

T.C.
GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

GRAFİTTEN SENTEZLENEN GRAFEN OKSİT
ÜZERİNDEN GRAFEN İPLİK ELDESİ VE
KARAKTERİZASYONU

MELİK ÖKSÜZ
DOKTORA TEZİ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

GEBZE
2018

T.C.
GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

GRAFİTTEN SENTEZLENEN GRAFEN
OKSİT ÜZERİNDEN GRAFEN İPLİK
ELDESİ VE KARAKTERİZASYONU

MELİK ÖKSÜZ
DOKTORA TEZİ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

DANIŞMANI
PROF. DR. HÜSNÜ YILDIRIM ERBİL

GEBZE
2018

T.R.
GEBZE TECHNICAL UNIVERSITY
GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

**THE PRODUCTION AND
CHARACTERIZATION OF GRAPHENE
FILAMENT VIA GRAPHENE OXIDE
SYNTHESIZED FROM GRAPHITE**

MELİK ÖKSÜZ
**A THESIS SUBMITTED FOR THE DEGREE OF
DOCTOR OF PHILOSOPHY
DEPARTMENT OF CHEMICAL ENGINEERING**

THESIS SUPERVISOR
PROF. DR. HÜSNÜ YILDIRIM ERBİL

GEBZE

2018

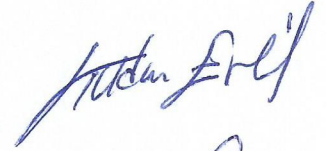
GTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 28/11/2018 tarih ve 2018/58 sayılı kararıyla oluşturulan jüri tarafından 13/12/2018 tarihinde tez savunma sınavı yapılan Melik ÖKSÜZ'ün tez çalışması Kimya Mühendisliği Anabilim Dalında DOKTORA tezi olarak kabul edilmiştir.

JÜRİ

ÜYE

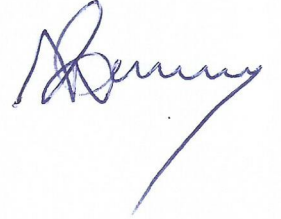
(TEZ DANIŞMANI)

: Prof. Dr. Hüsnü Yıldırım ERBİL



ÜYE

: Prof. Dr. Mahmut Rahim BAYRAMOĞLU



ÜYE

: Prof. Dr. Oğuz OKAY



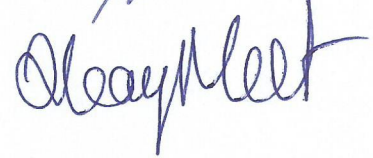
ÜYE

: Doç. Dr. Rezan DEMİR ÇAKAN



ÜYE

: Doç. Dr. Olcay MERT



ONAY

Gebze Teknik Üniversitesi Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun
...../...../..... tarih ve/..... sayılı kararı.

ÖZET

Bu tez çalışmasının amacı, sivil ve askeri uygulamalarda kullanılabilecek mekanik ve elektriksel özelliklere sahip grafen ipliklerin grafitten yaş çekim yöntemi ile üretilmesi ve sistem parametrelerinin iplik özellikleri üzerine etkilerinin belirlenmesidir. Bu amaçla, farklı oksidasyon yöntemleri ile grafitten grafen oksit (GO) sentezi gerçekleştirilmiş ve farklı sistem parametrelerinin uygulandığı yaş çekim sonrasında GO iplikler elde edilmiş ve bunlar farklı kimyasal indirgeme yöntemleri ile grafen ipliklere indirgenmiştir. Hem GO hem de grafen ipliklerin mekanik özellikleri ve grafen ipliklerin elektriksel iletkenlikleri ölçülmüştür. Bu çalışmalar sonunda, grafen ipliklerin çekme dayanımı 89 MPa değerlerinde iken, sistem parametreleri optimize edilerek 256 MPa seviyesine kadar yükseltilmiş, elektriksel iletkenlik değerinin ise 1500 S/m değerinden 14500 S/m değerine kadar artırılması başarılmıştır. Bu değer, kimyasal indirgemeye ek olarak ayrıca termal tavlama işlemi de uygulandığında 25000 S/m seviyelerine kadar artırılabilir. En iyi mekanik ve elektriksel özelliklere sahip grafen iplikler, 16 mg/ml GO dispersiyonundan, çekme gerilimi 1.5 oranında iken ve 15 °C sıcaklıktaki izopropanol banyosunda üretilen GO ipliklerin hidroiyodik/asetik asit ile kimyasal indirgenmesi ile elde edilmiştir. Bu iplikler %5.1 çekme uzamasına sahip olup, bu ipliklerin çekme dayanımı 256 MPa, Young modülü 25.3 GPa ve elektriksel iletkenliği ise 14500 S/m'dir. Ayrıca, tez çalışmaları kapsamında grafen ipliklerin elektriksel iletkenliklerini artırmak için gümüş nanopartikül katkılı iplikler de hazırlanmıştır. Elektriksel iletkenliği 34000 S/m olan bu ipliklerin çekme dayanımı 244 MPa, Young modülü 17.1 GPa ve çekme uzaması ise %5.4'dür. Bu tez çalışmasında elde edilen grafen ipliklerin ve ayrıca gümüş katkılı ipliklerin ölçülen mekanik ve elektriksel özellikleri, literatürde grafen iplik sentezlerinde rapor edilen değerlerin birçoğundan daha ileri seviyededir.

Anahtar Kelimeler: Grafen İplik, Grafen Oksit İplik, Grafen Fiber, Grafen Oksit, Yaş Çekim Yöntemi, Grafitin Oksidasyonu.

SUMMARY

The aim of this thesis is to produce graphene filaments from graphite having mechanical and electrical properties that can be used in civilian and military applications by using wet spinning method and to determine the effects of system parameters on the final filament properties. For this purpose, graphene oxide (GO) was synthesized from graphite by using different chemical oxidation methods. Later GO filaments were produced from the GO dispersion by applying different system parameters. Then, GO filaments were reduced to graphene filaments by chemical reduction and the mechanical properties and electrical conductivities of these filaments were determined. By optimizing the system parameters, the tensile strengths of the graphene filaments increased from 89 MPa to 256 MPa and their electrical conductivities increased from 1500 S/m to 14500 S/m. This electrical conductivity value reached up to 25000 S/m when thermal annealing was applied after the chemical reduction step. The graphene filaments having the best mechanical resistance and electrical conductivity properties were obtained from the GO dispersion with a concentration of 16 mg/ml, under tension (tension rate: 1.5) in isopropyl alcohol bath at 15 °C by using hydriodic acid/acetic acid mixed reduction agent. The tensile strength, Young modulus, elongation at break and electrical conductivities of these filaments were 256 MPa, 25.3 GPa, 5.1% and 14500 S/m respectively. In addition, nanosilver particle added graphene filaments were prepared to increase the electrical conductivity of the filaments up to 34000 S/m and having a tensile strength of 244 MPa, Young modulus of 17.1 GPa and elongation of 5.4%. In this thesis study, the reported properties of both neat and silver added graphene filaments are higher than the previously reported properties of graphene filaments in the existing literature.

Key Words: Graphene Filament, Graphene Oxide Filament, Graphene Fiber, Graphene Oxide, Wet Spinning Method, Oxidation of Graphite.

TEŞEKKÜR

Doktora eğitimim sırasında benden ilgisini, engin bilgi ve tücrübesini esirgemeyen, yaptığım çalışmalarda beni cesaretlendiren ve yol gösteren, çalışma azmi ve başarıları ile bizlere örnek olan çok değerli hocam Prof. Dr. Hüsnü Yıldırım Erbil'e,

Hayatımın her döneminde bana maddi ve manevi her türlü desteğini sağlayan, lisansüstü eğitimim boyunca desteklerini her daim arkamda hissettiğim kıymetli aileme,

Tez çalışmalarım kapsamında, SEM ve EDS analizlerinin gerçekleştirilmesinde bilgisini ve desteğini eksik etmeyen Uzm. Ahmet Nazım'a, XRD karakterizasyonunda yardımları için Sn. Adem Şen'e,

Çalışmalarım boyunca benden dostluğunu, bilgisini ve hoşgörüsünü eksik etmeyen Dr. Fatih Tarlak, Arş. Gör. Ebubekir Sıddık Aydın, Öğr. Gör. Meltem Kasapoğlu Çalık, Dr. Salih Özbay, Dr. Merve Dandan Doğancı, Arş. Gör. Ali Emre Güleç, Ruhi Çiçek, Yasemin Canpolat, Burcu Ünal, Çiğdem Yüceel, Arş. Gör. Kaan Yeşilova, Arş. Gör. Tuğba Öztürk ve tüm Gebze Teknik Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü çalışma arkadaşlarıma,

Sadece doktora çalışmalarım boyunca değil bu yola çıktığımız ilk günden beri sabrı, anlayışı, hoşgörüsü ve sevgisi ile arkamda desteğini her zaman hissettiğim kıymetli eşim Zeynep Demir Öksüz'e ve hayatımıza anlam katan bir gülüşü ile bana tüm sıkıntıları unutturan sevgili oğlum Cihangir Öksüz'e

Bu tez çalışmasını "Grafitten Elde Edilen Grafen Oksit Yolu İle Grafen İplik Üretimi" konulu 115M596 numaralı proje çalışması ile destekleyen TÜBİTAK'a teşekkürü bir borç bilirim.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	v
SUMMARY	vi
TEŞEKKÜR	viii
İÇİNDEKİLER	viii
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	xiii
ŞEKİLLER DİZİNİ	xvi
TABLolar DİZİNİ	xx
1. GİRİŞ	1
1.1. Tezin Amacı, Katkısı ve İçeriği	2
2. GRAFEN	3
2.1. Grafen, Özellikleri ve Kullanım Alanları	3
2.2. Grafen Üretim Yöntemleri	5
2.2.1. Kimyasal buhar çöktürme	6
2.2.2. Epitaksiyel Büyütme	7
2.2.3. Piroliz Yöntemi	8
2.2.4. Eksfoliasyon ve Mikromekanik Bölünme	8
2.2.5. Karbon Nanotüp Açılması	9
2.2.6. Kimyasal Yöntem ile Grafen Eldesi	10
2.2.6.1. Grafitin Kimyasal Oksidasyonu ile Grafen Eldesi	12
2.2.6.1.1. Grafit Oksite Uygulanan Eksfoliasyon Yöntemleri	15
2.2.6.2. Grafen Oksitin Grafene İndirgenmesi	17
2.2.6.2.1. Kimyasal İndirgeme Yöntemleri	17
2.2.6.2.2. Termal İndirgeme Yöntemleri	21
2.2.6.2.3. Diğer İndirgeme Yöntemleri	22
2.3. Makroskopik Grafen Malzemeler	24
3. GRAFEN İPLİKLER	26

3.1. Grafen İplik Üretim Yöntemleri	26
3.1.1. Hidrotermal Yöntem	27
3.1.2. Yaş Çekim Yöntemi	27
3.1.3. Diğer Yöntemler	29
3.2. Yaş Çekim Yöntemi ile Yapılan Grafen Oksit ve Grafen İplik Çalışmaları	30
3.2.1. Katyonik İyon İçeren Kogülasyon Banyolarında Gerçekleştirilen Grafen İplik Çalışmaları	30
3.2.2. Katyonik Emülgatör İçeren Kogülasyon Banyolarında Gerçekleştirilen Grafen İplik Çalışmaları	34
3.2.3. Kogülasyon Banyosu Olarak Organik Solventlerin Kullanıldığı Grafen İplik Çalışmaları	36
4. MATERYAL ve METOT	46
4.1. Kullanılan Malzemeler	46
4.2. Grafen Oksit Sentezi	47
4.2.1. Hummers Bazlı Yöntem ile Grafen Oksit Sentezi	47
4.2.2. Tour Bazlı Yöntemler ile Grafen Oksit Sentezi	49
4.2.2.1. Modifiye Tour-Silva Yöntemi ile Grafen Oksit Sentezi	50
4.2.2.2. Modifiye Tour-GTÜ Yöntemi ile Grafen Oksit Sentezi	52
4.2.2.3. Tour Yöntemi ile Grafen Oksit Sentezi	52
4.2.2.4. Modifiye Tour-Huang Yöntemi ile Grafen Oksit Sentezi	53
4.2.2.5. Oda Sıcaklığında Gerçekleştirilen Tour Yöntemi ile Grafen Oksit Sentezi	53
4.2.3. Sentezlenen Grafen Oksitin Karakterizasyonu	54
4.3. Sentezlenen GO Dispersiyonuna Eksfoliasyon İşleminin Uygulanması	55
4.3.1. Sentezlenen GO Dispersiyonunda Ultrases Kullanarak Partikül Boyutu Kontrolü	56
4.3.2. Sentezlenen GO Dispersiyonun Karbondioksit Ortamında Partikül Boyutu Kontrolü	56
4.4. Yaş Çekim Yöntemi ile Farklı Sistem Parametrelerinde Grafen	58

Oksit İpliklerin Üretilmesi	
4.4.1. Farklı Çapa Sahip Enjektör İğnesi Kullanılarak Yaş Çekim GO İpliklerin Elde Edilmesi	61
4.4.2. Farklı Konsantrasyonlara Sahip GO Dispersiyonlarından Yaş Çekim GO İpliklerin Elde Edilmesi	62
4.4.3. Yaş Çekim Prosesi Esnasında Farklı Oranlarda Uygulanan Çekme Gerilim Altında GO İpliklerin Üretilmesi	62
4.4.4. Yaş Çekim Prosesinde Kullanılan GO Dispersiyona Eksfoliasyon İşlemi Uygulanmasının GO İplik ve Grafen İpliklerin Özelliklerine Etkisi	63
4.4.5. Yaş Çekim Prosesinde Kullanılan Koagülasyon Banyo Cinsinin, GO İplik ve Grafen İpliklerin Özelliklerine Etkisinin İncelenmesi	64
4.4.6. Farklı Oksidasyon Derecesine Sahip Grafen Oksit Dispersiyonlarından GO ve Grafen İplik Eldesi	65
4.4.7. Farklı Partikül Boyutlu Grafen Oksitten Yaş Çekim GO ve Grafen İplik Eldesi	65
4.4.8. Farklı İPA Banyo Sıcaklığında GO ve Grafen İpliklerin Eldesi	65
4.5. Yaş Çekim Grafen Oksit İpliklerin Farklı Yöntemler ile Grafene İndirgenmesi	67
4.6. Katkılı-GO ve Grafen İpliklerin Hazırlanması	68
4.6.1. Gümüş Katkılı GO ve Grafen İpliklerin Hazırlanması	70
4.7. Yaş Çekim GO ve İndirgenmiş Grafen İpliklerin Karakterizasyonu	71
5. BULGULAR ve TARTIŞMA	74
5.1. Grafen Oksit Sentez Çalışmaları	74
5.1.1. Küçük Partikül Boyutlu (~20 µm) Grafitten Grafen Oksit Sentezi	74
5.1.2. Orta Partikül Boyutlu (~150 µm) Grafitten Grafen Oksit Sentezi	75
5.1.3. Büyük Partikül Boyutlu (~500 µm) Grafitten Grafen Oksit Sentezi	83

5.1.4. GO Dispersiyonuna Eksfoliasyon İşleminin Uygulanması	88
5.2. Grafen Oksit İplik Eldesi Çalışmaları	89
5.2.1. Kullanılan Enjektör İğnesi İç Çapının Grafen Oksit İpliklerin Özelliklerine Etkisi	89
5.2.2. Grafen Oksit Başlangıç Konsantrasyonun Grafen Oksit İpliklerin Özelliklerine Etkisi	91
5.2.3. Uygulanan Çekme Gerilimin Grafen Oksit İpliklerin Özelliklerine Etkisi	92
5.2.4. Grafen Oksit Dispersiyonuna Eksfoliasyon İşlemi Uygulanmasının Grafen Oksit İpliklerin Özelliklerine Etkisi	94
5.2.5. Koagülasyon Banyo Cinsinin Grafen Oksit İplik Özelliklerine Etkisi	96
5.2.6. Grafen Oksitin Oksidasyon Derecesinin Grafen Oksit İpliklerin Özelliklerine Etkisi	101
5.2.7. Grafen Oksit Partikül Boyutunun Grafen Oksit İpliklerin Özelliklerine Etkisi	102
5.2.8. Koagülasyon Banyo Sıcaklığının Grafen Oksit İpliklerin Özelliklerine Etkisi	105
5.3. Kimyasal İndirgeme ile Grafen Oksit İplikten Grafen İplik Eldesi	109
5.3.1. Grafen Oksit Başlangıç Konsantrasyonun Grafen İpliklerin Özelliklerine Etkisi	109
5.3.2. Uygulanan Çekme Gerilimin Grafen İpliklerin Özelliklerine Etkisi	111
5.3.3. Grafen Oksit Dispersiyonuna Eksfoliasyon İşlemi Uygulanmasının Grafen İpliklerin Özelliklerine Etkisi	112
5.3.4. Koagülasyon Banyo Cinsinin Grafen İpliklerin Özelliklerine Etkisi	113
5.3.5. Grafen Oksit İpliklerin İndirgenmesinde Kullanılan Kimyasal Ajanının Grafen İpliklerin Özelliklerine Etkisi	117
5.3.6. Grafen Oksitin Oksidasyon Derecesinin Grafen İpliklerin Özelliklerine Etkisi	122
5.3.7. Grafen Oksit Partikül Boyutunun Grafen İpliklerin	123

