



**FARKLI YÖNTEMLERLE SENTEZLENEN İNDİRGENMİŞ GRAFEN
OKSİTLERİN KARAKTERİZASYONU**

Tuğçe ÖZAL

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
İLERİ TEKNOLOJİLER ANA BİLİM DALI**

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

NİSAN 2022

ETİK BEYAN

Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Tez Yazım Kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmada;

- Tez içinde sunduğum verileri, bilgileri ve dokümanları akademik ve etik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
- Tüm bilgi, belge, değerlendirme ve sonuçları bilimsel etik ve ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu,
- Tez çalışmada yararlandığım eserlerin tümüne uygun atıfta bulunarak kaynak gösterdiğimi,
- Kullanılan verilerde herhangi bir değişiklik yapmadığımı,
- Bu tezde sunduğum çalışmanın özgün olduğunu,

bildirir, aksi bir durumda aleyhime doğabilecek tüm hak kayıplarını kabullendiğimi beyan ederim.

Tuğçe ÖZAL

29/04/2022

FARKLI YÖNTEMLERLE SENTEZLENEN İNDİRGENMİŞ GRAFEN OKSİTLERİN KARAKTERİZASYONU

(Yüksek Lisans Tezi)

Tuğçe ÖZAL

GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Nisan 2022

ÖZET

Grafen oksitin (GO) indirgenmesinde ilk olarak modifiye Hummer yöntemi ile grafitten GO elde edilmiştir. Sentezlenen GO'nun C/O oranı 2, katman sayısı 7, katmanlar arası mesafe 0.88 nm, kristal boyutu 19 nm ve ID/IG değeri 0,95'tir. Bu çalışmada, indirgenmiş grafen oksit (rGO), elektriksel ve termal özellikleri geliştirmek için oksijen içeriğini azaltmak amacıyla askorbik asit ve hidroiyodik asit kullanılarak belirtilen GO'dan iki farklı yöntemle sentezlenmiştir. Askorbik asit ile sentezlenen rGO (A-rGO) ve hidroiyodik asit ile sentezlenen rGO (H-rGO) numunelerinin C/O oranları 5,34-7,34, katmanlar arası mesafesi 0,36-0,39 nm, katman sayıları 5,30-8,96, kristal boyutları 14-15 nm ve ID/IG değeri 1,29-1,36 olarak hesaplanmıştır. Sentezlenen bütün numuneler morfolojik karakterizasyonu için TEM, SEM ve yapısal karakterizasyonu için XRD, XPS, Raman, FTIR, termal özellikleri için TGA/DTA analizleri ve elektriksel analizleri için I-V ve dielektrik ölçümleri yapılmıştır.

Bilim Kodu : 20215
Anahtar Kelimeler : İndirgenmiş grafen oksit, Elektriksel özellikler, Yapısal özellikler
Sayfa Adedi : 65
Danışman : Prof. Dr. Şükrü ÇAVDAR

CHARACTERIZATION OF REDUCED GRAPHENE OXIDES SYNTHESIZED BY
DIFFERENT METHODS

(M. Sc. Thesis)

Tuğçe ÖZAL

GAZİ UNIVERSITY

GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

April 2022

ABSTRACT

To achieve rGO, firstly, graphene oxide (GO) was synthesized from graphite by Modified Hummer's method. The C/O ratio of synthesized GO was 2, the number of layers was 7, the distance between layers was 0.88 nm, the crystal size was 19 nm, and the ID/IG value was 0.95. In this study, rGO was synthesized by two different methods from specified GO using ascorbic acid and hydroiodic acid in order to reduce the oxygen content in order to improve electrical and thermal properties. C/O ratios were calculated as 5.34-7.34, the interlayer distance was 0.36-0.39 nm, the number of layers was determined 5.30-8.96, the crystal sizes were 14-15 nm and the ID/IG value was calculated as 1.29-1.36 of rGO synthesized with ascorbic acid (A-rGO) and rGO synthesized with hydroiodic acid (H-rGO). TEM, SEM for morphological characterization and XRD, XPS, Raman, FTIR analysis for structural characterization, TG/DTA for thermal characterization and I-V and dielectric measurement for electrical characterization of all synthesized samples were performed.

Science Code : 20215
Key Words : Reduced graphene oxide, Electrical properties, Structural properties
Page Number : 65
Supervisor : Prof. Dr. Şükrü ÇAVDAR

TEŞEKKÜR

Çalışmalarım boyunca bilgi birikimi, tavsiye ve destekleriyle bana yol gösteren danışmanım Prof. Dr. Şükrü ÇAVDAR'a; bilgi, rehberlik ve destekleri için Öğ. Gör. Dr. Neslihan TURAN'a ve Prof. Dr. Haluk KORALAY'a; Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü İleri Teknolojiler Bölüm Başkanlığı'na; deneysel çalışmalarımda bana yardımcı olan, desteklerini esirgemeyen en değerli meslektaşlarım başta Özlem AĞAÇ ve Berk Öztürk KEMALOĞULLARI olmak üzere, Tolga KARAARSLAN'a ve Sebile Gökçen SARAÇ'a; ayrıca çalışmalarım boyunca yanımda olan ekip arkadaşlarım Arş. Gör. Pınar ORUÇ'a, Ayten SEÇKİN'e, Müjgan ABUŞOĞLU'na ve Yeşim DEMİRÖLMEZ'e; manevi destekleriyle her zaman yanımda olan canım aileme ve biricik kardeşime; en kıymetli destekçim, motivasyon kaynağım sevgili eşime bu yolculuğun bir parçası oldukları için en içten ve en derin teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET	iv
ABSTRACT.....	v
TEŞEKKÜR.....	vi
İÇİNDEKİLER	vii
ÇİZELGELERİN LİSTESİ.....	ix
ŞEKİLLERİN LİSTESİ	x
RESİMLERİN LİSTESİ	xii
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	xiii
1. GİRİŞ.....	1
2. LİTERATÜR TARAMASI	3
2.1. Karbon.....	3
2.2. Grafen ve Türevleri.....	4
2.2.1. Grafen.....	4
2.2.2. Grafen oksit.....	6
2.2.3. İndirgenmiş grafen oksit	9
3. MALZEME VE YÖNTEMLER	11
3.1. GO ve rGO Numunelerinin Sentezi	11
3.1.1. Malzemeler.....	11
3.1.2. GO solüsyonunun ve tozunun sentezi	11
3.1.3. Askorbik asit ile indirgenmiş grafen oksit sentezi (A-rGO)	14
3.1.4. Hidroyodik asit ile indirgenmiş grafen oksit sentezi (H-rGO)	15
3.2. Karakterizasyon Yöntemleri	15
3.2.1. Morfolojik karakterizasyon.....	15
3.2.2. Yapısal karakterizasyon	17

	Sayfa
3.2.3. Termal karakterizasyon.....	18
3.2.4. Elektriksel karakterizasyon	19
4. BULGULAR VE TARTIŞMA	21
4.1. Sentezlenen Malzemelerin Karakterizasyonları.....	21
4.1.1. Morfolojik karakterizasyon.....	21
4.1.2. Yapısal karakterizasyon	23
4.1.3. Termal karakterizasyon.....	37
4.1.4. Elektriksel karakterizasyon	39
5. SONUÇ VE ÖNERİLER	51
KAYNAKLAR	53
EKLER.....	63
EK-1. Bazı karbon allotroplarının özellikleri ve kullanım alanları	64
ÖZGEÇMİŞ	65

ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 2.1. Bazı GO hazırlama yöntemleri	8
Çizelge 2.2. Bazı rGO hazırlama yöntemleri.....	10
Çizelge 4.1. Gr, GO, A-rGO ve H-rGO numunelerinin Raman analiz sonuçları	27
Çizelge 4.2. Gr, GO, A-rGO ve H-rGO numunelerinin kristal boyutu ve kusur yoğunluğu.....	28
Çizelge 4.3. Gr, GO, A-rGO ve H-rGO numunelerinin XRD analiz sonuçları.....	32
Çizelge 4.4. Gr, GO, A-rGO ve H-rGO numunelerinin % elementel oranları	37
Çizelge 4.5. Gr, GO, A-rGO ve H-rGO numunelerinin TGA verileri.....	38
Çizelge 4.6. Sentezlenen numunelerin direnç ve öz direnç değerleri	40

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 2.1. Grafen yapısı.....	5
Şekil 2.2. Grafen oksit yapısı.....	6
Şekil 2.3. İndirgenmiş grafen oksit yapısı	9
Şekil 3.1. GO numunesinin sentez prosedür şeması	12
Şekil 3.2. Kurutma ve öğütme işleminin şematik gösterimi	13
Şekil 3.3. İndirgenmiş grafen oksit sentezleme prosedür şeması	14
Şekil 3.4. Grafit, GO ve rGO numunelerinin yapıları.....	19
Şekil 3.5. Elektriksel özellikleri incelenecek numunenin şematik görünümü	19
Şekil 4.1. Gr numunesinin Raman spektrumu	24
Şekil 4.2. GO numunesinin Raman spektrumu.....	25
Şekil 4.3. A-rGO numunesinin Raman spektrumu	26
Şekil 4.4. H-rGO numunesinin Raman spektrumu	26
Şekil 4.5. Gr numunesinin XRD grafiği	29
Şekil 4.6. GO numunesinin XRD grafiği.....	30
Şekil 4.7. A-rGO numunesinin XRD grafiği	31
Şekil 4.8. H-rGO numunesinin XRD grafiği	31
Şekil 4.9. Gr numunesinin XPS grafiği	34
Şekil 4.10. GO numunesinin XPS grafiği.....	35
Şekil 4.11. A-rGO numunesinin XPS grafiği	36
Şekil 4.12. H-rGO numunesinin XPS grafiği	36
Şekil 4.13. Gr, GO, A-rGO ve H-rGO numunelerinin sıcaklığa bağlı kütle kaybı grafikleri	38
Şekil 4.14. GO, A-rGO ve H-rGO numunelerinin I-V grafiği.....	39
Şekil 4.15. GO, A-rGO ve H-rGO numunelerinin kapasitans-frekans grafiği	41
Şekil 4.16. GO, A-rGO ve H-rGO numunelerinin iletkenlik-frekans grafiği.....	43

Şekil	Sayfa
Şekil 4.17. GO, A-rGO ve H-rGO numunelerinin dielektrik sabiti -frekans grafiği	44
Şekil 4.18. GO, A-rGO ve H-rGO numunelerinin dielektrik kaybı-frekans grafiği	45
Şekil 4.19. GO, A-rGO ve H-rGO numunelerinin dielektrik kayıp tanjantı-frekans grafiği	46
Şekil 4.20. GO, A-rGO ve H-rGO numunelerinin AC elektriksel iletkenlik-frekans grafiği	47
Şekil 4.21. GO, A-rGO ve H-rGO numunelerinin M' -frekans grafiği	49
Şekil 4.22. GO, A-rGO ve H-rGO numunelerinin M'' - frekans grafiği.....	50

RESİMLERİN LİSTESİ

Resim	Sayfa
Resim 2.1. Bazı karbon allotropları a) elmas, b) amorf karbon, c) karbon nanotüp, d) grafit/grafen, e) karbon fiber	4
Resim 3.1. Zeiss Sigma 300 SEM cihazı.....	16
Resim 3.2. Hitachi HighTech HT7700 TEM cihazı	16
Resim 3.3. PANalytical Empyrean XRD cihazı	17
Resim 3.4. Specs-Flex XPS cihazı.....	18
Resim 3.5. Exstar 7300 TG/DTA cihazı.....	18
Resim 3.6. Hidrolik pres	19
Resim 3.7. Sourcetronic ST2826 cihazı.....	20
Resim 3.8. Keithley 2400 cihazı	20
Resim 4.1. Gr numunesi SEM görüntüleri a) 1µm, b) 10 µm.....	21
Resim 4.2. GO numunesi SEM görüntüleri a) 200 nm, b) 1 µm	22
Resim 4.3. SEM görüntüleri a-b) A-rGO, c-d) H-rGO.....	22
Resim 4.4. TEM görüntüleri a) Gr, b) GO, c) A-rGO, d) H-rGO.....	23

SİMGELER VE KISALTMALAR

Bu çalışmada kullanılmış simgeler ve kısaltmalar, açıklamaları ile birlikte aşağıda sunulmuştur.

Simgeler

Açıklamalar

%	Yüzde
cm	Santimetre
dk	Dakika
nm	Nanometre
°C	Derece santigrat
S	Siemens
µm	Mikrometre

Kısaltmalar

Açıklamalar

A-rGO	Askorbik asitle indirgenmiş grafen oksit
CVD	Kimyasal buhar biriktirme
FTIR	Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi
GO	Grafen oksit
Gr	Grafit
H-rGO	Hidroiyodik asit ile indirgenmiş grafen oksit
MBE	Moleküler epitaksiyel büyüme
rGO	İndirgenmiş grafen oksit
TGA	Termogravimetrik analiz
XPS	X-ışını fotoelektron spektroskopisi
XRD	X-ışını kırınım analizi

1. GİRİŞ

Grafen keşfinden bu yana, iki boyutlu, esnek, üstün termal, mekanik ve elektriksel iletkenliğe sahip özellikleri nedeniyle yoğun ilgi görmektedir. Bu olağanüstü özellikler, grafeni yüksek hızlı transistör uygulamaları, şeffaf iletken ince filmler, güçlendirilmiş kompozitler ve enerji depolaması için umut verici kılmaktadır. 2010 yılında Nobel ödülü alan grafen malzemesi elektronik, tekstil, biyomedikal, tıp, gıda paketlenme, otomotiv ve uçak sanayi gibi birçok alanda kullanılmaktadır [1]. Özellikle grafenin fonksiyonlaştırılmasıyla, yüzeyinde bulunan fonksiyonel gruplar sayesinde farklı yüzeylere uygulanabilir hale gelmektedir. Grafenin belirli koşullar altında oksitlenmesiyle grafen oksit (GO), bu malzemenin indirgenmesiyle ise indirgenmiş grafen oksit (rGO) malzemesi elde edilir [2-3].

GO üretimi için yaygın olarak kullanılan Hummers yöntemine göre, grafitin kenarlarına ve bazal düzlemlerine oksijen içeren fonksiyonel gruplar eklenir. Yapıya katılan oksijenlerden dolayı GO yalıtkan bir malzeme olarak tanımlanmaktadır. GO, oksijen içeren fonksiyonel grupların yapıdan ayrılmasıyla iletken grafene (indirgenmiş grafen oksit) dönüştürülür. İndirgenmiş grafen oksiti elde etmek için iki ana yaklaşım bulunmaktadır. Bunlar kimyasal yöntem ve termal yöntem ile indirgemedir. Yapılan bir çalışmada, kimyasal yöntem ile indirgemenin oksijeni gidermede ve iletkenliği artırmada etkili olduğu görülmüştür [4].

Bu çalışmada, modifiye edilmiş Hummers yöntemi kullanılarak grafitten GO numunesinin sentezi gerçekleştirilmiştir. Sentezlenen GO numunesi, kimyasal yöntemle indirgenmiştir. İndirgeme adımı askorbik asit ve hidroiyodik asit kullanılarak iki farklı rGO numuneleri sentezlenmiş ve bu numunelerin yapısal, termal ve elektriksel özellikleri incelenmiştir.

2. LİTERATÜR TARAMASI

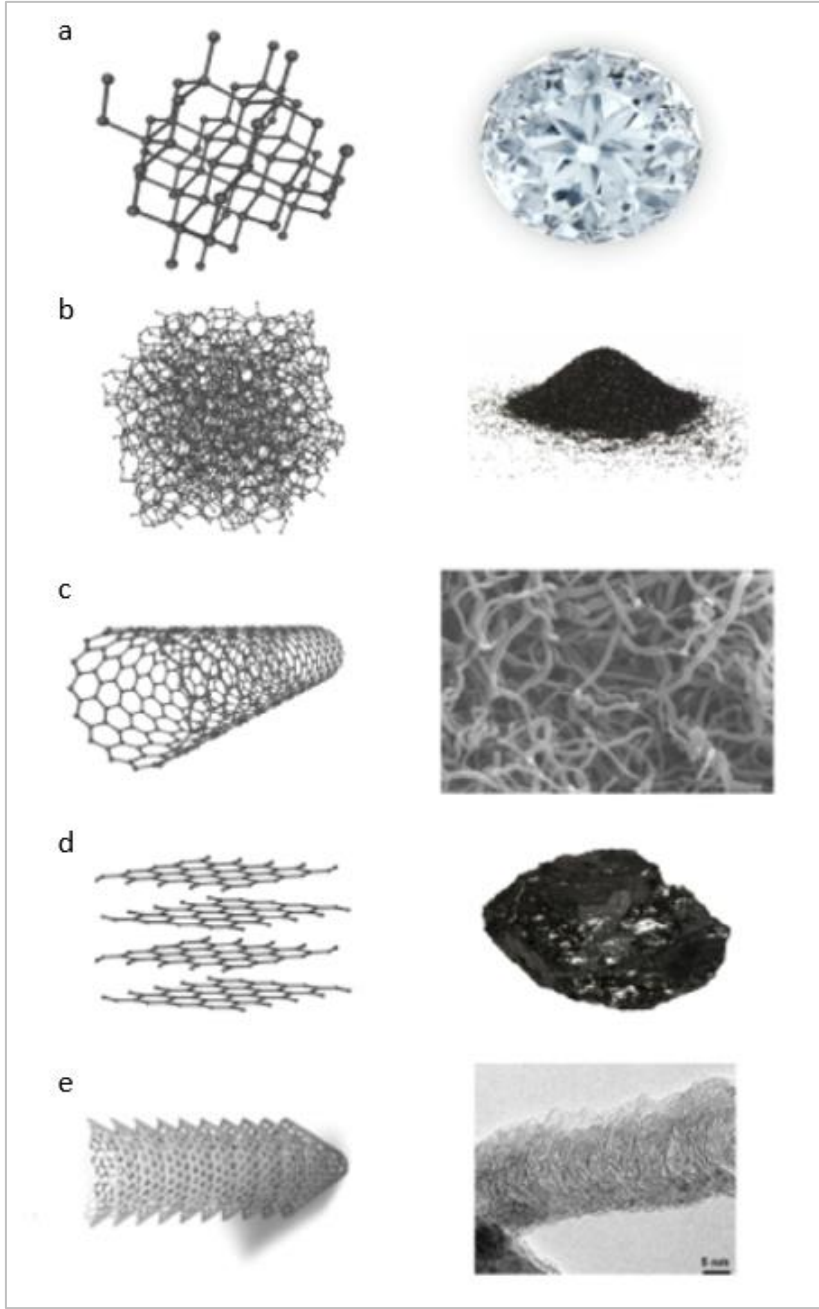
2.1. Karbon

Periyodik tablonun altıncı elementi olan karbon, evrende en bol bulunan dördüncü element, yer kabuğunda ise onbeşinci elementtir. Karbon adı, kömür ve odun kömürü anlamına gelen latince kökenli olan “carbo” kelimesinden gelmektedir; dolayısıyla, odun kömürü anlamına gelen Fransızca “charbon” kelimesinden de türetilmiştir.

Karbon, doğadaki en önemli unsurlardan biridir ve insanlık tarihinin gelişimiyle yakından ilgilidir. Karbon nanomalzemeler yalıtkan, yarı iletken veya iletken özellikler sergilemektedir. Bunun yanı sıra karbon malzemeler mukavemet, sertlik/yumuşaklık, termal iletkenlik/yalıtkanlık, ışık Emilimi/geçirgenliği, radyasyon direnci, kimyasal direnci gibi çeşitli özellikler göstermektedir. Bu özelliklerinden yararlanılarak sağlık, gıda, savunma, endüstri gibi sektörlerde elektronik, kompozit, boya, kaplama, enerji depolama gibi çok çeşitli alanlarda yaygın olarak kullanılmaktadır [5-8].

Karbonun hem doğal hem de yapay olarak birçok çeşit allotropu bulunmaktadır. Çeşitli karbon atom hibridizasyon kombinasyonları (sp^3 , sp^2 , sp) sayesinde farklı yapı ve özelliklere sahip karbon allotropları elde edilir. Karbonun allotropları şu şekilde sıralanabilir: elmas, grafit, amorf karbon, karbon nanotüp, fulleren, grafen, grafin, grafidindir. Bu malzemeler boyutlarına göre sınıflandırıldığında; sıfır boyutta kuantum noktaları ve fullerenler, tek boyutta karbon nanotüpler ve karbon nanofiberler, iki boyutta grafen gibi tek katmanlı malzemeler, üç boyutta ise grafit, elmas, amorf karbon gibi yapılar bulunmaktadır [9-13].

Resim 2.1 incelendiğinde karbon allotroplarının moleküler yapısındaki farklılıklar ve günlük hayattaki görünümündeki değişiklikler görülmektedir. Örneğin grafit yapısından dolayı siyah ve mat görünürken, kristal yapıya sahip elmas saydam ve parlak bir görünüm sergilemektedir. Karbon allotroplarının özellikleri ve kullanım alanları EK-1’de sunulmuştur. Karbon allotroplarından elmas yüksek sertlik, geniş bant aralığı, termal iletkenlik, yüksek derecede elektriksel olarak yalıtkanlık gibi özelliklere sahip iken; grafen yüksek yüzey alanı/ağırlık oranı, elektriksel olarak iletken ve yüksek mukavemet gibi özelliklere sahiptir.



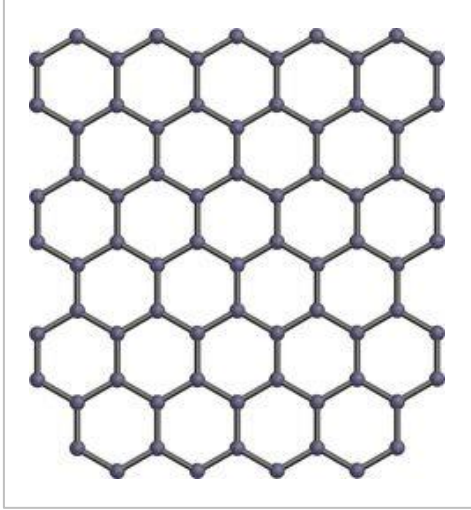
Resim 2.1. Bazı karbon allotropları a) elmas, b) amorf karbon, c) karbon nanotüp, d) grafit/grafen, e) karbon fiber [13]

2.2. Grafen ve Türevleri

2.2.1. Grafen

Grafen, karbon atomlarının sp^2 hibritleşmesi ile oluşan, Şekil 2.1'de görüldüğü gibi hekzagonal (bal peteği) kafes yapısına sahip, iki boyutlu bir karbon malzemesidir. Grafen, ultra yüksek mekanik mukavemete, yüksek young modülüne, yapısal esnekliğe, geniş

spesifik yüzey alanına, mükemmel termal ve elektrik iletkenliğine sahiptir. Grafen, polimer malzemelerde dolgu maddesi olarak esneklik, hafiflik, yüksek elektriksel ve termal iletkenlik, yüksek gaz bariyeri, yüksek spesifik yüzey alanı, yüksek ısıl direnç gibi pek çok avantaja sahiptir [2].



Şekil 2.1. Grafen yapısı

Grafitik yapılar eski çağlardan beri çeşitli teknikler kullanılarak sentezlenmektedir. 1975 yılında birkaç katmanlı grafit kimyasal buhar biriktirme (CVD) yöntemiyle sentezlenmiştir ama yetersiz karakterizasyon teknikleri ve uygulamalar nedeniyle bu yapı tanımlanamamıştır [14]. 2005 yılında, Zhang ve arkadaşları tarafından uygulanan yöntemle sentezlenen grafitik malzemenin elektriksel özelliklerini rapor edilmiştir [15]. Rapor sayesinde grafen araştırmaları daha fazla artmış ve araştırmalarda büyük ilerlemeler kaydedilmiştir.

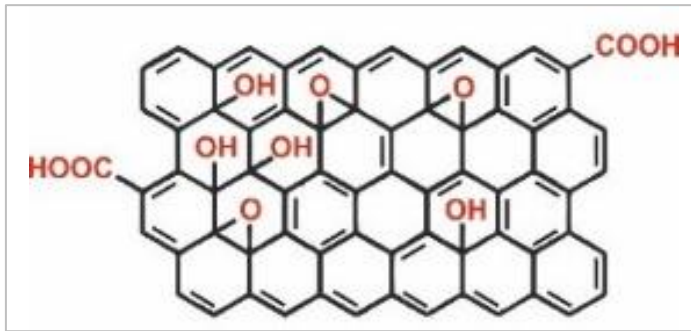
Geim ve arkadaşları, 2004 yılında grafeni keşfeden araştırmacılar olarak grafen hakkında birçok makale yayımlamışlardır ve bu keşif, birkaç katman grafen üretmek için çeşitli tekniklerin geliştirilmesine yol açmıştır [16]. Novoselov ve arkadaşları bant kullanarak grafitin mekanik olarak katmanlara ayrılmasını sağlamışlar ve kaliteli grafen elde etmişlerdir ama bu yöntem seri üretime ve yığın halinde grafen üretimine uygun değildir [16]. Büyük miktarlarda grafen ihtiyacına yönelik grafen sentezi için çeşitli teknikler geliştirilmiştir. Grafen, kimyasal buhar biriktirme (CVD), epitaksiyal büyüme (MBE), mekanik olarak katmanlara ayırma, kimyasal katmanlara ayırma, termal katmanlara ayırma ve yükseltgenme-indirgenme (redoks) gibi yöntemlerle üretilmektedir. CVD ve MBE ile

yüksek saflıkta grafen üretebilmesine rağmen bu yöntemlerin endüstriyel boyutta yüksek enerji gerektirmeleri ve pahalı işlemler içermeleri nedeniyle belirli alanlarda kullanılmaktadır. Mekanik eksfoliasyon yöntemi ile endüstriyel boyutta grafen üretimi gerçekleştirilebilir ama benzer kalınlıkta ve boyutta yapılar elde edilemez. Kimyasal sentez yöntemleri kullanılarak grafenin düşük sıcaklıklarda sentezlenmesine olanak sağlamaktadır. Bu yöntemle üretilen grafen, daha büyük alan boyutlarına sahip olmaktadır [17-19].

