

T.C.
GEBZE YÜKSEK TEKNOLOJİ ENSTİTÜSÜ
MÜHENDİSLİK VE FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

İYİLEŞTİRİLMİŞ HUMMERS METODU İLE İNDİRGENMİŞ
GRAFEN OKSİT SENTEZİ

ERDAL TOPAÇ
YÜKSEK LİSANS TEZİ
MALZEME BİLİMİ VE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

GEBZE
2014

T.C.
GEBZE YÜKSEK TEKNOLOJİ ENSTİTÜSÜ
MÜHENDİSLİK ve FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

İYİLEŞTİRİLMİŞ HUMMERS METODU İLE
İNDİRGENMİŞ GRAFEN OKSİT SENTEZİ

ERDAL TOPAÇ
YÜKSEK LİSANS TEZİ
MALZEME BİLİMİ VE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

DANIŞMANI
PROF.DR. ALİ ATA

GEBZE

2014

T.R.
GEBZE INSTITUTE OF TECHNOLOGY
GRADUATE SCHOOL OF ENGINEERING AND SCIENCES

SYNTHESIS OF REDUCED GRAPHENE OXIDE
VIA AN IMPROVED HUMMERS' METHOD

ERDAL TOPAÇ
A THESIS SUBMITTED FOR THE DEGREE OF
MASTER OF SCIENCE
DEPARTMENT OF MATERIALS SCIENCE AND ENGINEERING

THESIS SUPERVISOR
PROF. DR. ALİ ATA

GEBZE
2014



**GEBZE YÜKSEK
TEKNOLOJİ ENSTİTÜSÜ**

YÜKSEK LİSANS JÜRİ ONAY FORMU

GYTE Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 16/06/2014. tarih ve 2014/36 sayılı kararıyla oluşturulan jüri tarafından 23/09/2014 tarihinde tez savunma sınavı yapılan Erdal Topaç'ın tez çalışması Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Anabilim Dalında YÜKSEK LİSANS tezi olarak kabul edilmiştir.

JÜRİ

ÜYE

(TEZ DANIŞMANI) : Prof. Dr. Ali Ata

ÜYE

: Doç. Dr. Osman Öztürk

ÜYE

: Yrd. Doç. Dr. Rezan Demir Çakan

ONAY

GYTE Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun tarih ve/..... sayılı kararı.

İMZA/MÜHÜR

ÖZET

Bu çalışmada, pul grafitten az katmanlı indirgenmiş grafen oksit üretimine odaklanıldı. İndirgenmiş grafen oksit, öncülü olan grafen oksitten kimyasal indirgeme yoluyla elde edildi. Grafen oksidin eldesi için, büyük ölçekli üretime elverişli bir yöntem olan Hummers metodu seçildi. Sıkı süreç kontrolüne ihtiyaç duyan ve aşılması gereken zorlukları barındıran Hummers metodundan türetilmiş yöntemlerin belirsizliklerinin giderilmesi amacıyla, sürece etkiyen bazı değişkenler üzerinde çalışıldı. Bu amaçla, sentez sonrası ayrıştırma, yıkama ve safsızlıklardan arındırma, susuzlaştırma ve kurutma işlemlerindeki farklılaşmaların, ultrasonik titreşim uygulamanın ve artan girdi miktarının grafen oksidin yapı ve özelliklerine etkileri incelendi. 1,49 u bulan C:O oranı oksitlenme seviyesinde, 4-7 katmanlı, 136,3 m²g⁻¹ yüzey alanına sahip grafen oksit numuneleri, %90'a varan verim seviyeleriyle üretildi. Elde edilen grafen oksit numuneleri kimyasal yöntemle indirgendi. Bu esnada, indirgeyici türü, indirgeme ortamı ve indirgeme süresinin elde edilen indirgenmiş grafen oksidin yapı ve özelliklerine etkileri incelendi. Münferitte 9,5, ortalamada 8,14 ü bulan C:O oranı ve oksitlenme seviyesi, 657,46 m²g⁻¹ yüzey alanı ve Raman analizi sonuçlarının işaret ettiği üzere türetildiği grafen oksitten daha az katman sayılı indirgenmiş grafen oksit numuneleri; %70 e varan verim seviyeleriyle üretildi. Böylece grafitten indirgenmiş grafen okside dönüşümde %60 a yakın bir verim seviyesi elde edildi. Üretilen numuneler GYTE Nanoteknoloji Araştırma Merkezinde devam eden lityum iyon batarya projesi çalışmalarında anot destek malzemesi olarak değerlendirilmek üzere sunuldu.

Anahtar Kelimeler: Grafit Grafen Oksit, Grafen, İndirgenmiş Grafen Oksit, Hummers Metodu, Lityum İyon Batarya.

SUMMARY

In this study, we focused on production of few layer reduced graphene oxide. Reduced graphene oxide was obtained by chemical reduction of graphene oxide. Graphene oxide was obtained via an improved Hummers' method which is able to scale up for mass production. Some variables of modified Hummers' methods derived from Hummers method which needs strict process control were examined to eliminate ambiguities of the methods. Effects of extrication after synthesis, washing, purification, variations of dewatering and drying processes, threatening with ultrasonic vibration and increasing amount of starting materials on graphene oxide structure and properties were examined. Graphene oxide with oxidation levels based on C:O ratios up to 1,49, 4-7 layers and 136,3 m²g⁻¹ specific surface area were obtained with an efficiency up to 90%. Obtained graphene oxide samples reduced by chemical reduction. Effects of reductant type, reduction media and atmosphere and reduction time on reduced graphene oxide were examined. Reduced graphene oxide with C:O ratios up to 8,15 averagely (9,5 individually) 657,46 m²g⁻¹ specific surface area and fewer layer numbers than its' precursor graphene oxide according to Raman analysis indications were obtained with an efficiency up to 70%. Consequently, nearly 60% conversion ratio from graphite to reduced graphene oxide was reached. Produced samples were given to evaluate as anode support material in lithium ion battery project at G.Y.T.E. Nanotechnology Research Center.

Key Words: Graphite, Graphene Oxide, Graphene, Reduced Graphene Oxide, Hummers' Method, Lithium Ion Battery.

TEŞEKKÜR

Başta, bu yüksek lisans çalışmasının ufkunu belirleyici katkıları nedeniyle danışmanım muhterem Prof. Dr. Ali Ata'ya, yoğun ve zorlu çalışmalarında hem engin hayat tecrübesi, hem de bilimsel ve teknik birikimini esirgemeyen hocam Prof. Dr. Rafiğ Alibeyli'ye, kolaylaştırıcı ve teşvik edici tavırlarından ötürü G.Y.T.E. Nanoteknoloji Araştırma Merkezi araştırmacılarına, hassaten arkadaşım Ferhat Orhan Baydaroğlu'na, hayatımın her anında dayanışarak birlikte ve ayakta kaldığımız; aile kelimesinin ismiyle müsemma numune-i imtisali olan aileme teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	iv
SUMMARY	v
TEŞEKKÜR	vi
İÇİNDEKİLER	vii
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	ix
ŞEKİLLER DİZİNİ	xiii
TABLolar DİZİNİ	xvi
1. GİRİŞ	1
1.1. Tezin Amacı, Katkısı ve İçeriği	1
2. GRAFEN OKSİDİN KİMYASI	3
2.1. Grafen Oksidin Sentez ve Karakterizasyonu	3
2.1.1. Sentetik Yaklaşımlar	3
2.1.2. Yapısal Özellikler	5
3. GRAFEN OKSİDİN HAZIRLANMASI VE İNDİRGENMESİ	11
3.1. Grafen Oksidin Hazırlanması ve Özellikleri	12
3.2. İndirgeme Etkilerini Belirlemede Kullanılan Ölçütler	14
3.2.1. Görsel Özellikler	14
3.2.2. Elektriksel İletkenlik	15
3.2.3. Karbon Oksijen Atomik Oranı	16
3.3. İndirgeme Stratejileri	17
3.3.1. Isıl İndirgeme	17
3.3.1.1. Isıl Tavlama	17
3.3.1.2. Mikrodalga ve Foto İndirgeme	17
3.3.2. Kimyasal İndirgeme	18
3.3.2.1. Kimyasal Ayırıcı İndirgemesi	18
3.3.2.2. Foto Katalitik İndirgeme	19
3.3.2.3. Elektrokimyasal İndirgeme	19
3.3.2.4. Solvotermal İndirgeme	20
3.3.3. Çok Adımlı İndirgeme	20
3.4. İndirgeme Mekanizması	21

3.4.1. Fonksiyonel Grupların Bertaraf Edilmesi	21
3.4.1.1. Kimyasal Oksijensizleştirme	22
3.4.1.2. Uzun Menzilli Bağlı Yapıların Onarılması	23
4. MALZEME VE YÖNTEM	25
4.1. Malzemeler ve Gereçler	25
4.2. Grafen Oksidin Sentezi	25
4.3. Grafen Oksidin İndirgenmesi	27
5. SONUÇLAR	28
5.1. Sentezlenmiş Grafen Oksit	28
5.1.1. Susuzlaştırma Yönteminin Grafen Oksit Özelliklerine Etkisinin İncelenmesi	32
5.1.2. Düşük Devirli Santrifüj Uygulayarak Sınıflandırmanın Grafen Oksit Özelliklerine Etkisinin İncelenmesi	34
5.1.3. Ultrasonik Titreşim Uygulaması ve Süresinin Grafen Oksit Yapısına Etkisinin İncelenmesi	37
5.1.4. Artan Sentez Başlangıç Miktarının Grafen Oksit Özelliklerine Etkisinin İncelenmesi	40
5.1.5. On Gramlar Mertebelerinde Grafen Oksidin Sentezinin Tekrarlanabilirliğinin İncelenmesi	45
5.2. İndirgenmiş Grafen Oksit	48
5.2.1. Grafitten Grafen Okside, Grafen Oksitten İndirgenmiş Grafen Okside Dönüşümün İndirgeyiciler Esasına Göre İncelenmesi	49
5.2.2. Geri Soğutuculu ya da Soğutucusuz Kaynatmanın İndirgenmiş Grafen Oksit Özelliklerine Etkisinin İncelenmesi	51
5.2.3. NaBH ₄ Oranının Çalışılan Şartlarda İndirmeye Etkisinin İncelenmesi	54
5.2.4. İndirgeme Süresinin İndirmeye Etkisinin İncelenmesi	56
6. YORUMLAR	58
KAYNAKLAR	
ÖZGEÇMİŞ	63
	79

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

<u>Simgeler ve</u> <u>Kısaltmalar</u>	<u>Açıklamalar</u>
°C	: Derece santigrat
µm	: Mikrometre
1s	: 1 s orbitali
2θ	: Kırınım açısı
Å	: Angstrom
AgNO ₃	: Gümüş nitrat
Ar	: Argon
BaCl ₂	: Baryum klorür
C	: Karbon
C ₂ H ₄ OH	: Etilen glikol
C ₂ H ₅ OH	: Etanol
C ₂ H ₅ ONa	: Sodyum etoksit
C ₂ O	: Dikarbon monoksit
Cl ⁻	: Klor iyonu
cm	: Santimetre
cm ²	: Santimetre kare
CO	: Karbon monoksit
CO ₂	: Karbon dioksit
eV	: Elektron volt
g	: Gram
H	: Hidrojen
h	: Planck sabiti
H ₂	: Hidrojen gazı
H ₂ CrO ₇	: Dikromik asit
H ₂ O ₂	: Hidrojen peroksit
H ₂ SO ₄	: Sülfürik asit
H ₃ O	: Hidronyum
HCl	: Hidroklorik asit
HI	: Hidroiyodik asit
HNO ₃	: Nitrik asit
I _D	: Raman analizi D piki şiddeti

I_G	: Raman analizi G piki şiddeti
K	: Kelvin
K	: Potasyum
$KClO_3$	: Potasyum klorat
kg	: Kilogram
$KMnO_4$	: Potasyum permanganat
KOH	: Potasyum hidroksit
m	: Metre
m^2	: Metre kare
mg	: Miligram
mL	: Mili litre
mM	: Mili molar
Mn	: Mangan
Mn_2O_7	: Diamanganez heptoksit
MnO_3	: Manganez trioksit
MPa	: Mega paskal
N	: Azot
N_2O_4	: Dinitrojen tetraoksit
$NaBH_4$	: Sodyum bor hidrür
$NaNO_3$	: Sodyum nitrat
NaOH	: Sodyum hidroksit
NH_2NH_2	: İmid
nm	: Nanometre
NO_2	: Azot dioksit
O	: Oksijen
Ra	: Ortalama pürüzlülük değeri
Rms	: Hat boyunca ortalama yükseklik
s	: Saniye
S	: Siemens
Si	: Silisyum
SiO_2	: Silisyum dioksit
SO_4^{2-}	: Sülfat iyonu
sp^2	: s ve p^2 orbital hibritleşmesi
sp^3	: s ve p^3 orbital hibritleşmesi
sq	: İnç kare
TiO_2	: Titanyum dioksit

Tpa	: Tera paskal
ν	: Frekans
V	: Volt
ω	: Konsantrasyon
W	: Watt
δ	: Oransal konsantrasyon
π	: π bağı
π	: Pi
Ω	: Ohm
ADF	: Dairesel karanlık alan
AFM	: Atomik kuvvet mikroskobu
BET	: Brunauer–Emmett–Teller
CCG	: Kimyasal dönüştürülmüş grafen
CP/MAS	: Cross polarization / Magic angle spinning
CVD	: Kimyasal buhar çöktürme
DRIFT	: Diffuse reflectance infrared fourier transform
DTA	: Diferansiyel termal analiz
EDX	: Energy dispersive x-ray spectroscopy
ETGO01	: 1 nolu grafen oksit sentezi şifresi
ETGO02	: 2 nolu grafen oksit sentezi şifresi
ETGO03	: 3 nolu grafen oksit sentezi şifresi
ETGO04	: 4 nolu grafen oksit sentezi şifresi
ETGO05	: 5 nolu grafen oksit sentezi şifresi
ETGO07	: 7 nolu grafen oksit sentezi şifresi
ETGO08	: 8 nolu grafen oksit sentezi şifresi
ETGO09-1	: 9 nolu grafen oksit sentezi 1. kısım şifresi
ETGO09-2	: 9 nolu grafen oksit sentezi 2. kısım şifresi
ETGO09-3	: 9 nolu grafen oksit sentezi 3. kısım şifresi
ETGO10	: 10 nolu grafen oksit sentezi şifresi
ETGO11	: 11 nolu grafen oksit sentezi şifresi
ETGO12-2	: 12-2 nolu grafen oksit sentezi şifresi
ETGO16-1	: 16 nolu grafen oksit sentezi 1.sentez şifresi
ETGO16-2	: 16 nolu grafen oksit sentezi 2.sentez şifresi
ETGO16-3	: 16 nolu grafen oksit sentezi 3.sentez şifresi
ETGO4A	: 4 nolu grafen oksit sentezi asıltısı şifresi
ETGO7A	: 7 nolu grafen oksit sentezi şifresi

ETGO8Ç	: 8 nolu grafen oksit sentezi çökeltisi şifresi
ETRGO01	: 1 nolu grafen oksit indirgeme reaksiyonu şifresi
ETRGO03	: 3 nolu grafen oksit indirgeme reaksiyonu şifresi
ETRGO04	: 4 nolu grafen oksit indirgeme reaksiyonu şifresi
ETRGO05	: 5 nolu grafen oksit indirgeme reaksiyonu şifresi
ETRGO06	: 6 nolu grafen oksit indirgeme reaksiyonu şifresi
ETRGO07	: 7 nolu grafen oksit indirgeme reaksiyonu şifresi
ETRGO1602	: 1602 nolu grafen oksit indirgeme reaksiyonu şifresi
ETRGO1603	: 1603 nolu grafen oksit indirgeme reaksiyonu şifresi
ETRGO1604	: 1604 nolu grafen oksit indirgeme reaksiyonu şifresi
FET	: Alan etkili transistör
FT-IR	: Fourier transform infrared spectroscopy
FT-NMR	: Fourier transform nuclear magnetic resonance
GO	: Grafen oksit
IR	: İnfra red
ITO	: İndiyum kalay oksit
ME	: Mekanik pullandırma
MWI	: Mikro dalga ışınlama
NMR	: Nükleer manyetik rezonans.
ppm	: Milyonda kısım
RGO	: İndirgenmiş grafen oksit
SDTA	: Single DTA
SEM	: Taramalı elektron mikroskobu
STEM	: Taramalı geçirimli elektron mikroskobu
TEM	: Geçirimli elektron mikroskobu
TGA	: Termogravimetrik analiz
XPS	: X-ray photoelectron spectroscopy
XRD	: X-ışını kırınımı

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil No:</u>	<u>Sayfa</u>
2.1: Grafit oksidin in bazı yapısal modellerinin özeti.	6
2.2: Lerf-Klinowski modelinin karboksilik asitlerin grafit oksidin grafitik düzlemlerinin çevresinde varlığı ve yokluğuyla belirsizliğe işaret eden değişimi.	7
2.3: Grafen oksit üzerindeki oksijen fonksiyoneli ve su arasındaki hidrojen bağ ağı önerisi.	8
2.4: Grafen oksidin in 2D ^{13}C / ^{13}C kimyasal kayma bağıntılı katı hal NMR spektrumu.	9
2.5: Grafen oksit için Dèkàny yapı modeli.	10
3.1: Grafen oksit tabakalarının nano yapı görüntüleri.	13
3.2: Optik görüntüler.	15
3.3: C1s XPS spektrumları.	16
3.4: 10 mM TiO ₂ nano parçacık çözeltisi içindeki 0,5 mg/mL grafen oksidin etanol içinde iki saat UV ışınlanması öncesi ve sonrasındaki renk değişimi.	19
3.5: Hidrazinle indirgeme için önerilmiş tepkime akışı.	22
4.1: Grafen oksit sentez süreci akış şeması.	26
4.2: Grafen oksit indirgeme süreci akış şeması.	27
5.1: X-ışını kırınım desenleri.	28
5.2: FT-IR analiz desenleri.	29
5.3: Sentezlenmiş grafen oksitlerin Raman analizi desenleri.	31
5.4: X-ışını kırınım desenleri.	32
5.5: SEM görüntüleri.	33
5.6: ETGO08 ve ETGO08Ç şifreli sentezlenmiş grafen oksitlerin x-ışını kırınım desenleri.	34
5.7: SEM görüntüleri.	35
5.8: Sentezlenmiş grafen oksit TEM görüntüleri.	35
5.9: Sentezlenmiş grafen oksitlerin Raman analizi desenleri	36
5.10: ETGO08 ve ETGO08Ç şifreli sentezlenmiş grafen oksitlerin FT-IR desenleri.	36

5.11: ETGO09-1, ETGO09-2, ETGO09-3 şifreli sentezlenmiş grafen oksitlerin x-ışını kırınım desenleri.	37
5.12: ETGO09-1, ETGO09-2, ETGO09-3 şifreli sentezlenmiş grafen oksitlerin FT-IR desenleri.	38
5.13: ETGO09-1 şifreli sentezlenmiş grafen oksidin SEM görüntüleri.	39
5.14: ETGO09-3 şifreli sentezlenmiş grafen oksidin TEM görüntüleri.	39
5.15: Sentezlenmiş grafen oksitlerin Raman analizi desenleri.	39
5.16: Sentezlenmiş grafen oksitlerin x-ışını kırınım desenleri.	40
5.17: Sentezlenmiş grafen oksitlerin SEM görüntüleri	41
5.18: ETGO08, ETGO09-2, ETGO10, ETGO11 şifreli sentezlenmiş grafen oksitlerin FT-IR desenleri.	42
5.19: ETGO11 şifreli sentezlenmiş grafen oksidin TGA verileri.	43
5.20: ETGO08, ETGO09-2, ETGO10, ETGO11 şifreli sentezlenmiş grafen oksitlerin Raman analizi desenleri.	43
5.21: Sentezlenmiş grafen oksitlerin TEM görüntüleri.	44
5.22: ETGO11 şifreli sentezlenmiş grafen oksidin atomik kuvvet mikroskobu analizi görüntüsü.	45
5.23: ETGO16-1, ETGO16-2, ETGO16-3 şifreli sentezlenmiş grafen oksitlerin x-ışını kırınım desenleri.	45
5.24: Sentezlenmiş grafen oksitlerin FT-IR desenleri.	46
5.25: Sentezlenmiş grafen oksitlerin SEM görüntüleri.	47
5.26: FT-IR desenleri.	48
5.27: X-ışını kırınım desenleri.	49
5.28: SEM görüntüleri.	50
5.29: FT-IR desenleri.	50
5.30: Raman analizi desenleri.	51
5.31: İndirgenmiş grafen oksitlerin x-ışını kırınım desenleri.	52
5.32: İndirgenmiş grafen oksitlerin FT-IR desenleri.	52
5.33: İndirgenmiş grafen oksitlerin SEM görüntüleri.	53
5.34: Raman analizi desenleri.	54
5.35: X-ışını kırınım desenleri.	54
5.36: İndirgenmiş grafen oksitlerin Raman analizi desenleri.	55
5.37: İndirgenmiş grafen oksitlerin FT-IR desenleri	56

5.38: X-ışını kırınım desenleri.	57
5.39: ETRGO1602, ETRGO1603, ETRGO1604 şifreli indirgenmiş grafen oksitlerin FT-IR desenleri.	57

TABLÖLAR DİZİNİ

<u>Tablo No:</u>	<u>Sayfa</u>
5.1: Sentezlenmiş grafen oksitlerin EDX analizi verilerine göre C:O oranları.	30
5.2: Grafit ve ETGO05 ve ETGO08 şifreli sentezlenmiş grafen oksitlerin EDX analizi verilerine göre C:O oranları.	34
5.3: ETGO08 ve ETGO08Ç şifreli sentezlenmiş grafen oksitlerin EDX analizi verilerine göre C:O oranları.	35
5.4: ETGO09-1, ETGO09-2, ETGO09-3 şifreli sentezlenmiş grafen oksitlerin EDX analizi verilerine göre C:O oranları.	38
5.5: ETGO08, ETGO09-2, ETGO10, ETGO11 in EDX analizi verilerine göre C:O oranları.	42
5.6: ETGO16-1, ETGO16-2, ETGO16-3 ün EDX analizi verilerine göre C:O oranları.	46
5.7: ETGO11, ETGO16-1, ETGO16-2, ETGO16-3 ün atomik kuvvet mikroskobu analizinden elde edilen verilerden hesaplanan katman sayısı öngörüler.	47
5.8: İndirgenmiş grafen oksitlerin EDX analizi verilerine göre C:O oranları.	48
5.9: Grafit, ETGO11 şifreli sentezlenmiş grafen oksit, ETRGO01, ETRGO03 şifreli indirgenmiş grafen oksitlerin EDX analizi verilerine göre C:O oranları.	49
5.10: ETRGO03,ETRGO04,ETRGO05 şifreli indirgenmiş grafen oksitlerin in EDX analizinden hesaplanan C:O oranları.	52
5.11: Grafit, ETGO11 şifreli sentezlenmiş GO ve ETRGO01, ETRGO06 şifreli indirgenmiş grafen oksitlerin EDX analizi verilerine göre C:O oranları.	55
5.12: Grafit ve ETRGO1602, ETRGO1603, ETRGO1604 şifreli indirgenmiş grafen oksitlerin EDX analizi verilerine göre C:O oranları.	56

1. GİRİŞ

Beş Ekim 2010, okuma yazma öğrenme gayretindeki çocuklar için güzel bir gündü. Elllerinde kurşun kalemleri ve defterleri ile yazı talimine başlayan çocuklar aynı gün bütün bilim camiasının dikkatini üzerine toplayan bir malzeme kullandıklarının farkında değildiler. 2010 Nobel fizik ödülü kurşun kalem içindeki grafitin tabakalarından ibaret olan iki boyutlu malzeme grafen üzerine çığır açıcı çalışmaları dolayısıyla Andre Geim ve Konstantin Novoselov'a verildi. Grafen elementel karbonun allotroplarından (karbon nano tüp, fulleren, elmas) biri olarak karbon atomlarının iki boyutta düzlemsel tek tabakalı düzenlenmiş halidir. 0,142nm karbon-karbon bağ uzunluğuna sahiptir [1]. Grafen içindeki elektronlar kütlesiz rölativistik parçacıklar gibi davranır ki bu kuantum Hall etkisi [2], [3] gibi kendine has özelliklere katkıda bulunur. Grafen[2] oda sıcaklığında yüksek elektron mobilitesi ($250,000 \text{ cm}^2/\text{Vs}$)[4], [5], istisnai ısı iletkenliği ($5000 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$) [6] ve 1 TPa [7] Young modülü ile üstün mekanik özellikleri gibi ilgi çekici nitelikleri ile sunulmuştur. Onun bil-kuvve uygulamaları tek molekül gaz algılama, şeffaf iletken elektrotlar, kompozitler, süper kapasitörler ve lityum iyon bataryalar[7] - [17] gibi enerji depolama aygıtlarıdır. İlave olarak, grafenin bir boyutu olarak oluşturulabilen belirgin bir bant boşluğu 1-2 nm genişlikte dar şeritlere küçültülmüştür ki bu transistör uygulamalarına imkân verir [8] -[10]. Grafenin geleceğin elektronik ve kompozit sanayisi için yeni malzemeler arayan bilim insanları için ufukta parlayan bir yıldız olduğundan şüphe yoktur. Grafenin özellikleri malzeme araştırmacıları arasında muazzam bir ilgi meydana getirmiştir. Son zamanlarda alan etkili aygıtlar, sensörler, şeffaf elektrotlar, foto detektörler, güneş hücreleri, enerji depolama aygıtları, polimer kompozitler, nano kompozitler gibi çeşitli alanlardaki uygulamaları üzerine çok sayıda çalışma vardır [18] - [22]. Grafen ve türevlerinin bilinen endüstriyel üretimi yoktur. Lee [23] ve arkadaşlarının 2 kg/gün kapasiteli pilot üretimleri bilinmektedir.

1.1. Tezin Amacı, Katkısı ve İçeriği

İlgi çekici özelliklerinin grafen ve türevleri için açtığı alanlar hem nitelik hem miktar olarak daha üst seviyelerde grafen ihtiyacını karşılayabilmek için çok sayıda araştırmacı tarafından grafen ve türevlerinin çeşitli yöntemlerle eldesine çalışıldı. Bu

yöntemlerden başlıcaları:

Grafitin mekanik pullandırılması ya da soyulması [4], N-metil prolidon gibi grafene benzer yüzey enerjisine sahip çözücülerle çözelti içinde mekanik pullandırma (ME) [24], [25], kimyasal buhar çöktürme (CVD) [26], [27], grafitin kimyasal olarak dönüştürülmesi (CCG) [28] - [30], karbon nano tüplerin açılması [31] yöntemleri ya da bunların kombinasyonlarından teşekkül ettirilen yöntemlerdir.

Mekanik pullandırma ve kimyasal buhar çöktürme yöntemleri yüksek kalite sunsalar da düşük çıktı miktarıyla maluldürler. Ultrasonik titreşim uygulaması ise yapı kusurlarına yol açtığından çok elverişli görünmemektedir. Sıkı süreç kontrolü ve aşılmayı bekleyen zorlukları ile grafen oksidin (GO) indirgenmesi indirgenmiş grafen oksit (RGO) eldesi artan ihtiyacı karşılama potansiyeli olan en kuvvetli aday olarak karşımızda durmaktadır. Bu durum gerek hâlâ müşküller barındıran GO'nun hem yapısının hem de indirgeme mekanizmasının belirgin bir biçimde anlaşılması ihtiyacını tebarüz ettirerek bu alandaki çalışmaların artışıyla neticelendi.

Bu çalışmada pul grafitten az katmanlı indirgenmiş grafen oksit üretimine odaklanıldı. RGO, öncülü olan GO'den kimyasal indirgeme yoluyla elde edildi. Grafen oksidin eldesi için büyük ölçekli üretime elverişli bir yöntem olan Hummers metodu seçildi. Sıkı süreç kontrolüne ihtiyaç duyan ve aşılması gereken zorlukları barındıran Hummers metodundan türetilmiş yöntemlerin belirsizliklerinin giderilmesi amacıyla sürece etkiyen bazı değişkenler üzerinde çalışıldı. Bu amaçla sentez sonrası ayırıştırma, yıkama ve safsızlıklardan arındırma, susuzlaştırma ve kurutma işlemlerindeki farklılaşmaların, ultrasonik titreşim uygulamanın ve artan sentez girdi miktarının GO'nin yapı ve özelliklerine etkileri incelendi. Karbon-oksijen oranında (C:O) 1,49 u bulan oksitlenme seviyesi, 4-7 katman ve 136,3 m²g⁻¹ yüzey alanına sahip GO numuneleri %90 a varan verim seviyeleriyle üretildi. Elde edilen GO numuneleri kimyasal yöntemle indirgendi, bu esnada indirgeyici türü, indirgeme ortamı ve indirgeme süresinin elde edilen indirgenmiş grafen oksidin yapı ve özelliklerine etkileri incelendi. C:O oranında münferitte 9,5 ortalama 8,14 u bulan oksitlenme seviyesi, 657,46 m²g⁻¹ yüzey alanı ve Raman analizi sonuçlarının işaret ettiği üzere türetildiği GO'den daha az katman sayısı ile RGO numuneleri %70 e varan verim seviyeleriyle üretildi. Üretilen numuneler GYTE Nanoteknoloji Araştırma Merkezinde devam eden lityum iyon batarya projesi çalışmalarında anot destek malzemesi olarak değerlendirilmek üzere sunuldu.

2. GRAFEN OKSİDİN KİMYASI

Son yıllarda kimyasal olarak dönüştürülmüş grafen (CCG) mükemmel elektriksel, mekanik ve ısı özellikleri [32], [33] nedeniyle polimer kompozitler, enerji uygulamaları, sensörler, kâğıt benzeri malzemeler, alan etkili transistörler (FET) ve biyomedikal uygulamalar gibi birçok uygulama kapsamında çalışılmıştır. GO'ın grafit oksitten kimyasal dönüşümü, CCG plakalarının büyük miktarda üretimi için ümit vadeden bir yol teşkil etmektedir. GO kendisini kimyasal fonksiyonallık ile bahsi geçen uygulamalar için iyi bir aday kılan bir dizi oksijen fonksiyonelleri içerir.

2.1. Grafen Oksidin Sentez ve Karakterizasyonu

2.1.1. Sentetik Yaklaşımlar

Geniş ilgi ve potansiyelin [32] - [34] malzemesi olarak grafenin görece yeniliğine karşın grafen oksidin tarihi grafitin kimyasını [35] kapsayan erken dönem çalışmaları ile onlarca yıl geriye kadar gider. İyi bilinen ilk örnek 1859'daki B.C. Brodie'nin grafit pullarının reaktivitesini araştırırken grafitin yapısını keşfetmesidir. Gerçekleştirdiği reaksiyonlardan biri derişik nitrik asit (HNO_3) içindeki grafit bulamacına potasyum klorat (KClO_3) ilave ederek yaptığıdır [36]. Brodie grafit pullarının toplam ağırlığında artışla oluşan malzemenin karbon, hidrojen ve oksijenden oluştuğunu belirledi. O bu malzemenin kristallerini ayırmayı başardı fakat bu malzemenin kristal kafeslerinin ara yüzey açıları yansıtıcı gonyometre ile ölçülemezdi. Başarılı bir oksitleyici muamele dört reaksiyon sonrasında limite ulaşan bir oksijen içeriği artışı ile neticelendi. C:H:O bileşimi $\text{C}_{2.19}\text{H}_{0.80}\text{O}_{1.00}$ net moleküler formülü ile 61.04:1.85:37.11 olarak belirlendi. Brodie bu malzemenin saf veya normal su içerisinde dağıtılabildiğini fakat asidik ortamda dağıtılamadığını buldu. Bu onu malzemeyi “grafik asit” olarak tanımlamaya sevk etti. 220 °C ye kadar ısıtıldıktan sonra malzemenin C:H:O oranı $\text{C}_{5.51}\text{H}_{0.48}\text{O}_{1.00}$ net moleküler formülü ile karbonik asit ve karbonik oksit kaybıyla 80.13: 0.58: 19.29 olarak değişti.

Brodie çalışmaları esnasında grafitin moleküler formülü ve ayırt edici moleküler ağırlığı ile ilgilendi. Neticede grafitin moleküler ağırlığını 33 olarak belirledi ve:

“ Karbonun bu formu ayrı bir element olduğunu işaret edecek şekilde

adlandırılmalı. Onu tanımlamak için graphon terimini öneriyorum” dedi.

150 yıl kadar sonra fizik ve kimya cemiyetinde grafen fırtınası esiyor. Şimdi Brodie'nin grafitin moleküler formülü araştırmasında hata yaptığını biliyoruz. Bu malzemenin belirsiz yapısı tamamıyla tartışılmalıdır. Brodie'nin grafitin oksitlenebilirliği ufuk açıcı keşfinden yaklaşık 40 yıl sonra L. Staudenmaier Brodie'nin potasyum klorat (KClO_3) – derişik nitrik asit (HNO_3) karışımını onun yaptığı gibi tek seferde eklemektense reaksiyon adımlarında tam katlar şeklinde klorat ekleyerek (aynı zamanda karışımın asitliğini artırmak için derişik H_2SO_4 ekleyerek) geliştirdi.

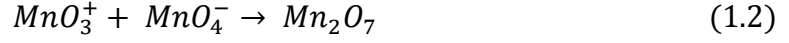
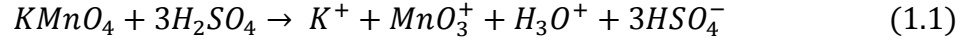
İşlemdeki bu küçük değişiklik Brodie'nin çoklu oksitlenme yaklaşımındakine benzer biçimde oksitlenmede genel bir artışla neticelendi. ($\text{C}:\text{O} \sim 2:1$) fakat daha pratik olarak tek bir reaksiyon kazanında gerçekleştirildi [37].

Staudenmaier'den yaklaşık 60 yıl sonra Hummers ve Offeman grafitin potasyum permanganat (KMnO_4) ve derişik sülfürik asit (H_2SO_4) karışımıyla reaksiyonuna dayanan ve benzer oksitlenme seviyelerine ulaşan bir yöntem geliştirdiler [29].

Diğerleri kısmen değiştirilmiş biçimlerini geliştirmiş olsa da; bu üç yöntem GO oluşumunda önde gelen yolları kapsamaktadır ve onlarda küçük değişiklikler yapılmıştır. En önemlisi bu reaksiyonların ürünlerinin yalnızca oksitleyiciye değil; kullanılan grafitin kaynağı ve reaksiyon şartlarına bağlı olarak da çok değişkenlik gösterdiği tespit edilmiştir. Bu işlem içindeki doğrudan mekanizmaların yeterince anlaşılamaması nedeniyle bu kimyasalların daha kolay çalışılabilir diğer sistemlerdeki reaktiviteleri üzerinde düşünülebilir. Brodie ve Staudenmaier yaklaşımları genellikle derişik (%90 üzeri saflıkta) KClO_3 ve HNO_3 kullandı.

Nitrik asit (altın suyu gibi) yaygın kullanılan bir oksitleyicidir ve karbon nano tüpleri de içeren aromatik karbon yüzeyleri ile kuvvetli etkileşimleri bilinmektedir [38] , [39]. Tepkime, karboksiller, laktonlar ketonlar gibi çeşitli oksijen içeren türlerin oluşumu ile neticelenir. Nitrik asit ile oksitleme NO_2 ve/ya N_2O_4 gazlarının salınımı ile sonuçlanır [40]. Keza patlayıcı kapsüller ya da diğer patlayıcı malzemelerde yaygın olarak kullanılan KClO_3 da kuvvetli bir oksitleyicidir. KClO_3 reaktif türler gibi davranan O_2 'nin tipik bir anlık kaynağıdır [40]. Bunlar bilinen en kuvvetli oksitleme şartlarıydı ve hazırlık ölçeğinde kullanılan en güçlülerden biri olmaya devam etti. Hummers yöntemi potasyum permanganat (KMnO_4) ve sülfürik asit (H_2SO_4) bileşimini kullanır. Permanganat yaygın kullanılan bir oksitleyici olsa da esasen aktif

tür oluşumu aşağıda verilen (Denklem 1.1 ve 1.2) diamanganez heptoksit (Mn_2O_7) dir [41].