Özelliklerine Etkisi	
5.3.8. Koagülasyon Banyo Sıcaklığının Grafen İpliklerin Özelliklerine Etkisi	126
5.4. Katkılı Grafen Oksit ve Grafen İpliklerin Eldesi	130
5.4.1. Polimer ve Boraks Katkılı Grafen Oksit ve Grafen İpliklerin Eldesi	130
5.4.2. Gümüş Katkılı Grafen İpliklerin Üretilmesi	134
6. SONUÇLAR	139
KAYNAKLAR	144
ÖZGEÇMİŞ	157
EKLER	158

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

<u>Simgeler ve</u> <u>Kısaltmalar</u>	<u>Açıklamalar</u>
Λ	: Dalga boyu
Σ	: Elektriksel iletkenlik
Ω	: Ohm
μm	: Mikrometre
μS	: Mikrosiemens
B	: Yarı pik genişliği
Θ	: Bragg kırınım açısı
Sn	: Saniye
S	: Siemens
R	: Direnç
Rpm	: Dakikada devir sayısı
Nm	: Nanometre
pH	: Hidrojen potansiyeli
Mg	: Miligram
mL	: Mililitre
MPa	: Megapaskal
L	: Örnek boyu
L_c	: Kristal boyutu
M	: Metre
G	: Gram
$^{\circ}\text{C}$	: Santigrat
D	: Grafen tabakaları arası mesafe
Dk	: Dakika
GPa	: Gigapaskal
V_{banyo}	: Banyo hızı
V_{besleme}	: Besleme hızı
A	: Kesit alanı
AcOH	: Asetik asit

AIBN	: Azobisisobütironitril
APTES	: 3-aminopropil trietoksisilan
AgNO ₃	: Gümüş Nitrat
CaCl ₂	: Kalsiyum klorür
CO ₂	: Karbon dioksit
CTAB	: Setil trimetil amonyum bromür
Cu(NO ₃) ₂	: Bakır Nitrat
CVD	: Kimyasal buhar çöktürme
DMF	: Dimetil formamid
DTAB	: Dodesil trimetil amonyum bromür
EDS	: Enerji dağılımı spektrometresi
FTIR	: Fourier tranform kızılötesi spektroskopisi
GO	: Grafen oksit
H ₂ O ₂	: Hidrojen peroksit
H ₂ SO ₄	: Sülfürik asit
H ₃ PO ₄	: Fosforik asit
HI	: Hidroiyodik asit
HPG	: Hiperdallanmış poligliserol
İPA	: İzopropanol
KClO ₃	: Potasyum perklorat
KMnO ₄	: Potasyum permanganat
KOH	: Potasyum hidroksit
MEK	: Metil etil keton
NaBH ₄	: Sodyum borhidrür
NaNO ₃	: Sodyum Nitrat
NMP	: n-metil-2-pirolidon
PAN	: Poliakrilonitril
PBA	: Polibütil akrilat
PGDM	: Poligilisidil metakrilat
PMMA	: Polimetilmetakrilat
PS	: Polistrien
PVA	: Polivinil alkol
SEM	: Taramalı elektron mikroskobu

SiC : Silisyum karbür
THF : Tetrahidrofuran
Vc : Vitamin C
XRD : X-ray difraksiyonu



ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil No:</u>	<u>Sayfa</u>
2.1: Grafenin yapısal gösterimi.	3
2.2: Grafen ve allotroplarının sematik yapısı.	4
2.3: Grafen sentez yöntemlerinin sematik gösterimi.	5
2.4: CVD yöntemi ile nikel yüzeyinde elde edilen grafen filmin taramalı elektron mikroskop (SEM) görüntüsü.	6
2.5: Karbon nanotüp açılımı ile grafen eldesinin sematik gösterimi.	9
2.6: Grafen oksit yapısı.	10
2.7: Oksidasyon sonucu grafen yapısında meydana gelen defektlerin yapısal gösterimi a) Defekt içeren grafen oksit yapısı, b) Tek tabakalı grafen oksitin geçirimli elektron mikroskop (TEM) görüntüsü.	11
2.8: Hidroyodik asitin muhtemel indirgeme mekanizması.	20
2.9: Makroskobik grafen yapıların dijital görüntüleri a) Grafen film, b) Grafen kağıt, c) Şeffaf grafen ekran, d) Grafen hidrojel.	24
3.1: Yaş çekim yöntemi ile üretilen bazı grafen ipliklerin dijital fotoğrafları.	28
3.2: Düğümlenmiş grafen ipliğin görüntüsü	37
4.1: Hummers yöntemi ile grafitin oksidasyonun farklı aşamalarındaki görüntüsü.	48
4.2: Saf su ile saflaştırma basamağında oluşan iki fazın görüntüsü.	51
4.3: GO partiküllerinin tabakalarına ayrılması (eksfoliasyon) işlemi için kullanılan basınçlı CO ₂ sistemi.	57
4.4: Grafen oksit sentezinden grafen iplik üretimine kadar geçen sürecin sematik gösterimi.	59
4.5: a) Koagülasyon banyosundan çıkarılan yaş ipliğin görüntüsü, b) Paralel çubuklar üzerinde kurutulan GO ipliklerin dijital fotoğrafı, c) 0.5 mg/ml sulu CTAB çözeltisi banyosunda elde edilen grafen oksit ipliğin 50X büyütmede mikroskop görüntüsü fotoğrafı.	60
4.6: Memmert CTC 256 iklimlendirme kabini ve içerisine adapte edilen yaş çekim sistemi.	66
4.7: İpliklerin mekanik testlerinin görüntüleri a) Devotrans BP NN mekanik test cihazı, b) İplik mekanik testleri için hazırlanan kağıt şablonların	71

digital görüntüleri.	
4.8: GO ve grafen ipliklerin SEM ve optik mikroskop görüntüleri (a-c) GO ipliğın 100X büyütmede kesit alanı görüntüsü, (d-f) HI/asetik asit karışımında indirgenmiş grafen ipliğın 100X büyütmede kesit alanı görüntüsü, g) HI/asetik asit karışımında indirgenen grafen ipliğın 1000X büyütmede SEM kesit alanı görüntüsü.	72
5.1: Ortalama partikül boyutu 20 µm olan grafitten elde edilen Modifiye Tour-Silva yöntemi ile sentezlenen grafen okside ait FTIR spektrası.	75
5.2: Ortalama partikül boyutu 150 µm olan grafitten Tour, M. Tour-Silva ve M. Tour-GTÜ yöntemleri ile sentezlenen grafen okside ait FTIR spektrası.	77
5.3: Ortalama partikül boyutu 150 µm olan grafitten Tour, M. Tour-Silva ve M.Tour-GTÜ yöntemleri ile sentezlenen grafen okside ait XRD spektraları.	78
5.4: Grafen oksitin EDS spektrumları a) M.Tour-Silva150, b) M.Tour-GTÜ150.	79
5.5: M.Tour-Silva yöntemi ile sentezlenen grafen okside ait Raman spektroskopisi.	81
5.6: Grafen oksitin DSC eğrisi.	82
5.7: M.Tour-Silva150 numunesine ait dispersiyonların polarize ışık mikroskobu görüntüleri.	83
5.8: Partikül boyutu ortalama 500 µm olan grafitin oksidasyonu sonrası elde edilen karışım ve tam okside olmamış grafitte ait dijital fotoğraflar a) M.Tour-Silva yöntemi ile sentez sonrası tam okside olmamış grafitin sulu asit ortamında elde edilen iki fazlı karışımı, b) Sentez sonrası tam okside olmamış grafit.	84
5.9: Büyük partikül boyutuna sahip grafit kullanılarak oda sıcaklığında gerçekleştirilen Tour yöntemi ve M.Tour-Huang yöntemi ile sentezlenen grafen oksitin XRD sonuçları.	85
5.10: Tour-rt500 ve M.Tour-Huang-rt500 GO örneklerine ait FTIR spektrumu	86
5.11: 18G-21 ve 22G enjektör uçları ile elde edilen GO ipliklerin gerilme-uzama eğrisi.	90

5.12: 27G enjektör ucu ile elde edilen GO ipliğe ait bir mikroskop görüntüsü.	91
5.13: Ultrases uygulanmış GO dispersiyonundan iplik eldesi sırasında meydana gelen görüntü.	95
5.14: 0.5 mg/ml sulu CTAB çözeltisi ve aseton koagülasyon banyosunda elde edilip kurutulan GO ipliklerin FTIR sonuçları.	98
5.15: GO ipliklerin 2000x, 5000x, 10000x büyütmede SEM görüntüleri (a-c) Aseton banyosunda elde edilen GO ipliğe ait SEM görüntüleri, (d-f) 0.5 mg/ml CTAB banyosunda elde edilen GO ipliğe ait SEM görüntüleri, (g-i) 1-propanol banyosunda elde edilen GO ipliğe ait SEM görüntüleri.	100
5.16: Farklı büyütme altında GO iplik yüzeylerinin SEM görüntüleri (a-c) 35 °C IPA banyosunda elde edilen GO iplik, (d-f) 25 °C İPA banyosunda elde edilen GO iplik; (g-i) 15 °C İPA banyosunda elde edilen GO iplik; (j-l) 5 °C IPA banyosunda elde edilen GO iplik.	107
5.17: Farklı büyütme altında GO iplik kesitlerinin SEM görüntüleri (a-b) 35 °C İPA banyosunda elde edilen GO iplik, (c-d) 15 °C İPA banyosunda elde edilen GO iplik.	108
5.18: Yaş Çekim Sistemi ile elde edilen grafen ipliklerin 2000x, 5000x, 10000x büyütmede SEM görüntüleri (a-c) Aseton banyosunda elde edilen grafen ipliğe ait SEM görüntüleri, (d-f) 0.5 mg/ml CTAB banyosunda elde edilen grafen ipliğe ait SEM görüntüleri, (g-i): 1-propanol banyosunda elde edilen grafen ipliğe ait SEM görüntüleri.	116
5.19: İPA banyosunda elde edilen ve HI/asetik asit karışımında indirgenen ve lambayı yakan elektriksel iletken grafen iplik numunesi.	117
5.20: Farklı indirgeme ajanları ile indirgenen grafen ipliklerin 500x ve 2000x büyütmede SEM görüntüleri (a-b) HI ile indirgenen grafen iplik, c-d) HI/Asetik asit ile indirgenen grafen iplik, (e-f) Vc/KOH ile indirgenen grafen iplik, (g-h) Vc ile indirgenen grafen iplik, (i-j) Hidrazin monohidrat ile indirgenen grafen iplik.	120
5.21: Farklı İPA sıcaklıklarında elde edilen GO ipliklerin HI/asetik asit ile indirgemesi ile elde edilen grafen ipliklere ait tipik gerilme-uzama eğrisi.	126
5.22: Farklı büyütme altında indirgenmiş grafen iplik yüzeylerinin SEM görüntüleri (a-c) 35 °C IPA banyosunda elde edilen grafen iplik, (d-f)	127

25 °C IPA banyosunda elde edilen grafen iplik, (g-i) 15 °C IPA banyosunda elde edilen grafen iplik, (j-l) 5 °C IPA banyosunda elde edilen grafen iplik.

- 5.23: Gümüş katkılı grafen ipliklerin SEM ve SEM-EDS analizi (a-c) Gümüş katkılı grafen iplikin farklı büyütme ölçeklerinde SEM görüntüleri, d) SEM görüntülerinden elde edilen gümüş nanopartiküllerin boyut dağılımı, (e-f) Grafen-gümüş katkılı ipliğin EDS analizi. 137
- 5.24: Gümüşnanopartikül katkılı grafen iplik. 138



TABLÖLAR DİZİNİ

<u>Tablo No:</u>	<u>Sayfa</u>
2.1: Literatürde en yaygın kullanılan kimyasal indirgeme ajanları ile indirgenen grafen malzemelerin özellikleri.	18
3.1: Literatürde yaş çekim yöntemi ile elde edilen grafen bazlı ipliklerin özellikleri ve proses koşulları.	42
4.1: Grafen oksit dispersiyonunu santrifüj yoluyla konsantre etme koşulları.	62
5.1: Partikül boyutu 150 µm grafitten farklı yöntemler ile sentezlenen grafen oksit miktarları.	76
5.2: M. Tour-Silva ve M. Tour-GTÜ yöntemleri ile Sentezlenen GO partiküllerinin EDS sonuçları.	79
5.3: İki farklı yöntem ile sentezlenen grafen oksitin ve indirgenmiş grafen filmin su ile temas açısı	80
5.4: Tour-rt500 ve M.Tour-Huang-rt500 grafen oksit örneklerinin ve indirgenmiş grafen filmin su ile temas açısı sonuçları.	87
5.5: 10 mg/ml konsantrasyondaki GO dispersiyonundan, 0.5 mg/ml sulu CTAB koagülasyon banyosunda 18G, 21G, 22G, 25G ve 27G enjektör ile elde edilen GO ipliklerin özellikleri.	90
5.6: Üç farklı konsantrasyona sahip GO dispersiyonundan elde edilen GO ipliklerin özellikleri.	92
5.7: Farklı gerilim oranı uygulanarak 13 mg/ml GO dispersiyonundan aseton ve 0.5 mg/ml sulu CTAB koagülasyon banyosunda elde edilen GO ipliklerin özellikleri.	93
5.8: Süperkritik CO ₂ ve sıvı CO ₂ ile işleme tabi tutulmuş 13 mg/ml GO dispersiyonlarından aseton banyosunda elde edilen GO ipliklerin özellikleri.	95
5.9: Farklı koagülasyon banyolarında elde edilen GO ipliklerin özellikleri.	97
5.10: Suyun kullanılan solventler içerisindeki kütle difüzyon katsayıları.	99
5.11: Oksidasyon derecesi farklı yöntemler ile sentezlenen GO kullanılarak elde edilen grafen oksit ipliklerin özellikleri.	102
5.12: İzopropil alkol koagülasyon banyosunda 16 mg/ml GO	103

dispersiyonundan elde edilen GO ipliklerin özellikleri.	
5.13: Farklı partikül boyutuna sahip GO dispersiyonlarından elde edilen GO iplik özellikleri.	103
5.14: Farklı sıcaklıktaki aseton koagülasyon banyosularında 13 mg/ml GO dispersiyonundan elde edilen GO ipliklerin özellikleri.	105
5.15: Farklı sıcaklıklarda izopropanol banyosunda 13 mg/ml GO dispersiyonundan elde edilen GO ipliklerin özellikleri.	107
5.16: Üç farklı konsantrasyona sahip GO dispersiyonundan yaş çekim yoluyla üretilen GO ipliklerin HI ile indirgenmesi sonucu elde edilen grafen ipliklerin özellikleri.	110
5.17: Farklı gerilim oranı uygulanarak 13 mg/ml GO dispersiyonundan aseton ve 0.5 mg/ml sulu CTAB koagülasyon banyosunda üretilen GO ipliklerin HI ile indirgenmesi sonucu elde edilen grafen ipliklerin özellikleri.	111
5.18: Süperkritik CO ₂ ve sıvı CO ₂ ile işleme tabi tutulmuş 13 mg/ml GO dispersiyonlarından üretilen GO ipliklerin HI ile indirgenmesi sonucu elde edilen grafen ipliklerin özellikleri	113
5.19: Farklı koagülasyon banyolarında 13 mg/ml GO dispersiyonundan, 440 µm enjektör iğnesinden üretilen GO ipliklerin indirgenmesi sonucu elde edilen grafen ipliklerin özellikleri	114
5.20: Farklı indirgeme ajanları ile indirgenen grafen ipliklerin özellikleri.	118
5.21: Termal ve kimyasal yöntem ile indirgenen grafen ipliğin özellikleri	121
5.22: Oksidasyon derecesi farklı yöntemler ile sentezlenen GO kullanılarak üretilen GO ipliklerin HI/Asetik asit ile indirgenmesi sonucu elde edilen grafen ipliklerin özellikleri.	123
5.23: İzopropil alkol koagülasyon banyosunda 16 mg/ml GO dispersiyonundan üretilen GO ipliklerin HI/Asetik asit ile indirgenmesi sonucu elde edilen grafen ipliklerin mekanik özellikleri.	124
5.24: Farklı partikül boyutuna sahip GO dispersiyonlarından üretilen GO ipliklerin HI/Asetik asit ile indirgenmesi sonucu elde edilen grafen iplik özellikleri.	124
5.25: Farklı sıcaklıklarda izopropanol banyosunda 13 mg/ml GO dispersiyonundan elde edilen ve HI/asetik asit ile indirgenmesi ile elde	128

edilen grafen ipliklerin özellikleri.	
5.26: 15 °C izopropanol banyosunda 16 mg/ml GO dispersiyonundan elde edilen ve HI/asetik asit ile indirgenmesi ile elde edilen grafen ipliğin özellikleri ve literatür ile kıyaslanması.	129
5.27: Polimer katkılı grafen ipliklerin özellikleri.	131
5.28: İzopropil alkol koagülasyon banyosunda 13 mg/ml GO dispersiyonundan üretilen GO ipliklerin HI/Asetik asit ile indirgenmesi sonrası kolofan kaplanması ile elde edilen ipliklerin özellikleri.	132
5.29: GO-boraks ipliklerin mekanik özellikleri.	133
5.30: Farklı indirgeme ajanları ile elde edilen katkısız ve gümüş katkılı grafen ipliklerin elektriksel iletkenlik değerleri.	135

1. GİRİŞ

Grafen iplikler, esnek, kolay fonksiyonelleştirilebilir, düşük yoğunluklu ve oldukça iyi elektriksel özelliklere sahiptir. Mekanik özelliklerinin daha ileriye taşınması halinde, bu yönleri ile özellikle uçak ve otomotiv sanayilerinde her yıl pazar payını büyüten poliakrilonitril (PAN) türevli karbon fiberlerin yerini alması beklenmektedir. Ayrıca, esnek ve elektriksel olarak iyi iletken oluşu, grafen iplikleri giyilebilir akıllı tekstil ve giyilebilir elektronik araçların üretimi için önemli bir aday yapmaktadır. İlk kez Çin’de 2011 yılında üretilen grafen iplikler üzerine hem batıda, hem de Çin ve Kore’de kapsamlı araştırmalar başlamış olup, henüz ticari üretim aşamasına gelinememiştir. Türkiye’de ise grafen üzerine çalışmalar uzun süredir devam ederken, grafen oksit (GO) üzerinden iplik (veya elyaf) üretimine son birkaç sene içerisinde başlanılmış ve bu konu üzerine çok az sayıda çalışma yapılmıştır [Ucar et al., 2017], [Bakhtiari et al., 2017]. Gerek dünyada gerekse Türkiye’de yapılan bu çalışmalar küçük ölçekte olup, bu çalışmalarda grafen iplik bazlı sensörler, süperkapasitörler ve giyilebilir elektronik araçlar geliştirilmiştir [Cheng et al., 2013], [Meng et al., 2013], [Cheng et al., 2014a], [Liang et al., 2017], [Wang et al., 2017], [Zheng et al., 2018]. Ayrıca, bu süreçte grafen ipliklerin düşük yoğunluğu ve iyi elektriksel iletkenliği sayesinde bakır sarmallı motorların 1/8 ağırlığı kadar daha düşük ağırlıkta grafen iplik sarmallı motor üretilmiştir [Xu et al., 2016].