Grafen, su arıtımı, biyomedikal uygulamaları, boyacılık, kaplamalar, yarıiletken uygulamaları, elektronik uygulamalar (bataryalar, piller vb.), katkı malzemesi gibi uygulamalarda kullanılmaktadır [20-24].

2.2.2. Grafen oksit

GO, hem (önemli ölçüde) sp^2 hibritlenmiş karbon atomlarına hem de (kısmen) sp^3 hibritleştirilmiş karbon atomlarına sahip, hem bazal (hidroksil ve epoksi) hem de kenar düzleminde (karboksil, karbonil) bulunan oksijen içeren fonksiyonel gruplar taşıyan karbon atomlarından oluşan bir karbon tabakasıdır. GO yapısı Şekil 2.2’de gösterilmiştir. GO yapısı oksijen içeren fonksiyonel gruplara kovalent olarak bağlı karbon atomları, oksitlenmiş bölgeler olarak kabul edilebilecek sp^3 ve sp^2 hibritlenmiş karbon atomları ve oksitlenmemiş bölgeler olarak kabul edilebilir [25].



Şekil 2.2. Grafen oksit yapısı

GO moleküler yapısı karbon, hidrojen ve oksijenden oluşur. GO'nun en önemli özelliklerinden biri, farklı kimyasal yöntemler kullanılarak grafitten üretilmesi ve olağanüstü maliyet etkinliği ile yüksek üretim sağlamasıdır.

GO, su arıtımı, biyomedikal uygulamaları, kaplamalar, gaz sensörü, katkı malzemesi gibi uygulamalarda savunma, arıtma, gıda, tıp gibi birçok sektörde kullanılmaktadır [36-40].

GO'nun keşfi, grafenden çok daha önceye dayanmaktadır. 1859 yılında Brodie, grafitin moleküler ağırlığını ölçmeye çalışmıştır. Potasyum klorat varlığında grafit ve dumanlı nitrik asit karışımı, 60°C'de üç-dört gün karıştırılmıştır. Malzeme daha sonra yıkanıp aynı koşullar altında, dört kere daha yeniden oksitlendirilmiştir ve sonunda 100°C'de kurutulduktan sonra açık sarı bir katı elde edilmiştir. Malzemenin C/O oranı 61,04/37,11 olarak belirlenmiştir. Malzemenin saf veya alkali suda dağıldığı ancak asidik ortamda dağılmadığı gözlemlendiğinden, Brodie elde edilen malzemeye "grafitik asit" olarak adlandırmıştır. Bu malzeme deneysel olarak hazırlanan ilk GO örneğidir [26].

1898'de Staudenmaier, grafitte küçük miktarlarda potasyum klorat ekleyerek ve karışımı sülfürik asitle asitleştirerek yeni bir oksidasyon yöntemini geliştirmiştir. Staudenmaier tarafından elde edilen malzeme, Brodie tarafından hazırlanan malzemeye hemen hemen aynı C/O oranı vermiştir. Bununla birlikte, bu yöntem, dört kere yapılan oksidasyon aşamasını gerektirmediğinden pratik olarak daha kullanışlıdır [27].

Birkaç yıl sonra, 1937'de Hofmann, oksidasyon sırasında dumanlı nitrik asit kullanımını duman çıkarmayan nitrik asitle değiştirmiştir [28]. 1958'de Hummers ve Offeman, sülfürik asit ve sodyum nitrat karışımında oksitleyici olarak potasyum permanganat kullanarak daha güvenli bir deney yöntemi sunmuştur. Reaksiyonda dumanlı nitrik asit olmamasına rağmen, potasyum permanganat ve sodyum nitratın solüsyon içindeki varlığı daha fazla oksijene sahip bir grafit oksit formu oluşturmuştur. Bu nedenle, Hummers yöntemi birçok araştırmacı tarafından çok iyi karşılanmış ve benimsenmiştir. Bununla birlikte, tüm bu prosedürler, başta NO₂, N₂O₄ ve patlayıcı ClO₂ olmak üzere toksik gazların salınımıyla sonuçlanmıştır [29].

Oksidasyon yöntemini iyileştirme çabası içinde, 2010 yılında Tour, nitrik asit yerine daha az aşındırıcı asit olan fosforik asit kullanmıştır. Bu yöntemle, daha fazla oksitlenmiş bir grafit oksit formu sağladığını iddia etmiştir. Ek olarak yöntem büyük bir ekzoterm veya toksik gazların salınımını içermediğinden, büyük ölçekli grafit oksit üretimi olasılığı muhtemel görünmektedir. Bir oksidasyon işleminin etkinliği ya da verimliliği genellikle grafenin C/O oranının büyüklüğü ile değerlendirilmektedir [30-31].

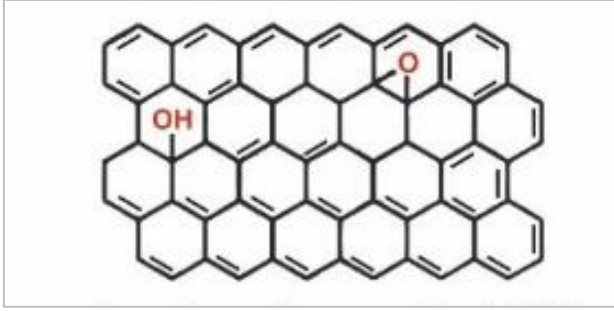
Brodie, Staudenmaier, Hummer gibi araştırmacıların dışında birçok bilim insanı ve araştırmacı grafitten GO üretimini araştırmış ve farklı kimyasallarla farklı yöntemler geliştirip GO üretimini sağlamıştır. Bu yöntemlerin bazıları ve yöntem koşulları Çizelge 2.1’de özetlenmiştir.

Çizelge 2.1. Bazı GO hazırlama yöntemleri

Yöntem	Oksitleme Ajanı	Reaksiyon Koşulları	Referans
Brodie, 1859	KClO ₃ HNO ₃	3-4 gün 60 °C	[26]
Staudenmaier, 1898	KClO ₃ HNO ₃ H ₂ SO ₄	96 saat 25 °C	[27]
Hummers, 1958	KMnO ₄ NaNO ₃ H ₂ SO ₄	2 saat 20-35-98 °C	[29]
Shen, 2009	Benzoil peroksit	10 dk, 110 °C	[3]
Su, 2009	KMnO ₄ H ₂ SO ₄	4 saat 25 °C	[32]
Marcano, 2010-2018	H ₂ SO ₄ H ₃ PO ₄ KMnO ₄	12 saat 50 °C	[30]
Dimiev, 2016	(NH ₄) ₂ S ₂ O ₈ H ₂ SO ₄	3-4 saat 25 °C	[33]
Pei, 2018	H ₂ SO ₄	5 dk 25 °C	[34]
Ranjan, 2018	H ₂ SO ₄ H ₃ PO ₄ KMnO ₄	24 saat 25-35-95 °C	[35]

2.2.3. İndirgenmiş grafen oksit

rGO, GO yapısında bulunan oksijen içeriğini azaltmak için kimyasal, termal ve diğer yöntemlerle işlenmiş hegzagonal bir karbon tabakasıdır. Yapısal olarak bakıldığında rGO’nun yapısı, oksijen içeren grupların, boşlukların ve bazı yapısal bileşenlerin varlığı dışında grafenin yapısına benzemektedir [38]. Boşluklu yapıya sahip farklı rGO yapıları Resim 2.3’te gösterilmektedir.



Şekil 2.3. İndirgenmiş grafen oksit yapısı

İndirgenmiş grafen oksit, oksijen içeriği GO'yu daha kararsız hale getirdiğinden oksijen miktarını en aza indirmek için kimyasal, termal gibi çeşitli indirgeme yöntemleriyle sentezlenmiş alternatif bir GO yapısıdır. Oksitlenmiş durumunda olan GO, oksijen içeren fonksiyonel grupları nedeniyle düşük hassasiyet göstermektedir, bu da onu elektriksel olarak yalıtkan yapmaktadır. Bu nedenle iletkenliğe dayalı bir malzeme üretimi için ideal bir malzeme olarak görülmemektedir. Bununla birlikte, hidrazin hidrat, hidrojen sülfür, hidrokinon, dimetilhidrazin, sodyum borhidrür ve alüminyum tozu gibi kimyasal veya termal yöntemler kullanılarak GO'nun indirgenmesi yapıdan oksijen içeren fonksiyonel grupları uzaklaştırarak yapıyı iletken forma getirmektedir. İndirgeme sonucunda, indirgenen ürün içerisinde az miktarda oksijen içeren fonksiyonel grup olduğu için indirgeme yöntemleri GO'yu saf haliyle grafene dönüştürmez. Bu nedenle, rGO yüksek iletkenlik, kararlılık ve kimyasal olarak aktif kusurlu bölgelerin varlığını göstermektedir ve bu da onu iletkenlik gereken uygulamalarda kullanılması muhtemel adaylardan biri yapmaktadır [40, 41]. Enerji depolama, süper kapasitörler, çeşitli elektronik malzemeler, biosensörler, kaplamalar, gaz sensörleri ve biyomedikal uygulamalar gibi pek çok alanda rGO malzemesi kullanılmaktadır [37, 47-50].

Çizelge 2.2'de indirgenmiş grafen oksit malzemesinin bazı sentez yöntemleri, indirgeme ajanları ve reaksiyon koşulları bulunmaktadır. İndirgenmiş grafen oksit genellikle termal ve kimyasal yöntemler kullanılarak elde edilmektedir. Başlıca indirgeyici ajanlar sıcaklık, hidrazin, C vitamini, sodyumborohidrat vb. olarak söylenebilir [42-44].

Çizelge 2.2. Bazı rGO hazırlama yöntemleri

Yöntem	İndirgeme Ajanı	Reaksiyon Koşulları	Referans
Termal	Sıcaklık	1100 ⁰ C	[41]
Kimyasal	HI, HBr, Hidrazin	72 saat	[42]
Kimyasal	Askorbik Asit	23 °C, 48 saat	[45]
Hidrotermal	Sıcaklık	150-180-210-240°C, 24 saat	[46]
Termal	Sıcaklık	400 ⁰ C, 4 saat	[38]

3. MALZEME VE YÖNTEMLER

Bu çalışmada, grafit hammaddesinden grafen oksit sentezlenmiş ve sentezlenen grafit oksit farklı asitler ile indirgenerek iki farklı indirgenmiş grafen oksit numunesi elde edilmiştir. Elde edilen indirgenmiş grafen oksitlerin XRD, XPS, Raman, TEM, SEM, TGA, elektriksel karakterizasyonları yapılmıştır. Karakterizasyonlar Doğu Anadolu Yüksek Teknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezi'nde ve Gazi Üniversitesi Süperiletkenlik ve Termal Analiz Laboratuvarı'nda gerçekleştirilmiştir.

3.1. GO ve rGO Numunelerinin Sentezi

3.1.1. Malzemeler

Bu çalışmada kullanılan malzemeler; sülfürik asit (H_2SO_4) (%97), hidrojen peroksit (H_2O_2) (%30), potasyum permanganat ($KMnO_4$), sodyum hidroksit ($NaOH$), askorbik asit ($C_6H_8O_6$), hidroiyodik asit (HI) (%55), hidroklorik asit (HCl) (%37), asetik asit (CH_3COOH) (%99,9), sodyum bikarbonat ($NaHCO_3$), aseton, saf su, 10 mm ve 5 mm çapa sahip zirkonya bilyalardır. Sıvı ve toz kimyasalların tümü Sigma Aldrich ve Merck Türkiye'den temin edilmiştir.

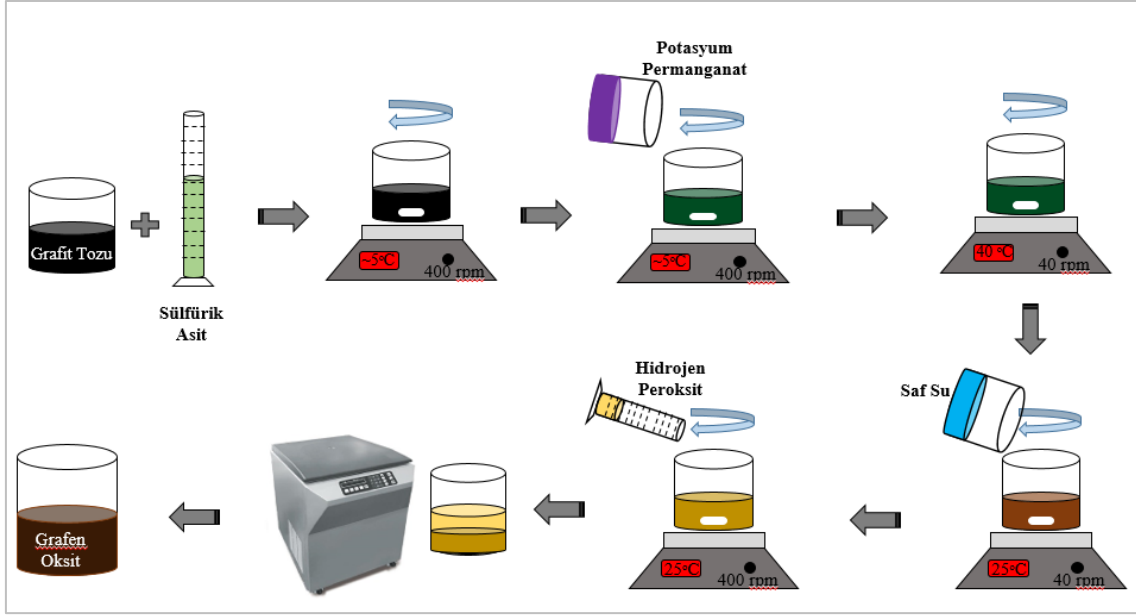
3.1.2. GO solüsyonunun ve tozunun sentezi

GO üretimi için en çok tercih edilen Hummers yönteminin süresinin azaltılması, güçlü kimyasal miktarlarının azaltılmasıyla elde edilen Modifiye edilmiş Hummers yöntemi kullanılarak GO numunesi elde edilmiş ve elde edilen GO numunesi farklı koşullarda indirgenerek rGO numuneleri sentezlenmiştir [51].

Grafit tozundan GO numunesinin üretimi Şekil 3.1'de gösterildiği gibi beş adımda gerçekleştirilmiştir. Bu adımlar: katmanlarına ayırma, oksitleme, su verme, reaksiyonu sonlandırma ve yıkama olarak sıralanabilir.

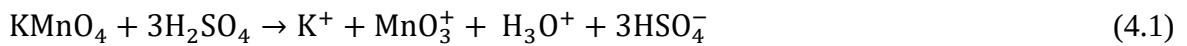
Deneye başlamadan önce buz banyosu hazırlanmış ve içerisine beher yerleştirilmiştir. Grafitin katmanlarına ayrılması (interkalasyon) güçlü bir asitle karıştırılması ile olmaktadır. Bu nedenle 1 g grafit tozu, 23 ml sülfürik asit ile manyetik karıştırıcıda karıştırılarak grafit

süspansiyonu elde edilmiştir. Katmanlara ayırma işlemi yığın halinde bulunan grafitin katmanlarının arasına güçlü asitin girmesiyle açılmaya başlamıştır. Katmanlar arasındaki mesafe grafitte göre daha fazla olan genişletilmiş grafit oluşmuştur [57]. Bu katmanlar arası mesafenin artması bir sonraki adımda yapılacak olan oksitleme adımında numunenin oksijenle bağlanmasını kolaylaştırmıştır.



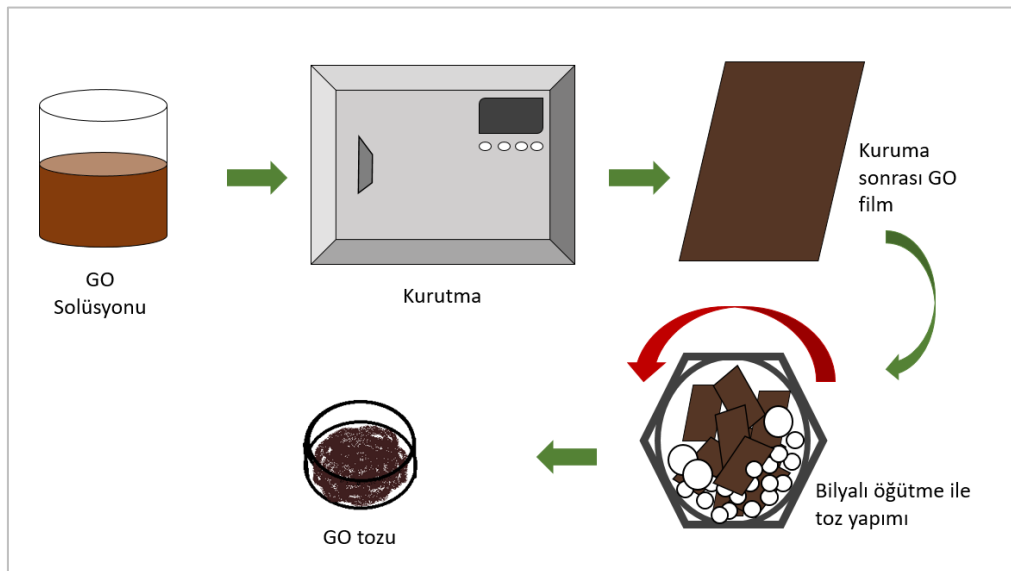
Şekil 3.1. GO sentez prosedür şeması

Grafit süspansiyonu hazırlandıktan sonra, grafenin oksidasyonunu desteklemek için oksitleme ajanı olan potasyum permanganat hassas terazide 3 g tartılarak reaksiyona eklenmiştir. Asit ve oksitleme ajanının reaksiyonu Eşitlik 4.1’de gösterilmiştir. Bu denkleme göre reaksiyon sonucunda MnO^{+3} oluşur. Bu bileşenin oluşması solüsyona yeşil rengini vermiştir. Yeşil renk oksidasyonun başladığı anlamına gelmektedir [58]. Bu süreçte MnO^{3+} aktif form olan Mn_2O_7 ’ye dönüşmektedir (Eşitlik 4.2) [59]. Daha sonra, grafiti katmanlarını ayırmak ve oksidasyonu hızlandırmak için süspansiyona 100 ml su ilave edilmiştir. Bu aşamada çözelti kahverengi rengine dönmüştür.



Reaksiyon içerisindeki metallerin uzaklaştırılması, GO yapısını saflaştırmak için önemli bir adımdır. Son olarak çözeltide kalan mangan iyonunu azaltmak ve reaksiyonu bitirmek için reaksiyona 5 ml hidrojen peroksit eklenmiştir. Süspansiyonun rengi kahverengiden sarı-turuncuya dönüşmüştür [60]. Reaksiyon tamamlanınca karışım içerisindeki numunenin çökmesi için bir gün boyunca oda sıcaklığında beher içerisinde bekletilmiştir. Karışımın üst suyu alınarak çöken GO numunesi alınmıştır. Bununla birlikte, GO numunesi içerisinde safsızlıklar olduğu için yıkama adımına ihtiyacı vardır. İlk önce asitle yıkama, ardından saf su ile yıkama hem pH'ı nötralize hale getirmek hem de safsızlıklardan kurtulmak için yapılmaktadır. Yıkama adımında üst suyu çekeltiden ayırmak için santrifüj kullanılmıştır. Elde edilen GO numunesi koyu kahverengidir.

Yıkama adımından sonra GO numunesi petri kabına dökülerek fanlı etüvde kurutulmuştur. Kuruma sonrasında ince, pürüzsüz ve saf bir GO filmi oluşmuştur. GO filmini toz haline getirmek için bilyalı öğütme cihazı kullanılmıştır. 100 ml hacime sahip PTFE öğütme kabına bilya:numune oranı 7:1 olacak şekilde konulmuş ve öğütme işlemi gerçekleştirilmiştir. Öğütme parametreleri literatürle uyumlu şekilde seçilmiştir [61, 62]. Bilyalı öğütme işleminden sonra GO tozu elde edilmiştir. GO numunesinin kurutma ve öğütme işleminin şematik gösterimi Şekil 3.2'de gösterilmektedir.

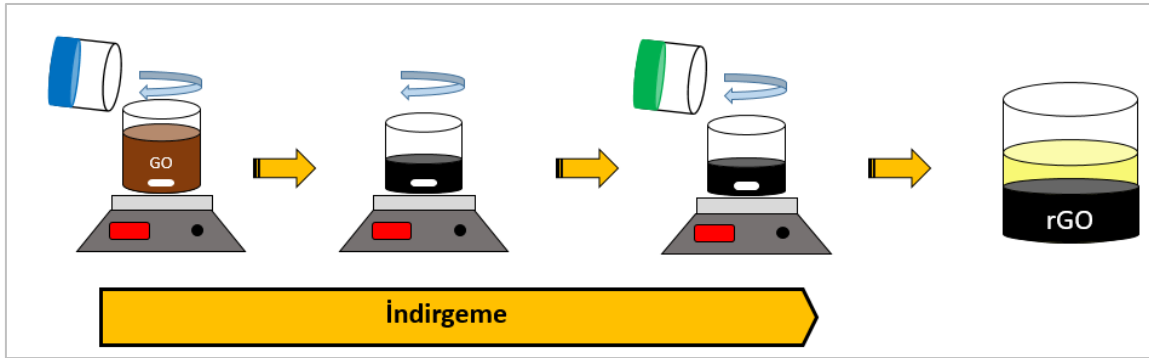


Şekil 3.2. Kurutma ve öğütme işleminin şematik gösterimi

GO numunesinin yapısında fonksiyonel grupların varlığı sp^2 hibritleşmesi p-elektron ağını kesintiye uğratar ve sonuç olarak GO numunesi yalıtkan hale gelmektedir [60]. Bu nedenle,

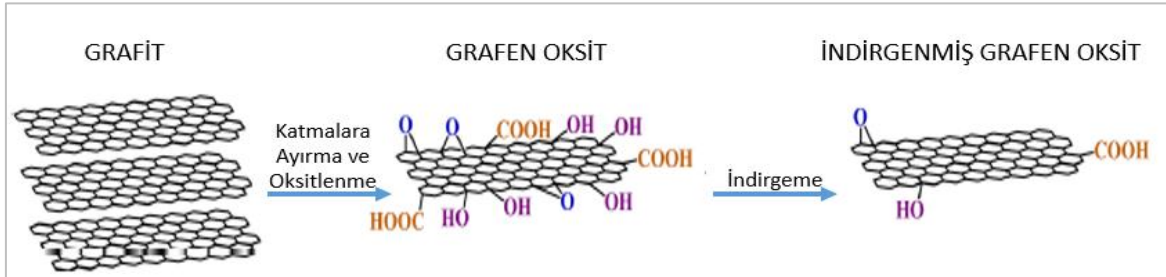
GO numunesini iletken yapmak için indirgenme işlemi yapılarak yapıdan belli bir miktar oksijen atomunun uzaklaştırılması gerekmektedir [63].

Bu çalışmada, GO numunesini indirgemek için iki farklı yöntem kullanılmıştır. Koyu kahverengi olan GO, indirgemenin sonra ince siyah bir toz olan rGO numunesine dönüşmüştür.



Şekil 3.3. İndirgenmiş grafen oksit sentezleme prosedür şeması

İndirgeme işlemi sırasındaki GO numunesinin yapısı ve indirgenmiş malzemenin yapısı Şekil 3.4’te gösterilmektedir.



Şekil 3.4. Grafit, GO ve rGO numunelerinin yapıları

3.1.3. Askorbik asit ile indirgenmiş grafen oksit sentezi (A-rGO)

4 M sodyum hidroksit çözeltisi hazırlanmıştır. Bu çözelti daha önce üst suyu alınmış olan GO solüsyonuna pH: 6-8 olana kadar eklenip ve 1 saat manyetik karıştırıcıda yaklaşık 400 rpm’de karıştırılmıştır.

1 M askorbik asit çözeltisi hazırlanmıştır. Çözelti, karışıma eklenmiş ve 100°C'de 2 saat boyunca karıştırılmıştır. Karışım bir gün boyunca numunenin çökmesi için oda sıcaklığında bekletilmiştir. Çöken karışımın üst suyu alınıp sentezlenen rGO'yu yıkamak için filtrasyon kullanılmıştır. Önce hidroklorik asit sulu çözeltisi daha sonra saf su ile karışımın pH'ı nötralize olana kadar yıkanmıştır. Elde edilen numune 90°C'de 2 gün boyunca fanlı etüvde kurutulmuştur. Numune toz haline getirilmek için bilyalı öğütme cihazı kullanılmıştır. 100 ml hacme sahip PTFE öğütme kabına bilya rGO oranı 7:1 olacak şekilde konulmuştur. 500 rpm'de 2 saat boyunca öğütme işlemi gerçekleştirilmiştir. Bilyalı öğütme işleminden sonra toz halinde rGO elde edilmiştir [54]. Sentezlenen numuneye A-rGO ismi verilmiştir.

3.1.4. Hidroiyodik asit ile indirgenmiş grafen oksit sentezi (H-rGO)

1 g grafen oksit tozu 350 ml asetik asit içerisinde ultrasonik banyoda disperse edilmiştir. Daha sonra bu karışım manyetik karıştırıcıya alınmış ve üzerine 20 ml hidroiyodik asit eklenmiştir. Karışım 40°C'de 4 saat karıştırılmıştır. İndirgeme aşaması bitince karışım filtreye alınmış, sırasıyla sodyum bikarbonat doymuş çözeltisi (200ml), saf su (200 ml) ve aseton (50 ml) ile yıkama işlemi gerçekleştirilmiştir. En son filtre kağıdı üzerinde kalan katı filtre keki cam petri kabına alınıp 1 gece oda sıcaklığında kurutulmuştur [55-56]. Sentezlenen rGO numunesine H-rGO ismi verilmiştir.

3.2. Karakterizasyon Yöntemleri

3.2.1. Morfolojik karakterizasyon

Numunelerin yüzey morfolojisini, parçacık boyutunu, yüzeyin pürüzlülüğünü incelemek için SEM ve TEM cihazları kullanılmıştır.

