



EGE ÜNİVERSİTESİ

DOKTORA TEZİ

**ORGANİK FOTONİK SİSTEMLERDE
KULLANILABİLECEK GRAFEN OKSİT
SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU**

Halide DİKER

Tez Danışmanı : Prof. Dr. Canan VARLIKLI

Güneş Enerjisi Anabilim Dalı

Sunuş Tarihi : 17.03.2017

Bornova-İZMİR

2017

EGE ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

(DOKTORA TEZİ)

**ORGANİK FOTONİK SİSTEMLERDE
KULLANILABİLECEK GRAFEN OKSİT
SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU**

Halide DİKER

Tez Danışmanı : Prof. Dr. Canan VARLIKLI

Güneş Enerjisi Anabilim Dalı

Bilim Dalı Kodu : 625.05.04

Sunuş Tarihi : 17.03.2017

Bornova-İZMİR

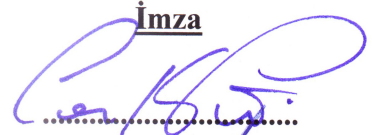
2017

Halide DİKER tarafından doktora tezi olarak sunulan “**Organik Fotonik Sistemlerde Kullanılabilecek Grafen Oksit Sentezi ve Karakterizasyonu**” başlıklı bu çalışma EÜ Lisansüstü Eğitim ve Öğretim Yönetmeliği ile EÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Eğitim ve Öğretim Yönergesi’nin ilgili hükümleri uyarınca tarafımızdan değerlendirilerek savunmaya değer bulunmuş ve **17.03.2017** tarihinde yapılan tez savunma sınavında aday oybirliği/oyçokluğu ile başarılı bulunmuştur.

Jüri Üyeleri:

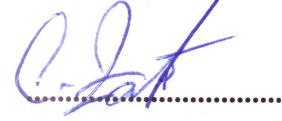
Jüri Başkanı

: Prof. Dr. Canan VARLIKLI

İmza


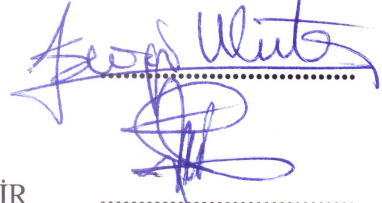
Raportör Üye

: Doç. Dr. Ceylan ZAFER



Üye

: Prof. Dr. Sevgi ULUTAN



Üye

: Prof. Dr. Mustafa M. DEMİR



Üye

: Yrd. Doç. Dr. Özgenç EBİL

EGE ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ETİK KURALLARA UYGUNLUK BEYANI

EÜ Lisansüstü Eğitim ve Öğretim Yönetmeliğinin ilgili hükümleri uyarınca ~~Yüksek Lisans Tezi~~ / Doktora Tezi olarak sunduğum “Organik Fotonik Sistemlerde Kullanılabilecek Grafen Oksit Sentezi ve Karakterizasyonu” başlıklı bu tezin kendi çalışmam olduğunu, sunduğum tüm sonuç, doküman, bilgi ve belgeleri bizzat ve bu tez çalışması kapsamında elde ettiğimi, bu tez çalışmasıyla elde edilmeyen bütün bilgi ve yorumlara atıf yaptığımı ve bunları kaynaklar listesinde usulüne uygun olarak verdiğimi, tez çalışması ve yazımı sırasında patent ve telif haklarını ihlal edici bir davranışımın olmadığını, bu tezin herhangi bir bölümünü bu üniversite veya diğer bir üniversitede başka bir tez çalışması içinde sunmadığımı, bu tezin planlanmasından yazımına kadar bütün safhalarda bilimsel etik kurallarına uygun olarak davrandığımı ve aksinin ortaya çıkması durumunda her türlü yasal sonucu kabul edeceğimi beyan ederim.

17/03/2017

Halide DİKER

ÖZET

**ORGANİK FOTONİK SİSTEMLERDE KULLANILABİLECEK
GRAFEN OKSİT SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU**

DİKER, Halide

Doktora Tezi, Güneş Enerjisi Anabilim Dalı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Canan VARLIKLI

Mart 2017, 145 sayfa

Grafen oksit (GO) sentezinde Tour yöntemi izlenmiştir. GO'nun indirgenmesi için Vitamin C (VitC) kullanılmış ve elde edilen indirgenmiş grafen oksitlere (iGO) ait yapısal, morfolojik ve elektriksel sonuçlar referans indirgen ajan olan hidrazinin kullanım durumu ile karşılaştırılmıştır. Karakterizasyon aşamalarında, X-ışını fotoelektron spektrometre, X-ışını kırınımı cihazı, Raman spektrometresi, morötesi-görünür alan spektrofotometresi, kızıl ötesi spektroskopisi, termal gravimetrik analiz cihazı, atomik kuvvet mikroskobu ve direnç ölçüm sistemi kullanılmıştır. VitC'nin kullanımı ile hazırlanan örneklerde, ulaşılan en yüksek karbon:oksijen (C:O) oranı bazik reaksiyon koşullarında 6.02, nötral koşullarda ise 5.37 ve nötral koşul için film (damlatma-kurutma) yüzey iletkenlik değeri $0.25 \text{ M}\Omega/\square$ dir. Hidrazin varlığında indirgeme için bu değerler sırasıyla, 8.35 ve $0.71 \text{ M}\Omega/\square$ şeklindedir. GO'nun, film yüzeyinde Hidrazin ile indirgenmesi sonucu optik geçirgenlik kaybolmuş ve yüzey direnci $337 \text{ }\Omega/\square$ olarak ölçülmüştür. Her iki indirgen ajan ile de elde edilen iGO türevlerinin farklı polariteye sahip çözgenlerdeki dispersiyon kararlılıkları çok düşüktür. Bu sebeple, GO yüzeyi birincil, ikincil ve alkol amin türevleri ile modifiye edilmiştir (mGO). mGO türevlerinde 7.56'lık C:O oranı yakalanmıştır. Sentezlenen mGO türevlerinde, amin grubundaki alkil zincir uzunluğunun artması ile polar aprotik çözgenlerdeki kararlılık artarken, polar protiklerde azalmıştır.

Sentezlenen GO ve mGO türevlerinin poli(etilendioksitiyofen)-poli(stirensülfonat), ile kompozit filmleri hazırlanarak yüzey iletkenlik, morfolojik özellik ve optik geçirgenlik değerleri tespit edilmiştir. Kompozitlerin yüzey direnç değerleri $\text{M}\Omega/\square$ mertebesinde olup optik geçirgenlik değerleri $>90\%$ dır.

Anahtar kelimeler: Grafen, grafen oksit, indirgenmiş grafen oksit, amin modifiye grafen oksit, PEDOT-PSS, PEDOT-PSS:Grafen kompozitleri.

ABSTRACT**SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF GRAPHENE OXIDE
FOR PHOTONIC APPLICATIONS**

DİKER, Halide

PhD Thesis in Solar Energy Department

Supervisor: Prof. Dr. Canan VARLIKLI

March 2017, 145 pages

Graphene oxide (GO) was obtained by using Tour method. Reduction of GO (rGO) was carried out with Vitamin C (VitC), and structural, morphological and electrical results obtained were compared with hydrazine reduced samples. X-ray photoelectron spectrometry, X-ray diffraction spectrometry, Raman spectrometry, UltraViolet-visible spectrophotometry, Fourier infrared spectroscopy, thermal gravimetric analysis, atomic force microscope and surface resistivity measurement systems were used during characterization. For the samples which were prepared with the use of VitC under basic and neutral reaction conditions, the highest carbon:oxygen (C:O) ratio was 6.02 and 5.37, respectively, and for the latter, the surface resistivity of the film prepared by dropping-drying is $0.25 \text{ M}\Omega/\square$. These values were 8.35 ve $0.71 \text{ M}\Omega/\square$, respectively for the hydrazine medium. The reduction of GO by hydrazine on the film surface resulted in transmittance loss and the surface resistivity of this film was $337 \text{ }\Omega/\square$. Independent from the reduction agent, dispersion stability of rGO samples was very low. Therefore, GO samples were modified by primary, secondary and alcohol amine derivatives (mGO) and C:O ratio of 7.56 was achieved. With the increase in alkyl chain length of the reactant amine, the dispersion stability of mGOs in polar aprotic solvents was increased while a decrease was obtained in polar protic solvents.

Composite films of the synthesized rGO and mGO derivatives with poly(3,4-ethylenedioxythiophene)-polystyrene sulfonate were prepared. The surface resistivity values of these composites were in the order of $\text{M}\Omega/\square$ and optical transmittance of $> 90\%$ was obtained in all of the films.

Keywords: graphene, graphene oxide, reduced graphene oxide, amine modified graphene oxide, PEDOT-PSS, PEDOT-PSS:Graphene derivative composite.

TEŞEKKÜR

Doktora çalışmalarım sırasında değerli tecrübelerinden yararlandığım, her konudaki önerileri ile düşünce ufkumu genişleten ve daha da önemlisi manevi desteğini her zaman yanımda hissettiğim, beni daima cesaretlendiren çok değerli danışman hocam Prof. Dr. Canan VARLIKLI'ya tüm kalbimle teşekkür ederim.

Doktora eğitimim boyunca değerli bilgi ve deneyimlerinden yararlandığım sayın hocalarım Doç. Dr. Ceylan ZAFER'e ve Prof. Dr. Sevgi ULUTAN'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım. Laboratuvar çalışmalarım boyunca desteklerini ve en önemlisi dostluğunu benden hiç esirgemeyen sevgili kardeşim Gamze Belkıs ÇAYCI'ya ve özellikle doktora sürecimin son bir yılında Güneş Enerjisi Enstitüsü'nde geçirdiğim anlarda dert ortağım olan sevgili arkadaşım Fatih YEŞİL'e sonsuz teşekkürlerimi sunarım. Ayrıca laboratuvar ortamında beraber çalıştığım ve bana her zaman destek veren fotokimya grubundaki tüm arkadaşlarıma teşekkür ederim.

Doktora öğrenimim boyunca bursiyer olarak görev aldığım 114M508 no'lu TÜBİTAK projesine bana sağladı maddi destek için teşekkürü borç bilirim.

En zor anlarımda her zaman yanımda olan, anlayışını ve sabrını hiç esirgemeyen canım annem Hatice BAYRAM'a, şu anda yanımda olmasalar da beni daima desteklediklerini hissettiğim rahmetli babam Nazım BAYRAM'a ve rahmetli ablam Hanime YILDIRIM'a, doktoramın ne zaman biteceğini sürekli sorsa da hiç ummadığım anlarda gösterdiği manevi destekle beni motive eden en kıymetli varlığım, yeğenim Şevval YILDIRIM'a ve desteklerini her zaman yanımda hissettiğim ikinci annem Nezafet DİKER'e ve babam Mehmet DİKER'e minnettar olduğumu belirtmek isterim.

Tüm çalışmalarım boyunca sabırla beni destekleyen, en zor zamanlarımla onun kuvvetli desteği ile aştığım, bu hayattaki en büyük moral kaynağım olan, sevgisini benden hiç esirgemeyen ve her daim yanımda olacağını bildiğim hayat arkadaşım Ahmet Can DİKER'e sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Halide DİKER

İZMİR, 2017

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET	vii
ABSTRACT	ix
TEŞEKKÜR	xi
ŞEKİLLER DİZİNİ	xvii
ÇİZELGELER DİZİNİ	xxi
SİMGELER, KISALTMALAR VE BİRİMLER DİZİNİ	xxiii
1. GİRİŞ	1
2. KARBON TEMELLİ MALZEMELER	4
2.1 Grafit	5
2.2 Grafen	7
2.2.1 Grafenin genel özellikleri	8
2.2.2 Grafen sentez yöntemleri	10
2.3 Grafen Oksit (GO) ve Sentezi	14
2.4 İndirgenmiş Grafen Oksit (iGO) ve Sentezi	19
2.5 Modifiye Edilmiş Grafen Oksit (mGO) ve Sentezi	23
2.5.1 Amin modifiye grafen oksit sentezi	23
2.5.2 PEDOT-PSS:Grafen türev kompozitleri	25

İÇİNDEKİLER (devam)

	<u>Sayfa</u>
2.6 PEDOT:PSS Çözgen Etkileşimi	26
2.7 Çalışmanın Amaç Hedefleri	27
3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	29
3.1 Materyaller.....	29
3.2 Grafen Oksit Sentezi.....	29
3.3 GO Dispersiyon ve Filmlerinin Hazırlanması	30
3.4 PEDOT-PSS:GO Kompozit ve Filmlerinin Hazırlanması	31
3.5 İndirgenmiş Grafen Oksit (iGO) Sentezi	31
3.5.1 Hidrazinin kullanıldığı iGO sentezi	31
3.5.2 Vitamin C'nin kullanıldığı iGO sentezi	32
3.6 Farklı Amin Kaynakları ile Modifiye Grafen Oksit (mGO) Sentezi.....	35
3.7 GO, iGO ve mGO Türevlerinin Farklı Çözgenlerde Dispersiyon ve Film Hazırlığı	36
3.8 Farklı Çözgenlerin Kullanıldığı PEDOT-PSS:GO ve PEDOT-PSS:mGO Kompozitlerinin ve Filmlerinin Hazırlanması.....	36
3.9 Karakterizasyon Çalışmalarında Kullanılan Yöntemler.....	37
4. BULGULAR ve DEĞERLENDİRMELER	38
4.1 Grafen Oksit (GO) Örneklerine Ait Özelliklerin İncelenmesi	38

İÇİNDEKİLER (devam)

Sayfa

4.1.1 Yapısal özellikler	38
4.1.2 Optik, morfolojik ve elektriksel özellikler	45
4.1.3 PEDOT-PSS:GO kompozit filmlerine ait özellikler	50
4.2 İndirgenmiş GO (iGO) Örneklerine Ait Yapısal Özelliklerin İncelenmesi .	53
4.2.1 H-iGO ve miktar optimizasyonu yapılan VitC-iGO örnekleri için elde edilen sonuçların değerlendirilmesi.....	53
4.2.2 Reaksiyon süresi optimizasyonu yapılan VitC-iGO örnekleri için elde edilen sonuçların değerlendirilmesi.....	59
4.2.3 Saflaştırma optimizasyonu yapılan VitC-iGO örnekleri için elde edilen sonuçların değerlendirilmesi	62
4.2.4 Sıcaklık optimizasyonu yapılan VitC-iGO örnekleri için elde edilen sonuçların değerlendirilmesi	65
4.2.5 PH optimizasyonu yapılan VitC-iGO örnekleri için elde edilen sonuçların değerlendirilmesi.....	68
4.3 Amin Modifiye GO (mGO) Örneklerine Ait Yapısal Özelliklerin İncelenmesi.....	71
4.4 GO, iGO ve mGO Türevlerinin Farklı Çözücülerdeki Dispersiyon Kararlılıklarının ve Film Fazı Özelliklerinin İncelenmesi	78
4.4.1 Farklı çözücülerdeki dispersiyon kararlılıkları	79
4.4.2 GO ve iGO Filmlerinin Optik, Morfolojik ve Elektriksel Özellikleri	84

İÇİNDEKİLER (devam)

	<u>Sayfa</u>
4.4.3 mGO filmlerinin optik, morfolojik ve elektriksel özellikleri	86
4.5 PEDOT-PSS:Grafen Oksit(GO)/Modifiye Grafen Oksit(mGO) Kompozitlerinin Film Özelliklerinin İncelenmesi	89
4.5.1 PEDOT-PSS:GO filmlerinin morfolojik, optik ve elektriksel özellikleri ..	90
4.5.2 PEDOT-PSS:mGO Filmlerinin Morfolojik, Optik ve Elektriksel Özellikleri	91
5. SONUÇ.....	98
6. ÖNERİLER	102
KAYNAKLAR DİZİNİ	103
ÖZGEÇMİŞ	131
EKLER.....	

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Şekil</u>	<u>Sayfa</u>
2.1 Karbonun allotropları	4
2.2 Grafitin atomik yapısı.....	5
2.3 Grafit örnekleri	7
2.4 Grafen başlıklı yayın sayısının yıllara göre dağılımı	8
2.5 Kimyasal buhar biriktirme yöntemi ile grafen üretimi.....	11
2.6 Mikromekanik ayırma yöntemi ile grafen üretimi	12
2.7 Grafen oksit başlıklı yayın sayısının yıllara göre dağılımı.....	15
2.8 Grafen oksit için önerilen yapısal modeller.....	17
2.9 Grafit oksite ait Lerf and Klinowski yapısal modeli	18
2.10 İndirgenmiş grafen oksit konulu yayın sayısının yıllara göre dağılımı ...	19
2.11 Kimyasal yolla sentezlenen grafen türevlerinin hedef uygulama alanlarına göre yayın sayıları.....	22
2.12 GO ile amin grupları arasında gerçekleşen reaksiyonlar.....	24
2.13 Farklı uzunluktaki alkil zincirlerinin GO tabakalar arası olası reaksiyon gösterimleri.....	25
2.14 PEDOT-PSS:GO kompozitinin iletkenlik artışının şematik gösterimi. ..	25
2.15 Çözgen etkisi PEDOT-PSS’de meydana gelen konformasyonel değişim	27

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

<u>Şekil</u>	<u>Sayfa</u>
3.1 GO sentez akış şeması	30
3.2 Reaksiyon sürecindeki malzemeler	30
3.3 H-iGO sentezine ait reaksiyon akış şeması.....	32
3.4 GO'nun Vitamin C (VitC) ile indirgenme reaksiyonuna ait proses şeması ve optimizasyon akış şeması.....	34
3.5 mGO sentezine ait reaksiyon akış şeması.....	35
4.1 XRD spektrumları.....	39
4.2 Grafit ve GO örneklerine ait FT-IR spektrumları.....	41
4.3 Grafit ve GO örneklerine ait genel XPS spektrumları ve GO örneklerine ait C1s bağlanma enerjileri spektrumları	41
4.4 Raman spektrumları	45
4.5 GO örneklerine ait TGA spektrumları	45
4.6 GO örneklerine ait optik spektrumlar	46
4.7 GO filmlerinin dispersiyon konsantrasyonuna ve tanecik boyutu dağılımına bağlı olana AFM görüntüleri	47
4.8 GO numunesinin SEM görüntüleri	49
4.9 Farklı dispersiyon yoğunluğuna sahip GO örneklerinin yüzey iletkenlikleri	49
4.10 PEDOT-PSS ve PEDOT-PSS:GO* AFM görüntüleri.....	51

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

<u>Şekil</u>	<u>Sayfa</u>
4.11 PEDOT-PSS:GO* AFM görüntüleri.....	52
4.12 PEDOT-PSS:GO* AFM görüntüleri.....	52
4.13 XPS C1 bağlanma enerjileri	54
4.14 H-iGO ve VitC-iGO örneklerinin O1s bağlanma enerjisindeki fonksiyonel gruplara ait pik şiddetlerinin karşılaştırma grafiği	56
4.15 H-iGO ve miktar optimizasyonu yapılan VitC-iGO örneklerinin yapısal karakterizasyon spektrumları.....	58
4.16 XPS C1s bağlanma enerjileri.....	60
4.17 Süre optimizasyonu yapılan VitC3-iGO örneklerinin yapısal karakterizasyon spektrumları.....	62
4.18 Saflaştırma optimizasyonu numunelerine ait XPS C1s bağlanma enerjileri.....	63
4.19 Saflaştırma optimizasyonu yapılan VitC3-iGO örneklerinin yapısal karakterizasyon spektrumları.....	64
4.20 Sıcaklık optimizasyon numunelerine ait XPS C1s bağlanma enerjileri ..	66
4.21 Sıcaklık optimizasyonu yapılan VitC3-iGO örneklerinin yapısal karakterizasyon spektrumları.....	67
4.22 PH optimizasyon numunelerine ait XPS C1s bağlanma enerjileri	69

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

<u>Şekil</u>	<u>Sayfa</u>
4.23 PH optimizasyonu yapılan VitC3-iGO örneklerinin yapısal karakterizasyon spektrumları.....	69
4.24 mGO örneklerine ait C1s bağlanma enerjilerini veren XPS spektrumları	73
4.25 mGO'ların XRD spektrumları	77
4.26 mGO numunelerinin Raman spektrumları.....	77
4.27 mGO numunelerinin TGA spektrumları.....	77
4.28 H-iGO ve VitC3-iGO'ların farklı çözügenlerdeki dispersiyon görüntüleri.....	82
4.29 mGO ların farklı çözügenlerdeki dispersiyon görüntüleri.....	82
4.30 DMF içindeki GO ve iGO dispersiyonlarından hazırlanan filmlerin AFM görüntüleri.....	84
4.31 GO dispersiyonunun film yüzeyinde Hidrazin ile indirgendiği filmlere ait görüntüler.....	86
4.32 Farklı çözügenlerdeki GO dispersiyonlarından hazırlanan filmlerin AFM görüntüleri.....	87
4.33 DMF içindeki mGO dispersiyonlarından hazırlanan filmlerin AFM görüntüleri.....	88
4.34 EG içindeki mGO dispersiyonlarından hazırlanan filmlerin AFM görüntüleri.....	88

ÇİZELGELER DİZİNİ

<u>Çizelge</u>	<u>Sayfa</u>
2.1 Çeşitli yöntemler ile elde edilen iGO' lerin iletkenlik değerleri ve C:O oranları.....	20
3.1 Modifikasyonda kullanılan amin kaynakları ve sentezlenen mGO türevleri için kullanılan kısaltmalar.....	35
4.1 Elek analizi uygulanan grafitin tanecik boyut dağılımı ve XRD'den belirlenen kristal boyutları.....	40
4.2 GO örneklerindeki C1s' e ait alt fonksiyonel gruplarının yüzdesel atomik bollukları	43
4.3 PEDOT-PSS ve PEDOT-PSS:GO kompozit filmlerinin morfolojik, elektriksel ve optik özelliklerine ait veriler.....	51
4.4 iGO'daki C1s' e ait alt fonksiyonel gruplarının ve toplam atomların yüzdesel bolluğu.....	55
4.5 Saflaştırma süreci sonrasında VitC3-iGO örneklerinde belli sıcaklık aralıklarında gerçekleşen yüzdesel kütle kayıpları.....	65
4.6 mGO'daki C1s' e ait alt fonksiyonel gruplarının ve toplam atomların yüzdesel bolluğu.....	74
4.7 mGO örneklerinde belli sıcaklık aralıklarında gerçekleşen yüzdesel kütle kayıpları.....	78
4.8 Çözgenlerin Hansen çözünürlük parametreleri ve polarite değişimleri ..	79
4.9 mGO türevlerinin farklı çözücülerdeki dispersiyon kararlılık değerleri ..	80
4.10 DMF içindeki GO ve iGO dispersiyonlarından hazırlanan filmlerin elektriksel ve optik geçirgenlik özellikleri	85

ÇİZELGELER DİZİNİ (devam)

<u>Çizelge</u>	<u>Sayfa</u>
4.11 GO ve mGO türevlerinin DMF ve EG içindeki dispersiyonlarından hazırlanan filmlerinin elektriksel ve optik geçirgenlik özellikleri.....	87
4.12 Referans PEDOT:PSS (Al4083) ve dimetil formaid (DMF), etilen glikol (EG), su (H ₂ O) ve isopropilalkol (iPA) çözümleri içerisinde Al4083 ve Al4083:GO kompozit filmlerinin AFM faz görüntüleri, pürüzlülük (nm), yüzey direnç ($M\Omega/\square$) ve geçirgenlik değerleri	94
4.13 Referans PEDOT-PSS ve dimetil formaid (DMF) çözgeni içerisinde PEDOT-PSS ve PEDOT-PSS:mGO kompozit filmlerinin AFM faz görüntüleri, pürüzlülük (nm), yüzey direnç ($M\Omega/\square$) ve geçirgenlik değerleri	95
4.14 Referans PEDOT-PSS ve etilen glikol (EG) çözgeni içerisinde PEDOT-PSS ve PEDOT-PSS:mGO kompozit filmlerinin AFM faz görüntüleri, pürüzlülük (nm), yüzey direnç ($M\Omega/\square$) ve geçirgenlik değerleri	96
4.15 Referans PEDOT-PSS ve izopropil alkol (i-PA) çözgeni içerisinde PEDOT-PSS ve PEDOT-PSS:mGO kompozit filmlerinin AFM faz görüntüleri, pürüzlülük (nm), yüzey direnç ($M\Omega/\square$) ve geçirgenlik değerleri	97

SİMGELER, KISALTMALAR VE BİRİMLER DİZİNİ

<u>Simgeler</u>	<u>Açıklama</u>
nm	Nanometre
mm	milimetre
cm	santimetre
μm	mikrometre
λ	Dalgaboyu (nm)
$\text{\AA}$	Angstrom
π	Pi
β	Maksimum saçılma pikinin yarı yüksekliğinin sahip olduğu genişlik
θ	Pik noktası
$^{\circ}K$	Kelvin
$^{\circ}C$	Santigrat
e^{-}	Elektron
eV	Elektron Volt
mg	miligram
ml	mililitre
μl	mikrolitre

SİMGELER, KISALTMALAR VE BİRİMLER DİZİNİ (devam)

<u>Simgeler</u>	<u>Açıklama</u>
mmol	milimol
W	Vatt
M	Mega
Ω	ohm
$\square$	kare
γ	Yüze gerilimi
δ_d	Dispersiyon bağ kuvveti
δ_P	Polar bağ kuvveti
δ_H	Hidrojen bağ kuvveti
$\delta_P + \delta_H$	Toplam bağ kuvvetleri
D	Dipol moment
ε	Dielektrik sabiti
MPa	Mega paskal
mN/m	milinewton/metre
<u>Kısaltmalar</u>	
H_2SO_4	Sülfirik asit
H_3PO_4	Fosforik asit

SİMGELER, KISALTMALAR VE BİRİMLER DİZİNİ (devam)

Kısaltmalar

KMnO_4	Potasyum permanganat
H_2O_2	Hidrojen peroksit
HNO_3	Nitrik asit
NH_4OH	Amonyum hidroksit
$\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Hidrazin monohidrat
$\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$	Potasyum persülfat
P_2O_5	Fosfor pentaoksit
NO_2	Azot oksit
ClO_2	Klor dioksit
N_2O_4	Azot tetraoksit
CO_2	Karbon dioksit
N	Azot
C	Karbon
O	Oksijen
Ar	Argon
EtOH	Etanol
MeOH	Metanol

SİMGELER, KISALTMALAR VE BİRİMLER DİZİNİ (devam)

Kısaltmalar

H ₂ O	Su
NaOH	Sodyum hidroksit
HCl	Hidroklorik asit
ETOHA	Etanolamin
DETYLA	Dietilamin
DETOHA	Dietanolamin
nPRYLA	n-Propilamin
DPRYLA	Dipropilamin
PRPOHA	Propanolamin
2EHA	2-etilhekzilamin
DHA	Dihekzilamin
DOA	Dioktilamin
DADOD	Diaminododekan
EG	Etilen glikol
DMF	Dimetil formamid
DMSO	Dimetilsülfoksit
GBL	Gama-bütirolakton

SİMGELER, KISALTMALAR VE BİRİMLER DİZİNİ (devam)

Kısaltmalar

NMP	N-metilprilidon
PVA	Polivinil alkol
APTS	Amino-propiltrietoksi silan
PITC	Fenil izothiosiyenat
iPA	İzopropilalkol
SiC	Silisyum karbür
CVD	Kimyasal buhar biriktirme
GO	Grafen oksit
iGO	İndirgenmiş grafen oksit
mGO	Modifiye grafen oksit
VitC	Vitamin C
PEDOT-PSS	Poli(etilendioksitiyofen)-Poli(stirensülfonat)
PANI	Polianilin
B.E.	Bağlanma enerjisi
T	Sıcaklık
%At.	Yüzde atomik bolluk
%T	Yüzde optik geçirgenlik

SİMGELER, KISALTMALAR VE BİRİMLER DİZİNİ (devam)**Kısaltmalar**

lt.	Litre
KY	Kimyasal yöntem
HTL	Boşluk taşıma katmanı
ITO	İndiyum kalay oksit
XRD	X-ışınımı kırınım difraktometresi
XPS	X- ışını fotoelektron spektroskopisi
FTIR	Fourier dönüşümlü kızıl ötesi spektroskopisi
AFM	Atomik kuvvet mikroskopisi
TGA	Termal gravimetrik analiz
SEM	Taramalı elektron mikroskopisi
UV-VIS	Morötesi-görünür alan spektroskopisi

1. GİRİŞ

Bir atom kalınlığa sahip, karbon atomlarının hekzagonal düzenlenmesinden meydana gelen grafen eşsiz elektronik ve optik özellikleri nedeniyle oldukça ilgi çekmektedir. Bununla birlikte, yüksek iletkenliği, optik geçirgenliği, termal dayanımı havaya karşı düşük hassasiyeti ve bükülebilir yapıda olması nedeniyle moleküler fotonik uygulamalar için umut vaat etmektedir.

Grafen üretiminde en yaygın yöntem kimyasal buhar biriktirme (CVD) olmakla birlikte, mekanik yapraklaştırma, epitaksiyel büyütme ve kimyasal sentez süreçleri gibi teknikler de kullanılmaktadır (Berger et al., 2006; Chang and Wu 2013; Li et al., 2009; Novoselov et al., 2004). Kimyasal yöntem dışındaki teknikler yüksek kalitede grafen üretimine olanak sağlamalarına rağmen;

- i. vakum teknolojisi gerektiren ileri üretim koşullarından kaynaklanan yüksek maliyet,
- ii. düşük kapasiteli üretim,
- iii. farklı altlık üzerine transfer aşamasında oluşan problemler ve
- iv. çok katmanlı cihaz tasarımlarında kullanım zorlukları

gibi sorunlara sahiptir (Eigler et al., 2013). Son yıllarda görece düşük maliyetli ve yüksek kapasiteli üretime olanak sağlayabildiği için, kimyasal yöntemlere (KYler) ilgi artmaktadır (Amiri et al., 2016; Dimiev et al., 2016; Eigler et al., 2013; Lee et al., 2013; Liou et al., 2015; Zhong et al., 2015)

KY ile grafen eldesinin ilk basamağı grafen oksit (GO) sentezidir. Bu basamakta grafitin oksidasyon derecesinin artırılması, GO'nun yapraklaşma verimini arttırmakta ve buna bağlı olarak da tek tabaka GO eldesi kolaylaşmaktadır (Dreyer et al., 2010). Literatürde, GO'nun yapraklaşma verimini artırmak için Hummers metodunu temel alan modifiye yöntemler bulunmaktadır. Bu çalışma kapsamında GO sentez çalışmalarında, çevreye ve insan sağlığına görece duyarlı bir yöntem olan Tour metodu kullanılmıştır. İkinci basamak GO'ların indirgenmesi sürecini içerir. Elde edilen ürün indirgenmiş GO (iGO) olarak tanımlanmaktadır. Bu aşamada kullanılan indirgeme ajanının derişimi, sürece destek veren sıcaklık, süre, ortam pH gibi reaksiyon koşulları ve saflaştırma koşullarının optimize edilmesi indirgenme veriminin bir ölçütü olan karbon:oksijen (C:O) oranına etki etmektedir.

KY ile grafenin tek tabakaya yakın yüksek kalitede sentezlenebilmesi için farklı kimyasalların ve reaksiyon koşullarının üzerinde araştırmalar devam

etmektedir. Bu çalışmada kullanılan indirgeyici ajan, Vitamin C (VitC) olarak belirlenmiştir. Ulaşılabilen literatürde VitC'nin kullanıldığı çalışmalar yer alsa da reaksiyon koşullarının (süre, sıcaklık, pH, derişim ve saflaştırma süreci) değişimleri üzerine sistematik bir inceleme raporlanmamıştır (Ding et al., 2015; Fernández-Merino et al., 2010; Gao et al., 2010; Thakur and Karak, 2015; Xu et al., 2015; Zhang J. et al., 2010). Halbuki, reaksiyon parametrelerinin optimize edilmesi indirgeyici ajanın etkinliğine katkı sağlayarak oksijenli fonksiyonel grupların tabakalardan uzaklaşma olasılıklarını arttırabilir.

GO'nun çeşitli kimyasallar ile gerçekleştirdiği kovalent modifikasyon reaksiyonları sayesinde tabakalardaki oksijenli fonksiyonel gruplar uzaklaştırılmakta ve kısmen de olsa indirgenme gerçekleşmektedir. Bu durum elde edilen modifiye grafen oksitlerin (mGO) C:O oranlarının artmasına katkı sağlamaktadır. Ayrıca, tabakaların farklı türler ile fonksiyonelleştirilmesi iGO'lara kıyasla, mGO türevlerinin çözenlerde dispersiyon yeteneklerini arttırmaktadır. Bu durum, mGO türevlerinin organik fotonik sistemlerde ıslak kaplama süreçlerini gerektiren uygulama alanlarındaki kullanım potansiyellerini arttırmakta ve mevcut literatürde özellikle amin türevleri ile yapılan modifikasyonlar dikkat çekmektedir (Kuila et al., 2012; Li et al., 2011; Shanmugharaj et al., 2013). Amin kaynaklarındaki yapısal farklılıkların bazlık kuvvetlerine etki etmesi nedeniyle aminlerin GO ile reaksiyona girme eğilimleri de farklı olacaktır. Bu sayede fonksiyonel grubun türüne bağlı olarak farklı özellikte ve çözen türüne bağlı olarak da farklı dispersiyon davranışı sergileyebilen mGO'lar elde etmek mümkün olabilir. Literatürde modifikasyon çalışmalarında kullanılan aminlerin özelliklerinin çözünürlüğe/dispersiyon kararlılığına olan etkisini inceleyen sistematik bir rapor bulunmamaktadır.

PEDOT:PSS, kendinden sonra gelen organik katmanın en dolu moleküler orbital (HOMO) seviyesi ile ITO'nun iş fonksiyonu arasındaki enerji bariyerini azaltması ve ITO yüzeyinin pürüzlü yapısını düzeltmesi nedeniyle moleküler fotonik sistemlerde boşluk taşıma katmanı (HTL) olarak kullanılmaktadır. PEDOT:PSS, uygun nano-malzemesi ile katkılandırıldığında boşluk taşıma ve enjekte etme özelliklerinin değiştirilmesi mümkündür (Gupta et al., 2015; Yu et al., 2014). Katkılama malzemesi olarak grafen türevlerinin kullanılması durumunda, elektriksel özelliklerin iyileştiği ve ıslak kaplama süreçlerine uygun kompozitin HTL performansının PEDOT:PSS'den yüksek olduğu bilinmektedir (Chang et al., 2010; Dehsari et al., 2014; Huh et al., 2012; Kumar et al., 2012; Lin et al., 2012; Shao et al., 2011; Shi and Silva, 2012; Singh et al., 2012; Yu et al.,

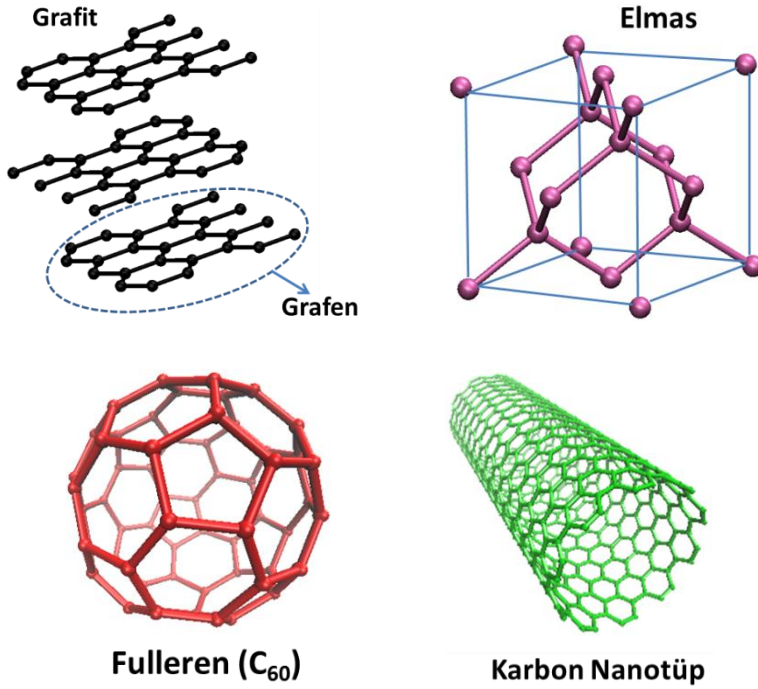
2014). Kompozit yapısında kullanılan grafen türevinin sahip olduğu fonksiyonel grupların değişmesi ile kompozitin optik ve elektriksel özelliklerinin de değişmesi beklenir. Ancak, ilgili literatürde karşılaştırılmalı bir çalışmaya rastlanmamıştır.

Bu tez kapsamında GO, iGO ve mGO gibi KY ile elde edilen grafen türevlerinde reaksiyon koşullarının ve kullanılan reaktantların tabakalarda oluşan fonksiyonel gruplar üzerindeki rolü incelenmiştir. Bu sayede nihai kullanım alanına göre istenilen özelliklerde farklı malzemelerin elde edilmesi sağlanmıştır. Hidrazin ve VitC ile indirgenmesi dışında GO, birincil ve ikincil alkil ve alkol aminler ile modifiye edilmiş ve amin kaynaklarındaki yapısal farklılıkların elde edilen mGO türevlerinin özelliklerine ve çözgenlerde dispersiyon olma durumuna etkileri incelenmiştir. Özellikle çözgen içinde dispersiyon haline gelebilen grafen türevlerinin sentezlenebilmesi ıslak kaplama süreçleri gibi basit yöntemlerle grafen filmlerinin hazırlanmasını ve film fazı özelliklerinin belirlenmesini kolaylaştırmıştır. Ayrıca grafen türevlerinin dispersiyon yetenekleri sayesinde PEDOT-PSS'le kompozitleri hazırlanmıştır. Hazırlanan kompozitlerin organik fotonik sistemlerde kullanım alanlarının belirlenmesine veri sağlayabilecek optik, morfolojik ve bazı elektriksel parametreleri tespit edilmiştir.

2. KARBON TEMELLİ MALZEMELER

Karbon, alüminyum, titanyum ve potasyumdan sonra yer kabuğunda en çok bulunan elementtir ve hidrojen ile oluşturduğu organik yapılar canlı hayatın vaz geçilmez bileşenleridir. Karbonun değerlik elektronlarının enerjileri birbirine çok yakındır ve bu elektronların dalga fonksiyonlarının üst üste çakışması ile orbitallerde sp , sp^2 ve sp^3 hibritleşmesi oluşabilir. Bu durum, malzeme çeşitliliğinin yanı sıra, bağlanma geometri çeşitliliğine de hizmet eder; sıfır boyutlu (0D), bir boyutlu (1D), iki boyutlu (2D) ve üç boyutlu (3D) karbon yapıları oluşabilir (Bunch, 2008; Krueger, 2010; Shabalin, 2014).

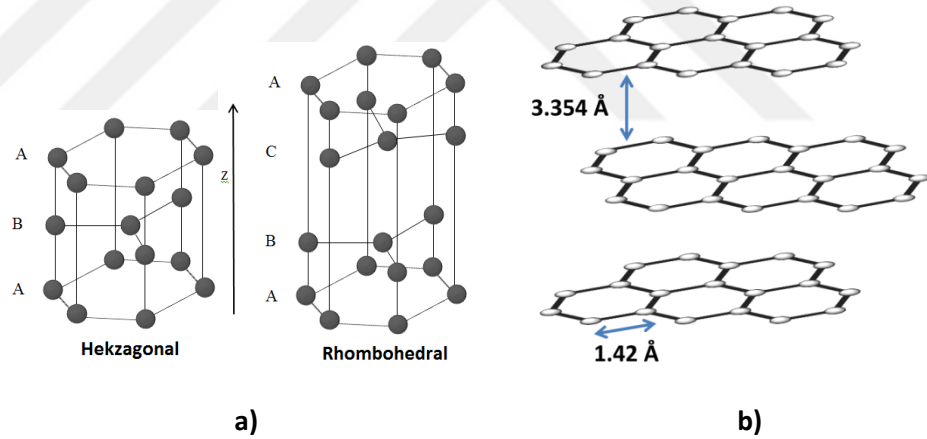
Karbonun doğada bilinen en önemli allotropları karbit (1D), grafit (2D) ve elmadır (3D). Bu allotropların atomları arasındaki bağlanma açıları karbit için 180° , grafit için 120° ve elmadır için 109.47° 'dir. Karbit, grafit ve elmadır sırası ile sp , sp^2 ve sp^3 hibritleşmesi yaparak doğrusal, düzlemsel ve tetrahedral bağlanma geometrisi gösterirler (Krueger 2010; Shabalin 2014). Ayrıca son yıllarda laboratuvar ortamında sentezlenmiş 0D ve 1D boyutlu karbon nanotoplar (C_{60}) ve karbon nanotüp de karbonun nano yapıllı allotroplarıdır (Şekil 2.1'de). Bu türlerin hepsi birbirlerinden tamamen farklı özellikleri ile sağlık, haberleşme, enerji, vb alanlarda yenilik potansiyeli taşımaktadır.



Şekil 2.1 Karbonun allotropları (Pinterest 2017)

2.1 Grafit

Grafit, grafen olarak adlandırılan tek tabakalı ve iki boyutlu (2D) karbon yapraklarının, xyz koordinat sisteminde z- eksenini boyunca üst üste istiflenmesi ile bir araya gelmiş hekzagonal (bal peteği örgüsü) yapıya sahip çok tabakalı bir sistemdir. Bu istif yapıdaki her bir hekzagonunda yer alan karbon atomları sp^2 hibritleşmesini sahiptir ve p_z orbitallerinde bulunan elektronlar karbon yaprakları üzerinde π bulutu oluşturarak, tabakalar arasındaki etkileşmeyi sağlarlar; π - π etkileşimi neticesinde oluşan van der Waals çekim kuvvetleri (Krueger, 2010; Purewal, 2010; Wattanaprayoon, 2011). Her bir grafen tabakasının z-ekseni boyunca –ABABAB– desenini sergileyecek şekilde istiflenmesi sonucu hekzagonal grafit yapısı oluşmaktadır. –ABCABC- dizilimine sahip rhombohedral grafit yapıları da doğada bulunmaktadır (Şekil 2.2a). Grafitte yer alan düzlemsel tabakalardaki C-C bağlarının uzunluğu 1.41 Å ve her bir düzlemsel tabaka arası mesafe 3.35 Å’ dur (Şekil 2.2b) ve hekzagonal dizininin, rhombohedrale göre termodinamik olarak daha kararlı olduğu bilinmektedir (Krueger, 2010; West et al., 2010).



Şekil 2.2 Grafitin atomik yapısı a) Hekzagonal ve Rhombohedral grafit , b) Hekzagonal grafitte tabakaların istiflenme sırası (Krueger, 2010; West et al., 2010)

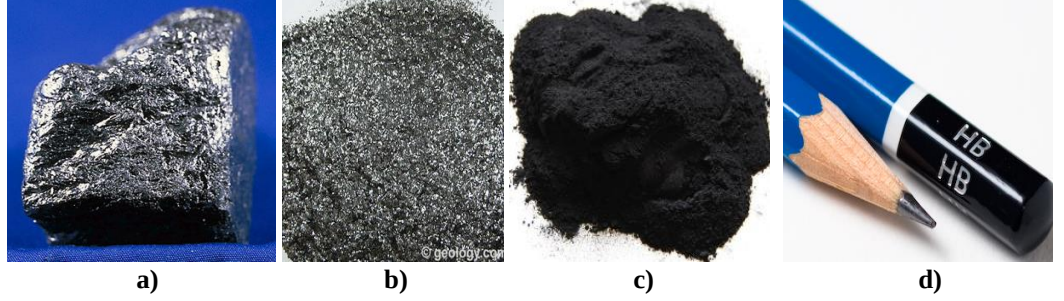
Grafit, yumuşak, yağlı, kâğıtta iz bırakan, siyah renkli bir katı maddedir. Gündelik hayattan grafitte örnek verilebilecek en yaygın malzeme kurşun kalem ucudur. Grafen tabakaları arasındaki van der Waals bağları oldukça zayıftır ve basit mekanik yöntemlerle tabakalar birbirinden kolayca ayrılarak tek tabakalı karbon yaprakları (grafen) elde edilebilmektedir (Bunch, 2008; Wikipedia, 2017).

Grafit doğada üç farklı şekilde bulunabilmektedir. Doğal grafitin uygulama alanları da bu türlere bağlı olarak farklılık göstermektedir (Wattanaprayoon, 2011;

Worldwidegraphite, 2017): *Amorf Grafit*; kömürün termal metamorfozu (başkalaştırılması) ile elde edilmektedir. Genellikle mikro-kristalize olmuş grafit olarak da bilinmektedir. Saf karbon (% C) içeriği %60-85 aralığındadır. Yağlama, kaplama ve yüksek termal şok dayanımı uygulamalarında kullanılmaktadırlar. Ayrıca kurşun kalem ucunda yer alan tür de amorf grafitir. *Külçe Grafit*; saf ve oldukça iri taneli bir grafit türüdür. Metamorfoza uğramış (başkalaşım geçirmiş) kayalardan elde edilmektedir. Dünyada sadece Sri Lanka'da üretilmektedir. Saf karbon (% C) içeriği >%90'dır. Genellikle döküm, kayganlaştırıcı malzemesi, batarya ve toz metal endüstrisinde kullanılmaktadırlar. *Kristal Pul Grafit*; Başkalaşım geçirmiş kayalardan elde edilmektedir. Saf karbon (% C) içeriği >%85'tir. Amorf grafitte kıyasla daha yüksek saflık ve kalitede olduğu için bu grafit türü özellikle medikal uygulamalar, yakıt hücreleri, bataryalar, elektrik ve bilgisayar devreleri gibi yüksek performans ve kalite gerektiren uygulamalarda kullanılmaktadır. 2016 yılı verilerine göre dünyadaki doğal grafit üretiminin %1'i külçe grafitte, %40'ı amorf grafitte ve %59'u da pul grafitte aittir (Industrial Mineral Forums&Research, 2017). Doğal grafit türleri Şekil 2.3'de gösterilmiştir. Doğal grafit dışında petrol, zift, karbon siyahı, kömür katranı gibi çeşitli karbon kaynaklarından elde edilen sentetik grafit materyalleri de mevcuttur. Bu karbon kaynaklarının 600-3000 °C aralığındaki yüksek sıcaklıklarda termal olarak bozundurulup kristallendirilmesi sonucunda yüksek saflıkta sentetik grafit elde edilebilir. Üretim sürecine ve kaynak malzemenin cinsine bağlı olarak grafit türlerinin kristallenme derecesi, tanecik boyutu ve tabaka yapıları gibi özellikleri değişiklik göstermektedir. Teknolojinin hızla ilerlemesi ve grafitin bu teknolojik alanlardaki kullanımının ve özellikle son yıllarda batarya üretimindeki %'sel payının giderek artması dünyadaki grafit talebinin de artmasına neden olmaktadır. 2020 yılında toplam grafit üretiminin 2.3 milyon ton olacağı tahmin edilmektedir (Shaw, 2015).

Grafitin termal iletkenliğinin 273 K'de bazal düzleme paralel yönelim için 250 W/m.K ve z-ekseni yönelimi için 80 W/m.K olduğu bilinmektedir. Elektriksel iletkenliği ise bazal düzleme paralel yönelimde $10^4 - 2 \times 10^{-5} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ ve z-ekseni yöneliminde $0.33-200 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ 'dir. Bu yüksek termal ve elektriksel iletkenlik özelliklerinin yanı sıra, erime noktasının ve basınç mukavemetinin yüksek olması, kimyasal reaksiyonlara ve asitlere karşı (kimyasal korozyon ve erozyon) dirençli olması grafitin uygulama alanlarını genişletmektedir (Nozato et al., 2016; Pfaffmann et al., 2016; Tulloch et al., 2014; Wan et al., 2016; Zheng et al., 2016). Örneğin yüksek elektriksel iletkenlik, kimyasal korozyon dayanımı ve termal kararlılık gerektiren alkali pillerde grafit iletken katot materyali olarak

kullanılabilmektedir. Ayrıca, grafit tabakalarının kendi içlerinde lityum iyonları ile yer değiştirebilme özellikleri nedeniyle grafitin son yıllarda yeniden şarj edilebilir lityum-iyon pillerindeki kullanımı popüler hale gelmiştir (Olson, 2004).



Şekil 2.3 Grafit örnekleri a) Külçe Grafit b) Pul Grafit, c) Amorf Grafit ve d) Kurşun kalem ucu (amorf grafit) (Geoscience News and Information, 2017; RoyCarbon, 2017; Wikipedia, 2017)

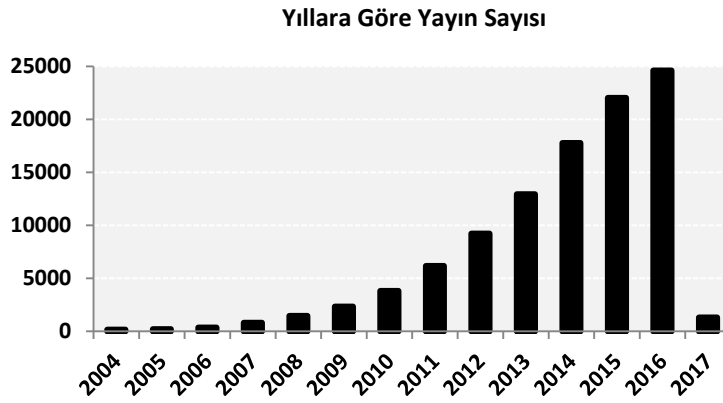
Grafitti oluşturan grafen tabakaları arasında çeşitli atom ve moleküllerin girmesi/yerleştirilmesi mümkündür. Giren/yerleştirilen atom ya da molekülün türüne bağlı olarak karbon atomlarının yükleri pozitif ya da negatif olacak şekilde yeniden düzenlenir ve karbon tabakaları polarize olur. Grafitin π -bantları arasındaki elektronların yer değiştirmesi sonucunda iletkenlik ve temel hal bandındaki yük taşıyıcılarının sayısı değiştirilebilmektedir. Araya eklenen malzeme elektron çekici bir özelliğe sahipse, temel hal bandındaki boşlukların sayısı artarken, elektron verici bir malzeme olması durumunda iletkenlik bandındaki elektron sayısı artar (Krueger, 2010).

2.2 Grafen

Grafen, karbonun allotroplarından biri olan grafitin her bir tabakasını temsil ettiği için, grafitin temel yapı taşı olarak bilinmektedir. Grafen tabakaları iki boyutlu (2D) ve 1-atom kalınlığında olmakla birlikte, tabakalarındaki karbon atomları da grafitte olduğu gibi hegzagonal (bal peteği) örgüde düzenlenmiştir. Grafen ayrıca sıfır boyutlu (0D) fulleren ve bir boyutlu (1D) karbon nanotüp gibi sentetik olarak elde edilen diğer karbon allotroplarının da temelini oluşturmaktadır (Deng and Berry, 2016; Neto Castro et al., 2009; Stankovich et al., 2006).

Grafen ilk kez 2004 yılında keşfedilmiştir (Novoselov et al., 2004). Geim ve Novoselov yaptıkları çalışmada yapışkan selobant yardımı ile grafeni grafit pulundan tek tabakalı olarak ayrılmayı başarmışlar, basit optik mikroskop yöntemi

ile varlığını tespit etmişler ve elektriksel özellikleri hakkında fikir sahibi olmuşlardır (Novoselov et al., 2004, 2005). Sahip olduğu üstün elektronik, kimyasal, mekanik, termal ve optik özellikleri nedeniyle grafen diğer araştırmacıların da ilgisini çekmiştir (Balandin et al., 2008; Chen et al., 2008; Das et al., 2008; Deng and Berry, 2016; Geim and Novoselov, 2007; Lee et al., 2008; Novoselov et al., 2004, 2005; Rao et al., 2009, 2010; Rao and Sood, 2012; Rao and Voggu, 2010; Zhu et al., 2010). Grafen ile ilgili yapılan araştırmalar özellikle Nobel Fizik ödülünün kazanıldığı 2010 yılı sonrasında katlanarak artmaktadır (Şekil 2.4). Bu artışın diğer bir nedeni ise nadir toprak metallerindeki üretim miktarının ihtiyacı karşılayamaz hale gelmesi ve grafen ve karbon nanotüp gibi kömür temelli yarıiletkenlerin, nadir toprak metallerinin yerine kullanım potansiyellerinin olmasıdır (Leffler, 2012).



Şekil 2.4 Grafen başlıklı yayın sayısının yıllara göre dağılımı (Web of Science, Mart 2017)

2.2.1 Grafenin genel özellikleri

Grafen grafitin temel yapı taşı olduğu için onun yapısal özelliklerini birebir taşımaktadır; C-C bağlarının uzunluğu 1.41 Å ve iki grafen tabakası arasındaki mesafe 3.35 Å dur (Krueger, 2010; Rao and Sood, 2012; Shabalin, 2014). Düzlemde yer alan karbonlar arasındaki kovalent bağların çok güçlü olması grafene üstün mekanik özellikler kazandırmakta ve doğadaki en sağlam malzemelerden biri olma şansını vermektedir. Mekanik mukavemeti incelendiğinde $\sim 1 \text{ TPa}$ 'lık Young modülü ile oldukça elastik bir davranış sergilemesi ve çekme direncinin $\sim 130 \text{ GPa}$ olması bu durumu destekleyici niteliktedir (Geim and Novoselov, 2007; Lee et al., 2008). Grafenin geniş bir yüzey alanına sahip olması ($\sim 2630 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) gaz adsorplama kabiliyetinin de yüksek olmasına sebep olmaktadır (Rao and Sood, 2012; Zhu et al., 2010). Ayrıca oldukça yüksek termal iletkenliği ($\sim 5000 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$) nedeniyle ısı kontrollere

gerekli olduğu birçok uygulama alanı için umut vaat edici bir malzemedir (Balandin et al., 2008; Ghosh et al., 2008).

Elektriksel özellikleri açısından incelendiğinde tek tabaka grafen yarı-metal ya da sıfır bant boşluğuna sahip yarıiletken olarak tanımlanmaktadır (Rao and Sood, 2012). Tabakalarda yer alan karbon atomlarının sp^2 hibritleşmesine katılmamış pz orbitallerinde yer alan elektronlar, grafenin elektriksel özelliklerinden sorumludurlar (Neto Castro et al., 2009; Rao et al., 2009). Sıfır bant boşluğuna sahip olması grafenin oda sıcaklığında iki kutuplu elektrik alan etkisi göstermesine neden olmaktadır (Zhu et al., 2010). Novoselov vd. (2004, 2005), grafen tabakasında birim alanda bulunan yük taşıyıcılarının konsantrasyonunun (10^{13} cm^{-2}) ve hareketliliğinin ($\sim 15000 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$) oda sıcaklığında çok yüksek olduğunu tespit etmişlerdir. Bolotin vd. (2008) tek tabaka grafenin yük taşıyıcılarının hareketliliğini $200000 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ olarak raporlamışlardır. Yük taşıyıcı hareketliliği grafen filminin tutunması için kullanılan altlıktan kaynaklı saçılmalara ve yüzey fononlarına bağlı olarak, değişebilmektedir (Rao and Sood, 2012; Zhu et al., 2010). Ayrıca grafen tabakasında oda sıcaklığında gerçekleşen Kuantum Hall etkisi ve Klein paradoksu gibi durumlar onun elektriksel özelliklerine katkı sağlamaktadır (Novoselov et al., 2007; Young and Kim, 2009; Zhang et al., 2005). Bu özelliklerinin yanı sıra manyetik özellikleri ve başka moleküller ile yük transfer etkileşimi kurabilmesi de grafeni üstün kılan özellikler arasındadır (Bhowmick and Shenoy, 2008; Das et al., 2008; Rao and Voggu, 2010; Yazyev and Helm, 2007).

Grafen yukarıda özetlenen özellikleri sayesinde ışık yayan organik diyot, organik fotovoltaiik, alan etkin transistör, fotodedektör gibi organik fotonik sistemlerde ve kapasitörler, sensörler, lazerler, yakıt pilleri, katalizör sistemleri gibi farklı uygulama alanlarında kullanabilmektedir (Balandin et al., 2008; Bonaccorso et al., 2015; Das et al., 2008; Geim and Novoselov, 2007; Goykhman et al., 2016; Hajjar et al., 2016; He et al., 2012; Higgins et al., 2016; Hsu, 2008; Huang et al., 2012; Kang et al., 2014; Lee et al., 2008; Peng et al., 2015; Rao et al., 2010; Rao and Sood, 2012; Rao and Voggu, 2010; Sanders et al., 2015; Tang et al., 2015; Varghese et al., 2015; Wan et al., 2011; Wang et al., 2016; Wang X. et al., 2008; Wu et al., 2010; Wu et al., 2014; Xiang et al., 2015; Xie et al., 2016; Yao et al., 2015; Zhang L. L et al., 2010; Zhu et al., 2010).

