



İNDİRGENMİŞ GRAFEN OKSİT SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

DİLEK ÖZTEKİN

YÜKSEK LİSANS TEZİ

KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANA BİLİM DALI

GAZİ ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

OCAK 2023

ETİK BEYAN

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

- 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 çalışmasında 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.

Dilek ÖZTEKİN

16/01/2023

İNDİRGENMİŞ GRAFEN OKSİT SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

(Yüksek Lisans Tezi)

Dilek ÖZTEKİN

GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Ocak 2023

ÖZET

Tezin amacı yüksek elektriksel iletkenliğe sahip indirgenmiş grafen oksit (RGO) elde edilmesidir. Bu amaç kapsamında Modifiye Hummers yönteminde farklı partikül boyutuna sahip grafit kaynaklarının (Grafit-H; $<20\ \mu\text{m}$, Grafit-D; $<150\ \mu\text{m}$), reaksiyon sürelerinin (6, 24, 48, 72 ve 96 saat) ve indirgeme şartlarının (termal, kimyasal, kimyasal+termal ve termal+kimyasal) elektriksel iletkenliğe etkisi araştırılmıştır. Malzemelerin karakterizasyon çalışmaları FTIR, Raman, XRD, XPS ve SEM analizleri ile gerçekleştirilmiştir. En yüksek oksijen içeren fonksiyonel grubun 48 saat reaksiyon süresiyle sentezlenen numunede olduğu FTIR analizleri ile belirlenmiştir. Grafit-D ile sentezlenen grafen oksitlerde (GO) karakteristik GO XRD piki ($2\theta: \sim 9-12^\circ$) gözlenirken Grafit-H kullanıldığında bu pik XRD desenlerinde bulunmamaktadır. Her iki grafit kaynağı kullanılarak farklı indirgeme yöntemleri ile indirgenmiş grafen oksitler hazırlanmıştır. Raman analizi ile çok katmanlı yapıya sahip RGO'lar sentezlendiği de görülmüştür. XPS analizi ile Grafit-D ile hazırlanan kimyasal+termal indirgeme uygulanan RGO-AA-T-YS numunesinin en yüksek C/O (≈ 10) oranına sahip olduğu belirlenmiştir. Aynı grafit ile hazırlanan indirgenmiş grafen oksitlerde karbon çapı (La), grafen oksitte 5 nm iken RGO'larda 4 nm'ye düşmüştür. Dört Nokta Prob yöntemi ile belirlenen elektriksel iletkenlik analizinde ölçülebilen en yüksek iletkenlik değeri ($3.19 \times 10^{+4}\ \text{S m}^{-1}$) önce termal sonra kimyasal olarak indirgenmiş RGO-T-AA-YS numunesinde edilmiştir. Elde edilen sonuçlar ikili indirgeme işleminin Grafit-D ile hazırlanan indirgenmiş grafen oksitin elektriksel iletkenliğini tekli indirgeme işlemine göre daha iyi geliştirdiğini göstermiştir.

Bilim Kodu : 91213

Anahtar Kelimeler : İndirgenmiş grafen oksit, iletkenlik, askorbik asit, H_2

Sayfa Adedi : 134

Danışman : Prof. Dr. Sena YAŞYERLİ

İkinci Danışman : Hüseyin ARBAĞ

REDUCED GRAPHENE OXIDE SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION

(M. Sc. Thesis)

Dilek ÖZTEKİN

GAZİ UNIVERSITY

GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

January 2023

ABSTRACT

The aim of the thesis is to obtain reduced graphene oxide (RGO) with high electrical conductivity. For this purpose, the effects of graphite sources with different particle sizes (Graphite-H; $<20\ \mu\text{m}$, Graphite-D; $<150\ \mu\text{m}$), reaction times (6, 24, 48, 72 and 96 hours) and reduction conditions (thermal, chemical, chemical+thermal and thermal+chemical) on electrical conductivity were investigated in the Modified Hummers method. Characterization studies of materials were done with FTIR, Raman, XRD, XPS and SEM analysis. It was determined by FTIR analysis that the functional group containing the highest oxygen was in the sample synthesized with a reaction time of 48 hours. While characteristic GO XRD peak ($2\theta: \sim 9-12^\circ$) is observed in graphene oxides (GO) synthesized with Graphite-D, this peak is not found in XRD patterns when Graphite-H is used. Reduced graphene oxides were prepared by different reduction methods using both graphite sources. In addition to this, It has been observed that RGOs with multi-layered structure have been synthesized by Raman analysis. With XPS analysis, it was determined that the RGO-AA-T-YS sample prepared with Graphite-D and applied chemical+thermal reduction had the highest C/O (≈ 10) ratio. The carbon diameter (L_a) in reduced graphene oxides prepared with the same graphite was 5 nm in graphene oxide and decreased to 4 nm in RGOs. The highest conductivity value ($3.19 \times 10^4\ \text{S m}^{-1}$) that could be measured in the electrical conductivity analysis determined by the Four Point Probe method was obtained in the RGO-T-AA-YS sample, which was first thermally reduced and then chemically reduced. The obtained results showed that the double reduction process improved the electrical conductivity of the reduced graphene oxide prepared with Graphite-D better than the single reduction process.

Science Code : 91213

Key Words : Reduced graphene oxide, conductivity, ascorbic acid, H_2

Page Number : 134

Supervisor : Prof. Dr. Sena YAŞYERLİ

Co-Supervisor : Assoc. Prof. Dr. Hüseyin ARBAĞ

TEŞEKKÜR

Yüksek lisansım süresince üstün bilgi birikimi, sabrı ve kattığı bakış açılarıyla yol gösteren kıymetli danışmanım Sayın Prof. Dr. Sena YAŞYERLİ hocama, her ihtiyaç duyduğumda kapısı açık olan, yardımlarını, bilgisi ve emeğini eksik etmeyen danışman hocam Sayın Doç. Dr. Hüseyin ARBAĞ’a, hiçbir zaman geri çevirmeyen, çalışmalarım boyunca her daim bilgi ve imkanlarını sunan Sayın Prof. Dr. Muzaffer BALBAŞI’ya, cihaz ve laboratuvarındaki her sorunumda hep yanımda olan Sayın Prof. Dr. Nail YAŞYERLİ ve Sayın Doç. Dr. H. Mehmet TAŞDEMİR hocalarıma, malzeme, imkan ve bilgileriyle büyük desteklerini gördüğüm Doç. Dr. Alpay ŞAHİN, Doç. Dr. Dilşad Dolunay ESLEK KOYUNCU, Arş. Gör. Mert Yekta DOĞAN ve Arş. Gör. Hale AKANSU, Fen Bilimleri Fakültesi Kimya Bölümü Öğretim üyesi Sayın Prof. Dr. Bekir SARI ve yüksek lisans öğrencisi Sedanur ARSLAN’a elektriksel iletkenlik ölçümlerindeki destekleri için, kinetik laboratuvar ekibinden bana çok yardımcı olan Ezgi ARPACI, Enez ALAN ve Can GÜVENÇ arkadaşlarıma katkılarından dolayı sonsuz teşekkürlerimi sunarım. Lisans ve yüksek lisansım boyunca hep yanımda olan beni hiç yalnız bırakmayan Demet ÖZTÜRK ve Deniz DEMİRHAN kardeşlerime de ayrıca teşekkür ederim.

Beni bu yaşıma kadar destekleyip hem anne hem babalık yapan canım annem Meryem ÖZTEKİN’e, bu hayatta yanımda olmayan ama hep desteğini içimde hissettiğim canım babam Şahin ÖZTEKİN’e ve yeni evlendiğim her daim yanımda olan canım eşim İlhan ÇINAR’a ve ailesine teşekkürlerimi sunarım. Sabırla benim okula bitirmemi bekleyen canım aileme ve özellikle kuzenlerim Ulviye ÖZTÜRK, Melike ESKİOĞLU ve Seçil ÖZÇELİK’e de ayrıca kocaman teşekkür ederim.

Çalışmaya başladığım ve büyük desteklerini gördüğüm Teknoprom ekibinden çalışma arkadaşım Hande Dilara GİRGİN ve patronum Kerem ZIRAMAN’a da ayrıca teşekkür ederim.

Teşekkür etmeyi unuttuğum, her daim yanımda olan herkese çok teşekkür ederim.

Gazi Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi’ne FYL-2021-7137 kodlu proje kapsamında sağladığı destek dolayısı ile teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET.....	iv
ABSTRACT	v
TEŞEKKÜR	vi
İÇİNDEKİLER	vii
ÇİZELGELERİN LİSTESİ	x
ŞEKİLLERİN LİSTESİ	xii
RESİMLERİN LİSTESİ.....	xiv
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	xv
1. GİRİŞ.....	1
2. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI	17
2.1. Grafen Oksit Sentezi ile İlgili Literatür Çalışmaları.....	17
2.2. İndirgenmiş Grafen Oksit Sentezi ile İlgili Literatür Çalışmaları.....	19
2.3. İndirgenmiş Grafen Oksitin Elektriksel İletkenlik Çalışmaları.....	24
3. DENEYSEL YÖNTEM	37
3.1. Kullanılan Kimyasallar	37
3.2. Modifiye Hummers Yöntemiyle Grafen Oksit Sentezi.....	37
3.3. Farklı İndirgeme Yöntemleriyle İndirgenmiş Grafen Oksit Eldesi.....	39
3.3.1. Termal indirgeme yöntemi	39
3.3.2. Kimyasal indirgeme yöntemi.....	39
3.3.3. Çoklu indirgeme yöntemi	40
3.4. İndirgeme Sırasında Oluşan Ürünlerin FTIR ile Analizi.....	41
3.5. Elektriksel İletkenlik Analizi.....	45
3.6. Karakterizasyon Çalışmaları.....	45

	Sayfa
3.6.1. Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FTIR) analizi	46
3.6.2. Raman analizi.....	46
3.6.3. X-ışını kırınım (XRD) analizi.....	46
3.6.4. X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS) analizi	47
3.6.5. Elektriksel iletkenlik analizi	48
3.6.6. SEM analizi.....	48
4. BULGULAR VE TARTIŞMA	49
4.1. Grafen Oksit Sentezi	49
4.2. ATR-FTIR Analizi.....	50
4.2.1. Grafit-H kullanılarak sentezlenen GO-ES ve RGO-ES numunelerinin ATR-FTIR analizleri	50
4.2.2. Grafit-D kullanılarak sentezlenen GO-YS ve RGO-YS numunelerinin ATR-FTIR analizleri	58
4.3. Sıcaklık Kontrollü Katı Hücrede İndirgeme Sırasında Oluşan Ürünlerin FTIR Analizi	63
4.4. XRD Analizi	75
4.4.1. Grafit-H kullanılarak sentezlenen numunelerinin XRD analizleri	75
4.4.2. Grafit-D kullanılarak sentezlenen numunelerinin XRD analizleri	78
4.5. Raman Analizi	82
4.6. XPS Analizi	85
4.7. Elektriksel İletkenlik Analizi.....	89
4.8. SEM Görüntüleri	91
5. SONUÇ VE ÖNERİLER.....	93
KAYNAKLAR	97
EKLER	109

	Sayfa
EK-1. Karakterizasyon çalışma prensipleri	110
EK-2. Literatürde belirtilen FTIR analiziyle fonksiyonel grup ve dalga sayıları verileri.....	114
EK-3. Literatürdeki XRD verileri	119
EK-4. Raman analizinin literatür verileri	121
EK-5. Literatürdeki XPS verileri	123
EK-6. Elektriksel iletkenlik analiz ve literatür verileri	125
EK-7. ODTÜ analiz verileri ve grafikleri.....	129
ÖZGEÇMİŞ	134

ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 2.1. Literatür araştırması sonucu incelenen çalışmaların özeti	26
Çizelge 3.1. Farklı reaksiyon sürelerinde elde edilen grafen oksitler (GO).....	38
Çizelge 3.2. Farklı indirgeme yöntemleriyle hazırlanan indirgenmiş grafen oksit (RGO) malzemeleri.....	40
Çizelge 3.3. Grafen oksit ve indirgenmiş grafen oksit malzemelerinin sıcaklık kontrollü katı hücreli FTIR analizi	44
Çizelge 3.4. Sentezlenen numunelere yapılan karakterizasyon çalışmaları	48
Çizelge 4.1. Farklı reaksiyon sürelerinde hazırlanan grafen oksitlerin fonksiyonel gruplarının yaklaşık maksimum dalga sayıları	53
Çizelge 4.2. Farklı reaksiyon sürelerinde hazırlanan GO numunelerine ait fonksiyonel grupların pik alanlarının GO-6-ES numunesinin pik alanlarına oranı	54
Çizelge 4.3. GO-48-ES, RGO-AA-ES, RGO-T-ES, RGO-T-AA-ES, RGO-AA-T-ES numunelerinin fonksiyonel gruplarının yaklaşık maksimum dalga sayıları	56
Çizelge 4.4. GO-48-ES, RGO-AA-ES, RGO-T-ES, RGO-T-AA-ES, RGO-AA-T-ES numunelerine ait fonksiyonel grupların pik alanlarının referans numunenin (GO-48-ES) pik alanlarına oranı	57
Çizelge 4.5. Grafit-D kullanılarak farklı reaksiyon sürelerinde hazırlanan (6 saat, 24 saat, 48 saat) grafen oksitlerin fonksiyonel gruplarının yaklaşık maksimum dalga sayıları.....	59
Çizelge 4.6. Farklı reaksiyon sürelerinde hazırlanan GO numunelerine ait fonksiyonel grupların pik alanlarının GO-6-YS numunesinin pik alanlarına oranı	60
Çizelge 4.7. GO-48-YS, RGO-AA-YS, RGO-T-YS, RGO-AA-T-YS, RGO-T-AA-YS numunelerinin fonksiyonel gruplarının yaklaşık maksimum dalga sayıları	62
Çizelge 4.8. GO-48-YS, RGO-AA-YS, RGO-T-YS, RGO-T-AA-YS, RGO-AA-T-YS numunelerine ait fonksiyonel grupların pik alanları yüzdesi	63
Çizelge 4.9. Grafit-D kullanılarak sentezlenen GO-48-YS numunesinin farklı sıcaklıklarda He ortamında sıcaklık kontrollü katı hücresinde FTIR analiziyle elde edilen fonksiyonel grupların yaklaşık maksimum dalga sayıları.....	65

Çizelge	Sayfa
Çizelge 4.10. Grafit-D kullanılarak sentezlenen GO-48-YS numunesinin farklı sıcaklıklarda He+H ₂ ortamında sıcaklık kontrollü katı hücresinde FTIR analiziyle elde edilen fonksiyonel grupların yaklaşık maksimum dalga sayıları	67
Çizelge 4.11. Kimyasal indirgemeyle hazırlanan RGO-AA-YS numunesinin farklı sıcaklıklarda He ortamında sıcaklık kontrollü katı hücresinde FTIR analiziyle elde edilen fonksiyonel grupların yaklaşık maksimum dalga sayıları	69
Çizelge 4.12. Kimyasal indirgemeyle hazırlanan RGO-AA-YS numunesinin farklı sıcaklıklarda He+H ₂ ortamında sıcaklık kontrollü katı hücresinde FTIR analiziyle elde edilen fonksiyonel grupların yaklaşık maksimum dalga sayıları	71
Çizelge 4.13. Termal indirgemeyle hazırlanan RGO-T-YS numunesinin farklı sıcaklıklarda He ortamında sıcaklık kontrollü katı hücresinde FTIR analiziyle elde edilen fonksiyonel grupların yaklaşık maksimum dalga sayıları.....	73
Çizelge 4.14. RGO-T-YS numunesinin farklı sıcaklıklarda He+H ₂ ortamında sıcaklık kontrollü katı hücresinde FTIR analiziyle elde edilen fonksiyonel grupların yaklaşık maksimum dalga sayıları	74
Çizelge 4.15. Grafit-H , GO ve RGO numunelerin XRD verileri	77
Çizelge 4.16. Grafit-D , GO ve RGO numunelerin XRD analizi	80
Çizelge 4.17. Grafit-D kullanılarak sentezlenen grafen oksit (GO) ve farklı yöntemlerle hazırlanmış indirgenmiş grafen oksitlerin (RGO) Raman spektroskopisi analizi	83
Çizelge 4.18. GO-48-YS, RGO-T-YS, RGO-AA-YS, RGO-T-AA-YS, RGO-AA-T-YS numunelerinin XPS analizi sonuçları	88
Çizelge 4.19. Grafit-H kullanımı ile sentezlenen numunelerin FPP-470 cihazında elektriksel iletkenlik ölçümü yapılan numunelerin kalınlık, ortam sıcaklığı, direnç ve ölçülen en yüksek iletkenlik değerleri	90
Çizelge 4.20. Grafit-D kullanımı ile sentezlenen numunelerin FPP-470 cihazında elektriksel iletkenlik ölçümü yapılan numunelerin kalınlık, ortam sıcaklığı, direnç ve ölçülen en yüksek iletkenlik değerleri	91
Çizelge 5.1. Grafen oksit ve farklı yöntemler ile hazırlanan indirgenmiş grafen oksitlerin özellikleri	95

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 4.1. Aynı şartlarda Grafit-H kullanılarak sentezlenen grafen oksitlerin (GO-6-ES) ATR-FTIR spektrumları	51
Şekil 4.2. Grafit-H kullanılarak farklı reaksiyon sürelerinde sentezlenen (6 saat, 24 saat, 48 saat, 72 saat, 96 saat) GO numunelerinin ATR-FTIR spektrumları.....	52
Şekil 4.3. GO-48-ES, RGO-T-ES, RGO-AA-ES, RGO-AA-T-ES, RGO-T-AA-ES numunelerinin ATR-FTIR spektrumları.	55
Şekil 4.4. Grafit-D kullanılarak farklı reaksiyon sürelerinde sentezlenen (6 saat, 24 saat, 48 saat) GO numunelerinin ATR-FTIR spektrumları.....	58
Şekil 4.5. GO-48-YS, RGO-T-YS, RGO-AA-YS, RGO-AA-T-YS, RGO-T-AA-YS numunelerinin ATR-FTIR spektrumları	61
Şekil 4.6. FTIR Katı Hücrede He gazı akışı ortamında farklı sıcaklıklarda GO-48-YS numunesi ile elde edilen spektrumlar	64
Şekil 4.7. FTIR katı hücrede He+H ₂ gazı akışı ortamında farklı sıcaklıklarda GO-48-YS numunesi ile elde edilen spektrumlar.....	66
Şekil 4.8. FTIR Katı Hücrede He gazı akışı ortamında farklı sıcaklıklarda RGO-AA-YS numunesi ile elde edilen spektrumlar	68
Şekil 4.9. FTIR katı hücrede He+H ₂ gazı akışı ortamında farklı sıcaklıklarda RGO-AA-YS numunesi ile elde edilen spektrumlar	70
Şekil 4.10. FTIR Katı Hücrede He gazı akışı ortamında farklı sıcaklıklarda RGO-T-YS numunesi ile elde edilen spektrumlar.....	72
Şekil 4.11. FTIR katı hücrede He+H ₂ gazı akışı ortamında farklı sıcaklıklarda RGO-T-YS numunesi ile elde edilen spektrumlar.....	73
Şekil 4.12. Grafit-H, GO-6-ES ve GO-48-ES numunelerinin XRD desenleri	75
Şekil 4.13. Grafit-H, RGO-T-ES ve RGO-AA-ES numunelerinin XRD desenleri.....	76
Şekil 4.14. Grafit-D, GO-6-YS ve GO-48-YS numunelerinin XRD desenleri	78
Şekil 4.15. Grafit-D, GO-48-YS, RGO-T-YS, RGO-AA-YS ve RGO-AA-T-YS numunelerinin XRD desenleri.....	79

Şekil	Sayfa
Şekil 4.16. GO-48-YS, RGO-AA-YS, RGO-T-YS, RGO-AA-T-YS ve RGO-T-AA-YS numunelerinin Raman spektrumları.....	83
Şekil 4.17. GO-48-YS numunesinin XPS spektrumuna ters evrişim uygulanması ile elde edilen eğriler (C1s).....	85
Şekil 4.18. Farklı yöntemlerle sentezlenen RGO numunelerinin XPS spektrumuna ters evrişim uygulanması ile elde edilen eğriler (C1s) (a)RGO-AA-YS, b) RGO-T-YS, c) RGO-AA-T-YS, d) RGO-T-AA-YS)	87
Şekil 4.19. GO ve RGO numunelerinin (x5000 ve x10000) SEM Görüntüleri (a-GO-48-YS,b)RGO-T-YS, c)RGO-AA-YS, d)RGO-T-AA-YS).....	92



RESİMLERİN LİSTESİ

Resim	Sayfa
Resim 1.1. Karbon elementinin allotropları.....	1
Resim 1.2. Grafen Oksitin Yapısı.....	2
Resim 1.3. İndirgenmiş grafen oksitin yapısı	3
Resim 1.4. Grafenin Çeşitli Özelliklerinin Bilinen Diğer Malzemelerle Karşılaştırılması.....	5
Resim 3.1. Modifiye Hummers yöntemi ile grafen oksit hazırlanmasının şematik gösterimi	38
Resim 3.2. Termal indirgemenin gerçekleştiği deney düzeneğinin şematik gösterimi..	39
Resim 3.3. Askorbik asitle indirgenerek elde edilen RGO hazırlanmasının şematik gösterimi	40
Resim 3.4. FTIR Katı Hücresi için tablet hazırlama aparatları a)Agat havan, b)Tablet hazırlama aparatı, c) Pres Cihazı, d) Katı hücre tablet taşıyıcı ve hazırlanan örnek tablet	41
Resim 3.5. Sıcaklık kontrollü katı hücre deney düzeneği şematik gösterimi	42
Resim 3.6. FTIR Katı Hücre Deney Sistemi.....	42
Resim 3.7. Elektriksel iletkenlik analizinde kullanılan FPP-470 Four Point Probe cihazı.....	45
Resim 3.8. İletkenlik analizi için tablet hazırlama aparatları (a) Agat havan, b) Tablet hazırlama aparatı, c) Pres Cihazı, d) Basılan tablet).....	45

SİMGELER VE KISALTMALAR

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

Simgeler

Açıklamalar

b	Şekil faktörü
d	Düzlemler arası mesafe
D	Kristal büyüklüğü (kalınlığı, çapı)
hν	Işın enerjisi;
n	Tamsayı olan yansıma sayısı
β	Pik yarı yükseklik genişliği (FWHM)
ΦS	Spektrometre çalışma fonksiyonu
λ	Dalga boyu
θ	X ışığının yaptığı açı

Kısaltmalar

Açıklamalar

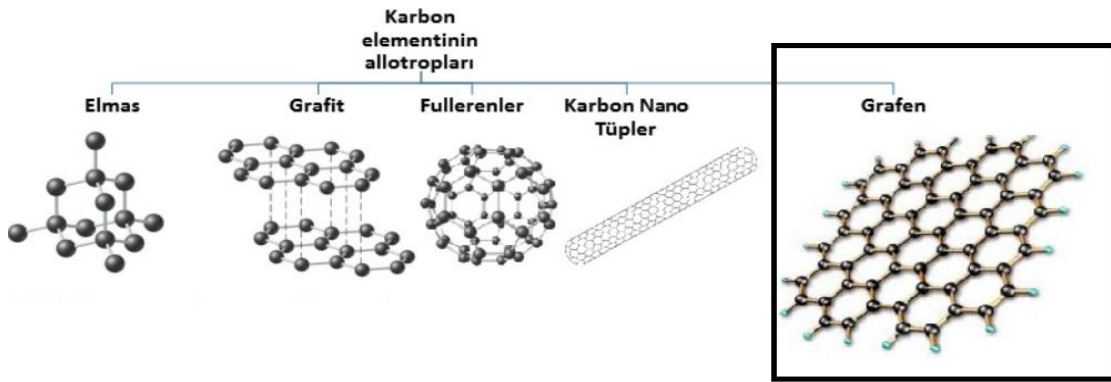
AA	Askorbik Asit
ATR	Azaltılmış toplam yansıma
BE	Elektronun bağlanma enerjisi
CVD	Kimyasal Buhar Biriktirme Yöntemi
FTIR	Fourier transform kızılötesi spektrometresi
GO	Grafen oksit
KE	Kinetik enerji
RGO	İndirgenmiş grafen oksit
SEM	Taramalı elektron mikroskobu
TEM	Geçirimli elektron mikroskopisi
XPS	X-ışını fotoelektron spektroskopisi
XRD	X-ışını fotoelektron spektroskopisi
XPS	X-ışını fotoelektron spektroskopisi

1. GİRİŞ

Grafen Malzemesi

Grafen; iki boyutlu (2-D), bal peteği kristal yapısına sahip tek atomlu karbon tabakasına verilen isimdir ve diğer tüm boyutlardaki grafit malzemeler için temel yapı taşıdır [1].

Uzun yıllar boyunca grafen, karbon atomlarının mükemmel tek tabakalı, hegzagonal yapısının yalnızca grafit, (sıfır boyutlu (0-D)) fullerener ve (tek boyutlu (1-D)) karbon nanotüpler gibi çeşitli karbon bazlı malzemelerin özelliklerini tanımlamak için ele alınan “akademik” bir malzeme olarak kabul edildi. İki boyutlu (2-D) nanomalzemeler de son yıllarda araştırmacıların dikkatini çekmiştir. İki boyutlu çok yönlü üstün özelliğe sahip malzemelerden biri grafendir [2].



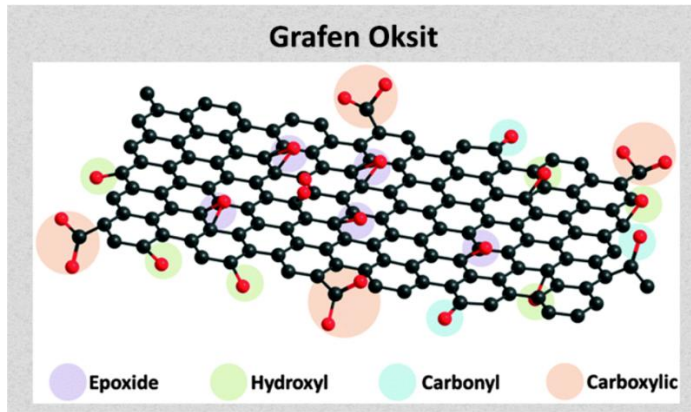
Resim 1.1. Karbon elementinin allotropları [3]

2004 yılında, Manchester Üniversitesi'ndeki Andre Geim ve Konstantin Novoselov profesörlerinin yaptıkları çalışmada Scotch-bant yöntemini kullanarak tek katmanlı grafen sentezini gerçekleştirmişlerdir [2]. Bu tek katmanlı yapıyı mikroskopla tanımlamışlardır [4]. Yaptıkları grafen çalışması onların 2010 yılında Nobel Fizik Ödülü'ne sahibi olmalarını sağlamıştır [5]. Bu yöntemle elde edilen grafenin gösterdiği elektriksel özelliklerin elektronik cihazların geliştirilmesinde faydalı olabileceği kanısına varmalarını sağlamıştır [6]. Grafen bilimsel çalışmalarda çok fazla ilgi görmeye başlamıştır [5]. Yapılan çalışmalarla çok çeşitli yeni teknolojik uygulamalara da ilham kaynağı olmuştur. Tek elektronlu transistörler, esnek ekranlar, güneş pilleri, elektronik malzeme gibi potansiyel kullanım alanlarında yer alması sağlanmıştır [2].

Grafen Çeşitleri

Grafenin birçok türevi olmasına rağmen, kolay sentezleri, sıvı fazda iyi dağılımları ve ucuz dolgu maddeleri olarak bilinen grafen oksit (GO) ve indirgenmiş grafen (RGO) araştırmacılar tarafından en çok tercih edilenlerdir [7].

Grafen oksit

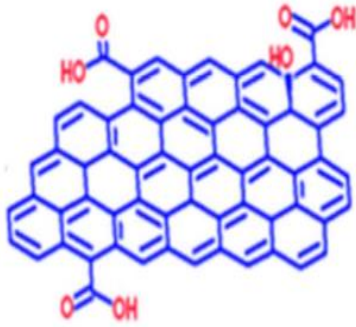


Resim 1.2. Grafen Oksitin Yapısı

Grafen oksit (GO), oksijen içeren fonksiyonel grupların ($=O$, $-OH$, $-O-$, $-COOH$) yapıya bağlı olduğu katmanlı bir karbon yapısıdır. Grafen oksit tek katmanlı veya çok katmanlı yapıya sahip olabilir [8].

Grafen oksitin (GO) ilk sentezi Brodie, Staudenmaier, Hummers ve Offeman' a aittir [9,10]. Bunların her biri, çeşitli teknikler kullanarak grafit tozunun (GF) oksidasyonu (karbon atomlarına karboksilik asit, epoksi ve alkol grupları bağlanması) ile GO sentezlemişlerdir [7, 11]. GO özellikle yapısında bulunan fonksiyonel gruplardan dolayı birçok materyal ile kolaylıkla fiziksel veya kimyasal etkileşime girebilmektedir [7]. Hammadde olarak grafit kullanılarak düşük maliyetli, kimyasal yöntemlerle yüksek verimli bir şekilde üretilebilir [12]. Grafen oksit (GO) yüksek oranda hidrofiliktir [8, 13]. GO çok sayıda çözücü içinde çözünebilmektedir. Düşük elektriksel iletkenliğine sahiptir [14]. Grafen oksit, grafenin yüksek miktarlardaki üretiminde kullanılır [12,15].

İndirgenmiş grafen oksit (RGO)



Resim 1.3. İndirgenmiş grafen oksitin yapısı

İndirgenmiş grafen oksit (RGO), grafen oksitin (GO) yapısındaki oksijen içeren fonksiyonel grupların uzaklaştırılarak, aromatik yapının ve elektriksel iletkenliğin geri kazanıldığı grafen çeşididir [12,16]. Grafen oksitin (GO) indirgenmesiyle grafen türevi olan RGO üretimi, düşük maliyetli ve hızlı yöntemlerden biridir [10]. Genel olarak indirgeme elemanları GO üzerinde bulunan fonksiyonel grupları indirgemekte, sadece grafen tabakasının kenarlarında bulunan karboksilik asit ve alkol türevlerini tutmaktadır [17]. İndirgenmiş grafen oksit (RGO) hidrofobiktir. İstenilen özellikte RGO elde edilebilmesi için kullanılan GO'nun özellikleri çok önemlidir [13]. GO'nun RGO 'ya indirgenmesi için çok sayıda indirgeme yöntemleri vardır ve geliştirilen her yöntemin avantajı ve dezavantajı vardır [14]. Her yöntemin detayı grafenin üretim yöntemleri bölümü içerisinde anlatılacaktır.

Grafenin Özellikleri

Bu bölümde grafenin ayırt edici elektronik, termal ve mekanik gibi önemli yönlerinden bahsedilmektedir. Esnekliği, mukavemeti, yüksek iletkenliği, şeffaflığı ve düşük maliyeti nedeniyle son zamanlarda birçok uygulamalar için grafen önerilmiştir.

Morfolojisi ve yapısı

Grafen, sp^2 hibritleşmesi (melezleşmesi) yapmış karbon atomlarının düz, iki boyutlu, hegzagonal kafes yapısına sahip bir malzemedir. Grafitin tek bir atomik düzlemi olarak ifade edilebilir. Her köşede bir karbon atomu bulunan bu hegzagonal yapıda her karbonun 3 komşusu vardır [18]. Her üç bağ aynı düzlemde eşit açılarda (120°) oluşmaktadır. Bu

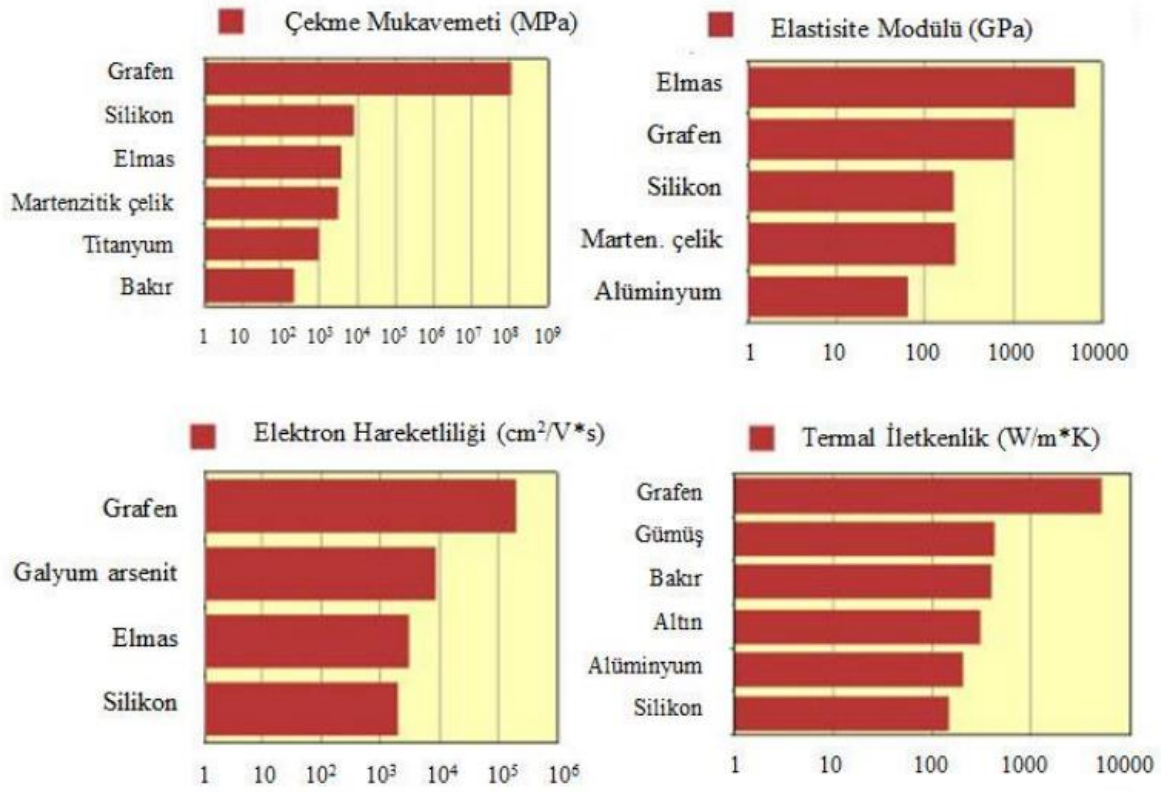
durumda, karbon atomları ideal olarak altıgen şeklinde dizilişleri bal peteği görünümü oluştururlar [19]. Karbonun dört değerlik elektronundan ilk üçü kovalent sp^2 bağları oluşturmak için kullanılır. Dördüncü elektron (p_z), π bağlarını oluşturur ve yarı dolu bant elektronların serbestçe hareket etmesine izin verir [20]. Bu durum grafenin elektronik özelliklerini belirleyen p-sistemini oluşturur [18]. Grafenin bu özel atomik düzenlemesi, sürekli bir elektron katmanı ve kovalent bağlar oluşturur [20]. Bal peteği görünümü ile bilinen en hafif madde ve grafitin bir atom kalınlığına getirilmiş ince halidir [21]. Grafen içindeki C-C bağ uzunluğu 0.142 nm civarındadır. Bu da normal C-C tek bağ uzunluğundan ve 0.335 nm arası bir düzlemsel düzenlemeyle grafit oluşturmak için bir grafen katman yığınının oldukça kısadır [14]. Bu özellik, yüksek gerilme mukavemeti ile grafenin en güçlü, şeffaf ve iletkenlik özelliğinin mükemmel seviyede olmasını sağlamaktadır [9]. Oldukça geniş yüzey alanına sahiptir [9]. Örneğin literatürde tek katmanlı grafenin 2600-2965 m^2/g aralığında geniş bir yüzey alanına sahip olduğu belirtilmektedir [22]. Grafen ayrıca gazlar için mükemmel bir bariyer olarak görünmektedir [23]. Atomları çok sıkı bir şekilde dizilmiş olan grafen içerisinde en küçük atomlar geçememektedir [24].

Mekanik Özellikleri

Grafeni en ünlü kılan diğer bir özellik ise mekaniksel özellikleridir [19]. Young modülü, malzemelerin en önemli mekanik parametrelerinden birisidir. Grafenin Young modülü atomik kuvvet mikroskopisinde (AFM) 1000 GPa olarak bulunmuştur [25]. Son zamanlarda, tek tabakalı grafenin elastik özellikleri ve kendinden kopma mukavemeti bir AFM kullanılarak ölçülmüştür [26]. Grafenin elastik modülü 1.05 TPa ve çekme mukavemeti 110-130 GPa aralığında bulunmuştur [19]. Grafenin, darbe dağıtma kabiliyeti yüksektir. Birim ağırlık başına gösterdiği mukavemet çeliğin yaklaşık on katıdır [14]. Grafenin yüksek mukavemetli olmasının nedeni atomlar arasındaki bağ türünün güçlü olan kovalent bağ olmasıdır [19]. Yüksek mukavemete rağmen grafen kırılmandır. Kırılma mukavemeti 130 GPa'dır [25]. Bu özellik grafenin seramik ve metalik kompozitler gibi kırılğan bir şekilde çatlayacağını gösterir [14].

Grafen bilinen en ince malzeme olmasının yanında, güçlü karbon bağları sayesinde de güçlü malzemedir [27]. Ayrıca grafen, kolayca esneyebilmekte, esnekliği sayesinde kolaylıkla katlanabilmekte, bükülebilmekte ve uzatılabilmektedir [21]. Ayrıca değişik formlardaki

birçok malzemenin yüzeyine kolayca kaplanabilmektedir [27]. Grafen, yüksek mekanik özellik, yüksek mukavemet, modül, esneklik ve kayganlığa sahiptir [22]. Tüm bu sebeplerden dolayı grafen, dünyada çok önemli değişikliklere sebep olabilecek bir malzeme olarak görülmektedir [27].



Resim 1.4. Grafenin Çeşitli Özelliklerinin Bilinen Diğer Malzemelerle Karşılaştırılması [27]

Elektriksel özellikleri

Grafenin iletkenliği, yapısındaki karbon atomları arasındaki bağ ile ilişkilidir. Bu yapıda dört bağ oluşumuna izin veren dört serbest karbon elektronu vardır. Bir karbon atomu üç serbest karbon elektronu ile kovalent bağ oluşturur. Bir karbon elektronu kullanılmayıp bağ dışında serbest kalmaktadır. Serbest kalan elektron grafenin iyi bir elektriksel iletkenliğe sahip olmasını sağlamaktadır [19]. Grafenin iyi bir iletken malzemesi olması elektriksel özellikleri üzerindeki araştırmaları yoğunlaştırmıştır.

Grafen hegzagonal yapısı sayesinde önemli elektronik özelliklere sahiptir. Grafen çok yüksek bir elastik modül (1 TPa modülü olan) değerine sahiptir [22]. Elektronlar grafende

silikondan 100 kat daha hızlı hareket etmektedir [5]. Düşük iletkenlikte bile grafen, bakır (Cu) ile karşılaştırıldığında çok daha iyi performans gösterir. Bu nedenle grafen, çok güçlü ve en iyi iletken malzemedir [14]. Diğer malzemelerde sistemdeki iletkenlik taşıyıcıların ortadan kalkmasıyla iletkenlik kaybolurken, grafende sistem iletkenlik göstermeye devam etmektedir [1].

Grafen, yük taşıyıcılarının oda sıcaklığında olağanüstü yüksek hareketliliği nedeniyle elektronikler için kullanım potansiyeline sahiptir. Grafen, yarı metalik bir malzemedir. Elektronik bant aralığı, yarı iletken cihazların performansını kontrol eder. Bir elektrik alanı uygulayarak grafen tabakalarının bant boşluğunu açmak ve ayarlamak mümkün olabilir. Bu özelliklerin grafenin elektronikte potansiyel kullanımı üzerinde önemli etkileri vardır [28]. Grafene olan ilginin önemli bir kısmı elektronik özelliklerinden kaynaklanmaktadır [5].

Optik özellikleri

Grafen olağanüstü optik özelliklere sahiptir [14]. Grafen şeffaftır [5]. Kalınlığı tek karbon atom çapına eşit olan iki boyutlu grafen levhası, ince kalınlığından dolayı (0.335 nm) ışığı kolayca iletir ve şeffaflık derecesi yüksektir [19]. Grafen yüksek optik hasar eşiğine (3×10^6 MW/cm²) sahiptir [23].

Grafen optik yoğunluğu eşik noktasının üzerinde olduğunda doymuş hale gelebilecek benzersiz bir emilim gösterir. Bununla birlikte, bu eşik noktası grafenin dikey, yanal uzunluklara ve bu uzunlukların türevlerine bağlıdır. Ölçülebilir emilim olarak adlandırılan doğrusal olmayan optik davranışı gösterir [14]. Eşik noktasına doygunluk akıcılığı adı verilir. Böylece grafen, evrensel optik absorpsiyon ve benzersiz bant aralığı yapısı sayesinde görünür bölgeden (UV) kızılötesi bölgesine güçlü bir uyarılma ile kolayca geçirilebilir. Grafen bu özellikleri sayesinde ultra hızlı fotonik ve süper bilgisayarlarda geniş uygulama alanına sahiptir [14].

Termal özellikler

Altılı karbon halkaları içinde serbest olarak dolaşan elektronlar sayesinde grafen yüksek termal iletkenliğine de sahiptir [19]. Yapılan literatür çalışmalarında grafenin termal iletkenlik değerini 5000 W/mK olarak hesaplamışlardır [22]. Grafen ısıyı iyi iletmediği bilinen

diğer bir karbon allotropu olan elmastan çok daha iyi iletmektedir. Bilinen en iyi ısı iletkenidir [24].

Grafenin Kullanım Alanları

Grafen önemli bir malzeme olarak kabul edilmektedir [29]. Çevre dostu olan grafenin şaşırtıcı optik, mekanik, elektronik, termal ve kimyasal özelliklerinin sunduğu avantajların yanı sıra, ucuz malzemelerden birisi olması da kullanım alanını oldukça genişletmiştir [29, 30]. Optik, elektriksel ve termal iletkenlik özellikleri sayesinde bilgisayar ve dijital cihazlardaki optik levhaların üretilmesinde ve nanokompozitleri güçlendirmede, saydam iletken filmlerde, ultra ince karbon filmlerde, elektronik devrelerde, sensörlerde (kimyasal ve biyosensörler), ilaç ve gen salınım araçlarında, ağır metalleri ayrıştırmada, nanoelektronikte, ekranlar için saydam ve esnek elektrotlarda, enerji depolama cihazları gibi karbon tabanlı malzemelerde uygulama alanları bulunmaktadır [19, 23, 29, 31]. Esneklik ve iletkenlik özellikleri lif, iplik ve kumaş gibi esnek giyilebilir elektronik, tekstil alanında uygulanabilir olduğunu göstermektedir [9]. Michigan Üniversitesindeki bir araştırma grubu tarafından yapılan çalışmada ince malzeme olan grafenin giyilebilir teknolojide (lenslere termal görüş sağlama) çığır açacağını düşünmüşlerdir [30]. Grafen transistörlerin (esnek ekran üretimini kolaylaşması sebebiyle) diğer elektronik cihazlarla beraber giyilebilir cihazlarda da denenmektedir [2, 23, 30]. Grafenin kullanım alanı sadece elektronik endüstrisinde sınırlanmamıştır. Grafen çok hafif, esnek ve mukavemetli bir malzeme olduğundan aşağıdaki belirtilen bazı alanlarda da kullandığı görülmektedir:

- Kompozitlerdeki karbon fiber yerine kullanarak daha hafif uçak ve uyduların üretilmesi,
- Mukavemetli ve hafif polimerlerin üretimi,
- Pillerin dayanıklılığını arttırımı,
- Güneş pilleri ve ekranlar için iletken şeffaf kaplaması,
- Daha verimli rüzgâr türbinlerinin eldesi,
- Daha sağlam implantlar üretimi(sağlık),
- Spor ekipmanlarının üretimi,
- Süper kapasitörlerin üretimi,
- Esnek dokunmatik ekranların ve ekranların geliştirilmesi,
- Elektriksel iletken plastiklerin üretimi [19].

Kullanım alanı hızla yaygınlaşırken savunma çevreleri de bu gelişmeleri yakından izlemeye ve araştırmalara destek vermeye başlamıştır. Grafenin savunma sanayi uygulama alanları;

- Elektronik/ optoelektronik malzemeler ve cihazlar,
- Esnek sistemler,
- Enerji cihazları,
- Çok fonksiyonlu malzemeler,
- Kamuflaj ve iz yönetimi,
- Filmler ve filtreler,
- Biyomedikal,
- Sensörler [32].

Grafenin uygulama alanlarına polimer destekleri, kompozit malzemeler, alan etkili transistörler, hidrojen depolama aygıtları, şeffaf dokunmatik ekranlar, ışık panelleri ve lityum iyon bataryaları gibi örnekler de verilebilir [9].

Birçok kullanım alanına sahip olan grafene ihtiyaç artmaktadır. Artan ihtiyaçla beraber düşük maliyetli, büyük miktarda grafen sentez yöntemleri önem kazanmaktadır [29]. Bu kazandığı önemle grafen üretimindeki artış ve giderek genişleyen ürün yelpazesi, kullanılabileceği sektör sayısı da hızla artırmaktadır [32].

Grafen Üretim Yöntemleri

Son zamanlarda grafen malzemesi ilgi çeken konulardan biri haline gelmiştir. Hem kullanım alanı hem de sentez yöntemi araştırılmaktadır. Grafen ve türevleri birçok farklı üretim yöntemiyle elde edilebilmektedir. Grafenin sentezi/eldesi/ hazırlanması için yukarıdan aşağıya ve aşağıdan yukarıya yöntemler mevcuttur. Yukarıdan aşağıya yöntemler, yığılmış grafit tabakasını ayırtırmayı içerirken, aşağıdan yukarıya yöntemi ise karbon içeren gruplardan grafenin sentezlenmesini içerir [33].

Yukarıdan aşağıya yöntemler

Yukarıdan aşağıya yöntemler, katmanlar arası Van der Waals kuvvetlerinin aşılması ve katmanlara zarar vermeden ayırmaya dayanmaktadır. Bu yöntemlerdeki temel zorluk

tabakalara zarar vermeden etkili bir şekilde ayrılmasıdır. Dezavantajlarının birisi düşük verim eldesidir [33].

Eksfoliasyon yöntemi

Grafit, grafen tabakalarının Van der Waals bağları ile birbirine bağlanmış olarak bir arada bulunduğu halidir. Bu nedenle yüksek saflıkta grafit kullanılarak aradaki zayıf bağların kırılmasıyla grafit hammaddesinden grafen elde edilebilmektedir [34].

Eksfoliasyon (pul pul dökülme) yöntemi ile grafen hazırlama mekanik ve kimyasal eksfoliasyon olarak ikiye ayrılır.

Mekanik eksfoliasyon (pul pul dökülme) yöntemi

Mekanik pul pul dökülme, grafen sentezinin bilinen yukarıdan aşağıya ilk yöntemidir [2]. Grafen katmanları, bir Scotch bant kullanılarak yüksek derecede sıralanmış grafitten mekanik olarak soyulur [28]. Mekanik pul pul dökülme kullanılarak aynı anda farklı katmanlara sahip çoklu grafen pulları üretilebilir [2]. Grafit kaynağı kullanımı yöntemin basit, etkili olmasını sağlamıştır [35]. Elde edilen grafen çok iyi elektriksel iletkenlik göstermektedir [28]. Mekanik eksfoliasyon teknikleri ile üretilen grafen, transistör (FET) cihazlarının üretiminde kullanılmaktadır. Nanoelektronik uygulama alanlarında kullanılabilmesi için yöntemin geliştirilmeye ihtiyacı olduğu bildirilmiştir [2]. Bu yöntemin eksikliği ölçeklenebilir olmaması ve küçük yüzey alanına sahip grafenin üretilmemesidir [28]. Mekanik pul pul dökülme en yüksek kalitede grafen üretse de, düşük verimliliğe sahip olması yöntemi sınırlandırmaktadır [34]. Düşük verimine rağmen, bu yöntem hala en az kusur yoğunluğuna sahip grafen üretimini sağlamaktadır [36]. Bununla birlikte, saflık, boyut, katman sayısı ve performans gibi grafenin fiziksel ve kimyasal özelliklerinin kontrol edilmesi zordur [35].

Kimyasal eksfoliasyon (pul pul dökülme) yöntemi

Kimyasal pul pul dökülmede, çözeltiye dağılmış grafitin tabakalarının arasına büyük alkaliler eklenerek pul pul dökülmesi sağlanır. Alkali metallerin en büyük avantajlarından biri, grafit ara katman boşluğundan daha küçük olan iyonik yarıçapa sahip olmasıyla katmanlar arası boşluğa kolayca sığmalarıdır [2].

Grafen oksiti indirgeme yöntemi

Grafen sentezini gösteren ilk yukarıdan aşağıya yöntemidir. 'İndirgeme' terimini inorganik kimyacılar elektron kazanımı veya oksidasyon sayısında azalma olarak tanımlarken, organik kimyacılar bir moleküldeki fonksiyonel bir grubun bir kategoriden daha düşük bir kategoriye dönüştürülmesi, oksijen kaybı veya hidrojen kazanımı olarak tanımlamaktadır [37]. Grafen oksitin çeşitli metotlar kullanılarak indirgenmesi sonucu grafen benzeri oluşan yapıya indirgenmiş grafen oksit denir [17, 38]. Grafenin ve çeşitlerinin yüksek miktarlarda üretimi için günümüzde ticarileşme ile yaygın olarak kullanılan yöntemlerden birisidir [38, 39, 40]. Grafen oksitin indirgeme işleminin başarılı olup olmadığını anlamak için; malzemenin fiziksel özelliğindeki renk değişimi, elektriksel iletkenlik ve C/O oranındaki artışın incelenmesi gerekmektedir [37, 39]. İndirgeme işleminde temel olarak 3 yöntem kullanılır. Bunlar: termal yöntem ile indirgeme, kimyasal indirgeme ve her iki indirgemeyi içeren çok adımlı indirgeme yöntemleridir [41, 42, 43].

Termal indirgeme yöntemi

Isıl indirgeme

Grafen oksitin sıcaklık etkisiyle indirgenmesine dayanan etkili bir yöntemdir [12]. Isıtma ile yapılan bu yöntem tavlama ile termal indirgeme olarak da bilinmektedir. Tavlama indirgemesi genellikle vakum veya indirgeme atmosferinde gerçekleştirilir. Grafit oksidin yüksek sıcaklıkta hızlı ısınması, gözenekli karbon malzemeleri şeklinde pul pul dökülür ve az miktarda oksijen içeren grafen türevine (RGO) dönüştürülür. Isıtma sıcaklığı, GO yüzeylerinden oksijenin uzaklaştırılmasını ciddi şekilde etkiler ve sonuç olarak GO'nun azalmasını etkilemektedir [44]. Yapılan ilk çalışmalarda da 2000 °C/dk ile grafit oksitten grafen sentezi gerçekleştirilmiştir [12]. Hızlı ısıtma ile karbon düzlemi içindeki fonksiyonel grupların arasındaki boşluklar artar. Bu boşluklara CO veya CO₂ gazların dolmasıyla sentez işlemi gerçekleşmektedir. Hızlı uygulanan sıcaklık artışı, oksijen içeren fonksiyonel grupları kaybederek indirgeme işlemini gerçekleştirmektedir [12, 39]. Karbon dioksit (CO₂) salınımı grafen levhalarında yapısal kusur ve hasara neden olmaktadır. Bu yapısal kusurların ve hasarın, elektronik özellikleri de etkilediği bildirilmiştir [44]. Bu yöntemle sentezlenen RGO'nun kütlesi sentezin gerçekleştiği GO'nun kütlesinin yaklaşık %30'unu oluşturmaktadır

[6]. Bu yöntemle küçük ölçekli grafen sentezi gerçekleştirilmektedir [39].

Diğer bir alternatif yöntem, sıvı faz içinde grafit oksite ısıtma işlemi ile inert gaz ortamında indirgemenin gerçekleştirilmesidir. Yüksek sıcaklıktaki oksijenin aşındırma özelliği artacağından ısıtma işlemi boyunca oksijenin uzak tutulması gerekmektedir [39]. Oluşan bu dezavantajı gidermek için; grafen oksitteki -OH fonksiyonel grupları ile hızlı bir şekilde reaksiyona girebilen ve termal ayrışmayı hızlandırabilen H_2 gazı eklenmelidir [45]. H_2 gazı yüksek indirgeme özelliğine sahip olduğundan düşük sıcaklıklarda indirgeme işlemleri yapılabilir [39].

Mikrodalga ve foto termal (ışıkla) indirgeme

İndirgeme yönteminin foto termal (ışık) etkisi ve mikrodalga kullanılarak yapılmasıdır. GO Xenon ışığına maruz bırakıldığında foto termal olarak indirgenmektedir. 1 cm'den daha kısa mesafedeki ışık ile indirgeme işlemi gerçekleştirilir. Bu yöntemle yalıtkan malzeme iletken hale gelir. Diğer yöntemlere göre foto termal indirgeme hızlı ve kimyasal içermeyen bir yöntemdir [46]. Uygun ve hızlı bir ısıtma kaynağı olan mikrodalga gibi ısı kaynağı yardımıyla gerçekleşen bir indirgeme yöntemidir. Bu yöntemdeki ısı kaynağı her yeri eşit ve hızlı şekilde ısıtılmaktadır [47].