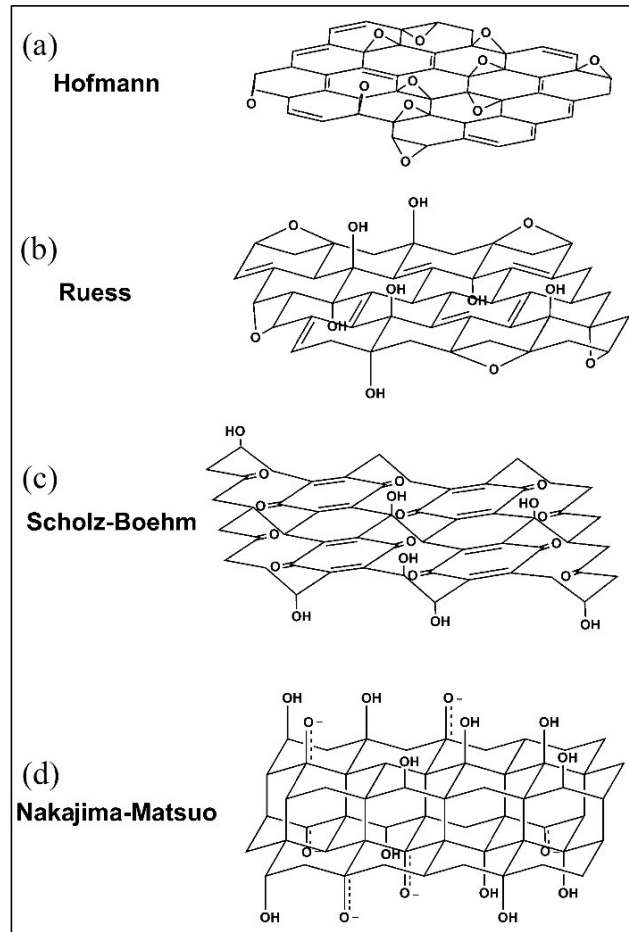
Bu koyu kırmızı yağ $KMnO_4$ ün H_2SO_4 ile tepkimesinden oluşur. Bimetalik heptoksit monometalik benzerinden daha reaktiftir ve 55 °C üzerindeki sıcaklıklarda ya da organik bileşiklerle temas ettiğinde bozunduğu bilinmektedir [41], [42]. Trömel ve Russ Mn_2O_7 in doymamış alifatik çift bağları seçimli olarak oksitlediğini göstermişlerdir [43]. Onun oksitlenmesini de içeren kimyasal tepkimeler için çok kullanılan grafit kaynağı doğal olarak bulunan, heteroatomik kirliliklerden arındırılmış pulsu grafitir [44]. π yapısındaki bölgesel hatalar gibi oksitleme tepkimesi için çekirdekleyici işlevi gören çok sayıda kusurlar içerir. Pul grafitin karmaşıklığı, doğal kaynağı nedeniyle yapısında bulunan kusurlar, oksitleme mekanizmasını aydınlatmayı zorlayıcı hale getirmektedir. Jones'ın dikromik asit (H_2CrO_7) / (H_2SO_4) ayırıcısı kısmen oksitlenmiş tabaka aralarına girilmiş grafit ve GO arasındaki genişletilmiş grafitin oluşumunda yaygın olarak kullanılsa da az sayıda diğer oksitleyici GO oluşumu için kullanılmıştır. Whistler'ın yakın zamandaki incelemesi yaygın kullanılan grafitler ve karbonlar kadar bu malzemeleri tanımlamak için kullanılan terminoloji üzerine mükemmel, kısa ve öz ilave bilgi içerir [44].

2.1.2. Yapısal Özellikler

Etkin oksitleyici mekanizmaların yanında, grafit oksidin kesin kimyasal yapısı yıllardır hatırı sayılır çekişmelere konu olmuştur ve günümüze kadar kesin bir model ortaya çıkmamıştır. Bunun birçok nedeni vardır fakat birincil etkenler malzemenin numuneden numuneye değişkenliği, amorf ve stokiometrik olmayan atomik bileşimi ve bu tip malzeme veya malzeme karışımlarının karakterizasyonu için kesin sonuçlar verebilecek analitik tekniklerin eksikliğidir. Bu engellere karşın GO'nin yapısını anlamak için hatırı sayılır gayret gösterilmiştir.

Erken dönemde birçok grafit oksit yapısal modeli, belirli ve tekrarlanan düzenli

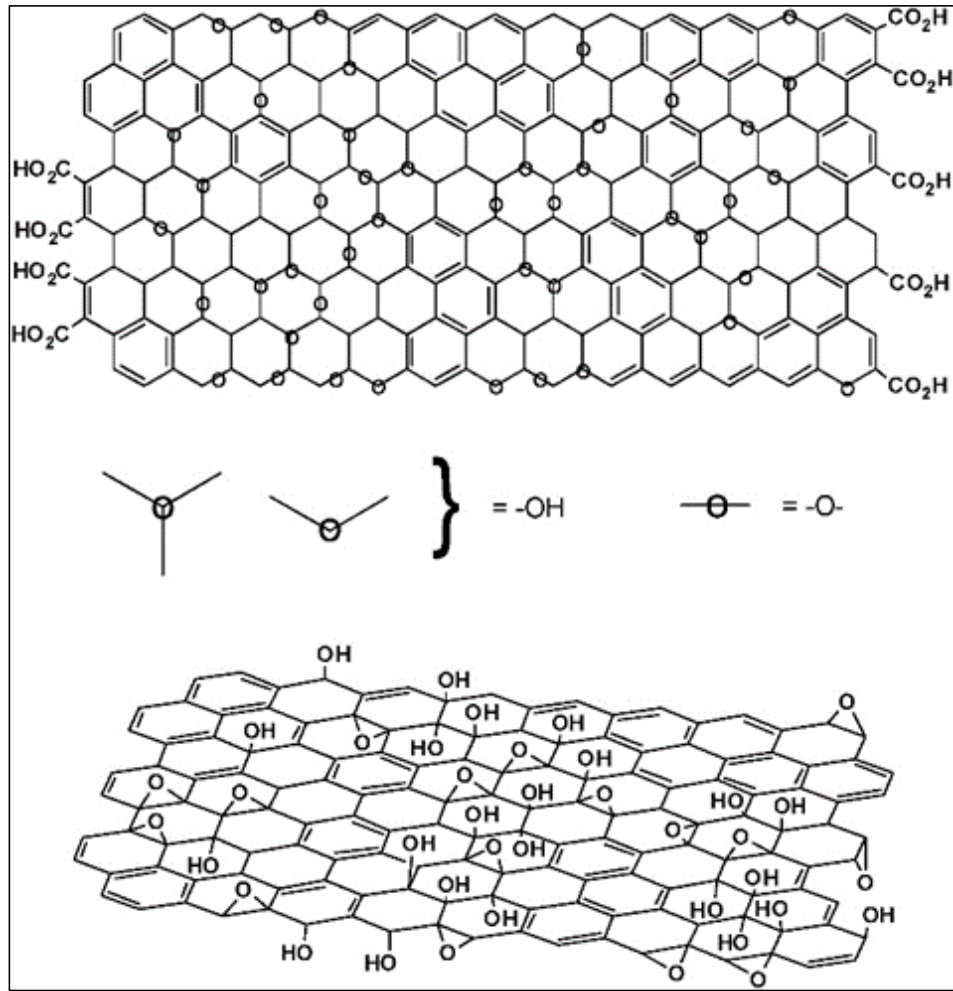
kafes yapıları önermiştir. Hofmann ve Holst yapısı (Şekil 2.1) C_2O moleküler formülü ile [45] grafitin temel düzlemine dağılmış epoksi gruplarından oluşmuştur. Ruess 1946 da bu modelin temel düzleme hidroksil gruplarının da katıldığı hidrojen içeriğini de hesaba katan bir benzerini önerdi [46]. Ruess modeli temel düzlemi Hofmann ve Holst'un sp^2 karma modelindense sp^3 karma sistemine değiştirdi. Siklohegzanların (1/4) ü 1,3 pozisyonunda epoksiler ve 4 pozisyonunda hidroksiller içeriyor olsa da Ruess modeli hala tekrarlanan bir birim varsayıyordu. 1969 da Sholz ve Boehm epoksi ve eter gruplarının kaldırıldığı onların yerini iskelet üzerinde kinoidal türlerin aldığı bir yapı önerdiler [47].



Şekil 2.1: Grafit oksidin in bazı yapısal modellerinin özeti. a) Hofmann, b)Rues, c)Scholz-Boehm, d) Nakajima Matsuo modeli.

Bir diğer dikkat çekici model Nakajima ve Matsuo tarafından önerilen ikinci kademe katkılı grafit bileşiğidir [48]. Bu şahıslar bu üç oksitleme işleminin kademeli oluşum mekanizmasını önererek aynı zamanda grafit oksidin kimyasal doğasının anlaşılmasına değerli bir katkı yaptılar [49].

Grafit oksidin en yeni modeli kafes temelli yapıyı reddederek stokiyometrik olmayan amorf bir alternatif üzerine odaklandı. Şüphesiz ki Lerf ve Klinowski modeli en iyi bilinen modeldir. (Şekil 2.2) Anton Lerf ve Jacek Klinowski grafit oksidin yapısı ve hidrasyon davranışı üzerine birtakım yayınlar yaptılar. Lerf ve çalışma arkadaşları tarafından yapılan başlangıç çalışmaları bu malzemeyi karakterize etmek için katı hal nükleer manyetik rezonans (NMR) spektroskopisi kullandı [50]. Bu, elementel bileşim reaktivite ve x-ışınları kırınımına dayanan ilk çalışmaydı. Lerf, bir seri grafit oksit türevi hazırlayarak; malzemenin reaktivitesine dayanan yapısal özelliklerini soyutlama imkânına kavuşabildi [51].



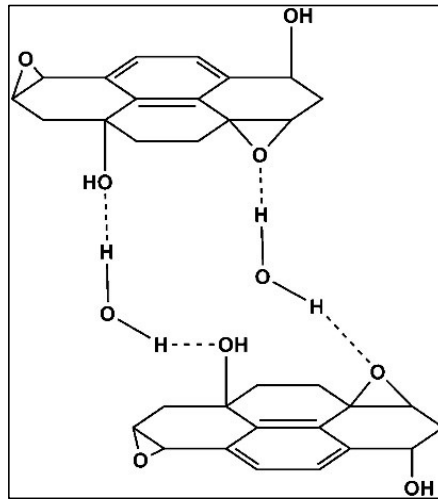
Şekil 2.2: Lerf-Klinowski modelinin karboksilik asitlerin grafit oksidin grafitik düzlemlerinin çevresinde varlığı ve yokluğuyla belirsizliğe işaret eden değişimi.

CP/MAS (Cross Polarization / Magic Angle Spinning) deneyleri grafit oksidin ^{13}C NMR spektrumunda 60,70 ve 130 ppm de üç geniş salınım göstermiştir. Kısa temas süreli spektrum yalnızca $\delta = 60$ ve 70 ppm de sinyal göstermektedir. 60 ppm

deki pik tersiyer alkollere, 70 ppm deki pik epoksi (1-2 eter) gruplarına ve 130 ppm deki pik alkenlerin karışımına işaret eder. Kısa temas süreli deneyler aynı zamanda alkoller ve epoksi grupları boyunca grafit oksidin yığın yapısına da katkıda bulunan dikkate değer miktarda tabakalar arası hidrojen bağı göstermiştir. Bu sonuçlar eski modellerin fonksiyonel grup tanımlamaları ile (1,3-eterler [52] yerine 1,2-eterleri önermesi hariç) uyum içindedir.

Bu türlerin tam kimlikleri bilinmez kaldı, fakat plakalar ve plakalar arasındaki suyun kuvvetli hidrojen bağlarının etkileşimi tahmininde bulunmak mantıklıdır. Sodyum etoksitle (C_2H_5ONa) tepkime epoksilerin yüzey fonksiyonallizasyonu için elektrofilik merkezler olarak kullanılabilirliğini göstermiştir [50] - [53]. Bu veriler müştereken GO yüzeyinde bulunan baskın yapısal özelliklerin tersiyer alkoller ve eterler -çoğunlukla 1,2-eterler- (epoksiler vb.) olduğuna işaret etmektedir. Bu çıkarımlar çok çeşitli reaktivite çalışmalarına bir temel olagelmıştır.

Suyun grafit oksit içindeki davranışı nötron saçılımı ile karakterize edildi, suyun grafit oksidin temel düzlemine grafit oksidin epoksilerindeki oksijenle hidrojen bağı etkileşimleri üzerinden kuvvetli bir şekilde bağlı olduğu onaylandı (Şekil 2.3) [54], [55].

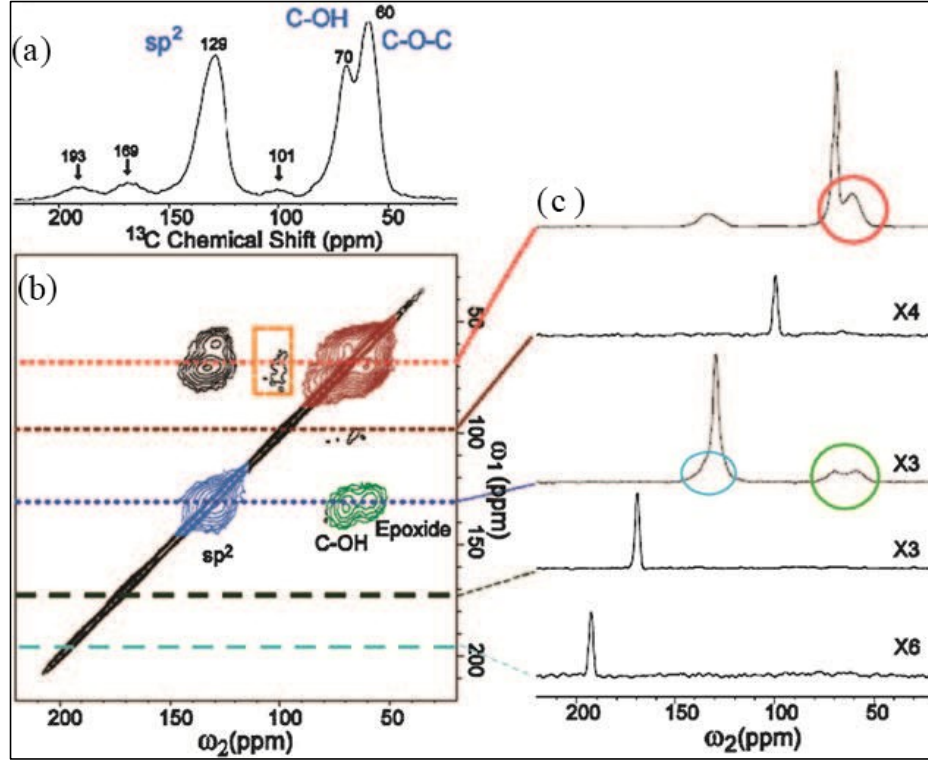


Şekil 2.3: Grafen oksit üzerindeki oksijen fonksiyoneli ve su arasındaki hidrojen bağı ağı önerisi.

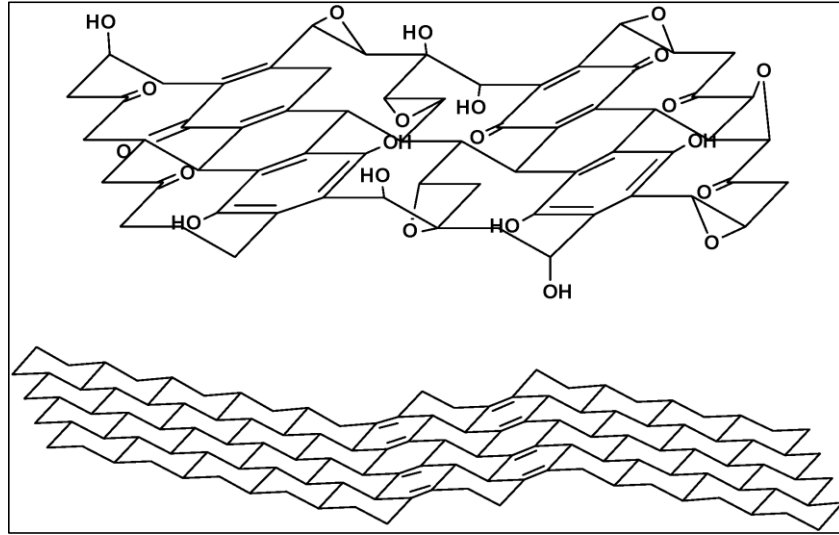
GO'nin yapısal özellikleri ve karmaşıklığının incelikli bir resmine ihtiyaç vardı. Lerf ve çalışma arkadaşları grafit oksidi bir dizi reaktif türle tepkimeye soktular [51] Onlar çift bağların aromatik ya da birleşik olduğunu belirlediler, bunun arkasındaki mantık izole edilmiş çift bağların kullanılan kuvvetli oksitleyici koşullarda (modifiye

Hummers metodu) varlığını sürdüremeyeceği düşüncesi idi. Gözden geçirilmiş Lerf-Klinowski modeli diğer keto gruplarına ilave olarak karboksilik asit gruplarının grafit plakaları çevresinde çok düşük miktarlarda bulunduğuna işaret eden infrared spektroskopik (IR) verilerle birleştirildi(Şekil 2.2).

Brodie'nin 1859'da gözlemlediği ve birçok diğerinin yaptığı gibi, Lerf ve çalışma arkadaşları GO in ısıl kararsızlığına işaret ettiler. Bozunma işleminin GO in yüksek yüzey reaktivitesi nedeniyle O₂ dense CO ve CO₂ salınımına yol açtığı bilinmektedir [56]. Yüksek sıcaklıklarda ısıl bozundurma (atmosfer altında) aşırı düzensiz çeşitli oksijen içeriklerine sahip karakterizasyonu zor grafitik karbonların karışımıyla neticelendiği bilinmektedir. Lerf-Klinowski modeli ilk raporundan bu yana büyük oranda değişmeden kalsa da; diğerleri yüzeydeki tersiyer alkollerin esterlerinin yüzeydeki varlığı kadar grafitik plakaların etrafında 5 ve 6 üyeli laktollerin varlığını öneren hafif değişiklikler yaptılar. Dolayısıyla bütün hesaplar temel düzlemde epoksi ve alkollerin hâkim olduğu fikrini korudu [57], [58]. Cai ve diğerleri onun yapısının incelenmesinde uygulanabilecek spektroskopik tekniklerin kapsamını oldukça genişletecek GO in izotopik etiketlenebilirliğini gösterdiler. (Şekil 2.4) [57].



Şekil 2.4: Grafen oksidin 2D ¹³C/¹³C kimyasal kayma bağıntılı katı hal NMR spektrumu. a) 1D ¹³C MAS ve b) ¹³C işaretli. c) 2D spektrumu işaretli pozisyonlarından alınan seçilmiş dilimler (70, 101, 130, 169 ve 193 ppm).



Şekil 2.5: Grafen oksit için Dèkàny yapı modeli.

Lerf-Klinowski modeline bağlılığın tek dikkate değer istisnası Dèkàny ve çalışma arkadaşları tarafından önerilmiş bulunmaktadır. (Şekil 2.5) [52]. Dèkàny model çalışması Ruess ve Scholz-Boehm modellerini gözden geçirip düzenli kıvrımlı trans bağlı siklohegzil yapılar tarafından kesilmiş, tersiyer alkoller ve 1,3- eterler tarafından fonksiyonelize edilmiş bir kinoidal yapı önererek güncelledi. GO in FT-IR özelliklerinin yeniden değerlendirilmesiyle DRIFT spektroskopisi [59] 1714 cm^{-1} deki IR spektrum pikinin karboksilik asitlerin değil de tekil keton ve/veya kinonların göstergesi olduğunu öne sürdüler. Bununla beraber asit baz titrasyonları GO in temel düzleminde asidik konumların varlığına işaret etti [60].

Dèkàny modeli iki belirgin alandan oluşmaktadır: Tersiyer alkoller ve 1,3 eterlerin arasına dağılmış trans bağlı siklohegzil türleri ve keto/kinoidal türlerin dalgali ağları. GO in bu tanımında karboksilik asidin var olmadığına inanılıyor. İlave oksidasyon sentez için kullanılan başlangıç şartlarında varlığını sürdüren aromatik grupları olduğu kadar 1,2-eter oluşumuyla kinonların alkenlerini de parçalar. Kinonların düzlem sınırları ve rijitlik getirdiği ve TEM görüntülerinde kabaca görülen makroskobik kırıksıklıkların muhtemel bir kaynağı olduğu da varsayılmıştır [61].

Başlangıç malzemelerinin farklılaşması (başlıca grafit kaynağı) ya da malzemenin yapı ve özelliklerinde ikincil farklılaşmalara yol açabilecek, oksitleme yönteminde çeşitlenmeler değişken yapısı nedeniyle yanlış yorumlamalara maruz kalabilen GO olarak tanımlanan malzemenin oksidasyon seviyesinde farklılaşmalara yol açar. Teorik tahminlerde oksitlenmenin artışıyla epoksilerin alkollere oranının artışı resimlenmiştir [62].

3. GRAFEN OKSİDİN HAZIRLANMASI ve İNDİRGENMESİ

GO [4] grafen esaslı malzemelerin yüksek miktarda ve maliyet verimli üretimi için bir öncül rolünden dolayı yoğun ilgiye mazhar olarak yeniden ortaya çıktı. GO grafitle benzer tabakalı bir yapıya sahiptir, fakat GO içindeki karbon atomları düzlemi yoğun biçimde oksijenli gruplar tarafından bezenmiştir ki bunlar sadece tabakalar arası mesafeyi artırmakla kalmaz aynı zamanda bu atom kalınlığındaki tabakaları hidrofilik yapar. Sonuç olarak bu oksitlenmiş tabakalar ortalama şiddette ultrasonik titreşime maruz bırakılarak pullandırılabilir. Eğer pullandırılmış tabakalar grafen gibi yalnızca bir ya da birkaç tabaka içerirse bu tabakalar GO olarak adlandırılırlar. GO in en ilgi çekici özelliği oksijen içeren grupların uzaklaştırılmasıyla birlikte birleşik yapının onarılması ile kısmen grafen benzeri tabakalara indirgenebilmesidir. İndirgenmiş GO (RGO) genellikle kimyasal dönüştürülmüş grafen (CCG) nin bir türü olarak kabul edilir.

RGO e kimyasal olarak değiştirilmiş grafen, kimyasal olarak dönüştürülmüş grafen ya da indirgenmiş grafen gibi isimler verile gelmektedir [63]. Herhangi bir indirgeme işleminin en açık amacı direkt mekanik pullandırmada (Para bandı yöntemi) elde edilen yapı ve özellik bakımından grafitin ayrı tabakaları olan tabakalara benzer saf grafen elde etmektir. Sayısız çalışma yapılagelse de nihai hedef hala bir rüyadır. Fonksiyonel grup kalıntıları ve kusurlar karbon düzleminin yapısını çarpıcı bir biçimde değiştirir; bundan dolayı, gerçekte özellikler farklı olduğundan RGO’i grafen olarak adlandırmak, günümüzde bile, uygun değildir. Grafen bu günlerde, GO in indirgenmesine ilave olarak ileri derecede yönlendirilmiş pirolittik grafitin pullandırılması, [4] epitaksiyel büyüme [16] , [17], [64], CVD [26], [64], [65] yöntemleriyle de üretilebilmektedir. Bu üç yöntem görece kusursuz yapıda ve mükemmel özelliklerde grafen üretebilmektedir. Karşılaştırsak, GO’ın iki önemli özelliği vardır: (1) Yüksek çıktı miktarı ile pahalı olmayan grafit hammaddesi kullanılarak maliyet bakımından verimli kimyasal yöntemlerle üretilebilir. (2) Kolay ve ucuz çözelti işlemleriyle yüksek miktarlı uygulamaları kolaylaştıracak biçimde yüksek derecede hidrofiliktir ve dengeli sulu koloitler oluşturabilir. Her iki özellik de grafenin büyük ölçekli kullanımı için önemlidir. Sonuç olarak, GO ve RGO grafen araştırma ve geliştirmesinde, özellikle büyük miktarlı uygulamalarda, hala güncel

konulardır. Bu nedenle, GO in indirgenmesi kesinlikle anahtar bir konudur ve farklı indirgeme işlemleri RGO 'den oluşan malzeme ve cihazların nihai performanslarını etkileyen farklı özelliklerle neticelenir. Nihai olarak kusursuz grafene erişmek zordur, araştırma gayretleri bu hedefi giderek yaklaştırmaktadır. Sentez yöntemleri [33], [64], [66] - [71] ve grafenin fiziksel [32], [72] -[74] ve kimyasal [75] - [79] özellikleri üzerine çok sayıda inceleme yayınlanmış bulunmaktadır.

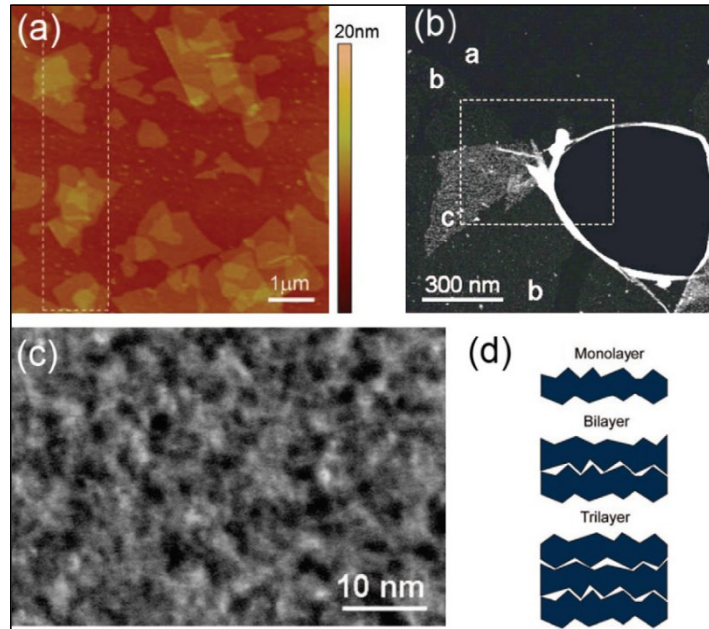
3.1. Grafen Oksidin Hazırlanması ve Özellikleri

GO ilk olarak 1840 da Schafhaeuti [80] ve 1859 da Brodie [36] tarafından rapor edilmiştir. GO in kimyasal yapısı ve sentez yöntemlerinin tarihçesi Dreyer [75] ve arkadaşları ve Compton ve Nyugen [68] tarafından geniş bir biçimde incelenmiş bulunmaktadır. Halen, GO esas olarak Hummers ve Offeman [81] tarafından 1958 önerilen, grafitin derişik sülfürik asit, sodyum nitrat ve potasyum permanganatın susuz bir karışımı ile muamele edilmesi ile yerine getirilen oksitlenmesi yöntemiyle hazırlanmaktadır. Bazı değişiklikler [82] - [84] önerilmiş olsa da ana strateji değişmemiştir. Sonuç olarak bu yöntemler genellikle değiştirilmiş Hummers yöntemleri olarak isimlendirilmiştir.

Bir asırdır geliştirilmekte olsa da GO in açık kimyasal yapısı tam kesin değildir. Bu, GO in kısmi amorf özelliği nedeniyle ortaya çıkan karmaşıklığa katılır. Birkaç erken dönem çalışması GO için belirli ve tekrarlanan birimlerden [52] oluşan kafes yapısında yapısal modeller önermişlerdir ve yaygın olarak kabul gören GO modeli Lurf ve Klinowski [51] , [85] tarafından önerilmiş stokiyometrik olmayan modeldir (Şekil 2.2) ; burada karbon düzlemi hidroksil ve epoksi (1,2-eter) fonksiyonel grupları ile bezenmiştir. Karbonil grupları da çoğunlukla karboksilik asit olarak tabaka kenarları boyunca ve aynı zamanda tabaka içindeki karbonil kusurlarında mevcuttur. GO in yakın zamandaki NMR spektroskopisi çalışmaları [57], [58] yüzeyde ester ve tersiyer alkollerin varlığı kadar grafitik plakaların etrafında 5 ve 6 üyeli laktollerin varlığını öneren hafif değişiklikler yapmış bulunuyorsa da düzlem üzerindeki epoksi ve alkol grupları hala baskındır [75].

Grafenin ideal tabakası sadece üçgensel bağlı sp^2 karbon atomlarından oluşur ve mikroskobik kıvrımlar dışında [86] kusursuz biçimde düzdür [87]. Yoğun biçimde bezenmiş GO tabakaları kısmen tetrahedral bağlanmış sp^3 karbon atomlarından oluşur,

bunlar aşağı ya da yukarı yönde grafen düzlemindeki yerinden edilmişlerdir [88]. Bu yapısal bozulma ve kovalent bağlı fonksiyonel gruplar yüzünden, GO tabakaları atomik olarak kabadır [30], [89], [90]. Mkhoyan ve arkadaşları [90] (Şekil 3.1) de gösterildiği gibi taramalı geçirimli elektron mikroskobunda (STEM) yüksek çözünürlüklü dairesel karanlık alan (ADF) görüntüleme kullanarak GO tabakaları üzerindeki oksijen dağılımını çalıştılar. Sonuçlar oksitlenme derecesi sp^2 ve sp^3 karbon kümelerinin varlığını çağrıştırır biçimde nanometre ölçeğinde dalgalanmaktadır. Bazı gruplar [89], [91] - [93] taramalı tünelleme mikroskopu ile GO yüzeyini çalıştılar ve muhtemelen oksijen varlığı yüzünden ileri derecede hasarlı bölgeler gözlemlediler ve diğer bölgelere neredeyse dokunulmamıştı. Bir rapor şunu gösterir: GO in fonksiyonel gruplara bağlı karbon atomları hafifçe yerinden edilmiş olsa da şaşırtıcı biçimde GO bal peteği yapısı korunmuştur ve GO birim hücresinin genel ölçüsü grafene benzer kalmıştır [94]. Sonuç olarak, GO oksitlenmiş alanların çoğu karbon atomunun sp^2 melezleşmesini koruduğu; oksitlenmemiş bölgelerle tamamlanan rastgele dağılımı olarak tanımlanabilir.



Şekil 3.1: Graen oksit tabakalarının nano yapı görüntüleri a) AFM görüntüsü. b) Bir iki ve üç tabakaların a, b, c olarak etiketlendiği GO'nin STEM-ADF görüntüsü. c) Tek tabakanın basit çizimi ve iki ve üç tabakanın muhtemel yığılması.

Grafenin iletkenliği grafitik kafesin uzun mesafeli birleşik ağlarına dayanır [95]. Fonksiyonallizasyon bağlı yapıyı kırar ve π elektronlarını sınırlar, bu da taşıyıcı yoğunluğu ve hareketliliğinde düşüşle neticelenir. GO içinde bağlı alanlar olsa da uzun

mesafeli iletkenlik ($>1 \mu\text{m}$) sp^2 karbon kümeleri arasındaki klasik taşıyıcı nakline izin veren geçiş yollarının yokluğu nedeniyle engellenmiştir. Sonuç olarak, sentezlendiği haliyle GO tabaka ya da filmleri $1012 \Omega.\text{sq}$ ya da daha yüksek tabaka direnci gösterir, tipik olarak yalıtkandır [82], [96]. Bağlı gruplar ve kafes kusurları grafenin elektronik yapısını değiştirir ve kuvvetli saçılım merkezleri olarak işlev görür, bu da elektriksel taşınımı etkiler. Bu nedenle, GO in indirgenmesi sadece grafene bağlı oksijenli grupların indirgenmesi ve diğer atomik ölçekli kusurların giderilmesi ile alakalı değildir; grafitik kafesin bağlı yapısının onarılması da amaçlanmıştır. Bu yapı değişiklikleri grafenin elektriksel ve diğer özelliklerinin geri kazanılması ile neticelenir.

3.2. İndirgeme Etkilerini Belirlemede Kullanılan Ölçütler

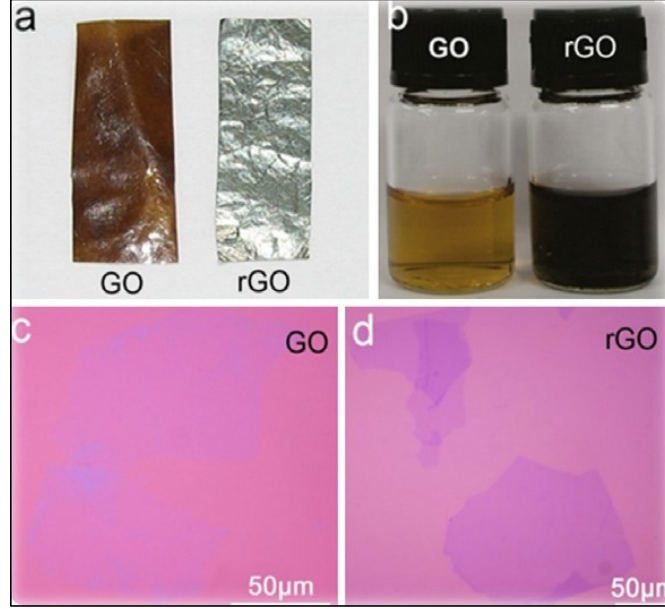
İndirgeme GO in mikro yapı ve özelliklerinde büyük değişiklikler yaptığından, farklı indirgeme işlemlerinin etkilerini değerlendirmek için bazı belirgin değişiklikler doğrudan gözlemlenebilir ya da ölçülebilir.

3.2.1. Görsel Özellikler

Optik gözlem indirgmeden önce ve sonra GO içindeki değişiklikleri görmek için doğrudan bir yöntemdir. İndirgeme işlemi GO in elektriksel iletkenliğini çarpıcı bir biçimde artırdığından, artırılmış yük taşıyıcı yoğunluğu ve mobilite gelen ışığın yansımaları iyileştirecektir. Bu, RGO filme öncülü olan GO filmle kıyaslandığında metalik bir parlaklıkla birlikte kahverengi bir görüntü ve yarı geçirgenlik verir (Şekil 3.2a) Koloidal durumda kimyasal indirgeme, hidrazinle indirgeme vb. genellikle asıl olan sarımsı kahverengi asıltının siyah çökmesiyle neticelenir. Bu, muhtemelen, tabakaların yüzeyindeki polar fonksiyonellerin azalmasından kaynaklanan hidrofobiklikteki artış nedeniyledir [82], [96]. RGO'nun işlenebilirliğini iyileştirmek için renk indirgemenin görünür etkisi olarak Şekil 3.2b de gösterildiği gibi siyaha dönerken yüzey aktif malzemelerin eklenmesi ya da çözücü özelliklerinin ayarlanması gibi bazı stratejiler önerilmiştir.

İlgili değişiklikler GO/RGO nun SiO_2/Si yonga gibi seçilmiş uygun bir altlık üzerinde optik mikroskopta incelenmesi ile mikro ölçekli olarak da gözlemlenebilir.

Şekil 3.2 (c) ve (d) de gösterildiği gibi hazırlandığı haliyle GO tabakaları altlıkla hafif bir optik karşıtlık ile neredeyse saydamdır; bu GO tabakalarının yalıtkan doğasını doğrular. Daha geniş kalınlıklara karşılık gelen kenara yakın küçük mavi bölgeler, yaygın olarak gözlemlenen kenar katlanmalarına yorulur [97], indirgemenin sonra RGO tabakaları aynı altlık üzerindeki saf grafen ile aynı olan daha iyileştirilmiş karşıtlık gösterir.



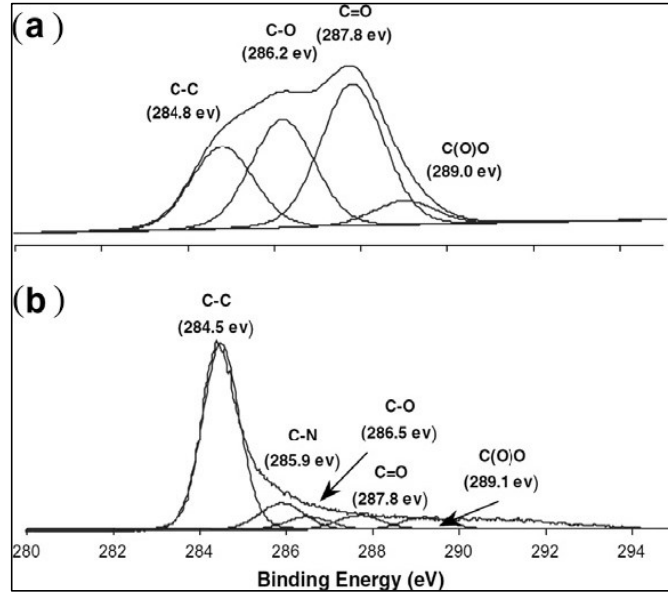
Şekil 3.2: Optik görüntüler. a) GO ve RGO filmin tipik optik görüntüsü, b) GO ve RGO asıtları, c,d) 300 nm SiO₂/Si altlık üzerinde GO ve RGO tabakaları.

