksfoliasyon sonucu nanoyapıların grafen oksitten ziyade grafen yapısına benzettiğinden bahsedilebilir. Etanolle dağıtılmamış diğer farklı voltajlarda elde edilen numuneler kıyaslandığında ise grafen oksitin % miktarının en büyük olduğu (%68.2) ve çok tabakalı grafenin (MLG) yüzdelik olarak en az orana (% 24.1) sahip olması dolayısıyla en fazla GO dönüşümün elde edildiği potansiyelin 50V olduğu görülmüştür.

Farklı potansiyelde hazırlanmış örneklerin aratabaka boşluğu değerlerinin kıyaslandığı Çizelge 3.3' ten, 100 V potansiyelinden başka her potansiyelde grafen oksit için d aratabaka boşluğunun etanolle azaldığı, az tabakalı ve çok tabakalı grafen nanoyapılarında bu mesafenin fazla değişmediği görülmektedir. 10 V potansiyelde hazırlanan örnekler için az tabakalı grafen nanoyapıların elde edilemediği de görülmektedir. Tezde yapılan çalışmalarda grafen oksit nanoyapıların hazırlanması amaçlandığından d_{GO}-mesafelerininsırasıyla 75 V (0.904 nm), 50V (0.839 nm) ve 25 V (0.830 nm) potansiyellerde yapılan çalışmalarda yüksek olduğu görülmektedir. Bundan başka az tabakalı grafen nanoyapılarının ise 50 V potansiyelde en yüksek aratabaka açıklığına sahip olduğu (0.431 nm) ve dolayısıyla bu potansiyelde en yüksek oksidasyona sahip oldukları ve grafitin tabakaları arasında oksijen içeren fonksiyonel grupların oluşmasından kaynaklanabileceği düşünülmektedir (Shalaby vd., 2015).

Elektrokimyasal eksfoliasyonun gerçekleşmesi için seçilen en uygun potansiyel (50 V) ve süre (1 saat) sabit tutulup farklı % kütle elektrolit (GO-DI su) oranlarının kıyaslanması amacıyla Şekil 3.16' daki XRD spektrumundan, GO için XRD pikleri 2Ɵ=9.3-10.93 º arasında çıkmaktayken, en yüksek şiddette grafen oksit piki için %0.05 GO-DI su oranında (2Ɵ=9.3 º' de) görülmektedir. Çizelge 3.4' ten en yüksek GO d ara tabaka boşluğu (0,950 nm) ve Çizelge 3.5' ten en yüksek %GO alanının (%72.8) ise yine %0.05 oranıyla elde edildiği görülmektedir. %0.025 GO-DI su oranından sonra az tabakalı grafen için pik belirmeye başlamış ve 2Ɵ=20,6 º' de görülmüştür. %0.05 ve %0.075 GO-DI su oranlarında ise sırasıyla 2Ɵ=19.83 ve 20.82 º' de açığa çıkmakta ve yine %0.05 GO-DI su oranında en yüksek aratabaka (d=0,447 nm) boşluğuna sahip olduğu görülmektedir. %0.01 ve %0.075 elektrolit konsantrasyonlarında d_{MLG} 0.335 nm

değeriyle grafitin aratabaka boşluğuna (d_{grafit}=0.34 nm) yaklaştığı görülmekte buradan da çok tabakalı grafitik yapıların (sp^3 alanlarında artış) bulunduğundan bahsedilebilmektedir. d-mesafesinin artması daha önce bahsedildiği gibi oksidasyon seviyesinin arttığını göstermektedir. En yüksek oksidasyonun %0.05 kütle oranlınanomalzemede olduğu görülmektedir.



Şekil 3.16 1 h boyunca 50 V potansiyel uygulanarak kütlece a) %0.01, b) %0.025, c) %0.05 ve d) %0.075 GO/DI su elektrolitleriyle elektrokimyasal eksfoliasyonda hazırlanan örneklerin XRD spektrumları.

Çizelge 3.4 1h-50V koşullarında, elektrokimyasal eksfoliasyonla üretilen % kütlece farklı oranlardaki numunelerin aratabaka mesafeleri (d).

Örnek	d-spacing (nm)		
	GO (nm)	FLG (nm)	MLG (nm)
%0.01-1h-50V	0,809	-	0,335
%0.025-1h-50V	0,839	0,431	0,338
%0.05-1h-50V	**0,950**	**0,447**	**0,348**
%0.075-1h-50V	0,821	0,426	0,335

Çizelge 3.5 1h-50V koşullarındaelektrokimyasal eksfoliasyonla üretilen, %kütlece farklı oranlardaki numunelerin %miktarları.

Örnek	%Alan		
	%GO	%FLG	%MLG
%0.01-1h-50V	57,0	-	43,0
%0.025-1h-50V	68,2	7,7	24,1
%0.05-1h-50V	**72,8**	**3,3**	**23,9**
%0.075-1h-50V	56,0	10,9	33,1

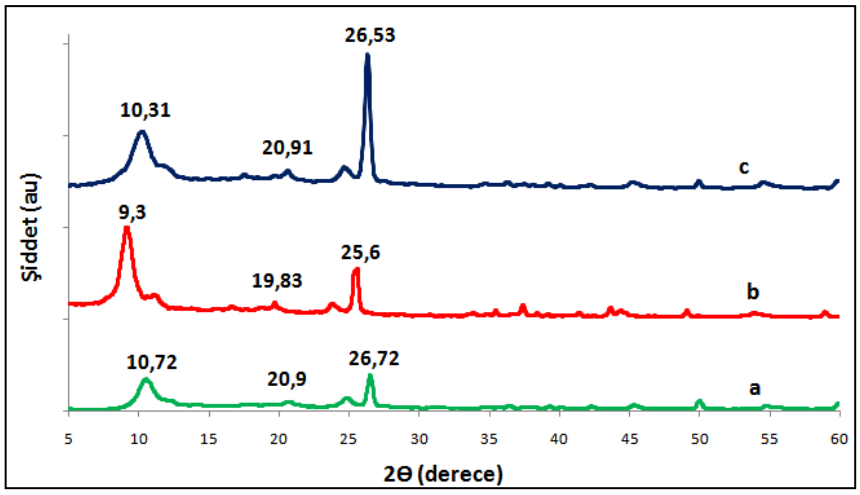
XRD spektrumlarından grafen oksidin optimum üretilme koşulları için en uygun potansiyelin 50 V ve en uygun elektrolit sıvısının %0.05 kütle oranında elde edildiği bulunmuştur. Bu koşullarda farklı elektrokimyasal eksfoliasyon sürelerinin grafen nanomalzemeleri üzerine etkisinin kıyaslanması amacıyla Şekil 3.17' deki XRD spektrumundan, 1 saat için GO'nun XRD piki $2\Theta=9.3^{o}$ ten yüksek şiddette çıktığı görülmekteyken Çizelge 3.6' da tüm grafen nanoyapı türleri en yüksek aratabaka boşluğunun ve yine en yüksek % GO miktarının 1 saatte elde edildiği Çizelge 3.7' deki tablodan doğrulanmaktadır. 30 dk sonra elde edilen numunede az tabakalı grafen oksitin % miktarı en fazla (%10.9) olmasına rağmen yine en yüksek çok tabakalı grafen % miktarının (%47.4) bu sürede elde edildiği ve grafitin tabakaları arasında yeterli oksijen içeren fonksiyonel grupların giremediği yani oksidasyonun da sağlanamadığı (%41.7) görülmektedir. 3 saat yapılan eksfoliasyonda 1 saate kıyasla, GO'nun alanının %59' a gerilemesiyle oksidasyonun azaldığı ve grafit elektrotlardan çözeltiye dökülen büyük parçacıkların topaklanarak çok tabakalı grafen nanoyapılarını artırdığı (% 37.7) görülmektedir.

Çizelge 3.6 %0.05-50V koşullarında, farklı elektrokimyasal eksfoliasyon sürelerinde hazırlanan numunelerin ara tabaka boşluğu (d) değerleri.

Örnek	**d-spacing (nm)**		
	GO (nm)	**FLG (nm)**	**MLG (nm)**
%0.05-30dk-50V	0,824	0,425	0,333
%0.05-1h-50V	**0,950**	**0,447**	**0,348**
%0.05-3h-50V	0,857	0,425	0,336

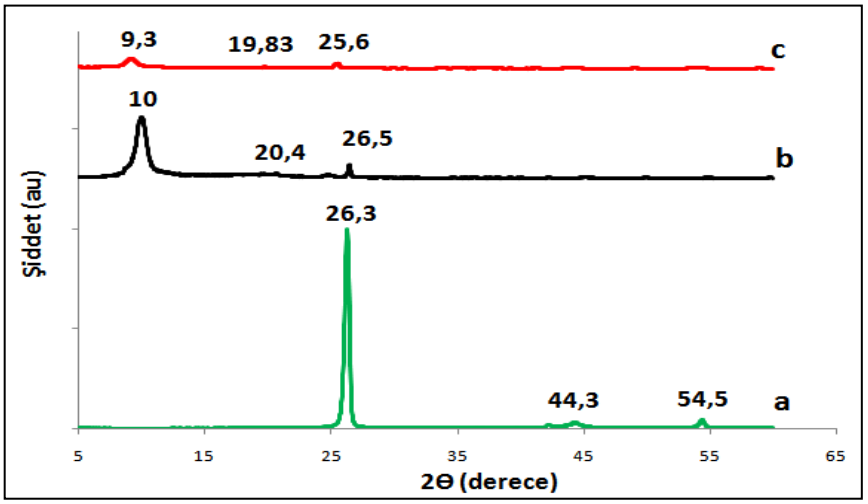
Çizelge 3.7 %0.05-50V koşullarında, farklı elektrokimyasal eksfoliasyonsürelerinde hazırlanan numunelerin % miktarları.

Örnek	**%Alan**		
	%GO	**%FLG**	**%MLG**
%0.05-30dk-50V	41,7	10,9	47,4
%0.05-1h-50V	**72,8**	**3,3**	**23,9**
%0.05-3h-50V	59,0	3,3	37,7



Şekil 3.17 %0.05-50V koşullarında a) 30 dk, b) 1 h ve c) 3 h elektrokimyasal eksfoliasyon uygulanarak hazırlanan örneklerin XRD spektrumları.

XRD spektrumlarından yapılan kıyaslamalarda en iyi dönüşümü sergileyen GO yapısının kütlece %0.05 GO-DI su oranında, 1 h reaksiyon süresinde, 50 V potansiyel (0.05-1h-50V) koşullarında gerçekleştirilen elektrokimyasal eksfoliasyon ile elde edildiği analiz edilmiştir. 0.05-1h-50V nanoyapısını 0.025-1h-25V, 0.025-1h-50V, 0.075-1h-50V,0.025-1h-75V ve 0.05-30dk-50V numuneleri takip etmektedir.



Şekil 3.18 a) Grafit, b) İyileştirilmiş Hummers' GO ve c) %0.05-1h-50V elektrokimyasal eksfoliasyonla hazırlanan GO' in XRD spektrumları.

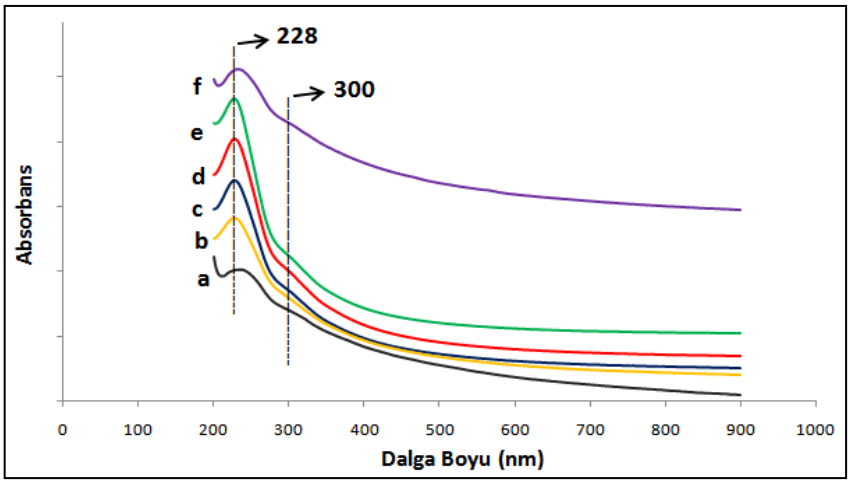
Deneylerde kullanılan grafit çubuğa ait XRD spektrumu Şekil 3.18 (a)'da verilmiştir. Saf grafit plakaları 2θ=26.3 º' de şiddetli bir pik göstermektedir. Ayrıca 26.3 º' ten başka, 44.3 º ve 54.5 º' de konumlanmış sırasıyla (002), (101) ve (004) düzlemlerine

denk gelen pikler sergilemektedir (Peng vd., 2013). Şekil 3.18 (b) ve Şekil 3.18 (c)' de 26,3 °' deki grafitik pikin şiddetinin azaldığı görülmektedir ve sırasıyla 10 ve 9,3 ° değerlerinde pik vermeleri GO yapıya dönüştüklerini göstermektedir.