2.2.2 Grafen sentez yöntemleri

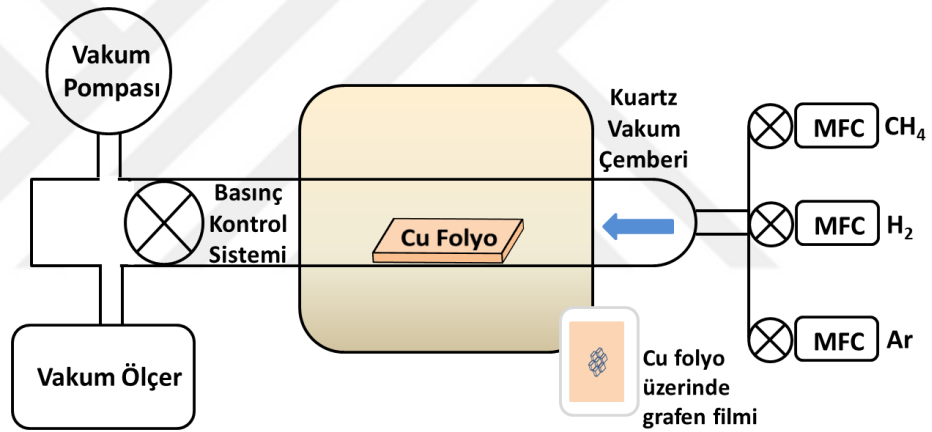
Grafenin elde edilmesinde izlenen yöntemlerin tamamı, altlık üzerinde büyütme ve katman ayırma (eksfoliasyon) olmak üzere iki ana başlık altında toplanmaktadır (Krane, 2011; Leffler, 2012). Altık üzerinde grafen büyütme teknikleri başlıca; CVD ve silisyum karbür yöntemleridir (Avouris and Dimitrakopoulos, 2012; Bonaccorso et al., 2012; Iwan and Chuchmała, 2012). Eksfoliasyon tekniği ise fiziksel ya da kimyasal yöntemlerle grafitteki tabakaların birbirinden ayrılması temeline dayanmaktadır (Bonaccorso et al., 2012; Krane, 2011). Bu teknik altında en çok bilinen yöntemler, mikromekanik olarak ayırma, çözgen içinde sonifikasyon ile ayırma ve kimyasal yöntem ile ayırmadır (Ang et al., 2009; Bonaccorso et al., 2012; Krane, 2011; Yoon et al., 2015)

2.2.2.1 Kimyasal buhar biriktirme (KBB) yöntemi

Kimyasal buhar biriktirme bir altlık üzerinde grafenin büyütülmesini sağlayan bir yöntemdir. Bu yöntemde yüksek sıcaklıklarda hidrokarbon kaynaklarının bozundurulması ile metal altlıkların üzerinde ince karbon filmleri biriktirilmektedir (Şekil 2.5). Altlık olarak genellikle Nikel (Ni), paladyum (Pd), demir (Fe), platin (Pt), kobalt (Co), rutenyum (Ru), iridyum (Ir) ve bakır (Cu) gibi geçiş metalleri ve karbon kaynağı olarak da metan, etilen asetilen ve benzen gibi farklı hidrokarbon türleri kullanılmaktadır. Elde edilen grafenin kalitesi, tabaka sayısı ve tabaka genişliği kullanılan hidrokarbon kaynağına, metal altlığın türüne ve kalınlığına, karbonun ilgili altlıkta çözünme kabiliyetine, reaksiyon sıcaklığına, soğuma sıcaklığına bağlı olarak değişiklik göstermektedir. Ayrıca kullanılan altlığın türüne bağlı olarak, reaksiyon sıcaklığı, basıncı, hidrokarbon kaynağının türü ve kullanım miktarı da farklılık göstermektedir (Bonaccorso et al., 2012; Rao and Sood, 2012). Belirtilen metal altlıklar içinde kullanımı en çok tercih edileni Cu altlıktır. 1000 C reaksiyon sıcaklığında Cu metalinde çözünen karbon miktarı ($< \% 0.001$ atom) aynı sıcaklıktaki saf Ni metalinde çözünen (%1.3 atom) oldukça düşüktür (Cai et al., 2009; Chen, S. et al., 2011). Bu durum metan gazının parçalanması sonucunda Cu altlık üzerinde grafenin doğrudan düzenli bir şekilde tek tabaka olarak birikmesine ve Cu altlığın $\sim\%95$ oranında tek tabaka grafen ile kaplanmasına olanak sağlamaktadır (Zhu et al., 2010). Ni altlık kullanıldığı durumda ise düzenli grafen tabakalarının oluşumunu kontrollü bir şekilde gerçekleştirebilmek için reaksiyon öncesinde Ni altlığının H_2 gazına maruz bırakılması gerekmektedir (Avouris and Dimitrakopoulos, 2012; Yu et al., 2008).

Boyutları $\sim 20\text{-}500\ \mu\text{m}$ olan Cu altlık üzerinde büyütülen grafenin SiO_2 altlık üzerine transfer edilmesi sonrasında sahip olduğu yük taşıyıcılarının hareketliliğin oda sıcaklığında $\sim 16400\text{-}25000\ \text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ aralığında ve h-BN üzerine transfer edilmesi sonrasında ise bu değerin $\sim 27000\text{-}45000\ \text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ aralığında olduğu raporlanmıştır (Petrone et al., 2012). Bu durum, grafenin büyütüldüğü altlıktan farklı yüzeylere transfer edilme süreçlerinin ve transfer edildiği yüzeylerin türünün de elde edilen grafenin özelliklerine etki ettiğini göstermektedir.

Bu yöntem büyük ölçeklerde grafen üretimine olanak sağlamasına rağmen, kullanılan vakum teknolojisinden kaynaklı yüksek maliyetli ekipmanlar gerektirdiğinden ekonomik olarak uygun bir yöntem değildir. Ayrıca grafen ile metal altlık arasındaki ısıl genleşme katsayısı farkı nedeniyle grafenin son tabakasında bazı biçimsel bozukluklar oluşmakta ve grafenin fiziksel özellikleri bu durumdan olumsuz yönde etkilenmektedir (Iwan and Chuchmała, 2012).



Şekil 2.5 Kimyasal buhar biriktirme yöntemi ile grafen üretimi (Graphene Squera, 2017)

2.2.2.2 Silisyum-Karbür yöntemi

Silisyum karbür (SiC) üzerinde grafenin büyütülmesi epitaksiyel büyütme olarak da adlandırılmaktadır (Bonaccorso et al., 2012). Bu yöntemde temel olarak $1000\ ^\circ\text{C}$ 'den daha yüksek sıcaklıklarda yüksek vakum ortamında SiC kristalinden Si atomları buharlaştırılmakta ve SiC yüzeyinde karbon atomlarınca zengin bir film tabakası kalmaktadır. Bu film katmanını yüksek sıcaklığın etkisi ile karbon atomlarının yeniden düzenlenmesi sonucu oluşan grafen tabakasıdır (Avouris and Dimitrakopoulos, 2012; Bonaccorso et al., 2012; Hsu, 2008; Zhu et al., 2010). Grafen oluşumu SiC kristalindeki Si- ve C-yüzeylerinin her ikisinde birden gerçekleşmektedir. C-yüzeyindeki büyüme Si-yüzeyine kıyasla daha hızlı gerçekleşir ve bu yüzeyde kusurlar içeren düzensiz ve çok katmanlı grafen

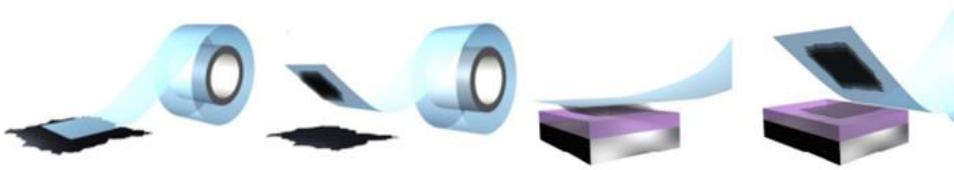
tabakaları oluşur (Bonaccorso et al., 2012). Tek tabakalı ve daha düzenli grafenlerin elde edilebilmesi için Si atomunun uzaklaştırılmasını kontrol altına almak adına çeşitli çalışmalar gerçekleştirilmektedir (Emtsev et al., 2009; Heer et al., 2011; Mishra et al., 2016). Yüksek vakum ortamında ~ 1100 °C’de grafen oluşumu başlarken, argon (Ar) gibi inert gazların kullanıldığı durumlarda atmosferik basınçta (1bar) Si’nin süblimleşme hızı yavaşlamakta ve grafen oluşumu ~ 1400 °C’den sonra başlamaktadır. Bu koşul sayesinde Si-yüzeyinde tabaka sayıları $\sim 1-2$ olarak sınırlandırılmış, kusurlar içermeyen ve yük hareketliliği fazla olan grafenlerin elde edilebildiği raporlanmıştır (Avouris and Dimitrakopoulos, 2012; Bonaccorso et al., 2012).

Bu yöntem ile yüksek kalitede, yapısal kusurlar içermeyen, oldukça düzenli ve birkaç tabakadan oluşan grafenler elde edilebilir. Ancak bu yöntemin en büyük dezavantajı başlangıç malzemesi olarak kullanılan SiC kristalinin maliyetinin çok yüksek olmasıdır. Ayrıca oluşan grafen tabakaları altlıklar üzerine kuvvetli bir şekilde tutunurlar ve başka yüzeylere transfer edilmeleri oldukça zordur (Bonaccorso et al., 2012; Hsu, 2008; Iwan and Chuchmała, 2012).

2.2.2.3 Katman ayırma (eksfoliasyon) yöntemi

Grafit yapısında yer alan ve birbirine van der Waals kuvvetleri ile bağlanan tabakaların ayrıştırılmasında kullanılan bir yöntemdir. Eksfoliasyon fiziksel ya da kimyasal süreçlerle gerçekleştirilebilir.

Grafenin ilk kez keşfedildiği ve özelliklerinin anlaşılma başlandığı çalışmalarda mikromekanik ayırma tekniği kullanılmıştır (Iwan and Chuchmała, 2012; Krane, 2011; Novoselov et al., 2004). Bu yöntemde, selobandın grafitte tekrar tekrar yapıştırılıp ayrılmasından sonra tek tabakalı grafen yaprakları elde edilmiştir (Şekil 2.6) (Novoselov et al., 2004). Bu yöntem tek tabakalı, yük hareketliliği yüksek, kusurlar içermeyen oldukça yüksek kalitede grafen üretimine imkan sağlasa da büyük ölçekli üretimler için uygun bir yöntem değildir.



Şekil 2.6 Mikromekanik ayırma yöntemi ile grafen üretimi (Novoselov and Castro Neto, 2012)

Grafitin su ya da organik çözenler içinde dağıtılarak ultrasonik banyoda bekletilmesiyle de sıvı fazda grafen eldesi mümkündür. Bu yöntemin son basamağında santifüj işlemi yapılarak ayrışmamış kalın grafit tabakaları ortamdan uzaklaştırılır (Haar et al., 2016; Hernandez et al., 2008; Krane, 2011; Wei and Sun, 2015). Genellikle yüzey gerilimi (γ) ~ 40 mN/m olan çözenlerin (NMP, DMF, Benzylbenzoate, GBL) kullanımı tercih edilmektedir (Hernandez et al. 2008). Bu sayede grafen ile çözen arasındaki enerji bariyeri minimize edilerek oluşan grafenlerin agregatlaşması engellenebilmektedir. Ancak bu çözenlerin kaynama noktalarının >175 °C olması nedeniyle uygulama sırasında uzaklaştırılmalarındaki güçlük sorun oluşturabilir (Bonaccorso et al., 2012). Yüzey gerilimi (γ) 72 mN/m olan H₂O'nun bu yöntemde çözen olarak kullanıldığı durumlarda ise ayrılan grafen tabakalarının tekrar birleşmemesi için ortama sodyum dodesil benzen sulfonat ve düz zincirli polimerler gibi farklı yüzey aktif maddelerin eklenmesi gerekmektedir (Bonaccorso et al., 2012; Haar et al., 2016). Ancak bu yüzey aktif maddelerin varlığı elde edilen grafen tabakalarının nihai uygulama alanındaki kullanımlarını sınırlamaktadır. Bu yöntem ile yüksek miktardaki tek tabakalı grafen düşük maliyetle elde edilebilse dahi ultrasonifikasyon etkileri sebebiyle grafenin boyutları mikromekanik ayırma yönteminde elde edilen grafene kıyasla küçüktür (Krane, 2011). Diğer taraftan potasyum, lityum, kükürt, demir(III)klorür, hidrat tuzları, Bronsted asitleri, potasyum klorür, sodyum klorür ve çinko klorür gibi atom, bileşik ya da moleküllerin katkılanması sonucu grafit tabakalarının arasındaki mesafe genişleyerek van der Waals etkileşimleri zayıflatılabilmektedir (Dimiev et al., 2013; Dresselhaus and Dresselhaus, 2002; Yoon et al., 2015). Elde edilen ara katkılı grafitin organik çözenlerde dispersiyon haline getirilmesi ile birlikte tabaka ayrılması meydana gelerek sıvı fazda grafen oluşumu sağlanmaktadır (Rao and Sood, 2012). Bu yöntem sayesinde ultrasonifikasyona gerek duymadan sadece mekanik karıştırma ile de tabaka ayrılması gerçekleştirilebilir (Bonaccorso et al., 2012). Böylece sonik etki ile grafen tabakalarının boyutlarındaki küçülme de engellenebilir. Bu yöntemde katkılanılan atom veya moleküller ile grafen tabakaları arasında gerçekleşen yük transferleri nedeniyle van der Waals etkileşimlerine ek olarak yeni bağlanma kuvvetleri de oluşmaktadır (Yoon et al., 2015). Katkılanılan malzemenin elektron alıcı ya da verici özelliğine bağlı olarak elde edilen ara katkılı grafen tabakasının özellikleri ve buna bağlı olarak da kullanılabileceği uygulama alanları farklılık gösterebilse de, bu türevlerin çoğu atmosferik koşullarda kolayca okside olabildiği için çevresel koşulların kontrol altına alındığı ek süreçlere ihtiyaç duyulmaktadır (Bonaccorso et al., 2012; Csanyi et al., 2007; Deng et al., 2004; Enoki et al., 2003; Weller et al., 2005).

2.2.2.4 Kimyasal sentez yöntemi

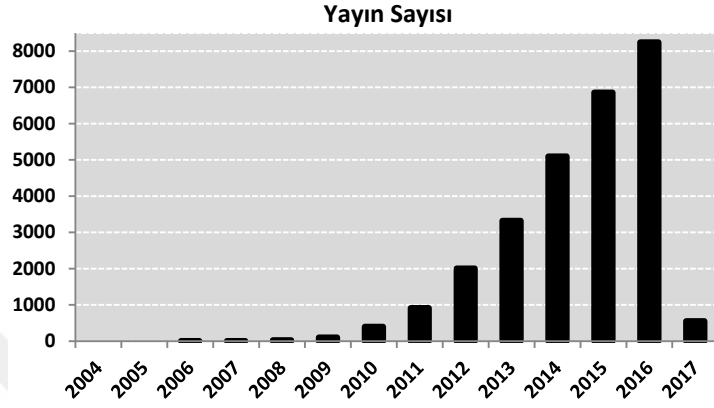
Kimyasal yöntemde (KYde) grafitin kuvvetli asidik ortamlarda oksitleyici ajanlarla reaksiyona sokulması ile tabakalara oksijenli fonksiyonel gruplar bağlanarak tabakaların arasındaki mesafe açılır. Elde edilen bu yapı grafit oksit olarak adlandırılır (Cai et al., 2008; Iwan and Chuchmała, 2012; Marcano et al., 2010). Tabakaların birbirinden uzaklaşması van der Waals etkileşimlerini zayıflattığı için elde edilen grafit oksit yapılar bir çözgen içinde ultrasonikasyon ya da ısıtma işlemleriyle tabakalarına ayrılarak grafen oksit elde edilmektedir (Schniepp et al., 2006; Stankovich et al., 2007). Grafen oksitin kimyasal, termal ya da elektrokimyasal yöntemlerle indirgenmesi sonucunda oksijenli fonksiyonel gruplar tabakalardan uzaklaştırılarak grafen türevi malzemeler elde edilir (Chua and Pumera, 2016; Huizar-Felix et al., 2016; Kauppila et al., 2013; Mattevi et al., 2009; Voiry et al., 2016). Ayrıca kullanılacak uygulama alanına bağlı olarak grafen oksitler kovalent ya da non-kovalent olarak fonksiyonelleştirilebilmektedir (Georgakilas et al., 2012). Bu yöntem sıvı fazda büyük ölçekli ve düşük maliyetli grafen sentezine olanak sağlamak ve ıslak süreç kaplama tekniklerini gerektiren uygulama alanlarında grafenin kullanımını mümkün kılmaktadır. Gerçekleştirilen oksidasyon, indirgeme ve modifikasyon işlemlerine bağlı olarak birbirinden farklı kimyasal, elektriksel, mekanik ve optik özelliklere sahip grafen türevleri elde edilebilmektedir (Bonaccorso et al., 2012).

2.3 Grafen Oksit (GO) ve Sentezi

Çözelti fazında grafen eldesine yönelik gerçekleştirilen kimyasal sentez yöntemlerinin ilk başmağını grafit oksit sentezi oluşturmaktadır. Grafitin yapısında yer alan iki boyutlu düzlemsel karbon tabakalarının her birinin bazal düzlemine ve tabakaların köşelerine oksijenlenmiş çeşitli fonksiyonel grupların bağlanması ile grafit oksit elde edilir. Grafit oksit yapısı aynı zamanda grafitik asit olarak adlandırılmakta ve bu istif yapının tek tabakalı hali ise “**grafen oksit**” (GO) olarak tanımlanmaktadır (Eda and Chhowalla, 2010).

GO yapısı ilk kez İngiliz kimyacı B.C. Brodie tarafından 1859 yılında ortaya atılmıştır. Brodie grafit pullarının/yapraklarının potasyum klorat ve dumanlı nitrik asit ile olan reaktivitesini inceleyerek grafit oksitleri elde etmeyi başarmıştır (Brodie, 1859; Gao, 2012). 2004 yılından sonra grafen ile ilgili araştırmaların hızlanması (Şekil 2.7) ile birlikte grafitin bu oksitlenmiş yapısı GO olarak adlandırılmaya başlamıştır. Kimyasal açıdan bakıldığında, iki malzeme

arasında açık bir fark gözlemlenmemektedir. Ancak, literatürde kullanılan genel terminolojide: malzemenin çözelti içinde ve/veya süspansiyon halinde bulunması durumu “grafen oksit”, katı ve/veya film fazındaki durumu ise “grafit oksit” olarak ifade edilmektedir (W. Gao, 2012). Grafen oksit, doğal bir kimyasal değildir ve yukarıda da belirtildiği gibi bir asrı geçkin bir süre önce kimyasal yöntemlerle elde edilmiştir.



Şekil 2.7 Grafen oksit başlıklı yayın sayısının yıllara göre dağılımı (Web of Science, Mart 2017)

Literatürde grafen oksidin elde edilmesine ilişkin temel olarak dört farklı yöntem izlenmektedir (Brodie, 1859; Dreyer et al., 2010; Jr. Hummers and Offeman, 1958; Staudenmaier, 1898, 1899). Bu yöntemler kronolojik olarak aşağıda açıklanmıştır ve son yıllarda temel yöntemlere çeşitli modifikasyonlar yapılarak yeni sentetik yollar önerilmektedir.

Brodie Metodu: 1859 yılında önerilen ilk yöntemdir. Kimyasal tepkime eşitlik 2.1’ de gösterilmiştir. Elemental analiz sonuçları ürünün moleküler formülünün $C_{11}H_4O_5$ olduğunu göstermektedir (Brodie, 1859).



Brodie, GO’nun saf ya da bazik su içinde çözünabilirken, asidik ortamlarda çözünemediğini gözlemlemiş ve bu nedenle elde ettiği ürüne grafitik asit adını vermiştir.

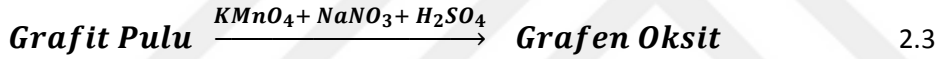
L. Staudenmaier Metodu: Brodie’ nin çalışmalarının Staudenmaier tarafından geliştirilmiş halidir (Staudenmaier, 1898, 1899). Ana farklılık potasyum klorat çözeltisinin çoklu adımlar halinde reaksiyon karışımına

eklenmesi ve ortamın asitliğini arttırabilmek için asit karışımına H_2SO_4 eklenmesidir (Eşitlik 2.2). Daha fazla yükseltgenmiş GO ürünü elde edilmiştir.



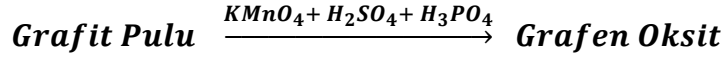
Bu sentez metodunda $KClO_3$ yaklaşık bir hafta gibi uzun bir süreçte kademeli olarak reaksiyon ortamına eklenmektedir. Ancak, reaksiyon ürünü olan klordioksit ortam koşullarında kuvvetli patlama oluşturmaktadır. Hem zaman kaybına neden olması, hem de tehlikeli reaksiyon koşulları nedeniyle bu sentez metodu pek tercih edilmemektedir.

Hummers Metodu: Staudenmaier' in sentez yönteminden 60 yıl sonra, 1958'de, kimyacı Hummers ve Offeman alternatif bir GO sentez yöntemi önermişlerdir (Jr. Hummers and Offeman 1958). Grafiti, 45 °C'nin altında derişik H_2SO_4 , sodyum nitrat ($NaNO_3$) ve potasyum permanganat ($KMnO_4$) ile reaksiyona sokarak yaklaşık 2 saatlik sürede oksitlemişlerdir. Sentetik koşullar Eşitlik 2.3'te verilmiştir.



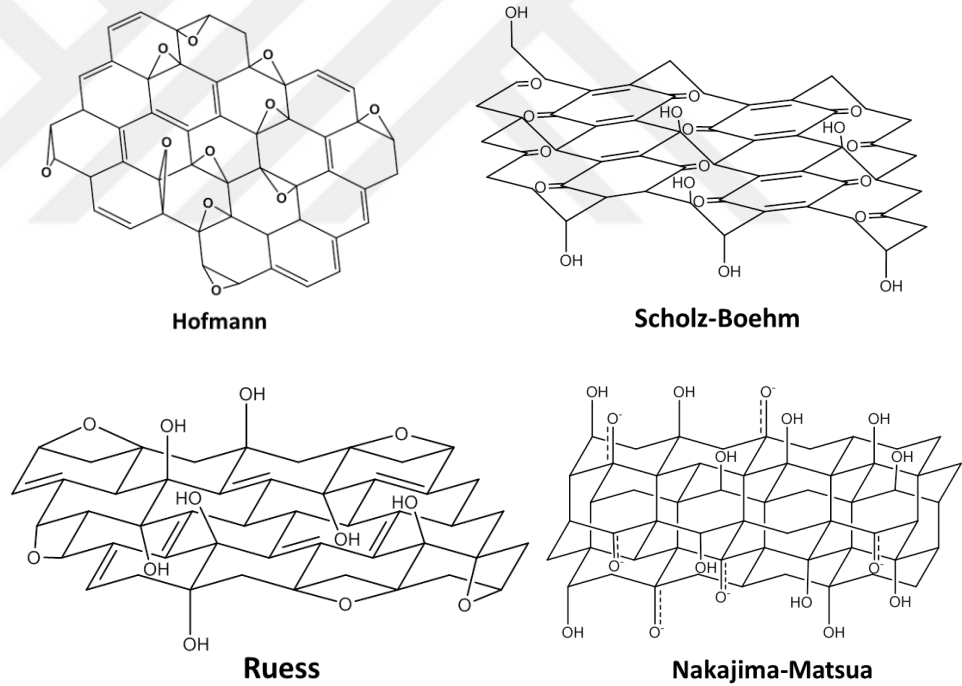
Daha sonraki yıllarda araştırmacılar Hummers yönteminin grafitin tamamen oksitlenmesinde yeterli olmadığını savunmuşlardır. Bu yöntem sonucunda çekirdekte oksitlenmemiş grafit ve bunun etrafında GO kabuklarının olduğu gözlemlenmiş ve oksidasyon derecesini arttırabilmek için grafitin ön işlemden geçirildiği çalışmalar gerçekleştirilmiştir (Kempaiah et al., 2011; Kovtyukhova et al., 1999; Li et al., 2014; Song et al., 2014). Bu çalışmalarda Hummers metodu uygulanmadan önce H_2SO_4 , $K_2S_2O_8$ ve P_2O_5 karışımı içinde 80 °C'de grafit birkaç saat ön oksidasyona maruz bırakılmaktadır. Bu yöntem sayesinde daha fazla okside olmuş GO ürünleri elde edilmektedir. Ayrıca literatürde reaksiyon koşullarının, oksidant türlerinin ve miktarlarının değiştirildiği pek çok farklı modifiye Hummers metodu geliştirilmiştir (Kovtyukhova et al., 1999; Marcano et al., 2010; Narasimharao, 2016; Nikolakopoulou et al., 2013; Shahriary and Athawale, 2014).

Tour Metodu: 2010 yılında Rice Üniversitesi'nde Prof. Tour ve çalışma grubu GO elde edilmesine ilişkin yeni bir yöntem önermişlerdir (Marcano et al., 2010). Bu yöntemde Hummers metoduna ek olarak $KMnO_4$ miktarı arttırılmış ve reaksiyon ortamına yeni bir asit türü (fosforik asit, H_3PO_4) eklenmiştir. Sentetik koşullar Eşitlik 2.4' te verilmiştir.



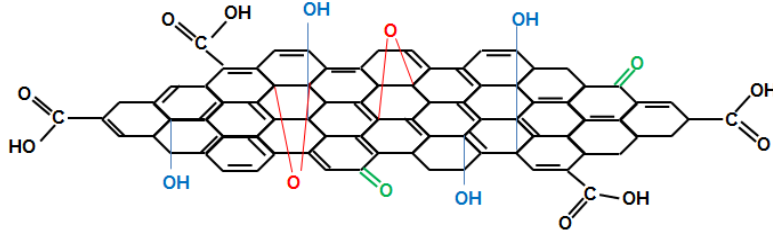
Bu yöntemin en büyük avantajı reaksiyon karışımından NaNO_3 kullanımının kaldırılmış olmasıdır. Böylece reaksiyon sırasında oluşan NO_2 , N_2O_4 ya da ClO_2 gibi zararlı gazların çıkışı engellenmektedir. Ayrıca Hummers metoduna kıyasla daha yüksek derecede okside olmuş GO ürünleri elde edilmektedir (Marcano et al., 2010).

GO'nun yapısı ile ilgili genel tanım, tabaka halindeki karbon yapılarının bazal düzlemde hidroksil ve epoksi grupları ile fonksiyonelleştirildiği, tabakların köşe bölgelerinin ise kısmi olarak hidroksil, karboksil, keton, ester ve laktol yapıları ile doldurulduğu şeklindedir. Ancak halen bu fonksiyonel grupların yapı üzerindeki dağılımı ve birbirleriyle olan uzaysal etkileşimlerinin nasıl gerçekleştiği belirsizdir. Literatürde grafen oksit için önerilen bazı yapısal modeller Şekil 2.8'de verilmiştir.



Şekil 2.8 Grafen oksit için önerilen yapısal modeller (Dreyer et al., 2010)

Günümüzde en çok kabul gören yapısal model, GO'nun çeşitli kimyasallar ile verdiği reaksiyonların incelenmesi ile oluşturulmuştur; bazal düzlemde baskın karakter olarak tersiyer alkoller ve epoksi grupları, köşe bölgelerde ise karboksil, keton ve ester fonksiyonel grupları yer almaktadır. Bu model "**Lerf-Klinowski Modeli**" olarak adlandırılmaktadır (Şekil 2.9) (Buchsteiner et al., 2006; He et al., 1996; Lerf et al., 1997, 1998, 2006).



Şekil 2.9 Grafit oksite ait Lerf and Klinowski yapısal modeli (Dreyer et al., 2010)

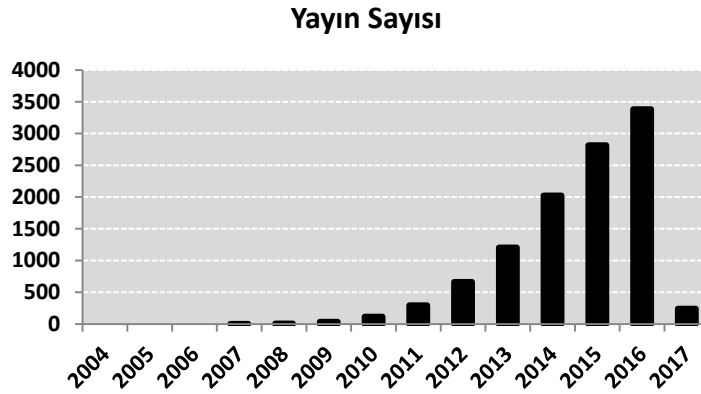
GO'nun kimyasal yapısı ve genel özellikleri aşağıda özetlenmiştir (Botas et al., 2012a; Dao and Jeong, 2015; Dreyer et al., 2010; Eda and Chhowalla, 2010; Kuila et al., 2013; Tran et al., 2014):

- Sentezlendikleri reaksiyon koşullarına ve kullanılan reaktantlara bağlı olarak farklı oksidasyon derecelerine ve bu nedenle, farklı fonksiyonel gruplara ve kimyasal yapılara sahip olabilirler. Literatürde $C_8O_2H_3$ 'den $C_8O_4H_5$ 'e, farklı kapalı kimyasal yapı önerisi bulunmaktadır.
- Kimyasal kompozisyonları ve oksidasyon dereceleri tabakalarda yer alan karbon ve oksijen atomlarının oranı (C:O) ile belirlenmektedir. C:O oranı 4:1 ya da 2:1 şeklinde olabilir.
- İki tabaka arasındaki mesafe oksidasyon derecesine bağlı olarak 6-12 Å aralığında değişiklik göstermektedir.
- Başlangıç grafitin tanecik boyutu, morfolojik özelliği (toz, pul, genleşebilir form) ve kaynağı (nötral ya da sentetik), elde edilen GO'nun tabaka boyutlarına, kristalinitesine ve oksidasyon derecesine etki eder.
- Bazal düzlemde yer alan fonksiyonel gruplar nedeniyle bazik ortamlarda tabaka-tabaka etkileşimleri zayıflar.
- Çözücünün türüne ve yüzeyindeki oksijenli fonksiyonel grupların dağılımına bağlı olarak dispersiyon yeteneği değişiklik gösterir.
- Hidrofilik özelliğe sahip olduğu için kolayca nem çekebilir. Bu durum tabaklar arasındaki mesafenin artmasına sebep olur.
- Tek tabaka halinde olduğu durumda yüksek geçirgenliğe sahiptir.
- Tabakalarda yer alan oksijenli fonksiyonel gruplar, π elektronlarının delokalizasyonunu bozarak, yapıya yalıtkan özellik kazandırır.

2.4 İndirgenmiş Grafen Oksit (iGO) ve Sentezi

iGO ve türevleri enerji depolama, dedektör araştırmaları, saflaştırma ve arıtma çalışmaları, vb birçok alanda kullanımları ile umut vaat eden malzeme haline gelmiştir (Mattevi et al., 2009; Novoselov et al., 2004, 2005). Bu nedenle, literatürde yer alan iGO çalışmaları son on yıldır sürekli artan bir yönelim sergilemektedir (Şekil 2.10).

Kimyasal yöntem ile grafen sentezinde ikinci basamak, GO'nun kimyasal, termal ve elektrokimyasal gibi çeşitli süreçler ile indirgenmesidir. İndirgeme süreci sonrasında tabakalardaki oksijenli fonksiyonel gruplar büyük oranda uzaklaştırılır ve sistemde π elektronlarının delokalize olabileceği konjuge yapılar yeniden oluşur. Böylece elektriksel iletkenliğe sahip indirgenmiş GO (iGO) tabakaları meydana gelir (Wang X. et al., 2008). İndirgenme etkinliği, C:O oranı ile belirlenir. İndirgenme türüne, indirgeyici ajana, indirgenme süresi ve sıcaklığına, tavlama süresi ve sıcaklığı gibi reaksiyon parametrelerine bağlı olarak C:O oranı 4:1 ile ~80:1 ve tabakaların iletkenlik değerleri de 2×10^{-5} -311200 S/m gibi geniş bir aralıkta değişiklik göstermektedir. Konu ile ilgili ulaşılabilen bazı literatür bilgileri Çizelge 2.1'de özetlenmiştir.



Şekil 2.10 İndirgenmiş grafen oksit konulu yayın sayısının yıllara göre dağılımı (Web of Science, Mart 2017)

Kimyasal süreçlerde yaygın olarak kullanılan ajanlar hidrazin monohidrat, dimetil hidrazin, sodyum borhidrür, hidrokinon, hidroksil amin, p-fenilendiamin ve sodyum hidrosülfid gibi kuvevtili ve zehirli indirgeyici materyallerdir (Dong et al., 2010; Kim et al., 2009; Ren et al., 2011; Sun et al., 2012; Zhou T. et al., 2011; Zhou X. et al., 2011). Yüksek miktarlarda iGO sentezi için bu indirgeyicilerin kullanımlarının sınırlandırılması ve daha az zararlı sentez koşullarının sağlanması

gereklidir (Kuila et al., 2013). Asidik ortamdaki Fe, Al ya da Zn metal tozları, hidrojen halojenürler, Vitamin C (L-askorbik asit), D-glukoz, çeşitli alkoller, asetik asit, dextran ve çay çözeltileri iGO sentezinin daha ılımlı koşullarda gerçekleşmesine olanak sağlasa da, ılımlı koşullar nedeniyle indirgeme derecesinin düşük kalması aşılması gereken bir sorundur (Kuila et al., 2013). Bu sorunun giderilmesinde ılımlı indirgeyicilere destek sağlamak amacıyla indirgeme reaksiyon sıcaklığı ($> 25^{\circ}\text{C}$) ve süresi arttırılmaktadır. Ayrıca fonksiyonel grupların tabakalardan uzaklaştırılması nedeniyle iGO' ların çözücü ortamında çökmesini ve topaklaşmasını önlemek için dispersiyon kararlılığına yönelik çalışmalar yapılmaktadır (Kuila et al., 2013). Dispersiyon kararlılığına sahip türevler, doğrudan ıslak kaplama yöntemleri ile film hazırlama tekniklerini içeren moleküler elektronik uygulama alanlarında kullanılabilmektedirler. Bu durum KY ile elde edilmiş grafenlerin yaygın kullanılabilmesi için kararlı grafen dispersiyonlarının önemini açıkça vurgulamaktadır.

Kimyasal indirgemenin yanı sıra, GO'lar vakum altında $1000-1100^{\circ}\text{C}$ gibi yüksek sıcaklıklarda termal olarak indirgenebilmektedirler (Çizelge 2.1). Bu yöntem kolay ve çevre dostu olmasına rağmen çok fazla enerji tüketimine neden olduğu için yüksek kapasiteli iGO sentezinde çok tercih edilmemektedir (Kuila et al., 2013). Ayrıca düşük verimleri nedeniyle, elektrokimyasal, mikrodalga ve fotokatalitik indirgeme yöntemleri de tercih edilmeyen yöntemler arasındadır (Chen et al., 2010; Cote et al., 2009; Ng et al., 2010).

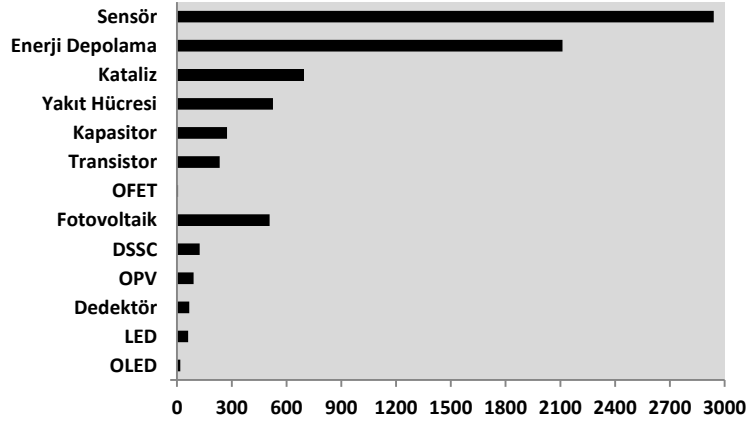
Çizelge 2.1 Çeşitli yöntemler ile elde edilen iGO' lerin iletkenlik değerleri ve C:O oranları

Kay. #	Tür	İndirgenme Koşulu	İndirgeme Metodu	C:O Oranı	İletkenlik (S/m)
(Mohan et al., 2015)	iGO	HI, 72 sa	Kimyasal	14.92	10330
		Hidrazin, 72 sa		9.92	5500
		HBr, 72sa		6.75	3300
(Chen et al., 2016)	iGO	2466.85 C	Termal	81.64	311200
(Park et al., 2014)	iGO	N,N-dimethylhydrazine, 24sa, 80°C	Kimyasal	-	1900
(Zeng et al., 2014)	iGO	Hidrazin-Cetyltrimethylammonium Chloride (CTAC)	Kimyasal	-	22300
(Stankovich et al., 2006)	PS-iGO Kompozit	Dimethyl hydrazine	Kimyasal	-	1
(Stankovich et al., 2007)	iGO	Hidrazin monohidrat	Kimyasal	10.3	200
(Ren et al., 2011)	iGO	Hidrazin monohidrat	Kimyasal	15.1	500

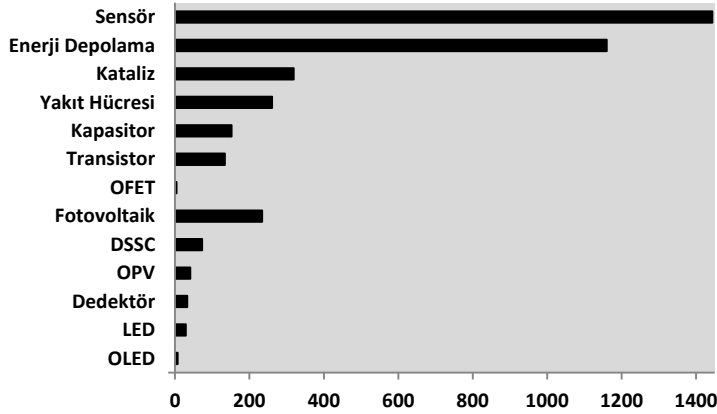
Kay. #	Tür	İndirgenme Koşulu	İndirgeme Metodu	C:O Oranı	İletkenlik (S/m)
(Liu H. et al., 2013)	GOLR	Lawesson's Ajani, 25 °C	Kimyasal	-	4760
		Lawesson's Ajani, 300 °C			30900
	iGO	300 °C	Termal		2260
		900 °C			24500
(Zhou X. et al., 2011)	iGO	Hidroksilamin L-askorbik Hidrazin	Kimyasal	9.7 5.7 10.3	1122 800 1187
(Chen et al., 2009)	iGO	p-fenilendiamin	Kimyasal	7.4	15000
(Zhou T. et al., 2011)	iGO	Sodyumhidrosulfit	Kimyasal	-	1377
(Pham et al., 2011)	iGO	N-methyl-2-pyrrolidone (Solvothermal)	Kimyasal	9.68	21600
(Fan et al., 2011)	iGO	Fe/HCl, 25 °C, 30dk.	Kimyasal	7.9	2300
(Fan et al., 2010)	iGO	Al/HCl, 25 °C, 30dk.	Kimyasal	18.60	2100
(Dey et al., 2012)	iGO	Zn/HCl, 25 °C, 2s.	Kimyasal	21.22	3416
(Mei and Ouyang, 2011)	iGO	Zn/HCl, 25 °C, 1dk.	Kimyasal	33.5	15000
(Pei et al., 2010)	İGO	%55 HI, 100 °C	Kimyasal	16	29800
(Moon et al., 2010)	iGO	HI-Asetikasit, 40 °C	Kimyasal	6.66	30400
(Zhang J. et al., 2010)	iGO	L-Askorbik Asit, 23 °C, 48 s.	Kimyasal	-	800
(Fernández-Merino et al., 2010)	iGO	2 mM Vitamin C, 95 °C, 15 dk. 0.5 mM Vitamin C, 95 °C, 180 dk	Kimyasal	-	7700 2690
(Dreyer et al., 2011)	iGO	Benzil alkol, 100 °C, 5 gün	Kimyasal	30	4600
		i-Propilalkol 100 °C, 5 gün		6.9	1019
		Etanol 100 °C, 5 gün		6	1.8x10 ⁻⁴
		Metanol 100 °C, 5 gün		4	3.2x10 ⁻⁵
(Chen, D. et al., 2011)	iGO	L-cysteine (amino asit) 26 °C, 72 s.	Kimyasal	-	0.124
(Kim et al., 2011)	iGO	Dextran, 95 °C, 3 s.	Kimyasal	-	1.1
		500 °C termal işlem sonrası			10000
(Lei et al. 2011)	iGO	Tannik asit, 80 °C, 10 s.	Kimyasal	2.44	656.7
(Mattevi et al. 2009)	iGO	1100 °C	Termal	12.5	~55000
(Vallés et al. 2012)	iGO	700 °C; Ar atmosferi, 30dk. H ₂ atmosferi, 30dk.	Termal	1.2 28.57	8100 5000
(Park et al., 2012)	Fenil - Grafen (R-Ph-GO)	4-iyodoanilin arildiazonyum tuzu, 300 °C, 6 s. Tavlama	Termo-kimyasal	7.1	42000

Kay. #	Tür	İndirgenme Koşulu	İndirgeme Metodu	C:O Oranı	İletkenlik (S/m)
(Guo et al. 2009)	İGO	-1.5 V sabit potansiyel (SCE), 10 mmol/L pH 5 PBS (K ₂ HPO ₄ /KH ₂ PO ₄)	Elektro-kimyasal	-	3500

Yukarıda da belirtildiği gibi, GO ve iGO türevleri üzerine yapılan farklı uygulama alanlarına yönelik çalışmalar her geçen yıl katlanarak artmaktadır. Şekil 2.11’de 2017 yılı baz alınarak, uluslararası indekslerde yer alan dergilerde GO ve iGO türevlerinin kullanıldığı uygulama alanlarını içeren makalelerin sayıları gösterilmektedir.



a)



b)

Şekil 2.11 Kimyasal yolla sentezlenen grafen türevlerinin hedef uygulama alanlarına göre yayın sayıları a) GO ve b) iGO (Web of Science, Mart 2017)

2.5 Modifiye Edilmiş Grafen Oksit (mGO) ve Sentezi

GO'lar tabakalarındaki oksijenli fonksiyonel gruplar aracılığı ile indirgenme reaksiyonlarının yanı sıra farklı türdeki kimyasallar ile kovalent ya da kovalent olmayan modifikasyon tepkimelerine girebilirler (Abdullah et al., 2015; Bosch-Navarro et al., 2015; Dreyer et al., 2010; Lonkar et al., 2015; Mao et al., 2013). GO yapısındaki karboksilik asit gruplarının; alifatik diamin, oktadesil amin, polivinil alkol (PVA), akrilatlar, küçük moleküller ve çeşitli polimerler ile diğer taraftan epoksi gruplarının; oktadesil amin, iyonik sıvı ve 3-amino-propiltrietoksi silan (APTS) ile tepkimeleri kovalent modifikasyona örnektir (Dreyer et al., 2010; Loh et al., 2010; Niyogi et al., 2006; Salavagione et al., 2009; Veca et al., 2009; Wang S. et al, 2008; Yang et al., 2009a; Yang et al., 2009b). Ayrıca yapıdaki hidroksil gruplarının silanlarla modifiye edildiği çalışmalar da mevcuttur (Hou et al., 2010). Grafen oksidin fenil izothiosiyenat (PITC), dumanlı sülfürik asit ve CsCO_3 gibi kimyasallar ile modifikasyonları da yaygındır (Liu et al., 2012a; Liu et al., 2012b; Stylianakis et al. 2012).

Saf grafenin bant boşluğu değeri yoktur. Oksijenli fonksiyonel grupların grafenin yapısına girmesi sonucu bir bant genişlemesi oluşmaktadır. GO'nun farklı kimyasallar ile de modifiye edilmesi ile ise bu bant boşluğu değeri değişmektedir. Bu durum modifikasyon koşullarına bağlı olarak elde edilen farklı mGO türevlerinin elektriksel, yapısal ve optik davranışlarının ve bunlara bağlı olan nihai uygulama alanlarının çeşitlilik kazanmasına neden olur (Abdullah et al., 2015; Mao et al., 2013)

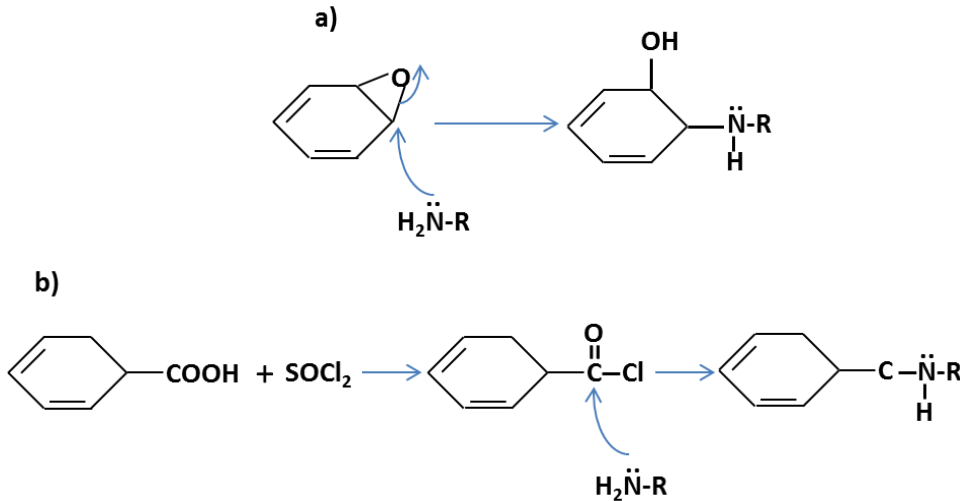
Kovalent olmayan modifikasyon π konjuge sistemin ve dolayısıyla temel özelliklerin korunduğu grafen türevlerinin atom ya da moleküller ile girdiği etkileşimler olarak tanımlanmaktadır. Bu modifikasyonda gerçekleşen temel etkileşimler; π - π etkileşimleri, H- π etkileşimleri, nonpolar gaz- π etkileşimleri, katyon- π etkileşimleri ve anyon- π etkileşimleri olarak sınıflandırılmaktadır. Kovalent modifikasyonda olduğu gibi bu süreçte de grafenin çözgenler içinde dispersiyon yeteneği gelişmektedir. (Georgakilas et al., 2012, 2016).

2.5.1 Amin modifiye grafen oksit sentezi

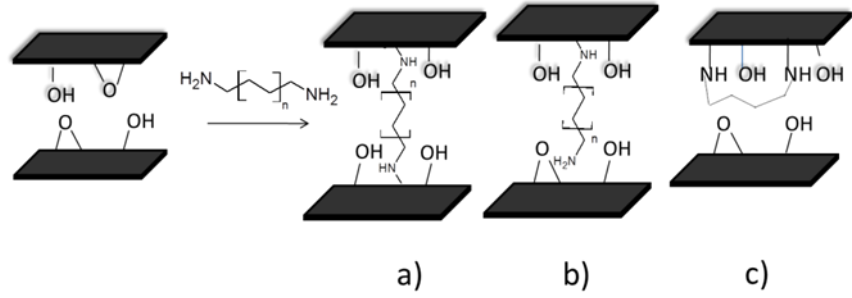
GO'nun amin kaynakları ile olan reaksiyonları kovalent modifikasyona bir örnektir. Bu süreçte temel olarak nükleofilik yer değiştirme ve kondenzasyon reaksiyonları gerçekleşmektedir. GO tabakasında amin grupları ile reaksiyona

giren fonksiyonel gruplar, bazal bölgedeki epoksi grupları ve köşe bölgelerdeki karboksilik asit gruplarıdır (Kuila et al., 2012; Li et al., 2011; Shanmugharaj et al., 2013). Amin grubundaki ($-NH_2$) ortaklanmamış elektronlar, GO'daki epoksi grubuna nükleofilik atak yaparak halka açılma reaksiyonu üzerinden GO yapısına bağlanır (Şekil 2.12a). Nükleofilik yer değiştirme reaksiyonları sulu ortamlarda oda sıcaklığında bile kolayca gerçekleşmektedir. Kondenzasyon reaksiyonunda ise GO'nun köşe bölgelerinde yer alan karboksilik asitler ile amin grupları arasında amitleşme reaksiyonları gerçekleşmektedir. Reaksiyon ortamına eklenen tiyonil klorür ile karboksilik asit grupları aktive edilmektedir (Şekil 2.12b) (Kuila et al., 2012). Bu iki temel reaksiyona ek olarak, GO tabakalarında yer alan hidroksil ve karboksilik asit grupları nedeniyle amin grupları ile elektrostatik etkileşimler ve hidrojen bağları da gerçekleşebilmektedir (Shanmugharaj et al., 2013).

Diamino grupları ($H_2N-(CH_2)_n-NH_2$) ise GO'nun bazal düzlemindeki epoksi ve hidroksil grupları ile reaksiyona girebildiği gibi, iki tabakanın bir birine alkil zinciri üzerinden bağlanmasını da (köprü modeli) sağlayabilmektedir (Şekil 2.13). Bu durum GO tabakalarının düzlemsel halinin korunmasını sağlar. Tek fonksiyonelli aminlerde ($-NH_2$) ise gerçekleşen nükleofilik yer değiştirme reaksiyonları GO'daki tabakaların düzlemselliğini bozmaktadır (Herrera-Alonso et al., 2007).



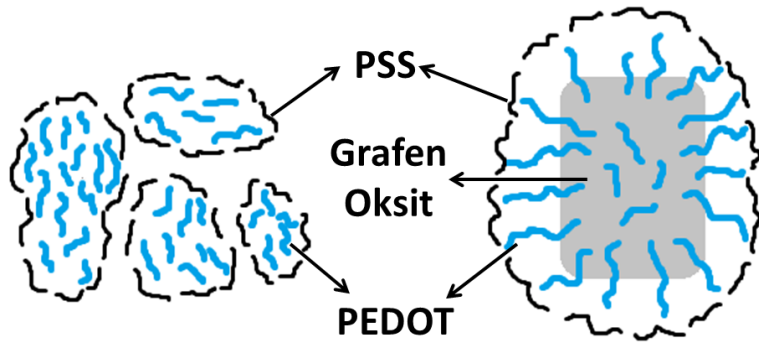
Şekil 2.12 GO ile amin grupları arasında gerçekleşen reaksiyonlar **a)** nükleofilik yer değiştirme reaksiyonu **b)** kondenzasyon reaksiyonu



Şekil 2.13 Farklı uzunluktaki alkil zincirlerinin GO tabakalar arası olası reaksiyon gösterimleri a) köprü modeli, b) kuyruk modeli ve c) döngü modeli (Herrera-Alonso et al., 2007)

2.5.2 PEDOT-PSS:Grafen türev kompozitleri

Politiyofenin sülfat grubu ile modifiye edilmiş sulu dispersiyon halinin (PEDOT:PSS) ticari olarak mevcut olması diğer iletken polimerlere göre erişilebilirliğini ve kullanılabilirliğini kolaylaştırmaktadır. Bu durum grafen türevleri ile kompozitler oluşturma noktasında PEDOT:PSS'i diğer ilerken polimerlere göre daha cazip kılmaktadır. PEDOT-PSS sisteminde iletken PEDOT ile yalıtkan PSS zincirleri birbirlerine kolombik kuvvetlerle bağlıdır. GO üzerindeki $-OH$ ve $-COOH$ fonksiyonel grupları bu kuvvetleri kolayca kırarak PEDOT ile PSS zincirlerinin birbirinden ayrılmasını sağlamaktadır. Serbest kalan PEDOT zincirlerine bağlanan bu fonksiyonel gruplar PEDOT'ın konjugasyon boyunu arttırarak iletkenlik artışına sebep olurlar. Ayrıca PSS gruplarının ayrılması ile PEDOT zincirleri sarmal halden doğrusal forma geçerek iletkenliğin artışına katkı sağlar (Raj et al., 2016). PEDOT:PSS ile GO arasındaki etkileşim sonucu meydana gelen değişimleri gösteren mekanizma Şekil 2.14'de verilmiştir. Farklı fonksiyonel gruplar içeren grafen türevleriyle etkileşen PEDOT-PSS kompozitlerinde de benzer etkilerin görülebileceği beklenmektedir.



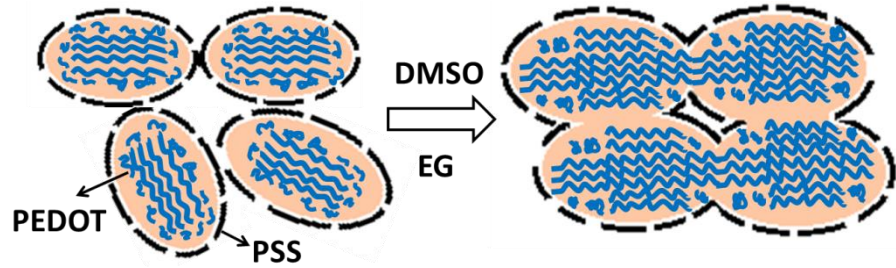
Şekil 2.14 PEDOT-PSS:GO kompozitinin iletkenlik artışının şematik gösterimi (Raj et al., 2016).

Grafen türevleri ile katkılandırıldığında PEDOT-PSS'in elektriksel özelliklerinin gelişmesi sonucunda kompozitlerin boşluk enjeksiyonunu daha kolay yapabilir hale geldiği bilinmektedir (Shao et al., 2011; Shi and Silva 2012). Literatürde bu durumun temel alındığı, PEDOT:PSS/Grafen türev kompozitlerinin boşluk enjeksiyon/boşluk transfer materyali olarak kullanıldığı organik fotonik uygulamaları içeren çalışmalara rastlanmaktadır (Dehsari et al., 2014; C. Lin et al., 2012; J. C. Yu et al., 2014). Elektriksel özelliklere ek olarak katılan grafen türevinin konsantrasyonun kontrol altına alındığı kompozit sistemlerde optik geçirgenlik değerlerinin $>80\%$ olması sağlanabilmektedir. Bu durum PEDOT-PSS:Grafen türev kompozitlerinin organik fotonik sistemlerde saydam iletken elektrot olarak kullanımlarına da olanak tanımaktadır.

2.6 PEDOT:PSS Çözgen Etkileşimi

Bilindiği üzere, PEDOT:PSS sisteminde PEDOT genellikle 6 adet monomerden oluşan kısa zincirli kısımdır ve 3 monomer biriminde bir, bir adet pozitif yük bulundurur. PSS ise yüzlerce monomerden oluşan uzun zincirli polimer kısımdır. Bu durumda PEDOT'lar iki pozitif yük ile PSS zincirine tutunurlar ve sarmal bir yapı oluştururlar. Bir başka deyiş ile PEDOT:PSS sarmalında serbest PSS zincirleri bulunmaktadır. Polar çözgenlerin ve polialkollerin varlığı, PEDOT ile PSS arasındaki elektrostatik etkileşimi zayıflatarak, çözgen ile PSS'in sülfonat grubu arasında hidrojen bağları/kimyasal reaksiyonların oluşumuna sebep olur (ör: Gliserol ve EG gibi polialkoller sülfonat grupları ile sülfonik esterleri, DMF, PSS ile sülfonamidleri oluşturur). Bu etki sırasında, PEDOT'ın PSS zinciri üzerinde yeniden dağılması, düzenlenmesi, serbest PSS'lerin salınımının kolaylaşması, hatta oluşumu söz konusudur. PEDOT:PSS'in sarmal yapısı açılır, yeniden düzenlenme ile π konjugasyon boyu uzar ve PEDOT'daki polaronların delokalizasyonu kolaylaşır ve iletkenlik artışı gerçekleşir. Meydana gelen bu konformasyonel değişim Şekil 2.15'de şematize edilmiştir. Bu yeniden düzenlenme morfolojik değişimlere de sebep olmaktadır. Genellikle yüzey pürüzlülüğünün artışı raporlanmıştır (Jönsson et al., 2003; Kim et al., 2002; Ouyang et al., 2015). Eklenen çözgenin birim molekülüne başına düşen polar grup sayısı ve dipol momentleri PEDOT:PSS'in iletkenliği üzerinde etkilidir. Asetonitril, nitrometan ve metil alkol gibi bir tane polar grup içeren çözgenler iletkenlik artışında rol almazken iki ya da daha fazla polar grubu olan organik bileşikler iletkenliğin ciddi bir şekilde iyileşmesine neden olmaktadır. Molekül üzerindeki polar gruplardan biri PEDOT:PSS sistemindeki PSS ile hidrojen bağı yaparak film içinde kalırken moleküldeki diğer polar grup ise

PEDOT zincirindeki pozitif yük ile dipol-yük ya da dipol-dipol etkileşimine girer. Bu sırada PEDOT tanecikleri birbirlerine yaklaşarak konformasyonel değişim gerçekleşir ve iletkenlik artar. Bu artış sarmal yapının (benzoidal form) lineer ya da genişlemiş sarmal yapıya (quinoidal form) dönüşmesi sonucu PEDOT üzerindeki yüklerin daha fazla delokolize olması ile açıklanmaktadır. Polaritesi yüksek dimetilsülfoksit ve DMF gibi organik çözügenler tek polar grup içermelerine rağmen dipol momentlerinin yüksek olması yukarıda açıklanan etkileri güdülemektedir (Lee et al., 2016; Ouyang et al., 2004). Belirtilen bu etkenlerin yanı sıra PEDOT:polielektrolit sistemlerine eklenen yüksek kaynama noktalı organik çözügenlerin (DMSO, EG, DMF vb.) plastikleştirici görevi üstlenerek, sistem içindeki PEDOT'ın kristalinitesini arttırdığı ve buna bağlı olarak iletkenliğin geliştiği de raporlanmıştır (Petsagkourakis et al., 2016). Morfoloji açısından incelendiğinde, polaritenin artması/dipol momentin artması/polar grup sayısı PSS'ler arasındaki hidrojen bağlarını zayıflatarak, PSS'in PEDOT:PSS sisteminden ayrılmasına ve PEDOT taneciklerinin birbirlerine yaklaşarak topaklaşmasına ve bu sırada faz segregasyonuna neden olmaktadır. Bu sebeple, polar çözügenlerin eklenmesi ile yüzey pürüzlülük değerlerinin arttığı tespit edilmiştir. İletkenlik ve pürüzlülük artışının eklenen organik çözügenin türüne göre değiştiği ve kütlece % çözügen katkılama oranının en az %4 olması gerektiği raporlanmıştır (Thomas et al., 2014). PEDOT:PSS'in iletkenlik ve yüzey pürüzlülük değerlerinin eklenen çözügen türünden bağımsız olduğunu ve %4'lük çözügen artışından sonra yüzey iletkenlik ve pürüzlülük değerlerinin değişmediğini raporlayan çalışmalar da vardır (Nevrela et al., 2015).



Şekil 2.15 Çözügen etkisi PEDOT-PSS'de meydana gelen konformasyonel değişim (Thomas et al., 2014)

2.7 Çalışmanın Amaç Hedefleri

Günümüzde organik yarıiletkenlerin kullanıldığı fotonik sistemlerin ucuz ve basit tekniklerle üretilebilmeleri önem arz etmektedir. Bu nedenle dönü kaplama, sıyırma kaplama ve damlatma yöntemi ile kaplama gibi ıslak kaplama süreçlerinde kullanılabilecek, çeşitli çözügenlerde çözünebilen ya da dispersiyon

yeteneği bulunan yeni malzemelerin hazırlanması önemlidir. Son yıllarda grafen türevleri, üstün malzeme özellikleri ile dikkat çekmektedir.

KY ile grafen sentezi için başlangıç malzemesi olarak kullanılan grafitin tanecik boyutu, morfolojik özelliği (toz, pul, genleşebilir form) ve kaynağı (nötral ya da sentetik), ayrıca reaksiyon koşulları ile indirgeme ve modifikasyonda kullanılan ajanların türü, oldukça önemlidir. Tüm bu belirtilen değişkenler elde edilen türevlerin niteliklerinin tespitinde önemli rol alan C:O oranına ve buna bağlı olarak da çözgenler içindeki dispersiyon yeteneklerine ve yüzey dirençlerine etki etmektedir. Belirtilen bu durumlar göz önüne alındığında bu çalışmanın amacı kimyasal sentez yöntemiyle grafen türevlerinin [grafen oksit (GO), indirgenmiş GO (iGO) ve modifiye GO (mGO)] eldesi ve bu türevlerin organik fotonik sistemler kapsamındaki aygıtlarda kullanılabilirliğinin incelenmesidir. Amaca yönelik hedefler ise;

- Referans örnek olarak yine tez kapsamında sentezlenen H-iGO için elde edilen C:O oranına,
 - daha ılımlı bir kimyasal olan VitC ile indirgemedede sentezlenen VitC-iGO örneğinde ya da
 - alkil zincir uzunlukları farklı birincil, ikincil alkil ve alkol aminler ile modifikasyon sonucu elde edilen mGO türevlerinde de ulaşılabilmesi
- GO, iGO ve mGO türevleri için organik çözgenler içinde dispersiyon kararlılığının sağlanması
- Sentezlenen türevlerin katkılanması sonucunda oluşturulan PEDOT:PSS-grafen kompozitlerinin en az birinde yüzey iletkenliklerinin saf PEDOT:PSS'e göre iyileşmesi ve %80 optik geçirgenlik eldesi

şeklindedir.