Kimyasal indirgeme yöntemi

Kimyasal indirgeme yöntemi uygun bir çözücü (genellikle su) içinde GO'nun farklı indirgeyici ajanlar kullanılarak indirgenmesidir [48].

Bu yöntemin avantajı düşük maliyetli, büyük ölçekli ve seri üretim yapılabilen bir yöntem olmasıdır [49]. Fiziksel ve kimyasal özellikler açısından büyük ölçekli RGO sentezinde kullanılabilecek uygun bir indirgeyici ajanın bulunması da büyük önem taşımaktadır [50]. Bu yöntemin dezavantajı ise yapıda oksijen ve diğer hetero atomların yanı sıra yapısal kusurlar oluşturmaktır. İndirgeme işlemleri sırasında, GO yapısında bulunan oksijen içeren fonksiyonel gruplar yok edilir. Aromatik grafit sistemi içindeki π -elektron konjugasyonu kısmen eski haline getirilir.

Literatürde grafen oksitin indirgenmesi için çok sayıda indirgeyici ajanlar bulunmaktadır. İndirgeyici ajanlar yüksek indirgeme derecesine ulaşmak, kusurlu grafen oksit yapısını iyileştirmek, oksijen içeren yapıları uzaklaştırmak için çevre dostu ve uygun maliyetli indirgeme yöntemlerinde kullanılırlar. Ajanların çoğunun genellikle antioksidan veya oksijen tutucu özelliklere sahip olduğu bilinmektedir. Kullanılan indirgeyici ajanların karbon-oksijen içeren grupları azaltmada/kaybetmede etkili olduğu bilinmektedir [37]. Hidritler organik kimyada güçlü indirgeme ajanı olarak kullanılmaktadır [39]. Aşındırıcı, insan sağlığı ve çevre için tehlikeli olabilecek, yanıcı ve oldukça zehirli olan ajanlardan hidrazin, hidrat, sülfürün yanı sıra son zamanlarda çevre dostu ve doğal indirgeyici ajanlardan askorbik asit (c vitamini), yabani havuç kökü, bitki özü, çay çözültisi gibi ajanlar son zamanlarda daha çok tercih edilmektedir [48]. Askorbik asit ajanının reaksiyon sırasında herhangi bir zararlı ürün açığa çıkarmaması, kullanımının zararsız ve ürün üzerinde olumlu etki gösterdiği görülmüştür. RGO özelliklerini bozmadan, ürün verimi artırdığı tespit edilmiştir [51].

İlk olarak Stankovich ve ark. [52] tarafından kimyasal indirgeme yönteminde hidrazin hidrat ajanı kullanılarak iyi elektriksel iletkenliğe sahip RGO üretimi gerçekleştirilmiştir. GO'nun kimyasal indirgenmesi yöntemini Wang ve ark. [44] etkili bir indirgeme yöntemi olarak rapor etmişlerdir. Elde edilen indirgenmiş grafen oksitin mükemmel elektrik iletkenliği sergilediğini bildirmişlerdir.

Çoklu indirgeme yöntemi

Tekli indirgeme yöntemlerini kullanmak oksijen (O_2) içeren fonksiyonel grupların kaybedilmesinde/uzaklaştırılmasında tek başına yeterli gelmemektedir. Hidroksil grupları için indirgeme özelliği gösteren indirgen, epoksi grupları için yeterli olmayabilmektedir [38]. İndirgeme etkisini daha da iyileştirmek/optimize etmek, verimi artırmak daha fonksiyonel ürün eldesi için çok adımlı indirgeme yöntemi geliştirilmiştir [12, 39].

Gao ve ark. [53] 2009 yılında yaptıkları çalışmada 3 adımlı indirgeme yöntemi yapmışlardır. Sodyum borhidrür ($NaBH_4$) ve sülfürik asit (H_2SO_4) ajanları ile kimyasal indirgeme, Ar/ H_2 ortamında 1110°C'de 15 dk termal indirgeme yöntemlerini kullanmışlardır. $NaBH_4$ ile keton ve alkol gruplarını uzaklaştırarak oksijensizleştirdiği, H_2SO_4 ile yapıdaki suyu uzaklaştırdığı

ve son adım olan termal indirgemedede ısıtma işlemi ile kurutma yapılarak yüksek kalitede RGO sentezinin gerçekleştiği görülmüştür.

Karbon nanotüplerin eksenel açılması yöntemi

Tek duvarlı veya çok duvarlı karbon nanotüpler çeşitli metotlar ile açılarak nanoşeritlere dönüştürülebilmektedir. Sentezlenen grafenin de tek katmanlı veya çok katmanlı olması kullanılan karbon nanotüplerin duvar sayısına bağlıdır. Elde edilen grafen, karbon nanotüplerin çapı ve uzunluğu ile sınırlıdır. Karbon nanotüplerin eksenel olarak açılması kimyasal yöntemlerle güçlü oksidasyon ajanları kullanılarak gerçekleştirilebildiği gibi fiziksel yöntemlerle de gerçekleştirilebilmektedir [38].

Ark deşarj yöntemi

Çok katmanlı grafen üretmek için güncel yöntemlerden birisidir. Bu yöntemde yüksek saflıktaki grafit üzerinden doğru akım geçirilmektedir [38]. Ark deşarj yönteminde, manyetik alanlar kullanılarak grafen farklı alanlarda biriktirilir [54]. Grafen elde etmek için elverişli koşullar; yüksek akım (100 A'nın üzerinde), yüksek voltaj (>50 V) ve yüksek hidrojen basıncı (200 Torr'un üzerinde) gereklidir [34]. Bu yöntem ile büyük miktarlarda, yüksek kaliteli grafenin ticari olarak elde edilebilmesi mümkündür [54].

Aşağıdan yukarıya yöntemler

Aşağıdan yukarıya yöntemler, karbon kaynaklarından grafen oluşumuna dayanır [33]. Küçük moleküllerin aşağıdan yukarı doğru büyüyerek grafen oluşumunu sağlaması ve aynı zamanda morfoloji ve yapısının kontrollü ayarlanması için bir yöntemdir [55]. Kaliteli malzeme üretmek için genellikle yüksek sıcaklıklar gerektirir [33].

Kimyasal buhar biriktirme yöntemi (CVD)

Bu yöntem aşağıdan-yukarıya doğru olan yöntemdir. Kusursuz grafen katmanları üretmek için uygundur. Grafen üretimi için birçok yaklaşım olsa da ucuz, verimli, oldukça kaliteli ve tekrarlanabilir bir üretim metodu olarak kabul görmektedir [38]. Grafenin kimyasal buhar biriktirme yöntemi (CVD) ile sentezine yakın zamanda başlanmıştır. Grafen sentezinde

CVD yöntemi geçiş metali tabakasının oluşumunu içermektedir [28]. Geçiş metallerinden düşük maliyetli ve kolay erişilebilir olan nikel (Ni) ve bakır (Cu) en çok kullanılanlardır. Yöntem temel olarak geçiş metalinin yüksek sıcaklıkta hidrokarbon gazına maruz bırakılmasıyla oluşur. Substrat soğutulurken, geçiş metali içindeki karbonun çözünürlüğü azalır. Ni, Cu, Co, Au ve Ru gibi çeşitli geçiş metali substratları üzerindeki metan, etilen, asetilen ve benzen gibi farklı hidrokarbonlar ayrıştırılır. Grafen katmanları, metan, etilen, asetilen ve benzen gibi hidrokarbonların ayrıştırılmasıyla farklı geçiş metali substratları üzerine bırakılır [34]. Bakır (Cu) substratın kullanımı ile daha büyük miktarlarda grafen üretilmiştir. Sentezlenen grafen esnek elektronik uygulamaları için şeffaf ve esnek polietilen tereftalat (PET) alanlarında kullanılmıştır [23]. CVD ile yüksek çözünürlüklü grafen tabakaları elde edilmektedir [34]. Metal alt tabakaların pürüzlülüğü, CVD ile sentezlenen grafen tabakalarının homojenliğini etkiler. Daha pürüzsüz Ni substratlar üzerinde daha ince ve daha düzgün grafen sentezlenebilir [28]. Kullanılacak olan biriktirme yüzeyi de epitaksiyel olarak grafene uyumlu olmalıdır. Bu şekilde epitaksiyel büyüme sağlanır [38]. CVD işleminden elde edilen grafen, geniş alan, yüksek kalite, kontrol edilebilir katman sayısı ve düşük kusur göstermiştir. Grafen kusurları, mekanik mukavemetini, termal iletkenliğini ve gerilme hassasiyetini büyük ölçüde bozabilir [56]. CVD yaklaşımı, yüksek kaliteli, büyük ölçekli grafen üretmek için en etkili teknik olarak sunulmuştur [28]. CVD yöntemini kullanarak grafenin sentez maliyeti, epitaksiyel büyümenin maliyetinden daha az, ancak GO'yu indirgeme yönteminin maliyetinden daha pahalı olduğu için orta düzeydedir [49]. Fakat üretim için gerekli cihaz ve ekipmanlar diğer yöntemlere göre maliyetlidir [38].

Epitaksiyel büyüme yöntemi

Epitaksiyel büyüme yöntemi yüksek kristalli grafen sentezinin en çok araştırılan/tercih edilen yöntemlerinden birisidir [2]. Bu yöntemde başlangıç olarak silisyum karbür (SiC) malzemesi kullanılmaktadır. SiC'nin termal ayrışmaya maruz kaldığı ve Silisyumun (Si) süblimleştiği vakum koşullarında yüksek sıcaklığa kadar ısıtılır. Termal ayrışan SiC, ısıtmadan sonra kademeli soğutmayı içeren bir tavlama işlemine tabi tutulur. Grafenin, Si yüzeyinde karbon (C) birikmesiyle epitaksiyel olarak üretimi sağlanmaktadır [49]. Heer ve ark.'nın [23] SiC tabakalarını 1300°C'nin üzerine ısıtarak grafen tabakaları oluşturmak için bir teknik geliştirmişlerdir. Bu yöntemde büyüme şartlarına bağlı olarak SiC tabakası 1150 °C ile 2000 °C arasında bir sıcaklığa ısıtılır. Bu ısıtma sonucu silisyum desorpsiyonu görülür

ve geride kalan karbonlar epitaksiyel olarak bir araya gelerek grafeni oluştururlar. Karbon kaynağı SiC tabakası olduğundan dolayı oluşan yeni katmanlar ilk katmanın altında oluşur ve çok katmanlı grafenler elde edilir. İlk grafen katmanları oluştuktan sonra desorbe olan Silisyum (Si) tabakadan uzaklaşamayabilir. Bu da büyümenin sonu anlamına gelmektedir [38]. Ürünün kalite ve katman sayısı, büyümeleri için kullanılan SiC tabakasına bağlıdır [28]. Epitaksiyel olarak sentezlenen grafen, yüksek işlem sıcaklığı ve başka bir alt tabakaya aktarılamamasından yöntemin çok yönlü olmasını sınırlamaktadır [2]. Üretilen yapı, pul pul dökülme tekniği ile elde edilenden daha geniş bir alana sahip olmasına rağmen, yine de kapsama alanı veya elektronik alan uygulamalarında gereken boyutun çok altındadır. Ayrıca, bu yolla elde edilen grafeni fonksiyonelleştirmek zordur [28]. SiC yüksek maliyeti ve Si-tabanlı yarı iletken işlem teknolojisi ile bir şekilde uyumsuz olan yüksek sentez sıcaklıkları (1000°C 'yi aşan) göz önüne alındığında, SiC üzerindeki grafenden kaynaklanan uygulamaların dar bir şekilde kısıtlanmaktadır [23].

Grafen Oksit Sentezi

1860 yılında İngiliz bilim insanı Brodie grafiti nitrik asit ve potasyum klorat ile karıştırarak hazırlamıştır [2]. Deney sonucunda grafitin toplam ağırlığının arttığını tespit etmiştir. Bu artışın nedeninin grafitin kimyasal yapısında meydana gelen değişikliklerden dolayı olduğunu belirleyip elde ettiği malzemeyi karakterize ettiğinde başlangıçta %96 karbon içeren grafitin deney sonunda yeni kompozisyonun yaklaşık %38'inin oksijen %2 kadar hidrojen ve kalan %60'ının karbon olduğunu tespit etmiş ve netice olarak grafitin oksitlenebilir olduğu anlaşılmıştır [38].

Brodie'nin grafitin oksitlenebilirliğinin keşfinden 38 yıl sonra Staudenmaier (1898) bu deneyi geliştirmek istemiştir. Bu amaçla Brodie 'den farklı olarak nitrik asit ve potasyum klorat karışımını reaksiyonun adımları sırasında kademeli olarak ekleyerek deneyi tamamlamıştır [2]. Bunun dışında Brodie 'den farklı olarak H_2SO_4 de eklemiş ve karışımın asitliğini artırmıştır. Netice olarak Staudenmaier Brodie'nin elde ettiği sonuca yakın sonuçlar elde etmiş fakat reaksiyonu tek bir reaktör içinde gerçekleştirerek daha pratik bir yol geliştirmiştir [38].

Staudenmaier'in deneyinden 60 yıl sonra Hummers ve Offeman (1958) grafitin oksitlenmesi için farklı bir alternatif ortaya koydular. Bu metot ile oksitlenme potasyum permanganat

(KMnO₄) ve derişik sülfürik asit (H₂SO₄) ile sağlamıştır [2]. Elde edilen grafitin Brodie ve Staudenmaier'in deneyleri ile ulaşılabilen seviyelerde oksitlendiğı görölmüştür. 2013 yılında Chen ve ark. [38] Hummers yönteminde kullanılan derişik sülfürik asit yerine sülfürik asit/fosforik asit karışımının daha çevreci olduğunu savunarak Modifiye Hummers yöntemini ortaya çıkarmışlardır. Hummers yöntemi ile hazırlanan GO'nun, yüksek derecede oksitlendiğinde hidroksil ve oksijen içeren fonksiyonel gruplara sahip olacağını bildirilmişlerdir. Zaman içerisinde küçük değışikliklere uğrasalar da bu üç metot grafen oksit hazırlamak için temel oluşturmaktadır. Bu üç deney aynı zamanda oksidasyon seviyesinin yalnızca kullanılan oksidanta değıl, reaksiyon şartları ve kullanılan grafit kaynağına bağılı olarak değışim gösterdiğini de ortaya koymuştur [38]. Bu yöntemin avantajları ise doğada bol olduğı için maliyeti düşük olan grafitin hammadde olarak kullanılarak verimli üretimin sağlanması ve üretilen grafitin hidrofilik olması nedeniyle kararlı çözeltiler hazırlanabilmesi olarak özetlenebilir [2, 38].

2. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI

Grafen güçlü ve iyi iletken malzeme olduğundan [53], elektronikte önemli potansiyel kullanım alanına sahiptir [57]. Grafen yüksek mekanik mukavemet [9], esneklik ve kayganlığa sahip olduğundan kolaylıkla esneyip, katlayıp, bükülebilmektedir [51]. Grafen ısıyı en iyi ilettiği düşünülen diğer bir karbon allotropu olan elmastan daha iyi ve şu anda bilinen en iyi ısı iletkenlerdendir [58]. Ekoloji dostu grafenin şaşırtıcı optik, mekanik, elektronik, termal ve kimyasal özelliklerinin sunduğu avantajlarının yanı sıra en ucuz malzemelerden biri olması da bu malzemeyi ve kullanım alanlarını oldukça genişletmiştir [50]. Sağlık, tekstil, inşaat, savunma, elektronik gibi birçok sektörde kullanılmaktadır. Bu bölümde grafen oksit, indirgenmiş grafen oksit ve elektriksel iletkenlik özelliklerinin incelendiği literatür çalışmalarına yer verilmiştir.

2.1. Grafen Oksit Sentezi ile İlgili Literatür Çalışmaları

Song ve ark. [59] 325 meshlik grafit pulları kullanarak Modifiye Hummers yöntemi ile GO sentezlemişlerdir. GO, grafit ve NaNO_3 karışımına $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_3\text{PO}_4$ asit karışımının eklenerek 98°C 'de 60 dk karıştırıldıktan sonra HCl ve su karışımıyla yıkanıp 60°C 'de yıkamaya bırakılarak sentezlenmiştir. Sentezlenen GO karakterizasyon teknikleri ile incelenmiştir. TEM analizi sonucunda kalınlığı 2-3 nm olan GO'ları başarılı şekilde sentezledikleri sonucuna varmışlar. FTIR ve XRD analizleri ile oksijen içeren fonksiyonel grupların ve karakteristik pikin varlığı ile (C=O, C-O) de başarılı sentez gerçekleştirdiklerini doğrulamışlardır. Elementel analiz ile GO numunesinde %51 O ve diğer (C, H, S) elementlerinin varlığı gözlenmiştir. Oksijen içeren fonksiyonel grupların yapıda olması, GO için birçok alanda potansiyel uygulamalara fırsat sağlanabileceği sonucuna varmışlardır.

Surekha ve ark. [60] 325 meshlik doğal grafit pullarını Modifiye Hummers yönteminde kullanarak GO sentezlemişlerdir. GO, grafit ve hidroflorik asit 35°C 'de 600 rpm karıştırma hızıyla karıştırıldıktan sonra nötr pH'a sahip olana kadar yıkanır ve az miktarda aseton ilavesi ile 100°C 'de 20 dk etüvde kurumaya bırakılarak sentezlenir. Sentezledikleri numuneyi FTIR, XRD, Raman analizleri ile incelemişlerdir. FTIR analizi ile oksijen içeren fonksiyonel grupların (hidroksil, epoksi, alkoksi, karboksil) GO yapısında olduğu görülmüştür. Raman spektroskopisiyle GO'nun G bandının, D bandına baskın olmasını malzemelerin az kusur içerdiği şeklinde yorumlamışlardır. XRD analizinde 10.64° ve 26.3° 'de daha geniş kırınım pikleri sırasıyla 0.817 nm ve 0.34 nm'lik ara katman aralığında

gözlenmiştir. XRD spektrumunda ara katman aralığındaki değişikliklerin GO'ya bağlı oksijen içeren fonksiyonel grupların yapıdan uzaklaşmasından olabileceği şeklinde yorumlanmıştır.

Al-Gaashani ve ark. [61] yaptıkları çalışmada yüksek kaliteye sahip GO sentezlemek için Modifiye Hummers yönteminde farklı asitler kullanarak 3 şekilde sentez işlemi gerçekleştirmişlerdir. GO-1 numunesinin sentezinde sülfürik asit (H_2SO_4), fosforik asit (H_3PO_4) ve nitrik asit (HNO_3) kimyasallarını kullanmışlardır. GO-2 numunesinde ise GO-1 numunesindeki HNO_3 kimyasalını kullanmadan sentezlemişlerdir. GO-3 numunesinde ise GO-2 numunesine ek olarak bu işlemi ultrasonik su banyosunda gerçekleştirmişlerdir. XPS ve EDS analizine göre GO-1 ve GO-2 numunelerinin oksijen içeren fonksiyonel grupların (karboksil, karbonil gibi) atomik konsantrasyonunun (%) grafitte kıyasla (sırası ile %79, %72) önemli ölçüde arttığı, sp^2 hibridize bölgesinin diğer numunelere kıyasla daha az olduğu görülmüştür. FTIR analizi ile daha fazla oksijen içeren fonksiyonel grubun GO-1 numunesi olduğu sonucu da desteklenmiştir. XPS analizinde C/O oranı GO-1, GO-2 ve GO-3 numunelerinde sırasıyla 1.81, 1.63 ve 2.77 hesaplanmıştır. Üretilen GO'nun su artıma uygulamalarında nanodolgu maddesi olarak GO içeren membran gibi birçok kullanım alanına sahip olduğu sonucuna varılmıştır.

Aixart ve ark. [62] yaptığı çalışmada Hummers yöntemiyle GO'yu farklı reaksiyon sürelerinde (30, 60, 120, 300, 540 dk) sentezlenmiştir. XRD analizinde artan reaksiyon süresiyle katmanlar arasındaki boşluklarda biraz artış olduğu görülmüştür. Raman analizinde reaksiyon süresinin artmasıyla sentezlenen numunelerin kalitesinde farklılık görülmediği ve her bir numunede oksidasyon işleminin başarılı şekilde gerçekleştiği görülmüştür. XPS ve EDS analizleriyle C/O oranının artan reaksiyon süresiyle azaldığı, en çok oksitlenen numunenin en yüksek sentez süresi olan 540 dk'da olduğu görülmüştür. Sonuç olarak artan reaksiyon süresiyle en iyi pul pul dökülmüş (eksfolyasyon) GO'ların elde edilebileceği görülmüştür.

Nazri ve ark. [63] Merck marka grafit tozuyla yaptığı çalışmada Modifiye Hummers yöntemiyle, farklı reaksiyon sürelerini izlemek için (24 saat, 48 saat, 72 saat ve 96 saat) sentezlenen grafen oksit (GO) 'in yüzey morfolojisine, kristal fazına, UV ışığı emilimine ve fonksiyonel grup etkisine bakmışlardır. Reaksiyon süresinin artmasıyla oksijen içeren grup miktarının arttığı rapor edilmiştir. SEM 'de 48 saatlik GO trombosit benzeri yapı, 72 saatlik

GO dalgalı, buruşuk, katmanlı yapı, 96 saatlik GO'da en buruşuk yapı görülmüştür. Literatürde 96 saatlik reaksiyon süresinin grafitin tamamen oksitlendiği süre olarak belirtilmiştir. UV spektroskopisine göre reaksiyon süresinin artmasıyla pik şiddeti ve pik emilimi artmış bu da oksijen içeriği yüksek GO üretildiği sonucuna varılmıştır. Sürenin artışıyla oksijen içeren fonksiyonel grup miktarı da artmıştır. XRD'ye göre 24 saatlik numunenin pik şiddetinin 96 saatlik numuneden daha az olduğunu tespit etmişlerdir. Oksidasyon süresinin doğru şekilde belirlenmesiyle kaliteli GO sentezlediklerini bildirmişlerdir.

2.2. İndirgenmiş Grafen Oksit Sentezi ile İlgili Literatür Çalışmaları

Mindivan ve ark. [64] yaptıkları çalışmada PVC kompozitlerin olumsuz etkisini gidermek için RGO sentezleyerek, PVC kompozitlere dolgu maddesi hazırlamışlardır. RGO eldesi için öncelikle 45 µm partikül boyutuna sahip doğal grafitin Hummers yönteminde kullanımı ile GO sentezlemişlerdir. Sentezlenen GO'ları antioksidan ve çevre dostu özelliklerine sahip askorbik asit (AA) indirgeyici ajanıyla indirgenerek RGO elde etmişlerdir. FTIR analizine göre GO'da olan karboksilik asit ve epoksi gruplarının RGO sentezinde kullanılan AA (C vitamini) sayesinde neredeyse tamamının kaybolduğu görülmüştür. XRD analizinde GO'nun karakteristik piki yine indirgeyici ajan sayesinde RGO'da kaybolmuştur. EDS analizine göre oksijen içeriği GO'da %46.78'den RGO 'da %24.03'e indirgeme sayesinde düşürülmüş ve indirgemenin de başarılı olduğunu göstermişlerdir. GO'da EDS analizi ile C/O oranını 1.13 bulurken RGO'da 3.16'ya arttığı da bulunan sonuçlar arasındadır. Termal ve mekanik analiz sonuçlarına göre RGO, PVC'nin termal ve mekanik özelliklerine çok iyi katkı sağladığını tespit etmişlerdir.

Khosroshahi ve ark. [48] yaptıkları çalışmada askorbik asit (AA) ile GO'yu indirgemeyi amaçlamışlar ve genel olarak indirgeyici ajan olarak kullanılan hidrazin ile AA karşılaştırmışlardır. AA ile hidrazinli RGO'nun SEM analiziyle morfolojisinin değişmediği sonucunu bulmuşlardır. Elektrot yüzeyi ile elektrolit arasındaki elektron transferini araştırma yöntemi olan elektrokimyasal analizde hidrazin ve askorbik asiti değerlendirdiklerinde hidrazinli indirgenmiş grafen oksitin (RGO_h) çapının askorbik asitli indirgenmiş grafen oksitin (RGO_a) çapından daha büyük, elektron transferinin ise RGO_a > RGO_h olduğu görülmüştür. Bu sonuç RGO_a'nın elektron transferi nedeniyle elektrokimyasal uygulamalarda daha iyi netice vereceğini göstermektedir. Elektrokimyasal analiz ile RGO_a

numunesinin elektron iletkenliği ve elektrokimyasal yanıtının RGOh numunesine göre daha iyi olduğu sonucuna varmışlardır. XRD sonuçlarına göre zehirli olan hidrazine benzer, hatta bazı yönlerden çok daha iyi olduğu sonucuna varılmıştır.

Hidayah ve ark. [65] yaptığı çalışmada GO ve RGO malzemelerinin morfolojik, kristal faz, optik özelliklerini grafitle karşılaştırmışlardır. Modifiye Hummers yöntemiyle hazırlanan GO, hidrazin hidrat ile kimyasal indirgeme yöntemiyle indirgenerek RGO elde edilmiştir. Raman spektroskopisi analiziyle GO'nun indirgemesinden sonra oluşan RGO'nun yapısında daha az miktarda oksijen içeren fonksiyonel grup olduğunu bulmuşlardır. SEM analiziyle grafitin trombosit benzeri kristal yapı olduğunu GO'nun buruşuk, tabakalı pullu, RGO'nun ise buruşuk, ince tabakalı yapı oluşturduğunu bulmuşlardır. FTIR analiziyle de Raman analizindeki gibi indirgeme işlemiyle büyük oranda oksijen içeren fonksiyonel grupların uzaklaştırıldığını görmüşlerdir. XRD analiziyle grafitin karakteristik pik a ışı 26.62 'den GO'da 9.03 'ye kaymıştır. Bu kayma yapının oksitlendiğini göstermektedir. RGO 'da ise karakteristik pikin genişliği daha fazladır. Bu geniş karakteristik pik grafenin π konjuge yapısını önemli ölçüde oluşturduğunu göstermiştir. Sonuç olarak sentezlenen GO ve RGO malzemeleri benzersiz özellikleriyle çeşitli uygulamalardaki kullanım potansiyeli taşımaktadır.

Olorunkosebi ve ark. [66] yaptıkları çalışmada GO, 3 farklı yöntemle başarılı şekilde sentezlenmiştir. Modifiye Hummers yöntemini kullanarak (MHY), farklı reaksiyon sürelerinde (11, 12, 13, 14 saat) GO-11, GO-12, GO-13, GO-14 numunelerini, fosforik asit içermeyen MHY ile GONP numunesini ve Hummers yöntemi ile GOSIM numunelerini sentezlemişlerdir. FTIR analiziyle GO'nun karakteristik piki olan karboksil bağın ($C=O$) artan reaksiyon süresiyle 12 saate kadar artıp, 12 saatten sonra önemli bir değişiklik olmadığını görmüşlerdir. Reaksiyon süresinin değiştirilerek yapılan Hummers yöntemiyle sentezlenen GO'ların en yüksek oksidasyon seviyesini gösterdiği, sonra GOSIM ve GONP numunelerinin sıralamayı takip ettiği sonucuna varılmıştır. Raman spektrumuyla GO'ların I_D/I_G oranı 0.8-1 aralığında olduğunu tespit etmişlerdir. En iyi oksitlenen numune 12 saat reaksiyon süresiyle sentezlenen GO-12 olarak bulunmuştur. GO-12 numunesi kimyasal indirgeme işlemine tabi tutulmuştur. Kimyasal indirgemedede indirgeyici ajan olarak nem ve kabak yaprakları kullanılmıştır. FTIR analizi ile, yapılan indirgemeyle GO'nun karakteristik pikinin ortadan kalktığı g r lm ştir. Raman spektrumuyla yapıdaki oksijenin uzaklaştırılmasıyla I_D/I_G oranı artmıştır. SEM analiziyle, indirgemenin sonra kıvrımlı

kenarların sivri kenarlara dönüştüğü sonucuna varılmıştır. İndirgeyici ajan olarak kullanılan neem ve kabağın, zararlı ve iyi sonuç veren tehlikeli ajanlar kadar etkili olduğu belirtilmiştir.

Utkan ve ark. [40] daha önce yaptıkları çalışmadaki GO'yu kullanılarak kimyasal indirgeme ile RGO malzemesi elde etmişlerdir. İndirgeyici ajan olarak *Lactococcus Lactis* bakterisini tercih etmişlerdir. Raman analizi ile GO'da 2.15 olarak hesaplanan I_D/I_G oranının RGO'da 0.97'ye düştüğü görülmüştür. FITR analizinde oksijen içeren fonksiyonel grup piklerinin GO'ya kıyasla azalması/kaybolması, XRD spektrumundaki RGO'nun pik değerinin (26.2°), GO'nun pik değerine göre (10°) değişiklik göstermesi ile başarılı indirgeme işlemi gerçekleştirdiklerini belirtmişlerdir. Kullanılan ajanın tehlikeli ve zararlı kimyasal kullanımını azaltabilecek yeni ve iyi bir ajan olarak literatüre kazandırılabilceğini vurgulamışlardır.

Martinez ve ark. [67] çalışmalarında %95 grafit pulu ile Modifiye Hummers yönteminde GO sentezlemişlerdir. Sentezledikleri GO'yu kimyasal indirgeme yönteminde sülfürik asit (H_2SO_4) ve SO_3 (Dumanlı Sülfürik Asit) ajanlarını kullanarak RGO malzemesi elde etmişlerdir. H_2SO_4 ajanını farklı konsantrasyonlarda (1.5 M, 5 M, 12 M) kullanarak kimyasal indirgeme işlemini tekrarlamışlardır. FTIR ve XPS analizi ile, artan H_2SO_4 konsantrasyonunda GO'nun indirgenmesinin arttığı görülmüştür. En iyi H_2SO_4 konsantrasyonu 12 M olarak bulunmuştur. Ayrıca yapılan indirgeme ile yapıdaki epoksi grubunun %40.4'ten %9.7'ye kadar kaybedildiği ve %69.8 karbon elde edildiği sonucuna varılmıştır. Sülfürik asit ile sentezlenen RGO'nun yaygın yöntem olan UV ışınlama ile elde edilen RGO'dan daha yüksek C/O oranına sahip olduğu XPS analizi ile tespit edilmiştir. XPS analizinde, SO_3 (Dumanlı Sülfürik Asit) kullanılmasıyla RGO yapısında %74 karbon ve %1.3 kükürt olduğu görülmüştür. GO'nun kimyasal indirgenmesinde yaygın bir sorun olan kükürt kirliliği H_2SO_4 ile yapılan indirgemede görülmezken, dumanlı sülfürik asitte %1.3 olarak görülmüştür. Tek adımda uygulanabilen indirgeyici ajan olarak H_2SO_4 ile RGO sentezi umut verici yöntem olarak belirtilmiştir.

Tiyek ve ark. [9] $<20 \mu m$ partikül boyutuna sahip grafit tozu kullanarak Modifiye Hummers yöntemiyle grafen oksit (GO) sentezlemişlerdir. İndirgenmiş grafen oksit, grafen oksitin hidrazin ajanı kullanılarak kimyasal indirgeme yöntemiyle sentezlenmiştir. Raman spektroskopisiyle sp^2 yapılarının olduğu ve düzenli yapı miktarının arttığını görmüşlerdir. EDX analizi sonucunda GO'nun indirgenmesiyle oluşan RGO'nun yapısındaki fonksiyonel grupların uzaklaşmasıyla yapıdaki karbon oranının arttığı bulunmuştur. Karbon/oksijen

(C/O) oranı grafen oksitte 2.11 iken, indirgenmiş grafen oksitte 13.73'e çıkmış ve bu durum başarılı bir sentez olarak belirtilmiştir.

Tewatia ve ark. [51] yaptığı çalışmada Modifiye Hummers yöntemiyle grafen oksit (GO) sentezini grafit tozu kullanarak sentezlemişlerdir. Hazırlanan GO kimyasal indirgemedede toksik olmayan, çevre ve reaksiyon dostu olan diğer bir adı C vitamini olan askorbik asiti (AA) indirgeyici ajan olarak seçmişler ve indirgeme sonunda RGO elde etmişlerdir. Yaptıkları indirgemedede askorbik asit (AA) miktarını değiştirmişler ve bu değişimde indirgeme derecesi kontrol edilebilir olduğundan yöntemin etkili olduğunu bulmuşlardır. Reaksiyon sırasında herhangi bir zararlı ürün açığa çıkmaması, kullanılan ajanında kullanımının kolay ve tehlikesiz olması ve oldukça yararlı olduğu sonucuna varmışlardır. Kullanılan ajanın bir diğer avantajının da RGO özelliklerini bozmadığı gibi ürünün verimin artırdığı sonucunu bulmuşlardır. Polimer kompozite RGO ilavesiyle esneklik ve mekanik dayanımı artırdığı da bulunan bilgiler arasındadır. GO'nun yapısındaki fonksiyonel gruplar indirgeyici ajan olan AA sayesinde başarılı şekilde uzaklaştırılmıştır. Sentezlenen grafenin nanoelektronik gelecekteki uygulamaları için uygun olduğu sonucuna varmışlardır.

De Silva ve ark. [50] ~ 125 µm'lik partikül boyutuna sahip doğal grafit kaynağını başlangıç maddesi olarak seçmişlerdir. Modifiye Hummers yöntemiyle grafen oksit (GO) sentezlemişlerdir. Grafen sentezi için kimyasal indirgeme yöntemini tercih etmişlerdir. Kimyasal indirgemedede uygun indirgeyici ajan seçimi RGO'nun fiziksel ve kimyasal açıdan büyük önem taşıdığından çevre dostu olan ve toksik olmayan AA'yı ajan olarak seçmişlerdir. AA ile oksijen içeren fonksiyonel grupları uzaklaştırmışlardır. Böylece oksijen içeren fonksiyonel grupların pik yoğunluğu da azalmıştır (özellikle epoksi ve hidroksi gruplar). XPS analizine göre yüksek C/O oranına sahip ürün meydana getirmişler ve indirgemeyi kısa sürede gerçekleştirmişlerdir. AA ile kimyasal indirgeme sonucunun kaliteli, çok daha ucuz, ölçeklenebilir bir yol olduğunu göstermiş oldular.

Okutan ve ark. [68] 20µm'den küçük sentetik grafiti Modifiye Hummers yönteminde kullanarak önce GO sentezlemişlerdir. Ar gazı ortamında 1000°C sıcaklıkta ani termal indirgeme işlemiyle RGO elde etmişlerdir. XRD analizi ile grafitin yapısına oksijen içeren fonksiyonel grupların katılmasıyla düzlemler arasındaki mesafenin 0.34nm'den 0.78 nm'ye arttığını belirlemişlerdir. FTIR analizleriyle termal indirgemedede fonksiyonel grupların kısmen uzaklaştığı ve pik şiddetinde düşüşe neden olduğu belirlenmiştir. Elementel analiz

ile GO'nun RGO 'ya indirgenmesiyle yapıdaki C atomunun arttığı görülmüştür. Sentezlenen RGO askorbik asit sensörü olarak kullanılmış ve biyosensör uygulamalarına katkı sağlayabileceği düşünülmüştür.

Farah ve ark. [58] %95 saflıkta, <20 μm partikül boyutuna sahip grafit tozu ile yaptıkları çalışmada önce Modifiye Hummers yöntemiyle grafen oksit (GO) sonra kimyasal ve termal indirgeme yöntemleri ile RGO'lar sentezlemişlerdir. Ar gazında 300°C termal indirgenmiş grafen oksit (TRGO), yüksek pH'da askorbik asit(AA) ile kimyasal indirgenmiş grafen oksit(CRGO) elde etmişlerdir. XPS analizi ile C/O oranları termal indirgemedede 5.7, kimyasal indirgemedede ise 7.3 olarak hesaplanmıştır. İndirgeme yöntemlerinin verimlerinin karşılaştırdıklarında kimyasal indirgemenin veriminin termal indirgemenin veriminden %10 daha yüksek hesaplamışlardır. Kimyasal indirgemedede indirgeyici ajan olarak AA kullanımıyla oksijen içeren fonksiyonel grupları uzaklaştırmada daha etkili olduğunu görmüşlerdir.

Lopez ve ark. [69] çalışmalarında GO'nun farklı indirgeme yöntemleriyle sentezlenen RGO'lar karşılaştırılmıştır. GO, Modifiye Hummers yönteminde <20 μm partikül boyutlu grafitin kullanımıyla sentezlenmiştir. Sentezlenen GO üç farklı indirgeme yöntemi ile indirgenmiştir. Bu yöntemler termal, kimyasal ve çoklu indirgemedir. Seçtikleri üç farklı indirgeme yöntemini avantajları ve dezavantajlarıyla değerlendirmişlerdir. Termal indirgemenin avantajlarını; yüksek indirgeme derecesi, pahalı olmaması, çevre dostu olması, dezavantajlarını; küçük RGO tabakaları oluşması, CO₂ salınımının yapısal hasara neden olması şeklinde açıklamışlardır. Kimyasal indirgemenin avantajlarını da yüksek indirgeme derecesi, pahalı olmaması, dezavantajlarını da çevre dostu olmaması olarak açıklamışlardır. Son olarak yaptıkları çoklu indirgemenin (termal+kimyasal) avantajlarını; çok yüksek indirgeme derecesi ve en iyi indirgeme tekniklerinin kombinasyonu, dezavantajı olarak da çok uzun zaman almasından bahsetmişlerdir. Çoklu indirgemedede önce termal sonra kimyasal yöntemi kullanmışlardır. TGA analizi ile GO'da %51.7 olan oksijen yüzdesinin termal indirgeme ile %37'ye azaldığı sonucuna varmışlardır. Fakat bu yöntemle kararlı oksijen gruplarının yapıda kaldığı da görülmüştür. Bunların giderilmesi içinde yüksek sıcaklık gerekir. Kimyasal analizle, oksijen fonksiyonel gruplarının uzaklaştırılmasında hidrazinin askorbik asitten daha verimli şekilde gerçekleştirdiğini bulmuşlardır. Çoklu indirgemedede hidrazinli indirgenmiş grafen oksit (HMPRGO)'daki karbon atomu %30 yapıda kalırken askorbik asitli indirgenmiş grafen oksitte (AMPRGO) %27 si kalmıştır. FTIR analizinde termal indirgemeyeyle uzaklaştırılamayan oksijen içeren fonksiyonel grupların AA ile yapılan

indirgemeyle uzaklaştırıldığı görülmüştür. Çoklu indirgeme yönteminin fonksiyonel grupları uzaklaştırmada tekli indirgeme yöntemlerinden daha iyi olduğu sonucuna varılmıştır. Çoklu indirgeme yöntemiyle GO numunesin yapısındaki oksijen içeren fonksiyonel gruplardan %47'sini uzaklaştırdığı hesaplanmıştır. Böylece sonuç olarak çoklu indirgemenin en verimli olduğu sonucuna varmışlardır.

Dilmaç ve ark. [70] Hummers yöntemi ile sentezledikleri GO'yu kimyasal ve termal olarak indirgeme yaparak RGO sentezlemişlerdir. Termal indirgeme de H₂ gazı ile vakum ve atmosfer (atm) basıncı altında, kimyasal indirgemedir indirgeyici ajan olarak sodyum bor hidrür kullanarak ve çoklu indirgeme ile RGO'lar hazırlanmıştır. SEM-EDX analizi ile RGO numunelerinin C/O oranı GO numunesine kıyasla daha yüksek bulunmuştur. İndirgeme işlemi ile sentezlenen RGO yapısındaki oksijen içeren gruplar (epoksi ve karboksil) uzaklaşırken, C=C bağı artmıştır. Kimyasal indirgeme sonucu C/O oranı 4.5, atmosfere basıncı ile termal indirgemedir (atm termal) 17.7, çoklu indirgeme ile (kimyasal+atm termal) en yüksek oran olarak 21.37 bulunmuştur. XRD analizi ile GO'da yaklaşık 12°'de bulunan pikin yerinin RGO'da 23°'ye kayması, başarılı indirgeme yapıldığının göstergesidir. Yapılan indirgemeler GO yapısındaki fonksiyonel grup içeriğini değiştirdiğinden yapısal kusurlar meydana gelmiştir.

2.3. İndirgenmiş Grafen Oksitin Elektriksel İletkenlik Çalışmaları

Gao ve ark. [71] yaptığı çalışmada grafen levha üretiminde kimyasal indirgemeyi tercih etmişlerdir. Çevre dostu olan AA ve dengeleyici olarak aminoasidi kullanmışlardır. GO sulu çözeltisini hazırlamışlar ve rengi kahverengi olmuştur. Yapılan indirgemeyle RGO'nun rengi siyaha dönmüş bu da yapılan indirgemenin gerçekleştiğini kanıtlamıştır. AFM analizi sonucuyla elde edilen grafen tabakasının ~2 nm olduğunu bulmuşlardır. XPS analiziyle RGO'daki oksitlenmiş karbonun GO'dan daha düşük olmasıyla etkili indirgeme gerçekleştirdiklerini göstermişlerdir. Raman analiziyle kimyasal olarak indirgenen grafenin I_D/I_G oranı (1.75) grafen oksidinkinden (1.56) daha büyük bulunmuştur. Bu sonuç yapıda daha fazla sp² alanı oluştuğunun kanıtıdır. Grafenin elektriksel iletkenlik özelliklerini incelemişlerdir. Grafen oksit kağıdının iletkenliğini 5.72x10⁻⁶ S m⁻¹ iken grafen kağıdının 14.1 S m⁻¹ olduğunu bulmuşlardır. Grafenin, grafen okside kıyasla 10⁶ kat daha iyi iletkenlik sergilediğini göstermektedir. Uygulanan çevreci yöntemle oluşan grafenin diğer yöntemlerle aynı olan elektrik özelliklerine sahip olduğu bulunmuştur. Kimyasal indirgeme yönteminde

toksik reaktif kullanılmadığından sadece transistörlerin şeffaf elektronik malzemeler için değil, biyouyumlu malzemeler içinde kullanılabileceği sonucuna varmışlardır.

Thakur ve ark. [57] yaptığı çalışmada 60 mesh, %99 saflıktaki grafit tozunu kullanarak Modifiye Hummers yöntemiyle grafen oksit (GO) sentezlemişlerdir. Hazırlanan grafen oksit (GO) oda sıcaklığında kimyasal indirgeme yöntemiyle indirgenerek, indirgenmiş grafen oksit (RGO) elde etmişlerdir. İndirgeyici ajanlar genel olarak toksik, zararlı olduğundan bu çalışmada doğal kaynaklardan elde edilebilen, bol bulunan sulu bitki özlerini (*Colocasia esculenta*, *Mesua ferrea* Linn'in sulu yaprak özleri, portakalın sulu kabuğu ekstresi) kullanmışlardır. Yapılan çalışmada kullanılan ajanların indirgemede yeterli olduğunu bulmuşlardır. Sonuç olarak, iyi özgül kapasitans, yüksek elektrik iletkenliği ($3032.6-4006 \text{ S m}^{-1}$) ve elementel analiz ile yüksek karbon/oksijen oranına (5.97–7.11) sahip RGO'yu elde etmişler.

Mattevi ve ark. [72] yaptığı çalışmada RGO'nun optik ve elektriksel özellikleri incelenmiştir. Bu çalışmada iki farklı indirgeme yöntemleri kullanılmıştır. Bunlar kimyasal ve termal indirgemelerdir. Kimyasal indirgemede indirgeyici ajan olarak hidrazin monohidrat kullanılmış sonrasında, Ar/H₂ gazıyla termal tavlama yaparak elektriksel özelliği analiz etmişlerdir. XPS analizi ile GO'da 2.5 olan C/O oranının 450°C'de termal tavlama ile bu sonuç 7.9'a yükseldiği sonucuna varılmıştır. 450°C veya üzerinde termal tavlamanın 80°C'de hidrazin monohidrat ile kimyasal indirgemeye ve ardından 200°C'de ısıtmanın benzer olduğu sonucuna varmışlardır. XPS analizi ile C/O oranı en yüksek 12.5 olarak bulunmuştur. Fakat yapıda kalan oksijenin RGO'nun iletkenliğini sınırlayacağını da belirtmişlerdir. Bu sonuçlar oksijenin tamamen giderilmesi gerektiğini vurgulamaktadır. Bu çalışmada en yüksek iletkenlik değeri $5.5 \times 10^2 \text{ S m}^{-1}$ olarak bulunmuştur.

Taş ve ark. [73] yaptığı çalışmada Modifiye Hummers yöntemiyle sentezlenen GO filmlerinin daha verimli indirgenmesi için çok adımlı indirgeme yöntemi geliştirilmiştir. GO'yu ilk başta AA ile kimyasal olarak indirgedikten sonra termal indirgemeye tabi tutmuşlardır. Kimyasal indirgemede kullanılan ajanları farklı konsantrasyonlardaki (mM) değişimi ve termal tavlamanın sıcaklığının iletkenlikteki etkisine bakmışlardır. Kimyasal indirgeme üzerine, 70°C ve 120°C'deki termal tavlamanın elektriksel iletkenlik olarak olumlu etkisi olduğunu göstermişlerdir. XRD ile GO'daki 10°'deki tepe noktası indirgemeye RGO numunesinde kaybolmuştur. RAMAN analiziyle RGO'nun katman sayısının çok katmanlı olduğu belirlenmiştir. XPS analiziyle GO'daki oksijen içeren

bantların azaldığı görülmüştür ve indirgemeye C/O oranında GO'ya göre 6 kat artış görülmüştür. GO'nun geçirgenliği %70 iken kimyasal indirgemeye %54, çoklu indirgemeye %45 olarak bulunmuştur. AA ajanının ince film uygulamalarında daha uygun ajan olduğu belirlenmiştir. 120°C'deki ara ısıtmanın ince film direncini düşürdüğü ve daha iletken film oluşturduğu sonucuna varılmıştır. 2 prob yöntemi ile en iyi direnç 21 k Ω /sq olarak bulunmuştur. Hidrazin ve askorbik asit ile indirgemenin iletkenliği önemli ölçüde arttırdığı sonucuna varılmışlardır.

Gao ve ark. [53] yaptığı çalışmada grafit tozu kullanarak Modifiye Hummers yöntemiyle grafen oksit (GO) sentezlemişlerdir. Sentezlenen grafen oksite üç adımlı (çoklu) indirgeme yöntemi uygulayarak indirgenmiş grafen oksit (RGO) elde etmişlerdir. Çoklu indirgemedede önce ilk iki adımda hidrazin ajanı (NABH₄) ile yapılan kimyasal indirgemeyi sülfürik asit ile devam ettirmişlerdir. Son adımda Ar/H₂ ortamında 1100°C'de 15 dk termal indirgeme yaparak RGO numunesini sentezlemişlerdir. Yaptıkları çoklu indirgeme yöntemiyle fonksiyonel grupların daha iyi uzaklaştırılacağı düşüncesini de doğrulamışlardır. Kimyasal indirgemeye yapıdaki keton ve alkol gruplarını uzaklaştırdıklarını bildirmişler. Kimyasal üzerine termal uygulayarak alkol grupların alkene dönüştüğünü NMR ve XPS analizleriyle bulmuşlardır. Kimyasal+termal indirgemeye sentezledikleri RGO'nun teknolojik uygulamalarda kullanılabilecek yüksek çözünürlük ve yüksek iletken (2.02x10⁴ S m⁻¹) özelliklerine sahip olduğu sonucuna ulaşmışlardır.

İncelenen tüm çalışmaların özeti Çizelge 2.1'de verilmiştir.

Çizelge 2.1. Literatür araştırması sonucu incelenen çalışmaların özeti

Araştırmacı	GO ve RGO Sentez Yöntemi, Değişkenler, Başlangıç maddesi	İnceleme Yöntemi	Karakterizasyon Çalışması	Sonuçlar
Song ve ark. (2014) [59]	-Başlangıç maddesi: Grafit pul (doğal, 325 mesh) -Modifiye Hummers yöntemi ile GO sentezi	-Sentez sıcaklığı: 60°C -GO'nun karakterizasyon teknikleri	-TEM -FTIR -XRD -TGA -XPS -Elementel Analiz -UV Spektrumu	FTIR, XRD ve TEM analizleri ile grafitin oksitlenmesinin başarılı şekilde gerçekleştiği görülmüştür. Elementel analiz ile GO yapısında %51 oksijen (O), diğerlerinin karbon (C), hidrojen (H), ve kükürt (S) olduğunu tespit etmişlerdir.

Çizelge 2.1. (devam) Literatür araştırması sonucu incelenen çalışmaların özeti

Surekha ve ark. (2020) [60]	-Başlangıç maddesi: Grafit pulları (doğal, 325 mesh) -Modifiye Hummers yöntemi ile GO Sentezi	-GO sentez şartları: (30 dk, 90 °C) -Karakterizasyon çalışmaları	-FTIR -XRD -Raman	FTIR analizinde GO'da oksijen içeren fonksiyonel grupların literatüre uygun (hidroksil, karboksil, epoksi ve alkoksi) olduğu görülmüş. Raman spektrumunda G bandının D bandına baskın olmasını GO'nun az kusur içermesi, XRD spektrumunda da ara katman aralığındaki değişikliklerin, oksijen içeren fonksiyonel grupların yapıdan uzaklaşması şeklinde yorumlanmıştır.
Al-Gaashani ve ark. (2019) [61]	-Başlangıç maddesi: Doğal grafit pul (10 mesh, saflık %99,9) -Modifiye Hummers yöntemi ile farklı kimyasal ve ekipmanlarla GO sentezi	GO-1: -Sülfürik Asit (H_2SO_4) -Fosforik Asit (H_3PO_4) -Nitrik Asit (HNO_3)	-EDS -XRD -TEM -SEM -XPS	XPS ve EDS analizleri GO-1 numunesinin daha fazla oksijen içeren fonksiyonel grupları (karboksil, karbonil gibi) barındırdığını göstermektedir. XPS analizleri C/O oranı GO-1, GO-2 ve GO-3 numuneleri için sırasıyla 1.81, 1.63 ve 2.77 olarak vermektedir.
		GO-2: -Sülfürik Asit (H_2SO_4) -Fosforik Asit (H_3PO_4)		
		GO-3: Ultrasonik su banyosunda -Sülfürik Asit (H_2SO_4) -Fosforik Asit (H_3PO_4)		
Aixart ve ark. (2021) [62]	-Başlangıç maddesi: Grafit pullar (325 mesh, ≥ 99 karbon) -Hummers yöntemi ile GO sentezi	-Reaksiyon süresi: 30,60,120,300,540dk	-TGA -XRD -EDS -RAMAN -XPS	Artan reaksiyon süresi ile C/O oranının azalmış ve en çok oksitlenen numune 540 dk'da sentezlenen GO olmuştur. XPS ve EDS analizleri GO'lar arasında fark olmadığını göstermiş ve bu sonuç aşırı oksidasyon olmadan da GO elde edilebileceğini göstermektedir.

Çizelge 2.1. (devam) Literatür araştırması sonucu incelenen çalışmaların özeti

Nazri ve ark. (2018) [63]	-Başlangıç maddesi: Grafite tozu (Merck Marka) -Modifiye Hummers yöntemi ile GO Sentezi	-Reaksiyon süresi: 24,48,72,96 saat	-XRD -FTIR -SEM -UV spektroskopisi	SEM ve FTIR analizlerinde artan reaksiyon süresiyle oksijen içeren grup miktarı artmış. 96 saatlik GO en buruşuk yapı olarak görülmüş, oksitlenme işleminin yüksek olduğu süre olarak belirlenmiştir.
Mindivan ve ark. (2020) [64]	-Başlangıç Maddesi: Doğal grafit (45 µm) -Hummers Yöntemi ile GO sentezi -Kimyasal indirgeme ile RGO sentezi	-PVC yükleme miktarları: Ağırlıkça % (0.1, 0.3, 0.5, 1) -İndirgeyici ajan: Askorbik Asit (AA)	-XRD -FTIR -SEM -TGA -DSC	İndirgenmiş grafit oksit (GRGO) numunesi PVC’de iyi dağılım göstermiş. GRGO yükleme miktarı arttıkça derin çukur sayısı artmıştır. TGA ve DSC analizleri %1 yüklemeyle kompozitin termal kararlılığında önemli gelişme sağladığını göstermiştir. Çekme mukavemeti %42, sertliği %98 olan %0.1 eklenmiş PVC’nin saf PVC’den daha yüksek olduğu bulunmuş. GRGO’nun PVC’nin termal ve mekanik özelliklerine çok iyi katkı sağladığı sonucuna varmışlardır.
Khosroshahi ve ark. (2018) [48]	-Başlangıç Maddesi: GO tozu (>%99 saflık, 3.4-7 nm) -Kimyasal indirgeme ile RGO sentezi	-İndirgeyici ajanlar: Hidrazin, Askorbik Asit (AA)	-XRD -SEM -Elektrokimyasal Analiz	İndirgeyici ajan değişimiyle SEM analizinde RGO’nun morfolojisinin değişmediği görülmüştür. Elektrokimyasal analiz AA ajanının kullanımıyla RGO’nun elektrik iletkenliği ve elektrokimyasal tepkisinin daha iyi olduğunu göstermiş. AA ajanının kuvvetli ajan olan hidrazin ajanına rakip olabileceği bildirilmiştir.