3.5 Ultraviyole ve Görünür Işık Absorpsiyon (UV-Vis) Spektrofotometresi

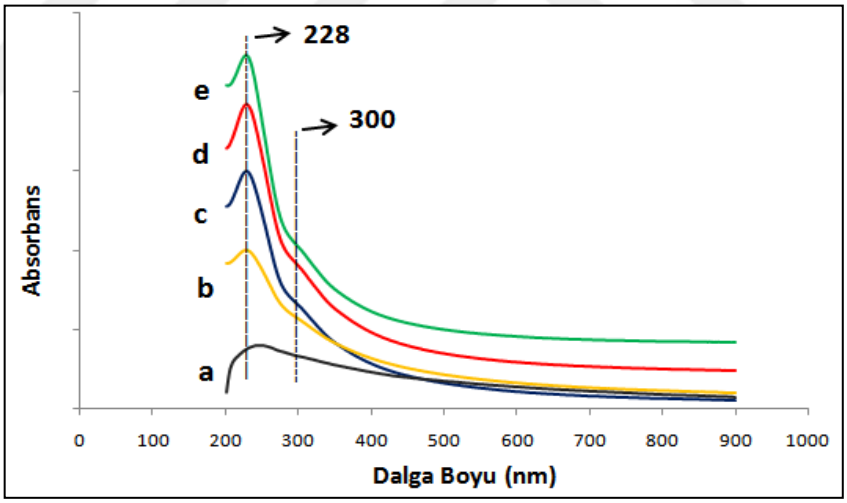
UV görünür bölge spektrofotometre ile ölçülen ve maksimum absorbans değerini veren dalga boyu değeri karakteristik olup nanomalzeme karakterizasyonunda kullanılmaktadır. Ultraviyole-görünür bölge absorpsiyon spektrumlarından, hazırlanan grafen oksit nanoyapıları için iki çeşit karakteristik pik ortaya çıkmaktadır. Bunlardan en önemlisi ve sentezlenen nanoyapının grafen oksit olduğunu gösterecek olan π-π* pike karşılık gelen yaklaşık 229-234 nm dalga boyu aralığında maksimum absorbans değeri verenpik. π-π* plazmon piki 2 farklı etkiye bağlı olmaktadır. Biri nanometre ölçüsündeki sp^2 kümelerle ilgili, diğeri ise C=C, C=O ve C-O bağları gibi bağlayıcı kromofor birimlerinden kaynaklanmaktadır. Bu piklerden bir diğeri ise karbonil gruplarının n-π* geçişlerine karşılık gelen yaklaşık 300 nm'deki omuzdur (Thema vd., 2013; Lai vd., 2012).

Grafen oksitin 230 nm' deki piki ile tabaka sayısı hakkında yorum yapılabilmektedir. Az tabakalı (1-3 tabaka) GO, tek bir pik verirken, omuzun çıkması tabaka sayısındaki artışı (4-10 tabaka) göstermektedir. Tabaka sayısı arttıkça, omuz şiddeti azalarak yayvansı bir görünüm almaktadır. Tabaka sayısı 10' dan fazla ise UV ölçümünde GO için herhangi bir pik ya da omuz açığa çıkmamaktadır (Lai vd., 2012).



Şekil 3.19 1 h boyunca kütlece %0.05 GO/DI su elektroliti ile sentezlenen a) 10 V, b) 25 V, c) 50 V, d) 75 V, f) 100 V potansiyellerde elektrokimyasal eksfoliasyonla sentezlenen örneklerin ve e) İyileştirilmiş Hummers' GO' in UV spektrumları.

Şekil 3.19’ da kütlece %0.05 elektrolitiyle 1 h boyunca farklı potansiyeller uygulanarak sentezlenen GO numunelerinin UV spektrumları görülmektedir. 50 V ve 75 V potansiyellerdeki numunelerde 228 nm’ de geniş bir pik ve yaklaşık 300 nm’ de belirgin bir omuz görülmektedir. Bu belirgin omuz tabaka sayısının az olduğunu (10’dan az) göstermektedir. Hummers’ yöntemiyle elde edilen GO’nun spektrumunda ve literatürde benzer spektrumlar elde edilmiştir (~ 230nm). 25 V potansiyelde üretimde ise yine benzer GO spektrumu elde edilmiş fakat omuz 300 nm’ den 282 nm’ ye kaymıştır. 10 V potansiyeldeki GO spektrumu incelendiğinde ise 228 nm’ deki GO pikinin tam olarak oluşmadığı yani 10 V potansiyelinin GO üretiminde yetersiz kaldığı görülmektedir. 75 V’ tan 100 V’ a çıkıldığında ise 300 nm’ deki omuzun kaybolmaya başladığı ve GO görünümünden uzaklaştığı görülmektedir. Şekilden Hummers’ GO’ya en çok benzeyen nanoyapının 50 V potansiyeldeki elektrokimyasal eksfoliasyonla elde edildiği görüldüğündenbundan sonra en iyi kütlece % elektroliti ve sürenin belirlenmesi amacıyla bu potansiyeldeki değerler incelenmiştir.

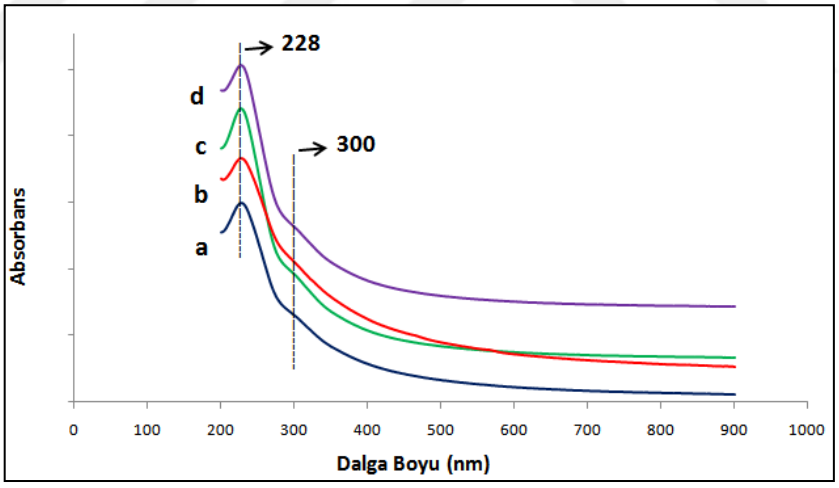


Şekil 3.20 1 h boyunca 50 V potansiyelde kütlece a) %0.01, b) %0.025, c) %0.05, d) %0.075 GO/DI su elektrolitleriyle hazırlanan nanoyapıların ve e) İyileştirilmiş Hummers’ GO’ in UV spektrumları.

50V potansiyelde kütlece % farklı oranlardaki 1 h boyunca sentezlenen nanoyapıların UV spektrumlarının Hummers’ GO’ nunkiyle incelendiği Şekil 3.20’ de, kütlece %0.05’den %0.025 oranlı elektrolit konsantrasyonuna inildiğinde 228 nm’ deki pikin tam oluşmadığı görülmektedir. Bu elektrolit oranının eksfoliasyonun gerçekleşmesi için yeterli olmadığı ancak 298 nm’ de omuz vermesiyle de bir kısmının GO yapısına

dönüştüğünü göstermektedir. Kütlece %0.05 ve 0.075 oranla sentezlenen nanoyapılarda literatürle ve Hummers' GO ile uyumlu UV spektrumlarının elde edildiği görülmektedir. Kütlece %0.01 oranda ise UV spektrumunda pikin ve omuzun çıkmadığı yani GO yapısının tam oluşmadığı görülmektedir. Bu elektrolit oranının eksfoliasyonla GO sentezlenmesi için oldukça düşük olduğundan bahsedilebilmektedir.

Şekil 3.21' de 50 V potansiyelde ve kütlece %0,05 orandaki 3 farklı sürede sentezlenen nanoyapıların UV spektrumunlarında her üç nanoyapının da 228 nm' de pik vermesine rağmen 1 h' den 3 h' e çıkıldığında, çıkan omuzun 300 nm' den 298 nm' ye kaydığı ve ayrıca omuz şiddetinin de azaldığı görülmektedir. Eksfoliasyon süresinin uzamasıyla reaktörde biriken numunenin arttığı ve elde edilen nanoyapıların tabaka sayısında artış olduğunu görülmekte ve böylece UV spektrumunda omuz şiddeti düşük çıkmaktadır. 30 dk' lık eksfoliasyonunUV spektrumu ise 1 h' lik eksfoliasyonla elde edilen GO yapısına oldukça benzer çıkmaktadır. UV spektrumlarından elde edilen sonuçlardan GO yapısına en çok benzeyen üretimin kütlece %0.05 oran elektrolitiyle 50V potansiyelde 1 h süreyle elde edildiği görülmüştür.



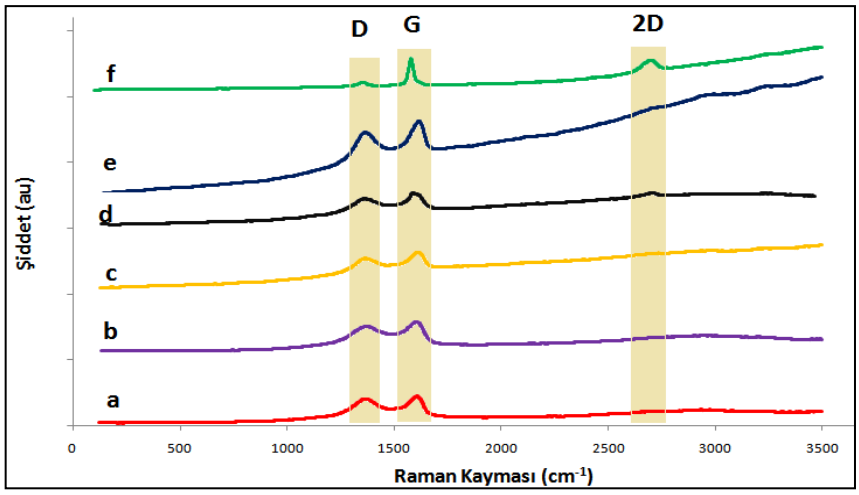
Şekil 3.21 50 V potansiyelde ve kütlece %0,05 GO/DI su elektrolitiyle a) 1 h, b) 3 h ve c) 30 dk sürelerde elektrokimyasal eksfoliasyonla sentezlenen nanoyapıların ve d) İyileştirilmiş Hummers' GO' in UV spektrumları.

3.6 Raman Spektroskopisi

Literatürde az tabakalı grafen nanoplakalar için karakteristik bantlar; 1354 cm^{-1}' de D bandı, 1590 cm^{-1}' de G bandı ve 2700 cm^{-1}' de 2D bandına denk gelmektedir. D bandı düzensizliğin bir ölçüsüdür ve sp^2 yapısında bulunan boşluklardan ve amorf karbon

türlerinden kaynaklanan kusurlara karşılık gelmektedir. Yapıdaki kusurlar, oksidasyon derecesinden kaynaklanmaktadır. Oksidasyon ne kadar güçlü ise grafen kusurları da o kadar çok olacaktır. I_D/I_G oranıyla sp^2 yapısındaki kusur yoğunluğu ölçülmektedir (Peng vd., 2016).