3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

3.1 Materyaller

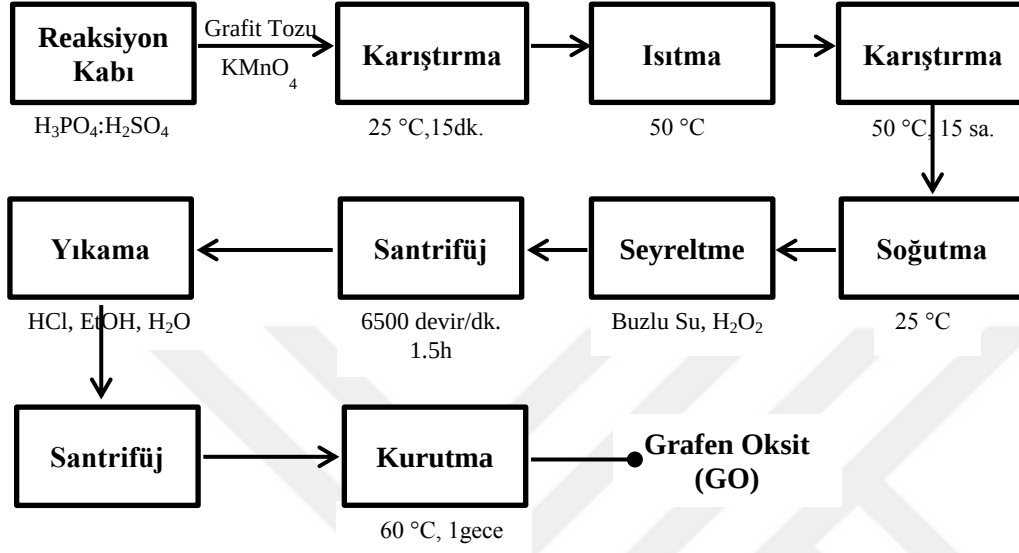
Grafen oksit sentezinde temel hammadde olan grafit tozu (Nord-Min 35 Nordmann, Rassmann'dan, potasyum permanganat (KMnO_4), sülfürik asit (H_2SO_4), fosforik asit (H_3PO_4), hidrojen peroksit (H_2O_2) ile iGO türevlerinin eldesinde kullanılan hidrazin monohidrat ($\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) Merck'ten, Vitamin C (VitC), saflandırma süreçlerinde kullanılan hidroklorik asit (HCl), etanol (EtOH) ve mGO türevlerinin hazırlığında kullanılan aminler [etanolamin (ETOHA), dietilamin (DETYLA), dietanolamin (DETOHA), n-propilamin (nPRYLA), dipropilamin (DPRYLA), propanolamin (PRPOHA), 2-etilhekzilamin (2EHA), dihekzilamin (DHA), dioktilamin (DOA) ve diaminododekan (DADOD)] Sigma Aldrich'ten tedarik edildi. Kompozitlerin hazırlanmasında kullanılan poli(3,4-etilendioksitiyofen):poli-(stirensülfonat) (PEDOT:PSS; Al4083) Ossila'dan, film kaplamalarında kullanılan Mika altlıklar ;SPI (mica grade V-4) Lumtec'ten alındı.

3.2 Grafen Oksit Sentezi

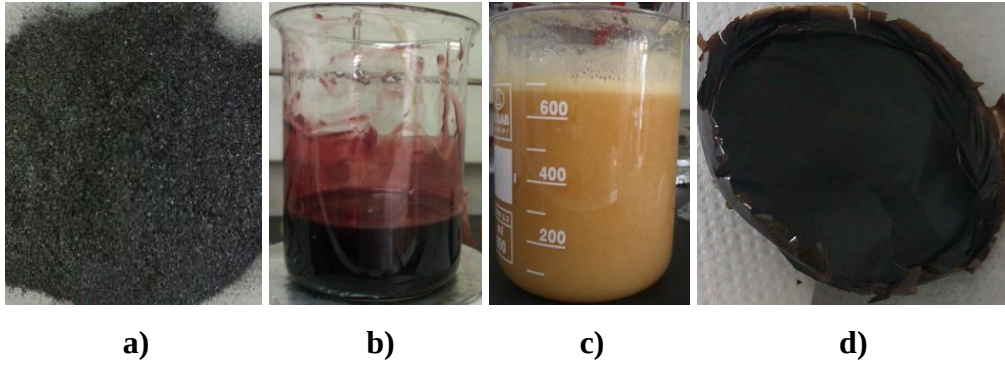
Kullanılan grafit tozu, boyutları %80 oranında $<150 \mu\text{m}$ olan tanecikler içermektedir (Specialchem.com, 2017). Endecotts EFL 2 MK3 marka çalkalayıcı elek kullanılarak grafit tozu elek analizine tabi tutuldu. GO sentezinde elek analizine tabi tutulmayan grafit tozu ($<150 \mu\text{m}$) ile tanecik boyutları $45\text{-}75 \mu\text{m}$ ve $25\text{-}45 \mu\text{m}$ aralığında olan grafit tozları kullanıldı ve bunlar sırasıyla G/150, G/45-75 ve G/25-45 olarak adlandırıldı.

GO sentezinde Tour metodu izlendi (Marcano et al., 2010; Tour and Kosynkin, 2012): 200 ml'lik $\text{H}_3\text{PO}_4\text{:H}_2\text{SO}_4$ (v:v; 1:9) asit karışımına 2.6 g grafit tozu ve 14 g yükseltgeyici (KMnO_4) oda sıcaklığında (25°C) eklendi. Daha sonra sıcaklık 50°C 'ye artırılarak reaksiyon 15 sa. boyunca sürdürüldü. Oda sıcaklığına soğutulan karışım 300 ml buzlu suyun üzerine yavaşça aktardı ve %30'luk H_2O_2 ($\sim 20 \text{ ml}$) ile reaksiyon sonlandırıldı. Bu sırada reaksiyon karışımının rengi koyu mordan açık sarıya döndü. Elde edilen GO süspansiyonu 1.5 sa. boyunca 6500 devir/dk. hız ile santrifüj edilerek üst faz atıldı. Çöken katı sırası ile 200 ml %30'luk HCl, 200 ml EtOH ile üst faz nötral pH'a ulaşana kadar saf su ile yıkandı. Her bir yıkama adımından sonra belirtilen koşuldaki santrifüj işlemi tekrarlandı. Son olarak elde edilen nihai katı 60°C 'de, bir gece boyunca kurutuldu. G/25-45, G/45-75 ve G/150 grafit tozları için aynı oksidasyon yöntemi

kullanıldı ve elde edilen GO örnekleri sırası ile GO/25-45, GO/45-75 ve GO/150 olarak adlandırıldı. Reaksiyon akış şeması Şekil 3.1’de ve reaksiyon sürecinde elde edilen GO ve ara basmak ürünleri Şekil 3.2’de verilmiştir.



Şekil 3.1 GO sentez akış şeması



Şekil 3.2 Reaksiyon sürecindeki malzemeler **a)** Başlangıç malzemesi (Grafit tozu), **b)** 15. saat sonunda elde edilen reaksiyon karışımı, **c)** H₂O₂ sonlandırılmış reaksiyon karışımı **c)** Son ürün GO yaprağı

3.3 GO Dispersiyon ve Filmlerinin Hazırlanması

GO/25-45, GO/45-75 ve GO/150 örneklerinin her biri yoğunlukları 0.3 mg/ml, 1 mg/ml, 2 mg/ml ve 8 mg/ml olacak şekilde saf su içerisinde dispersiyon

haline getirildi. Dispersiyonların hazırlanmasında, gücü (W) %60 olarak ayarlanmış, Bandelin Sonoplus HD 2200 marka ve model ultrasonik homojenizatör (aglomer kırıcı) 5 dk. süresince kullanıldı. Hazırlanan GO dispersiyonları mika altlıklar üzerine Laurell WS-400B-6NPP-LITE marka ve model dönü kaplama yöntemi ile 3000 devir/dk hızla kaplandı ve filmler vakum fırınında 100 °C’de 1sa. boyunca tavlandı.

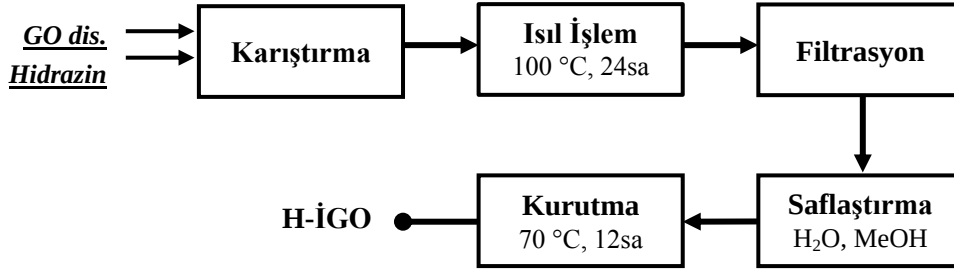
3.4 PEDOT-PSS:GO Kompozit ve Filmlerinin Hazırlanması

PEDOT-PSS:GO kompozitleri, yoğunlukları 3 mg/ml, 1mg/ml, 2mg/ml ve 8 mg/ml olan GO/25-45, GO/45-75 ve GO/150 sulu dispersiyonlarının her biri hacimce oranları (v/v) 1:1 olacak şekilde PEDOT-PSS ile 30 dk. boyunca sonik banyoda karıştırılarak hazırlandı. Elde edilen kompozitler PEDOT-PSS:GO(25-45), PEDOT-PSS:GO(45-75) ve PEDOT-PSS:GO(150), olarak adlandırıldı. GO katkısız PEDOT-PSS saf su ile hacimce 1:1 oranında seyreltilerek referans olarak kullanıldı. Hazırlanan kompozitlerin ve referansın kaplamaları, GO örneklerinde izlenen yöntem ve aşamalar ile gerçekleştirildi.

3.5 İndirgenmiş Grafen Oksit (iGO) Sentezi

3.5.1 Hidrazinin kullanıldığı iGO sentezi

100 ml saf su içindeki 100 mg GO dispersiyonu 100 °C sıcaklıkta 24 saat boyunca 32 mmol (1.55 ml) hidrazin monohidrat (N_2H_5OH) ile indirgendi. Reaksiyon sonunda indirgenmiş GO (iGO) su içerisinde topaklandı ve çöktü. Çöken malzeme filtre edilerek sırasıyla 500 ml saf su ve 500 ml metanol (MeOH) ile yıkanarak saflandırıldı. Filtre kağıdının üzerinde kalan katı malzeme atmosfer koşullarında, 60 °C’de, 1 gece boyunca kurutuldu. Sonuç olarak elde edilen hidrazin ile indirgenmiş grafen oksit örneği H-iGO olarak adlandırıldı. İleriki bölümlerde bahsedilecek farklı indirgeyici ajanların kullanımı ile edilen iGO örneklerine referans olacağı için bu çalışmada H-iGO, literatürde bilinen bir yöntem izlenerek alınarak sentezlendi (Stankovich et al., 2007). Şekil 3.3’te H-iGO sentezine ilişkin reaksiyon akış şeması verilmiştir.



Şekil 3.3 H-iGO sentezine ait reaksiyon akış şeması

3.5.2 Vitamin C'nin kullanıldığı iGO sentezi

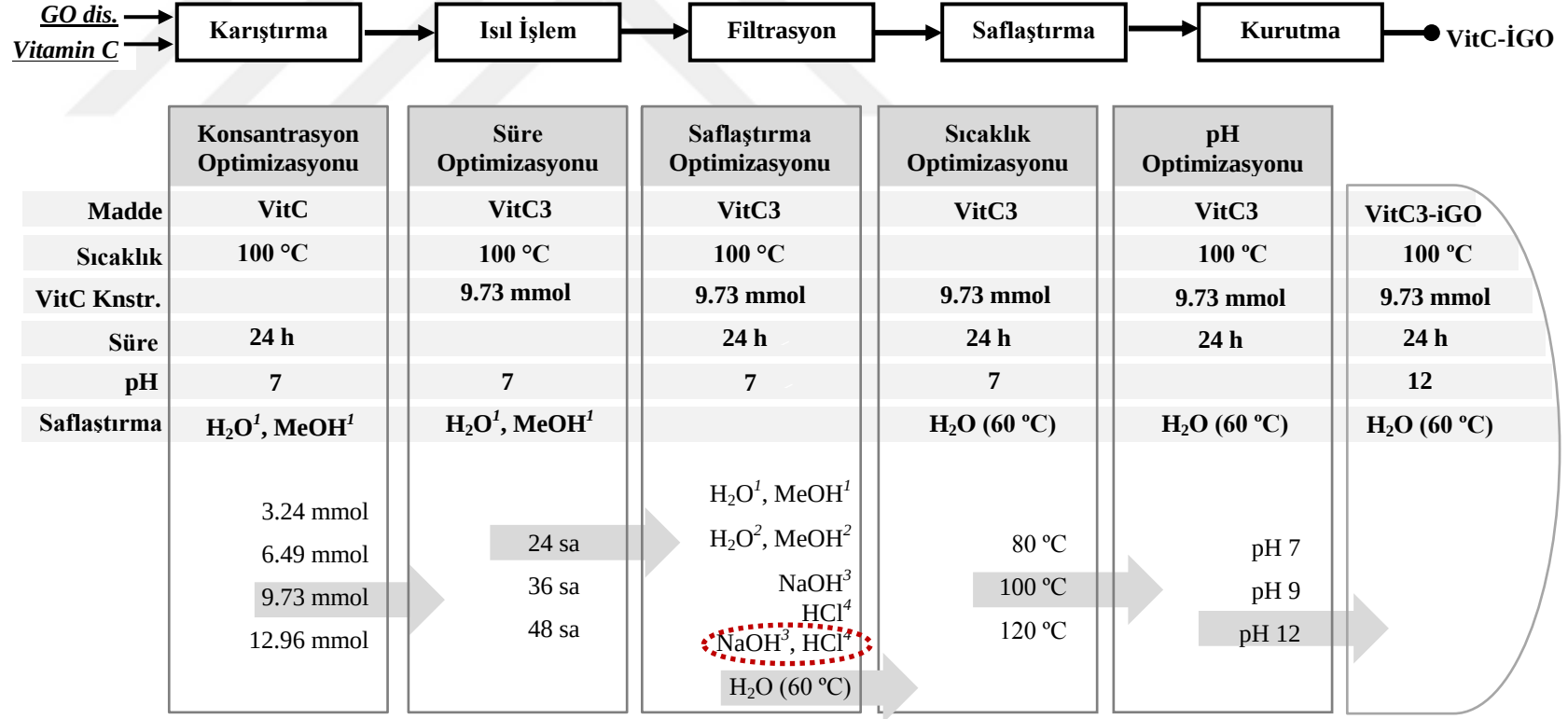
H-iGO eldesinde kullanılan yönteminin aynısı VitC ile indirgeme reaksiyonuna uyarlandı. 100 ml saf su içindeki 100 mg GO dispersiyonu 100 °C sıcaklıkta, 24 saat boyunca, 3.24 mmol VitC ile indirgendir. Reaksiyon sonunda elde edilen karışım filtre edilerek sırasıyla 500 ml saf su ve 500 ml metanol (MeOH) ile yıkanarak saflandırıldı. Filtre kağıdının üzerinde kalan katı malzeme atmosfer koşullarında, 70 °C'de, 12 sa. boyunca kurutuldu. Elde edilen indirgenmiş grafen oksit örneği VitC-iGO olarak adlandırıldı. VitC ile indirgeme etkinliğini arttırabilmek için reaksiyon koşulları [VitC miktarı, reaksiyon süresi, reaksiyon süzütüsünün yıkanması (saflaştırma), reaksiyon sıcaklığı ve reaksiyon ortam pH'sı] optimize edildi. VitC ile indirgeme reaksiyon sürecini şematize eden gösterim ve optimizasyon koşullarının yer aldığı akış şeması Şekil 3.4'te verilmektedir.

VitC Konsantrasyon optimizasyonu sonucu elde edilen VitC-iGO numuleri **VitC1-iGO, VitC2-iGO, VitC3-iGO ve VitC4-iGO** şeklinde adlandırdı. Burada; **1, 2, 3 ve 4: sırasıyla reaksiyona giren 3.24 mmol, 6.49 mmol, 9.73 mmol ve 12.96 mmol VitC miktarını** ifade etmektedir. Örnekler, süre optimizasyonu sonucunda **VitC3-iGO-24sa, VitC3-iGO-36sa ve VitC3-iGO-48sa**; sıcaklık optimizasyonu sonucunda **VitC3-iGO-80 °C, VitC3-iGO-100 °C ve VitC3-iGO-120 °C** ve pH optimizasyonu sonucunda **VitC3-iGO-PH7, VitC3-iGO-PH9 ve VitC3-iGO-PH12** şeklinde adlandırıldı. Reaksiyon koşullarının (miktar, süre, sıcaklık ve pH) yanı sıra indirgeme reaksiyonu sırasında Vitamin C'nin yükseltgenmesi sonucu oluşan dehidroaskorbik asidin ortamdan uzaklaştırılmasında saflaştırma sürecinin etkinliği incelendi. Bunun için **"H₂O+MeOH(0.5lt)"; "H₂O+MeOH(2lt)", "NaOH", "HCl", "NaOH+HCl", "H₂O (60 °C)" ve "NaOH+HCl + H₂O (60 °C)"** olmak üzere farklı saflaştırma yöntemleri uygulandı. Elde edilen numuneler belirtilen şekilde adlandı. Dehidroaskorbik asidin asidik, bazik ve sıcak su

ortamlarında çözünebilirliğinin olduğu bilinmektedir (Mpbio, 2017; PubChem, 2016).

Optimizasyon koşullarında en etkin olan malzeme bir sonraki koşula girdi oluşturmaktadır. Saflaştırma optimizasyonunda NaOH+HCl yıkama sistemi en etkin sonucu vermiş olsa da daha çevreci ve ılımlı olması nedeniyle H₂O (60 °C) sistemi sıcaklık ve pH optimizasyonlarında kullanılmıştır. Tüm reaksiyon koşullarının optimize edilmesi sonrasında C:O oranını biraz daha arttırabilmek için bir saflaştırma koşulu daha denenmiş ve akışı bozmaması için optimizasyon şemasına dahil edilmemiştir. Kullanılan saflaştırma yöntemi “NaOH³ → HCl⁴ → H₂O (60 °C)” şeklindedir. Elde edilen VitC3-iGO örneğine ait karakterizasyon sonuçları ileriki bölümlerde verilmiştir.





1: 500 ml H₂O → 500 ml MeOH, 2: 2000 ml H₂O → 2000 ml MeOH, 3: 100 ml 1N NaOH → H₂O, 4: 50 ml %35 lik HCl → H₂O

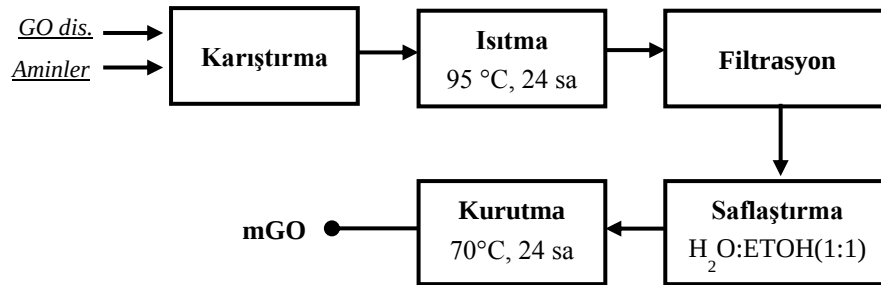
Şekil 3.4 GO'nun Vitamin C (VitC) ile indirgenme reaksiyonuna ait proses şeması ve optimizasyon akış şeması

3.6 Farklı Amin Kaynakları ile Modifiye Grafen Oksit (mGO) Sentezi

100 ml saf su içindeki 200 mg GO dispersiyonu 95 °C sıcaklıkta, 24 saat boyunca, 10 mmol amin kaynakları ile modifiye edildi. Reaksiyon sonucunda oluşan bazik çözelti, ortam pH'sı nötralize olana kadar 1:1 orandaki saf su-etanol karışımı ile yıkanarak filtre edildi. Daha sonra katı malzeme 70 °C de 24 saat boyunca kurutuldu. Elde edilen amin modifiye grafen oksit örnekleri mGO olarak adlandırıldı. GO modifikasyonunda yine amin kaynağının kullanıldığı literatür çalışmalarından yararlanıldı (Pan et al., 2014; Shanmugharaj et al., 2013). Literatürden farklı olarak bu çalışmada amin kaynaklarındaki alkil zincir uzunluğunun, zincirin birincil ya da ikincil oluşunun ve kaynağın alkil ya da alkol amin oluşunun modifikasyon üzerine etkileri sistematik olarak incelendi. mGO sentezine ait reaksiyon akış şeması Şekil 3.5'te verilmektedir. Ayrıca Çizelge 3.1'de kullanılan amin kaynakları ve bunlardan elde edilen mGO türevlerinin adlandırmaları yer almaktadır.

Çizelge 3.1 Modifikasyonda kullanılan amin kaynakları ve sentezlenen mGO türevleri için kullanılan kısaltmalar

Amin Kaynağı	Adlandırma	mGO Adlandırma
Etanolamin	ETOHA	ETOHA-GO
Dietilamin	DETYLA	DETYLA-GO
Dietanolamin	DETOHA	DETOHA-GO
N-Propilamin	nPRYLA	nPRYLA-GO
Dipropilamin	DPRYLA	DPRYLA-GO
Propanolamin	PRPOHA	PRPOHA-GO
2-Etilheksilamin	2EHA	2EHA-GO
Diheksilamin	DHA	DHA-GO
Dioktilamin	DOA	DOA-GO
Diaminododekan	DADOD	DADOD-GO



Şekil 3.5 mGO sentezine ait reaksiyon akış şeması

3.7 GO, iGO ve mGO Türevlerinin Farklı Çözgenlerde Dispersiyon ve Film Hazırlığı

GO, iGO (H-iGO ve VitC-iGO) ve mGO türevleri çözünürlük parametreleri birbirinden farklı olan etilen glikol (EG), dimetil formamid (DMF) ve izopropil alkol (i-PA) çözgenleri içinde dispersiyon haline getirildiler. Tüm dispersiyon ve film çalışmalarında adı geçen VitC-iGO örneği; optimizasyon sonucunda en yüksek C:O oranına sahip olan, reaksiyon koşullarının 9.73 mmol VitC, 100 °C, 24 sa. ve pH7 olduğu ve saflaştırma için “ $\text{NaOH} + \text{HCl} + \text{H}_2\text{O}$ (60 °C)” sisteminin kullanıldığı durumdaki iGO örneğini temsil etmektedir. Dispersiyonların hazırlığında gücü (W) %60’a ayarlanmış aglomer kırıcı 15 dk. süresince kullanıldı. Dispersiyon kararlılık çalışmalarında tüm türevler için başlangıç dispersiyon yoğunluğu 0.5 mg/ml olarak ayarlandı. Elde edilen dispersiyonların oda koşullarında 1 hafta boyunca bekletilmesi sonrasında çöken kısımdaki katı madde miktarı üzerinden türevlerin belirlenen çözgenlerdeki dispersiyon kararlılıkları (mg/ml cinsinden) hesaplandı.

Kararlılık çalışmalarından elde edilen sonuçlara bağlı olarak GO’nun DMF ve EG’deki, H-iGO ve VitC-iGO örneklerinin DMF’deki ve mGO türevlerinin DMF, EG ve i-PA’daki kararlı dispersiyonları mika altlık üzerine 500 devir/dk. hızla ve 30 sn.’de dönü kapla yöntemi ile kaplandı ve 250 °C de 1 sa. boyunca kurutuldu. Düşük kaplama hızı kullanılmış olmasına rağmen dönü kaplama yöntemi ile hazırlanan filmlerin yüzeylerinin tamamen kaplanmadığı belirlendi. Bu nedenle malzemelere ilişkin optik ve elektriksel karakterizasyonların yapılabilmesi için dispersiyonlar damlatma yöntemi ile kuartz altlık üzerine kaplandı. Yavaş kurumanın sağlanabilmesi için filmler oda koşullarında 5 gün bekletildikten sonra 250 °C de 1sa. kurutuldu. i-PA’daki mGO dispersiyonlarının kullanıldığı durumlarda film hazırlığı sırasında kontrollü kurumanın sağlanamaması malzemelerin film yüzeyinde belli bir bölgede toplanmasına ve bu nedenle homojen olarak kaplanamayan filmlerin oluşmasına neden oldu. Tutarlı ve karşılaştırılabilir sonuçlar oluşturmayacağı gerekçesi ile bu filmlerin karakterizasyon çalışmaları gerçekleştirilmedi.

3.8 Farklı Çözgenlerin Kullanıldığı PEDOT-PSS:GO ve PEDOT-PSS:mGO Kompozitlerinin ve Filmlerinin Hazırlanması

GO ve mGO türevlerinin DMF, EG ve i-PA içindeki dispersiyonları hacimce oranları 1:1 (v/v) olacak şekilde PEDOT-PSS’e katkılандırıldı.

Türevlerin başlangıç dispersiyon yoğunlukları, kararlılık çalışmalarında olduğu gibi 0.5 mg/ml alındı ve PEDOT-PSS'e katkılandırılmadan önce 1 hafta bekletildi. Homojenliğin sağlanabilmesi için kompozitler ultra sonik banyoda 15 dk. tutuldu. GO örneğinin i-PA'da dispersiyon kararlılığı olmadığı için ilgili kompozit hazırlanmadı. Kompozitlerin hazırlanması sırasında GO ve mGO dispersiyonlarında kullanılan çözügenlerin PEDOT-PSS'e olan seyreltme etkilerini ortadan kaldırmak için, katkılandırılmamış PEDOT-PSS de EG, DMF ve i-PA ile 1:1 (v/v) oranında seyreltildi. Böylece çözügenlerdeki davranışlarına bağlı olarak GO ve mGO'ların PEDOT-PSS'e olan etkileri incelenebildi.

PEDOT-PSS:GO ve PEDOT-PSS:mGO kompozitlerinin her biri, mika ve kuartz cam altlıklar üzerine damlatılarak, 3000 devir/dk. hızla 60 sn. süresince dönü kaplama yöntemi ile kaplandı. Elde edilen filmler vakum etüvünde 100 °C'de 30 dk. tavlandı.

3.9 Karakterizasyon Çalışmalarında Kullanılan Yöntemler

Bu çalışmada sentezlenen GO, iGO ve mGO türevlerinin yapısal analizlerinde, Rigaku Ultima IV X-ışını difraktometresi [1.54 Å dalga boyundaki (λ) CuK α radyasyonu kullanılarak], Thermo Scientific K-Alpha Surface Analysis markalı X-ışını fotoelektron spektrofotometresi (XPS), Raman Spectrometer XploRA (Horiba), ATR ekipmanlı Perkin Elmer Spectrum BX markalı Fourier dönüşümlü kızıl ötesi spektrofotometresi (FT-IR) kullanıldı. Malzemelerin termal analizler Perkin Elmer Pyris6 marka ve model termogravimetrik analizör (TGA) ile yapıldı. Absorpsiyon ve geçirgenlik ölçümleri Analytik Jena S 600 UV markalı spektrofotometresi ile gerçekleştirildi. Edinburg FLS 920 model floresans spektrofotometre cihazı ile emisyon eğrileri belirlendi (λ_{uyarma} =230 nm). Hazırlanan filmlerin yüzey morfolojileri Ambios Q Scope 250 model atomik kuvvet mikroskobu (AFM) ile incelendi. GO örneklerinin yüzey kırışıklıkları Philips XL-30S FEG markalı taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile belirlendi. GO, iGO ve mGO dispersiyon filmlerinin ve bu dispersiyonların PEDOT-PSS ile oluşturduğu kompozit filimlerinin yüzey direnç ölçümleri Signatone PRO4-400 markalı dört nokta iletkenlik ölçer ile gerçekleştirildi.

4. BULGULAR ve DEĞERLENDİRMELER

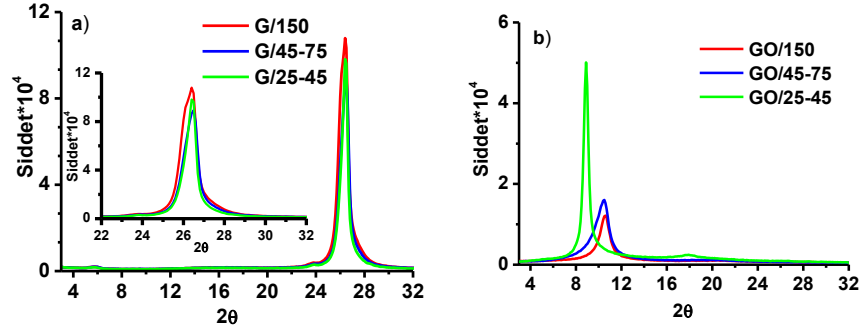
Bu bölümde, KY ile sentezlenen GO, iGO ve mGO türevlerinin yapısal özellikleri, bu türevlerin farklı çözünürlük parametrelerine sahip çözenlerdeki dispersiyon kararlılıkları, bu dispersiyonlardan hazırlanan filmlerin optik, elektriksel ve morfolojik özellikleri, ve hazırlanan PEDOT-PSS:Grafen türevi kompozitlerinin film özellikleri incelenmiştir. Oksidasyon reaksiyonlarında kullanılan grafitin tanecik boyutunun, indirgeme sürecindeki reaksiyon parametreleri ile (indirgeyici konsantrasyonu, reaksiyon süresi, sıcaklığı ve pH) saflaştırma koşullarının ve amin modifikasyonunda kullanılan amin kaynaklarındaki yapısal farklılıkların elde edilen nihai ürünlere etkileri tartışılmıştır.

4.1 Grafen Oksit (GO) Örneklerine Ait Özelliklerin İncelenmesi

Farklı tanecik boyutuna sahip grafitten yola çıkarak sentezlenen GO örneklerinin yapısal özellikleri XRD, XPS, FT-IR, RAMAN ve TGA analiz teknikleri kullanılarak belirlenmiştir. Bu örneklerin her birinin sulu ortamda farklı yoğunluklarda dispersiyonları hazırlanmış ve çözelti fazı için absorpsiyon ve emisyon davranışları belirlenmiştir. Tüm GO dispersiyon filmlerine ve bu dispersiyonlardan hazırlanan PEDOT-PSS:GO filmlerine ait morfolojik, optik geçirgenlik ve yüzey iletkenlik özellikleri sırası ile AFM, UV-VIS spektrofotometre ve dört nokta iletkenlik ölçer sistemleri ile aydınlatılmıştır.

4.1.1 Yapısal özellikler

X-Işınımı Kırınımı (XRD) analizi, grafitin oksidasyonu sonucunda malzemenin yapısında meydana gelebilecek değişimlerin gözlemlenebilmesi için sıkça başvurulan bir yöntemdir. Başlangıç malzemesi olarak kullanılan ve elektrik analizi sonucunda farklı tanecik boyutu dağılımlarına sahip olan grafitlerin (G/25-45, G/45-75 ve G/150) ve bunlardan elde edilen GO'ların (GO/25-45, GO/45-75 ve GO/150) XRD spektrumları Şekil 4.1' de verilmiştir.



Şekil 4.1 XRD spektrumları **a)** başlangıç malzemesi olan grafitler, **b)** GO örnekleri

Grafit örneklerinin $\sim 26^\circ$ deki 2θ pikleri literatür ile uyumlu olup, (002) kristal yönelimine sahip hekzagonal yapıları temsil etmektedir (Dao and Jeong, 2015; Park M.S. et al., 2011; Tran et al., 2014). Kristal boyutunun hesaplanmasında Scherrer eşitliği kullanılmıştır (Feret, 1998).

$$L_c = (K\lambda) / (\beta \cdot \cos\theta) \quad 4.1$$

Eşitlikte L_c ; c-ekseni boyunca ortalama kristal uzunluğunu (kristal boyutu; nm), K ; kristal form faktörünü (0.94), λ ; X-Ray ışınının dalga boyunu ($\text{CuK}\alpha$ radyasyonu için 0.1548 nm'dir), β ; Radyan cinsinden maksimum saçılma pikinin yarı yüksekliğinin sahip olduğu genişliği, θ ; pik noktasının yarısını ifade etmektedir. Grafitlerin tanecik boyut dağılımları ve kristal boyutları Çizelge 4.1'de verilmiştir. G/45-75 ve G/150 grafitlerinin L_c değerleri yaklaşık aynı iken tanecik boyut dağılımının daha düşük olduğu G/25-45 grafitinin L_c değerinin diğerlerinden daha yüksek olduğu görülmektedir.

Tabakalar arası mesafenin tespiti için Bragg eşitliği uygulanmıştır (Chowdhury et al., 2014a):

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad 4.2$$

Eşitlikte n ; X-Ray ışını kırınım mertebesini belirten tam sayıyı, λ ; X-Ray ışınının dalga boyunu ($\text{CuK}\alpha$ radyasyonu için 0.1548 nm'dir), d ; tabakalar arası uzaklığı, θ ; pik noktasının yarısını ifade etmektedir. Buna bağlı olarak tüm grafitler için d değeri yaklaşık 3.40 Å olarak hesaplanmıştır.

Oksidasyon sonrasında grafiti temsil eden 2θ piki ($\sim 26^\circ$) tamamen kaybolarak GO/25-45, GO/45-75 ve GO/150 örnekleri için sırası ile 8.80° , 10.47° and 10.58° değerlerinde yeni 2θ pikleri oluşmuştur (Şekil 4.1b). Ayrıca bu

örneklerin d değerlerinin grafitte ($3.40 \text{ \AA}$) kıyasla yaklaşık 2.5 kat arttığı belirlenmiştir ($GO/25-45:10.00 \text{ \AA}$, $GO/45-75:8.46 \text{ \AA}$ ve $GO/150:8.36 \text{ \AA}$). Oksidasyon sonucu 2θ pik noktasının daha düşük açılara kayarak yayvanlaşması ve tabakalar arası mesafenin genişlemesi grafitik örgüde boşlukların ve buna bağlı olarak da kristal yapıda kusurların oluşması ile açıklanabilir. Bu durum oksijenli grupların yapıya başarılı bir şekilde girdiğinin bir göstergesidir (Chowdhury et al., 2014b; Dao and Jeong, 2015; Wojtoniszak et al., 2012). Ayrıca 20° civarında gözlenen omuz ortamda tamamen okside olmamış grafitlerin varlığının bir göstergesi olabilir (Jeong et al., 2008)

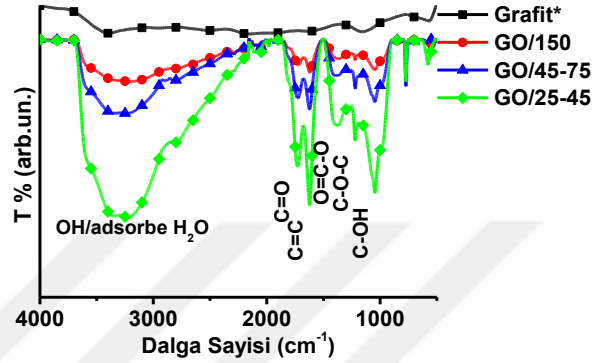
Çizelge 4.1 Elek analizi uygulanan grafitin tanecik boyut dağılımı ve XRD'den belirlenen kristal boyutları

Grafite	Lc (nm)	Tanecik Boyut Dağılımı %		
		75-150 (μm)	45-75 (μm)	25-45 (μm)
G/25-45	13.41	-	-	100
G/45-75	10.39	-	100	-
G/150	10.79	56.51	26.93	16.55

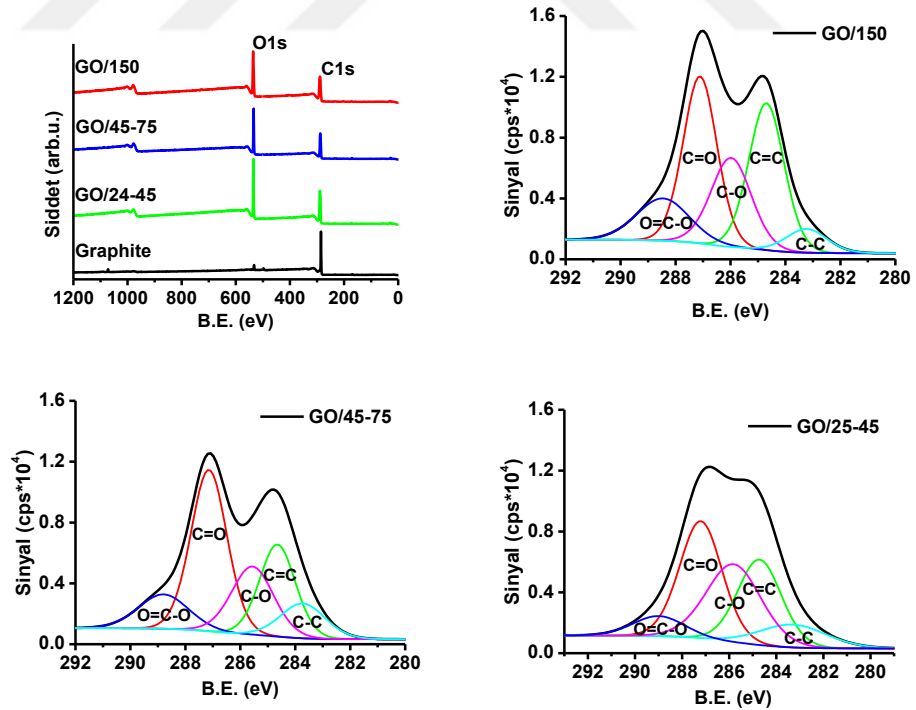
GO örnekleri kendi aralarında kıyaslandığında GO/25-45'in XRD pikinin GO/45-75 ve GO/150 örneklerinkine göre daha düşük açığa kaydığı ve d değerinin ise daha yüksek olduğu açıkça görülmektedir. Bu durum tanecik boyut dağılımının daha düşük olduğu grafitlerde oksidasyon sonucunda bazal düzlemde daha fazla hidroksil, epoksi ve karbonil gruplarının oluştuğunun bir göstergesi olabilir. Bu varsayım ileriki kısımlarda tartışılacak olan XPS sonuçları ile de uyumludur. Ayrıca başlangıç malzemesi olan G/25-45'in kristal boyutunun diğerlerinden daha büyük olması bundan elde edilen GO/25-45 örneğinin XRD pikinin diğerlerinden daha keskin olmasına sebep olmuştur. Bu durumun diğer bir nedeni ise GO/25-45'deki köşe bölgelerdeki karboksilik asit grup sayısının GO/45-75 ve GO/150 örneklerine kıyasla daha az olması daha düzenli kristal dizilimin oluşmasına olanak sağlamış olabilir. Çünkü karboksilik asit grupları sterik engeller nedeniyle bu düzenli dizilimi engelleyebilir. Sonuç olarak başlangıçta kullanılan grafitin tanecik boyutunun baskın oksidasyon bölgeleri ve elde edilen GO örneklerinin d değerleri üzerinde etkin bir rol aldığı söylenebilir.

Grafen oksitlerde, yapıda yer alan oksijene bağlı fonksiyonel grupların belirlenmesinde FT-IR analizi kullanılmaktadır. Başlangıç malzemesi olarak kullanılan grafitin ve elde edilen GO'ların FT-IR spektrumları Şekil 4.2'de verilmiştir. Tüm GO örneklerinin yapısında grafitten farklı olarak; i) adsorblanan

su moleküllerinin/OH gruplarının ($3400-3100\text{ cm}^{-1}$), ii) karbonil gruplarının (C=O ; $\sim 1720\text{ cm}^{-1}$), iii) C=C çift bağlarının ($\sim 1620\text{ cm}^{-1}$) ve iv) karboksil (C-O ; $\sim 1373\text{ cm}^{-1}$), epoksi (C-O ; $\sim 1200\text{ cm}^{-1}$) ve alkoksi (C-O ; $\sim 1040\text{ cm}^{-1}$) gruplarının varlığı tespit edilmiştir. Karakterize edilen fonksiyonel grupların tamamı GO ile ilgili literatür verileri ile uyumludur (Bykkam et al., 2013; Marcano et al., 2010; Wojtonisak et al., 2012). Bu durum, tüm GO'lar için oksidasyonun etkin bir şekilde gerçekleştiğini ifade etmektedir.



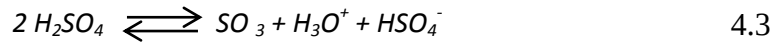
Şekil 4.2 Grafit ve GO örneklerine ait FT-IR spektrumları (* Spektrumları arasında herhangi bir farklılık belirlenmediği için tanecik boyut dağılımları farklı olan tüm grafitleri temsil etmektedir).



Şekil 4.3 Grafit ve GO örneklerine ait genel XPS spektrumları ve GO örneklerine ait C1s bağlanma enerjileri spektrumları

GO' lardaki karbon atomları ile fonksiyonel (oksijenli) gruplar arasındaki kimyasal bağlanma enerjileri XPS analizi ile belirlenmektedir. Grafite ve sentezlenen GO/25-45, GO/45-75 ve GO/150 örneklerine ait genel XPS spektrumlarını ve C1s bağlanma enerjilerini gösteren eğriler Şekil 4.3'te verilmiştir. Tüm GO örnekleri için elde edilen C1s bağlanma enerjileri 283-290 eV aralığında, beş alt pike bölünerek, geniş yayvan bir pik olarak kendini göstermektedir. Bu alt pikler, sp^2 karbon (C=C, ~284.65 eV), sp^3 karbon (C-C, ~283.70 eV), karbonil (C=O, ~287.12 eV), hidroksil ve epoksi (C-O, ~285.60 eV) ve karboksilik asit (O=C-O, ~288.90 eV) gruplarını ifade etmektedir (Dreyer et al., 2010; Liu Y.W. et al., 2013; Wang et al., 2012). GO'nun yapısındaki fonksiyonel grupların varlığını açıklayan XPS ve FT-IR analiz sonuçları birbirlerini desteklemektedir. O1s bağlanma enerjileri için 532-538 eV aralığında gözlenen geniş pik ise karakteristik olarak C-O ve O-C=O bağlarının varlığını ifade etmektedir.

GO/25-45, GO/45-75 ve GO/150 örnekleri için yapılarında yer alan fonksiyonel grupların C1s bağlanma enerjilerindeki % atomik (% At.) bollukları ve ayrıca oksidasyon derecelerini ifade eden O:C oranı Çizelge 4.2' de verilmiştir. Sentezlenen GO örneklerindeki %At. bolluklarının başlangıç malzemesi olarak kullanılan grafitlerin tanecik boyut dağılımına bağlı olarak farklılık gösterdiği ve oksidasyon derecelerinin tanecik boyutunun azalması ile birlikte bir miktar azaldığı tespit edilmiştir. GO/25-45 örneğinde en fazla C-O grupları yer alırken, GO/45-75' te en fazla C=O ve GO/150' de ise en fazla O=C-O grupları yer almaktadır (Çizelge 4.2). Bu farklılık grafitin tanecik boyutuna bağlı olarak tabakalarda ileri oksidasyonun gerçekleşebilme olasılığına bağlanabilir. Grafitin oksidasyon mekanizması göz önüne alındığında bu sürecin ilk basamağı Eşitlik 4.3'te verildiği şekilde H_2SO_4 'ün elektrofilik SO_3 'e parçalanmasıdır.



Bu eşitliğe bağlı olarak grafit ve H_2SO_4 arasında gerçekleşmesi beklenen iki olası etkileşim söz konusudur. Bunlardan ilki benzen halkasının sülfolanma reaksiyonuna benzer şekilde elektrofilik SO_3 'ün grafitteki tabaklara saldırması, ikincisi ise grafitin kendi yapısında yer alan kusurlu bölgelere H_2SO_4/HSO_4^- ün bağlanmasıdır (Shao et al., 2012; Solomons and Fryhle, 2000). Bu etkileşimler grafitteki tabakaların genişlemesine neden olarak oksidasyon ajanının ($KMnO_4$) tabakalar arasına nüfuz etmesine olanak sağlamaktadır (Dimiev and Tour, 2014; Shao et al., 2012). $KMnO_4$, grafitteki tabakalara tutunmuştur ve H_2SO_4 ile

aralarında yer değiştirme reaksiyonu gerçekleşmektedir. Bu süreç sırasında manganit esterlerin oluşumu ile birlikte tabakalarda komşu dioller oluşmaktadır. Oksidasyonun ileri süreçlerinde bu diollerin bir kısmı epoksi gruplarına (C-O-C) dönüşürken bir kısmı da komşu ketonlara yükseltgenmektedir. Reaksiyon ortamında yer alan H_3PO_4 'ün ise, oksidasyon ile tabakalarda oluşmuş hidroksil ve epoksi gruplarının ileri oksidasyonunu engellemek amacıyla koruyucu ajan olarak görev yaptığı bilinmektedir (Tour and Kosynkin, 2012). Oksidasyonun ilk önce grafitin köşe bölgelerinde daha sonra da bazal düzlemdeki aktif kusurlarda gerçekleştiği düşünülmektedir. GO/45-75 ve GO/150 örneklerindeki %O=C-O bolluklarının GO/25-45'e kıyasla daha fazla ve %C-O bolluklarının ise daha az olması bu iki örnek için köşe bölge oksidasyonunun GO/25-45'den daha etkin olduğunun bir kanıtıdır. Bu durum artan tanecik boyutu ile $KMnO_4$ 'ün tabakalara doğru olan difüzyon hızının yavaşlamasına ve ayrıca birim alan başına düşen H_3PO_4 (koruyucu ajan) miktarının az olmasına bağlanabilir (Solomons and Fryhle, 2000). Diğer taraftan ise grafitin tanecik boyutundaki azalış oksidasyon derecesinde bir miktar azalışa sebep olmuştur. Bu durum, morfolojik özellikler kısmında ayrıntılı olarak ele alınacağı gibi, tanecik boyutu en düşük olan G/25-45 grafitinin kullanılması sonucunda elde edilen oksidasyon ürününün (GO/25-45) yanal boyutunun diğerlerinden daha büyük olmasına bağlanabilir. Literatürde tanecik boyutu ile oksidasyon derecesi arasındaki bağlantıyı açıklayan farklı yaklaşımlar bulunmaktadır (Dao and Jeong, 2015; Tran et al., 2014).

Çizelge 4.2 GO örneklerindeki C1s' e ait alt fonksiyonel gruplarının yüzdesel atomik bollukları (%At.)

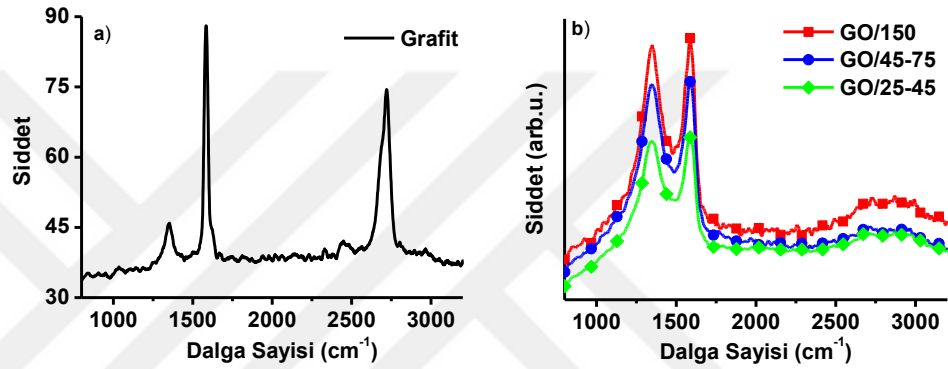
Örnek	C1s %					O/C
	sp ³ C-C	sp ² C=C	C-O (OH/epoksi)	C=O (keton/kinon)	O=C-O (karboksil)	
GO/25-45	9.81	24.03	27.47	32.04	6.65	0.44
GO/45-75	10.18	21.62	18.83	38.10	11.27	0.47
GO/150	5.47	29.44	20.36	32.06	12.67	0.49

Tanecik boyutunun tabakalardaki oksijenli fonksiyonel grupların türleri üzerinde belirleyici rol alması, kullanılacak uygulama alanına göre malzeme seçimine olanak sağlayacaktır. Örneğin modifiye edilmek istenilen kimyasala göre yapısında yer alacak fonksiyonel grubun nispeten ayarlanabildiği bir reaksiyon süreci gerçekleştirilebilir.

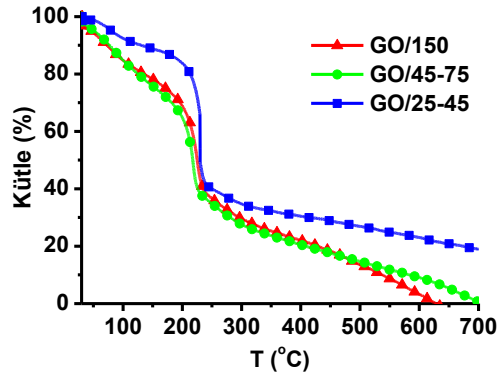
Karbon temelli malzemelerin yapısal karakterizasyon çalışmaları için en çok kullanılan yöntemlerden bir tanesi Raman analizidir. Grafitik numunelerde gözlemlenen en baskın Raman pikleri D ($\sim 1350 \text{ cm}^{-1}$) ve G ($\sim 1580 \text{ cm}^{-1}$) bandlarına aittir (Eda and Chhowalla, 2010; Ferrari, 2007; Ferrari and Robertson, 2000). G bandı grafitik yapıyı ifade eder ve karbon halkalarındaki sp^2 karbon çift bağlarının gerilmelerinden kaynaklanır. D bandı ise yapılardaki düzensizlik sonucu aktive olmaktadır. Bu iki bandın şiddetlerinin birbirine olan oranı (I_D/I_G) grafitik malzemelerin oksidasyonu ve indirgenmesi hakkında bilgi vermektedir. Literatürde, GO sentezinin ilk basamaklarında I_D/I_G oranının arttığı ancak reaksiyonun ileri aşamalarında bu oranın azaldığı raporlanmaktadır. Bu durum şiddetli oksidasyon sonrasında tabakaların aromatik ve konjuge yapısının kaybolmaya başlaması nedeniyle D bandına olan katkının azalması şeklinde açıklanmıştır. İndirgeme sonrasında ise kusurlar içermesine rağmen aromatik karakter gösteren yapıların tekrar oluşması sonucunda D bandı aktiflenerek bir miktar artış göstermektedir (Solís-Fernández et al. 2012). Şekil 4.4'te grafitin ve reaksiyon sonrası elde edilen GO/25-45, GO/45-75 ve GO/150 örneklerinin Raman spektrumları verilmiştir. Oksijenli, fonksiyonel gruplar nedeniyle yapıda oluşan kusurlar, GO'lardaki D bant şiddetlerinin grafitinkine kıyasla artmasına ve G bantları ile yarışabilir düzeye gelmesine sebep olmuştur. Bu artış, aromatik yapıdaki kusur yoğunluğunun oksidasyona bağlı olarak artmasına dayanmaktadır. Beklendiği gibi GO türevleri için hesaplanan I_D/I_G oranlarının grafitte göre daha yüksek olması bu durumun bir sonucudur (I_D/I_G ; Grafit: 0.52, GO/150:0.98, GO/45-75:0.99 ve GO/25-45:0.99). Ayrıca, yine grafit ile karşılaştırıldığında GO türevlerinin G bantlarında maviye kayma ve yayvanlaşma olduğu gözlemlenmiştir (Grafit; G:1584 cm^{-1} ve GO/150; G:1588 cm^{-1} , GO/45-75; G:1587 cm^{-1} ve GO/25-45; G:1587 cm^{-1}). Bu durum oksidasyonun tüm GO türevleri için etkin bir şekilde gerçekleştiğini göstermektedir (Dogan et al., 2013). GO türevleri kendi aralarında kıyaslandığında ise belirleyici bir farklılık sergilememektedirler. Grafitte gözlenen çoklu tabakalardan kaynaklanan karakteristik 2700 cm^{-1} civarında 2D piki GO örneklerinde büyük oranda baskılanmıştır.

GO örneklerinin termal kararlılıkları hakkında bilgi veren TGA eğrileri Şekil 4.5'te yer almaktadır. 100 °C'nin altında yüzeye adsorblanan su molekülleri, 200 °C ve üzerindeki sıcaklıklarda ise oksijenli fonksiyonel gruplar piroliz olarak uzaklaşmaktadır (Mitra et al., 2013; Qiu et al., 2014; Stankovich et al., 2007). XPS analizi sonuçlarına dayanarak, diğerlerine kıyasla GO/25-45 örneğinde bazal düzlem oksidasyonunun daha fazla gerçekleştiği düşünüldüğü için bu örnekteki tabakalarda yer alan ve su moleküllerini adsorbe edebilecek kusurlu bölgelerin de

daha az olduğu söylenebilir. 100 °C'ye kadar olan kütle kaybının GO/25-45 (%7.66) örneğinde GO/45-75 (%15.24) ve GO/150 (%15.26) örneklerine kıyasla daha düşük olması bu durumun bir sonucudur. Yaklaşık 230 °C'deki gözlenen keskin kütle kaybı GO/150, GO/45-75 ve GO/25-45 için sırasıyla % 34.65, %35.72 ve % 45.70 olarak belirlenmiştir. GO/25-45 örneğinde daha fazla kütle kaybının gerçekleşmesi XPS sonuçlarında da tartışıldığı üzere bu örnekteki C-O grup bolluğunun diğer GO'lara kıyasla daha fazla olmasına bağlanmaktadır. Tabakalarda yer alan C=O ve O-C=O oksijen fonksiyonel gruplarının, C-O gruplarından daha kararlı olduğu ve daha yüksek sıcaklıklarda yapıdan uzaklaştığı düşünülmektedir.



Şekil 4.4 Raman spektrumları a) Grafit ve b) GO türevleri

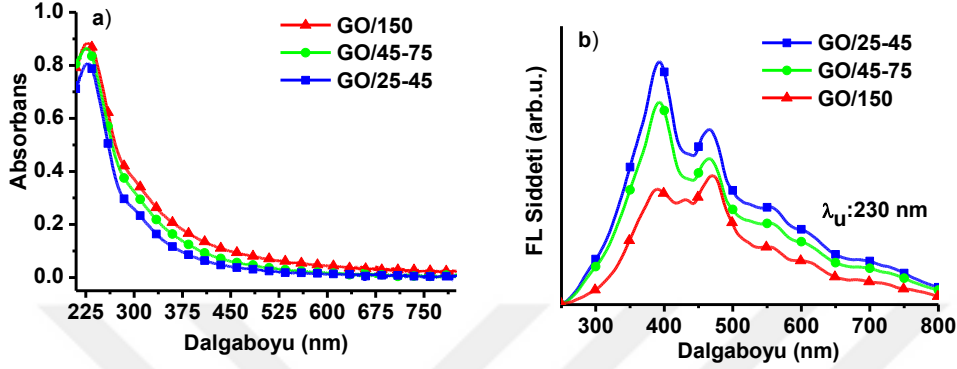


Şekil 4.5 GO örneklerine ait TGA spektrumları

4.1.2 Optik, morfolojik ve elektriksel özellikler

Sentezlenen GO örneklerine ait optik özelliklerin belirlenmesi için UV-VIS soğurma çalışmaları yapılmıştır. Örneklerin 0.05 mg/ml yoğunluğundaki sulu dispersiyonlarından elde edilen soğurma spektrumları Şekil 4.6a'da verilmiştir.

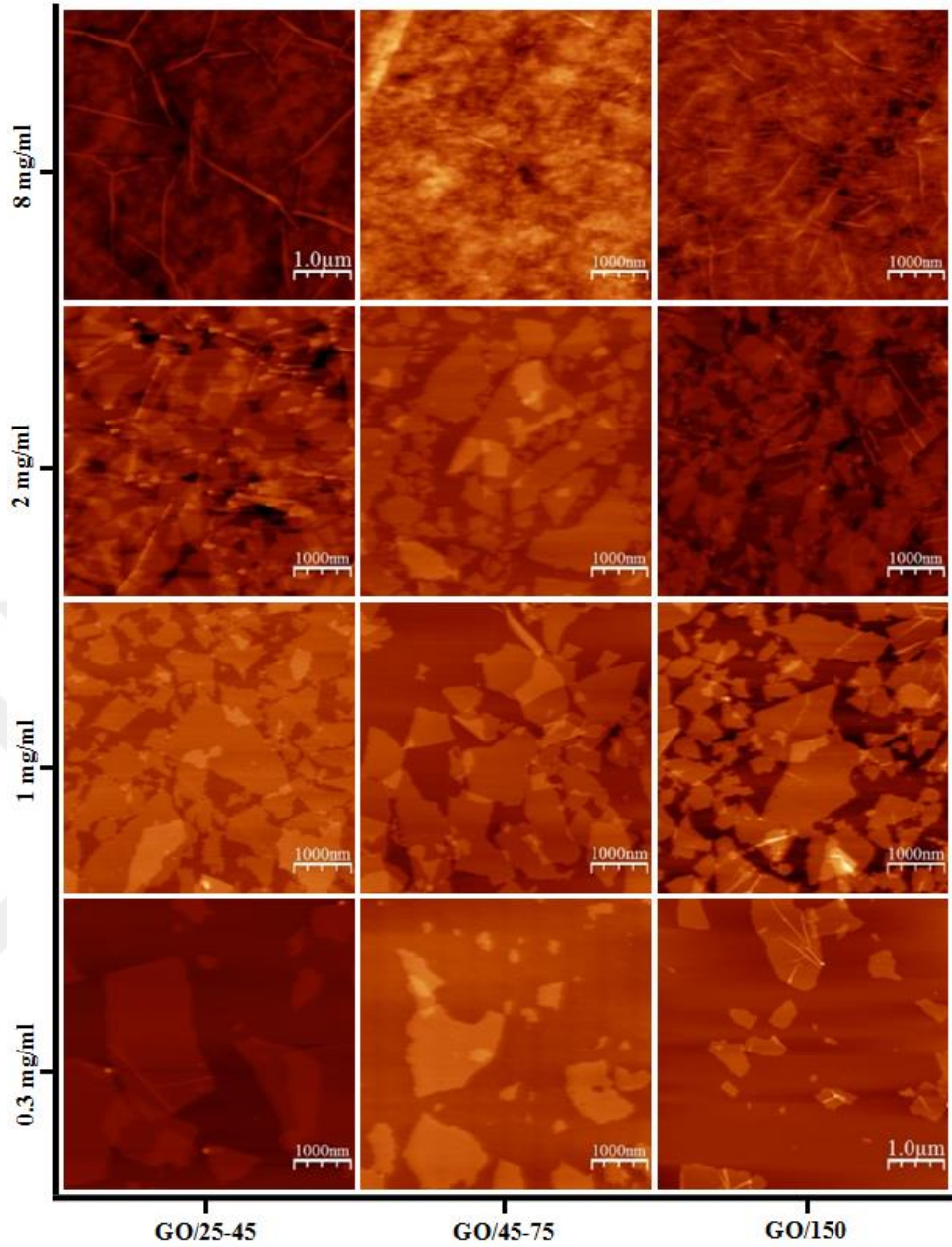
230 nm dalga boyundaki kuvvetli soğurma piki aromatik C-C bağlarına ait $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişlerinden kaynaklanmaktadır. Ayrıca ~300 nm civarında gözlenen omuz C=O bağlarına ait $n \rightarrow \pi^*$ geçişlerini temsil etmektedir (Li et al., 2012; Pham et al., 2011). Tanecik boyutunun farklanmasından kaynaklı spektrumlarda dikkate değer bir değişim gözlemlenmemiştir.