Taramalı elektron mikroskobu (SEM)

Bu çalışmada SEM cihazı olarak Zeiss Sigma 300 (Resim 3.1) kullanılmıştır. Sentezlenen numunelerden daha iyi görüntü alabilmek için numuneler ince (yaklaşık 3Å/saniye) altın tabakasıyla kaplanmıştır. SEM cihazında numune görüntüsü elektron tabancasından çıkan elektron demeti numune yüzeyini tararken yüzeydeki atomlar ile etkileşerek ikincil elektronlar oluşturur ve bu elektronlar detektörler tarafından toplanır. İkincil elektronlar, geri saçılan

elektronlar ile belirli sinyaller toplanarak yüzey topografisi ve morfolojisi hakkında bilgiler sağlanır.



Resim 3.1. Zeiss Sigma 300 SEM cihazı

Geçirimli elektron mikroskobu (TEM)

Bu çalışmada TEM cihazı olarak Hitachi HighTech HT7700 (Resim 3.2) kullanılmıştır. Lantan hekzaborür (LaB_6) elektron tabancalı, 40-120 kV aralığında hızlandırıcı voltaj altında çalışan Hitachi HT-7700 marka cihaz özellikle biyolojik, polimerik ve nano yapılı malzemelerin yüksek çözünürlük ya da yüksek kontrast modunda görüntülenmesi için uygundur.



Resim 3.2. Hitachi HighTech HT7700 TEM cihazı

3.2.2. Yapısal karakterizasyon

Numunelerin kristal yapısı, safsızlık, katman sayısı, elementel analiz, kusur yoğunluğu gibi özelliklerini incelemek amacıyla XRD, Raman, XPS cihazları kullanılmıştır.

X Işını kırınım difraktometresi (XRD)

Bu çalışmada XRD cihazı olarak Resim 3.3'te görülen PANalytical Empyrean cihazı kullanılmıştır. XRD içerisinde bulunan katot tüpünden elde edilen X-ışını demeti numune yüzeyine çarparak numune yüzeyinden yansır ya da kırınımına uğrar. Bu yansıma ve kırınım sonrasında oluşan ışınlar detektörde toplanır ve elde edilen malzemeye özgü kırınım verileri malzemenin yapısı ve kimyası hakkında bilgiler sağlar.



Resim 3.3. PANalytical Empyrean XRD Cihazı

X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS)

XPS sistemi; metallerin oksidasyon seviyelerinin belirlenmesi, polimerlerin organik, inorganik, malzemelerin fiziksel ve kimyasal özelliklerini, ince filmlerin nitelik ve nicelik bakımından tayini gerçekleştirilebilmektedir.

XPS sistemi, küçük alan XPS çizgi-taraması, XPS kimyasal haritalama, kimyasal durum bilgisi, iletkenlerde ve yalıtkanlarda malzeme derinliği boyunca elementel analiz yapabilmektedir. Bu çalışmada Resim 3.4'te görülen Specs-Flex XPS cihazı kullanılmıştır.



Resim 3.4. Specs-Flex XPS cihazı

3.2.3. Termal karakterizasyon

Numunenin ağırlık değişimi ve referans ile arasındaki sıcaklık farkı kontrollü bir sıcaklık programı kullanılarak ölçülür. Bu analiz yöntemi, bir malzemenin sıcaklık artışı ile bünyesinde meydana gelen termal ve gravimetrik değişimleri belirlemekte kullanılmaktadır. Malzeme bünyesinde meydana gelen ağırlık değişimleri (su kaybı, organik madde uzaklaşması gibi) termogravimetri, ekzotermik ya da endotermik reaksiyonlar sonucu meydana gelen sıcaklık değişimleri diferansiyel termal analiz cihazı ile tespit edilir. Bu çalışmada Resim 3.5’te görülen Exstar 7300 TG/DTA cihazı kullanılmıştır.



Resim 3.5. Exstar 7300 TG/DTA cihazı

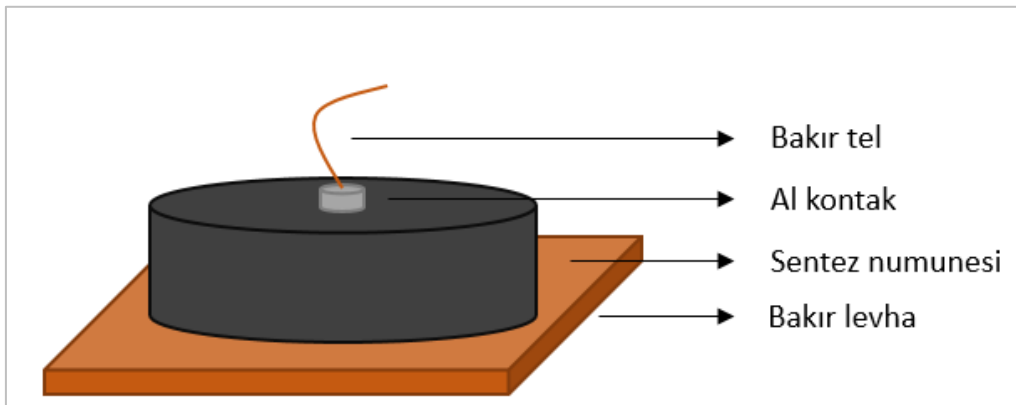
3.2.4. Elektriksel karakterizasyon

Elektriksel özellikleri incelenecek olan GO, A-rGO ve H-rGO numuneleri 10 mm ϕ ’da Resim 3.6’da bulunan hidrolik pres yardımıyla pelet haline getirilmiştir.



Resim 3.6. Hidrolik pres

Peletlere kontak atılabilesi için metal maske yardımıyla termal buharlaştırma sisteminde yüksek saflıkta alüminyum dairesel kontaklar Şekil 3.5’te görüldüğü gibi yapılmıştır. Kaplama vakum ortamında 10^{-5} mbar’da gerçekleştirilmiştir.



Şekil 3.5. Elektriksel özellikleri incelenecek malzemenin şematik görünümü

Hazırlanan Al/GO, Al/A-rGO, Al/H-rGO numuneleri I-V, C-F ve G/F ölçümlerini gerçekleştirmek için gümüş pasta ile bakır levhaya tutturulmuştur. Numunelerin kriyostat cihazına konulmak üzere gümüş pasta yardımıyla alt (bakır levha) ve üst (ince bakır tel)

kontaklar yapıştırılmıştır. I-V ölçümlerinde Keitley 2400 SourceMeter cihazı kullanılırken, empedans ve dielektrik ölçümleri için Sourcetronic ST2826 cihazı kullanılmıştır. Ölçümler oda sıcaklığında gerçekleştirilmiştir.

Sourcetronic ST2826 empedans metre cihazı (Resim 3.7) %0,1'lik temel doğruluğu ve 20Hz'den 5MHz'e kadar geniş frekans aralığıyla malzemeler için düşük voltajlı parametre ölçüm ihtiyaçlarının çoğunu karşılamaktadır. Yüksek test hızı ile ST2826 serisi, frekans tepki eğrilerini ölçebilmekte ve otomatik üretim hatlarında piezoelektrik cihazların analizini yapabilmektedir.



Resim 3.7. Sourcetronic ST2826 cihazı

Keithley 2400 cihazı (Resim 3.8) ile hazırlanan numunelerin akım-voltaj (I-V) ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Cihazın gerilim ölçme kapasite aralığı $\pm 1 \mu\text{V}$ dan $\pm 200 \text{ V}$, akım ölçme kapasite aralığı $\pm 10 \text{ pA}$ den $\pm 1 \text{ A}$ e kadardır.



Resim 3.8. Keithley 2400 cihazı

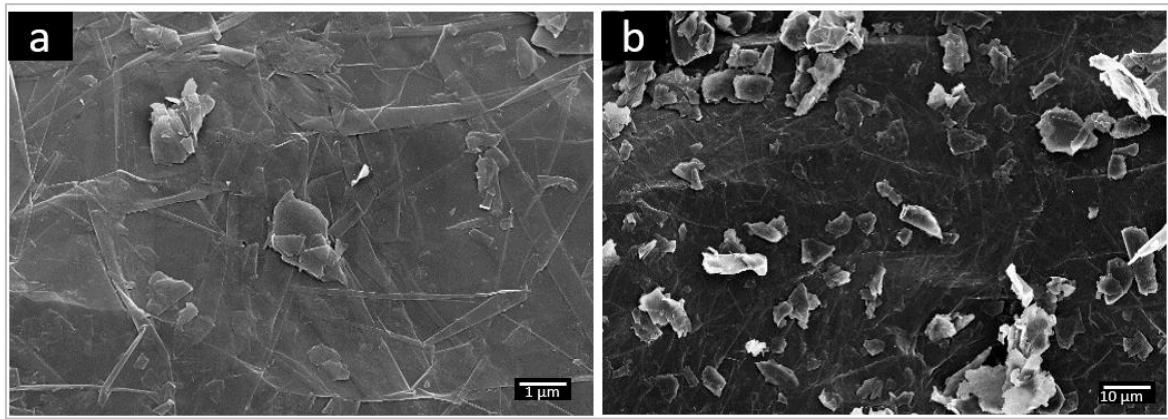
4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1. Sentezlenen Malzemelerin Karakterizasyonları

4.1.1. Morfolojik karakterizasyon

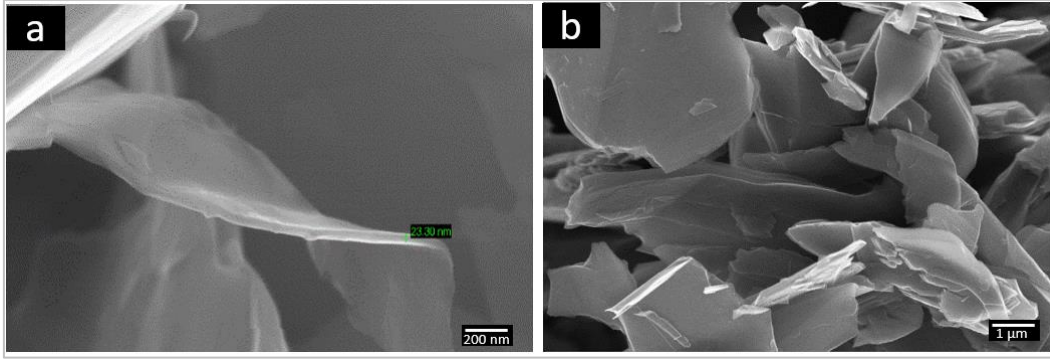
SEM ve TEM analizi

Gr, GO, A-rGO ve H-rGO numunelerinin morfolojileri SEM ve TEM cihazı ile karakterize edilmiştir. SEM cihazı ile 20 kX (200 nm), 10 kX (1 μ m), 1 kX (10 μ m) ve TEM cihazı ile 40 kX (500 nm) büyütülerek sentezlenmiş malzemelerin katmanlı yapılarının morfolojik yapı farklılıkları Resim 4.1, 4.2, 4.3 ve 4.4'te sunulmuştur.



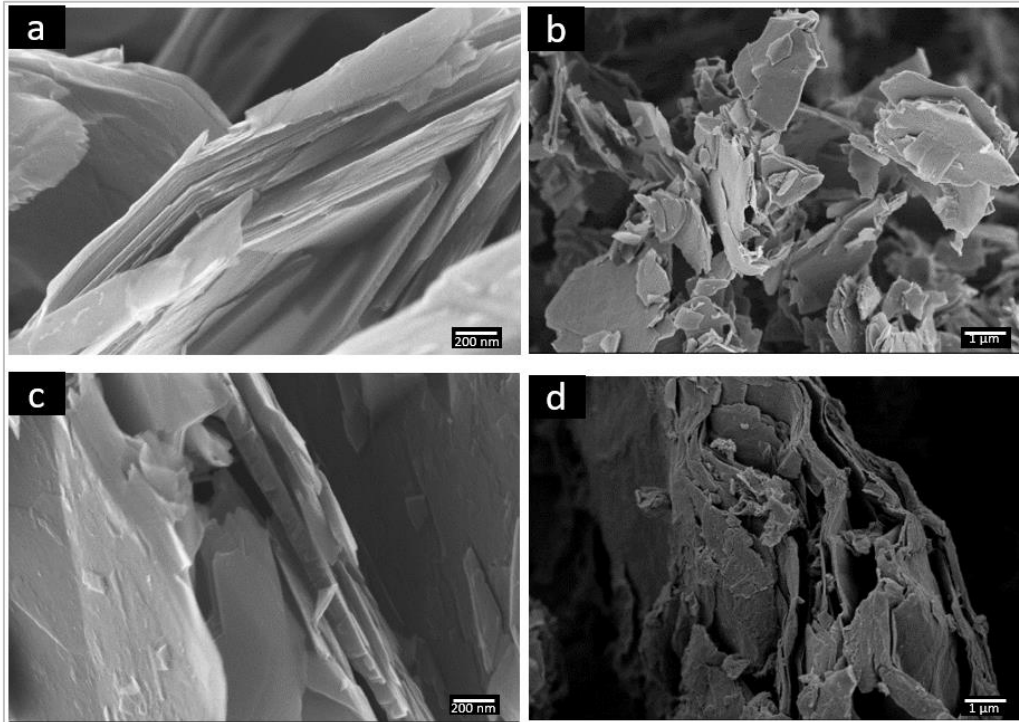
Resim 4.1. Gr numunesi SEM görüntüleri a) 1 μ m, b) 10 μ m

Gr numunesi, Resim 4.1'de görüldüğü gibi kompakt bir yapıya sahip ve boyutları 5-20 μ m arasında değişen belli bir formda bulunmayan tipik bir parçacık biçimindedir. Hammadde olarak kullanılan Gr numunesi literatür tarafından belirtilen diğer grafit numune formlarıyla benzer ölçütlerdedir [39]. Gr numunesinin oksidasyonu ve indirgenmesi malzemenin morfolojisinde değişiklik ile sonuçlanmaktadır.



Resim 4.2. GO numunesi SEM görüntüleri a) 200 nm, b) 1 µm

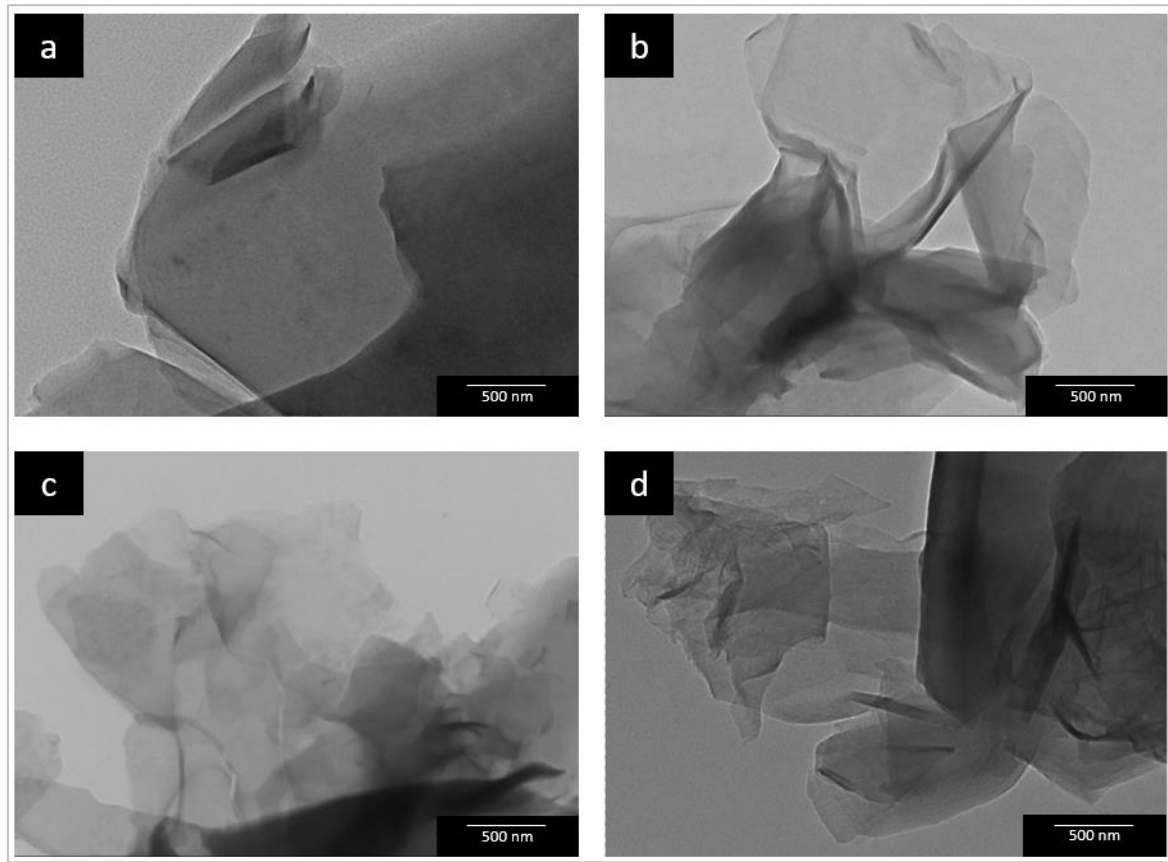
GO numunesinin görüntülerinden, Gr numunesinin yapısına fonksiyonel grupların dahil edilmesiyle yapının katmanlarının ayrıldığı ve ince düzlemsel yapıların oluştuğu gözlemlenmiştir. GO numunesinin SEM ve TEM görüntüsünden elde edilen numunenin kalınlığı 23,30 nm olarak ölçülmüştür. Literatürde bildirildiği gibi, malzeme topaklanmaya meyilli olduğu için SEM görüntüsü aglomere olmuş tabakaların morfolojisini sunmaktadır. Ayrıca GO numunesinin yapısına kesit alanından bakıldığında, yapıdaki ince tabakalar görülmektedir. Bu tabakalar, malzemenin sentezi sırasında karbon atomlarının bağları arasındaki açılal gerilimlerle doğrulanır; böylelikle katmanlar atomik düzenin stabilizasyonu ile oluşmaktadır [64].



Resim 4.3. SEM görüntüleri a-b) A-rGO, c-d) H-rGO

Son olarak, rGO numunelerinin görüntüleri, kimyasal indirgeme nedeniyle tamamen düzensiz bir morfoloji sergiler ve GO numunesine kıyasla daha küçük ve daha ince tabakalar oluşmaktadır. A-rGO ve H-rGO numuneleri karşılaştırıldığında A-rGO numunesinin yapısının daha düzgün ve homojen boyutlarda olduğu görülmektedir.

Sonuç olarak, A-rGO numunesi diğer numunelere göre kıyaslandığında homojen parçacık dağılımına ve daha düşük katman kalınlığına sahiptir.



Resim 4.4. TEM görüntüleri a) Gr, b) GO, c) A-rGO, d) H-rGO

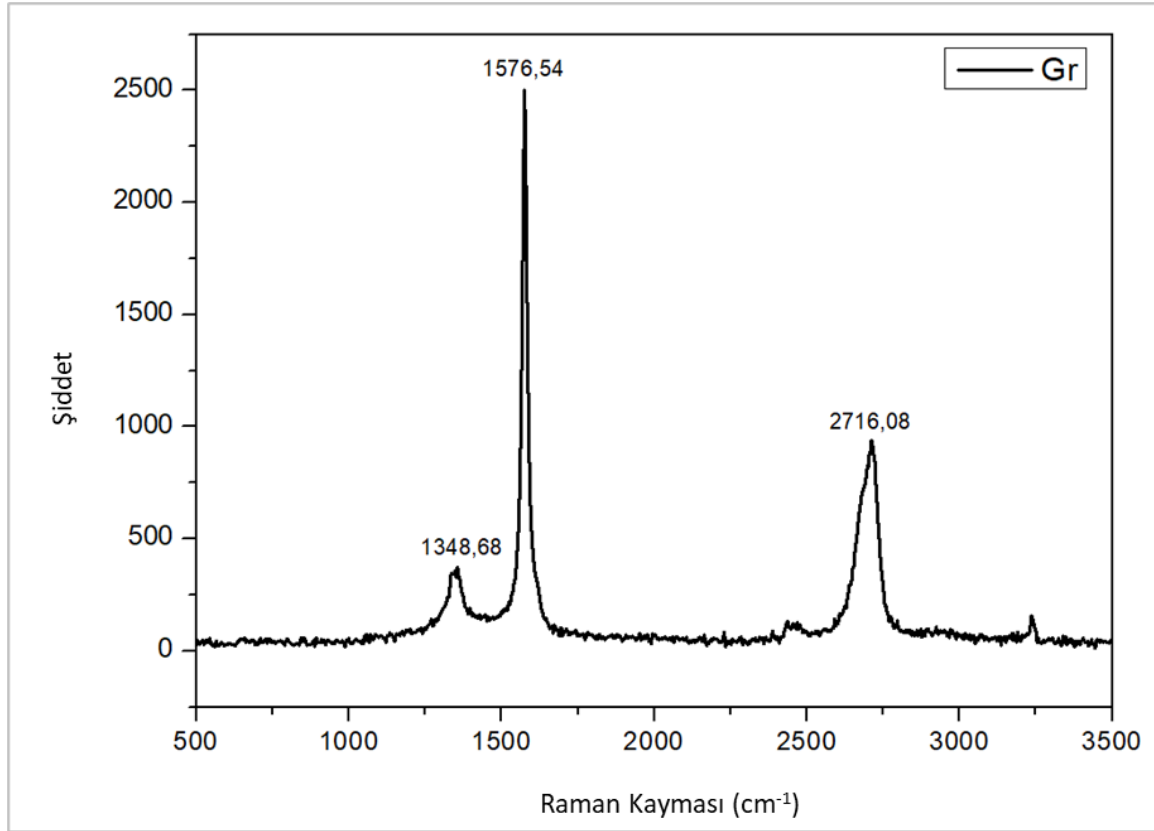
4.1.2. Yapısal karakterizasyon

RAMAN analizi

Bu çalışmada oksitleme ve indirgeme süreçleri sırasında malzemedeki yapısal değişiklikler hakkında bilgi edinmek için Raman analizinden elde edilen spektrumlardan yararlanılmıştır. Karbon malzemeler için dikkate alınması gereken önemli bantlar D, G ve 2D bantlarıdır. D bandı ($1327-1342\text{ cm}^{-1}$), karbon yapısında mevcut olan kusurlar veya boşluklar ve sp^3

hibritlerinin varlığı ile G bandı ($1588\text{--}1602\text{ cm}^{-1}$) sp^2 hibritleşmesine bağlı karbon atomlarının düzlem içi titreşimleri ile ve 2D bant ($2686\text{--}2692\text{ cm}^{-1}$), düşük katman sayısı ile ilişkilidir [52, 55]. 2D bandı tek katmanlı grafene yaklaştıkça şiddeti artarak daha keskin ve bir pik olarak görülür. Ancak katman sayısı arttıkça pikin şiddeti düşer ve birden fazla pikin üst üste gelmesi ile düzgün bir pik görüntüsü vermez. Numunelerin 2D piklerine bakıldığında işlem uygulanmış numunelerde 2D pikinin şiddeti azdır. Bu sonuca göre elde edilen ürünlerin tamamı çok katmanlı fonksiyonlaştırılmış grafen yapılarıdır.

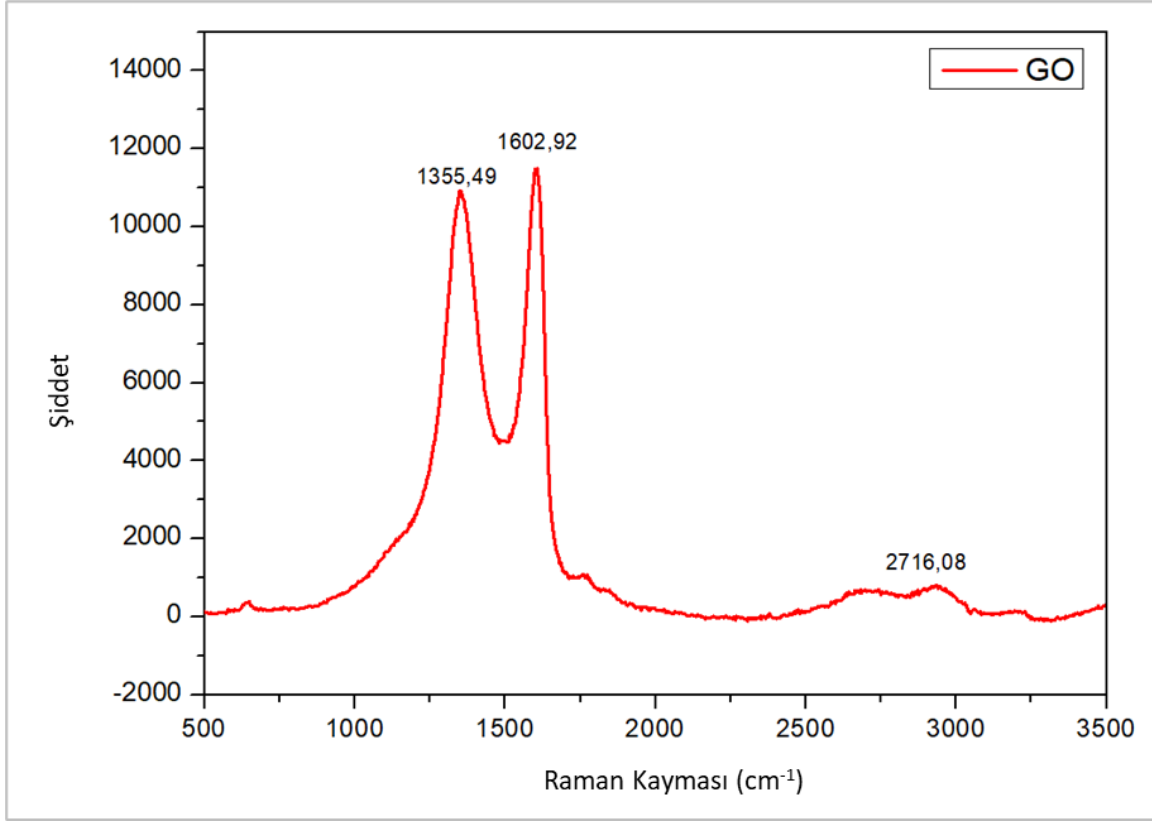
Oksitlenen ve indirgenen numunelerdeki yapısal değişiklikleri gözlemlemek için Raman spektroskopisi kullanılmıştır. Gr numunesinin Raman spektrumu Şekil 4.1'de gösterilmektedir ve üç karakteristik bant sergilemektedir.