3.2.2. Elektriksel İletkenlik

Grafenin yüksek elektriksel iletkenliği bildirilmiştir. Az katmanlı (kalınlık<3nm) bir grafen tabakası oda sıcaklığında 400 Ω/sq lık bir tabaka direncine sahiptir [4]. Yakın zamanda Bae ve arkadaşları [98] CVD ile grafen filmlerinin üretimini rapor ettiler. Şeffaf altlığa nakledildikten sonra dört katmandan oluşan grafen esaslı şeffaf iletken film %90 lık optik geçirgenlikle 30 Ω/sq lık bir tabaka direncine sahiptir [98]. Film kalınlığının 2 nm olduğu varsayılırsa, bu filmin hesaplanan kitle iletkenliği $\sim 1.6 \times 10^5$ S/cm (10^7 S/m) dir ki bu aynı kalınlıktaki indiyum kalay oksit (ITO) ya da metal filmlerinkinden çok daha yüksektir [99]. İndirgemenin ana amacı grafenin yüksek iletkenliğini onarmak olduğundan, indirgenmiş grafen oksidin (RGO) elektriksel iletkenliği farklı indirgeme yöntemlerini mukayesede doğrudan bir ölçüt olabilir.

3.2.3. Karbon Oksijen Atomik Oranı

Hazırlama yöntemine bağlı olarak, tipik olarak üretilen [61], [100], [101] grafen oksit kimyasal kompozisyonu 4:1 -1,3:1 C:O oranı aralığına karşılık gelen $C_8O_2H_3$ den $C_8O_4H_5$ e bir aralıkta değişir. İndirgeme sonrasında, çoğu durumda olduğu gibi C/O oranı 12:1 e kadar iyileştirilebilir [88], [89], 246:1 gibi yüksek değerler yakın zamanda rapor edilmiştir [58].



Şekil 3.3: C1s XPS spektrumları.a) Grafen oksit b) İndirgenmiş grafen oksit.

C/O oranı genellikle yakma ile elementel analiz sonucu; aynı zamanda X-ışınları foto elektron spektroskopisi (XPS) analizi ile de elde edilir. Elementel analiz verileri XPS verileriyle makul biçimde örtüşmektedir; bu durumda XPS in bir yüzey inceleme tekniği olduğu ve elementel analizin kitle kompozisyonunu verdiği dikkate alınmalıdır [102]. İlave olarak, XPS spektrumu grafen oksit ve indirgenmiş grafen oksidin kimyasal yapıları hakkında daha çok bilgi verebilir. Karbon esaslı malzemelerin sp^2 deki π elektronları optik ve elektronik özelliklerini belirlediğinden [103], sp^2 bağlarının oranı yapı özellik ilişkilerini anlamayı sağlar. Kısaca, Şekil 3.3 de gösterildiği gibi grafen oksidin C1s XPS spektrumu, oksitlenmemiş halka ($\sim 284,6$ eV), C-O bağlarındaki karbon (~ 286 eV), karbonil karbonu C ($\sim 287,8$ eV) ve karboksilat karbonu (O-C=O, $\sim 289,0$ eV) [104] gibi farklı fonksiyonel gruplar içindeki karbon atomlarına karşılık gelen dört bileşenle dikkate değer bir oksitlenme seviyesi gösterir.

Yukarıda sunulan bu üç parametreye ilave olarak, Raman spektroskopisi, katı hal FT-NMR spektroskopisi, geçirimli elektron mikroskopu ve atomik kuvvet mikroskopu gibi bazı diğer analiz teknikleri de indirgeme sonrasında grafen oksit yapı ve özelliğindeki indirgeme sonrası değişimlerini göstermek için kullanılmıştır. Bu analizler grafen oksit ve indirgenmiş grafen oksit yapıları hakkında daha detaylı bilgi verebilir ve indirgeme işlemlerinin mekanizmalarını anlamada yardımcı olabilir; fakat çoğu durumda, bu sonuçlar indirgeme etkisini göstermede evvelce bahsedilen üç parametredeki kadar açık değildir.

3.3. İndirgeme Stratejileri

3.3.1. Isıl İndirgeme

3.3.1.1. Isıl Tavlama

Grafen oksit yalnızca ısı ile indirgenemez ve bu işlem ısı tavlama olarak adlandırılır. Pullanmanın mekanizması grafen tabakaları arasındaki CO ve CO₂ gazlarının grafen oksidin hızlı ısıtılması esnasında oluşup ani genişlemesidir. Hızlı sıcaklık artışı karbon düzlemine tutunmuş oksijen içeren fonksiyonel grupların yığılı katmanlar arasında çok büyük basınç oluşturacak şekilde bozunmasına yol açar. Denge denklemi esnasında, 300 °C de 40 MPa, lık bir basınç oluşturulurken 1000 °C de 130 MPa lık bir basınç oluşturulur. Hamaker sabiti değerlendirmesine göre yığılı grafen oksit katmanlarını birbirinden ayırmak için 2,5MPa lık bir basınç yeterlidir [105].

3.3.1.2. Mikrodalga ve Foto İndirgeme

Isıl tavlama genellikle ısı ışıma yoluyla gerçekleştirilir. Alternatif olarak, mikrodalga ısıtılma (MWI) [106] ve foto ışınlamayı [107] da içeren bazı geleneksel olmayan ısıtma kaynakları ısı indirgemeyi gerçekleştirmek için kullanıldı.

MWI nin geleneksel ısıtma yöntemlerine göre avantajı malzemeleri tekdüze ve hızlı biçimde ısıtmasıdır. Grafen oksidi ticari mikrodalga fırın içinde muamele etmekle, indirgenmiş grafen oksit bir dakika içinde ortam şartlarında elde edilmiş olmaktadır [106].

3.3.2. Kimyasal İndirgeme

3.3.2.1. Kimyasal Ayırıcı İndirgemesi

Grafit oksidin hidrazinle indirgenmesi grafenin keşfinden önce [108] kullanıldı. Kimyasal dönüştürülmüş grafen için hidrazin kullanımı ilk olarak Stankovich ve arkadaşları tarafından rapor edilmiştir [109]. Bu rapor grafenin büyük miktarda üretimi için kolay bir yol açmıştır. Neticede, hidrazin grafen oksidin indirgenmesi için iyi bir ayırıcı olarak kabul edilmiştir [109], [110]. Hidrazin ve hidrazin hidrat, dimetilhidrazin [111] gibi türevleri ile indirgeme, grafen oksidin sudaki asılısına sıvı ayırıcı ilavesi ile sağlanabilir ki bu hidrofobiklikteki artış nedeniyle grafen esaslı nano tabakaların topaklaşmasına yol açar. Kurutulduğunda 10 [112] civarındaki C/O oranıyla elektriksel iletken kara toz elde edilebilir. Sadece hidrazin indirgemesi ile üretilen indirgenmiş grafen oksit film için en yüksek iletkenlik 99,6 S/cm dir 12,5 [113] gibi bir C/O oranına eşlik eder.

Yakın zamanda NaBH_4 hidrazinden daha etkili bir indirgeyici olarak tanıtıldı [114]. Suda yavaş çözünse de yeni hazırlanmış çözeltinin grafen oksidi indirgemek için etkili biçimde işlev göreceği yeterlilikte kinetik olarak yavaştır. NaBH_4 C=O türevlerini indirgemedi en etkili olsa da epoksi grupları ve karboksilik asidin [115] indirgenmesinde düşük ile orta derece arasında etkiye sahiptir; alkol grupları indirgeme sonrasında kalır.

Askorbik asit (C vitamini) grafen oksidin indirgenmesi için hidrazinin yerini alacak ideal aday olarak düşünülmektedir [113]. Fernandez-Merino ve arkadaşları C vitamini ile indirgenmiş grafen oksidin 12,5 civarında C/O oranı ve 77 S/cm iletkenliğe erişebildiğini gösterdiler ki bu paralel deneyde hidrazinle üretilenle karşılaştırılabilir. İlave olarak C vitamini hidrazinin tersine zehirli olmayışı ve suda NaBH_4 den yüksek kararlılığı ile büyük bir avantaja sahiptir. Üstelik koloit halde indirgeme, indirgenmiş grafen oksit tabakalarının hidrazinle üretilende olduğu gibi topaklaşmasıyla da sonuçlanmamaktadır.

Yakınlarda, Pei ve arkadaşları [116] ve Moon ve arkadaşları [117] grafen oksit için başka bir kuvvetli indirgeme ajanı bildirdiler: Hidroiyodik asit (HI). HI ile indirgenmiş grafen oksit film iyi esnekliğe ve iyileştirilmiş gerilme dayanımına sahiptir. Hidrokinon [118], pirogallol [113], sıcak kuvvetli alkali çözeltiler(KOH,

NaOH) [119], hidroksilamin [120], üre ve tiyoüre kullanılagelen diğer indirgeyicilerdir. Bununla beraber, bildirilen sonuçlara göre bu reaktifler hidrazin, NaBH₄ ve HI gibi kuvvetli indirgeyicilerden daha düşük etkili olma eğilimindedirler.

3.3.2.2. Foto Katalitik İndirgeme

İndirgemenin farklı biçimlerinden yukarıda bahsedildi, grafen oksit TiO₂ gibi fotokatalistlerin yardımı ile foto kimyasal tepkimelerle de indirgenebilir. Yakın zamanda Williams ve arkadaşları grafen oksidin koloidal ortamda TiO₂ parçacıkları yardımı ile ultraviyole ışık altında indirgenebildiğini bildirmişlerdir. Şekil 3.4 de gösterildiği gibi, grafen oksidin indirgenmesinde açık kahverengiden koyu kahverengiye ondan da siyaha renk değişiminin indirgemeye eşlik ettiği görülebilir [121]. Bu renk değişiminin kimyasal indirgemedede olduğu gibi bağlı ağ yapısının kısmi onarımını akla getirmektedir.



Şekil 3.4: 10 mM TiO₂ nano parçacık çözeltisi içindeki 0,5 mg/mL grafen oksidin etanol içinde iki saat UV ışınlanması öncesi ve sonrasındaki renk değişimi. (10 mM TiO₂ nano parçacıkların asıltısı mukayese için gösterilmiştir.)

3.3.2.3. Elektrokimyasal İndirgeme

Grafen oksidin indirgenmesinde umut verici diğer bir yöntem oksijen fonksiyonel gruplarının elektrokimyasal olarak uzaklaştırılmasına dayanır [122], [123]. Grafen oksit tabakaları ya da filmlerinin elektrokimyasal indirgenmesi oda

sıcaklığında sulu bir tampon çözelti kullanarak normal bir elektrokimyasal hücre içinde gerçekleştirilebilir. İndirgeme genellikle özel kimyasal maddelere ihtiyaç duyar ve ağırlıklı olarak grafen oksit ve elektrotlar arasındaki elektron değişiminin neden olduğu bir şeydir. Bir fayda olarak, hidrazin gibi tehlikeli indirgeyicilerin kullanımından ve yan ürünlerin bertaraf edilmesi gereksiniminden sakınma imkânı verir.

3.3.2.4. Solvothermal İndirgeme

Yeni ortaya çıkan diğer bir indirgeme yöntemi solvothermal indirgemedir [124], [125]. Solvothermal bir yöntem sızdırmaz bir kabın içinde uygulanır ki bu çözücüyü sıcaklık artışından kaynaklanan basınç artışıyla kaynama noktası sıcaklıklarına kadar çıkarır [126]. Hidrotermal bir işlemde, aşırı ısıtılmış süper kritik su indirgeyici ajan rolü oynayabilir ve organik çözücülere yeşil (doğa dostu) bir alternatif sunabilir. İlave olarak onun fizikokimyasal özellikleri basınç ve sıcaklık altında su içindeki çok çeşitli heterolitik (iyonik) bağ kırılmalarının katalizine imkân verecek biçimde büyük ölçüde değişebilir. Hidrotermal yollar karbon nano küreler [126], [127] ve nano tüpler [128] oluşturmak için karbonhidrat moleküllerinin dikkat çekici dönüşümünde kullanılagelmıştır.

3.3.3. Çok Adımlı İndirgeme

Yukarıda tanıtılan indirgeme stratejileri çoğunlukla tek adımda gerçekleştirilir. Bazı özel amaçlarla ilave iyileştirme ve indirgeme etkisini optimize etmek için, çok adımlı indirgeme önerilmiştir [58], [129], [130] Örneğin Eda ve arkadaşları [131] grafen oksit filmlerin iyi indirgenmesi için hidrazin buharı ile ön indirgenmenin tavlama sıcaklığını düşürdüğünü buldular. Hidrazin indirgemesi ve 200 °C de düşük sıcaklıkta tavlama yalnızca 550 °C de tavlama ile üretilenden daha iyi iletkenliğe sahip indirgenmiş grafen oksit filmleri üretmektedir ki bu polimer altlıklara tutturulmuş esnek aygıtlar için önemlidir.

Çoğu kimyasal tepkimede, ayraçların etkisi seçimlidir. Sonuç olarak, tek bir indirgeme ayracı oksijen içeren fonksiyonel grupların tamamını bertaraf edemez. Grafen oksidin kimyasal kompozisyonu temelinde, çok adımlı indirgeme işleminin daha etkili olacağı öne sürülmektedir.

Gao ve arkadaşları [58] üç adımlı bir indirgeme işlemi önerdiler: NaBH_4 ile oksijensizleştirme, derişik sülfürik asitle susuzlaştırma ve ısı tavlama. NaBH_4 ile muamele keton, laktol, ester ve çoğu alkol guruplarını bertaraf eder. 180°C de H_2SO_4 ile muamele kalıntı alkol guruplarını bağlı sp^2 karbon ağının parçası olan alken bağları oluşturmak üzere susuzlaştırır. 1100°C de Ar/H_2 içinde 15 dakika için ikincil tavlama oksijen içeriğini ağırlıkça %0,5 den daha az düşürür ki bu grafit tozu içindekine yakın bir değerdir. Bu muamele indirgenmiş grafen oksit için 246 dan büyük bir C/O oranı verir ki bu şimdiye kadar bildirilmiş en yüksek değerdir, fakat indirgenmiş grafen oksit filmin elektriksel iletkenliği yalnızca 202 S/cm dir, ki bu Wang ve arkadaşları [132] tarafından bildirilen Ar atmosferinde doğrudan tavlama ile elde edilenden daha düşüktür.

3.4. İndirgeme Mekanizması

Grafen oksit ve grafen arasındaki farklar karbon düzlemine tutunmuş çok sayıda kimyasal fonksiyonel gruba ve düzlem içindeki yapısal kusurlara dayanmaktadır ki her ikisi de elektriksel iletkenliği ciddi biçimde düşürür. Sonuç olarak, grafen oksidin indirgemesinin iki amaca hizmet ettiği düşünülebilir: fonksiyonel gurupların bertaraf edilmesi ve yapısal kusurların onarılması.

Fonksiyonel gurupların bertaraf edilmesi için, göz önüne alınması gereken iki etki daha vardır: Oksijen içeren gurupların bertaraf edilip edilmediği ve bertaraf sonrası uzun menzilli bağlı yapıların onarılıp onarılmadığı; böylece indirgenmiş grafen oksit tabakaları arasında taşıyıcı iletimi için geçiş yollarının oluşup oluşmadığı.

Yapısal kusurların onarımı için, iki ihtimal vardır:

- Yüksek sıcaklıkta grafitleme ve epitaksiyel büyütme ya da
- İlave bir karbon kaynağı ile kusurlu alanda kimyasal buhar çöktürme.

3.4.1. Fonksiyonel Gurupların Bertaraf Edilmesi

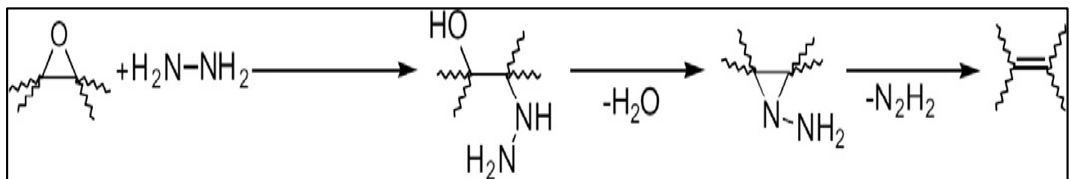
Tek katmanlı grafenin iletkenliği esas olarak karbon düzleminde taşıyıcı iletimine dayanır, sonuç olarak, yüzeye tutunmuş fonksiyonel guruplar onun iletkenliğini etkileyen ana etkindir ki kenarlara tutunmuş fonksiyonel guruplar daha az

etkiler. Sonuç olarak, grafen oksidin indirgenmesi esas olarak düzlemdeki epoksi ve hidroksil gruplarının bertaraf edilmesini amaçlar ki karboksil, karbonil ve ester grupları gibi diğer gruplar kenarlarda bulunurlar ya da kusurlu alanlar indirgenmiş grafen oksit tabakanın iletkenliği üzerinde sınırlı bir etkiye sahiptir. Li ve arkadaşları [133] grafen oksidi hidrazin kullanarak bir çözücü içinde indirgemıştır ve grafen okside tutunmuş karboksil grupları indirgeme sonrasında da muhafaza edilmiştir. Bu indirgenmiş grafen oksit tabakalarının bazik çözelti içinde dağıtılması için kullanılabilir fakat indirgenmiş grafen oksit tabakaların ve filmlerin iletkenliği üzerinde az miktarda olumsuz etkileri vardır.

3.4.1.1. Kimyasal Oksijensizleştirme

Isıl indirgeme için doğru olduğu gibi, bildirilen C/O oranı 15 [116] den fazla olmadığından fonksiyonel grupların kimyasal indirgeme ile de tamamen indirgenmesi zordur. Grafen oksidin kimyasal indirgenmesinin önemli bir özelliği indirgemenin indirgeme ajanının yardımıyla düşük ya da orta sıcaklıklarda gerçekleşebilmesidir. Kimyasal indirgeme işlemi kimyasal tepkimelere dayandığından, kimyasal oksijensizleştirme indirgeyici ajana bağlı olarak belli gruplar için seçimli olabilmektedir.

Fakat kimyasal tepkimelerin karmaşıklığı yüzünden, grafen oksidin kimyasal indirgenmesi tepkimesinin mekanizması çoğunlukla öneridir ve moleküler simülasyonları kullanan az sayıda yayın hidrazinle indirgeme üzerinde mutabıktır. Hidrazinle indirgeme mekanizması ilk olarak Şekil 3.5 da görüldüğü gibi Stankovich ve arkadaşları [112] tarafından önerildi. Bu indirgeme işlemi epoksi grubun hidrazinle hidrazino alkol oluşturmak üzere halka açılması ile başlar ve epoksi açılımı ile üretilen başlangıç türevi aminoaziridin parçayla tepkir ki bu sonradan bağlı grafen ağının yeniden oluşumuyla neticelenen çift bağ oluşumu için di-imidin ısı bertarafına maruz kalır.



Şekil 3.5: Hidrazinle indirgeme için önerilmiş tepkime akışı.

Kim ve arkadaşları [134] yoğunluk fonksiyonel teori hesaplamalarını kullanarak hidrazinle epoksi indirgemesini dikkate aldılar. Onların sonuçları indirgeme tepkimesi esas olarak hidrazinden hidrojen transferi ile başlayan epoksi halka açılması tarafından idare edilmektedir ve indirgeme esnasında imid (NHNH_2) gibi türevlerin oluşumu halka açılma reaksiyonunun enerji bariyer yüksekliğini düşürerek epoksilerin bertaraf edilmesini kolaylaştırmaktadır. Gao ve arkadaşları [135] yoğunluk fonksiyonel simülasyonu hidrazinin fonksiyonel gruplar üzerindeki etkisini daha da aydınlattılar. Onların sonuçları grafen oksidin hidroksil, karbonil ve karboksil gruplarının indirgenmesi için tepkime yolu yokken hidrazin indirgemesinin yalnızca epoksi grupların indirgenmesi ile neticelendiğini gösterdi. Onlar hidrazinle epoksilerin bertaraf edilmesi için birkaç indirgeme yolu tasarladılar ve bütün yollar orijinal yerlerindeki hidroksil gruplarının oluşumu için epoksi gruplarının halka açılması ile başlar. Onların hesaplamalarına göre, aromatik bölge içine tutunmuş hidroksil grupları ortalama sıcaklıklarda bile kararlı değildir ve aromatik bölgelerin kenarlarına taşınabilir ya da uzaklaştırılabilirler ve dehidroksilasyon sonrasında bağlı yapıyı onarırlar. Sonuç olarak, daha basit bir indirgeme izleği ümit edilebilir ki burada grafen oksidin indirgenmesi basitçe epoksi grupların hidroksil grupları oluşturmak üzere halka açılması ve ortalama sıcaklıklarda dehidroksilasyonun bir kombinasyonudur. Bu işlemten sonra, grafen oksidin karbon düzlemi saf grafeninki kadar temiz olabilir. Bu teklif halka açılma reaksiyonları alkali ve asitlerin her ikisi tarafından katalizlenebildiğinden grafen oksidin sıcak alkali çözeltiler [119] ve hidrohalik asitle [117] indirgenmesi tarafından desteklendi.

3.4.1.2. Uzun Menzilli Bağlı Yapıların Onarılması

Grafen oksit indirgemesinin nihai bir hedefi grafeninki kadar yüksek bir elektriksel iletkenliğe erişmektir. İdeal grafende, elektronlar bir grafen tabakasında mikron altı yanal boyutlarda saçılma olmaksızın taşınabilirler. Bu grafenin uzun menzilli balistik taşınımı olarak adlandırılır ki bu onun kusursuz uzun menzilli bağlı yapısına dayanır. Oksitlenmeden sonra bu kusursuz yapı fonksiyonel gruplar ve kusurlar tarafından bozulur. Bu nedenle iletkenliğini geri kazanması bağlı yapının onarılmasına bağlıdır.

Sonuç olarak, grafen oksidin kimyasal reaksiyonlarla indirgenmesi karbon

düzleminin yapısının korunması avantajına sahiptir ve yüksek sıcaklıklarda ısı tavlama çeşitli fonksiyonel grupların yüzeyden ayrılmasını kolaylaştırabilir. Oksijensizleştirme için kimyasal tepkimeler ve ısı tavlamanın bir kombinasyonu ısı ya da kimyasal tek adımlı işlemlerin tek başına olduğundan daha etkilidir. Deneysel olarak şaşırtıcı yükseklikteki 246 gibi bir C/O oranı ve görece yüksek iletkenlik Gao ve arkadaşları [58] tarafından tasarlanan çok adımlı indirgeme ile elde edilmiştir.

4. MALZEME VE YÖNTEM

4.1. Malzemeler ve Gereçler

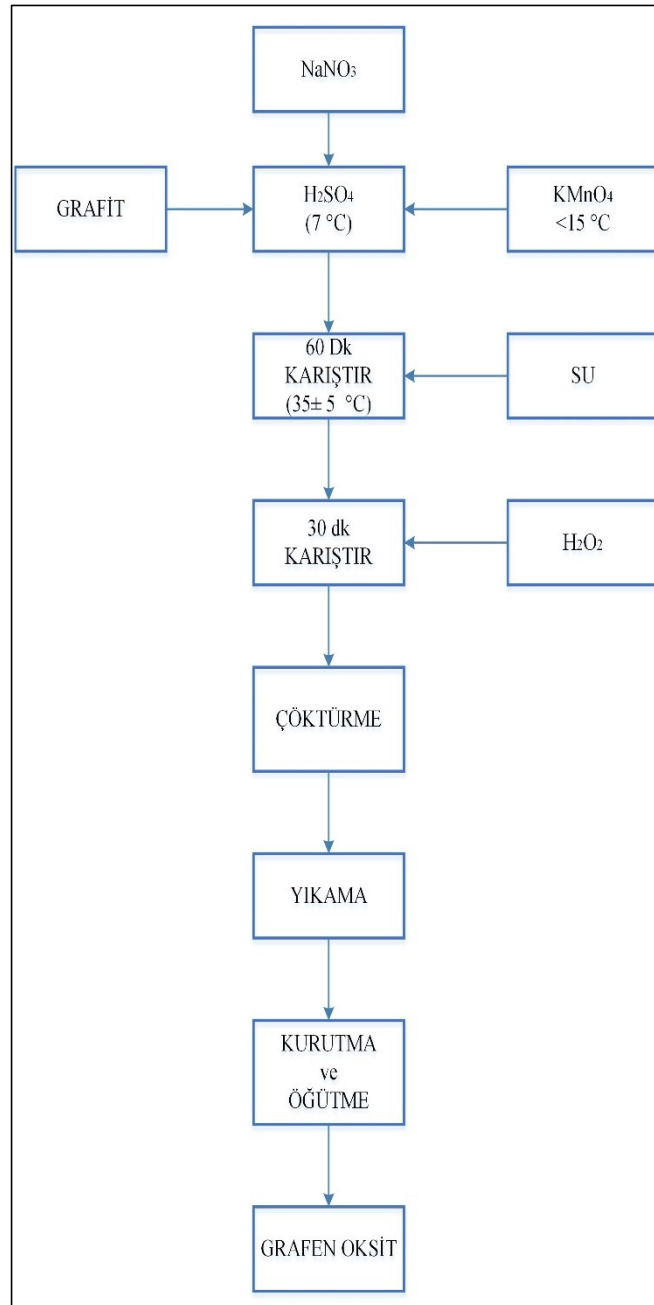
İyileştirilmiş Hummers metodu ile indirgenmiş grafen sentezi için doğal grafit, (Kropfmühl-Graphite), NaNO_3 (98%), H_2SO_4 (95-98%), KMnO_4 (99%) HCl (37% Honeywell), BaCl_2 (5% sulu çözelti), AgNO_3 (1,7% sulu çözelti), NaBH_4 , Hidrazin Hidrat (N_2H_4 50-60 % Sigma Aldrich) kullanılmıştır.

Santrifüj işlemleri için NÜVE NF1200 santrifüj, mikro yapı görüntülemesi için Philips XL 30 SFEG SEM ve Tecnai G2 F20 S-TWIN TEM, kimyasal (elementel) analiz için EDAX dedektör, kristal yapı analizleri için Rigaku RINT 2200 XRD, fonksiyonel grupların tespiti için FT-IR Perkin Elmer 100, Termogravimetrik analiz için Mettler Toledo thermal analysis system TGA/SDTA 851, Raman analizi için Thermo Scientific DXR Raman kullanılmıştır.

4.2. Grafen Oksidin Sentezi

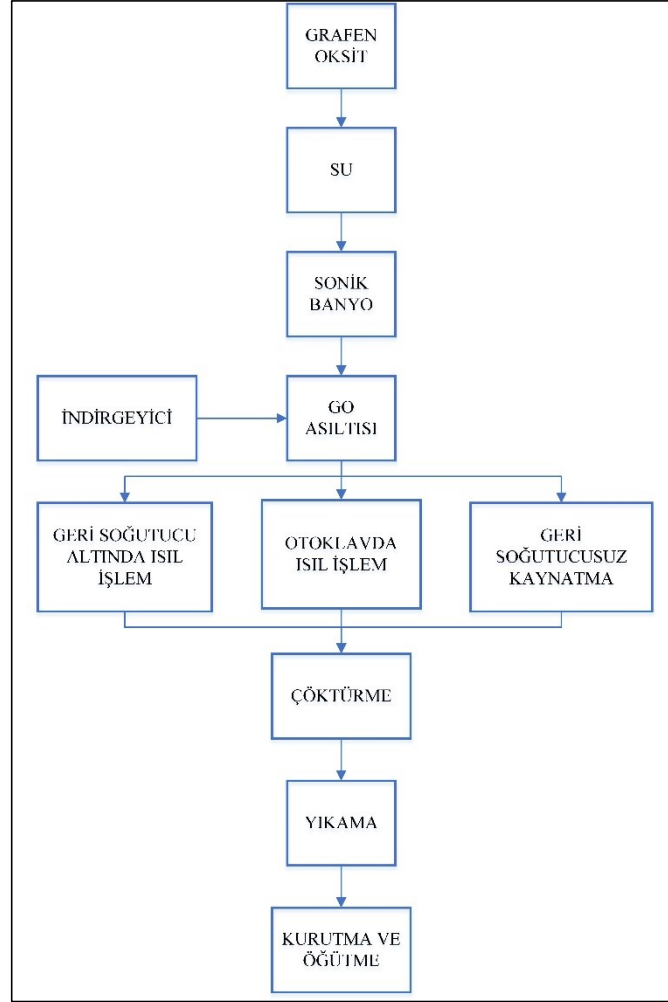
Grafen oksit iyileştirilmiş Hummers metodu ile hazırlanmıştır. Tipik bir sentezde 5 gr sodyum nitrat (NaNO_3) buz banyosunda sıcaklığı 7°C ye getirilmiş sülfürik asit (H_2SO_4) çözeltisine ilave edilir. (230 mL, 95-98%) Manyetik karıştırıcı ile beş dakika karıştırılır. Arkasından 5 gr doğal grafit behere ilave edilir ve beş dakika daha manyetik karıştırıcı ile karıştırılır. Son olarak 25 gr potasyum permanganat (KMnO_4) yavaşça behere eklenir. Potasyum permanganat ilavesi esnasında asıltı sıcaklığı 15°C nin altında tutulmalıdır. Karıştırılan asıltı beherle $35 \pm 5^\circ\text{C}$ deki su banyosuna alınır ve yoğun bir pastanın oluştuğu bir saat boyunca karıştırma sürdürülür. Ardından 400 mL ultra saf su dikkatlice behere ilave edilir. Ultra saf su eklenirken sıcaklık 90°C ye yükselir. Bu aşamada sıcaklık $90 \pm 5^\circ\text{C}$ aralığında tutulur. Bu aralıkta 30 dakikalık bir karıştırma daha uygulanır. Takiben, 60 mL H_2O_2 içeren 1000 mL su asıltıya eklenir. Asıltı rengi koyu kahverengiden sarıya döner. Son olarak, çökelmeyi hızlandırmak amacıyla yüksek derişimli HCl asıltıya ilave edilir. Nihai asıltının katı içeriği 8000 rpm de 5 dk santrifüje tabi tutularak ayrılır. Bu işlemde sonra katı asıltının katı içeriği SO_4^{2-} iyonlarından arındırmak için HCl (3.7%) içerisinde asıltıya alınarak 15 dk karıştırılır. Santrifüjle çöktürme tekrarlanarak katı içerik ayrılır. Bu işlem BaCl^- ile

yapılan muayenede asıltı atık suyunda sülfat iyonlarına rastlanmayıncaya kadar tekrarlanır. Sülfat iyonlarından arındırılan nihai ürün Cl^- iyonlarından arındırmak maksadıyla saf su içerisinde asıltıya alınır. 15 dk manyetik karıştırıcıda karıştırıldıktan sonra santrifüjde çöktürülerek katı çökelti alınıp sıvı kısım atılır. Bu işlem AgNO_3 ile yapılan muayenede atık suda Cl^- iyonlarına rastlanmayıncaya kadar devam ettirilir. Cl^- iyonlarından arındırılan katı ürün 40-80 °C aralığında vakum altında kurutulur ve öğütülür. (Şekil 4.1)



Şekil 4.1: Grafen oksit sentez süreci akış şeması.

4.3. Grafen Oksidin İndirgenmesi

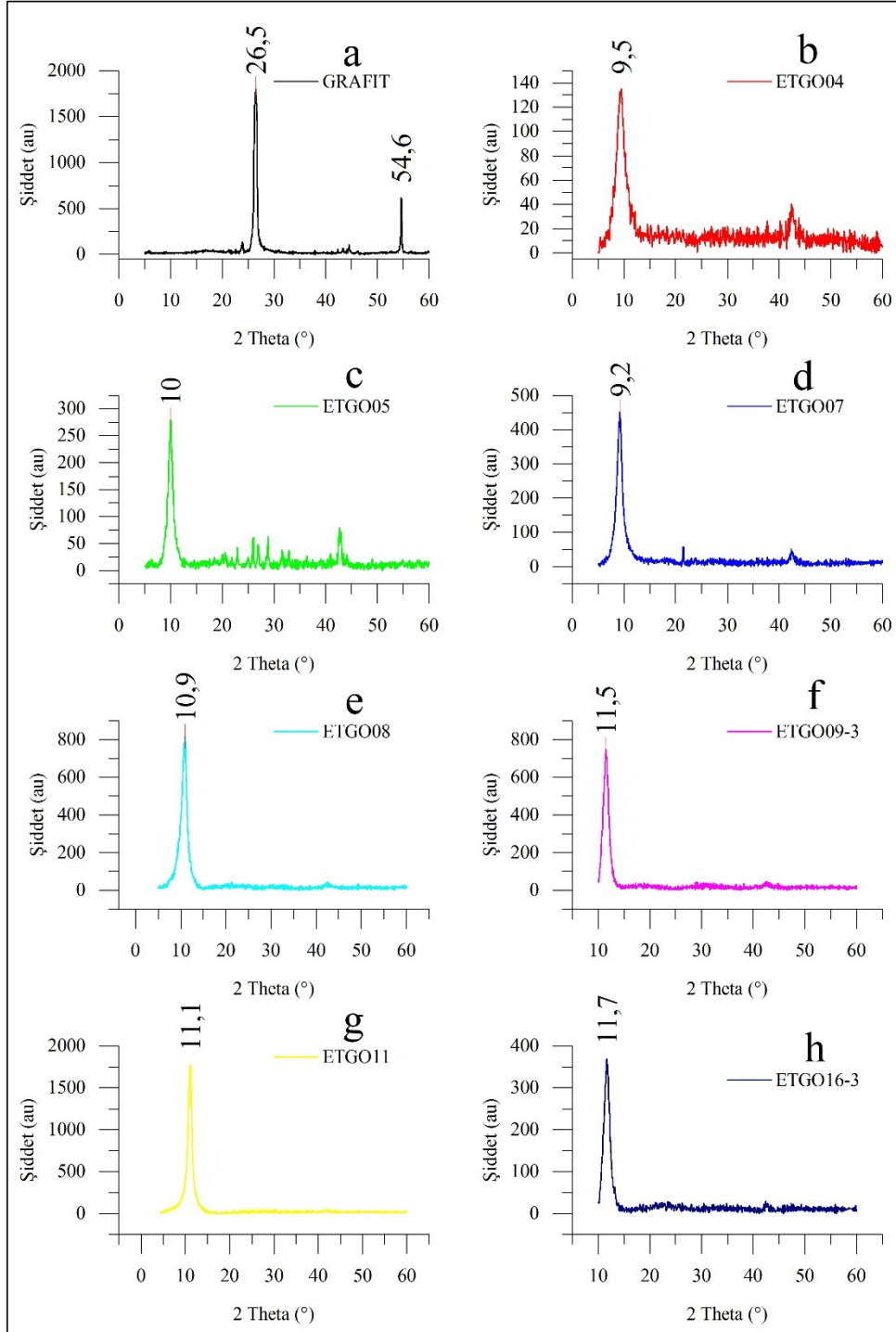


Şekil 4.2: Grafen oksit indirgeme süreci akış şeması.