Şekil 3.22' de elektrokimyasal eksfoliasyonla üretilen örneklerin Raman spektrumları görülmektedir. Şekil 3.22' deki spektrumlar a' dan f' ye doğru sıralandığında I_D/I_G oranı da sırasıyla 0.947, 0.907, 0.843, 0.895, 0.813 ve 0.464 olarak açığa çıkmaktadır. I_D/I_G oranındaki artışla üretilen nanoparçacıkların grafitik yapıdan GO yapısına geçtiğini, aynı zamanda sp^2' lerin oranındaki azalmaya yani düzenli yapılardan düzensiz yapılara doğru geçiş olduğunu göstermektedir (Dang vd., 2012). İyileştrilmiş Hummers' GO I_D/I_G oranına (0.913), en yakın oranın %0.05-1h-50V koşullarında üretilen grafen oksit için (0.947) açığa çıktığı ve diğer örneklerden de en yüksek değerde oksidasyona sahip olduğu görülmektedir. Ayrıca bu örneğin Raman spektrumundan, geniş çaplı bir oksidasyona bağlı olarak 1354 cm^{-1}' deki D bandı da güçlü ve oldukça belirgin bir hale gelmiştir. Bu durum sp^2 alanlarındaki düzlem içi indirgenmeyi yani grafitik yapıdan GO yapısına geçildiğini göstermektedir (Stankovich vd., 2007). 2D bandının çok yüksek değerlere doğru kaydığı ve hatta kaybolduğu gözlenmiştir. 2D bandının bu şeklinden daha okside olmuş bir yapı olduğunu hatta tüm grafit tabakalarının oksitlendiğini göstermektedir (Thema vd., 2013). Ayrıca 2D band şiddetinde bir artış tabaka sayısında bir azalışa sebep olmaktadır. Yukardaki grafikte 0.025-1h-50V koşullarındaki (f) ve 0.025-1h-25V koşullarında üretilen grafen oksitlerin 2D bandları diğer örneklere nazaran daha belirgindir bu da bize bu düşük konsantrasyonda az tabakalı grafen yapılar elde edilebileceğini göstermektedir. Yine I_D/I_G oranının en düşük olduğu f' de gösterilen 0.025-1h-50V koşullarındaki örneğin ise en az oksitlenmiş yapıda olduğundan söz edilebilmektedir.



Şekil 3.22 a) 0.05-1h-50V, b) 0.05-30dk-50V, c) 0.025-1h-75V, d) 0.025-1h-25V, e) 0.075-1h-50V ve f) 0.025-1h-50V numunelerinin Raman spektrumları.

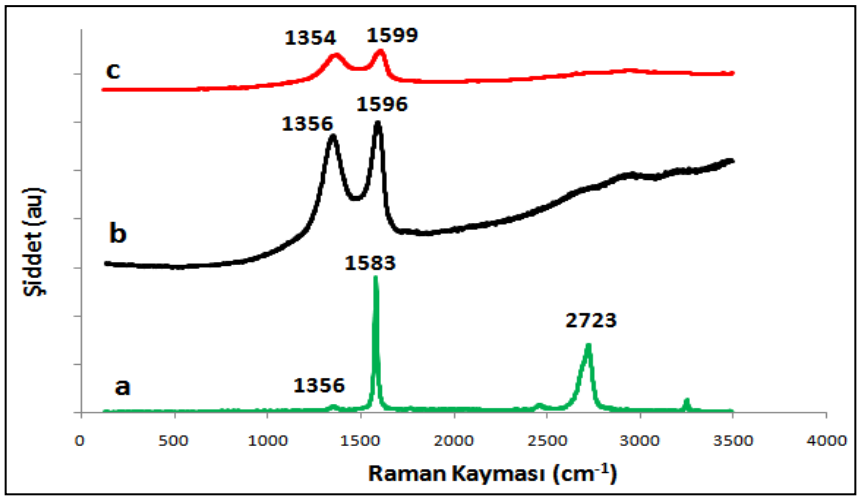
G bandı, grafen plakasını içeren sp^2 hibritlenmiş karbon atomlarını kapsayan düzlem içi titreşimsel bir moddur ve grafitik pulcuğun kalınlığıyla doğrudan ilişkilidir. Grafit yapıdan GO yapısına gidildikçe tabaka sayısı azalmakta ve doğru orantılı olarak G bandının şiddeti de azalmaktadır. Tabaka sayısı yaklaşık 10' u geçince daha düşük dalga boylarına kaymaktadır (Yoon vd., 2009). Ayrıca yapıda tabaka sayısı arttıkça G-bandı pozisyonu daha düşük enerji pozisyonlarına kaymakta ve eklenen her bir grafen tabakasıyla kısmi olarak bağların yumuşatılmasını göstermektedir (Url3). Şekil 3.22' de G-bandının düşük enerji pozisyonlarından yüksek enerji pozisyonlarına doğru sıralanması f>d>b>a>e>c şeklinde açığa çıkmaktadır. Yani en az tabakalı yapıya sahip örnek 0.025-1h-75V koşullarında açığa çıkmaktayken en grafitik örneğin ise yine en az oksitlenmiş yapı olduğu belirlenen 0.025-1h-50V koşullarındaki örnek olduğundan bahsedilebilmektedir. Buradan da aynı konsantrasyondaki örneğin uygulanan voltajla tabaka sayısının azaltılabileceği görülmektedir.

Raman spektrumundan alınan veriler, grafeni grafitten ayıran G ve 2D doruklarının farklı şiddette olduğu bildirilmiştir. Tek tabaka grafenin Raman taramasında G pikinin 2D pikinden oldukça küçük olduğu, grafitin Raman taramasında ise bunun tam tersinin gerçekleştiği bilinmektedir. Literatürde I_{2D}/I_G oranı grafen yapısında yüksek derecede sp^2 hibritlenmiş karbon-karbon bağlanmayı göstermektedir (Dubale vd., 2014) ve tek tabakalı grafen için yaklaşık 2.0 dolaylarında çıktığı bilinmektedir. Şekil 3.22' de I_{2D}/I_G oranı açısından a' dan f' ye doğru sıralandığında ise 0.714, 0.725, 0.991, 0.994, 1.267 ve 0.958 olarak açığa çıkmış ve grafene en yakın örneğin 0.075-1h-50V koşullarından

üretildiği görülmüştür. En çok grafen okside benzeyen örnekler ise 0.025-1h-50V ve 0.025-30dk-50V koşullarında üretilmişlerdir.

Raman spektrumunda G ve 2D şiddetleri ile grafen-grafit ayrımı yapılabilmektedir. Saf grafitin Raman spektrumunda 1583 cm^{-1}' de belirgin bir G-bandı görülmektedir (Stankovich vd., 2007).

Şekil 3.23 (a)' da elektroliz deneylerinde kullanılan grafit çubuğun Raman spektrası görülmektedir. Grafit çubuk I_{2D}/I_G=0.51 ve I_D/I_G=0.05 oranlarına sahiptir. 1356 cm^{-1}' deki D bandının şiddetinin çok zayıf olması kusurlu yapılarının az olduğu bilgisini vermektedir. ~1583 cm^{-1}' deki G bandında ise oldukça şiddetli ve belirgin bir pik mevcuttur ve bu pik ~2723 cm^{-1}' de ortaya çıkan 2D bandından oldukça büyüktür. Şekil 3.23 (b)' de ise iyileştirilmiş Hummers' GO' in Raman spektrumu görülmektedir. Grafitte gözlenen D bandının şiddetinin aynı dalga boyunda ancak geniş çaplı bir oksidasyona bağlı olarak güçlü ve belirgin bir hale geldiği ve 1596 cm^{-1}' ye kayan G bandının da yine genişlemiş olduğu gözlenmiştir (Stankovich vd., 2007). I_D/I_G oranının 0,913 gibi yüksek bir değerde ve ~2686 cm^{-1} civarındaki 2D bandının çok yüksek değerlerde açığa çıkmasıyla amorf bir özellik göstermesi tüm grafit tabakalarının oksitlendiğini göstermektedir (Thema vd., 2013). Elektrokimyasal eksfoliasyonla üretilen ve en iyi özellikler sergileyen %0.05-1h-50V özellikli GO örneğinin Raman spektrumu ise Şekil 3.23 (c)' de görülmektedir. Grafitten grafen okside dönüşmede D pikinin şiddeti artmakta, G piki genişlemekte ve grafite oranla daha yüksek dalga sayısına (1583' den 1599' a) kaymaktadır. İyileştirilmiş Hummers' GO ile yaklaşık aynı değerlerde pikler veren elektrokimyasal grafen oksidin I_D/I_Goranı ise 0,947' ye artış göstermiştir. Bu artış, grafit çubuğun elektrokimyasal oksidasyonu sırasında oksijen fonksiyonel grupların grafitik zincirlere girdiklerini ve dolayısıyla oksidasyon sırasında D bandının arttığını da göstermiştir. Yani iyileştirilmiş Hummers' GO' e oranla elektrokimyasal eksfoliasyonla daha okside ve tabaka sayısı azalmış bir yapı elde edilmiştir.



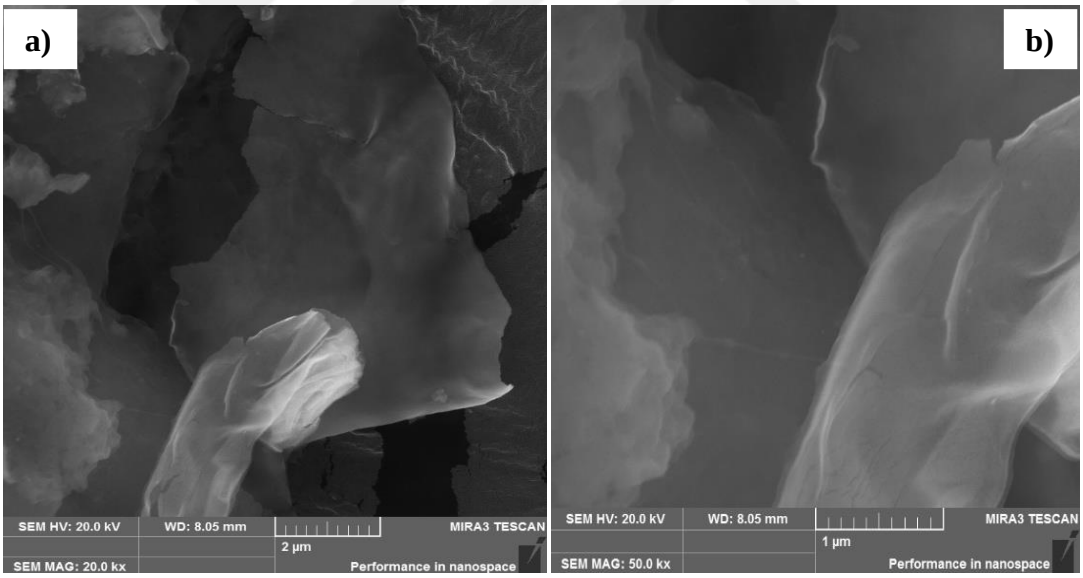
Şekil 3.23 a) Grafit çubuk, b) İyileştirilmiş Hummers' GO ve c) kütlece %0.05-1h-50V koşullarında elektrokimyasal eksfoliasyonla üretilen GO örneklerinin Raman spektrumları.