Çizelge 2.1.(devam) Literatür araştırması sonucu incelenen çalışmaların özeti

Hidayah ve ark. (2017) [65]	-Başlangıç maddesi: Grafit tozu -Modifiye Hummers yöntemi ile GO sentezi -Kimyasal indirgeme yöntemi ile RGO sentezi	-İndirgeyici ajan: Hidrazin Hidrat -İndirgeme şartları: 80°C, 24 saat	-RAMAN -FTIR -SEM -XRD -UV Spektroskopisi	GO ve RGO numunelerinde grafit kıyasla sırasıyla bol oksijen içeren fonksiyonel grupların olduğu, indirgemeyle büyük bir kısmının uzaklaştırıldığı görülmüştür. SEM analizleri grafit trombosit benzeri kristal, GO buruşuk, tabakalı pullu, RGO buruşuk, ince tabakalı yapı oluşturduğunu göstermiştir.
Olorunkosebi ve ark. (2021) [66]	-Başlangıç maddesi: Grafit (44 µm, %99.8 C) -Farklı yöntemlerle GO sentezi -Kimyasal indirgeme yöntemi ile RGO sentezi	-GO sentez yöntemi ve şartları: Modifiye Hummers yöntemi (MHY) -Reaksiyon süresi: 11,12,13,14 saat (GO11, GO12, GO13, GO14) 2. Fosforik Asitsiz MHY (GONP) Hummers yöntemi (GOSIM) -İndirgeyici ajanlar: Bitki özleri (Nem, kabak yaprakları)	-FTIR -Raman -UV Spektrumu -EDX -SEM	MHY'de artan reaksiyon süresinde GO'nun karakteristik piki (C=O), 12 saate kadar artmış, sonrasında değişiklik olmamıştır. En yüksek oksidasyon seviyesi reaksiyon sürelerindeki değişimle yapılan MHY ile sentezlenen GO12 numunesini GOSIM ve GONP takip etmiştir. Bitki özleri ajanlarının da kuvvetli ajanlar kadar etkili ve iyi olduğu bulunmuştur.
Utkan ve ark. (2020) [40]	-Başlangıç maddesi: Grafit (%92 C) -Modifiye Hummers yöntemi ile GO sentezi -Kimyasal indirgeme yöntemiyle RGO sentezi	-Kimyasal indirgeyici ajan: Lactococcus Lactis (L.L)	-XRD -Raman -FTIR -TEM -AFM -TGA	L.L'nin yüksek indirgeme kapasitesi ile umut verici elektriksel iletkenliğe sahip 1-3 katmanlı grafen levhalar sentezlenmiştir. Zararsız yeni ve iyi ajan literatüre kazandırılmıştır.

Çizelge 2.1. (devam) Literatür araştırması sonucu incelenen çalışmaların özeti

Martinez ve ark. (2020) [67]	-Başlangıç maddesi: Grafit pulları (%95) -Modifiye Hummers yöntemi ile GO sentezi -Kimyasal indirgeme yöntemiyle RGO sentezi	-İndirgeyici ajanlar: Sülfürik asit (H_2SO_4) Dumanlı sülfürik asit (SO_3) - H_2SO_4 konsantrasyonu: 1.5 M, 5 M, 12 M	-FTIR -XPS -TEM -Raman	GO'nun kimyasal indirgenmesi farklı konsantrasyonlarda gerçekleştirilmiş. En iyi konsantrasyon 12 M H_2SO_4 değeridir. GO'nun kimyasal indirgenmesinde yaygın bir sorun olan kükürt kirliliği H_2SO_4 ile yapılan indirgemede görülmezken, dumanlı sülfürik asitte %1.3 olarak görülmüş. Tek adımda uygulanabilen H_2SO_4 ile RGO sentezi umut verici yöntem olarak belirtilmiştir.
Tiyek ve ark. (2016) [9]	-Başlangıç maddesi: Grafit tozu (<20 μm) -Modifiye Hummers yöntemi ile GO sentezi -Kimyasal indirgeme ile RGO sentezi	-İndirgeyici Ajan: Hidrazin Hidrat -İndirgeme Şartları: 40°C, 24 saat	-FTIR -RAMAN -SEM -EDX -XRD	FTIR analiziyle GO yapısındaki -OH ve oksijen içeren grupların yapılan indirgeme ile oluşan RGO numunesinde uzaklaştığı görülmüş. Yapılan tüm karakterizasyon çalışmalarında başarılı indirgeme yapıldığı sonucu görülmüş. GO'nun indirgenmesiyle karbon yüzdesi artan (%89.68) ve yüksek karbon/oksijen oranına (13.73) sahip RGO elde etmişlerdir.
Tewatia ve ark. (2020) [51]	-Başlangıç maddesi: Grafit tozu (Shakti kimyasalları) -Modifiye Hummers yöntemi ile GO sentezi -Kimyasal indirgeme ile RGO sentezi	-İndirgeyici ajan: Askorbik asit (AA) -İndirgeme şartları: 60°C, 24 saat	-XRD -FTIR -RAMAN -UV spektroskopisi	FTIR analizinde yapılan indirgeme ile hidroksil (-OH), epoksi (C-O-C), karboksil (COOH) ve karbonil (C = O) gruplarının çoğunun kaybolduğu sonucuna varmışlardır. Raman analizi ile indirgeme işlemi sonucunda D bant yoğunluğu çıkan fonksiyonel gruplara bağlı olarak azalmıştır. AA'nın zararsız, çevre dostu olması ve karakterizasyon çalışmalarında iyi sonuç göstermesiyle diğer ajanlara benzer olarak bulunmuştur.

Çizelge 2.1.(devam) Literatür araştırması sonucu incelenen çalışmaların özeti

De Silva ve ark. (2018) [50]	-Başlangıç maddesi: Doğal grafit (~ 125 µm) -Modifiye Hummers yöntemi ile GO sentezi -Kimyasal indirgeme ile RGO sentezi	-İndirgeyici ajan: Askorbik asit (AA), 65°C -İndirgeme reaksiyon süresi: 10,20,30,40,50,60 dk	-XRD -FTIR -AFM -XPS -RAMAN -SEM -TGA -UV spektroskopisi	Atomik yüzdesi %33 oksijen olan GO sentezlenmiştir. GO'nun 10 dk'lık sürelerle 1 saate kadar indirgenmesiyle, XRD analizinde GO'ya ait pikin 50 dakikada tamamen kaybolduğu görülmüş. XPS analiziyle artan indirgeme süresiyle C/O oranının 4.7 olarak en yüksek 60 dk sürede elde edildiği belirlenmiştir.
Okutan ve ark. (2020) [68]	-Başlangıç maddesi: Grafit (< 20µm, sentetik) -Modifiye Hummers yöntemi ile GO sentezi -Termal indirgeme yöntemi ile RGO sentezi	-Termal indirgeme koşulları: 1000°C – Ar gazı – atm -Karakterizasyon çalışmaları	-SEM -XRD -Raman -FTIR -EDX -Elementel Analiz	XRD analizinde düzlemler arasındaki mesafe grafitte göre GO'da artarken (034nm'den 0.78nm'ye), termal indirgeme ile düşüş (0.78nm'den 0.37nm'ye) görülmüştür. FTIR analizi ile de fonksiyonel grupların kısmen uzaklaşması ile pik şiddetlerinde düşüşler görülmüştür.
Farah ve ark. (2020) [58]	-Başlangıç maddesi: Grafit tozu (63 µm, saflık: %95 C) -Modifiye Hummers yöntemi ile GO sentezi -Kimyasal ve termal indirgeme yöntemleriyle RGO sentezi	-İndirgeme yöntemleri şartları: Kimyasal indirgeme ajanı: Askorbik asit (AA) Termal indirgeme koşulları: 300°C - 3 saat-Ar gazı	-RAMAN -Termal Analiz (TG-DTG, TG-MS)	Kimyasal indirgemeyle sentezlenen RGO'nun C/O oranının 7.3, veriminin ise %63, termal indirgemedede sırasıyla 5.7 ve %53 olarak bulunmuştur. Kimyasal indirgemenin verim ve C/O oranının daha yüksek sonuç vermiş. Raman analizinde kimyasal indirgemenin oksijen içeren fonksiyonel grupları ortadan kaldırmada termal indirgemeye göre daha etkili olduğu görülmüştür.

Çizelge 2.1.(devam) Literatür araştırması sonucu incelenen çalışmaların özeti

Lopez ve ark. (2017) [69]	-Başlangıç maddesi: Grafit tozu (<20 µm) -Modifiye Hummers yöntemi ile GO sentezi -Farklı indirgeme yöntemleri ile RGO sentezleri	-İndirgeme yöntemleri: Kimyasal, termal ve çoklu (termal+kimyasal) indirgeme -İndirgeyici ajanlar: Askorbik asit (AA) ve Hidrazin -Termal indirgeme koşulları: 250°C – (20-40 dk)-Ar gazı	-RAMAN -FTIR -SEM -TGA -XRD -Elementel Analiz	FTIR analizi fonksiyonel grupların uzaklaştırılmasında hidrazinin askorbik asitten daha iyi olduğunu göstermiştir. Elementel analizle termal indirgemedede kararlı oksijen gruplarının yapıda kaldığı, kararlı yapının giderilmesi içinde yüksek sıcaklık gerektiği görülmüştür. Çoklu indirgeme yapıda kusur bırakmadan bu fonksiyonel grupları etkili şekilde uzaklaştırılmıştır.
Dilmaç ve ark. (2021) [70]	-Başlangıç maddesi: Grafit (≥99 C, Merck) -Hummers yöntemi ile GO sentezi -Farklı indirgeme yöntemleri ile RGO sentezi	-İndirgeme yöntemleri: Kimyasal, Termal, Çoklu (Kimyasal + Termal) İndirgeme -Kimyasal indirgeme ajanı: Sodyum bor hidrür Termal indirgeme: Basınç + Gaz (H ₂ /Ar) -Termal indirgemedede kullanılan basınçlar: Vakum, atmosfer -Termal indirgemedede kullanılan H ₂ Akış Hızı: 5,10,50,100 sscm -Termal indirgeme sıcaklığı ve süresi: 900°C, 950°C, 15 dk, 30 dk	-XRD -Raman -EDX-SEM	Yüksek C/O değeri atm basıncında, 100 sscm H ₂ akış hızında, 900°C, 15 dk şartlarında elde edilmiştir. C/O oranları sırasıyla kimyasal indirgemedede 4.5, atmosferik ortamda termal indirgemedede 17.7, çoklu indirgemedede ise 21.37 bulunmuştur. En yüksek indirgeme derecesine çoklu indirgeme yönteminin sahip olduğu görülmüştür.
Gao ve ark. (2010) [71]	-Başlangıç maddesi: Grafit tozu (≤300 mesh) -Hummers yöntemi ile GO sentezi -Kimyasal indirgeme yöntemi ile RGO sentezi	-İndirgeyici ajan: AA -Dengeleyici: Aminoasit -İndirgeme Şartları: 80°C, 24 saat	-RAMAN -XPS -AFM - FTIR -Elektrik sel İletkenlik (Micromanipulator 6150 prob)	Grafen oksit kağıdının iletkenliğini $5.72 \times 10^{-6} \text{ S m}^{-1}$ iken grafen kağıdının 14.1 S m^{-1} olduğunu bulmuşlardır. AA ajanı ve dengeleyici olarak aminoasitin kullanımıyla sentezlenen RGO GO'ya kıyasla 106 kat daha iyi iletkenlik sergilemiştir.

Çizelge 2.1.(devam) Literatür araştırması sonucu incelenen çalışmaların özeti

Thakur ve ark. (2012) [57]	-Başlangıç maddesi: Grafit tozu (60 mesh, saflık: %99 C) -Modifiye Hummers yöntemi ile grafen oksit (GO) sentezi -Kimyasal indirgeme ile RGO sentezi	-İndirgeyici ajanlar: Bitki özleri; Colocasia esculenta (CRGO) ve Mesua ferrea Linn'in (MRGO) sulu yaprak özleri, portakalın sulu kabuğu ekstresi (ORGO) -İndirgeme sıcaklığı: Oda sıcaklığı	-XRD -FTIR -RAMAN -TEM -TGA -UV spektroskopisi -Elementel Analiz -Elektriksel İletkenlik (Keithley 2400 C- Dört Nokta Prob)	İndirgeyici ajan olarak kullanılan tüm bitki özleri ile iyi özgül kapasitans, yüksek elektrik iletkenliği ($3032.6-4006 \text{ S m}^{-1}$), GO'dan 10^4 kat daha yüksek iletkenlik gösteren ve yüksek karbon/oksijen oranına ($5.97-7.11$) sahip RGO'lar elde etmişler. En yüksek C/O oranı ile elektriksel iletkenlik değerine Colocasia esculenta ajanı ile edilen CRGO numunesine ait bulunmuştur. Bitki özü ajanlarının doğada bol bulunması, zararsız olması ve indirgeme ile oluşan üründe gösterdiği olumlu sonuçlar ile kullanım potansiyeli oluşturmuş.
Mattevi ve ark. (2009) [72]	-Grafen oksit (GO) film -Farklı indirgeme yöntemleri ile RGO sentezleri	-İndirgeme yöntemleri: Kimyasal, termal indirgeme -İndirgeyici ajan: Hidrazin -Termal indirgeme koşulları: Ar/H₂ gazı – 200-500°C	- RAMAN -XPS -TEM -Elektriksel iletkenlik	XPS analizi ile C/O oranı GO'da 2.5, 450°C'de termal indirgemeyle sentezlenen RGO 'da 7.9, kimyasal indirgemeyle sentezlenen RGO 'da 12.5 bulunmuştur. Artan C/O oranı iletkenliği etkilemektedir. Yapıda kalan oksijen iletkenliği sınırlandırdığından, tamamen giderilmesi gerektiği belirtilmiştir. En yüksek iletkenlik değeri $5.5 \times 10^2 \text{ S m}^{-1}$ olarak bulunmuştur.

Çizelge 2.1. (devam) Literatür araştırması sonucu incelenen çalışmaların özeti

Taş ve ark. (2019) [73]	-Başlangıç maddesi: Grafit tozu (Ürün No: 332461) -Modifiye Hummers yöntemi ile GO sentezi -Çoklu indirgeme yöntemi ile RGO sentezi	-Çoklu indirgeme yöntemi: Kimyasal + Termal İndirgeme -İndirgeyici ajan: AA, hidrazin - İndirgeyici ajan konsantrasyonu: 5,25,50,100,200,400,800 mM -Termal indirgeme sıcaklığı: 70,120,300°C – atm – 15 dk	-RAMAN -XPS -XRD -UV Spektroskopisi -Elektriksel İletkenlik (2 prob yöntemi - Keithley 2400)	Termal tavlama 70-120°C sıcaklıklarının elektriksel iletkenliğe olumlu etkisi görülmemiş, 120°C'de direnç azalmış, iletkenlik artmış. En iyi direnç değerini 2 prob yöntemi ile Keithley 2400 cihazında 21 kΩ/sq olarak bulmuşlardır. AA ajanının kullanılmasıyla hidrazinle hazırlanan numunelerin elektriksel iletkenliğine ulaşılmıştır.
Gao ve ark. (2009) [53]	-Başlangıç maddesi: Grafit tozu (Bay Carbon Corporation) -Modifiye Hummers yöntemi ile GO sentezi -Çoklu indirgeme yöntemi ile GO'nun indirgenmesi	-Çoklu İndirgeme yöntemi: Kimyasal İndirgeme+180°C Sülfürik asit + Termal İndirgeme -İndirgeyici ajan: Sodyum Borhidrür (NaBH ₄) Termal indirgeme şartları: 15 dk -1100 °C - Ar/H ₂	-XRD -FTIR -AFM -NMR -XPS -RAMAN -TEM -TGA -DSC -Elektriksel İletkenlik (Dört Nokta Prob)	Tek başına yapılan indirgemelerde yapıdan uzaklaştırılmayan fonksiyonel gruplar, çoklu indirgeme ile uzaklaştırılmıştır. NMR ve XPS analizlerinde NaBH ₄ ajanı ile keton ve alkol grupları, sülfürik asit ile suyu gidermişler, Ar/H ₂ gazında alkolden alken oluştuğu sonucuna varmışlardır. Çoklu indirgeme ile oldukça iletken ($2.02 \times 10^4 \text{ S m}^{-1}$) grafen (RGO) ürettiklerini dört nokta prob ile test etmişlerdir. Büyük ölçekli grafen sentezi için alternatif yöntemdir.

Literatür çalışmalarında Modifiye Hummers yöntemi basit, toksik gaz üretmeyen, güvenli ve yüksek verimli bir yöntem olarak belirtilmiş ve çok tercih edilmiştir [74, 75, 76]. Modifiye Hummers yönteminde farklı reaksiyon sürelerinde hazırlanan grafen oksit malzemelerinin özelliklerinin farklı olduğu ve sentezlenen grafen oksitin indirgenmesiyle hazırlanan indirgenmiş grafen oksit malzemesinin özelliklerini de etkilediği sonucuna varılmıştır. Nazri ve ark. [63], Aixart ve ark. [62], De Silva ve ark. [50], Olorunkosebi ve ark. [66] yaptıkları farklı çalışmalarda GO'nun oksidasyon seviyesinin reaksiyon süresine bağlı değişimini incelemişlerdir. Artan reaksiyon süresinin kimyasal yapıyı koruyarak

büyük boyutlu ve daha iyi oksitlenen GO'lar sentezlendiği sonucuna varmışlardır. Literatürde Modifiye Hummers yönteminde kullanılan asitler birbirinden farklıdır [50, 63, 66]. Örneğin, Aixart ve ark. [62] sentez ortamına $\text{NaNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$ karışımı eklemiştir. Asit karışımlarından $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_3\text{PO}_4$ 'ün grafit ile KMnO_4 'ün eklenmesiyle yüksek oksidasyon seviyesine sahip grafen oksit sentezlendiği görülmüştür [77, 75]. Reaksiyon süresindeki değişimin etkisi sentezlenen GO'lar üzerinde yapılan karakterizasyon çalışmalarıyla tespit edilmiştir. Fakat yapılan çalışmalarda sadece GO eldesi gerçekleştirilmiş, indirgenmiş grafen oksit üzerinde sentezlenen GO'lar incelenmemiştir.

GO'nun indirgenmesiyle sentezlenen indirgenmiş grafen oksit (RGO) ile ilgili çalışmalarda indirgeme ajanı çeşitliliği ve çeşitli indirgeme yöntemleri araştırılmıştır [78]. Çeşitli indirgeme yöntemlerinden en çok kimyasal, termal, çoklu (kimyasal+termal, termal+kimyasal) indirgemeler tercih edilmiştir.

Termal indirgeme yöntemindeki en önemli parametre oksijen içeren fonksiyonel grupların etkin şekilde uzaklaştırıldığı uygun sıcaklık seçimidir [78]. Ayrıca kullanılan Ar, He, H_2 gazları eşliğinde gerçekleşmesi de farklı parametre oluşturmaktadır. Çok farklı sıcaklık değerlerinde çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Farah ve ark. [58] 300°C 'de Ar gazında yüksek termal kararlılığa sahip olduğu, Lopez ve ark. [69] 250°C 'de Ar gazında kararlı oksijen gruplarının yapıda kaldığını rapor etmişlerdir. Gao ve ark. [53] 1100°C 'de Ar/ H_2 gaz karışımında tek başına yapılan indirgemenin grafen oksit yapısındaki fonksiyonel grupları tamamen yok edemediğini görmüşlerdir. Düşük ve yüksek sıcaklıklarda termal indirgemenin tam anlamıyla fonksiyonel grupların giderilmesinde etkili olmadığı görülmüştür. H_2 gazı yüksek indirgeme özelliğine sahip olduğundan düşük sıcaklıklarda indirgeme işlemlerinde tercih edilmiştir [39].

GO'nun uygun bir kimyasal ajanla indirgenmesiyle indirgenmiş grafen oksit (RGO) hazırlanabilir [43]. Kimyasal indirgeme yönteminde genellikle en çok kullanılan ajan olarak toksik ve zararlı olan hidrazin tercih edilmiştir. Hidrazin ajanı ile yüksek iletkenlik, yüksek çözünürlük özelliklerine sahip RGO'lar elde edilebilmektedir. Fakat son yıllarda toksik olmayan, çevre dostu olan askorbik asiti (C vitamini) ajan olarak kullanmaya başlayan çalışmalar da bulunmaktadır. Khosroshahi ve ark. [48] ile Gao ve ark.[53]'nın yaptıkları çalışmalarda hidrazin ve askorbik asit ajanlarını karşılaştırmışlardır. Askorbik asitle sentezlenen RGO'ların elektronik cihaz kullanımında daha iyi bir ürün olduğu sonucuna varmışlardır. Askorbik asitin toksik, reaktif olmaması, temiz, kolay kullanımı elektronik

malzemeler içinde uygulanabilir ajan olduğunu göstermektedir. Olorunkosebi ve ark. [66] birbirinden farklı çevreci ajanlar (neem ve kabak yaprakları özü) kullanarak kimyasal indirgeme yöntemiyle RGO'lar sentezlemişlerdir. Sentezleri sonucunda çevreci ajanlarla başarılı indirgeme işlemi gerçekleştirerek, çevre dostu olmayan tehlikeli ajanların yerine kullanılabileceğini rapor etmişlerdir.

İndirgeme etkisini daha iyileştirmek/optimize etmek, verimi artırmak daha fonksiyonel ürün eldesi için çok adımlı indirgeme yöntemi geliştirilmiştir [39, 12]. Farah ve ark. [58], Lopez ve ark. [69], Gao ark. [53], Dilmaç ark. [70] yaptıkları farklı araştırmalarda kimyasal ve termal indirgemenin bir arada olduğu çoklu indirgeme yöntemi oksijen içeren fonksiyonel grupları uzaklaştırmada daha etkili olduğu gösterilmiştir. Ayrıca termal ve kimyasal indirgemelerin bir arada kullanıldığı çoklu indirgemeyle yapılan çalışmaların daha verimli, iletkenliği arttırdığı da rapor edilen sonuçlar arasındadır. Taş ve ark. [73] çoklu indirgemenin (kimyasal ardından termal) elektriksel özellikler açısından bugüne kadar en iyi sonuç veren hidrazin ajanıyla yapılan çalışmalara eşdeğer olduğu sonucuna varmışlardır. Kullanılan yöntemde çevre dostu ajanlar kullanılması da çalışmalara önemli avantajlar sağlamıştır.

Yapılan çalışmalardan yola çıkılarak tez çalışmasının özgün yanı olan indirgenmiş grafen oksit hazırlanmasında, Modifiye Hummers yönteminde sentez süresinin ve indirgenme şartlarının etkilerinin araştırılması amaçlanmıştır. Bu amaç kapsamında kolay uygulanabilen, düşük maliyetli ve seri üretim potansiyeli olan Modifiye Hummers yöntemi ile grafen oksit hazırlanması tercih edilmiştir. Modifiye Hummers yönteminde oksidasyon basamağı (reaksiyon süresi) farklı sürelerde tekrarlanarak ürüne etkisinin belirlenmesi amaçlanmaktadır. Sentezlenen grafen oksit (GO) termal, kimyasal ve çoklu (kimyasal+termal, termal+kimyasal) indirgeme işlemlerine tabi tutularak indirgenmiş grafen oksitler hazırlanmıştır. Çalışma kapsamında oksijen içeriği yüksek grafen oksit ve yüksek C/O ve elektrik iletkenliği özelliklerini sağlayacak indirgenmiş grafen oksit (RGO) eldesi amaçlanmaktadır.

3. DENEYSEL YÖNTEM

Grafen oksit (GO), grafitten başlanarak Modifiye Hummers Yöntemi ile hazırlanmıştır. Grafen oksit hazırlanmasında reaksiyon süresi deneysel parametre olarak incelenmiştir. Grafen oksitin termal, kimyasal, termal+kimyasal ve kimyasal+termal indirgeme yöntemlerinin uygulamaları ile indirgenmiş grafen oksitler (RGO) hazırlanmış ve karakterizasyon çalışmaları ile yapısal değişim analiz edilmiştir. Bu bölümde kullanılan kimyasallar ve uygulanan deneysel işlemler alt başlıklar halinde sunulmaktadır.

3.1. Kullanılan Kimyasallar

Deneylerde iki farklı grafit kullanılmıştır. Grafitler Grafit-H ve Grafit-D olarak isimlendirilmiştir. Kullanılan Grafit-H; <20 µm partikül boyutuna sahip, %99 saflıkta, Aldrich marka ve Grafit-D ise <150 µm, %99.99, Aldrich özelliklerine sahiptir. Grafen oksit sentezinde ise H₂SO₄ (%95-%97, Aldrich), H₃PO₄ (%85, ISOLAB), KMnO₄ (>%99, Atabay), H₂O₂ (%35, ISOLAB), HCl (%37, Sigma-Aldrich) kimyasalları kullanılmıştır. İndirgenmiş grafen oksit sentezinde kullanılan askorbik asit (C₆H₈O₆) Merck markadır.

3.2. Modifiye Hummers Yöntemiyle Grafen Oksit Sentezi

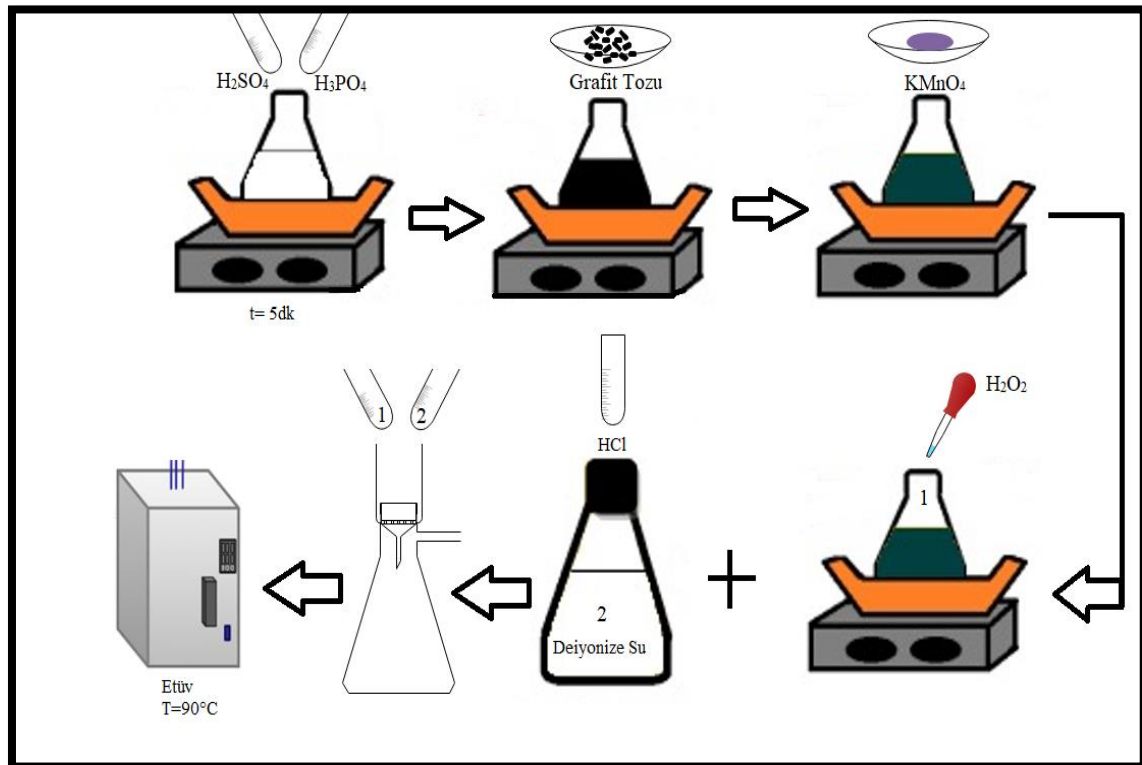
Modifiye Hummers yönteminde temel olarak aşağıda verilen işlemler gerçekleştirilmiştir [79];

1. Oda sıcaklığında manyetik karıştırıcı yardımıyla 54 ml sülfürik asitin (H₂SO₄) fosforik asit (H₃PO₄) ile 9:1 hacim oranında karıştırılmasıyla asidik karışım hazırlanır.
2. 0.45 g grafit tozu bu karışıma ilave edilerek 5 dk karıştırma işlemine devam edilir.
3. Süspansiyona 2.64 g katı potasyum permanganat (KMnO₄) küçük miktarlar halinde ilave edilmiştir. Bu aşamada süspansiyon siyah renklidir. Bu basamak reaksiyon süresi olarak adlandırılır.
4. Karışıma 1.35 ml hidrojen peroksit (H₂O₂) damla damla eklenir ve karıştırılır. Ekzotermik reaksiyon meydana gelir ve soğumaya bırakılır.
5. Soğuyan karışıma hacimce %25 hidroklorik asit (HCl) ve deiyonize sudan oluşan karışım eklenir.
6. Karışım vakum yardımıyla süzülür.
7. 5" ve 6" basamakta gerçekleşen yıkama ve süzme işlemleri birkaç kez tekrar edilir.
8. 90°C'lik etüvde 24 saat kurutulur.

Reaksiyonların gerçekleştiği "3." basamak Grafit-H için 6 saat, 24 saat, 48 saat, 72 saat, 96 saatlerde tekrarlanarak, Grafit-D için 6 saat, 24 saat, 48 saat sürelerinde gerçekleştirilmiştir. GO sentezinin şematik gösterimi Resim 3.1'de verilmektedir. Grafen oksitlerin isimlendirilmesi Çizelge 3.1'de verilmektedir.

Çizelge 3.1. Farklı reaksiyon sürelerinde elde edilen grafen oksitler (GO)

Grafit	Malzeme	Reaksiyon süresi	Numune Adı
Grafit-H ($<20\ \mu\text{m}$)	Grafen Oksit	6 saat	GO-6-ES
	Grafen Oksit	24 saat	GO-24-ES
	Grafen Oksit	48 saat	GO-48-ES
	Grafen Oksit	72 saat	GO-72-ES
	Grafen Oksit	96 saat	GO-96-ES
Grafit-D ($<150\ \mu\text{m}$)	Grafen Oksit	6 saat	GO-6-YS
	Grafen Oksit	24 saat	GO-24-YS
	Grafen Oksit	48 saat	GO-48-YS



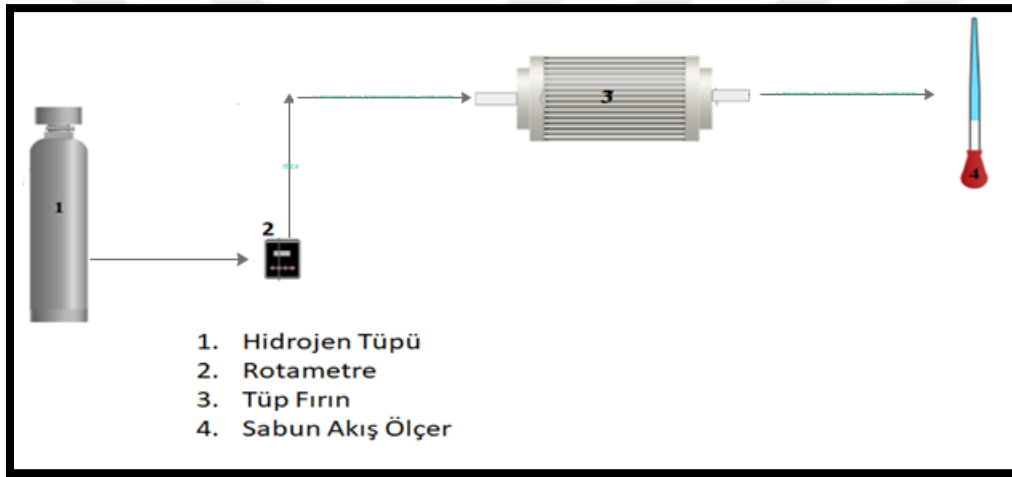
Resim 3.1. Modifiye Hummers yöntemi ile grafen oksit hazırlanmasının şematik gösterimi

3.3. Farklı İndirgeme Yöntemleriyle İndirgenmiş Grafen Oksit Eldesi

İndirgenmiş grafen oksit hazırlanması amacıyla dört farklı indirgeme yöntemi uygulanmıştır.

3.3.1. Termal indirgeme yöntemi

Grafen oksitin termal indirgemesi; 20 ml/dk'lık H_2 gazı akış hızında, 450°C sıcaklıkta ve 10°C/dk'lık ısıtma hızıyla 1 saatte gerçekleştirilmiştir. Resim 3.2'de deney düzeneği şematik olarak verilmiştir.

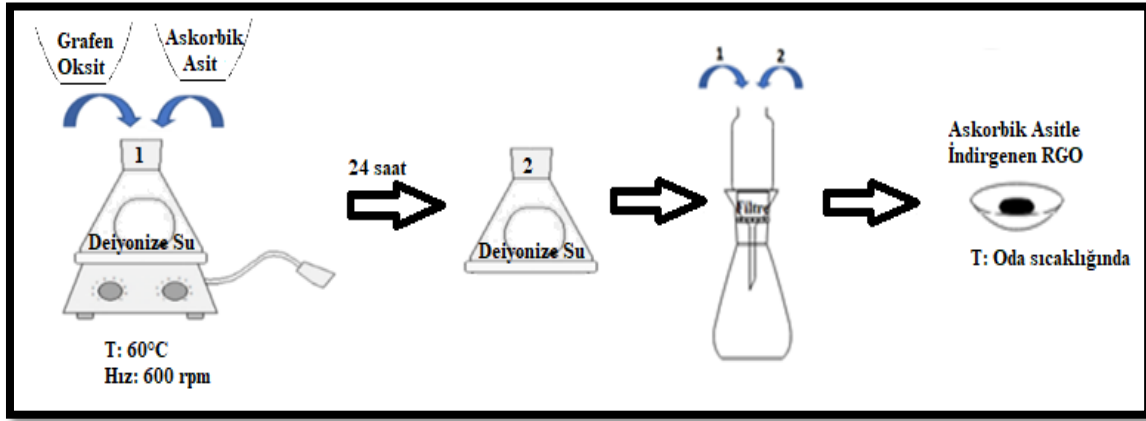


Resim 3.2. Termal indirgemenin gerçekleştirildiği deney düzeneğinin şematik gösterimi

3.3.2. Kimyasal indirgeme yöntemi

Kimyasal indirgeme yöntemi aşağıda verilen işlemlerle gerçekleştirilmiş ve Resim 3.3'te kimyasal indirgeme işlemleri şematik olarak gösterilmiştir.

1. 100 ml deiyonize suya 0.5 g GO numunesi eklenir.
2. Çözeltiye 5 g askorbik asit ilave edilir.
3. Çözelti 60 °C'de ve 600 rpm'de 24 saat karıştırılır.
4. Süspansiyon birkaç kez deiyonize su ile yıkanır ve vakumla süzülür.
5. Elde edilen numune oda sıcaklığında kurumaya bırakılır [51].



Resim 3.3. Askorbik asitle indirgenerek elde edilen RGO hazırlanmasının şematik gösterimi

3.3.3. Çoklu indirgeme yöntemi

Kimyasal indirgeme ve termal indirgeme işlemlerinin ardışık uygulaması çoklu indirgeme olarak tanımlanmıştır. Tez kapsamında kimyasal ve termal uygulama sıralaması değiştirilmiştir. Ürünlerin isimlendirilmesi Çizelge 3.2’de verilmektedir.

Çizelge 3.2. Farklı indirgeme yöntemleriyle hazırlanan indirgenmiş grafen oksit (RGO) malzemeleri

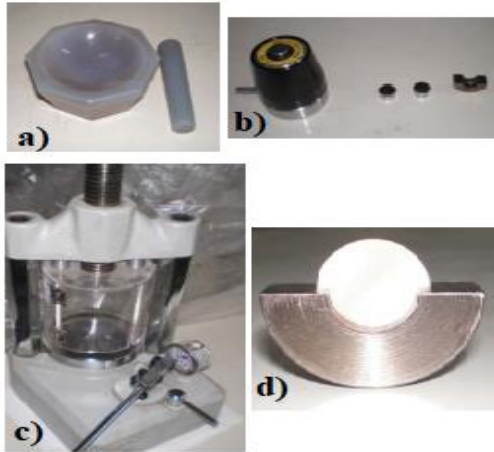
Grafite	Malzeme	İndirgeme İşlemi	Numune Adı
Grafite-H	İndirgenmiş Grafen Oksit	Termal İndirgeme	RGO-T-ES
	İndirgenmiş Grafen Oksit	Kimyasal İndirgeme	RGO-AA-ES
	İndirgenmiş Grafen Oksit	Çoklu İndirgeme-1 1.Basamak: Kimyasal 2.Basamak: Termal	RGO-AA-T-ES
	İndirgenmiş Grafen Oksit	Çoklu İndirgeme-2 1.Basamak: Termal 2.Basamak: Kimyasal	RGO-T-AA-ES
Grafite-D	İndirgenmiş Grafen Oksit	Termal İndirgeme	RGO-T-YS
	İndirgenmiş Grafen Oksit	Kimyasal İndirgeme	RGO-AA-YS
	İndirgenmiş Grafen Oksit	Çoklu İndirgeme-1 1.Basamak: Kimyasal 2.Basamak: Termal	RGO-AA-T-YS
	İndirgenmiş Grafen Oksit	Çoklu İndirgeme-2 1.Basamak: Termal 2.Basamak: Kimyasal	RGO-T-AA-YS

3.4. İndirgeme Sırasında Oluşan Ürünlerin FTIR ile Analizi

İndirgeme işlemi sırasında ve sonrasında fonksiyonel grupların değişiminin belirlenebilmesi amacıyla sıcaklık kontrollü katı hücreye sahip FTIR cihazında analizler yapılmıştır.

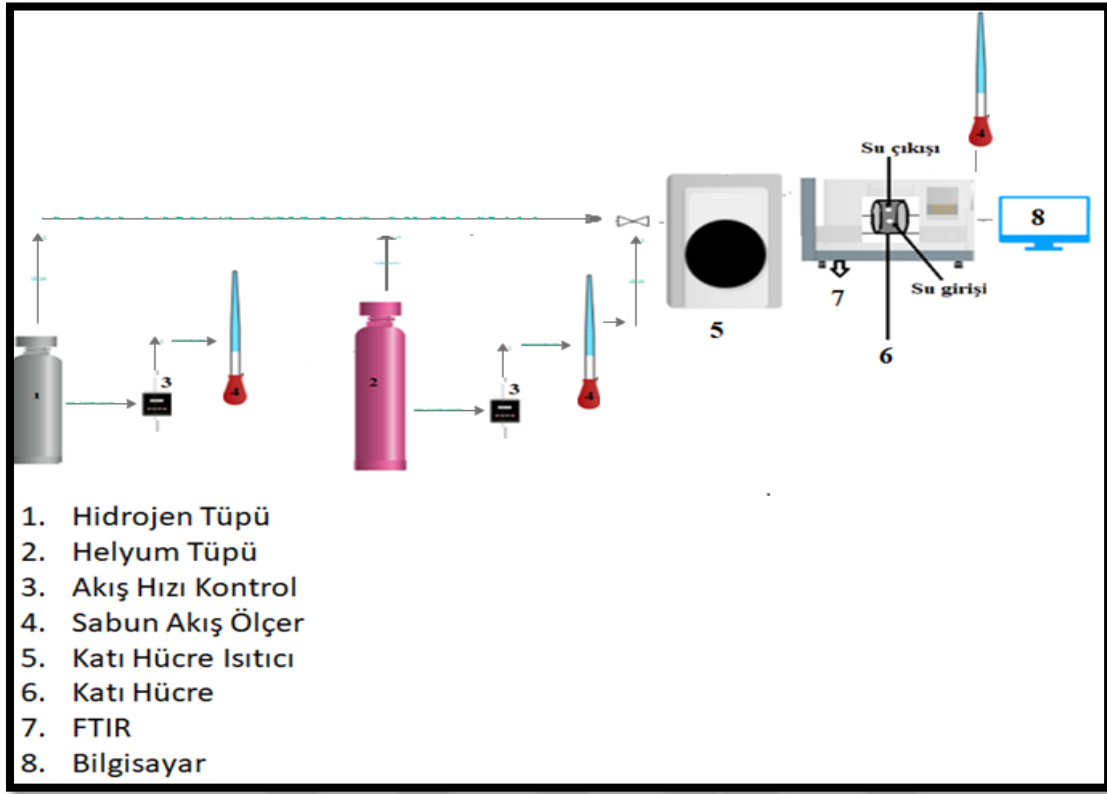
➤ Tabletlerin Hazırlanması

- Sentezlenen malzemeler potasyum bromür (KBr, %0,000001 Hg, Merck) ile kütlece %0.1 oranında alınarak Resim 3.4.a'daki agat havanda dövülerek karıştırılmıştır.
- Karıştırılan numune 13 mm çapındaki Resim 3.4.b'deki tablet basma aparatına yerleştirilir.
- Tablet basma aparatı Şekil 1.c'deki pres cihazına yerleştirilir.
- Pres cihazının basıncı 2400 Psi'ye ayarlanarak 3 dk bekletilir.
- Hazırlanan tabletler Resim 3.4.d'deki sıcaklık kontrollü katı hücrenin tablet taşıyıcı kısmına yerleştirilerek FT-IR analizlerine hazır hale getirilir.
- Hazırlanan tabletler sıcaklık kontrollü katı hücreinde analiz için yerleştirilir ve indirgeme işlemi adımları ileri aşamada açıklanmaktadır.



Resim 3.4. FTIR Katı Hücresi için tablet hazırlama aparatları a)Agat havan, b)Tablet hazırlama aparatı, c) Pres Cihazı, d) Katı hücre tablet taşıyıcı ve hazırlanan örnek tablet

Deneyler Gazi Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü Kinetik Laboratuvarı'nda bulunan Perkin-Elmer Instrument Spectrum One marka FTIR cihazı ile gerçekleştirilmiştir. Deney sistemi Resim 3.5 ve Resim 3.6 'da verilmiştir.



Resim 3.5. Sıcaklık kontrollü katı hücre deney düzeneği şematik gösterimi



Resim 3.6. FTIR Katı Hücre Deney Sistemi

- Sıcaklık kontrollü katı hücrede indirgeme işlemi aşağıdaki basamaklar ile özetlenmiştir.
- 1. Sıcaklık kontrollü katı hücre için su açılarak suyun debisi ayarlanır.
- 2. Bypass hattında He gazı açılır. Akış hızı 100 ml/dk'ya ayarlanır.
- 3. Bilgisayardan spektrum programı açılır.
- 4. "Instrument-monitor-energy control" kısmına girilerek enerji seviyesi kontrol edilir.
- 5. "Spectrum" programından "background" spektrumu alınır.

6. Katı selde bulunan katı hücre tablet taşıyıcısına KBr tableti yerleştirilir.
7. Ayarlanan He gazı sıcaklık kontrollü katı hücreye gönderilir ve 10 dk beklenir.
8. Oda sıcaklığından başlanarak 50°C'ye yükseltilir. 10 dk bekletilerek spektrum alınır. Daha sonra 50°C'lik artışlarla 10 dk bekleme süresiyle bu işlemler 300°C'ye kadar yapılır.
9. 8. Adımdaki işlemler bittiğinde He gaz hattı bypassa alınır.
10. Katı sel ısıtıcısı kapatılarak, katı sel soğumaya bırakılır.
11. Katı selde bulunan katı hücre tablet taşıyıcısına KBr + Numune karışım tableti yerleştirilir ve 6. 7. 8. ve 9. adımlar tekrar edilir.
12. Sıcaklık kontrollü katı hücresinde GO-48-YS, RGO-AA-YS ve RGO-T-YS numuneleri ile 6-9. adımlar arası tekrarlanmıştır.
13. Bilgisayar kapatılır.
14. He gazı kapatılır.
15. Akış hızı kontroller kapatılır.
16. Su kapatılır.
17. Katı hücre ısıtıcısı kapatılır.

Sıcaklık kontrollü katı hücrede yapılan indirgeme ve ısıtma etkisinin görülmesi için yukarıda verilen He gazı ile yapılan tüm adımlar %5 H₂ (He içinde) gaz karışımları ile tekrar edilmiştir. Bu çalışmada GO-48-YS, RGO-AA-YS VE RGO-T-YS malzemeleri kullanılmış ve Çizelge 3.3'te özetlenmiştir.

Çizelge 3.3. Grafen oksit ve indirgenmiş grafen oksit malzemelerinin sıcaklık kontrollü katı hücreli FTIR analizi

Malzeme Adı	Reaksiyon Süresi / İndirgeme Yöntemi	İndirgeme Sıcaklığı (°C)	İndirgeyici Gaz	Numune Adı
Grafen Oksit (GO)	48	Oda sıcaklığı	Helyum (He)	GO-48-YS-Oda sıc.- He
		50		GO-48-YS-50°C- He
		100		GO-48-YS-100°C- He
		150		GO-48-YS-150°C- He
		200		GO-48-YS-200°C- He
		250		GO-48-YS-250°C- He
		300		GO-48-YS-300°C- He
İndirgenmiş Grafen Oksit (RGO)	Kimyasal İndirgeme (AA)	Oda sıcaklığı	Helyum (He)	RGO-AA-YS-Oda sıc.- He
		50		RGO-AA-YS-50°C- He
		100		RGO-AA-YS-100°C- He
		150		RGO-AA-YS-150°C- He
		200		RGO-AA-YS-200°C- He
		250		RGO-AA-YS-250°C- He
		300		RGO-AA-YS-300°C- He
İndirgenmiş Grafen Oksit (RGO)	Termal İndirgeme (T)	Oda sıcaklığı	Helyum (He)	RGO-T-YS-Oda sıc.- He
		50		RGO-T-YS-50°C- He
		100		RGO-T-YS-100°C- He
		150		RGO-T-YS-150°C- He
		200		RGO-T-YS-200°C- He
		250		RGO-T-YS-250°C- He
		300		RGO-T-YS-300°C- He
Grafen Oksit (GO)	48	Oda sıcaklığı	Helyum (He) + Hidrojen (H ₂)	GO-48-YS-Oda sıc.- He+H ₂
		50		GO-48-YS-50°C- He+H ₂
		100		GO-48-YS-100°C- He+H ₂
		150		GO-48-YS-150°C- He+H ₂
		200		GO-48-YS-200°C- He+H ₂
		250		GO-48-YS-250°C- He+H ₂
		300		GO-48-YS-300°C- He+H ₂
İndirgenmiş Grafen Oksit (RGO)	Kimyasal İndirgeme (AA)	Oda sıcaklığı	Helyum (He) + Hidrojen (H ₂)	RGO-AA-YS-Oda sıc.- He+H ₂
		50		RGO-AA-YS-50°C- He+H ₂
		100		RGO-AA-YS-100°C- He+H ₂
		150		RGO-AA-YS-150°C- He+H ₂
		200		RGO-AA-YS-200°C- He+H ₂
		250		RGO-AA-YS-250°C- He+H ₂
		300		RGO-AA-YS-300°C- He+H ₂
İndirgenmiş Grafen Oksit (RGO)	Termal İndirgeme (T)	Oda sıcaklığı	Helyum (He) + Hidrojen (H ₂)	RGO-T-YS-Oda sıc.- He+H ₂
		50		RGO-T-YS-50°C- He+H ₂
		100		RGO-T-YS-100°C- He+H ₂
		150		RGO-T-YS-150°C- He+H ₂
		200		RGO-T-YS-200°C- He+H ₂
		250		RGO-T-YS-250°C- He+H ₂
		300		RGO-T-YS-300°C- He+H ₂

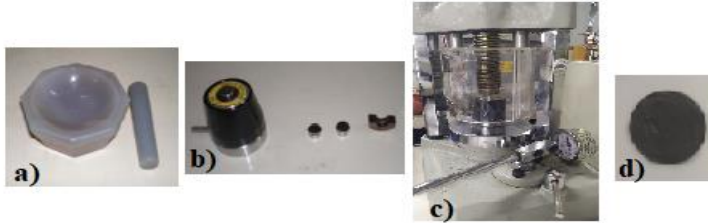
3.5. Elektriksel İletkenlik Analizi

Elektriksel iletkenlik ölçümleri için Entek Elektronik markalı FPP-470 Four Point Probe (Dört Nokta Prob) cihazı kullanıldı. Cihazın görseli Resim 3.7’de verilmiştir.



Resim 3.7. Elektriksel iletkenlik analizinde kullanılan FPP-470 Four Point Probe cihazı

Dört Nokta Prob cihazında ölçüm yapılabilmesi için gerekli olan dairesel şekilli tabletler Resim 3.8’de verilen ekipmanların kullanımı ile hazırlanmıştır. Toz halindeki numuneler, 13 mm çapında, 2400 Psi’de 10 dk preslenerek tablet haline getirilmiştir. FPP-470 cihazı açılarak hazırlanan tabletler cihaza yerleştirilir. Ölçülecek numunenin kalınlığı kumpas yardımıyla ölçülür ve kalınlık değerleri FPP-470 cihazına kaydedilir. Cihazdan sıcaklık, direnç ve iletkenlik değerleri çıktı olarak alınır.



Resim 3.8. İletkenlik analizi için tablet hazırlama aparatları (a) Agat havan, b) Tablet hazırlama aparatı, c) Pres Cihazı, d) Basılan tablet)

3.6. Karakterizasyon Çalışmaları

Sentezlenen GO ve RGO malzemeleri için fonksiyonel gruplarının belirlenmesi amacıyla Fourier Dönüşümlü Kızıl Ötesi Spektroskopisi (FTIR), X-Işını Fotoelektron Spektroskopisi Analizi (XPS); yığın faz tayini için X-Işını Kırınım Deseni (XRD); elektronik özelliklerin belirlenmesi için Raman, atomik yapısı ve malzeme kusurlarını inceleme için Geçirimli Elektron Mikroskobu (TEM), yüzey morfolojilerinin belirlenmesi için Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ve elektriksel iletkenlik için DC direnç analizleri gibi farklı

karakterizasyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Numunelere yapılan analizlerin özet listesi Çizelge 3.4'te özetlenmiştir.

3.6.1. Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FTIR) analizi

Fonksiyonel gruplarının ve bağ yapısının belirlenmesi ve malzemenin kimliğinin belirlenmesi amacıyla kullanılan bir yöntemdir. Bu yöntem hızlı, kolay, hassas ve ucuz bir tekniktir [80].

GO ve RGO malzemelerinin hepsine fonksiyonel grupların incelenmesi için FTIR analizi yapılmış ve Çizelge 3.3'te hangi numunelere uygulandığı özetlenmiştir. Fourier Dönüşümlü Kızıl Ötesi Spektroskopisi (FTIR) analizi Gazi Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü'nde bulunan ATR-FTIR (Jasco 4700) cihazında yüksek çözünürlüklü $4000-400\text{ cm}^{-1}$ orta kızılötesi bölgede araştırılmıştır. FTIR cihazının çalışma prensibi EK-1'de mevcuttur.

3.6.2. Raman analizi

Raman spektrum grafikleri, ışık şiddetinin Raman kaymasına karşı oluşturulmuştur. Raman analizindeki pik tespiti, pik yoğunluğu; yapısal kalite ile materyal miktarı ile ilişkili olduğundan nitel-nicel analizin yapılmasına olanak sağlamaktadır. Raman spektroskopisi ilk önce elektronik malzemelere uygulanmıştır. Zamanla güvenilir sağlam ve güçlü bir teşhis aracı haline gelmiştir [81].

Elektronik özelliklerin belirlenmesi için Raman analizi yapılan malzemeler Çizelge 3.3'te özetlenmiştir. Raman analizi ODTÜ MERLAB'da bulunan 532 nm lazerin kullanıldığı Bruker FRA 106/S spektrometresinde gerçekleştirilmiştir. ODTÜ MERLAB Raman analizi spektrumları EK-7'de verilmiştir. Raman cihazının çalışma prensibi EK-1'de mevcuttur.

3.6.3. X-ışını kırınım (XRD) analizi

X-ışını kırınım (XRD) analizi malzemenin kristal yapısını incelemeye kullanılan bir yöntemdir. Bu yöntemle katmanlı yapılara sahip olan grafit, grafen oksit (GO) ve indirgenmiş grafen oksit (RGO) malzemelerinin tabakalar arası mesafesi, katman sayısı

hakkında bilgi edinilmektedir. 3.1 numaralı Bragg denklemi ile düzlemler arası mesafe (d), 3.2 numaralı Scherrer denklemiyle kristal büyüklüğü belirlenirken, 3.3 nolu denklemde tabaka sayısı kristal büyüklüğün düzlemler arası mesafeye oranı ile hesaplanmaktadır [9, 68, 82].

$$n\lambda = 2d\cos\theta \quad (3.1)$$

$$D = \frac{b\lambda}{\beta\sin\theta} \quad (3.2)$$

$$\text{Tabaka Sayısı} = \frac{D}{a} \quad (3.3)$$

Farklı partikül boyutlarına sahip iki grafit kaynağı (Grafit-H ve Grafit-D) ve bu grafitlerin oksitlenmesiyle GO, GO'nun farklı indirgeme yöntemleriyle sentezlenen RGO numunelere XRD analizleri yapılmış ve hangi numunelere yapıldığı Çizelge 3.3'te özetlenmiştir. XRD analizi ODTÜ MERLAB'da bulunan Rigaku Ultima-IV kırınım ölçer cihazı ile CuK α radyasyonunda ($\lambda=0.15406$ nm, 40 kV ve 30 mA), geniş açılı (2° - 90°) ve $2^\circ/\text{dk}$ tarama hızında gerçekleştirilmiştir. ODTÜ MERLAB XPS analizi spektrumları EK-7'de verilmiştir. XRD analizi çalışma prensibi EK-1'de mevcuttur.