Şekil 4.6 GO örneklerine ait optik spektrumlar a) absorbands ve b) fotolüminesans spektrumları

Oksitlenmiş karbonların görünür bölgede 350-690 nm aralığında emisyon yaptıkları bilinmektedir. Görünür bölgedeki floresansın nedeni, okside olan ve olmayan bölgeler arasında kalan sp^2 adacıkları ile açıklanabilmektedir (Qian et al., 2011, 2012). 230 nm uyarma dalga boyu altında 399 nm ve 461 nm’de belirgin emisyon pikleri, ~570 ve ~610 nm’lerde ise omuz şeklinde pikler elde edilmiştir. Sonuç olarak GO’nun görünür bölgede (300-700 nm) geniş bir spektrumda emisyon verdiği belirlenmiştir (Şekil 4.6b).

GO örneklerinin tabaka boyutlarının ve kalınlıklarının belirlenmesinde en sık kullanılan yöntemlerden birisi AFM’dir. Farklı konsantrasyonlardaki GO/25-45, GO/45-75 ve GO/150 sulu dispersiyonlarından hazırlanan filmlere ait AFM mikrografları Şekil 4.7’de verilmiştir. Başlangıç malzemesi olarak kullanılan grafitin tanecik boyutunun artması ile GO’ların tabaka boyutlarının (yanal uzunluk) kısmen azaldığı belirlenmiştir. XPS sonuçlarında belirtildiği gibi başlangıç tanecik boyutunun arttığı örneklerde yapıdaki -OH gruplarının bir kısmının O-C=O gruplarına yükseltgendiği düşünülmektedir. Bu ileri oksidasyon durumu tabaka kusurlarının artmasına ve buna bağlı olarak tabakaların parçalanmasına sebebiyet vererek, GO/45-75 ve GO/150 örneklerindeki yanal uzunlukların GO/25-45’e göre nispeten daha küçük olmasına neden olmuştur.



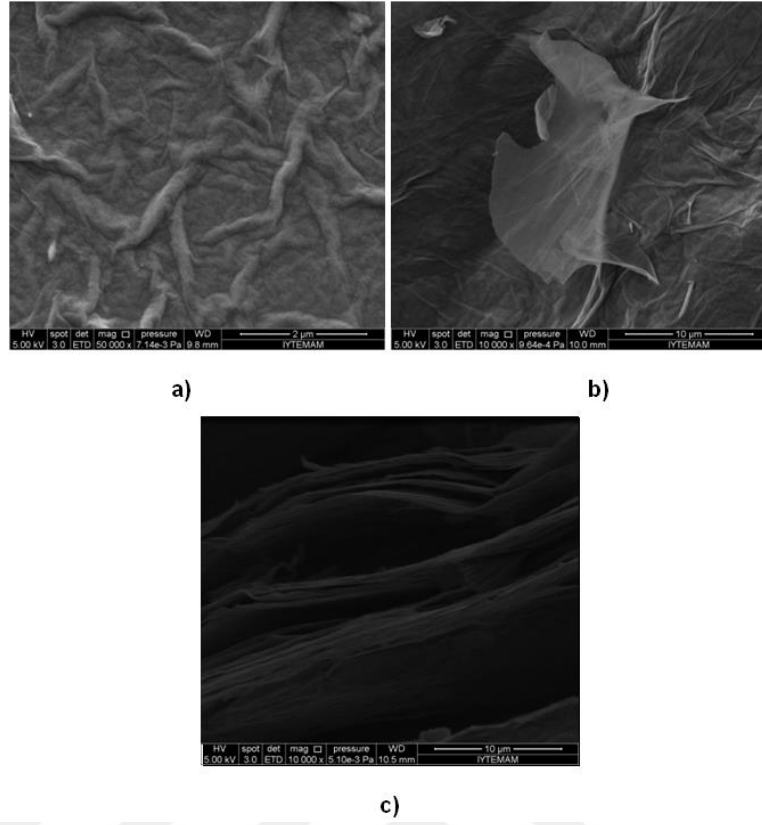
Şekil 4.7 GO filmlerinin dispersiyon konsantrasyonuna ve tanecik boyutu dağılımına bağlı olan AFM görüntüleri

Düşük yoğunluktaki dispersiyonlardan (0.3 mg/ml ve 1 mg/ml) hazırlanan kaplamalarda tek tabakalı GO yapıları açıkça görülmektedir. Tabaka kalınlıklarının yaklaşık olarak 1-1.2 nm olduğu belirlenmiştir. Tek tabaka grafenin tabaka kalınlığı 0.34 nm iken oksidasyon sonucu yapıya bağlanan oksijenli fonksiyonel gruplar nedeniyle tek tabaka GO'nun tabaka kalınlığı 1-1.5 nm civarına artabilmektedir (Marcano et al., 2010; Paredes et al., 2008). Düşük yoğunluklu dispersiyonların kullanıldığı durumlarda film yüzeylerinin tamamen kaplanamadığı tespit edilmiştir. Bu nedenle organik fotonik aygıtlarda bu yoğunluktaki GO'ların doğrudan saydam geçirgen elektrot malzemesi ya da

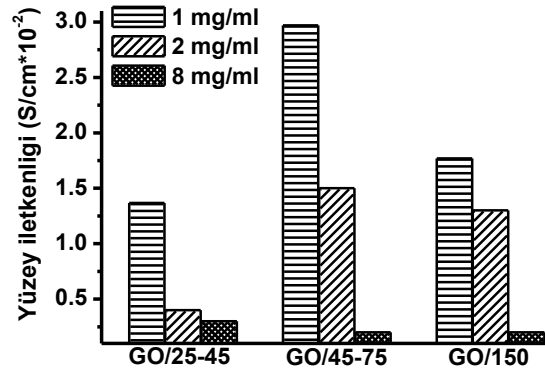
boşluk taşıma katmanı olarak kullanımlarının uygun olmayacağı anlaşılmıştır. 2 mg/ml yoğunluğundaki dispersiyon ile hazırlanan GO filminde tüm yüzeyin kaplanmama sorunu büyük oranda ortadan kalkmıştır. 8 mg/ml'lik dispersiyondan hazırlanan filmler için ise tanecik boyutu fark etmeksizin, yoğunluk artışının film yüzeyindeki GO kalınlığını ve yüzey pürüzlülüğünü büyük oranda arttırdığı belirlenmiştir (Becerril et al., 2008).

İdeal bir grafen tabakası trigonal sp^2 karbon bağlarından oluşur ve yüzeyinde mikroskobik kırışıklıklar içermez (Eda and Chhowalla, 2010; Wang et al., 2013). GO tabakaları ise oksijen fonksiyonel grupları nedeniyle sp^2 karbon bağlarının yanında tetrahedral yapıda sp^3 karbon bağları da içerirler. Tabakalara köşe ve bazal düzlem bölgelerinden bağlı olan bu fonksiyonel gruplar GO tabakalarında kusurların oluşmasına ve buna bağlı olarak da atomik boyutta yüzey pürüzlülüğüne neden olmaktadır. GO yüzeylerindeki kırışıklık içeren morfolojiyi bu durum açıklamaktadır (Eda and Chhowalla, 2010; Wang et al., 2013). Karbon altlık üzerine sabitlenmiş yaprak halindeki GO örneğinin (GO/150) SEM görüntüleri Şekil 4.8'de verilmiştir. Elde edilen film yüzeyinde GO örneğinin yığınsal bir yapıya sahip olduğu ve örnek yüzeyinde belli oranda kırışıklıkların varlığı tespit edilmiştir. Film yüzeyinin daha ince olduğu noktada tek tabakalı yapıya sahip farklı bir yüzey görüntüsü yakalanmıştır. Yan kesit görüntüsünde belirlenen kıvrımlar GO yüzeylerindeki kırışıklıkların sebebini açıklamakta ve yığın halindeki GO örneğinin tabakalı yapısını ortaya çıkartmaktadır.

Farklı dispersiyon yoğunluğuna sahip GO/25-45, GO/45-75 ve GO/150 örneklerine ait film yüzeylerinden elde edilen iletkenlik değerleri Şekil 4.9'da verilmiştir. GO yapısında yer alan oksijenli fonksiyonel grupların tabakalardaki karbon atomlarına kovalent olarak bağlanmaları C-O bağlarının oluşmasını sağlamaktadır. Bu durum hekzagonal örgüye sahip grafen tabakasının elektriksel iletkenliğinden sorumlu olan sp^2 konjugasyonunu bozmakta ve yapıda sp^2 ve sp^3 hibrit karışımlarını oluşturmaktadır. GO'nun heterojen bir elektronik yapıya sahip olması bu durumun bir sonucudur (Li et al., 2010). Bu çalışma kapsamında yer alan 1mg/ml ve 2 mg/ml dispersiyon yoğunlukları için GO/25-45 filminin, GO/45-75 ve GO/150 filmlerine kıyasla daha düşük iletkenliğe sahip olduğu belirlenmiştir. Bu durum GO/25-45 örneğinin bazal düzleminde diğerlerine göre



Şekil 4.8 GO numunesinin SEM görüntüleri a) kırışık yığın yüzey, b) tek tabaka GO ve c) yan kesit (GO/25-45, GO/45-75 ve GO/150 örneklerinin AFM görüntülerinde yüzey morfolojisi açısından dikkate değer bir farklılık gözlemlenmediği için SEM görüntüleri sadece GO/150 örneği için alınmıştır.)



Şekil 4.9 Farklı dispersiyon yoğunluğuna sahip GO örneklerinin yüzey iletkenlikleri

daha fazla hidroksil/epoksi grubu bulundurmasına, bunun sonucu olarak da tabakalardaki sp^2 kümelerinin küçülmesine ve böylece bu kümeler arasında gerçekleşen yük sıçralamalarının engellenmesine dayandırılabilir. Her ne kadar GO tabakalarının yalıtkan oldukları bilinse de tabakalarında yer alan sp^2 kümeleri arasında gerçekleşen yük sıçralamaları GO'nun yatay iletkenliğe sahip olmasına neden olmaktadır (Dehsari et al., 2014; Li et al., 2010). Dispersiyon

yoğunluğunun 8 mg/ml'ye artırılması sonucunda GO tabakalarının oldukça kalın ve yığın yapılaraya sahip olması nedeniyle film iletkenliklerinde belirgin bir azalış gözlemlenmiştir. Ancak bu yoğunluk için tanecik boyutunun farklanması film iletkenlikleri arasında dikkate değer bir değişime sebep olmamıştır. 0.3 mg/ml'lik dispersiyonundan elde edilen GO filmleri için tekrarlı olarak yapılan ölçümler sonucunda tanecik boyutu fark etmeksizin tutarlı yüzey direnç verileri elde edilememiş ve bu durum yüzey morfoloji ölçüm sonuçlarında da belirtildiği gibi bu yoğunluğun kullanılması sonucunda film yüzeyinin tamamen kaplanmamış olmasına bağlanmıştır.

4.1.3 PEDOT-PSS:GO kompozit filmlerine ait özellikler

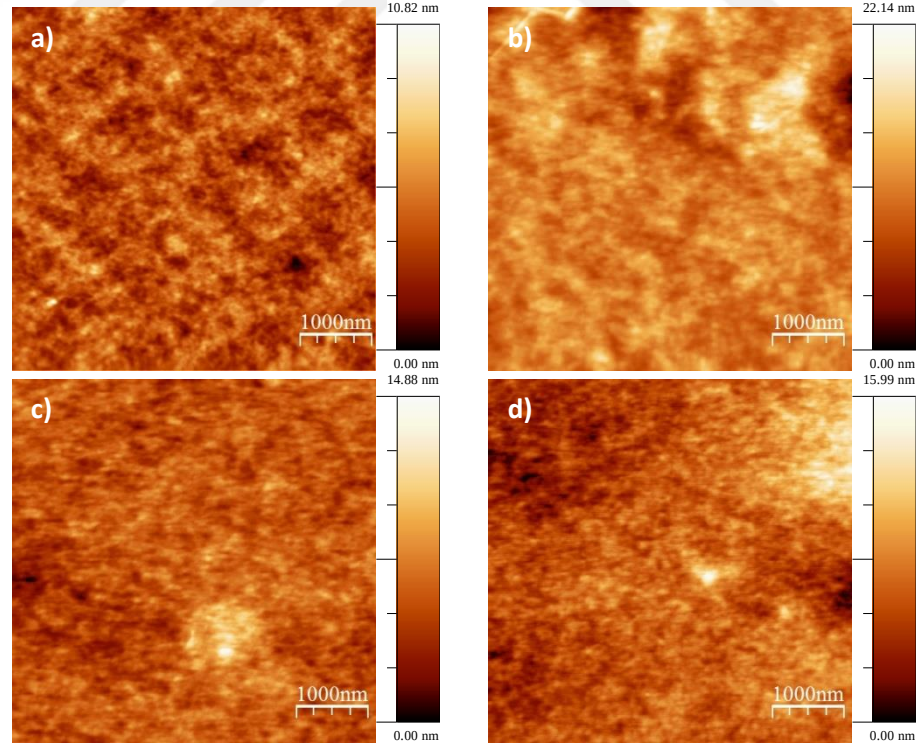
PEDOT-PSS:GO kompozitlerinin yüzey morfolojileri AFM ile incelenmiş ve katkılanırılan GO yoğunluğunun ve tanecik boyut dağılımının PEDOT-PSS'in morfolojisi üzerindeki etkileri araştırılmıştır (Şekil 4.10-12). Düşük dispersiyon yoğunluğundaki (0.3 mg/ml) GO/45-75 ve GO/150 örneklerinin katkılanırılması sonucunda PEDOT-PSS'in yüzey pürüzlülüğünde dikkate değer bir farklılık oluşmazken, GO/25-45 örneğinin katkılanırılması ile bu değerin bir miktar arttığı gözlemlenmiştir (Çizelge 4.3). Tanecik boyut dağılımına bakılmaksızın artan GO dispersiyon yoğunluğuna bağlı olarak kompozitlerin yüzey pürüzlülük değerlerinde artış tespit edilmiş ve faz ayrımları gözlemlenmiştir. Kompozitlere ait AFM faz görüntüleri EK1'de verilmiştir. Özellikle yüksek GO dispersiyon yoğunluklarında (2mg/ml ve 8mg/ml) artan tanecik boyutu ile PEDOT-PSS:GO kompozitlerinin yüzey pürüzlülük değerlerinde azalış olduğu tespit edilmiştir. Bu durum Bölüm 4.1.2'de de tartışıldığı üzere, başlangıç grafitin tanecik boyut artışı ile GO örneklerinin tabaka yanal boyutlarındaki azalışa dayandırılabilir.

PEDOT-PSS:GO kompozit filmlerindeki yüzey direnç değerlerinin GO katkılanması sonucu düştüğü belirlenmiştir (Çizelge 4.3). Bu durum PEDOT-PSS yapısında meydana gelen benzenoid-kuinoid dönüşümüne bağlanabilir (Tung et al., 2011). GO'nun, π - π etkileşimleri ve ayrıca kendi tabakalarında bulunan oksijenli fonksiyonel gruplar nedeniyle hidrojen bağları üzerinden PEDOT ile etkileştiği bilinmektedir. Bu durum PEDOT-PSS'deki PEDOT kümelerinin kuinoidal forma dönüşmesini güdülemekte ve yük hareketliliğini bir miktar artırarak direncin kısmen düşmesine neden olmaktadır (Tung et al., 2011). Katkılanırılan GO dispersiyon yoğunluğunun 0.3 mg/ml ve 2 mg/ml olduğu durumlarda kompozit film yüzey dirençlerinin birbirleri ile yaklaşık aynı olduğu, yoğunluğun 8mg/ml'ye çıktığı durumda ise direncin kısmen azaldığı

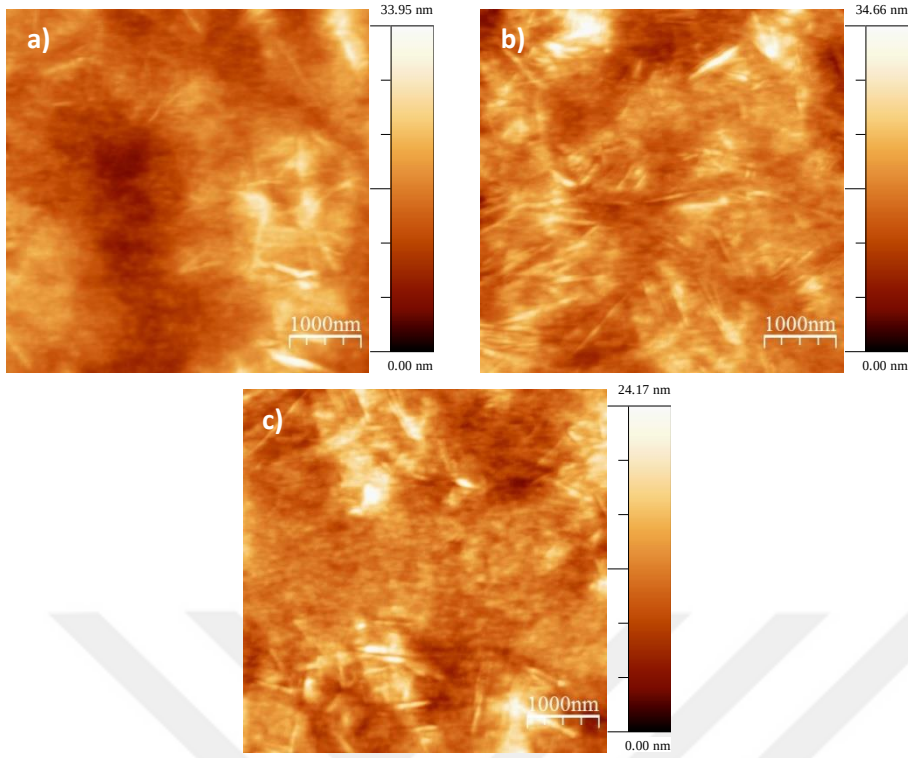
gözlemlenmiştir. Diğer taraftan, grafitin tanecik boyutununun yüzey dirneçleri üzerinde net bir etkisi tespit edilmemiştir.

Çizelge 4.3 PEDOT-PSS ve PEDOT-PSS:GO kompozit filmlerinin morfolojik, elektriksel ve optik özelliklerine ait veriler

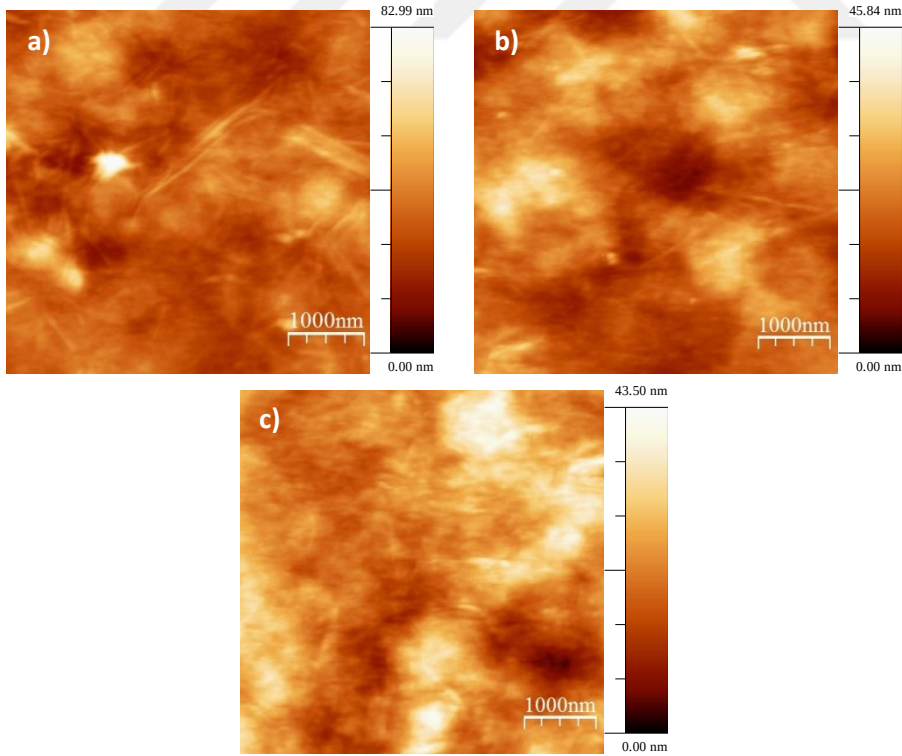
Katkılandırılan GO		PEDOT-PSS:GO (V:V; 1:1)			
Dispersiyon Yoğunluğu (mg/ml)	Tanecik Boyut Dağılımı (µm)	Yüzey Pürüzlülüğü (rms)	Yüzey Direnci (MΩ/□)	Optik Geçirgenlik (%T)	
				555 nm	350-750 nm
0	-	1.1	806.0±338	99.9	97.8
0.3	25-45	2.9	30.0±5	99.4	98.9
	45-75	1.4	39.0±8	99.1	98.6
	<150	1.6	26.0±9	98.7	98.7
2	25-45	4.9	23.0±7	96.1	95.7
	45-75	3.9	19.0±7	96.7	96.1
	<150	2.9	36.0±9	96.3	95.9
8	25-45	8.3	12.0±6	88.4	87.8
	45-75	7.6	19.0±6	90.5	89.6
	<150	6.7	14.0±3	90.4	89.6



Şekil 4.10 PEDOT-PSS ve PEDOT-PSS:GO* AFM görüntüleri a) bare PEDOT-PSS (Rms:1.1) b) PEDOT-PSS:GO(25-45) (Rms:2.9), c) PEDOT-PSS:GO(45-75) (Rms:1.4) ve d) PEDOT-PSS:GO(150)(Rms:1.6). [*Katkılandırılan GO dispersiyon yoğunluğu:0.3 mg/ml]



Şekil 4.11 PEDOT-PSS:GO* AFM görüntüleri **a)** PEDOT-PSS:GO(25-45) (R_{ms} :4.9), **b)** PEDOT-PSS:GO(45-75) (R_{ms} :3.9) and **c)** PEDOT-PSS:GO(150) (R_{ms} :2.9). [**Katkılandırılan GO dispersiyon yoğunluğu: 2 mg/ml*]



Şekil 4.12 PEDOT-PSS:GO* AFM görüntüleri **a)** PEDOT-PSS:GO(25-45) (R_{ms} :8.3), **b)** PEDOT-PSS:GO(45-75) (R_{ms} :7.6) ve **c)** PEDOT-PSS:GO(150) (R_{ms} :6.7). [**Katkılandırılan GO dispersiyon yoğunluğu: 8 mg/ml*]

PEDOT-PSS:GO kompozit filmlerine ait 555 nm ve 350-750 nm dalga boylarındaki optik geçirgenlik değerleri Çizelge 4.3'te verilmiştir. (555 nm dalga boyu; Güneş ışığı altında insan gözünün algıladığı azami hassasiyet bölgesini ve 350-750 nm dalga boyu aralığı; tüm görünür bölgeyi temsil etmektedir.) Tüm kompozitlerde optik geçirgenlik değerlerinin %88'in üzerinde olduğu tespit edilmiştir. Yoğunluğu 0.3 mg/ml olan GO dispersiyonlarını içeren kompozit filmlerin optik geçirgenlikleri GO içermeyen PEDOT-PSS filmi ile benzer değerdedir. Katkılandırılan GO dispersiyon yoğunluğunun artması ile kompozit filmlerin optik geçirgenlikleri kısmen azalmaktadır. 2 mg/ml ve 8 mg/ml yoğunluklar için elde edilen geçirgenlik değerleri sırası ile ~%95 ve ~%90 civarındadır. PEDOT-PSS:GO kompozitlerindeki GO miktarının artmasına bağlı olarak film yüzey pürüzlülüğünün de artması bu durumu desteklemektedir. Tanecik boyutundaki farklanma, optik geçirgenlik üzerinde anlamlı bir değişim oluşturmamıştır. PEDOT-PSS:GO kompozit filmlerin optik geçirgenlik eğrileri EK2'de verilmiştir.

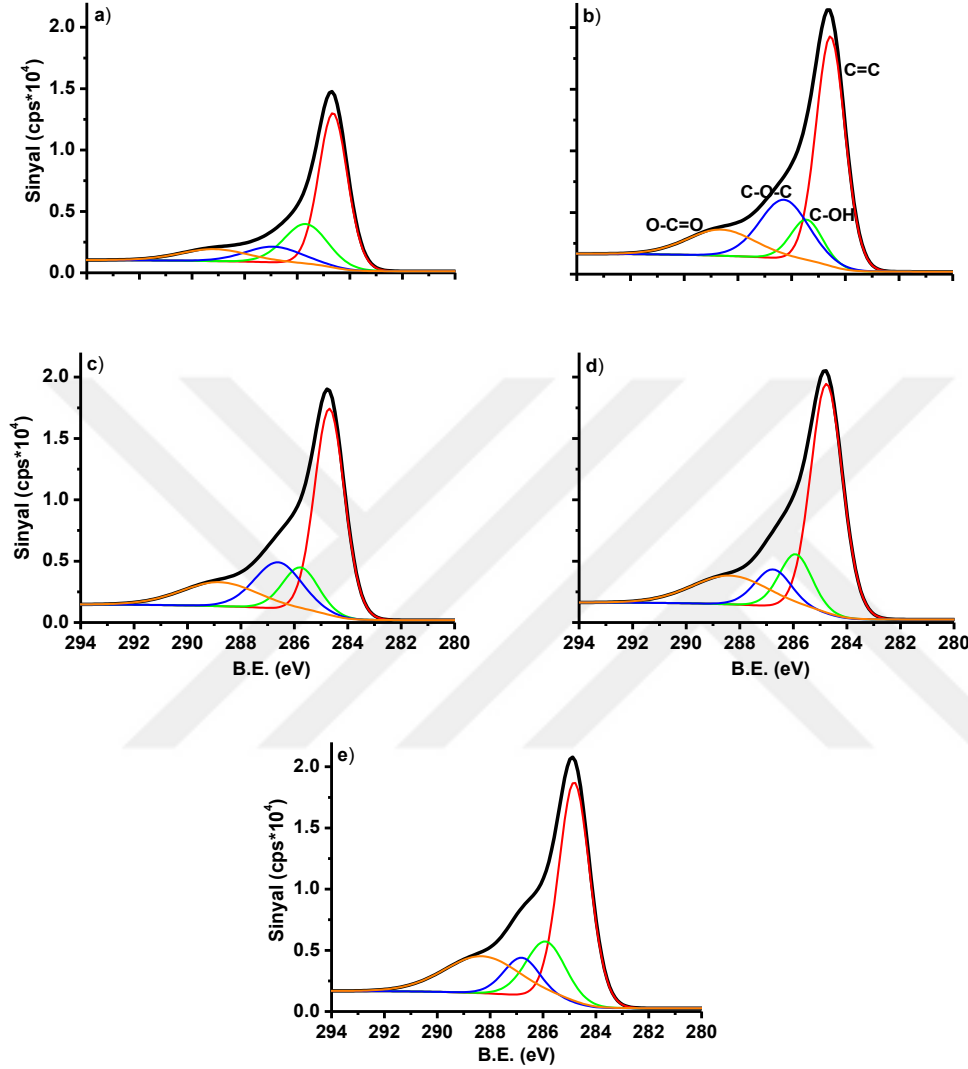
4.2 İndirgenmiş GO (iGO) Örneklerine Ait Yapısal Özelliklerin İncelenmesi

Elde edilen iGO numunelerinin yapısal karakterizasyonları XRD, XPS, TGA ve RAMAN teknikleri ile gerçekleştirilmiştir. VitC ile indirgeme sırasında reaksiyon ve saflaştırma koşullarının değiştirilmesi sonucunda VitC-iGO'larda meydana gelen yapısal farklılıklar incelenmiş ve referans ürün olan H-iGO ile karşılaştırılmıştır.

4.2.1 H-iGO ve miktar optimizasyonu yapılan VitC-iGO örnekleri için elde edilen sonuçların değerlendirilmesi

H-iGO ve VitC-iGO örneklerinin hepsinde C=C bağlarından kaynaklı 284 eV'deki C 1s bağlanma enerjilerine ait baskın pikler gözlenmiş ve indirgeme sonucunda oksijenli fonksiyonel grupların yapıdan büyük oranda uzaklaştığı belirlenmiştir (Şekil 4.13). Ayrıca tüm iGO örneklerinin C:O oranlarının ve yapılarındaki fonksiyonel grupların tanımlanmasında etkili olan ve C1s bağlanma enerjisinin alt piklerini oluşturan % C1s bollukları Çizelge 4.4'te verilmiştir. Tüm iGO örnekleri için bu alt pikler ~ 284.5'de sp^2 C=C, 285.7'de C-OH (hidroksil), 286.6'da C-O-C (epoksi) ve 288.5'de O-C=O (karboksilik asit) gruplarını temsil etmektedir. GO örneğinde 2:1 olan C:O oranının (Çizelge 4.1) hidrazin ile indirgeme sonucunda ~4 kat, VitC ile indirgeme sonucunda ise ~2 kat arttığı tespit

edilmiştir. Bu değerler literatürde GO'nun indirgenmesi sonucu elde edilen değer aralıklarındadır (Chua and Pumera, 2014; Eda and Chhowalla, 2010; Stankovich et al., 2007).



Şekil 4.13 XPS C1 bağlanma enerjileri, a) H-iGO, b) VitC1-iGO, c) VitC2-iGO, d) VitC3-iGO ve e) VitC4-iGO

C:O oranları göz önüne alındığında Hidrazinin VitC'ye kıyasla indirgemedede daha etkin olduğu ve VitC miktarındaki artışın indirgeme üzerinde baskın bir etkisinin olmadığı kanısına varılmaktadır. Ancak fonksiyonel gruplara bağlı olan % C1s bollukları ayrıntılı olarak incelendiğinde, VitC3-iGO ve H-iGO numunelerinin % sp^2 C=C bolluklarının yaklaşık aynı ve diğer numunelere göre daha fazla olduğu görülmektedir (Çizelge 4.4). Ayrıca VitC3-iGO ve H-iGO numunelerinin daha düşük fakat birbirleri ile benzer miktarda C-O-C grubuna sahip olmaları, indirgenmenin bu iki örnekte daha etkin gerçekleştiğini ifade

edebilir. Literatürdeki, GO'nun Hidrazin ve VitC ile indirgenmesi sırasında daha çok bazal düzlemdeki epoksi grupları üzerinden reaksiyonların gerçekleştiğini öneren mekanizmalar da bu durumu desteklemektedir (Chua and Pumera, 2014; Stankovich et al., 2007). VitC-iGO numunelerinin tümünde C:O oranının H-iGO'ya göre daha az olması VitC ile indirgeme sonrasında açığa çıkan dehidroaskorbik asitin yapısında yer alan C-OH ve O-C=O grupları olabilir (Chua and Pumera, 2014).

Çizelge 4.4 iGO'daki C1s' e ait alt fonksiyonel gruplarının ve toplam atomların yüzdesel bolluğu

Örnek	% C1s				% At.			C:O Oranı
	sp ² C=C	C-OH	C-O-C	O-C=O	C	O	N	
H-iGO	56.3	22.0	11.2	10.5	83.8	10.0	6.2	8.4
VitC1-iGO	52.6	10.5	22.8	14.1	81.6	18.4	0.0	4.4
VitC2-iGO	52.7	13.1	18.6	15.5	81.3	18.7	0.0	4.3
VitC3-iGO*	58.0	14.0	10.7	17.3	80.9	19.1	0.0	4.2
VitC4-iGO	51.8	16.8	10.3	21.1	78.9	21.1	0.0	3.7
VitC3-iGO-36sa	55.1	19.3	11.1	14.5	78.2	21.8	0.0	3.6
VitC3-iGO-48sa	50.8	21.1	10.5	17.6	79.5	20.5	0.0	3.9
H ₂ O+METOH(2lt.)	56.9	15.1	11.1	16.9	78.5	21.4	0.0	3.7
HCl	58.6	12.3	11.7	17.4	80.7	19.2	0.0	4.2
NaOH	58.3	14.3	10.9	16.5	79.5	17.6	0.0	4.5
NaOH+HCl	65.5	9.0	10.9	14.6	83.4	16.6	0.0	5.0
H ₂ O (60 °C)**	62.6	10.4	10.6	16.4	82.5	17.5	0.0	4.7
NaOH+HCl+H ₂ O (60 °C)	67.1	8.1	10.4	14.3	84.3	15.7	0.0	5.4
VitC3-iGO-80 °C	49.8	19.2	16.9	13.9	80.6	19.3	0.0	4.2
VitC3-iGO-120 °C	58.8	13.1	10.5	17.5	80.0	20.0	0.0	4.0
VitC3-iGO-PH9	58.3	14.6	10.5	16.5	81.3	17.6	1.1	4.6
VitC3-iGO-PH12	61.1	16.9	10.9	11.2	79.3	13.2	7.5	6.0

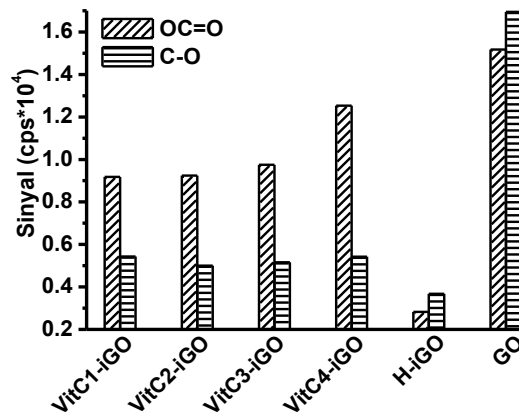
* VitC3-iGO, süre optimizasyonu için VitC3-iGO-24sa örneğini, saflaştırma optimizasyonu için H₂O+METOH(0.5lt) örneğini,

** H₂O(60 °C) örneği, sıcaklık optimizasyonu için VitC3-iGO-100 °C örneğini ve pH optimizasyonu için VitC3-iGO-PH7 örneğini temsil etmektedir.

Miktar optimizasyonun yapıldığı VitC-iGO örnekleri kendi içinde kıyaslandığında, VitC konsantrasyonunun artması ile % sp² C=C bolluğunun

arttığı ve % C-O-C bolluğunun ise azaldığı tespit edilmiştir. Bu durum konsantrasyonun indirgeme üzerinde etkili olduğunu düşündürmektedir. Ancak VitC1-iGO, VitC2-iGO ve VitC3-iGO numunelerinde C:O oranının benzer çıkması reaksiyon sırasında oluşan aşırı dehidroaskorbik asitten kaynaklı oksijenlerin varlığına bağlanabilir. Bu durum konsantrasyon artışı ile % C-OH ve % O-C=O bolluklarının artması ile de desteklenmektedir. Konsantrasyonun daha fazla arttırıldığı VitC4-iGO numunesinde ise dehidroaskorbik asidin aşırılığı % C-OH ve % O-C=O bollukları ile kendini göstermektedir. Ayrıca % sp^2 C=C bolluğunun azalması, konsantrasyonun belli bir oranın üzerine çıkması sonucunda GO indirgenmesinin olumsuz etkilendiğini göstermektedir. Her iki durum da C:O oranının düşük çıkmasına neden olmuştur.

Tüm iGO numunelerinin O1s bağlanma enerjilerini veren XPS spektrumları EK3'te ve oksijenli fonksiyonel grup türlerinin pik şiddetlerinin karşılaştırmalı grafiği ise Şekil 4.14'te verilmiştir. XPS spektrumunda 533 eV civarındaki pikler C=O gruplarını ve 531 eV civarındaki pikler ise C-O gruplarını ifade etmektedir (Botas et al., 2012b). H-iGO örneği ile kıyaslandığında, C-O ve O-C=O gruplarını temsil eden pik şiddetlerinin tüm VitC-iGO örneklerinde daha fazla olduğu tespit edilmiştir. Bu durum VitC ile indirgeme sonucu oluşan dehidroaskorbik asitteki oksijen fonksiyonellerinin bir göstergesi olabilir. Ayrıca miktar optimizasyonun yapıldığı VitC-iGO örneklerinde artan VitC konsantrasyonuna bağlı olarak C-O miktarının kısmen ve O-C=O miktarının ise belirgin bir şekilde artması da bu durumu desteklemektedir.



Şekil 4.14 H-iGO ve VitC-iGO örneklerinin O1s bağlanma enerjisindeki fonksiyonel gruplara ait pik şiddetlerinin karşılaştırma grafiği

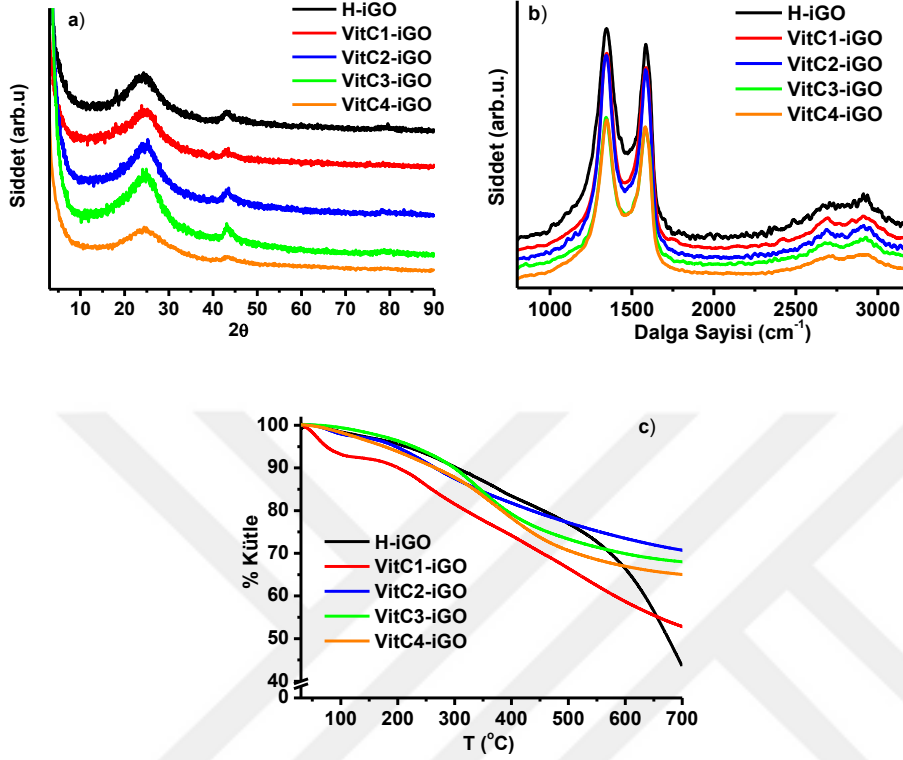
VitC-iGO örneklerinden farklı olarak H-iGO numunesinde % 6.2'lik azot grubunun varlığı tespit edilmiş ve bu durum indirgeme sırasında kullanılan

hidrazinin kimyasal yapısına bağlanmıştır. Literatürde de hidrazin ile indirgeme sırasında GO yapısına azot grubunun bağlandığı ve XPS spektrumunda ~ 285.5 eV civarında C-N bağlarından kaynaklı C1s tepelerini oluşturduğu belirtilmektedir (Stankovich et al., 2007). Bu tepeler 285-286 eV aralığındaki C-OH gruplarından kaynaklanan C1s tepeleri ile çakışmakta ve her iki grubun birbirinden ayrılarak tanımlanmasını zorlaştırmaktadır (Botas et al., 2012b; Stankovich et al., 2007; Wang et al., 2013). Çizelge 4.4'te de görüldüğü gibi % C-OH grubu bolluğu VitC1-iGO, VitC2-iGO ve VitC3-iGO numuneleri için benzer değerde gelirken, H-iGO numunesinde ~ 2.5 kat daha fazladır. Bu fazlalığın sebebi H-iGO örneğindeki C-N gruplarının varlığıdır. Ayrıca yukarıda da belirtildiği gibi H-iGO'daki % O bolluğunun VitC-iGO'lara göre düşük olması da bu durumu desteklemektedir.

H-iGO ve miktar optimizasyonunun yapıldığı VitC-iGO örneklerine ait XRD spektrumları Şekil 4.15a'da verilmiştir. GO'nun $\sim 2\theta$ (10°)' de gözlemlenen XRD piki (Şekil 4.1b) indirgeme sonucunda tüm örneklerde daha yüksek 2θ değerlerine ($\sim 25^\circ$) kaymıştır. Bilindiği gibi grafitin karakteristik 2θ değeri $\sim 26^\circ$ 'dir. İndirgeme sonucunda elde edilen piklerin de bu değerlere yaklaştığı açıkça görülmektedir. Bu veriler, iGO'ya ait XRD literatürü ile uyumludur (Abdolhosseinzadeh et al., 2015; Fernández-Merino et al., 2010; Stankovich et al., 2007; Zhang J. et al., 2010). İndirgeme sırasında indirgeyici ajan olarak Hidrazinin ya da VitC'nin kullanımına ve ayrıca VitC miktarının farklılaştırılmasına bağlı olarak XRD spektrumlarında belirgin bir farklılık gözlenmemiştir.

H-iGO ve miktar optimizasyonunun yapıldığı VitC-iGO örneklerine ait Raman spektrumları Şekil 4.15b'de verilmiştir. İndirgeme sonucunda tüm örneklerde GO'ya kıyasla (Şekil 4.4b) D pik şiddetinin ve buna bağlı olarak da I_D/I_G oranının kısmen arttığı belirlenmiştir. Bu oran Raman spektrumlarındaki D ve G piklerinin tepe noktaları baz alınarak hesaplanmıştır (I_D/I_G ; GO:0.98, H-iGO:1.06, VitC1-iGO:1.06, VitC2-iGO:1.06, VitC3-iGO:1.06 ve VitC4-iGO:1.04). Diğer taraftan G bant piklerinin konumu da örneklerin indirgenmeleri hakkında bilgi vermektedir. Farklı konsantrasyonlardaki VitC-iGO'ların G bantlarının, VitC1-iGO için 1586.6 cm^{-1} , VitC2-iGO için 1582.2 cm^{-1} , VitC3-iGO için 1582.2 cm^{-1} ve VitC4-iGO için 1581.2 cm^{-1} ve ayrıca H-iGO için 1585.6 cm^{-1} olduğu belirlenmiştir. Tüm iGO örneklerinde G piklerinin GO'ya (1588.00 cm^{-1}) kıyasla kırmızıya kayması ve grafitin değerine (1583.70 cm^{-1}) yaklaşması da indirgenmenin başarılı bir şekilde gerçekleştiğinin bir göstergesidir (Pham et al.,

2011). VitC-iGO örnekleri kendi içlerinde ve ayrıca H-iGO'ya göre kıyaslandığında VitC miktarı arttıkça kırmızıya kayma şiddetinin de artması indirgenmenin daha etkin olabileceğini düşündürmektedir.



Şekil 4.15 H-iGO ve miktar optimizasyonu yapılan VitC-iGO örneklerinin yapısal karakterizasyon spektrumları a) XRD, b) Raman ve c) TGA

GO ve iGO numunelerinde TGA analizi sonucunda gözlenen kütle kayıpları yapıda yer alan oksijenli fonksiyonel grupların varlığından kaynaklanmaktadır (Abdolhosseinzadeh et al., 2015; Park S. et al., 2011; Stankovich et al., 2007). H-iGO ve miktar optimizasyonunun yapıldığı VitC-iGO örneklerine ait TGA spektrumları Şekil 4.15c'de verilmiştir. GO numunelerindeki oksijenli fonksiyonel gruplarından kaynaklanan ~230 °C'deki keskin kütle kaybı (Şekil 4.5) iGO örneklerinde gözlenmemektedir. Bu durum yapıdaki oksijen gruplarının büyük oranda uzaklaştığını ve indirgenmenin etkin gerçekleştiğini destekler niteliktedir. Ayrıca literatürde malzemelerin indirgenme etkinliği arttıkça termal kararlılıklarının da arttığı açıklanmaktadır (Stankovich et al., 2007). GO numunesinde 700 °C'ye kadar gerçekleşen toplam kütle kaybı %100 iken VitC2-iGO, VitC3-iGO ve VitC4-iGO numunelerinde %30-35 aralığında ve VitC1-iGO numunesinde ise %47 değerindedir. iGO örneklerinin 100 °C'de gerçekleşen kütle kayıplarının VitC1-iGO için %6.79, VitC2-iGO için %2.05, VitC3-iGO için %0.56, VitC4-iGO için %1.69 ve H-iGO için %1.56 olduğu belirlenmiştir. GO

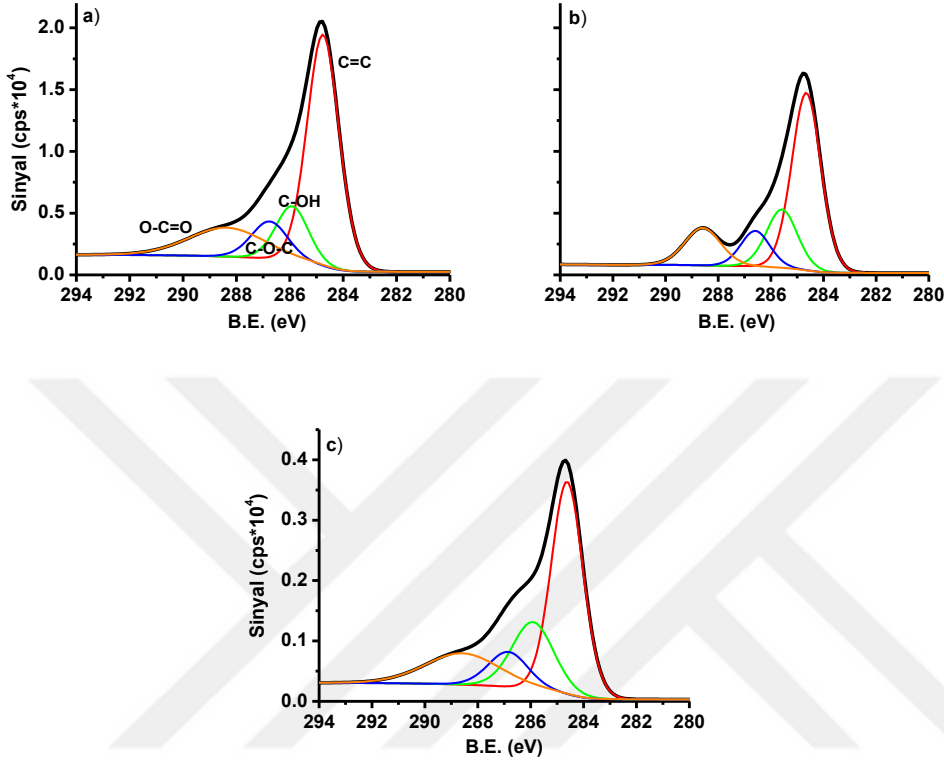
örneği için ise bu sıcaklıkta gerçekleşen kütle kaybı ise % 15.26'dır (Bölüm 4.1.1). TGA analizinde 100 °C'ye kadar gerçekleşen kütle kayıplarının yüzeye adsorblanan su moleküllerinden kaynaklandığı göz önüne alınırsa tüm iGO örneklerinin GO örneğine kıyasla su moleküllerini adsorplama yeteneklerinin daha düşük olduğu ortaya çıkmaktadır. Literatürde de indirgenme reaksiyonu sonucunda yüzeyindeki oksijenli fonksiyonel grupların azalmasına bağlı olarak GO'nun yüzey enerjisinin azaldığı ve bunun bir sonucu olarak da hidrofilik karakterinin zayıfladığı açıklanmaktadır (Dai et al., 2015). GO türevi malzemelerde oksidasyona bağlı olarak yapıda yer alan fonksiyonel grupların büyük çoğunluğunun 100-300 °C aralığında yapıdan uzaklaştığı göz önüne alınırsa iGO örnekleri için bu aralıkta gerçekleşen kütle kayıpları; VitC1-iGO için %11.70, VitC2-iGO için %10.43, VitC3-iGO için %9.50, VitC4-iGO için %10.53 ve H-iGO için %8.22' dir. Ayrıca, 300-500 °C aralığında özellikle VitC3-iGO ve VitC4-iGO örneklerinde sırasıyla %16.61 ve %17.13'lük kütle kayıplarının gerçekleştiği dikkat çekmektedir. Bu durum VitC'nin yükseltgenme ürünü olan ve bu iki örnekte aşırı miktarda var olduğu XPS ile tespit edilen, dehidroaskorbik asitteki fonksiyonel grupların yapıdan uzaklaşmasına bağlanabilir. Diğer taraftan ise H-iGO numunesi için hesaplanan toplam kütle kaybı % 56.50'dir ve bu kaybın ~% 36'lık kısmı 450 °C-700 °C aralığında gerçekleşmiştir. Tüm bu açıklanan durumlara bağlı olarak VitC-iGO örnekleri kendi aralarında kıyaslandığında, VitC3-iGO numunesinde indirgenme etkinliğinin diğer numunelere kıyasla daha fazla ve H-iGO ile yarışabilir seviyede olduğu söylenebilir.

Sonuçta, % sp^2 C=C ve % C-O-C bolluklarının H-iGO ile benzer değerde olması, H-iGO ile yarışır düzeyde kütle kayıplarının tespit edilmesi ve G pikinin H-iGO'ya kıyasla daha fazla kırmızıya kayması nedenleriyle, VitC3-iGO örneğindeki indirgenmenin daha etkin olduğu kanısına varılmıştır. Buna bağlı olarak da indirgeme sırasında kullanılacak optimum VitC miktarının 9.73 mmol (VitC3) olduğu belirlenmiş ve daha sonraki optimizasyon çalışmalarında bu miktar kullanılmıştır.

4.2.2 Reaksiyon süresi optimizasyonu yapılan VitC-iGO örnekleri için elde edilen sonuçların değerlendirilmesi

İndirgeyici ajan olarak VitC3'ün kullanıldığı ve reaksiyon sürelerinin farklandırılması sonucu elde edilen VitC3-iGO numunelerinin C1s bağlanma enerjilerini gösteren XPS spektrumları Şekil 4.16'da verilmiştir. İndirgeme sonucunda tüm örneklerde oksijenli fonksiyonel grupların büyük oranda yapıdan uzaklaştığı ve ~284.5 eV'de C=C bağlarından kaynaklı piklerin baskınlaştığı

belirlenmiştir. Örneklere ait O1s bağlanma enerjilerini gösteren XPS spektrumları da EK4’te verilmiştir. Ayrıca reaksiyon süresindeki artışa bağlı olarak C:O oranının sistematik bir şekilde olmasa da azaldığı tespit edilmiştir (Çizelge 4.4).



Şekil 4.16 XPS C1s bağlanma enerjileri, **a)** VitC3-iGO-24sa, **b)** VitC3-iGO-36sa ve **c)** VitC3-iGO-48sa

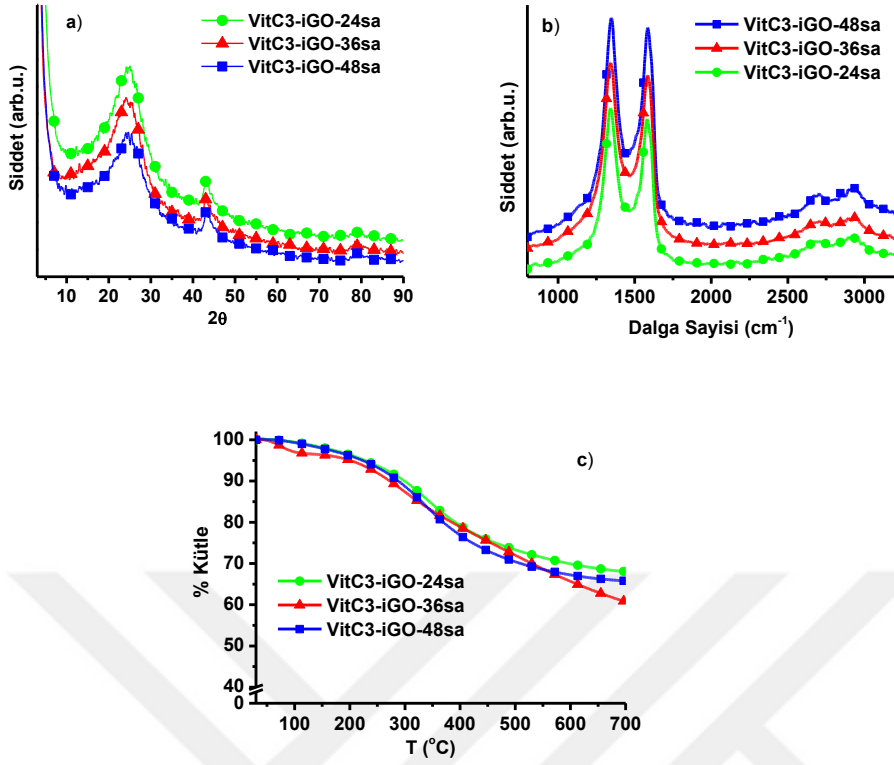
Reaksiyon süresinin uzamasına bağlı olarak indirgenen GO numunelerinin dehidroaskorbik asit safsızlıklarını adsorblama olasılığının arttığı düşünülmektedir. Bu nedenle dehidroaskorbik asit yapısında yer alan C-OH ve O-C=O grupları adsorplanma nedeniyle iGO’daki toplam %O bolluğunun artmasına ve C:O oranının da azalmasına neden olabilir. Ayrıca, fonksiyonel gruplara bağlı olan % C1s bollukları incelendiğinde, VitC3-iGO-24sa numunesine kıyasla VitC3-iGO-36sa ve VitC3-iGO-48sa numunelerindeki % sp² C=C bolluğunun daha az olduğu belirlenmiştir (Çizelge 4.4). Reaksiyon süresinin uzaması okside olmuş dehidroaskorbik asidin ortamdaki diğer VitC moleküllerini de bir miktar okside ederek onların indirgen özelliğini baskılamış olabilir.

Süre optimizasyonunun yapıldığı VitC3-iGO örneklerine ait XRD spektrumları Şekil 4.17a’da verilmiştir. GO’nun ~2θ (10°)’ de gözlemlenen karakteristik XRD pikinin (Şekil 4.1b) indirgeme sonucunda tüm örneklerde daha

yüksek 2θ değerlerine ($\sim 25^\circ$) kaydığı belirlenmiştir. İndirgeme sırasında reaksiyon sürelerinin farklandırılması örneklerin XRD desenlerinde belirgin bir değişiklik yaratmamıştır.

Bu örneklerle ait ve Şekil 4.17b’de verilen Raman spektrumlarından yararlanarak örneklerin I_D/I_G oranları hesaplanmış ve bu oranın süre artışı ile ihmal edilebilir bir düzeyde azaldığı belirlenmiştir (“*VitC3-iGO-24sa:1.06*”, “*VitC3-iGO-36sa:1.05*”, “*VitC3-iGO-48sa:1.03*”). XPS sonuçları da göz önüne alındığında reaksiyon süresinin 36 saat ve 48 saate çıkması sonucunda indirgemenin bir miktar azalmış olacağı düşünülmektedir. Ayrıca sürenin uzatıldığı örneklerde G piklerindeki kırmızıya kayma oranının daha düşük kalması da (*VitC3-iGO-24sa: 1582.23 cm⁻¹*, *VitC3-iGO-36sa: 1585.16 cm⁻¹* ve *VitC3-iGO-48sa: 1585.16 cm⁻¹*) bu durumu desteklemektedir.

Reaksiyon süresinin artmasına bağlı olarak sistematik olmasa da termal kararlılıkta bir miktar azalış gözlenmiştir (Şekil 4.17c). Bu durumu 700 °C’de; *VitC3-iGO-24sa* için %32, *VitC3-iGO-36sa* için %39 ve *VitC3-iGO-48sa* için %34 olarak hesaplanmış kütle kayıpları desteklemektedir. 100 °C’de gerçekleşen kütle kayıpları dikkate alındığında (*VitC3-iGO-24sa: %0.56*, *VitC3-iGO-36sa: %2.96* ve *VitC3-iGO-48sa: %0.69*) reaksiyon süresi arttıkça *VitC3-iGO* örneğinin hidrofilik karakterinin arttığı ve bu durumun *VitC3-iGO-36sa*>*VitC3-iGO-48sa* şeklinde olduğu anlaşılmıştır. Diğer taraftan iGO örneklerinin tabakalarında kalan oksijenli fonksiyonel grupların yapıdan uzaklaştığı düşünülen sıcaklık aralığındaki (100-300 °C) kütle kayıplarının ise *VitC3-iGO-24sa* için %9.50, *VitC3-iGO-36sa* için %9.69 ve *VitC3-iGO-48sa* için %10.62 olduğu hesaplanmıştır. 300-500 °C aralığındaki durumun ise reaksiyon süresine bağlı olarak sistematik bir değişim göstermediği görülmektedir (*VitC3-iGO-24sa: %16.61*, *VitC3-iGO-36sa: %15.35* ve *VitC3-iGO-48sa: %18.29*). Tüm bu sonuçlar dikkate alındığında reaksiyon süresinin 24 saat üzerine çıkması ile birlikte indirgenme etkinliğinin azaldığı anlaşılmaktadır. VitC ve dehidroaskorbik asit arasındaki redoks dengesinin reaksiyon süresinin uzamasına bağlı olarak değişebileceği ön görülmektedir. (Bradshaw et al., 2011; ChemistryViews, 2014). Bu durum dehidroaskorbik asit ve iGO tabakaları arasında adsorblanma dışında farklı etkileşimlerin de oluşabileceğini düşündürmektedir. Bu nedenle de reaksiyon süresinin artışına bağlı olarak belirlenen sıcaklıklarda gerçekleşen kütle kayıpları sistematik değildir.