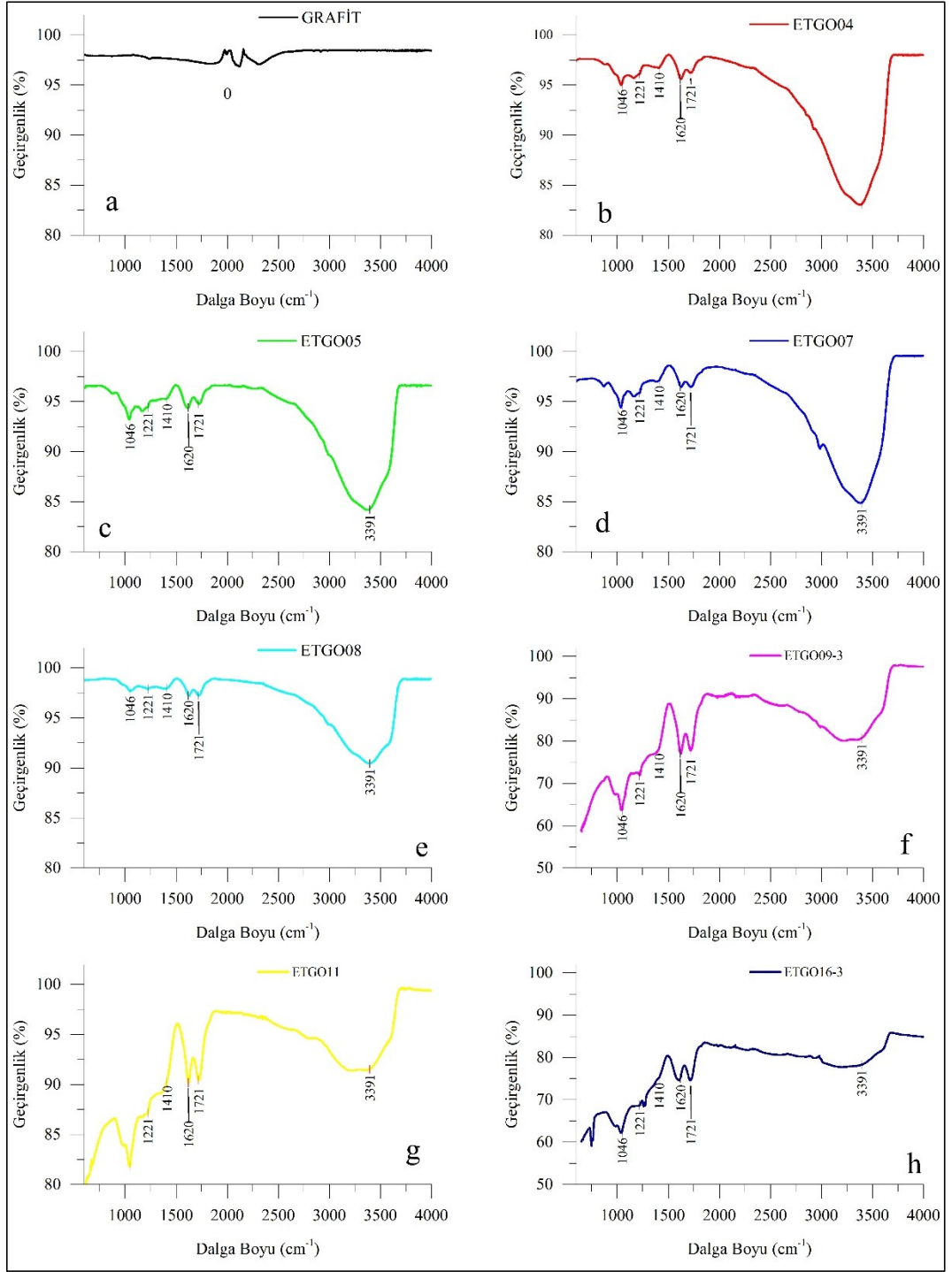
Grafen oksit hidrazin ve sodyum bor hidrür ile indirgenmiştir. Tipik bir indirgemedede GO (0,6gr) 200 mL saf su içerisinde mekanik olarak karıştırıldı. Ultrasonik banyo içerisinde üç saat muamele edilerek iyice dağıtıldı. Arkasından grafen oksit asıltısı karıştırılıyorken 2 gr sodyum bor hidrür ya da 0,25 mL hidrazin asıltıya eklendi. Asıltı otoklav ya da ısıtıcı yardımı ile yağ banyosu içerisinde 80-100 °C ye kadar geri soğutucu altında ya da geri soğutucu olmaksızın 12-24 saat süreyle ısıtıldı. İndirgeme esnasında su seviyesi korundu. Çökelen indirgenmiş grafen oksitler santrifüj ve filtrasyon ile ayrıldı. Ardından aseton, saf su ve etanol ile yıkandı. Yıkayıp çöktürülen indirgenmiş grafen oksitler vakum altında ya da vakum olmaksızın 12-24 saat süreyle etüvde kurutuldu.

5. SONUÇLAR

5.1. Sentezlenmiş Grafen Oksit



Şekil 5.1: X-ışını kırınım desenleri. a) Grafit ve b) ETGO04, c) ETGO05, d) ETGO07, e) ETGO08, f) ETGO09-03, g) ETGO11, h) ETGO16-3 sentezlenmiş grafen oksitler.



Şekil 5.2: FT-IR analiz desenleri. a)Grafit ve b)ETGO04, c)ETGO05, d)ETGO07, e)ETGO08, f)ETGO09-03, g)ETGO11, h)ETGO16-3 sentezlenmiş grafen oksitler.

Bu çalışmada, kontrol edilebilir ve güvenilir bir grafen oksit sentez akışı elde etmek amacına yönelik olarak ayrıştırma ve safsızlıklardan arındırma biçimlerinin etkileri, ultrasonik titreşimin grafen oksidin pullandırılmasına katkısı ve artan sentez başlangıç malzeme miktarının sentez çıktısı olan grafen oksit özellikleri üzerindeki etkileri incelenmiş ve yorumlanmıştır.

Saf grafit, xrd deseninde (002) düzleminden $2\theta = 26^\circ$ de bir pik gösterir. Oksidasyon sonrası (002) düzlem piki oksijen fonksiyonel gruplarının varlığı nedeniyle daha düşük açılara ($9-13^\circ$ civarına) kayar. GO tamamen pullandırıldığında yapısının ortadan kaldırıldığının göstergesi olarak bu pik kaybolur [116], [136] - [157]. Bu incelemeye konu olan çalışmalarda x-ışını kırınım desenlerinden genel itibariyle (Şekil 5.1) grafitten grafen okside dönüşümün başarıldığı görülmektedir.

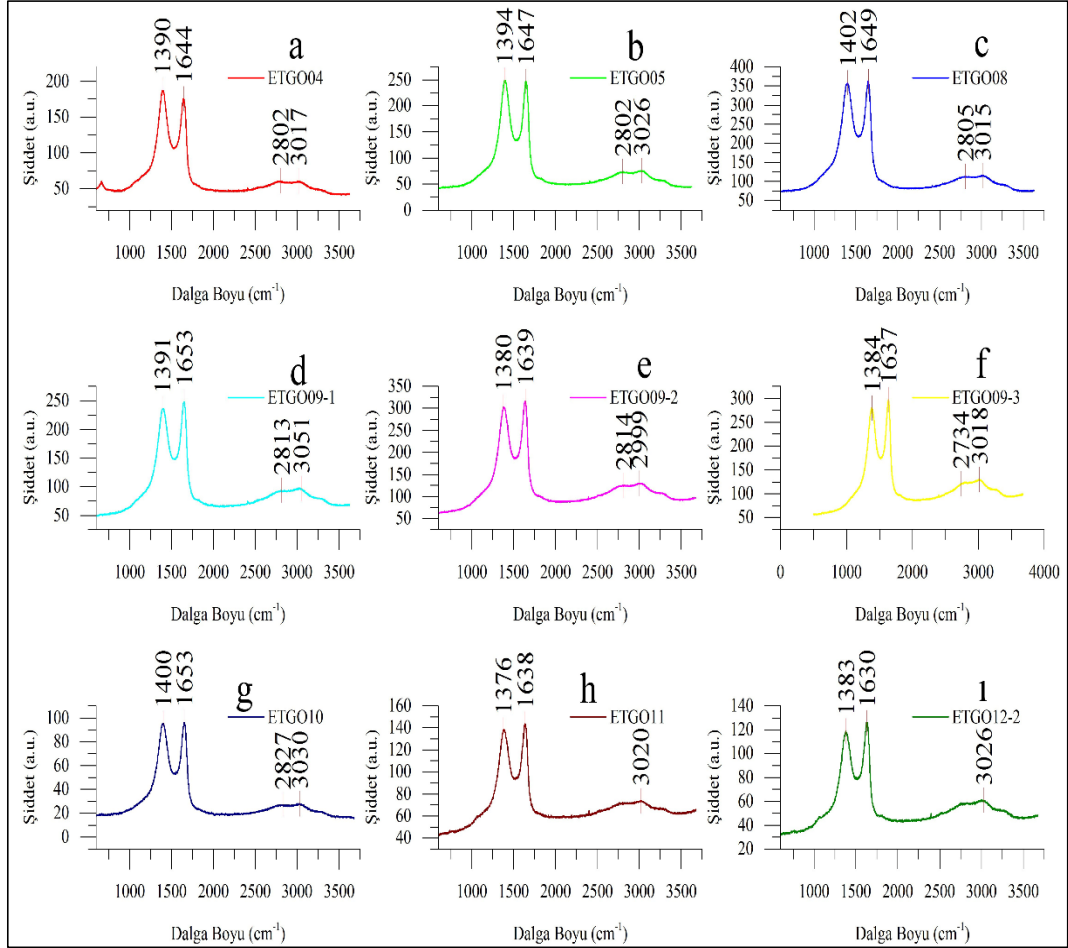
FT-IR analizi deseninde C=O titreşim piki 1721 cm^{-1} de, O-H gruplarının titreşim ve deformasyon pikleri 3391 cm^{-1} ve 1410 cm^{-1} de, C-O gerilme titreşim piki 1221 cm^{-1} C-O(alkoxy) gerilim piki 1046 cm^{-1} de Alkenyl C=C gerilim piki $1680 - 1620\text{ cm}^{-1}$ de gözlemlenmiştir (Şekil 5.2). FT-IR analiz sonuçları oksijen içeren fonksiyonel grupların sentezlenmiş grafen oksit bünyesindeki varlığına işaret etmektedir [137], [139], [146], [148], [158] - [165].

Tablo 5.1: Sentezlenmiş grafen oksitlerin EDX analizi verilerine göre C:O oranları.

Çalışma	Atomik C %	Atomik O %	C:O
ETGO02	71,21	25,76	2,78
ETGO04	69,41	25,40	2,76
ETGO16-1	63,17	23,84	2,68
ETGO03	66,45	25,61	2,60
ETGO08Ç	69,19	27,35	2,55
ETGO08	69,05	27,66	2,50
ETGO16-2	63,23	25,37	2,49
ETGO01	69,16	28,37	2,45
ETGO05	66,47	28,27	2,37
ETGO07A	65,93	28,52	2,31
ETGO09-01	72,39	33,92	2,17
ETGO16-3	59,99	28,16	2,14
ETGO07	63,04	31,77	1,99
ETGO09-03	63,22	35,54	1,79
ETGO09-02	63,06	35,76	1,78
ETGO12	62,15	37,54	1,66
ETGO11	61,74	37,47	1,65
ETGO10	59,89	40,12	1,49

Hazırlama yöntemine bağlı olarak, tipik olarak grafen oksit kimyasal kompozisyonu 4:1 -1.3:1 C:O oranı aralığına karşılık gelen bir aralıkta değişir [23], [61], [84], [100], [101], [116], [143], [166].

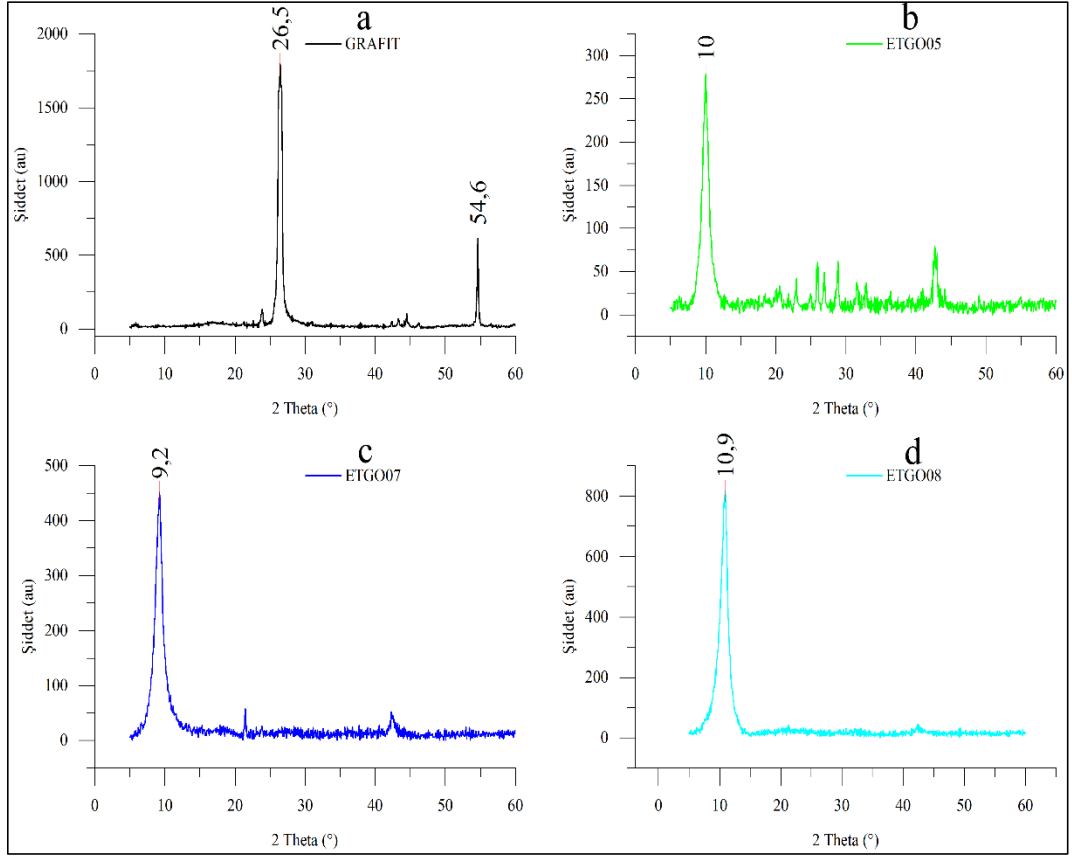
Sentezlenmiş grafen oksitler için C:O oranları genel tablosuna bakıldığında (Tablo 5.1) en yüksek oksitlenme seviyesini ETGO10 çalışmasının gösterdiği görülmektedir. Yüksek miktartlı başlangıç maddesi içeren sentezlerin görece düşük oksitlenme seviyesi gösterdikleri görülmektedir.



Şekil 5.3: Sentezlenmiş grafen oksitlerin Raman analizi desenleri. a) ETGO04, b) ETGO05, c) ETGO08, d) ETGO09-1, e) ETGO09-2, f) ETGO09-3, g) ETGO10, h) ETGO11, i) ETGO12-2 şifreli çalışmalar.

Grafen, Raman deseninde 1350 cm^{-1} de D piki 1585 cm^{-1} de G piki, 2700 cm^{-1} de 2D piki gösterir. G pikinin daha küçük dalga boylarına kayması yığılma ve tabaka sayısında artmaya [9], [91], [105], [167], [168] ve indirgeme sonrasında D ve G piklerinin şiddetlerinin (I_D/I_G) oranındaki artış düzensizlikteki artışa dolayısıyla tabaka sayısında azalmaya [27], [89], [152], [158], [169] - [171] gösterge kabul edilmektedir. Bu çalışma kapsamında sentezlenen GO'lerin Raman analizi desenlerinde (Şekil 5.3) G pikleri 1585 den daha küçük dalga boylarına kaymış gözükmemektedir. Bu durum sentezlenen GO'lerin az tabakalı yapıda olduklarına gösterge kabul edilebilir.

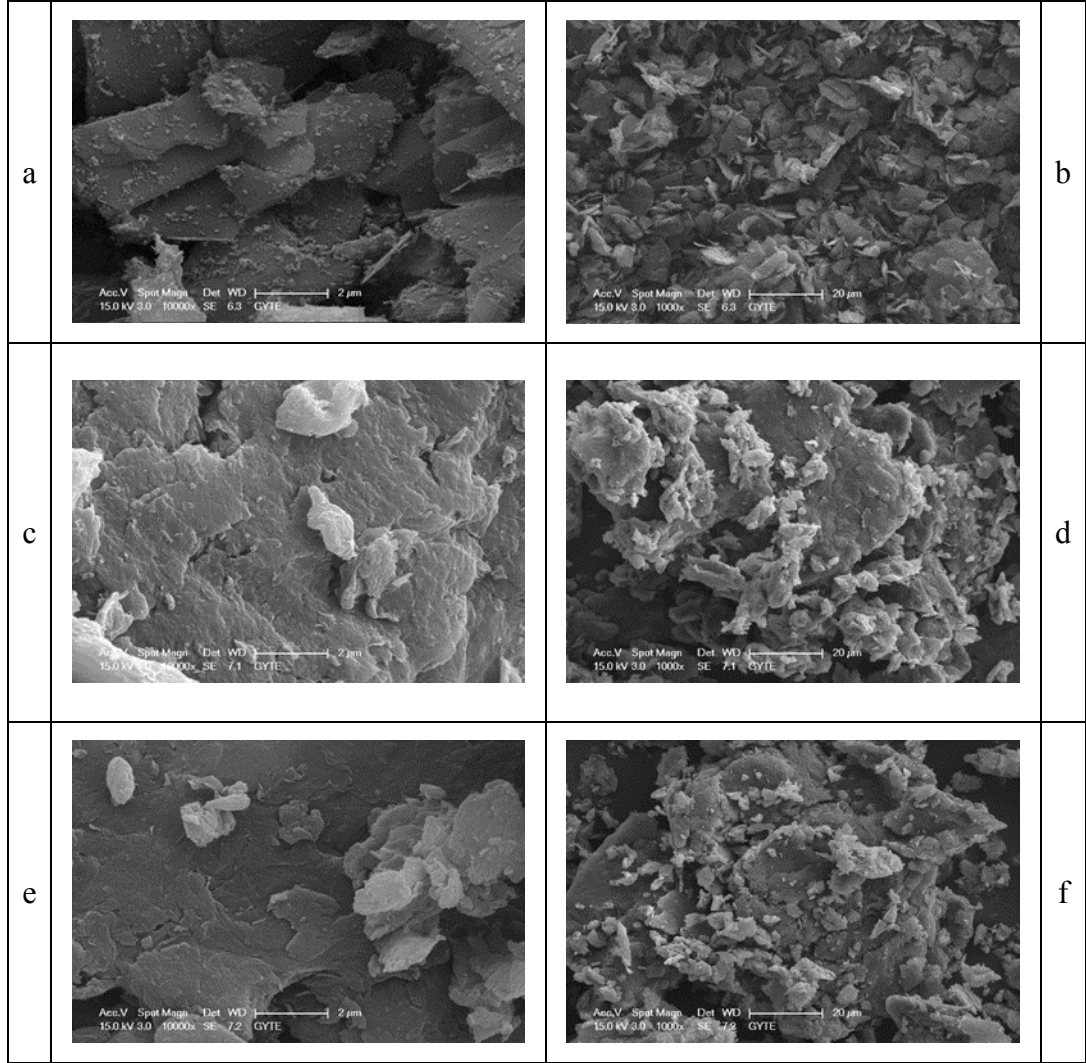
5.1.1. Susuzlaştırma Yönteminin Grafen Oksit Özelliklerine Etkisinin İncelenmesi



Şekil 5.4: X-ışını kırınım desenleri. a) Grafit ve b) ETGO05, c) ETGO07 d) ETGO08 sentezlenmiş grafen oksitler.

Susuzlaştırma yönteminin GO'nin özelliklerine etkisinin incelendiği ETGO05, ETGO07 ve ETGO08 şifreli çalışmaların x-ışını kırınım desenleri (Şekil 5.4) grafitten grafen okside dönüşümün gerçekleştiğini göstermektedir. ETGO05 çalışmasına kadar susuzlaştırma işlemi etüvde kurutma ile gerçekleştirildi. ETGO05 x-ışını kırınım deseninde görülen safsızlıkların ETGO07 x-ışını kırınım deseninde oldukça azaldığı görülmektedir. Bu durum, susuzlaştırma işleminde 40 °C de 720 dakika etüvde kurutmanın terk edilerek yine aynı süre ile 55 °C de manyetik karıştırıcı marifetiyle karıştırılarak susuzlaştırma işleminin uygulanmasının sonucu olmalıdır. ETGO07 ile ETGO08 in x-ışını kırınım desenleri mukayese edildiğinde safsızlık belirtilerinin görünmez olduğu söylenebilir. Bu iki çalışma arasındaki temel fark; sentez sonrası ilk süzme işleminin filtre kâğıdından süzme yerine santrifüjde çöktürme biçiminde uygulanmasıdır. Bu işlemin safsızlıkların uzaklaştırılmasına katkıda bulunduğu söylenebilir.

Grafit ile ETGO05 ve ETGO08 çalışmalarının SEM görüntüleri (Şekil5.5) diğer araştırmacıların yayınladığı az tabakalı GO SEM görüntüleriyle [23], [112], [152], [157], [169], [172] benzeşmekle beraber değişimin nano boyutlardaki biçimi hakkında çalışmanın geneline teşmil edilebilecek bir bilgi sunmamaktadır.



Şekil 5.5: SEM görüntüleri. a) Grafit (2 µm), b) Grafit (20 µm) ve c) ETGO05 (2 µm), d)ETGO05 (20 µm) , e) ETGO08 (2 µm) , f) ETGO08 (20 µm) sentezlenmiş grafen oksitler.

Grafit ile ETGO05 ETRGO07 ve ETGO08 şifreli çalışmaların EDX analizi verilerine göre C:O oranları (Tablo 5.2) oksidasyon sonrasında 19 dan ~2,5 civarına düşmüştür. Bu üç çalışmadan en iyi C:O oranına sahip olanı 1,99 C:O oranı ile ETRGO07 şifreli çalışmadır. FT-IR analizi desenlerinden (Şekil 5.2) hidroksil, karboksil ve epoksi gruplarının varlığına gösterge sayılabilecek O-H, C=O, C-O, C=C bağlarına işaret eden pikler görülmektedir [137], [139], [146], [148], [158] - [165].

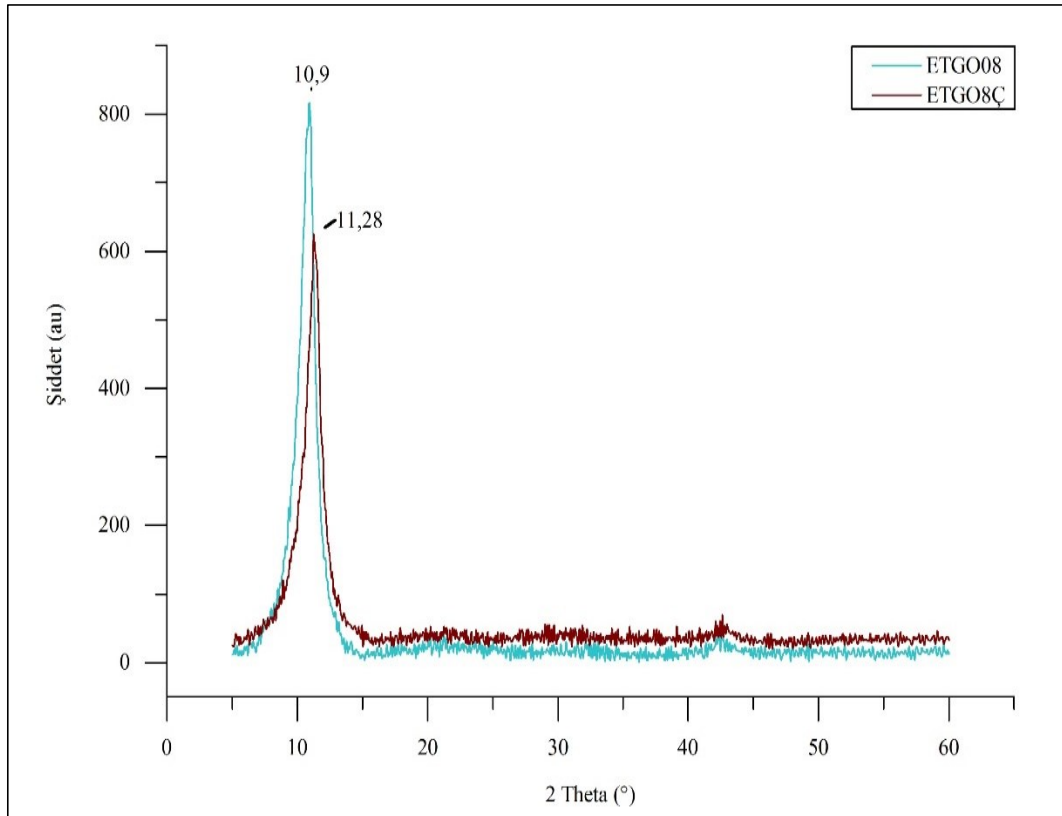
Tablo 5.2: Grafit ve ETGO05 ve ETGO08 şifreli sentezlenmiş grafen oksitlerin EDX analizi verilerine göre C:O oranları.

Çalışma	Atomik C %	Atomik O %	C:O
Grafit	94,6	4,98	19
ETGO07	63,04	31,77	1,99
ETGO08	69,05	27,66	2,5
ETGO05	66,47	28,27	2,37

5.1.2. Düşük Devirli Santrifüj Uygulayarak Sınıflandırmanın Grafen Oksit Özelliklerine Etkisinin İncelenmesi

ETGO08 çalışmasına kadar sentez sonrasında düşük devirli santrifüj ile ayırıştırma işlemi uygulandığından sentez verimi ağırlıkça %45 in altında gerçekleşmekte idi. Bu çalışmada sentez hasılasının santrifüjle ayırıştırılıp atılan kısmı (ETGO08Ç) ile ana ürün olarak değerlendirilen kısmı ayrı ayrı işlenerek analiz edildi.

X-ışını kırınım desenleri (Şekil 5.6) grafen okside dönüşme bakımından bir farklılık göstermediklerine işaret etmektedir. Elementel analiz sonuçları (Tablo 5.3) da oksitlenme seviyelerinin benzerliğine işaret etmektedir.

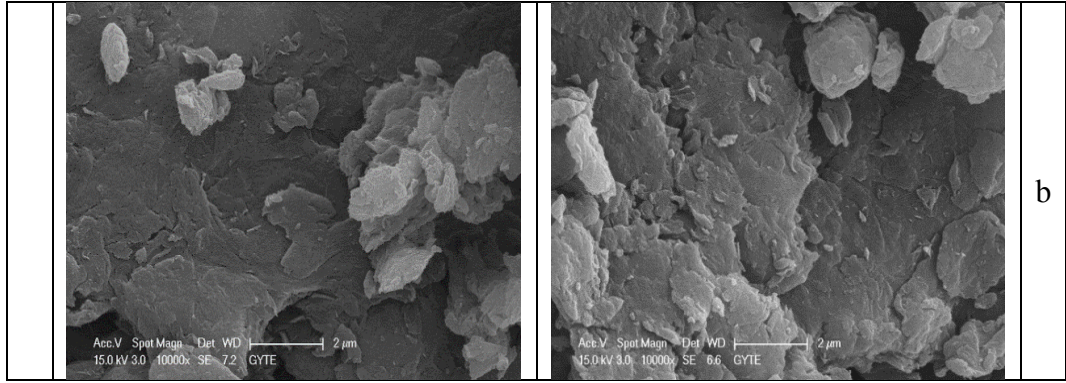


Şekil 5.6: ETGO08 ve ETGO08Ç şifreli sentezlenmiş grafen oksitlerin x-ışını kırınım desenleri.

Tablo 5.3: ETGO08 ve ETGO08Ç şifreli sentezlenmiş grafen oksitlerin EDX analizi verilerine göre C:O oranları.

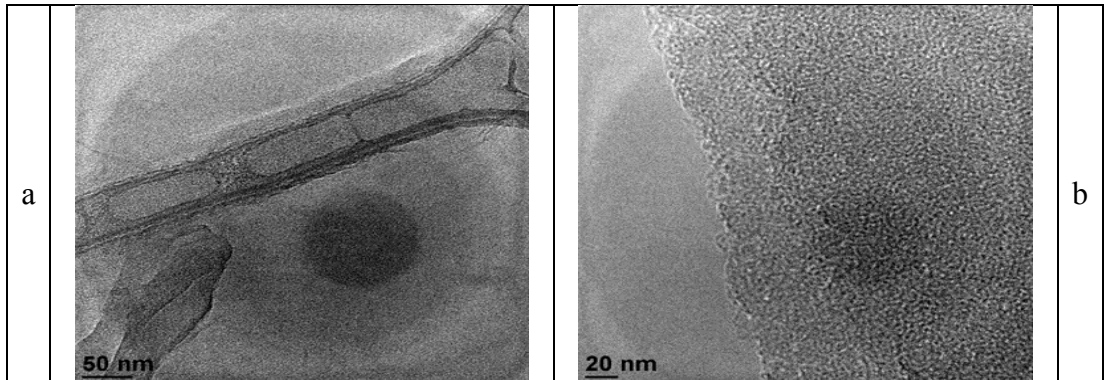
Çalışma	Atomik C %	Atomik O %	C:O
ETGO08Ç	69,19	27,35	2,55
ETGO08	69,05	27,66	2,5

ETGO08 ve ETGO08Ç numunelerinin SEM görüntüleri (Şekil 5.7) de morfolojik benzerliğin göstergesidir.



Şekil 5.7: SEM görüntüleri. a) ETGO08 (2 µm), b) ETGO08Ç (2 µm) şifreli sentezlenmiş grafen oksitler.

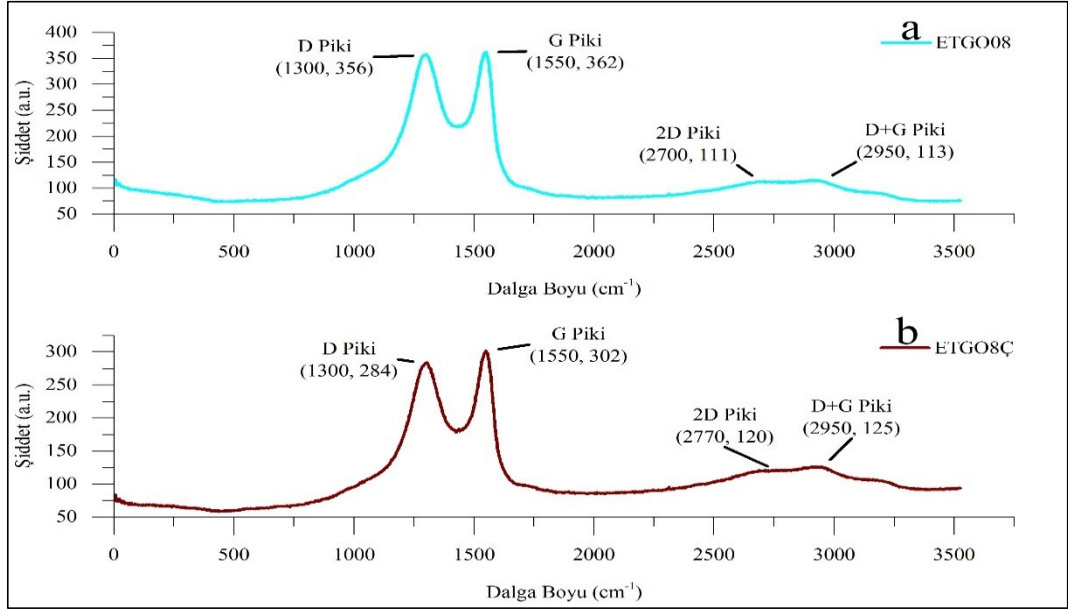
Bu numunelerin TEM görüntüleri (Şekil 5.8) ETGO08Ç numunesinin öncesinde sentez ana çıktısı olarak ayrılan ETGO08 den daha kaba bir yapıda olmadığına gösterge olarak kabul edilebilir.



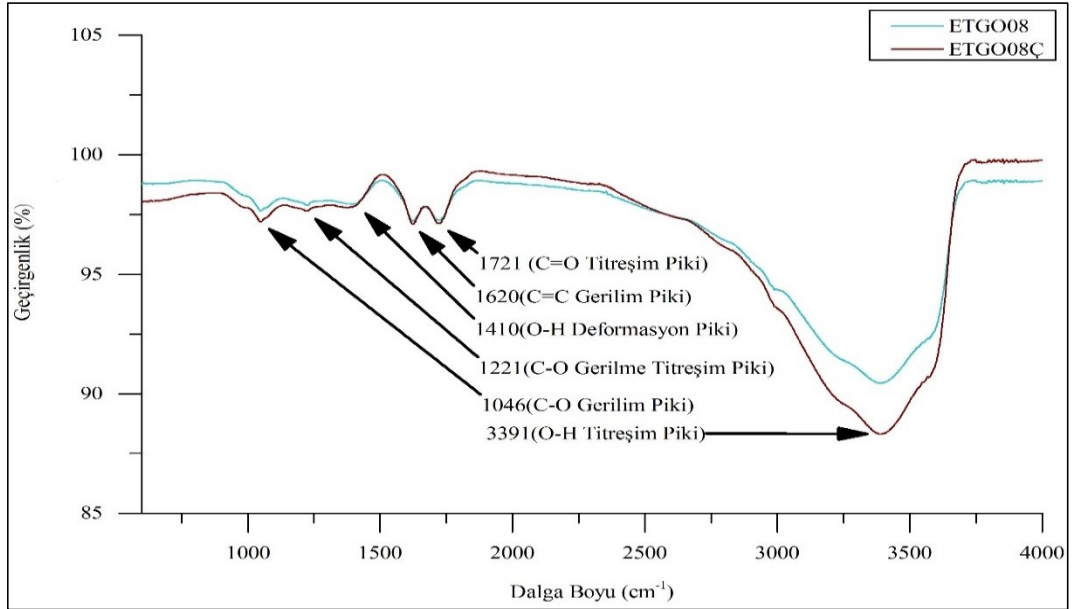
Şekil 5.8: Sentezlenmiş grafen oksitlerin TEM görüntüleri. a) ETGO08 (50 nm), b) ETGO08Ç (20 nm) ölçekli görüntüler.

Raman analizi desenleri (Şekil 5.9) de I_D/I_G oranı ETGO08 de 0,98 iken ETGO08Ç de 0,94 değeri ile düzensizlikte nispi farklılığa [173] işaret etse de yapısal

benzerliği destekleyici niteliktedir. FT-IR desenleri (Şekil 5.10) de bağlı fonksiyonel grupların türleri bakımından benzerliği gösterir.



Şekil 5.9: Sentezlenmiş GO'lerin Raman analizi desenleri. a) ETGO08 ve b) ETGO08Ç şifreli çalışmalar.



Şekil 5.10: ETGO08 ve ETGO08Ç şifreli sentezlenmiş grafen oksitlerin FT-IR desenleri.

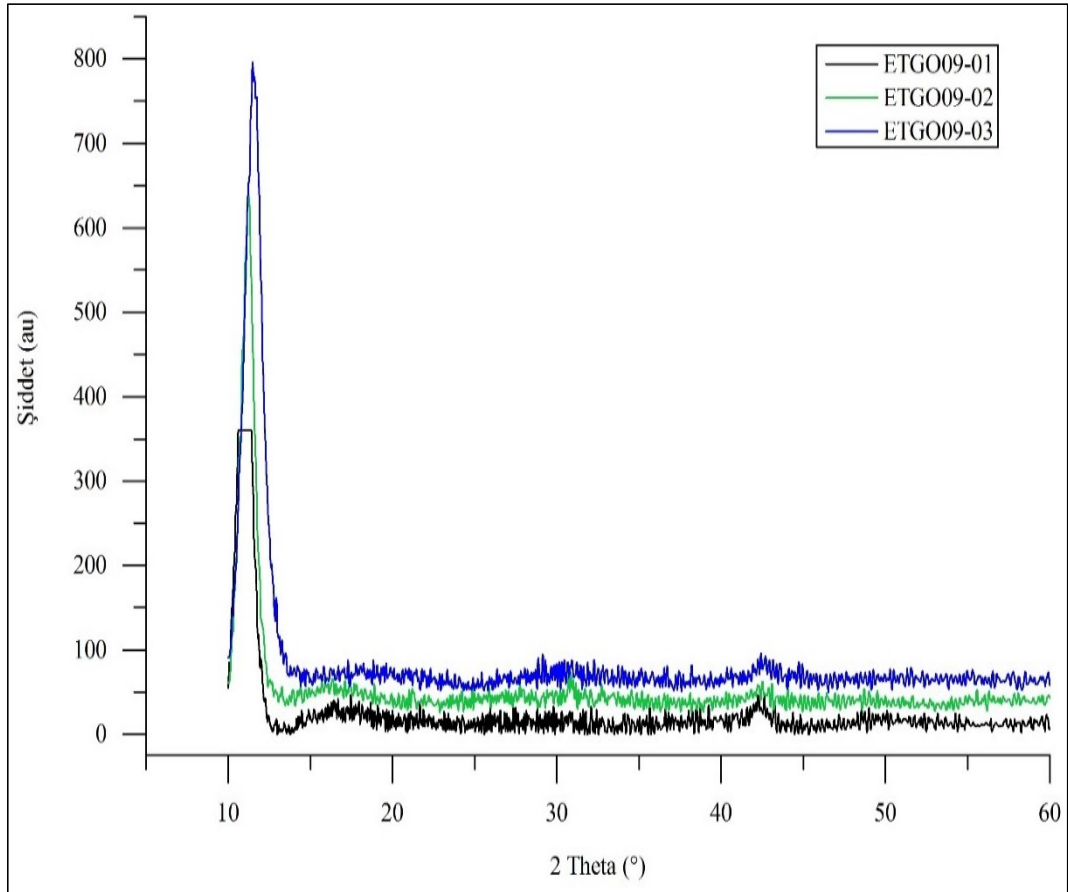
ETGO08 ve ETGO08Ç çalışmalarına ait numunelerin analizlerinin yukarıda zikredilen sonuçlarına dayanarak sentez sonrası ayrıştırma işleminin elde edilmek istenen çıktıya benzer nitelikli ürünlerin kaybına yol açtığı sonucuna varılarak; bu

işlem sentez akışından çıkartılmıştır. Böylelikle %45 civarında olan sentez verimi %75 düzeylerine yükseltilmiştir.