2011 yılından bu yana, grafen iplik üretimi düşük maliyeti ve büyük ölçekte üretimler için uygunluğu sebebiyle yoğun olarak yaş çekim yöntemi üzerinden gerçekleştirilmekte ve ancak bu proses ile grafen ipliklerin ticari ürüne dönüşebileceği beklenmektedir [Cong et al., 2012], [Jailli et al., 2013], [Chen et al., 2013], [Xiang et al., 2013], [Xin et al., 2015], [Xu et al., 2016], [Bakhtiari et al., 2017]. Yaş çekim prosesi ile grafen iplik üretimi, genel olarak GO ipliklerin eldesi ve elde edilen bu GO ipliklerin grafen ipliklere indirgenmesi olmak üzere iki basamakta gerçekleştirilmektedir. Bu sistemde, grafen ipliğin esas hammaddesi grafitin kimyasal oksidasyonu ile elde edilen grafen oksit partikülleridir. Girdi olarak kullanılan GO partiküllerinin grafit hammaddesinden yüksek verimde ve sorunsuz bir şekilde üretimi yaş çekim prosesi için oldukça önem arz etmektedir. Yaş çekim üretiminde, ilk hammadde olan grafit partikül boyutuna bağlı olarak uygun sentez yöntemi ve verimi hakkında sistematik ve karşılaştırmalı çalışmalar az sayıdadır. Ayrıca, yaş çekim sisteminde yapılan çalışmalarda şu ana kadar proses koşulları

sistematik bir şekilde ele alınmamıştır. Bu kapsamda yapılan çalışmalarda da koagülasyon banyo sıcaklığı gibi daha önce hiç incelenmeyen ve üretilen grafen ipliklerin mekanik ve elektriksel özelliklerine etkisi tam olarak bilinmeyen parametreler de mevcuttur. Tüm bunlara istinaden, ancak sistem parametrelerinin detaylı ve kapsamlı bir şekilde incelenmesi ile yaş çekim yöntemi ile üretilen ipliğin özellikleri üzerinde hakimiyet sağlanacak ve bu sayede endüstriyel boyutta mekanik olarak sağlam grafen iplik üretimi mümkün olacaktır.

1.1. Tezin Amacı, Katkısı ve İçeriği

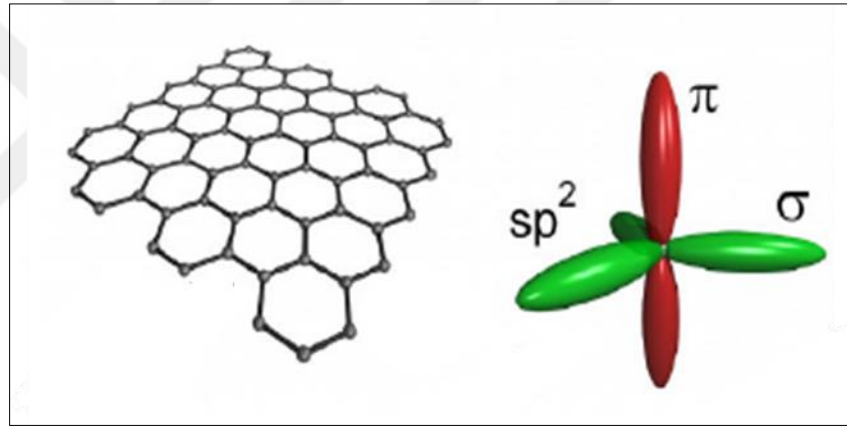
Bu tez çalışmasının amacı, sivil ve askeri uygulamalarda kullanılabilecek mekanik ve elektriksel özelliklere sahip grafen ipliklerin, grafen oksit (GO) partikülleri üzerinden yaş çekim yöntemi ile üretilmesi ve sistem parametrelerinin iplik özellikleri üzerine etkilerinin incelenmesidir. Ayrıca, proses sırasında gümüş iyonu, boraks gibi farklı katkı malzemeleri kullanarak yalın grafen iplik özelliklerinde iyileşme sağlanacaktır. Yapılan tüm bu kapsamlı ve sistematik tez çalışması, grafen ipliğin üretim prosesi üzerinde hakimiyet kurulmasına ve iplik özellikleri üzerinde etkin rol oynayan parametrelerin belirlenerek iplik özelliklerinin daha ileri taşınmasına katkı sağlayacaktır.

Bu amaç doğrultusunda, tezin deneysel çalışmaları üç ana bölümde gerçekleştirilmiştir. İlk aşamada, grafen ipliğin hammaddesi olan grafen oksit partikülleri, en uygun kimyasal yöntemler belirlenerek partikül boyutu 20, 150 ve 500 μm olan grafitten sentezlenmiştir. İkinci aşamada ise, elde edilen GO partiküllerin fazla ufalanmasının önüne geçmek ve çok tabakalı GO partiküllerin tek tabaka olarak ayrıştırılması için GO partiküllerine sıvı ve süperkritik CO_2 ortamda eksfoliasyon işlemi uygulanmış ve bu işlemin etkileri incelenmiştir. Son basamakta ise, elde edilen GO partikülleri kullanılarak yaş çekim sisteminde başarılı bir şekilde grafen iplik üretimi gerçekleştirilmiş ve bu süreç boyunca GO konsantrasyonu, GO partikül boyutu, kullanılan GO'nun oksidasyon derecesi, koagülasyon banyosu cinsi, banyo sıcaklığı, indirgeme ajanı gibi birçok parametrenin hem GO hem de grafen ipliklerin özellikler incelenmiştir. Bu tez çalışmasında elde edilen çıktılar, Bölüm 5'de ayrıntılı bir şekilde ortaya konmuş ve açıklanmıştır.

2. GRAFEN

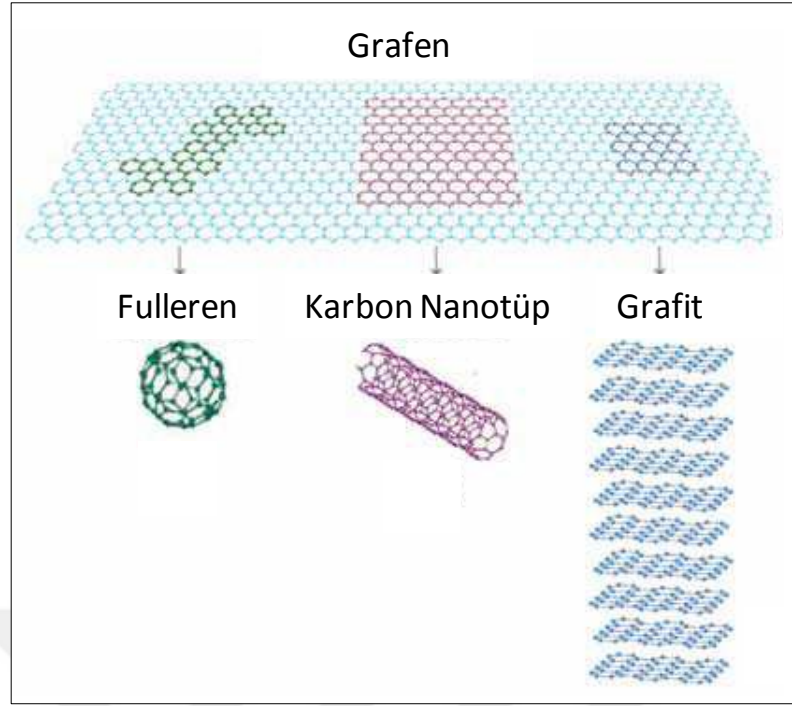
2.1. Grafen, Özellikleri ve Kullanım Alanları

Grafen, sp^2 bağları ile bağlanmış karbon atomlarının bal peteği örgüsü şeklinde dizilimi ile meydana gelmiş 2 boyutlu bir malzemedir [Nosolev et al., 2004], [Park and Ruoff, 2009]. Grafenin yapısındaki karbon atomları en yakın üç komşu karbon atomu ile birbirine güçlü sigma (σ) bağları ile bağlanarak 120 derece açılı sp^2 hibritleşmesi oluştururken, boşta kalan orbitaller pi (π) bağları içermektedir (Şekil 2.1). Kovalent σ bağları grafenin sağlam iskeletini şekillendirirken, π bağları grafenin elektron iletimine katkı sağlamakta ve yüksek elektron mobilitesine izin vererek grafene sıradışı elektronik özellikler sağlamaktadır [Sood et al., 2015].



Şekil 2.1: Grafenin yapısal gösterimi.

Şekil 2.2’de de görüldüğü gibi bu iki boyutlu yapı karbon nanotüp, fulleren ve grafit gibi karbon allotroplarının temel yapı taşı olmasından dolayı çok uzun yıllardır teorik olarak bilinmekteydi [Wallace, 1947], [Giannazzo et al., 2011]. Fakat ilk kez 2004 yılında Manchester Üniversitesinden Andre Geim ve Konstantin Novoselov adlı iki araştırmacı bir selobant yardımıyla grafeni yapı taşı olduğu grafitten tek tabaka olarak izole etmeyi başarmış ve onun sıradışı elektronik özelliklerini rapor etmişlerdir [Nosolev et al., 2004]. Bu çalışma ile Nosolev ve Geim bilim dünyasının dikkatlerini bu yeni malzemeye çekmiş ve 2010 yılında Nobel Fizik ödülünü almışlardır.



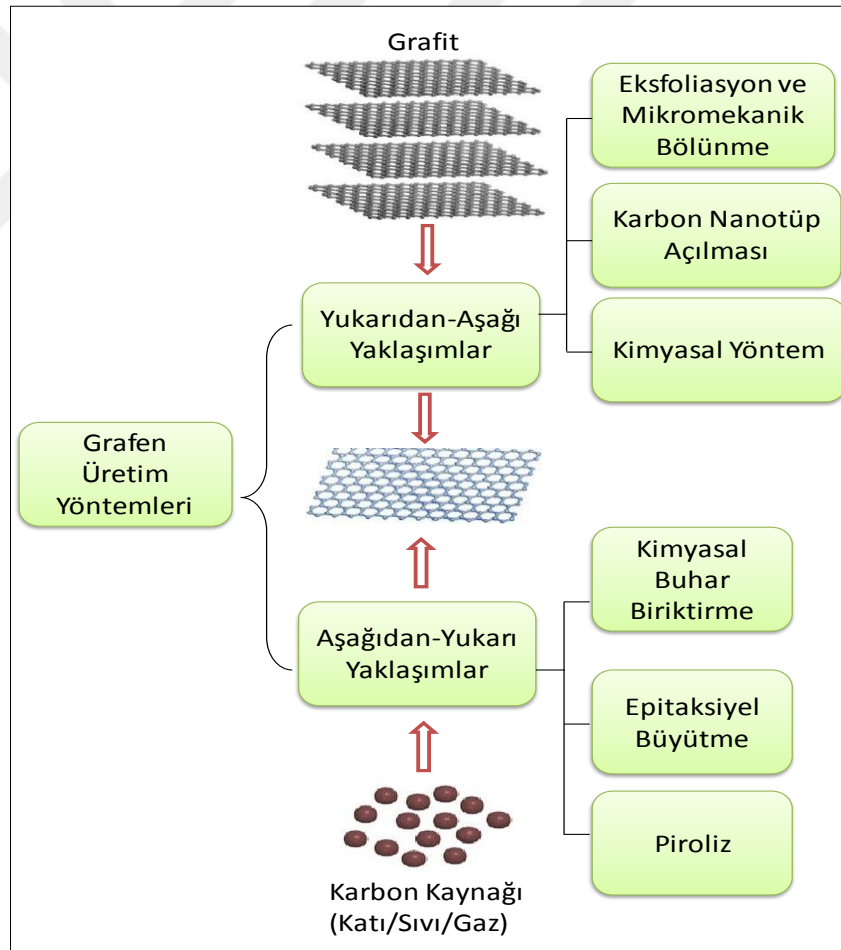
Şekil 2.2: Grafen ve allotroplarının sematik yapısı.

Grafen, $\sim 10^7$ S/m elektriksel iletkenlik, $200.000 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ elektron mobilitesi gibi sıradışı elektriksel özelliklere sahiptir [Bolontin et al., 2008], [Chen et al., 2008]. Bunun yanında, mekanik olarak oldukça dayanımlı ve termal olarak oldukça iyi bir iletkenidir [Park and Ruoff, 2009]. Spesifik yüzey alanı teorik olarak $2630 \text{ m}^2/\text{g}$ olup, bu değer birçok sektör tarafından adsorbent olarak kullanılan aktif karbonun spesifik yüzey alanından ~ 2 kat daha fazladır [Stoller et al., 2008]. Ayrıca, bu sıradışı özelliklerinin yanında grafenin ilginç bir özelliği ise esnek ve optik olarak geçirgen (%97,7) olmasıdır. Tüm bu yönleri ile elektronik ve kompozit sektörü başta olmak üzere birçok sektörün gelişimi için gelecek vadeden grafen, bugüne kadar laboratuvar ölçekli olmak üzere sensörler, süperkapasitörler, bataryalar, nanokompozitler, fonksiyonel kaplamalar, ultrafiltrasyon, biyomedikal uygulamalar, giyilebilir akıllı teknolojiler gibi pekçok potansiyel uygulamada kendisine önemli bir yer edinmiştir [Zhu et al., 2010a], [Sharon et al., 2015]. Ayrıca, günümüzde laboratuvar ölçekli çalışmaların dışında bazı şirketler tarafından grafen bazlı ürünler ticari boyutta da üretilmeye başlanmıştır. 2016 yılında Nanomedical Diagnostics firması tarafından geliştirilen boyut sınırı olmaksızın küçük boyutlu moleküllerin algılanmasını sağlayan grafen bazlı biyosensör, 2017 yılında Team Group şirketi tarafından bilgisayarlar için üretilen grafen-bakır folyo bazlı soğutma sistemli katı

hal diski (solid state disk, SSD), 2018 yılında Vollebak Şirketi piyasaya sürülen ve grafen malzemeden üretilen antibakteriyel ve iletkenlik özelliği taşıyan mont bu ürünlerden bazılarıdır. 2004 yılından bu yana, grafenin sıradışı özelliklerinden ticari boyutta daha fazla faydalanmak ve farklı alanlarda ürüne dönüştürmek adına tüm dünya üzerinde araştırmalar halen devam etmektedir.

2.2. Grafen Üretim Yöntemleri

Grafen üretimi için bu zamana kadar eksfoliasyon, kimyasal buhar çöktürme, epitaksiyel büyütme gibi literatürde çok farklı yöntemler kullanılmıştır. Bu yöntemler genel olarak kullanılan hammadde kaynaklarına göre yukarıdan-aşağı ve aşağıdan-yukarı olmak üzere iki grup altında toplanabilir (Şekil 2.3).