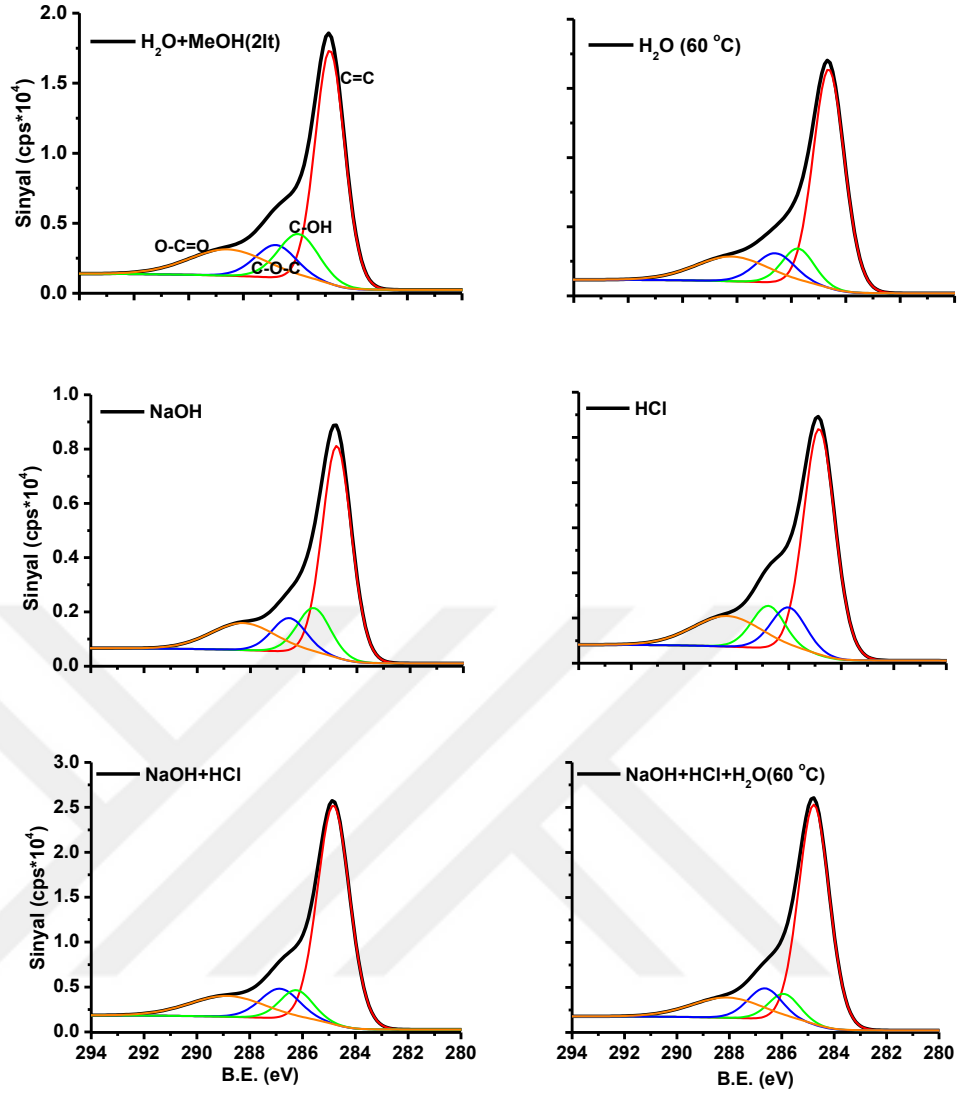


Şekil 4.17 Süre optimizasyonu yapılan VitC3-iGO örneklerinin yapısal karakterizasyon spektrumları **a)** XRD, **b)** Raman ve **c)** TGA

Sonuçta, % sp^2 C=C ve C:O oranının en yüksek çıkması, diğerlerine kıyasla nispeten daha düşük kütle kayıplarının gerçekleşmesi ve G pikinin diğerlerine kıyasla daha fazla kırmızıya kayması nedeniyle VitC3-iGO-24sa örneğindeki indirgenmenin daha etkin olduğu kanısına varılmıştır. Buna bağlı olarak da indirgeme sırasında kullanılacak optimum reaksiyon süresinin 24 saat olduğuna karar verilmiş ve daha sonraki optimizasyon çalışmalarında bu süre baz alınmıştır.

4.2.3 Saflaştırma optimizasyonu yapılan VitC-iGO örnekleri için elde edilen sonuçların değerlendirilmesi

VitC ile indirgeme sırasında oluşan dehidroaskorbik asidin iGO'lara adsorblanarak %O bolluklarında artışa ve C:O oranlarında ise düşüşe sebep olduğu miktar optimizasyon çalışmaları sırasında tartışılmıştır. Bu nedenle adsorplanan VitC kalıntılarının/safsızlıklarının örnekten uzaklaştırılabilmesi için farklı saflaştırma koşulları kullanılmıştır. Bu koşulların değiştirilmesi ile elde edilen VitC3-iGO-24sa örneklerinin C1s bağlanma enerjilerini alt pikleri ile veren XPS spektrumları Şekil 4.18'de gösterilmektedir. Ayrıca örneklere ait O1s bağlanma enerjilerinin olduğu spektrumlar da EK5'te yer almaktadır.



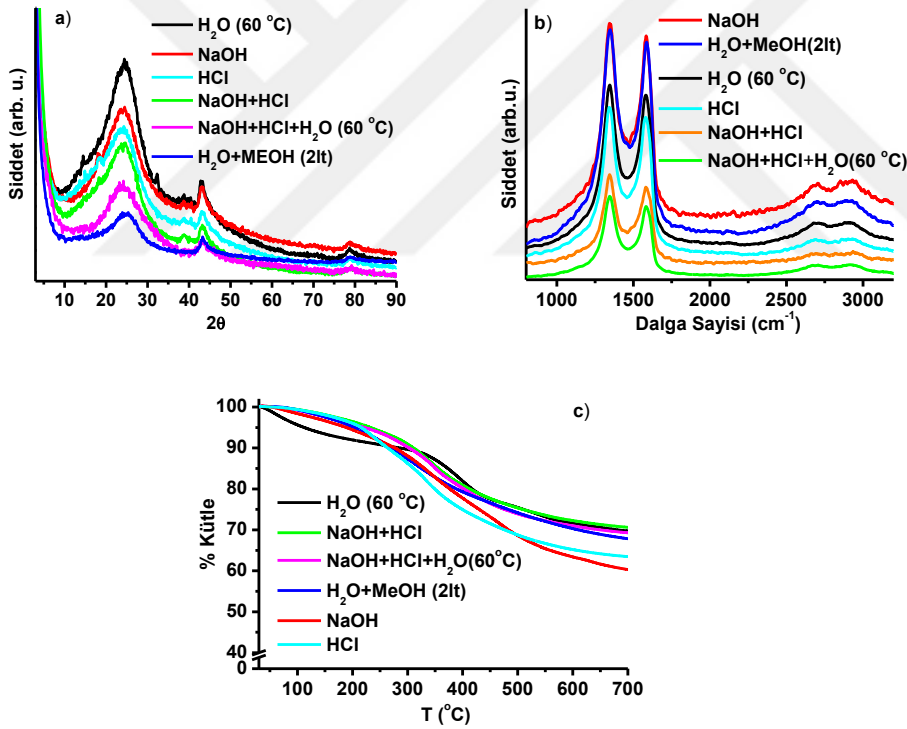
Şekil 4.18 Saflaştırma optimizasyon numunelerine ait XPS C1s bağlanma enerjileri

Saflaştırma sürecinde kullanılan yıkama çözgenine bağlı olarak bu numunelerdeki fonksiyonel grupların % bolluklarının değiştiği belirlenmiştir (Çizelge 4.4). NaOH+HCl+H₂O (60 °C)”, “NaOH+HCl” ve “H₂O (60 °C)” örneklerindeki %C-OH ve %O-C=O bollukları H₂O+MeOH(0.5lt) ile saflandırılan VitC3-iGO-24sa numunesine kıyasla dikkate değer oranda azalmıştır. Ayrıca belirtilen bu üç örnekte VitC kalıntılarının uzaklaştırılmasındaki etkinliğe bağlı olarak C=C bağlarının da belirgin hale geldiği tespit edilmiştir. Bu sonuçlara bağlı olarak en etkin saflaştırma sisteminin “NaOH+HCl+H₂O (60 °C)” olduğu belirlenmiştir.

Saflaştırma optimizasyonunun yapıldığı VitC3-iGO örneklerine ait XRD spektrumları Şekil 4.19a’da verilmiştir. Diğer optimizasyon koşullarında olduğu gibi buradaki tüm örnekler için de elde edilen 2θ XRD pikleri ~25° civarındadır.

Ayrıca reaksiyon sonrasında saflaştırma koşulunun değişmesi örneklerin XRD spektrumlarında farklılık oluşturmamıştır.

Bu örneklerle ait Raman spektrumları da Şekil 4.19b’de verilmiş ve I_D/I_G oranları; $NaOH+HCl+H_2O(60\text{ }^{\circ}C):1.12$, $NaOH+HCl:1.12$, $H_2O(60\text{ }^{\circ}C): 1.05$, $NaOH:1.05$, $HCl:1.06$, ve $H_2O+METOH(2lt.):1.05$ olarak hesaplanmıştır. Bu durum saflaştırma sürecinde kullanılan yıkama çözümlerinin iGO’nun yapısında oluşan kusurları farklı oranlarda etkilediğini göstermektedir. XPS sonuçlarındaki C=C bolluğunun %65’in üzerine çıktığı örneklerin I_D/I_G oranlarında fark edilebilir bir artış olduğu tespit edilmiştir. Bu örneklerin G bantları $1578\text{--}1587\text{ cm}^{-1}$ aralığında olup kendi aralarında kıyaslandığında indirgenme oranları hakkında yorum yapabilecek sistematik bir değişim göstermemişlerdir. Zaten saflaştırma koşullarının indirgeme reaksiyonundan ziyade, yüzeye adsorplanan VitC kalıntılarının uzaklaştırılmasındaki etkinliği söz konusudur.



Şekil 4.19 Saflaştırma optimizasyonu yapılan VitC3-iGO örneklerinin yapısal karakterizasyon spektrumları a) XRD, b) Raman ve c) TGA

Saflaştırma süreci sonunda elde edilen VitC3-iGO örneklerine ait TGA spektrumları Şekil 4.19c’de verilmiş ve gerçekleşen kütle kayıplarının %29.4-39.7 aralığında olduğu belirlenmiştir (Çizelge 4.5). $NaOH+HCl+H_2O (60\text{ }^{\circ}C)$, “ $NaOH+HCl$ ” ve “ $H_2O (60\text{ }^{\circ}C)$ ” örneklerindeki toplam kütle kayıpları birbirleri ile benzer ve diğerlerine kıyasla daha düşüktür. Bu üç örnekte saflaştırma işlemi

sonrasında VitC kalıntılarının diğerlerine göre kısmen daha fazla uzaklaştığı anlaşılmaktadır.

Çizelge 4.5 Saflaştırma süreci sonrasında VitC3-iGO örneklerinde belli sıcaklık aralıklarında gerçekleşen yüzdesel kütle kayıpları

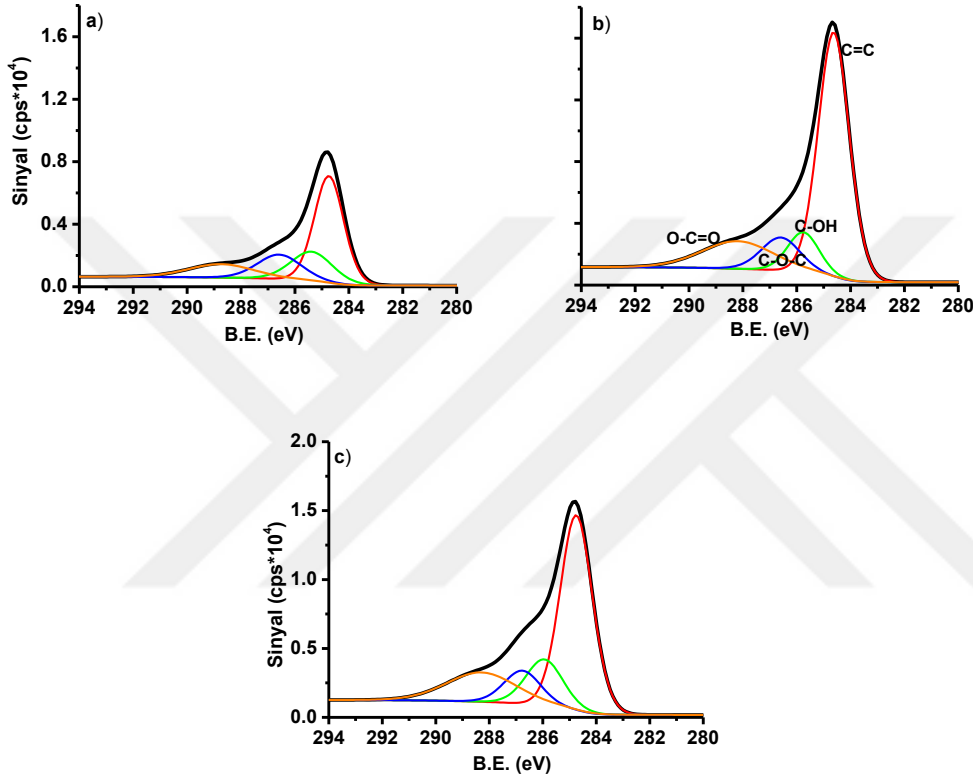
VitC3-iGO	Kütle Kaybı (%)			
	100 °C	100-300 °C	300-500 °C	700 °C
H ₂ O (60 °C)	4.36	6.01	14.17	30.28
NaOH+HCl+H ₂ O (60 °C)	0.82	8.96	16.31	30.72
NaOH+HCl	0.59	8.46	15.59	29.38
NaOH	1.61	10.33	19.45	39.69
HCl	0.62	13.13	17.50	36.53
H ₂ O+MEOH (2lt)	0.67	11.98	13.18	32.17
H ₂ O+MEOH (0.5lt)	0.56	9.50	16.61	32.00

Sonuçta, %C-OH ve %O-C=O bolluklarının diğer örneklerle kıyasla NaOH+HCl+H₂O (60 °C) örneğinde dikkate değer bir şekilde azaldığı ve C:O oranlarının arttığı, toplam kütle kayıplarının “NaOH+HCl+H₂O (60 °C)”, “NaOH+HCl” ve “H₂O (60 °C) örneklerinde birbirleri ile aynı ve diğerlerine göre daha az olduğu ve NaOH+HCl+H₂O (60 °C)” ve “NaOH+HCl” örneklerinin I_D/I_G oranlarının diğerlerinden yüksek olduğu tespit edilmiş ve optimum saflaştırma sisteminin “NaOH+HCl+H₂O (60 °C)” olduğu belirlenmiştir. Ancak H₂O (60 °C) sisteminin etkinliği NaOH+HCl+H₂O (60 °C) sistemi kadar baskın olmasa da örneklerden VitC kalıntılarının uzaklaştırılmasında başarılı olarak kabul edilebilecek düzeydedir. Ayrıca H₂O (60 °C) diğerlerine göre daha çevreci bir saflaştırma sistemidir. Bu durumlar dikkate alınarak reaksiyon sıcaklık ve ortam pH etkilerinin incelendiği VitC3-iGO örneklerinin saflandırılmasında H₂O (60 °C) sisteminin kullanımı tercih edilmiştir.

4.2.4 Sıcaklık optimizasyonu yapılan VitC-iGO örnekleri için elde edilen sonuçların değerlendirilmesi

Farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilen indirgenme reaksiyonları sonucunda elde edilen VitC3-iGO örneklerine ait XPS (C1s) spektrumları Şekil 4.20’de verilmiştir. O1s bağlanma enerjilerinin gösterildiği XPS spektrumları da EK6’da yer almaktadır. Reaksiyon sıcaklığının 80 °C olduğu durumda; sahip olduğu %C=C, %C-O-C ve %C-OH bollukları açısından değerlendirildiğinde VitC3-iGO-80 °C örneğinde indirgemenin etkin bir şekilde gerçekleşmediği

belirlenmiştir (Çizelge 4.4). Sıcaklığın 120 °C'ye arttırıldığı durum da ise indirgeme etkinliğinin 100 °C koşuluna göre (referans örnek H₂O (60 °C) nispeten azaldığı gözlenmektedir. VitC'nin dehidroaskorbik aside yükseltgenmesi, onun indirgen özelliğinin bir sonucu olmasının yanı sıra reaksiyon sıcaklığının yükselmesi ile de aktiflenmiş olabilir. Bu durumu, %C-OH ve %O-C=O bolluklarının VitC3-iGO-100 °C örneğine göre VitC3-iGO-120 °C örneğinde daha fazla olması desteklemektedir.

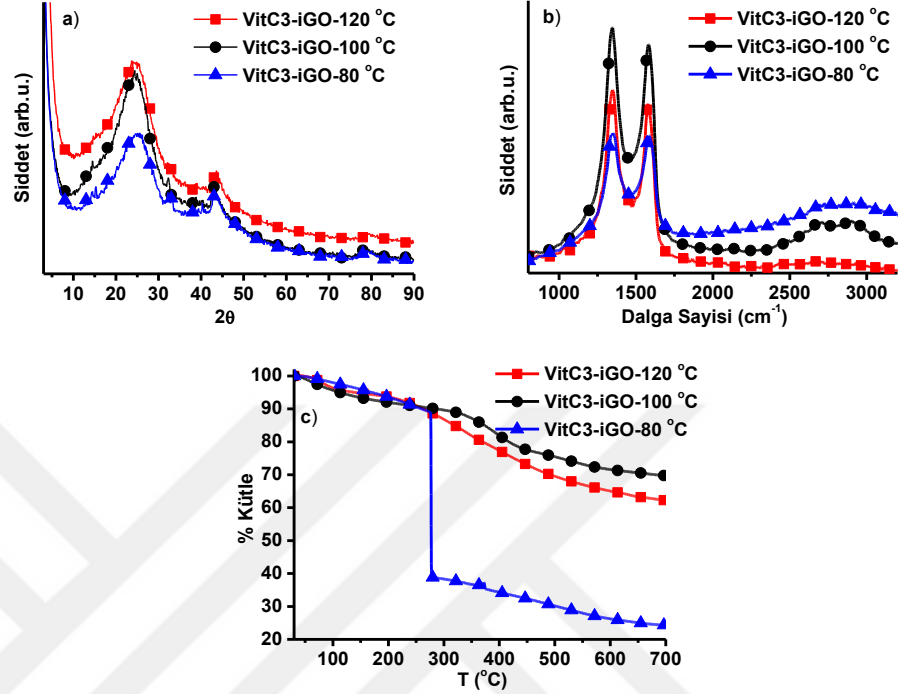


Şekil 4.20 Sıcaklık optimizasyon numunelerine ait XPS C1s bağlanma enerjileri a) VitC3-iGO-80 °C b) VitC3-iGO-100 °C ve c) VitC3-iGO-120 °C

Sıcaklık optimizasyonunun yapıldığı VitC3-iGO örneklerine ait XRD spektrumları Şekil 4.21a'da verilmiştir. Diğer optimizasyon koşullarında olduğu gibi buradaki tüm örnekler için de elde edilen 2 θ XRD pikleri ~25° civarındadır. Ayrıca reaksiyon sıcaklığının değişmesi örneklerin XRD spektrumlarında belirgin bir farklılık oluşturmamıştır.

VitC3-iGO-80 °C, VitC3-iGO-100 °C ve VitC3-iGO-120 °C örneklerine ait Raman spektrumları Şekil 4.21b'de yer almaktadır. Reaksiyon sıcaklığı arttıkça I_D/I_G oranları da bir miktar artmıştır. I_D/I_G; 80 °C için 1.01, 100 °C için 1.05, ve 120 °C için 1.07 olarak hesaplanmıştır. Bunun yanı sıra G bant piklerinin daha fazla kırmızıya kayması da indirgenme reaksiyonunun ve dehidroaskorbik asit

oluşumunun sıcaklık ile güdülendiğinin bir kanıtıdır (“VitC3-iGO-80 °C: 1582.20 cm^{-1} ”, “VitC3-iGO-100 °C: 1581.20 cm^{-1} ” ve “VitC3-iGO-120 °C: 1578.21 cm^{-1} ”).



Şekil 4.21 Sıcaklık optimizasyonu yapılan VitC3-iGO örneklerinin yapısal karakterizasyon spektrumları a) XRD, b) Raman ve c) TGA

Şekil 4.21c’de verilen TGA spektrumunda, 100-300 °C aralığında VitC3-iGO-80 °C örneğinde diğerlerine göre oldukça keskin bir kütle kaybının gerçekleştiği görülmektedir. Bu sıcaklık aralığı için hesaplanan kütle kayıpları; VitC3-iGO-80 °C örneği için %59.66, VitC3-iGO-100 °C örneği için %6.01 ve VitC3-iGO-120 °C örneği için %9.54’tür. VitC3-iGO-80 °C örneğindeki gözlemlenen keskin düşüş sebebiyle TGA ölçümü 2 kez tekrarlanmış ve aynı eğri elde edilmiştir. Dolayısıyla, bu durumun deneysel hatadan kaynaklanmadığı düşünülmektedir. XPS sonuçlarında da tartışıldığı üzere reaksiyon sıcaklığının düşük kalması durumunda VitC3 ile indirgemenin etkin olmadığını açıkça görülmektedir. Sıcaklığın 100 °C’den 120 °C’ye artırılması sonucunda VitC’nin sıcaklık etkisi ile de dehidroaskorbik asite yükseltgendiği düşünülmektedir. Bu durum GO’yu indirgeyebilecek VitC miktarının azalmasına ve ayrıca, oluşan iGO’ların tabakalarına adsorblanmış dehidroaskorbik asit miktarının artmasına neden olmuştur. Böylece VitC3-iGO-120 °C örneğindeki oksijenli fonksiyonel grup miktarının da artmış olması beklenmektedir. TGA’da bu örnek için 100-300 °C aralığında gerçekleşen kütle kaybının, VitC3-iGO-100 °C örneğine

kıyasla daha fazla olması bu açıklamalara bağlanmaktadır. Ayrıca sıcaklık etkisi ile güdülenen dehidroaskorbik asit oluşumu 300-500 °C arasında gerçekleşen kütle kayıplarındaki artış ile de desteklenmektedir (VitC3-iGO-80 °C: %8.16, VitC3-iGO-1000 °C: %14.17 ve VitC3-iGO-120 °C: %17.30). 700 °C'deki toplam kayıplar dikkate alındığında VitC3-iGO-100 °C örneğinin termal kararlılığının en fazla olduğu görülmektedir (VitC3-iGO-80 °C: %75.74, VitC3-iGO-100 °C: %30.28 ve VitC3-iGO-120 °C: %37.79).

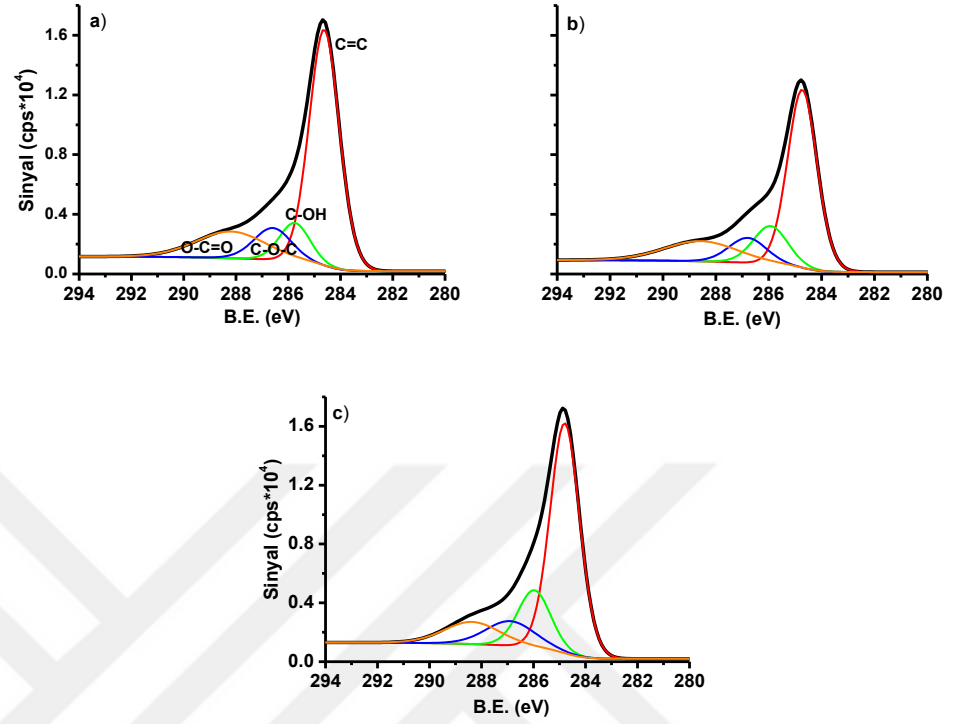
Elde edilen % sp^2 C=C ve C:O oranının en yüksek çıkması ve nispeten daha düşük kütle kayıplarının gözlenmesi nedeniyle VitC3-iGO-100 °C örneğindeki indirgenmenin daha etkin olduğu düşünülmüştür. Bu sebeple, indirgeme sırasında kullanılacak optimum reaksiyon sıcaklığının 100 °C olduğuna karar verilmiştir.

4.2.5 PH optimizasyonu yapılan VitC-iGO örnekleri için elde edilen sonuçların değerlendirilmesi

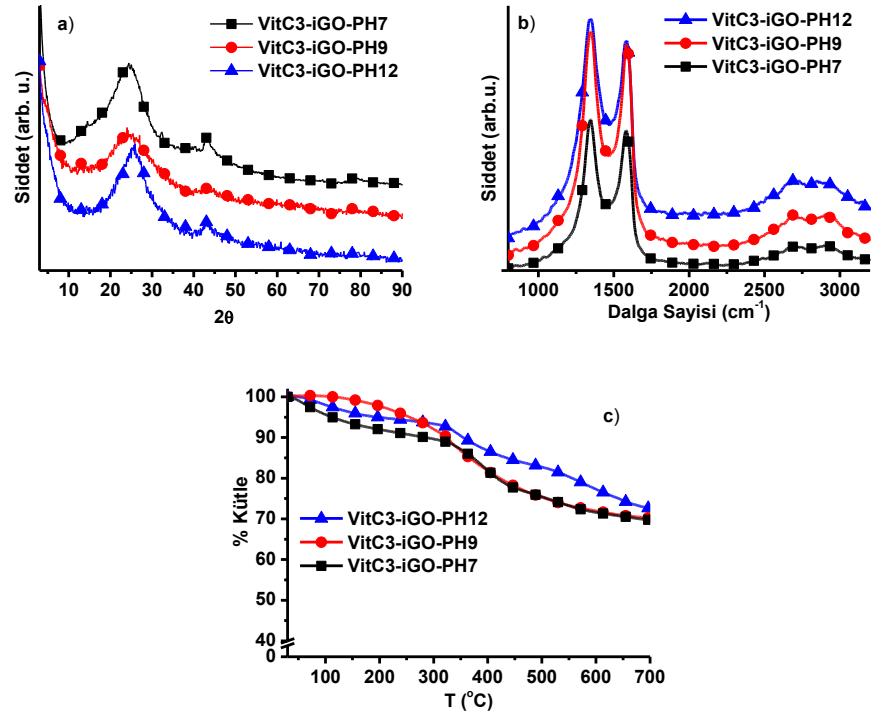
VitC3-iGO-PH7, VitC3-iGO-PH9 ve VitC3-iGO-PH12 örneklerine ait C1s XPS spektrumları Şekil 4.22'de, O1s spektrumları ise EK7'de verilmiştir. Reaksiyon ortam pH'sının %37.5'lik NH_4OH ile 9 ve 12'ye ayarlandığı durumlarda VitC3-iGO örneklerindeki oksijenli fonksiyonel grupların farklandığı gözlenmiştir (Çizelge 4.4). pH değerinin 7 olduğu referans, H_2O (60 °C) numunesidir ve pH optimizasyonu için VitC3-iGO-PH7 olarak adlandırılmıştır. Ortam pH'sının artışına bağlı olarak örneklerde tespit edilen %N bolluğu (*pH9 için: %1.07 ve pH12 için %7.53*) indirgenmenin yanı sıra tabakalara azot gruplarının da bağlandığını göstermektedir. Bu durum H-iGO'da olduğu gibi ~285.5 eV'daki C1s tepelerinin bir miktar yükselmesine ve buna bağlı olarak da %C-OH bolluklarının referansa göre artmasına neden olmuştur. Diğer taraftan VitC3-iGO-PH7 ve VitC3-iGO-PH9 örneklerinde indirgenme etkinliği açısından belirgin bir farklılık tespit edilmemiştir. VitC3-iGO-PH12 örneğinde ise artan %C=C ve azalan %O-C=O bollukları, ortamdaki aşırı NH_4OH 'ın GO tabakalarındaki köşe bölgelerde yer alan karboksilik asit grupları üzerinden indirgeme reaksiyonuna katkı sağlamış olabileceğini düşündürmektedir. Azalan %O ve artan %N bollukları nedeniyle bu örneğin VitC optimizasyonundaki tüm örnekler arasında en yüksek C:O oranına (6.02) sahip olduğu görülmektedir.

Şekil 4.23a'da pH optimizasyonunun yapıldığı VitC3-iGO örneklerine ait XRD spektrumları verilmiş ve diğerlerinde olduğu gibi bu örneklerde de karakteristik 2θ XRD piklerinin ~25° olduğu tespit edilmiştir. Reaksiyon ortam

pH değeriinin değışmesi örneklerin XRD spektrumlarında belirgin bir farklılık oluşturmamıştır.



Şekil 4.22 PH optimizasyon numunelerine ait XPS C1s bağlanma enerjileri a) VitC3-iGO-PH7 b) VitC3-iGO-PH9 ve c) VitC3-iGO-PH12



Şekil 4.23 PH optimizasyonu yapılan VitC3-iGO örneklerinin yapısal karakterizasyon spektrumları a) XRD, b) Raman ve c) TGA

VitC3-iGO-PH7, VitC3-iGO-PH9 ve VitC3-iGO-PH12 örneklerine ait Raman spektrumları Şekil 4.23b’de verilmiştir. pH7 ve pH9 koşullarının her ikisi için de I_D/I_G oranı 1.05 olarak hesaplanmış ve pH12 koşulunda bu oranın (1.09) kısmen yükseldiği tespit edilmiştir. XPS sonuçlarında tartışıldığı gibi reaksiyon sırasında aşırı NH_4OH varlığının indirgemeye olan katkısının yanı sıra tabakalardaki kusurların oluşumunu da aktiflediği düşünülmektedir. VitC3-iGO-PH7 örneği için 1581.20 cm^{-1} ’de gelen G bandı azot grubunun yapıya bağlanması ile maviye kayarak VitC3-iGO-PH9 ve VitC3-iGO-PH12 örneklerinin her ikisi için de 1587.19 cm^{-1} de pik vermiştir.

Ortam pH değerinin artırılması termal kararlılığı bir miktar iyileştirmektedir (Şekil 4.23c). $700 \text{ }^\circ\text{C}$ ’deki toplam kütle kayıpları VitC3-iGO-PH7 için %30.28, VitC3-iGO-PH9 için %29.78 ve VitC3-iGO-PH12 için %27.50 olarak hesaplanmıştır. Diğer taraftan ise XPS sonuçlarında da belirtildiği gibi reaksiyon ortamındaki aşırı NH_4OH moleküllerinin varlığı (pH12 değeri için) indirgemeyi güdeleyerek VitC3-iGO-PH12 örneğindeki oksijenli fonksiyonel grupların miktarının azalmasına ve buna bağlı olarak da TGA eğrisinde $100\text{-}300 \text{ }^\circ\text{C}$ arasındaki kütle kaybının (%4.71) minimize olmasına neden olmuştur. Bu sıcaklık aralığında VitC3-iGO-PH7 için kütle kaybı %6.01 iken VitC3-iGO-PH9 için %7.96’dır. Ayrıca $300\text{-}500 \text{ }^\circ\text{C}$ aralığında VitC3-iGO-PH12 örneğindeki kütle kaybının (%10.59) diğerlerinden daha az olması, aşırı bazik ortamda dehidroaskorbik asit oluşumunun baskılanmış olabileceğini düşündürmektedir (VitC3-iGO-PH9: %16.76 ve VitC3-iGO-PH7: %14.17). Bu sıcaklık aralığında VitC3-iGO-PH9’daki kaybın diğer örneklerde daha fazla olduğu görülmektedir. Reaksiyon pH’sının artmasına bağlı olarak kütle kayıplarında sistematik değişimin gerçekleşmemesi VitC’nin yükseltgenmesi sırasında oluşan ara ürünlerin ve bunlardaki oksijenli fonksiyonel grupların ortam pH’sına göre farklılık gösterebileceğini düşündürmektedir.

Tespit edilen % $\text{sp}^2 \text{ C}=\text{C}$ ve $\text{C}:\text{O}$ oranının en yüksek çıkması ve diğerlerine kıyasla nispeten daha düşük kütle kayıplarının gerçekleşmesi nedeniyle VitC3-iGO-PH12 örneğindeki indirgenmenin daha etkin olduğu düşünülmüştür. Özellikle bu örnek için Raman’da tespit edilen G pikindeki kırmızıya kaymanın ihmal edilebilecek kadar az olması, aşırı bazik ortamlarda GO türlerinin indirgenme reaksiyonlarına ek olarak azot grupları ile modifiye olabildiklerini göstermektedir.

Tüm optimizasyon koşullarından elde edilen sonuçlar göre en yüksek C:O oranına ve termal kararlılığa sahip örneğin VitC3-iGO-PH12 olduğu belirlenmiştir. Ancak burada azot modifikasyonu ihtimali söz konusudur. Bu sebeple, VitC ile indirgemedede optimum koşul; 9.73 mmol (VitC3) VitC'nin kullanıldığı, reaksiyon sıcaklığının 100 °C, reaksiyon süresinin 24 saat ve ortam pH'sının 7 olduğu ve saflaştırma sürecinde NaOH+HCl+H₂O(60 °C) sisteminin kullanıldığı durumdur.

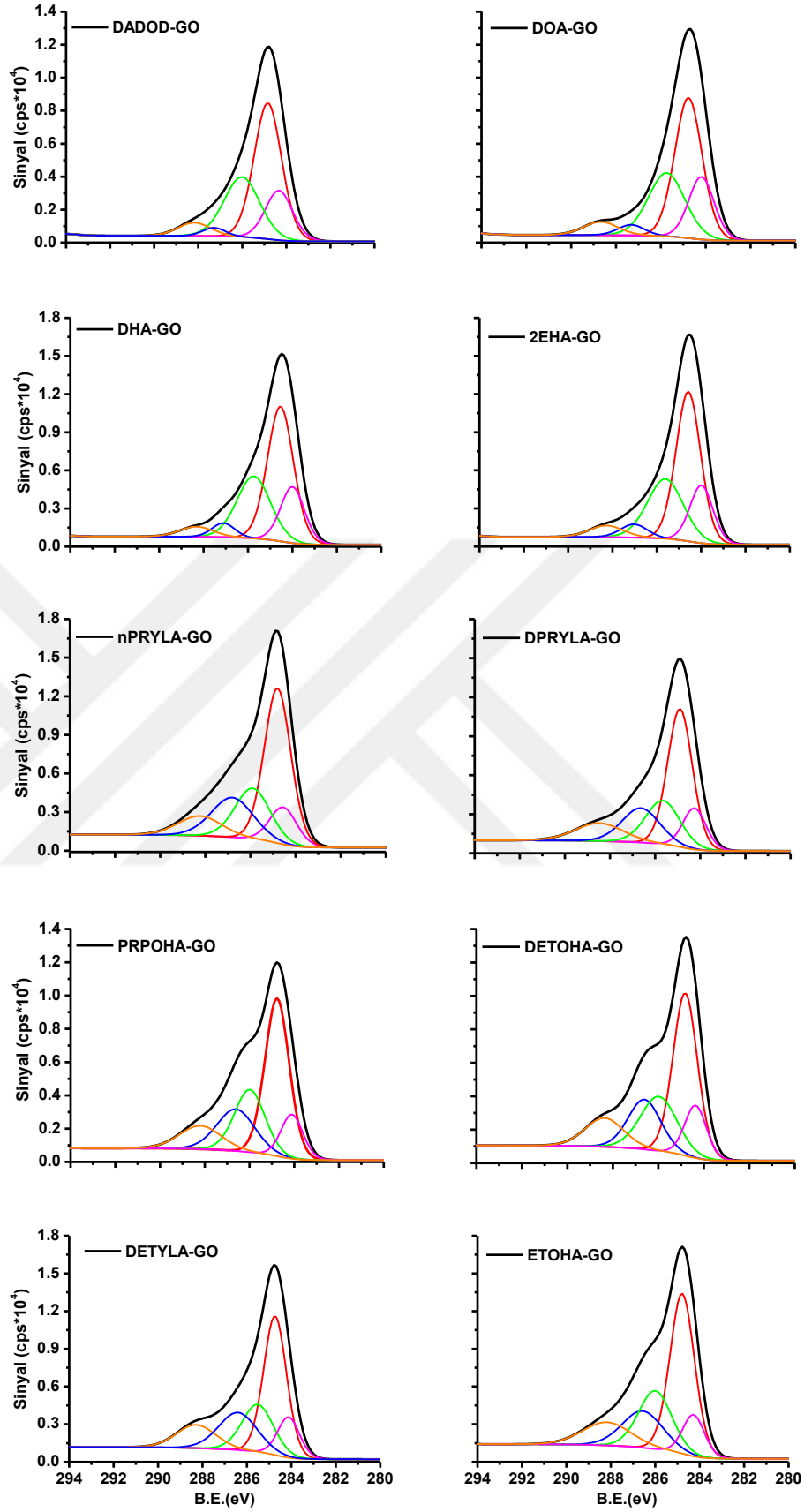
4.3 Amin Modifiye GO (mGO) Örneklerine Ait Yapısal Özelliklerin İncelenmesi

Farklı amin kaynaklarının (Bölüm 3.6'da belirtilen) kullanılması ile elde edilen mGO türevlerinin C1s bağlanma enerjilerine ait XPS spektrumları Şekil 4.24'te ve O1s bağlanma enerjilerini gösteren spektrumlar da EK8'de verilmiştir. Her bir numunede C=C bağlarından kaynaklı ~284.5 eV'deki C 1s tepeleri baskın olarak gözlenmiştir. Çizelge 4.6'da mGO örnekleri için XPS spektrumlarından belirlenen C:O oranları ile C, O ve N atomlarına ait %At. bollukları verilmiştir. Ayrıca, mGO yapılarındaki oksijen ve azot gruplarının C atomları ile yaptığı bağları temsil eden ve C1s bağlanma enerjisinde alt pikler olarak kendini gösteren fonksiyonel grupların %'sel bollukları da Çizelge 4.6'da yer almaktadır. Her bir mGO örneğinde tespit edilen % 4-27 arasında değişen azot varlığı ve GO'ya kıyasla azalan % C-O-C ve % O-C=O bollukları, kullanılan her bir amin kaynağı ile GO arasında etkileşimlerin farklı oranlarda gerçekleştiğini kanıtlamaktadır. Bu durum amin kaynaklarının GO tabakalarına bağlanmasının bazal düzlemde epoksi halka açılma reaksiyonu üzerinden ve köşe bölgelerdeki karboksilik asitler ile amidleşme reaksiyonu üzerinden gerçekleştiğini ifade eden bilgiye dayandırılmaktadır (Li et al., 2011; Shanmugharaj et al., 2013).

% N bollukları dikkate alındığında, kısa alkil zincirli aminlere kıyasla uzun alkil zincirli aminlerin (zincirlerindeki karbon sayısı altının üzerinde olanlar; 2EHA, DHA, DOA, DADOD) GO yapısına daha fazla bağlandığı söylenebilir. Ayrıca bu örneklerdeki %C-O-C ve %O-C=O bolluklarının diğerlerine göre dikkate değer bir şekilde azalmış olması, uzun alkil zincirli aminlerin GO modifikasyonunda daha etkin olduğu sonucunu ortaya çıkarmaktadır. DADOD örneğindeki azot miktarındaki fazlalık ise diamino grubunun yaptığı katkıya bağlanabilir. Sahip oldukları yapısal farklılıklar nedeniyle amin kaynaklarının GO tabakaları ile farklı etkileşimlere girmesi, yapılarındaki alkil zincirlerinin e⁻ verme yetenekleri ile açıklanabilir. Sulu ortamlarda, amin gruplarının asit-baz dengesi ile

amonyum katyonuna (alkil aminyum iyonu) dönüştüğü ve alkil zincirlerindeki elektronların da bu katyona doğru hareket ederek alkilaminyum iyonunun kararlılığına ve amin kaynağının bazlık karakterine etki ettiği bilinmektedir (Solomons and Fryhle, 2002).

Tüm mGO türevlerinde C:O oranı, GO'nunkinden ($C:O \cong 2$) daha yüksektir. Bu durum modifikasyonun yanı sıra amin türevlerinin GO'nun indirgenmesinde de rol aldığı bir göstergesidir (Pan et al., 2014). Tespit edilen $\%C=C$ bollukları da bu durumu desteklemektedir. C:O oranındaki artışın diğer bir nedeni ise amin gruplarındaki alkil zincirlerinden kaynaklı ek karbon gruplarının yaptığı katkı olabilir. Kullanılan amin türevleri arasında uzun alkil zincirlerine sahip olan 2EHA-GO, DHA-GO, DOA-GO ve DADOD-GO örneklerinde alkil zincir uzunluğuna bağlı olarak $\% sp^3$ C-C bolluklarının artış gösterdiği tespit edilmiştir. C-N bağından kaynaklı XPS piki 285.5 eV civarında gözlemlenmekte ve bunların C1s tepeleri yapıdaki C-OH gruplarının tepeleri ile çakışmaktadır (Botas et al., 2012b; Stankovich et al., 2007; Wang et al., 2013). Bu nedenle azot grubu içeren örneklerde bu gruplar $\%C1s$ bolluğu içinde $\% \{C-OH\} \cup \{C-N\}$ şeklinde tanımlanmaktadırlar. Alkol amin kaynaklarının kullanıldığı örneklerde (ETOHA-GO, DETOHA-GO ve PRPOHA-GO) kendileri ile benzer zincir uzunluğuna sahip alkil amin türevlerine (DETYLA-GO, nPRYLA-GO ve DPRYLA-GO) kıyasla $\% \{C-OH\} \cup \{C-N\}$ bolluğunun yüksek olması kendi yapılarındaki -OH grubunun varlığı ile açıklanabilir. 2EHA-GO, DHA-GO, DOA-GO ve DADOD-GO örneklerinde ise azot gruplarının GO yapısına etkin bir şekilde bağlanması bu $\%sel$ bolluğun artışına katkı sağlamıştır. DADOD-GO numunesindeki $\%C-O-C$ bolluğunun diğerlerine kıyasla daha düşük, $\%C=C$ bolluğunun ve C:O (7.56) oranının ise daha yüksek olması, DADOD'un GO'yu indirgemede ve modifiye etmede etkin bir amin kaynağı olduğunun bir göstergesidir.



Şekil 4.24 mGO örneklerine ait C1s bağlanma enerjilerini veren XPS spektrumları

Çizelge 4.6 mGO'daki C1s' e ait alt fonksiyonel gruplarının ve toplam atomların yüzdesel bolluğu (%At)

Örnek	% C1s					% At.			C:O oranı
	sp ³ C-C	sp ² C=C	{C-OH} U{C-N}	{C-O-C} U{C=O}	O-C=O	C	O	N	
DETOHA-GO	11.64	40.29	20.23	16.54	11.30	72.58	21.03	6.39	3.45
DETYLA-GO	11.16	40.20	18.75	18.25	11.62	75.56	19.54	4.90	3.87
ETOHA-GO	9.61	41.86	20.61	15.97	11.95	72.26	22.57	5.17	3.20
nPRYLA-GO	10.66	43.55	18.95	17.64	9.19	74.94	19.19	5.87	3.91
DPRYL-GO	11.88	42.60	18.70	16.14	10.68	76.40	17.54	6.06	4.36
PRPOHA-GO	10.49	41.32	20.56	17.12	10.51	73.21	20.64	6.15	3.55
2EHA-GO	16.85	46.49	27.10	4.53	5.03	76.09	11.67	12.24	6.52
DHA-GO	17.68	46.15	27.44	4.22	4.50	74.56	13.43	12.01	5.55
DOA-GO	18.76	45.16	27.33	3.32	5.42	75.76	11.70	12.54	6.47
DADOD-GO	17.16	47.60	27.19	2.47	5.57	65.05	8.61	26.34	7.56

Tüm mGO örneklerinin XRD desenleri Şekil 4.25'te verilmiştir. Modifikasyon sonucunda GO'ya ait karakteristik 2θ (~10°) XRD pikinin daha yüksek derecelere (20-25°) kaydığı gözlemlenmiştir. Bazı karakterdeki amin türevlerinin -NH₂ grupları doğrudan GO'nun bazal düzlemindeki epoksi karbonuna saldırarak halka açılma reaksiyonunu gerçekleştirirken, ortamda oluşan konjuge asitler ise eliminasyon için gerekli olacak asidik ortamı oluşturarak GO'nun büyük oranda indirgenmesini sağlamaktadır. GO'nun tabakalar arası mesafesi (d: 8.36Å) ile kıyaslandığında, mGO numunelerinde “d” değerlerinin daha düşük olması bu durumu kanıtlamaktadır. (DADOD-GO; d:4.53 Å, DOA-GO; d:4.42 Å, DHA-GO; d:4.39 Å, 2EHA-GO; d:4.20 Å, nPRYLA-GO; d:4.00 Å, DPRYL-GO; d:3.98 Å, PRPOHA-GO; d:3.93 Å, DETOHA-GO; d:3.82 Å, ETOHA-GO; d:3.8 Å, DETYLA-GO; d:3.74 Å). Özellikle uzun alkil zincirli türevlerde beklenenin aksine tespit edilen bu düşük “d” değeri, yüksek yoğunluktaki hidrokarbon zincirlerinin sterik engeller nedeniyle seçimli olarak GO'nun köşe bölgelerinde tabakaya paralel olarak konumlanmalarına bağlanabilir (Shanmugharaj et al., 2013). Diğer taraftan, tabakalar arası mesafenin grafitte (d:3.4Å) kıyasla bir miktar artması modifikasyon sırasında amin kaynaklarının epoksi halkaları üzerinden yapıya bağlanarak tabakalar arasına da girebildiğinin bir göstergesidir. Zira mGO numuneleri kendi içlerinde karşılaştırıldığında alkil zincir uzunluğu en fazla olan DADOD-GO örneğinin nispeten daha geniş “d” değerine sahip olması, uzun alkil zincirli aminlerin tabakalara bağlanmasında

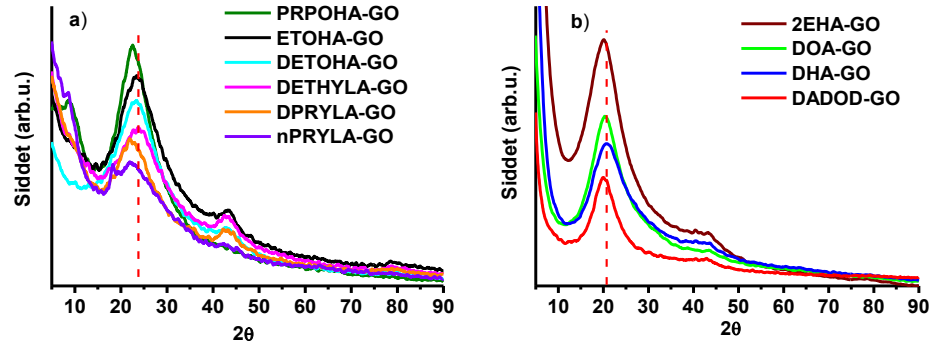
Bölüm 2.5.1, Şekil 2.13'te verilen olası yapısal modeller arasından döngü modelinin etkin olduğunu göstermektedir (Herrera-Alonso et al., 2007). Ayrıca, alkil zincir uzunluğunun artması ile 2θ XRD piklerinin daha düşük açılara kaydığı gözlemlenmiştir. Bu durum tabakalar arasındaki mesafenin genişlemesiyle örgüde meydana gelen boşluklardan ve kristal yapıda oluşan kusurlardan kaynaklanmaktadır. XRD spektrumlarında PRPOHA-GO ve nPRYLA-GO numunelerinde $\sim 10^\circ$ (2θ) değerinde düşük şiddetli piklerin gözlenmesi yapıda hala bir miktar oksijenli fonksiyonel grupların varlığını ifade edebilir. Spektrumda saptanan diğer bir pik ($2\theta: 43^\circ$) değerinin ise grafene ait (100) kristal yöneliminden kaynaklandığı ve GO yüzeyinin organik gruplar ile modifiye olması sonucu oluşan düzensiz kristal yapıları ifade etmektedir (Pan et al., 2014).

Örneklerin Raman spektrumları Şekil 4.26'da verilmiştir. mGO örneklerinin G band pikleri amin kaynaklarındaki yapısal farklılıklara bağlı olarak $1580\text{--}1597\text{ cm}^{-1}$ aralığında geniş bir dağılım göstermektedir. G band piklerinin 2EHA-GO (1582.7 cm^{-1}), DHA-GO (1585.7 cm^{-1}), DOA-GO (1584.2 cm^{-1}) ve DADOD-GO (1580.8 cm^{-1}) örneklerinde, GO (1588.0 cm^{-1}) ya kıyasla daha düşük frekanslara (kırmızıya kayma) kaydığı belirlenmiştir. Bu durum uzun alkil zincirli aminlerin bağlandıkları GO yüzeyinde oluşturdıkları pozitif indüktif etkiler nedeniyle e^- verici olarak davranmalarına bağlanabilir (Ryu and Shanmugharaj 2014). GO ile amin kaynakları arasında gerçekleştiği bilinen nükleofilik yer değiştirme ve amidleşme reaksiyonlarının yanı sıra kısa alkil zincirli aminlerde hidrojen bağı etkileşimlerinin de olduğu düşünülmektedir (Compton et al., 2010; Li et al., 2011; Matsuo et al., 2007; Ryu and Shanmugharaj, 2014). XPS sonuçlarında elde edilen düşük %N; yüksek %C-O-C ve %O-C=O bollukları bu durumu destekler niteliktedir. Bu etkileşimler göz önüne alınırsa, G band piklerinin daha yüksek frekanslara (maviye) kaydığı kısa alkil zincirli (ETOHA-GO: 1596.9 cm^{-1} ; DETOHA-GO: 1595.4 cm^{-1} ; DETYLA-GO: 1595.4 cm^{-1} ; PRPOHA-GO: 1589.6 cm^{-1} ; nPRYLA-GO: 1592.5 cm^{-1} ; ve DPRYLA-GO: 1593.9 cm^{-1}) türevlerde amin kaynağının e^- alıcı özellik göstererek p-tipi doplamaya katkı yaptığı söylenebilir. GO yüzeyine bağlanma konformasyonlarına göre azot içerikli dopantların e^- verici ya da alıcı olma özelliklerinin değişiklik gösterdiği bilinmektedir (C. Lin et al. 2012). Ayrıca tüm mGO türevleri için hesaplanan I_D/I_G oranlarının ("DETOHA-GO:0.95", "ETOHA-GO:0.95", "DETHYLA-GO:0.96", "DPRYLA-GO:0.96", "PRPOHA-GO:0.95", "DADOD-GO:0.94", "nPRPYLA-GO:0.96", "2EHA-GO:0.95", "DHA-GO:0.94", "DOA-GO:0.95") GO (0.98) ile yaklaşık aynı değerlerde olması dikkat çekmektedir. Bu durum, amin türevleri ile gerçekleşen modifikasyon reaksiyonlarının GO tabakalarında bulunan kusurlu bölgelerdeki sp^3

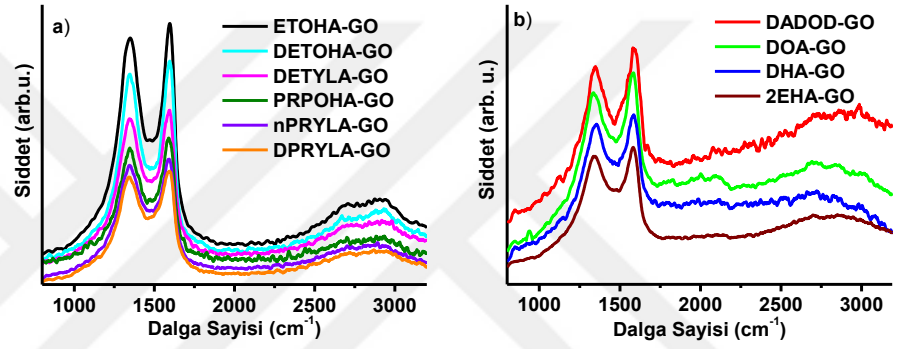
karbonları (C-O-C ve -CO(OH)) üzerinden gerçekleştiğini ve GO'daki grafitik yapının (sp^2 C=C bölgelerinin) modifikasyon sonucu bozulmadığını göstermektedir (Ryu and Shanmugharaj, 2014).

Şekil 4.27'de mGO türevlerine ait TGA spektrumları yer almaktadır. Ayrıca, Çizelge 4.7'de de mGO'ların belirli sıcaklık aralılarındaki kütle kayıplarının %'sel değerleri verilmiştir. 100 °C'nin altında mGO'ların birçoğunda kütle kaybının yok denecek kadar az olması bu türevlerin hidrofobik karakterlerinin bir göstergesidir (Shanmugharaj et al., 2013). PRPOHA-GO örneğindeki bu kaybın (%11.81) diğerlerine nispeten oldukça yüksek olması, XRD sonuçlarında da belirtildiği gibi yapısında hala hidrofilik karakter gösteren oksijenli grupların bir miktar kalmış olmasına bağlanmaktadır. 100-300 °C arasındaki sıcaklıklarda GO örneğine benzer keskin kütle kayıplarının mGO numunelerinde gözlemlenmemesi modifikasyon sonucunda oksijenli fonksiyonel grupların büyük oranda yapıdan uzaklaştığını ifade etmektedir. Bu sıcaklık aralığında mGO'larda gözlemlenen kütle kayıpları ise GO ile fiziksel olarak etkileşen amin türevlerinin kendi yapılarında meydana gelen bozunmalardan kaynaklanmaktadır (Compton et al., 2010; Liu et al. 2015; Shanmugharaj et al., 2013). 100-300 °C'de gerçekleşen kütle kayıplarının uzun alkil zincirli türevlerde kısa alkil zincirliye kıyasla neredeyse iki kat daha fazla olması bu durumun bir sonucudur.

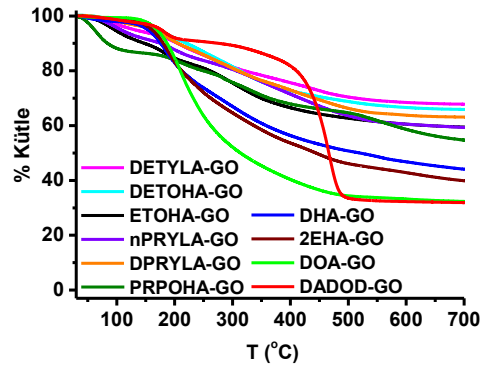
Diğer taraftan daha yüksek sıcaklıklarda (300-550 °C) GO tabakaları ile amin grupları arasındaki kovalent bağların bozunmasından kaynaklı kütle kayıpları da gözlemlenmiştir (Shanmugharaj et al., 2013). Bu sıcaklık aralığında da 2EHA-GO, DHA-GO, DOA-GO ve DADOD-GO örneklerindeki kütle kayıplarının diğerlerinden daha fazla olması XPS sonuçlarında tartışılan uzun alkil zincirli aminlerin GO tabakalarına daha fazla bağlandığı ifadesini doğrulamaktadır. DADOD-GO numunesinde diğerlerinden farklı olarak 400 °C'de toplam kütlenin sadece ~%20'sinin tükenmesi ve bu sıcaklıktan sonra keskin bir kütle kaybının (~%47) olması dikkat çekicidir. Bu durum Bölüm 2.5.1, Şekil 2.13'te gösterilen alkilamin gruplarının GO yapısına bağlanma modelleri arasından döngü modelinin, (amin kaynağı ile GO arasındaki fiziksel etkileşimlerin minimize olduğu model) DADOD kaynağı için baskın olduğunu açıkça göstermektedir. Tüm örneklerde termal kararlılığın GO'ya kıyasla arttığı belirlenmiştir. GO örneğinin tümü 700 °C'de tükenirken, aynı sıcaklıkta kısa alkil zincirli mGO türevlerinde gerçekleşen kütle kayıpları %32-41, uzun alkil zincirli türevlerde ise %55-68 olarak hesaplanmıştır.



Şekil 4.25 mGO'ların XRD spektrumları a) Kısa alkil zincirli aminler ve b) Uzun alkil zincirli aminler



Şekil 4.26 mGO numunelerinin Raman spektrumları a) Kısa alkil zincirli aminler ve b) Uzun alkil zincirli aminler



Şekil 4.27 mGO numunelerinin TGA spektrumları

Çizelge 4.7 mGO örneklerinde belli sıcaklık aralıklarında gerçekleşen yüzdesel kütle kayıpları

mGO Türevleri	Kütle Kaybı (%)			
	100 °C	100-300 °C	300-550 °C	700 °C
DETOHA-GO	1.75	16.77	14.03	34.10
ETOHA-GO	5.48	18.92	12.56	40.52
PRPOHA-GO	11.81	12.40	14.12	45.27
DETYLA-GO	3.08	15.45	12.31	32.18
nPRYLA-GO	4.23	15.26	16.42	40.68
DPRYLA-GO	1.87	17.15	13.94	36.89
2EHA-GO	1.05	34.29	20.23	60.11
DHA-GO	2.05	30.98	18.26	55.89
DOA-GO	0.58	47.25	18.40	67.66
DADOD-GO	1.37	9.35	56.70	68.10

XPS verilerinden belirlenen $\% \{C-O-C\} \cup \{C=O\}$ ve $\%O-C=O$ bolluklarının daha az ve C:O oranının daha fazla olması, Raman spektrumlarında G piklerinin GO'ya kıyasla kırmızıya kayması ve TGA sonuçlarında 300-550 °C aralığındaki kütle kayıplarının en fazla olması, nedenleriyle GO modifikasyonunda kısa alkil zincirli aminlere kıyasla uzun alkil zincirli türevlerinin daha etkin oldukları kanısına varılmıştır. Ayrıca, DADOD-GO örneğinin TGA'da 400 °C'ye kadar oldukça yüksek termal kararlılık göstermesi ve XPS'deki C:O oranının (7.56) tez çalışmaları kapsamında sentezlenen tüm iGO ve mGO örneklerinden daha fazla olması DADOD'un, GO'nun indirgenmesinde kullanılabilecek etkin bir amin kaynağı olduğunu göstermektedir.

4.4 GO, iGO ve mGO Türevlerinin Farklı Çözücülerdeki Dispersiyon Kararlılıklarının ve Film Fazı Özelliklerinin İncelenmesi

Bu bölümde GO, iGO ve mGO örneklerinin farklı çözünürlük parametrelerine sahip çözenlerdeki dispersiyon yetenekleri incelenecektir. Elde edilen kararlı dispersiyonlardan hazırlanan filmlerin morfolojik, optik geçirgenlik ve elektriksel özellikleri aydınlatılacaktır.

4.4.1 Farklı çözücülerdeki dispersiyon kararlılıkları

Malzemelerin çözünürlüğünün belirlenmesinde kullanılan (Hildebrand, Hansen, vb.) çözünürlük parametreleri teorileri çözücü ve çözünen arasındaki moleküller arası çekim kuvvetlerinin hesaplanmasını temel almaktadır (Bergin et al., 2008; Dai et al., 2015). GO türevi malzemelerin çözücü ile etkileşimleri genellikle yüzeyde gerçekleşmektedir. Bu nedenle kohezyon enerjisi yoğunluğunu temel alan Hildebrand benzeri çözünürlük parametrelerine göre yüzey enerjisine bağlı olan Hansen tipi çözünürlük parametreleri, GO türevlerinin dispersiyon yeteneklerini açıklamada daha etkin ve anlamlıdır. GO türevlerinin dispersiyon yeteneği üzerinde; çözücünün dipol momenti, yüzey gerilimi, Hansen çözünürlük parametrelerinden polar bağ kuvvetleri (δ_p), hidrojen bağ kuvvetleri (δ_H) ve $\delta_p + \delta_H$ olarak tanımlanan toplam kuvvetler ile GO türevlerinin yüzey enerjileri etkin bir rol oynamaktadır (Dai et al., 2015; Song et al., 2016). GO, iGO (H-iGO ve VitC3-iGO) ve mGO türevlerinin dispersiyonlarının hazırlanmasında çözücü olarak kullanılan H_2O , DMF, EG ve i-PA'nın çözünürlük parametreleri Çizelge 4.8'de verilmiştir.