3.6.4. X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS) analizi

XPS analizi malzemenin yüzey bileşimini, oksidasyon durumunu ve elektronik yapılarının belirlenmesinde kullanılan güçlü bir tekniktir [83]. Kimyasal kayma (bağlanma enerjilerindeki değişim) malzemelerin kimyasal halini tanımlamada kullanılabilir [81].

Fonksiyonel gruplarının belirlenmesi amacıyla ayrıca X-Işını Fotoelektron Spektroskopisi (XPS) analizleri de ODTÜ MERLAB'da SPECS EA300 cihazında gerçekleştirilmiştir. Tüm spektrumlarda C1s tepe noktası için 284.5 eV'lik standart enerji değeri referans olarak kullanılmıştır. Karbon-oksijen türlerinin miktar tayini C1s tepelerinin ters evrişimiyle bulunmuştur. XPS analizi çalışma prensibi EK-1'de, uygulanan numunelerin özeti Çizelge 3.3'te mevcuttur.

3.6.5. Elektriksel iletkenlik analizi

Grafendeki elektrik iletimi, elektronların aromatik yapısıyla sağlanmaktadır. Elektriksel iletkenlik ölçümleri için Entek Elektronik markalı FPP-470 Four Point Probe (Dört Nokta Prob) cihazı ile Gazi Üniversitesi Kimya Bölümü Laboratuvarında gerçekleştirilmiştir. Hangi numunelere elektriksel iletkenlik yapıldığı Çizelge 3.3'te özetlenmiştir.

3.6.6. SEM analizi

SEM analizi malzeme yüzeyinde yüksek enerjili elektronların kullanılmasıyla partikül şeklini ve boyutunu inceleyen bir tekniktir. Numune bileşimi ve iç yapısı hakkında bilgi vermektedir [84]. Numunelerin morfolojik yapısını inceleyebilmek için ODTÜ MERLAB'daki QUANTA 400F Alan Emisyon Taramalı Elektron Mikroskobu (FE-SEM, 30kV) ekipmanı kullanılarak Taramalı Elektron Mikroskobu ve Enerji Dağıtıcı X-ışını Spektroskopisi analizi (SEM-EDS) ile belirlenmiştir. SEM analizi detayı EK-1'de, uygulanan numunelerin özeti Çizelge 3.3'te mevcuttur.

Çizelge 3.4. Sentezlenen numunelere yapılan karakterizasyon çalışmaları

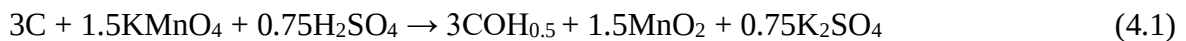
Numune adı	FTIR	RAMAN	XRD	XPS	Elektriksel İletkenlik	SEM
Grafit-H			✓			
GO-6-ES	✓		✓			
GO-24-ES	✓					
GO-48-ES	✓	✓	✓	✓	✓	
GO-72-ES	✓					
GO-96-ES	✓					
RGO-T-ES	✓	✓	✓	✓	✓	
RGO-AA-ES	✓	✓	✓	✓	✓	
RGO-AA-T-ES	✓			✓	✓	
RGO-T-AA-ES	✓			✓	✓	
Grafit-D			✓			
GO-6-YS	✓		✓			
GO-24-YS	✓					
GO-48-YS	✓	✓	✓	✓	✓	✓
RGO-T-YS	✓	✓	✓	✓	✓	✓
RGO-AA-YS	✓	✓	✓	✓	✓	✓
RGO-AA-T-YS	✓	✓	✓	✓	✓	
RGO-T-AA-YS	✓	✓		✓	✓	✓

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

Bu çalışmada, Modifiye Hummers yöntemi kullanılarak grafen oksit (GO) ve farklı indirgeme yöntemleri kullanılarak indirgenmiş grafen oksit (RGO) hazırlanmıştır. Çalışmanın başlangıcında önce <20 µm partikül boyutuna sahip Grafit-H devamında <150 µm partikül boyutlarına sahip Grafit-D kullanılmıştır. Sentezlenen grafen oksitten (GO) kimyasal, termal ve termal+kimyasal, kimyasal+termal indirgeme yöntemleri ile indirgenmiş grafen oksit (RGO) malzemeleri hazırlanmıştır. Kimyasal indirgeme işleminde kimyasal indirgeyici ajan olarak askorbik asit kullanılmıştır. Termal indirgeme işlemi H₂ gazı akışı ortamında 450°C sıcaklıkta gerçekleştirilmiştir. Çoklu indirgeme yöntemleri termal indirgeme yöntemini kimyasal indirgeme yönteminin takip etmesi ve bu yöntemlerin birbiri içinde yer değiştirmesi ile uygulanmıştır. Ayrıca indirgeme sıcaklık kontrollü katı hücreli FTIR sisteminde tekrarlanarak yapıdaki fonksiyonel grupların sıcaklık ile değişimleri incelenmiştir.

4.1. Grafen Oksit Sentezi

Grafen oksit grafitin oksitlenmesiyle sentezlenir [85]. Son zamanlarda Tour ve ark. tarafından geliştirilen Modifiye Hummers yöntemi, Hummers yöntemine göre çok daha yüksek oranda ekzotermiktir. Modifiye Hummers yöntemi basit, toksik gaz üretmeyen, güvenli, yüksek verimli ve büyük ölçekli uygulama potansiyeline sahip bir yöntemdir [75, 76, 86]. Bu yöntem ile hazırlanan grafen oksitte daha çok hidroksil ve karboksil grupların olduğu görülmüştür [87, 88]. 9÷1 hacim oranında hazırlanan (H₂SO₄/H₃PO₄) asit karışımına grafit ile KMnO₄'ün eklenmesiyle yüksek oksidasyon seviyesine sahip grafen oksit sentezlendiği görülmüştür [77, 75]. Bu yöntemde grafit ve KMnO₄ miktarları, reaksiyon süresi, sıcaklık GO özelliklerini etkileyen parametrelerdir [86]. Bu çalışmada da reaksiyon süresi parametre olarak araştırılmıştır. Bu adımlarda oluşan reaksiyon eşitlik 4.1'de verilmiştir [89].



Sülfürik asit (H₂SO₄) ve potasyum permanganatın (KMnO₄), grafitin oksitlenmesini sağladığı bildirilmiştir. H₂SO₄ reaksiyon süresini kısalttığı ve asitliği artırdığı içinde eklenmektedir [66]. Potasyum permanganat (KMnO₄) eklenmesiyle permanganatın (MnO₄⁻¹) grafit yüzeyinde indirgenmesiyle (MnO₄⁻²) siyah olan renk yeşile dönüşmüştür.

Reaksiyon süresinin uzamasına bağlı olarak karışımın rengi kahverengiye dönüşür [89]. Sentezin bu kısmı oksidasyon adımı olarak da tanımlanmıştır [66]. Oksitleyici ajan olan KMnO_4 , grafitli asit karışımında homojen bir süspansiyon sıvı eldesi için yavaş eklenir [85]. Ayrıca asit karışımında kullanılan fosforik asitin (H_3PO_4) grafitin daha iyi oksitlenmesine katkı sağlaması, yüksek verimde GO sentezi için dağıtıcı ve aşındırıcı madde olarak görev alması beklenmektedir [90]. Asit (H_2SO_4 , H_3PO_4) ve KMnO_4 'ün bir araya getirildiği reaksiyon basamağında sentezlenen grafen oksitin yapısında istenmeyen ürünler de (permanganat iyonları) oluşmaktadır. Fazla permanganat iyonlarını nötralize etmek ve oksidasyon reaksiyonunu durdurmak için süspansiyona damla damla hidrojen peroksit (H_2O_2) eklenir [66]. Bu aşamada beklenen reaksiyonda eşitlik 4.2'de verilmiştir [89].

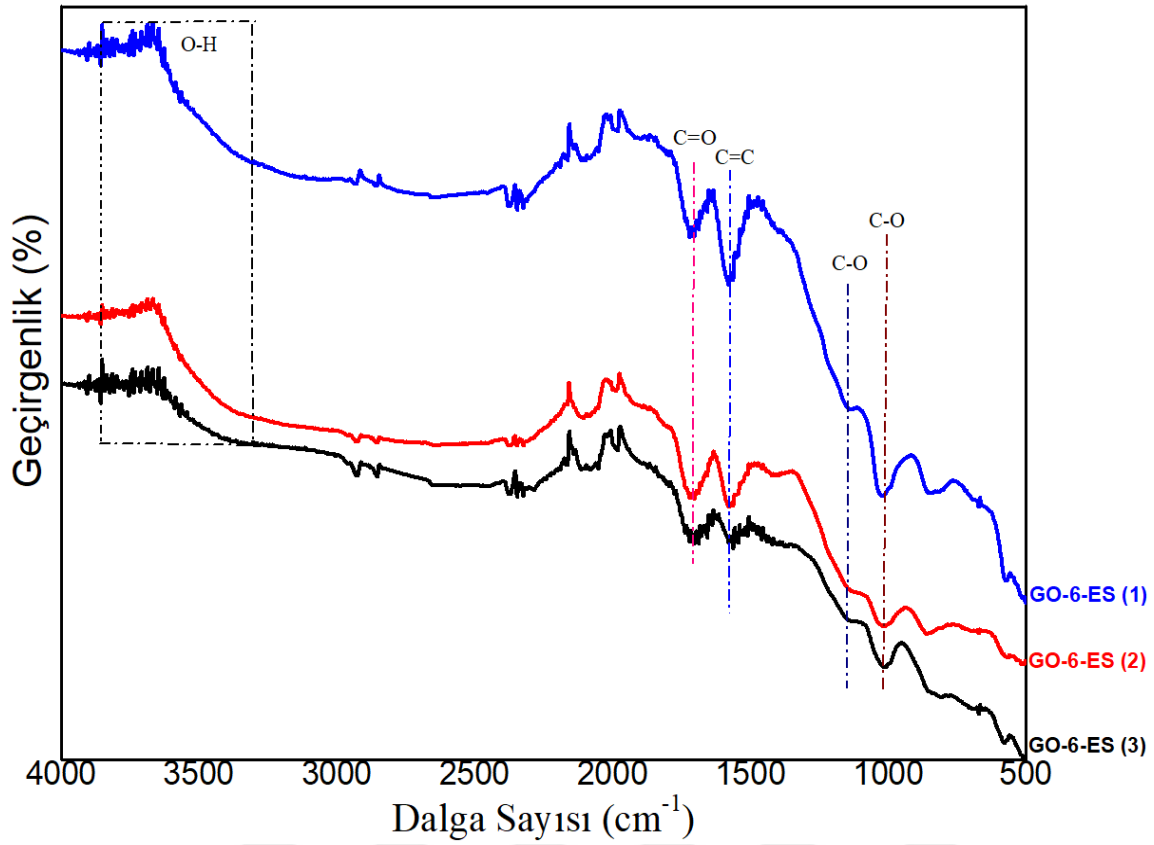


Yapıda kalan istenmeyen ürünlerden sülfatın giderilmesi için çözelti hidroklorik asit (HCl)+su karışımıyla yıkanır [76, 86].

4.2. ATR-FTIR Analizi

4.2.1. Grafit-H kullanılarak sentezlenen GO-ES ve RGO-ES numunelerinin ATR-FTIR analizleri

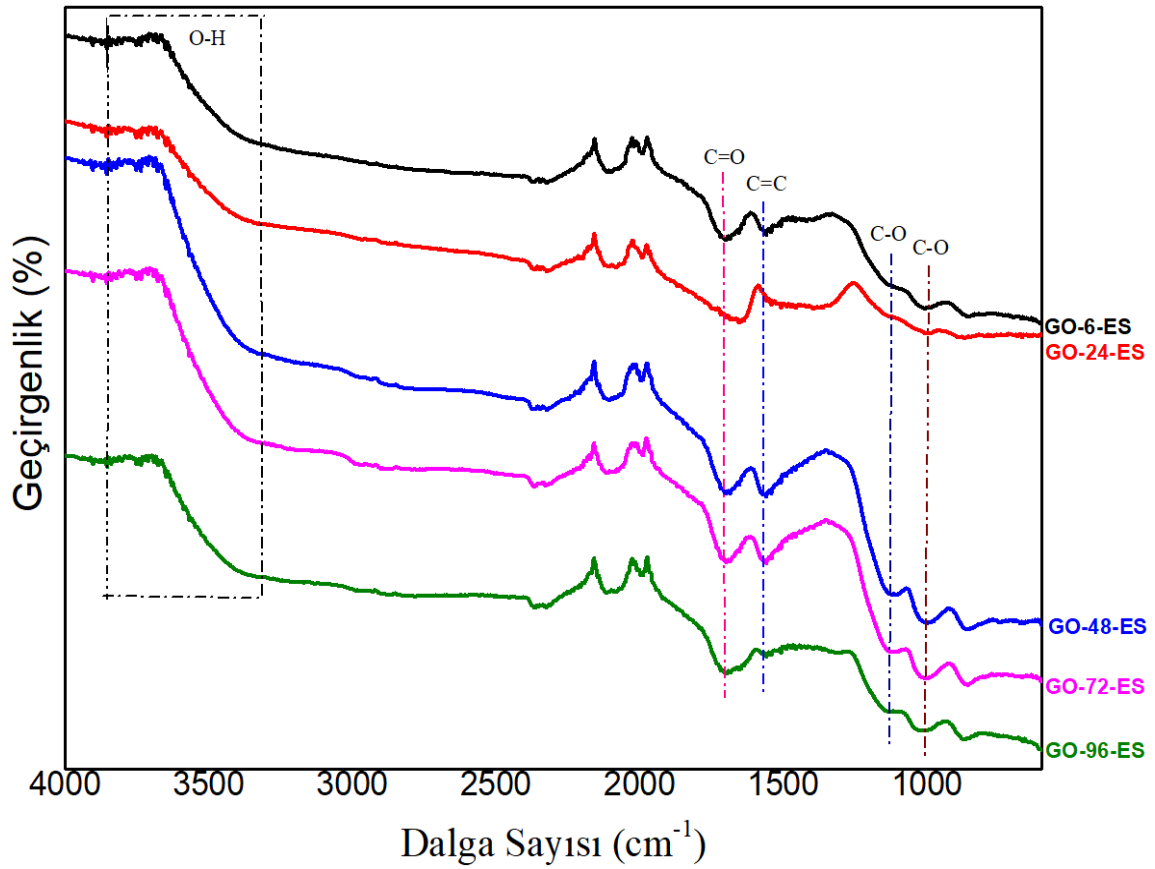
Çalışmanın başlangıcında, küçük partikül boyutlu ($<20 \mu\text{m}$) Grafit-H kullanılarak Modifiye Hummers yöntemi ile aynı özellikte numune hazırlanabilirliğinin görülebilmesi amacıyla 6 saat reaksiyon süresi kullanılarak 3 defa sentez tekrarlanmıştır. Sentezlenen numunelerin ATR-FTIR spektrumları Şekil 4.1'de verilmektedir. Şekil 4.1'de görülen $4000\text{-}2400 \text{ cm}^{-1}$ aralığındaki C-OH gruplarının O-H esneme titreşimi ve GO yapısına dahil edilen su molekülleri hidroksil bağ (-OH) pikine neden olmaktadır [75]. GO yapısındaki -OH bağının hidrofilik olduğunu göstermektedir [91]. Numunelerin ATR-FTIR analizlerinde, yaklaşık olarak karboksil bağ ($\text{C}=\text{O}$) 1700 cm^{-1} , aromatik bağ ($\text{C}=\text{C}$) 1561 cm^{-1} , epoksi bağ ($\text{C}-\text{O}$) 1120 cm^{-1} ve alkoksi bağ ($\text{C}-\text{O}$) 1007 cm^{-1} dalga sayılarında gözlenmektedir.



Şekil 4.1. Aynı şartlarda Grafit-H kullanılarak sentezlenen grafen oksitlerin (GO-6-ES) ATR-FTIR spektrumları

Literatürde grafen oksit ile gerçekleşen ATR-FTIR çalışmalarında fonksiyonel gruplar EK-2'de Çizelge 2.1'de özetlenmiştir. Literatür ile bulunan dalga sayılarının uyumlu olması ve üç kez tekrar edilen GO-6-ES numunelerinin birbiriyle benzer olması Modifiye Hummers yöntemi ile sentezlerin tekrarlanabilir olduğunu göstermektedir.

Grafit-H kaynağı kullanılarak farklı reaksiyon sürelerinde (6, 24, 48, 72 ve 96 saat) gerçekleşen sentez çalışmalarında elde edilen grafen oksitlerin fonksiyonel gruplarının belirlenmesi amacıyla ATR-FTIR cihazında alınan spektrumlar Şekil 4.2'de verilmektedir. Grafit-H numunesinin ATR-FTIR spektrumları EK-2'de Şekil 2.1'de gösterilmektedir.



Şekil 4.2. Grafit-H kullanılarak farklı reaksiyon sürelerinde sentezlenen (6 saat, 24 saat, 48 saat, 72 saat, 96 saat) GO numunelerinin ATR-FTIR spektrumları

Şekil 4.2’de farklı reaksiyon sürelerinde hazırlanan bütün numunelerin spektrumlarında $3300-3850\text{ cm}^{-1}$ bölgesinde gözlenen geniş pik hidroksil bağ (-OH) yapısını göstermektedir [75]. 6 saatlik reaksiyon süresi ile yapılan spektrum analizinde, karboksil bağ ($\text{C}=\text{O}$) 1700 cm^{-1} , aromatik bağ ($\text{C}=\text{C}$) 1559 cm^{-1} , epoksi bağ ($\text{C}-\text{O}$) 1139 cm^{-1} ve alkoksi bağ ($\text{C}-\text{O}$) 1007 cm^{-1} dalga sayılarında gözlenmektedir. İlerleyen reaksiyon süresinde 24 saatte sentezlenen GO-24-ES numunesi hariç, elde edilen grafen oksitlerde ilgili yapılar (karboksil, aromatik, epoksi ve alkoksi) spektrumlarda gözlenmekte ve fonksiyonel grupların maksimum pik verdiği yaklaşık dalga sayıları Çizelge 4.1’de verilmektedir.

Çizelge 4.1. Farklı reaksiyon sürelerinde hazırlanan grafen oksitlerin fonksiyonel gruplarının yaklaşık maksimum dalga sayıları

Fonksiyonel Grup	Numune				
	GO-6-ES	GO-24-ES	GO-48-ES	GO-72-ES	GO-96-ES
	Dalga Sayısı cm^{-1}				
Karboksil Bağ (C=O)	1700	1653	1703	1698	1699
Aromatik Bağ (C=C)	1559	--	1563	1563	1558
Epoksi Bağ (C-O)	1139	1143	1127	1132	1132
Alkoksi Bağ (C-O)	1007	1002	1005	1005	1010

Olorunkosebi ve ark. [66] çalışmalarındaki FTIR analizinde $3415\text{-}3437\text{ cm}^{-1}$ aralığında hidroksil bağ (-OH), $1730\text{-}1740\text{ cm}^{-1}$ aralığında karboksil bağ (C=O), $1630\text{-}1650\text{ cm}^{-1}$ aralığında aromatik bağ (C=C), 1200 ve 1092 cm^{-1} değerlerinde sırasıyla epoksi ve alkoksi bağ (C-O) pikleri rapor edilmiştir. Tewatia ve ark. [51] tarafından yapılan çalışmada grafen oksit yapısında oluşması beklenen fonksiyonel gruplardan hidroksil, karboksil, aromatik, epoksi ve alkoksi bağları sırasıyla 3464 cm^{-1} , 1639 cm^{-1} , 1493 cm^{-1} , 1288 cm^{-1} , 1003 cm^{-1} dalga sayılarında verilmektedir. Literatür çalışmalarında yapılan incelemelerde GO'nun fonksiyonel gruplarının bağlı olduğu dalga sayılarında farklılıklar olduğu gözlenmektedir. Çizelge 4.1'de verilen farklı reaksiyon süresinde sentezlenen numunelerin fonksiyonel gruplarının dalga sayıları literatür ile uyumlu olması grafen oksitin başarılı bir şekilde elde edildiğini göstermektedir. Bununla beraber farklı reaksiyon süresinde sentezlenen bütün numunelerde oluşan C=C bağının, GO-24-ES numunesinde gözlenmemiştir.

Reaksiyon süresinin fonksiyonel gruplar üzerindeki etkisinin görülebilmesi amacıyla 6 saat reaksiyon süresine ait numunenin (GO-6-ES) spektrumu referans olarak alınmıştır. Farklı reaksiyon sürelerinde (6 saat, 24 saat, 48 saat, 72 saat, 96 saat) hazırlanan GO numunelerine ait fonksiyonel grupların pik alanları referans numunesine oranlanarak elde edilen değerler Çizelge 4.2'de verilmiştir.

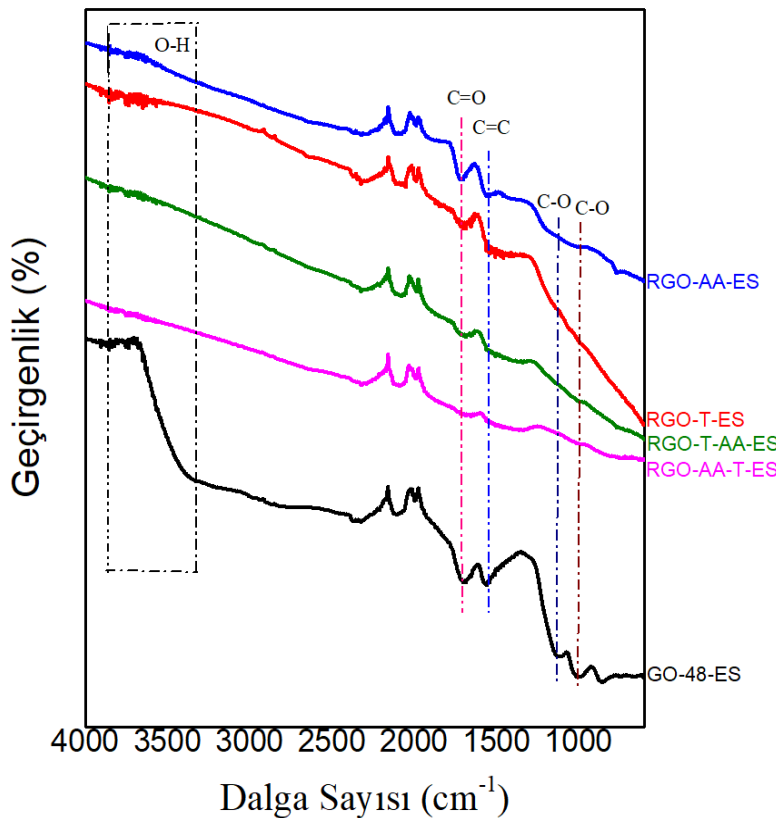
Çizelge 4.2. Farklı reaksiyon sürelerinde hazırlanan GO numunelerine ait fonksiyonel grupların pik alanlarının GO-6-ES numunesinin pik alanlarına oranı

Fonksiyonel Grup	Alanın Belirlendiği Dalga Sayısı cm^{-1}	GO-6-ES (Referans Numune)	GO-24-ES	GO-48-ES	GO-72-ES	GO-96-ES
Karboksil Bağ (C=O)	1610-1776	1	0.64	1.11	1.14	0.97
Aromatik Bağ (C=C)	1503-1610	1	0	1.52	1.41	0.35
Epoksi Bağ (C-O)	1077-1195	1	0.50	3.52	2.85	1.20
Alkoksi Bağ (C-O)	928-1058	1	0.37	2.50	2.19	0.92

Çizelge 4.2’de verilen dalga sayısı aralıklarındaki pik alanlarındaki oranlardan yola çıkılarak fonksiyonel gruplardaki değişimler incelenmiştir. Grafen oksit yapısındaki karboksil (C=O) bağının yapı için karakteristik bir özellik taşıdığı literatürde belirtilmektedir [66, 92]. Reaksiyon süresinin C=O yapısı üzerindeki değişimi, GO-48-ES numunesinde %11, GO-72-ES’de %14 artış olarak, GO-24-ES ve GO-96-ES numunelerinde ise sırasıyla %36 ve %3 azalma olarak gözlenmektedir. Oksitlenmemiş sp^2 karbon bağından kaynaklanan aromatik bağ (C=C) piki, GO-24-ES numunesinde gözlenmemektedir. C=C piki GO-48-ES numunesinde %52, GO-72-ES numunesinde %41 artış, GO-96-ES numunesinde ise %65 azalış göstermiştir. Epoksi ve alkoksi (C-O) gruplarında 48 ve 72 saat reaksiyon sürelerinde önemli bir artış olduğu gözlenmektedir. Karbon oksijen fonksiyonel gruplarındaki (karboksil, epoksi, alkoksi) artış, yapıdaki oksijen seviyesinin arttığının bir göstergesidir [61, 93, 94]. ATR-FTIR analizi sonuçları değişen reaksiyon süresiyle oksijen içeren fonksiyonel gruplardaki artışın 48 saat reaksiyon süresinde en yüksek olduğunu göstermektedir. Reaksiyon süresinin daha fazla uzamasıyla (GO-96-ES) pik alanlarında azalma görülmektedir. Nazri ve ark. [63] yaptığı farklı reaksiyon sürelerinde (24, 48, 72, 96 saat) sentezlenen GO çalışmasında 24 saatlik numunede aromatik aldehit, anhidrit, alkol ve fenol fonksiyonel grupları bulunurken, 96 saatlik numunede karboksilik asit, alkoksi, alifatik, alkol ve fenol gruplarıyla daha fazla oksijen içeren grup olduğunu göstermişlerdir. Sonuç olarak da Nazri ve ark. [63] yaptıkları FTIR analizi ile en iyi oksitlenen numune için 96 saat reaksiyon süresinin iyi olduğu belirtilirken, bu çalışmada 48 saat reaksiyon süresi ile en iyi

oksitlenmiş GO elde edilmiştir. Costa ve ark. [95] yaptığı çalışmada reaksiyon süresindeki artış ile (5 dk, 30 dk, 1 saat, 3, saat, 24 saat) epoksi ve alkoksi pik şiddetlerinde artış olduğu sonucuna varmışlardır. Bu çalışmada artan reaksiyon süresi ile hazırlanan GO numunelerinde epoksi ve alkoksi piklerindeki en çok artış 48 saat süren reaksiyon süresi ile hazırlanan GO-48-ES numunesinde gözlenmiştir.

En iyi reaksiyon süresi olarak belirlenen 48 saat ile hazırlanan GO-48-ES numunesi referans olarak alınarak farklı indirgeme yöntemleri ile RGO'lar hazırlanmıştır. Kimyasal, termal ve çoklu indirgeme yöntemleri kullanılarak indirgenmiş grafen oksit malzemeleri sentezlenmiştir. Kimyasal indirgeme işleminde kimyasal indirgeyici ajan olarak askorbik asit kullanılmıştır. Termal indirgeme işlemi 20 ml/dk H_2 gaz akışı ortamında $450^\circ C$ sıcaklıkta gerçekleştirilmiştir. Çoklu indirgeme yöntemleri termal indirgeme yöntemini kimyasal indirgeme yönteminin takip etmesi ve bu yöntemlerin yer değiştirmesi ile gerçekleştirilmiştir. GO-48-ES, RGO-AA-ES (kimyasal indirgeme) RGO-T-ES (termal indirgeme) ve RGO-AA-T-ES (kimyasal+termal), RGO-T-AA-ES (termal+kimyasal) numunelerinin ATR-FTIR spektrumları Şekil 4.3'te verilmiştir.



Şekil 4.3. GO-48-ES, RGO-T-ES, RGO-AA-ES, RGO-AA-T-ES, RGO-T-AA-ES numunelerinin ATR-FTIR spektrumları

Grafen oksitten, indirgenmiş grafen oksit sentezi sırasındaki oksijensizleşme nedeniyle, bütün RGO örneklerinde 3300-3850 cm^{-1} 'deki hidroksil bağ (-OH) piki beklenildiği gibi tamamen kaybolmuştur. Hidrofilik yapının değişmesi/kaybolması istenilen bir durumdur. 48 saat reaksiyon süresi referans alınarak sentezlenen RGO'ların spektrum analizinde; tek bağa sahip oksijen içeren gruplardan epoksi bağ (C-O) ve alkoksi bağ (C-O) pikleri görülmemiştir. Karboksil bağ (C=O) ve aromatik bağ (C=C) pikleri sırasıyla RGO-AA-ES numunesinde 1718 cm^{-1} , 1560 cm^{-1} ; RGO-T-ES numunesinde 1699 cm^{-1} , 1559 cm^{-1} ; RGO-T-AA-ES numunesinde 1698 cm^{-1} , 1558 cm^{-1} ; RGO-AA-T-ES numunesinde 1698 cm^{-1} , 1558 cm^{-1} dalga sayılarında gözlenmektedir. RGO-AA-T-ES numunesinde C=C bağının daha geniş alana yayılarak şiddetinde azalma gözlenmiştir. Grafen oksitten sentezlenen indirgenmiş grafen oksitlerdeki fonksiyonel grupların maksimum pik verdiği yaklaşık dalga sayıları Çizelge 4.3'te verilmektedir.

Çizelge 4.3. GO-48-ES, RGO-AA-ES, RGO-T-ES, RGO-T-AA-ES, RGO-AA-T-ES numunelerinin fonksiyonel gruplarının yaklaşık maksimum dalga sayıları

Fonksiyonel Grup	Numune				
	GO-48-ES	RGO-AA-ES	RGO-T-ES	RGO-T-AA-ES	RGO-AA-T-ES
	Dalga Sayısı cm^{-1}				
Karboksil Bağ (C=O)	1703	1718	1699	1698	1698
Aromatik Bağ (C=C)	1563	1560	1559	1558	1558
Epoksi Bağ (C-O)	1127	--	--	--	--
Alkoksi Bağ (C-O)	1005	--	--	--	--

Literatürde GO'nun indirgenmesiyle hazırlanan RGO'ların yapısında beklenen fonksiyonel gruplar incelenmiş ve EK-2 Çizelge 2.1'de özetlenmiştir. Tewatia ve ark. [51] C=C bağ karakteristik pikini 1493 cm^{-1} 'de, Tucureanu ve ark. [96] çalışmalarında 1560-1575 cm^{-1} aralığında verilmiş ve bu değerlerin çalışmada da bulunan dalga sayısı değerleri ile uyumlu olduğu sonucuna varılmıştır.

Farklı indirgeme yöntemlerinin etkisinin incelemek amacıyla GO'nun indirgenmesiyle RGO eldesinde 48 saat reaksiyon süresine ait numunenin (GO-48-ES) spektrumu referans alınarak analizler yapılmıştır. Farklı indirgeme yöntemlerinde (termal, kimyasal, termal+kimyasal, kimyasal+termal) hazırlanan RGO numunelerine ait fonksiyonel grupların pik alanları referans numunenin pik alanına oranı ile elde edilen değerler Çizelge 4.4'te verilmiştir.

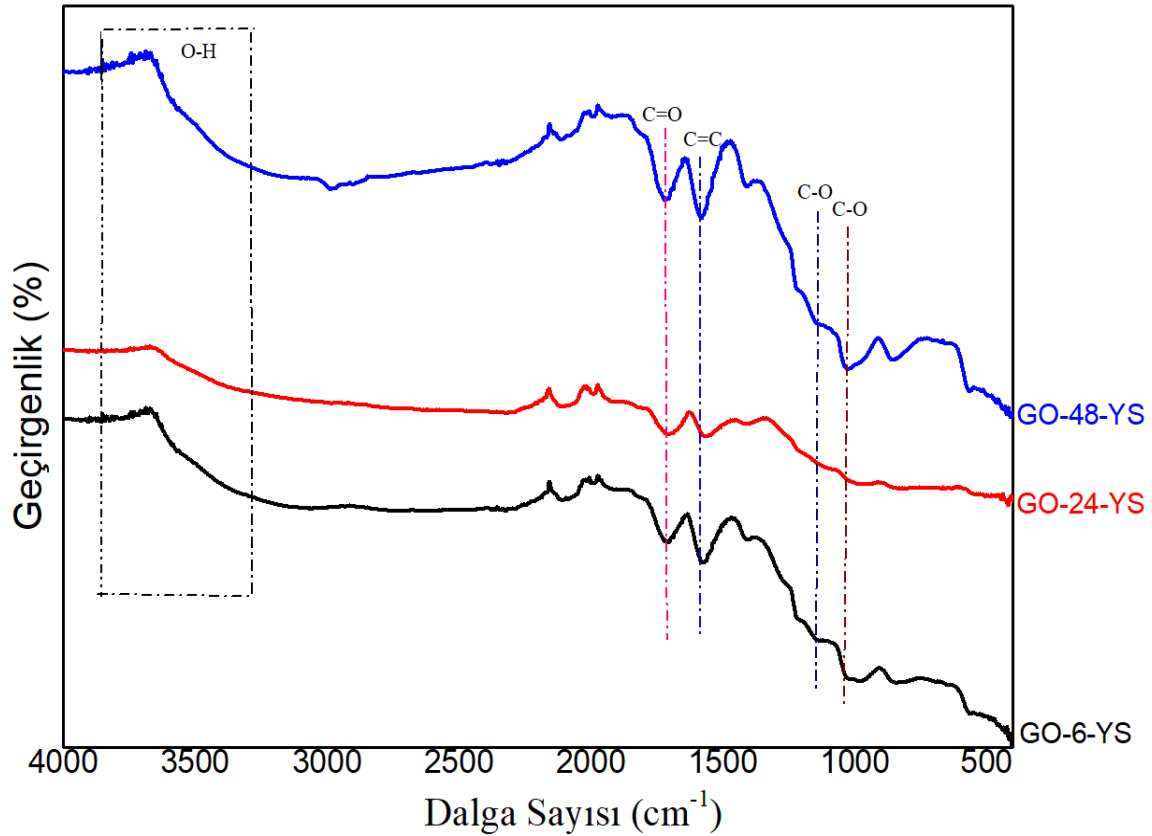
Çizelge 4.4. GO-48-ES, RGO-AA-ES, RGO-T-ES, RGO-T-AA-ES, RGO-AA-T-ES numunelerine ait fonksiyonel grupların pik alanlarının referans numunenin (GO-48-ES) pik alanlarına oranı

Fonksiyonel Grup	Alanın Ölçüldüğü Dalga Sayısı (cm^{-1})	GO-48-ES (Referans Numune)	Tekli İndirgeme		Çoklu İndirgeme	
			Kimyasal	Termal	Termal + Kimyasal	Kimyasal + Termal
			RGO-AA-ES	RGO-T-ES	RGO-T-AA-ES	RGO-AA-T-ES
Karboksil Bağ (C=O)	1610-1776	1	0.75	0.46	0.34	0.18
Aromatik Bağ (C=C)	1453-1610	1	0.90	0.99	0.44	0.15
Epoksi Bağ (C-O)	1077-1195	1	0	0	0	0
Alkoksi Bağ (C-O)	928-1058	1	0	0	0	0

Çizelge 4.4'te verilen dalga sayısı aralıklarındaki pik alanlarındaki oranlar değerlendirilerek fonksiyonel gruplardaki değişimler incelenmiştir. Aromatik bağ (C=C) yapısının referans alınan GO-48-ES numunesine kıyasla; RGO-T numunesinde yaklaşık olarak aynı kaldığı, RGO-AA-ES, RGO-T-AA-ES ve RGO-AA-T-ES numunelerinde sırasıyla %10, %56 ve %85 azalma gözlenmiştir. Karboksil bağ (C=O) yapısının numunelerdeki değişimi RGO-T-ES'de %54, RGO-AA-ES'de %25, RGO-T-AA-ES'de %66 ve RGO-AA-T-ES'de %82 azalış olarak belirlenmiştir. Yapılan tekli ve çoklu indirgeme işlemlerinin hepsinde epoksi ve alkoksi (C-O) yapısının belirgin şekilde kaybolduğu görülmüştür. Tekli indirgeme yöntemlerinde RGO-T-ES'deki C=O pik şiddeti RGO-AA-ES'deki pik şiddetine oranla daha çok azaldığı görülmüştür. Tekli indirgeme yöntemlerinde GO'nun karakteristik piki olan C=O bağının çok fazla giderilemediği, çoklu indirgeme yöntemlerinde bu bağın RGO-AA-T-ES numunesinde daha iyi uzaklaştırıldığı sonucuna varılmıştır. Bu durum tekli indirgemenin dezavantajı olan oksijen içeren fonksiyonel grupların uzaklaştırılmasında yeterli olmadığını, çoklu indirgeme ile sentezlenen RGO'larda daha iyi verim alındığı sonucuna varılmıştır [43]. Farklı indirgeme yöntemleri ile hazırlanan RGO numunelerinin hepsinde karboksil bağ (C=O) pikinin şiddeti azalsa da FTIR spektrumlarında gözlenmektedir. Yapıda oksijenli grup içeren indirgenmiş grafen oksitlerin elde edildiği sonucuna varılmıştır [97]. 1900 cm^{-1} ile 2400 cm^{-1} arasında gözlenen küçük titreşimler ATR cihazının karakteristik titreşim pikleridir.

4.2.2. Grafit-D kullanılarak sentezlenen GO-YS ve RGO-YS numunelerinin ATR-FTIR analizleri

Grafit-D kullanılarak ise 6 saat, 24 saat ve 48 saat reaksiyon sürelerinde sentez çalışmaları tekrar edilmiştir. Elde edilen grafen oksitlerin ATR-FTIR spektrumları Şekil 4.4'te verilmektedir. Grafit-D numunesinin ATR-FTIR spektrumları EK-2'de Şekil 2.1'de gösterilmektedir.



Şekil 4.4. Grafit-D kullanılarak farklı reaksiyon sürelerinde sentezlenen (6 saat, 24 saat, 48 saat) GO numunelerinin ATR-FTIR spektrumları

Şekil 4.4'te Grafit-D ile farklı reaksiyon sürelerinde hazırlanan numunelerinin spektrumlarında 3300-3850 cm⁻¹ bölgesinde geniş bir pik olarak -OH yapısı gözlenmiştir. Numunelerin spektrum analizinde, karboksil bağı (C=O) 1718 cm⁻¹, aromatik bağı (C=C) 1577 cm⁻¹, epoksi bağı (C-O) 1148 cm⁻¹ ve alkoksi bağı (C-O) yapıları 1020 cm⁻¹ dalga sayılarında gözlenmektedir. Artan reaksiyon süresinde elde edilen grafen oksitlerde ilgili yapılar (karboksil, aromatik, epoksi ve alkoksi) spektrumlarda gözlenmekte ve fonksiyonel grupların maksimum pik verdiği yaklaşık dalga sayıları Çizelge 4.5'te özetlenmiştir.

Çizelge 4.5. Grafit-D kullanılarak farklı reaksiyon sürelerinde hazırlanan (6 saat, 24 saat, 48 saat) grafen oksitlerin fonksiyonel gruplarının yaklaşık maksimum dalga sayıları

Fonksiyonel Grup	Numune		
	GO-6-YS	GO-24-YS	GO-48-YS
	Dalga Sayısı cm^{-1}		
Karboksil Bağ (C=O)	1718	1704	1718
Aromatik Bağ (C=C)	1577	1563	1578
Epoksi Bağ (C-O)	1148	1103	1144
Alkoksil Bağ (C-O)	1020	1009	1026

Nazri ve ark. [63] FTIR analizi çalışmalarında $2500\text{-}3300\text{ cm}^{-1}$ aralığında hidroksil bağ (-OH), $1680\text{-}1720\text{ cm}^{-1}$ aralığında karboksil bağ (C=O), $1100\text{-}1300$ ve $1000\text{-}1300\text{ cm}^{-1}$ aralıklarında sırasıyla epoksi ve alkoksil bağ (C-O) pikleri bulunmuştur. Tucureanu ve ark. [96] çalışmalarında $3350\text{-}3600\text{ cm}^{-1}$ aralığında hidroksil bağ (-OH), $1665\text{-}1720\text{ cm}^{-1}$ aralığında karboksil bağ (C=O), $1618\text{-}1680\text{ cm}^{-1}$ aralığında aromatik bağ (C=C), $1115\text{-}1150\text{ cm}^{-1}$ aralığında epoksi bağ (C-O) ve $1040\text{-}1080\text{ cm}^{-1}$ aralığında da alkoksil bağ (C-O) pikleri bulunmuştur. Seredych ve ark. [98] tarafından yapılan çalışmada grafen oksit yapısında oluşması beklenen fonksiyonel gruplardan hidroksil, karboksil, aromatik ve alkoksil bağları sırasıyla $3000\text{-}3700\text{ cm}^{-1}$ aralığında, 1720 cm^{-1} , 1570 cm^{-1} , 1040 cm^{-1} dalga sayılarında görülmüştür. Literatür çalışmalarında yapılan incelemelerde GO'nun fonksiyonel gruplarının bağlı olduğu dalga sayılarında ve fonksiyonel gruplarda da farklılıklar olduğu gözlenmektedir. Çizelge 4.5'te verilen farklı reaksiyon süresinde sentezlenen numunelerin fonksiyonel gruplarının dalga sayılarının literatür ile uyumlu olması grafen oksitin başarılı bir şekilde hazırlandığını göstermektedir.

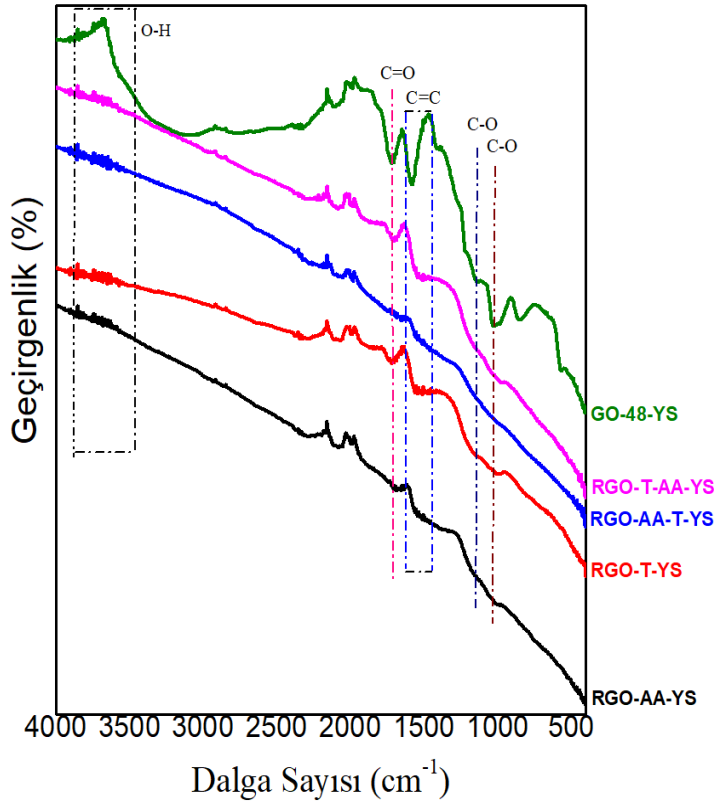
Grafit-H ile hazırlanan GO-48-ES numunelerinde yapıldığı gibi reaksiyon süresinin fonksiyonel gruplar üzerindeki etkisinin görülebilmesi amacıyla 6 saat reaksiyon süresine ait numunenin (GO-6-YS) spektrumu referans olarak alınmıştır. Farklı reaksiyon sürelerinde (6 saat, 24 saat, 48 saat) hazırlanan GO numunelerine ait fonksiyonel grupların pik alanları referans numunesine oranlanarak elde edilen değerler Çizelge 4.6'da verilmiştir.

Çizelge 4.6. Farklı reaksiyon sürelerinde hazırlanan GO numunelerine ait fonksiyonel grupların pik alanlarının GO-6-YS numunesinin pik alanlarına oranı

Fonksiyonel Grup	Alanın Belirlendiği Dalga Sayısı cm^{-1}	GO-6-YS (Referans Numune)	GO-24-YS	GO-48-YS
Karboksil Bağ (C=O)	1638-1785	1	0.70	1.51
Aromatik Bağ (C=C)	1479-1625	1	0.48	1.24
Epoksi Bağ (C-O)	1077-1189	1	0.35	1.37
Alkoksil Bağ (C-O)	914-1064	1	0.29	1.20

Çizelge 4.6’da verilen dalga sayısı aralıklarındaki pik alanlarındaki oranlardan yola çıkılarak Grafit-D kullanılarak yeniden sentezlenen GO’ların fonksiyonel gruplarındaki değişimlerde incelenmiştir. Grafen oksit yapısındaki karakteristik pik olan karboksil (C=O) bağı, reaksiyon süresindeki değişim ile GO-6-YS referans numunesine kıyasla GO-24-YS numunesinde %30 azalma, GO-48-YS numunesinde %51 artış gözlenmiştir. Bu artış Grafit-H ile hazırlanan GO-48-ES numunesindeki artıştan daha yüksek bulunmuştur. Aromatik bağ (C=C) piki, GO-24-YS numunesinde %52 azalış, GO-48-YS numunesinde %24 artış göstermiştir. Epoksi ve alkoksil (C-O) gruplarında 48 saat reaksiyon süresinde önemli bir artış olduğu, 24 saatlik numunede önemli azalma gözlenmektedir. ATR-FTIR analizine göre Grafit-D kullanılarak hazırlanan GO numunelerinde en iyi oksitlenmenin 48 saat reaksiyon süresinde olduğu bulunmuştur.

En iyi oksitlenen grafen oksit numunesi ile farklı indirgeme yöntemlerinin (kimyasal, termal ve termal+kimyasal, kimyasal+termal) kullanılarak indirgenmiş grafen oksit malzemeleri hazırlanmıştır. GO-48-YS, RGO-AA-YS (kimyasal indirgeme) RGO-T-YS (termal indirgeme) ve RGO-AA-T-YS (kimyasal+termal), RGO-T-AA-YS (termal+kimyasal) numunelerinin ATR-FTIR spektrumları Şekil 4.5’te verilmiştir.



Şekil 4.5. GO-48-YS, RGO-T-YS, RGO-AA-YS, RGO-AA-T-YS, RGO-T-AA-YS numunelerinin ATR-FTIR spektrumları

Şekil 4.5'te görüldüğü gibi grafen oksitten, indirgenmiş grafen oksit sentezi sırasındaki oksijensizleşme nedeniyle, bütün RGO örneklerinde $3300-3850\text{ cm}^{-1}$ 'deki hidroksil bağ (-OH) piki kaybolmuştur. Karboksil bağ (C=O) ve aromatik bağ (C=C) pikleri sırasıyla RGO-AA-YS numunesinde 1701 cm^{-1} , 1560 cm^{-1} ; RGO-T-AA-YS numunesinde 1701 cm^{-1} , 1560 cm^{-1} ; RGO-AA-T-YS numunesinde 1702 cm^{-1} , 1560 cm^{-1} ; RGO-T-YS numunesinde 1719 cm^{-1} , 1561 cm^{-1} dalga sayılarında gözlenmektedir. Ayrıca RGO-T-YS numunesinde karboksil ve aromatik bağlara ek olarak düşük şiddette 1138 cm^{-1} 'de epoksi bağ da görülmüştür. RGO numunelerin de termal indirgeme ile hazırlanan RGO-T-YS numunesinde epoksi bağ (C-O) görülmemiştir. Bütün indirgenmiş grafen oksit numunelerde alkoksil bağ (C-O) pikleri görülmemiştir. RGO numunelerinde GO numunesine kıyasla pikler daha da genişlemiştir. RGO-AA-T-YS numunesinde aromatik bağ (C=C) pikinin şiddeti azalmış ve pik yayvanlaşmıştır. Grafen oksitten sentezlenen indirgenmiş grafen oksitlerdeki fonksiyonel grupların maksimum pik verdiği yaklaşık dalga sayıları Çizelge 4.7'de verilmektedir.

Çizelge 4.7. GO-48-YS, RGO-AA-YS, RGO-T-YS, RGO-AA-T-YS, RGO-T-AA-YS numunelerinin fonksiyonel gruplarının yaklaşık maksimum dalga sayıları

Fonksiyonel Grup	Numune				
	GO-48-YS (Referans Numune)	RGO-AA-YS	RGO-T-YS	RGO-T-AA-YS	RGO-AA-T-YS
	Dalga Sayısı cm^{-1}				
Karboksil Bağı (C=O)	1718	1701	1719	1701	1702
Aromatik Bağı (C=C)	1579	1560	1561	1560	1560
Epoksi Bağı (C-O)	1133	--	1138	--	--
Alkoksi Bağı (C-O)	1023	--		--	--

Literatürde GO'nun indirgenmesi yöntemiyle sentezlenen RGO'ların yapısında beklenen fonksiyonel gruplar incelenmiş ve EK-2 Çizelge 2.1'de özetlenmiştir. RGO'nun yapısında beklenen karakteristik aromatik bağ (C=C) piki ATR-FTIR analizinde $1560\text{-}1580\text{ cm}^{-1}$ dalga sayısı aralığında bulunmuştur. Bulunan dalga sayısı aralığı Haidry ve ark. [99] 2020 yılında, Andrijanto ve ark. [75] yaptıkları çalışmada bulunan değerlerle uyumluluğu görülmüştür. Çizelge 4.7'de verilen farklı indirgeme yöntemlerinde sentezlenen numunelerin fonksiyonel gruplarının dalga sayıları literatür ile uyumlu olması indirgeme işleminin başarılı bir şekilde gerçekleştiğini göstermektedir.

Grafit-D kaynağı kullanılarak sentezlenen GO-48-YS numunesinin spektrumu referans olarak alınmıştır. RGO numunelerine ait fonksiyonel grupların pik alanları referans numunesine oranlanarak elde edilen değerler Çizelge 4.8'de verilmiştir.

Çizelge 4.8. GO-48-YS, RGO-AA-YS, RGO-T-YS, RGO-T-AA-YS, RGO-AA-T-YS numunelerine ait fonksiyonel grupların pik alanları yüzdesi

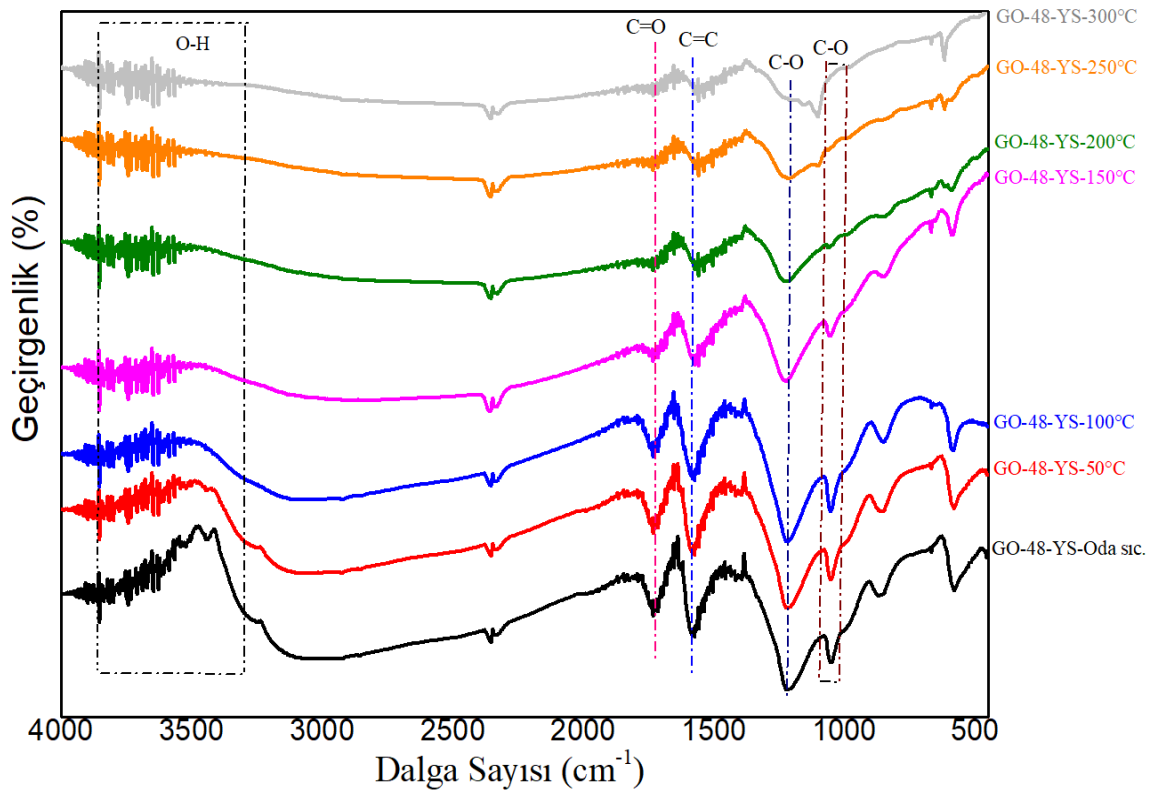
Fonksiyonel Grup	GO-48-YS (Referans Numune)	Tekli İndirgeme		Çoklu İndirgeme	
		Kimyasal	Termal	Termal+Kimyasal	Kimyasal+Termal
		RGO-AA-YS	RGO-T-YS	RGO-T-AA-YS	RGO-AA-T-YS
Karboksil Bağ (C=O)	1.00	0.51	0.80	0.64	0.34
Aromatik Bağ (C=C)	1.00	2.27	1.75	2.11	2.49
Epoksi Bağ (C-O)	1.00	0.00	0.59	0.00	0.00
Alkoksi Bağ (C-O)	1.00	0.00	0.00	0.00	0.00

Çizelge 4.8’de verilen pik alanlarının referans numunesine oranla fonksiyonel gruplardaki değişimler incelenmiştir. Karboksil bağın RGO-AA-YS numunesinde %49, RGO-T-YS numunesinde %20, RGO-AA-T-YS numunesinde %66 ve RGO-T-AA-YS numunesinde %34 azaldığı görülmüştür. Kimyasal, termal+kimyasal, kimyasal+termal indirgeme yöntemlerinde epoksi ve alkoksi bağları tamamen kaybolmuştur. Termal indirgemeye hazırlanan RGO-T-YS numunesinde epoksi bağının %59 kaldığı görülmüştür. Kimyasal indirgemenin termal indirgemeye göre yapıda daha az oksijen içeren fonksiyonel grup bıraktığı görülmüştür. Çoklu indirgeme yöntemleri ile sentezlenen numunelerde yöntem sıralamasının oksijen içeren fonksiyonel grup gidermede de farklı etkileri olduğu sonucuna ulaşılmıştır. En çok oksijen içeren fonksiyonel grupların termal+kimyasal indirgeme ile giderildiği sonucuna varılmıştır.