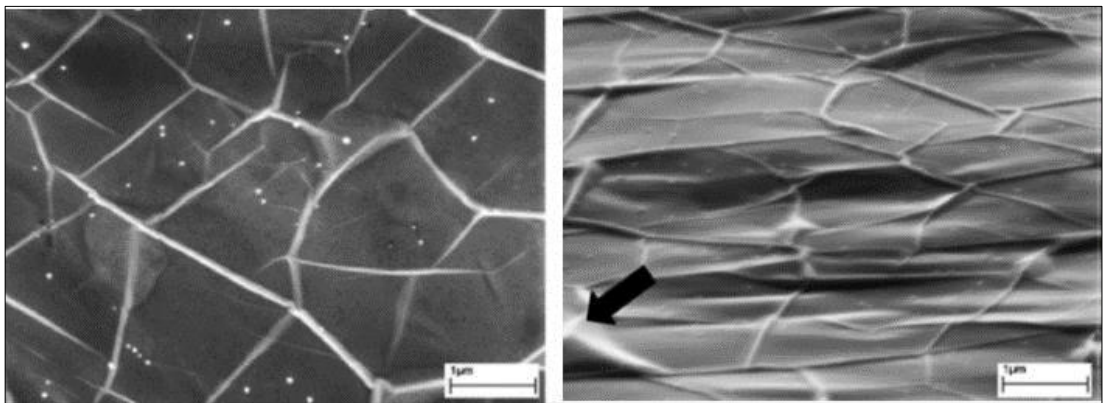


Şekil 2.3: Grafen sentez yöntemlerinin şematik gösterimi.

Yukarıdan-aşağı yaklaşımlarda grafit veya karbon nanotüp gibi karbon allotroplarından grafen tabakalarını ayırtırmak amaçlanırken, aşağıdan-yukarı yaklaşımlarda ise grafen tabaklarını muhteva etmeyen farklı karbon kaynaklı girdiler ile grafen üretimi gerçekleştirilmektedir. Bu yaklaşımlar altında en sık kullanılan yöntemler alt bölümde detaylı bir şekilde özetlenmiştir.

2.2.1. Kimyasal buhar çöktürme

Kimyasal buhar çöktürme (chemical vapor deposition, CVD), yüksek vakum altında ısıtılmış bakır, nikel, altın, kobalt gibi geçiş metalleri yüzeyinin hidrokarbon gazlarına maruz bırakılması sonucu yüksek kalitede grafen üretimini içeren bir yöntemdir [Bhuyan et al.,2016]. Genel olarak, CVD yönteminde yüksek sıcaklıklara ısıtılmış metal yüzeyinde kimyasal olarak soğurulan hidrokarbonlar, metalin katalizlediği dehidrojenasyon ile karbon atomlarına ayrılarak metal yüzey içerisine difüzenmektedir. Ardından, soğutma işlemi başlatılarak karbonun metal içerisindeki çözünürlüğü azaltılmakta ve bundan dolayı karbon atomları ayrılarak metal yüzeyinde grafen tabakası meydana getirmektedir. Bu ayrışma işlemi, sisteme hidrokarbon beslenmese dahi metal içerisindeki karbon konsantrasyonu dengeye gelene kadar devam etmektedir. Bu nedenle, çözülmüş karbon miktarı ve soğutma hızı bu yöntemde grafenin tabaka sayısını belirleyen parametrelerdir [Seah et al., 2014].



Şekil 2.4: CVD yöntemi ile nikel yüzeyinde elde edilen grafen filmin taramalı elektron mikroskop (SEM) görüntüsü.

Kimyasal buhar çöktürme için en yaygın kullanılan metaller nikel ve bakır yüzeylerdir. İlk olarak, Obratsov ve arkadaşları bu tekniği nikel yüzey üzerinde

uygulayarak birkaç tabakalı grafen film elde etmeyi başarmışlardır (Şekil 2.4). Fakat karbonun çözünürlüğünün oldukça az olması sebebiyle bakır yüzeyler de bu işlem için kullanılmaya başlanmış ve bu yüzeylerde nikel yüzeylere nazaran daha geniş ve daha az tabakalı grafen film eldesi mümkün olmuştur [Obraztsov et al., 2007] [Li et al., 2009], [Liu et al., 2011], [Li et al., 2011]. Ayrıca, bakır yüzeyinde oluşturulan grafen filmler kimyasal ajanlar ile kolay bir şekilde filme zarar vermeden ayrıştırılabilmektedir. Genel olarak, CVD yöntemi yüksek verimde, az tabakalı ve yüksek kalitede grafen eldesi ile sonuçlanmakta iken gerek işlem sırasında yüksek sıcaklık, yüksek vakum uygulanması gibi özel koşullar gerektirmesi gerekse elde edilen grafen filmin boyutunun kullanılan metal yüzey ile sınırlanması ve bu nedenle büyük skalada grafen eldesinin mümkün olmayışı yöntemin dezavantajıdır.

2.2.2. Epitaksiyel Büyütme

Grafen eldesi için aşağıdan-yukarı yaklaşımlarda en yaygın olarak kullanılan yöntemlerden biri olan epitaksiyel büyütme yöntemi, genellikle silisyum karbür (SiC) yüzeyi üzerinde grafen film oluşturma esasına dayanmaktadır. Bu yöntemde, silisyum karbür yüzey yüksek vakum altında (10^{-8} - 10^{-10} torr) 1100-1600 °C arasında ısıtılarak silisyumun dekompoze olması sağlanmak ve ardından yüzeyde kalan karbonlar epitaksiyel olarak grafeni meydana getirmektedir [Berger et al., 2004], [Berger et al., 2006], [Heera et al., 2011], [Bhuyan et al., 2016].

Berger ve arkadaşları ilk kez bu yöntemi kullanarak 6H- SiC üzerinde yüksek elektron mobilitesine sahip birkaç tabakalı grafen yüzeyi elde etmeyi başarmış ve SiC üzerindeki bu filmin elektronik araçlarda kullanım potansiyelini rapor etmişlerdir. Ardından farklı tip SiC yüzeyler kullanılarak farklı koşullar altında bu yöntem ile grafen eldesi incelenmiştir [Berger et al., 2004], [Berger et al., 2006], [Heera et al., 2011]. Yapılan çalışmalar, SiC üzerinde meydana gelen grafenin tabaka sayısını sıcaklığın ve SiC tabaka sayısının etkilediğini göstermiştir.

Epitaksiyel büyütme yöntemi ile grafen eldesi, yüksek kalite ve verimde gerçekleşirken, proses esnasında yüksek sıcaklık, ultra yüksek vakum ve pahalı yüzeyler gibi özel şartlar gerektirmektedir. Bu yönü ile oldukça pahalı bir maliyete sahiptir.

2.2.3. Piroliz Yöntemi

Aşağıdan-yukarı yaklaşımlarda grafenin kimyasal sentezi için piroliz yöntemi kullanılmaktadır. Bu yöntemde, 1:1 molar oranda sodyum ve etanol karışımı teflon reaktöre alınarak 220 °C’de 72 saat bekletilmekte ve oluşan sodyum etoksitin piralizasyonu sonucu grafen elde edilmektedir [Choucair et al., 2009]. Bu yöntemde 10 µm yanal boyuta kadar grafen tabakaları sentezlenmektedir. Bu yöntemin büyük ölçekte grafen üretimi için oldukça uygun olmasına rağmen sentez verimi düşüktür.

2.2.4. Eksfoliasyon ve Mikromekanik Bölünme

Bilindiği gibi grafit, zayıf van der Waals kuvvetleri ile birarada bulunan grafen tabakalarından meydana gelmekte ve bu tabakalar arası mesafe 0.334 nm olup grafen tabakalarını birbirinden ayırmak için $\sim 300 \text{ nN}/\mu\text{m}^2$ dış bir kuvvet gerekmektedir [Zhang et al., 2005]. Bu yöntemler, grafen tabakalarının yapısını oluşturduğu grafit veya türevlerinden farklı teknikler ile bir dış kuvvet uygulanarak grafen tabakalarının birbirinden ayrıştırılması esasına dayanmaktadır. Grafit yapısındaki grafen tabakalarının birbirinden ayrıştırılması işlemine, genel olarak ekfoliasyon adı verilmektedir. Eksfoliasyon işlemi selo bant, ultrases, süperkritik akışkan gibi farklı teknikler kullanılarak yapılabilir [Novoselov et al., 2004], [Hernandez et al., 2008], [Liang et al., 2008].

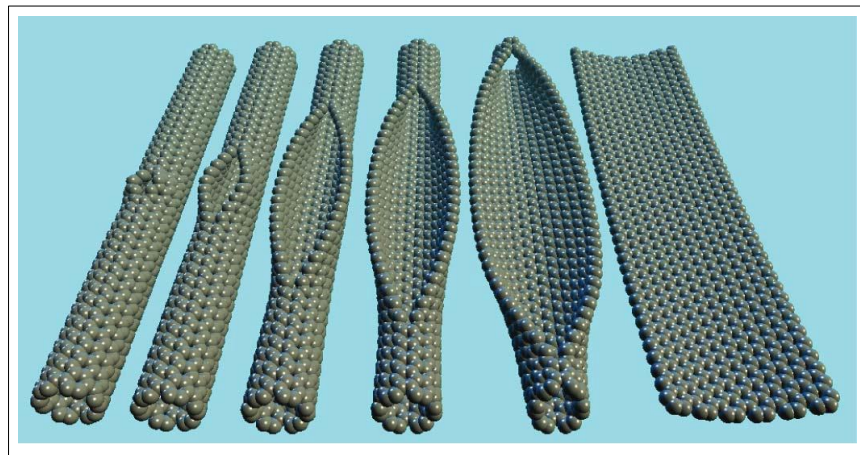
Grafen eldesinde kronolojik olarak ilk kullanılan yöntem mikromekanik bölünme yöntemidir. Bu yöntemde, Novoselov ve Geim bir selo bant yardımı ile tekrarlı olarak grafitin tabakalarını birbirinden ayırarak son aşamada selo bant üzerinde tek tabakalı grafeni elde etmeyi başarmışlardır [Novoselov et al., 2004]. Bu yöntem oldukça düşük verimli ve çok az miktarda grafen eldesi ile sonuçlanmakta ve bu nedenle yalnızca bilimsel incelemeler için kullanılmaktadır. Bu tarihten sonra, eksfoliasyon için farklı metodolojiler geliştirilmiştir. Bunlardan oldukça sık kullanılanı grafitte bir sıvı ortamda ultrases uygulanması ile grafen eldesini içeren sıvı fazda eksfoliasyon yöntemidir. Bu amaçla, grafitte n-metil-2-pirolidon [Hernandez et al., 2008], dimetilformamid [Khan et al., 2010], etanol [Posudievsky et al., 2013] gibi organik çözücülerde veya sodyum dodesil benzen sülfonat, sodyum kolat gibi emülgatör-su ortamında [Guardia et al., 2011] ultrases uygulanarak grafen tabakaları grafitten ayrıştırılmaktadır. Ultrases uygulanması ile sıvı fazda oluşan boşluk etkisi

(cavity effect) ile grafen tabakaları grafitten ayrılmaktadır. Fakat bu esnada grafen tabakaları yanal boyut olarak ufalanmaktadır. Ayrıca bu yöntem, çok tabakalı ve düşük verimde grafen eldesi ile sonuçlanmaktadır.

Ekfoliasyon işlemi için ultrases haricinde süperkritik CO₂ akışkanı kullanımı gibi farklı yöntemler de uygulanmıştır. Bu yöntemlerde süperkritik fazda CO₂ molekülleri grafit içerisinde grafen tabakaları arasına kolay bir şekilde nüfuz eder, bu aşamadan sonra sistem içi basıncın düşürülerek süperkritik fazdan gaz haline dönüşen CO₂ molekülleri genişterek grafen tabakalarının birbirinden ayrılmasını sağlar. Fakat, bu yöntemde de %30-%40 civarında oldukça düşük verimde çok tabakalı grafen eldesi mümkün olmaktadır [Gulari and Serhatkulu, 2007], [Pu et al., 2009], [Li et al., 2013].

2.2.5. Karbon Nanotüp Açılması

Literatürde bir diğer yaklaşım ise Şekil 2.5'te de şematik olarak gösterilen tek veya çok duvarlı karbon nanotüplerin güçlü oksidant ajanlar gibi ıslak kimya yöntemleri veya plazma dağlama (plasma etching) gibi fiziksel yöntemler ile grafen tabaklarına açılmasıdır [Kosynkin et al., 2009]. Elde edilen grafenin tabaka sayısını başlangıç materyali olan karbon nanotüpün duvar sayısı belirlemektedir. Ayrıca, elde edilen grafenin genişliği de yine kullanılan nanotüpün çapına bağlıdır [Bhuyan et al., 2016].

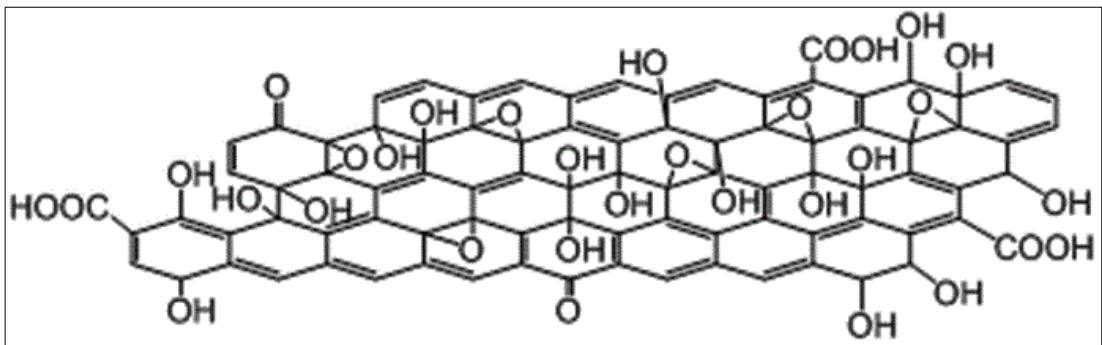


Şekil 2.5: Karbon nanotüp açılımı ile grafen eldesinin şematik gösterimi.

Kosynkin ve arkadaşları hem tek ve hem de çift duvarlı karbon nanotüpleri sülfürik asit ortamında oksidant ajan olarak potasyum permanganatı kullanarak grafen üretimini bu yöntem ile gerçekleştirmişlerdir [Kosynkin et al., 2009]. Jiao ve arkadaşları ise karbon çok duvarlı karbon nanotüpleri silikon yüzey üzerine alarak nanotüplerin açıkta kalan yüzeyini polimetil metakrilat (PMMA) film ile kaplamış, ardından silikon yüzeyden PMMA kaplı nanotüpleri ayırmış ve argon gazı ile plazma dağlama işlemi uygulamışlardır. Bu işlem sonunda plazma uygulama süresine bağlı olarak tek-çift-üç tabakalı grafen tabakaları elde etmişlerdir [Jiao et al., 2009]. Nanotüplerin açılımı yöntemi ile mikromekanik ve sıvı fazda eksfoliasyon yöntemlerine göre çok daha yüksek verimde grafen eldesi mümkün iken, kullanılan başlangıç materyalinin pahalı oluşu bu yöntemin kullanılmasında en büyük engeldir.

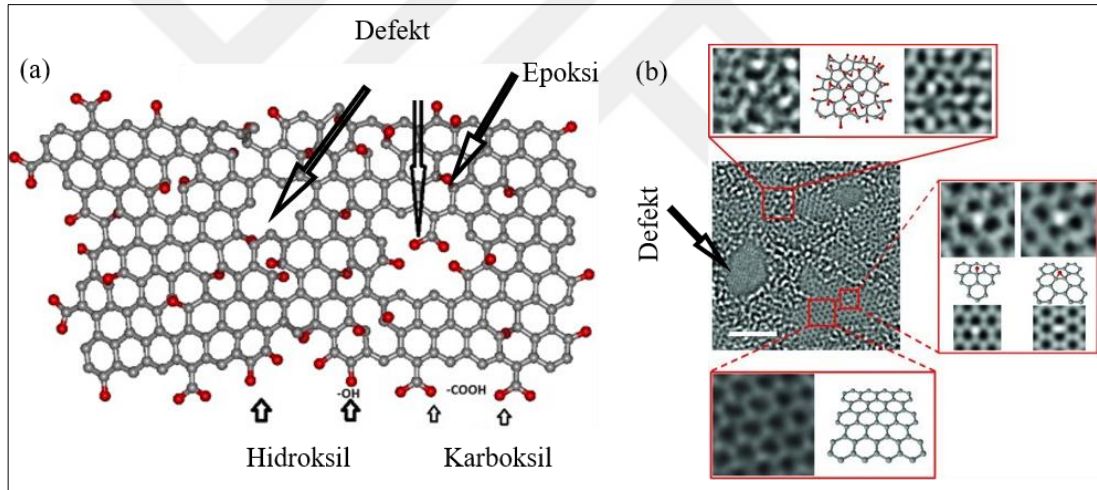
2.2.6. Kimyasal Yöntem ile Grafen Eldesi

Yüksek verimde grafen eldesi bakımından literatürde en çok tercih edilen yöntem grafitin güçlü oksidant ajanlar ile okside edilerek kolay eksfoliasyonunu ve ardından elde edilen grafen oksidin kimyasal veya termal yöntemler ile indirgemesi ile grafen eldesini kapsayan kimyasal yöntemdir. Bu yöntemde, grafitin oksidasyonu ile grafit içerisindeki grafen tabakalarında oksijen grupları bağlanmaktadır. Bu sayede grafit oksit içerisindeki tabakalar arasında mesafe 0.335 nm'den oksidasyon derecesine bağlı olarak 0.68-0.93 nm'ye kadar artmakta ve grafen tabakaları arasındaki van der Waals bağları zayıflamaktadır. Grafen tabakaları arasındaki etkileşimin zayıflaması eksfoliasyon işleminde okistlenmiş grafen tabakalarının birbirinden çok kolay bir şekilde ayrılmasını sağlamaktadır [Compton and Nguyen, 2010].