Çizelge 4.8 Çözücülerin Hansen çözünürlük parametreleri ve polarite değişimleri (Hansen 2013)

Çözücü Türü	Çözünürlük Parametreleri						
	ϵ	D	γ (mN/m)	δ_d (MPa ^{1/2})	δ_p (MPa ^{1/2})	δ_H (MPa ^{1/2})	$\delta_p + \delta_H$ (MPa ^{1/2})
SU	78.54	1.85	72.80	15.50	16.00	42.30	58.30
DMF	38.30	3.82	37.10	17.40	13.70	11.30	25.00
EG	37.70	2.20	47.70	17.00	11.00	26.00	37.00
iPA	18.30	1.66	23.00	15.80	6.10	16.40	22.50

ϵ : Dielektrik Sabiti (20 °C); **D**: Dipol Moment; γ : Yüzey Gerilimi (mN/m, 20 °C); δ_d : dispersiyon bağ kuvveti (MPa^{1/2}); δ_p : polar bağ kuvveti (MPa^{1/2}); δ_H : hidrojen bağ kuvveti (MPa^{1/2}); $\delta_p + \delta_H$: toplam bağ kuvvetleri (MPa^{1/2})

Sentezlenen tüm GO türevlerinin farklı çözücülerdeki dispersiyon kararlılık değerleri de Çizelge 4.9'da yer almaktadır. Bilindiği üzere GO yüzeyindeki oksijenli fonksiyonel grupların varlığı nedeniyle yüksek yüzey enerjine sahip hidrofilik bir malzemedir. Sahip olunan fonksiyonel gruplara göre malzemenin yüzey enerjisi ve bunun bir sonucu olan ıslanabilirlik durumu değişiklik göstermektedir (Dai et al., 2015). GO dispersiyonlarının kararlılıklarının $H_2O > EG > DMF > IPA$ sıralamasında olduğu belirlenmiştir. EG, yüksek δ_H (26

MPa^{1/2}) ve $\delta_p + \delta_H$ (37 MPa^{1/2}) değerlerine sahip olduğu için GO'nun yüzeyindeki oksijenli gruplar ile hidrojen bağları üzerinden kuvvetli etkileşimler kurabilmektedir. Ayrıca EG'nin yüzey gerilimi GO'nun yüksek yüzey enerjini karşılayabilecek değerdedir (Dai et al., 2015). Bu durum GO'nun EG içindeki dispersiyon kararlılığının yüksek olmasına olanak sağlamaktadır. Benzer durum H₂O ile olan etkileşimi için de geçerlidir. DMF'nin δ_H (11.30 MPa^{1/2}) ve $\delta_p + \delta_H$ (25 MPa^{1/2}) değerlerinin ve yüzey geriliminin GO'nun yüzey enerjisini karşılayabilecek nitelikte olmamasına rağmen sahip olduğu yüksek dipol momenti, GO'nun kendi içinde kısmen de olsa kararlı dispersiyon oluşturmalarını sağlamıştır. Sahip olduğu düşük δ_H (16.4 MPa^{1/2}), $\delta_p + \delta_H$ (22 MPa^{1/2}) ve dipol moment değerleri, i-PA'nın GO dispersiyonu için uygun bir çözen olmadığı kanıtlanmaktadır (Çizelge 4.9).

Çizelge 4.9 mGO türevlerinin farklı çözücülerdeki dispersiyon kararlılık değerleri

Çözücü Türü	Dispersiyon Kararlılığı (mg/ml)*								
	GO	H-iGO	VitC3-iGO	PRPOHA-GO	nPRYLA-GO	DPRYLA-GO	2EHA-GO	DHA-GO	DOA-GO
DMF	0.24	0.31	0.28	0.14	0.38	0.39	0.46	0.43	0.44
EG	0.45	0.07	0.15	0.22	0.39	0.37	0.06	0.18	0.03
i-PA	0.00	0.00	0.10	0.00	0.15	0.00	0.39	0.30	0.38
H ₂ O	0.50	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00

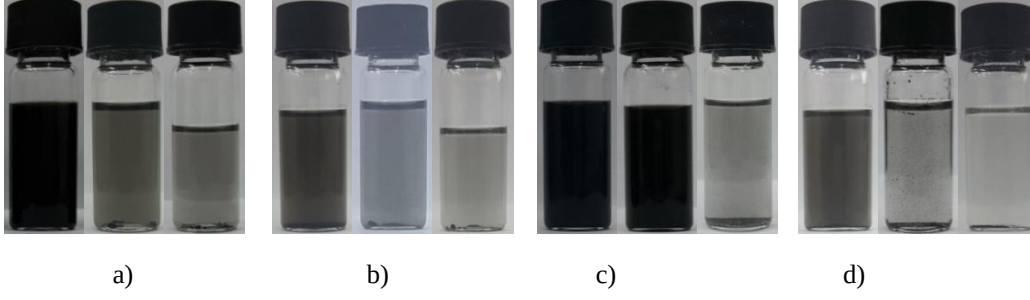
* mGO türevlerinin her bir çözücüdeki başlangıç dispersiyon konsantrasyonu 0.5 mg/ml'dir. Kararlılık değerleri 1haftalık bekleme süresinden sonra çözgünde asılı halde kalan yoğunluk değerleridir.

H-iGO ve VitC3-iGO örneklerinin DMF'deki dispersiyon kararlılıklarının GO'ya göre yüksek olduğu tespit edilmiştir. Bu durum GO'nun indirgenmesiyle oksijenli fonksiyonel grupların yüzeyden büyük oranda uzaklaşması sonucunda C:O oranındaki artışa ve yüzey enerjisindeki düşüşe bağlanabilir (Dai et al., 2015). DMF'in, yüzey enerjisi düşük olan malzemeleri daha iyi disperse edebildiği bilinmektedir (Dai et al., 2015). EG ile etkileşime girebilecek oksijenli fonksiyonel grupların azlığı nedeniyle iGO örneklerinin EG'deki kararlılıkları GO'ya kıyasla oldukça düşüktür. H-iGO daki toplam %O bolluğunun VitC3-iGO'dan daha düşük olması (bkz. Bölüm 4.2.1) DMF'deki kararlılığının daha yüksek EG'deki kararlılığının ise daha az olmasına sebep olmuştur. H-iGO ve VitC3-iGO örneklerinin belirtilen çözenlerdeki dispersiyon kararlılık görüntüleri Şekil 4.28'de verilmiştir. Diğer taraftan ise i-PA içerisinde H-iGO'nun tamamen kararsız VitC3-iGO'nun ise kısmen kararlı dispersiyonlar oluşturmaları, iPA'nın

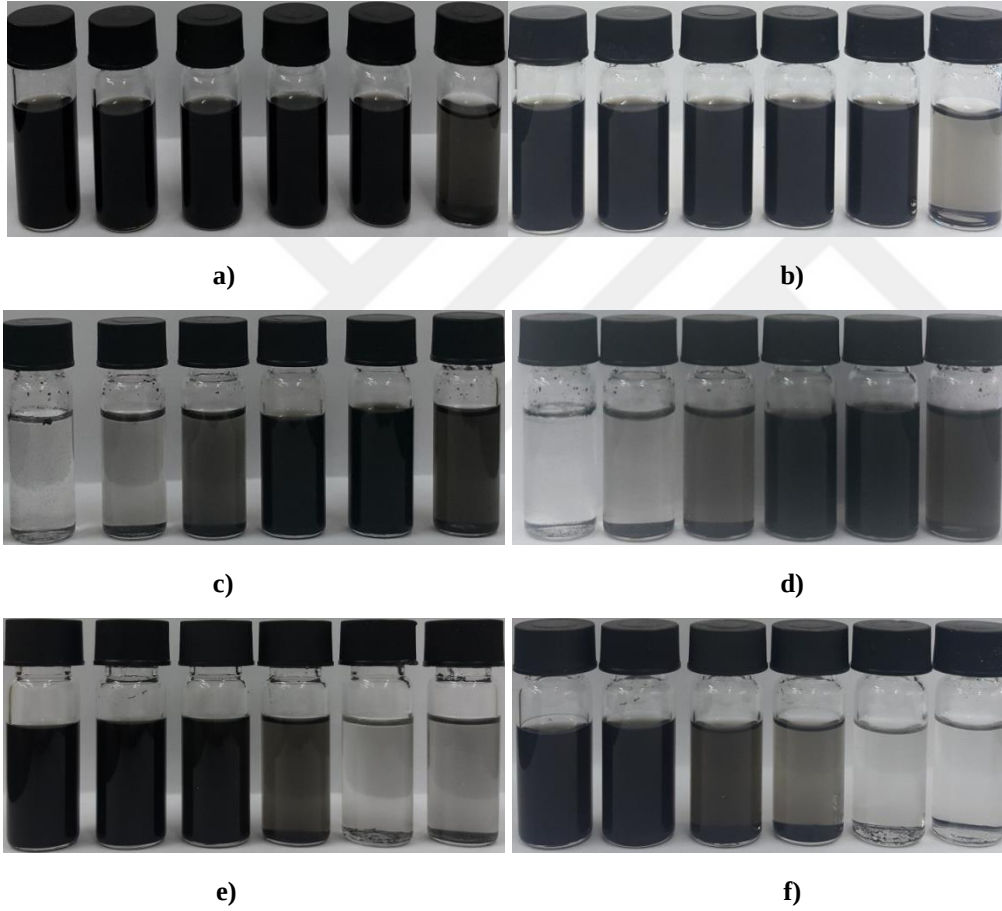
toplam kuvvetler enerjisinin ($\delta_P + \delta_H$) bu türevlerin yüzey enerjilerini karşılayabilme yeteneğine bağlanmaktadır. H_2O 'nun yüzey gerilimi ile iGO'ların yüzey enerjileri arasındaki bariyerin çok yüksek olması bu örneklerin H_2O içindeki dispersiyon yeteneklerini engellemektedir.

Bölüm 4.3'te yer alan ve kimyasal özellikleri incelenen mGO türevleri arasından DETOHA-GO, ETOHA-GO ve ETYLA-GO örnekleri, modifikasyonlarının nispeten daha düşük olması nedeni ile dispersiyon kararlılık çalışmalarına dahil edilmemişlerdir. C:O oranının ve indirgenmenin en yüksek olduğu tespit edilen DADOD-GO örneğinde ise belirtilen çözücülerin hiçbirinde kararlı dispersiyonlar elde edilememiştir.

Çözücü türünün ve mGO türevlerindeki alkil zincir uzunluğunun değişmesine bağlı olarak, mGO dispersiyonları çözücüler içinde birbirlerinden farklı kararlılıklar sergilemişlerdir. Bu durum malzemelerin yüzey enerjilerindeki farklılığa bağlanabilir. Uzun alkil zincirli aminlerin kullanıldığı mGO'ların (DOA-GO, DHA-GO ve 2EHA-GO) yüzey enerjilerinin, kısa alkil zincirli türevlere (DPRYLA-GO, nPRYLA-GO ve PRPOHA-GO) kıyasla, daha düşük olduğu düşünülmektedir. Bölüm 4.3'te tartışıldığı üzere DOA-GO, DHA-GO ve 2EHA-GO örneklerinde C:O oranının daha fazla ve toplam % O bolluğu ile % C-O-C ve % C=O bolluklarının daha düşük olması bu düşüncüyü desteklemektedir. GO'nun amindeki alkil zincir uzunluğuna bağlı olarak süperhidrofobik karakter kazandığı da literatürde raporlanmıştır (Lin et al., 2010; Shanmugharaj et al., 2013). Tüm mGO türevleri için DMF'teki dispersiyon kararlılığının EG ve IPA'ya kıyasla daha yüksek olduğu görülmektedir. Bu durum dipol moment ve δ_P değeri yüksek olan polar aprotik çözücülerin (DMF), polar protik (EG ve IPA) çözücülere kıyasla dispersiyon sırasında dipol-malzeme etkileşimini daha baskın kılmaları ve dispersiyon kararlılığını arttırmaları ile açıklanabilir (Hansen, 2013). Yüzeyinde daha fazla oksijenli grup içeren ve yüksek yüzey enerjili nPRYLA-GO, DPRYLA-GO ve PRPOHA-GO örneklerinin DMF'deki dikkate değer kararlılıklarının çözücünün yüksek dipol moment etkisi ile sağlandığı düşünülmektedir. 2EHA-GO, DOA-GO ve DHA-GO örneklerinin nispeten düşük yüzey enerji değerleri ile DMF'in toplam kuvvetler ($\delta_P + \delta_H$ [$25 \text{ MPa}^{1/2}$]) değeri arasındaki uyumun yüksek olma ihtimali, çözücünün dipol moment etkisine katkı yaparak bu türevlerin diğerlerine göre daha fazla kararlılık sergilemelerine sebep olmuş olabilir (Dai et al., 2015).



Şekil 4.28 H-iGO ve VitC3-iGO'ların farklı çözügenlerdeki dispersiyon görüntüleri a) VitC3-iGO dispersiyonları-aglomer kırıcı sonrası, b) VitC3-iGO dispersiyonları-1 hafta sonra, c) H-iGO dispersiyonları-aglomer kırıcı sonrası, d) H-iGO dispersiyonları-1 hafta sonra (Görüntülerdeki çözügenlerin soldan sağa sıralaması; DMF, EG ve i-PA)



Şekil 4.29 mGO ların farklı çözügenlerdeki dispersiyon görüntüleri a) DMF içinde mGO türevleri-aglomer kırıcı sonrası, b) DMF içinde mGO türevleri-1 hafta sonra, c) EG içinde mGO türevleri-aglomer kırıcı sonrası, d) EG içinde mGO türevleri-1 hafta sonra, e) iPA içinde mGO türevleri-aglomer kırıcı sonrası f) iPA içinde mGO türevleri-1 hafta sonra (Görüntülerdeki mGO türevlerinin soldan sağa sıralaması; DOA-GO, 2EHA-GO, DHA-GO, nPRYLA-GO, DPRYLA-GO, PRPOHA-GO)

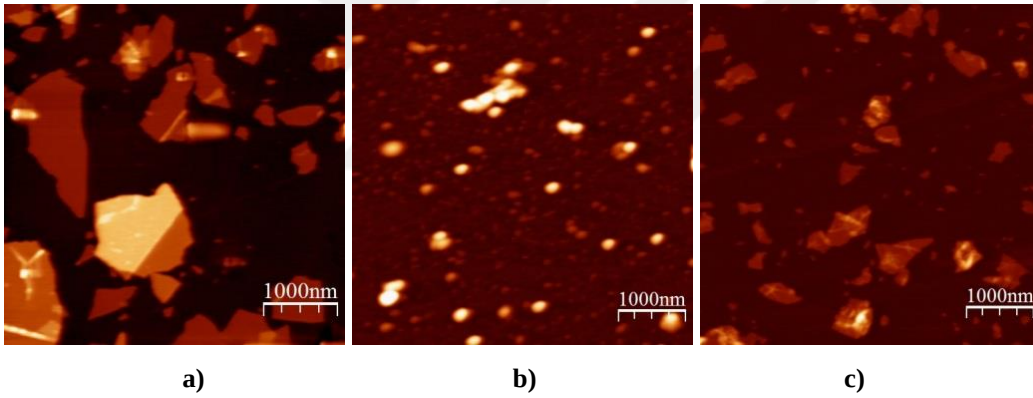
Polar protik bir çözücü olan EG'de ise mGO türevlerinin dispersiyon yeteneklerinin tamamen değiştiği görülmektedir. Uzun alkil zincirli mGO

türevlerine göre kısa alkil zincirli EG içindeki dispersiyonlarının daha kararlı olduğu gözlemlenmiştir. Bu durum yüzeylerinde daha fazla oksijen grupları bulunduran nPRYLA-GO, DPRYLA-GO ve PRPOHA-GO örneklerinin EG ile hidrojen bağı yapma olasılığına bağlanabilir. Ayrıca, EG'nin yüksek δ_H (26 MPa^{1/2}) ve $\delta_P + \delta_H$ (37 MPa^{1/2}) değerleri kısa alkil zincirli mGO'ların görece yüksek yüzey enerji değerlerini karşılar nitelikte olması bu durumu desteklemektedir. Oksijen içeriği fazla olan örneklerin polar protik çözücülerde çözünbilme yeteneklerinin iyileştiği ve kararlılıklarının da arttığı bilinmektedir (Dai et al., 2015). Bir alkol amin türevinin kullanıldığı PRPOHA-GO'da, alkil zincirinin ucundaki -OH grubunun örnek üzerindeki diğer oksijenli fonksiyonel gruplar ile hidrojen bağı yapma olasılığı da vardır. Bu durum ilgili türev ile EG etkileşimini bir miktar azaltmış olabilir. Bu nedenle PRPOHA-GO örneğinin kararlılığı aynı alkil zincir uzunluğuna sahip DPRYLA-GO ve nPRYLA-GO örneklerine göre daha düşüktür. Uzun alkil zincirli (2EHA-GO, DOA-GO ve DHA-GO) örneklerde ise artan hidrofobik (düşük yüzey enerjisi) karakter yüksek hidrojen bağı kuvvetine sahip EG ile uyumun bozulmasına ve kararlılığın yok denecek kadar düşmesine neden olmuştur.

Polar protik bir çözücü olmasına rağmen i-PA'nın, mGO örneklerini disperse edebilme yeteneğinin EG kadar etkin olmadığı belirlenmiştir. Bu durum, i-PA'nın düşük δ_H (16.4 MPa^{1/2}) değerinin nPRYLA-GO, DPRYLA-GO ve PRPOHA-GO örneklerinin yüzey enerjilerini karşılayamayacak nitelikte olmasına ve bu nedenle malzeme ile çözücü arasında etkin hidrojen bağlarının kurulamamasına bağlanabilir. Ayrıca dipol moment kuvvetinin de düşük olması bu türevlerin kararlılığında anlamlı bir etki oluşturamamıştır. Diğer taraftan i-PA'nın toplam kuvvetler enerjisinin $\delta_P + \delta_H$ (22 MPa^{1/2}) uzun alkil zincirli örneklerin (2EHA-GO, DOA-GO ve DHA-GO) yüzey enerjilerini karşılayabilecek değerde olması, bu örneklerin anlamlı bir dispersiyon kararlılığı sergilemelerine neden olmuştur. ayrıca i-PA'nın yüzey gerilimi ile bu türevlerin yüzey enerjileri arasındaki enerji bariyerinin de az olması dispersiyon yeteneklerine katkı sağlamış olabilir. Bu dispersiyonların i-PA'daki kararlılıklarının DMF'dekilere göre daha düşük olması ise i-PA'nın düşük dipol moment kuvveti ile açıklanabilir.

4.4.2 GO ve iGO Filmlerinin Optik, Morfolojik ve Elektriksel Özellikleri

DMF içindeki GO, H-iGO ve VitC3-iGO dispersiyonlarından elde edilen filmlerin morfolojik özelliklerini gösteren AFM görüntüleri Şekil 4.30'da verilmiştir. VitC3 ile indirgeme sonucunda GO tabakalarının boyutlarının azaldığı gözlenmiştir. Ayrıca film yüzeyindeki VitC3-iGO'nun tabaka kalınlıklarının 3.5-14 nm aralığında olduğu belirlenmiştir. Bu değişkenlik indirgeme etkisi ile film yüzeyinde GO'ya kıyasla daha yığın yapıların oluştuğunu ifade etmektedir. Bu duruma yüzeydeki dehidroaskorbik asit kalıntılarının kaynaklı fonksiyonelleşmeler de etki edebilir. Diğer taraftan, GO'nun ~1.2 nm olması beklenen tabaka kalınlıklarının 2-7.5 nm aralığında hesaplanması, tavlama sıcaklığının (250 °C) oluşturduğu kısmi termal indirgeme ile açıklanabilir. H-iGO örneğinde ise indirgeme etkisi ile tabakaların küreselleştiği tespit edilmiştir. Literatürde grafen kuantum noktalarının elde edilmesinde amin kaynaklarının kullanıldığı bilinmektedir (Kwon et al., 2014; Tetsuka et al., 2012).



Şekil 4.30 DMF içindeki GO ve iGO dispersiyonlarından hazırlanan filmlerin AFM görüntüleri **a)** GO, **b)** H-iGO ve **c)** VitC3-iGO

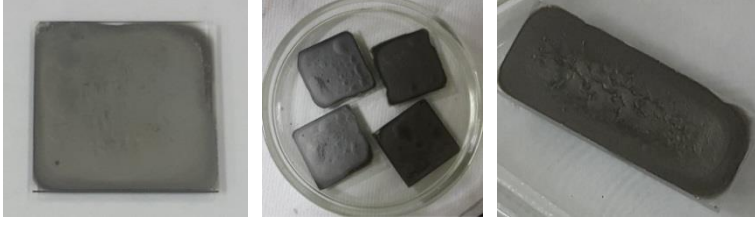
Düşük kaplama hızı kullanılmış olmasına rağmen dönü kaplama yöntemi ile hazırlanan filmlerin yüzeylerinin tamamen kaplanmadığı gözlenmektedir. Bu nedenle malzemelere ilişkin optik ve elektriksel karakterizasyonlarının sağlıklı bir şekilde yapılabilmesi için filmler damlatma yöntemi ile hazırlanmışlardır. Elde edilen filmlerin özellikleri Çizelge 4.10'da verilmiştir. H-iGO ve VitC3-iGO numunelerinin her ikisinde de yüzey dirençlerinin GO'ya kıyasla azalması indirgemenin etkin bir şekilde gerçekleştiğini göstermektedir. Küresel yapıya sahip H-iGO'ya kıyasla VitC3-iGO'nun daha yapraksı tabakalara sahip olması, üzerlerindeki elektronların delakolizasyon boyunun artmasına ve yüzey dirençlerinin de bir miktar azalmasına neden olmuş olabilir.

Çizelge 4.10 DMF içindeki GO ve iGO dispersiyonlarından hazırlanan filmlerin elektriksel ve optik geçirgenlik özellikleri

GO Türevi	Parametreler		
	Yüzey Direnci ($M\Omega/\square$)	%T (555nm)	%T (350-750nm)
GO	0.85±0.11	45.89	44.78
H-iGO	0.71±0.16	65.59	64.85
VitC3-iGO	0.25±0.01	53.31	51.49

Film hazırlama yönteminden kaynaklı olarak film yüzeyindeki örnek konsantrasyonunun fazla olması nedeniyle türevlerin optik geçirgenlikleri % 65'ten daha düşüktür. Tavlama sıcaklığı nedeniyle kısmen gerçekleşen termal indirgenme GO filminde optik geçirgenliğin bir miktar daha düşmesine neden olmuştur. Damlatma yöntemi ile elde edilen bu filmlerde VitC3-iGO'nun %T değerinin GO'nunkinden daha yüksek olduğu belirlenmiştir. Bu durumda VitC3-iGO için, AFM'de belirlenmiş tabaka kalınlıklarındaki artışın indirgeme etkisi ile oluşan yığın yapılarından çok yüzeydeki dehidroaskorbik asit kalıntılarından kaynaklandığı söylenebilir. H-iGO filminin optik geçirgenliğinin diğerlerinden daha fazla olması ise H-iGO'nun sahip olduğu küresel yapılar ile açıklanabilir.

H-iGO ve VitC-iGO örneklerinin sentezlenme sebeplerinden biri de organik fotonik aygıtlarda doğrudan anot materyali olarak kullanım potansiyellerinin incelenmesidir. Hidrazin ve VitC ile indirgenen GO'lar cam üzerine dönü kaplama ve damlatma (drop cast) yöntemleri kullanarak kaplansa da, anot olarak kullanım amacına hizmet edecek filmler elde edilememiştir. AFM görüntülerinden de görüldüğü gibi, dönü kaplama ile film yüzeyi tamamen kaplanamamaktadır. Damlatma yöntemi ile hazırlanan filmlerde ise yüzey dirençleri $k\Omega/\square$ mertebesinde. Bu nedenle GO'nun film yüzeyinde doğrudan Hidrazin ile indirgenmesine yönelik ek bir çalışma daha yapılmış ve elde edilen H-iGO filmleri için kaydedilen resimler Şekil 4.31'de verilmiştir. Bu filmlerde yüzey dirençleri ($\sim 337 \Omega/\square$) dikkat çekici bir şekilde iyileşse de filmler opak olduğu için anot uygulamaları adına uygun değildir. Bu sonuçlar film yüzeyinde elde edilen iGO'ların katot materyali olarak kullanım potansiyellerini akla getirmektedir.



Şekil 4.31 GO dispersiyonunun film yüzeyinde Hidrazin ile indirgendiği filmlere ait görüntüler

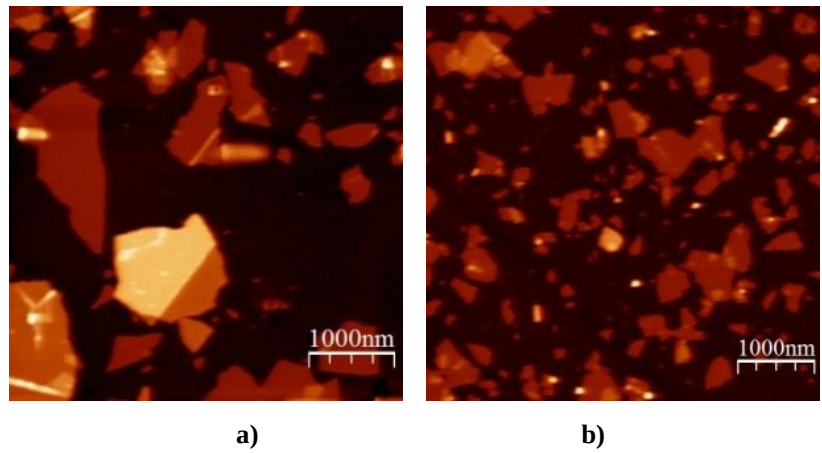
4.4.3 mGO filmlerinin optik, morfolojik ve elektriksel özellikleri

DMF ve EG içindeki dispersiyonları kullanılarak mika altlıklar üzerinde dönü kaplama yöntemi ile oluşturulmuş GO ve mGO filmlerinin morfolojik özellikleri Şekil 4.32, Şekil 4.33 ve Şekil 4.34'te verilen AFM görüntüleri ile incelenmiştir. Ayrıca kuartz altlıklar üzerine damlatma yöntemi ile kaplanmış mGO filmlerinin elektriksel ve optik geçirgenlik özellikleri de Çizelge 4.11'de verilmiştir. Kullanılan çözücü türüne bağlı olarak türevlerin tabaka boyutlarında ve yüzey dirençlerinde farklılıkların gerçekleştiği görülmüştür. EG içinde dispersiyon haline getirilmiş GO örneği, DMF'dekinden daha küçük tabakalara sahiptir. Tabaka boyutlarının küçülmesi tabakalardaki elektronların delakolizasyon boyunun azalmasına ve bununla ilişkili olarak da film yüzey dirençlerinin artmasına sebep olmuştur. Tabaka boyutlarındaki değişime çözgen etkisinin yanı sıra, GO örneğinin modifikasyonunda kullanılan amin kaynaklarının da etki ettiği ve yaprak şeklindeki tabaka yapılarının yerini küresel yapıların aldığı görülmektedir. Literatürde bu durum, GO'nun azot içerikli kimyasallar (uzun alkil zincirli aminler ya da 250 °C'de N₂ gazı) ile muamelesi sonrası, hidrazin indirgemesi sırasında gözlenmiş ve kullanılan amin derişiminin değişimi ile elde edilecek küre boyutlarının da kontrol edilebileceği belirtilmiştir (Kim et al., 2015; Kwon et al., 2014). Ancak, ulaşılabilen raporlar arasında, ek hidrazin muamelesinin yapılmadığı amin modifiye GO türevlerinde, küreselleşmeye rastlanmamıştır. GO'nun amin kaynakları ile modifiye edilmesi sonucunda amin kaynağındaki alkil zincirlerinin uç kısımları, kendi aralarında ya da tabakanın başka bölgelerinde bulunan C'lar ile Van der Waals etkileşimine girerek küreselleşmeye sebebiyet vermiş olabilir. Bölüm 4.3.1'de tartışıldığı üzere alkil zincirinin uzamasına bağlı olarak mGO yüzeyindeki toplam %O bolluğunun azalması bu türevlerde belirtilen etkileşimi engellemiş ve küresel yapıların oluşumunu bir miktar baskılamış olabilir. Bu durumu DMF içinde dağılmış uzun alkil zincirli amin türevlerinde (2EHA-GO, DHA-GO ve DOA-GO), kısa zincirli kısımlara kıyasla hala varlığı gözlemlenen tabakalı yapılar desteklemektedir. Bu türevlerde kullanılan aminlerin içerdikleri dallanmış ve/veya ikincil alkil

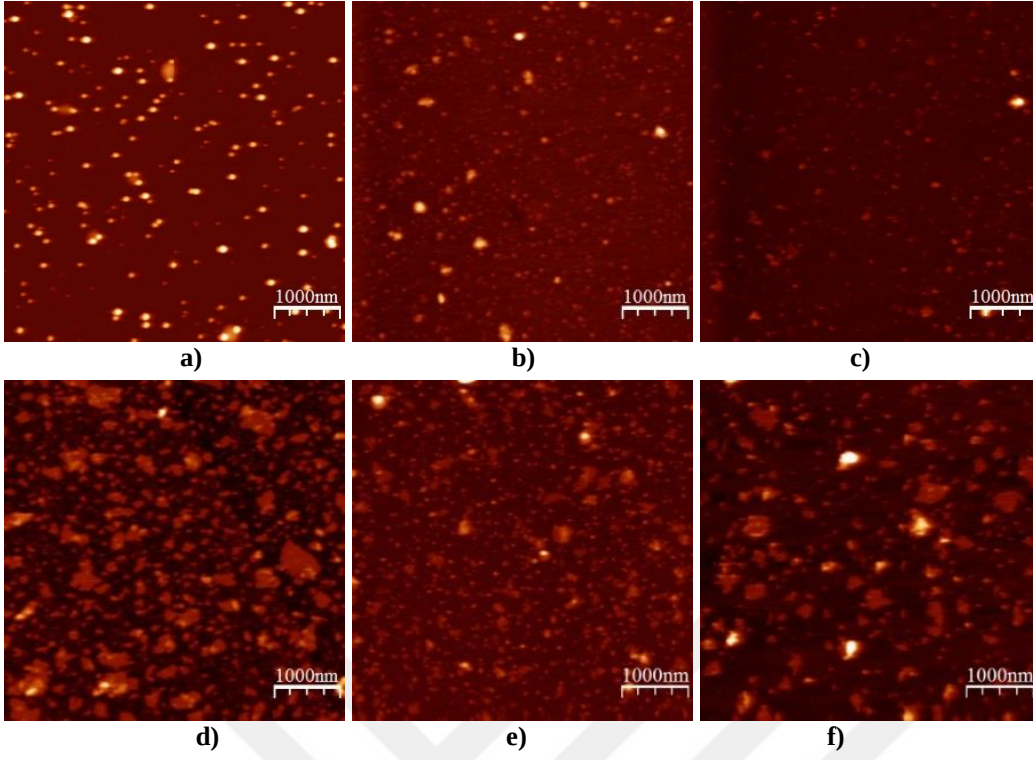
zincirinden kaynaklanan sterik engeller grafen tabakalarının küreselleşmesini baskılamış olabilir. Tabakalı yapıların korunduğu mGO örneklerinde yüzey enerjilerinin daha düşük olabileceği görüşü de ortaya çıkmaktadır. EG içinde ise bu mGO türevlerinin küresel davranış sergiledikleri görülmüştür. Bu durum şu şekilde açıklanabilir: 2EHA-GO, DHA-GO ve DOA-GO örnekleri genellikle tabakalı yapılardan oluşsa da eser miktarda küresel yapılar da içerebilir. Düşük yüzey enerjili tabakalı yapılar EG ile etkileşemeyerek dispersiyon içinde çökerken, eser miktardaki küresel yapılar ise yüksek yüzey enerjileri sayesinde çözücü içinde kararlı kalarak film yüzeyinde kendilerini gösterirler.

Çizelge 4.11 GO ve mGO türevlerinin DMF ve EG içindeki dispersiyonlarından hazırlanan filmlerinin elektriksel ve optik geçirgenlik özellikleri

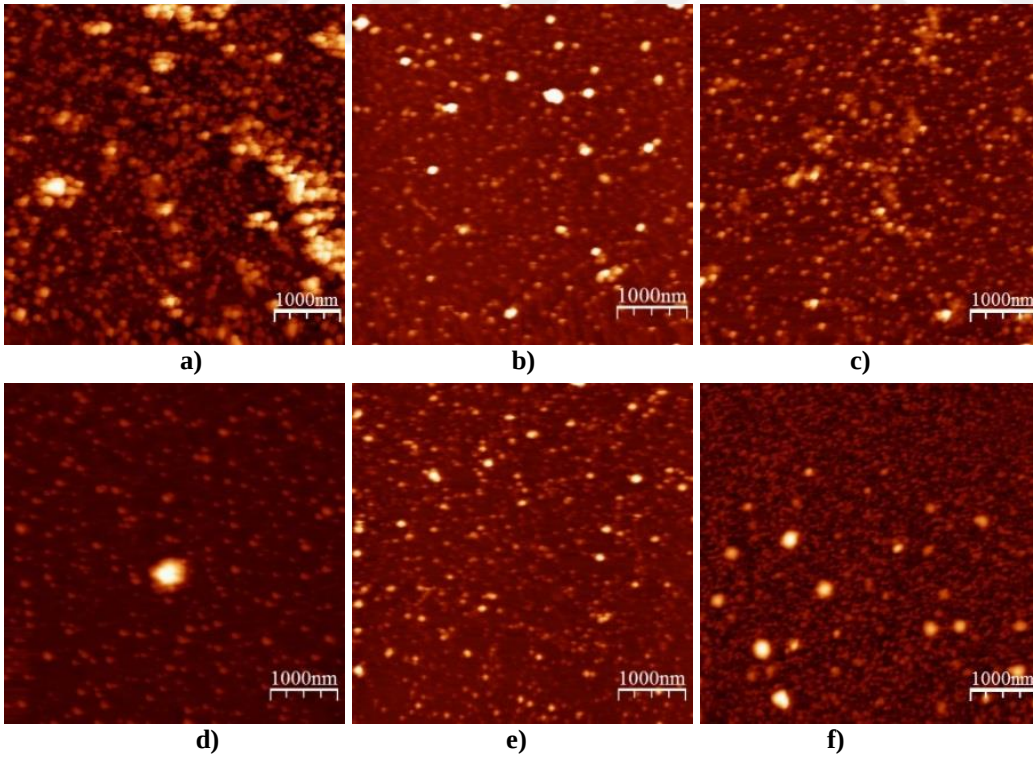
GO Türevi	Parametreler					
	Yüzey Direnci ($M\Omega/\square$)		%T (555nm)		%T (350-750nm)	
	DMF	EG	DMF	EG	DMF	EG
GO	0.81±0.06	5.62±0.44	27.52	25.83	25.99	24.54
DOA-GO	32.60±8.18	85.20±7.35	49.95	91.39	47.93	91.67
DHA-GO	20.90±8.11	58.80±6.99	49.73	83.88	48.38	83.06
2EHA-GO	11.80±7.39	47.50±5.21	45.20	84.06	43.43	84.66
DPRYLA-GO	43.50±9.65	44.80±9.70	70.48	70.75	69.38	70.09
nPRYLA-GO	40.80±7.63	42.50±6.96	69.69	73.99	68.82	73.03
PRPOHA-GO	53.00±9.04	55.00±9.03	79.81	80.20	79.40	79.03



Şekil 4.32 Farklı çözümlerdeki GO dispersiyonlarından hazırlanan filmlerin AFM görüntüleri a) DMF ve b) EG



Şekil 4.33 DMF içindeki mGO dispersiyonlarından hazırlanan filmlerin AFM görüntüleri
a) PRPOHA-GO, **b)** nPRPYLA-GO, **c)** DPRYLA-GO, **d)** 2EHA-GO, **e)** DHA-GO
ve f) DOA-GO



Şekil 4.34 EG içindeki mGO dispersiyonlarından hazırlanan filmlerin AFM görüntüleri **a)**
 PRPOHA-GO, **b)** nPRPYLA-GO, **c)** DPRYLA-GO, **d)** 2EHA-GO, **e)** DHA-GO
ve f) DOA-GO

DMF ve EG içindeki mGO dispersiyonlarının damlatma yöntemi ile kaplandığı tüm filmlerin yüzey dirençlerinin GO filmlerine kıyasla daha fazla olduğu gözlemlenmiştir (Çizelge 4.11). Bu durumun modifikasyon ile değişen morfolojiden ve yüklerin delakolizasyon boyundaki olası azalmadan kaynaklandığı düşünülmektedir. Literatürde GO'nun amin türevleri ile modifiye edilmesi sonucunda tabakalardaki yük yoğunluğunun artmasına bağlı olarak yüzey direncinin düştüğünü ifade eden çalışmalara rağmen bunun aksini raporlayanlar da bulunmaktadır (Compton et al., 2010; W. Li et al., 2011; Liu et al., 2011; Navaee and Salimi, 2015; Ryu and Shanmugharaj, 2014; Wang S. et al., 2008). Hidrokarbonların homojen serilerinde moleküler ağırlığın (M_{wt}) artışı ile dielektrik dayanımın ve direncin arttığı bilinmektedir (Bartnics, 1994). Bu sebeple, mGO filmlerinin yüzey dirençlerindeki gidişatın “DOA-GO>DHA-GO>2EHA-GO>DPRYLA-GO>nPRYLA-GO~PRPOHA-GO” şeklinde olması beklenmektedir. Ancak çözücü etkisine bağlı olarak alkil zincir uzunluklarındaki artışın mGO'ların yüzey direnç değişimlerindeki gidişatı değiştirdiği görülmektedir. Bu durum mGO'ların çözücülerdeki dispersiyon kararlılıklarının farklı olmasına ve buna bağlı olarak eşit hacimde damlatıldıkları film yüzeylerinde farklı konsantrasyonda katı madde bırakmalarına bağlanabilir. Bu durumda DMF içindeki kararlılığı yüksek olan DOA-GO, DHA-GO ve 2EHA-GO örneklerinin daha kalın filmler oluşturma ihtimali, yüzey dirençlerinin diğerlerine kıyasla azalmasına neden olmuş olabilir. EG içinde ise bu durumun tam tersi geçerlidir. Filmlerden elde edilen %T değişimleri de belirtilen etkiyi desteklemektedir. nPRYLA-GO ile aynı alkil zincir uzunluğuna sahip PRPOHA-GO örneğinde yüzey dirençlerinin daha yüksek olması PRPOHA'daki -OH grubunun sistem içindeki diğer mGO türevlerindeki fonksiyonel gruplarla etkileşerek aglomerler oluşturmaya ve çözücüler içindeki dispersiyon kararlılıklarının düşük olmasına bağlanabilir.

4.5 PEDOT-PSS:Grafen Oksit(GO)/Modifiye Grafen Oksit(mGO) Kompozitlerinin Film Özelliklerinin İncelenmesi

DMF, EG ve i-PA içerisinde dispersiyon haline gelebilen GO ve mGO türevleri PEDOT:PSS ile eşit hacimlerde karıştırılarak PEDOT-PSS:GO ve PEDOT-PSS:mGO kompozitleri (V:V; 1:1) hazırlanmıştır. Bu kompozitlerden elde edilen ince filmlerin morfolojik, elektriksel ve optik geçirgenlik özellikleri belirlenerek GO ve mGO'ların organik fotonik sistemlerde kullanılabilme uygunlukları araştırılmıştır.

4.5.1 PEDOT-PSS:GO filmlerinin morfolojik, optik ve elektriksel özellikleri

GO ve mGO'ların, PEDOT-PSS üzerindeki etkilerini açıklayabilmek için dispersiyon hazırlamada kullanılan çözenlerin etkisini yok etmek gerekmektedir. Bu nedenle DMF, EG ve i-PA ile hacimce 1:1 oranında karıştırılmış PEDOT-PSS'ler hazırlanmış ve bunlardan elde edilen filmlerin özellikleri literatürde belirtilen (Bölüm 2.6) bulgulara bağlı olarak incelenmiştir (Çizelge 4.12). Elde edilen sonuçlar literatürdeki genel yargıyı desteklemektedir (Jönsson et al., 2003; Kim et al., 2002; Lee et al., 2016; Ouyang et al., 2004; Ouyang et al., 2015; Petsagkourakis et al., 2016). DMF, EG ve İPA eklenmesi, PEDOT-PSS'in yüzey direncinde sırasıyla ~74, ~30 ve ~4 katlık bir azalışa neden olmuş, film yüzeylerinin kaplanabilirliği iyileşirken, yüzey pürüzlülükleri DMF ve EG varlığında nispeten artmış fakat İPA'da azalmıştır. Bu azalış i-PA'nın tek polar grup içermesi ve dipol momentinin diğer çözenlere oranla düşük olmasına bağlanabilir (Çizelge 4.8) Bir başka deyiş ile i-PA varlığında PSS'in sistemden ayrılış oranı düşüktür ki görece düşük yüzey direnç ve pürüzlülük azalışı da bunu desteklemektedir. PEDOT-PSS'e kendi ana çözeni olan H₂O'dan eklenmesi PSS gruplarının PEDOT'dan ayrılmasında etki göstermezken sadece seyreltme etkisiyle film kalınlığında meydana gelebilecek incelmeden dolayı film yüzey direncinde ~12 katlık artışa sebep olmuştur.

Kullanılan ticari PEDOT-PSS toplam katı oranının kütlece % 1.3-1.7 aralığında ve bağlı yoğunluğunun 1g/ml olduğu bilinmektedir (Ossila, 2017). Bu değer dikkate alındığında ve PEDOT-PSS:Çözen bileşen oranları hacimce 1:1 olduğu durumda, DMF, EG, H₂O ve İPA'nın PEDOT-PSS'e kütlece katkılandırma oranlarının sırasıyla % 49.9, 52.3, 50.0 ve 44.0'e tekabül ettiği hesaplanmıştır. Eklenen çözenler için, kütlece % değişim etkisi incelenmemiş olmakla birlikte, tüm değerlerin literatürde belirtilen değer (%4) epey üzerinde olması, çözen miktarından kaynaklı oluşabilecek yüzey iletkenlik ve pürüzlülük değişkenini etkisiz kılmıştır; GO ve farklı mGO türevlerinin katkılanması ile oluşan değişimler izlenebilir hale gelmiştir.

DMF, EG ve H₂O içinde dispersiyon yeteneğine sahip olan GO örneklerinin PEDOT-PSS'e katkılandırılması sonucunda elde edilen kompozit filmlerinin yüzeylerinde meydana gelen morfolojik, elektriksel ve optik değişimler Çizelge 4.12'de özetlenmiştir. GO'nun DMF içinde dipol-malzeme etkileşimi sonucu dispersiyon haline gelebildiği bilinmektedir. Sahip olduğu aşırı miktardaki

oksijenli fonksiyonel gruplar nedeniyle de DMF içindeki GO'nun seçimli olarak PEDOT-PSS'in PSS grupları ile hidrojen bağları üzerinden etkileşime girdiği düşünülmektedir. Bu durumun PSS gruplarının PEDOT'dan ayrılmasında rol alan çözgen etkilerini kuvvetlendirdiği ve PEDOT bölgelerinin büyümesine katkı sağladığı belirlenmiştir. PEDOT-PSS:GO kompozit filmlerinin yüzey dirençlerindeki hafif artış ise ihmal edilebilir bir düzeydedir. EG içindeki GO dispersiyonlarında, GO'nun yüksek hidrofilik karakteri ve EG'nin yüksek hidrojen bağ kuvvetleri (δ_H) etkisi ile iki malzeme arasında etkin hidrojen bağlarının oluştuğu ve bu nedenle hem GO'nun, hem de EG'nin PEDOT-PSS'deki PSS grupları ile etkileşiminin baskılandığı düşünülmektedir. Bu durum PSS gruplarının PEDOT'dan ayrılma etkilerini zayıflatarak lineer konformasyonun bozulmasına, EG katkılı PEDOT-PSS'e kıyasla yüzey pürüzlülüğünün azalmasına ve yüzey dirençlerinin ise artmasına neden olmuştur. Su içinde dispersiyon haline getirilmiş GO'nun PEDOT-PSS'e katkılandırılması sonucunda ise GO yüzeyindeki fonksiyonel gruplarının etkisi ile PSS gruplarıyla etkileşime girer, PEDOT zincirlerinden PSS gruplarının ayrılmasını güdüler; PEDOT bölgelerinin bir miktar büyümesine, yüzey pürüzlülüklerinin artmasına ve yüzey dirençlerinin azalmasına neden olur. Bu durum literatür verileri ile de uyumludur (Raj et al., 2016).

4.5.2 PEDOT-PSS:mGO Filmlerinin Morfolojik, Optik ve Elektriksel Özellikleri

Farklı çözgenlerde (DMF, EG ve iPA) diperse olabilen mGO'nun PEDOT-PSS'e katkılandırılması sonucu değişen yüzey pürüzlülük ve direnç özellikleri incelenmiş ve bu özelliklerin, kullanılan mGO türevinin doğasına ve çözgen etkilerine göre farklandığı gözlemlenmiştir (Çizelge 4.13, Çizelge 4.14 ve Çizelge 4.15). Özellikle dielektrik sabitleri ve dipol momentleri yüksek olan DMF ve EG'nin çözücü olarak kullanıldığı durumlarda, çözücü türüne bakmaksızın, bu çözücülerdeki dispersiyon kararlılığı düşük olan mGO türevlerinin (bkz. Çizelge 4.9) PEDOT-PSS'in yüzey pürüzlülüğünü arttırması dikkat çekicidir. DMF'deki kararlılığı düşük olan DPRYLA-GO, nPRYLA-GO ve PRPOHA-GO örneklerinin, kararlılığı yüksek olan (2EHA-GO, DHA-GO ve DOA-GO) örneklerle göre PEDOT-PSS'in tek başına DMF içindeki yüzey pürüzlülüğünü arttırdığı gözlemlenmiştir. Bu artış XPS sonuçlarından belirlendiği üzere, DPRYLA-GO, nPRYLA-GO ve PRPOHA-GO örneklerinin yüzeylerindeki oksijenli fonksiyonel grupların diğer örneklerle kıyasla daha fazla olmasından kaynaklanabilir. Oksijenli fonksiyonel grupların PSS grupları ile hidrojen bağları

oluşturarak DMF'in de etkisiyle PEDOT zincirlerinde meydana gelen PSS ayrılmasını daha etkin kıldığı düşünülmektedir. Ayrıca bu oksijenli fonksiyonel gruplar PEDOT zincirleri ile de etkileşerek PEDOT bölgelerinin büyümesini arttırmış olabilir. Etkileşimin olduğu mGO yüzeylerinde yer alan alkil zincirleri, yüzey dirençlerinin bir miktar artmasına neden olmuştur. Hidrokarbonların homojen serilerinde moleküler ağırlığın (M_{wt}) artışı ile dielektrik dayanımın ve direncin arttığı, M_{wt} değerinin sabit tutulduğu dallanmış alkil zincirlerinde ise bu değerlerin azaldığı bilinmektedir (Bartnics, 1994). Ele alınan mGO türevlerinde, ikinci söz edilen durumun (sabit M_{wt} durumunda dallanma) karşılaştırılması yapılamamış olmakla birlikte, PEDOT:PSS sistemine eklenen mGO türevlerinde artan M_{wt} , yüzey dirençlerinin artmasına sebep olmuştur. Alkil zincir uzunluğu sabit tutularak, kullanılan amin türevinin birincil, ikincil ve alkol amin şeklinde değiştirildiği, sırasıyla, nPRPYLA- DPRYLA-, ve PRPOHA-GO kompozitlerinin filmlerinde yüzey pürüzlülük değerlerinin ve yüzey dirençlerinin arttığı gözlenmektedir. Artan M_{wt} açısından PRPOHA-GO'nun beklenen gidişatı bozmasının ve en yüksek değerlere sahip olmasının nedeni propanolaminin sahip olduğu -OH grubunun da PEDOT zincirleri ile ya da diğer PRPOHA-GO tabakaları ile etkileşerek topaklar oluşturması olabilir. Uzun alkil zincirli ve DMF'deki dispersiyon kararlılığı yüksek olan mGO örneklerinin (2EHA-GO, DHA-GO ve DOA-GO) XPS sonuçlarında belirtilen yüksek C:O oranına sahip olması yüzeylerindeki oksijenli fonksiyonel grupların PSS ile etkileşime girebilecek yoğunlukta olmadığını düşündürmektedir. Ayrıca bu örneklerin DMF ile etkin dipol-malzeme etkileşimi kurması, DMF'in PSS zincirlerindeki sülfonat gruplar ile olan etkileşimini zayıflatması beklenir; PEDOT'dan ayrılan PSS zincir miktarının azalması, PEDOT zincirlerinin lineer konformasyonun bozulması ve PEDOT'ın hidrofobik karakteri ile mGO örnekleri ile arasındaki π - π etkileşimleri güdülenmiş olabilir. Bu durum yüzey pürüzlülük değerlerinde azalmaya ve direnç değerlerinde artışa neden olmuştur. Bu örneklerde alkil zincir uzunluğunun artışı M_{wt} değerinin, dielektrik dayanımın ve dolayısıyla elektriksel direncin artmasına yol açmaktadır. Bu durum ikincil ve birincil aminlerde kendi içlerindeki sıralamayı (DOA>DHA>DPRYLA ve 2EHA>nPRYLA) da desteklemektedir.

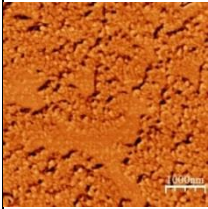
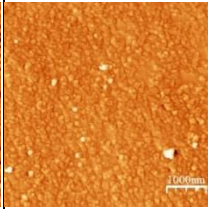
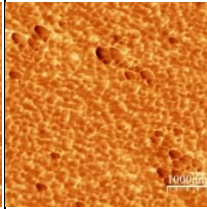
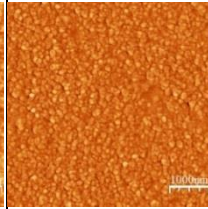
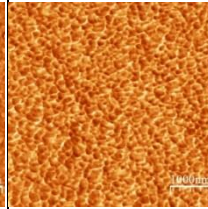
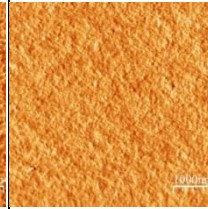
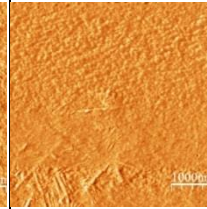
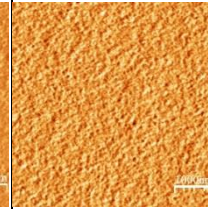
DMF'e benzer şekilde EG'de dispersiyon haline gelmiş mGO türevlerinin de PEDOT-PSS'e katkılandırılması ile elde edilen kompozitlerin yüzey dirençleri beklendiği gibi amin gruplarındaki artan M_{wt} 'ye bağlı olarak artış göstermiştir. Kısa alkil zincirli DPRYLA-GO, nPRYLA-GO ve PRPOHA-GO örneklerinin yüzeyindeki oksijenli gruplar EG'nin hidrojen bağ kuvvetleri (δ_H) ile etkileşerek EG'nin PSS ile olan etkileşimini bir miktar zayıflatırsa da bu oksijenli gruplar

sülfonat grupları ile de etkileşerek PSS zincirlerinin PEDOT'dan ayrılmasına katkı sağlamaktadırlar. Bu durum EG'in zayıflayan etkinliğini gidererek PEDOT gruplarının az da olsa büyümesine ve kompozitlerin yüzey pürüzlülüğünün PEDOT-PSS'e göre bir miktar daha artmasına neden olmaktadır. Dispersiyon kararlılığının yok denecek kadar az olduğu 2EHA-GO, DHA-GO ve DOA-GO örnekleri ile oluşturulan kompozitlerde ise yüzey pürüzlülük değerleri artmaktadır. Burada, PSS'in PEDOT zincirlerinden ayrılması ve konformasyonel değişime bağlı olarak PEDOT boyutlarının artmasında EG'nin katkısı söz konusudur. EG ile etkileşimi çok zayıf olan düşük enerjili bu mGO türevleri, PEDOT'ın hidrofobik karakteri nedeniyle onunla π - π etkileşimlerine girerek PEDOT gruplarının büyümesinde rol alan çözücünün etkisini arttırırlar. Bu nedenle 2EHA-GO, DHA-GO ve DOA-GO örnekleri ile oluşturulan PEDOT-PSS kompozitlerinin yüzey pürüzlülük değerleri, PEDOT-PSS'in tek başına EG'deki değerinin üzerine çıkmıştır. PEDOT-PSS:PRPOHA-GO kompozitinin ve PEDOT-PSS'in EG çözgeni içerisindeki morfolojik ve yüzey direnç özellikleri son derece benzerdir.

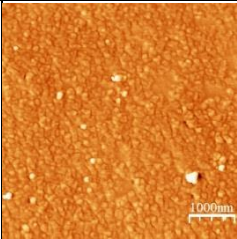
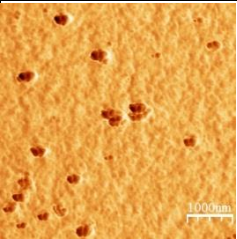
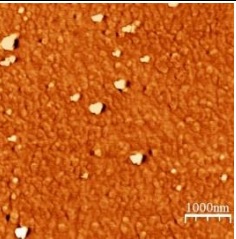
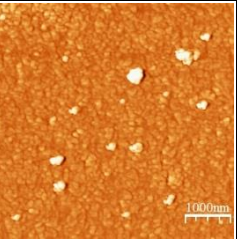
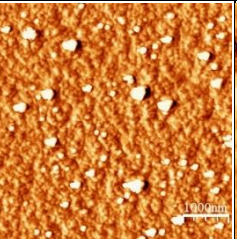
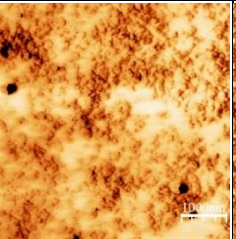
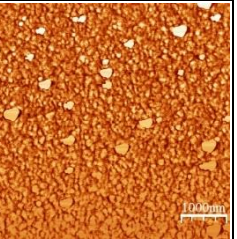
Yukarıda da bahsedildiği gibi iPA düşük dipol momentli ve dielektrik sabiti nedeniyle PEDOT-PSS sistemlerindeki PSS grupları ile zayıf bir şekilde etkileşmektedir. PEDOT-PSS içine iPA'da dispersiyon haline getirilmiş mGO örneklerinin katkılanması yüzey pürüzlülüğünde önemli bir değişime sebep olmamıştır. Ancak yüzey dirençlerinde düşüş tespit edilmiştir (Çizelge 4.15). Bunun sebebi ise PEDOT grupları ile 2EHA-GO, DHA-GO ve DOA-GO örnekleri arasındaki aromatik etkileşimler ve nPRYLA-GO örneğindeki oksijenli grupların etkileşimi olabilir. Diğer çözücü sistemlerinde de olduğu gibi PEDOT ile etkileşime giren mGO'daki hidrokarbon zincirlerindeki artan M_{wt} ile birlikte yüzey dirençleri de artmıştır.

Hazırlanan filmlerin optik geçirgenlikleri (%T); özellikle insan gözünün algı maksimumu olan 555 nm'deki ve görünür alandaki farklı uygulamalara girdi oluşturabilmesi için de 350-750 nm aralığındaki değerler şeklinde raporlanmıştır (Çizelge 4.13, Çizelge 4.14 ve Çizelge 4.15). Sadece, PEDOT-PSS:2EHA-GO ve PEDOT-PSS:PRPOHA-GO kompozitlerinde, referansa göre %2'lik bir iyileşme gözlenmiş ve diğer değerler arasında önemli farklanmalar tespit edilmemiştir.