4.3. Sıcaklık Kontrollü Katı Hücrede İndirgeme Sırasında Oluşan Ürünlerin FTIR Analizi

Grafit-D kaynağı kullanılarak hazırlanan GO-48-YS, RGO-AA-YS ve RGO-T-YS numuneleri kullanılmıştır. Sıcaklık kontrollü katı hücre kullanılarak grafen oksitlerin fonksiyonel gruplarının sıcaklık ile değişimleri araştırılmıştır. Bu amaçla oda sıcaklığı-300°C aralığında He ve He+H₂ gaz karışımlarıyla çalışılmıştır. Helyum (He) gazı ortamında

GO-48-YS numunesinin oda sıcaklığı-300°C aralığında 50°C'lik artışlarla 10'ar dk sıcaklık kontrollü katı hücresinde beklenerek elde edilen FTIR spektrumları Şekil 4.6'da verilmiştir. Bu çalışmada öncelikle KBr peletin oda sıcaklığı-300°C aralığında 50°C'lik sıcaklık artışı ile spektrumları alınmıştır. Daha sonra KBr+Numune içeren peletin oda sıcaklığı-300°C aralığında 50°C'lik sıcaklık artışı ile spektrumları alınmıştır. "Spectrum One" programı kullanılarak Numune+KBr spektrumundan KBr spektrumu farkı alınarak numunenin spektrumu elde edilmiştir. GO-48-YS numunesinin farklı sıcaklıklarda elde edilen spektrumları Şekil 4.6 gösterilmiştir.



Şekil 4.6. FTIR Katı Hücrede He gazı akışı ortamında farklı sıcaklıklarda GO-48-YS numunesi ile elde edilen spektrumlar

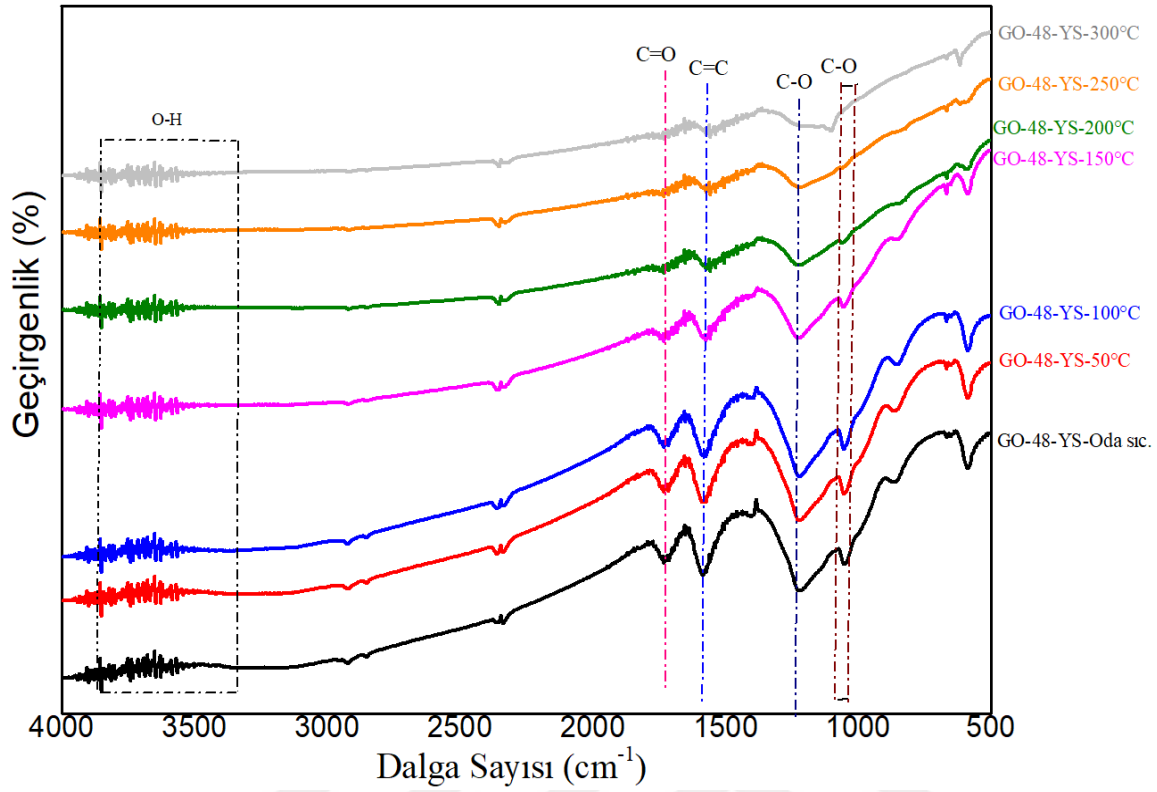
Şekil 4.6'da verilen oda sıcaklığında He ortamındaki GO-48-YS numunesinin spektrum analizinde 3300-3850 cm^{-1} aralığında geniş hidroksil bağ (-OH) piki görülmüş ve 150°C sıcaklıktan sonra bu pik kaybolmuştur. Oda sıcaklığındaki numunede 1722 cm^{-1} 'de karboksil bağ (C=O), 1570 cm^{-1} 'de aromatik bağ (C=C), 1212 cm^{-1} 'de epoksi bağ (C=O) ve 1047 cm^{-1} 'de alkoksi bağ (C=O) ilgili dalga sayılarında görülmüştür. Artan sıcaklık ile fonksiyonel grupların maksimum pik verdiği yaklaşık dalga sayıları Çizelge 4.9'da özetlenmiştir.

Çizelge 4.9. Grafit-D kullanılarak sentezlenen GO-48-YS numunesinin farklı sıcaklıklarda He ortamında sıcaklık kontrollü katı hücresinde FTIR analiziyle elde edilen fonksiyonel grupların yaklaşık maksimum dalga sayıları

Numune Adı	Fonksiyonel Gruplar			
	Karboksil Bağ (C=O)	Aromatik Bağ (C=C)	Epoksi Bağ (C-O) + C-C	Alkoksil Bağ (C-O)
	Dalga Sayısı (cm ⁻¹)			
GO-48-YS-Oda sıc.- He	1722	1570	1212	1047
GO-48-YS-50°C- He	1732	1579	1212	1050
GO-48-YS-100°C- He	1729	1582	1215	1053
GO-48-YS-150°C- He	1735	1573	1215	1050
GO-48-YS-200°C- He	-	1567	1218	-
GO-48-YS-250°C- He	-	1564	1212	-
GO-48-YS-300°C- He	-	1564	-	-

Ossonon ve ark. [100] çalışmalarında 1725 cm⁻¹'de karboksil (C=O) bağını, 1550 cm⁻¹'de aromatik (C=C) bağını, 1223 cm⁻¹'de epoksi (C-O) bağını ve 1048 cm⁻¹'de alkoksil (C-O) bağını bulmuşlardır. Oda sıcaklığındaki GO-48-YS numunesinin elde edilen dalga sayıları FTIR-ATR analizinde elde edilen dalga sayıları ve literatürle de uyumlu olduğu görülmüştür. Çizelge 4.9'a göre artan sıcaklıkla ile karboksil bağın ve alkoksil bağlarının 150°C'den sonra, epoksi bağın ise 250°C'den sonra kaybolduğu görülmüştür.

He ortamında yapılan bu işlemler He+H₂ ortamında tekrarlanmıştır. GO-48-YS numunesi He+H₂ gaz karışımı ortamında oda sıcaklığı-300°C aralığındaki FTIR katı hücre analizinden elde edilen spektrumlar Şekil 4.7'de verilmiştir.



Şekil 4.7. FTIR katı hücrede He+H₂ gazı akışı ortamında farklı sıcaklıklarda GO-48-YS numunesi ile elde edilen spektrumlar

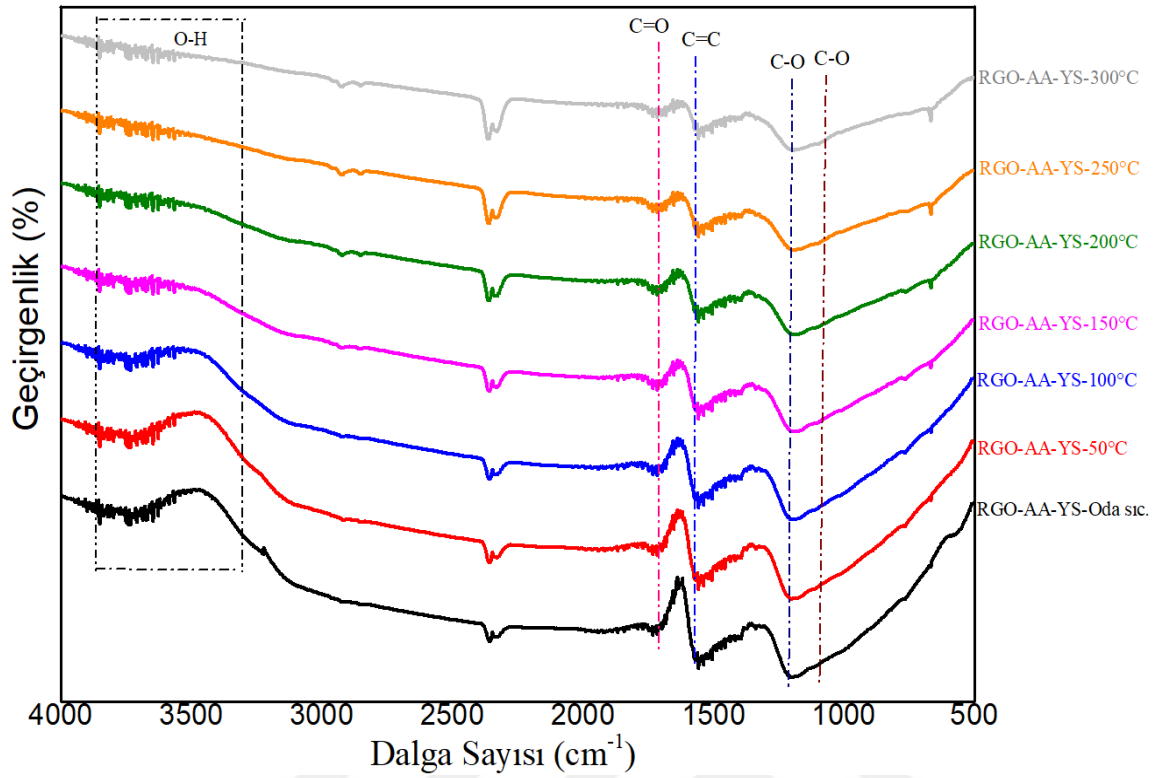
Şekil 4.7’de He+H₂ gaz karışımıyla GO-48-YS numunesinin artan sıcaklıkla beraber fonksiyonel gruplarındaki değişim incelenmiştir. Oda sıcaklığında He+H₂ ortamındaki GO-48-YS-Oda sıc. numunesinin spektrum analizinde 3300-3850 cm⁻¹ aralığında yayvan -OH piki görülmüş ve 100°C sıcaklıktan sonra bu pik kaybolmuştur. Oda sıcaklığındaki numunede 1722 cm⁻¹’de karboksil bağı (C=O), 1586 cm⁻¹’de aromatik bağı (C=C), 1218 cm⁻¹’de epoksi bağı (C=O) ve 1050 cm⁻¹’de alkoksi bağı (C=O) ilgili dalga sayılarında görülmüştür. Artan sıcaklık ile diğer numunelere ait fonksiyonel grupların maksimum pik verdiği yaklaşık dalga sayıları Çizelge 4.10’da özetlenmiştir.

Çizelge 4.10. Grafit-D kullanılarak sentezlenen GO-48-YS numunesinin farklı sıcaklıklarda He+H₂ ortamında sıcaklık kontrollü katı hücresinde FTIR analiziyle elde edilen fonksiyonel grupların yaklaşık maksimum dalga sayıları

Numune Adı	Fonksiyonel Gruplar			
	Karboksil Bağ (C=O)	Aromatik Bağ (C=C)	Epoksi Bağ (C-O)	Alkoksil Bağ (C-O)
	Dalga Sayısı (cm ⁻¹)			
GO-48-YS-Oda sıc.- He+H ₂	1722	1586	1218	1050
GO-48-YS-50°C- He+H ₂	1722	1582	1218	1050
GO-48-YS-100°C- He+H ₂	1729	1582	1218	1050
GO-48-YS-150°C- He+H ₂	-	1573	1221	1050
GO-48-YS-200°C- He+H ₂	-	1573	1218	-
GO-48-YS-250°C- He+H ₂	-	1564	1212	-
GO-48-YS-300°C- He+H ₂	-	1564	-	-

Çizelge 4.10’da GO-48-YS numunesinin sıcaklık kontrollü katı hücresinde He+H₂ ortamında FTIR analizinde artan sıcaklıkla 100°C’den sonra karboksil bağın ve 150°C’den sonra alkoksil bağlarının, 250°C’den sonra epoksi bağın kaybolduğu görülmüştür. Bulunan dalga sayılarının oda sıcaklığındaki numune için FTIR-ATR analizinde elde edilen dalga sayıları ve literatürle de uyumluluğu yeniden görülmüştür.

Askorbik asit kullanılarak kimyasal indirgeme işlemi ile hazırlanmış RGO-AA-YS numunesinin He gazı ortamında FTIR katı hücre analizi ile edilen spektrumları Şekil 4.8’de verilmiştir.



Şekil 4.8. FTIR Katı Hücrede He gazı akışı ortamında farklı sıcaklıklarda RGO-AA-YS numunesi ile elde edilen spektrumlar

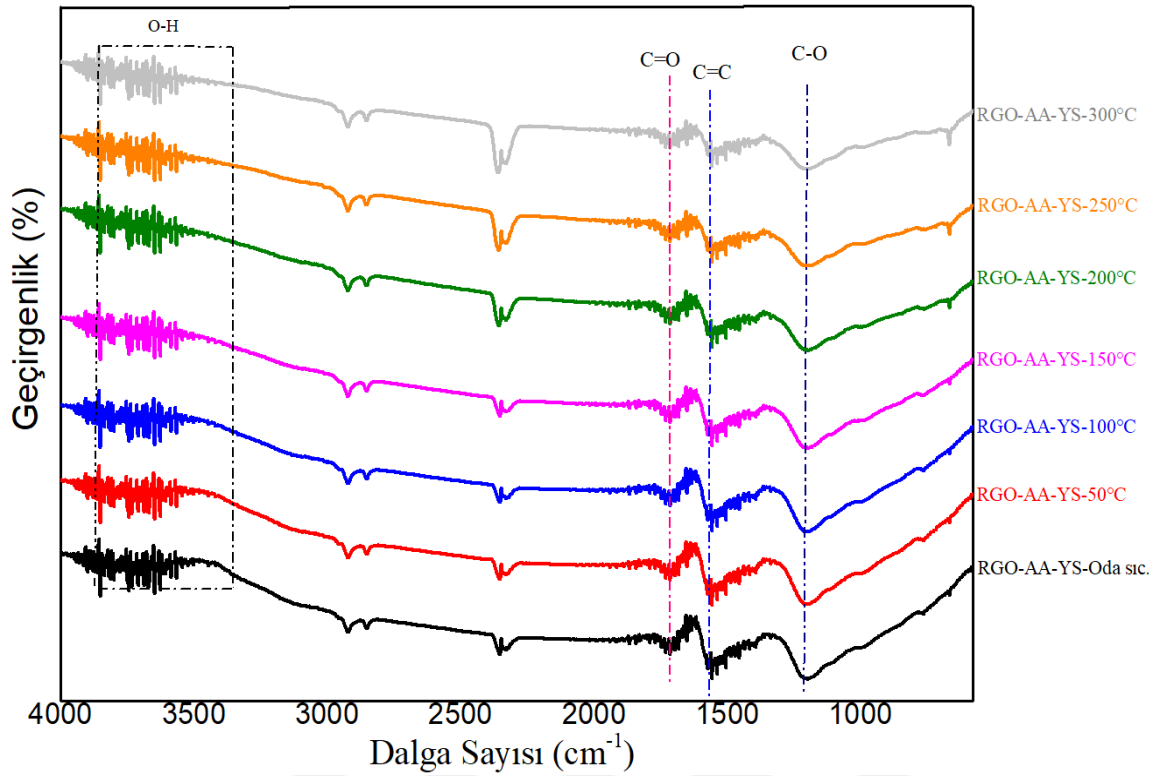
Şekil 4.8’de verilen RGO-AA-YS numunenin He gazı ortamında değişen sıcaklıkla beraber fonksiyonel gruplarındaki değişimi incelenmiştir. Oda sıcaklığında He ortamındaki RGO-AA-YS numunesinin spektrum analizinde $3300-3850\text{ cm}^{-1}$ aralığında geniş -OH piki görülmüş ve 100°C sıcaklıktan sonra bu pik kaybolmuştur. Bu pikin ATR-FTIR analizinde olmayıp sıcaklık kontrollü katı hücre analizinde görülmesi numunenin beklerken nem kapmış olmasından kaynaklanabileceğini düşündürmüştür. Oda sıcaklığındaki GO-48-YS numunesinde 1694 cm^{-1} ’de karboksil bağı (C=O), 1554 cm^{-1} ’de aromatik bağı (C=C) ve 1193 cm^{-1} ’de epoksi bağı (C=O) ve C-C-O gerilme bağlarını ilgili dalga sayılarında görülmüştür. Artan sıcaklık ile diğer numunelere ait fonksiyonel grupların maksimum pik verdiği yaklaşık dalga sayıları Çizelge 4.11’de özetlenmiştir.

Çizelge 4.11. Kimyasal indirgemeye hazırlanan RGO-AA-YS numunesinin farklı sıcaklıklarda He ortamında sıcaklık kontrollü katı hücresinde FTIR analiziyle elde edilen fonksiyonel grupların yaklaşık maksimum dalga sayıları

Numune Adı	Fonksiyonel Gruplar			
	Karboksil Bağ (C=O)	Aromatik Bağ (C=C)	Epoksi Bağ (C-O, C-C-O)	Alkoksil Bağ (C-O)
	Dalga Sayısı (cm ⁻¹)			
RGO-AA-YS-Oda sic.- He	1694	1554	1193	-
RGO-AA-YS-50°C- He	1698	1558	1196	-
RGO-AA-YS-100°C- He	1694	1554	1196	-
RGO-AA-YS-150°C- He	1691	1558	1196	-
RGO-AA-YS-200°C- He	1694	1558	1196	-
RGO-AA-YS-250°C- He	-	1558	1196	-
RGO-AA-YS-300°C- He	-	1558	1196	-

Haidry ve ark. [99] yaptıkları çalışmada 1653 cm⁻¹'de C=O bağı, 1558 cm⁻¹'de C=C bağı, 1100-1210 cm⁻¹ aralığında C-O bağı bulmuşlardır. Çizelge 4.11'de verilen dalga sayılarının literatürle uyumluluğu görülmüştür. Artan sıcaklıkla beraber 200°C'den sonra karboksil (C=O) bağı kaybolduğu görülmüştür. FTIR-ATR analizinde RGO-AA-YS numunesinde epoksi bağıda görülmezken katı hücre analizinde epoksi bağı görülmüştür. Bu durumun çekim tekniğindeki hassasiyetten kaynaklandığı düşünülmektedir.

RGO-AA-YS numunesinin He+H₂ gazı ortamında FTIR katı hücre analizi ile edilen spektrumları Şekil 4.9'da verilmiştir.



Şekil 4.9. FTIR katı hücrede He+H₂ gazı akışı ortamında farklı sıcaklıklarda RGO-AA-YS numunesi ile elde edilen spektrumlar

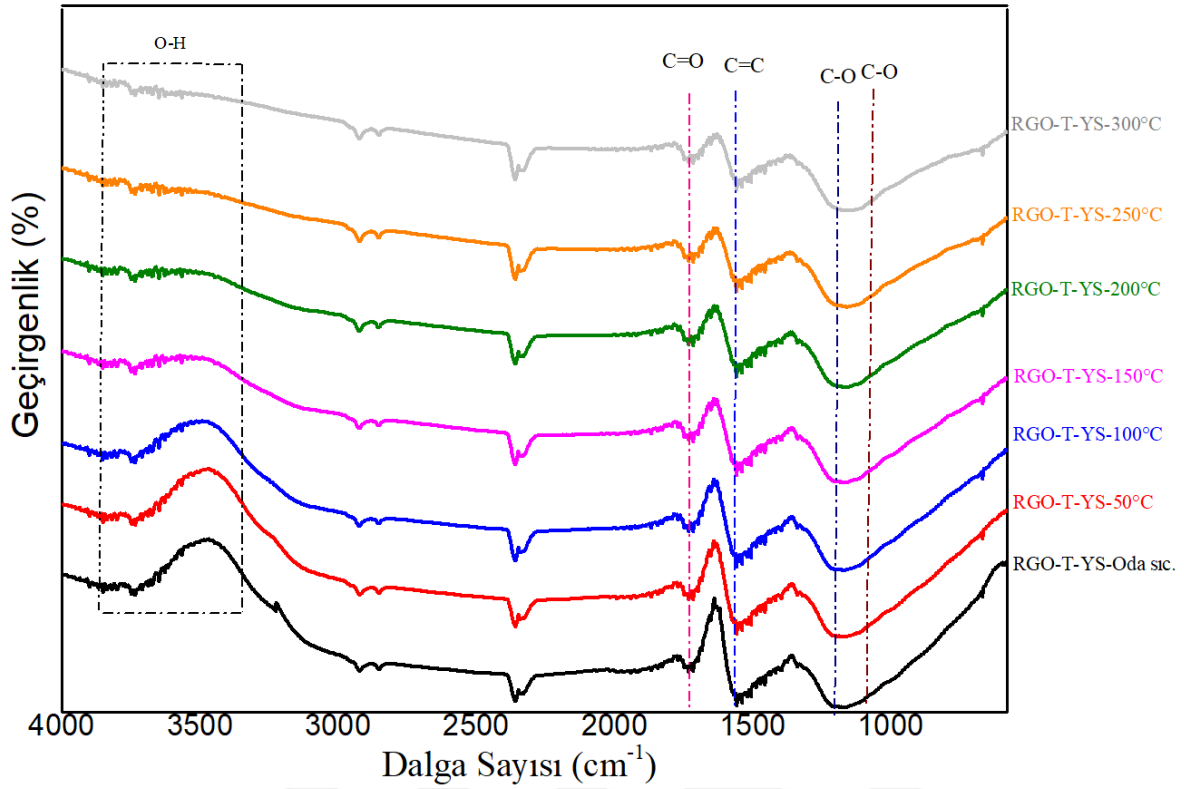
Şekil 4.9’da verilen RGO-AA-YS numunenin He+H₂ gazı ortamında değişen sıcaklıkla beraber fonksiyonel gruplarındaki değişimi de incelenmiştir. Oda sıcaklığında He+H₂ ortamındaki RGO-AA-YS numunesinin spektrum analizinde 3300-3850 cm⁻¹ aralığında geniş -OH piki görülmüş ve yine 100°C sıcaklıktan sonra bu pik kaybolmuştur. Bu pikin numunenin nem kapmış olabileceğinde kaynaklandığı düşünülmüştür. Oda sıcaklığındaki numunede 1698 cm⁻¹’de karboksil bağı (C=O), 1554 cm⁻¹’de aromatik bağı (C=C) ve 1196 cm⁻¹’de epoksi bağı (C-O) ve C-C-O gerilme bağlarını ilgili dalga sayılarında görülmüştür. Artan sıcaklık ile diğer numunelere ait fonksiyonel grupların maksimum pik verdiği yaklaşık dalga sayıları Çizelge 4.12’de özetlenmiştir.

Çizelge 4.12. Kimyasal indirgemeye hazırlanan RGO-AA-YS numunesinin farklı sıcaklıklarda He+H₂ ortamında sıcaklık kontrollü katı hücresinde FTIR analiziyle elde edilen fonksiyonel grupların yaklaşık maksimum dalga sayıları

Numune Adı	Fonksiyonel Gruplar			
	Karboksil Bağ (C=O)	Aromatik Bağ (C=C)	Epoksi Bağ (C-O, C-C-O)	Alkoksil Bağ (C-O)
	Dalga Sayısı (cm ⁻¹)			
RGO-AA-YS-Oda sıc.- He+H ₂	1698.09	1554.92	1196.99	-
RGO-AA-YS-50°C- He+H ₂	1698.09	1558.03	1200.00	-
RGO-AA-YS-100°C- He+H ₂	1698.09	1554.92	1200.00	-
RGO-AA-YS-150°C- He+H ₂	1698.09	1554.92	1200.00	-
RGO-AA-YS-200°C- He+H ₂	1694.98	1558.03	1196.99	-
RGO-AA-YS-250°C- He+H ₂	-	1558.03	1196.99	-
RGO-AA-YS-300°C- He+H ₂	-	1554.92	1196.99	-

Çizelge 4.12’de elde edilen dalga sayıları FTIR-ATR analizinde elde edilen dalga sayıları ve literatürle de uyumluluğu yeniden görülmüştür. Artan sıcaklıkla beraber 200°C’den sonra karboksil (C=O) bağı azaldığı, aromatik (C=C) bağı, epoksi (C-O) ve C-C-O gerilme bağlarında değişim olmadığı görülmüştür. Alkoksil bağ (C-O) piki yapıda beklendiği gibi hiç görülmemiştir. Sıcaklık artışıyla He ortamında da olduğu gibi yapıda büyük bir değişim gözlenmemiştir. He ortamında da He+H₂ ortamında da kimyasal indirgeme ile elde edilen RGO-AA-YS numunesinin yapısında epoksi bağı görülmüştür. Bu durum sıcaklık kontrollü FTIR analizinin ATR-FTIR analizinden daha hassas çekim tekniğine sahip olduğu düşüncesini desteklemiştir.

Termal indirgeme işlemi ile hazırlanmış RGO-T-YS numunesinin He gazı ortamında FTIR katı hücre analizi ile edilen spektrumları Şekil 4.10’da verilmiştir.



Şekil 4.10. FTIR Katı Hücrede He gazı akışı ortamında farklı sıcaklıklarda RGO-T-YS numunesi ile elde edilen spektrumlar

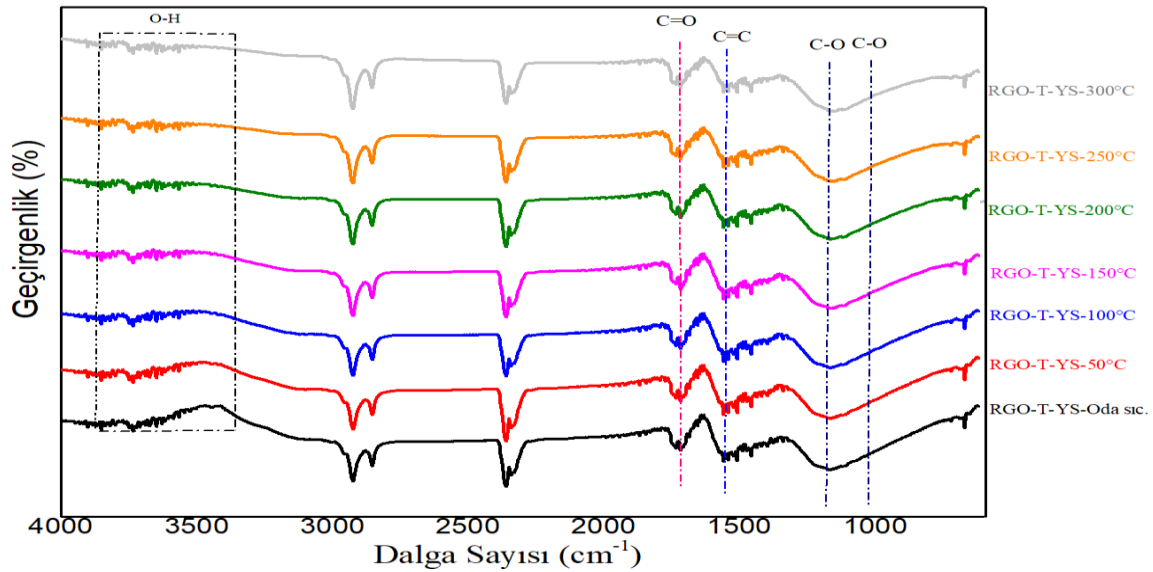
Şekil 4.10’da verilen RGO-T-YS numunenin He gazı ortamında değişen sıcaklıkla beraber fonksiyonel gruplarındaki değişimi incelenmiştir. Oda sıcaklığında He ortamındaki RGO-T-YS-Oda sıc.-He numunesinin spektrum analizinde $3300-3850\text{ cm}^{-1}$ aralığında geniş OH piki görülmüş ve 150°C sıcaklıktan sonra bu pik kaybolmuştur. Bu pikinde numunenin beklerken nem kapmış olmasından kaynaklanabileceği düşünülmüştür. Oda sıcaklığında 1722 cm^{-1} ’de karboksil bağı (C=O), 1554 cm^{-1} ’de aromatik bağı (C=C) ve 1181 cm^{-1} ’de epoksi bağı (C=O) ve C-C-O gerilme bağlarını ilgili dalga sayılarında görülmüştür. Alkoksil bağı (C-O) piki yapıda beklendiği gibi görülmemiştir. Artan sıcaklık ile diğer numunelere ait fonksiyonel grupların maksimum pik verdiği yaklaşık dalga sayıları Çizelge 4.13’te özetlenmiştir.

Çizelge 4.13. Termal indirgemeye hazırlanan RGO-T-YS numunesinin farklı sıcaklıklarda He ortamında sıcaklık kontrollü katı hücresinde FTIR analiziyle elde edilen fonksiyonel grupların yaklaşık maksimum dalga sayıları

Numune Adı	Fonksiyonel Gruplar			
	Karboksil Bağ (C=O)	Aromatik Bağ (C=C)	Epoksi Bağ (C-O, C-C-O)	Alkoksil Bağ (C-O)
	Dalga Sayısı (cm ⁻¹)			
RGO-T-YS-Oda sic.- He	1722	1554	1181	-
RGO-T-YS-50°C- He	1721	1558	1181	-
RGO-T-YS-100°C- He	1726	1551	1181	-
RGO-T-YS-150°C- He	1726	1554	1181	-
RGO-T-YS-200°C- He	1726	1551	1181	-
RGO-T-YS-250°C- He	1722	1551	1181	-
RGO-T-YS-300°C- He	1726	1551	1181	-

Çizelge 4.13'te RGO-T-YS numunesinin sıcaklık kontrollü katı hücresinde FTIR analiziyle elde edilen fonksiyonel grupları FTIR-ATR analizi ve literatürle de uyumlu bulunmuştur. Literatürde görülen dalga sayılarının özetlendiği tablo EK-2 Çizelge 2.1'de verilmiştir.

RGO-T-YS numunesinin He+H₂ gazı ortamında FTIR katı hücre analizi ile edilen spektrumları Şekil 4.11'de verilmiştir.



Şekil 4.11. FTIR katı hücrede He+H₂ gazı akışı ortamında farklı sıcaklıklarda RGO-T-YS numunesi ile elde edilen spektrumlar

Şekil 4.11’de verilen RGO-T-YS numunenin He+H₂ gazı ortamında değişen sıcaklıkla beraber fonksiyonel gruplarındaki değişimi incelen ve 3300-3850 cm⁻¹ aralığında geniş -OH piki görülmüş ve 150°C sıcaklıktan sonra bu pik kaybolmuştur. 1722 cm⁻¹’de karboksil bağı (C=O), 1554 cm⁻¹’de aromatik bağı (C=C) ve 1165 cm⁻¹’de epoksi bağı (C-O) ve C-C-O gerilme bağlarını ilgili dalga sayılarında görülmüş ve alkoksi bağı yapıda beklendiği gibi görülmemiştir. Artan sıcaklık ile diğer numunelere ait fonksiyonel grupların maksimum pik verdiği yaklaşık dalga sayıları Çizelge 4.14’te özetlenmiştir.

Çizelge 4.14. RGO-T-YS numunesinin farklı sıcaklıklarda He+H₂ ortamında sıcaklık kontrollü katı hücresinde FTIR analiziyle elde edilen fonksiyonel grupların yaklaşık maksimum dalga sayıları

Numune Adı	Fonksiyonel Gruplar			
	Karboksil Bağı (C=O)	Aromatik Bağı (C=C)	Epoksi Bağı (C-O, C-C-O)	Alkoksil Bağı (C-O)
	Dalga Sayısı (cm ⁻¹)			
RGO-T-YS-Oda sıc.- He+H ₂	1722	1554	1165	-
RGO-T-YS-50°C- He+H ₂	1722	1554	1165	-
RGO-T-YS-100°C- He+H ₂	1722	1554	1165	-
RGO-T-YS-150°C- He+H ₂	1722	1554	1165	-
RGO-T-YS-200°C- He+H ₂	1722	1554	1165	-
RGO-T-YS-250°C- He+H ₂	1722	1554	1165	-
RGO-T-YS-300°C- He+H ₂	1722	1554	1165	-

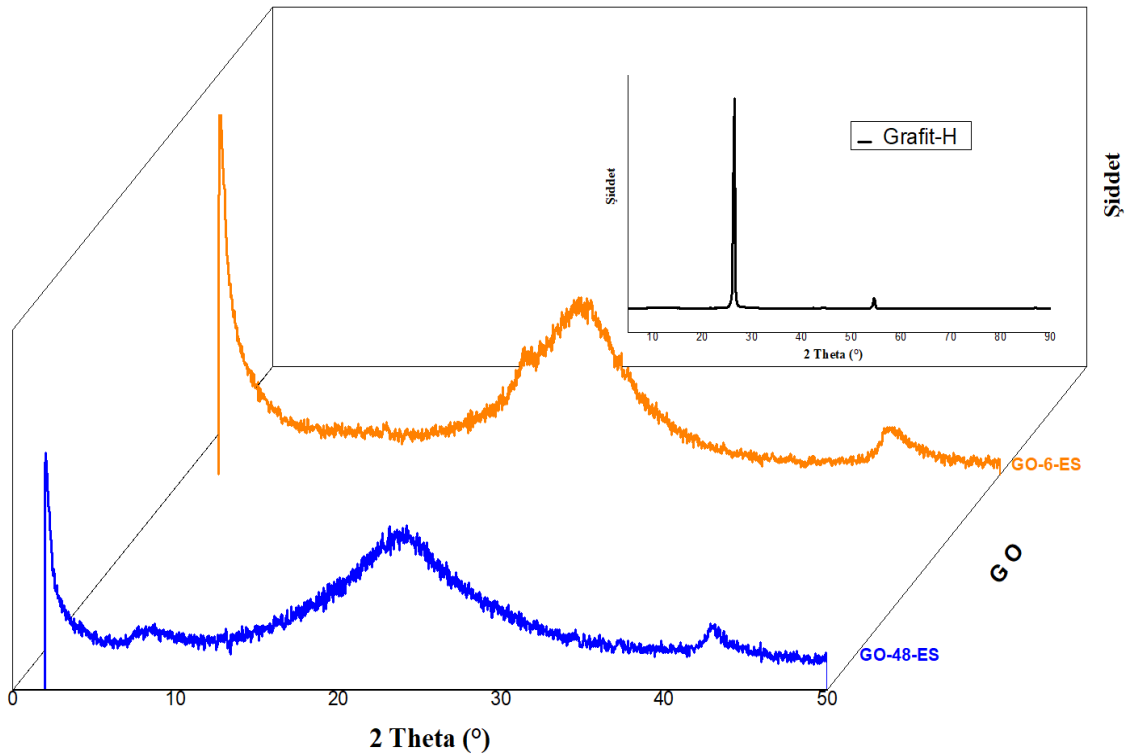
Çizelge 4.14’te verilen dalga sayıları da FTIR-ATR analizinde elde edilen dalga sayıları literatürle uyumlu bulunmuştur. Literatürde görülen dalga sayıları EK-2 Çizelge 2.1’de özetlenmiştir. Artan sıcaklıkla beraber karboksil (C=O) bağı, aromatik (C=C) bağı, epoksi (C-O) ve C-C-O gerilme bağlarında He ortamında olduğu gibi herhangi bir değişim olmadığı gözlenmiştir.

He ve He+H₂ ortamlarında yapılan çalışmalarda sıcaklıkla değişim incelenmiştir. Termal indirgeme yönteminde 450°C sıcaklıkta H₂ gazı ortamında çalışılmıştır. Sıcaklık kontrollü katı hücrede cihaz arızasından kaynaklı 300°C’ye kadar çalışmalar yapılabilmiştir. Doğan ve ark. [101] yaptıkları çalışmada TPR analizinde sıcaklığa bağlı değişimin 300°C’den sonrası olacağını bildirmişlerdir.

4.4. XRD Analizi

4.4.1. Grafit-H kullanılarak sentezlenen numunelerinin XRD analizleri

Grafit-H kullanarak 6 saat ve 48 saat reaksiyon sürelerinde Modifiye Hummers yöntemi ile sentezlenen grafen oksitlerin XRD desenleri Şekil 4.12’de verilmiştir.

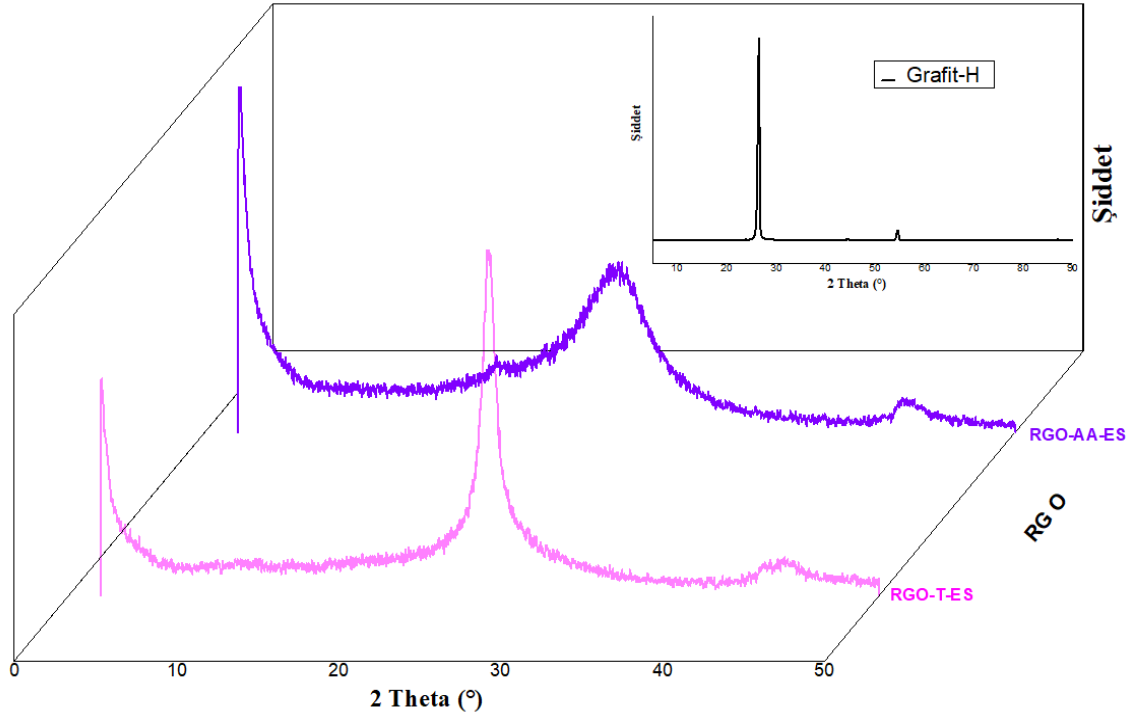


Şekil 4.12. Grafit-H, GO-6-ES ve GO-48-ES numunelerinin XRD desenleri

Şekil 4.12’de verilen Grafit-H numunesinin XRD deseninde 2θ : 26.49° ’de keskin (002) pik ile 54.55° ’de zayıf (004) pik gözlenmiştir. Grafit-H’nin 26.49° ’de (JCPDS Kart no:75-1621) gözlenen pik grafitin kristal fazın karakteristik pikidir [102, 103]. GO-6-ES ve GO-48-ES numunelerinin XRD desenlerinde yaklaşık 24° 2θ açısında yayvan pik görülmüştür. GO-48-ES numunesinin XRD deseninde ayrıca yaklaşık 8° ve 43° ’lerde zayıf pikler gözlenmektedir. Grafit-H’deki 2θ : 26.49° ’de karakteristik yayvan pikin, kimyasal oksidasyon sonrası kaybolması ve 2θ : $9-12^\circ$ aralığında grafen oksit için yeni pik oluşması beklenmektedir. GO numuneleri için XRD desenlerinde beklenen piklerin gözlenmemesi yığın fazda oksit yapının oluşmadığının göstergesidir [82]. GO-6-ES ve GO-48-ES numunelerinin FTIR analizinde yüzeyde oksidasyon olduğuna dair yapılar (C-O, C=O)

görülürken, XRD analizi ile bu yapıların yığın fazda oluşmadığı tespit edilmiştir. Literatür çalışmaları EK-3'te Çizelge 3.1'de özetlenmiştir.

GO'nun termal ve kimyasal indirgeme işlemlerinin uygulamasıyla hazırlanan RGO-T-ES ve RGO-AA-ES numunelerinin XRD desenleri Şekil 4.13'te verilmiştir.



Şekil 4.13. Grafit-H, RGO-T-ES ve RGO-AA-ES numunelerinin XRD desenleri

Şekil 4.13'te verilen RGO-T-ES numunesinin XRD deseninde yaklaşık 25.89° ve 43.78° açılarında sırasıyla büyük ve küçük pikler gözlenmektedir. Literatürde genellikle indirgenmiş grafen oksit için karakteristik XRD pikinin yaklaşık $2\theta: 24^\circ$ (JCPDS Kart no:75-2078) açısında olduğu belirtilmektedir. Şekil 4.12'de GO-48-ES'de yaklaşık $2\theta: 24^\circ$ 'de gözlenen yayvan pik RGO-T-ES'de keskin pik olmuştur. RGO-T-ES numunesinde görülen 25.89° açısındaki pik indirgeme işleminin gerçekleştiğini göstermektedir. RGO-AA-ES numunesinin XRD deseninde ise $2\theta: 25.48^\circ$ 'de daha küçük ve geniş pik gözlenmektedir. XRD analizi sonuçları termal indirgemenin, kimyasal indirgemeye oranla daha iyi gerçekleştiğini göstermektedir.

Grafit-H, GO ve RGO numunelerinin XRD verilerinden faydalanarak hesaplanan kristal boyutun ve oksidasyon işleminin başarılı olup olmadığı sonucunu destekleyen tabaka sayılarını içeren veriler Çizelge 4.15'te özetlenmiştir.

Çizelge 4.15. Grafit-H , GO ve RGO numunelerin XRD verileri

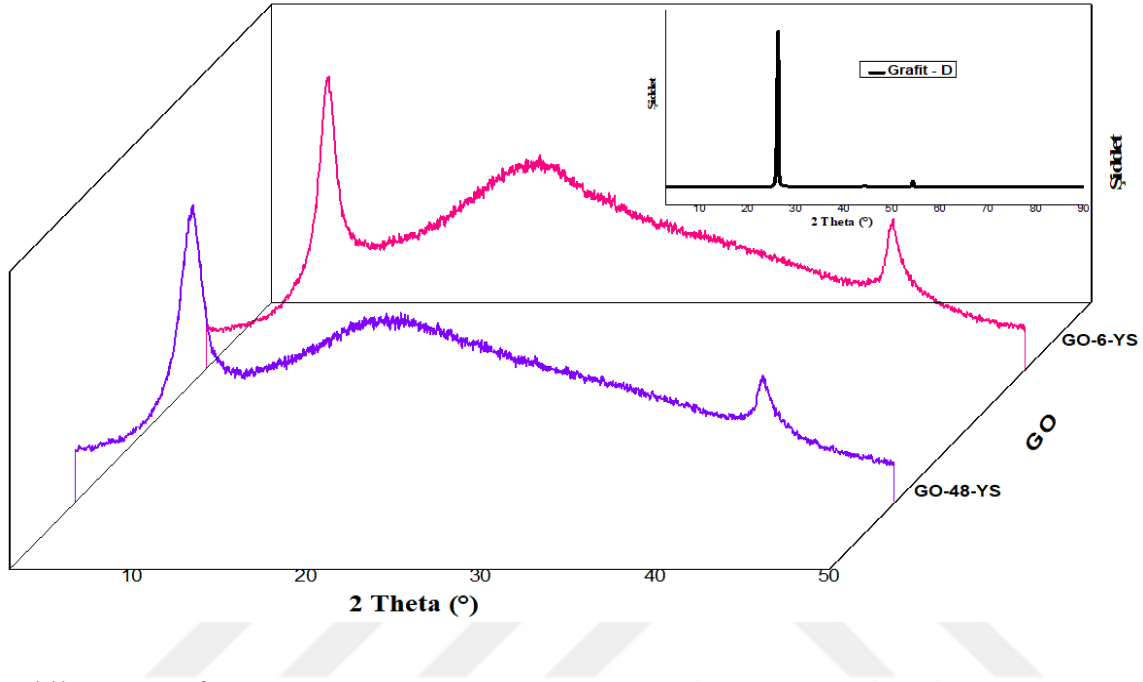
Yapı	Numune Adı	2θ (°)	d (nm)	I/I ₀	FHWM β (°)	Kristal Boyutu D* (nm)	Tabaka Sayısı
Grafit	Grafit-H	26.49	0.34	1.00	0.39	20.9	62
		54.55	0.17	0.06	0.42		
Grafen Oksit	GO-6-ES	7.56	1.17	0.05	10	0.79	0.67
		23.73	0.37	1.00	7.5		
		42.95	0.21	0.19	1.4		
	GO-48-ES	24.01	0.37	1.00	8.1	0.99	2.68
		42.98	0.21	0.04	2.7		
İndirgenmiş Grafen Oksit	RGO-AA-ES	25.48	0.35	1.00	8.11	0.99	3
		42.88	0.21	0.02	2.12		
	RGO-T-ES	25.89	0.34	1.00	0.94	8.56	25
		43.78	0.21	0.53	4.80		

*Scherrer eşitliği ile hesaplanmıştır.

Çizelge 4.15'te verilen Grafit-H'nin 26.49°'deki (002) karakteristik pikinin tabakalar arası (d) mesafesi Bragg denklemiyle hesaplanarak 0.34 nm olarak bulunmuştur. 0.34 nm'lik ara katman aralığı ile karakteristik tepe noktası değerleri Laçin ve ark. [82] çalışmalarında ve farklı birçok literatür çalışmalarıyla da uyum göstermektedir. GO-6-ES ve GO-48-ES numunelerinde beklenen karakteristik XRD pikinin oluşmadığı ($2\theta: 10^\circ$), ancak FTIR analizinde oksidasyon olduğuna dair karbon-oksijen bağları ile ilgili yapılar gözlenmiştir. Bu durum yığın yapıda oksidasyonun gerçekleşmediğini göstermektedir. RGO-T-ES ve RGO-AA-ES numunelerinin tabakalar arası mesafesi (d) sırasıyla 0.34 nm ve 0.35 nm olarak bulunmuştur. Grafit-H'nin tabaka sayısı 62, RGO-T-ES ve RGO-AA-ES numunelerinin tabaka sayısı sırasıyla yaklaşık olarak 25 ve 3 olarak hesaplanmıştır. Scherrer eşitliği ile hesaplanan kristal boyutu Grafit-H'de 20.9 nm, GO-6-YS numunesinde 0.79 nm, GO-48-YS numunesinde 0.99 nm olarak hesaplanmıştır. RGO-AA-ES'de kristal boyutun (D) 0.99 nm'den GO-48-YS numunesindeki gibi sabit kaldığı, RGO-T-ES numunesinde ise 8.56 nm'ye arttığı tespit edilmiştir.

4.4.2. Grafit-D kullanılarak sentezlenen numunelerinin XRD analizleri

Grafit-D kullanılarak 6 saat ve 48 saat reaksiyon sürelerinde Modifiye Hummers yöntemi ile sentezlenen grafen oksitlerin XRD desenleri Şekil 4.14'te verilmiştir.

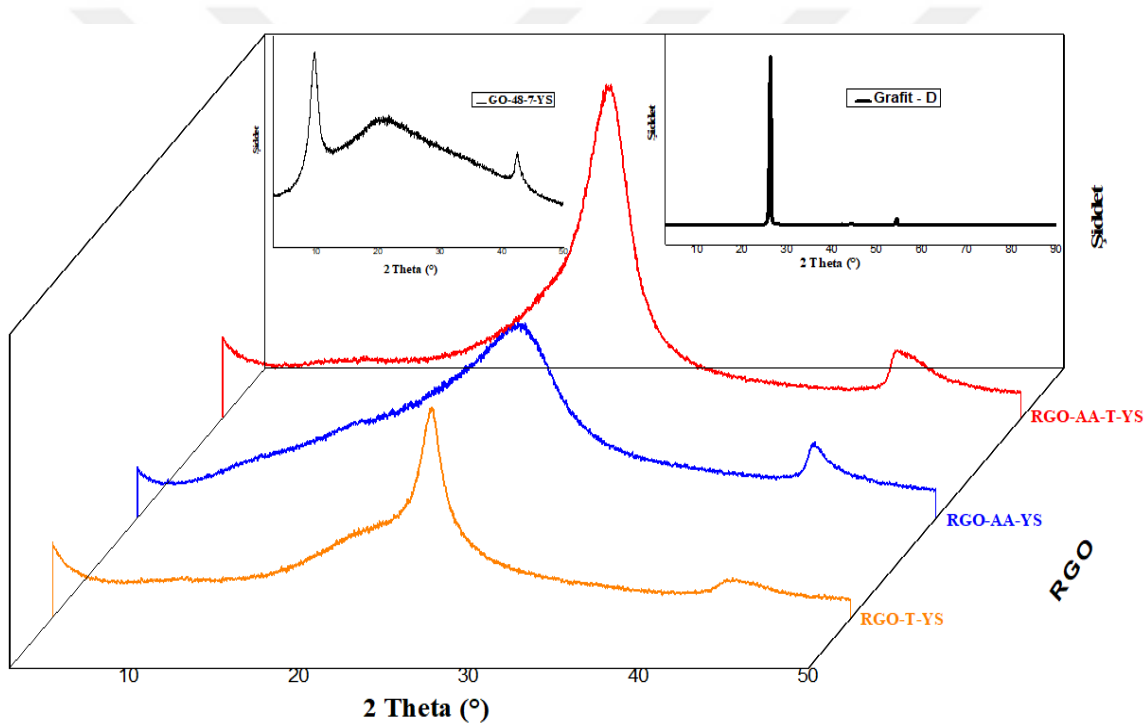


Şekil 4.14. Grafit-D, GO-6-YS ve GO-48-YS numunelerinin XRD desenleri

Şekil 4.14'te verilen Grafit-D numunesinin XRD deseninde $2\theta: 26.41^\circ$ 'de keskin karakteristik (002) piki ile 54.46° 'de zayıf (004) piki gözlenmiştir. Grafit-D'nin 26.41° 'de (JCPDS Kart no:75-1621) gözlenen pik grafitin kristal fazın karakteristik pikidir [102, 103]. GO-6-YS numunesinin XRD deseninde $2\theta: 9.97^\circ$ keskin karakteristik (001) piki ile 21.78° ve 42.30° 'lerde zayıf piklerde görülmüştür. GO-48-YS numunesinin XRD deseninde ise $2\theta: 9.70^\circ$ keskin karakteristik (001) piki ile 20.94° ve 42.49° 'lerde zayıf piklerde görülmüştür. Literatürde genellikle grafen oksit için karakteristik XRD pikinin yaklaşık $2\theta: 10^\circ$ açısında olduğu ve 43° 'lerde küçük pik olabileceği belirtilmiştir. GO sentezinde artan reaksiyon süresiyle oksijen içeren fonksiyonel gruplardaki artış ile katmanlar arasındaki mesafe de artmıştır [62, 63]. Yüksek olan ara katman aralığına (d) sahip GO-48-YS numunesinin daha iyi oksitlendiği sonucuna varılmıştır. Kırınım tepe noktasının 48 saatlik numunede daha fazla oksitlenme ile sola kaydığı görülmüştür [89]. GO-48-YS numunesinde 002 piki ile yaklaşık 0.4 nm'lik ara katman aralığına karşılık gelen $\sim 21^\circ$ 'de daha geniş pik gözlenmiştir. Bu küçük geniş tepe noktası dönüştürülemeyen grafit varlığını gösterdiğini literatürde Rao ve ark. [104], Surekha ve ark. [60] yaptıkları çalışmayla da

desteklenmiştir. X-ışını kırınım desenlerindeki 21° 'deki geniş pik 6 saatlik numunede daha şiddetli iken, 48 saatlik numunede daha düşük olduğu görülmüştür. GO örneklerinde 100 ve 101 yansımalarından kaynaklanan düzlem içi kırınım çizgileri $2\theta:42.3^\circ$ 'de açıkça görülebilmektedir. Bu durum Jankovsky ve ark. [105] yaptığı çalışmayla da uyum içerisinde. Yapılan diğer literatür araştırmaları da EK-3 Çizelge 3.1'de özetlenmiş ve bu çalışmada bulunan değerlerle uyum göstermiştir.