3.7 Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)

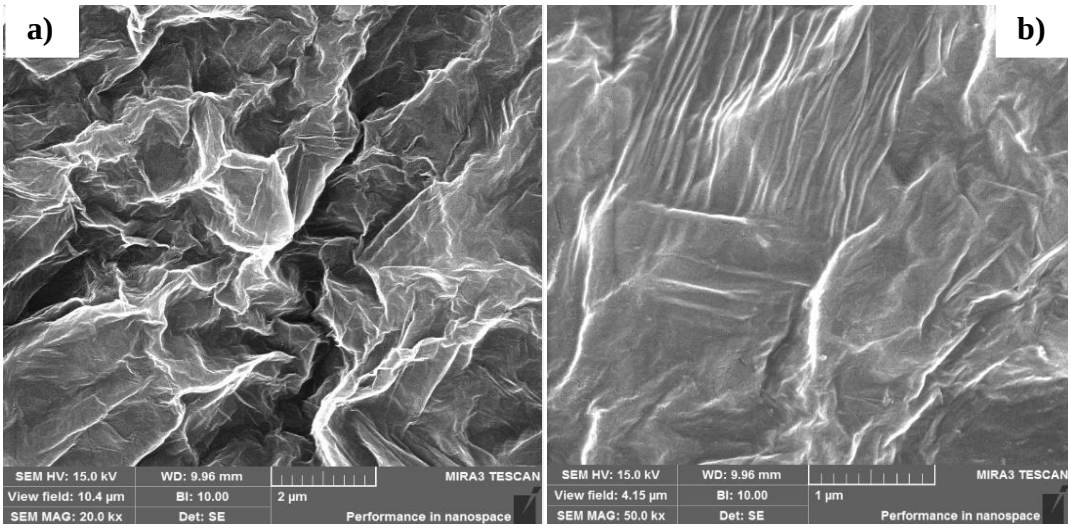
Elektrokimyasal eksfoliasyonda en iyi özellik sergiledikleri belirlenen 6 farklı koşuldaki; 0.05-1h-50V, 0.05-30dk-50V, 0.075-1h-50V, 0.025-1h-50V,0.025-1h-25V ve 0.025-1h-75V GO nanoyapılarının 20.00 ve 50.00 kx büyütmedeki FESEM (alan etkili taramalı elektron mikroskobu) görüntüleri çekilerek morfolojileri ve yapıları incelenmiştir.

Uygulanan bir voltajda, grafitin çok katmanlı yapısı zayıf asit gibi davranan grafen oksit ile birbirinden ayrılarak az tabakalı grafen nanoyapılar (FLGNs) olarak adlandırılan ince grafitik pulcuklara ayrılmaktadırlar. Mikroskopi şekillerinden kusurlu ve çok tabakalı yığılmış yapıda elektrokimyasal olarak eksfoliye olmuş FLGNs elde edildiğini göstermektedir. Sentezlenen ince grafitik plakaların morfolojilerindeki değişimler elektrolit konsantrasyonu arttırılarak analiz edilmiştir. Elektrokimyasal eksfoliasyon süresi 1 saat, uygulanan potansiyel 50 V olarak uygulandığı koşullarda % kütlece elektrolit oranı artırıldığında, Şekil 3.26' larda (% kütlece 0.075 konsantrasyonda), Şekil 3.27 (% kütlece 0.025) ve Şekil 3.24 (%kütlece 0.05)'lara göre daha kalın ve grafitik yapıların elde edildiği görülmektedir. Buradan elektrolit çözeltisinde kullanılan çözeltinin yüksek konsantrasyonunun grafitik yapıları birbirinden uzaklaştırmaya yetmediği ve topaklaşmaya sebep olduğundan bahsedilebilmektedir. Elektrokimyasal eksfoliasyon süresinin 1 saat, % kütlece 0.025 elektrolit oranının sabit olduğu koşullarda potansiyel değiştirilerek kıyaslama yapılacak olursa, 25 V potansiyelin

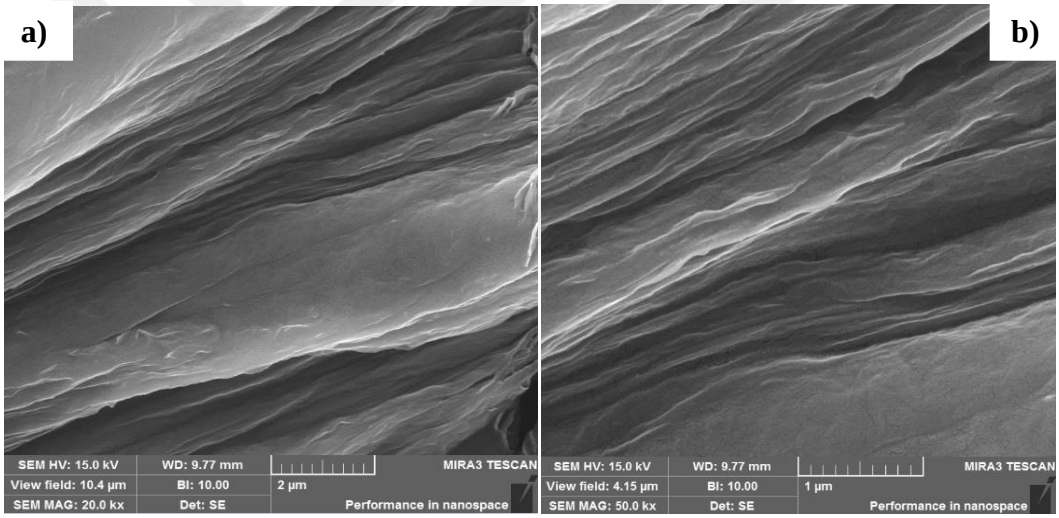
uygulandığı Şekil 3.28’ de düşük potansiyelin grafitik yapıları birbirinden uzaklaştırmaya yetmediği ve nispeten kalın grafitik yapıların elde edildiği, 75 V yüksek potansiyeli altında ise (Şekil 3.29) alan büyüklüğü artmış daha büyük plakalar, kenarı kıvrılmış ve düzensiz yapılar elde edildiği görülmektedir. En iyi elektrokimyasal eksfoliasyon koşulunun olduğu daha önceden belirlenen 0.05-1h-50V koşullarındaki Şekil 3.24’ de ise literatürle uyumlu şekilde az tabakalı grafen plakalarının bolca kusurlu oldukları, kenarlarının buruşmuş ve kıvrılmış şekilde olduğu görülmektedir. Kenarlardaki kusurların oksijenlenmeden kaynaklanabileceğine atfedilmiş bu yapının içsel iskeletsel kısmının ise, substrata göre transparan şeklinde görüldüğü, yarı-saydam plakaya benzer yapı olarak açığa çıkmıştır (Sahoo ve Mallik, 2015; Thanh vd., 2017). Şekil 3.25’ te ise 30 dk uygulanan eksfoliasyonun aynı şartlarda ancak elektrokimyasal eksfoliasyon süresinin uzadığı 1 saate göre (Şekil 3.24) grafen nanoyapılarını plakalar şeklinde ayırmaya yeterli olmadığı ve daha büyük ve kıvrılmış büyük tomar halinde bulundurduğunu ve böylelikle de daha az kusurlu yapılar elde edildiği ortadadır.



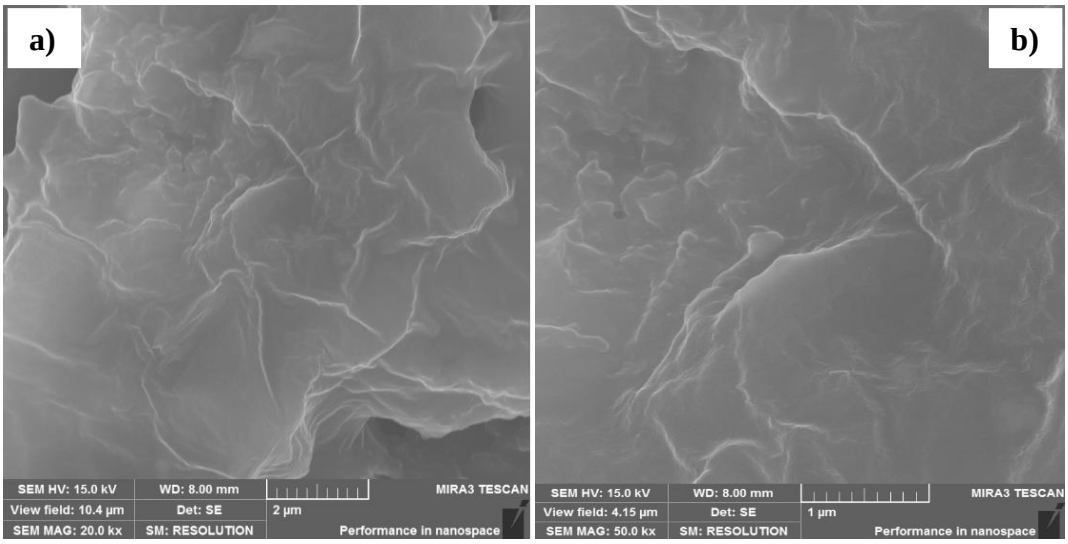
Şekil 3.24 0.05-1h-50V koşulunda elektrokimyasal eksfoliasyonla üretilen GO nanoyapılarının a) 20.00 kx ve b) 50.00 kxbüyütmelerde çekilen mikrografikleri.



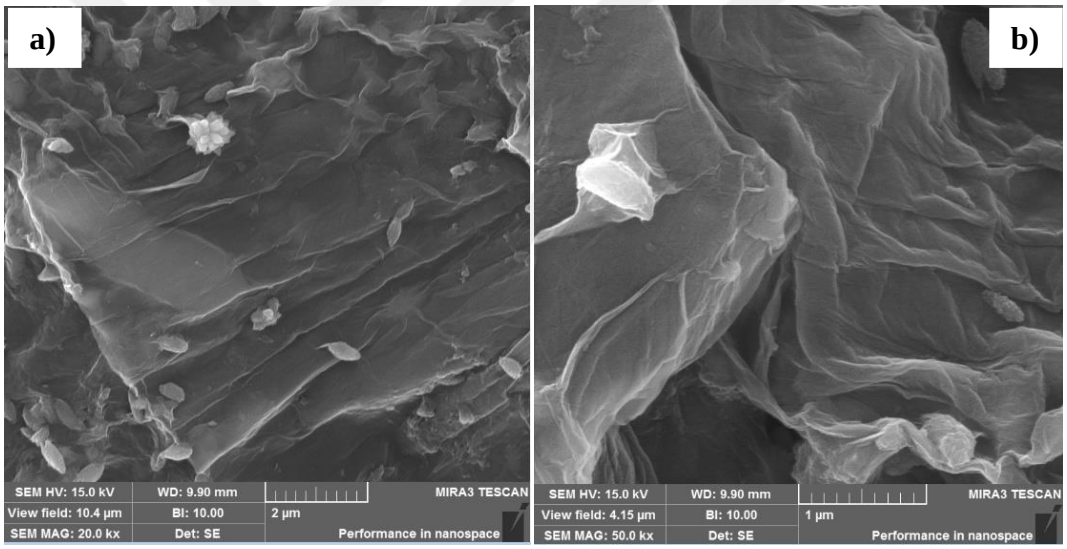
Şekil 3.25 0.05-30dk-50V koşulunda elektrokimyasal eksfoliasyonla üretilen GO nanoyapılarının a) 20.00 kx ve b) 50.00 kx büyütmelerde çekilen mikrografikleri.



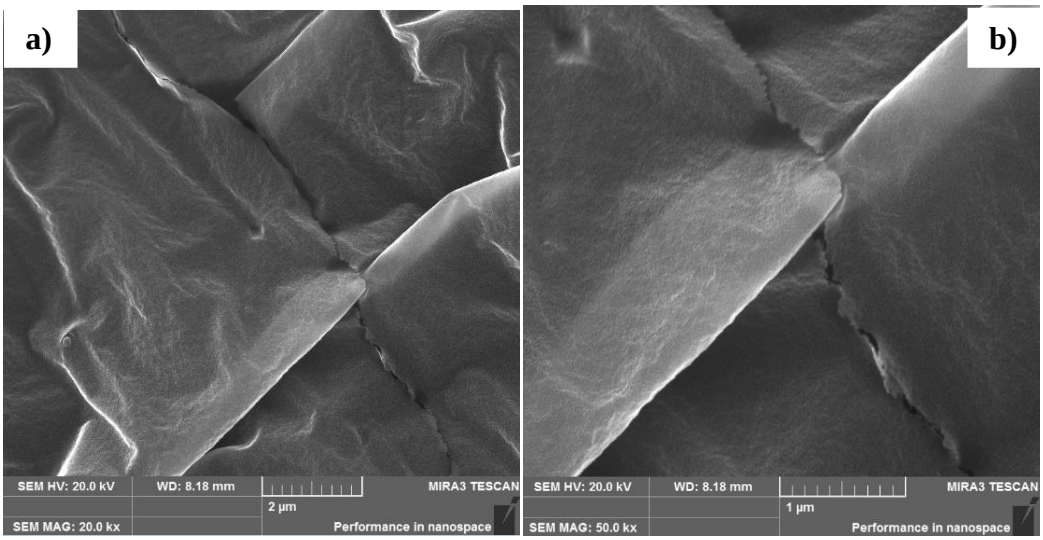
Şekil 3.26 0.075-1h-50V koşulunda elektrokimyasal eksfoliasyonla üretilen GO nanoyapılarının a) 20.00 kx ve b) 50.00 kx büyütmelerde çekilen mikrografikleri.