Şekil 4.1. Gr numunesinin Raman spektrumu

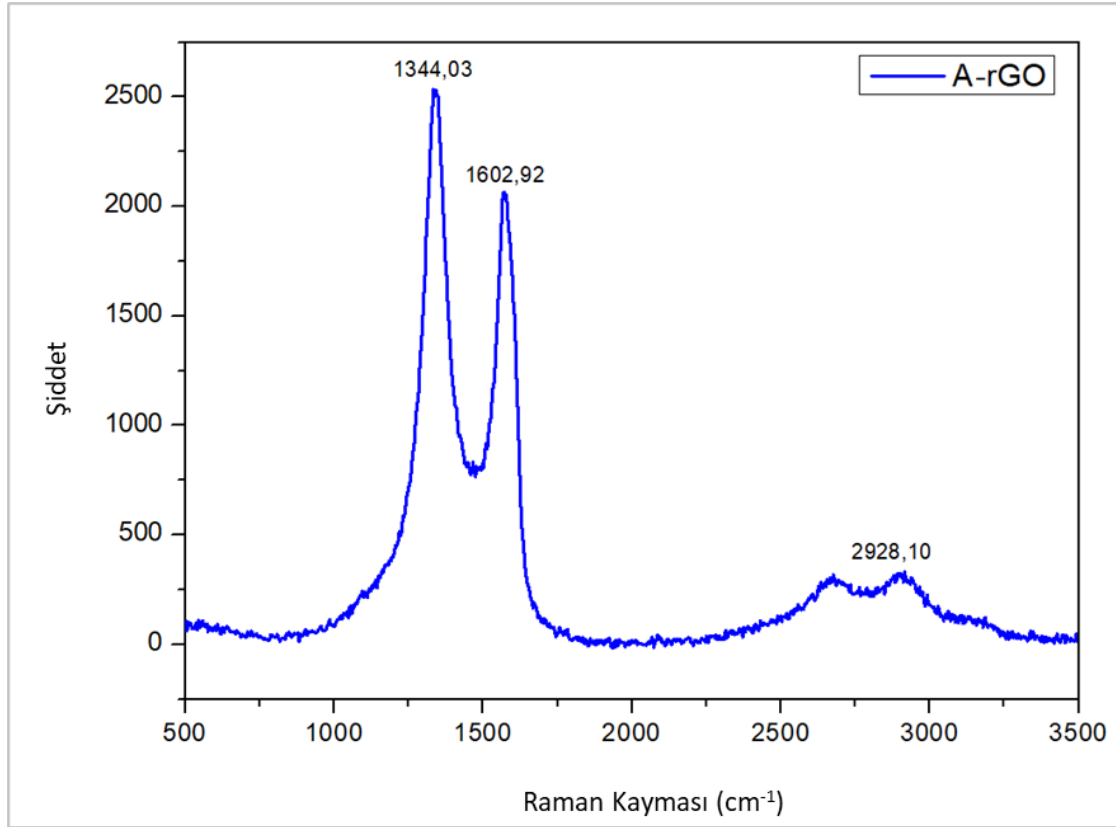
İki boyutlu bir ağda organize edilmiş sp^2 hibridizasyonlu grafen katmanların oluşturduğu grafit yapısına karşılık gelen, $1576,54\text{ cm}^{-1}$ 'de şiddetli bir G bandıdır. $1348,68\text{ cm}^{-1}$ 'deki D bandı, malzeme henüz oksitlenmediği için az sayıdaki kusur ve boşluk nedeniyle düşük

şiddete sahiptir. Son olarak, $2716,08\text{ cm}^{-1}$ 'deki 2D bant, çok sayıda katman nedeniyle orta şiddet gösterir [65].

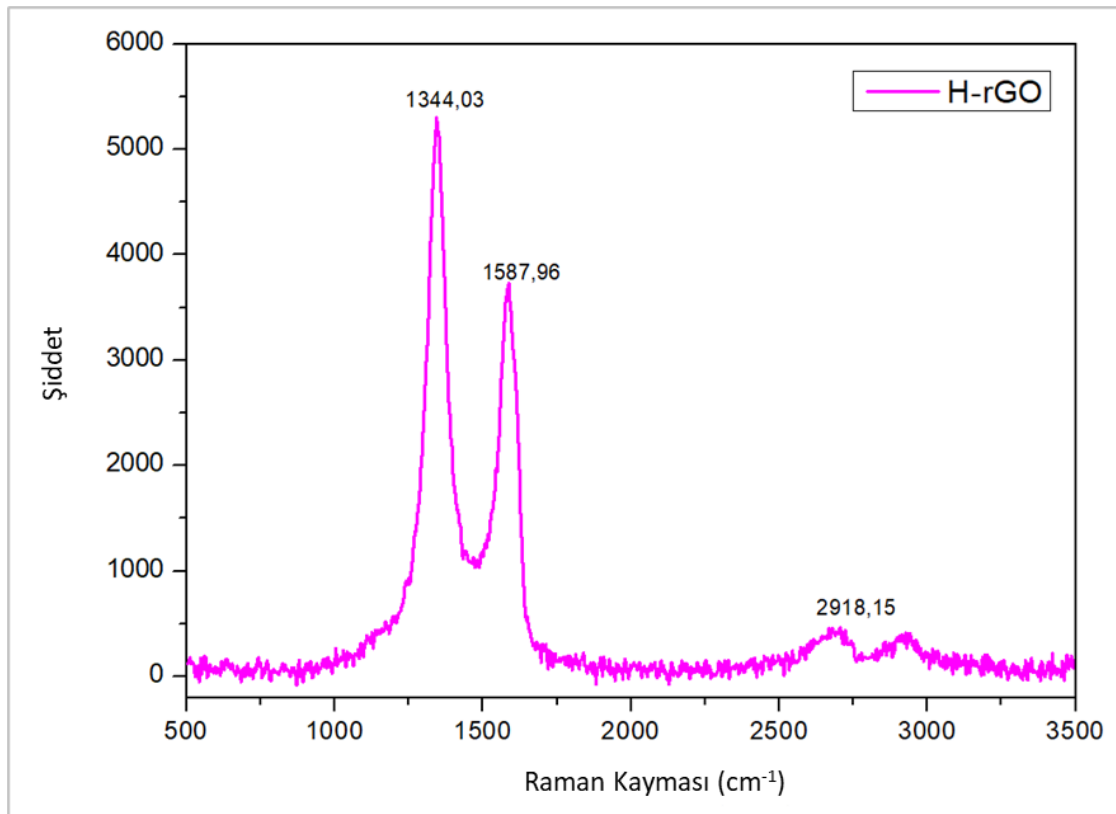


Şekil 4.2. GO numunesinin Raman spektrumu

Şekil 4.2’de GO numunesinin spektrumuna göre, oksidasyon sırasında kusurların, boşlukların ve bozulmaların oluşturulmasından dolayı D bandı Gr numunesinin spektrumuna göre daha fazla şiddete sahiptir. Gr numunesi oksitlendiğinde, fonksiyonel grupların katılmasıyla malzemenin yapısı bozulur. Sentezleme sırasında yapılan yapıya fonksiyonel grupların katılması, p orbitallerinin sp^2 bağlarını sp^3 ’e dönüştüren reaksiyonu ile gerçekleşir. Bu nedenle, D bandının şiddeti artmakta veya tepe noktası neredeyse G bandıyla aynı düzeye gelmektedir. Bu durum GO numunesinin spektrumunda gözlemlenmiştir. 2D bandında ise, GO numunesinin yapısı az sayıda katmana sahip olduğundan ve üç boyutlu bir yapı olarak nitelendirildiğinden neredeyse yoktur [66, 67].



Şekil 4.3. A-rGO numunesinin Raman spektrumu



Şekil 4.4. H-rGO numunesinin Raman spektrumu

İndirgenmiş grafen oksitlerin Raman spektrumlarındaki bantlar (Şekil 4.3 ve 4.4) GO numunesinin spektrumuna benzer, ancak G ve D bantlarında düşük şiddete sahiptir. Yapıdaki oksijenlerin uzaklaştırılması ve sp^3 karbonlarının azalması yapının kristalliliğini artırmıştır, bu nedenle pikler daha az yoğunluğa sahiptir. 2D bant için, grafen katmanlarının sayısındaki artış, yoğunluk ve simetride azalmaya yol açmıştır. Bu fark, malzemelerin katman sayısına göre ayırt edilmesini sağlamaktadır. Bu nedenle, rGO numunesinin spektrumunda, 2D bantın varlığı, düşük yapısal organizasyon ve çok katmanlı rGO numunesinin oluşumunu göstermektedir [37]. Gr, GO, A-rGO ve H-rGO numunelerinin Raman analiz sonuçları Çizelge 4.1’de detaylı olarak verilmiştir.

Çizelge 4.1. Gr, GO, A-rGO ve H-rGO numunelerinin Raman analiz sonuçları

Numune	D piki (cm^{-1})	G piki (cm^{-1})	2D piki (cm^{-1})	I_D	I_G	I_D/I_G	I_{2D}/I_G
Gr	1348,68	1576,54	2716,08	0,19	1,00	0,19	0,81
GO	1355,49	1602,92	2946,99	0,82	86	0,95	0,01
A-rGO	1344,03	1572,18	2928,10	0,99	0,77	1,29	0,09
H-rGO	1344,03	1587,96	2918,15	0,90	0,66	1,36	0,08

Çizelge 4.1 incelendiğinde, D ve G bantları arasındaki oran, yapısal organizasyonu aydınlatmak için iyi bir yöntem olarak oluşturulmuştur. Bu bantların göreceli yoğunluğu (I_D / I_G), fonksiyonlaştırılmış grafendeki kusur seviyesinin bir tahminidir. Elde edilen değer, malzemedeki yapısal kusurları değerlendirmek için niteliksel bir araçtır [62, 65]. Bu bağlamda, GO numunesinin I_D / I_G 0,19'den 0,95'e yükselir ve fonksiyonel grupların eklenmesinden dolayı bir kristallik derecesine işaret eder. Kimyasal indirgemedten sonra, rGO numunelerinin I_D / I_G 0,95'ten 1,29 ve 1,36'ya çıkmaktadır. Daha fazla kusur eklenmesi, I_D / I_G 'yi azaltan daha amorf bir yapıya yol açar ve ayrıca sp^3 'ün sp^2 'ye hibridizasyonundaki değişikliği gösterir [65-68].

$$L\alpha = \left(\frac{560}{E_\lambda^4} \right) \left(\frac{I_G}{I_D} \right) \quad (4.3)$$

L_a kristal boyutu, E_λ analizde kullanılan lazerin uyarılma enerjisi, I_D , I_G , D ve G piklerinin tepe noktalarının şiddeti olarak tanımlanmaktadır [69].

$$L_{D^2} = ((1,8 \mp 0,5) \times 10^{-9}) \lambda_L^4 \left(\frac{I_G}{I_D} \right) \quad (4.4)$$

Burada, L_D kristal boyutu, E_λ analizde kullanılan lazerin uyarılma enerjisi, I_D , I_G , D ve G piklerinin tepe noktalarının şiddeti olarak tanımlanmaktadır [69].

$$n_D = ((1,8 \mp 0,5) \times 10^{22}) \lambda_L^{-4} \left(\frac{I_D}{I_G} \right) \quad (4.5)$$

Burada, n_D numune içerisindeki kusur yoğunluğu, λ_L lazer dalga boyu (532 nm) olarak tanımlanmaktadır [69].

Çizelge 4.2. Gr, GO, A-rGO ve H-rGO numunelerinin kristal boyutu ve kusur yoğunluğu

Numune	Kristal Boyutu (L_a)(nm)	Kusur Arası Mesafe (L_D)(nm)	Kusur Yoğunluğu (n_D)(cm^{-2})
Gr	$100 \pm 0,5$	$28 \pm 0,5$	$4,26 \times 10^{10}$
GO	$19 \pm 0,5$	$12 \pm 0,5$	$21,4 \times 10^{10}$
A-rGO	$15 \pm 0,5$	$11 \pm 0,5$	$28,9 \times 10^{10}$
H-rGO	$14 \pm 0,5$	$10 \pm 0,5$	$30,6 \times 10^{10}$

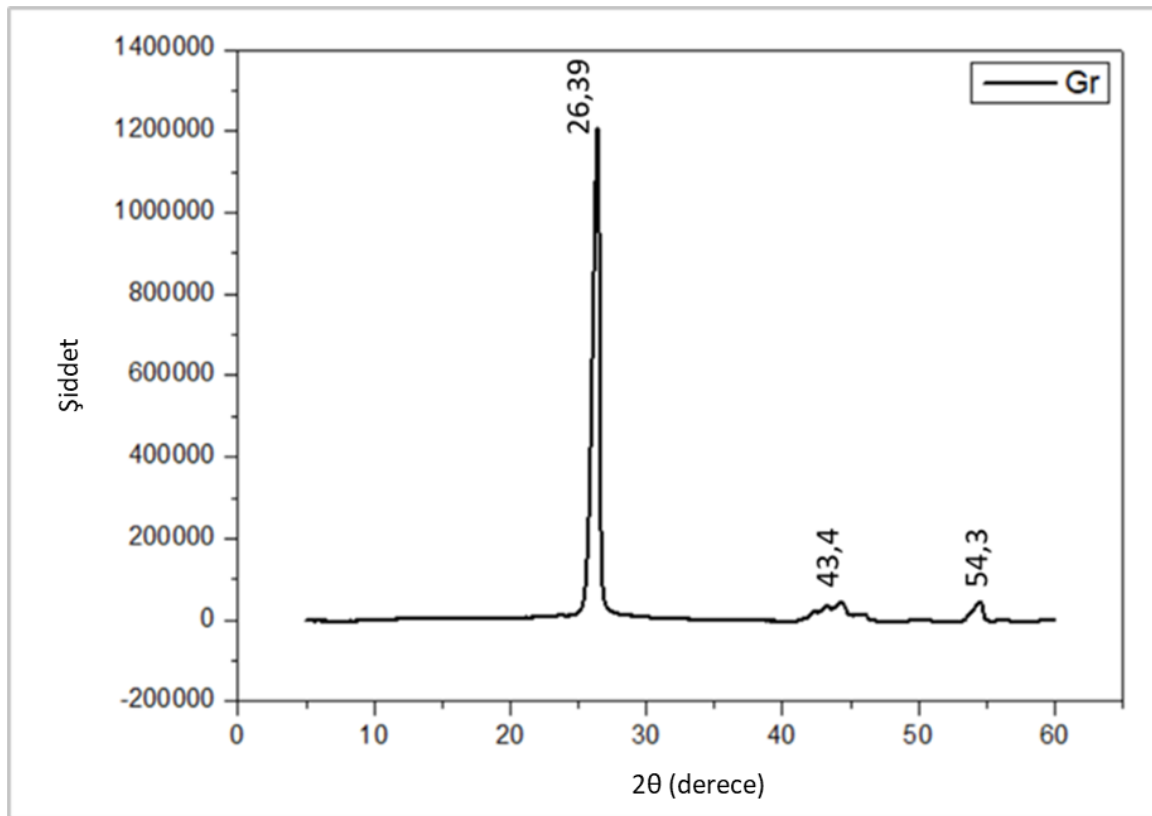
Son olarak literatürden elde edilen denklemler numunelere uygulanarak ortalama kristal boyutu, kusur yoğunluğu ve kusurlar arasındaki mesafeler Eşitlik 4.3, 4.4 ve 4.5'e göre hesaplanmıştır [70]. Elde edilen veriler Çizelge 4.2'de sunulmuştur. Hesaplanan sonuçlara göre ortalama en düşük kristal boyuta sahip numuneler indirgenmiş grafen oksit numuneleri olan A-rGO ve H-rGO numuneleridir. Bunun sebebi ise hammadde boyut farklılığından kaynaklandığı düşünülmektedir. GO numunesinin sentezi için gerekli olan grafit numunesinin boyutu Raman analizine göre yaklaşık olarak 100 nm'dir. Bu hammaddeden sentezlenen GO numunesinin kristal boyutu 19 nm ve GO numunesi kullanılarak sentezlenen A-rGO numunesinin kristal boyutu 15 nm, H-rGO numunesinin kristal boyutu 14 nm olarak hesaplanmıştır. Sentezlenen numunelerin kusurlar arası mesafe ölçümleri Gr numunesi 28 nm, GO numunesi 12 nm, A-rGO numunesi 11 nm ve H-rGO numunesi 10 nm olarak Eşitlik 4.4'e göre hesaplanmıştır. Numunelerin kusur yoğunluğu Gr numunesi $4,26 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$, GO numunesi $21,4 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$, A-rGO numunesi $28,9 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ ve H-rGO

numunesi $30,6 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ olarak Eşitlik 4.5'e göre hesaplanmıştır. Hesaplanan veriler literatürle uyumludur [69, 71].

XRD analizi

X-ışını kırınım ölçümünün sonuçları, malzemelerin kristal fazlarının varlığını belirlemek kullanılmıştır.

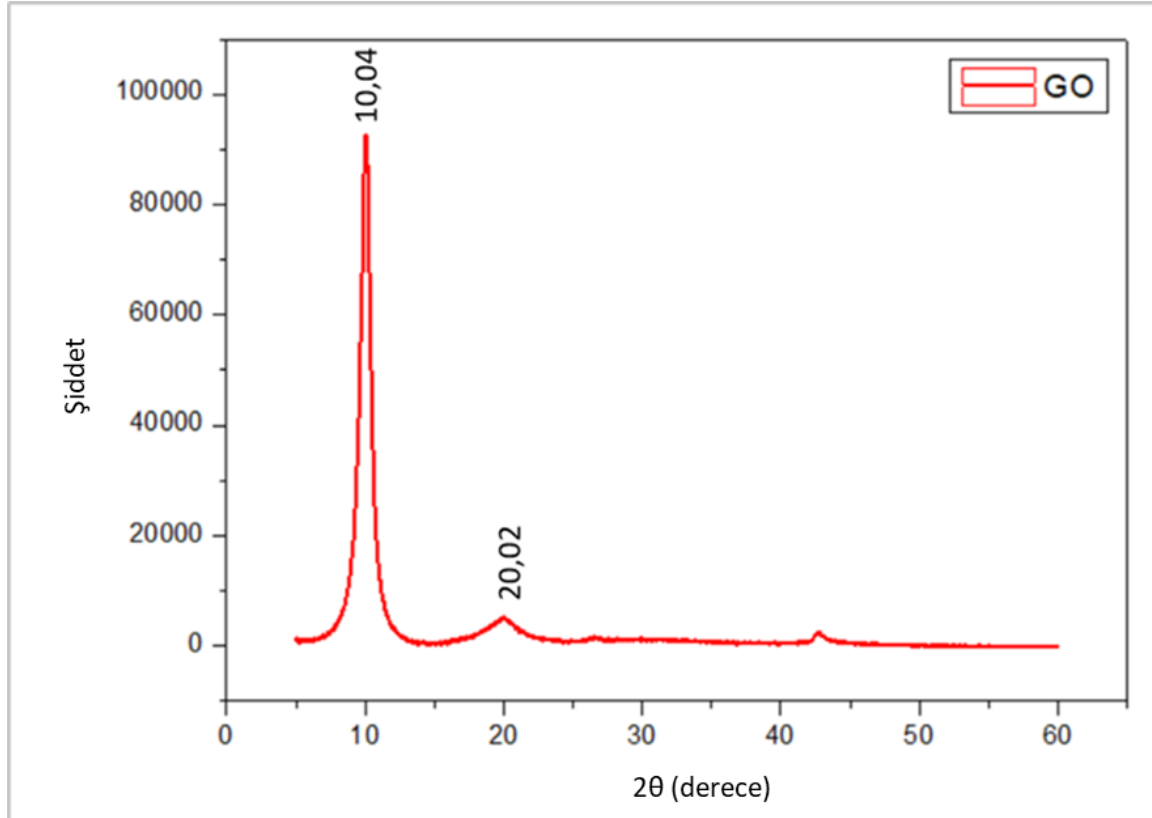
Hammadde olarak kullanılan Gr numunesinin XRD kırınım grafiği (Şekil 4.5) incelendiğinde, atomik katmanların oluşturduğu yapıya karşılık gelen $2\theta = 26,39^\circ$ 'da karakteristik pik sergilemekte ve pik genişliğinin çok az olduğu görülmektedir. Pikin sivri ve dar olması katman sayısının fazla olduğunu göstermektedir. Grafikten edinilen bulgular literatürle uyumludur [72].



Şekil 4.5. Gr numunesinin XRD grafiği

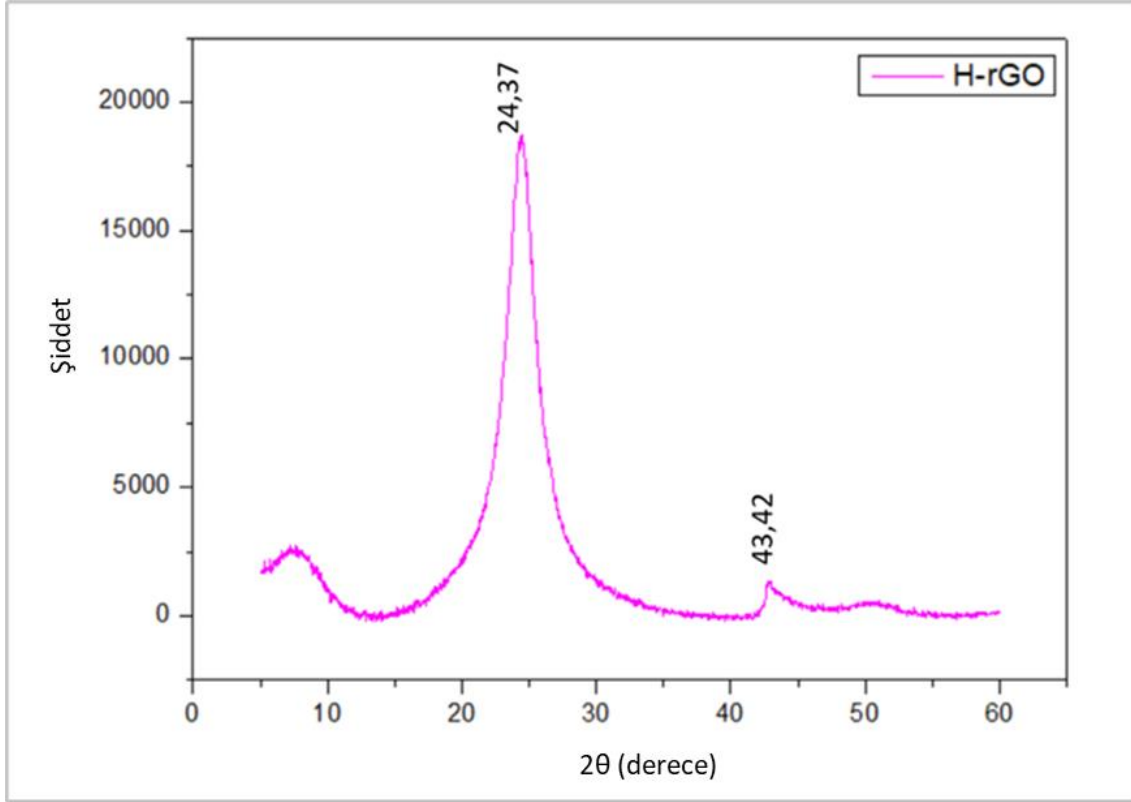
GO numunesinin kırınım grafiğinde (Şekil 4.6), Gr kristal yapısının oksidasyonu nedeniyle düzlemler arası aralıktaki artış nedeniyle tepe noktası (002) $2\theta = 10,04^\circ$ 'e yani daha düşük bir açığa kaymıştır. Bu sonuç, grafitin oksidasyonunun yüzeyine oksijenli fonksiyonel

grupları kattığını ve grafen katmanları arasındaki mesafenin artmasına neden olduğunu göstermektedir [73, 74]. Düzlemler arası boşluktaki bu artış oksidasyon işlemi sonrasında araya giren oksijen atomlarının mesafeyi artırmasından kolaylıkla tahmin edilmektedir. Gr ve GO numunesinin grafiklerine bakıldığında kristallığın azaldığı ve oksijenin artmasıyla malzemenin pik genişliğinin arttığı görülmektedir.