Şekil 2.6: Grafen oksit yapısı.

Şekil 2.6’da da görüldüğü gibi grafen oksit yapısında epoksi (-O-), hidroksi (-OH), karbonil (-C=O) ve karboksil (-COOH) olmak üzere fonksiyonel oksijen gruplara sahiptir ve bu yönüyle oldukça hidrofiliktir [Vacchi et al., 2016]. Fakat, grafen oksitin yapısında epoksi ve hidroksi grupları karbonil ve karboksil gruplarına nazaran ağırlıkça çok daha baskındır [Dimiev, 2016]. Grafen oksitin yapısındaki bu oksijen grupları onu elektriksel olarak yalıtkan yapmaktadır. Bu nedenle elektriksel iletken grafen eldesi için kimyasal veya termal yöntemler kullanılarak bu gruplar yapıdan uzaklaştırılmaya çalışılmaktadır. Bu yöntem grafen eldesi için diğer yöntemlere göre oldukça ucuz, yüksek verimde ve büyük ölçekte grafen eldesi imkanı sunarken, yöntemin dezavantajı oksidasyon ve indirgeme prosesi esnasında bazı bölgelerde hegzagonal karbon halka yapısının açılması ile Şekil 2.7 (a)’da görüldüğü gibi grafen yapısında meydana gelen defektlerdir [Grinceviciute et al., 2016].



Şekil 2.7: Oksidasyon sonucu grafen yapısında meydana gelen defektlerin yapısal gösterimi a) Defekt içeren grafen oksit yapısı, b) Tek tabakalı grafen oksitin geçirimli elektron mikroskop (TEM) görüntüsü.

Erickson ve arkadaşları, Şekil 2.7(b)’de yer alan oksidasyon sonrası elde ettikleri tek tabakalı grafen oksitin TEM görüntüleri ile grafen yapısında meydana gelen defektleri, oksijen gruplarını ve korunan hegzagonal karbon halkaları görüntülemişlerdir [Erickson et al., 2010]. Grafen yapısında oluşan defektlere rağmen grafen oksit gerek makroskopik yapıların oluşturulmasına imkan veren hidrofilik yapısı gerekse diğer yöntemlere göre çok daha ucuz ve yüksek verimde grafen öncülü olması sebebiyle makroskopik grafen yapıların üretilmesinde en çok

tercih edilen hammaddedir. Tez çalışmalarında da grafen iplik üretimi bu malzeme üzerinden gerçekleştirildiğinden grafen oksit sentezi ve indirgeme işlemi ile grafen eldesini içeren kimyasal yöntem daha detaylı bir şekilde ele alınmış ve yöntemin detayları iki alt bölüm halinde Bölüm 2.2.6.1 ve 2.2.6.2’de sunulmuştur.

2.2.6.1. Grafitin Kimyasal Oksidasyonu ile Grafen Eldesi

Grafen oksitin eldesi, grafitin kimyasal oksidasyonu ve elde edilen grafit oksidin eksfoliasyonu olmak üzere iki basamakta gerçekleşmektedir. En önemli basamak olan grafitin oksidasyonu için 1958 yılından bu yana literatürde farklı yöntemler rapor edilmiş ve özellikle 2004 yılında grafenin keşfinden sonra bu yöntemler yoğun bir şekilde ele alınarak üzerinde çeşitli modifikasyonlar gerçekleştirilmiştir. İlk olarak, 1859 yılında Broide tarafından nitrik asit (HNO_3) ortamında potasyum klorat (KClO_3) kullanarak grafitin oksidasyonu gerçekleştirilmiştir [Broide, 1859]. Ancak bu yöntem, tekrarlı oksidasyon ve 4 günlük uzun oksidasyon süresi, yıkama ve kurutma basamaklarının bulunması ve reaksiyon esnasında patlayıcı klor dioksit (ClO_2) gazının açığa çıkması gibi dezavantajlarından dolayı günümüzde çok fazla tercih edilmemektedir.

1898 yılında ise Staudenmaier, sülfürik asit (H_2SO_4) ve HNO_3 ortamında aynı oksidant ajanı (KClO_3) kullanarak grafit oksiti sentezini gerçekleştirmiştir [Staudenmaier, 1898]. Bu yöntemde Broide metodunda 4 basamakta gerçekleşen grafitin oksidasyonu tek basamağa düşürülmüştür fakat yine de Broide metoduna benzer şekilde uzun oksidasyon süresi ve reaksiyon esnasında açığa çıkan patlayıcı klor dioksit (ClO_2) gazı gibi dezavantajlar bu yöntemde de devam etmiştir. Bundan dolayı grafitin oksidasyonu için Hummers ve Offeman tarafından 1958’de çok daha hızlı ve daha güvenli bir yöntem önerilmiştir [Hummers and Offeman, 1958]. Literatüre Hummers olarak geçen bu yöntemde, grafit oksit sodyum nitrat (NaNO_3) eşliğindeki H_2SO_4 ortamında oksidant olarak KClO_3 yerine potasyum permanganat (KMnO_4) kullanılarak elde edilmektedir. KClO_3 yerine KMnO_4 kullanılması ile oksidasyon süresi birkaç saate kadar düşürülmüştür ve KClO_3 kullanılmaması nedeniyle ClO_2 gazı açığa çıkmamasından dolayı patlama riski azaltılmıştır.

Chen ve arkadaşları, Hummers yöntemi ile grafitin oksidasyonun NaNO_3 kullanmadan da oksidasyon derecesinin etkilenmeden aynı verimde gerçekleştirebileceğini deneysel olarak göstermişlerdir. Yapılan bu çalışma ile hem

maliyet düşürülmüş hem de daha önemlisi nitrojen dioksit (NO_2)/dinitrojen tetra oksit (N_2O_4) toksik gazların oluşumu engellenmiştir [Chen et al., 2013]. Fakat daha sonra grafitin oksidasyonu üzerine yapılan çalışmalar, Hummers yöntemi ile elde edilen grafit oksitin tam olarak okside olmadığı, grafit çekirdeği/grafit oksit dış kabuğu şeklinde bir ürün elde edildiği ortaya konmuştur [Kovtyukhova et al., 1999], [Marcano et al., 2010], [Dimiev and Tour, 2014]. Buna çözüm olarak, Kovtyukhova ve arkadaşları reaksiyon öncesi bir ön oksidasyon basamağı ekleyerek modifiye bir Hummers metodu önermişlerdir. Bu yöntemde, ilk olarak grafit potasyum persülfat ($\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$), fosfor pentoksit (P_2O_5) ve H_2SO_4 içinde ön okside edilmekte ardından ön okside edilmiş grafitin H_2SO_4 içinde KMnO_4 kullanarak oksidasyonu gerçekleştirilmektedir [Kovtyukhova et al., 1999]. Bu çalışmadan sonra, grafiti tamamen okside etmek amacıyla birçok araştırma grubu tarafından Hummers yönteminde, grafiti işlem öncesi genişletilmesi (expanded grafit), KMnO_4 miktarını artırmak, oksidasyon süresini uzatmak gibi çeşitli modifikasyonlar yapılmıştır [Hirata et al., 2004], [Xu et al., 2008], [Cote et al., 2009a], [Wang et al., 2009], [Zhao et al., 2012].

2010 yılında, Marcano ve arkadaşları, Hummers yöntemine göre çok daha yüksek verimde grafitin oksidasyonunu içeren geliştirilmiş bir Hummers yöntemi önermişlerdir [Marcano et al., 2010]. Literatüre “Tour yöntemi” olarak geçen bu yöntemde, Hummers yönteminde yer alan ön oksidant NaNO_3 yerine fosforik asit (H_3PO_4) kullanılmakta ve hacimce (1/9 oranında) karıştırılan, $\text{H}_3\text{PO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4$ ortamında KMnO_4 kullanılarak grafit oksit sentezlenmektedir. Bu yöntem kullanılarak yapılan sentez Hummers metoduna göre gram grafit başına daha yüksek verimde grafen oksit eldesi ile sonuçlanmaktadır. Ayrıca, Tour yönteminde oksidasyon için sülfürik asit yanında daha zayıf bir asit olan fosforik asit kullanılması, oksitlenen grafen tabakalarının Hummers yöntemine göre daha az defekt ile sonuçlanmasına katkı sağlamaktadır [Higginbotham et al., 2010], [Sinitskii and Tour, 2012].

Chua ve arkadaşları yaptıkları çalışmada Staudenmaier metodu, oksidasyon süresinin ve potasyum permangant miktarının artırıldığı modifiye bir Hummer metodu ve Tour metodu olmak üzere 3 oksidasyon metodunu karşılaştırmışlardır. Oksidant ajan olarak KMnO_4 ’ün kullanıldığı Tour ve Hummers yöntemleri ile elde edilen grafen oksitin oksidant ajan olarak KClO_3 ’ün kullanıldığı Staudenmaier metoduna göre daha fazla karbonil ve karboksil grubu içerdiğini rapor etmişlerdir.

Yine bu çalışmada da Tour yöntemi ile daha etkin bir şekilde okside olmuş grafit oksit elde edildiği ortaya konmuştur [Chua et al.,2012]. Fakat Tour yöntemi, Hummers yöntemine göre oksidasyon süresinin yaklaşık 20 kat uzun olması ve sülfürik asit miktarının 5 katı olması bu yöntemin dezavantajlarıdır. Bu dezavantajlar, büyük skalalı üretimler için düşünüldüğünde Tour yöntemin kullanımını kısıtlamaktadır. Buna bağlı olarak literatürde son yıllarda Tour yöntemini de oksidasyon süresi, kullanılan asit miktarı ve saflaştırma prosesi bakımından modifiye eden çalışmalar yer almaktadır [Cruz-Silva et al., 2014], [Wang et al., 2014], [Bai et al., 2015]. Bu çalışmalardan en dikkat çeken Silva ve arkadaşlarının yaptıkları çalışma ile Tour yönteminde hem oksidasyon süresini (Tour yöntemine göre yaklaşık 1/3) hem de kullanılan asit miktarı azaltarak başarılı bir şekilde grafit oksit sentezini gerçekleştirmiştir [Cruz-Silva et al., 2014].

Grafitin oksidasyonu üzerine yapılan tüm bu modifikasyonların dışında, bazı gruplar tarafından kullanılan grafitin partikül büyüklüğünün de oksidasyon reaksiyonuna etkisi olduğu rapor edilmiştir. Chen ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada, büyük partikül boyutuna sahip grafitin Hummers yönteminde tamamen okside olmadığı fakat, küçük partikül boyutuna sahip grafitin (~20 µm civarı) bu yöntem ile etkili bir şekilde okside olduğu rapor edilmiştir [Chen et al., 2015]. Bu duruma daha önce Dimiev ve Tour tarafından da dikkat çekilmiş ve oksidasyon prosesinin grafitin partikül büyüklüğünden etkilendiği belirtilmiştir [Dimiev and Tour, 2014]. Fakat literatürde oksidasyon prosesi üzerine çok fazla sayıda modifikasyon çalışmaları yer almasına karşın doğrudan büyük partikül boyutuna sahip grafitin oksidasyonu için önerilen yöntem sayısı çok azdır. Fakat, sentezlenen grafit oksit partikül boyutunun büyüklüğü film, iplik gibi makroskopik yapıların özelliklerini olumlu yönde etkilediği bilinmektedir [Su et al., 2009], [Chen et al., 2013], [Xiang et al., 2013].

Grafen oksit üzerinden grafit iplik üretimi yapan gruplar incelendiğinde, küçük partikül boyutuna sahip grafitin oksidasyonu için genel olarak Hummers yöntemi ve modifikasyonları kullanılmaktayken [Cong et al., 2012], [Zhao et al., 2013], [Huang et al., 2014], [Kim et al., 2014], büyük partikül boyutuna sahip grafitin oksidasyonu için ise genellikle oksidasyon öncesi grafite genleştirme (expanded) veya ön oksidasyon gibi işlem uygulanmasını içeren ve bundan dolayı işlem basamaklarının oldukça uzadığı yöntemler tercih edilmiştir [Xu et al., 2013a], [Jaili et al., 2013]. Örneğin, Xu ve arkadaşları, partikül boyutu büyük grafitin (500

μm) oksidasyonu için grafit H_2SO_4 ve HNO_3 içerisinde 1 gün süre ile bekletilmiş ve termal olarak genişletilmiş (expanded hale getirilmiş) ve ardından genişletilmiş grafit sırasıyla $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$, P_2O_5 ve H_2SO_4 ile ön okside edilerek H_2SO_4 içerisinde KMnO_4 ile oksidasyon işlemi uygulanmıştır [Xu et al., 2013a]. Fakat bu yöntem çok sayıda işlem basamağı içermekte ve buna bağlı olarak GO eldesi maliyetini ve proses süresini artırmaktadır. Jalili ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada ise partikül boyutu büyük grafit ($300\ \mu\text{m}$) ilk önce yine genişletilmiş ve ardından Hummers yöntemine göre H_2SO_4 miktarı yaklaşık 10 katı kadar, KMnO_4 miktarını ise 5 kat artırarak oksidasyon gerçekleştirilmiştir. Bu yöntemde de aynı şekilde hem genişletme işlemi hem de oldukça fazla miktarda kimyasal kullanımı bakımından dezavantajlıdır [Jalili et al., 2013]. Genel olarak, büyük partikül boyutuna sahip grafitten yapılan GO sentezi yöntemlerinde grafitte bir ek işlem uygulanmaktadır. Fakat, Huang ve arkadaşları partikül boyutu büyük grafiti ($500\ \mu\text{m}$) ek işlem uygulamadan doğrudan grafiti oksidasyon süresini uzatarak oda sıcaklığında Tour bazlı basit bir metodoloji ile yüksek verimde okside ettiklerini rapor etmişlerdir [Huang et al., 2011].

Tüm bu bilgiler ışığında, tez çalışmaları kapsamında yapılan küçük ($20\ \mu\text{m}$) ve orta ($150\ \mu\text{m}$) partikül boyutuna sahip grafitin oksidasyonu reaksiyonu için Silva ve arkadaşları tarafından önerilen modifiye edilmiş Tour yöntemiyle gerçekleştirilmiş, ancak büyük ($500\ \mu\text{m}$) partikül boyutuna sahip grafitin oksidasyonu için Huang ve arkadaşları tarafından önerilen Tour bazlı yöntem takip edilmiştir [Huang et al., 2011], [Cruz-Silva et al., 2014].

2.2.6.1.1. Grafit Oksite Uygulanan Eksfoliasyon Yöntemleri

Bölüm 2.2.6.1’de detaylı bir şekilde anlatılan oksidasyon yöntemleri ile grafitten elde edilen grafit oksit, üzerindeki oksijen atomu içeren gruplar nedeniyle zayıflayan tabakalar arası van der Waals bağları sayesinde, eksfoliasyon işlemi yardımı ile kolay bir şekilde grafen oksit tabakalarına ayrılmaktadır. Bu işlem için sıvı fazda eksfoliasyon için de kullanılan ultrases ve süperkritik akışkan kullanımı gibi yöntemlere ek olarak ısı genleşme, mekanik karıştırma ve mekanik çalkalama gibi farklı yöntemler de önerilmiştir [McAllister et al., 2007], [Zhou and Liu, 2010], [Dideykin et al., 2011], [Lee and Park, 2014], [Zheng et al., 2014].

Isıl genleşme ile eksfoliasyon yönteminde, kurutulan grafit oksit yüksek sıcaklıklara ısıtılmakta ve bu esnada oksijen gruplarının dekompoze olması ile açığa çıkan karbondioksit gazı grafen tabakaları birbirinden ayırmaktadır [Schniepp et al., 2006], [Becceril et al., 2008]. Bu yöntemde, ısıl etkiden dolayı eksfoliasyon ile eş zamanlı olarak grafen tabakalarındaki oksijen gruplarının büyük bir kısmı indirgenmektedir. Fakat bu eş zamanlı eksfoliasyon ve indirgeme işlemi grafen oksitin içerdiği oksijen grupları sayesinde oluşturulan film, hidrojel, iplik gibi makroskobik uygulamaların birçoğunda istenmez. Eksfoliasyon için en yaygın olarak kullanılan ultrases yönteminde ise uygulanan işlem grafen tabakalarını birbirinden ayırırken, bu tabakaların yanal olarak da parçalanmasına yol açmaktadır. Bu yöntem ile elde edilen grafen oksitin yanal olarak partikül boyutu grafit oksitin boyutundan bağımsız olarak 100 nm ila 1 µm arasında değişmektedir [Zhou and Liu, 2010], [Dideykin et al., 2011]. Bunun önüne geçilmesi ve kontrollü bir eksfoliasyon yapılması için Lee ve Park tarafından basınçlı karbon dioksit (CO₂) gazı kullanılması tavsiye edilmiştir [Lee and Park, 2014]. Aslında bu işlem, oksidasyon işlemi uygulamadan doğrudan grafitten grafen pariküllerinin eldesinde 2009'dan bu yana kullanılmaktadır [Pu et al., 2009], [Sim et al., 2012]. Bu açıdan, grafit okside CO₂ altında eksfoliasyon uygulanması ve kırılmamış GO partikülleri eldesi üzerinde çalışılmaya değer bir konudur. Bu yöntemlerin haricinde, bazı gruplar tarafından benzer şekilde GO partikül boyutunu çok ufaltmadan eksfoliasyon için mekanik karıştırma [Dideykin et al., 2011] ve mekanik çalkalama [Zhou and Liu, 2010] yöntemleri önerilmiştir.