Şekil 3.27 0.025-1h-50V koşulunda elektrokimyasal eksfoliasyonla üretilen GO nanoyapılarının a) 20.00 kx ve b) 50.00 kx büyütmelerde çekilen mikrografikleri.

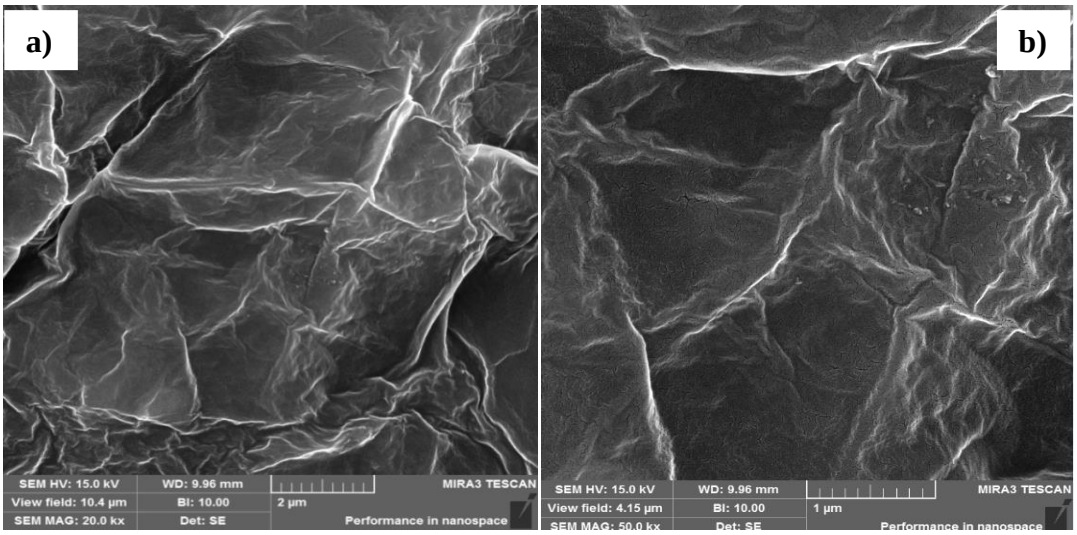


Şekil 3.28 0.025-1h-25V koşulunda elektrokimyasal eksfoliasyonla üretilen GO nanoyapılarının a) 20.00 kx ve b) 50.00 kx büyütmelerde çekilen mikrografikleri.



Şekil 3.29 0.025-1h-75V koşulunda elektrokimyasal eksfoliasyonla üretilen GO nanoyapılarının a) 20.00 kx ve b) 50.00 kx büyütmelerde çekilen mikrografikleri.

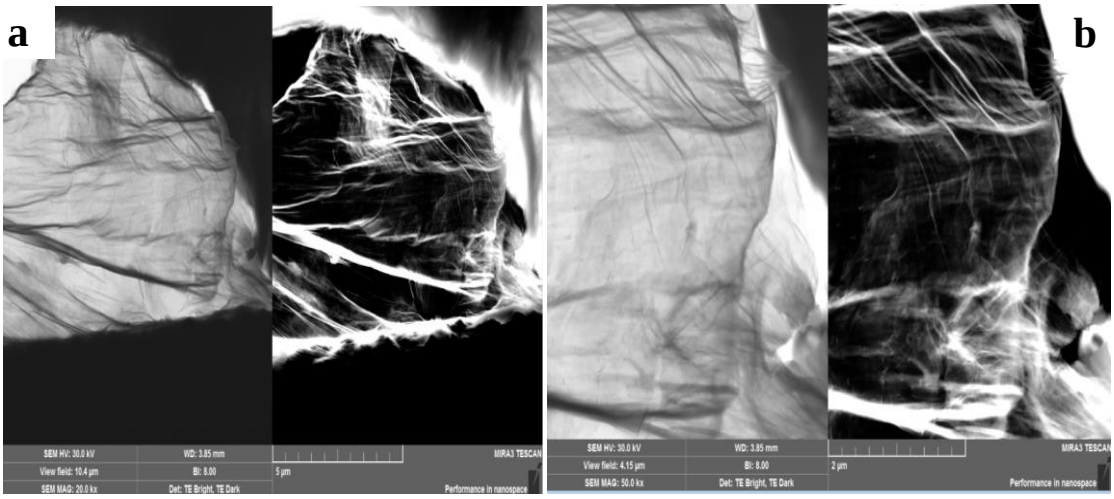
Şekil 3.30' da da görüldüğü üzere iyileştirilmiş Hummers' grafen oksidin FESEM şekillerinden literatürle de uyumlu bir şekilde tane boyutu ve yüzey morfolojisi Şekil 3.25' deki 0.05-30dk-50V koşullarındaki elektrokimyasal eksfoliasyonla üretilen grafen okside oldukça benzemektedir. 20.00 kx ve 50.00 kx' deki FESEM şekillerinden gevşek süngerimsi büyük gözenekli üç-boyutlu bir yapıyı andırdığı görülmektedir (Paulchamy vd., 2015). Elektrokimyasal eksfoliasyonla üretilen grafen okside (0.05-1h-50V) kıyasla daha kıvrımlı ve daha aglomera şeklinde bir yapıda olduğu görülmektedir. Bunun sebebini kimyasal yolla üretilen grafen oksit tabakaları arasında daha az oksijen içeren grupların varlığı olduğunu ileri sürmüşlerdir. Bu iki yöntemle de az tabakalı grafen hazırlamak mümkün olabilmektedir (Chen vd., 2015). Eksfoliasyon süresi uzadıkça tabakaların birbirinden ayrılmasının kolaylaştığı, aglomera yapılarda azalma olduğu ve daha saydam ve tabakaya benzer yapılar açığa çıktığı görülmektedir (0.05-1h-50V).



Şekil 3.30 İyileştirilmiş Hummers' GO nanoyapılarının a) 20.00 kx ve b) 50.00 kx büyütmelerde çekilen mikrografikleri.

3.8 Geçirimli Elektron Mikroskobu (TEM)

Elektrokimyasal eksfoliasyonla sentezlenen ve en iyi yapıya sahip 0.05-1h-50 V koşullarındaki grafen oksit nanoyapının yüzey morfolojisi ve kristalin doğası STEM ile analiz edilmiş ve 20.0 kx büyütmedeki morfoloji Şekil 3.31. a' da, 50.0 kx büyütme ise Şekil 3.31. b' de verilmiştir.

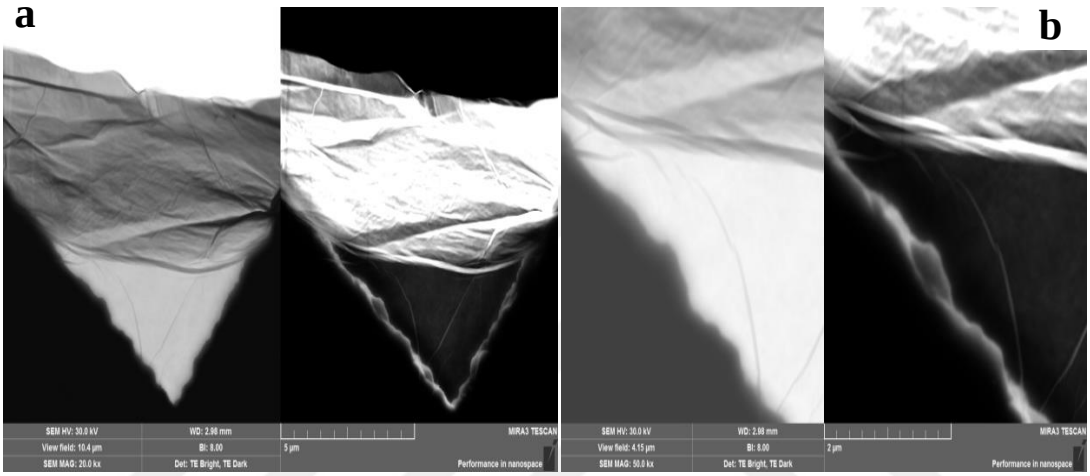


Şekil 3.31 %0.05-1h-50V koşullarında elektrokimyasal eksfoliasyonla üretilen GO nanoyapısının a) 20.00 kxve b) 50.00 kx büyütmedeki TEM görüntüleri.

Örneğin plakamsı ve geçirgen bir morfolojiye sahip olduğu görülmektedir. Buradan grafen oksidin yığın halinde az tabakalı bir yapıya sahip olduğu söylenebilmektedir. Ayrıca nanoyapının oldukça transparan bir yapıya sahip olmasından, bu örneğin yüksek

miktarlarda oksijenlenmiş fonksiyonel gruplara sahip olduğundan bahsedilebilmektedir (Krishnamoorthy vd., 2013).

Şekil 3.32’ de ise iyileştirilmiş Hummers’ grafen oksidin STEM görüntülerinden birçok kısmi olarak oksitlenmiş tabaka içeren plaka tipli bir yapıya sahip olduğu görülmektedir. Bu örneğin transparanlığı elektrokimyasal eksfoliasyonla elde edilen Şekil 3.31’ deki örneğe göre daha azdır, bu da yapıda daha çok tabaka bulunduğunu göstermektedir (Krishnamoorthy vd., 2013).



Şekil 3.32 İyileştirilmiş Hummers’ GO nanoyapısının a) 20.00 kx ve b) 50.00 kx büyütmedeki TEM görüntüleri.

,

4. SONUÇLAR

Yapılan çalışmalar, iyileştirilmiş Hummers' grafen oksit/DI su elektrolitiyle grafit çubukların anot ve katot olarak kullanıldığı iki elektrotlu bir hücrede ultrasonikasyonun da etkisiyle oda sıcaklığında grafen ve grafen oksit nanoyapılarının elektrokimyasal eksfoliasyonla hazırlanabileceğini göstermiştir.

Farklı parametrelerde hazırlanan elektrokimyasal eksfoliasyon sonrası elde edilen GO nanoyapıları hem kendi aralarında hem de İyileştirilmiş Hummers' yöntemi sonrası elde edilen GO nanoyapılarıile kıyaslanarak en uygun koşullar belirlenmiştir.

Uygulanan potansiyelin elektrokimyasal eksfoliasyonla hazırlanan grafen oksidin kalitesi üzerine etkisinin incelendiği çalışmada, 50 V potansiyelde hazırlanan grafen oksit nanoyapılarının en iyi kaliteye ve yapısal olarak kusursuz özelliklere sahip olduğu belirlenmiştir.

Elektrolitin kütlece % oranının elde edilen grafen oksitlerin kalitesi üzerine etkisi incelendiğinde, kütlece %0.05 oranın en iyi kalitede grafen oksit nanoyapıların üretilmesi için uygun konsantrasyon olduğu gözlenmiştir.

Elektrokimyasal eksfoliasyonla elde edilen grafen oksitlerin kalitesi üzerine sürenin etkisi incelendiğinde 1 saat eksfoliasyon süresinin kusursuz ve verimi yüksek grafen oksit elde edilmesinde yeterli olduğu görülmüştür.

Elektrokimyasal eksfoliasyonla üretilen nanoyapıların ve iyileştirilmiş Hummers' GO nanoyapılarınınzeta potansiyel, ısıl iletkenlik ve yoğunluk gibi fiziksel özelliklerinin analizleri yapılmıştır. Ayrıca karakterizasyonları için UV-Vis, FTIR, XRD, Raman SEM ve TEM analizlerinden yararlanılmıştır.