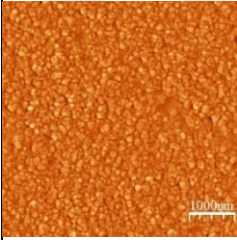
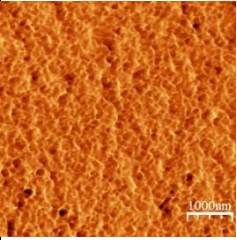
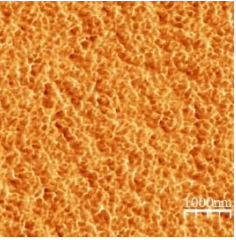
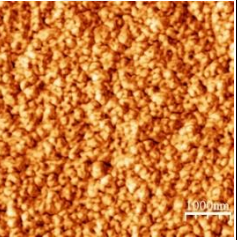
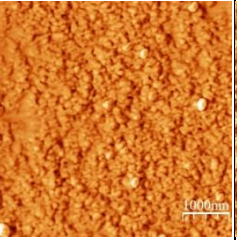
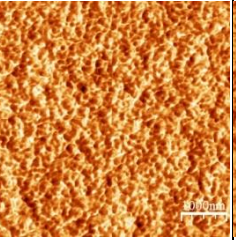
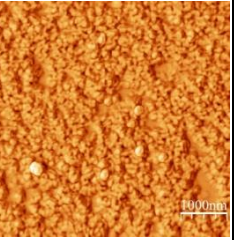
Çizelge 4.12 Referans PEDOT:PSS (Al4083) ve dimetil formaid (DMF), etilen glikol (EG), su (H₂O) ve isopropilalkol (iPA) çözümleri içerisinde Al4083 ve Al4083:GO kompozit filmlerinin AFM faz görüntüleri, pürüzlülük (nm), yüzey direnç ($M\Omega/\square$) ve geçirgenlik değerleri (%T) [Al4083:çözgen seyrelme oranı 1:1 ve kompozit filmlerdeki GO kütlece (kt) bileşen oranı kt%0.05 dir]

Parametre	Al4083	Dimetil formamid (DMF)		Etilen Glikol (EG)		Su (H ₂ O)		İsopropil Alkol (iPA)
		Al4083	Al4083:GO	Al4083	Al4083:GO	Al4083	Al4083:GO	Al4083
AFM (Faz Görüntüleri)								
RMS (nm)	2.21	6.43	7.97	5.18	4.65	1.07	1.95	1.18
Yüzey Direnci ($M\Omega/\square$)	66.7±1.21	0.90±0.63	0.97±0.41	2.19±0.05	12.40±8.50	806±338	506±84.1	15.3±8.94
%T (555 nm)	95.69	96.96	96.91	94.37	97.04	99.90	98.04	96.10
%T (350-750nm)	95.47	96.90	96.27	94.43	98.19	97.88	97.72	95.82

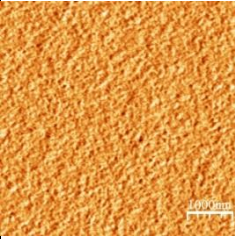
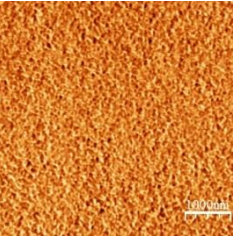
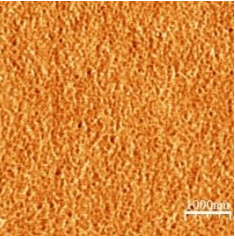
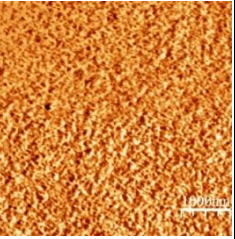
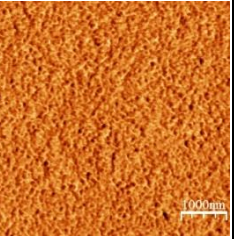
Çizelge 4.13 Referans PEDOT-PSS ve dimetil formaid (DMF) çözgeni içerisinde PEDOT-PSS ve PEDOT-PSS:mGO kompozit filmlerinin AFM faz görüntüleri, pürüzlülük (nm), yüzey direnç ($M\Omega/\square$) ve geçirgenlik değerleri (%T) [PEDOT-PSS:çözgen seyrelme oranı 1:1 ve kompozit filmlerdeki mGO kütlece (kt) bileşen oranı kt%0.05 dir]

Parametre	Dimetil formamid (DMF)						
	Al4083	Al4083:DPRYLA-GO	Al4083:DHA-GO	Al4083:DOA-GO	Al4083:nPRYLA-GO	Al4083:2EHA-GO	Al4083:PRPOHA-GO
AFM Faz Görüntüleri							
RMS (nm)	6.43	7.40	6.08	5.70	6.80	5.67	9.06
Yüzey Direnci ($M\Omega/\square$)	0.90±0.63	1.26±0.95	1.53±0.80	2.14±1.89	0.98±0.31	2.19±1.12	2.10±0.14
%T (555 nm)	96.96	96.56	95.18	95.17	95.17	95.13	96.76
%T (350-750nm)	96.90	96.10	95.03	94.69	94.75	94.80	96.60

Çizelge 4.14 Referans PEDOT-PSS ve etilen glikol (EG) çözgeni içerisinde PEDOT-PSS ve PEDOT-PSS:mGO kompozit filmlerinin AFM faz görüntüleri, pürüzlülük (nm), yüzey direnç ($M\Omega/\square$) ve geçirgenlik değerleri (%T) [PEDOT-PSS:çözgen seyrelme oranı 1:1 ve kompozit filmlerdeki mGO kütlece (kt) bileşen oranı kt%0.05 dir]

Parametre	Etilen Glikol (EG)						
	Al4083	Al4083:DPRYL-GO	Al4083:DHA-GO	Al4083:DOA-GO	Al4083:nPRYL-GO	Al4083:2EHA-GO	Al4083:PRPOHA-GO
AFM Faz Görüntüleri							
RMS (nm)	5.18	5.66	6.85	9.96	5.37	6.89	5.27
Yüzey Direnci ($M\Omega/\square$)	2.19±0.05	2.67±1.73	2.8±0.04	4.14±0.48	2.56±1.53	4.34±2.1	2.18±1.10
%T (555 nm)	94.37	95.42	95.02	95.72	96.22	97.55	97.58
%T (350-750nm)	94.43	95.41	94.84	95.47	96.16	97.47	97.50

Çizelge 4.15 Referans PEDOT-PSS ve izopropil alkol (i-PA) çözgeni içerisinde PEDOT-PSS ve PEDOT-PSS:mGO kompozit filmlerinin AFM faz görüntüleri, pürüzlülük (nm), yüzey direnç ($M\Omega/\square$) ve geçirgenlik değerleri (%T) [PEDOT-PSS:çözgen seyrelme oranı 1:1 ve kompozit filmlerdeki mGO kütlece (kt) bileşen oranı kt%0.05 dir]

Parametre	İsopropil alkol (İPA)				
	Al4083	Al4083:DHA-GO	Al4083:DOA-GO	Al4083:nPRYL-GO	Al4083:2EHA-GO
AFM Faz Görüntüleri					
RMS (nm)	1.18	1.21	1.48	1.18	1.21
Yüzey Direnci ($M\Omega/\square$)	15.3±8.94	5.52±2.19	6.10±0.16	4.18±0.72	7.40±0.92
%T (555 nm)	96.10	94.98	94.50	97.75	95.93
%T (350-750nm)	95.82	94.64	94.06	97.62	95.60

5. SONUÇ

Kimyasal sentez yöntemi ile GO, iGO ve mGO olmak üzere farklı özelliklere sahip grafen türevleri sentezlenmiş ve karakterize edilmiştir. GO sentezinde başlangıç malzemesi olarak kullanılan grafitin tanecik boyutlarındaki değişimin elde edilen GO örneğinin yapısal, elektriksel, morfolojik ve optik özelliklerini değiştirdiği belirlenmiştir. Tanecik boyutunun düşük olduğu durumda elde edilen GO'nun bazal düzleminde daha fazla hidroksil, epoksi ve karbonil grubunun yer aldığı belirlenmiştir. Bu durum tabakalardaki ileri oksidasyonun küçük tanecik boyutlarında kısmen baskılanmış olmasına bağlanmıştır. İleri oksidasyonun engellenmesi için reaksiyon ortamına eklenen H_3PO_4 'ün, küçük tanecik boyutlarında tabakaların bazal düzlemindeki -OH grupları ile etkileşme olasılığının daha yüksek olduğu düşünülmektedir. Bu örneklerde tabakalar arası mesafenin büyük tanecik boyutlu örneklerle kıyasla daha fazla genişlediği belirlenmiştir. Bu durum bazal düzlemdeki fonksiyonel grup miktarlarındaki artışa dayandırılmıştır. Tanecik boyutundaki artış, güdülenen ileri oksidasyon sonucu yapısal kusurların artmasına ve buna bağlı olarak da elde edilen GO'daki tabakaların yanıl boyutlarının küçülmesine sebep olmuştur. Ayrıca GO film yüzey iletkenliklerinin tanecik boyutu artışı ile kısmen arttığı belirlenmiştir. Bazal düzlemdeki oksijenli grup miktarının bu örneklerde nispeten daha az olması ve tabaka düzlemindeki yatay iletkenliklerden sorumlu olan sp^2 kümelerinin görece daha büyük olması iletkenlikteki bu kısmi artışı açıklamaktadır.

GO, hidrazin ve daha ılımlı bir kimyasal olan VitC ile indirgenmiştir. Elde edilen iGO örneklerinin C:O oranları karşılaştırıldığında VitC-iGO örneğindeki indirgenme etkinliğinin H-iGO'dakine kıyasla daha düşük olduğu belirlenmiştir. VitC-iGO örneğinde reaksiyon koşullarının (sıcaklık, süre, pH, indirgeyici derişimi) ve elde edilen ürünün saflaştırma süreçlerinin optimize edilmesi ile C:O oranlarında artış meydana gelmiştir. En optimum koşul; 9.73 mmol (VitC3) VitC'nin kullanıldığı, reaksiyon sıcaklığının 100 °C, reaksiyon süresinin 24 saat ve ortam pH'sının 7 olduğu ve saflaştırma sürecinde $NaOH+HCl+H_2O(60\text{ }^{\circ}C)$ sisteminin kullanıldığı durum olarak belirlenmiş ve C:O oranı 5.4 olarak hesaplanmıştır. Ancak reaksiyon ortam pH'sının NH_4OH ile 12'ye ayarlandığı koşuldaki C:O oranının (6.0) en yüksek olması indirgeme reaksiyonuna azot modifikasyonunun verdiği destek olarak açıklanmıştır. Optimizasyon çalışmaları sonucunda da C:O oranlarının H-iGO'daki değeri aşamamış olması, iGO tabakalarına bağlanan ya da adsorblanan VitC'nin ve onun yükseltgenme ürünü olan dehidroaskorbik asitteki oksijenli grupların varlığına bağlanmıştır. İndirgeme

reaksiyonları sonucunda GO'nun tabaka boyutlarının dikkate değer oranda azaldığı ve hatta H-iGO'da tabakalı yapıların küreselleştiği tespit edilmiştir. Ayrıca, iGO örneklerinden damlatma yöntemi ile elde edilen filmlerin yüzey dirençleri $M\Omega/\square$ mertebesinde olsa da GO'ya ($0.85 M\Omega/\square$) kıyasla kısmen azalmıştır. Tabaka yapılarının korunduğu VitC-iGO filminin yüzey direnci ($0.25 M\Omega/\square$), H-iGO'nunkinden ($0.71 M\Omega/\square$) daha düşüktür. Bu durum tabakalı yapılarda yatay düzlemdeki elektronların delakolizasyon boyunun daha fazla olmasına bağlanmıştır.

C:O oranını daha fazla arttırabilmek için indirgeme reaksiyonları dışında GO farklı zincir uzunluklarına sahip birincil ve ikincil alkil ve alkol aminler ile modifiye edilmiştir. Bu modifikasyon sonucunda tabakalarda %4-27 arasında değişen azot varlığı tespit edilmiştir. Bu durum amin kaynaklarındaki yapısal farklılıklar nedeniyle bazik karakterlerinde oluşabilecek değişimlerin, aminlerin GO ile reaksiyona girme eğilimlerini etkilemesine bağlanmıştır. Bu farklılık modifikasyon sonucu elde edilen mGO'ların tabakalarındaki oksijenli grupların oranlarını da farklı kılmıştır. Ayrıca amin kaynaklarındaki alkil zincir uzunluklarının artması sonucunda C:O oranlarının da arttığı belirlenmiştir. Bu artış amin kaynaklarındaki alkil zincirlerinin sağladığı ek karbon katkısına ve amin modifikasyonunun kısmen de olsa indirgemeyi güdülemesine bağlanmıştır. Gerek sahip olduğu yüksek %N miktarı (%27) ve C:O oranı (7.56), gerekse 400°C 'ye kadar olan yüksek termal dayanımı sebebi ile mGO türevleri arasında en etkin modifikasyona sahip olan örneğin DADOD-GO olduğu belirlenmiştir. Özellikle termal kararlılık davranışının diğer mGO'lardan dikkat çekici bir şekilde farklı olması modifikasyonda kullanılan bu amin kaynağının yapısındaki diamino grupları ve bu grupların GO tabakalarına Bölüm 2.5.1'de belirtilen döngü modeli üzerinden bağlanması ile açıklanmıştır. Diğer taraftan GO'nun amin kaynakları ile modifiye edilmesi sonucunda tabakalı yapıların küreselleştiği gözlemlenmiştir. Bu küreselleşme özellikle kısa alkil zincirli aminlerde daha etkindir. Ayrıca türevlerin dispersiyon kararlılıkları da küreselleşmenin belirginleşmesinde rol almaktadır.

Organik fotonik sistemlere yönelik geliştirilen yeni malzemelerin kullanılacağı uygulama alanlarında performans iyileşmelerine katkı sağlamalarının yanı sıra basit ve ucuz teknikler ile uygulanabilir olmaları da önem taşımaktadır. Bu nedenle sentezlenen GO, iGO ve mGO türevlerinin Hansen çözünürlük parametreleri ve polariteleri birbirlerinden farklı olan DMF, EG ve iPA çözügenleri içindeki dispersiyon kararlılıkları incelenmiştir. GO'nun yüzey gerilimi ve hidrojen bağ kuvvetleri yüksek olan polar protik çözügenlerdeki (H_2O

ve EG) dispersiyon kararlılığının yüksek, polar aprotik bir çözügen olan DMF’de düşük olduğu belirlenmiştir. Polar protik bir çözügen olan iPA’nın ise, sahip olduğu düşük yüzey enerjisi ve hidrojen bağ kuvvetleri nedeniyle GO’nun dispersiyonunda etkin olmadığı belirlenmiştir. GO için farklı çözügenlerde belirlenen tüm dispersiyon kararlılık durumları GO’nun sahip olduğu yüksek yüzey enerjisi ve hidrofobik karakteri ile açıklanmıştır. Sentezlenen iGO ve mGO türevlerinin ise aynı çözügenlerde birbirlerinden ve GO’dan farklı dispersiyon davranışı sergiledikleri ve bu türevlerin dispersiyonu için DMF’in diğer çözügenlerden daha etkin olduğu belirlenmiştir. Bu türevlerin GO’ya kıyasla daha düşük yüzey enerjisine sahip olduğu ve bu sebeple yüzey gerilimi nispeten daha düşük olan ve polaritesi yüksek olan DMF ile kuvvetli etkileşimlere girdiği düşünülmektedir. VitC-iGO örneğinin DMF içindeki kararlılığının, H-iGO’ya göre daha düşük olması VitC’nin yapısında yer alan oksijenli grupların indirgeme sonrası tabaklarda oluşturduğu adsorblanma etkisine bağlanmıştır. Ayrıca mGO türevleri de kendi aralarında kıyaslandığında amin kaynaklarının yapısal farklılıklarına bağlı olarak çözügen türlerine göre dispersiyon davranışlarının da farklılık gösterdiği belirlenmiştir. Alkil zincirlerinin uzaması ile DMF içinde kararlılığın arttığı, EG içinde ise azaldığı tespit edilmiştir. Bu durum uzun alkil zincirli türevlerin yüzey enerjilerinin daha düşük olabileceği görüşüne bağlanmıştır. Özellikle uzun alkil zincirli olan iPA içindeki kararlılıkları da iPA’nın düşük yüzey enerjisi ile açıklanabilir. mGO türevlerinin H₂O içinde dispersiyon yeteneklerinin olmadığı belirlenmiş ve bu nedenle kararlılık çalışmaları yapılmamıştır. Ayrıca DADOD-GO örneğinin belirtilen çözügenlerin hiçbirinde dispersiyon yeteneğinin olmadığı tespit edilmiştir. Bu durum tabakalara döngü modeli ile bağlanarak amin kaynağının çözügen etkileşimine katkı sağlamamış olması ile açıklanmaktadır.

Organik fotonik sistemler kapsamındaki bazı uygulama alanlarında PEDOT:PSS polimeri boşluk taşıma katmanı olarak kullanılmakta ve kullanıldıkları aygıtların performans değerlerinde etkin rol aldığı bilinmektedir. Bu nedenle sentezlenen GO ve mGO türevleri PEDOT-PSS’e katkılanmış ve elde edilen PEDOT-PSS:GO ve PEDOT-PSS:mGO kompozitlerinin morfolojik, elektriksel ve optik özellikleri incelenmiştir. PEDOT:PSS’in özellikleri üzerinde katkılanan GO ve mGO türevlerinin etkilerinin yanı sıra içinde disperse edildikleri çözügenlerle olan etkileşimlerinin de aktif rol oynadığı gözlemlenmiştir. EG içindeki GO dispersiyonu PEDOT:PSS’in yüzey pürüzlülüğünü azaltırken, DMF içindeki dispersiyonun ise arttırdığı belirlenmiştir. Ancak her iki çözügen durumunda da GO katkılanmanın yüzey dirençlerini kısmen arttırdığı

belirlenmiştir. Bu artış DMF varlığında ihmal edilebilir bir seviyededir. Bu durum GO ile çözenler arasındaki etkileşimlerin PEDOT-PSS üzerindeki çözen etkilerini zayıflatmış olmasına bağlanmaktadır. H₂O içindeki GO dispersiyonunun katkılandırıldığı durumda ise PEDOT:PSS'in yüzey direncinin 806 MΩ/□'den 506 MΩ/□'e düştüğü gözlemlenmiştir. H₂O'nun PEDOT-PSS ile etkileşime geçmediği ve katkılama sonucu sadece seyreltme etkisi yaptığı görüşü bu durumu açıklamaktadır. DMF ve EG içinde dispersiyon haline getirilen mGO'ların yer aldığı tüm kompozit filmlerde yüzey direnç değerlerinin PEDOT-PSS'inkine kıyasla arttığı belirlenmiştir. Kendi aralarında karşılaştırıldıklarında ise amin kaynağındaki alkil zincir uzunluklarına ve dispersiyon kararlılıklarına bağlı olarak direnç değişimlerinin kısmen ve yüzey pürüzlülük değişimlerinin ise belirgin bir şekilde farklandığı tespit edilmiştir. iPA içinde dispersiyon haline getirilebilen mGO türevlerinin katkılandırıldığı kompozitlerde ise diğer çözenlerdeki durumun tersine yüzey dirençleri dikkate değer bir şekilde azalmış ancak yüzey pürüzlülüklerinde ciddi bir farklılık gözlemlenmemiştir. Tüm bu bulgular sonucunda; kompozit filmlerin özellikleri üzerinde PEDOT-PSS ile GO/mGO arasındaki etkileşimlerin yanı sıra çözen-PEDOT-PSS ve çözen-GO/mGO etkileşimlerinin de aktif bir şekilde rol aldığı anlaşılmaktadır.

6. ÖNERİLER

İleriki çalışmalarda GO, iGO ve mGO türevleri üzerinde yer alan fonksiyonel grupların bu türevlere ait iş fonksiyon değerlerini nasıl manipüle ettiği araştırılmalıdır. Böylece bu örneklerin organik fotonik aygıtların farklı katmanlarındaki kullanım potansiyelleri de ortaya çıkarılmış olacaktır.

GO'nun film yüzeyinde Hidrazin ile indirgenmesi sonucu elde edilen opak ve kalın filmin yüzey iletkenliğinin $\sim 300 \Omega/\square$ civarında olduğu tespit edilmiştir. Ancak optik geçirgenliğe sahip olan ince filmlerde bu değer $M\Omega/\square$ mertebesine yükselmektedir. Bu durum iGO türevlerinin organik fotonik aygıtlarda anot yerine katot malzemesi olarak kullanımlarının uygunluğunu akla getirmektedir. Bu durum araştırılması gereken bir konudur.

Ayrıca bu tez kapsamında mGO sentezinde kullanılan amin kaynaklarının reaksiyon koşulları kontrol altına alındığı noktada kuantum noktacık grafen (QDG) türevi oluşturma potansiyelleri de araştırılmalıdır.

KAYNAKLAR DİZİNİ

- Abdolhosseinzadeh, S., Asgharzadeh, H. and Seop Kim, H.** , 2015, Fast and fully-scalable synthesis of reduced graphene oxide, *Scientific Reports*, 5(10160), 1-7 pp.
- Abdullah, N., Hatano, K., Ando, D., Kubo, M., Koshio, A. and Kokai, F.,** 2015, Solubilization of graphene flakes through covalent modification with well-defined azido-terminated poly(e-caprolactone), *Journal of Applied Polymer Science*, 132(9), 41569 p.
- Amiri, A., Shanbedi, M., Ahmadi, G., Eshghi, H., Kazi, S. N., Chew, B. T., Savari, M., and Zubir, M. N. M.,** 2016, Mass production of highly-porous graphene for high-performance supercapacitors, *Scientific Reports*, 6(32686), 1–11 pp.
- Ang, P. K., Wang, S., Bao, Q., Thong, J. T. L. and Loh, K. P.,** 2009, High-throughput synthesis of graphene by intercalation-exfoliation of graphite oxide and study of ionic screening in graphene transistor, *ACS Nano*, 3(11), 3587–3594 pp.
- Avouris, P. and Dimitrakopoulos, C.,** 2012, Graphene: Synthesis and applications, *Materials Today*, 15(3), 86–97 pp.
- Balandin, A. A., Ghosh, S., Bao, W., Calizo, I., Teweldebrhan, D., Miao, F. and Lau, C. N.,** 2008, Superior thermal conductivity of single-layer graphene, *Nano letters*, 8(3), 902–7 pp.
- Bartnics, R.,** 1994, Engineering dielectrics, In *Engineering dielectrics*, 393–394 pp.
- Becerril, H. A., Mao, J., Liu, Z., Stoltenberg, R. M., Bao, Z. and Chen, Y.,** 2008, Evaluation of solution-processed reduced graphene oxide films as transparent conductors, *ACS Nano*, 2(3), 463–470 pp.
- 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. and Heer, W. A.,** 2006, Electronic Confinement and Coherence in Patterned Epitaxial Graphene, *Science*, 312(5777), 1191–6 pp.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Bergin, S. D., Nicolosi, V., Streich, P. V., Giordani, S., Sun, Z., Windle, A. H., Ryan, P., Niraj, N. P. P., Wang, Z. T. T., Carpenter, L., Blau, W. J., Boland, J. J., Hamilton, J. P. and Coleman, J. N.,** 2008, Towards solutions of single-walled carbon nanotubes in common solvents, *Advanced Materials*, 20(10), 1876–1881 pp.
- Bhowmick, S. and Shenoy, V. B.,** 2008, Edge state magnetism of single layer graphene nanostructures, *Journal of Chemical Physics*, 128(24), 244717 p.
- Bolotin, K. I., Sikes, K. J., Jiang, Z., Klima, M., Fudenberg, G., Hone, J., Kima, P. and Stormer, H. L.,** 2008, Ultrahigh electron mobility in suspended graphene. *Solid State Communications*, 146(9–10), 351–355 pp.
- Bonaccorso, F., Colombo, L., Yu, G., Stoller, M., Tozzini, V., Ferrari, A. C., Ruoff, R. S. and Pellegrini, V.,** 2015, 2D materials. Graphene, related two-dimensional crystals, and hybrid systems for energy conversion and storage, *Science*, 347, 1246501p.
- Bonaccorso, F., Lombardo, A., Hasan, T., Sun, Z., Colombo, L. and Ferrari, A. C.,** 2012, Production and processing of graphene and 2d crystals, *Materials Today*, 15(12), 564–589 pp.
- Bosch-Navarro, C., Walker, M., Wilson, N. R. and Rourke, J. P.,** 2015, Covalent modification of exfoliated fluorographite with nitrogen functionalities, *J. Mater. Chem. C*, 3(29), 7627–7631 pp.
- Botas, C., Álvarez, P., Blanco, C., Santamaría, R., Granda, M., Ares, P., Rodríguez-Reinoso, F. and Menéndez, R.,** 2012a, The effect of the parent graphite on the structure of graphene oxide, *Carbon*, 50(1), 275–282 pp.
- Botas, C., Álvarez, P., Blanco, C., Gutiérrez, M. D., Ares, P., Zamani, R., Arbiol, J., Morante, J. R. and Menéndez, R.,** 2012b, Tailored graphene materials by chemical reduction of graphene oxides of different atomic structure, *RSC Advances*, 2, 9643–9650 pp.
- Bradshaw, M. P., Barril, C., Clark, A. C., Prenzler, P. D., and Scollary, G. R.,** 2011, Ascorbic Acid: A review of its chemistry and reactivity in relation to a wine environment, *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 51, 479–498 pp.
- Brodie, B. C.,** 1859, On the Atomic Weight of Graphite, *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, 149, 249–259 pp.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Buchsteiner, A., Lerf, A. and Pieper, J.**, 2006, Water dynamics in graphite oxide investigated with neutron scattering, *The Journal of Physical Chemistry B*, 110(45), 22328–38 pp.
- Bunch, J. S.**, 2008, Mechanical and Electrical Properties of Graphene Sheets, PhD Thesis, Cornell University, 122p.
- Bykkam, S., Rao K., V., Chakra CH., S. and Thunugunta, T.**, 2013, Synthesis and Characterization of Graphene Oxide and its Antimicrobial Activity Against Klebsiella and Staphylococcus. *International Journal of Advanced Biotechnology and Research*, 4(1), 142–146 pp.
- 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. and Ruoff, R. S.**, 2008, Synthesis and solid-state nmr structural characterization of ¹³c-labeled graphite oxide, *Science*, 321(5897), 1815–1817 pp.
- Cai, W., Piner, R. D., Zhu, Y., Li, X., Tan, Z., Floresca, H. C., Yang, C., Lu, L., Kim, M. J., and Ruoff, R. S.**, 2009, Synthesis of isotopically-labeled graphite films by cold-wall chemical vapor deposition and electronic properties of graphene obtained from such films, *Nano Research*, 2(11), 851–856 pp.
- Chang, H., Wang, G., Yang, A., Tao, X., Liu, X., Shen, Y. and Zheng, Z.**, 2010, A Transparent, Flexible, Low-Temperature, and Solution-Processible Graphene Composite Electrode, *Advanced Functional Materials*, 20(17), 2893–2902 pp.
- Chang, H. and Wu, H.**, 2013, Graphene-Based Nanomaterials: Synthesis, Properties, and Optical and Optoelectronic Applications, *Advanced Functional Materials*, 23(16), 1984–1997 pp.
- ChemistryViews**, "Vitamin C Deficiency-Part3", http://www.chemistryviews.org/details/ezone/5808971/Vitamin_C_Deficiency__Part_3.html (Erişim tarihi: 10 Şubat 2017)
- Chen, D., Li, L. and Guo, L.**, 2011, An environment-friendly preparation of reduced graphene oxide nanosheets via amino acid, *Nanotechnology*, 22(32), 325601 p.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Chen, J. H., Jang, C., Xiao, S., Ishigami, M. and Fuhrer, M. S.,** 2008, Intrinsic and extrinsic performance limits of graphene devices on SiO₂, *Nature Nanotechnology*, 3, 206–209 pp.
- Chen, S., Cai, W., Piner, R. D., Suk, J. W., Wu, Y., Ren, Y., Kang, J. and Ruoff, R. S.,** 2011, Synthesis and characterization of large-area graphene and graphite films on commercial Cu-Ni alloy foils, *Nano Letters*, 11(9), 3519–3525 pp.
- Chen, W., Yan, L. and Bangal, P. R.,** 2010, Preparation of graphene by the rapid and mild thermal reduction of graphene oxide induced by microwaves, *Carbon*, 48(4), 1146–1152 pp.
- Chen, Y., Fu, K., Zhu, S., Luo, W., Wang, Y., Li, Y., Hitz, E., Yao, Y, Dai, J., Wan, J., Danner, V.A., Li, T. and Hu, L.,** 2016, Reduced graphene oxide films with ultrahigh conductivity as Li-ion battery current collectors, *Nano Letters*, 16(6), 3616–3623 pp.
- Chen, Y., Zhang, X., Yu, P. and Ma, Y.,** 2009, Stable dispersions of graphene and highly conducting graphene films: a new approach to creating colloids of graphene monolayers, *Chemical Communications*, 2009(30), 4527–4529 pp.
- Chowdhury, D. R., Singh, C. and Paul, A.,** 2014a, Supplementary information for Role of graphite precursor and sodium nitrate in graphite oxide synthesis, *RSC Advances*, 4(29), S1–S5.
- Chowdhury, D. R., Singh, C. and Paul, A.,** 2014b, Role of graphite precursor and sodium nitrate in graphite oxide synthesis, *RSC Advances*, 4(29), 15138–15145 pp.
- Chua, C. K. and Pumera, M.,** 2014, Chemical reduction of graphene oxide: a synthetic chemistry viewpoint, *Chemical Society Reviews*, 43, 291–312 pp.
- Chua, C. K. and Pumera, M.,** 2016, The reduction of graphene oxide with hydrazine: elucidating its reductive capability based on a reaction-model approach. *Chemical Communications*, 52(1), 72–75 pp.
- Compton, O. C., Dikin, D. A., Putz, K. W., Brinson, L. C. and Nguyen, S. T.,** 2010, Electrically conductive “alkylated” graphene paper via chemical reduction of amine-functionalized graphene oxide paper, *Advanced Materials*, 22(8), 892–896 pp.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Cote, L. J., Cruz-Silva, R. and Huang, J.**, 2009, Flash reduction and patterning of graphite oxide and its polymer composite, *Journal of the American Chemical Society*, 131(31), 11027–32 pp.
- Csanyi, G., Pickard, C., Simons, B. and Needs, R.**, 2007, Graphite intercalation compounds under pressure: A first-principles density functional theory study, *Physical Review B*, 75(085432), 1–4 pp.
- Dai, J., Wang, G., Ma, L. and Wu, C.**, 2015, Study on the surface energies and dispersibility of graphene oxide and its derivatives, *Journal of Materials Science*, 50(11), 3895–3907 pp.
- Dao, T. D. and Jeong, H. M.**, 2015, Graphene prepared by thermal reduction – exfoliation of graphite oxide : Effect of raw graphite particle size on the properties of graphite oxide and graphene, *Materials Research Bulletin*, 70, 651–657 pp.
- Das, B., Voggu, R., Rout, C. S. and Rao, C. N. R.**, 2008, Changes in the electronic structure and properties of graphene induced by molecular charge-transfer, *Chemical Communications*, 2008, 5155–5157 pp.
- Dehsari, H. S., Shalamzari, E. K., Gavgani, J. N., Taromi, F. A. and Ghanbary, S.**, 2014, Efficient preparation of ultralarge graphene oxide using a PEDOT:PSS/GO composite layer as hole transport layer in polymer-based optoelectronic devices, *RSC Adv.*, 4(98), 55067–55076 pp.
- Deng, S. and Berry, V.**, 2016, Wrinkled, rippled and crumpled graphene: An overview of formation mechanism, electronic properties, and applications, *Materials Today*, 19(4), 197–212 pp.
- Deng, W. Q., Xu, X. and Goddard, W. A.**, 2004, New alkali doped pillared carbon materials designed to achieve practical reversible hydrogen storage for transportation, *Physical Review Letters*, 92(16), 166103 p..
- Dey, R. S., Hajra, S., Sahu, R. K., Raj, C. R. and 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), 1787–9 pp.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Dilimon, V. S. and Sampath, S.**, 2011, Electrochemical preparation of few layer-graphene nanosheets via reduction of oriented exfoliated graphene oxide thin films in acetamide–urea–ammonium nitrate melt under ambient conditions, *Thin Solid Films*, 519(7), 2323–2327 pp.
- Dimiev, A. M., Ceriotti, G., Behabtu, N., Zakhidov, D., Pasquali, M., Saito, R. and Tour, J. M.**, 2013, Direct real-time monitoring of stage transitions in graphite intercalation compounds. *ACS Nano*, 7(3), 2773–2780 pp.
- Dimiev, A. M., Ceriotti, G., Metzger, A., Kim, N. D. and Tour, J. M.**, 2016, Chemical mass production of graphene nanoplatelets in ~100% yield, *ACS Nano*, 10(1), 274–279 pp.
- Dimiev, A. M. and Tour, J. M.**, 2014, Mechanism of Graphene Oxide Formation, *ACS Nano*, 8(3), 3060–3068 pp.
- Ding, H., Zhang, S., Chen, J.-T., Hu, X.-P., Du, Z.-F., Qiu, Y.-X. and Zhao, D.-L.**, 2015, Reduction of graphene oxide at room temperature with vitamin C for RGO–TiO₂ photoanodes in dye-sensitized solar cell, *Thin Solid Films*, 584, 29–36 pp.
- Dogan, H. O., Ekinici, D. and Demir, U.**, 2013, Atomic scale imaging and spectroscopic characterization of electrochemically reduced graphene oxide, *Surface Science*, 611, 54–59 pp.
- Dong, X., Su, C. Y., Zhang, W., Zhao, J., Ling, Q., Huang, W., Chen, P. and Li, L. J.**, 2010, Ultra-large single-layer graphene obtained from solution chemical reduction and its electrical properties, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 12(9), 2164–2169 pp.
- Dresselhaus, M. S. and Dresselhaus, G.**, 2002, Advances in Physics Intercalation compounds of graphite, *Advances in Physics*, 51(1), 1–186 pp.
- Dreyer, D. R., Murali, S., Zhu, Y., Ruoff, R. S. and Bielawski, C. W.**, 2011 Reduction of graphite oxide using alcohols, *Journal of Materials Chemistry*, 21(10), 3443–3447 pp.
- Dreyer, D. R., Park, S., Bielawski, C. W. and Ruoff, R. S.**, 2010, The chemistry of graphene oxide, *Chemical Society Reviews*, 39(1), 228–240 pp.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Eda, G. and Chhowalla, M.**, 2010, Chemically derived graphene oxide: towards large-area thin-film electronics and optoelectronics, *Advanced Materials*, 22, 2392–2415 pp.
- Eigler, S., Enzelberger-Heim, M., Grimm, S., Hofmann, P., Kroener, W., Geworski, A., Dotzer, C., Röckert, M., Xiao, J., Papp, C., Lytken, O., Steinrück, H. P., Müller, P. and Hirsch, A.**, 2013, Wet chemical synthesis of graphene, *Advanced Materials*, 25(26), 3583–3587 pp.
- Emtsev, K. V., Bostwick, A., Horn, K., Jobst, J., Kellogg, G. L., Ley, L., McChesney, J. L., Ohta, T., Reshanov, S. A., Röhrl, J., Rotenberg, E., Schmid, A. K., Waldmann, D., Weber, H. B. and Seyller, T.**, 2009, Towards wafer-size graphene layers by atmospheric pressure graphitization of silicon carbide, *Nature Materials*, 8, 203–207 pp.
- Enoki, T., Suzuki, M. and Endo, M.**, 2003, Graphite Intercalation Compounds and Applications (1st ed.), New York: Oxford University Press Inc.
- Fan, Z. J., Kai, W., Yan, J., Wei, T., Zhi, L. J., Feng, J., Ren, Y. M., Song, L. P. and Wei, F.**, 2011, Facile synthesis of graphene nanosheets via Fe reduction of exfoliated graphite oxide, *ACS Nano*, 5(1), 191–198 pp.
- Fan, Z., Wang, K., Wei, T., Yan, J., Song, L. and Shao, B.**, 2010, An Environmentally Friendly and Efficient Route For The Reduction of Graphene Oxide By Aluminum Powder. *Carbon*, 48(5), 1670–1692 pp.
- Feret, F. R.**, 1998, Determination of the crystallinity of calcined and graphitic cokes by X-ray diffraction. *Analyst*, 123, 595–600 pp.
- Fernández-Merino, M. J., Guardia, L., Paredes, J. I., Villar-Rodil, S., Solís-Fernández, P., Martínez-Alonso, A. and Tascón, J. M. D.**, 2010, Vitamin C Is an Ideal Substitute for Hydrazine in the Reduction of Graphene Oxide Suspensions, *The Journal of Physical Chemistry C*, 114, 6426–6432 pp.
- Ferrari, A. C.**, 2007, Raman spectroscopy of graphene and graphite: Disorder, electron-phonon coupling, doping and nonadiabatic effects, *Solid State Communications*, 143(1–2), 47–57 pp.
- Ferrari, A. C. and Robertson, J.**, 2000, Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon, *Physical Review B*, 61(20), 14095–14107 pp.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Gao, J., Liu, F., Liu, Y., Ma, N., Wang, Z. and Zhang, X.**, 2010, Environment-friendly method to produce graphene that employs vitamin C and amino acid, *Chemistry of Materials*, 22(7), 2213–2218 pp.
- Gao, W.**, 2012, Graphite Oxide: Structure, Reduction and Applications, PhD Thesis, Rice University, 159p.
- Geim, A. K. and Novoselov, K. S.**, 2007, The rise of graphene, *Nature Materials*, 6, 183–191 pp.
- Georgakilas, V., Otyepka, M., Bourlinos, A. B., Chandra, V., Kim, N., Kemp, K. C., Hobza, P., Zboril, R. and Kim, K. S.**, 2012, Functionalization of graphene: Covalent and non-covalent approaches, derivatives and applications, *Chemical Reviews*, 112(11), 6156–6214 pp.
- Georgakilas, V., Tiwari, J. N., Kemp, K. C., Perman, J. A., Bourlinos, A. B., Kim, K. S. and Zboril, R.**, 2016, Noncovalent Functionalization of Graphene and Graphene Oxide for Energy Materials, Biosensing, Catalytic, and Biomedical Applications, *Chemical Reviews*, 116(9), 5464–5519 pp.
- Geoscience News and Information**, "Grafit, Geoscience News and Information", <http://geology.com/minerals/graphite.shtml> (Erişim Tarihi: 3 Şubat 2017)
- Ghosh, S., Calizo, I., Teweldebrhan, D., Pokatilov, E. P., Nika, D. L., Balandin, A. A., Bao, W., Miao, F. and Lau, C. N.**, 2008, Extremely high thermal conductivity of graphene: Prospects for thermal management applications in nanoelectronic circuits, *Applied Physics Letters*, 92(151911), 1–3 pp.
- Goykhman, I., Sassi, U., Desiatov, B., Mazurski, N., Milana, S., De Fazio, D., Eiden, A., Khurgin, J., Shappir, J., Levy, U. and Ferrari, A. C.**, 2016, On-chip integrated, silicon-graphene plasmonic schottky photodetector with high responsivity and avalanche photogain, *Nano Letters*, 16(5), 3005–3013 pp.
- Graphene Squera**, "How to make Graphene?" <https://www.graphenesq.com/whatis/how.asp> (Erişim Tarihi: 10 Şubat 2017)
- Guo, H. L., Wang, X. F., Qian, Q. Y., Wang, F. B. and Xia, X. H.**, 2009, ARTICLE A Green Approach to the Synthesis of Graphene Nanosheets, *ACS nano*, 3(9), 2653–2659 pp.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Gupta, N., Grover, R., Mehta, D. S. and Saxena, K.,** 2015, Efficiency enhancement in blue organic light emitting diodes with a composite hole transport layer based on poly(ethylenedioxythiophene):poly(styrenesulfonate) doped with TiO₂ nanoparticles, *Displays*, 39, 104–108 pp.
- Haar, S., Bruna, M., Lian, J. X., Tomarchio, F., Olivier, Y., Mazzaro, R., Morandi, V., Moran, J., Ferrari, A. C., Beljonne, D., Ciesielski, A. and Samori, P.,** 2016, Liquid-phase exfoliation of graphite into single- and few-layer graphene with α -functionalized alkanes, *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 7(14), 2714–2721 pp.
- Hajjar, Z., Kazemeini, M., Rashidi, A. and Bazmi, M.,** 2016, Graphene based catalysts for deep hydrodesulfurization of naphtha and diesel fuels: A physiochemical study, *Fuel*, 165, 468–476 pp.
- Hansen, C. M.,** 2013, Hansen Solubility Parameters A User's Handbook, *CRC Press* (Vol. 53).
- He, H., Riedl, T., Lerf, A. and Klinowski, J.,** 1996, Solid-state NMR studies of the structure of graphite oxide, *The Journal of Physical Chemistry*, 100(96), 19954–19958 pp.
- He, Q., Wu, S., Yin, Z. and Zhang, H.,** 2012, Graphene-based electronic sensors, *Chemical Science*, 3(6), 1764 pp.
- Heer, W. A., Berger, C., Ruan, M., Sprinkle, M., Li, X., Hu, Y., Zhang, B., Hankinson, J. and Conrad, E.,** 2011, Large area and structured epitaxial graphene produced by confinement controlled sublimation of silicon carbide, *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 108(41), 16900–16905 pp.
- Hernandez, Y., Nicolosi, V., Lotya, M., Blighe, F., Sun, Z., De, S., McGovern, I. T., Holland, B., Byrne, M., Gunko, Y. K., Boland, J. J., Niraj, P., Duesberg, G., Krishnamurti, S., Goodhue, R., Hutchison, J., Scardaci, V., Ferrari, A. C. and Coleman, J. N.,** 2008, High yield production of graphene by liquid phase exfoliation of graphite. *Nature Nanotechnology*, 3(9), 563–568 pp.
- Herrera-Alonso, M., Abdala, A. A., McAllister, M. J., Aksay, I. A. and Prud'homme, R. K.,** 2007, Intercalation and stitching of graphite oxide with diaminoalkanes, *Langmuir*, 23(21), 10644–10649 pp.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Higgins, D., Zamani, P., Yu, A. and Chen, Z.,** 2016, The application of graphene and its composites in oxygen reduction electrocatalysis: a perspective and review of recent progress, *Energy Environmental Science*, 9, 357–390 pp.
- Hou, S., Kasner, M. L., Su, S., Patel, K. and Cuellari, R.,** 2010, Highly Sensitive and Selective Dopamine Biosensor Fabricated with Silanized Graphene, *The Journal of Physical Chemistry C*, 114(35), 14915–14921 pp.
- Hsu, P. L.,** 2008, Choosing a Gate Dielectric for Graphene Based Transistors, Massachusetts Institute of Technology, 97p.
- Huang, C., Li, C. and Shi, G.,** 2012, Graphene based catalysts, *Energy & Environmental Science*, 5(10), 8848–8868 pp.
- Huh, D. S., Basavaraja, C. and Jung, K. W.,** 2012, Polypyrrole/graphene oxide composites with improved conductivity and solubility, *Society of Plastics Engineers*, 1–2 pp.
- Huizar-Felix, A. M., Cruz-Silva, R., Barandiarán, J. M., Garcia-Gutierrez, D. I., Orue, I., Merida, D. and Sepulveda-Guzman, S.,** 2016, Magnetic properties of thermally reduced graphene oxide decorated with PtNi nanoparticles, *Journal of Alloys and Compounds*, 678, 541–548 pp.
- Industrial Mineral Forums&Research,** "Graphite's future: what lies ahead? ", <http://imformed.com/graphites-future-what-lies-ahead/>. (Erişim Tarihi: 3 Şubat 2017).
- Iwan, A. and Chuchmała, A.,** 2012, Perspectives of applied graphene: Polymer solar cells, *Progress in Polymer Science*, 37(12), 1805–1828 pp.
- Jeong, H. K., Noh, H. J., Kim, J. Y., Jin, M. H., Park, C. Y. and Lee, Y. H.,** 2008, X-ray absorption spectroscopy of graphite oxide, *EPL (Europhysics Letters)*, 82(6), 67004.
- Jönsson, S. K. M., Birgersson, J., Crispin, X., Greczynski, G., Osikowicz, W., Denier van der Gon, A. W., Salaneck, W. R. and Fahlman, M.,** 2003, The effects of solvents on the morphology and sheet resistance in poly(3,4-ethylenedioxythiophene)-polystyrenesulfonic acid (PEDOT-PSS) films, *Synthetic Metals*, 139(1), 1–10 pp.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Jr. Hummers, W. S. and Offeman, R. E.**, 1958, Preparation of graphitic oxide, *Journal of the American Chemical Society*, 80(6), 1339–1339 pp.
- Kang, S. J., Lee, G.-H., Yu, Y.-J., Zhao, Y., Kim, B., Watanabe, K., Taniguchi, T., Hone, J., Kim, P. and Nuckolls, C.**, 2014, Organic field effect transistors based on graphene and hexagonal boron nitride heterostructures, *Advanced Functional Materials*, 24, 5157–5163 pp.
- Kauppila, J., Kunnas, P., Damlin, P., Viinikanoja, A. and Kvarnström, C.**, 2013, Electrochemical reduction of graphene oxide films in aqueous and organic solutions, *Electrochimica Acta*, 89, 84–89 pp.
- Kempaiah, R., Salgado, S., Chung, W. L. and Maheshwari, V.**, 2011, Graphene as membrane for encapsulation of yeast cells: protective and electrically conducting (Electronic Supplementary Information), *Chemical Communications*, 47, 11480–11482 pp.
- Kim, J. K., Bae, S., Yi, Y., Park, M. J., Kim, S. J., Myoung, N., Lee, C. L., Hong, B. H. and Park, J. H.**, 2015, Origin of white electroluminescence in graphene quantum dots embedded host/guest polymer light emitting diodes, *Scientific Reports*, 5(111032), 1-11 pp.
- Kim, J. Y., Jung, J. H., Lee, D. E. and Joo, J.**, 2002, Enhancement of electrical conductivity of poly(3,4-ethylenedioxythiophene)/poly(4-styrenesulfonate) by a change of solvents, *Synthetic Metals*, 126(2–3), 311–316 pp.
- Kim, M. C., Hwang, G. S. and Ruoff, R. S.**, 2009, Epoxide reduction with hydrazine on graphene: a first principles study, *The Journal of Chemical Physics*, 131(6), 64704 p.
- Kim, Y. K., Kim, M. H. and Min, D. H.**, 2011, Biocompatible reduced graphene oxide prepared by using dextran as a multifunctional reducing agent, *Chemical Communications*, 47(11), 3195–7 pp.
- Konios, D., Petridis, C., Kakavelakis, G., Sygletou, M., Savva, K., Stratakis, E. and Kymakis, E.**, 2015, Reduced graphene oxide micromesh electrodes for large area, flexible, organic photovoltaic devices, *Advanced Functional Materials*, 25(15), 2213–2221 pp.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Kovtyukhova, N. I., Ollivier, P. J., Martin, B. R., Mallouk, T. E., Chizhik, S. A., Buzaneva, E. V. and Gorchinskiy, A. D.,** 1999, Layer-by-Layer Assembly of Ultrathin Composite Films from Micron-Sized Graphite Oxide Sheets and Polycations, *Chemistry of Materials*, 11(3), 771–778 pp.
- Krane, N.,** 2011, Preparation of Graphene, *Selected Topics in Physics: Physics of Nanoscale Carbon*.
- Krueger, A.,** 2010, Carbon Materials and Nanotechnology, Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.
- Kuila, T., Bose, S., Mishra, A. K., Khanra, P., Kim, N. H. and Lee, J. H.,** 2012, Chemical functionalization of graphene and its applications, *Progress in Materials Science*, 57(7), 1061–1105 pp.
- Kuila, T., Mishra, A. K., Khanra, P., Kim, N. H. and Lee, J. H.,** 2013, Recent advances in the efficient reduction of graphene oxide and its application as energy storage electrode materials, *Nanoscale*, 5(1), 52–71 pp.
- Kumar, N. A., Choi, H. j., Shin, Y. R., Chang, D. W., Dai, L. and Baek, J. B.,** 2012, Polyaniline-Grafted Reduced Graphene Oxide for Efficient Electrochemical Supercapacitors. *ACS Nano*, 6(2), 1715–1723 pp.
- Kwon, W., Kim, Y. H., Lee, C. L., Lee, M., Choi, H. C., Lee, T. W. and Rhee, S. W.,** 2014, Electroluminescence from graphene quantum dots prepared by amidative cutting of tattered graphite, *Nano Letters*, 14(3), 1306–1311 pp.
- Lee, C., Wei, X., Kysar, J. W., & Hone, J.,** 2008, Measurement of the Elastic Properties and Intrinsic Strength of Monolayer Graphene, *Science*, 321, 385–388 pp.
- Lee, I., Kim, G. W., Yang, M. and Kim, T. S.,** 2016, Simultaneously Enhancing the Cohesion and Electrical Conductivity of PEDOT:PSS Conductive Polymer Films using DMSO Additives, *ACS Applied Materials and Interfaces*, 8(1), 302–310 pp.
- Lee, S., Eom, S. H., Chung, J. S. and Hur, S. H.,** 2013, Large-scale production of high-quality reduced graphene oxide, *Chemical Engineering Journal*, 233, 297–304 pp.
- Leffler, J.,** 2012, Towards graphene based transparent conductive coating, MSc Thesis, Lulea University of Technology, 85p.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Lei, Y., Tang, Z., Liao, R. and Guo, B.,** 2011, Hydrolysable tannin as environmentally friendly reducer and stabilizer for graphene oxide, *Green Chemistry*, 13(7), 1655 p.
- Lerf, A., Buchsteiner, A., Pieper, J., Schöttl, S., Dekany, I., Szabo, T. and 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 pp.
- Lerf, A., He, H., Forster, M. and Klinowski, J.,** 1998, Structure of graphite oxide revisited, *The Journal of Physical Chemistry B*, 102(23), 4477–4482 pp.
- Lerf, A., He, H., Riedl, T., Forster, M. and Klinowski, J.,** 1997, ¹³C and ¹H MAS NMR studies of graphite oxide and its chemically modified derivatives, *Solid State Ionics*, 101–103, 857–862 pp.
- Li, J., Liu, C. and Liu, Y.,** 2012, Au/graphene hydrogel: synthesis, characterization and its use for catalytic reduction of 4-nitrophenol. *Journal of Materials Chemistry*, 22(17), 8426–8430 pp.
- Li, J., Zeng, X., Ren, T. and van der Heide, E.,** 2014, The Preparation of Graphene Oxide and Its Derivatives and Their Application in Bio-Tribological Systems, *Lubricants*, 2, 137–161 pp.
- Li, S. S., Tu, K. H., Lin, C. C., Chen, C. W. and Chhowalla, M.,** 2010, Solution-processable graphene oxide as an efficient hole transport layer in polymer solar cells, *ACS nano*, 4(6), 3169–74 pp.
- Li, W., Tang, X. Z., Zhang, H. B., Jiang, Z., Yu, Z. Z., Du, X. S. and Mai, Y. W.,** 2011, Simultaneous surface functionalization and reduction of graphene oxide with octadecylamine for electrically conductive polystyrene composites, *Carbon*, 49(14), 4724–4730 pp.
- Li, X., Cai, W., An, J., Kim, S., Nah, J., Yang, D., Piner, R., Velamakanni, A., Jung, I., Tutuc, E., Banerjee, S. K., Colombo, L. and Ruoff, R. S.,** 2009, Large-area synthesis of high-quality and uniform graphene films on copper foils, *Science*, 324, 1312–1314 pp.
- Lin, C., Chen, K., Ho, J., Cheng, J.-W. J. and Tsiang, R. C.,** 2012, PEDOT:PSS/Graphene Nanocomposite Hole-Injection Layer in Polymer Light-Emitting Diodes, *Journal of Nanotechnology*, 2012, 1–7 pp.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Lin, Z., Liu, Y. and Wong, C. P.**, 2010, Facile fabrication of superhydrophobic octadecylamine-functionalized graphite oxide film, *Langmuir*, 26(20), 16110–16114 pp.
- Liou, Y.-J., Tsai, B.-D. and Huang, W. J.**, 2015, An economic route to mass production of graphene oxide solution for preparing graphene oxide papers, *Materials Science and Engineering: B*, 193, 37–40 pp.
- Liu, F., Wu, L., Song, Y., Xia, W. and Guo, K.**, 2015, Effect of molecular chain length on the properties of amine-functionalized graphene oxide nanosheets/epoxy resins nanocomposites, *RSC Advances*, 5, 45987–45995 pp.
- Liu, H., Zhang, L., Guo, Y., Cheng, C., Yang, L., Jiang, L., Yu, G., Hu, W., Liu, Y. and Zhu, D.**, 2013, Reduction of graphene oxide to highly conductive graphene by Lawesson's reagent and its electrical applications, *Journal of Materials Chemistry C*, 1, 3104–3109 pp.
- Liu, J., Xue, Y. and Dai, L.**, 2012a, Sulfated Graphene Oxide as a Hole-Extraction Layer in High- Performance Polymer Solar Cells, *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 3(14), 1928–1933 pp.
- Liu, J., Xue, Y., Gao, Y., Yu, D., Durstock, M. and Dai, L.**, 2012b, Hole and electron extraction layers based on graphene oxide derivatives for high-performance bulk heterojunction solar cells, *Advanced Materials*, 24(17), 2228–2233 pp.
- Liu, S., Tian, J., Wang, L. and Sun, X.**, 2011, A method for the production of reduced graphene oxide using benzylamine as a reducing and stabilizing agent and its subsequent decoration with Ag nanoparticles for enzymeless hydrogen peroxide detection, *Carbon*, 49(10), 3158–3164 pp.
- Liu, Y. W., Guan, M. X., Feng, L., Deng, S. L., Bao, J. F., Xie, S. Y., Chen, Z., Huang, R. B. and Zheng, L. S.**, 2013, Facile and straightforward synthesis of superparamagnetic reduced graphene oxide-Fe₃O₄ hybrid composite by a solvothermal reaction, *Nanotechnology*, 24(2), 025604–025610 pp.
- Loh, K. P., Bao, Q., Eda, G. and Chhowalla, M.**, 2010, Graphene oxide as a chemically tunable platform for optical applications, *Nature Chemistry*, 2, 1015–1024 pp.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Lonkar, S. P., Deshmukh, Y. S. and Abdala, A. A.,** 2015, Recent advances in chemical modifications of graphene, *Nano Research*, 8(4), 1039–1074 pp.
- Manoj, B. and Kunjomana, A. G.,** 2012, Study of Stacking Structure of Amorphous Carbon by X-Ray Diffraction Technique, *International Journal of Electrochemical Science*, 7, 3127–3134 pp.
- Mao, H. Y., Lu, Y. H., Lin, J. D., Zhong, S., Wee, A. T. S. and Chen, W.,** 2013 Manipulating the electronic and chemical properties of graphene via molecular functionalization, *Progress in Surface Science*, 88(2), 132–159 pp.
- Marcano, D. C., Kosynkin, D. V., Berlin, J. M., Sinitskii, A., Sun, Z., Slesarev, A., Alemany, L. B., Lu, W. and Tour, J. M.,** 2010, Improved synthesis of graphene oxide, *ACS Nano*, 4(8), 4806–4814 pp.
- Matsuo, Y., Miyabe, T., Fukutsuka, T. and Sugie, Y.,** 2007, Preparation and characterization of alkylamine-intercalated graphite oxides, *Carbon*, 45(5), 1005–1012 pp.
- Mattevi, C., Eda, G., Agnoli, S., Miller, S., Mkhoyan, K. A., Celik, O., Mastrogiovanni, D., Granozzi, G., Garfunkel, E. and Chhowalla, M.,** 2009, Evolution of electrical, chemical, and structural properties of transparent and conducting chemically derived graphene thin films, *Advanced Functional Materials*, 19(16), 2577–2583 pp.
- Mei, X. and Ouyang, J.,** 2011, Ultrasonication-assisted ultrafast reduction of graphene oxide by zinc powder at room temperature, *Carbon*, 49(15), 5389–5397 pp.
- Mishra, N., Boeckl, J., Motta, N. and Iacopi, F.,** 2016, Graphene growth on silicon carbide: A review, *Physica Status Solidi A*, 213(9), 2277–2289 pp.
- Mitra, M., Chatterjee, K., Kargupta, K., Ganguly, S. and Banerjee, D.,** 2013, Reduction of graphene oxide through a green and metal-free approach using formic acid, *Diamond and Related Materials*, 37, 74–79 pp.
- Mohan, V. B., Brown, R., Jayaraman, K. and Bhattacharyya, D.,** 2015, Characterisation of reduced graphene oxide: Effects of reduction variables on electrical conductivity, *Materials Science and Engineering: B*, 193, 49–60 pp.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Moon, I. K., Lee, J., Ruoff, R. S. and Lee, H.**, 2010, Reduced graphene oxide by chemical graphitization, *Nature communications*, 1(6), 73 pp.
- Mpbio**, Dehydroascorbic Acid, "Methanol Complex", [http://www4.mpbio.com/ecom/docs/proddata.nsf/\(webtds2\)/100544](http://www4.mpbio.com/ecom/docs/proddata.nsf/(webtds2)/100544) (Erişim Tarihi: 10 Şubat 2017).
- Narasimharao, K.**, 2016, Synthesis of Graphene Oxide by Modified Hummers Method and Hydrothermal Synthesis of Graphene-NiO Nano Composite for Supercapacitor Application, *Journal of Material Sciences & Engineering*, 5(6), 1000284–(1–4).
- Navaee, A. and Salimi, A.**, 2015, Efficient amine functionalization of graphene oxide through the Bucherer reaction: an extraordinary metal-free electrocatalyst for the oxygen reduction reaction, *RSC Advances*, 5(74), 59874–59880 pp.
- Neto Castro, A. H., Guinea, F., Peres, N. M. R., Novoselov, K. S. and Geim, A. K.**, 2009, The electronic properties of graphene, *Reviews of Modern Physics*, 81, 109–162 pp.
- Nevrela, J., Micjan, M., Novota, M., Kovacova, S., Pavuk, M., Juhasz, P., Kovac, J., Jakabovic, J. and Weis, M.**, 2015, Secondary doping in poly(3,4-ethylenedioxythiophene):Poly(4-styrenesulfonate) thin films, *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 53, 1139–1146 pp.
- Ng, Y. H., Iwase, A., Kudo, A. and Amal, R.**, 2010, Reducing Graphene Oxide on a Visible-Light BiVO₄ Photocatalyst for an Enhanced Photoelectrochemical Water Splitting, *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 1(17), 2607–2612 pp.
- Nikolakopoulou, A., Tasis, D., Sygellou, L., Dracopoulos, V., Galiotis, C. and Lianos, P.**, 2013, Study of the thermal reduction of graphene oxide and of its application as electrocatalyst in quasi-solid state dye-sensitized solarcells in combination with PEDOT, *Electrochimica Acta*, 111, 698–706 pp.
- Niyogi, S., Bekyarova, E., Itkis, M. E., McWilliams, J. L., Hamon, M. A. and Haddon, R. C.**, 2006, Solution properties of graphite and graphene, *Journal of the American Chemical Society*, 128(24), 7720–1 pp.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Novoselov, K. S. and Castro Neto, A. H.,** 2012, Two-dimensional crystals-based heterostructures: materials with tailored properties, *Physica Scripta*, T146, 14006 p.
- Novoselov, K. S., Geim, A. K., Morozov, S. V., Jiang, D., Zhang, Y., Dubonos, S. V., Grigorieva, I. V. and Firsov, A. A.,** 2004, Electric field effect in atomically thin carbon films, *Science*, 306(5696), 666–669 pp.
- Novoselov, K. S., Geim, A. K., Morozov, S. V., Jiang, D., Katsnelson, M. I., Grigorieva, I. V., Dubonos, S. V. and Firsov, A. A.,** 2005, Two-dimensional gas of massless Dirac fermions in graphene, *Nature*, 438, 197–200 pp.
- Novoselov, K. S., Jiang, Z., Zhang, Y., Morozov, S. V., Stormer, H. L., Zeitler, U., Maan, J. C., Boebinger, G. S., Kim, P. and Geim, A. K.,** 2007, Room-temperature quantum hall effect in graphene, *Science*, 315(5817), 1379–1379 pp.
- Nozato, S., Nakasuga, A., Wada, T., Yoshitani, H. and Ihara, H.,** 2016, Facile preparation method for polymer and exfoliated graphite composites and their application as conduction-promoting materials, *RSC Advances*, 6, 25776–25779 pp.
- Olson, D. W.,** "Graphite, U.S. Geological Survey", <https://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/graphite/graphmyb04.pdf> (Erişim Tarihi: 3 Şubat 2017).
- Ossila,** "PEDOT:PSS Specifications", <https://www.ossila.com/products/pedot-pss> (Erişim tarihi: 8 Şubat 2017).
- Ouyang, J., Xu, Q., Chu, C. W., Yang, Y., Li, G. and Shinar, J.,** 2004, On the mechanism of conductivity enhancement in poly(3,4-ethylenedioxythiophene):poly(styrene sulfonate) film through solvent treatment, *Polymer*, 45(25), 8443–8450 pp.
- Ouyang, L., Musumeci, C., Jafari, M. J., Ederth, T. and Inganäs, O.,** 2015, Imaging the Phase Separation between PEDOT and Polyelectrolytes during Processing of Highly Conductive PEDOT:PSS Films, *ACS Applied Materials and Interfaces*, 7(35), 19764–19773 pp.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Pan, H., Wang, X., Zhang, Y., Yu, L. and Zhang, Z.**, 2014, Graphene oxides reduced and modified by hydramines - Potentials as electrode materials of supercapacitors and reinforcing agents of waterborne polyurethane, *Materials Research Bulletin*, 59(2014), 117–124 pp.
- Paredes, J. I., Villar-Rodil, S., Martinez-Alonso, A. and Tascon, J. M. D.**, 2008, Graphene Oxide Dispersions in Organic Solvents, *Langmuir*, 24, 10560–10564 pp.
- Park, M. S., Kim, J.-Hu., Jo, Y.-N., Oh, S.-H., Kim, H. and Kim, Y.-J.**, 2011, Incorporation of phosphorus into the surface of natural graphite anode for lithium ion batteries, *Journal of Materials Chemistry*, 21, 17960–17966 pp.
- Park, O. K., Hahm, M. G., Lee, S., Joh, H. I., Na, S. I., Vajtai, R., Lee, J. H., Ku, B. C. and Ajayan, P. M.**, 2012, In situ synthesis of thermochemically reduced graphene oxide conducting nanocomposites, *Nano Letters*, 12(4), 1789–1793 pp.
- Park, S., An, J., Potts, J. R., Velamakanni, A., Murali, S. and Ruoff, R. S.**, 2011, Hydrazine-reduction of graphite- and graphene oxide, *Carbon*, 49, 3019–3023 pp.
- Park, W., Hu, J., Jauregui, L. A., Ruan, X. and Chen, Y. P.**, 2014, Electrical and thermal conductivities of reduced graphene oxide/polystyrene composites, *Applied Physics Letters*, 104(11), 113101 p.
- Pei, S., Zhao, J., Du, J., Ren, W. and Cheng, H. M.**, 2010, Direct reduction of graphene oxide films into highly conductive and flexible graphene films by hydrohalic acids, *Carbon*, 48(15), 4466–4474 pp.
- Peng, Y. Y., Liu, Y. M., Chang, J. K., Wu, C. H., Ger, M. Der, Pu, N. W. and Chang, C. L.**, 2015, A facile approach to produce holey graphene and its application in supercapacitors, *Carbon*, 81(1), 347–356 pp.
- Petrone, N., Dean, C. R., Meric, I., Van Der Zande, A. M., Huang, P. Y., Wang, L., Muller, D., Shepard, K. L. and Hone, J.**, 2012, Chemical vapor deposition-derived graphene with electrical performance of exfoliated graphene, *Nano Letters*, 12(6), 2751–2756 pp.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Petsagkourakis, I., Pavlopoulou, E., Portale, G., Kuropatwa, B. A., Dilhaire, S., Fleury, G. and Hadziioannou, G.**, 2016, Structurally-driven Enhancement of Thermoelectric Properties within Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) thin Films, *Scientific Reports*, 6, 30501 p.
- Pfaffmann, L., Birkenmaier, C., Müller, M., Bauer, W., Mitsch, T., Feinauer, J., Kramer, Y., Scheiba, F., Hintennach, A., Schleid, T., Schmidt, V. and Ehrenberg, H.**, 2016, Investigation of the electrochemically active surface area and lithium diffusion in graphite anodes by a novel OsO₄ staining method, *Journal of Power Sources*, 307, 762–771 pp.
- Pham, V. H., Cuong, T. V., Hur, S. H., Oh, E., Kim, E. J., Shin, E. W. and Chung, J. S.**, 2011, Chemical functionalization of graphene sheets by solvothermal reduction of a graphene oxide suspension in N-methyl-2-pyrrolidone, *Journal of Materials Chemistry*, 21(10), 3371–3377 pp.
- Pinterest**, "Different Allotropes of Carbon", <https://tr.pinterest.com/pin/568298046704276869/> (Erişim Tarihi: 8 Şubat 2017).
- PubChem**, "Dehydroascorbic Acid", https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/dehydroascorbic_acid#section=Top (Erişim Tarihi: 10 Şubat 2017).
- Purewal, J.**, 2010, Hydrogen Adsorption by Alkali Metal Graphite Intercalation Compounds, PhD Thesis, California Institute of Technology, 194p.
- Qi, B., He, L., Bo, X., Yang, H. and Guo, L.**, 2011, Electrochemical preparation of free-standing few-layer graphene through oxidation–reduction cycling, *Chemical Engineering Journal*, 171(1), 340–344 pp.
- Qian, Z., Wang, C., Du, G., Zhou, J., Chen, C., Ma, J., Chen, J. and Feng, H.**, 2012, Multicolour fluorescent graphene oxide by cutting carbon nanotubes upon oxidation, *CrystEngComm*, 14, 4976–4979 pp.
- Qian, Z., Zhou, J., Chen, J., Wang, C., Chen, C. and Feng, H.**, 2011, Nanosized N-doped graphene oxide with visible fluorescence in water for metal ion sensing, *Journal of Materials Chemistry*, 21, 17635–17637 pp.
- Qiu, Y., Guo, F., Hurt, R. and Külaots, I.**, 2014, Explosive thermal reduction of graphene oxide-based materials: Mechanism and safety implications, *Carbon*, 72, 215–223 pp.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Raj, P. G., Rani, V. S., Kanwat, A. and Jang, J.**, 2016, Enhanced organic photovoltaic properties via structural modifications in PEDOT : PSS due to graphene oxide doping, *Materials Research Bulletin*, 74, 346–352 pp.
- Rao, C. N. R. and Sood, A. K.**, 2012, Graphene: Synthesis, Properties and Phenomena, Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.
- Rao, C. N. R., Sood, A. K., Subrahmanyam, K. S. and Govindaraj, A.**, 2009, Graphene: The new two-dimensional nanomaterial, *Angewandte Chemie - International Edition*, 48, 7752–7777 pp.
- Rao, C. N. R., Sood, A. K., Voggu, R. and Subrahmanyam, K. S.**, 2010, Some novel attributes of graphene, *Journal of Physical Chemistry Letters*, 1, 572–580 pp.
- Rao, C. N. R. and Voggu, R.**, 2010, Charge-transfer with graphene and nanotubes, *Materials Today*, 13(9), 34–40 pp.
- Ren, P. G., Yan, D. X., Ji, X., Chen, T. and Li, Z. M.**, 2011, Temperature dependence of graphene oxide reduced by hydrazine hydrate, *Nanotechnology*, 22(5), 55705 p.
- RoyCarbon**, "Amorphous Graphite, RoyalEliteRoyCarbon", <http://www.roycarbon.com/product/amorphous-graphite.html> (Erişim Tarihi: 3 Şubat 2017).
- Ryu, S. H. and Shanmugharaj, A. M.**, 2014, Influence of long-chain alkylamine-modified graphene oxide on the crystallization, mechanical and electrical properties of isotactic polypropylene nanocomposites, *Chemical Engineering Journal*, 244, 552–560 pp.
- Salavagione, H. J., Gómez, M. A. and Martínez, G.**, 2009, Polymeric Modification of Graphene through Esterification of Graphite Oxide and Poly(vinyl alcohol), *Macromolecules*, 42(17), 6331–6334 pp.
- Sanders, S., Cabrero-Vilatela, A., Kidambi, P. R., Alexander-Webber, J. A., Weijtens, C., Braeuninger-Weimer, P., Aria, A. I., Qasim, M. M., Wilkinson, T. D., Robertson, J., Hofmann, S. and Meyer, J.**, 2015, Engineering high charge transfer n-doping of graphene electrodes and its application to organic electronics, *Nanoscale*, 7(30), 13135–13142 pp.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Schniepp, H. C., Li, J., Mcallister, M. J., Sai, H., Herrera-Alonso, M., Adamson, D. H., Prud'homme, R. K., Car, R., Saville, D. A and Aksay, I. A.,** 2006, Functionalized single graphene sheets derived from splitting graphite oxide, *The Journal of Physical Chemistry B*, 110(17), 8535–8539
- Shabalin, I. L.,** 2014, Ultra-high temperature materials I: Carbon (graphene/graphite), Springer Science+Business Media Dordrecht.
- Shahriary, L., and Athawale, A. A.,** 2014, Graphene Oxide Synthesized by using Modified Hummers Approach, *International Journal of Renewable Energy and Environmental Engineering*, 2(1), 58–63.
- Shanmugharaj, A. M., Yoon, J. H., Yang, W. J. and Ryu, S. H.,** 2013, Synthesis, characterization, and surface wettability properties of amine functionalized graphene oxide films with varying amine chain lengths, *Journal of Colloid and Interface Science*, 401(2013), 148–154 pp.
- Shao, G., Lu, Y., Wu, F., Yang, C., Zeng, F. and Wu, Q.,** 2012, Graphene oxide: The mechanisms of oxidation and exfoliation, *Journal of Materials Science*, 47(10), 4400–4409 pp.
- Shao, M., Garrett, M. P., Xu, X., Ivanov, I. N., Wong, S. S. and Hu, B.,** 2011, Effects of single walled carbon nanotubes on the electroluminescent performance of organic light-emitting diodes, *Organic Electronics*, 12(6), 1098–1102 pp.
- Shaw, S.** 2015. Natural graphite: Raw material trends to 2020, Roskill Information Services, https://roskill.com/wp/wp-content/uploads/2015/10/Suzanne_Shaw_Roskill_UNITECR.pdf (Erişim Tarihi: 3 Şubat 2017).
- Shi, S. and Silva, S. R. P.,** 2012, High luminance organic light-emitting diodes with efficient multi-walled carbon nanotube hole injectors, *Carbon*, 50(11), 4163–4170 pp.
- Singh, K., Ohlan, A. and Dhawan, S. K.,** 2012, Polymer-Graphene Nanocomposites: Preparation, Characterization, Properties and Applications, In *Nanocomposites - New Trends and Developments*, 108, 37–71 pp.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Solís-Fernández, P., Rozada, R., Paredes, J. I., Villar-Rodil, S., Fernández-Merino, M. J., Guardia, L., Martínez-Alonso, A. and Tascón, J. M. D.,** 2012, Chemical and microscopic analysis of graphene prepared by different reduction degrees of graphene oxide, *Journal of Alloys and Compounds*, 536(SUPPL.1), S532–S537 pp.
- Solomons, G. and Fryhle, C.,** 2000, Organic Chemistry (Seventh Ed.), John Wiley & Sons Inc.
- Song, M. Y., Yun, Y. S., Kim, N. R. and Jin, H. J.,** 2016, Dispersion stability of chemically reduced graphene oxide nanoribbons in organic solvents, *RSC Advances*, 6(23), 19389–19393 pp.
- Song, Y., Lee, H., Ko, J., Ryu, J., Kim, M. and Sohn, D.,** 2014, Preparation and Characterization of Surfactant-Exfoliated Graphene. *Bulletin of the Korean Chemical Society*, 35(7), 2009–2012 pp.
- Specialchem.com,** "Grafit Tozu İçin Teknik Bilgi Formu", <http://polymer-additives.specialchem.com/product/a-nordmann-rassmann-nord-min-35> (Erişim Tarihi: 31 Ocak 2017)
- Stankovich, S., Dikin, D. A., Dommett, G. H. B., Kohlhaas, K. M., Zimney, E. J., Stach, E. A., Piner, R. D., Nguyen, S. T. and Ruoff, R. S.,** 2006, Graphene-based composite materials, *Nature*, 442, 282–286 pp.
- Stankovich, S., Dikin, D. A., Piner, R. D., Kohlhaas, K. A., Kleinhammes, A., Jia, Y., Wu, Y., Nguyen, S. T. and Ruoff, R. S.,** 2007, Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide, *Carbon*, 45(7), 1558–1565 pp.
- Staudenmaier, L.,** 1898, Verfahren zur Darstellung der Graphitsäure. *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, 31(2), 1481–1487pp.
- Staudenmaier, L.,** 1899, Verfahren zur Darstellung der Graphitsäure, *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, 32(2), 1394–1399 pp.
- Stylianakis, M. M., Stratakis, E., Koudoumas, E., Kymakis, E. and Anastasiadis, S. H.,** 2012, Organic bulk heterojunction photovoltaic devices based on polythiophene-graphene composites, *ACS Applied Materials and Interfaces*, 4(9), 4864–4870 pp.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Sun, L., Yu, H. and Fugetsu, B.**, 2012, Graphene oxide adsorption enhanced by in situ reduction with sodium hydrosulfite to remove acridine orange from aqueous solution, *Journal of Hazardous Materials*, 203–204, 101–110 pp.
- Tang, B., Hu, G., Gao, H. and Hai, L.**, 2015, Application of graphene as filler to improve thermal transport property of epoxy resin for thermal interface materials, *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 85, 420–429 pp.
- Tetsuka, H., Asahi, R., Nagoya, A., Okamoto, K., Tajima, I., Ohta, R. and Okamoto, A.**, 2012, Optically tunable amino-functionalized graphene quantum dots, *Advanced Materials*, 24(39), 5333–5338 pp.
- Thakur, S. and Karak, N.**, 2015, Alternative methods and nature-based reagents for the reduction of graphene oxide: A review, *Carbon*, 94, 224–242 pp.
- Thomas, J. P., Zhao, L., McGillivray, D. and Leung, K. T.**, 2014, High-efficiency hybrid solar cells by nanostructural modification in PEDOT:PSS with co-solvent addition, *Journal of Materials Chemistry A*, 2, 2383–2389 pp.
- Tour, J. M. and Kosynkin, D. V.**, 2012, Highly Oxidized Graphene Oxide and Methods for Production Thereof, United States Patent Application Publication.
- Tran, M. H., Yang, C. S., Yang, S., Kim, I. J. and Jeong, H. K.**, 2014, Influence of graphite size on the synthesis and reduction of graphite oxides, *Current Applied Physics*, 14(SUPPL. 1), S74–S79.
- Tulloch, J., Allen, J., Wibberley, L. and Donne, S.**, 2014, Influence of selected coal contaminants on graphitic carbon electro-oxidation for application to the direct carbon fuel cell, *Journal of Power Sources*, 260, 140–149 pp.
- Tung, V. C., Kim, J., Cote, L. J. and Huang, J.**, 2011, Sticky interconnect for solution-processed tandem solar cells, *Journal of the American Chemical Society*, 133(24), 9262–9265 pp.
- Vallés, C., David Núñez, J., Benito, A. M. and Maser, W. K.**, 2012, Flexible conductive graphene paper obtained by direct and gentle annealing of graphene oxide paper, *Carbon*, 50(3), 835–844 pp.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Varghese, S. S., Lonkar, S., Singh, K. K., Swaminathan, S. and Abdala, A.,** 2015, Recent advances in graphene based gas sensors, *Sensors and Actuators, B: Chemical*, 218, 160–183 pp.
- Veca, L. M., Lu, F., Meziani, M. J., Cao, L., Zhang, P., Qi, G., Qu, L., Shrestha, M. and Sun, Y. P.,** 2009, Polymer functionalization and solubilization of carbon nanosheets, *Chemical Communications*, 2009(18), 2565–2567 pp.
- Voiry, D., Yang, J., Kupferberg, J., Fullon, R., Lee, C., Jeong, H. Y., Shin, H. S. and Chhowalla, M.,** 2016, High-quality graphene via microwave reduction of solution-exfoliated graphene oxide, *Science*, 353(6306), 1413–1416 pp.
- Wan, X., Long, G., Huang, L. and Chen, Y.,** 2011, Graphene - A promising material for Organic Photovoltaic Cells, *Advanced Materials*, 23(45), 5342–58 pp.
- Wan, Y. J., Yang, W. H., Yu, S. H., Sun, R., Wong, C. P. and Liao, W. H.,** 2016, Covalent polymer functionalization of graphene for improved dielectric properties and thermal stability of epoxy composites, *Composites Science and Technology*, 122, 27–35 pp.
- Wang, D. W., Du, A., Taran, E., Lu, G. Q. (Max) and Gentle, I. R.,** 2012, A water-dielectric capacitor using hydrated graphene oxide film, *Journal of Materials Chemistry*, 22(39), 21085–21091 pp.
- Wang, J., Zhou, T., Deng, H., Chen, F., Wang, K., Zhang, Q. and Fu, Q.,** 2013, An environmentally friendly and fast approach to prepare reduced graphite oxide with water and organic solvents solubility, *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 101, 171–176 pp.
- Wang, S., Chia, P. J., Chua, L. L., Zhao, L. H., Png, R. Q., Sivaramakrishnan, S., Zhou, M., Goh, R. G. S., Friend, R. H., Wee, A. T. S. and Ho, P. K. H.,** 2008, Band-like transport in surface-functionalized highly solution-processable graphene nanosheets, *Advanced Materials*, 20(18), 3440–3446 pp.
- Wang, T., Huang, D., Yang, Z., Xu, S., He, G., Li, X., Hu, N., Yin, G., He, D. and Zhang, L.,** 2016, A Review on graphene-based gas/vapor sensors with unique properties and potential applications, *Nano-Micro Letters*, 8(2), 95–119 pp.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Wang, X. H., Kholmanov, I., Chou, H. and Ruoff, R. S.**, 2015, Simultaneous Electrochemical Reduction and De lamination of Graphene Oxide Films, *ACS Nano*, 9(9), 8737–8743 pp.
- Wang, X., Zhi, L. and Müllen, K.**, 2008, Transparent, conductive graphene electrodes for dye-sensitized solar cells, *Nano letters*, 8(1), 323–7 pp.
- Wattanaprayoon, C.**, 2011, Graphite Exfoliation By Supercritical Carbon Dioxide Extraction, MSc Thesis, Michigan Technological University, 153p.
- Web of Science**, "Graphene Topics", https://apps.webofknowledge.com/Search.do?product=WOS&SID=2E6RcHE81iudfLoKWD&search_mode=GeneralSearch&prID=288b9965-2619-4119-87f3-8e6564e1be37 (Erişim Tarihi: 10 Şubat 2017).
- Wei, Y. and Sun, Z.**, 2015, Liquid-phase exfoliation of graphite for mass production of pristine few-layer graphene, *Current Opinion in Colloid and Interface Science*, 20(5–6), 311–321 pp.
- Wei, Z., Wang, D., Kim, S., Kim, S. Y., Hu, Y., Yakes, M. K., Laracuate, A. R., Dai, Z., Marder, S. R., Berger, C., King, W. P., de Heer, W. A., Sheehan, P. E. and Riedo, E.**, 2010, Nanoscale tunable reduction of graphene oxide for graphene electronics, *Science*, 328(5984), 1373–1376 pp.
- Weller, T. E., Ellerby, M., Saxena, S. S., Smith, R. P. and Skipper, N. T.**, 2005, Superconductivity in the intercalated graphite compounds C₆Yb and C₆Ca, *Nature Physics*, 1, 39–41 pp.
- West, C., Elfakir, C. and Lafosse, M.**, 2010, Porous graphitic carbon: A versatile stationary phase for liquid chromatography, *Journal of Chromatography A*, 1217, 3201–3216 pp.
- Wikipedia**, "Graphite", <https://en.wikipedia.org/wiki/Graphite> (Erişim Tarihi: 3 Şubat 2017).
- Wojtoniszak, M., Chen, X., Kalenczuk, R. J., Wajda, A., Łapczuk, J., Kurzewski, M., Drozdik, M., Chu, P. K. and Borowiak-Palen, E.**, 2012, Synthesis, dispersion, and cytocompatibility of graphene oxide and reduced graphene oxide, *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 89(1), 79–85 pp.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Worldwidegraphite**, "Graphite" <http://www.worldwidegraphite.com/info.htm> (Erişim Tarihi: 3 Şubat 2017).
- Wu, J., Agrawal, M., Becerril, A., Bao, Z., Liu, Z., Chen, K. Y. and Peumans, P.**, 2010, Organic Light-Emitting Diodes on Solution Processed graphene transparent Electrodes, *ACS Nano*, 4(1), 43–48 pp.
- Wu, X., Li, F., Wu, W. and Guo, T.**, 2014, Flexible organic light emitting diodes based on double-layered graphene/PEDOT:PSS conductive film formed by spray-coating, *Vacuum*, 101, 53–56 pp.
- Xiang, Q., Cheng, B. and Yu, J.**, 2015, Graphene-Based Photocatalysts for Solar-Fuel Generation, *Angewandte Chemie - International Edition*, 54(39), 11350–11366 pp.
- Xie, B., Wang, Y., Lai, W., Lin, W., Lin, Z., Zhang, Z., Zou, P., Xu, Y., Zhou, S., Yang, C., Kang, F., Wong, C. P.**, 2016, Laser-processed graphene based micro-supercapacitors for ultrathin, rollable, compact and designable energy storage components, *Nano Energy*, 26, 276–285 pp.
- Xu, C., Shi, X., Ji, A., Shi, L., Zhou, C. and Cui, Y.**, 2015, Fabrication and characteristics of reduced graphene oxide produced with different green reductants, *PLoS ONE*, 10(12), 144842 p.
- Yang, H., Li, F., Shan, C., Han, D., Zhang, Q., Niu, L. and Ivaska, A.**, 2009a, Covalent functionalization of chemically converted graphene sheets via silane and its reinforcement, *Journal of Materials Chemistry*, 19, 4632 p.
- Yang, H., Shan, C., Li, F., Han, D., Zhang, Q. and Niu, L.**, 2009b, Covalent functionalization of polydisperse chemically-converted graphene sheets with amine-terminated ionic liquid, *Chemical Communications*, 2009(26), 3880–3882 pp.
- Yao, B. C., Rao, Y. J., Wang, Z. N., Wu, Y., Zhou, J. H., Wu, H., Fan, M. Q., Cao, X. L., Zhang, W. L., Chen, Y. F., Li, Y. R., Churkin, D., Turitsyn, S. and Wong, C. W.**, 2015, Graphene based widely-tunable and singly-polarized pulse generation with random fiber lasers, *Scientific Reports*, 5(18526), 1–8 pp.
- Yazyev, O. V. and Helm, L.**, 2007, Defect-induced magnetism in graphene, *Physical Review B*, 75(12–15), 125408 (1-5) pp.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Yoon, G., Seo, D. H., Ku, K., Kim, J., Jeon, S. and Kang, K.,** 2015, Factors affecting the exfoliation of graphite intercalation compounds for graphene synthesis, *Chemistry of Materials*, 27(6), 2067–2073 pp.
- Young, A. F. and Kim, P.,** 2009, Quantum interference and Klein tunnelling in graphene heterojunctions, *Nature Physics*, 5, 222–226 pp.
- Yu, J. C., Jang, J. I., Lee, B. R., Lee, G. w., Han, J. T. and Song, M. H.,** 2014, Highly Efficient Polymer-Based Optoelectronic Devices Using PEDOT:PSS and a GO Composite Layer as a Hole Transport Layer, *Applied Materials Interfaces*, 6, 2067–2073 pp.
- Yu, Q., Lian, J., Siriponglert, S., Li, H., Chen, Y. P. and Pei, S. S.,** 2008, Graphene segregated on Ni surfaces and transferred to insulators, *Applied Physics Letters*, 93(113103), 1–4 pp.
- Zeng, X., Yang, J., Zhang, L., Lijuan, C. and Yuan, W.,** 2014, Homogeneous dispersion of high-conductive reduced graphene oxide sheets for polymethylmethacrylate nanocomposites, *Powder Diffraction*, 29(3), 241–247 pp.
- Zhang, J., Yang, H., Shen, G., Cheng, P., Zhang, J. and Guo, S.,** 2010, Reduction of graphene oxide via L-ascorbic acid, *Chemical Communications*, 46(7), 1112–4 pp.
- Zhang, L. L., Zhou, R. and Zhao, X. S.,** 2010, Graphene-based materials as supercapacitor electrodes, *Journal of Materials Chemistry*, 20, 5983–5992 pp.
- Zhang, Y., Tan, Y. W., Stormer, H. L. and Kim, P.,** 2005, Experimental observation of the quantum Hall effect and Berry's phase in graphene, *Nature*, 438, 201–204 pp.
- Zheng, Z., Liu, Y. and Wang, H.,** 2016, Synergistic effect of expandable graphite and intumescent flame retardants on the flame retardancy and thermal stability of polypropylene, *Journal of Materials Science*, 51, 5857–5871 pp.
- Zhong, Y. L., Tian, Z., Simon, G. P. and Li, D.,** 2015, Scalable production of graphene via wet chemistry: Progress and challenges, *Materials Today*, 18(2), 73–78 pp.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Zhou, T., Chen, F., Liu, K., Deng, H., Zhang, Q., Feng, J. and Fu, Q.,** 2011, A simple and efficient method to prepare graphene by reduction of graphite oxide with sodium hydrosulfite, *Nanotechnology*, 22(4), 45704 pp.
- Zhou, X., Zhang, J., Wu, H., Yang, H. and 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 pp.
- Zhu, Y., Murali, S., Cai, W., Li, X., Suk, W. J., Potts, J. R. and Ruoff, R. S.,** 2010, Graphene and graphene oxide: synthesis, properties, and applications, *Advanced Materials*, 22(35), 3906–24 pp.



ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Halide Diker
Medeni Durumu : Evli
E-posta : dikerhalide@gmail.com

EĞİTİM BİLGİLERİ

- 2011 -** Ege Üniversitesi Güneş Enerjisi Enstitüsü, Enerji Anabilim Dalı (Doktora) “*Organik Fotonik Sistemlerde Kullanılabilecek Grafen Oksit Sentezi ve Karakterizasyonu*”
- 2009 - 2011** Ege Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Güneş Enerjisi Anabilim Dalı, (Yüksek Lisans) “*Azot Doplanmış TiO₂ Sentezi ve Fotokatalitik Aktivitesinin İncelenmesi*”
- 2004–2008** Ege Üniversitesi Kimya Bölümü (Lisans) “*Montmorilonit Mineralinin Zeta Potansiyeline İyon Konsantrasyonunun Etkisi*”
- 1997–2004** Gebze Anibal Anadolu Lisesi

İŞ DENEYİMİ

- DYO Boya Fabrikaları – Polimerler ve Bobin Boyaları AR-GE/Polimer Arge Mühendisi - (Nisan 2015 - Ocak 2016)
- DYO Boya Fabrikaları – Polimerler ve Bobin Boyaları AR-GE/Proje Araştırma Görevlisi - (Aralık 2011- Nisan 2015)
- İzmir Bölge Hıfzısıhha Enstitüsü Müdürlüğü - Su Analizleri ve Çevre Lab.- Stajyer (Temmuz - Ağustos 2007)

YAYINLAR

Kitap Bölümleri

1. Canan Varlikli and **Halide Diker**, “Titanium dioxide Nanostructures in New and Emerging Energy Technologies”, Editor: Mahmood Aliofkhazraei, Z.A. Niknam, Handbook of Functional Nanomaterials Volume 3 - Application and Development, Nova Science Publishers, Ltd. New York – USA, 2013.

SCI-, SCI-Expanded

1. **Halide Diker**, Gamze B Durmaz, Hakan Bozkurt, Fatih Yeşil; Canan Varlikli (2017), Controlling the distribution of oxygen functionalities on GO and utilization of PEDOT:PSS/GO composite as hole injection layer of a solution processed blue OLED, *Current Applied Physics*, 17:565-572
2. Gorkem Memisoglu, **Halide Diker**, Canan Varlikli (2016) Solution Processable Graphene Oxide Hole Transport Layers and their Application in P3HT:HHPER Active Layer Based BHJSC, *Turk J Phys*, 39:254-263.
3. **Halide Diker**, Canan Varlikli, Elias Stathatos (2014), N-doped Titania powders prepared by different nitrogen sources and their application in quasi-solid state dye-sensitized solar cells, *International Journal of Energy Research*, 38:908-917.
4. Gorkem Memisoglu, Canan Varlikli, **Halide Diker** (2013), Solution Processed Polyfluorene: Naphthalenediimide:N-doped TiO₂ Hybrids for Ultraviolet Photodetector Applications, *Journal of Electronic Materials*, 42:3502-3511.
5. **Halide Diker**, Canan Varlikli, Koray Mizrak, Aykutlu Dana, (2011) Characterizations and Photocatalytic Activity Comparisons of N-doped nc-TiO₂ Depending on Synthetic Conditions and Structural Differences of Amine Sources, *Energy*, 36:1243-1254.

Ulusal/Uluslararası Bildiri

1. Fatih Yesil, Hakan Bozkurt, **Halide Diker**, Canan Varlikli, Application of PEDOT-PSS and rGO as TCO alternate in a solution processed blue emitting OLED, International Symposium for the 80th Birthday of Prof. Alan J. Heeger (Nobel prize 2000) held at Johannes Kepler University of Linz, Austria, March 21, 2016 (**Poster Sunum**).
2. Hakan Bozkurt, **Halide Diker**, Canan Varlikli, PEDOT-PSS:GO blend as hole transport layer of a solution processed blue emitting OLED, International Symposium for the 80th Birthday of Prof. Alan J. Heeger (Nobel prize 2000) held at Johannes Kepler University of Linz, Austria, March 21, 2016 (**Poster Sunum**).
3. **Halide Diker**, Canan Varlikli, Merve Kiran, Ceylan Zafer, “Synthesis, characterization and utilisation of solution processable graphene oxide dopped

Pedot:PSS as hole transport layer in organic solar cells”, 27-29 April 2015, METU Ankara, TURKEY (*Sözel Sunum*)

4. Gorkem Memisoglu, **Halide Diker**, Canan Varlikli, “P3HT:HHPER active layer based BHJSC with solution processable graphene oxide hole transport layer”, 27-29 April 2015, METU Ankara, TURKEY (*Poster Sunum*)
5. **Halide Diker**, Canan Varlikli “CO₂ Adsorption Ability of N-Doped TiO₂ Nanoparticles” , SOLARTR2014 Konferans ve Sergisi, 19-21 November 2014, Swissotel Büyük Efes, İzmir, TURKEY (*Poster Sunum*)
6. **Halide Diker** and Canan Varlikli “A Modified Route for the Chemical Synthesis and Characterization of GOs”, Graphene and Related Technologies From Laboratory to Industry, 13- 14 October, 2014, Cevahir Hotel Asia in İstanbul, TURKEY (*Poster Sunum*)
7. Cigdem Sahin, **Halide Diker**, Canan Varlikli, Thermal studies of a ruthenium polypyridyl complex on nanocrystalline TiO₂ films, 44th World Chemistry Congress, Istanbul, Turkey 11-16 August 2013 (*Poster Sunum*)
8. **Halide Diker**, Canan Varlikli, Elias Stathatos, Quasi-Solid State Dye-Sensitized Solar Cell Applications of Ndoped TiO₂ Photoanodes, Solar Electricity Conference & Exhibition (SolarTR2), 7-9 November 2012- Dedeman Antalya Hotel&Convention Center, Turkey (*Sözlü Sunum*)
9. Gökrem Memişoğlu, Canan Varlikli, **Halide Diker**, Hybrid Ultraviolet Photodetector Applications in the Concept of Polyfluorene: Naphthalenediimide:N-doped Titanium dioxide, Solar Electricity Conference & Exhibition (SolarTR2), 7-9 November 2012- Dedeman Antalya Hotel&Convention Center, Turkey (*Sözlü Sunum*)
10. Gorkem Memisoglu, Canan Varlikli, **Halide Diker**, Solution Processed Polyfluorene : Naphthalenediimide : Ndoped TiO₂ Hybrids for Ultraviolet Photodetector Applications, 5th International Symposium on Flexible Organic Electronics (ISFOE12) 2-5 July 2012, Thessaloniki, Greece (*Poster Sunum*)

BİLGİSAYAR BİLGİSİ

Windows 98/XP/7, MS Office (Word, Excel, Power Point), Origin

KULLANDIĞI CİHAZLAR:

- FT-IR Spektrometre-Perkin Elmer Spectrum BX

- Diferansiyel Taramalı Kalorimetre- Perkin Elmer Pyris 6 DSC
- Termogravimetrik Analiz Cihazı- Perkin Elmer Pyris 6 TGA
- X-Ray Difraktometre- Rigaku Ultima
- UV-Vis-NIR Spektrofotometre- Perkin Elmer Lambda 950 UV-Vis-NIR
- Atomik Kuvvet Mikroskobu-AFM: Ambios Q-Scope 250
- Mikrodalga Reaksiyon Sistemi- CEM Mars5

ALDIĞI EĞİTİMLER

- **“Ürün Kalite Planlaması (APQP-PPAP)”**, Ağustos, 2014, (1 Gün), DYO A.Ş., İzmir
- **“Hata Türleri ve Etkileri Analizi (Tasarım ve Proses FMEA)”**, Ağustos, 2014, DYO A.Ş., İzmir
- **“Tehlikeli Maddeler Genel Farkındalık Eğitimi (ADR 1.3.2.1)”**, Mayıs, 2014, TUGEM, İzmir
- **“TÜBİTAK TEYDEB Ar-Ge Projesi Yürütme”**, Nisan, 2014 (1Gün), İYTESEM, İzmir
- **“İyi Üretim Uygulamaları (GMP)”**, Temmuz, 2008 (2 Gün), Ege Üniversitesi, İzmir
- **“Boya Üretim Yönetimi”**, Mart, 2008 (2 Gün), Ege Üniversitesi, İzmir
- **“Kozmetik Üretim Yönetimi”**, Kasım, 2007 (2 gün), Ege Üniversitesi, İzmir

EKLER

Ek 1 Farklı Tanecik Boyutlu GO'ların Kullanıldığı PEDOT-PSS:GO Kompozitlerinin AFM Faz Görüntüleri

Ek 2 PEDOT-PSS:GO kompozit filmlerin optik geçirgenlik eğrileri

Ek 3 Miktar Optimizasyonu iGO numunelerinin O1s bağlanma enerjilerini veren XPS spektrumları

Ek 4 Süre Optimizasyonu iGO numunelerinin O1s bağlanma enerjilerini veren XPS spektrumları

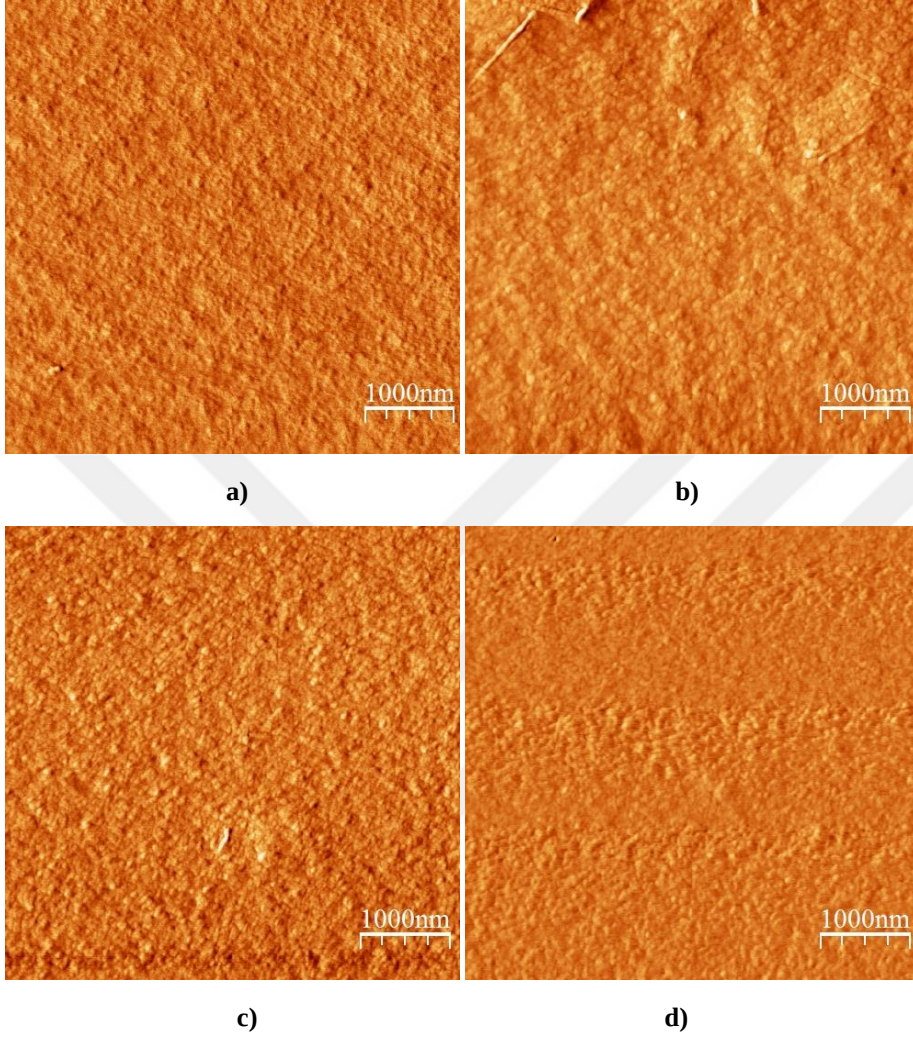
Ek 5 Saflaştırma Optimizasyonu iGO numunelerinin O1s bağlanma enerjilerini veren XPS spektrumları

Ek 6 Sıcaklık Optimizasyonu iGO numunelerinin O1s bağlanma enerjilerini veren XPS spektrumları

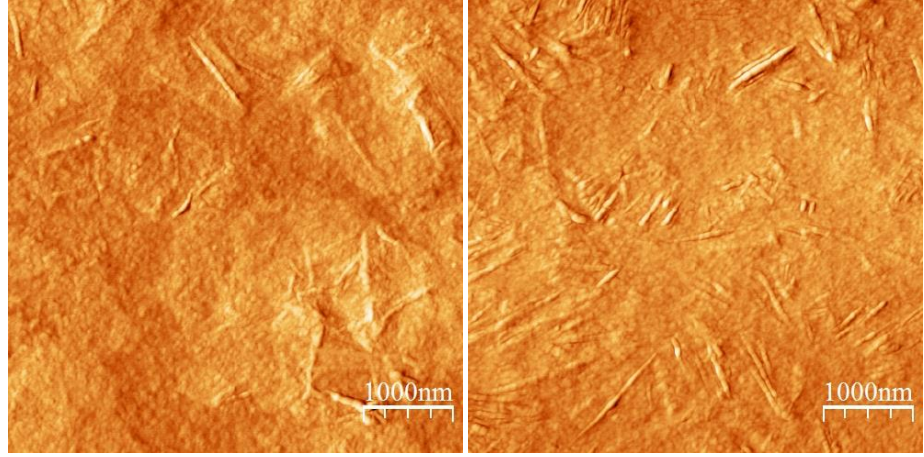
Ek 7 PH Optimizasyonu iGO numunelerinin O1s bağlanma enerjilerini veren XPS spektrumları

Ek 8 mGO ların O1s bağlanma enerjilerini veren XPS spektrumları

Ek 1 Farklı Tanecik Boyutlu GO'ların Kullanıldığı PEDOT-PSS:GO Kompozitlerinin AFM Faz Görüntüleri

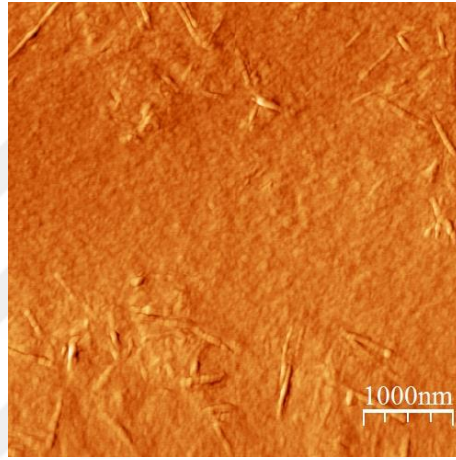


EK1.1 PEDOT-PSS ve PEDOT-PSS:GO* AFM faz görüntüleri **a)** bare PEDOT:PSS, **b)** PEDOT:PSS-GO(25-45), **c)** PEDOT:PSS-GO(45-75) ve **d)** PEDOT:PSS-GO(150) [**Katkılandırılan GO dispersiyon yoğunluğu:0.3 mg/ml*]



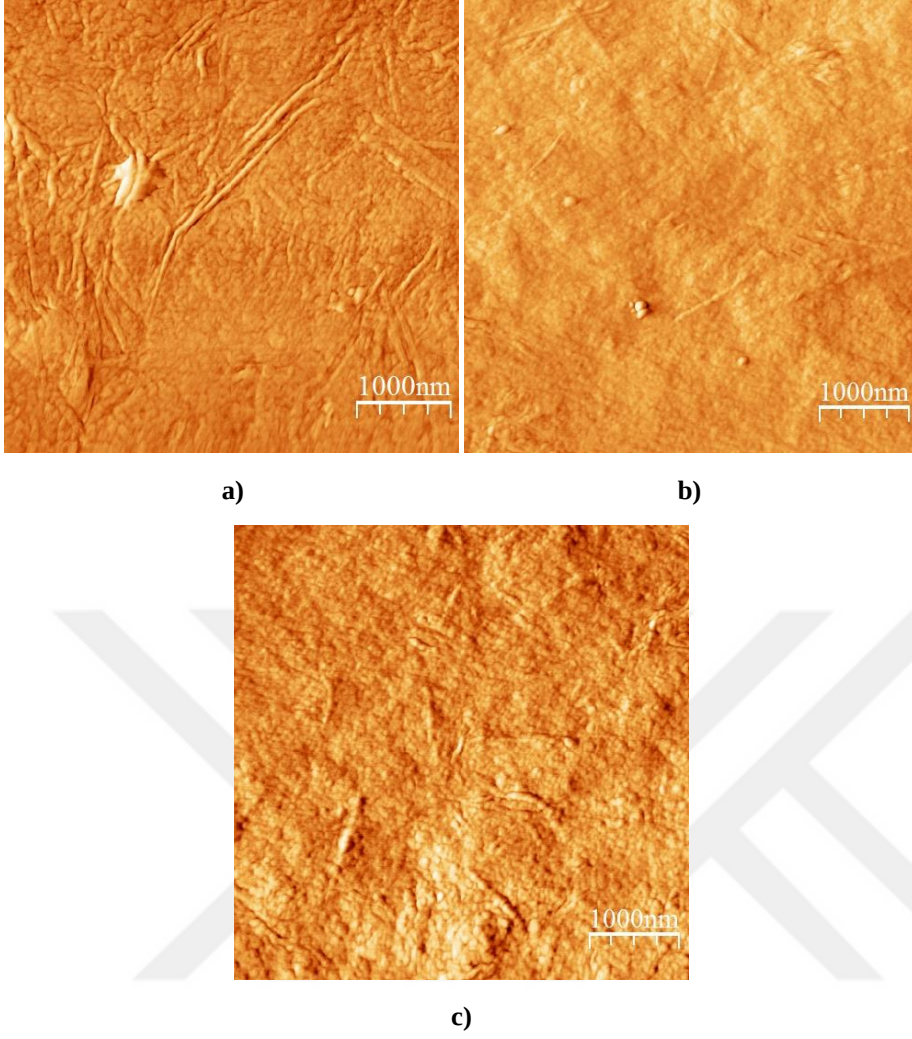
a)

b)



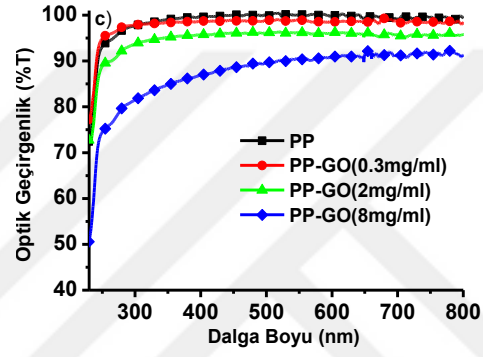
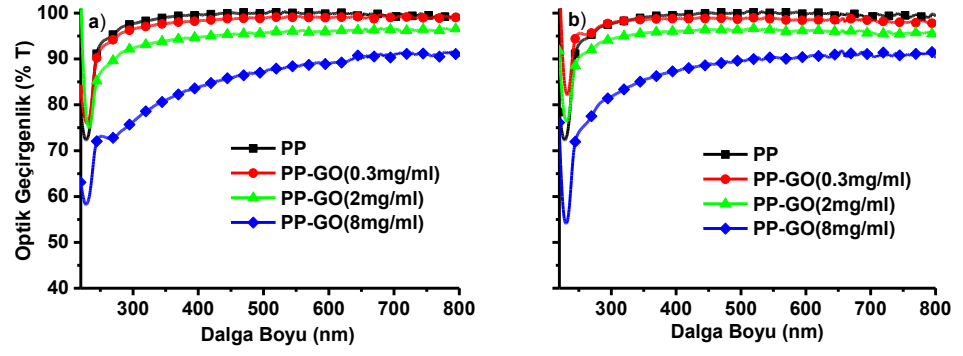
c)

EK1.2 PEDOT-PSS:GO* AFM faz görüntüleri **a)** PEDOT:PSS-GO(25-45), **b)** PEDOT:PSS-GO(45-75) ve **c)** PEDOT:PSS-GO(150) [**Katkılandırılan GO dispersiyon yoğunluğu:2 mg/ml*]

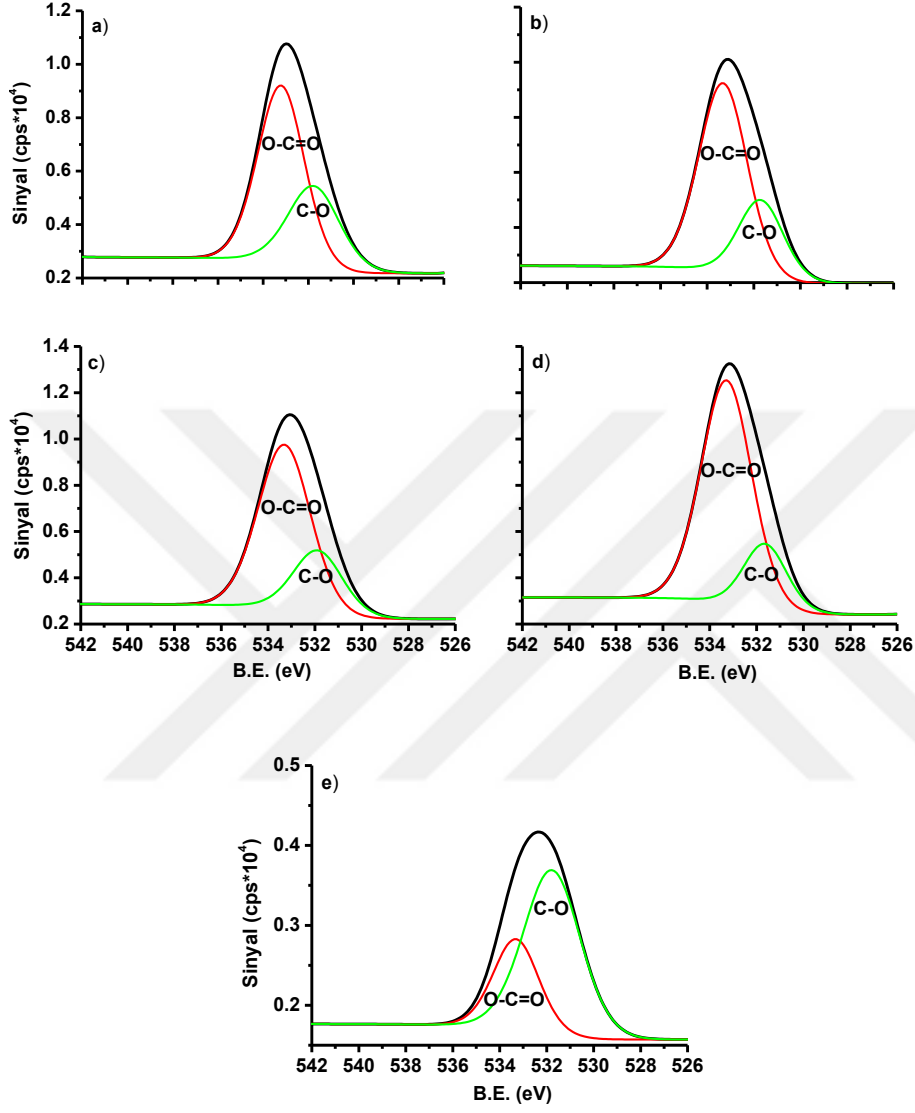


EK1.3 PEDOT-PSS:GO* AFM faz görüntüleri **a)** PEDOT:PSS-GO(25-45), **b)** PEDOT:PSS-GO(45-75) ve **c)** PEDOT:PSS-GO(150) [*Katkılandırılan GO dispersiyon yoğunluğu:8mg/ml]

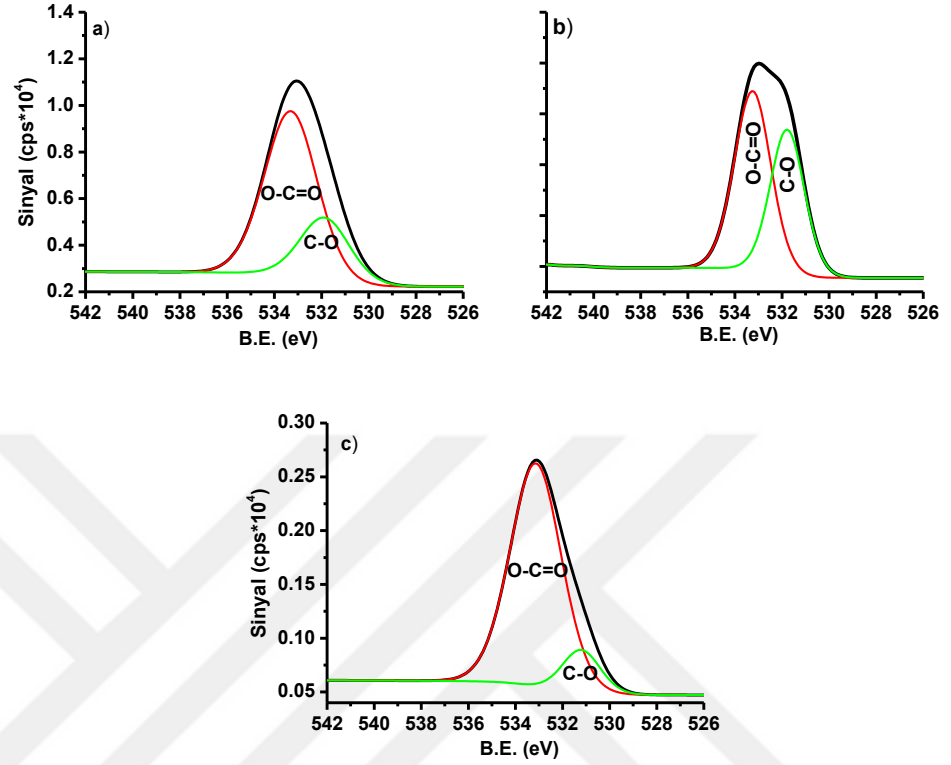
Ek 2 PEDOT-PSS:GO kompozit filmlerin optik geçirgenlik eğrileri



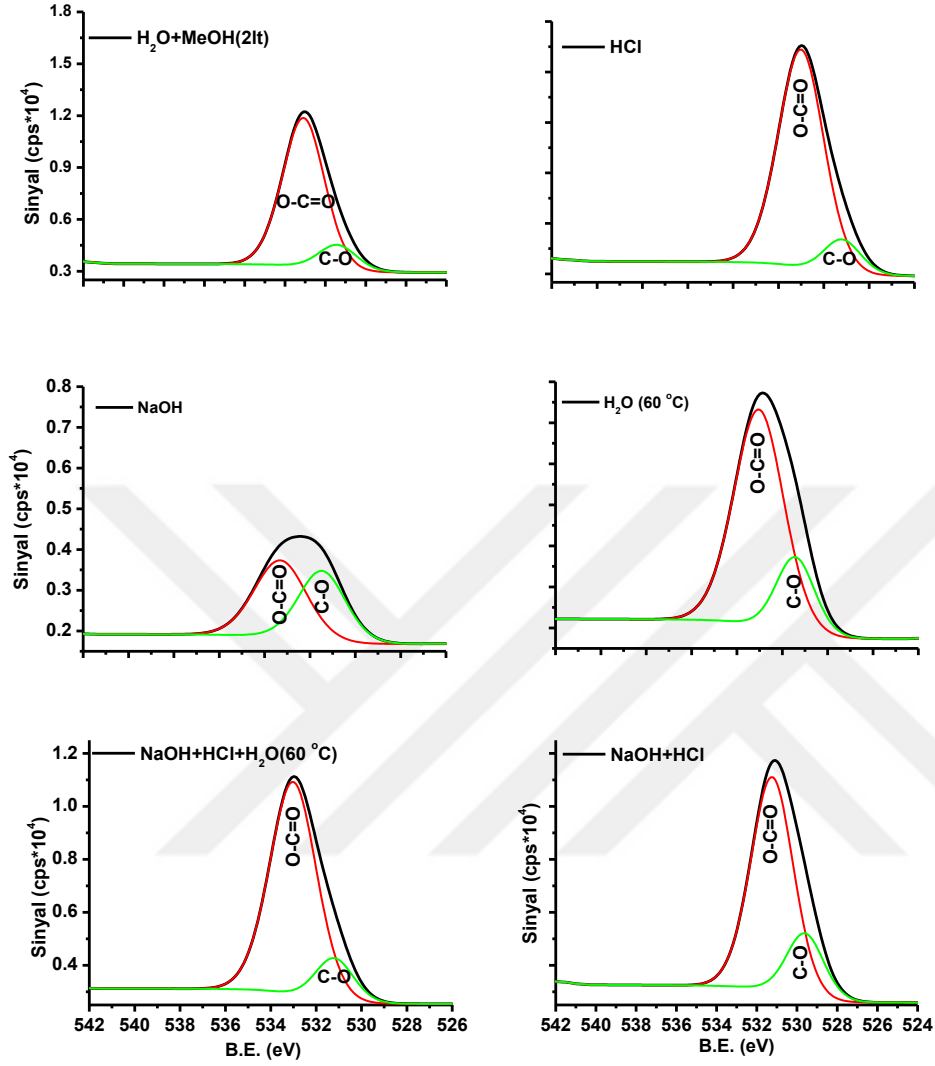
Ek 3 XPS C1 bağlanma enerjileri, **a)** H-iGO, **b)** VitC1-iGO, **c)** VitC2-iGO, **d)** VitC3-iGO ve **e)** VitC4-iGO



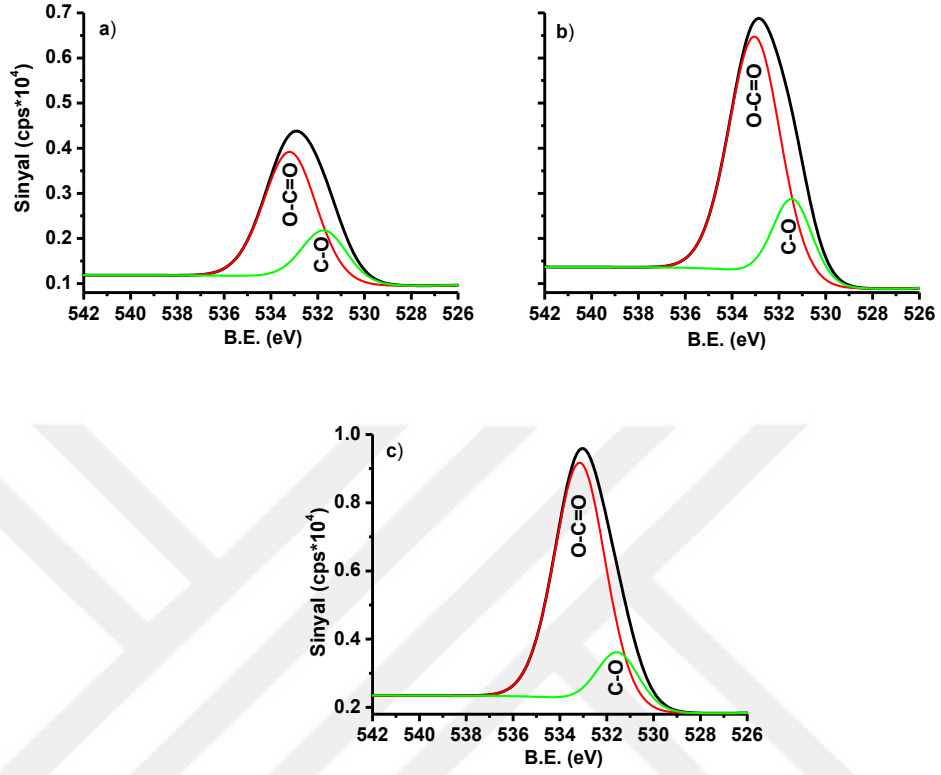
Ek 4 Süre Optimizasyonu iGO numunelerinin O1s bağlanma enerjilerini veren XPS spektrumları XPS O1s bağlanma enerjileri, **a)** VitC3-iGO-24sa, **b)** VitC3-iGO-36sa ve **c)** VitC3-iGO-48sa



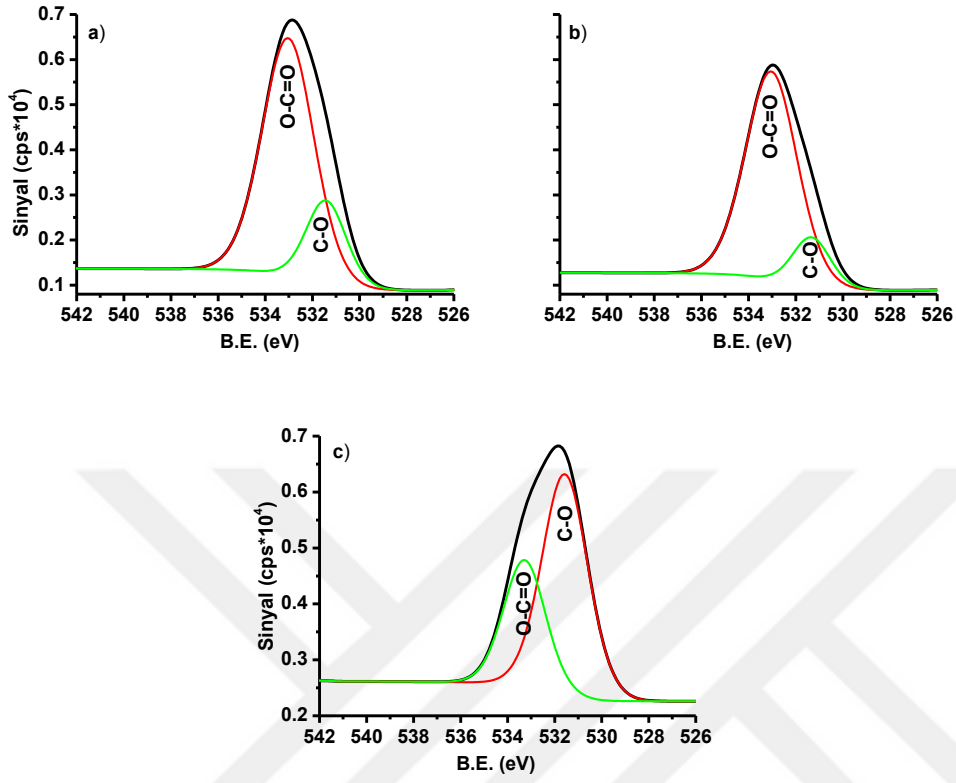
Ek 5 Saflaştırma Optimizasyonu iGO numunelerinin O1s bağlanma enerjilerini veren XPS spektrumları



Ek 6 Sıcaklık Optimizasyonu iGO numunelerinin O1s bağlanma enerjilerini veren XPS spektrumları XPS O1s bağlanma enerjileri, **a)** VitC3-iGO-80 °C **b)** VitC3-iGO-100 °C ve **c)** VitC3-iGO-120 °C



Ek 7 PH optimizasyon numunelerine ait XPS O1s bağlanma enerjileri a) VitC3-iGO-PH7 b) VitC3-iGO-PH9 ve c) VitC3-iGO-PH12



Ek 8 mGO ların O1s bağlanma enerjilerini veren XPS spektrumları