Sentez sonrası elde edilen grafit oksit partiküllerini içerdiği safsızlıklardan arındırmak için seyreltik asit ve tekrarlı olarak saf su ile yıkanarak saflaştırılmaktadır. Bu işlem için yaygın olarak santrifüj kullanılmakta ve her bir yıkama döngüsünde ürün ile yıkama suyu santrifüj yardımıyla ayrıştırılmaktadır. Birçok grup tarafından bu aşamada grafit oksitin santrifüj işlemi esnasında uygulanan yer çekiminden dolayı zaten eksfoliye olarak GO tabakalarına ayrıştığına dikkat çekilmiş ve ek bir işleme gerek olmadığı belirtilmiştir [Huang et al., 2011], [Cruz-Silva et al., 2014], [Dimiev, 2016]. Bu sebepten dolayı, literatürde genel olarak birçok grup tarafından santrifüj ile saflaştıma basamağı sonrası ek bir eksfoliasyon işlemi uygulanmamaktadır [Tour et al., 2010], [Huang et al., 2011], [Xu et al., 2013a], [Jailli et al., 2013], [Cruz-Silva et al., 2014], [Xu et al., 2016]. Bu kapsamda, literatür bilgisi gözönüne alınarak tez çalışmaları kapsamında genel

olarak sentezlenen grafit oksite santrifüj işlemi haricinde ek bir işlem uygulanmamıştır. Sadece Bölüm 4.3'te yapılan çalışmalarda ek olarak sıvı ve süperkritik CO₂ ile eksfoliasyon işlemi uygulanarak bu işlemin iplik özellikleri üzerinde etkisi incelenmiş ve bu aşamada CO₂ eksfoliasyonu kontrol olarak ultrases yöntemi ile kıyaslanmıştır.

2.2.6.2. Grafen Oksitin Grafene İndirgenmesi

Grafen oksit içerdiği oksijen grupları nedeniyle elektriksel olarak yalıtkan bir malzemedir. Bu nedenle, grafen oksitin elektriksel ve termal özelliklerini iyileştirmek adına mevcut oksijen gruplarının yapıdan kaldırılarak grafene indirgenmesi için literatürde birçok farklı yöntem mevcuttur. Bu yöntemlerde esas olarak kimyasal ajanlar kullanılmakta veya grafen oksite inert ortamda termal işlem uygulanmaktadır. İndirgeme işlemi için kullanılan yöntemler kimyasal, termal ve diğer yöntemler olmak üzere üç alt başlık halinde detaylı bir şekilde açıklanmıştır.

2.2.6.2.1. Kimyasal İndirgeme Yöntemleri

Grafen oksitin indirgenmesi için literatürde bu zamana kadar hidrazin monohidrat [Stankovich et al., 2007], sodyum borohidür [Si et al., 2008], hidrokinon [Wang et al., 2008], hidroiyodik asit [Pei et al., 2010], hidroiyodik asit/asetik asit karışımı [Moon et al., 2010], askorbik asit [Gao et al., 2010], benzil alkol, etanol gibi alkoller [Dreyer, 2011] ve hidroksilamin gibi aminler [Zhou et al., 2011] olmak üzere birçok farklı kimyasal ajan kullanılmıştır. Genel olarak, grafen oksitin grafene indirgeme prosesinde oksijen gruplarının kaldırılması ile kahverengiden siyaha bir renk değişimi deneysel olarak gözlenmekte ve bu proses esnasında C/O oranı ve elektriksel iletkenlik değerlerinde kayda değer bir artış meydana gelmektedir. Bundan dolayı, indirgeme ajanlarının değerlendirilmesinde C/O oranı ve özellikle elektriksel iletkenlik dikkate alınan en önemli kriterlerdir. Literatürde sık kullanılan kimyasal indirgeme ajanları ve bu ajanlar ile farklı çalışmalarda elde edilen grafenin özellikleri Tablo 2.1 altında toplanmıştır.

Grafen oksitin indirgenmesi için ilk kullanılan ajan hidrazin monohidrat olup grafen oksit partiküllerinin bu ajan ile indirgenmesi ile elde edilen grafenin elektriksel iletkenliği 200-1700 S/m aralığında değişmektedir [Stankovic et al. 2007,

Park et al., 2009]. Bu kapsamda, ilk kez Stankovic ve arkadaşları grafen oksit partiküllerini sıvı fazda 100 °C sıcaklığında 24 saat hidrazin hidrat ile indirgeyerek 200 S/m elektriksel iletkenliğe sahip grafen partiküller elde etmişlerdir. İndirgeme sonrası grafen partiküllerin C/O oranı 2.7’den 10.3’e yükselmiştir [Stankovic et al., 2007]. Park ve arkadaşları ise sıvı fazda grafen oksit partiküllerini 80 °C sıcaklığında 12 saat süre ile hidrazin monohidrat ile indirgemiş ve elde edilen grafenin C/O oranını 11.3 ve elektriksel iletkenliği 1700 S/m olarak rapor etmişlerdir [Park et al., 2009].

Tablo 2.1: Literatürde en yaygın kullanılan kimyasal indirgeme ajanları ile indirgenen grafen malzemelerin özellikleri.

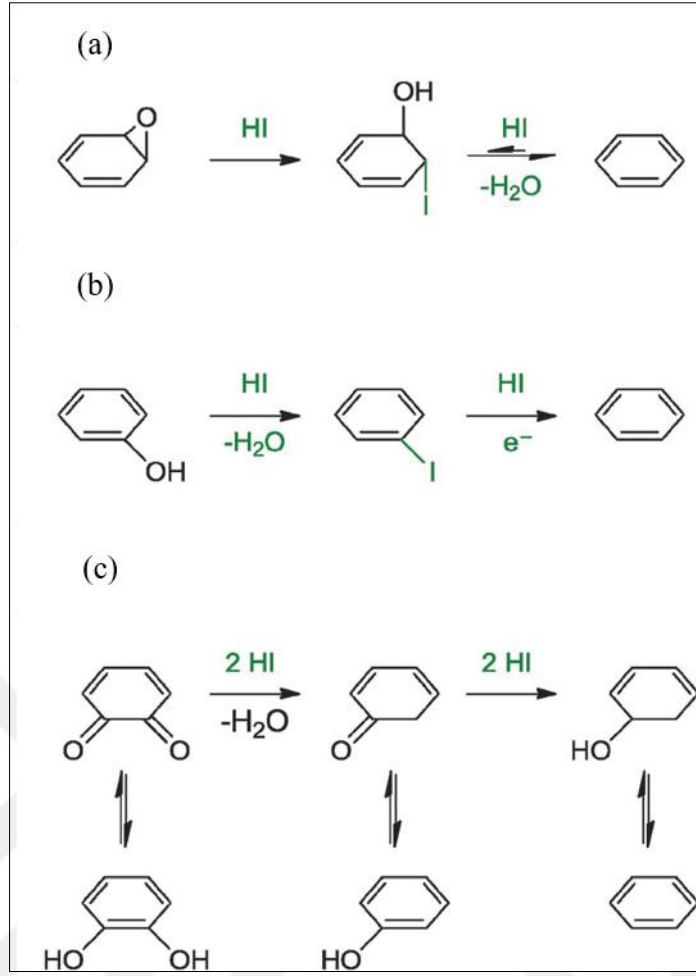
Kimyasal Ajan	C/O oranı	Elektriksel İletkenlik(S/m)	Referans
Hidrazin monohidrat	10.3	200	Stankovich et al. [2007]
	11	1700	Park et al. [2009]
Sodyum Borhidrür	-	17	Si et al. [2008]
	8.6	45	Shin et al. [2009]
Sodyum Bisülfid	7.9	6500	Chen et al. [2010]
Askorbik Asit	-	14	Gao et al. [2010]
	12.5	7700	Fernandez Merino et al. [2010]
Hidroiyodik Asit (HI)	12	29800	Pei et al. [2010]
HI/Asetik Asit	6.6	30400	Moon et al. [2010]

2007’den bu yana hidrazin monohidrat grafen oksitin indirgenmesinde yoğun olarak kullanılmaktadır [Stankovic et al., 2007], [Park et al., 2009], [Chua and Pumera, 2014], [Gao, 2015]. Fakat, grafen oksitin indirgemesi için hidrazinin kullanıldığı durumda grafen örneklerde %3-5 arasında elektriksel iletkenliği olumsuz etkileyebilecek azot grubu gözlenmiştir [Dimiev, 2016]. Ayrıca, hidrazin oldukça toksik ve tehlikelidir. Bundan dolayı, literatürde birçok farklı grup tarafından hidrazine alternatif olarak farklı kimyasal ajanlar test edilmiştir. Bu ajanlardan biri olan sodyum borhidrür, Si ve arkadaşları tarafından grafen oksitin 80 °C’de 1 saat süre ile indirgenmesi için kullanılmıştır. Elde edilen grafenin elektriksel iletkenliği

17 S/m olarak ölçülmüştür [Si et al., 2008]. Shin ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada ise GO filmlerin indirgenmesi için sodyum borhidrür kullanılmış ve karşılaştırma için aynı GO filmlere hidrazin ile de indirgeme işlemi uygulanmıştır. Yapılan çalışmada, sodyum borhidrür ile elde edilen grafen filmlerin hidrazine nazaran daha düşük elektrik direncine sahip olduğu tespit edilmiştir. Bu çalışmada sodyum borhidrür kullanılarak elde edilen grafen filmin iletkenliği 45 S/m olarak rapor edilmiştir [Shin et al., 2009]. Chen ve arkadaşları ise hidrazine alternatif olarak kullanılan farklı sülfür bileşiklerinden sodyum bisülfidin hidrazine göre daha etkin bir indirgeme gerçekleştirdiğini ve sodyum bisülfid ile indirgenen grafenin elektriksel iletkenliğinin hidrazin kullanılan duruma göre daha iyi olduğunu tespit etmiştir [Chen et al., 2010].

Gao ve arkadaşları ise sodyum borhidrür, hidrazin gibi indirgeme ajanlarının toksit ve zararlı olmasından dolayı bu kimyasallara alternatif temiz ve bitkisel bazlı bir kaynak olan askorbik asiti grafen oksitin indirgenmesi için kullanmışlardır. Yaptıkları çalışmada grafen oksiti 80 °C’de 24 saat süre ile askorbik asit ile indirgeyerek 14 S/m elektriksel iletkenliğe sahip grafen partikülleri elde etmişlerdir [Gao et al., 2010]. Fernandez-Merino ve arkadaşları ise sıvı fazda grafen oksit partiküllerini askorbik asit kullanarak 95 °C’de 15 dakika süre ile indirgemiş ve 7700 S/m elektriksel iletkenliğe sahip grafen partiküller elde etmişlerdir. Bu çalışmada ayrıca kontrol olarak hidrazin monohidrat ile aynı şartlarda indirgeme yapılmış ve elektrik iletkenliği bakımından askorbik asitin hidrazin monohidrata yakın sonuç verdiği tespit edilmiştir [Fernandez Merino et al., 2010].

İndirgeme ajanları arasında bu zamana kadar elektriksel iletkenlik bakımında en iyi sonuçlar ise hidroiyodik asit bazlı ajanlar ile elde edilmiştir [Pei and Cheng, 2012], [Gao et al., 2015], [Dimiev et al., 2016]. Hidroiyodik asitin muhtemel indirgeme mekanizması Şekil 2.8’de verilmiştir [Moon et al., 2010], [Chua and Pumera, 2014]. İndirgeme esnasında epoksi halkaları açılarak önce hidroksil grubuna ayrışır. Hidroksil grubu ile bir iyot atomu arasında yer değiştirme reaksiyonu gerçekleşir. Son basamakta ise karbonil gruplarının kısmi indirgendiği ve yerdeğiştirme reaksiyonları sonucunda yapıda kalan iyot atomları kolay bir şekilde uzaklaştırıldığı kabul edilmektedir [Moon et al., 2010], [Pei et al., 2010].



Şekil 2.8: Hidroiyodik asitin muhtemel indirgeme mekanizması.

Pei ve arkadaşları grafen oksiti 100 °C’de 1 saat boyunca hidroiyodik asit ile indirgeyerek etkili bir yöntem ortaya koymuşlardır [Pei et al., 2010]. Moon ve arkadaşları ise hidroiyodik asit/ asetik asit karışımı kullanarak daha düşük sıcaklıkta 40 °C’de grafen oksiti indirgemiş ve kullanılan kimyasal ajanlara kıyasla en yüksek elektriksel iletkenliğe sahip grafen partikülleri elde etmeyi başarmışlardır. Yaptıkları çalışma ile diğer kimyasal ajanların kullanıldığı indirgeme proseslerine göre daha düşük defekt oranına sahip bundan dolayı da grafizasyon oranı (C=C) yüksek grafen elde ettiklerini rapor etmişlerdir [Moon et al., 2010].

Akbi ve arkadaşları elde ettikleri grafen oksit filmleri HI/asetik asit ve HI/su karışımlarında indirgemiş ve HI/asetik asit karışımında indirgenen filmlerin HI/su karışımında indirgenen filmlere göre daha yüksek elektriksel iletkenliğe sahip olduğunu ve asetik asit kullanımı ile daha yüksek grafizasyon oranına sahip grafen filmler elde ettiklerini rapor etmişlerdir [Akbi et al., 2014].

2007 yılından bu yana bitki özüleri [Thakur and Karak, 2012], çeşitli aminler [Zhou et al., 2011], alkali bileşikler [Fan et al., 2008], sülfür bileşikleri [Chen et al. 2010], alkoller [Dreyer et al., 2011] gibi birçok farklı kimyasal ajan grafen oksitin indirgenmesi için denenmiş fakat en yüksek elektriksel iletkenliğe sahip grafen hidriyodik asit/asetik asit karışımı ile elde edilmiştir [Moon et al.,2010], [Gao, 2015].

2.2.6.2.2. Termal İndirgeme Yöntemleri

Termal indirgeme yöntemleri, vakum veya inert ortamda grafen oksitin içerdiği oksijen gruplarının ısıtma sırasında açığa çıkan termal enerji tarafından yapıdan kaldırılması esasına dayanmaktadır. Bu kapsamda yapılan çalışmalar, termal genleşme (thermal expansion) ve termal tavlama olarak iki grupta incelenmelidir. Termal genleşme yönteminde, grafit oksitin hızlı ısıtılması sırasında oksijen gruplarının ayrışması ile grafen tabakaları arasında açığa çıkan karbonmonoksit ve karbondioksit (CO₂) gazları ani bir basınç oluşturarak indirgeme ile aynı zamanda eksfoliasyona neden olmaktadır. Bu işlemin gerçekleşmesi için ısıtma hızının 2000 °C /dk.'dan daha yüksek olması gerektiği rapor edilmiştir [Schniepp et al., 2006].

Schniepp ve arkadaşları termal genleşme yöntemi ile grafit oksiti argon ortamında indirmişlerdir. Yapılan çalışmada, grafen oksit 1050 °C ısıtılmış fırına yerleştirilmiş ve 30 sn süre ile hızlı bir termal işleme maruz bırakılmıştır. Bu çalışmada elde edilen grafenin C/O oranı 10.0, elektriksel iletkenliği ise 2300 S/m olarak ölçülmüştür [Schniepp et al., 2006]. Aynı grup tarafından yapılan başka bir çalışmada partikül boyutu 45 ve 400 µm olmak üzere iki farklı grafitten grafit oksit elde edilmiş ve benzer şekilde argon ortamında 1050 °C ısıtılmış fırında 30 sn süre ile termal genleşme prosesi ile grafen elde edilmiştir [McAllister et al., 2007]. Bu çalışma, hızlı termal indirgeme ile elde edilen grafenin kullanılan grafit oksit boyutundan bağımsız olduğu ve her iki grafitten de çok daha küçük boyutta yaklaşık 10 µm partikül boyutuna sahip grafen elde edildiği rapor edilmiştir. Ayrıca, bu yöntem ile elde edilen grafen partiküllerinde açığa çıkan CO₂ gazından dolayı yapısal hasarlar meydana geldiği bilinmektedir [Kudin et al., 2007].

Termal genleşme yöntemi indirgeme ile birlikte eş zamanlı olarak eksfoliasyon işlemini de sağladığı için genellikle grafit oksitten katı grafen eldesi için uygun iken, grafen oksitten elde edilen film, kağıt gibi makroskobik yapıların indirgenmesinde

yapının bozulmaması açısından kullanımı uygun değildir. Bundan dolayı, bu tür yapıların indirgenmesi için ısı genleşmeyi engelleyecek termal genleşmeye göre çok daha yavaş ısıtma hızlarında termal tavlama işlemi uygulanmaktadır [Pei and Cheng, 2012]. Termal tavlama işleminde genel olarak grafen oksit yapılar elde edildikten sonra inert veya vakum ortamında termal olarak grafene indirgenir.