Zeta potansiyeli ölçümlerinden elektrokimyasal eksfoliasyonla üretilen tüm nanoyapılarınzeta potansiyel değerleri kararlılık kritik değer olan 25 mV değerin üstünde çıkmıştır. 1 saat 50 V potansiyelde kütlece %0.05 GO/DI su elektrolitiyle üretilen grafen oksit nanoyapıları en yüksek zeta potansiyel değeri (31-37 mV) verdiğinden en kararlı nanoyapılar olarak bulunmuştur. Ayrıca iyileştirilmişHummers' yöntemiyle üretilen GO ile de kıyaslamalar yapılmış ve tüm elektrokimyasal

eksfoliasyonla hazırlanan nanoyapılarınındaha kararlı olduğu zeta potansiyel ile belirlenmiştir.

Isıl iletkenlik ölçümleriyle elektrokimyasal eksfoliasyonda uygulanan potansiyel arttıkça ısıl iletkenlik değeri de artış göstermiş ve 50 V potansiyelden sonra çalışılan tüm konsantrasyonlarda yaklaşık aynı değeri vermiştir. İyileştirilmiş Hummers' GO'nun 50 V potansiyelde elektrokimyasal yöntemle üretilenlere göre daha düşük ısıl iletkenlik gösterdiği görülmüştür. Elektrokimyasal GO ile kıyaslandığında ise en iyi ısıl iletkenliğe sahip olan %0.05-1h-50V özellikli GO'nun ısıl iletkenlik değeri, iyileştirilmiş Hummers' GO' e kıyasla %8.96 artış sağlamıştır.

FTIR spektrumlarından, İyileştirilmiş Hummers' GO'ya en yakın özellikte örnekler 50 V potansiyelde 1 saat boyunca elektrokimyasal eksfoliasyonla birlikte kütlece %0.05 oranlı GO/DI su elektrolitiyle hazırlanmışlardır. Literatürde GO için belirtilen hidroksil, epoksi, karbonil ve karboksil gruplar gibi oksijen bulunduran gruplar ile yaklaşık olarak aynı dalga boylarında pikler verdiğinden iyileştirilmiş Hummers' GO' ya oldukça benzemektedir. Numunelerin etanollü- etanolsüz kıyaslaması FTIR ile de yapılmış ve etanolde muamele sonrası genel olarak yapılarda karboksilik ve epoksi grupların azaldığı ve bazılarında belirgin bir şekilde indirgenmiş grafen oksit için görülen piklerin oluştuğu gözlemlenmiştir.

X-ışını kırınım difraksiyonu incelendiğinde, elektrokimyasal grafen oksidin optimum üretilme koşulları 50 V potansiyel ve kütlece %0.05 oranında elektrolitle elde edildiği bulunmuştur. Grafit 2θ=26,5 ° açısında şiddetli bir pik vermiş ve grafitten GO yapısına gidildikçe bu pikin şiddeti azalmıştır. Onun yerine tüm numunelerde 2Ɵ değerleri 9,30-10,93 ° arasında olan ve grafen oksit için açığa çıkan yeni pik oluşumu gözlenmiştir. Etanolün eksfoliasyon sonucu nanoyapılarıngrafen oksitten ziyade grafen yapısına benzettiğinden bahsedilebilmektedir.

UV spektrumlarından elde edilen sonuçlardan elektrokimyasal eksfoliasyonlaüretilen GO nanoyapılarının ~ 228 nm' de büyük bir pik, ~ 300 nm' de geniş omuz verdikleri görülmüştür. Literatürle uyumlu olan bu değerler hazırlanan örneklerin GO olduklarını doğrulamaktadır. GO yapısına en çok benzeyen üretimin kütlece %0.05 oran elektrolitiyle 50 V potansiyelde 1 h süreyle elde edildiği görülmüştür.

Raman spektrumlarından, elektrokimyasal eksfoliasyonla üretilen örnek için grafitten grafen okside dönüşmede D pikinin şiddetinin arttığı, G pikinin genişlediği ve grafite oranla daha yüksek dalga sayısına (1583' den 1599' a) kaydığı görülmüştür. İyileştirilmiş Hummers' GO ile yaklaşık aynı değerlerde pikler veren elektrokimyasal grafen oksidin I_D/I_G oranı ise 0.913' den 0,947' ye artış göstermiştir. Bu artış, grafit çubuğun elektrokimyasal oksidasyonu sırasında oksijen fonksiyonel grupların grafitik zincirlere girdiklerini ve dolayısıyla oksidasyon sırasında D bandının arttığını da göstermiştir. Yani iyileştirilmiş Hummers' GO'ya oranla elektrokimyasal eksfoliasyonla daha okside olmuş ve tabaka sayısı azalmış nanoyapılar elde edilmiştir.

SEM mikrografik sonuçlarına göre, daha önce belirlenen en iyi elektrokimyasal eksfoliasyon koşulunda (0.05-1h-50V) literatürle uyumlu şekilde az tabakalı grafen plakalarının bolca kusurlu oldukları, kenarlarının kıvrılmış şekilde ve yarı saydam tabakaya benzer yapılar açığa çıktığı görülmektedir. İyileştirilmiş Hummers' grafen oksidin FESEM şekillerinden gevşek süngerimsi büyük gözenekli üç-boyutlu bir yapıyı andırdığı görülmektedir. Elektrokimyasal eksfoliasyonla üretilen grafen okside (0.05-1h-50V) kıyasla daha kıvrımlı ve daha aglomera şeklinde bir yapıda olduğu görülmektedir. Bunun sebebini kimyasal yolla üretilen grafen oksit tabakaları arasında daha az oksijen içeren grupların varlığı olduğunu ileri sürmüşlerdir. Bu iki yöntemle de az tabakalı grafen hazırlamak mümkün olabilmektedir.

TEM sonuçlarından, 0.05-1h-50V koşullarındaki grafen oksit nanoyapınınplakamsı ve transparan bir morfolojiye sahip olduğu görülmüştür. Ayrıca nanoyapının oldukça transparan bir yapıya sahip olmasından, bu örneğin yüksek miktarlarda oksijenlenmiş fonksiyonel gruplara sahip olduğu da açığa çıkmaktadır. İyileştirilmiş Hummers' grafen oksidin STEM görüntülerinden bu örneğin transparanlığının elektrokimyasal eksfoliasyonla elde edilen örneğe göre daha az oluşu, yapısında daha çok tabaka bulunduğunu göstermektedir.

İyileştirilmiş Hummers' metoduna dayanan kimyasal eksfoliasyondagrafen türevleri büyük miktarlarda üretebilmekte ancak sentez sırasında çok fazla kimyasal kullanılması dezavantajıdır. Elektrokimyasal eksfoliasyonladüşük maliyetli, hızlı ve kolay bir şekilde üretim gerçekleştirilmiştir. Ayrıca sentez sırasında kimyasal herhangi bir madde kullanılmaması sayesinde doğaya dost bir yaklaşımdır. Proses koşullarının optimize

edilerek büyük ölçekte ve sürekli GO üretimi için gelecekte iyi bir alternatif yöntem olacağı düşünülmektedir.

Elektrokimyasal eksfoliasyonla üretilen en kaliteli örneklerin özelliklerinin, İyileştirilmiş Hummers' yöntemiyle üretilen GO ve grafitle kıyaslanması Çizelge 4.1 'de verilmiştir.

Çizelge 4.1 Elektrokimyasal eksfoliasyonla üretilen grafen oksit nanomalzemelerin İyileştirilmiş Hummers' GO ve grafitle karşılaştırılması

Numune Adı	**Renk**	**%Verim**	**Yoğunluk (g/cm^3)**	**Isıl İletkenlik (%Artış)**
0.05-1h-50V	Açık Kahverengi	2,17	0,9988	15,74
0.05-30dk-50V	Açık Kahverengi	2,50	0,9987	12,52
0.075-1h-50V	Koyu Kahverengi	1,68	0,9988	14,41
0.025-1h-25V	Açık Sarı	4,44	0,9988	11,46
0.025-1h-50V	Koyu Sarı	4,40	0,9988	15,22
0.025-1h-75V	Koyu Sarı	4,18	0,9988	14,84
Hummers' GO	Koyu Sarı	14,2	0,9988	7,03
Grafit	Siyah	-	2,1	-

KAYNAKLAR

Alanyalıoğlu, M., Segura, J.J., Sole, J.O. ve Pastor, N.C. (2012). The synhesis of graphene sheets with controlled thickness and order using surfactant- assisted electrochemical processes. *Carbon*, 50, 142-152.

Ambrosi, A., Pumera, M. (2016). Electrochemically exfoliated graphene and graphene oxide for energy storage and electrochemistry applications. *Chemistry a European Journal*, 22, 153-159.

Anonim (2010). Graphene. Kungl. Vetenskaps Akademien.

Arbuzov, A.A., Muradyan, V.E. ve Tarasov, B.P. (2012). Synthesis of few-layer graphene sheets via chemical and thermal reduction of graphite oxide. *Sumy State University*, 1 (1), 2304-1862.

Ateş, H. (2015). Nano parcacıklar ve nano teller.*Gazi Üniversitesi Teknoloji Fakültesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü*, 3, 437-442.

Ateş, M. (2009). Nanoteknoloji ve uygulamaları. *Namık Kemal Üniversitesi Kimya Ana Bilim Dalı*, 14, 59100.

Bao, B.Q., Zhang, H., Wang, Y., Ni, Z., Yan, Y., Shen, Z.X., Loh,K.P. ve Tang D.Y. (2009). Atomic-layer graphene as a saturable absorber for ultrafast pulsed lasers. *Advanced Functional Materials*, 19, 3077-3083.

Bhardwaj, N.K., Duong, T.D. ve Nguyen, K.L. (2004). Pulp charge determination by different methods: effect of beating/refining. Colloids *and Surfaces A: Physichem. Eng. Aspects*, 236, 39-44.

Binnig, G., Quate, C.F. ve Gerber, C.H. (1986). Atomic force microscope. *Physical Review Letters*, 56, 930-933.

Blake, P., Brimicombe, P.D., Nair, R.R., Booth, T.J., Jiang, D., Schedin, F., Ponomarenko, L.A., Morozov, S.V., Gleeson, H.F., Hill, E.W., Geim, A.K. ve Novoselov, K.S. (2008). Graphene-based liquid crystal device. *Nano Letters*, 8, 1704-1708.

Bond, A.M. (1980). Modern polarographic methods in analytical chemistry. *CRC Press*, 4.

Bubert, H., Jenett, H. (2002). Surface and thin film analysis. *Wiley- VCH Verlag GmbH*, Weinheim.

Chakrabarti,M.H., Manan, N.S.A., Brandon, N.P., Maher, R.C., Mjalli, F.S., AlNashef, I.M., Hajimolana, S.A., Hashim, M.A., Hussain, M.A. ve Nir, D. (2015). One-pot electrochemical gram-scale synthesis of graphene using deep eutectic solvents and acetonitrile. *Chemical Engineering Journal*, 274, 213–223.

Chen, C.W., Liu, Z.T., Zhang, Y.Z., Ye, J.S. ve Lee, C.L. (2015). Sonoelectrochemical intercalation and exfoliation for the preparation of defective graphene sheets and their application as nonenzymatic H2O2 sensors and oxygen reduction catalysts. *Royal Society of Chemistry*, 10, 1039.

Chen, D., Feng, H. ve Li, J. (2012). Graphene oxide: preparation, functionalization, and electrochemical applications. *Chemical Reviews*, 112, 6027−6053.

Chen, K., Xue, D. ve Komarneni S. (2017). Nanoclay assisted electrochemical exfoliation of pencil core to high conductive graphene thin-film electrode. *Journal of Colloid and Interface Science*, 487, 156–161.

Chen, W., Yan, L. ve Bangal, P.R. (2010). Chemical reduction of graphene oxide to graphene by sulfur-containing compounds. *The Journal Physical Chemistry*, 114, 19885–19890.