GO'nun termal, kimyasal ve çoklu (kimyasal + termal) indirgeme yöntemleriyle sentezlenen RGO-T-YS, RGO-AA-YS ve RGO-AA-T-YS numunelerinin XRD desenleri Şekil 4.15'te verilmiştir.



Şekil 4.15. Grafit-D, GO-48-YS, RGO-T-YS, RGO-AA-YS ve RGO-AA-T-YS numunelerinin XRD desenleri

Şekil 4.15'te verilen RGO-T-YS numunesinin XRD deseninin yaklaşık 25.30° ve 42.82° (JCPDS Kart no:75-2078) açılarında sırasıyla büyük ve küçük pikler gözlenmektedir. RGO-AA-YS numunesinin XRD deseninde de $2\theta:25.71^\circ$ ve 42.70° 'lerde büyük ve küçük pikler gözlenmiştir. RGO-AA-T-YS numunesinin XRD deseninde ise 2θ değerleri 25.76° 'de büyük ve 42.63° 'de küçük pik gözlenmiştir. Literatürde genelde RGO numuneleri için karakteristik pikin yaklaşık 24° açısında büyük ve 42° açısında da küçük piklerin görüldüğü belirtilmektedir. Yapılan bu çalışmadaki tüm RGO numunelerinin literatüre uygun olarak,

başarılı indirgeme işleminin gerçekleştiği sonucuna varılmış ve diğer literatür özeti EK-3 Çizelge 3.1’de verilmiştir.

Grafit-D, GO ve RGO numunelerinin XRD verilerinden elde edilen kristal çap ve tabaka sayılarını içeren değerler Çizelge 4.16’da özetlenmiştir.

Çizelge 4.16. Grafit-D , GO ve RGO numunelerin XRD analizi

Numune	Numune Adı	2θ (°)	d (nm)	I/I0	FHWM β (°)	Kristal Boyutu D* (nm)	Tabaka Sayısı
Grafit	Grafit-D	26.41	0.34	1.00	0.34	23.57	69.92
		54.46	0.17	0.05	0.41		
Grafit Oksit	GO-6-YS	9.97	0.89	1.00	1.14	9.972	7.82
		21.78	0.41	1.73	7.70		
		42.30	0.21	0.28	1.69		
	GO-48-YS	9.70	0.91	1.00	1.57	5.02	5.51
		20.94	0.42	0.62	9.90		
		42.49	0.21	0.18	0.96		
İndirgenmiş Grafit Oksit	RGO-AA-YS	25.71	0.35	1.00	6.58	1.22	3.54
		42.70	0.21	0.06	1.38		
	RGO-T-YS	25.30	0.35	1.00	1.57	5.13	14.58
		42.82	0.21	0.39	4.05		
	RGO-AA-T-YS	25.76	0.35	1.00	3.26	2.48	7.16
		42.63	0.21	0.08	2.56		

*Scherrer eşitliği ile hesaplanmıştır.

Çizelge 4.16’da Grafit-D numunesinin düzlemler arası mesafesi Bragg denklemi ile 0.34 nm olarak bulunmuştur. GO-6-YS ve GO-48-YS numunelerin düzlemler arası mesafesi sırasıyla 0.89 nm ve 0.91 nm olarak hesaplanmıştır. GO numunelerinin düzlemler arası mesafesi Grafit-D numunesinden yüksek bulunmuştur. Grafitin oksidasyonu sonrası karboksil, hidroksil gibi oksijen içeren fonksiyonel grupların yapıya katılması ve bu grupların suyu absorplamaları sonucu düzlemler arası mesafenin (d) arttığı literatürde görülmüştür [7, 65, 82]. Düzlemler arası mesafedeki artış literatürle uyumlu bulunmuştur. Grafit-D’nin tabaka sayısı yaklaşık 70 olarak hesaplanırken, yapılan oksidasyon işleminde 6 saatlik ve 48 saatlik

numunelerde sırasıyla ~ 8 ve 6'ya düşmüştür. Grafitte kıyasla GO numunelerinin tabaka sayısındaki azalışta başarılı oksidasyon işlemi yapıldığının göstergesidir [68]. Grafit-D'de 23.57 nm olan kristal boyutun GO-6-YS ve GO-48-YS numunelerinde sırasıyla 9.97 nm ve 5.02 nm'ye düştüğü görülmüştür. Grafit ile karşılaştırılan GO numunelerinin kristal boyutu Aixart ve ark. [62] tarafından yapılan çalışmada benzer azalma görülmüştür. Grafit-D'nin 26.41° 'deki 2θ değerinin GO numunelerinde kaybolması ve $\sim 10^\circ$ 'de yeni pik oluşması başarılı oksidasyon işleminin gerçekleştiğinin göstergesidir [7, 82]. Grafitten elde edilen GO numunesinin XRD piklerinde şiddetin azaldığı görülmüştür. Bulunan tüm bu sonuçlar GO yapısının oluştuğunu literatürden Taş ve ark [73], Mindivan ve ark. [64] gibi çalışmalarla da uyumlu olduğunu desteklemektedir.

Termal ve kimyasal indirgemelerle hazırlanan sırasıyla RGO-T-YS ve RGO-AA-YS numunelerinin 2θ değerleri 25.30° ve 25.71° açısındadır. Ara katman aralığı her ikisi içinde 0.35 nm olarak bulunmuştur. Kimyasal+termal indirgemeyle hazırlanan RGO-AA-T-YS numunesinde de $2\theta : 25.76^\circ$ açısında, 0.35 nm ara katman aralığına sahip olduğu görülmüştür. GO'da bulunan $\sim 10^\circ$ 'de karakteristik tepe noktasının RGO'larda kaybolması ve $\sim 25.5^\circ$ 'de geniş tepe noktasının oluşması yığın fazda da başarılı indirgeme işlemlerinin gerçekleştiğinin göstergesidir [7]. Yapılan indirgemeler ile GO'nun yapısındaki oksijen içeren gruplar uzaklaştırıldığından $\sim 10^\circ$ 'lik pikte kayma olmuştur. Bu durum RGO yapılarında π -konjuge yapısının önemli ölçüde yeniden elde edildiğinin göstergesidir [65]. GO-48-YS'de 5.02 nm olan kristal boyutun RGO-T-YS numunesinde 5.13'e çıkarken, RGO-AA-YS ve RGO-AA-T-YS numunelerinde sırasıyla 1.22 nm ve 2.48 nm'ye düşmüştür. Bu düşüş literatürdeki Lopez ve ark. [69] çalışmalarıyla da uyumlu olduğu belirtilmiştir. Farklı indirgeme yöntemleriyle sentezlenen RGO-AA-YS, RGO-T-YS ve RGO-AA-T-YS numunelerinde tabaka sayısı sırasıyla yaklaşık 4, 15 ve 7 olarak bulunmuştur. Grafit-D'ye kıyasla RGO numunelerinin tabaka sayısındaki azalış başarılı indirgeme işlemlerinin gerçekleştiği sonucunu desteklemektedir [68]. Tiyek ve ark.'nın [9] termal indirgeme ile sentezledikleri RGO-T-YS numunesinde tabaka sayısını 15 bulmuşlardır. Sentezlenen RGO'ların hepsinin çok katmanlı yapıya sahip olduğu XRD analiziyle doğrulanmıştır.

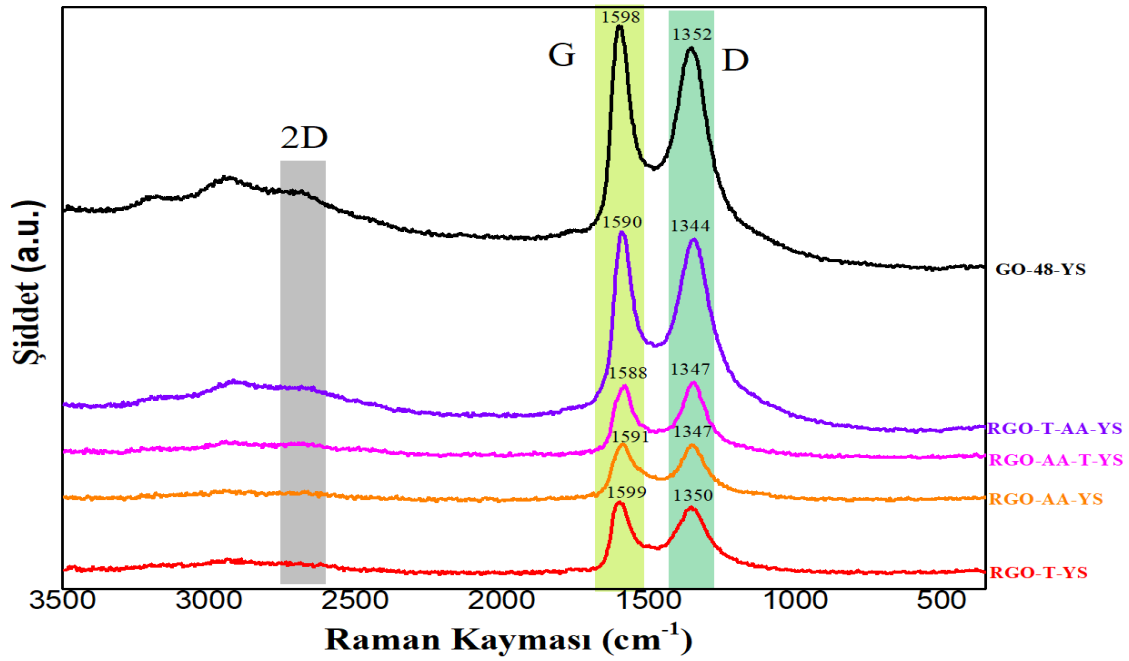
Farklı grafit kaynaklarıyla sentezlenen GO ve RGO numunelerinin XRD analizleri sonucuna göre GO'da $\sim 9-12^\circ$ aralığında ortaya çıkan pikin, su ve diğer oksijen içeren fonksiyonel gruplara sahip GO katmanları için ayırt edici pik olduğu belirtilmiştir [11]. Grafit-H, 20

μm 'den küçük; Grafit-D ise $150\ \mu\text{m}$ 'den küçük partikül boyutuna sahiptir. Literatürde grafitin partikül boyutunun oksidasyon süreci üzerinde etkiye sahip olduğu belirtilmiştir [6]. Yapılan bu çalışmada da $20\ \mu\text{m}$ 'den küçük partikül boyutuna sahip Grafit-H kaynağı ile sentezlenen grafen oksit (GO) yapısında ana keskin pik görülmemiştir. Büyük partikül boyutuna sahip Grafit-D ile sentezlenen grafen oksitlerin daha iyi oksitlendiği sonucuna varılmıştır. Çalışmaya XRD analizleri ile yığın fazda GO oluşumunun görülmesi nedeniyle Grafit-D ile devam edilmiştir.

4.5. Raman Analizi

Raman analizi yapısal değişimleri incelemek için numune üzerinde bozucu etkisi olmayan, hızlı bir tekniktir [106, 107]. Raman spektrumunda G, D ve 2D pikleri önemli anlamlar ifade etmektedir. G (sp^2) piki karbon yapısındaki düzenli yapıları, D (sp^3) piki karbon yapısındaki düzensizlikleri, oksidasyon sonucunda bozulan yapıdaki kusurlar ve 2D piki ise katman sayısı hakkında bilgi vermektedir [91, 108, 109, 110, 111]. I_D/I_G ise D ve G piklerinin yükseklik oranları olup ürün kalitesi hakkında bilgi vermektedir [12]. I_D/I_G oranındaki artış sp^2 oluşumu ve indirgenmiş grafen oksit sentezinde uzaklaşan fonksiyonel grupların azalarak düzenli yapının oluştuğunu göstermektedir [112]. I_D/I_G oranı GO'nunkine kıyasla RGO 'da daha yüksek olmalıdır [12]. Çok katmanlı grafenin 2D pikinin şekli, genişliği ve konumu ile de ayırt edilebileceği de söylenmiştir [113].

Grafit-D kullanılarak Modifiye Hummers yöntemiyle sentezlenen Grafen oksit (GO) ve farklı indirgeme yöntemleriyle hazırlanan indirgenmiş grafen oksitlerin (RGO) Raman analizi yapılmıştır. Şekil 4.16'da numunelerin spektrumları ve Çizelge 4.17'de analiz sonuçları verilmiştir.



Şekil 4.16. GO-48-YS, RGO-AA-YS, RGO-T-YS, RGO-AA-T-YS ve RGO-T-AA-YS numunelerinin Raman spektrumları

GO-48-YS numunesinin Raman spektrumunda D ve G pikleri sırasıyla 1352 cm^{-1} ve 1598 cm^{-1} görülmüştür. Diğer numunelere ait D ve G pikleri Çizelge 4.17’de özetlenmiştir. Bulunan spektrum değerlerinin literatürle uyumlu olduğu Ek-4 Çizelge 4.1’de özetlenmiştir.

Çizelge 4.17. Grafit-D kullanılarak sentezlenen grafen oksit (GO) ve farklı yöntemlerle hazırlanmış indirgenmiş grafen oksitlerin (RGO) Raman spektroskopisi analizi

MALZEME	G Piki (cm^{-1})	D Piki (cm^{-1})	2D Piki (cm^{-1})	I_D/I_G oranı	Karbon Çapı (La) (nm)
GO-48-YS	1598	1351	2684	0.80	5.44
RGO-T-YS	1599	1349	-	0.83	5.21
RGO-AA-YS	1590	1347	-	0.90	4.86
RGO-AA-T-YS	1587	1346	-	0.98	4.45
RGO-T-AA-YS	1590	1344	-	0.88	4.92

GO-48-YS’deki iki bandın yükseklik oranları (I_D/I_G) 0.80 olarak tespit edilmiştir. İndirgeme sonrasında sentezlenen bütün RGO’lardaki piklerin yerinin indirgeme öncesindeki GO

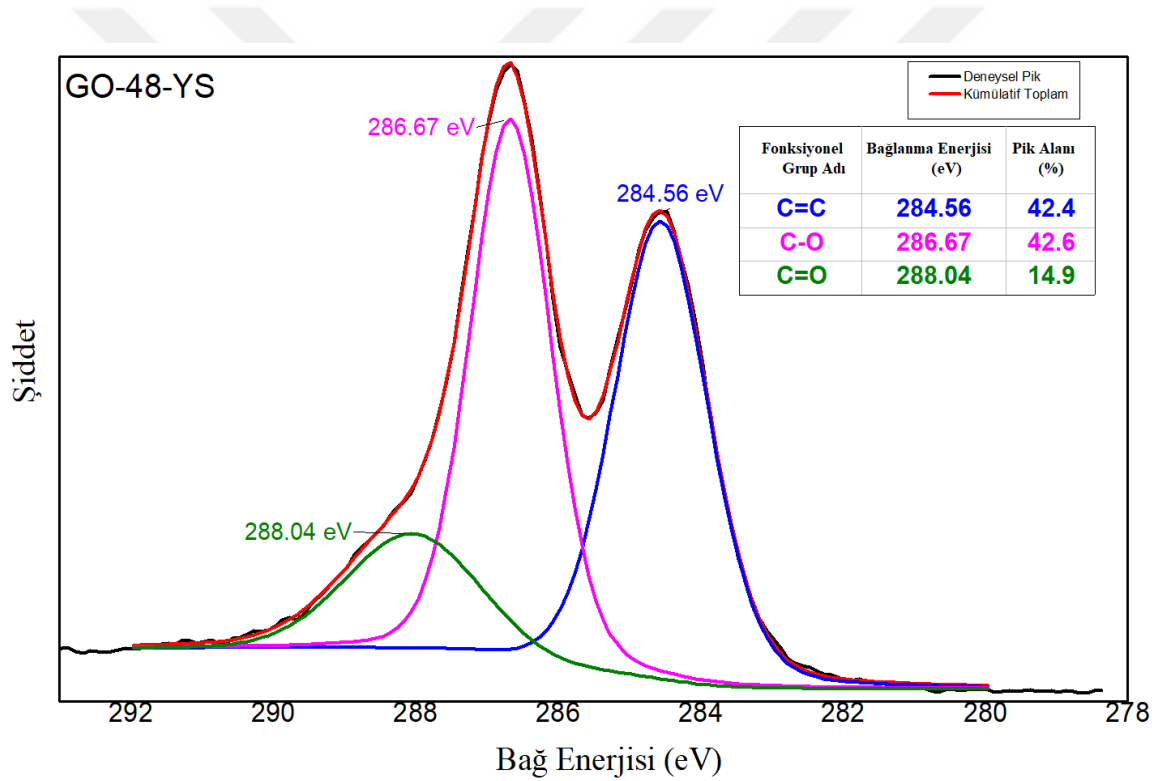
piklerine göre kaymıştır. Örneğin GO-48-YS numunesinde 1598 cm^{-1} 'de görülen G bandı, RGO-AA-T-YS numunesinde 1587 cm^{-1} 'e kaymıştır. Piklerdeki kayma grafen oksitin başarılı indirgeme işlemlerinin gerçekleştiğini ve elektriksel iletkenlikteki artışın göstergesidir [114]. I_D/I_G oranları termal, kimyasal, kimyasal+termal ve termal+kimyasal indirgeme yöntemlerinde sırasıyla 0.83, 0.90, 0.98 ve 0.88 olarak bulunmuştur. GO'daki I_D/I_G oranının yapılan indirgemeler ile arttığı görülmüştür. Bu durum ise indirgeme işlemi ile uzaklaşan fonksiyonel grubun yerine sp^2 yapılarının oluştuğunu göstermiştir.

$$L_a = 4.35 \left(\frac{I_D}{I_G}\right)^{-1} \quad (4.4)$$

Eşitlik 4.4'te gösterilen Knights denklemi D ve G piklerinin yoğunluk oranı (I_D/I_G) kullanılarak sp^2 kristal boyutunun (karbon çapı = L_a) hesaplanmasında kullanılır. Kristal boyutundaki azalma (çaptaki düşüş), indirgeme işlemiyle sp^3 'ten sp^2 karbon alanının kolayca oluştuğu sp^2 yoğunluğunun arttığını, sp^2 karbon alanlarının ortalama boyutunu azalttığını ve oksidasyon seviyesinin az olduğunu göstermektedir [114, 115]. sp^2 kristal boyutundaki azalış, kusur boyutunun da azaldığının bir göstergesidir [114]. Karbon malzemelerinin elektronik özelliklerinde sp^2 karbon alanının boyut belirleyici kriter olduğuna inanılmaktadır. Khai ve ark. [116] yaptıkları çalışmada L_a değeri GO için 5 nm, RGO için 4 nm olarak bulunmuştur. Krishnamoorthy ve ark. [115] yaptığı başka bir çalışmada ise GO ve RGO için sırasıyla L_a değerlerini 5.25 nm, 4.57 nm olarak bulmuştur. Karbon çapı (L_a); GO-48-YS için 5.44 nm, RGO-T-YS, RGO-AA-YS, RGO-T-AA-YS ve RGO-AA-T-YS numuneleri için de sırasıyla 5.21 nm, 4.86 nm, 4.92 nm ve 4.45 nm olarak hesaplanmıştır. Çizelge 4.19'da verilen farklı indirgeme yöntemleri ile sentezlenen RGO'ların başarılı şekilde sentezlendiği, sp^2 karbon çapındaki azalışla da desteklenmiştir. sp^2 karbon alanının kristal boyutundaki azalma GO'ya kıyasla RGO'larda daha küçük sp^2 'lerin oluştuğunun göstergesidir [115]. Bu çalışmada bulunun 2D pikinin; Wojtoniszak ve ark. [117] çalışmasındaki gibi yayvan ve düşük şiddetli pik şekliyle aynı olması sentezlenen RGO'ların çok katmanlı yapıda olduğu sonucunu desteklemektedir.

4.6. XPS Analizi

Grafit-D kullanılarak sentezlenen GO ve RGO numunelerinin kimyasal bileşimini, yapıdaki fonksiyonel grupları ve oranlarını belirlemek amacıyla XPS analizi yapılmıştır. Karbon-oksijen türlerinin miktar tayini C1s tepelerinin ters evrişimiyle bulunmuştur. Karbon/oksijen oranı, XPS spektrumunda sırasıyla C1s zirveleri için 284.5 eV'de değeri kullanılmıştır. Tüm spektrumlarda C1s tepe noktası için 284.5 eV'lik standart enerji değeri referans olarak kullanılmıştır. Bu çalışmada yapılan C1s spektrumuna ait uygun eğri, doğrusal olmayan algoritma kullanılarak gerçekleştirilmiştir. GO-48-YS numunesinin XPS spektrumu ters evrişim çalışmasıyla beraber Şekil 4.17'de gösterilmiştir.

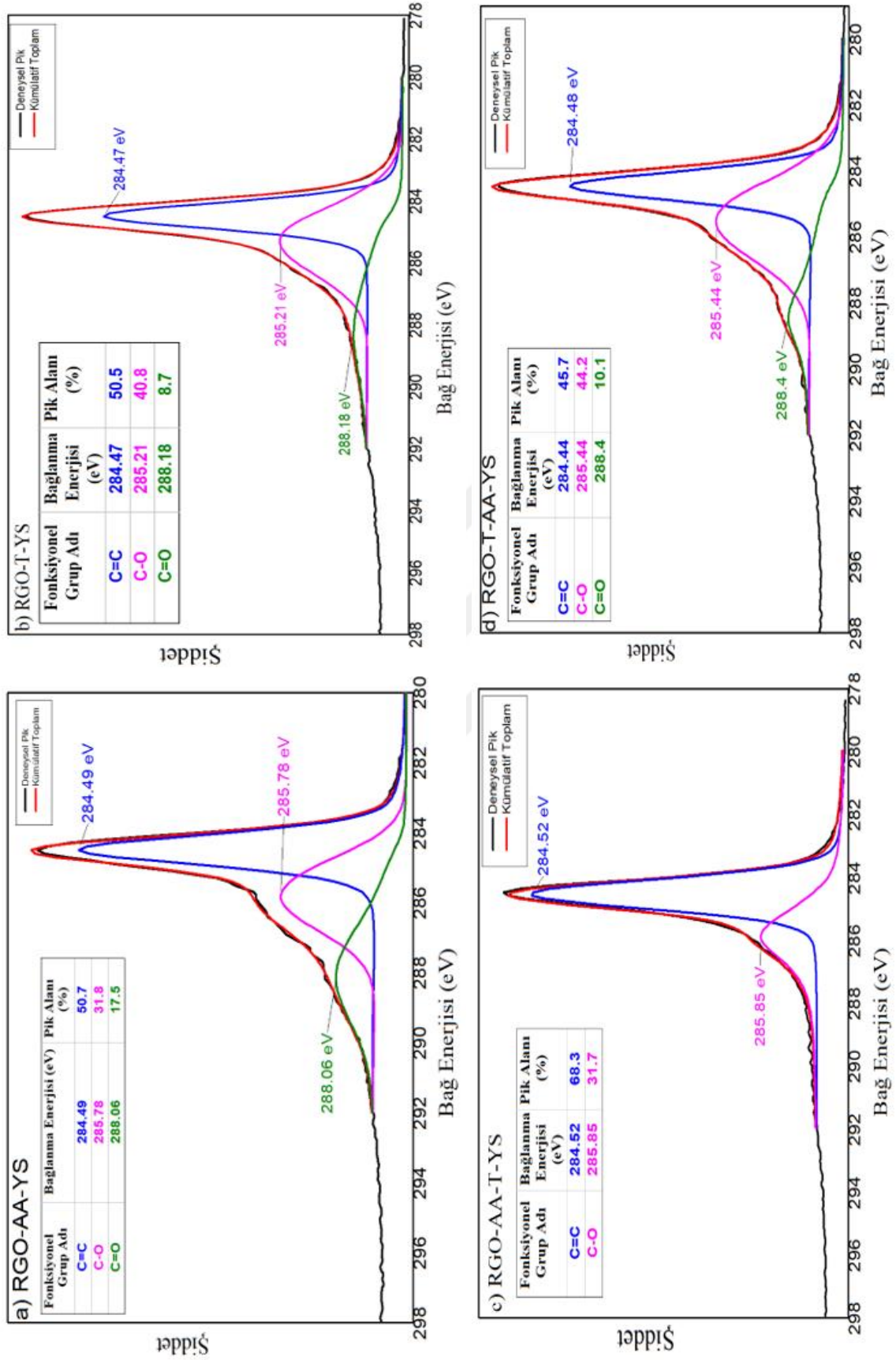


Şekil 4.17. GO-48-YS numunesinin XPS spektrumuna ters evrişim uygulanması ile elde edilen eğriler (C1s)

Şekil 4.17'de verilen GO-48-YS numunesinin C1s spektrumunda genellikle karboksil (C=O), epoksi (C-O) ve aromatik (C=C) bağlar görülmektedir. Ters evrişim ile fonksiyonel grupların yapıdaki yüzdeleri hesaplanarak Şekil 4.17'de özetlenmiştir. GO-48-YS numunesinin ters evrişiminde 284.56 eV'de aromatik (C=C) bağına ait, 286.67 eV'de epoksi bağına (C-O) bağına ait ve 288.04 eV'de karboksil (C=O) bağına ait pikler gözlenmektedir. Costa ve ark. [95] tarafından yapılan çalışmada grafit oksit numunesinin aromatik (C=C)

bağının 284.32-284.92 eV aralığında, epoksi (C-O) bağının 285.03-286.26 eV aralığında ve karboksil (C=O) bağının ise 287.41-288.93 eV aralığında olduğu rapor edilmiştir. Yapıdaki fonksiyonel gruplar için literatürdeki farklı çalışmalarda bağlanma enerjileri EK-5'te Çizelge 5.1'de özetlenmiştir. Bu çalışmadaki bağlanma enerji değerleri literatür ile uyumlu bulunmuştur. GO-48-YS numunesinde oksijen içeren fonksiyonel gruplardan epoksi ve karboksil bağların oranı 67.5 olarak belirlenmiştir. Bu oran GO-48-YS numunesinin yüksek miktarda oksijen içerdiğini göstermektedir. Laçin ve ark. [118] karboksil (C=O) bağ pik alanını yaklaşık %16, epoksi (C-O) bağının pik alanını %14 bularak başarılı oksitleme işlemi gerçekleştirdiklerini bildirmişlerdir.

GO-48-YS numunesinin kimyasal, termal, kimyasal+termal ve termal+kimyasal indirgeme işlemleri sonucunda elde edilen indirgenmiş grafen oksitlerin (RGO) XPS C1s spektrumları ve özet tablosu Şekil 4.18'de gösterilmiştir.



Şekil 4.18. Farklı yöntemlerle sentezlenen RGO numunelerinin XPS spektrumuna ters evrişim uygulanması ile elde edilen eğriler (C1s) (a)RGO-AA-YS, b) RGO-T-YS, c) RGO-AA-T-YS, d) RGO-T-AA-YS)

RGO-AA-YS, RGO-T-YS ve RGO-T-AA-YS numunelerinin C1s spektrumlarında aromatik (C=C), epoksi (C-O) ve karboksil (C=O) bağ enerjilerine ait pikler görülmüştür. RGO-AA-T-YS numunesinin C1s spektrumunda ise aromatik (C=C) ve epoksi (C-O) bağ pikleri görülmüştür. RGO-AA-YS numunesinin C1s spektrumunda 284.49 eV'de C=C bağına ait, 285.78 eV'de C-O bağına ait ve 288.06 eV'de C=O bağına ait olarak değerlendirilmiştir. Crist ve ark. [119] yaptıkları çalışmada aromatik bağın (C=C) 284.5 eV'de, epoksi bağı (C-O) 285.4 eV'de ve karboksil bağı (C=O) ise 287.5-288.5 eV aralığında olduğunu belirtmişlerdir. Farklı indirgeme işleminin ters evrişim çalışmasıyla yapıdaki fonksiyonel gruplar incelendiğinde, oksijen içeren fonksiyonel grupların (karboksil ve epoksi bağların) toplam oranı RGO-AA-YS, RGO-T-YS, RGO-AA-T-YS ve RGO-T-AA-YS numunelerinde sırasıyla %59.3, %49.5, %31.7 ve %54.3 olarak belirlenmiştir. Ters evrişim analizinde karboksil bağının (C=O) kimyasal indirgemeye göre termal indirgemeye daha çok giderildiği görülmüştür. Literatürde de Rozada ve ark. [120] yaptıkları çalışmada XPS analizi sonucuna göre kimyasal indirgemenin karboksil bağını ortadan kaldıramadığını bildirmişlerdir. Termal indirgeme yöntemiyle karboksil grubunun giderilebilmesi için de daha yüksek sıcaklık gerektiğini bildirilmişlerdir [69]. Yapılan ikili indirgemelerden kimyasal+termal indirgeme yöntemi ile sentezlenen RGO-AA-T-YS numunesinde tekli indirgemelerde giderilemeyen karboksil bağ (C=O) pikinin tamamen kaybolduğu sonucuna varılmıştır. XPS analizlerine göre belirlenen %C, %O ve C/O oranları Çizelge 4.18'de özet halinde gösterilmiştir.

Çizelge 4.18. GO-48-YS, RGO-T-YS, RGO-AA-YS, RGO-T-AA-YS, RGO-AA-T-YS numunelerinin XPS analizi sonuçları

NUMUNE	%C	%O	C/O ORANI
GO-48-YS	57.5	36.2	1.59
RGO-AA-YS	78.1	21.9	3.57
RGO-T-YS	85	14.5	5.86
RGO-AA-T-YS	91.1	8.9	10.24
RGO-T-AA-YS	82.3	17.7	4.65

Çizelge 4.18'de verilen GO-48-YS numunesinin oksijen yüzdesi XPS analizi ile %36.2 olarak bulunmuştur. Termal indirgemeye oksijen yüzdesi %14.5'e, kimyasal indirgemeye

%21.9'a düşürüldüğü görülmüştür. Çoklu indirgemede önce termal sonra kimyasal olarak sentezlenen RGO-T-AA-YS numunesinin yapısındaki karbon atomu %82.3 iken, indirgeme işlemlerinin sıralamasının yeri değiştirilerek elde edilen RGO-AA-T-YS numunesinde %91.1 olarak görülmüştür. GO-48-YS numunesinde 1.59 olan karbon/oksijen (C/O) oranı RGO-T-YS numunesinde 5.86'ya artarken, RGO-AA-YS numunesinde 3.57'ye artmıştır. Çoklu indirgeme yönteminde termal+kimyasal indirgeme ile hazırlanan RGO-T-AA-YS numunesinde C/O oranı 4.65, kimyasal+termal indirgemeyle hazırlanan RGO-AA-T-YS numunesinde 10.24 olarak hesaplanmıştır. C/O oranındaki artışın en çok görülüşü kimyasal+termal indirgemenin yapıldığı RGO-AA-T-YS numunesi olduğu sonucuna varılmıştır. Literatürde Laçın ve ark. [118] başarılı GO sentezi için C/O oranının 3 ten küçük olması gerektiğini rapor etmişlerdir. Mao ve ark. [121] yaptıkları çalışmada C/O oranı 0.77 olan GO numunesini kimyasal indirgemeyle hazırlanan RGO numunesinde 1.5'e, kimyasal+termal indirgeme ile hazırladıkları numunede 2.5'e çıkarmışlardır. Çoklu indirgemede yöntem sıralamasının C/O oranına da büyük etkisi olduğu sonucuna varılmıştır.

4.7. Elektriksel İletkenlik Analizi

Tez çalışmasında grafen oksit farklı reaksiyon sürelerin de ve grafit kaynakları kullanılarak Modifiye Hummers yöntemi ile sentezlenmiştir. İndirgenmiş grafen oksit ise farklı indirgeme yöntemleri (termal, kimyasal, kimyasal+termal, termal+kimyasal) ile hazırlanmıştır. Tezin amacı yüksek oksijen içeriğine sahip grafen oksit (GO) ve yüksek C/O oranı ile elektriksel iletkenlik özelliklerini sağlayacak indirgenmiş grafen oksit (RGO) eldesidir. İndirgenmiş grafen oksit malzemesi yüksek elektrik iletkenlik özelliği ile bilinmektedir [78]. RGO'nun elektriksel iletkenliğinin sp^2 bağlı sistemlerde elektronların taşınmasından kaynaklı olduğu bildirilmiştir [78, 122]. Literatürde üretim yöntemlerinin oksijen içeren fonksiyonel grupların varlığına ve yapıdaki kusurlardan kaynaklı elektriksel iletkenlik değerlerine etkisi olduğu belirtilmektedir [78, 123]. Grafen oksit ve indirgenmiş grafen oksitlerin elektriksel iletkenlikleri FPP-470 cihazı ile ölçülmüştür. FPP-470 cihazıyla elde edilen veriler EK-6 Çizelge 6.1'de özetlenmiştir. İki farklı grafit kaynağı kullanılarak hazırlanan malzemelerin ölçülebilen en yüksek elektriksel iletkenlik değerleri Çizelge 4.19 ve Çizelge 4.20'da verilmiştir.

Çizelge 4.19. Grafit-H kullanımı ile sentezlenen numunelerin FPP-470 cihazında elektriksel iletkenlik ölçümü yapılan numunelerin kalınlık, ortam sıcaklığı, direnç ve ölçülen en yüksek iletkenlik değerleri

Numune Adı	d=t (kalınlık) (mm)	Sıcaklık (°C)	Ölçülebilen En Yüksek İletkenlik (S m ⁻¹)	Direnç (Ohm)
GO-48-ES	0.31	24.1	5.95 X 10 ⁻³	1.24 X 10 ⁺⁶
RGO-AA-ES	0.3	26.9	6.47 X 10 ⁻³	1.14 X 10 ⁺⁶
RGO-T-ES	0.3	27.3	6.43 X 10 ⁻³	1.14 X 10 ⁺⁶
RGO-T-AA-ES	0.3	28.1	7.31 X 10 ⁺³	1.01 X 10 ⁰
RGO-AA-T-ES	0.3	28	1.55 X 10 ⁺³	4.72 X 10 ⁰

Çizelge 4.19’da verilen Grafit-H kaynağının kullanımıyla sentezlenen GO-48-ES numunesinin kalınlığı 0.31 mm olarak ölçülmüştür. Oda sıcaklığının 24.1°C olduğu ortamda GO-48-ES numunesinin ölçülebilen en yüksek iletkenlik değeri 5.95 x 10⁻³ S m⁻¹, direnç değeri ise 1.24 x 10⁺⁶ Ohm’dur. Torrisi ve ark. [124] çalışmalarında grafen oksit için yüksek direnç, düşük elektriksel iletkenlik göstermesi gerektiği sonucunu bildirmişlerdir. Kimyasal (RGO-AA-ES), termal (RGO-T-ES), termal+kimyasal (RGO-T-AA-ES) ve kimyasal+termal (RGO-AA-T-ES) indirgeme yöntemleri hazırlanan numunelerinin ölçülen en yüksek elektriksel iletkenlik değerleri sırasıyla 6.47x10⁻³ S m⁻¹, 6.43x10⁻³ S m⁻¹, 7.31x10⁺³ S m⁻¹, 1.55x10⁺³ S m⁻¹ olarak bulunmuştur. Yapıdaki oksijen içeren grupların uzaklaşmasıyla elektriksel iletkenlik değerlerinin arttığı görülmüştür. En iyi elektriksel iletkenlik değerinin, en düşük direnç veren çoklu indirgeme yöntemleri olduğu sonucuna varılmıştır. Çoklu indirgeme yöntemleri arasındaki küçük farkla termal+kimyasal indirgemeyle sentezlenen RGO-T-AA-ES numunesi daha yüksek elektrik iletkenlik göstermiştir. Çoklu indirgeme yöntemleri ile sentezlenen RGO’ların elektriksel iletkenliğinin GO-48-ES numunesinin yaklaşık 10⁶ katı kadar artış gösterdiği görülmüştür. Literatürde Rozada ve ark [125] yaptığı çoklu indirgeme (termal+kimyasal) ile sentezlenen RGO numunesinin iletkenlik değerini 2.04x10⁺³ S m⁻¹ olarak bulmuşlardır. Yapılan bu çalışmada ise termal+kimyasal indirgeme ile hazırlanan RGO-T-AA-ES numunesinde 7.31x10⁺³ S m⁻¹ olarak bulunmuştur.

Grafit-D kaynağı ile hazırlanan malzemelerin ölçülebilen en yüksek elektriksel iletkenlik değerleri Çizelge 4.20’de özetlenmiştir.

Çizelge 4.20. Grafit-D kullanımı ile sentezlenen numunelerin FPP-470 cihazında elektriksel iletkenlik ölçümü yapılan numunelerin kalınlık, ortam sıcaklığı, direnç ve ölçülen en yüksek iletkenlik değerleri

Numune Adı	d=t (kalınlık) (mm)	Sıcaklık (°C)	Ölçülebilen En Yüksek İletkenlik (S m ⁻¹)	Direnç ® (Ohm)
GO-48-YS	0.7	17.6	7.42 X 10 ⁻²	1.29 X 10 ⁺⁶
RGO-AA-YS	0.35	27.7	8.72 X 10 ⁺³	7.22 X 10 ⁻¹
RGO-T-YS	0.56	27.9	1.41 X 10 ⁺³	2.79 X 10 ⁰
RGO-T-AA-YS	0.55	27.8	3.19 X 10 ⁺⁴	1.24 X 10 ⁻¹
RGO-AA-T-YS	0.6	28	2.28 X 10 ⁺⁴	1.61 X 10 ⁻¹

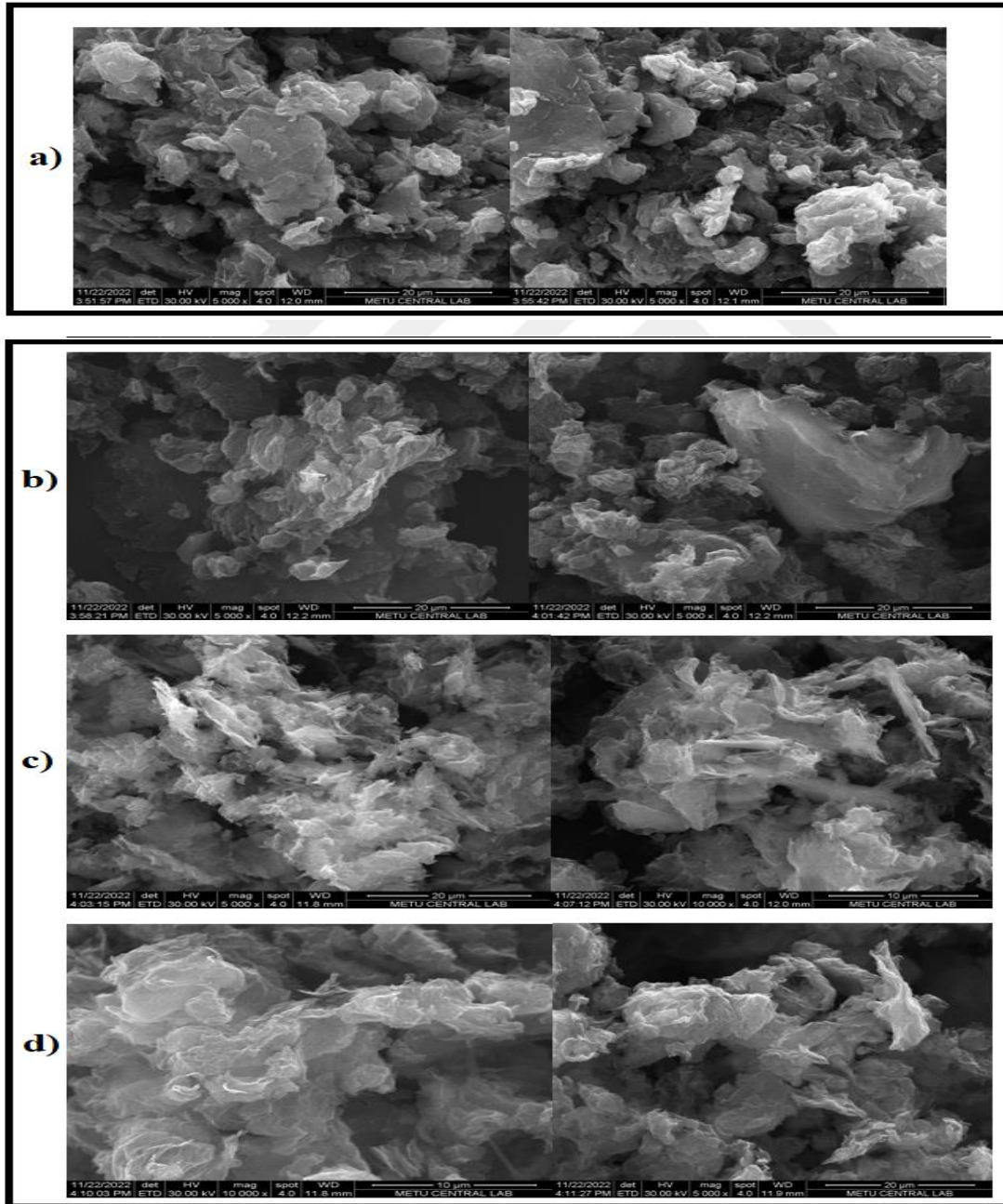
Çizelge 4.20’de verilen Grafit-D kaynağının kullanımıyla hazırlanan GO-48-YS, RGO-AA-YS, RGO-T-YS, RGO-T-AA-YS, RGO-AA-T-YS numunelerinin elektriksel iletkenlik değerleri sırasıyla 7.42x10⁻² S m⁻¹, 8.72x10⁺³ S m⁻¹, 1.41x10⁺³ S m⁻¹, 3.19x10⁺⁴ S m⁻¹ ve 2.28x10⁺⁴ S m⁻¹ olarak bulunmuştur. Kalınlık, sıcaklık ve direnç değerleri Çizelge 4.20’de özetlenmiştir. Yapılan indirgeme yöntemlerinden çoklu indirgeme yöntemlerinin daha yüksek elektriksel iletkenlik değeri gösterdiği görülmüştür. Çoklu indirgeme yöntemleri ile sentezlenen RGO’ların elektriksel iletkenliğinin GO-48-YS numunesinin yaklaşık 10⁶ katı kadar artış gösterdiği görülmüştür.

Grafit-D kullanılarak sentezlenen çoklu indirgemelerin Grafit-H ile hazırlananlara göre 10 kat daha iyi olduğu bulunmuştur. Büyük partikül boyutlu grafitin (Grafit-D) kullanımıyla sentezlenen RGO’nun daha yüksek iletkenliğe sahip olduğunu bulmuşlardır. Literatürde yapılan diğer çalışmalarda elde edilen elektriksel iletkenlik değerleri ve iletkenlik ölçüm yöntemleri EK-6 Çizelge 6.2’de özetlenmiştir.

4.8. SEM Görüntüleri

Malzemenin morfolojisi hakkında bilgi almak için Grafit-D kaynağı kullanılarak hazırlanan GO-48-YS, RGO-T-YS, RGO-AA-YS, RGO-T-AA-YS malzemelerinin SEM görüntüleri alınmıştır. Şekil 4.2. a’daki GO-48-YS numunesinin oksitlenmesiyle oluşan fonksiyonel

içeren grupların grafitinin yapısındaki karbon atomlarıyla bağlanmıştır. Bu bağlanma ile sp^2 konjuge yapı bozularak buruşuk ve kıvrımlı alandan oluşan pürüzsüz tabakalar oluşmuştur. Laçin ve ark [126], Doğan ve ark. [101] yaptıkları çalışmalar ile de bu durumu gözlemlemişler ve yapılan çalışmada literatür ile uyumlu bulunmuştur. Şekil 4.2. b, c ve d'deki RGO örneklerinde ise birbiri üzerine istiflenmiş, düzensiz şekilli tabakaların görülmeside literatürde Khosroshahi ve ark [48], De Silva ve ark. [50]'nın yaptıkları çalışmaya benzerlik göstermektedir.



Şekil 4.19. GO ve RGO numunelerinin (x5000 ve x10000) SEM Görüntüleri (a-GO-48-YS, b)RGO-T-YS, c)RGO-AA-YS, d)RGO-T-AA-YS)

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Tezin amacı elektriksel iletkenliği geliştirilmiş indirgenmiş grafen oksit (RGO) eldesidir. Bu amaç kapsamında indirgenmiş grafen oksit hazırlanmasında, Modifiye Hummers yönteminde farklı partikül boyutuna sahip grafit kaynaklarının, reaksiyon sürelerinin ve indirgeme şartlarının elektriksel iletkenliğe etkisi araştırılmıştır.

İki farklı partikül boyutuna sahip grafit malzemeleri ($<20\ \mu\text{m}$ -Grafit-H ve $<150\ \mu\text{m}$ -Grafit-D) kullanılarak Modifiye Hummers yöntemi ile farklı reaksiyon sürelerinde sentezlenen GO numunelerinin yapısındaki fonksiyonel grupların (hidroksil, karboksil, aromatik, epoksi, alkoksi) belirlenebilmesi amacıyla ATR-FTIR analizi yapılmıştır. ATR-FTIR analizinde GO numunelerinin hepsinde hidroksil bağ ($-\text{OH}$) yapısı $3000\text{-}3500\ \text{cm}^{-1}$ 'de geniş bir spektrum oluşturmuştur. Karboksil, aromatik, epoksi ve alkoksi bağları da bütün numunelerde literatürle uyumlu olarak bulunmuştur. Her iki grafit kaynağıyla sentezlenen GO'larda en iyi oksitlenme süresinin 48 saat olduğu ATR-FTIR analizi ile tespit edilmiştir. XRD analizinde GO numunelerinde artan reaksiyon süresiyle (48 saat) oksijen içeren fonksiyonel gruplardaki artışın katmanlar arasındaki mesafedeki artış ile doğrulanmıştır. XRD analizi ATR-FTIR analizi sonucuyla uyumlu bulunmuştur.

ATR-FTIR analizi ile grafen oksitin karakteristik piki olan karboksil ($\text{C}=\text{O}$) bağındaki %51'lik artış ile Grafit-D kaynağı ile sentezlenen GO-48-YS numunesinin, Grafit-H kaynağı ile hazırlanan GO-48-ES numunesinden daha iyi oksitlendiği görülmüştür. XRD analizinde Grafit-H ile sentezlenen GO numunelerinin 2θ :~ $9\text{-}12^\circ$ aralığında oluşması gereken keskin karakteristik pikin oluşmadığı, Grafit-D ile sentezlenen GO numunelerinde 2θ :~ 10° 'de görüldüğü gözlenmiştir. Yığın fazda GO oluşumunun görüldüğü Grafit-D ile hazırlanan numunelerin daha iyi olduğu sonucuna varılarak, çalışmalara Grafit-D kaynağı ile devam edilmiştir.

Sentezlenen GO numunelerin farklı indirgenmesi sonucu oluşan RGO'ların ATR-FTIR analizinde tekli termal indirgeme ile hazırlanmış RGO-T-YS numunesi hariç epoksi ve alkoksi ($\text{C}-\text{O}$) yapısının belirgin şekilde kaybolduğu görülmüştür. RGO-T-YS numunesinin yapısında epoksi bağ görülmüştür. İki farklı grafit kaynağı kullanılarak sentezlenen RGO'larda tekli indirgeme yöntemlerinin ATR-FTIR analizi sonucuna göre oksijen içeren fonksiyonel grupları gidermede çok etkisi olmadığı sonucuna varılmıştır. Çoklu indirgemedede uygulanan yöntemin sıralamasının (termal+kimyasal, kimyasal+termal)

oksijen içeren fonksiyonel grup uzaklaştırmasında farklı etkiye sahip olduğu görülmüştür. Çoklu indirgeme yöntemlerinden kimyasal+termal indirgemenin en çok oksijen içeren fonksiyonel grup uzaklaştırdığı sonucuna varılmıştır. Yapıdaki fonksiyonel grupları ve oranların belirlenmesi amacıyla XPS analizi yapılmıştır. Yapılan analiz ile GO-48-YS numunesinde oksijeni %36.2, C/O oranı 1.59 olarak bulunmuştur. Yapılan indirgemeler ile yapıdaki oksijen oranı azalmış ve tez çalışmasında amaçlanan yüksek C/O oranına 10.24 değeri ile çoklu indirgeme yöntemlerinden RGO-AA-T-YS numunesinde görülmüştür.

Elektriksel iletkenlik ölçümleri için Dört Nokta Prob yöntemi kullanılmıştır. Grafit-H ve Grafit-D ile sentezlenen numunelerin elektriksel iletkenlik değerleri analiz edilmiştir. Grafit-H ile sentezlenen RGO'larda ölçülebilen en yüksek iletkenlik değerinin RGO-T-AA-ES numunesinde $7.31 \times 10^{+3}$ S m⁻¹ olarak görülmüştür. Grafit-D ile sentezlenenlerde ise çoklu indirgemelerde ise termal+kimyasal yöntemle hazırlanan RGO-T-AA-YS numunesinde ise $3.19 \times 10^{+4}$ S m⁻¹ bulunmuştur. RGO-T-AA-YS numunesinin elektriksel iletkenlik değeri RGO-T-AA-ES numunesinden 10 kat daha yüksek bulunmuştur. Bu durum iki numunedeki farkın kullanılan grafit kaynağının etkisi olarak değerlendirilmiştir. Grafit-D ile hazırlanan RGO-T-AA-YS numunesinin daha iyi elektriksel iletkenliğe sahip malzeme olduğu sonucu çıkarılmıştır. Raman analiz verileri ile kristal boyut (La) GO'da 5 nm, RGO numunelerinde yaklaşık 4 nm olarak hesaplanmıştır. Elektriksel iletkenlik analizi, XPS analizi (C/O) ve Raman analizi (La) incelendiğinde artan C/O oranı ile kristal boyutun (La) azaldığı ve elektriksel iletkenliğin arttığı sonucuna varılmıştır. C/O oranı yüksek olan RGO-AA-T-YS numunesinin elektriksel iletkenliğinin RGO-T-AA-YS numunesinden biraz daha düşük bulunmuştur. Termal indirgeme ile uzaklaştırılamayan epoksi bağının yapıda kalmasıyla termal+kimyasal indirgeme yapılarak yapıdaki hem epoksi bağ kaybedilmiş hemde karboksil bağ azaltılmıştır. Bu yüzden RGO-T-AA-YS numunesinin en iyi iletkenlik verdiği düşünülmektedir. Çünkü epoksi gruplar bazal düzlemde kuvvetli kimyasal bağlara sahiptir. Epoksi bağının giderilmesi ve karboksil bağının azaltılması iletkenlik değerinde artış göstermiş olabilir.

Elektriksel iletkenlik değerleri ile elektriksel iletkenliği etkileyen parametrelerin incelendiği analiz sonuçları Çizelge 5.1'de özetlenmiştir.