Becceril ve arkadaşları GO filmleri quartz fırında 20 °C/dk ısıtma hızında ve vakum altında ($<10^5$ torr) 1100 °C sıcaklığına getirmiş ardından bu sıcaklıkta 3 saat boyunca indirgeyerek 10^4 - 10^5 S/m iletkenliğe sahip grafen filmler elde etmiştir [Becceril et al., 2008]. Wang ve arkadaşları ise elde ettikleri GO filmleri argon/hidrojen gazı koruması altında 550, 700, 900 ve 1100 °C olmak üzere farklı sıcaklıklarda termal olarak indirgemiş ve termal tavlama sıcaklığının artması ile grafenin elektriksel iletkenliğinin arttığını göstermişlerdir. Yapılan çalışmada, 550 °C yapılan termal tavlama sonucunda elde edilen grafenin elektriksel iletkenliği sadece 4900 S/m iken sıcaklık 1100 C'ye çıkarıldığında bu değer 55.000 S/m'ye kadar ulaşmaktadır [Wang et al., 2008]. Grafen oksitin termal tavlama işlemi ile indirgemesi oldukça yüksek iletkenliğe sahip grafen ile sonuçlanmasına karşın, proses esnasında açığa çıkan CO₂ gazları ve grafen yapısında oluşabilecek hasarlar nedeniyle makroskobik yapıların yüksek sıcaklıklarda zarar görmesine sebep olacak riskler barındırmaktadır. Bazı yazarlar tarafından, bu hasarların grafenin mekanik dayanımını da olumsuz etkileyebileceğine dikkat çekilmiştir [Sharon et al., 2015]. Ayrıca, kimyasal yöntem nazaran işlem sırasında uygulanan ultra yüksek vakum veya pahalı inert gazlar ile çok yüksek sıcaklık gibi yüksek maliyetli özel koşullar gerektirmektedir.

2.2.6.2.3. Diğer İndirgeme Yöntemleri

Grafen oksitin indirgenmesinde özellikle de grafen oksit bazlı grafen makroskobik yapıların üretiminde genel olarak termal ve kimyasal yöntemler kullanılmaktadır. Fakat her iki yöntem ile yapılan indirgemedede yine de bir miktar oksijen grubu yapıda kalmaktadır. Bu bakımından, bazı gruplar tarafından kimyasal ve termal yöntemler birlikte kullanılarak grafen oksite çok basamaklı olarak indirgeme işlemi uygulanmış ve C/O oranı 246 değerlerine kadar yükseltilmiştir [Eda et al., 2008], [Gao et al., 2009]. Bu C/O değeri, literatürdeki en yüksek değerlerden biri olmasına karşın bu çalışmalarda elde edilen iletkenlik değeri 20.000 S/m

seviyelerindedir. Termal ve kimyasal yöntem ile bu iki yöntemin birlikte kullanıldığı çok basamaklı tekniklerin haricinde literatürde mikrodalga [Zhu et al., 2010b], [Chen et al., 2010], lazer [Zhang et al., 2010] ve flaş ışınları [Cote et al., 2009b] ile elektrokimyasal [Zhou et al., 2009] teknikler de grafen oksitin indirgeme işlemi için kullanılmıştır.

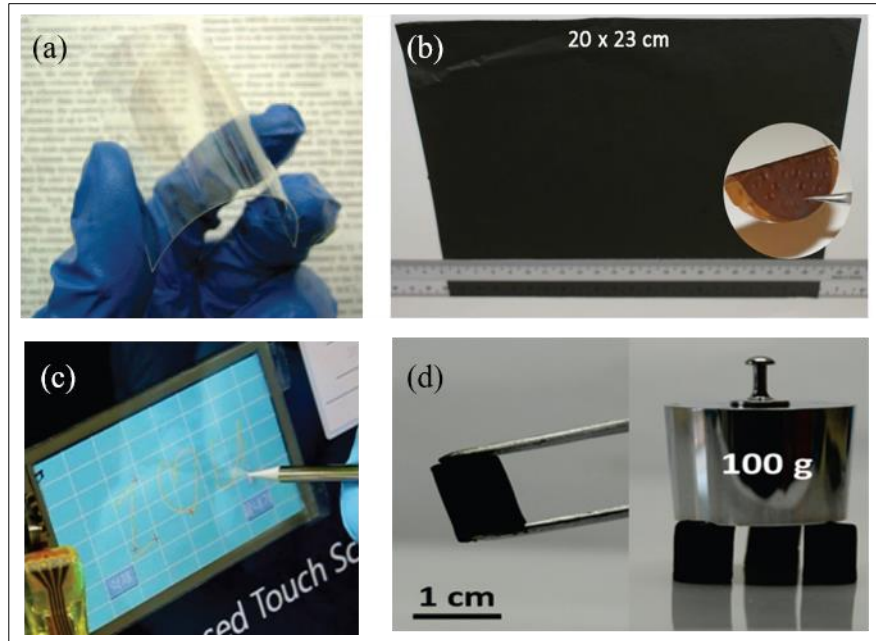
Mikrodalga ışını, termal yöntemlerde uygulanan geleneksel ısıtma yöntemlerine nazaran çok kısa sürede eşit bir şekilde ısıtma avantajı sunmaktadır. Bu nedenle, grafit oksit tıpkı termal genleşmede olduğu gibi dakikalar içinde fakat çok daha düşük sıcaklıklarda mikrodalga ışını ile eş zamanlı indirgemeye ve eksfoliasyona uğrayarak grafene indirgenmektedir [Pei and Cheng, 2012]. Zhu ve arkadaşları ticari bir mikrodalga fırında grafit oksitin grafene indirgenmesini 700 W güçte 1 dakika içinde gerçekleştirerek elektriksel iletkenliği 274 S/m olan grafen partikülleri elde etmişlerdir [Zhu et al., 2010b]. Chen ve arkadaşları ise n,n-dimetilasit amit ve su karışımında grafen oksit partiküllerini azot gazı koruması altında 800 W güçte 2 dakika aralıklar ile toplam 10 dakika sürede indirgeyerek iletkenliği 200 S/m grafen elde etmişlerdir [Chen et al., 2010].

Cote ve arkadaşları fotoğraf makinesi üzerindeki zenon lambayı kullanarak grafen oksit filmleri indirgemişler ve 1000 S/m elektriksel iletkenliğe sahip grafen filmler elde etmişlerdir [Cote et al., 2009]. Zhang ve arkadaşları grafen oksitin indirgenmesi için lazer ışınlarından faydalanmış ve elektriksel iletkenliği 25.600 S/m olan grafen filmler elde etmişlerdir [Zhang et al., 2010]. Zhou ve arkadaşları ise grafen oksit filmleri elektrokimyasal bir hücre içinde karşı elektrod ile grafen oksit film arasındaki elektron değişimi ile grafen filmelere indirgemişlerdir. Bu çalışmada elde edilen grafen filmin C/O oranı 23.9 iken elektriksel iletkenliği 8500 S/m olarak rapor edilmiştir [Zhou et al., 2009].

Genel olarak gerek çok basamaklı gerekse mikrodalga ışını gibi diğer yöntemler ile elde edilen grafenin iletkenlik değeri 200-25.600 S/m arasında seyretmektedir. Bu değerler, tek basamaklı olarak yapılan bazı termal veya hidroiyodik asit bazlı indirgeme çalışmalarında rapor edilen iletkenlik değerinin çok daha gerisinde kalmaktadır [Wang et al., 2008], [Moon et al., 2010], [Pei et al., 2010], [Gao et al., 2009].

2.3. Makroskobik Grafen Malzemeler

Grafenin 2004 yılındaki keşfinden bu yana, onun sıradışı elektriksel, termal, mekanik ve optik özelliklerinden pratik uygulamalarda faydalanmak için 2 boyutlu ince film ve kağıtlar [Eda et al., 2008], [Bae et al., 2010], [Cao et al., 2013] ve 3 boyutlu grafen iplikler [Xu and Gao, 2011a], [Cong et al., 2012] ve hidrojeller [Xu et al., 2010], [Zhang and Shi, 2011] gibi makroskobik boyutta yapıların eldesi üzerine çalışmalar yapılmaktadır (Şekil 2.9). Genel olarak, grafenin solventlerdeki düşük çözünürlüğü makroskobik yapıların üretimi için büyük bir engel teşkil etmektedir. Bu engeli aşmak amacıyla, makroskobik grafen malzemelerin üretimi için yoğun olarak hidrofilik yapısından dolayı grafen oksit kullanılmakta ve gerek proses esnasında gerek ise proses sonrasında indirgeme yapılarak bu yapılar grafene indirgenmektedir [Cong et al., 2014]. Bu kapsamda, sensör, enerji depolama/dönüşümü ve elektronik araçlarda kullanılmak üzere farklı gruplar tarafından film ve kağıtlar üretilmiştir [Beceril et al., 2008], [Eda et al., 2008], [Zhou et al., 2009], [Cao et al., 2013], [Akbi et al., 2014]. Bu çalışmalarda, genel olarak grafen oksit üzerinden 2 boyutlu grafen ürünler elde edilmesine karşın, optik şeffaflığın öne çıktığı ince ve esnek ekran çalışmalarında doğrudan film şeklinde grafen üretimine imkân veren CVD tekniği kullanılmıştır [Bae et al., 2010].



Şekil 2.9: Makroskobik grafen yapıların dijital görüntüleri a) Grafen film b) Grafen kağıt, c) Şeffaf grafen ekran d) Grafen hidrojel.

Grafen tabakaları paralel düzlemde birbirleri üzerine istiflenerek 2 boyutlu film veya kağıt gibi makroskobik yapıları meydana getirmektedir. Bu durum makroskobik yapıdaki mevcut yüzey alanının azalmasına sebep olmaktadır. Fakat kataliz, sensör, kapasitör ve arıtma gibi bazı özel uygulamalar için yüksek yüzey alanı çok önemli bir parametredir [Cao et al., 2014], [Cong et al., 2014]. Bu tür uygulamalar için ise, yüksek poroziteye, elektriksel iletkenliğe ve yüzey alanına sahip 3 boyutlu grafen hidrojel geliştirilmiştir [Xu et al., 2010], [Zhang and Shi, 2011]. Genel olarak bu hidrojel, su içerisinde çözünürlüğünden dolayı GO üzerinden üretilen grafen aeorojellerin suyu uzaklaştırılarak elde edilmektedir. Hidrojel ve film gibi grafen yapıların üretimine paralel olarak giyilebilir akıllı kumaşlar, fiber tipi sensörler, düşük ağırlıklı motorlar, esnek kapasitörler ve kompozit malzemelerde kullanmak üzere, iplik formunda grafen yapılara ihtiyaç duyulmuş ve bu amaçla 2011 yılında ilk kez grafen ipliklerin üretimine başlanmıştır. Grafen ipliklerin özellikleri, üretim yöntemleri ve bu konu üzerine yapılan çalışmalar Bölüm 3’de ayrıntılı olarak açıklanmıştır.

3. GRAFEN İPLİKLER

Pratik uygulamalarda grafenin sıradışı özelliklerinden faydalanmak üzere geliştirilen makroskobik yapılardan biri olan grafen iplikler, esnek ve kolay fonksiyonelleştirilebilir oluşu, düşük yoğunluğu ve iyi termal ve elektriksel özelliklerden dolayı giyilebilir akıllı tekstil ve elektronik araçlar [Cheng et al., 2014b] , [Liang et al., 2017], [Wang et al., 2017], [Zheng et al.,2018] başta olmak üzere yüksek performanslı süperkapasitörler [Meng et al., 2013], sensörler [Cheng et al., 2013] ve hafif motorların [Xu et al., 2016] geliştirilmesi için önemli bir adaydır.

Yeni nesil fiber yapısı olarak da adlandırılan grafen ipliklerin üretiminde esasen sıradışı mekanik ve elektriksel özelliklere sahip karbon fiberlerin içerdiği grafitik yapıdan esinlenilmiştir. Ayrıca, literatürde bu düşünceden yola çıkarak karbon fibere alternatif olabilecek karbon nanotüp bazlı fiberlerin eldesi üzerine de literatürde bazı çalışmalar yapılmıştır [Vigolo et al., 2000], [Dalton et al., 2003], [Ericson et al., 2004], [Behaptu et al., 2013]. Fakat, bu girişimler karbon nanotüp fiberlerin yüksek maliyetli oluşu ve pahalı yatırımlar gerektirmesinden dolayı endüstriyel boyutta bir değer kazanamamıştır. Çalışmaların halen devam ettiği grafen ipliklerin üretimi ise, hem karbon fiberlerden hem de karbon nanotüp ipliklerden daha kolay ve daha ucuzdur. Ayrıca, bu yönüyle de grafen ipliklerin mekanik özelliklerinin daha ileriye taşınması halinde özellikle ulaşım ve savunma sanayilerinde her yıl pazar payını büyüten PAN esaslı karbon fiberlerin yerini alması beklenmektedir [Cheng et al., 2014b], [Xu and Gao, 2014].

3.1. Grafen İplik Üretim Yöntemleri

Grafen iplikler ilk olarak CVD yöntemi ile üretilmesine karşın, bu yöntemin pahalı ve yalnızca kısa boyutlu grafen ipliklerin üretilmesine imkân vermesi iplik üretiminde grafen oksit esaslı olan hidrotermal ve yaş çekim yöntemlerini öne çıkarmıştır. Genel olarak literatürde, grafen iplik çalışmaları ucuz ve büyük skalada sürekli üretilmeye uygunluğu nedeniyle yoğun olarak yaş çekim yöntemi üzerinden yürütülmektedir [Xu and Gao, 2011a]. Bazı gruplar ise tek basamaklı oluşu nedeniyle hidrotermal yöntemi ile iplik üretimini tercih etmektedir [Dong et al., 2012]. Bu iki yöntemin haricince literatürde grafen iplik üretimi üzerine elektroforetik çöktürme, film döndürme gibi farklı yaklaşımlar da ortaya

koymuşlardır. Grafen iplik üretimi üzerine literatürde önerilen tüm bu yaklaşımlar, hidrotermal yöntem, yaş çekim yöntemi ve diğer yöntemler başlıkları altında alt bölümlerde açıklanmıştır.

3.1.1. Hidrotermal Yöntem

Hidrotermal yöntemde, konsantre GO dispersiyonu bir boru hattına enjekte edilmekte ve ardından düşük sıcaklıklarda termal tavlama (~ 230 °C) uygulanarak grafen iplikler tek basamakta elde edilmektedir. Bu kapsamda, Dong et al. ilk kez bu yöntemi kullanarak 8 mg/ml GO dispersiyonunu önce 0.4 mm iç çapa sahip cam boruya enjekte etmiş ve borunun iki ucunu kapatarak 2 saat süre ile 230 °C’de termal tavlamaya maruz bırakmışlardır. İşlem sonunda birkaç metre uzunluğunda ve 33 μ m çapında grafen iplikler elde etmişlerdir. Bu ipliklerin maksimum çekme dayanımları 180 MPa olup elektriksel iletkenliği 1000 S/m seviyesindedir. Bu çalışmada, iplik çapı ve uzunluğunun farklı konsantrasyonlarda GO dispersiyonu veya farklı uzunluk ve iç çapta boru hattı kullanarak ayarlanabileceği de vurgulanmıştır [Dong et al., 2012].

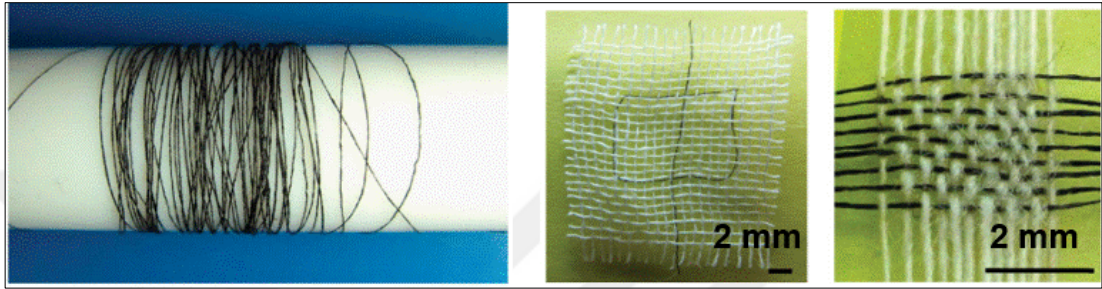
Bu yöntem bir plastik tüp içerisinde grafen oksit dispersiyonuna kimyasal bir indirgeme ajanı ilavesi ile çok daha düşük sıcaklıklarda da gerçekleştirilebilir. Bu amaçla, Li et al., grafen oksit dispersiyonuna askorbik asit ekleyerek 80 °C sıcaklıkta hidrotermal yöntem ile maksimum çekme dayanımı 150 MPa ve elektriksel iletkenliği 800 S/m olan grafen iplikleri elde etmişlerdir [Li et al., 2014].