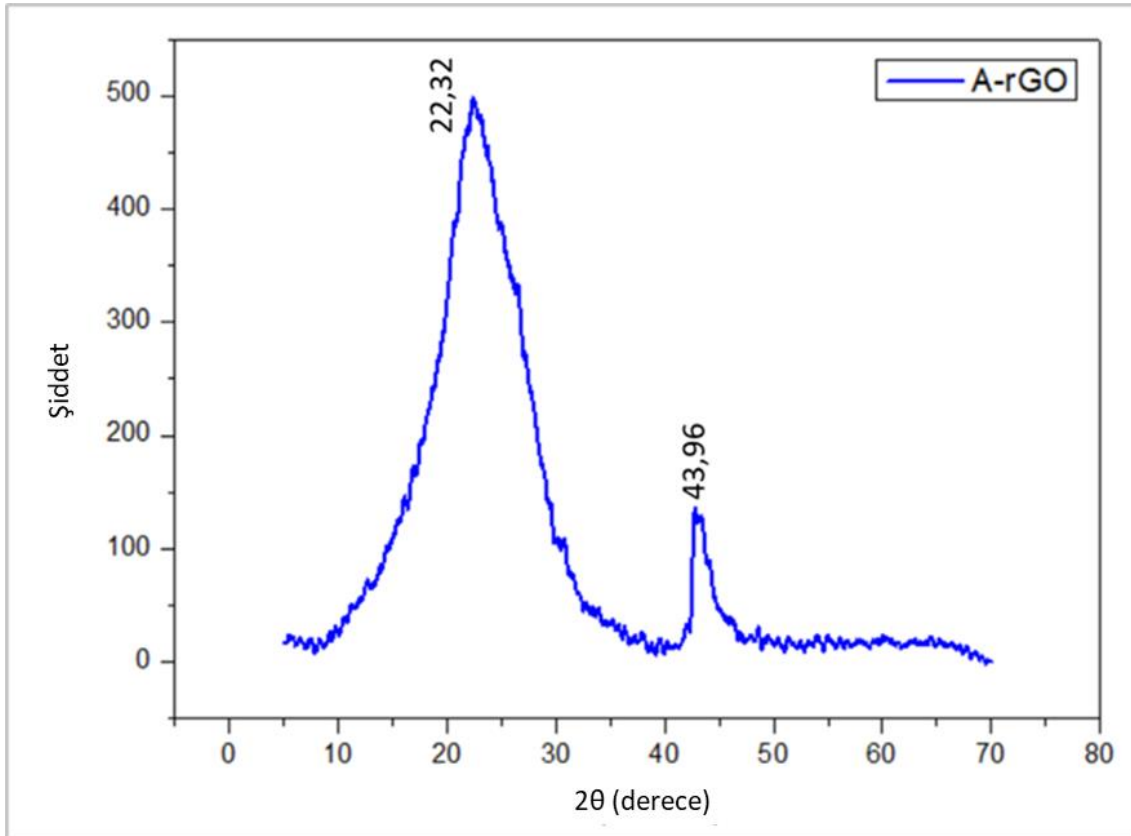


Şekil 4.6. GO numunesinin XRD grafiği

Sentezlenen A-rGO ve H-rGO numunelerinin XRD grafiklerinde (Şekil 4.7 ve 4.8) ise, A-rGO numunesinin $2\theta = 22,32$ ve H-rGO numunesinin $2\theta = 24,37$ derecede Gr numunesinde mevcut olan kristallik kaybını düşündüren geniş bir pik görülmektedir. İndirgmeden sonra, işlevsel grupların çıkarılması nedeniyle düzlemler arası boşluk büyük ölçüde azalmıştır. A-rGO ve H-rGO numuneleri kendi aralarında kıyaslanacak olursa pik genişliğinden kaynaklı olarak A-rGO numunesinin daha amorf yapıya sahip olduğu ve katman kalınlığının H-rGO numunesine göre daha az olduğu tahmin edilebilir. GO numunesi kırınım grafikleri ile karşılaştırıldığında, tepe noktasının (002), GO numunesinin azaldığını gösteren 2θ değeri daha yüksek bir açığa kaydığı gözlenmiştir. Bu nedenle, dört malzeme için X-ışını kırınımında bulunan sonuçlar, rGO sentezinin oldukça etkili olduğunu göstermektedir.



Şekil 4.7. A-rGO numunesinin XRD grafiği



Şekil 4.8. H-rGO numunesinin XRD grafiği

Numunelerin katmanlar arası mesafesi Eşitlik 4.6'da yer alan Bragg yasasından, katman kalınlığı Eşitlik 4.5'te yer alan Debby Scherrer eşitliğinden ve katman sayısı bu iki eşitlikten elde edilen veriler kullanılarak hesaplanmıştır. Elde edilen bütün veriler Çizelge 4.3'te gösterilmiştir.

$$nk = 2d \sin \theta \quad (4.6)$$

Eşitlik 4.6'da $k = 1.5418 \text{ Å}$, d düzlemler arası mesafe, n kırılma indisi olarak tanımlanmaktadır.

$$D = \frac{(0,89 \lambda)}{B \cos \theta} \quad (4.7)$$

Eşitlik 4.7'de D ortalama katman kalınlığı, λ kullanılan X-ışınının dalga boyu (1.5418 Å), B pik genişliği, $\cos \theta$ ise pik tepe noktasının bulunduğu tek θ açısının kosinüsü olarak tanımlanmaktadır [74].

Gr pikinin düzlemler arası mesafesi elde edilen hesaplamalar sonucunda $0,34 \text{ nm}$ 'dir ve literatür ile uyumlu bir sonuçtur [75]. Gr numunesinin oksitlenmesi ile grafen katmanları arasına giren oksijen gruplarının katmanlar arasındaki mesafesi arttırdığı için GO numunesinin katmanlar arası mesafesi $0,88 \text{ nm}$ 'ye çıkmıştır. Bu katmanlar arası mesafe indirgeme sırasında oksijenlerin yapıdan ayrılmasıyla azalmış A-rGO numunesinin katmanlar arasındaki mesafesi $0,39 \text{ nm}$ ve H-rGO numunesinin katmanlar arasındaki mesafesi $0,36 \text{ nm}$ olarak hesaplanmıştır.

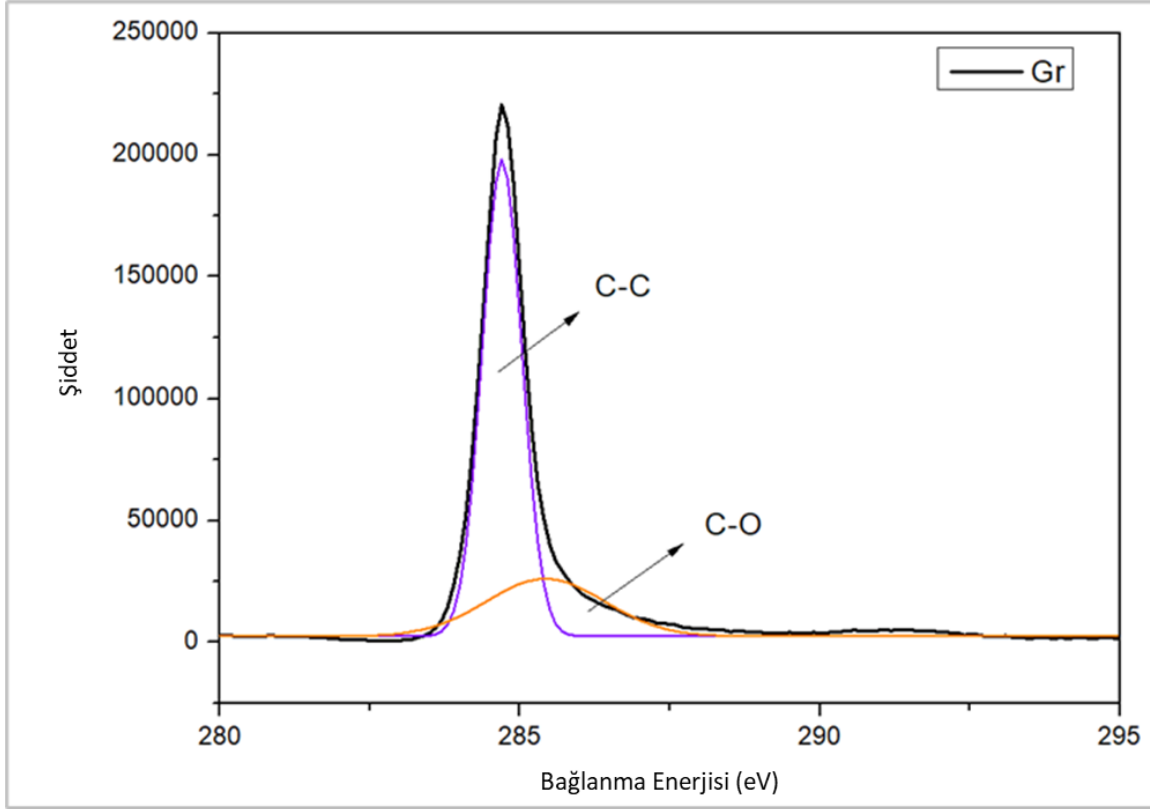
Çizelge 4.3. Gr, GO, A-rGO ve H-rGO numunelerinin XRD analiz sonuçları

Numune Adı	Pik Pozisyonu (2θ) (002)	Katmanlar Arası Mesafe (002) (nm)	Katman Kalınlığı (nm)	Katman Sayısı
Gr	26,39	0,34	10,64	$31,29 \pm 1,12$
GO	10,04	0,88	6,38	$7,25 \pm 0,62$
A-rGO	22,32	0,39	2,07	$5,30 \pm 1,38$
H-rGO	24,37	0,36	3,22	$8,96 \pm 0,92$

Grafen katmanlarının bir araya gelerek oluşturduğu grafit yapısının yani Gr numunesinin katman sayısı 31,29 olarak bulunmuştur. Grafitten sentezlenen GO numunesinin katman sayısı 7,25 olarak hesaplanmış ve katman sayısı 10 katmandan daha az olduğu görüldüğü için grafen oksit elde edildiği ispatlanmıştır. Aynı zamanda GO numunesinin indirgenmesiyle oluşan numunelerde de 0-10 katman aralığında numuneler elde edildiği için indirgeniş grafen oksit numuneleri elde edildiği ispatlanmıştır. A-rGO ve H-rGO numunelerinin XRD grafiklerinde de pik genişliğinde görülen farklılık katman sayısı hesabında açıkça ortaya çıkmıştır. Pik genişliğinden kaynaklı olarak A-rGO numunesinin daha az katmalı olabileceği tahmin edilirken yapılan hesaplamalarla A-rGO numunesinin katman sayısının 5,30 ve H-rGO numunesinin katman sayısının 8,96 olduğu ve A-rGO numunesinin daha az katmana sahip olduğu ispatlanmıştır.

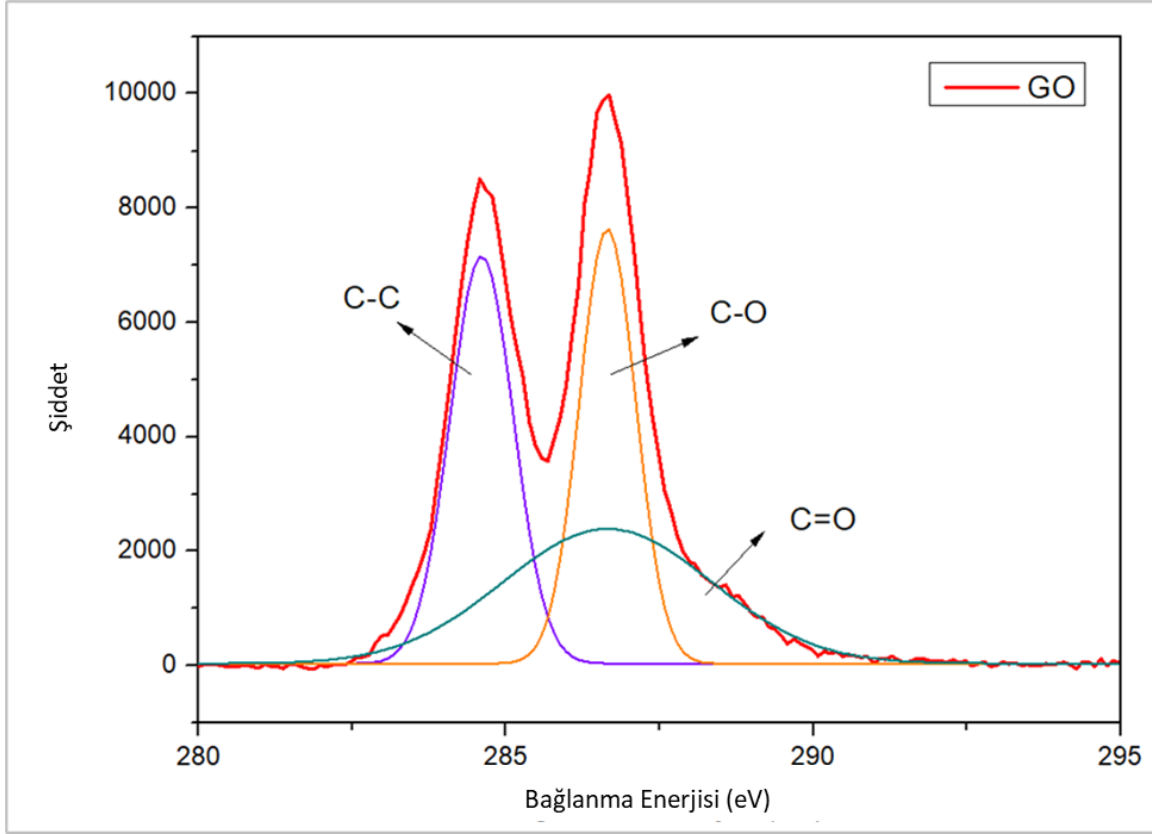
XPS analizi

XPS analizi karbon ve oksijen bağlarının numune içerisindeki yapılarını ve numunedeki safsızlıkları saptamak için yapılmıştır. Gr numunesinin (Şekil 4.9) oksitlenmesiyle oluşan GO numunesinin (Şekil 4.10) yapısı, GO numunesinin indirgenmesiyle oluşan A-rGO (Şekil 4.11) ve H-rGO (Şekil 4.12) numunelerinin yapısı birbirinden farklı olduğu gibi bu numuneler içerisindeki karbon oksijen bağ yapıları da birbirinden farklıdır. Bu yapılar içerisinde oksitlenmemiş karbonlar, epoksi (C-O-C), karbonil (C=O), hidroksil (C-OH) ve karboksil (COOH) yapıları bulunmaktadır. Bu yapılar XPS analizinde C1s spektrumunun ayrıştırılması ile bulunmaktadır. Bu yapıların bağlanma enerjileri: oksitlenmemiş karbonlar 284,5 eV, hidroksil 285,86 eV, epoksi 286,55 eV, karbonil 287,5 eV ve karboksil 289,2 eV'dir. Aynı zamanda karbon oksijen bağ yapıları O1s spektrumunun ayrıştırılması ile de tanımlanabilir. O1s spektrumdaki bağlanma enerjileri 531-534 eV civarında görülmektedir [76].



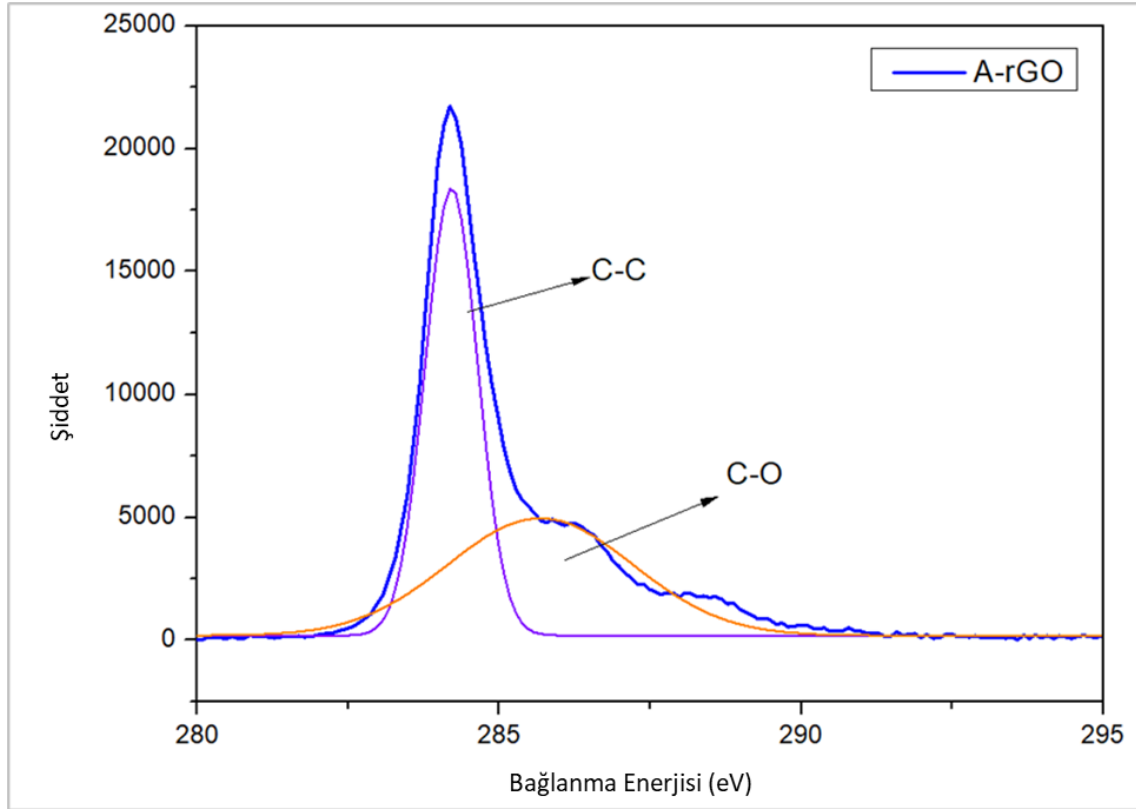
Şekil 4.9. Gr numunesinin XPS grafiği

XPS analizi sonucunda elde edilen verilerden bir diğeri malzeme içerisindeki elementel yüzdesidir. Elementel yüzde verisinden malzeme sentezi sırasında oluşan safsızlık ve C/O oranı belirlenmektedir. C/O oranı grafen ve türevlerinde karbona bağlı oksijen atom sayısını doğrudan etkileyen ve grafen, grafen oksit ve indirgenmiş grafen oksit için belirleyici parametredir [77].

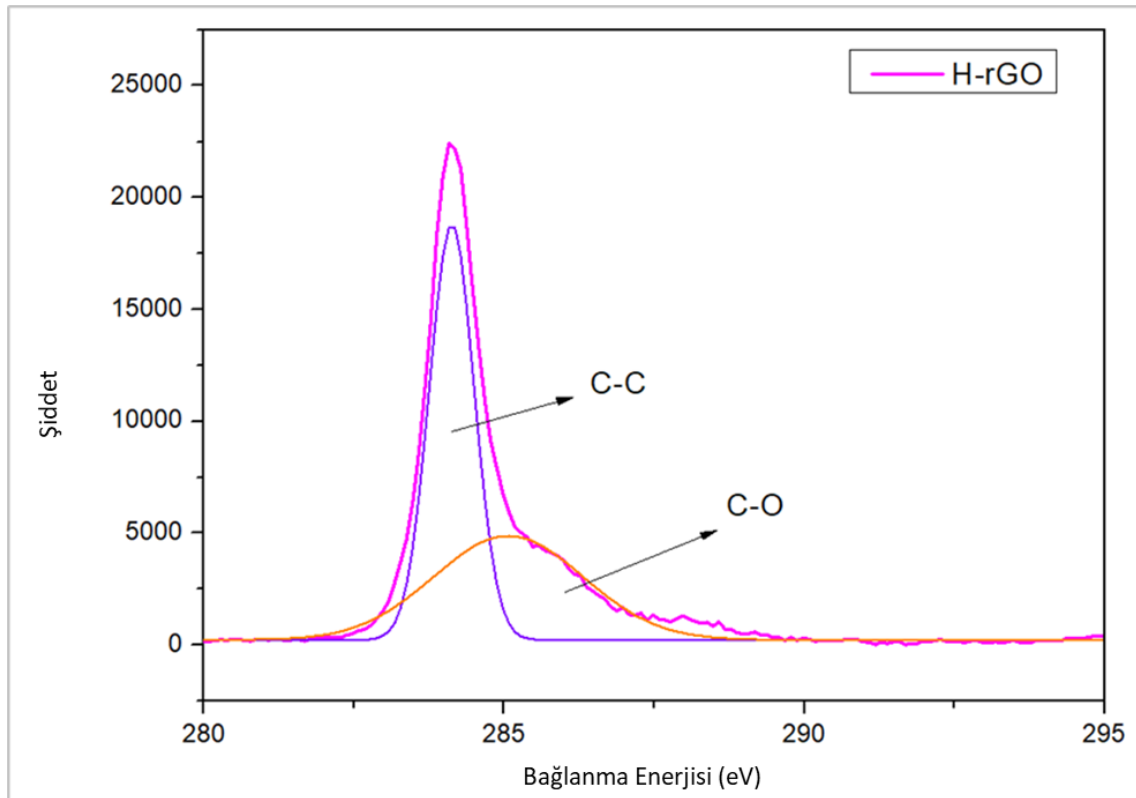


Şekil 4.10. GO numunesinin XPS grafiği

Literatür incelendiğinde grafitten sentezlenen grafen oksitlerde C/O oranı 0,6-2,38, grafen oksitin çeşitli yöntemlerle (kimyasal, hidrotermal, termal vb.) indirgenmesiyle sentezlenen indirgenmiş grafen oksitlerde ise C/O oranı 4,5-11,9 aralığındadır. Bu çalışmadaki C/O değerleri incelendiğinde Gr numunesinin 51,08, GO numunesinin 2,00, A-rGO numunesinin 5,34, H-rGO numunesinin 7,34 olarak hesaplanmıştır. Yapılan çalışmadaki değerler literatür verileriyle uyumludur [78-80].



Şekil 4.11. A-rGO numunesinin XPS grafiği



Şekil 4.12. H-rGO numunesinin XPS grafiği

Sentezlenen numunelerin XPS analizinden elde edilen elementel yüzde verileri Çizelge 4.4'te sunulmuştur. Bu verilere göre Gr numunesinden elde edilen GO numunesi içerisinde %1,61 oranında kükürt elementi kalmıştır. Bunun nedeni katmanlara ayırma adımında kullanılan sülfürik asit içerisindeki kükürtün yapıdan yeterince uzaklaşamamasıdır.

Çizelge 4.4. Gr, GO, A-rGO ve H-rGO numunelerinin % elementel oranları

Numune	% C	% O	% Diğer	C/O oranı
Gr	98,08	1,92	-	51,08
GO	65,61	32,78	1,61	2,00
A-rGO	82,66	15,49	1,85	5,34
H-rGO	84,15	11,46	4,39	7,34

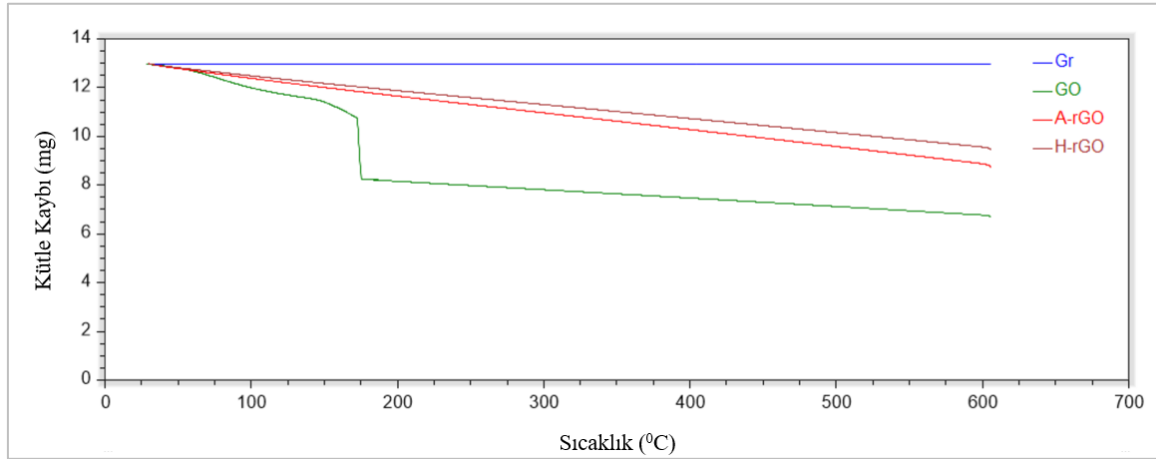
GO numunesinin farklı yollarla indirgenmesi sonucunda oluşan A-rGO ve H-rGO numunelerinden elde edilen karbon ve oksijen elementel yüzdeleri incelendiğinde HI ile indirgenen GO numunesinden daha fazla oksijen atomunun yapıdan uzaklaştığı gözlemlenmiştir.

4.1.3. Termal karakterizasyon

A-rGO ve H-rGO numunelerinin termal davranışları termogravimetrik analiz cihazı ile araştırılmış azot atmosferinde 1 atm basınçta 10°C/dk hızında 25-600°C'de analiz gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sonuçlar Şekil 4.13'te ve Çizelge 4.5'te sunulmuştur.

Gr numunesi içerisinde çok az miktarda bulunan oksijen yapıdan ayrılmış ve %0,26'lık bir kütle kaybı gerçekleşmiştir. GO numunesi incelendiğinde 25–172,5°C sıcaklık aralığında, esas olarak emilen nemin, az miktarda hidroksil ve karboksilik asit gruplarının uzaklaştırılması nedeniyle kütlede sadece yaklaşık %19 azalma vardır. GO numunesi için, 172,5°C'de ağırlık kaybı çok hızlı gerçekleşmiştir. GO numunesinin miktarındaki bu hızlı düşüş (%81'den %64'e) , yapıdaki kararsız oksijen atomların ve hidroksil, karbonil ve karboksilik asit gibi fonksiyonel grupların hızla GO numunesinin yapısından CO, CO₂ ve H₂O yapılarının ayrılmasını ifade etmektedir [44, 81]. Bu nedenle, GO numunesi bu sıcaklıkta etkili bir şekilde azalmış rGO yapısına indirgenmiştir yani 172,5°C GO numunesinin bozunma sıcaklığı olarak betimlenebilir. 200–600°C aralığında, ağırlıkta

sadece %15'lik bir azalma gözlemlenmiştir. Daha önce tartışıldığı gibi, bu azalma esas olarak yüksek bağlanma enerjisine sahip olan yapıda kalan fonksiyonel grupların yapıdan ayrılmasıyla ilgilidir. Genel olarak GO numunesinin yapısında, yaklaşık olarak %48'lik bir kütle kaybı gerçekleşmiştir.