Chua, C. K., Pumera, M.(2014). Chemical reduction of graphene oxide: A synthetic chemistry viewpoint, *Chem. Soc. Rev*., 43, 291.

Coraux, J., N'Diaye, A.T., Busse, C. ve Michely, T. (2007). Structural coherency of graphene on Ir(111). *Nano Letters*, 8, 565-570.

Coroş, M., Pogacean, F., Ros, M.C., Socaci, C., Borodi, G., Magerus, L., Biris, A.R. ve Pruneanu, S. (2016). Simple and cost-effective synthesis of graphene by electrochemical exfoliation of graphite rods. *Royal Society Of Chemistry*, 6, 2651–2661.

Creager, S. (2007). Solvents and supporting electrolytes, in handbook of electrochemistry. *Elsevier*, 57-72, Amsterdam.

Cui, A.L., Feng, G.X., Zhao, Y.F., Kou, H.Z., Li, H., Zhu, G.H., Hwang, H.S., Oh, H.C., Kwon, Y.J. ve Lee, D.C. (2009). Synthesis and separation of mellitic acid and graphite oxide colloid through electrochemical oxidation of graphite in deionized water. *Electrochemistry Communications*, 11, 409–412.

Dang, T.T., Pham, V.H., Hur, S.H., Kim, E.J., Kong, B.S. ve Chung, J.S. (2012). Superior dispersion of highly reduced graphene oxide in N,N-dimethylformamide. *Journal of Colloid and Interface Science*, 376, 91-96.

Diltemiz, S.E. (2010). Aletli Analiz Laboratuvarı. *T.C. Anadolu Üniversitesi Yayınları.,*289, Eskişehir.

Dimiev, A.M., Alemany, L.B. ve Tour, K.M. (2013). Graphene oxide. Origin of acidity, ıts ınstability in water, and a new dynamic structural model. *American Chemical Society Nano*, 7, 576-588.

Doğan, H.Ö. (2014). Grafit oksitin elektrokimyasal indirgenmesi ile grafen ve metal-grafen kompozit sentezi. *Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Kimya Ana Bilim Dalı* (Doktora Tezi), Erzurum.

Dragoman, D., Dragoman, M. ve Mauller A.A. (2008). Graphene -a one-atom- thick material for microwave devices. Romanian *Journal Of Information Sience And Technology*, 11, 29-35.

Dubale, A.A., Su, W.N., Tamirat, A.G., Pan, C.J., Aragaw, B.A., Chen,H.M., Chen, C.H. ve Hwang B.J. (2014). The synergetic effect of graphene on Cu_2O nanowire arrays as a highly efficient hydrogen evolution photocathode in water splitting. *Journal of Materials Chemistry A*, 2, 18383-18397.

Egerton, R.F. (2005). Physical principles of electron microscopy an introduction to TEM, SEM, and AEM, *Alberta University Physics Department*, Alberta.

Eravcu, F. (2016). Karbon tabanlı nanomalzemelerin sentezi, karakterizasyonu, reolojisi, ısıl iletkenliği ve kararlılığı. *Cumhuriyet Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü* (Yüksek Lisans Tezi), 81s, Sivas.

Erdemoğlu, M. (2015). Kolloitler yüzey yükü zeta potansiyel. *İnönü Üniversitesi Madem Mühendisliği Bölümü Cevher Hazırlama Ana Bilim Dalı*, 2-78, Malatya.

Falkovsky, L.A. (2008). Optical properties of graphene. *Journal of Physics*, 129, 012004.

Ferralisa, N., Carraro, C. (2014). Evolution of interfacial intercalation chemistry on epitaxialgraphene/SiC by surface enhanced Raman spectroscopy. *Applied Surface Science*, 320, 441–447.

Gee, C.M., Tseng, C.C., Wu, F.Y., Chang, H.P., Li, L.J., Hsieh, Y.P., Lin, C.T. ve Chen, J.Y. (2013). Flexible transparent electrodes made of electrochemically exfoliated graphene sheets from low-cost graphite pieces. *Displays*, 34, 315–319.

Geim, A.K. (2009). Graphene: Status and prospects. *Manchester Centre for Mesoscience and Nanotechnology*, University of Manchester, Oxford Road M13 9PL, Manchester, UK.

Guo, H.L., Wang, X.F., Qian, Q.Y., Wang, F.B. ve Xia, X.H. (2009).A green approach to the synthesis of graphene nanosheets. *American Chemical Society*, 3, 2653–2659.

Hossaina, S.T., Wang, R. (2016). Electrochemical exfoliation of graphite: effect of temperature and hydrogen peroxide addition. *Electrochimica Acta*, 216, 253–260.

Huang, X., Li, S., Qi, Z., Zhang, W., Ye, W. ve Fang, Y. (2015). Low defect concentration few-layer graphene using a two-step electrochemical exfoliation. *Nanotechnology*, 26, 105602.

Hummers, W.S., Offeman, R. (1958). Preparation of Graphitic Oxide. *Journal Of The American Chemical Society*, 80 (6), 1339.

Hunter R.J. (1993). Introduction to modern colloid science , *Oxford University Press*, 338, New York.

Ibrahim A. (2015). The growth of epitaxial graphene for two-dimensional electronics. *The Graduate School of Engineering and Sciences of İzmir Institute of Technology in Physics* (Master of Science), İzmir.

Ji X., Cui L., Xu Y. ve Liu J. (2015). Non-covalent interactions for synthesis of new graphene based composites. *Composites Science And Technology*, 106, 25-31.

Jibrael, R.I., Mohammed., M.K.A. (2016). Production of graphene powder by electrochemical exfoliation of graphite electrodes immersed in aqueous solution. *Optik*, 127, 6384–6389.

Kahraman, M. (2011). Proteinlerin yüzeyde zenginleştirilmiş Raman saçılmasıyla tayini için yeni yöntemlerin geliştirilmesi. *İTÜ Fen Bilimleri Kimya Ana Bilim Dalı* (Doktora Tezi), İstanbul.

Kır, M. (2015). Raman mikrospektroskopi araştırmaları. *Trakya Üniversitesi Fen Bilimleri Fizik Ana Bilim Dalı* (Doktora Tezi), Edirne.

Konuk, M., Oktay, S. (2007). Biyolojik sistemlerde uygulamalara yeni bir yaklasım: Nanoteknoloji ve nanomateryaller. *Gıda Teknolojileri Elektronik Dergisi*, 3, 23-34.

Kozal, B. (2012). Karbon tabanlı petek örgülerin elektronik özellikleri. *Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Fizik Anabilim Dalı* (Doktora Tezi), Ankara.

Krishnamoorthy, K., Veerapandian, M., Yun, K. ve Kim, S.J. (2013). The chemical and structural analysis of graphene oxide with different degrees of oxidation. *Carbon*, 53, 38-49.

Kumar, B., Baraket, M., Paillet, M., Huntzinger, J.R., Tiberj, A., Jansen, A.G.M., Vila, L., Cubuku, M., Vergnaud, C., Jamet, M., Lapertot, G., Rouchon, D., Zahab, A.A., Sauvajol, J.L., Dubois, L., Lefloch, F. ve Duclairoir, F. (2016). Growth protocols and characterization of epitaxial graphene on SiC elaborated in a graphite enclosure. *Physica E*, 75, 7–14.

Lai, Q., Zhu, S., Luo, X., Zou, M. ve Huang, S. (2012). Ultraviolet-visible spectroscopy of graphene oxides. *AIP Advances2*, 032146, 1-5.

Li, X., Cai, W., Colombo, L. ve Ruoff, R.S. (2009). Evolution of graphene growth on Ni and Cu by carbon ısotope labeling. *Nano Letters*, 9, 4268-4272.

Lin, Y.H., Yang, C.Y., Liou, J.H., Yu, C.P. ve Lin, G.R. (2013). Using graphene nano-particle embedded in photonic crystal fiber for evanescent wave modelocking of fiber laser. *Optics Express*, 21, 16763-16776.

Liu, N., Luo, F., Wu, H., Liu, Y., Zhang, C. ve Chen, J. (2008). One-step ionic-liquid-assisted electrochemical synthesis of ionic-liquid-functionalized graphene sheets directly from graphite. *Advanced Functional Materials*, 18, 1518–1525.

Low, C.T.J., Walsh, F.C., Chakrabarti, M.H., Hashim, M.A. ve 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. ve Loh, K.P. (2009).One-pot synthesis of fluorescent carbon nanoribbons, nanoparticles, and graphene by the exfoliation of graphite in ionic liquids. *American Chemical Society Nano*, 3, 2367–2375.

Marcano, D.C., Kosynkin, D.V., Berlin, J.M., Sinitskii, A., Sun, Z., Slesarev, A., Alemany, L.B., Lu, W. ve Tour, J.M. (2010).Improved synthesis of graphene oxide. *American Chemical Society Nano*, 4, 4806-4814.

Matsumoto, Y., Tateishi, H., Koinuma, M., Kamei, Y., Ogata, C., Gezuhara, K., Hatakeyama, K., Hayami, S., Taniguchi, T. ve Funatsu, A. (2013). Electrolytic graphene oxide and its electrochemical properties. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 704, 233–241.

Mehrota R. (2000). Infrared Spectroscopy, Gas Chromotography in Food Analysis. *Encyclopedia of Analytical Chemistry*, John Wiley & Sons Ltd, Chichester.

Meyer, E., Heinzelman, H. (1992). Scanning Tunneling Microscopy II. *Springer (Editors**: Wiesendanger**, Roland, **Güntherodt,** Hans-Joachim)*, 28, 99-149, Berlin.

Morales, G.M., Schifani, P., Ellis, G., Ballesteros, C., Martı´nez, G., Barbero, C. ve Salavagione, H.J. (2011). High-quality few layer graphene produced by electrochemical intercalation and microwave-assisted expansion of graphite. Carbon, 49, 2809–2816.

Nair R.R., Blake P., Grigorenko A.N., Novoselov K.S., Booth T.J., Stauber T., Peres N.M.R. Ve Geim A.K. (2008). Fine structure constant defines visual transparency of graphene. *Science*, 320, 1308.

Najafabadi, A.T., Gyenge, E. (2014). High-yield graphene production by electrochemical exfoliation of graphite: Novel ionic liquid (IL)–acetonitrile electrolyte with low IL content. *Carbon*, 71, 58-69.

Navarro, C.G.,Meyer, J.C.,Sundaram, R.S., Chuvilin, A., Kurasch, S., Burghard, M., Kern, K.ve Kaiser, U. (2010). Atomic structure of reduced graphene oxide. *Nano Letters*, 10, 1144–1148.

Noronha, N., Duggan, E., Ziegler, G.R., Stapleton, J.J., O'Riordan, E.D. ve O'Sullivan, M. (2008). Comparison of microscopy techniques for the examination of the microstructure of starch-containing imitation cheeses. *Food Research International*, 41, 472–479.

Novoselov, K.S., Geim A. K., Morozov, S.V., Yiang, D., Zhang, Y., Dubonos, S.V., Grigorieva, I.V. ve Firsov, A.A. (2004). Nomenclature and terminology of graphite intercalation compounds, *Science*, 306, 666.

Novoselov, K. S. (2011). Nobel lecture: graphene: materials in the flatland. *Reviews Of Modern Physics*, 83, 837-849.

Obraztsov, A.N., Obraztsova, E.A., Tyurnina, A.V. ve Zolotukhin, A.A. (2007). Chemical vapor deposition of thin graphite films of nanometer thickness. *Carbon*, 45, 2017–2021.

Onaran, K. (2000). Malzeme Bilimi. *İTÜ*, 8. Baskı, İstanbul.

Owens, F.J. (2008). Electronic and magnetic properties of armchair and zigzag graphene nanoribbons. *Journal of Chemical Physics*, 128, 194701.

Özcan, A., Şahin, Y. (2011). A novel approach for the determination of paracetamol based on the reduction of N-acetyl-p-benzoquinoneimine formed on the

electrochemically treated pencil graphite electrode. *Analytica Chimica Acta*, 685, 9-14.

Özdemir, O., Çinku, K., Uslu, T., Kılıç, E. ve Çelik, M.S. (2013). Taşkömürü ve Linyit Kömürlerinin Tuzlu Su İçerisinde Flotasyon Davranışları. *Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen ve Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 13, 1-14.