5.1.3. Ultrasonik Titreşim Uygulaması ve Süresinin Grafen Oksit Yapısına Etkisinin İncelenmesi

Bu çalışma aynı şartlarda gerçekleştirilmiş bir sentezin hacimsel olarak üçe bölünmesiyle elde edilen üçlünden ibarettir. Bu kısımlardan ETGO09-1 olarak kodlanan herhangi bir ultrasonik titreşime tabi tutulmazken ETGO09-2 kısmı 30 dakika, ETGO09-3 kısmı da 60 dakika boyunca ultrasonik titreşime tabi tutulmuşlardır.

ETGO09 üçlü çalışmasının x-ışınları kırınım deseni (Şekil 5.11) grafen okside dönüşüm bakımından bir farklılık göstermemektedir. Elementel analiz sonuçlarından hesaplanan C:O oranları (Tablo 5.4) ETGO09-1 in nispeten daha yüksek bir C:O oranına sahip olduğunu göstermektedir.

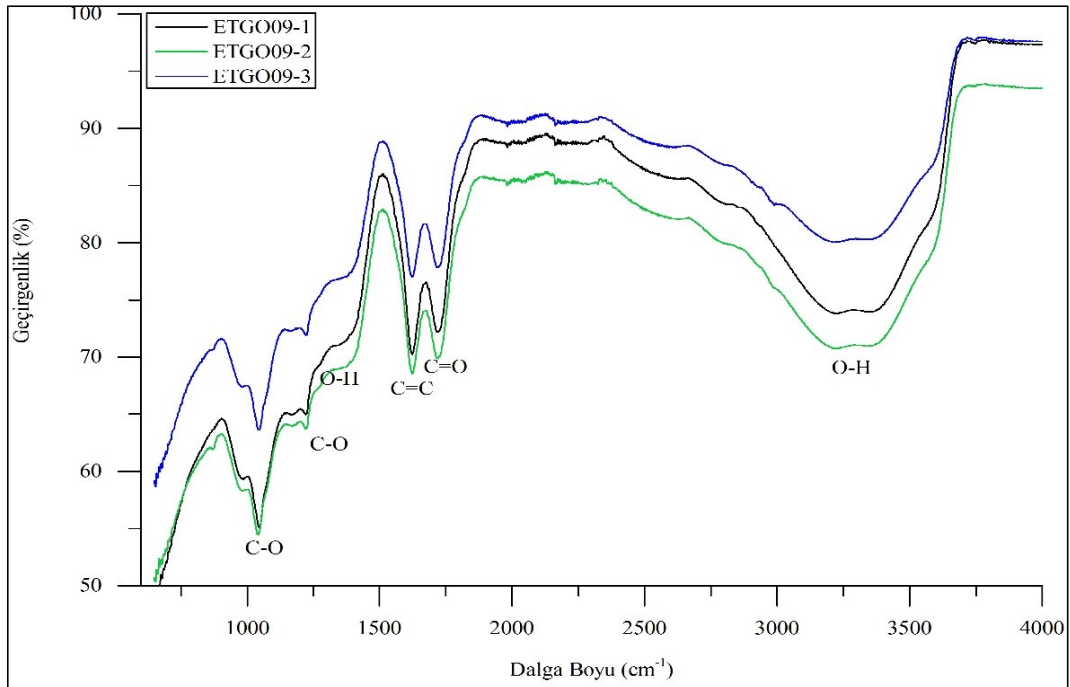


Şekil 5.11: ETGO09-1, ETGO09-2, ETGO09-3 şifreli sentezlenmiş grafen oksitlerin x-ışını kırınım desenleri.

Tablo 5.4: ETGO09-1, ETGO09-2, ETGO09-3 şifreli sentezlenmiş grafen oksitlerin EDX analizi verilerine göre C:O oranları.

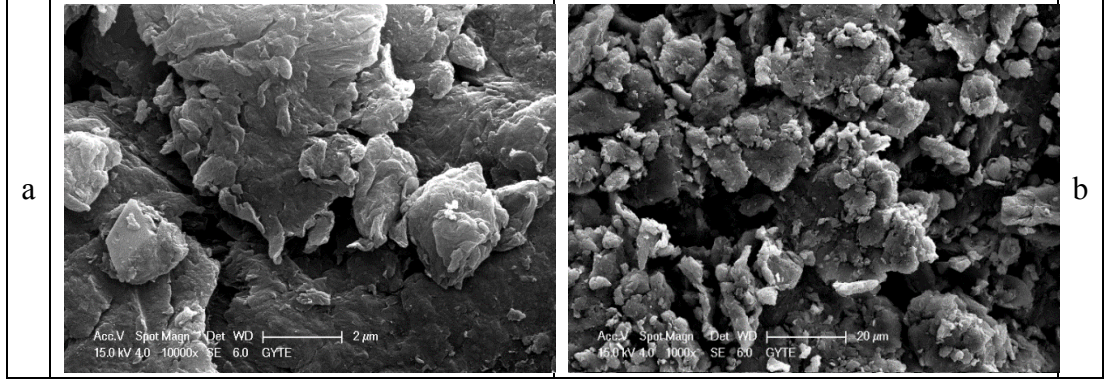
Çalışma	Atomik C %	Atomik O %	C:O
ETGO09-01	72,39	33,92	2,17
ETGO09-03	63,22	35,54	1,79
ETGO09-02	63,06	35,76	1,78

FT-IR analiz sonuçları (Şekil5.12) fonksiyonel grupların türü bakımından bir farklılaşma meydana gelmediği fikrini oluşturmaya yatkındır. Fonksiyonel grupların bağ türleri bakımından dikkate değer bir farklılaşma meydana gelmediği halde C:O oranının daha yüksek çıkması karbonla tek bağ yapan fonksiyonel grupların miktarının nispeten daha fazla oluşuna bağlanabilir C=O bağları C-O ya da O-H bağlarına nispetle daha zor koparılabildiğinden bu olumlu bir durumdur. Fakat incelemenin konusu olan ultrasonik titreşimle muamelenin oksidasyon seviyesine etkisi hususunda olumlu katkı göstergesi sayılabilecek bir bulgu elde edilememiştir.

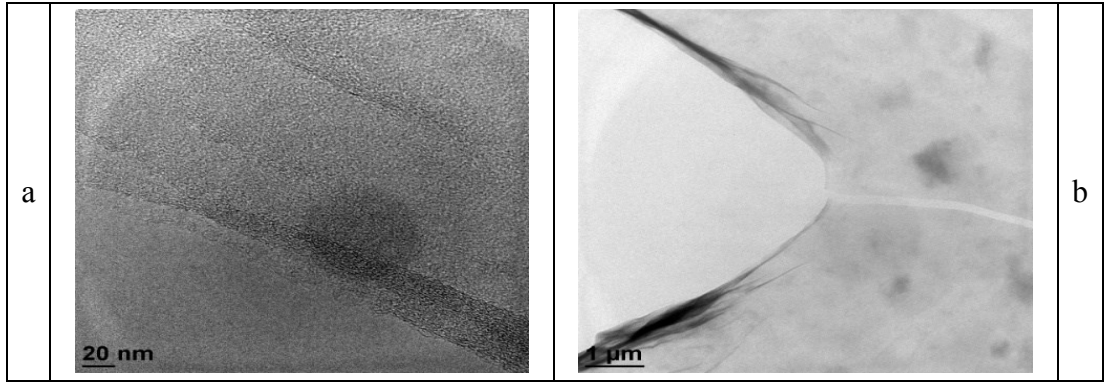


Şekil 5.12: ETGO09-1, ETGO09-2, ETGO09-3 şifreli sentezlenmiş grafen oksitlerin FT-IR desenleri.

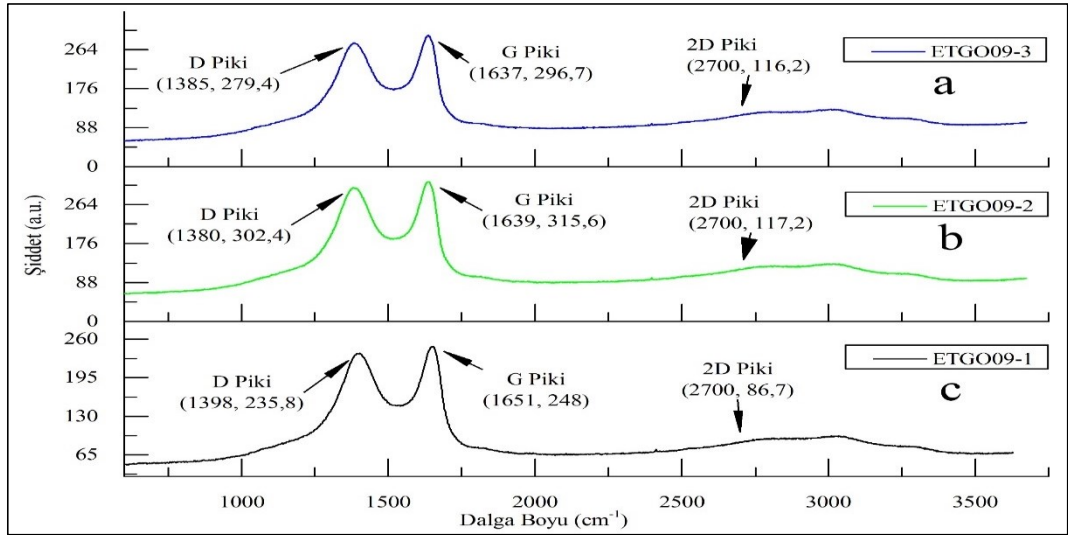
ETGO09-1 taramalı (Şekil 5.13) ve geçirimli (Şekil 5.14) elektron mikroskobu görünümü de bir farklılaşmaya dair belirgin emareler içermemektedir.



Şekil 5.13: ETGO09-1 şifreli sentezlenmiş grafen oksidin SEM görüntüleri. a) 2 μm , b) 20 μm ölçekli görüntüler.



Şekil 5.14: ETGO09-3 şifreli sentezlenmiş grafen oksidin TEM görüntüleri. a) 20 nm, b) 1 μm ölçekli görüntüler.



Şekil 5.15: Sentezlenmiş grafen oksitlerin Raman analizi desenleri. a) ETGO09-1, b) ETGO09-2, c) ETGO09-3 şifreli çalışmalar.

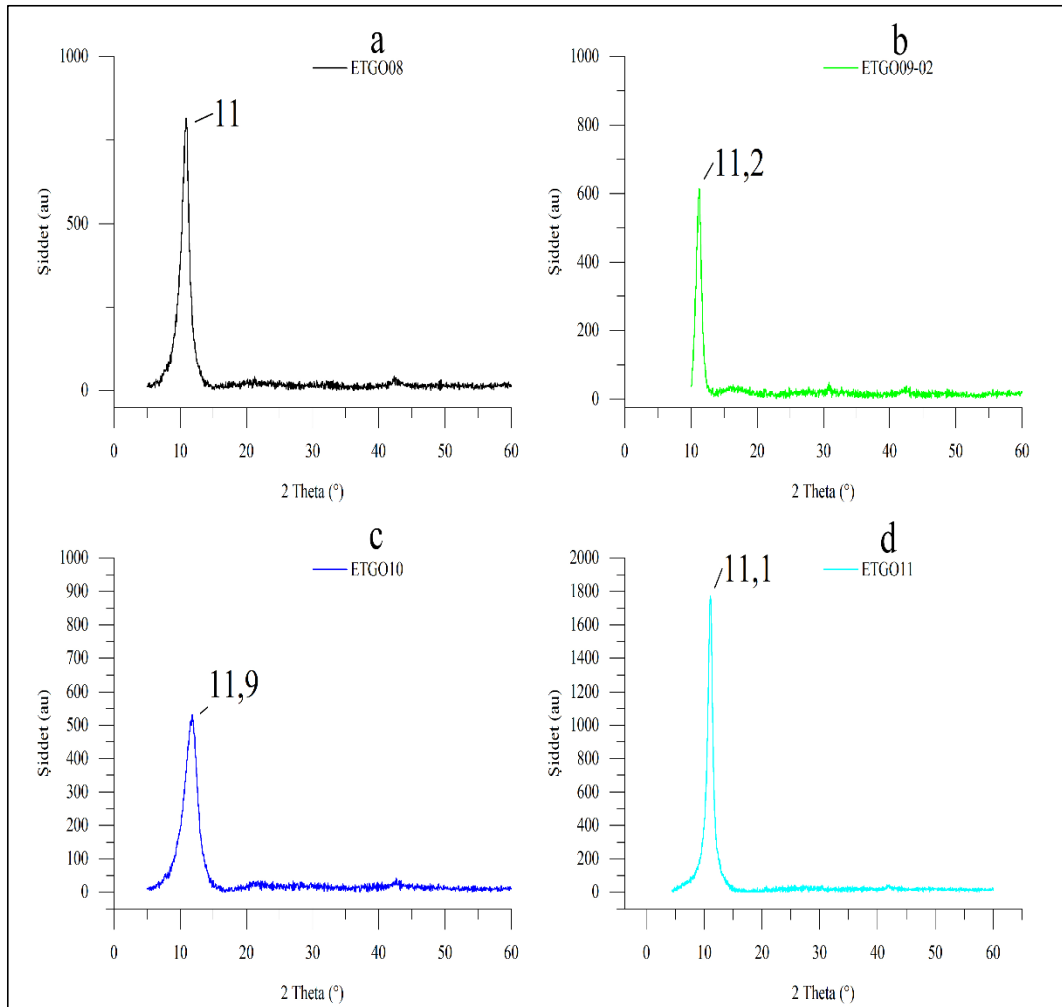
ETGO09-1, ETGO09-2, ETGO09-3 numunelerinin Raman analizi desenleri (Şekil 5.15) yaklaşık 0,95 lik I_D/I_G düzensizlik oranı gösterdikleri için pik

şiddetlerindeki farklılaşmaya rağmen, ultrasonik muamelenin olumlu katkısına delil sayılamaz.

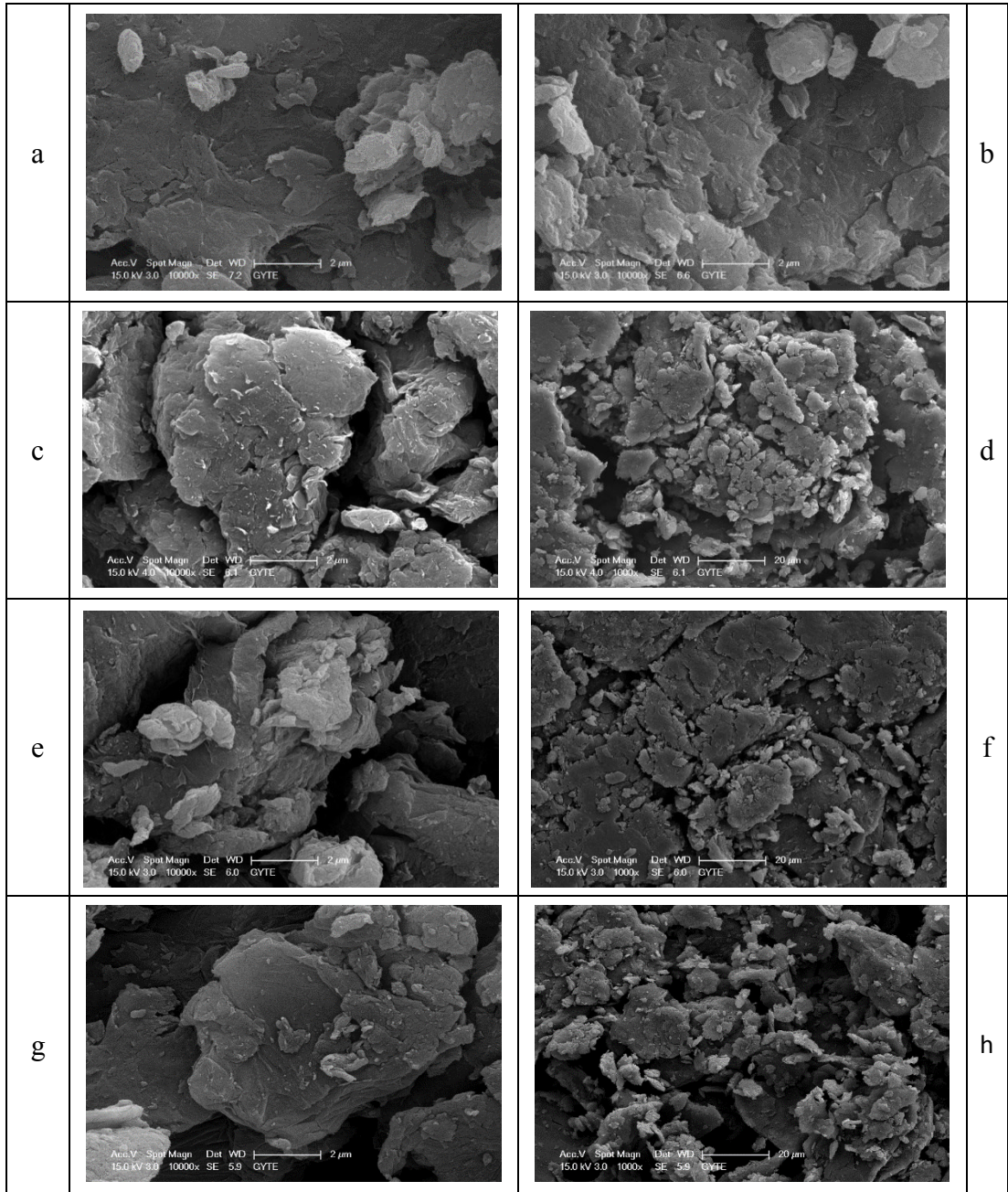
5.1.4. Artan Sentez Başlangıç Miktarının Sentezlenen Grafen Oksit Özelliklerine Etkisinin İncelenmesi

Çalışmamızın ana hedeflerinden biri olan on gramlar mertebesinde grafen oksit üretimi için girdi başlangıç miktarını ilk etapta 1 gramdan 5 gr ma, bir sonraki etapta da 5 gr dan $2 \times 10 = 20$ gr lık grup sentez çalışmalarına yönelindi. Bu bağlamda ilk olarak ETGO08, ETGO09-2, ETGO10 ve ETGO11 çalışmaları mukayese edildi:

ETGO08 (1g), ETGO09-2 (3g), ETGO10 (5g) ve ETGO11 (5g) çalışmalarının x-ışını kırınım desenleri (Şekil 5.16) grafen okside dönüşüm bakımından belirgin farklılaşmalar içermemektedir.



Şekil 5.16: Sentezlenmiş grafen oksitlerin x-ışını kırınım desenleri. a) ETGO08, b) ETGO09-2, c) ETGO10, d) ETGO11 şifreli çalışmalar.



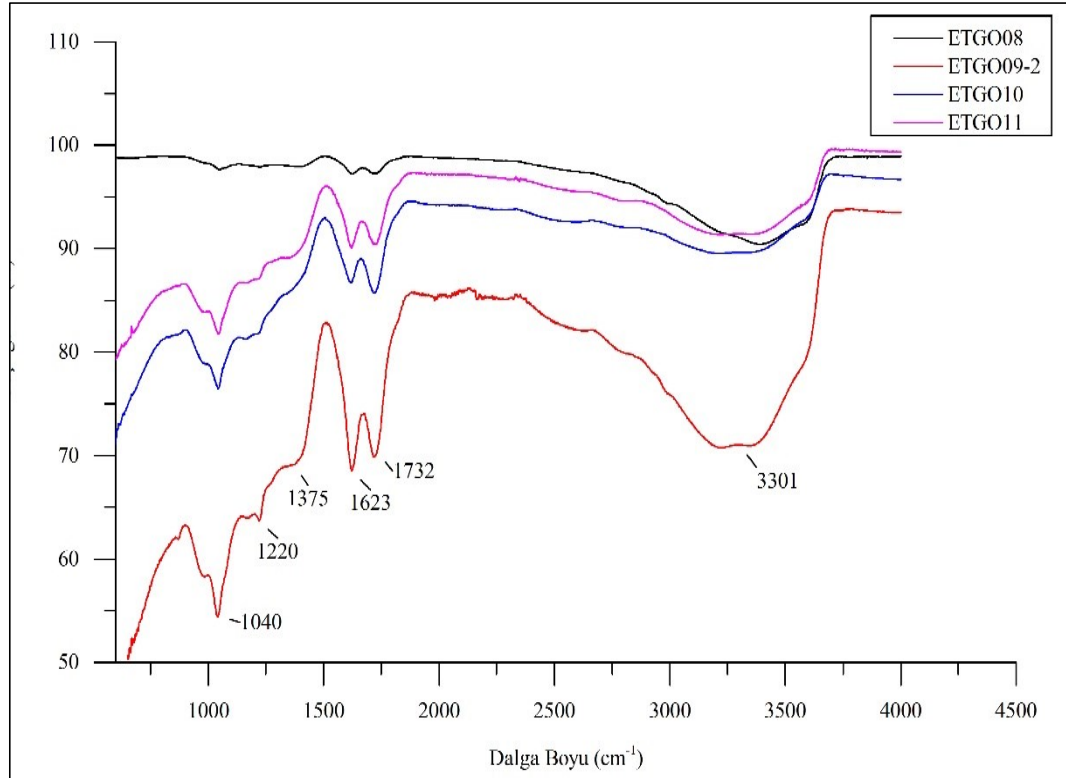
Şekil 5.17: Sentezlenmiş grafen oksitlerin SEM görüntüleri. a) ETGO08 (2 μm) , b) ETGO08 (20 μm), c) ETGO09-2 (2 μm), d) ETGO09-2 (20 μm), e) ETGO10 (2 μm), f) ETGO10 (20 μm), g) ETGO11 (2 μm), h) ETGO11 (2 μm) ölçekli görüntüler.

Bu numunelerin elementel analiz verilerinden (Tablo 5.5) hesaplanan C:O oranlarında 2,5 dan 1,49 a doğru bir düşüş gözükmemektedir. Bu düşüş oksitlenme derecesinde artışa işaret kabul edilebilir. C:O oranındaki %40 civarındaki düşüşe rağmen bu gruptaki numunelerin SEM görüntülerinde (Şekil 5.17) dikkate değer morfolojik farklılaşmanın görülmemesi tabakalı grafen oksidin susuzlaştırma-kurutma esnasında yığın oluşturma eğiliminde olmasına bağlanabilir.

Tablo 5.5: ETGO08, ETGO09-2, ETGO10, ETGO11 in EDX analizi verilerine göre C:O oranları.

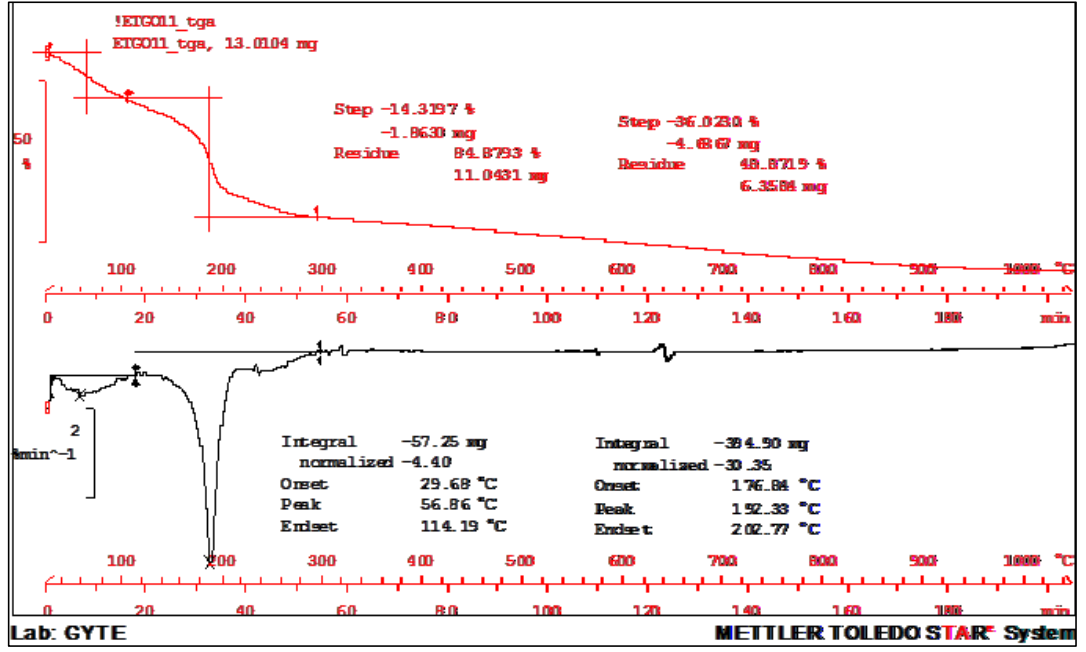
Çalışma	Atomik C %	Atomik O %	C:O
ETGO08	69,05	27,66	2,5
ETGO09-02	63,06	35,76	1,78
ETGO11	61,74	37,47	1,65
ETGO10	59,89	40,12	1,49

Oksitlenme seviyesinin giderek iyileştiği FT-IR desenleri (Şekil 5.18) tarafından da desteklenmektedir.



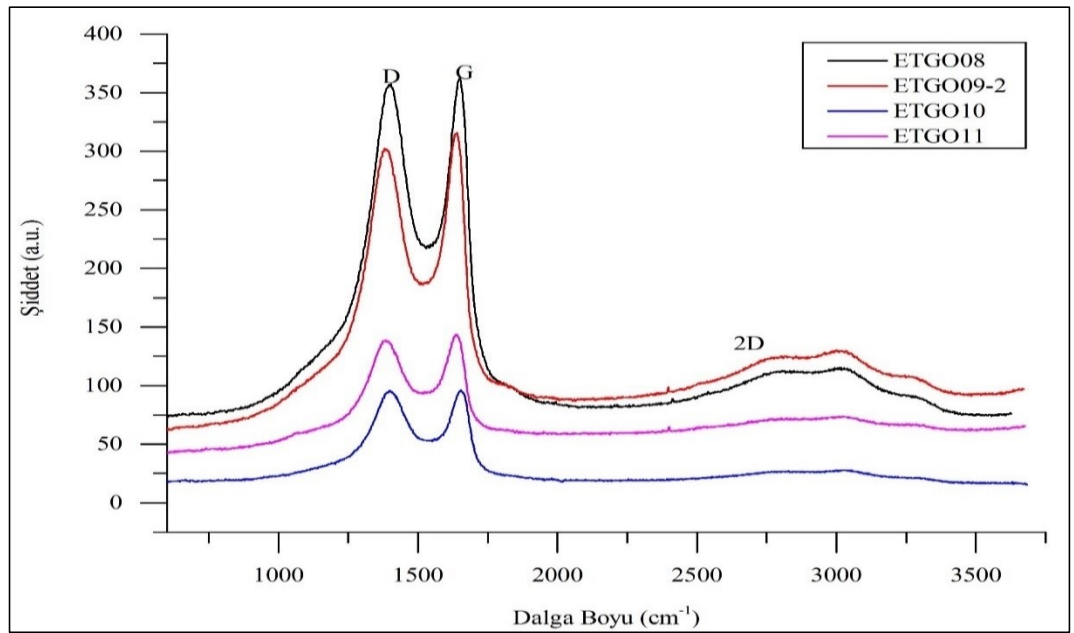
Şekil 5.18: ETGO08, ETGO09-2, ETGO10, ETGO11 şifreli sentezlenmiş grafen oksitlerin FT-IR desenleri.

ETGO11 numunesinin TGA verilerinin (Şekil 5.19) de gösterdiği gibi grafen oksit ısıtılarak kararsız olsa ve 100 °C ye ısıtmakla kütle kaybetmeye başlasa da ana kütle kaybı oksijen içeren değişken grupların piroliz yoluyla CO, CO₂ ve buhara dönüşmesi sonucu 200 °C de olmaktadır. Grafen oksidin termal bozunması malzemenin hızlı termal genişlemesi ile neticelenen şiddetli bir gaz salınımıyla birlikte gerçekleşir [112].



Şekil 5.19: ETGO11 şifreli sentezlenmiş grafen oksidin TGA verileri.

ETGO08,ETGO09-2, ETGO10 ve ETGO11 şifreli sentezlenmiş GO'lerin Raman desenleri (Şekil 5.20) sırasıyla yaklaşık 1-0,94-0,93-0,96 I_D/I_G düzensizlik oranlarına işaret etmektedir. Bu verilere dayanarak düzensizlikle sentez miktarı arasında doğrusal bir ilişki kurulması pek mümkün gözükme de bu durum artan sentez miktarının pullanmayı zorlaştırdığına işaret olarak kabul edilebilir.

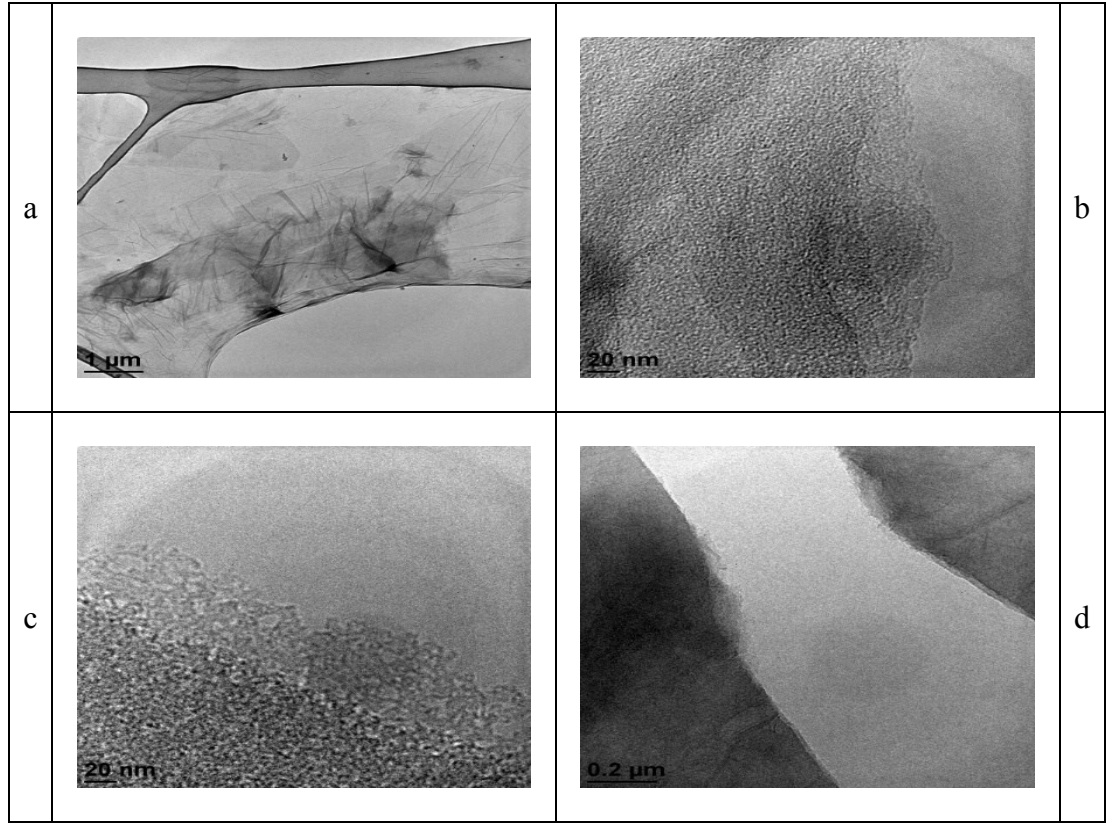


Şekil 5.20: ETGO08, ETGO09-2, ETGO10, ETGO11 şifreli sentezlenmiş grafen oksitlerin Raman analizi desenleri.

Özellikle ETGO11 in 20 nm ölçek büyüklüğünde alınmış TEM görüntüsü (Şekil5.21) teras benzeri birden fazla katmanlı yapıya işaret etse de çabamız mevcut görüntüleme tekniklerinin kesin tanı getirmedeki yetersizliğiyle maluldür.

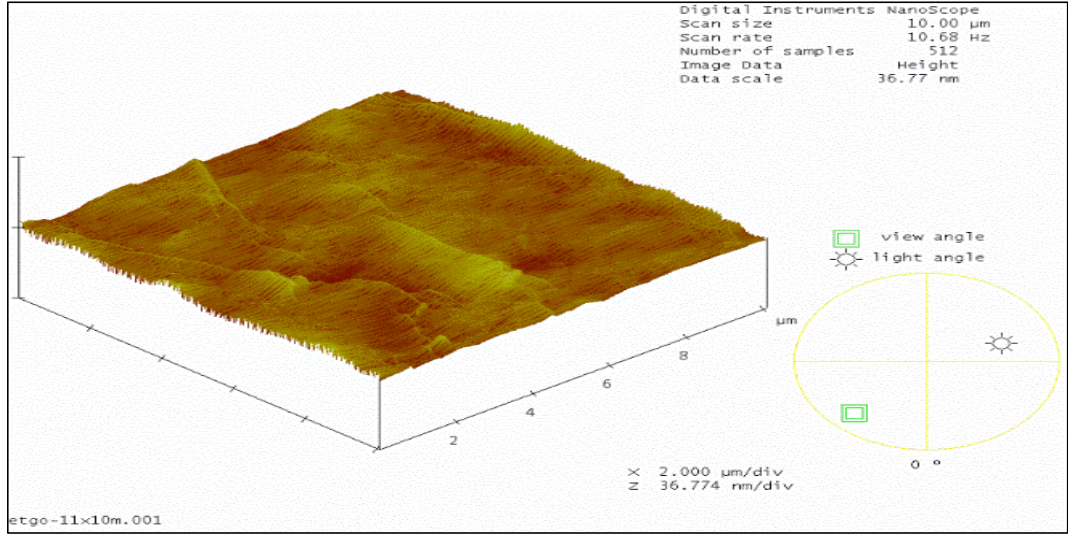
ETGO11 şifreli çalışmanın BET analizinden elde edilen spesifik yüzey alanı $136.3 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ olarak belirlenmiştir.

Grafen tabakaları arasındaki teorik mesafe $3,35 \text{ \AA}$ dır. Deneysel ölçümler ise tabakalar arasındaki suya bağlı olarak bu mesafenin $5,9\text{-}12 \text{ \AA}$ [55] aralığında değişebildiğine işaret etmektedir.



Şekil 5.21: Sentezlenmiş grafen oksitlerin TEM görüntüleri. a) ETGO08 (1 μm), b) ETGO09-2(20 nm), c) ETGO11(20 nm), d) ETGO11 (0,2 μm) ölçekli görüntüler.

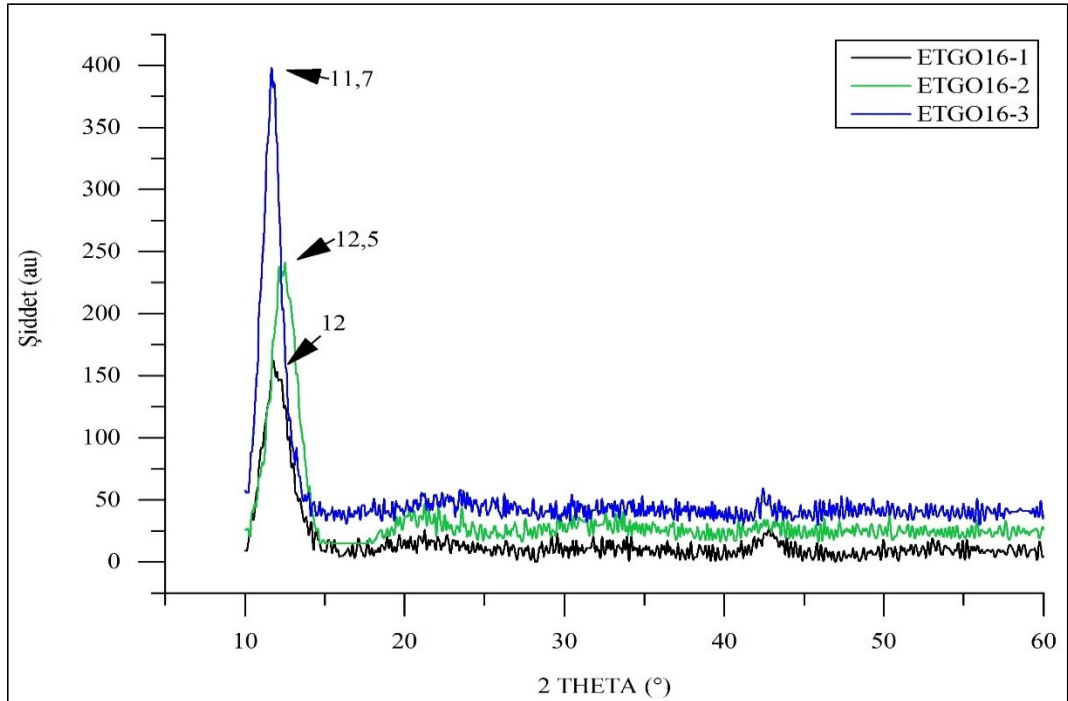
ETGO11 numunesi atomik kuvvet mikroskobu analizi (Şekil 5.22) ile elde edilen $1 \times 1 \text{ nm}$, $2 \times 2 \text{ nm}$, $5 \times 5 \text{ nm}$ ve $10 \times 10 \text{ nm}$ ebatlı yüzey pürüzlülük değerleri (Ra) ve bir hat boyunca ortalama yükseklik değerlerinin (Rms) yukarı yuvarlanmış ortalaması alınarak tabakalar arası teorik mesafeye göre yapılan hesaplamalarla 4 ila 7 arasında katman içerdiği öngörüsüne ulaşılmıştır. Deneysel verilerin işaret ettiği gibi tabakalar arası su miktarına bağlı olarak teorik değer üstünde seyredeceğine göre elde edilen katman sayılarının teorik olarak hesaplanandan az olması beklenebilir.