Çizelge 5.1. Grafen oksit ve farklı yöntemler ile hazırlanan indirgenmiş grafen oksitlerin özellikleri

Başlangıç Maddesi	Numune Adı	Oksitleme / İndirgeme Metodu	XPS C/O	RAMAN La (nm)	İletkenlik ($S m^{-1}$)
Grafit-H	GO-48-ES	Modifiye Hummers yöntemi	0.97	6.33	5.95×10^{-3}
	RGO-AA-ES	Kimyasal indirgeme	2.23	5.08	6.47×10^{-3}
	RGO-T-ES	Termal indirgeme	1.58	4.93	6.43×10^{-3}
	RGO-T-AA-ES	Termal+kimyasal indirgeme	4.86	-	$7.31 \times 10^{+3}$
	RGO-AA-T-ES	Kimyasal+termal indirgeme	8.17	-	$1.55 \times 10^{+3}$
Grafit-D	GO-48-YS	Modifiye Hummers yöntemi	1.59	5.44	7.42×10^{-2}
	RGO-AA-YS	Kimyasal indirgeme	3.57	4.86	$8.72 \times 10^{+3}$
	RGO-T-YS	Termal indirgeme	5.86	5.21	$1.41 \times 10^{+3}$
	RGO-T-AA-YS	Termal+kimyasal indirgeme	4.65	4.92	$3.19 \times 10^{+4}$
	RGO-AA-T-YS	Kimyasal+termal indirgeme	10.24	4.45	$2.08 \times 10^{+4}$

FTIR katı hücre analizinde He ve He+H₂ ortamında sıcaklık parametresiyle yapıdaki fonksiyonel gruplar incelenmiştir. Fakat cihaz çalışmasındaki aksaklık giderilemediği için sıcaklık 300°C'ye kadar çıkarılabilmektedir. İlerleyen çalışmalarda bu yöntemin 300°C sıcaklık üzerinde denenmesiyle literatüre farklı katkı sağlayabileceği düşünülmüştür. Ayrıca yapılan Modifiye Hummers yönteminde sıcaklık, eksfoliasyon adımları eklenerek elektriksel iletkenliğe katkısı araştırılabilir. Sentezlenen en iyi RGO malzemesinin savunma sanayinde baskı devre kartlarına uygulanabilirliğinin denenebileceği düşünülmektedir.



KAYNAKLAR

1. Geim A. K., and Novoselov K. S. (2007). The rise of graphene. *Nature Materials*, 6(3), 183-191.
2. Choi W., and Lee J. W. (Editörler). (2012). *Graphene synthesis and applications*. (First edition). USA: CRC Press, 373.
3. İnternet: Yıldız B. (Eylül, 2020). Teknolojide Devrim Niteliği Taşıyan Karbon Atomların Bal Peteği: Grafen. *Bilim Teknoloji*. Web: <https://biplatformu.com/bilimteknoloji/teknolojide-devrim-niteliği-tasıyan-karbon-atomların-bal-petegi-grafen/>, Son Erişim Tarihi: 10.01.2021.
4. Novoselov K., Geim A.K., Morozov S., Jiang D., Katsnelson M., Grigorieva I., Dubonos S., and Firsov A., (2005). Two-dimensional gas of massless dirac fermions in graphene. *Nature*, 438(7065), 197-200.
5. İnternet: Ghavanini F. A., and Theander H., (January, 2015). Graphene feasibility and foresight study for transport infrastructures. *Chalmers Industriteknik*. <https://www.chalmers.se/sv/nyheter/Documents/Graphene%20and%20transport%20infrastructure.pdf>, Son Erişim Tarihi: 06.05.2020.
6. McAllister M. J., Li J. L., Adamson D. H., Schniepp H. C., Abdala A. A., Liu J., Herrera-Alonso M., Milius D. L., Car R., Prud'homme R. K., and Aksay I. A. (2007). Single sheet functionalized graphene by oxidation and thermal expansion of graphite. *Chemistry of Materials*, 19(18), 4396-4404.
7. Mindivan F. (2019). Grafen oksit (GO) ve indirgenmiş grafen oksit (RGO) dolgulu PVC kompozitlerin mekanik özelliklerinin karşılaştırılması. *Pamukkale Üniversitesi Mühendislik Bilim Dergisi*, 25(1), 43-48.
8. Jiříčková A., Jankovský O., Sofer Z., and Sedmidubský D. (2022). Synthesis and applications of graphene oxide. *Materials*, 15(920), 1-21.
9. Tiyek İ., Dönmez U., Yıldırım B., Alma M., Ersoy M., Karataş Ş., ve Yazıcı M. (2016). Kimyasal yöntem ile indirgenmiş grafen oksit sentezi ve karakterizasyonu. *Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi*, 20(2), 349-357.
10. Struchkov N. S., Kondrashov V. A., Rozanov R. Y., and Nevolin V. K. (2017). Research and development of the method of graphene oxide thin films local reduction by modulated laser irradiation. *In Journal of Physics: Conference Series*. 816 (012014), 1-6.
11. Lopez M. P. L., Patón-Carrero A., Muñoz-Garcia N., Enguilo V., Valverde J. L., and Romero A. (2019). The influence of graphite particle size on the synthesis of graphene-based materials and their adsorption capacity. *Colloids and Surfaces A*. 582(123935), 1-9.
12. Pei S., and Cheng H. M. (2012). The reduction of graphene oxide. *Carbon*, 50(9), 3210-3228.

13. Singh V, Joung D, Zhai L, Das S, Khondaker SI, and Seal S. (2011). Graphene based materials: past, present and future. *Progress in Materials Science*, 56(8), 1178-1271.
14. Tiwari S. K., Sahoo S., Wang N., and Huczko A. (2020). Graphene research and their outputs: status and prospect. *Journal of Science: Advanced Materials and Devices*, 5 (1), 14-18.
15. Andrew T. Smith A. T., LaChance A. M., Zeng S., and Liu B. (2019). Synthesis, properties, and applications of graphene oxide/reduced graphene oxide and their nanocomposite. *Nano Materials Science*, 1(1), 31-47.
16. Kubacki R., Lipińska L., Przesmycki R., and Laskowski D. (2022). The comparison of microwave reflectance of graphite and reduced graphene oxide used for electronic devices protection. *Energies*, 15 (651), 1-8.
17. Pumera M. (2013). Electrochemistry of graphene, graphene oxide and other graphenoids. *Electrochemistry Communications*, 36(2013), 14-18.
18. Beşergil B. (2016). *Kompozitler temel ilkeler*. (1. Baskı). Ankara: Gazi Kitabevi, 728.
19. İnternet: Dehghanpour H., ve Yılmaz K. (Nisan, 2018). Grafen özelliklerinin araştırılması ve çimento esaslı malzemelerde katkı maddesi olarak kullanılabilmesinin incelenmesi. *Yapı Dünyası*. <https://yapidunyasi.com.tr/2018/04/20/grafen-ozelliklerinin-arastirilmesi-ve-cimento-esasli-malzemelerde-katki-maddesi-olarak-kullanilabilmesinin-incelenmesi/>, Son Erişim Tarihi: 24.01.2021.
20. Wassei J. K., and Kaner R. B. (2013). Oh, the places you'll go with graphene. *Accounts of Chemical Research*, 46(10), 2244-2253.
21. Halıcıoğlu R., Akın H., and Fedai Y. (Eds). (2017). *International advanced researches and engineering congress 2017 proceeding book*. (First edition). Osmaniye: Osmaniye Korkut Ata University, 2717.
22. Takai K., Tsujimura S., Kang F., and Inagaki M., (2019). *Graphene Preparations, Properties, Applications and Prospects*. (First edition). U.S: Elsevier, 607.
23. Aliofkhaezrai M., Ali N., Milne W., Ozkan C., Mitura S., and Gervasoni J. (2016). *Graphene Science Handbook Electrical and Optical Properties*, (First Edition). U.S: CRC Press, 6, 720.
24. Savage N. (2012). Super carbon. *Materials Science*, 483(7389), 31-32.
25. Yu W., Gong K., Li Y., Ding B., Li L., Xu Y., and Lin S. (2022). Flexible 2D materials beyond graphene: synthesis, properties, and applications. *Nano-Micro Small*, 18(14), 2105383-1–2105383-33.
26. Zhu Y., Murali S., Cai W., Li X., Suk J., Potts J., and Ruoff S. (2010). Graphene and graphene oxide: synthesis, properties, and applications. *Advanced Materials*, 22(35), 3906–3924.

27. Şenel M., Gürbüz M., ve Koç E. (2015). Grafen takviyeli alüminyum matrisli yeni nesil kompozitler. *Mühendis ve Makina*, 56(669), 36-47
28. Mikhailov S. (Editör). (2011). *Physics and applications of graphene theory*. (First Edition). Croatia; InTech, 544.
29. Yazıcı M., Tiyek İ., Ersoy M. S., Alma M. H., Dönmez U., Yıldırım B., ve Yıldız K. (2016). Modifiye Hummers yöntemiyle grafen oksit (GO) sentezi ve karakterizasyonu. *Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi*, 4(2), 41-48.
30. İnternet: Zilan R. (Haziran, 2015). 10 maddeyle grafen devrimi. *Gaia Dergi, Bilim ve Teknoloji*. Web: <https://gaiadergi.com/10-maddeyle-grafen-devrimi/>, Son Erişim Tarihi: 04.06.2020.
31. Kuila T., Bose S., Mishra A., Khanra P., Kim N., and Lee J. (2012). Chemical functionalization of graphene and its applications. *Progress in Materials Science*, 57 (7), 1061-1105.
32. İnternet: STM Thinktech. (Eylül, 2019). Grafen teknolojisi ve savunma sanayiinde kullanımı. *Thinktech*. Web: https://thinktech.stm.com.tr/uploads/raporlar/pdf/3012201912238665_stm-grafen_teknolojisi_ve_savunma.pdf, Son Erişim Tarihi: 14.03.2020.
33. Edwards R.S., and Coleman K.S. (2013). Graphene synthesis: relationship to applications, *Nanoscale*, 5(1), 38-51.
34. Rao C. N. R., and Sood A. K. (Eds). (2013). *Graphene: synthesis, properties, and phenomena*. (First Edition). India:Wiley-VCH, 426.
35. Liu, N., Tang, Q., Huang, B., and Wang, Y. (2022). Graphene synthesis: method, exfoliation mechanism and large-scale production. *Crystals*, 12(25), 1-11.
36. Skákalová V., and Kaiser A. (Eds). (2014). *Graphene properties, preparation, characterisation and devices*. (First Edition). UK: Elsevier, 401
37. Chua C. K., and Pumera M. (2014). Chemical reduction of graphene oxide: a synthetic chemistry viewpoint. *Chemical Society Reviews*, 43(1), 291-312.
38. Bedeloğlu A., and Mahmut T. A. Ş. (2016). Grafen ve grafen üretim yöntemleri. *Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen ve Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 16(3), 544-554.
39. İnternet: Yalçın M. (2020). Bölüm 4: Grafen oksitin indirgenme yöntemleri. *Türkiye'de Mühendislik ve Fen Bilimlerinde Akademik Araştırmalar*. Web: <https://iksadyayinevi.com/wp-content/uploads/2020/03/m%C3%BChendislik-2-1.pdf>, Son Erişim Tarihi: 13.05.2022.
40. Utkan G. (2020). Effective reduction of graphene oxide via lactococcus lactis. *Celal Bayar University Journal of Science*, 16(2), 155-160.
41. Xie L., Sha J., Ma Y., and Han J. (2013). Thermal reduction of graphene oxide in organic solvents for producing colloidal suspensions of reduced graphene oxide sheets. *Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures*, 21(10), 901-915.

42. Chua C. K., and Pumera M. (2013). Reduction of graphene oxide with substituted borohydrides. *Journal of Materials Chemistry A*, 1(5), 1892-1898.
43. Eda G., Fanchini G., and Chhowalla M. (2008). Large-area ultrathin films of reduced graphene oxide as a transparent and flexible electronic material. *Nature Nanotechnology*, 3(5), 270-274.
44. Singh R. K., Kumar R., and Singh D. P. (2016). Graphene oxide: strategies for synthesis, reduction and frontier applications. *Rsc Advances*, 6(69), 64993-65011.
45. Qiu Y., Guo F., Hurt R., and Külaots I. (2014). Explosive thermal reduction of graphene oxide-based materials: mechanism and safety implications. *Carbon*, 72(1), 215-223.
46. Cote L. J., Cruz-Silva R., and Huang J. (2009). Flash reduction and patterning of graphite oxide and its polymer composite. *Journal of the American Chemical Society*, 131(31), 11027-11032.
47. Zhu Y., Murali S., Stoller M. D., Velamakanni A., Piner R. D., and Ruoff R. S. (2010). *Microwave assisted exfoliation and reduction of graphite oxide for ultracapacitors*. *Carbon*, 48(7), 2118-2122.
48. Khosroshahi Z., Kharaziha M., Karimzadeh F., and Allafchian A. (2018). Green reduction of graphene oxide by ascorbic acid. *AIP Conference Proceedings*, 1920(1), 020009-1–020009-7.
49. Yan Y., Nashath F. Z., Chen S., Manickam S., Lim S. S., Zhao H., and Pang, C. H. (2020). Synthesis of graphene: potential carbon precursors and approaches. *Nanotechnology Reviews*, 9(1), 1284-1314.
50. De Silva K. K. H., Huang H. H., and Yoshimura, M. (2018). Progress of reduction of graphene oxide by ascorbic acid. *Applied Surface Science*, 447, 338-346.
51. Tewatia K., Sharma A., Sharma M., and Kumar A. (2020). Synthesis of graphene oxide and its reduction by green reducing agent. *Materials Today: Proceedings*, 44(6), 3933-3938.
52. 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.
53. Gao W., Alemany L., Ci L., and Ajayan P. (2009). New insights into the structure and reduction of graphite oxide. *Nature Chemistry*, 1(5), 403-408.
54. Gong J. (Editor). (2011). *Graphene—synthesis, characterization, properties and applications*. (First Edition). Croatia: InTech, 194.
55. Luo B., Liu S., and Zhi L. (2012). Chemical approaches toward graphene-based nanomaterials and their applications in energy-related areas. *Small*, 8(5), 630-46.

56. Korkh Y. V., Rinkevich A. B., Klepikova A. S., Tolmacheva E. A., and Pankrushina E. A. (2022). Characterization of CVD-synthesized graphene films transferred on different substrates using the scanning probe microscopy electrical techniques. *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, 138, 115101-1–115101-11.
57. Thakur S., and Karak N. (2012). Green reduction of graphene oxide by aqueous phytoextracts. *Carbon*, 50(14), 5331-5339.
58. Farah S., Farkas A., Madarasz J., and Laszlo K. (2020). Comparison of thermally and chemically reduced graphene oxides by thermal analysis and raman spectroscopy. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 142(1), 331–337.
59. Song J., Wang X., and Chang C. T. (2014). Preparation and characterization of graphene oxide. *Journal of Nanomaterials*, 2014, 1-6.
60. Surekha G., Krishnaiah K. V., Ravi N., and Suvarna R. P. (2020). FTIR, Raman and XRD analysis of graphene oxide films prepared by Modified Hummers method. *In Journal of Physics: Conference Series*, 1495(1), 012012-1–012012-6.
61. Al-Gaashani R., Najjar A., Zakaria Y., Mansour S., and Atieh M. A. (2019). XPS and structural studies of high-quality graphene oxide and reduced graphene oxide prepared by different chemical oxidation methods. *Ceramics International*, 45(11), 14439-14448.
62. Aixart J., Díaz F., Llorca J., and Rosell-Llompart J. (2021). Increasing reaction time in Hummers' method towards well exfoliated graphene oxide of low oxidation degree. *Ceramics International*, 47(15), 22130-22137.
63. Nazri S.R.B., Liu W., Khe C., Hidayah N.M.S., Teoh Y., Voon, Lee C., and Adelyn P.Y.P. (2018). Synthesis, characterization and study of graphene oxide. *AIP Conference Proceedings*, 2045(1), 020033-1–020033-7.
64. Mindivan F., and Gökteş M. (2020). Preparation of new PVC composite using green reduced graphene oxide and its effects in thermal and mechanical properties. *Polymer Bulletin*, 77(4), 1929-1949.
65. Hidayah N.M.S., Liu W., Lai C., Noriman N.Z., Khe C., Hashim U., and Lee H. (2017). Comparison on graphite, graphene oxide and reduced graphene oxide: synthesis and characterization. *AIP Conference Proceedings*, 1892(1), 150002-1–150002-8.
66. Olorunkosebi A. A., Eleruja M. A., Adedeji A. V., Olofinjana B., Fasakin O., Omotoso E., and Manyala N. (2021). Optimization of graphene oxide through various Hummers' methods and comparative reduction using green approach. *Diamond and Related Materials*, 117, 108456-1–108456-12.
67. Martínez R. A. C., Gómez-Chayres E., Villaurrutia R., and López-Honorato E. (2021). Controlled reduction of graphene oxide using sulfuric acid. *Materials*, 14(59), 1-10.
68. Okutan M. (2020). Termal indirgenmiş grafen oksit ile elektrokimyasal olarak askorbik asit tayini. *Gazi Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi Dergisi*, 35(3), 1589-1602.

69. Lopez M.P.L., Carrero A.P., Silva L. S., Valverde J. L., and Romero A. (2017). Influence of the reduction strategy in the synthesis of reduced graphene oxide. *Advanced Powder Technology*, 28(12), 3195-3203.
70. Dilmaç Ö. F., ve Şimşek, B. (2021). Termal olarak indirgenen grafen oksidin özelliklerinin istatistiksel analizi. *El-Cezeri*, 8(3), 1123-1134.
71. Gao J., Liu F., Liu Y., Ma N., Wang Z., and Zhang X. (2010). Environment-friendly method to produce graphene that employs vitamin C and amino acid. *Chemistry of Materials Article*, 22(7), 2213–2218.
72. Mattevi C., Eda G., Agnoli S., Miller S., Mkhoyan K.A., Celik O., Mastrogiiovanni D., Granozzi G., Garfunkel E., and Chhowaalla M. (2009). Evolution of electrical, chemical, and structural properties of transparent and conducting chemically derived graphene thin films. *Advanced Functional Materials*, 19(6), 2577-2583.
73. Taş M., Altın Y., and Bedeloğlu A. (2019). Reduction of graphene oxide thin films using a stepwise thermal annealing assisted by L-ascorbic acid. *Diamond and Related Materials*, 92, 242-247.
74. Kaur M., Kaur H., and Kukkar D. (2018). Synthesis and characterization of graphene oxide using Modified Hummer's method. *In AIP Conference Proceedings*. 1953 (1), 030180-1 - 030180-4.
75. Andrijanto E., Shoelarta S., Subiyanto G. ve Rifki S. (2016). Facile synthesis of graphene from graphite using ascorbic acid as reducing agent. *In AIP Conference Proceedings*. 1725 (1), 020003-1–020003-4.
76. Habte A. T., and Ayele D. W. (2019). Synthesis and characterization of reduced graphene oxide (rGO) started from graphene oxide (GO) using the tour method with different parameters. *Advances in Materials Science and Engineering*, 2019, 1-9.
77. Higginbotham A. L., Kosynkin D. V., Sinitskii A., Sun Z., and Tour J. M. (2010). Lower-defect graphene oxide nanoribbons from multiwalled carbon nanotubes. *ACS Nano*, 4(4), 2059-2069.
78. Sieradzka M., Ślusarczyk C., Fryczkowski R., and Janicki J. (2020). Insight into the effect of graphite grain sizes on the morphology, structure, and electrical properties of reduced graphene oxide. *Journal of Materials Research and Technology*, 9(4), 7059-7067.
79. Zaaba N. I., Foo K. L., Hashim U., Tan S. J., Liu W. W., and Voon C. H. (2017). Synthesis of graphene oxide using modified hummers method: solvent influence. *Procedia Engineering*, 184, 469-477.
80. Smith B. (1999). *Infrared spectral interpretation: A systematic approach*. (First Edition). New York: CRC Press, 45,52,70,75,98,244,245,282.
81. Ersöz M., Sulak M., Bersani M., Işıtan A., Balaban M., Yakar Z., ve Onar, V. (Editörler). (2018). *Nanoteknoloji 2: karakterizasyon ve uygulamalar*. (Birinci Baskı). Denizli: BilalOfset. 274.

82. Laçin Ö., ve Dönmez B. (2021). Modifiye Hummers yöntemi ile elde edilen grafen oksit sentezleri için: Kısım 1, X ışını difraksiyonu analizi. *Avrupa Bilim ve Teknoloji Dergisi*, 28, 968-971.
83. Masuda T., Yoshikawa H., Noguchi H., Kawasaki T., Kobata M., Kobayashi K., and Uosaki K. (2013). In situ x-ray photoelectron spectroscopy for electrochemical reactions in ordinary solvents. *Applied Physics Letters*, 103(11), 111605-1–111605-4.
84. Busca G. (2014). *Heterogeneous catalytic materials:solid state chemistry surface chemistry and catalytic behavior*. (First Edition). Amsterdam: Elsevier, 13-31.
85. Aarthi R. and Lalithambika K. C. (2014). Influence of chemical reactions over the formation of graphene oxide nanoparticles. *Rasāyan J. Chem*, 7(4), 340-342.
86. Farazas A., Mavropoulos A., Christofilos D., Tsiaousis I., and Tsipas D. (2018). Ultrasound assisted green synthesis and characterization of graphene oxide. *International Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 14(1), 11-17.
87. Marcano D. C., Kosynkin D. V., Berlin J. M., Sinitskii A., Sun Z., Slesarev A., and Tour J. M. (2010). Improved synthesis of graphene oxide. *ACS Nano*, 4(8), 4806-4814.
88. Shi C., Chen L., Xu Z., Jiao Y., Li Y., Wang C. and Guo Q. (2012). Monitoring influence of chemical preparation procedure on the structure of graphene nanosheets. *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, 44(7-8), 1420-1424.
89. Kianpour B., Ebrahimi A., Salehi Z. and Fatemi S. (2017). Evaluating the effect of graphite source and operating conditions on the synthesis of graphene oxide. *Journal of Chemical and Petroleum Engineering*, 50(2), 37-45.
90. Brisebois P. P. and Sij 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.
91. Shahriary L., and Athawale A. A. (2014). Graphene oxide synthesized by using Modified Hummers approach. *International Journal of Renewable Energy and Environmental Engineering*, 2(1), 58-63.
92. Laçin Ö., ve Dönmez B. (2021). Modifiye Hummers yöntemi ile elde edilen grafen oksit sentezleri için: Kısım 3, Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi analizi. *Avrupa Bilim ve Teknoloji Dergisi*, 28, 985-989.
93. Olad A., and Hagh H. B. K. (2019). Graphene oxide and amin-modified graphene oxide incorporated chitosan-gelatin scaffolds as promising materials for tissue engineering. *Composites Part B: Engineering*, 162, 692-702.
94. Oliveira A. E. F., Braga G. B., Tarley C. R. T., and Pereira A. C. (2018). Thermally reduced graphene oxide: synthesis, studies, and characterization. *Journal of Materials Science*, 53(17), 12005-12015.
95. Costa M. C., Marangoni V. S., Ng P. R., Nguyen H. T., Carvalho A., and Castro Neto A. H. (2021). Accelerated synthesis of graphene oxide from graphene. *Nanomaterials*, 11(551), 1-8.

96. Tucureanu V., Matei A., and Avram A. M. (2016). FTIR spectroscopy for carbon family study. *Critical Reviews in Analytical Chemistry*, 46(6), 502-520.
97. Merino F. M. J., Guardia L., Paredes J. I., Rodil V.S., Fernández S. P., Alonso M. 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.
98. Seredych M., and Bandosz T. J. (2010). Combined role of water and surface chemistry in reactive adsorption of ammonia on graphite oxides. *Langmuir*, 26(8), 5491-5498.
99. Haidry A. A., Wang Z., Fatima Q., Zavabeti A., Xie L., Zhu H., and Li Z. (2020). Thermally reduced graphene oxide showing n-to p-type electrical response inversion with water adsorption. *Applied Surface Science*, 531(147285), 1-8.
100. Ossonon B. D., and Belanger D. (2017). Synthesis and characterization of sulfophenyl-functionalized reduced graphene oxide sheets. *RSC Advances*, 7(44), 27224-27234.
101. Doğan G. M., Arbag H., and Koyuncu D. D. E. (2022). Effect of graphene-based additives on mechanical strength and microstructure of gypsum plaster. *Materials Today Communications*, 33(104555), 1-12.
102. Rasheed M., Shihab S., and Sabah O. W. (2021). An investigation of the structural, electrical, and optical properties of graphene-oxide thin films using different solvents. *In Journal of Physics: Conference Series*, 1795 (012052), 1-12.
103. Chen P., Li H., Song S., Weng X., He D., and Zhao Y. (2017). Adsorption of dodecylamine hydrochloride on graphene oxide in water. *Results in Physics*, 7, 2281-2288.
104. Rao S., Upadhyay J., Polychronopoulou K., Umer R., and Das R. (2018). Reduced graphene oxide: Effect of reduction on electrical conductivity. *Journal of Composites Science*, 2(25), 1-12.
105. Jankovský O., Jiříčková A., Luxa, J., Sedmidubský D., Pumera M., and Sofer Z. (2017). Fast synthesis of highly oxidized graphene oxide. *Chemistry Select*, 2(28), 9000-9006.
106. Ferrari A. C., and Robertson J. (2000). Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon. *Physical Review B*, 61(20), 14095-14099.
107. Graf D., Molitor F., Ensslin K., Stampfer C., Jungen A., Hierold C., and Wirtz L. (2007). Spatially resolved Raman spectroscopy of single-and few-layer graphene. *Nano Letters*, 7(2), 238-242.
108. Zhou Y., Bao Q., Tang L. A. L., Zhong Y., and Loh K. P. (2009). Hydrothermal dehydration for the “green” reduction of exfoliated graphene oxide to graphene and demonstration of tunable optical limiting properties. *Chemistry of Materials*, 21(13), 2950-2956.

109. Ryu S. H., and Shanmugharaj A. M. (2014). Influence of long-chain alkylamine-modified graphene oxide on the crystallization, mechanical and electrical properties of isotactic polypropylene nanocomposites. *Chemical Engineering Journal*, 244, 552-560.
110. Tai F. C., Wei C., Chang S. H., and Chen W. S. (2010). Raman and X-ray diffraction analysis on unburned carbon powder refined from fly ash. *Journal of Raman Spectroscopy*, 41(9), 933-937.
111. Johra F. T., Lee J. W., and Jung W. G. (2014). Facile and safe graphene preparation on solution based platform. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 20(5), 2883-2887.
112. Kartick B., and Srivastava S. K. (2013). Green synthesis of graphene. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 13(6), 4320-4324.
113. Ferrari A. C., Meyer J. C., Scardaci V., Casiraghi C., Lazzeri M., Mauri F., and Geim A. K. (2006). Raman spectrum of graphene and graphene layers. *Physical Review Letters*, 97(18), 187401-1-187401-4.
114. Saini P., Sharma R., and Chadha N. (2017). Determination of defect density, crystallite size and number of graphene layers in graphene analogues using X-ray diffraction and Raman spectroscopy. *Indian Journal of Pure and Applied Physics*, 55(9), 625-629.
115. Krishnamoorthy K., Veerapandian M., Yun K., and Kim S. J. (2013). The chemical and structural analysis of graphene oxide with different degrees of oxidation. *Carbon*, 53, 38-49.
116. Khai V. T., Kwak D. S., Kwon Y. J., Cho H. Y., Huan T. N., Chung H., and Kim H. W. (2013). Direct production of highly conductive graphene with a low oxygen content by a microwave-assisted solvothermal method. *Chemical Engineering Journal*, 232, 346-355.
117. Wojtoniszak M., Chen, X., Kalenczuk R. J., Wajda A., Łapczuk J., Kurzewski M., and Borowiak-Palen E. (2012). Synthesis, dispersion, and cytocompatibility of graphene oxide and reduced graphene oxide. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 89, 79-85.
118. Laçin Ö., and Dönmez B. (2021). Modifiye Hummers yöntemi ile elde edilen Grafen Oksit sentezleri için: Kısım 2, X Işını Fotoelektron Spektroskopisi Analizi. *Avrupa Bilim ve Teknoloji Dergisi*, (28), 978-984.
119. Crist B.V. (1999). *Handbook of Monochromatic XPS Spectra: The Elements of Native Oxides*. (First Edition), USA: XPS international Inc., 1-699.
120. Rozada R., Paredes, J. I., López M. J., Villar-Rodil S., Cabria I., Alonso J. A., and Tascón J. M. (2015). From graphene oxide to pristine graphene: revealing the inner workings of the full structural restoration. *Nanoscale*, 7(6), 2374-2390.
121. Mao S., Yu K., Cui S., Bo Z., Lu G., and Chen J. (2011). A new reducing agent to prepare single-layer, high-quality reduced graphene oxide for device applications. *Nanoscale*, 3(7), 2849-2853.

122. Deemer E. M., Paul P. K., Manciu F. S., Botez C. E., Hodges D. R., Landis Z., and Chianelli R. R. (2017). Consequence of oxidation method on graphene oxide produced with different size graphite precursors. *Materials Science and Engineering: B*, 224, 150-157.
123. Sadek R., S Sharawi M., Dubois C., Tantawy H., and Chaouki J. (2022). Tolerated reduction protocol of graphene for high performance EMI shielding materials. *SSRN*, 1-34.
124. Torrisi L., Cutroneo M., Torrisi A., and Silipigni L. (2022). Measurements on five characterizing properties of graphene oxide and reduced graphene oxide foils. *Physica Status Solidi (A)*, 219(6), 2100628-1-2100628-9.
125. Rozada, R., Paredes, J. I., Villar-Rodil, S., Martínez-Alonso, A., and Tascon, J. (2013). Towards full repair of defects in reduced graphene oxide films by two-step graphitization. *Nano Research*, 6(3), 216-233.
126. Laçin Ö. (2022). Yeni bir yaklaşımla elde edilen grafen oksit sentezlerinde SEM ve TEM analizleri. *Avrupa Bilim ve Teknoloji Dergisi*, 39, 76-79.
127. Beşergil B. (2002). *Enstrümantal analiz temel ilkeler*. (Birinci Baskı). Ankara: Gazi Kitabevi, 830.
128. Chorkendroff I., and Niemantsverdriet J.W. (2003). *Concepts of modern catalysis and kinetics, weinheim*. (Birinci Baskı). Wiley-VCH, 129-145.
129. İnternet: Aran A. (2008). Mal 201-Malzeme Bilgisi. *İstanbul: İTÜ Makine Fakültesi*, Web: <https://web.itu.edu.tr/~arana/mal201.pdf>, Son Erişim Tarihi: 18.01.2022.
130. Yu H., Zhang B., Bulin C., Li R., and Xing R. (2016). High-efficient synthesis of graphene oxide based on improved Hummers method. *Scientific Reports*, 6(1), 1-7.
131. Chhabra V. A., Deep A., Kaur R., and Kumar R. (2012). Functionalization of graphene using carboxylation process. *International Journal for Science and Emerging Technologies*, 4(1), 13-19.
132. Aragaw B. A. (2020). Reduced graphene oxide-intercalated graphene oxide nano-hybrid for enhanced photoelectrochemical water reduction. *Journal of Nanostructure in Chemistry*, 10(1), 9-18.
133. Boran F., and Gürer S. Ç. (2019). The effect of starting material types on the structure of graphene oxide and graphene. *Turkish Journal of Chemistry*, 43(5), 1322-1335.
134. Liu P., Huang Y., and Wang L. (2013). A facile synthesis of reduced graphene oxide with Zn powder under acidic condition. *Materials Letters*, 91, 125-128.
135. Thema F. T., Moloto M. J., Dikio E. D., Nyangiwe N. N., Kotsedi L., Maaza M., and Khenfouch M. (2013). Synthesis and characterization of graphene thin films by chemical reduction of exfoliated and intercalated graphite oxide. *Journal of Chemistry*, 2013,1-6.

136. Thema F.T., Dikio E.D., Moloto M.J., Khenfouch M., Nyangiwe N.N., Kotsedi L., and Maaza M. (2012). Synthesis and characterization of graphene thin films via Hummers method. *Nanotechnology*, 1, 13-16.
137. Muthoosamy K., Bai R. G., Abubakar I. B., Sudheer S. M., Lim H. N., Loh H. S., and Manickam S. (2015). Exceedingly biocompatible and thin-layered reduced graphene oxide nanosheets using an eco-friendly mushroom extract strategy. *International Journal of Nanomedicine*, 10, 1505-1519.
138. Gomaa M., and Fattah G. A. (2016). Synthesis of graphene and graphene oxide by microwave plasma chemical vapor deposition. *Journal of American Science*, 12(3), 72-80.
139. Deerattrakul V., Dittanet P., Sawangphruk M., and Kongkachuichay P. (2016). CO₂ hydrogenation to methanol using Cu-Zn catalyst supported on reduced graphene oxide nanosheets. *Journal of CO₂ Utilization*, 16, 104-113.
140. Çatır F. E. C. Ç. (2021). Grafen oksitin modifiye Hummers yöntemi ile sentezi ve film olarak Al/GO/n-InP diyot performansına etkileri. *Gümüşhane Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 11(1), 235-244.
141. Khan Q. A., Shaur A., Khan T. A., Joya Y. F., and Awan M. S. (2017). Characterization of reduced graphene oxide produced through a modified Hoffman method. *Cogent Chemistry*, 3(1), 1298980.
142. Laçın Ö., ve Dönmez B. (2021). Modifiye Hummers yöntemi ile elde edilen grafen oksit sentezleri için: Kısım 4, Raman spektroskopisi analizi. *Avrupa Bilim ve Teknoloji Dergisi*, 28, 993-997.
143. Utkan G., Ozturk T., Duygulu O., Tahtasakal E., and Denizci A. A. (2019). Microbial reduction of graphene oxide by lactobacillus plantarum. *International Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 15(2), 127-136.
144. Piñas J. A., Andrade T. S., Oliveira A. T., Salomão P. E., Rodriguez M., Silva A. C., and Pereira, M. C. (2019). Production of reduced graphene oxide platelets from graphite flakes using the fenton reaction as an alternative to harmful oxidizing agents. *Journal of Nanomaterials*, 2019, 1-8.
145. Er E., and Çelikkan H. (2014). An efficient way to reduce graphene oxide by water elimination using phosphoric acid. *RSC Advances*, 4(55), 29173-29179.
146. Chen L., Liu W., Su X., Xiao S., Xie H., Uher C., and Tang X. (2017). Chemical synthesis and enhanced electrical properties of bulk poly (3, 4-ethylenedioxythiophene) / reduced graphene oxide nanocomposites. *Synthetic Metals*, 229, 65-71.
147. Rani, J. R., Lim, J., Oh, J., Kim, D., Lee, D., Kim, J. W., and Jun, S. C. (2013). Substrate and buffer layer effect on the structural and optical properties of graphene oxide thin films. *RSC Advances*, 3(17), 5926-5936.

148. Kanygin M. A., Stolyarova S. G., Dorojkin K. V., Korovin E. Y., Suslyayev V. I., Bulusheva L. G., and Okotrub, A. V. (2018). Electromagnetic properties of reduced graphene oxide buckypapers obtained by different reduction procedures. *Physica Status Solidi (B)*, 255(1), 1700271-1-1700271-5.
149. Yasin G., Arif M., Shakeel M., Dun Y., Zuo Y., Khan W. Q., and Nadeem M. (2018). Exploring the nickel–graphene nanocomposite coatings for superior corrosion resistance: manipulating the effect of deposition current density on its morphology, mechanical properties, and erosion-corrosion performance. *Advanced Engineering Materials*, 20(7), 1701166-1-1701166-12.
150. Meryemoğlu B., ve Erbatur O. (2020). Polietilen-indirgenmiş grafen oksit ve polietilen-indirgenmiş grafen oksit-aramid kompozitlerinin hazırlanması. *Bilim ve Teknoloji Enstitüsü Dergisi*, 10(1), 427-438.
151. Zhao J., Pei S., Ren W., Gao L., and Cheng H. M. (2010). Efficient preparation of large-area graphene oxide sheets for transparent conductive films. *ACS Nano*, 4(9), 5245-5252.
152. Erkal A., Üstündağ İ., Yavuz S., and Üstündağ Z. (2015). An electrochemical application of MnO₂ decorated graphene supported glassy carbon ultrasensitive electrode: Pb²⁺ and Cd²⁺ analysis of seawater samples. *Journal of the Electrochemical Society*, 162(4), H213-H219.
153. Ganguly A., Sharma, S., Papakonstantinou, P., and Hamilton, J. (2011). Probing the thermal deoxygenation of graphene oxide using high-resolution in situ X-ray-based spectroscopies. *The Journal of Physical Chemistry C*, 115(34), 17009-17019.
154. Beamson G. and Briggs D. (Eds.) (1992). *High resolution XPS of organic polymers: The Scienta ESCA300 Database*. (First Edition). UK: Wiley and Sons: Chichester, 267
155. Morgan D. J. (2021). Comments on the XPS analysis of carbon materials. *Journal of Carbon Research*, 7(51), 1-8.
156. Wang Y., Chen Y., Lacey S. D., Xu L., Xie H., Li T., and Hu, L. (2018). Reduced graphene oxide film with record-high conductivity and mobility. *Materials Today*, 21(2), 186-192.
157. Schwamb T., Burg B. R., Schirmer N. C., and Poulikakos D. (2009). An electrical method for the measurement of the thermal and electrical conductivity of reduced graphene oxide nanostructures. *Nanotechnology*, 20(40), 405704.
158. Park O. K., Kim N. H., and Lee J. H. (2022). Rapid effective reduction by microwave-irradiated thermal reaction for large-scale production of high-quality reduced graphene oxide. *Carbon*, 187, 330-337.



EKLER

EK-1. Karakterizasyon çalışma prensipleri

Karakterizasyon çalışmaları önemli bir alandır. Spektroskopi, kırınım ve mikroskopi gibi karakterizasyon yöntemleri karakteristik özellikleri ve bu özelliklerin belirlenmesinde önemli olduğu için uygulanmaktadır.

Yaygın olarak kullanılan en önemli metotlar aşağıda listelenmiş ve bu metotların açıklamaları

yapılmıştır.

- Fourier dönüşüm kızılötesi spektroskopisi (FTIR)
- X ışını kırınım (XRD)
- RAMAN
- X ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS)
- Geçirmeli elektron mikroskopisi (TEM)
- Taramalı elektron mikroskobu (SEM)

Fourier dönüşümlü kızıl ötesi spektroskopisi (FTIR)

Kızılötesi spektroskopisi, kızılötesi ışığın madde ile etkileşiminin incelenmesidir. Kızılötesi spektroskopisinde elde edilen temel ölçüm, ışığın dalga boyuna (veya dalga sayısına) karşı ölçülen kızılötesi yoğunluğun bir grafiği olan bir kızılötesi spektrumdur. Kızılötesi spektrum elde etmek için kullanılan bir alete kızılötesi spektrometre denir. Kızılötesi spektrumları elde etmek için kullanılan birkaç çeşit spektrometre vardır. En yaygın spektrometre türü, Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektrometresi (FTIR) olarak adlandırılır. Kızılötesi spektroskopisi, bir numunedeki kimyasal fonksiyonel grupların varlığına duyarlıdır. Fonksiyonel grup, bir molekül içindeki yapısal bir parçadır. Fonksiyonel gruplar genellikle molekülden moleküle aynı kimyasal özelliklere sahiptir. Kızılötesi spektrumların ikinci bir kullanımı da kimlikleri doğrulamaktır. Kimlikler, numunelerin aynı bileşime sahip olup olmadığını belirlemek için iki numunenin spektrumlarını birbiriyle karşılaştırmayı içerir. Son olarak, bir kızılötesi spektrumdaki tepe yoğunlukları, konsantrasyonla orantılıdır, bu nedenle kızılötesi spektrumlar, konsantrasyonları ölçmek için de kullanılabilir.

EK-1. (devam). Karakterizasyon çalışma prensipleri

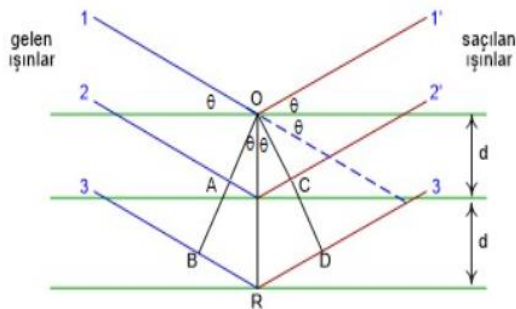
Kızılötesi spektroskopisi evrensel, hızlı, kolay, hassas ve ucuz bir tekniktir. Bilgi açısından zengindir; bir spektrumdaki tepe konumları, yoğunluklar, genişlikler ve şekillerin tümü yararlı bilgiler ile avantaj sağlamaktadır [80].

Attenuated toplam yansıma (ATR)

Işın demeti kritik bir açı ile çok yoğun bir ortamdan az yoğun bir ortama geçerek yansıma oluşur. Işının yansımadan önce az yoğun ortama bir miktar girip sonra yansıdığı teorik olarak tespit edilmiştir. Az yoğun ortamın özelliği ışını adsorplama ise gelen ışın zayıflayarak gönderilir. Malzeme kristal maddenin arasına konur. Kristal germanyum, elmas gibi çeşitliği sahiptir. Işının geliş açısı ayarlanıp, kristalden geçip dedektöre ulaşmaya kadar çok sayıda yansıma olmasını sağlar. Yansımalar ışını absorbladığından zayıflatır [127].

X-ışını kırınım deseni (XRD)

X-ışını kırınımı (XRD) kimyasal bileşimi ve kristal yapısı hakkında bilgi veren çok yönlü, zararsız bir yöntemdir [81]. Malzeme üzerine gelen X-ışınları düzlem ile θ ışıması yapar ve aynı açıyı meydana getirerek yansır. Düzlem ile yansıma açısı arasındaki uzaklık Bragg yasası kullanılarak, yasa denklem 1’de ifade edilmektedir [128]. Bragg Yasası: 1922 yılında Sir W.L. Bragg tarafından geliştirilmiştir. XRD’nin temel yasasıdır. Yüzeydeki atomlar tarafından kristal yüzeye θ açısıyla gelen X-ışınının bir kısmı saçılır. Saçılmayan ışınların bir kısmı ikinci tabakaya geçer ve burada da bir kısmı saçılır. Kalan kısım üçüncü tabakaya geçer ve kristal merkez ışın demetinin kırılmasını sağlar [127].



Resim 1.1. X-ışınlarının bir kristal tarafından kırılması [127]

$$n\lambda = 2d\cos\theta$$

(1.1)

EK-1. (devam). Karakterizasyon çalışma prensipleri

Kırılan piklerin açısal pozisyonunun ve şiddetlerinin grafiğe dökülmesiyle oluşan her farklı model farklı numunelere özgüdür [81]. Her numunenin kendine özgü XRD şeklinin olması, numunelerin kalitatif analizini de sağlamaktadır. Bilinmeyen numune tayininde aynı şekli veren referansla kıyaslanarak hangi numune olduğu tespit edilebilmektedir. Kırınım verilerinden karışımdaki numune miktarının belirlenmesinde de (kantitatif analiz) kullanılmaktadır [127]. XRD analiziyle malzemenin atom düzlemleri arasındaki etkileşim ve kafes parametreleri de belirlenmektedir [129].

Raman spektroskopisi

Raman analizi titreşim spektroskopisidir [81]. Işın demeti şeffaf ortamdan geçtiğinde, demetin geliş yönüne göre farklı açılarda saçılır [127]. Moleküler boyutlarda saçılan ışın gözle görülemez ve elastik olarak dağılır. Bu olaya Rayleigh saçılması denir [81, 127]. Nobel ödülü kazanan Hintli fizikçi Raman, bazı saçılan ışının dalga boyunun gelen demetin dalga boyundan farklı olduğunu ve oluşan farktaki kaymaların saçılmaya neden olan molekülün kimyasal yapısına bağlı olduğunu keşfetmiştir [127].

X-Işını Fotoelektron Spektroskopisi (XPS)

XPS analizi malzemenin yüzey bileşimini, oksidasyon durumunu ve elektronik yapılarının belirlenmesinde kullanılan güçlü bir tekniktir [83]. X-ışını ile enerji olarak salınan elektronların analizi yapılmaktadır. Spektrum grafiği elektron sayısı ile elektron kinetik enerjisine karşı çizilmektedir. Her elementin kendine özgü spektrumu bulunmaktadır. Karışımdan oluşan numunelerde her bir elementin pik değerlerinin toplamıdır. Pik yüksekliği ve pik alanı ile nesnel veriler elde edilebilir. Numunenin XPS analizinde kullanılan X-ışını kaynakları Mg K α (1253,6 eV) ve Al K α (1486,6 eV)'dır. XPS, fotoelektrik etkiyi temel alır: Bir atom enerji fotonunu $h\nu$ 'sini absorbe eder, böylece bağ enerjisi (BE) olan bir çekirdek veya değerlik elektronu kinetik enerji (KE) ile dışarı atılır

[128]. Işıklar atomlarla etkileşime girer ve elektron emisyonu oluşur. Salınan elektronların sahip olduğu kinetik enerji hesabı denklem 1.2’de verilmiştir.

$$KE = h\nu - BE - \Phi S$$

(1.2)

EK-1. (devam). Karakterizasyon çalışma prensipleri

Kimyasal kayma (bağlanma enerjilerindeki değişim) malzemelerin kimyasal halini tanımlamada kullanılabilir [81].

Taramalı Elektron Mikroskopisi (SEM)

SEM analizi malzeme yüzeyinde yüksek enerjili elektronların kullanılmasıyla partikül şeklini ve boyutunu inceleyen bir tekniktir. Numune bileşimi ve iç yapısı hakkında bilgi vermektedir [84]. Numune elektron demetiyle taranır ve numunedeki atomlar elektronla etkileşerek bileşimi ile ilgili sinyaller alınır [127]. Elektron ışınlarının yaydığı dalga boyu her atom için farklıdır. Bu yüzden karakteristik bir özelliktir. Saçılan dalga boyları incelendiğinde malzeme yüzeyindeki elementler hakkında bilgi edinilebilmektedir [129].

Geçirimli Elektron Mikroskopisi (TEM)

TEM analizi partiküllerin boyut ve şeklinin belirlenmesinde kullanılan basit bir yöntemdir [128]. Numuneden ışık yerine elektron demetinin geçmesiyle görüntünün alındığı, mikroskopik bir tekniktir [127]. Elektron ışınının malzemedan geçmesiyle projeksiyon mercekleri gerçek görüntüyü film üzerine düşürür. Işının yönünü malzeme içindeki kusurlar etkileyeceğinden bunları belirlemek ve izlemek mümkün olur [129]. Çalışma kapsamında morfoloji ve yapısının incelemek amacıyla TEM analizi yapılmıştır. Fakat anlamlı görüntüler elde edilememiştir.