Şekil 4.13. Gr, GO, A-rGO ve H-rGO numunelerinin sıcaklığa bağlı kütle kaybı grafikleri

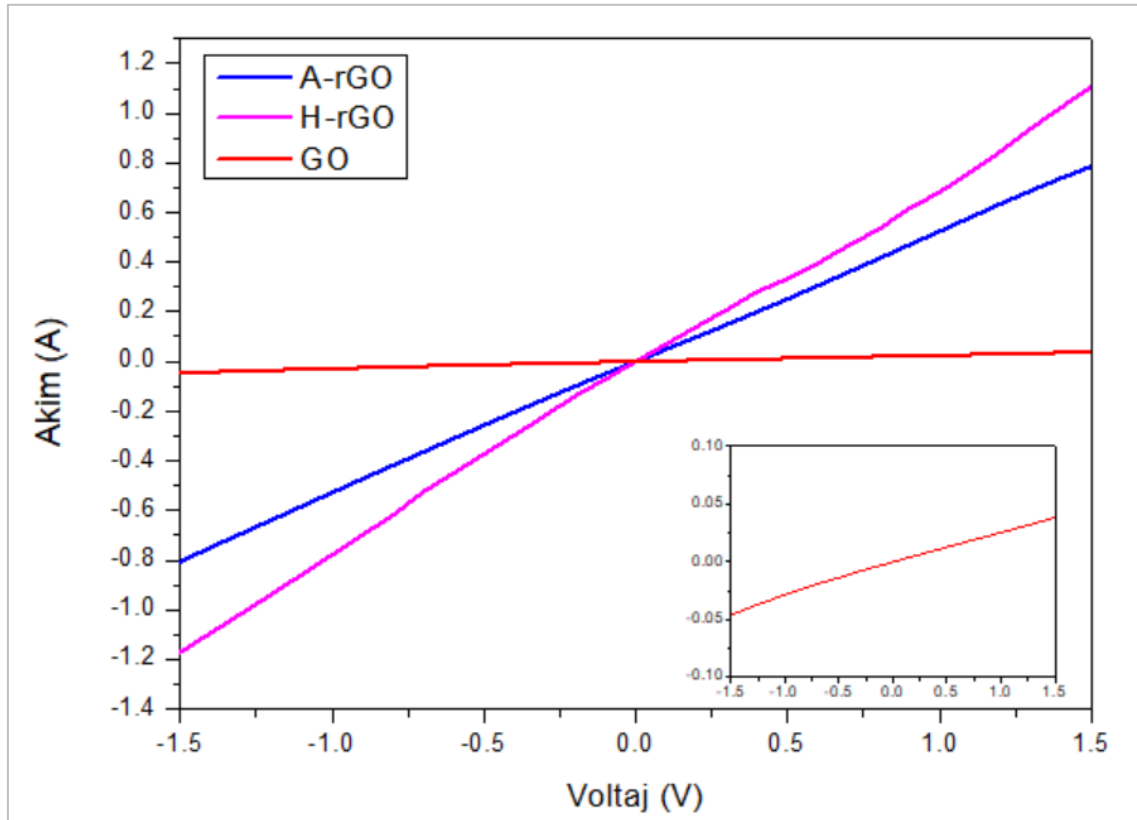
Çizelge 4.5'te de görüldüğü gibi A-rGO numunesinin toplam kütle kaybı %31,9, H-rGO numunesinin toplam kütle kaybı %26,7'dir. A-rGO ve H-rGO numuneleri incelendiğinde XPS analizinden de belirtilen fonksiyonel grupların miktarına bağlı olarak kütle kayıpları gerçekleşmiştir. A-rGO numunesinin kütle kaybının H-rGO numunesine göre fazla olmasının nedeni (XPS analizine göre) A-rGO numunesinde H-rGO numunesine göre daha fazla oksijen grubunun bulunmasıdır [82].

Çizelge 4.5. Gr, GO, A-rGO ve H-rGO numunelerinin TGA verileri

Numune Kodu	Bozunma Sıcaklığı (°C)	600 °C'de Kalan Numune Miktarı (mg)	Toplam Kütle Kaybı (%)
Gr	-	12,966	0,26
GO	172,5	6,756	48,03
A-rGO	-	8,843	31,9
H-rGO	-	9,525	26,7

4.1.4. Elektriksel karakterizasyon

Bu çalışmada sentezlenen GO, A-rGO ve H-rGO numunelerinin dielektrik özelliklerinin frekansa bağlı değişimleri incelenmiştir. Hazırlanan numunelerin akım-voltaj, kapasitans-frekans ve iletkenlik-frekans ölçümleri ve dielektrik parametreleri incelenmiştir. Akım-voltaj ölçümü -1.5 - +1.5 V aralığında oda sıcaklığında, diğer ölçümler ise 10 kHz-1 MHz frekans aralığında oda sıcaklığında 1 V'ta gerçekleştirilmiştir.



Şekil 4.14. GO, A-rGO ve H-rGO numunelerinin I-V grafiği

Sentezlenen numunelerin I-V karakteristiklerini incelemek için -1,5 - +1,5 V aralığında ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.14, GO, A-rGO ve H-rGO'nun I-V grafiğini ve grafik içerisinde bulunan grafikte sadece GO numunesinin I-V grafiği göstermektedir. I-V karakteristiklerinin lineer olmasından dolayı üç numune de omik kontak özelliği sergilemektedir. I-V grafiğinde GO numunesi, A-rGO ve H-rGO numuneleri ile karşılaştırıldığında aynı voltaj değeri için daha az akım değerini göstermektedir. Bu durum literatürdeki verilerle uyumludur [83, 84].

GO numunesi, yapısında bulunan hidroksil, karboksil ve epoksi grupları gibi oksijen ile fonksiyonlaştırılmış grupların varlığından dolayı düşük elektriksel iletkenliğe sahiptir. Bu fonksiyonel grupların yapıdan ayrılmasıyla daha yüksek elektrik iletkenliği sahip yapılar oluşturulmuştur [85-88]. GO numunesinin oksijen içeren fonksiyonel gruplarının ortadan kaldırılmasıyla A-rGO ve H-rGO numunelerinde Şekil 4.14'te görüldüğü gibi direnç değerlerinde değişiklik meydana gelmiştir. I-V grafiğine göre yapılan direnç hesaplamaları Ohm Yasası (Eşitlik 4.8) esas alınarak yapılmıştır.

$$V=IR \quad (4.8)$$

Buradan V malzemeye uygulanan voltajı, I malzemeden geçen elektrik akımını, R ise direnci göstermektedir. Yapılan hesaplama sonucunda malzemelerin direnci GO numunesi 33.803 Ω , A-rGO numunesi 1.970 Ω ve H-rGO numunesi 1.361 Ω olarak bulunmuştur. Bu direnç değeri malzemenin boyutundan etkilendiği ve sentezlenen malzemeleri karşılaştırmak için Eşitlik 4.9 kullanılarak öz direnç hesabı yapılmıştır.

$$\rho = \frac{RA}{l} \quad (4.9)$$

Burada, ρ öz direnç, l malzemenin kontaklar arası mesafesi, A malzemenin kesit alanıdır.

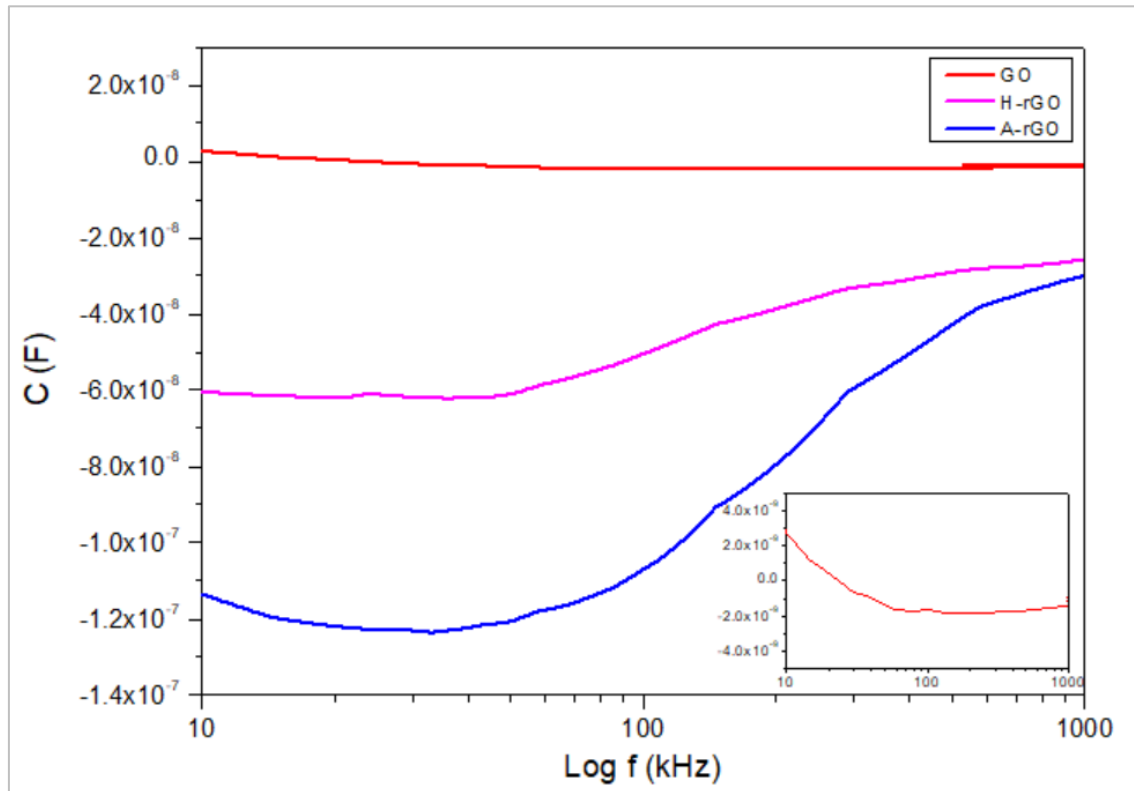
Numunelerin Eşitlik 4.9'a göre hesaplanan öz direnç değerleri karşılaştırıldığında GO numunesinin oksijen bağlarından dolayı öz direnci (indirgenmiş numunelerin 30- 46 katı) en fazladır ve değeri 0,826 Ωm 'dir. H-rGO ile A-rGO numuneleri kıyaslandığında A-rGO numunesinin öz direncinin H-rGO numunesine göre daha yüksek olduğu görülmektedir. Hesaplanan direnç ve öz direnç değerleri Çizelge 4.6'da sunulmuştur.

Çizelge 4.6. Sentezlenen numunelerin direnç ve öz direnç değerleri

Numune	Direnç (Ω)	Kontaklar arası mesafe (m)	Kesit alanı (m^2)	Öz direnç (Ωm)
GO	33,803	$5,4 \times 10^{-4}$	$1,32 \times 10^{-5}$	0,826
A-rGO	1,970	$9,5 \times 10^{-4}$	$1,32 \times 10^{-5}$	0,027
H-rGO	1,361	$1,02 \times 10^{-3}$	$1,32 \times 10^{-5}$	0,018

Malzemenin dielektrik özellikleri, malzemeye dışardan uygulanan elektrik alana duyarlı olmasından dolayı elektriksel özelliklerini araştırmada önemli bir parametre olarak görülmektedir. Dielektrik malzeme, elektriksel devre gibi davranış sergilemektedir. Bir malzemenin dielektrik parametreleri olan dielektrik sabiti (ϵ'), dielektrik kaybı (ϵ''), dielektrik kayıp açısı ($\tan\delta$) ve ac iletkenliği (σ_{ac}) ölçülen kapasitans (C) ve iletkenlik (G) verileri kullanılarak hesaplanmaktadır. Bu çalışmada frekansın parametrelere etkisi incelenmiştir.

Kapasitans, malzeme yüzey alanı, malzeme aralığı ve malzemenin dielektrik sabiti (GO ve rGO numunelerinin geçirgenliği) gibi birçok faktörden etkilenmektedir. Şekil 4.15, farklı oranlarda oksijen içeren grafen malzemelerinin kapasitans-frekans eğrilerini ve bu eğriler numunelerin negatif kapasitansa sahip olduklarını göstermektedir. Literatürde bahsedilen negatif kapasitans genellikle olağandışı ve sapma olayı olarak tanımlanmış, deneysel veri eksikliği nedeniyle negatif kapasitans etkisinin kökeni tam olarak açıklanamamıştır [89-90]. Negatif kapasitans etkisi, malzemenin endüktif bir davranış gösterdiği anlamına gelmektedir [91]. Grafen malzemesinin farklı hibrit yapılarında da negatif kapasitans özelliği görülmektedir [92-94].

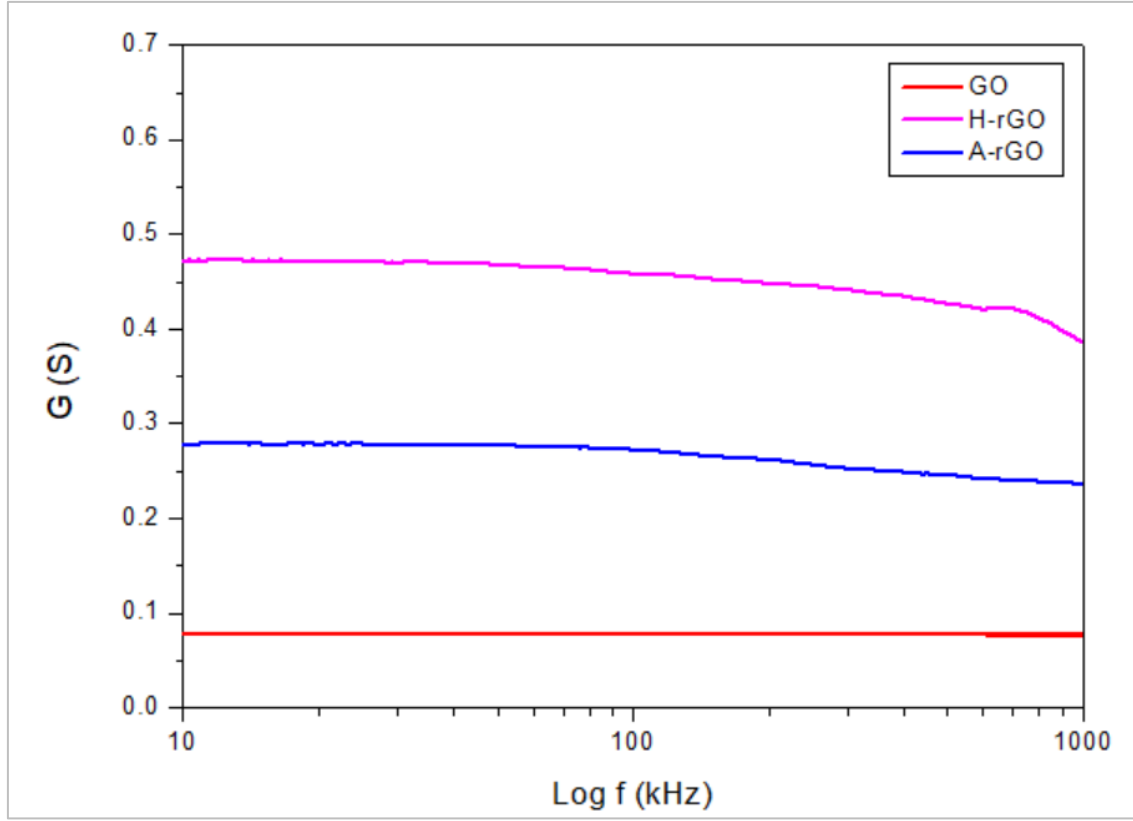


Şekil 4.15. GO, A-rGO ve H-rGO numunelerinin kapasitans-frekans grafiği

Şekil 4.15'te gösterilen, dielektrik malzeme olarak kullanılan rGO numunesi, ilgili dielektrik sabitinden dolayı GO numunesinden daha kapasitiftir. Literatürde yapılan çalışmalarda rGO numunesinin kapasitansının GO numunesine göre daha fazla olduğu görülmüştür [95-96].

Şekil 4.15'teki numunelerin kapasitans-frekans grafikleri incelendiğinde yüksek frekanslarda A-rGO ve H-rGO numunelerinin kapasitans değerlerinin düştüğünü ve birbirlerine daha yakın yaklaşık olarak $-2,8 \times 10^{-8}$ F değerine ulaştıkları gözlemlenmiştir. GO numunesinde ise frekans arttıkça kapasitans değerinin arttığı gözlemlenmiştir. Düşük frekanslara bakıldığında ise H-rGO'nun kapasitans değeri $-6,06 \times 10^{-8}$ F, A-rGO'nun kapasitans değeri $-1,14 \times 10^{-8}$ F ve GO'nun kapasitans değeri $2,52 \times 10^{-9}$ F'dır. rGO numuneleri kıyaslandığında kapasitans azalırken malzemenin içerdiği oksijen oranının arttığı açıkça görülmektedir; bu, daha az fonksiyonel grup içeren H-rGO numunesinin daha büyük kapasitans verirken, daha fazla oksijen grubu içeren A-rGO numunesinin daha küçük kapasitans verdiği anlamına gelmektedir [97].

İletkenlik-frekans grafiği Şekil 4.16 incelendiğinde numunelerin içerdiği oksijen miktarlarının iletkenliği etkilediği net bir şekilde görülmektedir. En yüksek iletkenliğe sahip malzeme H-rGO numunesi iken en düşük iletkenliğe sahip malzeme GO numunesidir. H-rGO numunesinin iletkenliği GO numunesine göre 7, A-rGO numunesinin iletkenliği GO numunesine göre 4 kat artmıştır. H-rGO numunesi belli bir frekansın üzerinde iletkenliğe hızla azalırken A-rGO numunesinin iletkenliği frekans arttıkça daha yavaş azalmaktadır. GO numunesi için ise 10-1000 kHz frekans aralığında kararlı bir davranış sergilediği görülmektedir.



Şekil 4.16. GO, A-rGO ve H-rGO numunelerinin iletkenlik-frekans grafiği

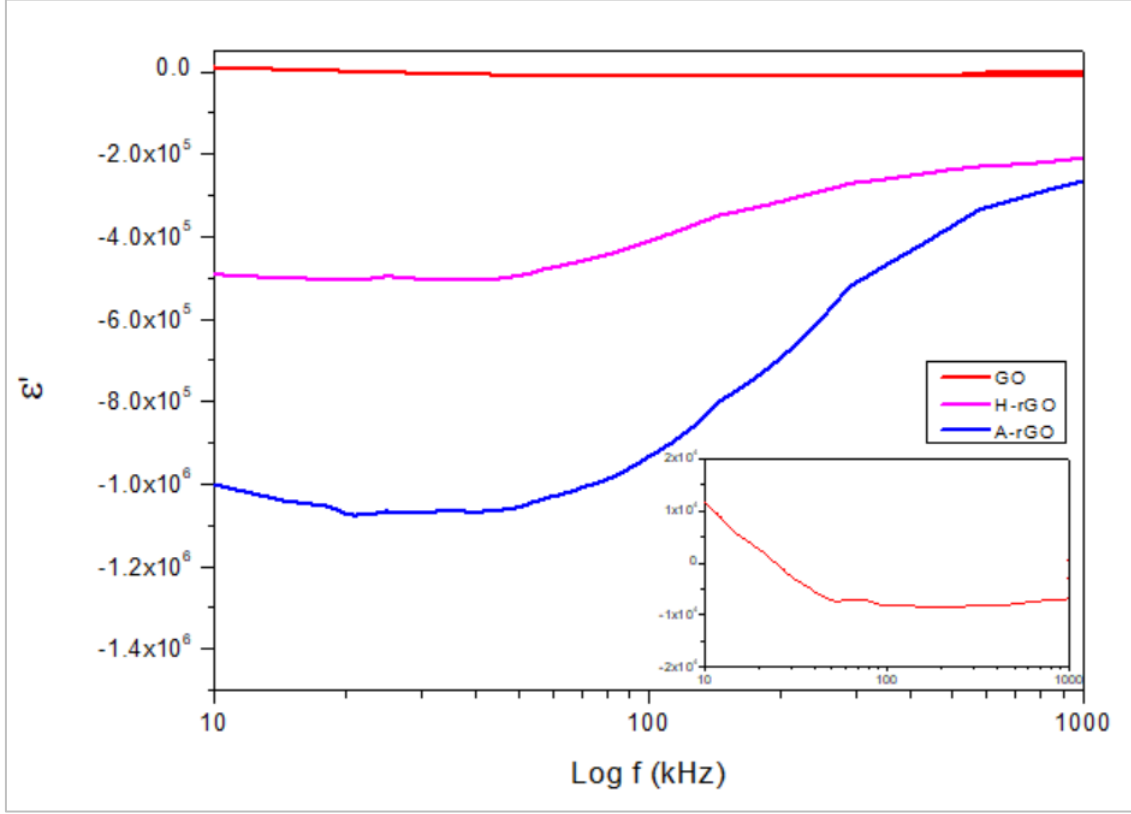
Literatürde GO numunesinin artan indirgeme derecesi, Şekil 4.17 ve 4.18'de gösterildiği gibi, GO numunesine göre ϵ' ve ϵ'' değerlerinin artışı ile sonuçlanmaktadır. Bu, elektriksel iletkenliğin artmasına ve elektriksel olarak yeniden yapılandırılmasına bağlıdır. Numunelerin kapasitansı negatif olduğu için numuneler negatif dielektrik sabitine sahiptirler. Numunelerin dielektrik sabiti Eşitlik 4.10'a göre hesaplanıp grafiği çizilmiştir.

$$\epsilon' = \frac{Cd}{A\epsilon_0} \quad (4.10)$$

Burada, ϵ' dielektrik sabiti, d numune kalınlığı, ϵ_0 boş alanın geçirgenliği ve A numunenin yüzey alanıdır.

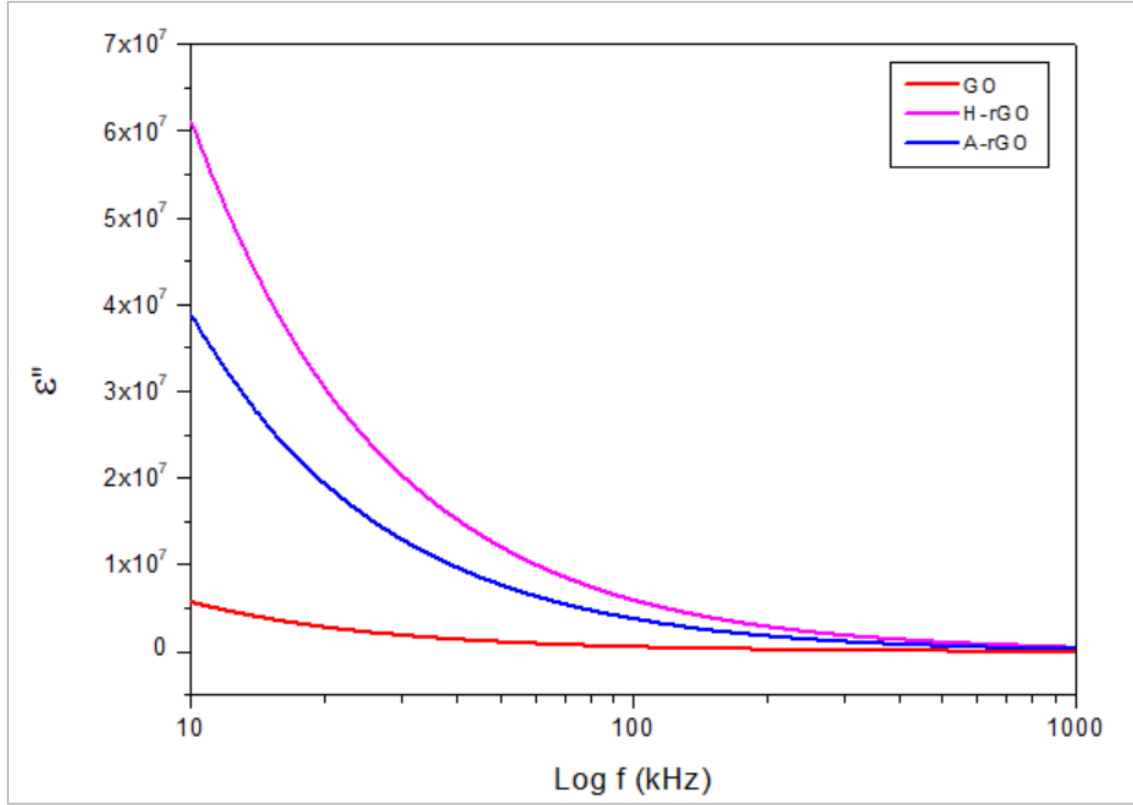
$$\epsilon'' = \frac{d}{A\epsilon_0} \frac{G}{\omega} \quad (4.11)$$

Burada, ϵ'' dielektrik kaybı, G malzemenin iletkenliği, $\omega = 2\pi f$ açısal frekans, f uygulanan ac alanının frekansı, d numune kalınlığı, ϵ_0 boş uzayın geçirgenliği ve A numunenin yüzey alanıdır.



Şekil 4.17. GO, A-rGO ve H-rGO numunelerinin dielektrik sabiti-frekans grafiği

Şekil 4.17 incelendiğinde 10 kHz’de (düşük frekanslarda) GO numunesinin dielektrik sabiti $-6,8 \times 10^3$, A-rGO numunesinin dielektrik sabiti $-2,7 \times 10^6$, H-rGO numunesinin dielektrik sabiti $-4,9 \times 10^5$; 1000 kHz’de (yüksek frekanslarda) GO numunesinin dielektrik sabiti $1,2 \times 10^5$, A-rGO numunesinin dielektrik sabiti $-1,0 \times 10^6$, H-rGO numunesinin dielektrik sabiti $-2,1 \times 10^5$ olarak ölçülmüştür.