Şekil 5.22: ETGO11 şifreli sentezlenmiş grafen oksidin atomik kuvvet mikroskobu analizi görüntüsü.

5.1.5. On Gramlar Mertebelerinde Grafen Oksidin Sentezinin Tekrarlanabilirliğinin İncelenmesi

20 şer gram başlangıç girdi miktarıyla üç GO sentezi yapılmıştır. x-ışını kırınım desenlerinden (Şekil 5.23) GO dönüşümü, elementel analiz sonuçlarından (Tablo 5.6) artan sentez miktarı ile oksitleme seviyesinin düştüğü görülmektedir.

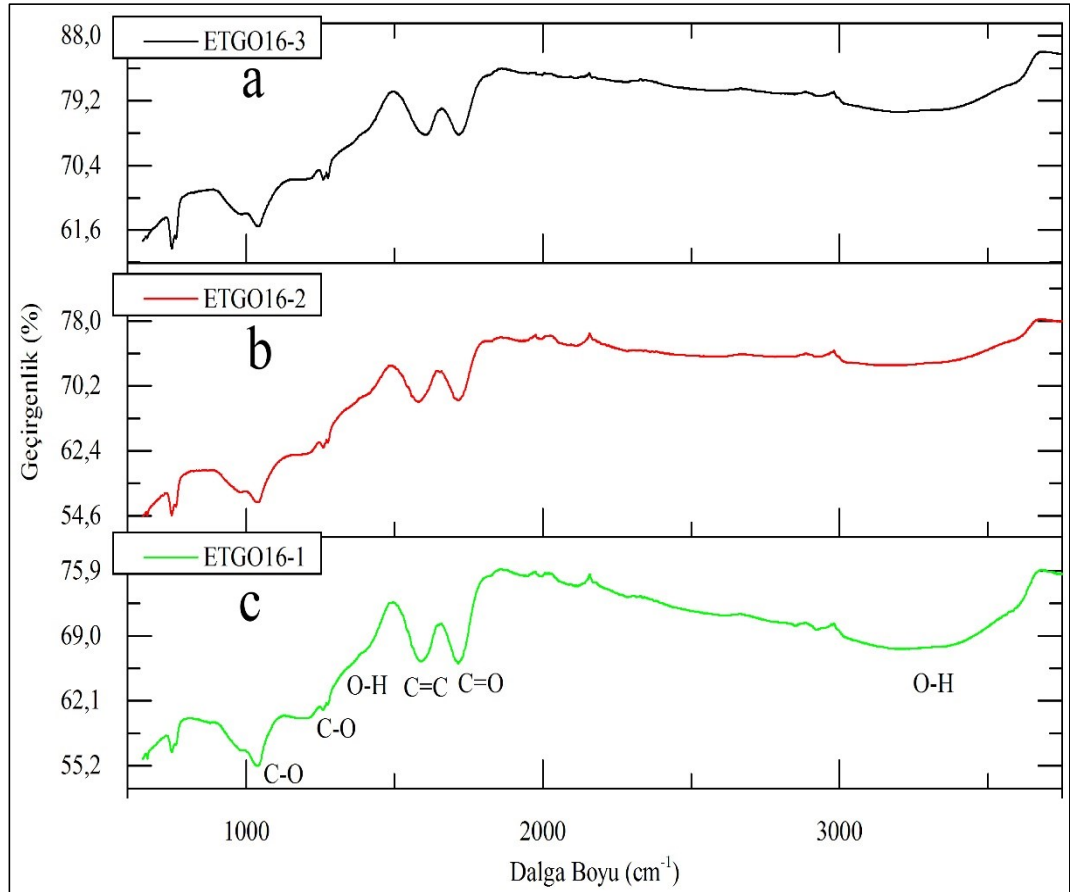


Şekil 5.23: ETGO16-1, ETGO16-2, ETGO16-3 şifreli sentezlenmiş grafen oksitlerin x-ışını kırınım desenleri.

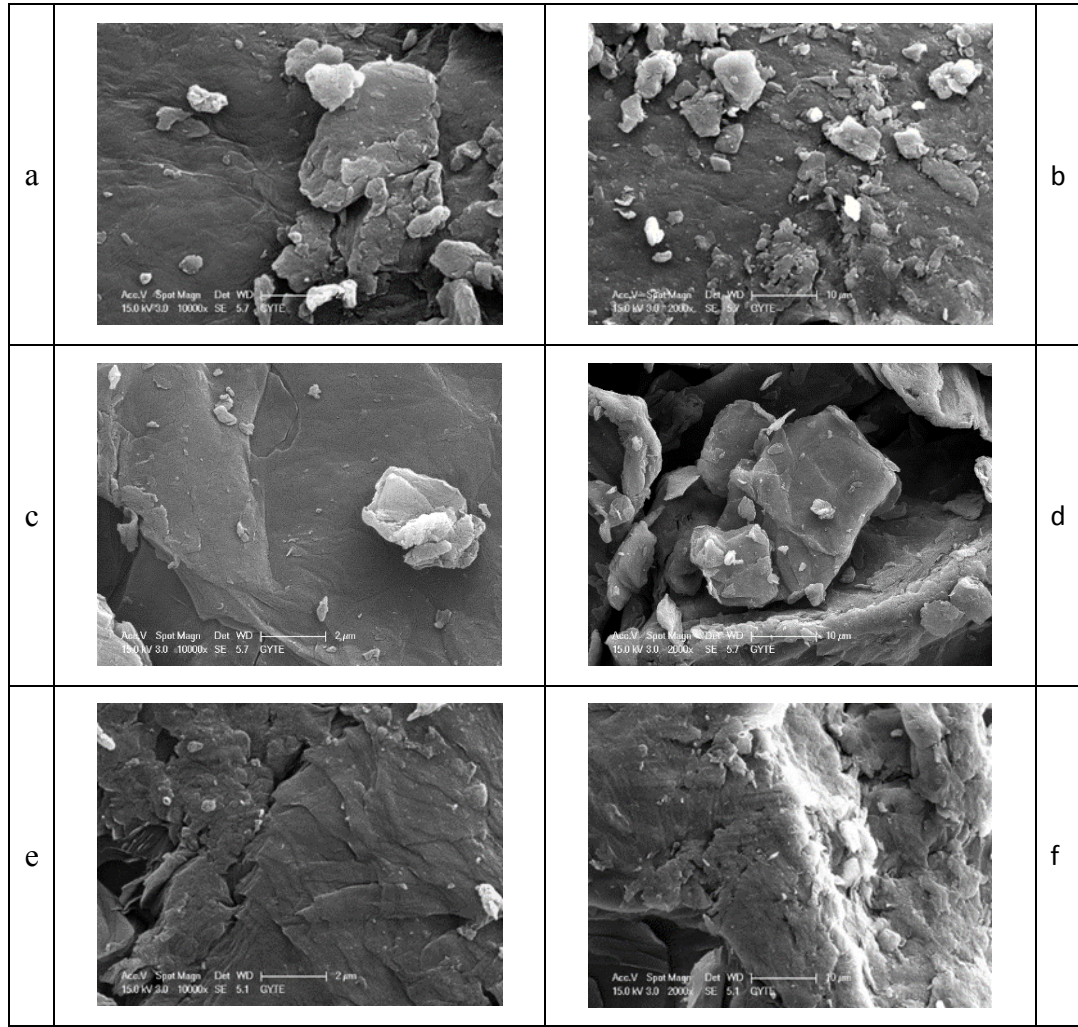
Tablo 5.6: ETGO16-1, ETGO16-2, ETGO16-3 ün EDX analizi verilerine göre C:O oranları.

Çalışma	Atomik C %	Atomik O %	C:O
ETGO11	61,74	37,47	1,65
ETGO16-1	63,17	23,84	2,68
ETGO16-2	63,23	25,37	2,49
ETGO16-3	59,99	28,16	2,14

ETGO16-1, ETGO16-2, ETGO16-3 şifreli sentezlenmiş GO'lerin FT-IR analiz desenleri (Şekil 5.24) oksitlenmenin gerçekleştiğini desteklemektedir. Bu numunelere ait SEM görüntüleri benzerlik arz etmekle beraber nano boyutta ufuk açıcı değildir. AFM analizleri ile elde edilen pürüzlülük değerleri üzerinden tabaka sayısı tahmini hesaplamaları (Tablo 5.7) yapılmıştır. 4-7 katman arasında tabaka sayısı değeri hesaplanmıştır.



Şekil 5.24: Sentezlenmiş grafen oksitlerin FT-IR desenleri a) ETGO16-1, b) ETGO16-2, c)ETGO16-3 şifreli çalışmalar.



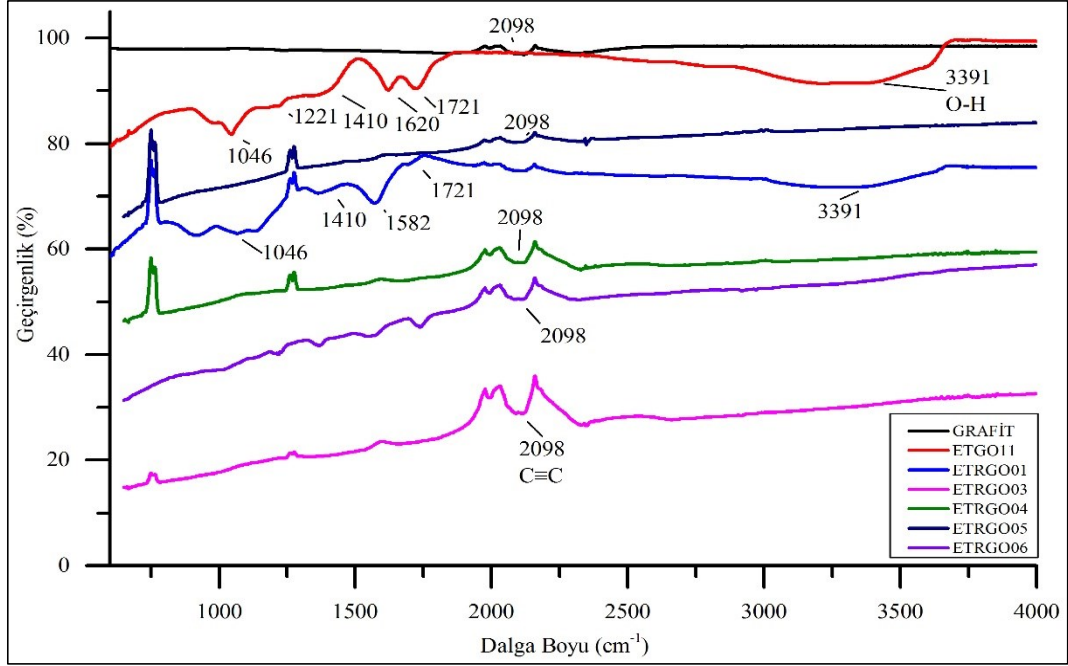
Şekil 5.25: Sentezlenmiş grafen oksitlerin SEM görüntüleri. a) ETGO16-1 (2 μm), b) ETGO16-1 (10 μm), c) ETGO16-2 (2 μm), d) ETGO16-2 (10 μm), e) ETGO16-3 (2 μm), f) ETGO16- (10 μm) ölçekli görüntüler.

Tablo 5.7: : ETGO11, ETGO16-1, ETGO16-2, ETGO16-3 ün atomik kuvvet mikroskobu analizinden elde edilen verilerden hesaplanan katman sayısı öngörülleri.

Çalışma	Ortalama Pürüzlülük (Ra) Tabaka Sayısı Eşdeğeri (Adet)	Hat Boyunca Ortalama Yükseklik (Rms) Tabaka Sayısı Eşdeğeri (Adet)
ETGO11	4	7
ETGO16-1	4	5
ETGO16-2	5	8
ETGO16-3	3	4

Hesaplamalarda GO tabaka kalınlığı olan 3,35 Å alınmıştır. Deneysel [55] çalışmalar bu değerin 5,9-12 Å arasında olabildiğini göstermiştir. Dolayısıyla teorik değerlerle hesaplandan daha az sayıda katman içeren GO elde ettiğimiz söylenebilir.

5.2. İndirgenmiş Grafen Oksit



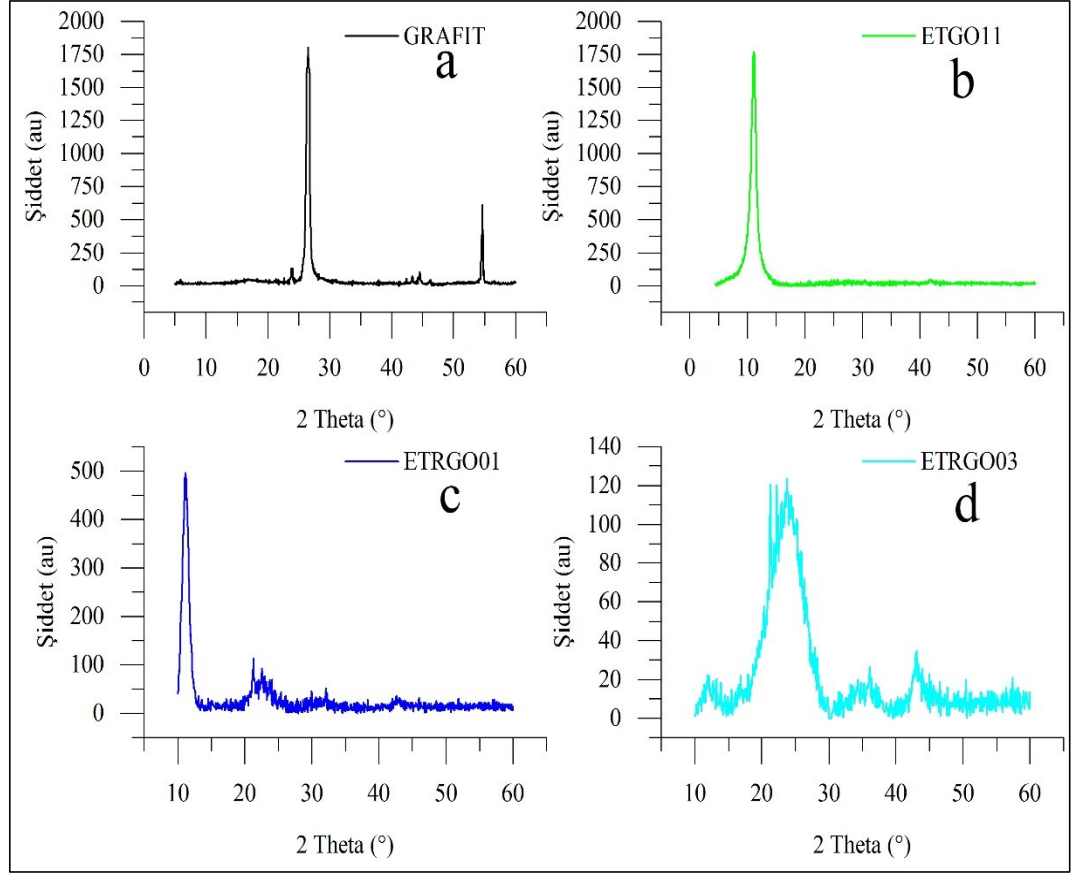
Şekil 5.26: FT-IR desenleri. a) Grafit, b) ETGO11 şifreli sentezlenmiş GO, c) ETRGO01, d) ETRGO03, e) ETRGO05, f) ETRGO06 şifreli indirgenmiş grafen oksitler.

Çalışılan şartlarda indirgeyici türünün etkisi, indirgemenin geri soğutucu altında ya da atmosfere açık ısıtma ile yapılmasının etkileri, NaBH_4 oranının, indirgeme süresinin indirgenme üzerine etkisi incelenmiştir. Genel itibariyle indirgeyici olarak hidrazinin kullanıldığı çalışmalar etkili indirgeme özellikleri göstermiştir. En iyi indirgenme derecesi 8,14 lük C:O oranıyla ETRGO1603 çalışmasındaki 36 saat süreli indirgeme olmuştur.

Tablo 5.8: İndirgenmiş grafen oksitlerin EDX analizi verilerine göre C:O oranları.

Çalışma	Atomik C %	Atomik O %	C:O
ETRGO1603	77,77	9,62	8,14
ETRGO04	85,45	10,92	7,95
ETRGO1604	76,28	10,38	7,47
ETRGO1602	74,95	11,25	6,73
ETRGO03	56,10	8,63	6,55
ETRGO05	72,78	11,76	6,34
ETRGO07	81,62	18,21	4,50
ETRGO01	84,73	19,57	4,32
ETRGO06	72,15	16,88	4,28

5.2.1. Grafitten Grafen Okside, Grafen Oksitten İndirgenmiş Grafen Okside Dönüşümün İndirgeyiciler Esasına Göre İncelenmesi



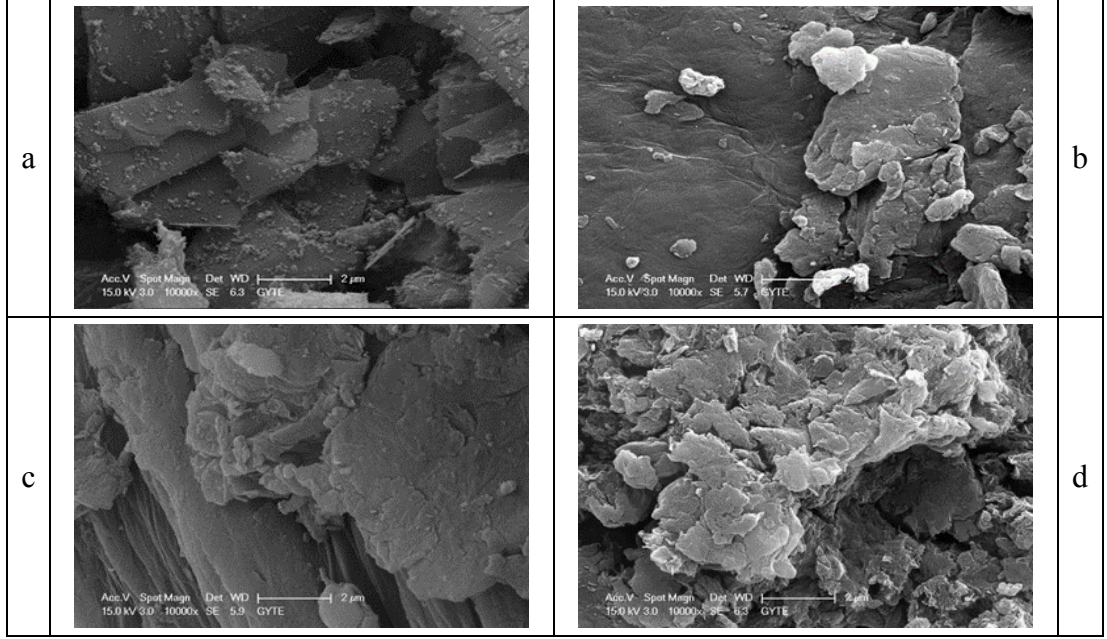
Şekil 5.27: X-ışını kırınım desenleri. a) Grafit, b) ETGO11 şifreli sentezlenmiş GO ve c) ETRGO01, d) ETRGO03 şifreli indirgenmiş grafen oksitler.

Grafit, ETGO11, ETRGO01 ve ETRGO03 çalışmalarının x-ışını kırınım deseninden (Şekil 5.27) görülebileceği gibi indirgeyici olarak NaBH_4 ün kullanıldığı ETRGO01 çalışmasında grafen oksitten grafene dönüşüm gerçekleşmemişken hidrazin hidratın indirgeyici işlevi üstlendiği ETGO03 çalışmasında grafit ve grafen okside ait karakteristik piklerin kaybolduğu görülmektedir.

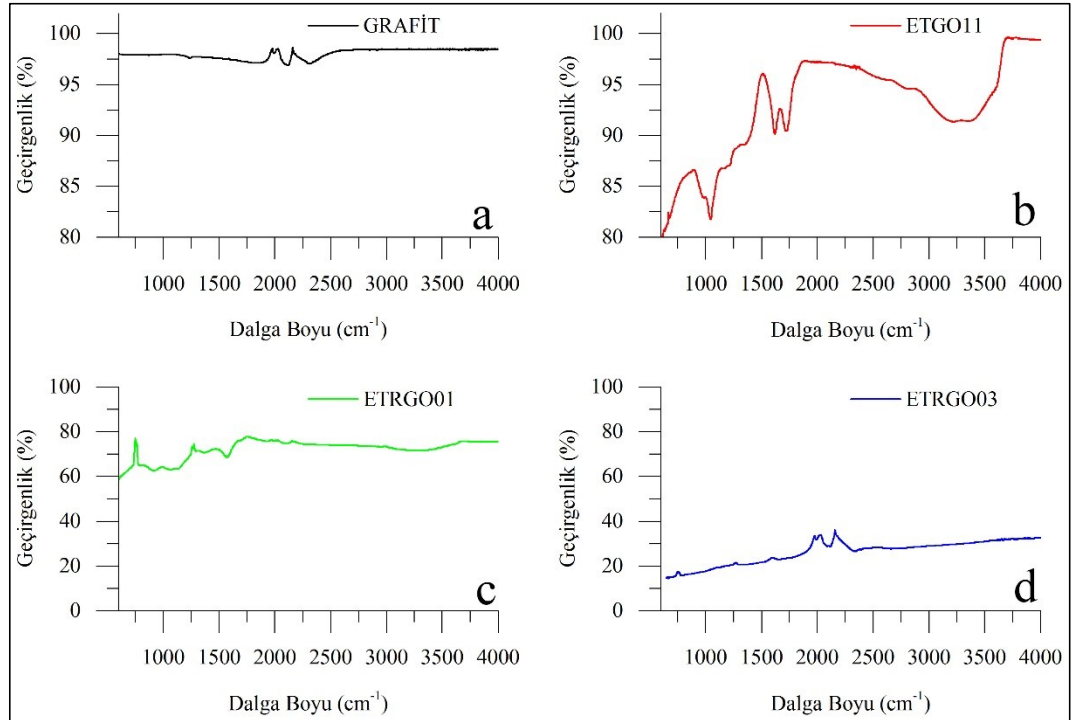
Tablo 5.9: Grafit, ETGO11 şifreli sentezlenmiş grafen oksit, ETRGO01, ETRGO03 şifreli indirgenmiş grafen oksitlerin EDX analizi verilerine göre C:O oranları.

Çalışma	Atomik C %	Atomik O %	C:O
Grafit	94,6	4,98	19
ETGO11	61,74	37,47	1,65
ETRGO03	56,1	8,63	6,55
ETRGO01	84,73	19,57	4,32

Elementel analiz verilerinden hesaplanan C:O oranları (Tablo 5.9) NaBH_4 ün bu çalışmanın şartlarında etkili bir indirgeyici olmadığı fikrini uyandırmaktadır. Bu numunelere ait SEM görüntüleri (Şekil 5.28) da verilmiştir.



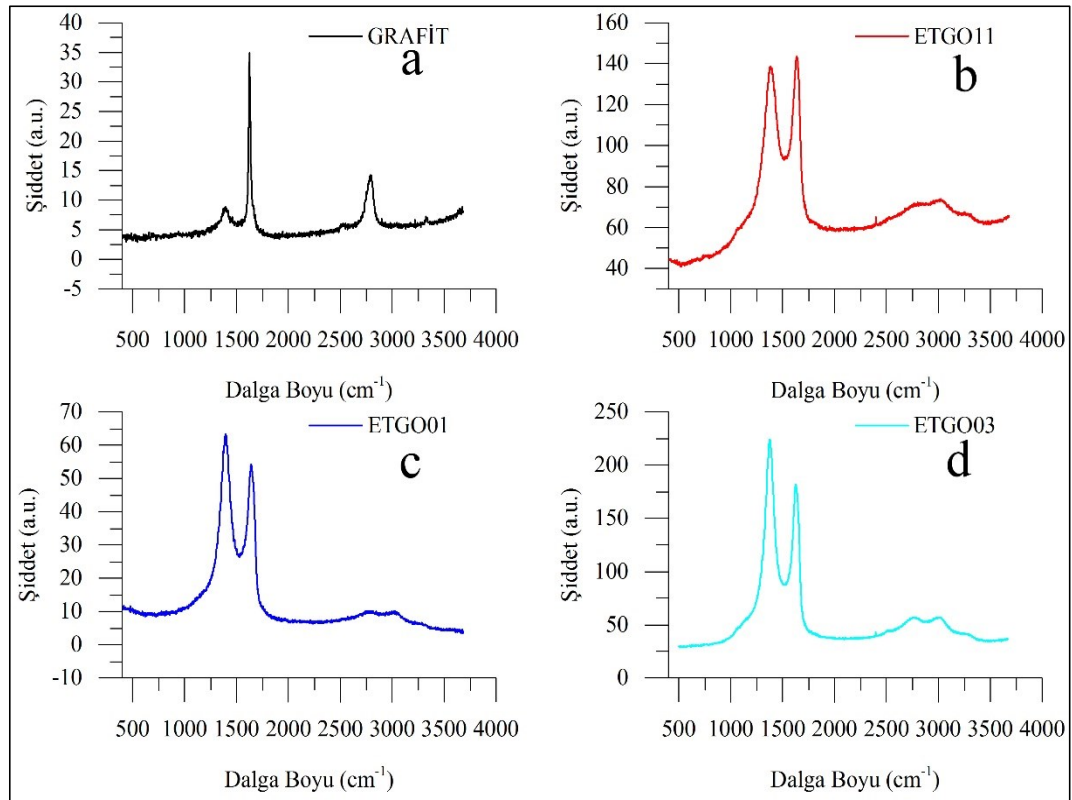
Şekil 5.28: SEM görüntüleri. a) Grafit, b) ETGO11 şifreli sentezlenmiş GO, c)ETRGO01, d) ETRGO03 şifreli indirgenmiş grafen oksitler.



Şekil 5.29: FT-IR desenleri. a)Grafit, b) ETGO11 şifreli sentezlenmiş GO, c)ETRGO01 , d) ETRGO03 şifreli indirgenmiş grafen oksitler.

Grafit ve ETGO11, ETRGO01 ve ETRGO03 şifreli çalışmalara ait numunelerin FT-IR analizi deseni de (Şekil 5.29) NaBH_4 indirgeyici ile gerçekleştirilen ETRGO01 çalışmasının başarılı bir indirgeme olmadığı, çıkış maddesi olan ETGO11 deki fonksiyonel gruplara ait bağların varlığını koruduğu görülmektedir. Ayrıca hidrazin hidrat indirgeyici kullanılan ETRGO03 ün analizi hidrazin kaynaklı olması kuvvetle muhtemel N-O bağlarına işaret etmektedir.

Grafit, ETGO11, ETRGO01 ve ETRGO03 çalışmalarına ait numunelerin Raman analizi desenlerinden (Şekil 5.30) grafit dışında kalanların sırasıyla 0,95-1,20-1,24 I_D/I_G göstermeleri grafen oksitten indirgenmiş grafen okside geçişte düzensizliğin arttığı, dolayısıyla katman sayısının azaldığına işaret kabul edilebilse de bu azalmanın derecesi hakkında yeterince açık bir görüş sağlamaz.

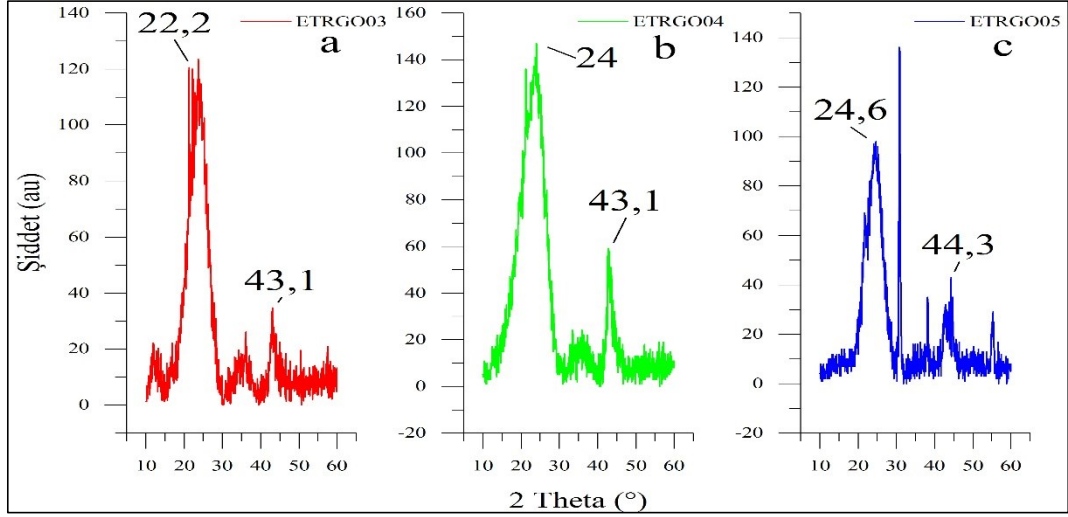


Şekil 5.30: Raman analizi desenleri. a) Grafit, b) ETGO11 sentezlenmiş grafen oksit, c) ETRGO01, d) ETRGO03 şifreli indirgenmiş grafen oksitler.

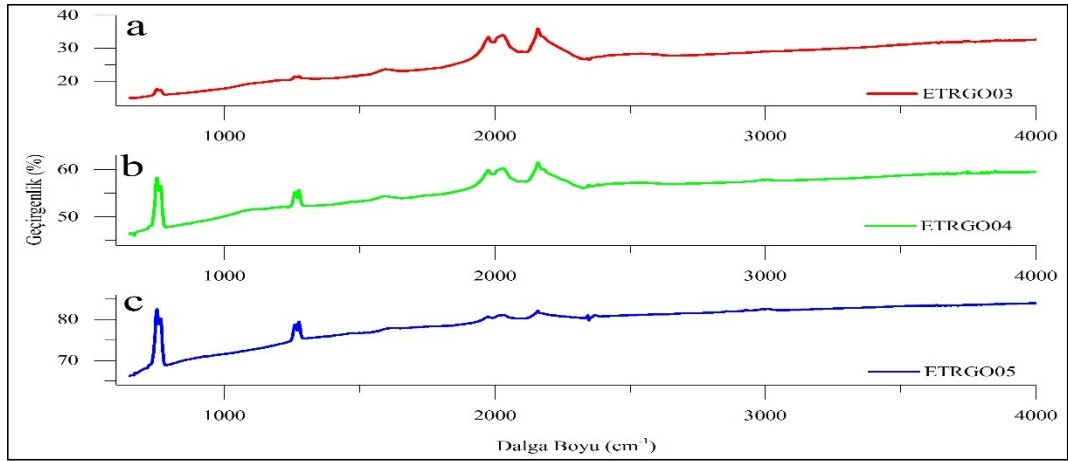
5.2.2. Geri Soğutuculu ya da Soğutucusuz Kaynatmanın İndirgenmiş Grafen Oksit Özelliklerine Etkisinin İncelenmesi

ETRGO04, geri soğutucu altında 24 saat kaynatılan ETRGO03 ve ETRGO05 den farklı olarak manyetik karıştırıcı üzerinde 80 °C de atmosfere açık bir biçimde ve

eksilen çözücüsünün (su) ilave edilerek tamamlanması suretiyle gerçekleştirilmiştir. X-ışını kırınım desenleri Şekil 5.31 da verilmiştir. En iyi C:O oranına (Tablo 5.10) sahip olanın da 7,95 ortalama değerle ETRGO04 olduğu görülmektedir. FT-IR desenleri de (Şekil 5.32) bunu destekleyici niteliktedir.



Şekil 5.31: İndirgenmiş grafen oksitlerin x-ışını kırınım desenleri. a)ETRGO03, b)ETRGO04, c)ETRGO05 şifreli çalışmalar.

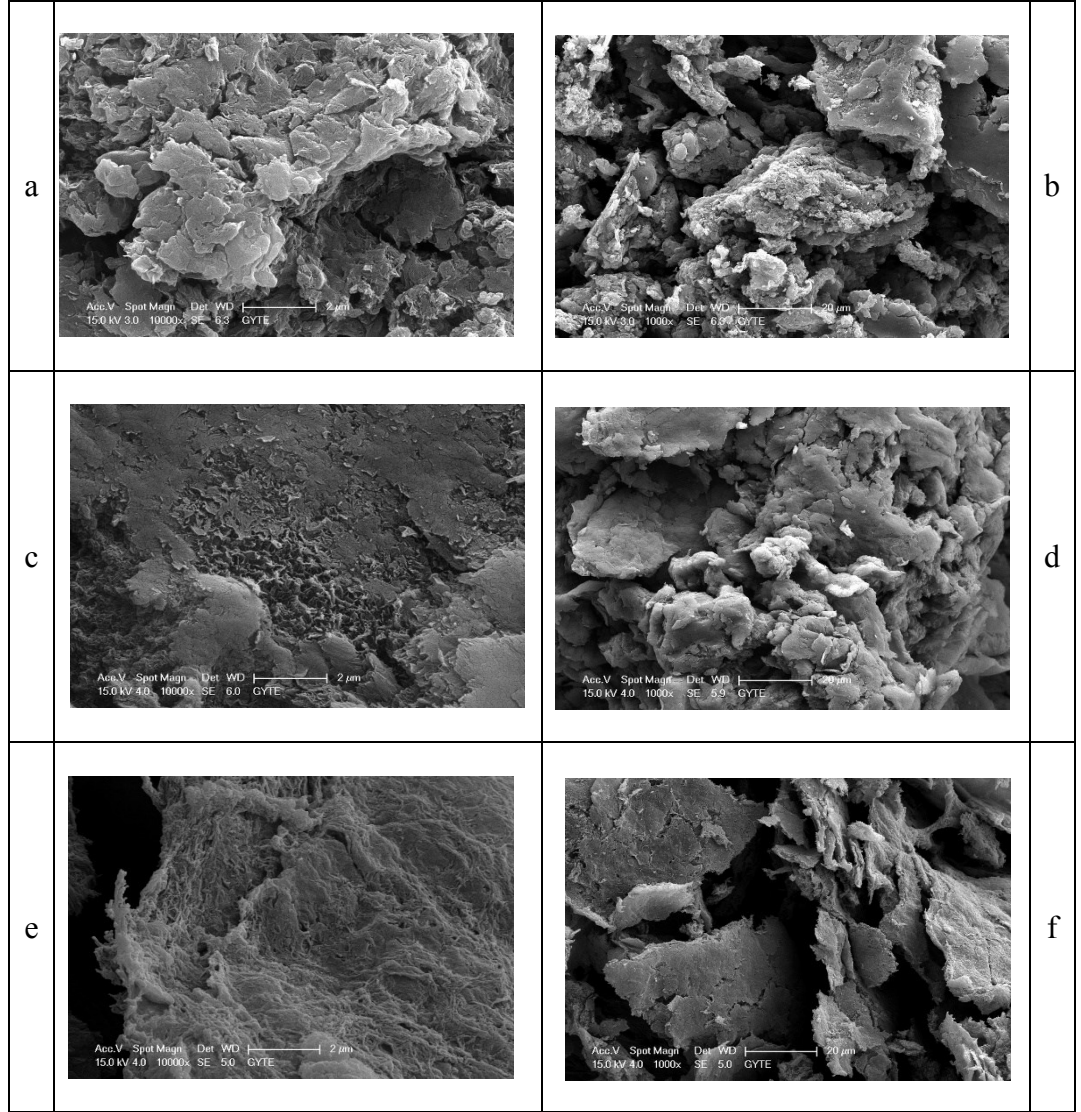


Şekil 5.32: İndirgenmiş grafen oksitlerin FT-IR desenleri. a)ETRGO03, b)ETRGO04, c)ETRGO05 şifreli çalışmalar.