Parker, A.J., Dickinsona, J.W., Boxalla, C. ve Joycea, M.J. (2013). An electrochemical method for the production of graphite oxide. *Department of Engineering*, Lancaster University, Lancaster, LA1 4YR, UK.

Parvez, K., Wu, Z.S., Li, R., Liu, X., Graf, R., Feng, X. ve Müllen, K. (2014). Exfoliation of graphite into graphene in aqueous solutions of inorganic salts. *Journal of the American Chemical Society*, 136, 6083-6091.

Parvez, K., Yanga, S., Fengb, X. ve Müllena, K. (2015).Exfoliationofgrapheneviawetchemicalroutes. *Synthetic Metals*, 210, 123–132.

Paulchamy, B., Arthi, G. ve Lignesh B.D. (2015).A simple approach to stepwise synthesis of graphene oxide nanomaterial.*Journal of Nanomedicine and Nanotechnology*, 2157-7439.

Pei, S., Cheng, H.M. (2012). The reduction of graphene oxide, *Carbon*, 50, 3210.

Peng, S., Fan, X., Li, S. ve Zhang, J. (2013). Green synthesis and characterization of graphite oxide by orthogonal experiment. *J. Chil. Chem. Soc*., 58, 4, 2213-2217.

Peng, W., Li, H., Hu, Y., Liu, Y. ve Song, S. (2016). Characterisation of reduced graphene oxides prepared from natural flaky, lump and amorphous graphites. *Materials Research Bulletin*, 78, 119-127.

Pokpas, K., Zbeda, S., Jahed, N., Mohamed, N., Baker, P.G. ve Iwuoha, E.I. (2014). Electrochemically reduced graphene oxide pencil-graphite in situ plated bismuth-film electrode for the determination of trace metals by anodic stripping voltammetry. *International Journal of Electrochemical Science*, 9, 736 – 759.

Rao, C.N.R., Sood, A.K., Subrahmanyam, K.S. ve Govindaraj, A. (2009). Graphene: The new two-dimensional nanomaterial. *Angewandte Chemie*, 48, 7752-7777.

Rao, K.S., Senthilnathan, J., Liu, Y.F. ve Yoshimura, M. (2014). Role of peroxide ions in formation of graphene nanosheets by electrochemical exfoliation of graphite. *Scientific Reports*, 4, 4237.

Rozploch, F., Patyka, J. ve StankowskiJ. (2007). Graphenes bonding forces in graphite. *Acta Physica Polpnica A*, 112.

Sahoo, S.K., Mallik, A. (2015). Simple, fast and cost-effective electrochemical synthesis of few layer graphene nanosheets. *World Scientific Nano*, 10, 1-10.

Santhanam, K.S.V., Kandlikar, S.G., Mejia, V. ve Yue, Y. (2016). Electrochemical process for producing graphene, graphene oxide, metal composites, and coated substrates. *US Patent* US20160017502A1, January, 21.

Sengupta, R., Bhattacharyaa, M., Bandyopadhyay, S. ve Bhowmick, A.K. (2011). A review on the mechanical and electrical properties of graphite and modified graphite reinforced polymer composites. Progress in Polymer Science, 36, 638–670.

Shalaby, A., Nihtianova, D., Markov, P., Staneva, A. D., Iordanova, R. S., Dimitriev, Y.B. (2015).Structural analysis of reduced graphene oxide by transmission electron microscopy. *Bulgarian Chemical Communications*, 47, 1, 291–295.

Skoog, D.M. (1981). Principles of Instrumental Analysis, *West*, II. Ed.

Skoog, D.A., Holler, F.J.ve Nieman, T.A. (1998). Principles of Instrümental Analysis, fifth edition, In: Kılıç E., Köseoğlu F., Yılmaz H., Enstrümental Analiz İlkeleri. *Bilim Yayıncılık*, Ankara.

Skoog, D.A., Holler, F.J. ve Nieman, T.A. (2000). Enstrümantal analiz ilkeleri. *Bilim Yayıncılık (Çeviri: Kılıç, E., Köseoğlu, F. ve Yılmaz, H.)*, Ankara.

Sommer, A.J. (2002). Mid-infrared Transmission Microspectroscopy in Handbook of Vibrational Spectroscopy, Eds. Chalmers, M.J., Griffiths, P.R. *John Wiley &Sons Ltd*, Oxford.

Song J., Wang X. ve Chang C.T. (2014). Preparation and characterization of graphene oxide. *Journal of Nanomaterials*, Artical ID 276143, 2014, 1-6.

Sönmezoğlu, S., Koç, M. ve Akın, S. (2012). İnce film üretim teknikleri. *Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 28(5), 389-401.

Stankovich, S., Dikin, D.A., Piner, R.D., Kohlhaas, K.A., Kleinhammes, A., Jia, Y., Wu, Y., Nguyen, S.T. ve Ruoff, R.S. (2007). Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide. *Carbon*, 45, 1558-1565.

Su, C.Y., Lu, A.Y., Xu, Y., Chen, F.R., Khlobystov, A.N. ve Li, L.J. (2011). High-quality thin graphene films from fast electrochemical exfoliation. *American Chemical Society*, 5, 2332–2339.

Sudesh, Kumar, N., Das, S., Bernhard, C ve Varma, D.G. (2013). Effect of graphene oxide doping on superconducting properties of bulk MgB2. *Superconductor Science and Technology*, 26, 095008, 1-8.

Teh, S.L. (2011). The ımpact of non-covalent ınteractions on the dispersion of fullerenes and graphene in polymers. *University of Tennessee* (Masters Theses), Knoxville.

Tepe, A. (2007).Nanoteknolojide nano ölçekteki yapıların yerel olmayan elastisite çerçevesinde incelenmesi. *İ.T.Ü. Fen Bilimleri İnşaat Mühendisliği Ana Bilim Dalı* (Doktora Tezi), 4-13s, İstanbul.

Thanh, D.V., Li, L.J., Chu, C.W., Yen, P.J. ve Wei, K.H. (2014). Plasma-assisted electrochemical exfoliation of graphite for rapid production of graphene sheets. *RSC Advances*, 4, 6946-6949.

Thanh, D.V., Oanh, P.P., Huong, D.T. ve Le, P.H. (2017). Ultrasonic-assisted cathodic electrochemical discharge for graphene synthesis. *Ultrasonics Sonochemistry*, 34, 978–983.

Thema, F.T., Moloto, M, J., Dikio, E. D., Nyangiwe, N. N., Kotsedi, L., Maza, M. ve Khenfouch, M. (2013). Synthesis and characterization of graphene thin films by chemical reduction of exfoliated and intercalated graphite oxide, *Hindawi Publishing Corporation Journal of Chemistry*, 1-6.

Thu, T.V., Tanizawa, Y., Phuc, N.H.H., Ko, K.J. veSandhu, A. (2013). Synthesis and characterization of graphite nanoplate. *Journal of Physics*, 433, 012003.

Tiyek, İ., Dönmez, U., Yıldırım, B., Alma, M.H., Ersoy, M.S., Karataş, Ş. ve Yazıcı, M. (2016). Kimyasal yöntem ile indirgenmiş grafen oksit sentezi ve karakterizasyonu. *Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi*, 20 (2), 346-357.

Tural, H., Gökçel, H.İ. ve Ertaş, F.N. (2006). Enstrümental analiz I elektroanalitik yöntemler. *Ege Üniversitesi Fen Fakültesi Yayınları*, 194-197, İzmir.

Türk, H. Elektrokimya. *Anadolu Üniversitesi*, Ünite 14, 283-300.

Uslu, İ. (2013). X-ışını fotoelektron spektrometresi. *Gazi Üniversitesi*, Ankara.

Vickeman, J.C., Gilmore, I.S. (2009). Surface Analysis: The Principal Techniques.

Waiwijit, U., Kandhavivorn, W., Oonkhanond, B., Lomas, T., Phokaratkul, D., Wisitsoraat, A. ve Tuantranont, A. (2014). Cytotoxicity assessment of MDA-

MB-231 breast cancer cells onscreen-printed graphene-carbon paste substrate. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 113, 190-197.

Wang, M.C., Yan, C., Ma, L., Hu, N. ve Chen, M.W. (2012). Effect of defects on fracture strength of graphene sheets. *Computational Materials Science*, 54, 236–239.

Weinberg, N.L. (1972). Simplified Construction of Electrochemical Cells. *Journal of Chemical Education*, 49, 120.

Weng, W.G., Chen, G.H., Wu, D.J., Lin, Z.Y. ve Yan, W.L. (2003). Preparation and characterizations of nanoparticles from graphite via an electrochemically oxidizing method. *Synthetic Metals*, 139, 221–225.

Wissler, M. (2006). Graphite and carbon powders for electrochemical applications. *Journal of Power Sources*, 156, 142–150.

Wu, Z.S., Zhoua, G., Yina, L.C., Rena, W., Lia, F. ve Chenga, H.M. (2012). Graphene/metal oxide composite electrode materials for energy storage. *Nano Energy*, 1, 107–131.

Yang, X.,Liu, G.,Balandin, A.A. ve Mohanram, K. (2010).Triple-mode single-transistor graphene amplifier and ıts applications. American Chemical Society Nano, 4, 5532-5538.

Yang, C.Y., Wu, C.L., Lin, Y.H., Tsai, L.H., Chi, Y.C., Chang, J.H., Wu, C.I., Tsai, H.K., Tsai, D.P. ve Lin, G.R. (2013). Fabricating graphite nano-sheet powder by slow electrochemical exfoliation of large-scale graphite foil as a mode-locker for fiber lasers. *OSA Publishing*, 3, 1792-2002.

Yersel, G. (1978). Grafit yataklarının jeolojisi madenciliği ve dünya üretimi. *Clausthal Teknik Üniversitesi*, B, Almanya, 17-21.

Yoon, D., Moon, H., Son, Y.W., Choi, J.S., Park, B.H., Cha, Y.H., Kim, Y.D. ve Cheong, H. (2009). Interference effect on Raman spectrum of graphene on SiO_2/Si. Physical Review B, 80, 125422.

Yüzer, D. (2005). Fullerenlerin çeşitli türevlerinin sentezi ve bu türevlerin iyon seçici elektrot yapımında kullanılmaları. *Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Kimya Ana Bilim Dalı* (Doktora Tezi), Ankara.

Zeren, A. (1997). Elektrokimya, *Birsen Yayınevi*, İstanbul.

Zhou, M., Tang, J., Cheng, Q., Xu, G., Cui, P. ve Qin, L.C. (2013). Few-layer graphene obtained by electrochemical exfoliation of graphite cathode. *Chemical Physics Letters*, 572, 61–65.

Zhu, B.Y., Murali, S., Cai, W., Li, X., Suk, J.W., Potts, J.R. ve Ruoff, R.S. (2010). Graphene and graphene oxide: synthesis, properties, and applications. *Advanced Materials Views*, 22, 3906–3924.

Url1<http://www.bayar.edu.tr/besergil/eak_1_1_hucreler.pdf>, alındığı tarih: 15.10.2016.

Url2<https://www.comsol.com/blogs/synthesizing-graphene-chemical-vapor-deposition>, alındığı tarih: 10.10.2016.

Url3<https://tools.thermofisher.com/content/sfs/brochures/AN52252_E%201111%20LayerThkns_H_1.pdf>, alındığı tarih: 09.12.2016.

ÖZGEÇMİŞ



Kişisel bilgiler

Adı Soyadı	Canser AKSOY
Doğum Yeri ve Tarihi	Fatih, 16.04.1992
Medeni Hali	Bekar
Yabancı Dil	İngilizce
İletişim Adresi	Onurkent, Bizim Mimarlar Sitesi, 152. Blok, B Giriş, D:5. Başakşehir/İSTANBUL
E-posta Adresi	aksoycanser@gmail.com

Eğitim

Lise	Orhan Cemal Fersoy Lisesi, Fen, 2006-2010
Lisans	Cumhuriyet Üniversitesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, 2010-2014
Yüksek Lisans	Cumhuriyet Üniversitesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, 2014-2017