Şekil 4.18. GO, A-rGO ve H-rGO numunelerinin dielektrik kaybı -frekans grafiği

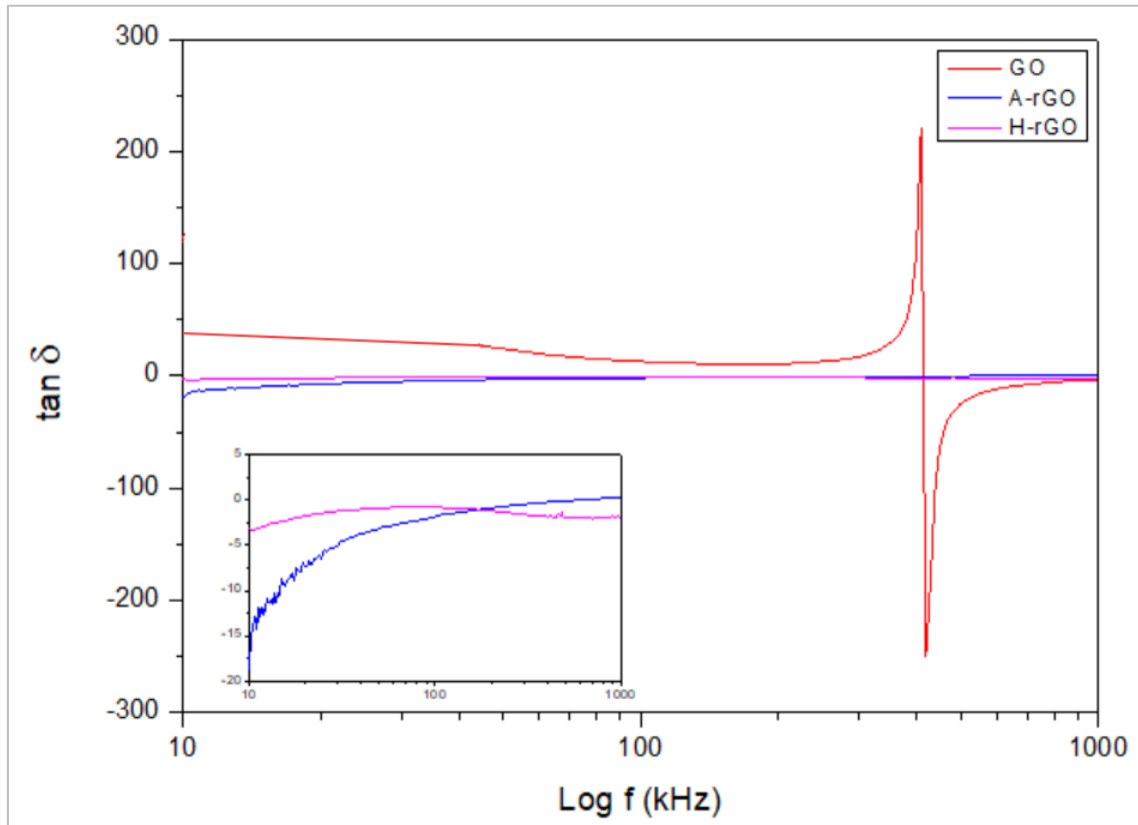
Şekil 4.18 incelendiğinde 10 kHz’de (düşük frekanslarda) GO numunesinin dielektrik kaybı $5,7 \times 10^7$, A-rGO numunesinin dielektrik kaybı $3,9 \times 10^7$, H-rGO numunesinin dielektrik kaybı $6,1 \times 10^7$; 1000 kHz’de (yüksek frekanslarda) GO numunesinin dielektrik kaybı $5,9 \times 10^4$, A-rGO numunesinin dielektrik kaybı $3,4 \times 10^5$, H-rGO numunesinin dielektrik kaybı $5,2 \times 10^5$ olarak ölçülmüştür.

Kimyasal indirgeme, rGO numunelerinin hem boşluk kusurlarını hem de elektrik iletkenliğini artırarak dielektrik kaybının (ϵ'') artmasına neden olur. GO numunesi içerisindeki oksijen içeren fonksiyonel gruplar iletken zincirlerin oluşumunu engellemekte, bu da numune iletkenliğinde azalmaya ve ϵ' ve ϵ'' değerlerinde azalmaya neden olmaktadır [98-100].

Bir sistemin dielektrik kayıp faktörü ($\tan\delta$), malzemede radyan başına yayılan enerjinin, polarizasyonun zirvesinde depolanan enerjiye oranı olarak açıklanabilmektedir. Dielektrik kaybın dielektrik sabitine oranı dielektrik kayıp tanjantı ile ifade edilmektedir. Bu oran Eşitlik 4.12’de verilmiştir.

$$\tan \delta = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'} \quad (4.12)$$

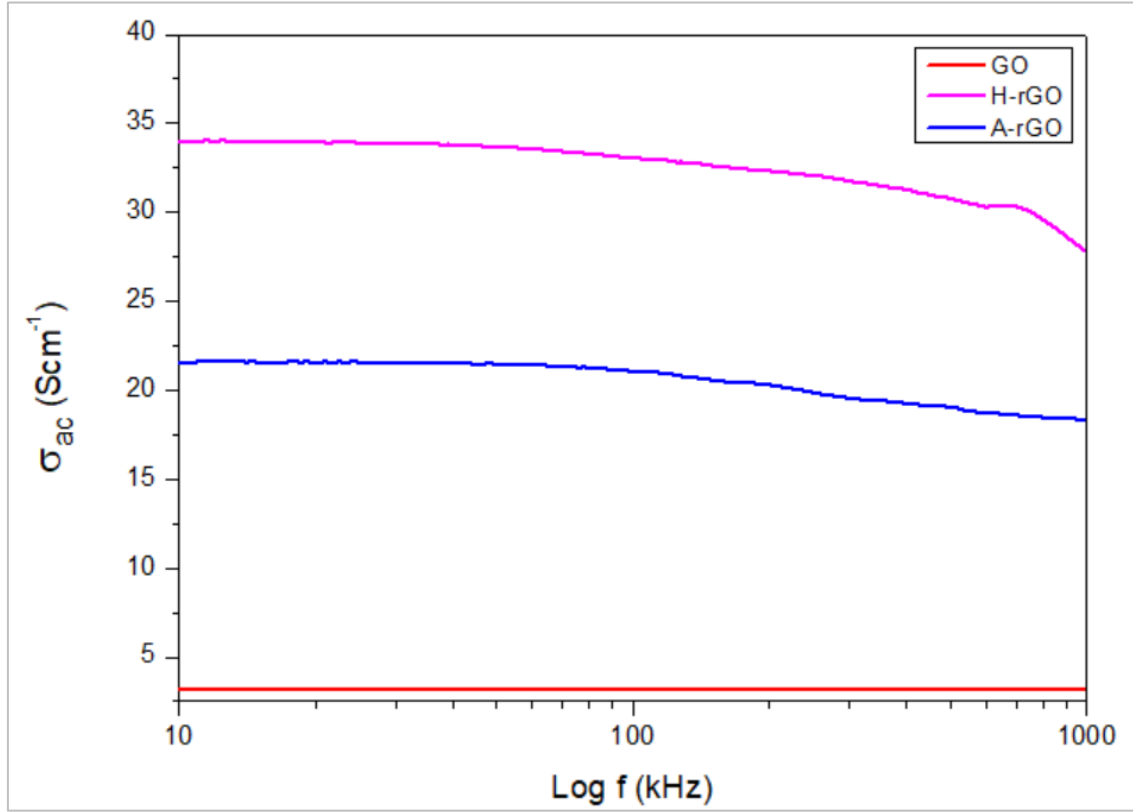
Şekil 4.19'da numunelerin dielektrik kayıp tanjantı ($\tan \delta$) -frekans grafiği sunulmuştur ve grafik numunelerin oda sıcaklığında 10 kHz–1 MHz aralığında $\tan \delta$ 'nin frekansa bağımlılığını göstermektedir. GO numunesinin dielektrik kayıp tanjantı düşük frekanslarda kararlıyken yüksek frekanslarda hem pozitif hem de negatif pik göstermektedir.



Şekil 4.191. GO, A-rGO ve H-rGO numunelerinin dielektrik kayıp tanjantı-frekans grafiği

Şekil 4.19, GO, A-rGO ve H-rGO numunelerine uygulanan farklı frekansların $\tan \delta$ 'ya etkisi incelenmiştir. Grafik içerisinde bulunan grafikte ise A-rGO ve H-rGO numuneleri karşılaştırılmıştır. GO numunesinin $\tan \delta$ değeri yüksek frekanslarda tepe noktalarının pozitiften negatif değerlere hareket etmesini sağlamıştır. Böylece, GO numunesinde yüksek frekanslarda (400 kHz) elektriksel özelliği incelendiğinde çift kutupluluk davranışı sergilediği görülmüştür [101].

A-rGO ve H-rGO numunelerinin polarizasyon davranışları incelendiğinde ise düşük frekanslarda H-rGO numunesinde, yüksek frekanslarda is A-rGO numunesinde daha etkin olduğu söylenebilmektedir.



Şekil 4.20. GO, A-rGO ve H-rGO numunelerinin AC elektriksel iletkenlik -frekans grafiği

Şekil 4.20, sentezlenen üç numune için oda sıcaklığında frekansla ac elektriksel iletkenliğin (σ_{ac}) davranışını göstermektedir. 10 kHz'lik düşük frekansta, σ_{ac} değeri GO numunesi için 3,18 Scm⁻¹, A-rGO numunesi için 21,55 Scm⁻¹ ve H-rGO numunesi için 34,01 Scm⁻¹ olarak bulunmuştur. Yani düşük frekansta A-rGO numunesinin iletkenliği GO'nun 7 katıyken, H-rGO numunesinin iletkenliği GO'nun 11 katıdır. Yüksek frekans aralığında, iletkenlik indirgenmiş numunelerde azalmakta ve A-rGO numunesinin iletkenliği 18,31 Scm⁻¹'ye, H-rGO numunesinin iletkenliği 27,93 Scm⁻¹'ye düşmektedir. Numunelerin iletkenlik hesaplamaları Eşitlik 4.13 kullanılarak yapılmıştır.

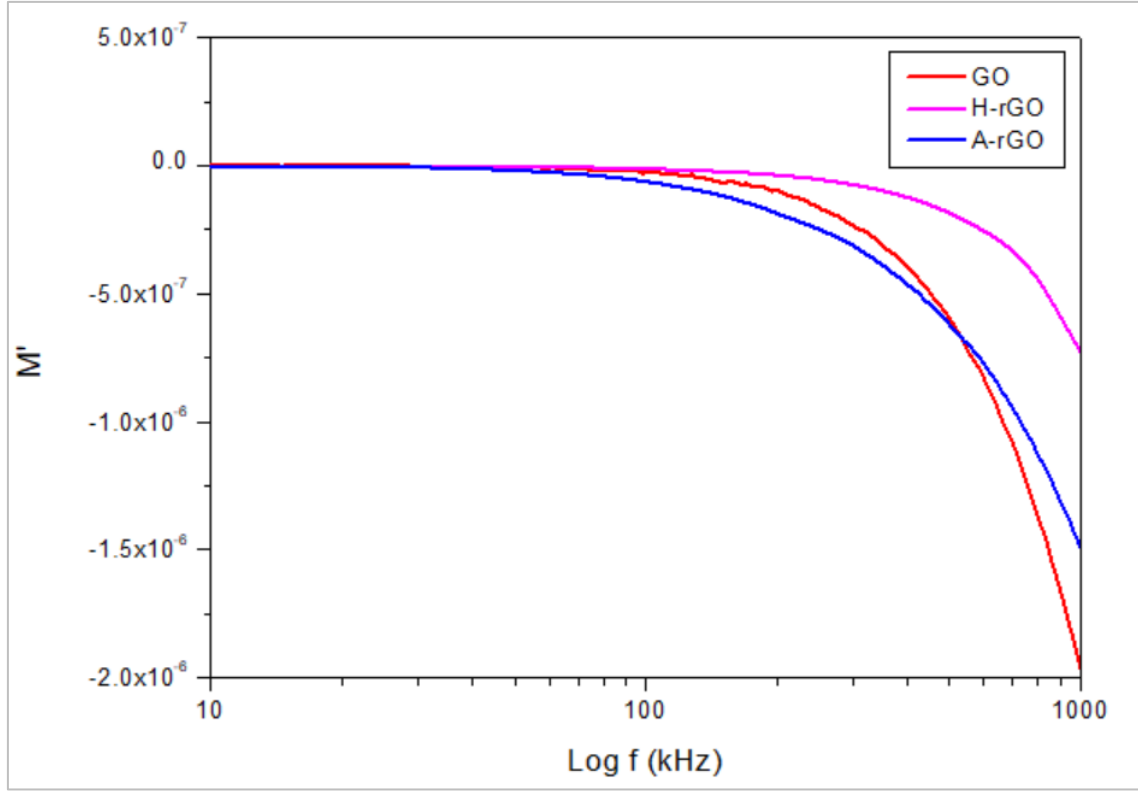
$$\sigma_{ac} = \omega \epsilon_0 \epsilon' \tan \delta \quad (4.13)$$

Literatürde yapılan çalışmalarda grafen, grafen oksit ve indirgenmiş grafen oksit numunelerinin AC elektriksel iletkenliği araştırılmıştır ve bu malzemelerin aralarında farklılıklar olduğu gözlemlenmiştir. Grafenin elektriksel iletkenliği $\sim 600-1000 \text{ Scm}^{-1}$ GO numunesinin iletkenliği $\sim 3 \times 10^{-3} \text{ Scm}^{-1} - 7 \times 10^{-3} \text{ Scm}^{-1}$ ve rGO numunesinin iletkenliği $\sim 25-103 \text{ Scm}^{-1}$ olarak tanımlamaktadır [102-106].

Dielektrik özellik hakkında daha detaylı bir bilgi elde etmek için genellikle elektrik modülü formülasyonu (Eşitlik 4.14) kullanılmaktadır ve elektrik modülünün frekansa bağlı özellikleri bu yapının dielektrik durulma mekanizması hakkında önemli bilgiler vermektedir. Kompleks empedans veya dielektrik geçirgenlik sabiti Eşitlik 4.14 ile verilen bağıntı kullanılarak M' formülüne dönüştürülmüştür [107, 108].

$$M^* = \frac{1}{\varepsilon'} = M' + jM'' \quad (4.14)$$

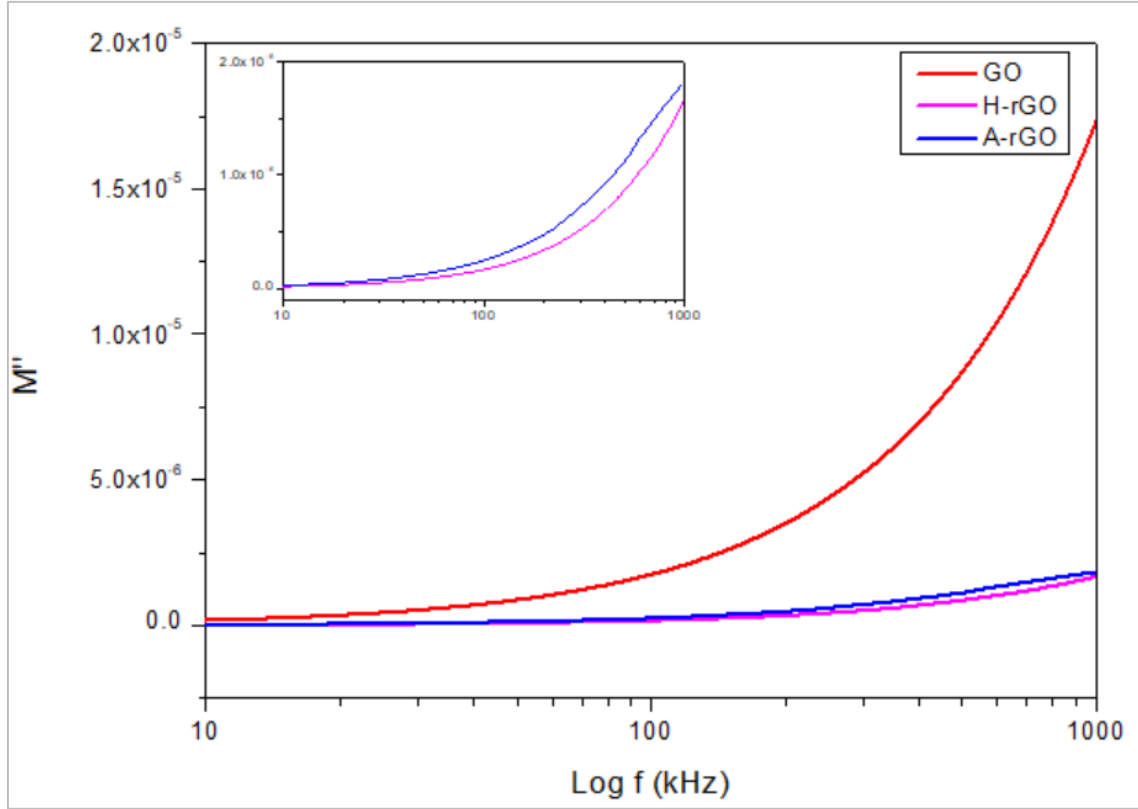
Burada M' reel ve M'' imajiner elektrik modülü değerlerini ifade etmektedir. Malzemenin reel ve imajiner elektrik modülü değerlerinin frekansa bağlı değişim eğrileri Şekil 4.23 ve Şekil 4.22'de gösterilmektedir. Grafiklerde görüldüğü gibi frekansa bağlı olarak, elektrik modülünün reel kısmı frekans arttıkça azalırken, elektrik modülünün imajiner kısmının frekans arttıkça arttığı görülmektedir. M' ve M'' değerlerinin dielektrik durulma mekanizmasının frekansa bağlı olarak değişiklik göstermesine neden olduğu söylenebilir [109].



Şekil 4.21. GO, A-rGO ve H-rGO numunelerinin M' -frekans grafiği

Düşük frekanslarda reel elektrik modülleri GO numunesinin $1,79 \times 10^{-7}$, A-rGO numunesinin $1,67 \times 10^{-7}$, H-rGO numunesinin $1,75 \times 10^{-7}$ olarak çok yakın değerler bulunmuştur. Yüksek frekanslarda GO numunesinin $1,69 \times 10^{-5}$, A-rGO numunesinin $1,78 \times 10^{-6}$, H-rGO numunesinin $1,65 \times 10^{-6}$ olarak hesaplanmıştır.

10-100 kHz frekans aralığında imajiner elektrik modülleri GO, A-rGO ve H-rGO numuneleri için $-7,39 \times 10^{-10}$ olarak bulunmuştur. 500-1000 kHz frekans aralığında ise GO numunesinin $-1,91 \times 10^{-6}$, A-rGO numunesinin $-1,49 \times 10^{-6}$, H-rGO numunesinin $7,01 \times 10^{-7}$ olarak hesaplanmıştır.



Şekil 4.22. GO, A-rGO ve H-rGO numunelerinin M'' - frekans grafiği

Literatürde özellikle rGO numunesi ile ilgili dielektrik kayıp mekanizması araştırıldığında bugüne kadar netleştirilmemiş olduğu görülmektedir. Bu çalışmada kontrol edilebilir indirgeme derecesine sahip rGO numuneleri hazırlanmıştır. Oksijen içeren fonksiyonel gruplar, indirgeme sırasında GO numunesinden çıkarılmıştır. Oksijen içeren fonksiyonel grupların azalmasıyla birlikte, rGO numunesinin indirgenme derecesinin artmasıyla rGO numunesindeki kafes kusurları da artmıştır. Farklı indirgeme derecelerine sahip rGO numuneleri (A-rGO ve H-rGO) dielektrik ve elektriksel özellikleri 10-1000 kHz frekans aralığında incelenmiştir. Numuneler birbirleriyle karşılaştırıldığında, numuneler farklı dielektrik davranışlar sergilemektedir. Bunun nedeni malzemelerin indirgenme derecelerinin farklı olmasındandır. Deneysel sonuçlar, artan dielektrik davranışının, kimyasal indirgeme yoluyla üretilen grafen oksitlerdeki artan boşluk kusuru dipollerinden kaynaklandığını ve oksijen içeren fonksiyonel grupların dielektrik özellikleri değiştirdiğini kanıtlamaktadır.

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu çalışmada, grafitin güçlü asit varlığında oksitleyici ajan ile kimyasal oksidasyon yoluyla GO numunesinin sentezlenmesi, elde edilen GO numunesinden iki farklı yöntemle indirgenmiş A-rGO ve H-rGO numunelerinin sentezi gösterilmiş ve morfolojik, yapısal, termal ve elektriksel analizleri sunulmuştur.

Raman spektroskopisinde Gr numunesi 1576 cm^{-1} 'de şiddetli bir G bandı sergilemiştir. Bu davranış, malzemenin grafen katmanlarından oluştuğunu ve XRD sonuçlarında gözlemlendiği gibi kristal bir yapı sunduğunu göstermektedir. Grafitin sp^2 hibridizasyonu, polarite farkının olmadığı bir karbon ağı oluşturur. Morfolojik karakterizasyonda, SEM görüntülerindeki Gr numunesi birçok grafen katmanından oluşan bir malzemenin özelliği olan kompakt bir yapıya ve düzenli kenarlara sahip parçacıklar şeklindedir. Son olarak, XPS analizinde Gr numunesinin yapısı, bazı fonksiyonel grupların varlığını göstermektedir. Bu spektrum, GO numunesinin sentezinden sonra yapıya fonksiyonel grupların girişini değerlendirmek için karşılaştırmalı bir çalışma olarak kullanılmıştır.

GO numunesinin Raman spektrumu, Gr numunesinin spektrumuna göre I_D / I_G oranında bir artış görülmekte ve bu da fonksiyonel grupların Gr numunesinin yapısına katılarak kristallik derecesindeki değişmeyi göstermektedir. Bu değişim, XPS grafiğinde ikinci bir pik olarak görülmektedir ve elementel analiz sonucunda yüksek oranda oksijenin GO numunesinin yapısında bulunmaktadır.

Raman analizinde I_D / I_G oranının GO numunesinin indirgenmesiyle artması, kristal alan boyutu L_a 'nın azalmasıyla ilişkilendirilebilir. Bu etki, indirgeme sürecinin getirdiği artan düzensizlik yapısından kaynaklanmaktadır. SEM, TEM, XRD ve Raman analizi sonucunda numunelerin boyutları (katman sayısı, kristal boyutu, parçacık büyüklüğü vb.) hakkında $Gr > GO > A-rGO \equiv H-rGO$ yorumu yapılabilmektedir. XPS analizi incelendiğinde C/O oranı incelendiğinde sıralama $Gr > A-rGO > H-rGO > GO$ şeklindedir.

Numunelerin termal analizi incelendiğinde kütle kaybının en fazla fonksiyonel grup içeren numune olan GO numunesine ait olduğu görülmektedir. A-rGO numunesinin toplam kütle kaybı, H-rGO numunesinin toplam kütle kaybından daha fazladır. Bunun nedeni XPS

analizinde de belirtilen fonksiyonel grupların miktarına bağlı olarak kütle kayıpları gerçekleşmiştir.

Sentezlenen numunelerin I-V karakteristiklerini incelendiğinde, GO numunesinin yapısında bulunan hidroksil, karboksil ve epoksi gruplarının varlığından dolayı düşük elektriksel iletkenliğe sahiptir. Numunelerin öz direnç değerleri karşılaştırıldığında GO numunesinin oksijen bağlarından dolayı öz direnci indirgenmiş numunelerin 18-27 katıdır. Ayrıca A-rGO numunesinin öz direnci H-rGO numunesinin öz direncine göre daha yüksektir. Frekansa bağlı kapasitans değerleri incelendiğinde, numunelerin negatif kapasitansa sahip olduğu görülmüştür. Dielektrik malzeme olarak kullanılan rGO numuneleri, ilgili dielektrik sabitinden dolayı GO numunesinden daha kapasitiftir yani rGO numunelerinin kapasitansının GO numunesine göre daha fazladır. İndirgenmiş grafen oksit numuneleri kıyaslandığında oksijen miktarı arttıkça kapasitans değerleri azalmaktadır. Bu da, daha az fonksiyonel grup içeren H-rGO numunesi daha büyük kapasitansa, daha fazla oksijen grubu içeren A-rGO numunesi daha küçük kapasitansa sahiptir.

Sonuç olarak sentezlenen numunelerin elektriksel ve dielektrik özellikleri incelendiğinde, dielektrik sabiti, dielektrik kaybı, dielektrik kayıp açısı ve ac iletkenliği ölçülen kapasitans ve iletkenlik verileri arasında bariz farklar görülmüştür.

İki farklı yöntemle indirgenmiş numunelerin oksijen oranları, kusur yoğunlukları, kristal boyutları, katman sayıları, yapısal, termal ve elektriksel özellikleri birbirinden farklı olduğu için katkılanacakları malzemeye de farklı özellikler kazandıracakları öngörülmektedir.

KAYNAKLAR

1. Huang, J. Y., Qi, L., Li, J., Ding, F., Yakobson, B. I., and Lu, P. (2009). In-situ observation of graphene sublimation and edge reconstructions. *Microscopy and Microanalysis*, 15(S2), 1164-1165., doi: 10.1017/S1431927609092678.
2. Kaneko, S., Mele, P., Endo, T., Tsuchiya, T., Tanaka, K., Yoshimura, M., and Hui, D. (Eds.). (2017). *Carbon-related materials in recognition of nobel lectures by Prof. Akira Suzuki in ICCE*. Springer.
3. Shen, J., Hu, Y., Shi, M., Lu, X., Qin, C., Li, C., and Ye, M. (2009). Fast and facile preparation of graphene oxide and reduced graphene oxide nanoplatelets. *Chemistry of Materials*, 21(15), 3514-3520.
4. Su, C. Y., Xu, Y., Zhang, W., Zhao, J., Tang, X., Tsai, C. H., and Li, L. J. (2009). Electrical and spectroscopic characterizations of ultra-large reduced graphene oxide monolayers. *Chemistry of Materials*, 21(23), 5674-5680.
5. W. Krätschmer, L. D. Lamb, K. Fostiropoulos, and D. R. Huffman (1990), Solid C60: a new form of carbon. *Nature*, 347(6291), 354-358.
6. Zheng, P., and Wu, N. (2017). Fluorescence and sensing applications of graphene oxide and graphene quantum dots: a review. *Chemistry–An Asian Journal*, 12(18), 2343-2353.
7. Benzigar, M. R., Talapaneni, S. N., Joseph, S., Ramadass, K., Singh, G., Scaranto, J., and Vinu, A. (2018). Recent advances in functionalized micro and mesoporous carbon materials: synthesis and applications. *Chemical Society Reviews*, 47(8), 2680-2721.
8. Wang, Y., Yang, P., Zheng, L., Shi, X., and Zheng, H. (2020). Carbon nanomaterials with sp² or/and sp hybridization in energy conversion and storage applications: A review. *Energy Storage Materials*, 26, 349-370.
9. Okwundu, O. S., Aniekwe, E. U., and Nwanno, C. E. (2018). Unlimited potentials of carbon: different structures and uses (a Review). *Metallurgical and Materials Engineering*, 24(3), 145-171.
10. Karthik, P. S., Himaja, A. L., and Singh, S. P. (2014). Carbon-allotropes: synthesis methods, applications and future perspectives. *Carbon Letters*, 15(4), 219-237.
11. Andreas, H. (2010). The era of carbon allotropes. *Nature Materials*, 9(11), 868-871.
12. Baptista, F. R., Belhout, S. A., Giordani, S., and Quinn, S. J. (2015). Recent developments in carbon nanomaterial sensors. *Chemical Society Reviews*, 44(13), 4433-4453.
13. Pal'Yanov, Y. N., Sokol, A. G., Borzdov, Y. M., Khokhryakov, A. F., and Sobolev, N. V. (1999). Diamond formation from mantle carbonate fluids. *Nature*, 400(6743), 417-418.
14. Lang, B. (1975). A LEED study of the deposition of carbon on platinum crystal surfaces. *Surface Science*, 53(1), 317-329.