Tablo 5.10: ETRGO03,ETRGO04,ETRGO05 şifreli indirgenmiş grafen oksitlerin in EDX analizinden hesaplanan C:O oranları.

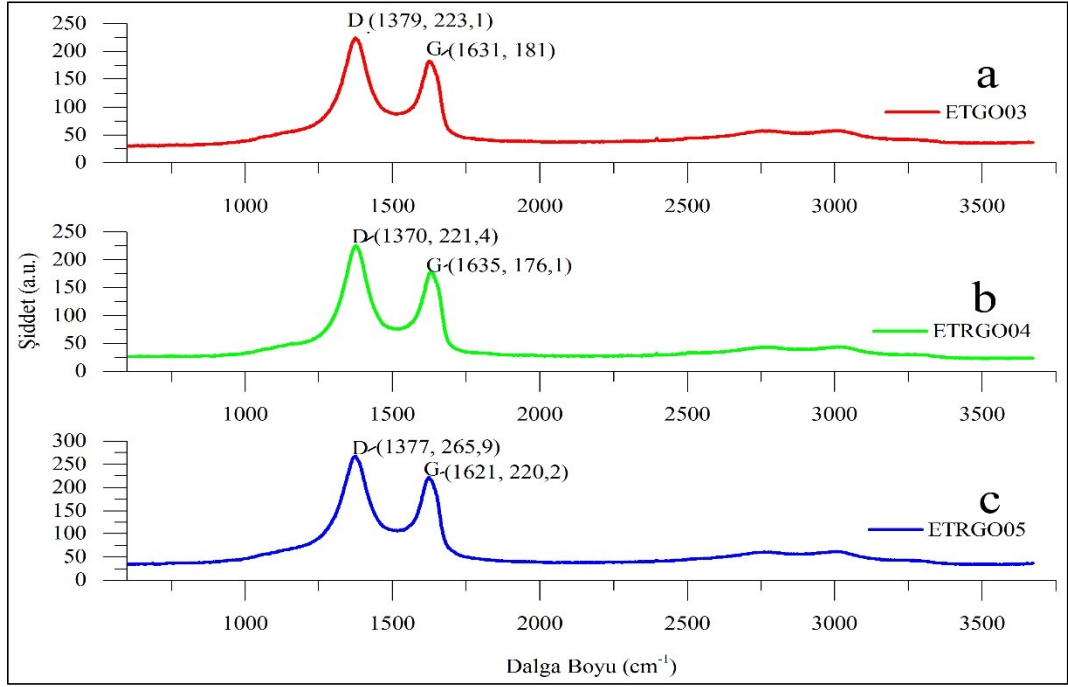
Çalışma	Atomik C %	Atomik O %	C:O
ETRGO04	85,45	10,92	7,95
ETRGO03	56,1	8,63	6,55
ETRGO05	72,78	11,76	6,34

ETRGO05 in BET analizinden elde edilen özgül yüzey alanı $657,46 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ dir. Başlangıç maddesi olan ETGO11 in yüzey alanı olan $136 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ dan $657,46 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ a yükselen yüzey alanı ile daha az katmanlı bir yapıya kavuşmuş olması beklenen indirgenmiş grafen oksitlerin SEM görüntüleri (Şekil 5.33) ETRGO04 ün resimlerindeki belirtiler hariç bariz işaretler barındırmamaktadır.



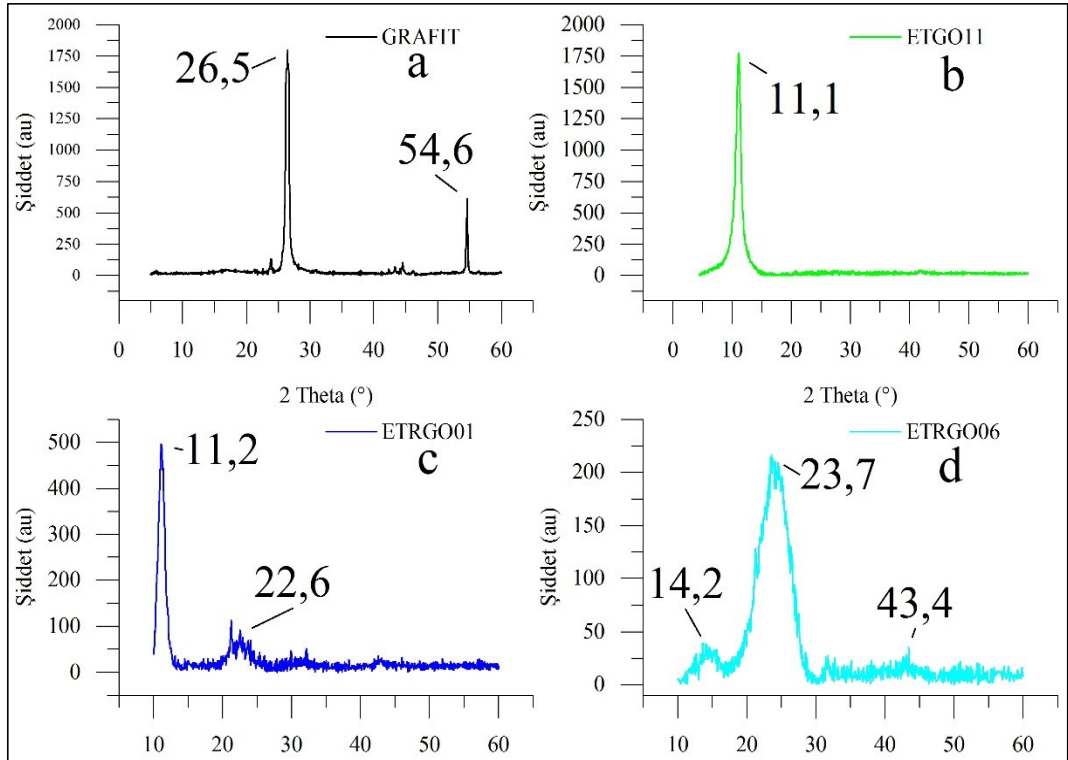
Şekil 5.33: İndirgenmiş grafen oksitlerin SEM görüntüleri. a) ETRGO03 (2 μm), b) ETRGO3 (20 μm), c) ETRGO04 (2 μm), d) ETRGO4 (20 μm), e) ETRGO05 (2 μm), f) ETRGO5 (20 μm) ölçekli görüntüler.

ETRGO03,04 ve 05 sırasıyla yaklaşık 1,25-1,28-1,21 I_D / I_G oranlarına sahiptirler. (Şekil 5.34) Buradan yola çıkarak C:O oranı da ETRGO05 den daha iyi olan ETRGO04 ün $657,46 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ dan daha yüksek yüzey alanına ve çıkış maddesi olan ETGO11 den daha az katman sayısına sahip olduğu sonucuna varılabilir.



Şekil 5.34: Raman analizi desenleri. a) ETRGO03, b) ETRGO04, c) ETRGO05 şifreli indirgenmiş grafen oksitler.

5.2.3. NaBH₄ Oranının Çalışılan Şartlarda İndirmeye Etkisinin İncelenmesi



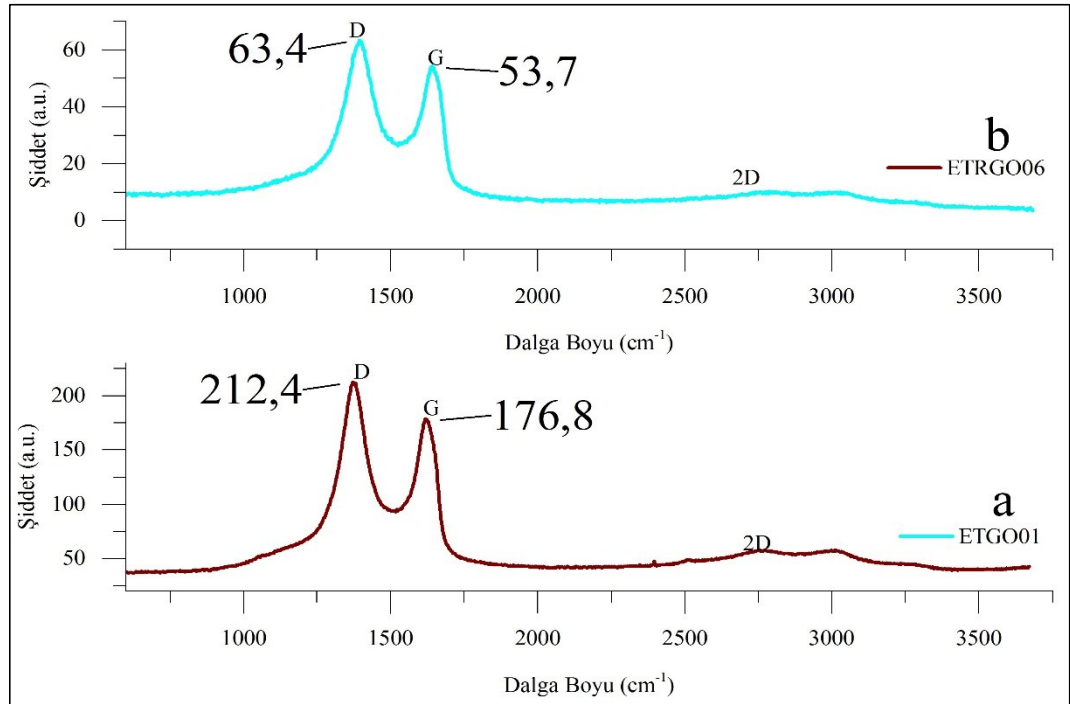
Şekil 5.35: X-ışını kırınım desenleri. a) Grafit, b) ETRGO11 şifreli sentezlenmiş GO, c) ETRGO01, d) ETRGO06 şifreli indirgenmiş grafen oksitler.

NaBH_4 ile indirgenmiş iki örnek olan ETRGO01 ve ETRGO06'dan ikincisi öncekine nispetle iki katı indirgeyici içermektedir. ETRGO06 grafen oksitten indirgenmiş grafen okside dönüşümü (Şekil 5.35) x-ışını kırınım desenlerinden görülsede C:O oranlarının (Tablo 5.11) birbirine yakın olması sodyum bor hidrürün tercih edilen çalışma şartlarında etkili bir indirgeyici olmadığını düşündürmektedir.

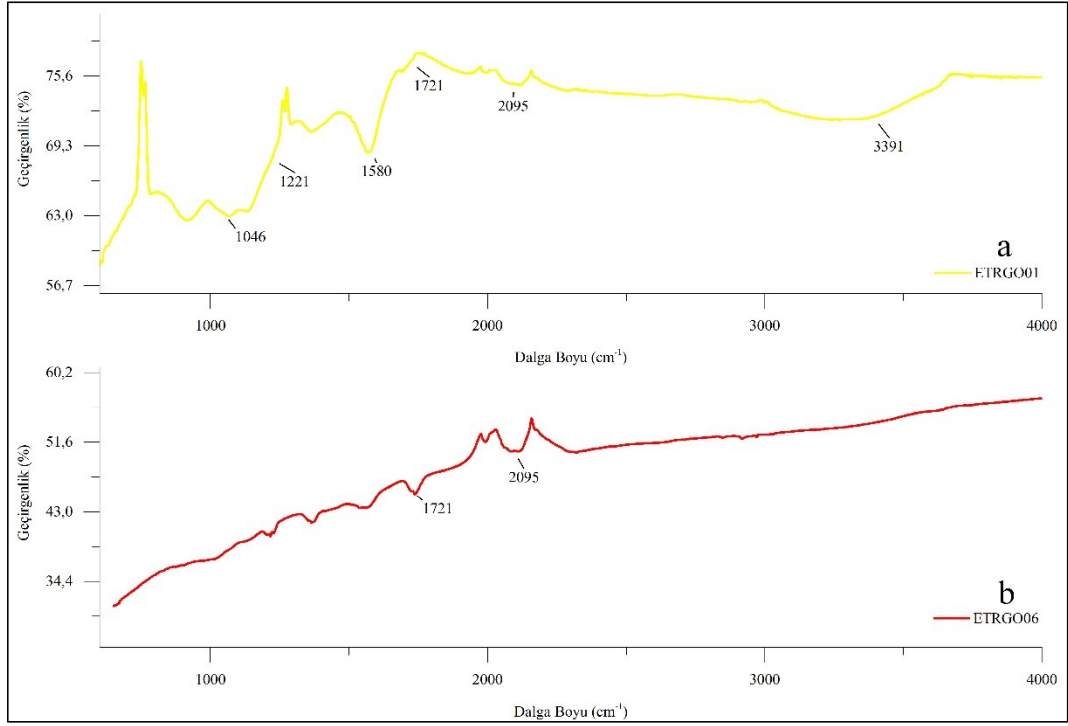
Tablo 5.11: Grafit, ETGO11 şifreli sentezlenmiş grafen oksit ve ETRGO01, ETRGO06 şifreli indirgenmiş grafen oksitlerin EDX analizi verilerine göre C:O oranları.

Çalışma	Atomik C %	Atomik O %	C:O
Grafit	94,6	4,98	19
ETGO11	61,74	37,47	1,65
ETRGO01	84,73	19,57	4,32
ETRGO06	72,15	16,88	4,28

ETRGO01 ve ETRGO06 şifreli indirgenmiş grafen oksitlerin Raman analizi desenleri (Şekil 5.36) sırasıyla 1,2-1,18 I_D / I_G oranına sahip olduklarını gösterir. Bu oran düzensizlikte farklılaşma olmadığını ve FT-IR analizi desenleri (Şekil 5.37) de C:O atomik oranları (Tablo 5.11) gibi oksitlenmenin tatmin edici bir mahiyette olmadığını göstermektedir.



Şekil 5.36: İndirgenmiş grafen oksitlerin Raman analizi desenleri. a) ETRGO01, b) ETRGO06 şifreli çalışmalar.



Şekil 5.37: İndirgenmiş grafen oksitlerin FT-IR desenleri. a) ETRGO01, b)ETRGO06 şifreli çalışmalar.

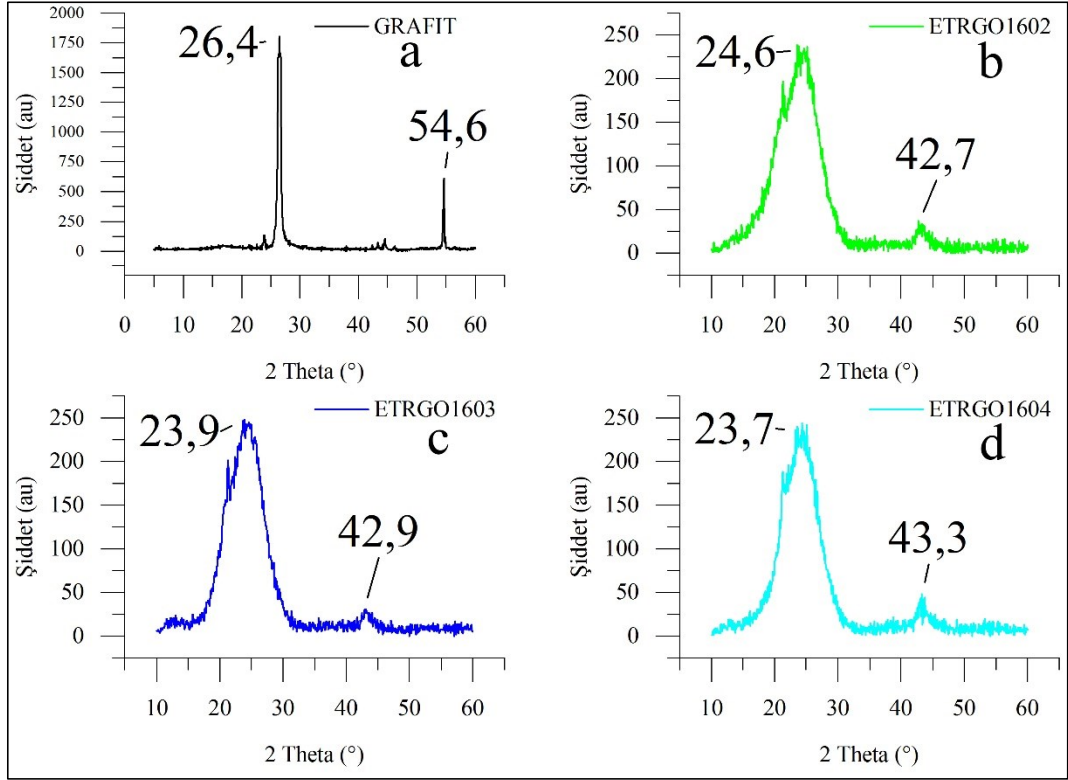
5.2.4. İndirgeme Süresinin İndirgemeye Etkisinin İncelenmesi

X-ışını kırınım (Şekil 5.38) ve FT-IR analizi (Şekil 5.39) desenleri verilen çalışmalarda indirgeme süresinin etkisini incelemek maksadıyla sırasıyla 24, 36 ve 48 saat süreyle indirgenen bu üçlü içerisinde C:O oranı (Tablo 5.12) 36 saat indirgeme uygulanan ETRGO1603 çalışmasıdır.

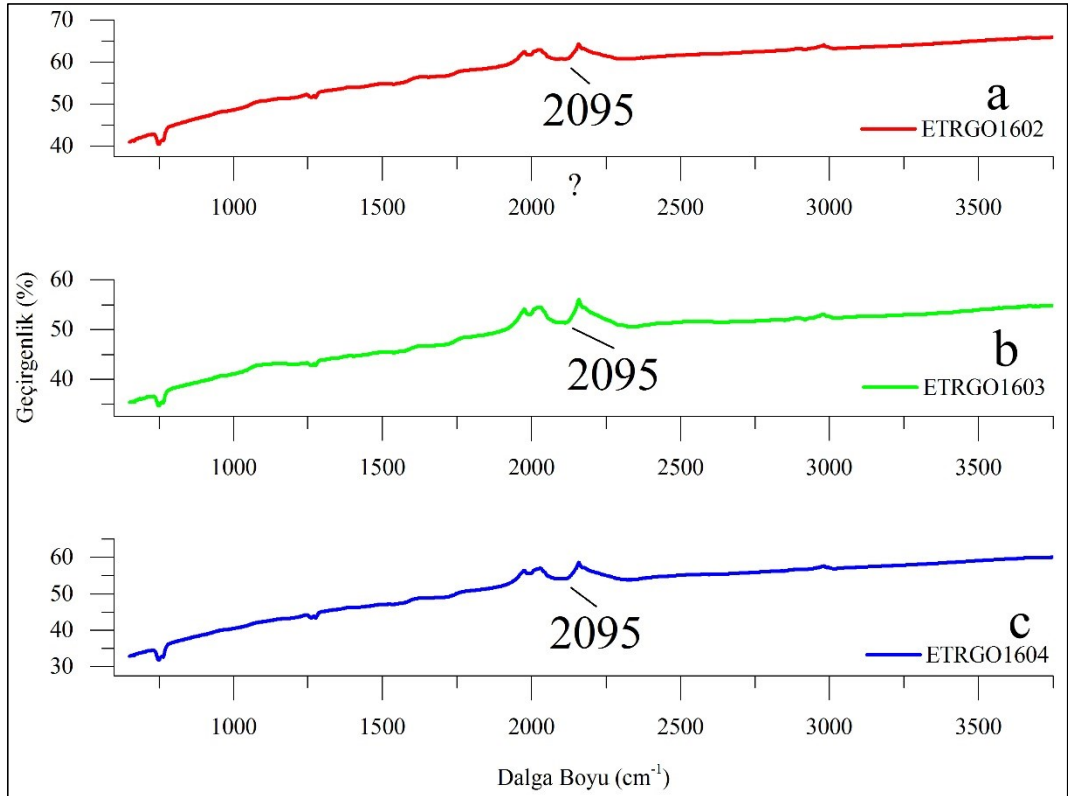
Tablo 5.12: Grafit ve ETRGO1602, ETRGO1603, ETRGO1604 şifreli indirgenmiş grafen oksitlerin EDX analizi verilerine göre C:O oranları.

Çalışma	Atomik C %	Atomik O %	C:O
Grafit	94,6	4,98	19
ETRGO1603	77,77	9,62	8,14
ETRGO1604	76,28	10,38	7,47
ETRGO1602	74,95	11,25	6,73

FT-IR analizi deseni üç farklı süre numunesinin de büyük oranda oksijen fonksiyonellerinin koparıldığına işaret ediyor. Yine de indirgeme süresinin indirgemenin derecesine etkisinin doğrusal bir mahiyet arz etmediği görülüyor.



Şekil 5.38: X-ışını kırınım desenleri. a) Grafit, b) ETRGO1602, c) ETRGO1603, d) ETRGO1604 şifreli indirgenmiş grafen oksitler.



Şekil 5.39: ETRGO1602, ETRGO1603, ETRGO1604 şifreli indirgenmiş grafen oksitlerin FT-IR desenleri.

6. YORUMLAR

Yoğun ilginin hedefi olarak grafen ve GO e olan ve giderek artan ihtiyaca cevap verebilmek üzere grafen ve türevlerinin laboratuvar ölçekli ve pilot üretimi ile muhtelif uygulamaları üzerine çok sayıda çalışma vardır. Çalışmamızın ana hedefi Hummers metodunun iyileştirilerek az katman sayılı ve yüksek yüzey alanlı indirgenmiş grafen oksidi on gramlar mertebesinde üretmek idi. Bu amaçla RGO in öncülü olan GO üretiminde susuzlaştırma yönteminin, düşük devirli santrifüjle ayrıştırmanın, ultrasonik titreşim uygulamanın ve sentez başlangıç miktarını artırmanın sentezlenen GO özellikleri üzerinde etkileri incelendi.

Saf grafit, xrd deseninde (002) düzleminden $2\theta = 26^\circ$ de bir pik gösterir. Oksidasyon sonrası (002) düzlem piki oksijen fonksiyonel gruplarının varlığı nedeniyle daha düşük açılara ($9-13^\circ$ civarına) kayar. GO tamamen pullandırıldığında yapısının ortadan kaldırıldığının göstergesi olarak bu pik kaybolur [116], [136] -[157]. Bu incelemeye konu olan çalışmalarda x-ışını kırınım desenleri (Şekil 5.1) $2\theta = 9-12^\circ$ aralığında pik göstermektedir. Grafitten grafen okside dönüşümün başarıldığı görülmektedir.

FT-IR analiz sonuçları (Şekil 5.2) oksijen içeren fonksiyonel grupların sentezlenmiş grafen oksit bünyesindeki varlığına işaret etmektedir [137], [139], [146], [148], [158] - [165]. FT-IR analizi deseninde C=O titreşim piki 1721 cm^{-1} de, O-H gruplarının titreşim ve deformasyon pikleri 3391 cm^{-1} ve 1410 cm^{-1} de, C-O gerilme titreşim piki 1221 cm^{-1} C-O(alkoxy) gerilim piki 1046 cm^{-1} de Alkenyl C=C gerilim piki $1680 - 1620\text{ cm}^{-1}$ de gözlemlenmiştir. FTIR sonuçlarımız oksitlenme işleminin gerçekleştiğinin göstergesidir.

Hazırlama yöntemine bağlı olarak, tipik olarak grafen oksit kimyasal kompozisyonu 4:1 -1.3:1 C:O oranı aralığına karşılık gelen bir aralıkta değişir [23], [61], [84], [100], [101], [116], [143], [166]. EDX analizi sonuçlarımıza göre sentezlenen GO'lerin C:O oranları 1.49-2.78 aralığındadır. En yüksek oksitlenme seviyesini ETGO10 çalışmasının gösterdiği görülmektedir. Yüksek miktartlı başlangıç maddesi içeren sentezlerin görece düşük oksitlenme seviyesi gösterdikleri görülmektedir (Tablo 5.1).

Grafen, Raman deseninde 1350 cm^{-1} de D piki 1585 cm^{-1} de G piki, 2700 cm^{-1} de 2D piki gösterir. G pikinin daha küçük dalga boylarına kayması yığılma ve tabaka

sayısında artmaya [9], [91], [105], [167], [168] ve indirgeme sonrasında D ve G piklerinin şiddetlerinin (I_D/I_G) oranındaki artış düzensizlikteki artışa dolayısıyla tabaka sayısında azalmaya [27], [89], [152], [158], [169] - [171] gösterge kabul edilmektedir. Bu çalışma kapsamında sentezlenen GO'lerin Raman analizi desenlerinde (Şekil 5.3) G pikleri 1585 den daha küçük dalga boylarına kaymış gözükmemektedir. Bu durum sentezlenen GO'lerin az tabakalı yapıda olduklarına gösterge kabul edilebilir.

Susuzlaştırma yönteminin GO'in özelliklerine etkisinin incelendiği ETGO05 çalışmasına kadar susuzlaştırma işlemi etüvde kurutma ile gerçekleştirildi. ETGO05 x-ışını kırınım deseninde görülen safsızlıkların ETGO07 x-ışını kırınım deseninde oldukça azaldığı görülmektedir. Bu durum, susuzlaştırma işleminde 40 °C de 720 dakika etüvde kurutmanın terk edilerek yine aynı süre ile 55 °C de manyetik karıştırıcı marifetiyle karıştırılarak susuzlaştırma işleminin uygulanmasının sonucu olmalıdır. ETGO07 ile ETGO08 in x-ışını kırınım desenleri mukayese edildiğinde safsızlık belirtilerinin görünmez olduğu söylenebilir. Bu iki çalışma arasındaki temel fark; sentez sonrası ilk süzme işleminin filtre kâğıdından süzme yerine santrifüjde çöktürme biçiminde uygulanmasıdır. Bu işlemin safsızlıkların uzaklaştırılmasına katkıda bulunduğu söylenebilir.

ETGO05 ve ETGO08 çalışmalarının SEM görüntüleri (Şekil 5.5) diğer araştırmacıların yayınladığı az katmanlı GO SEM görüntüleriyle [23], [112], [152], [157], [169], [172] benzeşmektedir.

Raman analizi desenleri (Şekil 5.9) de I_D/I_G oranı ETGO08 de 0,98 iken ETGO08Ç de 0,94 değeri ile düzensizlikte nispi farklılığa [173] işaret etse de yapısal benzerliği destekleyici niteliktedir. FT-IR desenleri (Şekil 5.10) de bağlı fonksiyonel grupların türleri bakımından benzerliği gösterir.

ETGO08 ve ETGO08Ç çalışmalarına ait numunelerin analizlerinin yukarıda zikredilen sonuçlarına dayanarak sentez sonrası ayrıştırma işleminin elde edilmek istenen çıktıya benzer nitelikli ürünlerin kaybına yol açtığı sonucuna varılarak; bu işlem sentez akışından çıkartılmıştır. Böylelikle %45 civarında olan sentez verimi %75 düzeylerine yükseltilmiştir.

Ultrasonik titreşimin etkisini incelemek amacıyla ETGO09-1 şifreli çalışma herhangi bir sonikasyon işlemine tabi tutulmazken ETGO09-2 kısmı 30 dakika, ETGO09-3 kısmı da 60 dakika boyunca ultrasonik titreşime tabi tutulmuşlardır.

ETGO09-1, ETGO09-2, ETGO09-3 numunelerinin Raman analizleri (Şekil 5.15) yaklaşık 0,95 lik I_D/I_G düzensizlik oranı gösterdikleri için pik şiddetlerindeki farklılaşmaya rağmen ultrasonik muamelenin olumlu katkısına delil sayılamaz.

Çalışmamızın ana hedeflerinden biri olan on gramlar mertebesinde grafen oksit üretimi için girdi başlangıç miktarını ilk etapta 1 gramdan 5 gr ma, bir sonraki etapta da 5 gr dan 10 gr ma, nihayetinde $2 \times 10 = 20$ gr lık grup sentez çalışmalarına yönelindi. Bu bağlamda ilk olarak ETGO08, ETGO09-2, ETGO10 ve ETGO11 çalışmaları mukayese edildi:

Bu numunelerin elementel analiz verilerinden (Tablo 5.5) hesaplanan C:O oranlarında 2,5 dan 1,49 a doğru bir düşüş gözükmeğedir. Bu düşüş oksitlenme derecesinde artışa işaret kabul edilebilir. C:O oranındaki %40 civarındaki düşüşe rağmen bu gruptaki numunelerin SEM görüntülerinde (Şekil 5.17) dikkate değer morfolojik farklılaşmanın görülmemesi tabakalı grafen oksidin susuzlaştırma-kurutma esnasında yığın oluşturma eğiliminde olmasına bağlanabilir.

ETGO08,ETGO09-2, ETGO10 ve ETGO11 in Raman desenleri (Şekil 5.20) sırasıyla yaklaşık 1-0,94-0,93-0,96 I_D/I_G düzensizlik oranlarına işaret etmektedir. Bu verilere dayanarak düzensizlikle sentez miktarı arasında doğrusal bir ilişki kurulması pek mümkün gözükme de bu durum artan sentez miktarının pullanmayı zorlaştırdığına işaret olarak kabul edilebilir.

Özellikle ETGO11 in $0,2 \mu m$ ölçek büyüklüğünde alınmış TEM görüntüsü (Şekil 5.21) teras benzeri birden fazla katmanlı yapıya işaret etse de çabamız mevcut görüntüleme tekniklerinin kesin tanı getirmedeki yetersizliğiyle maluldür.

Grafen tabakaları arasındaki teorik mesafe $3,35 \text{ }^\circ A$ dır. Deneyisel ölçümler ise tabakalar arasındaki suya bağlı olarak bu mesafenin $5,9-12 \text{ }^\circ A$ [55] aralığında değişebildiğine işaret etmektedir. Deneyisel verilerin işaret ettiği gibi tabakalar arası uzaklık su miktarına bağlı olarak teorik değerin üstünde seyredeceğine göre ETGO11 numunesi atomik kuvvet mikroskobu analizi (Şekil 5.22) verilerinden hesaplama ile elde edilen 4 ila 7 arasında teorik katman sayısından az katmanlı olması beklenebilir.

20 şer gram başlangıç girdi miktarıyla üç GO sentezi yapılmıştır. x-ışını kırınım desenlerinden (Şekil 5.23) GO dönüşümü, elementel analiz sonuçlarından (Tablo5.6) artan sentez miktarı ile oksitleme seviyesinin düştüğü görülmektedir.

Sentezlerden elde edilen GO'ler $NaBH_4$ ve hidrazin olmak üzere iki farklı indirgeyici ile indirgenerek indirgeyici türünün, geri soğutuculu kaynatma ve

atmosfere açık ısıtma işlemlerinin, NaBH_4 oranının ve indirgeme süresinin nihai ürün olan RGO nun özellikleri üzere etkileri incelendi. Genel itibariyle indirgeyici olarak hidrazinin kullanıldığı çalışmalar etkili indirgeme özellikleri göstermiştir. En iyi indirgenme derecesi 8,14 lük C:O oranıyla ETRGO1603 çalışmasındaki 36 saat süreli indirgeme olmuştur.

İndirgeyici olarak NaBH_4 ün kullanıldığı ETRGO01 çalışmasında grafen oksitten grafene dönüşüm gerçekleşmemişken hidrazin hidratın indirgeyici işlevi üstlendiği ETGO03 çalışmasında grafit ve grafen okside ait karakteristik piklerin kaybolduğu görülmektedir. Elementel analiz verilerinden hesaplanan C:O oranları (Tablo 5.9) ve FT-IR analizi deseni (Şekil 5.29) NaBH_4 ün bu çalışmanın şartlarında etkili bir indirgeyici olmadığı fikrini uyandırmaktadır.

NaBH_4 ile indirgenmiş iki örnek olan ETRGO01 ETRGO06 dan ikincisi öncekine nispetle iki katı indirgeyici içermektedir. ETRGO06 grafen oksitten indirgenmiş grafen okside dönüşümü (Şekil 5.35) x-ışını kırınım desenlerinden görölse de C:O oranlarının (Tablo 5.11) birbirine yakın olması sodyum bor hidrürün tercih edilen çalışma şartlarında etkili bir indirgeyici olmadığını düşündürmektedir.

ETRGO01 ve ETRGO06 nın Raman analizi desenlerinden (Şekil 5.36) sırasıyla 1,2-1,18 I_D/I_G oranına sahip olduklarını gösterir. Bu oran düzensizlikte ve FT-IR analizi desenleri (Şekil 5.37) de C:O atomik oranları (Tablo 5.11) gibi oksitlenmenin tatmin edici bir mahiyette olmadığını göstermektedir.

Grafit, ETGO11, ETRGO01 ve ETRGO03 çalışmalarına ait numunelerin Raman analizi desenlerinden (Şekil 5.30) grafit dışında kalanların sırasıyla 0,95-1,20-1,24 I_D/I_G göstermeleri grafen oksitten indirgenmiş grafen okside geçişte düzensizliğin arttığı, dolayısıyla katman sayısının azaldığına işaret kabul edilebilir.

ETRGO05 in BET analizinden elde edilen özgül yüzey alanı $657,46 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ dir. Başlangıç maddesi olan ETGO11 in yüzey alanı olan $136 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ dan $657,46 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ a yükselen yüzey alanı ile daha az katmanlı bir yapıya kavuşmuş olması beklenen indirgenmiş grafen oksitlerin SEM görüntüleri (Şekil 5.33) ETRGO04 ün resimlerindeki belirtiler hariç bariz işaretler barındırmamaktadır.

ETRGO03,04 ve 05 sırasıyla yaklaşık 1,25-1,28-1,21 I_D/I_G oranlarına sahiptirler. (Şekil 5.34) Buradan yola çıkarak C:O oranı da ETRGO05 den daha iyi olan ETRGO04 ün $657,46 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ dan daha yüksek yüzey alanına ve çıkış maddesi olan ETGO11 den daha az katman sayısına sahip olduğu sonucuna varılabilir.

X-ışını kırınım (Şekil 5.38) ve FT-IR analizi (Şekil 5.39) desenleri verilen çalışmalarda indirgeme süresinin etkisini incelemek maksadıyla sırasıyla 24, 36 ve 48 saat süreyle indirgenen bu üçlü içerisinde C:O oranı (Tablo 5.12) 36 saat indirgeme uygulanan ETRGO1603 çalışmasıdır.

FT-IR analizi deseni üç farklı süre numunesinin de büyük oranda oksijen fonksiyonellerinin koparıldığına işaret ediyor. Yine de indirgeme süresinin indirgemenin derecesine etkisinin doğrusal bir mahiyet arz etmediği görülüyor.

Çalışmalarımızla sentezlediğimiz GO ve onu indirgeyerek elde ettiğimiz RGO sofistike düzeyde bu alanda yapılan çalışmaların en iyileri olmasa da gerek yüksek yüzey alanı gerekse 4-7 arasındaki katman sayısına ilave olarak kullanılmak üzere sunulduğu lityum iyon batarya projesinde anot destek malzemesi olarak devam eden denemelerdeki ümit verici performansı ve grafitten indirgenmiş grafen okside yaklaşık %60 lık dönüşüm verimi ve ölçeklenebilme kabiliyeti nedeniyle pilot üretim için iyi bir adaydır.

KAYNAKLAR

- [1] Slonczewski J. C., Weiss P. R., (1958), "Band Structure of Graphite," *Physical Review*, 109 (2), 272-279.
- [2] Zhang Y., Tan Y.-W., Stormer H. L., Kim P., (2005), "Experimental observation of the quantum Hall effect and Berry's phase in graphene," *Nature*, 438 (7065), 201-204.
- [3] Novoselov K. S., Jiang Z., Zhang Y., Morozov S., Stormer H., Zeitler U., Maan J., Boebinger G., Kim P., Geim A., (2007), "Room-temperature quantum Hall effect in graphene," *Science*, 315 (5817), 1379-1379.
- [4] Novoselov K. S., Geim A. K., Morozov S. V., Jiang D., Zhang Y., Dubonos S. V., Grigorieva I. V., Firsov A. A., (2004), "Electric field effect in atomically thin carbon films," *Science*, 306 (5696), 666-669.
- [5] Novoselov K. S., Geim A. K., Morozov S. V., Jiang D., Katsnelson M. I., Grigorieva I. V., Dubonos S. V., Firsov A. A., (2005), "Two-dimensional gas of massless Dirac fermions in graphene," *Nature*, 438 (7065), 197-200.
- [6] Balandin A. A., Ghosh S., Bao W., Calizo I., Teweldebrhan D., Miao F., Lau C. N., (2008), "Superior Thermal Conductivity of Single-Layer Graphene," *Nano Letters*, 8 (3), 902-907.
- [7] Lee C., Wei X., Kysar J. W., Hone J., (2008), "Measurement of the Elastic Properties and Intrinsic Strength of Monolayer Graphene," *Science*, 321(5887), 385-388.
- [8] Wu J., Becerril H. C. A., Bao Z., Liu Z., Chen Y., Peumans P., (2008), "Organic solar cells with solution-processed graphene transparent electrodes," *Applied Physics Letters*, 92 (26), 263302.
- [9] Li X., Wang X., Zhang L., Lee S., Dai H., (2008), "Chemically Derived, Ultrasoft Graphene Nanoribbon Semiconductors," *Science*, 319 (5867), 1229-1232.
- [10] Ritter K. A., Lyding J. W., (2009), "The influence of edge structure on the electronic properties of graphene quantum dots and nanoribbons," *Nature Materials*, 8 (3), 235-242.