EK-2. Literatürde belirtilen FTIR analiziyle fonksiyonel grup ve dalga sayıları verileri

Çizelge 2.1. Literatürde belirtilen grafen oksit için fonksiyonel grup ve dalga sayıları

FONKSİYON EL GRUP	DALGA SAYISI (cm ⁻¹)	Fonksiyonel Grup içeriği	Malzeme	Ref.
-OH	3415-3437	Hidroksil grup (-OH)	GO	[66]
C=C	1630-1650	Aromatik Bağ (C=C)		
C=O	1730-1740	Karbonil grup (C = O), Karboksil (-COOH)		
C-O	1200	Epoksi grup (C-O-C)		
C-O	1092	Alkoksil grup (C-O)		
-OH	3600-2400	Hidroksil grup (-OH)	GO	[92]
C=O	1710-1726	Karbonil grup (C = O), Karboksil (-COOH)		
C=C	1610-1624	Aromatik Bağ (C=C)		
C-O	1033-1060	Alkoksil grup (-O-)		
C-O	1200	Epoksi grup (C-O-C)		
-OH	3000-3700	Hidroksil grup (-OH)	GO	[98]
C=O	1720	Karbonil grup (C = O), Karboksil (-COOH)		
C=C	1570	Aromatik Bağ (C=C)		
C-O	1040	Alkoksil grup (C-O)		
-OH	3420	Hidroksil grup (-OH)		
C=O	1730	Karbonil grup (C = O), Karboksil (-COOH)	GO	[130]
C=C	1630	Aromatik Bağ (C=C)		
C-O	1260	Epoksi grup (C-O-C)		
C-O	1080	Alkoksil grup (C-O)		
-OH	3391	Hidroksil grup (-OH)		
C=O	1723	Karbonil grup (C = O), Karboksil (-COOH)	GO	[59]
C=C	1621	Aromatik Bağ (C=C)		
C-O	1220	Epoksi grup (C-O-C)		
C-O	1043	Alkoksil grup (C-O)		
-OH	2500-3300	Hidroksil grup (-OH)		
C=O	1665-1760	Karbonil grup (C = O), Karboksil (-COOH)	RGO	[131]
C=O	1690-1760	Karbonil grup (C = O), Karboksil (-COOH)		
C=C	1640-1680	Aromatik Bağ (C=C)		
-OH	3464	Hidroksil Karboksil Grup	GO RGO	[51]
C=O	1639	Karbonil grup (C = O), Karboksil (-COOH)		
C=C	1493	Aromatik Bağ (C=C)		
C-O	1003	Alkoksil grup (C-O)		
C-O	1288	Epoksi grup (C-O-C)		
-OH	3429	Hidroksil grup (-OH)	GO	[60]
C=C	1544	Aromatik Bağ (C=C)		
C=O	1627	Karbonil grup (C = O), Karboksil (-COOH)		

EK-2. (devam). Literatürde belirtilen FTIR analiziyle fonksiyonel grup ve dalga sayıları verileri

C-O	1457	Epoksi grup (C-O-C)		
C-O	1020	Alkoksi grup (C-O)		
C-O	1243	Epoksi grup (C-O-C)		
-OH	2500-3300	Hidroksil grup (-OH)		
C-O	1250-1310	Alkoksi grup (C-O)		
C-O	1100-1300	Epoksi grup (C-O-C)		
C-O	1000-1300	Alkoksi grup (C-O)	GO	[63]
C=O	1680-1720	Karbonil grup (C = O), Karboksil (-COOH)		
-OH	3600-3350	Hidroksil grup (-OH)		
C=O	1665-1760	Karbonil grup (C = O), Karboksil (-COOH)		
C=C	1618-1680	Aromatik Bağ (C=C)		
C-O	1280	Epoksi grup (C-O-C)		
C-O	1230-1215	Epoksi grup (C-O-C)	GO	[96]
C-O	1150-1115	Epoksi grup (C-O-C)		
C-O	1080-1040	Alkoksi grup (C-O)		
C-O	850	Epoksi grup (C-O-C)		
C=C	1630-1680	Aromatik Bağ (C=C)		
C=C	1622	Aromatik Bağ (C=C)	RGO	
C=C	1560-1575	Aromatik Bağ (C=C)		
C=O	1710-1685	Karbonil grup (C = O), Karboksil (-COOH)		
C=C	1635-1660	Aromatik Bağ (C=C)		
C=C	1400-1620	Aromatik Bağ (C=C)		
C-O	1075-1000	Alkoksi grup (C-O)	GO	
C-O	1075-1150	Alkoksi grup (C-O)	RGO	[80]
C-O	1100-1210	Alkoksi grup (C-O)		
C-O	1200-1260	Alkoksi grup (C-O)		
C-O	1070-1210	Epoksi grup (C-O-C)		
-OH	3000-3675	Hidroksil grup (-OH)		
C=O	1713	Karbonil grup (C = O), Karboksil (-COOH)		
C=C	1613	Aromatik Bağ (C=C)	GO	[29]
C-O	1215	Epoksi grup (C-O-C)		
C-O	1042	Alkoksi grup (C-O)		
-OH	3000-3600	Hidroksil grup (-OH)		
C=O	1653	Karbonil grup (C = O), Karboksil (-COOH)		
C=C	1558	Aromatik Bağ (C=C)	RGO	[99]
C-O	1100	Epoksi grup (C-O-C)		
-OH	3457	Hidroksil grup (-OH)		
C=O	1720	Karbonil grup (C = O), Karboksil (-COOH)	GO	
C=C	1631	Aromatik Bağ (C=C)		[132]

EK-2. (devam). Literatürde belirtilen FTIR analiziyle fonksiyonel grup ve dalga sayıları verileri

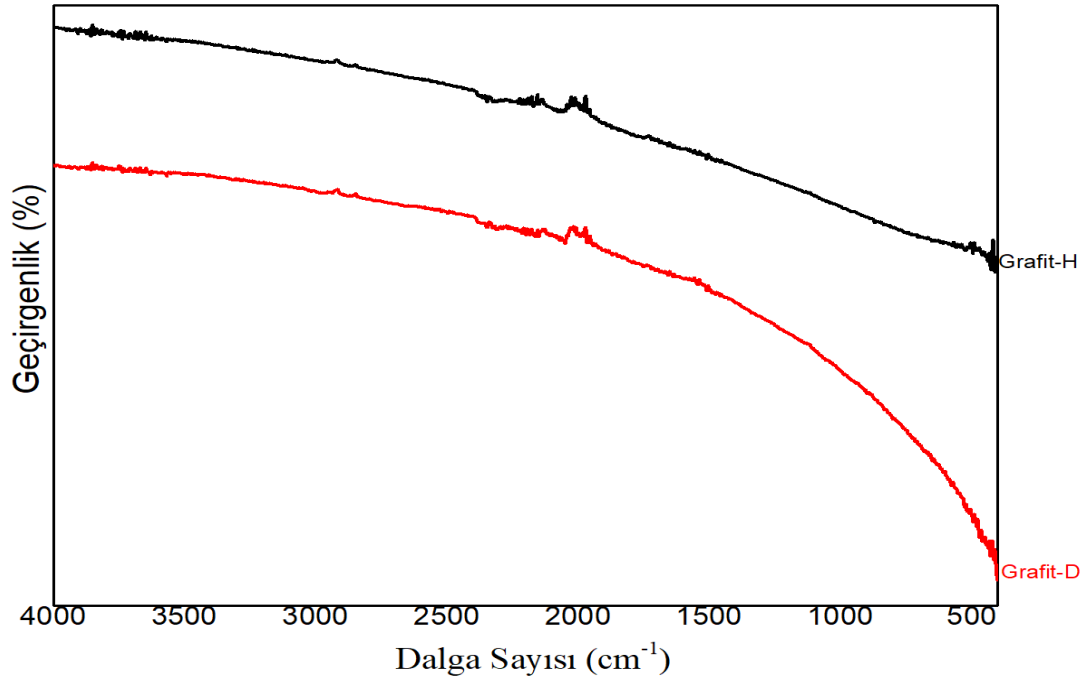
C-O-H	1113	Epoksi grup (C-O-C)		
C=C	1557	Aromatik Bağ (C=C)		
C-O-H	1203	Epoksi grup (C-O-C)	RGO	
-OH	3425	Hidroksil grup (-OH)		
C=O	1731	Karbonil grup (C = O), Karboksil (-COOH)	GO	[133]
C=C	1615	Aromatik Bağ (C=C)		
-OH	3425	Hidroksil grup (-OH)		
C=C	1560	Aromatik Bağ (C=C)	RGO	
-OH	3418	Hidroksil grup (-OH)		
C=O	1730	Karbonil grup (C = O), Karboksil (-COOH)		
C-O	1224	Epoksi grup (C-O-C)	GO	[134]
C-O	1065	Alkoksil grup (C-O)		
C=C	1635	Aromatik Bağ (C=C)	RGO	
-OH	3500	Hidroksil grup (-OH)		
C=O	1725	Karbonil grup (C = O), Karboksil (-COOH)		
C=C	1600	Aromatik Bağ (C=C)	GO	[67]
C-O	1200	Epoksi grup (C-O-C)		
C-O	1040	Alkoksil grup (C-O)		
-OH	3000-3500	Hidroksil grup (-OH)		
C=O	1725	Karbonil grup (C = O), Karboksil (-COOH)		
C-O	1223	Epoksi grup (C-O-C)	GO	[100]
C-O	1048	Alkoksil grup (-O-)		
C=C	1550	Aromatik Bağ (C=C)		
C-O-H	1160	Epoksi grup (C-O-C)	RGO	
-OH	3400	Hidroksil grup (-OH)		
C=O	1720	Karbonil grup (C = O), Karboksil (-COOH)	GO	[135, 136]
C-O	1060-1220	Epoksi grup (C-O-C)	RGO	
-OH	3116	Hidroksil grup (-OH)		
C=O	1716	Karbonil grup (C = O), Karboksil (-COOH)		
C=C	1613	Aromatik Bağ (C=C)		
C-O	1215	Epoksi grup (C-O-C)	GO	[9]
C-O	1042	Alkoksil grup (C-O)		
-OH	3437	Hidroksil grup (-OH)		
C=C	1624	Aromatik Bağ (C=C)	RGO	
-OH	3441	Hidroksil grup (-OH)		
C=O	1643	Karbonil grup (C = O), Karboksil (-COOH)	GO	[40]
C-O	1219	Epoksi grup (C-O-C)		
C-O	1111	Alkoksil grup (C-O)		
-OH	3441	Hidroksil grup (-OH)	RGO	

EK-2. (devam). Literatürde belirtilen FTIR analiziyle fonksiyonel grup ve dalga sayıları verileri

C=C	1639	Aromatik Bağ (C=C)		
-OH	3412	Hidroksil grup (-OH)	GO	[137]
C=O	1726	Karbonil grup (C = O), Karboksil (–COOH)		
C=C	1630	Aromatik Bağ (C=C)		
C-O	1246	Epoksi grup (C-O-C)		
C-O	1116	Alkoksi grup (C–O)		
C=C	1630	Aromatik Bağ (C=C)	RGO	
C-O	1000-1214	Alkoksi grup (C–O) , Epoksi grup (C-O-C)		
-OH	3416	Hidroksil grup (-OH)	GO	[94]
C=O	1741	Karbonil grup (C = O), Karboksil (–COOH)		
C=C	1631	Aromatik Bağ (C=C)		
C-O	1215	Epoksi grup (C-O-C)		
-OH	3125	Hidroksil grup (-OH)	RGO	
C=C	1566	Aromatik Bağ (C=C)		
C-O	1217	Epoksi grup (C-O-C)		
-OH	3400	Hidroksil grup (-OH)	GO RGO	[50]
C=O	1718	Karbonil grup (C = O), Karboksil (–COOH)		
C=C	1632	Aromatik Bağ (C=C)		
C-O	1200	Epoksi grup (C-O-C)		
C-O	1050	Alkoksi grup (C–O)		
-OH	3425	Hidroksil grup (-OH)	GO	[93]
C=O	1736	Karbonil grup (C = O), Karboksil (–COOH)		
C=C	1612	Aromatik Bağ (C=C)		
C-O	1040	Alkoksi grup (C–O)		
-OH	3210-3250	Hidroksil grup (-OH)	GO	[79]
C=O	1568	Karbonil grup (C = O), Karboksil (–COOH)		
C=C	1418	Aromatik Bağ (C=C)		
C-O	1005-1106	Epoksi grup (C-O-C)		
-OH	3425	Hidroksil grup (-OH)	GO	[138]
C=O	1735	Karbonil grup (C = O), Karboksil (–COOH)		
C=C	1625	Aromatik Bağ (C=C)		
C-O	1078	Epoksi grup (C-O-C)		
C-O	1196	Alkoksi grup (C–O)		
-OH	3420	Hidroksil grup (-OH)	GO	[68]
C=O	1730	Karbonil grup (C = O), Karboksil (–COOH)		
C-O	1040	Alkoksi grup (C–O)		
C=C	1560	Aromatik Bağ (C=C)	RGO	
-OH	3425	Hidroksil grup (-OH)	GO	[61]
C=O	1735	Karbonil grup (C = O), Karboksil (–COOH)		
C=C	1635	Aromatik Bağ (C=C)		

EK-2. (devam). Literatürde belirtilen FTIR analiziyle fonksiyonel grup ve dalga sayıları verileri

C-O	1050-1083	Epoksi grup (C-O-C)		
-OH	3422	Hidroksil grup (-OH)	GO	[112]
C=O	1720	Karbonil grup (C = O), Karboksil (-COOH)		
C=C	1625	Aromatik Bağ (C=C)		
C-O	1226	Epoksi grup (C-O-C)		
C-O	1054	Alkoksil grup (C-O)		
-OH	3434	Hidroksil grup (-OH)	RGO	[139]
C=C	1562	Aromatik Bağ (C=C)		
-OH	3420	Hidroksil grup (-OH)		
C=O	1700	Karbonil grup (C = O), Karboksil (-COOH)	GO	
C=C	1560	Aromatik Bağ (C=C)	RGO	
C-O	1200	Epoksi grup (C-O-C)		[75]
C-O	1040	Alkoksil grup (C-O)		
-OH	3448	Hidroksil grup (-OH)		
C=O	1724	Karbonil grup (C = O), Karboksil (-COOH)	GO	
C-O	1288	Epoksi grup (C-O-C)		
C-O	1066	Alkoksil grup (C-O)		[75]
C=C	1605	Aromatik Bağ (C=C)	RGO	



Şekil 2.1. Grafit-H ve Grafit-D numunelerinin ATR-FTIR spektrumları

EK-3. Literatürdeki XRD verileri

Çizelge 3.1. Literatürde belirtilen grafit, grafen oksit ve indirgenmiş grafen oksit numunelerinin XRD verileri

Malzeme	2 θ (°)	d (nm)	D(nm)	Tabaka Sayısı	Referanslar
Grafit	26.53	0.34	34.56	102	[82]
	54.64	0.17			
Grafen Oksit (GO)	11.53	0.77	0.7-0.8	9-10	
	42.45	0.21			
Grafit	26.6	0.34	18.63	54.79	[68]
Grafen Oksit (GO)	11.3	0.78	10.32	13.79	
RGO-T	24.3	0.37	1.23	3.32	
Grafit	26.32	0.34			[102]
Grafen Oksit (GO)	11.42	0.17			
Grafit	26				[89]
Grafen Oksit (GO)-1	10.32	0.86			
Grafen Oksit (GO)-2	11.7	0.75			
	25.5	0.34			
Grafen Oksit (GO)	10.5	0.83			[140]
Grafit	26.5	0.34			[61]
	54.64				
Grafen Oksit (GO)-1	10.9	0.82			
Grafen Oksit (GO)-2	11.2	0.79			
Grafen Oksit (GO)-3	12.6	0.71			
Grafit	26.56	0.34			[50]
Grafen Oksit (GO)	9.50	0.93			
İndirgenmiş Grafen Oksit (RGO)	24.86	3.58			
Grafen Oksit (GO)	10.7				[48]
	42.4				
Kimyasal İndirgenmiş GO	23.8				
	42.5				
Grafit	26.54	0.33			[141]
Grafen Oksit (GO)	12.35	0.73			
Grafit	26.55	0.34			[94]
Grafen Oksit (GO)	11.15	0.79			
RGO	24.62				
Grafit	26.6	0.34			[51]
Grafen Oksit (GO)	10	0.82			
RGO	24.1				
Grafen Oksit (GO)	10.55	0.84	14.31	17.09	[9]
RGO	26.11	0.37	8.53	23.29	
Grafit	26.4	0.34			[64]
Grafen Oksit (GO)	9.95	0.89			
RGO	24.04				
Grafit	26.58	0.34	37.10	111	[69]

EK-3. (devam). Literatürdeki XRD verileri

Grafen Oksit (GO)	9.15	0.97	3.75	4	
	42.77				
RGO-T	23.02	0.39	0.92	4	
RGO-Hidrazin	21.4	0.40	0.96	2	
RGO-AA	22.09	0.41	0.97	2	
Grafit	26.62	0.34			[65]
Grafen Oksit (GO)	9.03	0.98			
RGO	24.10	0.37			
	42.6				
GO	10	0.88			[73]
RGO	22				
GO	9-10.5	8.5-11.8			[62]
GO	12				[70]
	42				
RGO	23				[60]
GO	10.64	0.82			
	26.3	0.34			
Grafit	26.4	0.34			[76]
GO	10	0.88			
	43				
RGO	23.8	0.37			
Grafit	26.6	0.34			[105]
GO-1	10.61	8.33	9.6	11-12	
GO-2	10.05	8.79	6.69	7-8	
	42.58				

EK-4. Raman analizinin literatür verileri

Çizelge 4.1. Grafit, GO ve RGO numunelerine ait Raman analizinin literatür verileri

Numune	G (cm ⁻¹)	D (cm ⁻¹)	2D (cm ⁻¹)	I _D / I _G	La (nm)	Referans
GO	1600	1354		0.86	5	[116]
RGO	1600	1394		1.00	4	
Grafit	1573.7	1345.6	2692.3	0.73		[142]
GO	1581-1591	1352-1355	2668-2687	0.9		
GO	1601	1330		1.12		[29]
GO	1613	1365		0.94		[143]
RGO	1608	1360		0.92		
Grafit	1581	1336		0.64		[144]
GO	1580	1350		0.42		
RGO	1580	1350		0.21		[70]
RGO	1590	1350		1.3-2.14		
Grafit	1575	1350				[66]
GO	1579-1596	1347-1357		0.8-0.96		
Grafit	1588	1327	2686	0.11		[94]
GO	1602	1342		1.15		
RGO	1594	1337	2692	0.86		[137]
Grafit	1582	1370	2627-2776			
GO	1586	1352	2700			[68]
RGO	1611	1351	2769			
Grafit	1570	1350		1.17		[89]
GO	1570	1350		1.45		
RGO	1570	1350		1.63		[141]
GO	1581	1335				
Grafit	1615	1354	2745			[105]
GO	1615-1640	1354-1380	2745-2750			
RGO	1632-1640	1370-1370	2755-2770	0.7-0.8		[145]
GO	1605	1350		0.7		
GO	1596	1347		0.76		[77]
RGO	1590-1598	1320-1327		1.90-2.20		
GO	1594	1363				[146]
GO	1580	1328		1.04		
RGO	1580	1328		1.98		[50]
Grafit	1578	1345	2713			
GO	1585	1350		0.92		[62]
RGO	1585	1350		1.12		
Grafit	1585	1355	2700	0.24		[60]
GO	1596	1351	2703	0.96-0.97		
Grafit	1578		2718			[147]
GO	1597	1344	2697			
GO	1590	1350	2697	0.86-0.99		[148]
GO	1527-1600	1200-1400		1.6		
RGO	1527-1600	1200-1400		1.7-1.8		

EK-4. (devam). Raman analizinin literatür verileri

GO	1590	1350		0.8-0.9		[149]
Grafit	1580	1360	2700			[150]
GO	1592	1350				
GO	1605	1353	2700	1.0		[111]
RGO	1600	1353	2700	0.96		[100]
GO	1598	1350		1		
RGO	1588	1345		0.84		
GO	1587	1322	2696			[57]
RGO	1584	1327	2709			
RGO	1581	1349				[51]
Grafit	1587	1347-1356		0.17		[58]
GO	1587	1347-1356		0.85		
RGO	1587	1347-1356		1.33		
Grafit	1586	1348		0.19		[69]
GO	1586	1348		0.99		
RGO	1586	1348		0.96-1.18		
GO	1594	1348	2716	0.86		[65]
RGO	1586	1353	2706			
GO	1600	1350		1.104		[73]
RGO	1600	1350		0.96-1.00		
GO	1592	1356		1.62		[67]
RGO	1599	1357		1.57		
GO	1592	1348				[91]

EK-5. Literatürdeki XPS verileri

Çizelge 5.1. Karbon atomunun ve karbondan oluşan malzemelerin (Grafit, Grafen Oksit, İndirgenmiş Grafen Oksit) yaptığı bağ türleri ve bağlanma enerjileri (eV)

Numune	Bağlanma Enerjisi (eV)	C1s Piklerinde Faz/Grup	Referans
Grafit	284.76	C-C	[61]
	287.00	C-O	
	288.28	C=O	
	289.50	O-C=O	
	291.28	$\pi-\pi^*$	
GO	284.80-284.83	C-C	
	286.62-286.99	C-O	
	287.78-288.43	C=O	
	289.12-289.50	O-C=O	
	290.90-292.51	$\pi-\pi^*$	
GO	284.60	C-C	[111]
	286.66	C-O	
	288.53	O-C=O	
RGO	284.60	C-C	
	285.97	C-O	
	287.46	C=O	
	288.86	O-C=O	
GO	284.80	C-C	[12]
	286.20	C-O	
	287.80	C=O	
	289.00	O-C=O	
RGO	284.50	C-C	
	286.5	C-O	
	287.80	C=O	
	289.10	O-C=O	
GO	284.60	C-C	[151]
	286.40	C-O	
	288.50	C=O	
RGO	248.60	C=C	
GO	284.60	C-C	[50]
	286.50	C-O	
	288.50	C=O	
	290	O-C=O	
GO	284.32-284.92	C=C	[95]
	285.03-286.26	C-C	
	286.94-288.39	C-O	
	287.41-288.93	C=O	
	288.34-290.26	O-C=O	
RGO	284.76	C=C	
	285.30	C-C	
	286.24	C-O	
	286.99	C=O	
	287.77	O-C=O	
	290.90	$\pi-\pi^*$	
GO	284.50	C-C	[152]
	286.30	C-O	
	287.10	C=O	
	288.30	COOH	

EK-5. (devam). Literatürdeki XPS verileri

GO	284.60	C=C/C-C	[72]
	286.10	C-O	
	287.50	C=O	
	289.20	COOH	
	290.60	π - π^*	
Karbon Atomu	284.49	C=C	[153]
	285.86	C-OH (Hidroksil Bağ)	
	286.55	C-O (Epoksi Bağ)	
	287.54-288.94	C=O (karboksil-Karbonil Bağ)	
	284.5	C=C	[118, 119, 154, 155]
	284.8-285.5	C-C	
	285.4	C-OR	[119]
	286.5-287.5	C-Cl	[118, 119, 154, 155]
	287.5-288.5	C=O	
	286.5-287.5	C-F	
	290.0-291.0	CF ₂	

EK-6. Elektriksel iletkenlik analiz ve literatür verileri

Çizelge 6.1. FPP-470 cihazında elektriksel iletkenlik ölçümü yapılan numunelerin yapılan ölçüm sayısı ile girdisi olan kalınlık ve çıktısı olan sıcaklık, direnç ve iletkenlik değerleri

Numune Adı / Ölçüm Sayısı	Girdi Verileri	Çıktı Verileri		
1-GO-48-ES	d=t (kalınlık (mm))	Sıcaklık (°C)	İletkenlik (S m ⁻¹)	Direnç ® (Ohm)
1	0.31	24.1	5.95 X 10 ⁻³	1.24 X 10 ⁶
2	0.31	25.1	5.51 X 10 ⁻³	1.29 X 10 ⁶
3	0.31	25.3	5.69 X 10 ⁻³	1.25 X 10 ⁶
4	0.31	25.8	5.61 X 10 ⁻³	1.27 X 10 ⁶
5	0.31	26.3	3.55 X 10 ⁻⁵	2.00 X 10 ⁸
2-RGO-AA-ES	d=t (kalınlık (mm))	Sıcaklık (°C)	İletkenlik (S m ⁻¹)	R (Ohm)
1	0.3	26.6	5.95 X 10 ⁻³	1.24 X 10 ⁶
2	0.3	26.7	6.10 X 10 ⁻³	1.20 X 10 ⁶
3	0.3	26.9	5.87 X 10 ⁻³	1.25 X 10 ⁶
4	0.3	26.9	6.47 X 10 ⁻³	1.14 X 10 ⁶
5	0.3	27.1	5.92 X 10 ⁻³	1.24 X 10 ⁶
3-RGO-T-ES	d=t (kalınlık (mm))	Sıcaklık (°C)	İletkenlik (S m ⁻¹)	R (Ohm)
1	0.3	27.3	6.43 X 10 ⁻³	1.14 X 10 ⁶
2	0.3	27.4	6.00 X 10 ⁻³	1.22 X 10 ⁶
3	0.3	27.4	5.96 X 10 ⁻³	1.23 X 10 ⁶
4	0.3	27.5	6.21 X 10 ⁻³	1.18 X 10 ⁶
5	0.3	27.7	5.96 X 10 ⁻³	1.23 X 10 ⁶
4-RGO-T-AA-ES	d=t (kalınlık (mm))	Sıcaklık (°C)	İletkenlik (S m ⁻¹)	R (Ohm)
1	0.3	27.7	5.95 X 10 ⁻³	1.23 X 10 ⁶
2	0.3	28.1	7.31 X 10 ⁻³	1.01 X 10 ⁰
3	0.3	28.2	6.47 X 10 ⁻³	1.27 X 10 ⁶
4	0.3	28.2	7.31 X 10 ⁻³	1.00 X 10 ⁰
5	0.3	28.2	6.00 X 10 ⁻³	1.23 X 10 ⁶

EK-6. (devam). Elektriksel iletkenlik analiz ve literatür verileri

5-RGO-AA-T-ES	d=t (kalınlık (mm))	Sıcaklık (°C)	İletkenlik (S m ⁻¹)	R (Ohm)
1	0.3	28.1	1.49 X 10 ⁺³	4.93 X 10 ⁰
2	0.3	28.1	6.38 X 10 ⁻³	1.16 X 10 ⁶
3	0.3	28.1	6.29 X 10 ⁻³	1.17 X 10 ⁶
4	0.3	28	1.55 X 10 ⁺³	4.72 X 10 ⁰
5	0.3	28.1	1.40 X 10 ⁺³	5.26 X 10 ⁰
6-GO-48-YS	d=t (kalınlık (mm))	Sıcaklık (°C)	İletkenlik (S m ⁻¹)	R (Ohm)
1	0.7	17.1	5.15 X 10 ⁻²	1.31 X 10 ⁶
2	0.7	17.3	3.34 X 10 ⁻⁴	2.00 X 10 ⁸
3	0.7	17.4	5.13 X 10 ⁻²	1.28 X 10 ⁶
4	0.7	17.6	7.42 X 10 ⁻²	1.29 X 10 ⁶
5	0.7	17.9	4.84 X 10 ⁻⁴	2.00 X 10 ⁸
6	0.7	18.6	2.92 X 10 ⁻²	1.32 X 10 ⁶
7	0.7	18.8	2.17 X 10 ⁻²	1.28 X 10 ⁶
7-RGO-AA-T-YS	d=t (kalınlık (mm))	Sıcaklık (°C)	İletkenlik (S m ⁻¹)	R (Ohm)
1	0.6	19.1	1.83 X 10 ⁺⁴	2.00 X 10 ⁻¹
2	0.6	19.3	2.28 X 10 ⁺⁴	1.61 X 10 ⁻¹
3	0.6	27.9	1.90 X 10 ⁺⁴	1.92 X 10 ⁻¹
4	0.6	27.9	1.98 X 10 ⁺⁴	1.85 X 10 ⁻¹
5	0.6	28	2.08 X 10 ⁺⁴	1.77 X 10 ⁻¹
6	0.6	28	1.68 X 10 ⁺⁴	2.18 X 10 ⁻¹
7	0.6	28.1	2.01 X 10 ⁺⁴	1.82 X 10 ⁻¹
8-RGO-T-YS	d=t (kalınlık (mm))	Sıcaklık (°C)	İletkenlik (S m ⁻¹)	R (Ohm)
1	0.56	27.9	1.41 X 10 ⁺³	2.79 X 10 ⁰
2	0.56	27.9	8.43 X 10 ⁺²	4.67 X 10 ⁰
3	0.56	27.9	1.96 X 10 ⁺¹	2.00 X 10 ⁺²
4	0.56	27.9	5.68 X 10 ⁺²	6.94 X 10 ⁰
5	0.56	27.9	5.37 X 10 ⁺²	7.31 X 10 ⁰

EK-6. (devam). Elektriksel iletkenlik analiz ve literatür verileri

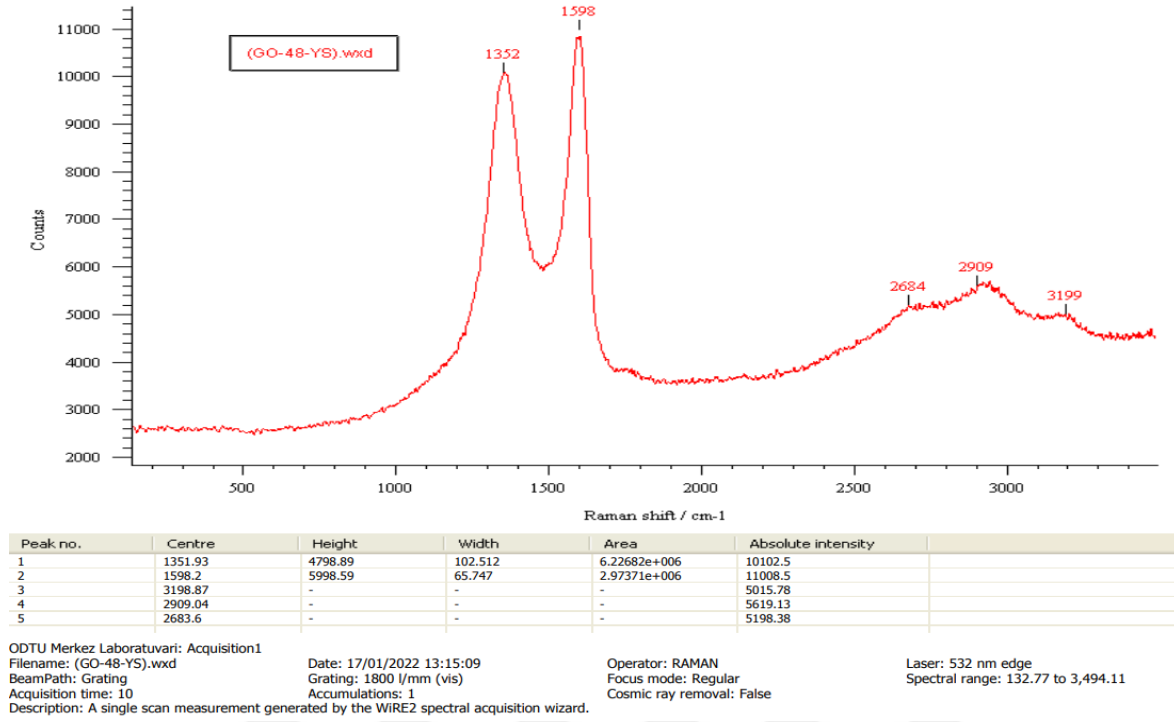
9-RGO-T-AA-YS	d=t (kalınlık (mm))	Sıcaklık (°C)	İletkenlik (S m ⁻¹)	R (Ohm)
1	0.55	27.8	$2.00 \times 10^{+1}$	$2.00 \times 10^{+2}$
2	0.55	27.8	$1.10 \times 10^{+3}$	3.65×10^0
3	0.55	27.8	$2.00 \times 10^{+1}$	$2.00 \times 10^{+2}$
4	0.55	27.8	$3.19 \times 10^{+4}$	1.24×10^{-1}
5	0.55	27.8	$4.85 \times 10^{+2}$	8.29×10^0
6	0.55	27.8	3.43×10^{-3}	$1.19 \times 10^{+6}$
10-RGO-AA-YS	d=t (kalınlık (mm))	Sıcaklık (°C)	İletkenlik (S m ⁻¹)	R (Ohm)
1	0.35	27.7	$3.15 \times 10^{+1}$	$2.00 \times 10^{+2}$
2	0.35	27.7	$8.72 \times 10^{+3}$	7.22×10^{-1}
3	0.35	27.7	5.15×10^{-3}	$1.23 \times 10^{+6}$
4	0.35	27.7	5.12×10^{-3}	$1.23 \times 10^{+6}$
5	0.35	27.7	$3.95 \times 10^{+3}$	1.61×10^0

EK-6. (devam). Elektriksel iletkenlik analiz ve literatür verileri

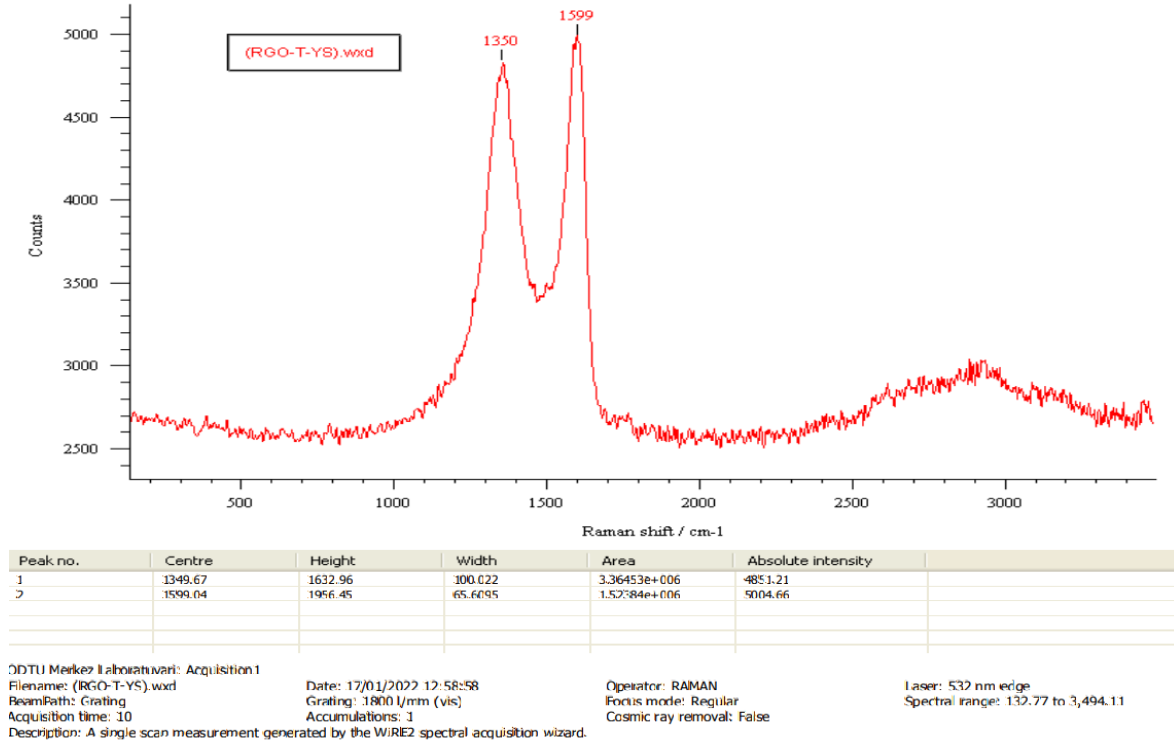
Çizelge 6.2. Literatürde yapılan çalışmaların kullandıkları indirgeme yöntemleri, Elektriksel iletkenlik değerleri, iletkenlik ölçümü için kullanılan yöntem ve numunenin formu

İndirgeme Yöntemi	Elektriksel İletkenlik (S m ⁻¹)	İletkenlik Ölçümü İçin Kullanılan Yöntem	Form	Referans
Termal İndirgeme Sıcaklık: 300°C	454-1407	Dört Noktalı Prob Yöntemi	Toz	[78]
Kimyasal İndirgeme Kullanılan Ajan: H ₂ S ₄ , H ₃ PO ₄	2820-3860	Dört Noktalı Prob Yöntemi	Toz	[145]
Kimyasal İndirgeme Kullanılan Ajan: AA, NH ₄	0.51-52.6	Hall Prob	Toz	[122]
Çoklu İndirgeme 1. Kimyasal İndirgeme Kullanılan Ajan: AA 2. Termal İndirgeme Sıcaklık: 400°C	2142	Dört Noktalı Prob Yöntemi	Toz	[123]
Kimyasal İndirgeme Kullanılan Ajan: AA	1575		Toz	
Çoklu İndirgeme 1. Kimyasal İndirgeme Kullanılan Ajan: Sodyum Borhidrit 2. Termal İndirgeme Sıcaklık: 400°C	2036		Toz	
Kimyasal İndirgeme Kullanılan Ajan: Sodyum Borhidrit	1989		Toz	
Termal İndirgeme Sıcaklık: 3000 K	630000		Film	[156]
Termal İndirgeme Sıcaklık: 2400-2700 °C	577	Van Der Pauw Yöntemi	Film	[125]
Termal İndirgeme Sıcaklık: 450°C	621-1950	Dört Nokta Yöntemi	Film	[157]
Termal İndirgeme Sıcaklık: 180°C	200			[124]
Termal İndirgeme Sıcaklık: 400°C	4350	Dört Noktalı Prob Yöntemi	Toz	[158]

EK-7. ODTÜ analiz verileri ve grafikleri

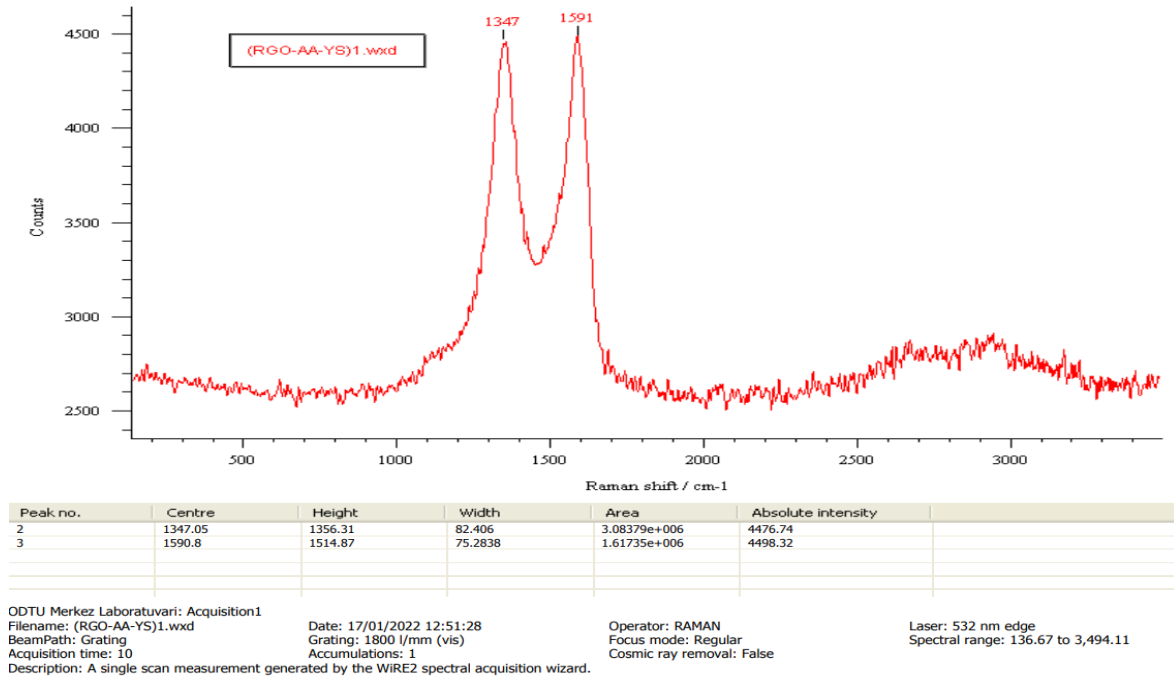


Şekil 7.1. GO-48-YS numunesi Raman analizi grafiği ve verileri

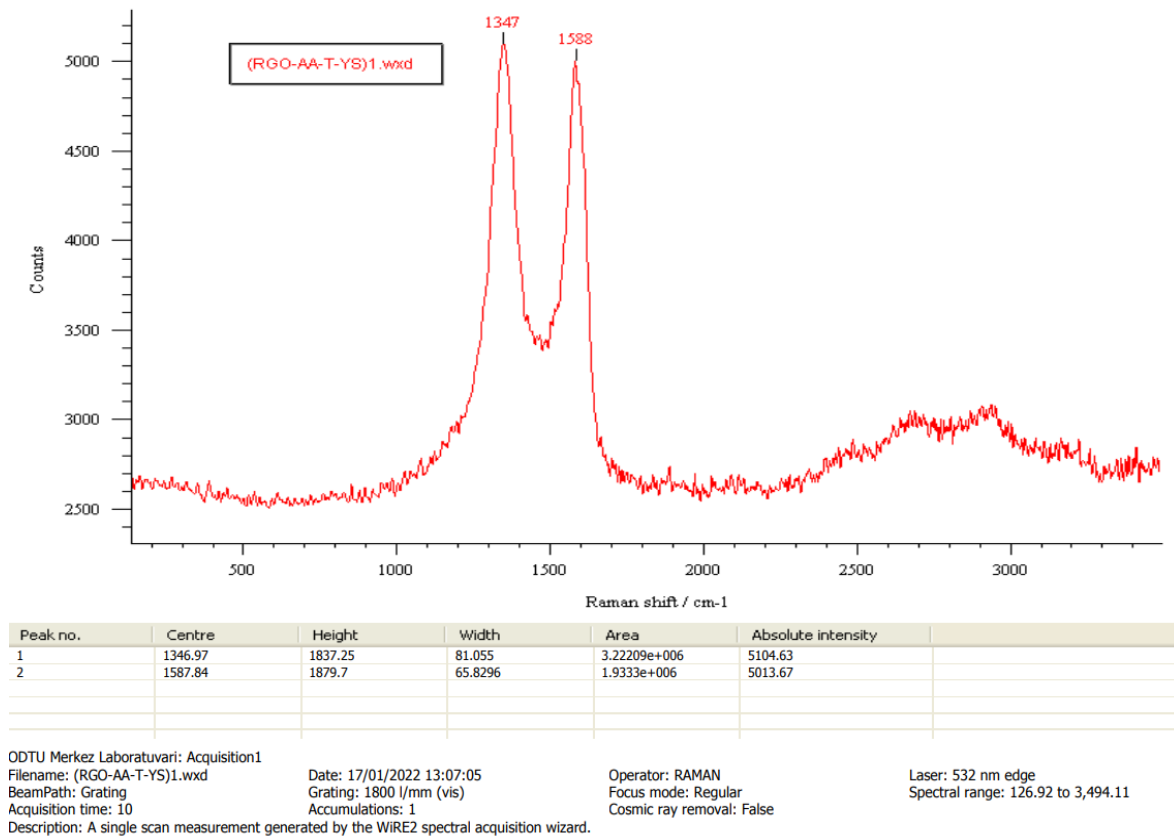


Şekil 7.2. RGO-T-YS numunesi Raman analizi grafiği ve verileri

EK-7. (devam). ODTÜ Analiz verileri ve grafikleri

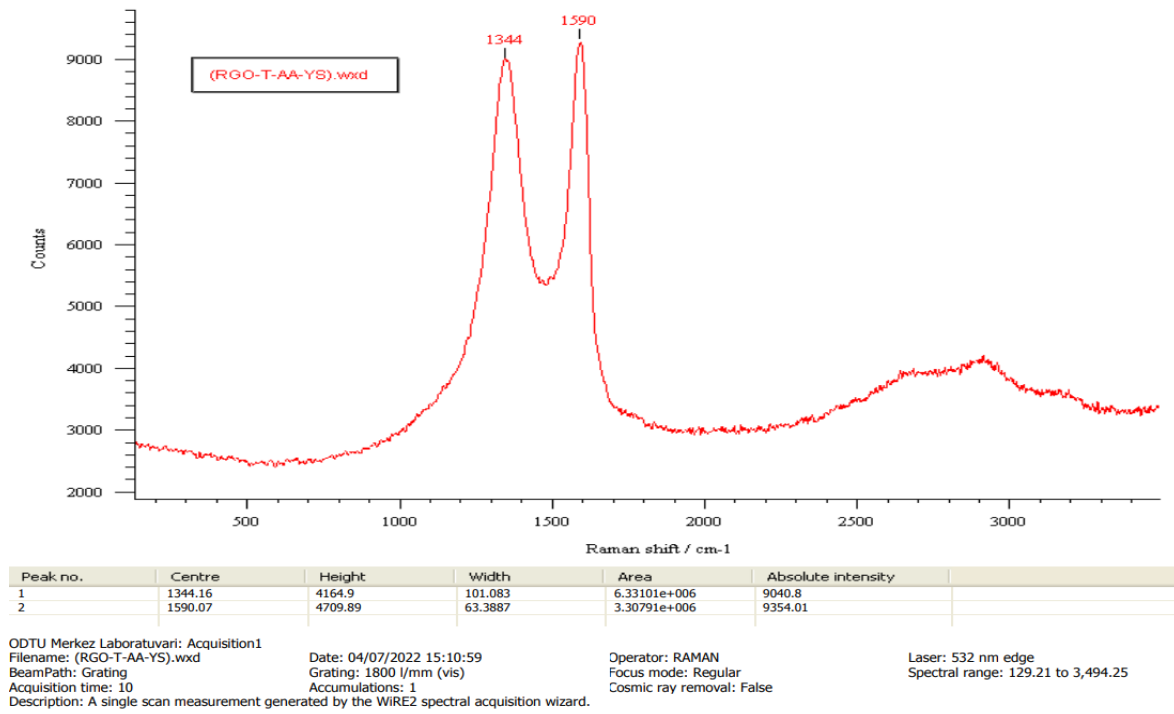


Şekil 7.3. RGO-AA-YS numunesi Raman analizi grafiği ve verileri

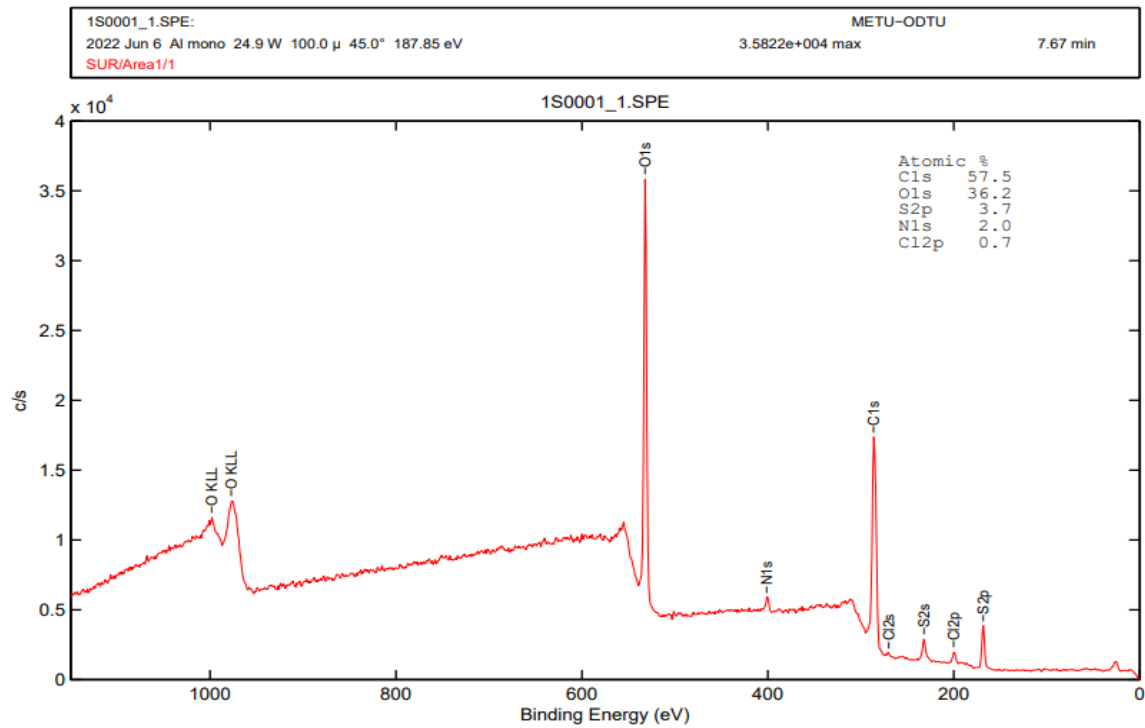


Şekil 7.4. RGO-AA-T-YS numunesi Raman analizi grafiği ve verileri

EK-7. (devam). ODTÜ Analiz verileri ve grafikleri

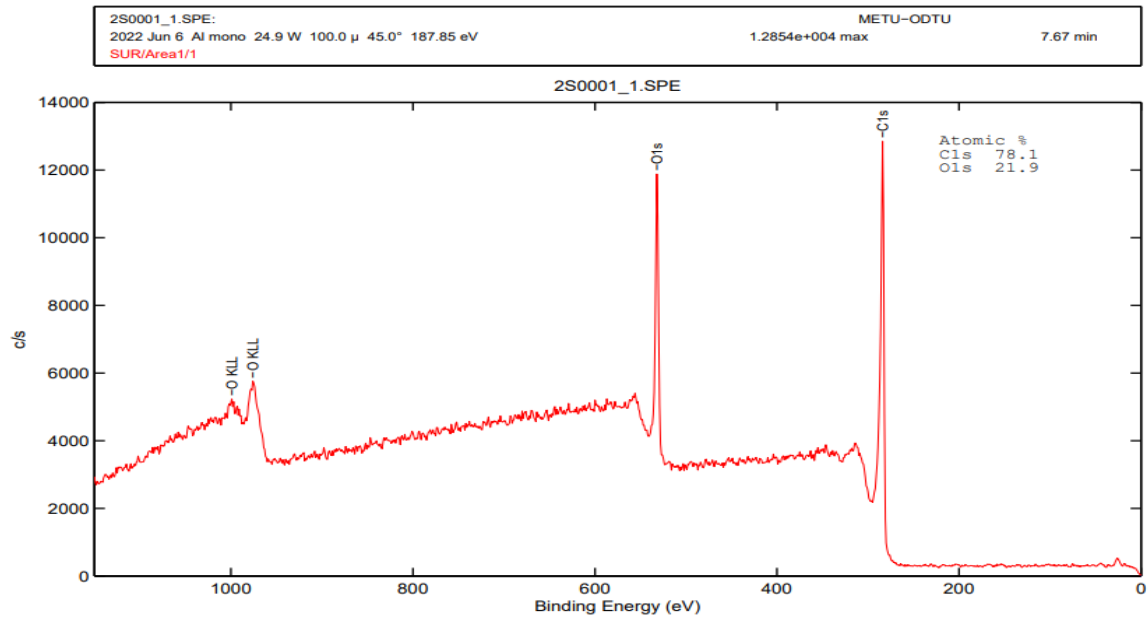


Şekil 7.5. RGO-T-AA-YS numunesi Raman analizi grafiği ve verileri

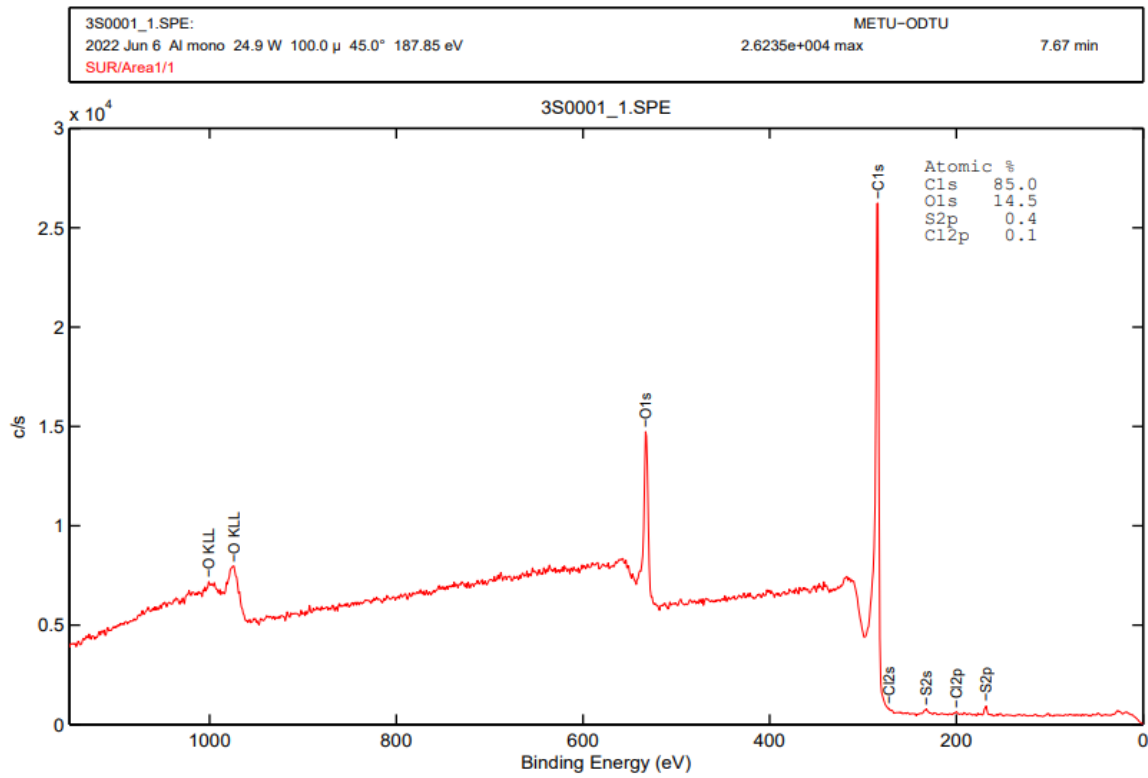


Şekil 7.6. GO-48-YS numunesin XPS analizi

EK-7. (devam). ODTÜ Analiz verileri ve grafikleri

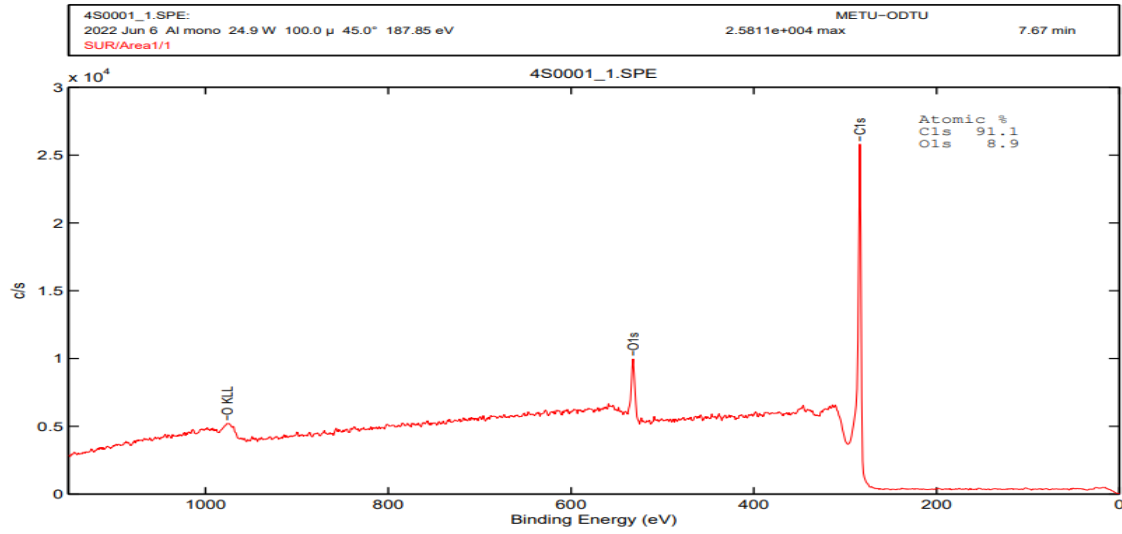


Şekil 7.7. RGO-AA-YS numunesin XPS analizi

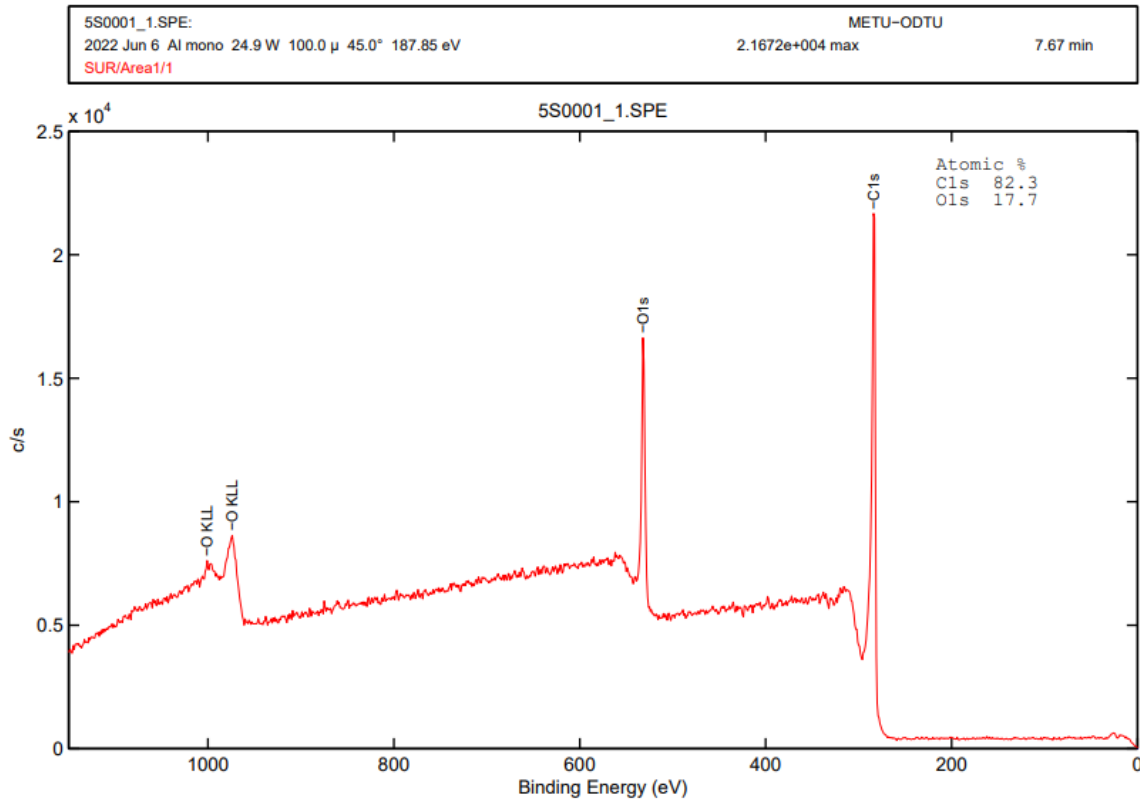


Şekil 7.8. RGO-T-YS numunesin XPS analizi

EK-7. (devam). ODTÜ Analiz verileri ve grafikleri



Şekil 7.9. RGO-AA-T-YS numunesin XPS analizi



Şekil 7.10. RGO-T-AA-YS numunesin XPS analizi



Gazili olmak ayrıcalıktır