15. Zhang, Y., Small, J. P., Pontius, W. V., and Kim, P. (2005). Fabrication and electric-field-dependent transport measurements of mesoscopic graphite devices. *Applied Physics Letters*, 86(7), 073104.
16. Gerstner, E. (2010). Nobel prize 2010: Andre geim and konstantin novoselov. *Nature Physics*, 6(11), 836-836.
17. Herron, C. R., Coleman, K. S., Edwards, R. S., and Mendis, B. G. (2011). Simple and scalable route for the 'bottom-up' synthesis of few-layer graphene platelets and thin films. *Journal of Materials Chemistry*, 21(10), 3378-3383.
18. Young, R. J., Gong, L., Kinloch, I. A., Riaz, I., Jalil, R., and Novoselov, K. S. (2011). Strain mapping in a graphene monolayer nanocomposite. *Acs Nano*, 5(4), 3079-3084.
19. Chugh, S., Mehta, R., Lu, N., Dios, F. D., Kim, M. J., and Chen, Z. (2015). Comparison of graphene growth on arbitrary non-catalytic substrates using low-temperature PECVD. *Carbon*, 93, 393-399.
20. Liu, H., and Qiu, H. (2020). Recent advances of 3D graphene-based adsorbents for sample preparation of water pollutants: A review. *Chemical Engineering Journal*, 393, 124691.
21. Kimura, K., Shoji, K., Yamamoto, Y., Norimatsu, W., and Kusunoki, M. (2013). High-quality graphene on SiC (000 1 $\bar{1}$) formed through an epitaxial TiC layer. *Physical Review B*, 87(7), 075431.
22. Chung, C., Kim, Y. K., Shin, D., Ryoo, S. R., Hong, B. H., and Min, D. H. (2013). Biomedical applications of graphene and graphene oxide. *Accounts of chemical research*, 46(10), 2211-2224.
23. Lee, C., Xiaoding, W., and Jeffrey, W. (2008). K.; James, H. Measurement of the Elastic Properties and Intrinsic Strength of Monolayer Graphene. *Science*, 321, 385-388.
24. Bhol, P., Yadav, S., Altaee, A., Saxena, M., Misra, P. K., and Samal, A. K. (2021). Graphene-based membranes for water and wastewater treatment: a review. *ACS Applied Nano Materials*, 4(4), 3274-3293.
25. Kornilov, D. Y., and Gubin, S. P. (2020). Graphene Oxide: Structure, Properties, Synthesis, and Reduction (A Review). *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, 65(13), 1965-1976.
26. Brodie, B. C. (1859). XIII. On the atomic weight of graphite. *Philosophical transactions of the Royal Society of London*, (149), 249-259..
27. Staudenmaier, L. (1898). Verfahren zur darstellung der graphitsäure. *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, 31(2), 1481-1487.
28. Hoffmann, U., and Koenig, E. (1937). Untersuchungen über Graphitoxid. *Z. Anorg. Allg. Chem*, 234, 311-336.

29. William, S. (1958). Hummers J, Offeman RE. Preparation of Graphitic Oxide. *Journal of American Chemical Society*, 80, 1339.
30. D. C. Marcano. (2010), Marcano 2010 Synthesis. *American Chemical Society*, 4, 8.
31. Chua, C. K., and Pumera, M. (2013). Reduction of graphene oxide with substituted borohydrides. *Journal of Materials Chemistry A*, 1(5), 1892-1898..
32. Su, C. Y., Xu, Y., Zhang, W., Zhao, J., Tang, X., Tsai, C. H., and Li, L. J. (2009). Electrical and spectroscopic characterizations of ultra-large reduced graphene oxide monolayers. *Chemistry of Materials*, 21(23), 5674-5680.
33. Dimiev, A. M., Ceriotti, G., Metzger, A., Kim, N. D., and Tour, J. M. (2016). Chemical mass production of graphene nanoplatelets in~ 100% yield. *ACS Nano*, 10(1), 274-279.
34. Pei, S., Wei, Q., Huang, K., Cheng, H. M., and Ren, W. (2018). Green synthesis of graphene oxide by seconds timescale water electrolytic oxidation. *Nature Communications*, 9(1), 1-9.
35. Ranjan, P., Agrawal, S., Sinha, A., Rao, T. R., Balakrishnan, J., and Thakur, A. D. (2018). A low-cost non-explosive synthesis of graphene oxide for scalable applications. *Scientific Reports*, 8(1), 1-13.
36. Marjani, A., Nakhjiri, A. T., Adimi, M., Jirandehi, H. F., and Shirazian, S. (2020). Effect of graphene oxide on modifying polyethersulfone membrane performance and its application in wastewater treatment. *Scientific Reports*, 10(1), 1-11.
37. Drewniak, S., Muzyka, R., Stolarczyk, A., Pustelny, T., Kotyczka-Morańska, M., and Setkiewicz, M. (2016). Studies of reduced graphene oxide and graphite oxide in the aspect of their possible application in gas sensors. *Sensors*, 16(1), 103.
38. Assis, A. M., da Silva, K. S., Araújo, M. K., Sales, D. C., Ferreira, M. C., de Araújo, A. C. V., and Falcão, E. H. (2020). Thermal synthesis of rGO and rGO-Co₃O₄ and their application as adsorbents for anionic dye removal. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 599, 124837.
39. Soldano, C., Mahmood, A., and Dujardin, E. (2010). Production, properties and potential of graphene. *Carbon*, 48(8), 2127-2150.
40. Shahdeo, D., Roberts, A., Abbineni, N., and Gandhi, S. (2020). Graphene based sensors. In *Comprehensive Analytical Chemistry*, 91, 175-199.
41. Mattevi, C., Eda, G., Agnoli, S., Miller, S., Mkhoyan, K. A., Celik, O., and Chhowalla, M. (2009). Evolution of electrical, chemical, and structural properties of transparent and conducting chemically derived graphene thin films. *Advanced Functional Materials*, 19(16), 2577-2583.
42. Fernández-Merino, M. J., Guardia, L., Paredes, J. I., Villar-Rodil, S., Solís-Fernández, P., Martínez-Alonso, A., and Tascón, J. M. D. (2010). Vitamin C is an ideal substitute for hydrazine in the reduction of graphene oxide suspensions. *The Journal of Physical Chemistry C*, 114(14), 6426-6432.

43. Herranz, D., Muñoz-Martin, M., Cañamero, M., Mulero, F., Martinez-Pastor, B., Fernandez-Capetillo, O., and Serrano, M. (2010). Sirt1 improves healthy ageing and protects from metabolic syndrome-associated cancer. *Nature Communications*, 1(1), 1-8.
44. Sengupta, I., Chakraborty, S., Talukdar, M., Pal, S. K., and Chakraborty, S. (2018). Thermal reduction of graphene oxide: How temperature influences purity. *Journal of Materials Research*, 33(23), 4113-4122.
45. Zhang, J., Yang, H., Shen, G., Cheng, P., Zhang, J., and Guo, S. (2010). Reduction of graphene oxide via L-ascorbic acid. *Chemical Communications*, 46(7), 1112-1114.
46. Min, S., Zhao, C., Chen, G., and Qian, X. (2014). One-pot hydrothermal synthesis of reduced graphene oxide/Ni (OH) ₂ films on nickel foam for high performance supercapacitors. *Electrochimica Acta*, 115, 155-164.
47. Garcia, S. M., Rice, J., and Charles, A. (2016). Balanced harvesting in fisheries: a preliminary analysis of management implications. *ICES Journal of Marine Science*, 73(6), 1668-1678.
48. Qian, O., Lin, D., Zhao, X., and Han, F. (2019). Vertically Oriented Grid-like Reduced Graphene Oxide for Ultrahigh Power Supercapacitor. *Chemistry Letters*, 48(8), 824-827.
49. Ray, S. C. (2015). Application and uses of graphene oxide and reduced graphene oxide. *Applications of graphene and graphene-oxide based nanomaterials*, 1.
50. Sandhya, P. K., Jose, J., Sreekala, M. S., Padmanabhan, M., Kalarikkal, N., and Thomas, S. (2018). Reduced graphene oxide and ZnO decorated graphene for biomedical applications. *Ceramics International*, 44(13), 15092-15098.
51. Chen, J., Yao, B., Li, C., and Shi, G. (2013). An improved Hummers method for eco-friendly synthesis of graphene oxide. *Carbon*, 64, 225-229.
52. Dash, S., Dash, T., and Rout, T. K. (2020, June). Preparation of graphene oxide by dry planetary ball milling technique under oxygen atmosphere. In *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 872(1), 012180.
53. Dash, P., Dash, T., Rout, T. K., Sahu, A. K., Biswal, S. K., and Mishra, B. K. (2016). Preparation of graphene oxide by dry planetary ball milling process from natural graphite. *RSC advances*, 6(15), 12657-12668.
54. Khosroshahi, Z., Kharaziha, M., Karimzadeh, F., and Allafchian, A. (2018, January). Green reduction of graphene oxide by ascorbic acid. In *AIP Conference Proceedings*, 1920(1), 020009.
55. Herranz, D., Muñoz-Martin, M., Cañamero, M., Mulero, F., Martinez-Pastor, B., Fernandez-Capetillo, O., and Serrano, M. (2010). Sirt1 improves healthy ageing and protects from metabolic syndrome-associated cancer. *Nature Communications*, 1(1), 1-8.

56. Pei, S., Zhao, J., Du, J., Ren, W., and Cheng, H. M. (2010). Direct reduction of graphene oxide films into highly conductive and flexible graphene films by hydrohalic acids. *Carbon*, 48(15), 4466-4474.
57. Gao, W. (Ed.). (2015). *Graphene oxide: Reduction recipes, spectroscopy, and applications*. Switzerland: Springer, 47-52.
58. Dimiev, A. M., and Tour, J. M. (2014). Mechanism of graphene oxide formation. *ACS Nano*, 8(3), 3060-3068.
59. Kong, L., Jiang, X., Zeng, Y., Zhou, T., and Shi, G. (2013). Molecularly imprinted sensor based on electropolymerized poly (o-phenylenediamine) membranes at reduced graphene oxide modified electrode for imidacloprid determination. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 185, 424-431.
60. Dreyer, D. R., Park, S., Bielawski, C. W., and Ruoff, R. S. (2010). The chemistry of graphene oxide. *Chemical Society Reviews*, 39(1), 228-240.
61. De Silva, K. K. H., Huang, H. H., Joshi, R. K., and Yoshimura, M. (2017). Chemical reduction of graphene oxide using green reductants. *Carbon*, 119, 190-199.
62. Wróblewska, A., Dużyńska, A., Judek, J., Stobiński, L., Żerańska, K., Gertych, A. P., and Zdrojek, M. (2017). Statistical analysis of the reduction process of graphene oxide probed by Raman spectroscopy mapping. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 29(47), 475201.
63. Stankovich, S., Dikin, D. A., Piner, R. D., Kohlhaas, K. A., Kleinhammes, A., Jia, Y., and Ruoff, R. S. (2007). Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide. *Carbon*, 45(7), 1558-1565.
64. Strankowski, M., Włodarczyk, D., Piszczek, Ł., and Strankowska, J. (2016). Polyurethane nanocomposites containing reduced graphene oxide, FTIR, Raman, and XRD studies. *Journal of Spectroscopy*, 741.
65. Khan, M., Al-Marri, A. H., Khan, M., Mohri, N., Adil, S. F., Al-Warthan, A., and Tahir, M. N. (2014). *Pulicaria glutinosa* plant extract: a green and eco-friendly reducing agent for the preparation of highly reduced graphene oxide. *RSC Advances*, 4(46), 24119-24125.
66. Shahriary, L., and Athawale, A. A. (2014). Graphene oxide synthesized by using modified hummers approach. *Int. J. Renew. Energy Environ. Eng*, 2(01), 58-63.
67. King, A. A., Davies, B. R., Noorbehesht, N., Newman, P., Church, T. L., Harris, A. T., and Minett, A. I. (2016). A New Raman Metric for the Characterisation of Graphene oxide and its Derivatives. *Scientific Reports*, 6(1), 1-6.
68. Lucchese, M. M., Stavale, F., Ferreira, E. M., Vilani, C., Moutinho, M. V. D. O., Capaz, R. B., and Jorio, A. (2010). Quantifying ion-induced defects and Raman relaxation length in graphene. *Carbon*, 48(5), 1592-1597.

69. Cançado, L. G., Jorio, A., Ferreira, E. M., Stavale, F., Achete, C. A., Capaz, R. B., and Ferrari, A. C. (2011). Quantifying defects in graphene via Raman spectroscopy at different excitation energies. *Nano Letters*, 11(8), 3190-3196.
70. Teng, C., Xie, D., Wang, J., Yang, Z., Ren, G., and Zhu, Y. (2017). Ultrahigh conductive graphene paper based on ball-milling exfoliated graphene. *Advanced Functional Materials*, 27(20), 1700240..
71. Sharma, M., Rani, S., Pathak, D. K., Bhatia, R., Kumar, R., and Sameera, I. (2021). Temperature dependent Raman modes of reduced graphene oxide: Effect of anharmonicity, crystallite size and defects. *Carbon*, 184, 437-444.
72. Yaragalla, S., Meera, A. P., Kalarikkal, N., and Thomas, S. (2015). Chemistry associated with natural rubber–graphene nanocomposites and its effect on physical and structural properties. *Industrial Crops and Products*, 74, 792-802.
73. Abdolhosseinzadeh, S., Asgharzadeh, H., and Seop Kim, H. (2015). Fast and fully-scalable synthesis of reduced graphene oxide. *Scientific Reports*, 5(1), 1-7.
74. Kun, P., Wéber, F., and Balázs, C. (2011). Preparation and examination of multilayer graphene nanosheets by exfoliation of graphite in high efficient attritor mill. *Central European Journal of Chemistry*, 9(1), 47-51.
75. Tang, Z., Zhang, L., Zeng, C., Lin, T., and Guo, B. (2012). General route to graphene with liquid-like behavior by non-covalent modification. *Soft Matter*, 8(35), 9214-9220.
76. Chen, D., Feng, H., and Li, J. (2012). Graphene oxide: preparation, functionalization, and electrochemical applications. *Chemical reviews*, 112(11), 6027-6053.
77. Brisebois, P. P., and Siaj, M. (2020). Harvesting graphene oxide—years 1859 to 2019: a review of its structure, synthesis, properties and exfoliation. *Journal of Materials Chemistry C*, 8(5), 1517-1547.
78. Guex, L. G., Sacchi, B., Peuvot, K. F., Andersson, R. L., Pourrahimi, A. M., Ström, V., and Olsson, R. T. (2017). Experimental review: chemical reduction of graphene oxide (GO) to reduced graphene oxide (rGO) by aqueous chemistry. *Nanoscale*, 9(27), 9562-9571.
79. Ismail, Z. (2019). Green reduction of graphene oxide by plant extracts: a short review. *Ceramics International*, 45(18), 23857-23868.
80. De Silva, K. K. H., Huang, H. H., Joshi, R. K., and Yoshimura, M. (2017). Chemical reduction of graphene oxide using green reductants. *Carbon*, 119, 190-199.
81. Yazıcı, M. (2016). Synthesis of Graphene Oxide (GO) by Modified Hummer's Methods and its Characterization, *Gazi Üniversitesi Fen Bilim. Derg. Part C Tasarım ve Teknol.*, 4, 2, 41–48.
82. Alam, S. N., Sharma, N., and Kumar, L. (2017). Synthesis of graphene oxide (GO) by modified hummers method and its thermal reduction to obtain reduced graphene oxide (rGO). *Graphene*, 6(1), 1-18.

83. Sharma, N., Sharma, V., Jain, Y., Kumari, M., Gupta, R., Sharma, S. K., and Sachdev, K. (2017, December). Synthesis and characterization of graphene oxide (GO) and reduced graphene oxide (rGO) for gas sensing application. *Macromolecular Symposia*, 376(1), 1700006.
84. Kumar, N., Srivastava, A. K., Patel, H. S., Gupta, B. K., and Varma, G. D. (2015). Facile synthesis of ZnO–reduced graphene oxide nanocomposites for NO₂ gas sensing applications. *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2015(11), 1912-1923.
85. Taniselass, S., Arshad, M. M., Gopinath, S. C., and Ramli, M. M. (2020). Self-assembled reduced graphene oxide nanoflakes assisted by post-sonication boosted electrical performance in gold interdigitated microelectrodes. *Journal of Colloid and Interface Science*, 577, 345-354.
86. Sharma, N., Sharma, V., Jain, Y., Kumari, M., Gupta, R., Sharma, S. K., and Sachdev, K. (2017, December). Synthesis and characterization of graphene oxide (GO) and reduced graphene oxide (rGO) for gas sensing application. *Macromolecular Symposia* 376(1), 1700006.
87. Yao, Y., Chen, X., Zhu, J., Zeng, B., Wu, Z., and Li, X. (2012). The effect of ambient humidity on the electrical properties of graphene oxide films. *Nanoscale Research Letters*, 7(1), 1-7.
88. Jaafar, E., Kashif, M., Sahari, S. K., and Ngaini, Z. (2018). Study on morphological, optical and electrical properties of graphene oxide (GO) and reduced graphene oxide (rGO). *Materials Science Forum*, 917, 112-116.
89. Bilkan, Ç., Gümüş, A., and Altındal, Ş. (2015). The source of negative capacitance and anomalous peak in the forward bias capacitance-voltage in Cr/p-si Schottky barrier diodes (SBDs). *Materials Science in Semiconductor Processing*, 39, 484-491.
90. Ehrenfreund, E., Lungenschmied, C., Dennler, G., Neugebauer, H., and Sariciftci, N. S. (2007). Negative capacitance in organic semiconductor devices: Bipolar injection and charge recombination mechanism. *Applied Physics Letters*, 91(1), 012112.
91. Jones, B. K., Santana, J., and McPherson, M. (1998). Negative capacitance effects in semiconductor diodes. *Solid state Communications*, 107(2), 47-50.
92. Liaqat, A., Yin, Y., Hussain, S., Wen, W., Wu, J., Guo, Y., and Xie, L. (2021). An all two-dimensional vertical heterostructure graphene/CuInP₂S₆/MoS₂ for negative capacitance field effect transistor. *Nanotechnology*, 33(12), 125703.
93. Ashery, A., Moussa, M. A., and Turkey, G. M. (2022). Enhancement of electrical and dielectric properties of graphene oxide-nanoparticle based devices. *Silicon*, 14(5), 1913-1924.
94. Yalcin, M., and Yakuphanoglu, F. (2019). Voltage and frequency dependence of negative capacitance behavior in a Graphene-TiO₂ nanocomposite photoanode based on quantum dot sensitized solar cells. *Optik*, 183, 1099-1105.

95. Hong, X., Yu, W., Wang, A., and Chung, D. D. L. (2016). Graphite oxide paper as a polarizable electrical conductor in the through-thickness direction. *Carbon*, 109, 874-882.
96. Haddad, A. S., and Chung, D. D. L. (2017). Decreasing the electric permittivity of cement by graphite particle incorporation. *Carbon*, 122, 702-709.
97. Pang, W. K., Foo, K. L., Tan, S. J., Gopinath, S. C. B., and Voon, C. H. (2019, July). Study on Graphene Oxide and Reduced Graphene Oxide Overlaid on Field Effect Transistor with Channel Length Variation. In *2019 IEEE International Conference on Sensors and Nanotechnology*, IEEE, 1-4.
98. Muradyan, V. E., Arbuzov, A. A., Sokolov, E. A., Babenko, S. D., and Bondarenko, G. V. (2013). The effect of addition of functionalized graphene oxide on the dielectric properties of epoxy composite. *Technical Physics Letters*, 39(9), 798-800.
99. Kuang, B., Song, W., Ning, M., Li, J., Zhao, Z., Guo, D., and Jin, H. (2018). Chemical reduction dependent dielectric properties and dielectric loss mechanism of reduced graphene oxide. *Carbon*, 127, 209-217.
100. Ashery, A., Moussa, M. A., and Turkey, G. M. (2022). Enhancement of electrical and dielectric properties of graphene oxide-nanoparticle based devices. *Silicon*, 14(5), 1913-1924.
101. Ashery, A., Moussa, M. A., and Turkey, G. M. (2022). Enhancement of electrical and dielectric properties of graphene oxide-nanoparticle based devices. *Silicon*, 14(5), 1913-1924.
102. Xue, J., Wu, L., Hu, N., Qiu, J., Chang, C., Atobe, S., and Zhao, Y. (2012). Evaluation of piezoelectric property of reduced graphene oxide (rGO)-poly (vinylidene fluoride) nanocomposites. *Nanoscale*, 4(22), 7250-7255.
103. Pei, S., Zhao, J., Du, J., Ren, W., and Cheng, H. M. (2010). Direct reduction of graphene oxide films into highly conductive and flexible graphene films by hydrohalic acids. *Carbon*, 48(15), 4466-4474.
104. Shen, Y., Jing, T., Ren, W., Zhang, J., Jiang, Z. G., Yu, Z. Z., and Dasari, A. (2012). Chemical and thermal reduction of graphene oxide and its electrically conductive polylactic acid nanocomposites. *Composites Science and Technology*, 72(12), 1430-1435.
105. Mohan, V. B., Brown, R., Jayaraman, K., and Bhattacharyya, D. (2015). Characterisation of reduced graphene oxide: Effects of reduction variables on electrical conductivity. *Materials Science and Engineering: B*, 193, 49-60.
106. Karim, M. R., Hatakeyama, K., Matsui, T., Takehira, H., Taniguchi, T., Koinuma, M., and Hayami, S. (2013). Graphene oxide nanosheet with high proton conductivity. *Journal of the American Chemical Society*, 135(22), 8097-8100.
107. Pissis, P., and Kyritsis, A. (1997). Electrical conductivity studies in hydrogels. *Solid State Ionics*, 97(1-4), 105-113.

108. Prabakar, K., Narayandass, S. K., and Mangalaraj, D. (2003). Dielectric properties of Cd_{0.6}Zn_{0.4}Te thin films. *Physica Status Solidi (a)*, 199(3), 507-514.
109. Dökme, İ., Altındal, Ş., and Gökçen, M. (2008). Frequency and gate voltage effects on the dielectric properties of Au/SiO₂/n-Si structures. *Microelectronic Engineering*, 85(9), 1910-1914.

EKLER

EK-1. Bazı karbon allotroplarının özellikleri ve kullanım alanları

Malzeme	Yapısı	Özellikleri	Kullanım Alanları	Referans
Elmas	Yüzey merkezli kübik kristal	Yüksek sertlik, Geniş bant aralığı, Termal iletkenlik, Yüksek derecede elektriksel olarak yalıtkanlık, Biyouyumluluk, Kimyasal kararlılık, Hidrofobik yüzey, Uzun ömür	Endüstride aşındırıcı, kesme, delme ve taşlama işlemleri, Takı, mücevherler, Biyomedikal uygulamaları, Sensörler, Yarıiletken uygulamaları, Optik uygulamaları	[90, 91]
Grafit	Hekzagonal olarak bağlanmış karbon atomlarından oluşan çoklu katman	Yumuşak, Yağlayıcı, Termal iletkenlik, Anizotropik elektronik iletkenlik, Kayganlık, Yüksek tutuculuk	Endüstride yağlayıcı işlemleri, Metal sanayi, Boyacılık, Kalem yapımı, Kaplamalar, Elektrot bileşen, Su arıtımı	[92-94]
Grafen	Hekzagonal olarak bağlanmış karbon atomlarından oluşan katman	Yüzey alanı/ağırlık oranı en üstün, Tek atom kalınlığına sahip, Elektriksel olarak iletken, Mukavemeti yüksek, Biyouyumluluk	Biyomedikal uygulamaları, Boyacılık, Kaplamalar, Yarıiletken uygulamaları, Elektronik uygulamalar (bataryalar, piller vb.), Katkı malzemesi, Su arıtımı	[100-103]
Fulleren	Altıgen ya da beşgen karbon halkalarından oluşmuş içi boş bir küre veya elipsoid	Elektriksel iletkenlik, Yüksek sertlik, Kompozitlerde potansiyel yüksek, sertlik ve katkılama üzerine süper iletkenlik, Biyouyumluluk	Hibrit güneş pilleri, Eczacılık (kozmetik ve ilaç), Süperiletken, yarıiletken uygulamaları, Katkı malzemesi	[87, 104, 105]
Karbon Nanotüp	Altıgen ya da beşgen halkalardan oluşmuş içi boş bir tüp	Elektriksel iletkenlik, Yüksek sertlik, Kompozitlerde potansiyel yüksek, sertlik ve katkılama üzerine süper iletkenlik, Biyouyumluluk, Yüksek mukavemet	Biyomedikal uygulamaları, Yarıiletken uygulamaları, Elektronik uygulamalar (bataryalar, piller vb.), Katkı malzemesi, Eczacılık (kozmetik ve ilaç)	[87, 106, 107]
Karbon Fiber	Kristal, amorf ya da yarı kristal halde olan karbon atomlarından oluşmuş iplikler	Yüksek elektriksel iletkenlik, Yüksek termal iletkenlik, Yüksek mukavemet, Yüksek tokluk, Düşük ağırlık, Kimyasal kararlılık, Yüksek korozyon direnci	Çeşitli uygulamalarda yapısal güçlendirici, Otomotiv, havacılık endüstrisi, Spor ekipmanları, Gemi, araba, uçak gibi araçlar, Biyomedikal uygulamalar	[106,107]
Amorf Karbon	Belirli bir kristal yapısı olmayan karbon atomlarından oluşan yapı	Sertlik, Yalıtım, Yüksek yüzey alanı, Yüksek tutuculuk, Yüksek kimyasal ve termal kararlılık	Adsorpsiyon, kataliz maddesi, Enerji depolama, Kaplamalar	[108,109]



GAZİ GELECEKTİR..