- [11] Ubbelohde A. R., Lewis F. A., (1960), Graphite and its crystal compounds, (1st Edition) , Clarendon Press Oxford.
- [12] Shenderova O. A., Zhirnov V. V., Brenner D. W., (2002), "Carbon Nanostructures," Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences, 27 (3-4), 227-356.
- [13] Krishnan A., Dujardin E., Treacy M. M. J., Hugdahl J., Lynam S., Ebbesen T. W., (1997), "Graphitic cones and the nucleation of curved carbon surfaces," Nature, 388 (6641), 451-454.
- [14] Nagashima A., Nuka K., Itoh H., Ichinokawa T., Oshima C., Otani S., (1993), "Electronic states of monolayer graphite formed on TiC(111) surface," Surface Science, 291(1-2), 93-98.
- [15] Berger C., Song Z., Li T., Li X., Ogbazghi A. Y., Feng R., Dai Z., Marchenkov A. N., Conrad E. H., First P. N., de Heer W. A., (2004), "Ultrathin Epitaxial Graphite: 2D Electron Gas Properties and a Route toward Graphene-based Nanoelectronics," The Journal of Physical Chemistry B, 108 (52), 19912-19916.
- [16] Berger C., Song Z., Li X., Wu X., Brown N., Naud C., Mayou D., Li T., Hass J., Marchenkov A. N., Conrad E. H., First P. N., de Heer W. A., (2006), "Electronic Confinement and Coherence in Patterned Epitaxial Graphene," Science, 312 (5777), 1191-1196.
- [17] Land T. A., Michely T., Behm R. J., Hemminger J. C., Comsa G., (1992), "STM investigation of single layer graphite structures produced on Pt(111) by hydrocarbon decomposition," Surface Science, 264, 261-270.
- [18] Liu Q., Liu Z., Zhang X., Yang L., Zhang N., Pan G., Yin S., Chen Y., Wei J., (2009), "Polymer Photovoltaic Cells Based on Solution-Processable Graphene and P3HT," Advanced Functional Materials, 19 (6), 894-904.
- [19] Chen Z., Cotterell B., Wang W., Guenther E., Chua S.-J., (2001), "A mechanical assessment of flexible optoelectronic devices," Thin Solid Films, 394 (1-2), 201-205.
- [20] Zhou M., Zhai Y., Dong S., (2009), "Electrochemical Sensing and Biosensing Platform Based on Chemically Reduced Graphene Oxide," Analytical Chemistry, 81 (14), 5603-5613.
- [21] Ramanathan T., Abdala A. A., Stankovich S., Dikin D. A., Herrera-Alonso M., Piner R. D., Adamson D. H., Schniepp H. C., Chen X., Ruoff R. S., Nguyen S.

- T., Aksay I. A., Prud'Homme R. K., Brinson L. C., (2008), "Functionalized graphene sheets for polymer nanocomposites," *Nature Nanotechnology*, 3 (6), 327-331.
- [22] Villar-Rodil S., Paredes J. I., Martinez-Alonso A., Tascon J. M. D., (2009), "Preparation of graphene dispersions and graphene-polymer composites in organic media," *Journal of Materials Chemistry*, 19 (22), 3591-3593.
- [23] Lee S., Eom S. H., Chung J. S., Hur S. H., (2013), "Large-scale production of high-quality reduced graphene oxide," *Chemical Engineering Journal*, 233, 297-304.
- [24] Blake P., Brimicombe P. D., Nair R. R., Booth T. J., Jiang D., Schedin F., Ponomarenko L. A., Morozov S. V., Gleeson H. F., Hill E. W., Geim A. K., Novoselov K. S., (2008), "Graphene-Based Liquid Crystal Device," *Nano Letters*, 8 (6), 1704-1708.
- [25] Hernandez Y., Nicolosi V., Lotya M., Blighe F. M., Sun Z., De S., McGovern I. T., Holland B., Byrne M., Gun'Ko Y. K., Boland J. J., Niraj P., Duesberg G., Krishnamurthy S., Goodhue R., Hutchison J., Scardaci V., Ferrari A. C., Coleman J. N., (2008), "High-yield production of graphene by liquid-phase exfoliation of graphite," *Nature Nanotechnology*, 3 (9), 563-568.
- [26] Eizenberg M., Blakely J. M., (1979), "Carbon monolayer phase condensation on Ni(111)," *Surface Science*, 82 (1), 228-236.
- [27] Reina A., Jia X., Ho J., Nezich D., Son H., Bulovic V., Dresselhaus M. S., Kong J., (2009), "Large area, few-layer graphene films on arbitrary substrates by chemical vapor deposition," *Nano Letters*, 9 (1), 30-35.
- [28] Gilje S., Han S., Wang M., Wang K. L., Kaner R. B., (2007), "A Chemical Route to Graphene for Device Applications," *Nano Letters*, 7 (11), 3394-3398.
- [29] Hummers W. S., Offeman R. E., (1958), "Preparation of graphitic oxide," *Journal of American Chemical Society*, 80, 1339.
- [30] Paredes J. I., Villar-Rodil S., Martinez-Alonso A., Tascon J. M. D., (2008), "Graphene oxide dispersions in organic solvents," *Langmuir*, 24 (19), 10560-10564.
- [31] Jiao L., Zhang L., Wang X., Diankov G., Dai H., (2009), "Narrow graphene nanoribbons from carbon nanotubes," *Nature*, 458 (7240), 877-880.

- [32] Geim A. K., Novoselov K. S., (2007), "The rise of graphene," *Nature Materials*, 6, 183-191.
- [33] Park S., Ruoff R. S., (2009), "Chemical methods for the production of graphenes," *Nature Nanotechnology*, 4(4), 217-224.
- [34] Tung V. C., Allen M. J., Yang Y., Kaner R. B., (2008), "High-throughput solution processing of large-scale graphene," *Nature Nanotechnology*, 4 (1), 25-29.
- [35] Boehm H.-P., Stumpp E., (2007), "Citation errors concerning the first report on exfoliated graphite," *Carbon*, 45 (7), 1381-1383.
- [36] Brodie B. C., (1859), "On the Atomic Weight of Graphite," *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, 149, 249-259.
- [37] Staudenmaier L., (1898), "Verfahren zur Darstellung der Graphitsäure," *Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft*, 31 (2), 1481-1487.
- [38] Avalos-Belmontes F., Ramos-deValle L. F., Ramirez-Vargas E., Sanchez-Valdes S., Menendez-Nonel J., Zitzumbo-Guzman R., (2012), "Nucleating Effect of Carbon Nanoparticles and Their Influence on the Thermal and Chemical Stability of Polypropylene," *Journal of Nanomaterials*, 2012, 8.
- [39] Zhang N., Wang L.-y., Liu H., Cai Q.-K., (2008), "Nitric acid oxidation on carbon dispersion and suspension stability," *Surface and Interface Analysis*, 40 (8), 1190-1194.
- [40] Rabinovich D., (2000), "Advanced Inorganic Chemistry, 6th Edition (Cotton, F. A.; Wilkinson, G.; Murillo, C. A.; Bochmann, M.)," *Journal of Chemical Education*, 77 (3), 311.
- [41] Koch K. R., (1982), "Oxidation by Mn₂O₇: An impressive demonstration of the powerful oxidizing property of dimanganeseheptoxide," *Journal of Chemical Education*, 59 (11), 973.
- [42] Simon A., Dronskowski R., Krebs B., Hettich B., (1987), "The Crystal Structure of Mn₂O₇," *Angewandte Chemie International Edition in English*, 26 (2), 139-140.
- [43] Trömel M., Russ M., (1987), "Dimanganheptoxid zur selektiven Oxidation organischer Substrate," *Angewandte Chemie*, 99 (10), 1037-1038.

- [44] Wissler M., (2006), "Graphite and carbon powders for electrochemical applications," *Journal of Power Sources*, 156 (2), 142-150.
- [45] Hofmann U., Holst R., (1939), "Über die Säurenatur und die Methylierung von Graphitoxyd," *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft (A and B Series)*, 72 (4), 754-771.
- [46] Ruess G., (1947), "Über das Graphitoxhydroxyd (Graphitoxyd)," *Monatshefte für Chemie*, 76 (3-5), 381-417.
- [47] Scholz W., Boehm H. P., (1969), "Untersuchungen am Graphitoxid. VI. Betrachtungen zur Struktur des Graphitoxids," *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie*, 369 (3-6), 327-340.
- [48] Nakajima T., Mabuchi A., Hagiwara R., (1988), "A new structure model of graphite oxide," *Carbon*, 26 (3), 357-361.
- [49] Nakajima T., Matsuo Y., (1994), "Formation process and structure of graphite oxide," *Carbon*, 32 (3), 469-475.
- [50] He H., Riedl T., Lerf A., Klinowski J., (1996), "Solid-State NMR Studies of the Structure of Graphite Oxide," *The Journal of Physical Chemistry*, 100 (51), 19954-19958.
- [51] Lerf A., He H., Forster M., Klinowski J., (1998), "Structure of Graphite Oxide Revisited," *The Journal of Physical Chemistry B*, 102 (23), 4477-4482.
- [52] Szabó T., Berkesi O., Forgó P., Josepovits K., Sanakis Y., Petridis D., Dékány I., (2006), "Evolution of Surface Functional Groups in a Series of Progressively Oxidized Graphite Oxides," *Chemistry of Materials*, 18, 2740-2749.
- [53] Lerf A., He H., Riedl T., Forster M., Klinowski J., (1997), "¹³C and ¹H MAS NMR studies of graphite oxide and its chemically modified derivatives," *Solid State Ionics*, 101, 857-862.
- [54] Buchsteiner A., Lerf A., Pieper J., (2006), "Water dynamics in graphite oxide investigated with neutron scattering," *The Journal of Physical Chemistry B*, 110 (45), 22328-22338.
- [55] Lerf A., Buchsteiner A., Pieper J., Schöttl S., Dekany I., Szabo T., Boehm H. P., (2006), "Hydration behavior and dynamics of water molecules in graphite oxide," *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 67 (5-6), 1106-1110.

- [56] Hofmann U., Frenzel A., Csalán E., (1934), “Die Konstitution der Graphitsäure und ihre Reaktionen,” *Justus Liebigs Annalen der Chemie*, 510 (1), 1-41.
- [57] Cai W., Piner R. D., Stadermann F. J., Park S., Shaibat M. A., Ishii Y., Yang D., Velamakanni A., An S. J., Stoller M., An J., Chen D., Ruoff R. S., (2008), “Synthesis and solid-state NMR structural characterization of ¹³C-labeled graphite oxide,” *Science*, 321 (5897), 1815-1817.
- [58] Gao W., Alemany L. B., Ci L., Ajayan P. M., (2009), “New insights into the structure and reduction of graphite oxide,” *Nature Chemistry*, 1(5), 403-408.
- [59] Szabó T., Berkesi O., Dékány I., (2005), “DRIFT study of deuterium-exchanged graphite oxide,” *Carbon*, 43, 3186-3189.
- [60] Szabó T., Tombácz E., Illés E., Dékány I., (2006), “Enhanced acidity and pH-dependent surface charge characterization of successively oxidized graphite oxides,” *Carbon*, 44 (3), 537-545.
- [61] Szabó T., (2006), “Evolution of surface functional groups in a series of progressively oxidized graphite oxides,” *Chemistry of Materials*, 18, 2740-2749.
- [62] Boukhvalov D. W., Katsnelson M. I., (2008), “Modeling of Graphite Oxide,” *Journal of the American Chemical Society*, 130 (32), 10697-10701.
- [63] Eda G., Chhowalla M., (2010), “Chemically derived graphene oxide: towards large-area thin-film electronics and optoelectronics,” *Advanced Materials*, 22 (22), 2392-2415.
- [64] Wintterlin J., Bocquet M. L., (2009), “Graphene on metal surfaces,” *Surface Science*, 603 (10-12), 1841-1852.
- [65] Kim K. S., Zhao Y., Jang H., Lee S. Y., Kim J. M., Kim K. S., Ahn J. H., Kim P., Choi J. Y., Hong B. H., (2009), “Large-scale pattern growth of graphene films for stretchable transparent electrodes,” *Nature*, 457 (7230), 706-710.
- [66] Sakamoto J., van Heijst J., Lukin O., Schluter A. D., (2009), “Two-dimensional polymers: just a dream of synthetic chemists?,” *Angewandte Chemie International Edition*, 48(6), 1030-1069.
- [67] Gengler R. Y. N., Spyrou K., Rudolf P., (2010), “A roadmap to high quality chemically prepared graphene,” *Journal of Physics D: Applied Physics*, 43 (37), 374015.

- [68] Compton O. C., Nguyen S. T., (2010), "Graphene oxide, highly reduced graphene oxide, and graphene: versatile building blocks for carbon-based materials," *Small*, 6 (6), 711-723.
- [69] Zhu Y., Murali S., Cai W., Li X., Suk J. W., Potts J. R., Ruoff R. S., (2010), "Graphene and graphene oxide: synthesis, properties, and applications," *Advanced Materials*, 22 (35), 3906-3924.
- [70] Huang X., Yin Z., Wu S., Qi X., He Q., Zhang Q., Yan Q., Boey F., Zhang H., (2011), "Graphene-based materials: synthesis, characterization, properties, and applications," *Small*, 7 (14), 1876-1902.
- [71] Guo S., Dong S., (2011), "Graphene nanosheet: synthesis, molecular engineering, thin film, hybrids, and energy and analytical applications," *Chemical Society Reviews*, 40 (5), 2644-2672.
- [72] Geim A. K., (2009), "Graphene: Status and Prospects," *Science*, 324 (5934), 1530-1534.
- [73] Castro Neto A. H., Peres N. M. R., Novoselov K. S., Geim A. K., (2009), "The electronic properties of graphene," *Reviews of Modern Physics*, 81 (1), 109-162.
- [74] Katsnelson M. I., Novoselov K. S., (2007), "Graphene: New bridge between condensed matter physics and quantum electrodynamics," *Solid State Communications*, 143 (1-2), 3-13.
- [75] Dreyer D. R., Park S., Bielawski C. W., Ruoff R. S., (2010), "The chemistry of graphene oxide," *Chemical Society Reviews*, 39 (1), 228-240.
- [76] Rao C. N., Sood A. K., Subrahmanyam K. S., Govindaraj A., (2009), "Graphene: the new two-dimensional nanomaterial," *Angewandte Chemie International Edition*, 48 (42), 7752-7777.
- [77] Boukhvalov D. W., Katsnelson M. I., (2009), "Chemical functionalization of graphene," *Journal of Physics. Condensed matter: An Institute of Physics Journal*, 21 (34), 344205.
- [78] Allen M. J., Tung V. C., Kaner R. B., (2009), "Honeycomb Carbon: A Review of Graphene," *Chemical Reviews*, 110 (1), 132-145.
- [79] Huang X., Qi X., Boey F., Zhang H., (2012), "Graphene-based composites," *Chemical Society Reviews*, 41 (2), 666-686.

- [80] Schafhaeuti C., (1840), "On the combination of carbon with silicon and iron, and other metals, forming the different species of cast iron, steel, and malleable iron," *Philosophical Magazine*, 16,570-590.
- [81] Hummers W. S.,Offeman R. E., (1958), "Preparation of graphite oxide," *Journal of The American Chemical Society*, 80, 1339-1339.
- [82] Zhao J., Pei S., Ren W., Gao L., Cheng H. M., (2010), "Efficient preparation of large-area graphene oxide sheets for transparent conductive films," *ACS Nano*, 4 (9), 5245-5252.
- [83] Wu Z.-S., Ren W., Gao L., Liu B., Jiang C.,Cheng H.-M., (2009), "Synthesis of high-quality graphene with a pre-determined number of layers," *Carbon*, 47 (2), 493-499.
- [84] Kovtyukhova N. I., (1999), "Layer-by-layer assembly of ultrathin composite films from micron-sized graphite oxide sheets and polycations," *Chemistry of Materials*, 11, 771-778.
- [85] He H., Klinowski J., Forster M.,Lerf A., (1998), "A new structural model for graphite oxide," *Chemical Physics Letters*, 287,53-56.
- [86] Stolyarova E., Rim K. T., Ryu S., Maultzsch J., Kim P., Brus L. E., Heinz T. F., Hybertsen M. S.,Flynn G. W., (2007), "High-resolution scanning tunneling microscopy imaging of mesoscopic graphene sheets on an insulating surface," *Proceedings of The National Academy of Sciences of the United States of America*, 104 (22), 9209-9212.
- [87] Lui C. H., Liu L., Mak K. F., Flynn G. W.,Heinz T. F., (2009), "Ultraflat graphene," *Nature*, 462 (7271), 339-341.
- [88] Schniepp H. C., (2006), "Functionalized single graphene sheets derived from splitting graphite oxide," *The Journal of Physical Chemistry B*, 110, 8535-8539.
- [89] Paredes J. I., Villar-Rodil S., Solis-Fernandez P., Martinez-Alonso A.,Tascon J. M., (2009), "Atomic force and scanning tunneling microscopy imaging of graphene nanosheets derived from graphite oxide," *Langmuir*, 25 (10), 5957-5968.
- [90] Andre Mkhoyan K., Contryman A. W., Silcox J., Stewart D. A., Eda G., Mattevi C., Miller S.,Chhowalla M., (2009), "Atomic and electronic structure of graphene-oxide," *Nano Letters*, 9 (3),1058-1063.

- [91] Kudin K. N., Ozbas B., Schniepp H. C., Prud'homme R. K., Aksay I. A., Car R., (2007), "Raman Spectra of Graphite Oxide and Functionalized Graphene Sheets," *Nano Letters*, 8 (1), 36-41.
- [92] Gomez-Navarro C., Meyer J. C., Sundaram R. S., Chuvilin A., Kurasch S., Burghard M., Kern K., Kaiser U., (2010), "Atomic structure of reduced graphene oxide," *Nano Letters*, 10 (4), 1144-1148.
- [93] Gómez-Navarro C., Weitz R. T., Bittner A. M., Scolari M., Mews A., Burghard M., Kern K., (2007), "Electronic Transport Properties of Individual Chemically Reduced Graphene Oxide Sheets," *Nano Letters*, 7 (11), 3499-3503.
- [94] Pandey D., Reifengerger R., Piner R., (2008), "Scanning probe microscopy study of exfoliated oxidized graphene sheets," *Surface Science*, 602 (9), 1607-1613.
- [95] Kopelevich Y., Esquinazi P., (2007), "Graphene Physics in Graphite," *Advanced Materials*, 19 (24), 4559-4563.
- [96] Becerril H. A., (2008), "Evaluation of solution-processed reduced graphene oxide films as transparent conductors," *ACS Nano*, 2, 463-470.
- [97] Gao L., Ren W., Li F., Cheng H.-M., (2008), "Total Color Difference for Rapid and Accurate Identification of Graphene," *ACS Nano*, 2 (8), 1625-1633.
- [98] Bae S., (2010), "Roll-to-roll production of 30-inch graphene films for transparent electrodes," *Nature Nanotechnology*, 4, 574-578.
- [99] Edwards P. P., Porch A., Jones M. O., Morgan D. V., Perks R. M., (2004), "Basic materials physics of transparent conducting oxides," *Dalton Transactions* (19), 2995-3002.
- [100] Hontoria-Lucas C., López-Peinado A. J., de López-González J. D., Rojas-Cervantes M. L., Martín-Aranda R. M., (1995), "Study of oxygen-containing groups in a series of graphite oxides: physical and chemical characterization," *Carbon*, 33, 1585-1592.
- [101] Jeong H.-K., Lee Y. P., Lahaye R. J. W. E., Park M.-H., An K. H., Kim I. J., Yang C.-W., Park C. Y., Ruoff R. S., Lee Y. H., (2008), "Evidence of Graphitic AB Stacking Order of Graphite Oxides," *Journal of the American Chemical Society*, 130 (4), 1362-1366.
- [102] Schniepp H. C., (2006), "Functionalized single graphene sheets derived from splitting graphite oxide," *The Journal of Physical Chemistry B*, 110, 8535-8539.

- [103] Robertson J., O'Reilly E., (1987), "Electronic and atomic structure of amorphous carbon," *Physical Review B*, 35 (6), 2946-2957.
- [104] Beamson, G.; Briggs, D., (1993), "High Resolution XPS of Organic Polymers: The Scienta ESCA300 Database," *Journal of Chemical Education*, 70 (1), A25.
- [105] McAllister M. J., (2007), "Single sheet functionalized graphene by oxidation and thermal expansion of graphite," *Chemistry of Materials*, 19, 4396-4404.
- [106] Zhu Y., Murali S., Stoller M. D., Velamakanni A., Piner R. D., Ruoff R. S., (2010), "Microwave assisted exfoliation and reduction of graphite oxide for ultracapacitors," *Carbon*, 48 (7), 2118-2122.
- [107] Cote L. J., Cruz-Silva R., Huang J., (2009), "Flash reduction and patterning of graphite oxide and its polymer composite," *Journal of the American Chemical Society*, 131(31), 11027-11032.
- [108] Kotov N. A., Dekany I., Fendler J. H., (1996), "Ultrathin graphite oxide-polyelectrolyte composites prepared by self-assembly. Transition between conductive and non-conductive states," *Advanced Materials*, 8, 637-641.
- [109] Stankovich S., Piner R. D., Chen X., Wu N., Nguyen S. T., Ruoff R. S., (2006), "Stable aqueous dispersions of graphitic nanoplatelets via the reduction of exfoliated graphite oxide in the presence of poly(sodium 4-styrenesulfonate)," *Journal of Materials Chemistry*, 16 (2), 155.
- [110] Zhu Y., Cai W., Piner R. D., Velamakanni A., Ruoff R. S., (2009), "Transparent self-assembled films of reduced graphene oxide platelets," *Applied Physics Letters*, 95 (10), 103104.
- [111] Stankovich S., Dikin D. A., Dommett G. H., Kohlhaas K. M., Zimney E. J., Stach E. A., Piner R. D., Nguyen S. T., Ruoff R. S., (2006), "Graphene-based composite materials," *Nature*, 442 (7100), 282-286.
- [112] Stankovich S., Dikin D. A., Piner R. D., Kohlhaas K. A., Kleinhammes A., Jia Y., Wu Y., Nguyen S. T., Ruoff R. S., (2007), "Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide," *Carbon*, 45 (7), 1558-1565.
- [113] Fernández-Merino M. J., Guardia L., Paredes J. I., Villar-Rodil S., Solís-Fernández P., Martínez-Alonso A., 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.

- [114] Shin H.-J., Kim K. K., Benayad A., Yoon S.-M., Park H. K., Jung I.-S., Jin M. H., Jeong H.-K., Kim J. M., Choi J.-Y., Lee Y. H., (2009), "Efficient Reduction of Graphite Oxide by Sodium Borohydride and Its Effect on Electrical Conductance," *Advanced Functional Materials*, 19 (12), 1987-1992.
- [115] Periasamy M., Thirumalaikumar M., (2000), "Methods of enhancement of reactivity and selectivity of sodium borohydride for applications in organic synthesis," *Journal of Organometallic Chemistry*, 609 (1-2), 137-151.
- [116] Pei S., Zhao J., Du J., Ren W., Cheng H.-M., (2010), "Direct reduction of graphene oxide films into highly conductive and flexible graphene films by hydrohalic acids," *Carbon*, 48 (15), 4466-4474.
- [117] Moon I. K., Lee J., Ruoff R. S., Lee H., (2010), "Reduced graphene oxide by chemical graphitization," *Nature Communications*, 1, 73.
- [118] Wang G., (2008), "Facile synthesis and characterization of graphene nanosheets," *The Journal of Physical Chemistry C*, 112, 8192-8195.
- [119] Fan X., Peng W., Li Y., Li X., Wang S., Zhang G., Zhang F., (2008), "Deoxygenation of Exfoliated Graphite Oxide under Alkaline Conditions: A Green Route to Graphene Preparation," *Advanced Materials*, 20 (23), 4490-4493.
- [120] Zhou X., Zhang J., Wu H., Yang H., Zhang J., Guo S., (2011), "Reducing Graphene Oxide via Hydroxylamine: A Simple and Efficient Route to Graphene," *The Journal of Physical Chemistry C*, 115(24), 11957-11961.
- [121] Williams G., Serger B., Kamat P. V., (2008), "TiO₂-graphene nanocomposites. UV-assisted photocatalytic reduction of graphene oxide," *ACS Nano*, 2, 1487-1491.
- [122] Zhou M., Wang Y., Zhai Y., Zhai J., Ren W., Wang F., Dong S., (2009), "Controlled synthesis of large-area and patterned electrochemically reduced graphene oxide films," *Chemistry*, 15 (25), 6116-6120.
- [123] Wang Z., Zhou X., Zhang J., Boey F., Zhang H., (2009), "Direct Electrochemical Reduction of Single-Layer Graphene Oxide and Subsequent Functionalization with Glucose Oxidase," *The Journal of Physical Chemistry C*, 113 (32), 14071-14075.
- [124] Zhou Y., Bao Q., Tang L. A. L., Zhong Y., 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.

- [125] Wang H., Robinson J. T., Li X., Dai H., (2009), “Solvothermal reduction of chemically exfoliated graphene sheets,” *Journal of the American Chemical Society*, 131 (29), 9910-9911.
- [126] Sun X., Li Y., (2004), “Colloidal Carbon Spheres and Their Core/Shell Structures with Noble-Metal Nanoparticles,” *Angewandte Chemie International Edition*, 43 (5), 597-601.
- [127] Zhang L.-W., Fu H.-B., Zhu Y.-F., (2008), “Efficient TiO₂ Photocatalysts from Surface Hybridization of TiO₂ Particles with Graphite-like Carbon,” *Advanced Functional Materials*, 18 (15), 2180-2189.
- [128] Luo L.-B., Yu S.-H., Qian H.-S., Zhou T., (2005), “Large-Scale Fabrication of Flexible Silver/Cross-Linked Poly(vinyl alcohol) Coaxial Nanocables by a Facile Solution Approach,” *Journal of the American Chemical Society*, 127 (9), 2822-2823.
- [129] Chen H., Müller M. B., Gilmore K. J., Wallace G. G., Li D., (2008), “Mechanically Strong, Electrically Conductive, and Biocompatible Graphene Paper,” *Advanced Materials*, 20 (18), 3557-3561.
- [130] Si Y., Samulski E. T., (2008), “Synthesis of water soluble graphene,” *Nano Letters*, 8, 1679-1682.
- [132] Wang X., Zhi L. J., Mullen K., (2008), “Transparent, conductive graphene electrodes for dye-sensitized solar cells,” *Nano Letters*, 8, 323-327.
- [133] Li D., Müller M. B., Gilje S., Kaner R. B., Wallace G. G., (2008), “Processable aqueous dispersions of graphene nanosheets,” *Nature Nanotechnology*, 3(2), 101-105.
- [134] Kim M. C., Hwang G. S., Ruoff R. S., (2009), “Epoxide reduction with hydrazine on graphene: a first principles study,” *The Journal of Chemical Physics*, 131 (6), 064704.
- [135] Gao X., Jang J., Nagase S., (2009), “Hydrazine and Thermal Reduction of Graphene Oxide: Reaction Mechanisms, Product Structures, and Reaction Design,” *The Journal of Physical Chemistry C*, 114 (2), 832-842.
- [136] Du Q., Zheng M., Zhang L., Wang Y., Chen J., Xue L., Dai W., Ji G., Cao J., (2010), “Preparation of functionalized graphene sheets by a low-temperature

thermal exfoliation approach and their electrochemical supercapacitive behaviors,” *Electrochimica Acta*, 55 (12), 3897-3903.

- [137] Shen J., Shi M., Li N., Yan B., Ma H., Hu Y., Ye M., (2010), “Facile synthesis and application of Ag-chemically converted graphene nanocomposite,” *Nano Research*, 3 (5), 339-349.
- [138] Zhang S., Song H., Guo P., Zhou J., Chen X., (2010), “Formation of carbon nanoparticles from soluble graphene oxide in an aqueous solution,” *Carbon*, 48(14), 4211-4214.
- [139] Hou C., Zhang Q., Zhu M., Li Y., Wang H., (2011), “One-step synthesis of magnetically-functionalized reduced graphite sheets and their use in hydrogels,” *Carbon*, 49 (1), 47-53.
- [140] Grayfer E. D., Nazarov A. S., Makotchenko V. G., Kim S.-J., Fedorov V. E., (2011), “Chemically modified graphene sheets by functionalization of highly exfoliated graphite,” *Journal of Materials Chemistry*, 21 (10), 3410.
- [141] Sheng K.-x., Xu Y.-x., Li C., Shi G.-q., (2011), “High-performance self-assembled graphene hydrogels prepared by chemical reduction of graphene oxide,” *New Carbon Materials*, 26(1), 9-15.
- [142] Wang C., Zhan L., Qiao W.-m., Ling L.-c., (2011), “Preparation of graphene nanosheets through detonation,” *New Carbon Materials*, 26 (1), 21-25.
- [143] Park S., An J., Potts J. R., Velamakanni A., Murali S., Ruoff R. S., (2011), “Hydrazine-reduction of graphite- and graphene oxide,” *Carbon*, 49 (9), 3019-3023.
- [144] Chakrabarti A., Lu J., Skrabutenas J. C., Xu T., Xiao Z., Maguire J. A., Hosmane N. S., (2011), “Conversion of carbon dioxide to few-layer graphene,” *Journal of Materials Chemistry*, 21 (26), 9491.
- [145] Kim D., Yang S. J., Kim Y. S., Jung H., Park C. R., (2012), “Simple and cost-effective reduction of graphite oxide by sulfuric acid,” *Carbon*, 50 (9), 3229-3232.
- [146] Shen J., Li T., Long Y., Shi M., Li N., Ye M., (2012), “One-step solid state preparation of reduced graphene oxide,” *Carbon*, 50 (6), 2134-2140.
- [147] Tkachev S. V., Buslaeva E. Y., Naumkin A. V., Kotova S. L., Laure I. V., Gubin S. P., (2012), “Reduced graphene oxide,” *Inorganic Materials*, 48 (8), 796-802.

- [148] Su X., Wang G., Li W., Bai J., Wang H., (2013), "A simple method for preparing graphene nano-sheets at low temperature," *Advanced Powder Technology*, 24 (1), 317-323.
- [149] Chen J., Yao B., Li C., Shi G., (2013), "An improved Hummers method for eco-friendly synthesis of graphene oxide," *Carbon*, 64, 225-229.
- [150] Chia J. S. Y., Tan M. T. T., SimKhiew P., Chin J. K., Lee H., Bien D. C. S., Teh A., Siong C. W., (2013), "Facile synthesis of few-layer graphene by mild solvent thermal exfoliation of highly oriented pyrolytic graphite," *Chemical Engineering Journal*, 231, 1-11.
- [151] Tu F., Liu S., Jin G., Yan G., Pan C., (2013), "Fabrication of graphene from graphene oxide by ultrasonication with high Li storage capability," *Powder Technology*, 249, 146-150.
- [152] Liu W.-W., Chai S.-P., Mohamed A. R., Hashim U., (2014), "Synthesis and characterization of graphene and carbon nanotubes: A review on the past and recent developments," *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 20 (4), 1171-1185.
- [153] Zhang H.-B., Zheng W.-G., Yan Q., Yang Y., Wang J.-W., Lu Z.-H., Ji G.-Y., Yu Z.-Z., (2010), "Electrically conductive polyethylene terephthalate/graphene nanocomposites prepared by melt compounding," *Polymer*, 51 (5), 1191-1196.
- [154] Venugopal G., Krishnamoorthy K., Mohan R., Kim S.-J., (2012), "An investigation of the electrical transport properties of graphene-oxide thin films," *Materials Chemistry and Physics*, 132 (1), 29-33.
- [155] Chen G., Wu D., Weng W., Wu C., (2003), "Exfoliation of graphite flake and its nanocomposites," *Carbon*, 41 (3), 619-621.
- [156] Geng Y., Wang S. J., Kim J. K., (2009), "Preparation of graphite nanoplatelets and graphene sheets," *Journal of Colloid and Interface Science*, 336 (2), 592-598.
- [157] Srinivas G., Zhu Y., Piner R., Skipper N., Ellerby M., Ruoff R., (2010), "Synthesis of graphene-like nanosheets and their hydrogen adsorption capacity," *Carbon*, 48 (3), 630-635.
- [158] Khai T. V., Kwak D. S., Kwon Y. J., Cho H. Y., Huan T. N., Chung H., Ham H., Lee C., Dan N. V., Tung N. T., 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.

- [159] Dey R. S., Hajra S., Sahu R. K., Raj C. R., Panigrahi M. K., (2012), “A rapid room temperature chemical route for the synthesis of graphene: metal-mediated reduction of graphene oxide,” *Chemical Communications*, 48 (12), 1787-1789.
- [160] Wu H., Gao G., Zhou X., Zhang Y., Guo S., (2012), “Control on the formation of Fe₃O₄ nanoparticles on chemically reduced graphene oxide surfaces,” *CrystEngComm*, 14 (2), 499.
- [161] Wan L., Ren Z., Wang H., Wang G., Tong X., Gao S., Bai J., (2011), “Graphene nanosheets based on controlled exfoliation process for enhanced lithium storage in lithium-ion battery,” *Diamond and Related Materials*, 20 (5-6), 756-761.
- [162] Lei Y., Tang Z., Liao R., Guo B., (2011), “Hydrolysable tannin as environmentally friendly reducer and stabilizer for graphene oxide,” *Green Chemistry*, 13 (7), 1655-1658.
- [163] Li F., Bao Y., Chai J., Zhang Q., Han D., Niu L., (2010), “Synthesis and Application of Widely Soluble Graphene Sheets,” *Langmuir*, 26 (14), 12314-12320.
- [164] Chandra S., Sahu S., Pramanik P., (2010), “A novel synthesis of graphene by dichromate oxidation,” *Materials Science and Engineering: B*, 167(3), 133-136.
- [165] Zhang J., Yang H., Shen G., Cheng P., Zhang J., Guo S., (2010), “Reduction of graphene oxide via L-ascorbic acid,” *Chemical Communications*, 46 (7), 1112-1114.
- [166] You S., Luzan S. M., Szabó T., Talyzin A. V., (2013), “Effect of synthesis method on solvation and exfoliation of graphite oxide,” *Carbon*, 52, 171-180.
- [167] Graf D., Molitor F., Ensslin K., Stampfer C., Jungen A., Hierold C., Wirtz L., (2007), “Spatially Resolved Raman Spectroscopy of Single- and Few-Layer Graphene,” *Nano Letters*, 7 (2), 238-242.
- [168] Akhavan O., (2011), “Photocatalytic reduction of graphene oxides hybridized by ZnO nanoparticles in ethanol,” *Carbon*, 49 (1), 11-18.
- [169] Moghaddam M. B., Goharshadi E. K., Entezari M. H., Nancarrow P., (2013), “Preparation, characterization, and rheological properties of graphene–glycerol nanofluids,” *Chemical Engineering Journal*, 231, 365-372.

- [170] Eigler S., Dotzer C.,Hirsch A., (2012), “Visualization of defect densities in reduced graphene oxide,” Carbon, 50 (10), 3666-3673.
- [171] Tuinstra F., (1970), “Raman Spectrum of Graphite,” The Journal of Chemical Physics, 53 (3), 1126.
- [172] Gurunathan S., Han J. W., Eppakayala V.,Kim J.-H., (2013), “Microbial reduction of graphene oxide by Escherichia coli: A green chemistry approach,” Colloids and Surfaces B: Biointerfaces, 102 (0), 772-777.
- [173] Ferrari A. C.,Robertson J., (2000), “Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon,” Physical Review B, 61(20), 14095-14107.

ÖZGEÇMİŞ

Erdal Topaç, 1978 yılında Tokat'ta doğdu. 1996 yılında başladığı Dumlupınar Üniversitesi Seramik Mühendisliği Bölümü'nü 2000 yılında bitirdi. 2002 yılında Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Anabilim Dalında başladığı yüksek lisansından 2003 yılında ayrıldı. Özel sektörde üretim yöneticiliği yaptı. Ayrıldığı yüksek lisansını tamamlamak üzere 2011 yılından itibaren kaldığı yerden devam etti. Teknolojik yönü ağır basan girişimleri hayata geçirmek gayesindedir.