Hidrotermal yöntem ile tek basamakta grafen iplikler üretilmesine rağmen bu yöntem ile elde edilen ipliklerin mekanik özellikleri ve elektriksel iletkenliklerinin yaş çekim yöntemi ile elde edilen ipliklere göre daha düşük olduğuna dikkat çekilmiştir [Zheng et al., 2016]. Ayrıca, boyut kısıtlı olan bu yöntem büyük ölçekli sürekli üretimler için uygun değildir.

3.1.2. Yaş Çekim Yöntemi

Yaş çekim yöntemi, sanayide PAN esaslı karbon fiberlerin üretiminde de kullanılan ve büyük ölçekte sürekli üretim imkanı veren bir yöntemdir. Bu yönüyle, ucuz grafen oksit hammaddesinden grafen ipliklerin endüstriyel olarak üretilmesinin bu yöntem ile mümkün olacağı düşünülmüştür. Fakat, kimyasal olarak elde edilen

grafen oksitin düzensiz şekli ve geniş partikül boyutu dağılımı yaş çekim yöntemi için önemli bir engel oluşturmaktaydı. Fakat, Xu ve Gao yaptıkları çalışma ile yüksek konsantrasyonlarda GO partiküllerinin su içerisinde sıvı kristal özellik gösterdiğini ve konsantre dispersiyondan kolay bir şekilde grafen iplik üretimini mümkün olduğunu 2011 yılında ilk kez rapor etmişlerdir [Xu and Gao, 2011b]. Şekil 3.1’de literatürde bu yaş çekim yöntemi ile üretilen grafen ipliklerin resimleri yer almaktadır [Xu and Gao, 2011a].



Şekil 3.1: Yaş çekim yöntemi ile üretilen bazı grafen ipliklerin digital fotoğrafları.

Bu yöntemde, konsantre GO dispersiyonunu bir enjektöre bağlı dar bir kapiler boru ağızdan sabit bir hızda, koagülasyon (topaklaştırma) banyosu içerisine beslenmektedir. Bu esnada, GO partiküllerinin birbirlerine kuvvetle bağlanması ile yaş GO iplikler elde edilmekte ve ardından kurutulan GO iplikler kimyasal veya termal indirgeme ile grafen ipliklere dönüştürülmektedir. Yaş çekim banyosunda, uygun ve etkin bir banyo seçimi sistemin sürekliliği ve grafen ipliklerin özellikleri bakımından oldukça önem arz etmektedir.

Literatürde yaş çekim yöntemi ile grafen iplik üretilen çalışmalarda genel olarak solventler [Jailli et al., 2013], [Xiang et al., 2013], sulu katyonik emülgatör çözeltileri [Cong et al., 2012], [Xin et al., 2015], [Zheng et al., 2016] ve katyonik iyon içeren çözeltiler [Xu et al., 2011a], [Xu et al., 2013], [Chen et al., 2013], olmak üzere üç farklı tip banyo kullanılmaktadır. Katyonik iyon ve emülgatör bazlı koagülasyon banyolarının kullanılmasının amacı, katyonik grupların sulu grafen oksit iplik içerisine nüfuz etmesi sonucu iplik yapısının korunarak elektrostatik olarak negatif yüklü grafen oksit partiküllerinin birarada tutulmasıdır. Bu nedenle, bu tür banyoların kullanımında koagülasyon süresi (~30 dk.) oldukça uzundur. Bu tür banyoların kullanımı ile solvent bazlı banyolarda elde edilen ipliklere göre daha iyi

mekanik özelliklere sahip grafen iplikler elde edilmektedir. Fakat, bu tip banyoların kullanımı uzun koagülasyon süresi nedeniyle sürekli üretim için uygun değildir. Diğer bir problem ise emülgatör bazlı banyoların kullanımı grafen ipliklerin elektriksel özelliklerini olumsuz yönde etkilemektedir. Solvent banyolarındaki koagülasyon mekanizması ise daha farklıdır. Koagülasyon banyosunda belirli bir konsantrasyonda iplik formunda giren GO dispersiyonunun içerdiği su miktarı zamanla karşılıklı kütle transferi ile solvent fazına aktarılmakta buna bağlı olarak iplik içerisinde GO konsantrasyonunun artması ile katılaşma gerçekleşmektedir. Bu nedenle, koagülasyon banyosu olarak seçilen solvent de suyun yüksek oranlarda çözünmesi gerekirken, GO'nun bu solventte çözünürlüğünün çok düşük olması gerekmektedir.

Tez çalışmalarında, yaş çekim yöntemi kullanılarak grafen iplik üretimi gerçekleştirildiğinden literatürde bu yöntem ile yapılan grafen iplik çalışmaları kullanılan banyo türüne göre alt başlıklar halinde toplanarak Bölüm 3.2'de detaylı olarak incelenmiştir.

3.1.3. Diğer Yöntemler

Grafen ipliklerin üretimi için hidrotermal ve yaş çekim yöntemleri haricinde kimyasal buhar biriktirme [Li et al., 2011] yöntemi, elektroforetik çöktürme [Jang et al., 2012] ve film döndürme [Cruz-Silva et al., 2014] gibi farklı yöntemler de uygulanmıştır. Li ve arkadaşları CVD yöntemi kullanarak grafen iplikler elde etmiş ve bu amaçla ilk önce bakır yüzey üzerinde grafen film elde etmişlerdir. Ardından demir(III) klorür ile bakır yüzeyi aşındırarak grafen filmler bağımsız hale getirilmiş ve grafen film etanol içerisinde alınmıştır. Bu filmin etanol içerisinden alınıp kurutulması esnasında grafen film kendiliğinden iplik formuna dönüşmektedir [Li et al., 2011]. Fakat bu yöntem CVD tekniğini içerdiği için yüksek maliyetlidir.

Elektroforetik çöktürme yöntemi ile grafen iplik eldesi ise pahalı karbon nanotüplerin kimyasal olarak açılması ile üretilen grafen nanoşeritler üzerinden gerçekleştirilmektedir. Pozitif (grafit elektrot) ve negatif elektrotlar grafen nanoşerit dispersiyonu içerisine yerleştirilerek voltaj uygulanmakta ve bu esnada grafit elektrot dispersiyondan dışarıya doğru çekilerek elektrodun ucunda gel grafen iplikler oluşturulmakta ve bu iplikler ardından kurutularak grafen iplikler elde edilir [Jang et al., 2012].

Grafen ipliklerin üretilmesinde uygulanan bir başka strateji ise film döndürme yöntemidir. Bu kapsamda, GO filmler konsantre GO dispersiyonundan teflon yüzey üzerinde elde edilip dar şeritler halinde kesilmekte ve bir motor yardımıyla filmler döndürülerek GO iplikler elde edilmektedir. Ardından bu iplikler indirgenerek grafen ipliklere dönüştürülmektedir [Cruz-Silva et al., 2014]. Ayrıca, Tian et al. grafen oksitin iki hafta bekletilmesi ile dispersiyon üzerinde ipliklerin oluştuğunu gözlemlemiştir. Fakat bu yolla elde edilen ipliklerin boyları çok kısa olup, gerek mekanik dayanımları gerekse elektriksel özellikleri çok düşüktür [Tian et al., 2013].

Genel olarak, yaş çekim yöntemi haricinde bahsedilen diğer yöntemler boyut kısıtlı ve bunlardan CVD, elektroforetik gibi yöntemler oldukça pahalıdır. Bu nedenle, grafen ipliklerin büyük ölçekli sürekli üretimi ancak yaş çekim yöntemi ile mümkün olacaktır.

3.2. Yaş Çekim Yöntemi ile Yapılan Grafen Oksit ve Grafen İplik Çalışmaları

3.2.1. Katyonik İyon İçeren Koagülasyon Banyolarında Gerçekleştirilen Grafen İplik Çalışmaları

Xu ve Gao, ilk kez ıslak çekme yöntemi ile sodyum hidroksit/metanol koagülasyon banyosu içerisinde grafen oksit dispersiyonundan grafen oksit iplikler elde etmeyi başarmış ve ardından hidroiyodik asit ile indirgeyerek grafen iplikleri elde etmişlerdir. Elde ettikleri grafen ipliklerin çekme dayanımını 145 MPa, young modülünü 7.7 GPa elektriksel iletkenliğini ise 25000 S/m olarak rapor etmişlerdir [Xu and Gao, 2011a].

Aynı grup tarafından yapılan başka bir çalışmada ise 5 mg/ml konsantrasyonunda büyük partikül boyutlu (ortalama 18 μ m) GO dispersiyonundan ağırlıkça %1 ve %5 kalsiyum klorür çözeltisi, ağırlıkça %5 bakır (II) sülfat çözeltisi ve ağırlıkça %5 potasyum hidroksit çözeltisi olmak üzere 4 farklı katyonik iyon bazlı koagülasyon banyosunda GO iplikleri elde etmişlerdir. Çalışmada, koagülasyon banyosunun bir motora bağlanarak belirli bir hızda döndürüldüğü ve bu sayede koagülasyon haznesinin hızının ayralanarak gerilim uygulandığı bir dönen yaş çekim sistemi kullanmışlardır. Enjektör ağzının döndürme merkezine olan uzaklığı ayarlanarak hem gerilme altında hem de gerilme uygulamadan GO iplikler

üretilmiştir ve gerilme uygulanmadığı durumda mekanik özelliklerin daha düşük olduğuna dikkat çekilmiştir. En iyi sonuçlar, GO tabakaları arasında çapraz bağlanmayı sağlayan iki değerlikli iyonları içeren ağırlıkça %5'lik bakır (II) sülfat ve ağırlıkça %5'lik kalsiyum klorür çözeltilerinde elde edilmiştir. Bunun yanında kalsiyum klorür çözeltisinin konsantrasyonun düşmesi ile mekanik özelliklerin oldukça düştüğü de görülmüştür. %5'lik kalsiyum klorür çözeltisi içinde elde edilen grafen oksit ipliklerin çekme dayanımı 364.4 MPa ve Young modülü 6.3 GPa iken, hidroiyodik asit ile indirgendikten sonra iplik içerisinde grafen tabakaların birbirine yaklaşmasından dolayı bu değerler artarak sırasıyla 501.5 MPa ve 11.2 GPa değerlerine ulaşmıştır. Bu ipliğin elektriksel iletkenliği ise 41000 S/m olarak ölçülmüştür [Xu et al., 2013a].

Cheng ve arkadaşları, 20 mg/ml GO dispersiyonundan 3 M kalsiyum klorür çözeltisi içerisinde GO iplikler elde etmişlerdir. Ardından bu iplikleri bölgesel olarak indirgeyerek iki bölgeyi asimetrik iplikler üretmişlerdir. Hem GO hem de grafen içeren bu ipliklerin maksimum çekme dayanımları ~100 MPa olarak tespit edilmiş olup, iki bölgesinin suya afinitesinin (GO bölgesi grafene göre suya karşı daha yüksek afiniteye sahip) farklı olmasından dolayı olmasından dolayı neme duyarlı aktüatör çalışmalarında bu ipliklerin kullanılabileceği rapor edilmiştir [Cheng et al., 2013].

Jaili ve arkadaşları ise yaptıkları çalışmada, büyük partikül boyutuna sahip (37 µm) GO dispersiyonundan, farklı koagülasyon banyoları içerisinde yaş çekim yöntemi ile sağlam grafen iplikler elde edilebileceğini göstermişlerdir. Bu çalışmada, koagülasyon banyosu olarak sodyum hidroksit, potasyum hidroksit, kalsiyum klorür, sodyum klorür çözeltileri ile kitosan, aseton ve sülfürik asit olmak üzere 7 farklı banyo kullanılmış ve bunlardan pozitif yüklü bir polimer olan kitosan ve Xu ve arkadaşları [2013a] tarafından yapılan çalışmaya benzer şekilde iki değerlikli kalsiyum iyonuna sahip kalsiyum klorür çözeltisi ile diğerlerine göre daha iyi mekanik özelliklere sahip GO iplikler elde edildiği rapor edilmiştir. Jalili ve arkadaşları, kalsiyum klorür çözeltisi ile elde edilen GO ipliklerin mekanik özelliklerinin muhtemel iki değerlikli kalsiyum iyonlarının grafen oksit tabakalarını birbirine çapraz bağ ile bağlamasından dolayı daha iyi olduğunu belirtmişlerdir. Kitosanın da benzer şekilde çapraz bağlanma sağladığı fakat bu olayın sadece iplik kabuğunda olup kitosanın iplik içerisine nüfuz edemeyeceği bu çalışmada belirtilmiştir. Kalsiyum klorür çözeltisinin koagülasyon banyosu olarak kullanılması

ile elde edilen ipliklerin ise çekme dayanımı 412 MPa, Young modülü 20.1 GPa olarak ölçülmüştür. Fakat bu ipliklerin indirgeme işlemi sonrası elektriksel ve mekanik özelliklerine yer verilmemiştir. Ayrıca, onlar alkali metallerin daha önce indirgeme ajanı olarak kullanıldığı bilindiğinden koagülasyon banyosu olarak sodyum hidroksit çözeltisinin kullanıldığı durumda hem koagülasyon işleminin hem de indirgeme işleminin tek basamakta gerçekleştiğini belirtmiş ve bu banyoda elde edilen ipliklerin mekanik özellikleri grafen iplik olarak rapor etmiştir. Sodyum hidroksit koagülasyon banyosunda elde edilen grafen ipliklerin maksimum çekme dayanımı 183 MPa, Young modülü 11 GPa ve elektriksel iletkenliği 221 S/m olarak tespit edilmiştir. Ardından sodyum hidroksit banyosunda elde edilen grafen ipliklere 220 C°'de termal işlem uygulanmış ve ipliklerin elektriksel iletkenliğinin artarak 280 S/m, termal iletkenliği ise 1435 W/mK olarak rapor edilmiştir. Rapor edilen termal iletkenlik değeri, yaş çekim yöntemi ile elde edilen karbon nanotüp ipliklere ve grafen bazlı kağıtlara nazaran çok daha iyi olduğuna dikkat çekilmiştir. Yine bu çalışmada indirgeme ajanı olarak hidrazin de kullanılmış ve elektriksel iletkenliği 250 S/m elektriksel iletkenliğe sahip grafen iplikler elde edilmiş fakat elde edilen grafen ipliklerin mekanik özelliklerinin çok zayıf olduğu belirtilerek değerler rapor edilmemiştir.

Chen ve arkadaşları ise yaş çekim prosesinde enjektör iç çapının ve GO konsantrasyonunun grafen ipliklerin özellikleri üzerindeki etkisini incelemişlerdir. Bu amaçla, 40 µm ve 500 µm olmak üzere iki farklı partikül boyutuna sahip grafitten modifiye bir Hummers yöntemi ile sentezledikleri GO ile farklı konsantrasyonlarda GO dispersiyonları hazırlanmış ve bu dispersiyonlardan ağırlıkça %5 sodyum hidroksit içeren etanol çözeltisi bulunan koagülasyon banyosu içinde enjektör iç çapı değiştirerek GO iplikler elde etmişlerdir. Elde edilen iplikler hidroiyodik asit ile indirgenerek ipliklerin mekanik ve elektriksel özellikleri incelenmiştir. Enjektör iç çapının azalması ile GO tabakaların oryantasyonu arttığından daha iyi özelliklere sahip ipliklerin elde edileceği belirtilmiştir. Ayrıca, bu çalışmada GO dispersiyon konsantrasyonunun ve partikül boyutunun artması iplik içerisindeki grafen tabakaları arasındaki etkileşimlerin artmasından dolayı ipliğin özelliklerinin iyileştiğini rapor edilmiştir. Bu çalışmada, büyük partikül boyutuna sahip (500 µm) grafitten sentezlenen ağırlıkça %3.8 grafen oksit dispersiyonundan elde edilen ve ardından hidroiyodik asit ile indirgenen grafen ipliğin çekme dayanımı 360 MPa, Young

modülü 12.8 GPa elektriksel iletkenliği ise 32000 S/m olarak rapor edilmiştir [Chen et al., 2013].

Bakthari ve arkadaşları ise hacimce etanol/su çözeltisi içinde farklı ağırlık oranlarında (ağırlıkça %3 ve 5) sodyum hidroksit ve CaCl_2 çözeltileri içerisinde yaş çekim yöntemi ile grafen oksit iplikler elde etmiş ve CaCl_2 çözeltilerinin koagülasyon banyosu olarak kullanıldığı durumlarda ipliklerin daha kompakt bir morfolojiye sahip olduğunu gözlemlemişlerdir. Ardından bu GO iplikleri HI asit, askorbik asit ve NaBH_4 ile indirgemiş ve mekanik özellikler incelenmeden elektriksel iletkenlik bakımından NaBH_4 'ün indirgemedi daha etkin olduğu rapor edilmiştir. NaBH_4 ile indirgeme sonrası elde edilen ipliklerin maksimum çekme dayanımları 14.5 N/tex (Yapılan çalışmada gerilme-uzama grafiklerinde ~8-10 MPa karşılık gelmektedir) ve elektriksel iletkenliği 21400 S/m olarak rapor edilmiştir [Bakthari et al., 2017].

Hua ve arkadaşları ise bakır, nikel, kobalt ve demir gibi farklı metallerle grafen iplikleri fonksiyonelleştirerek elektriksel özelliklerini artırmaya yönelik bir çalışma yapmışlardır. Bu kapsamda, yaş çekim yöntemi ile etanol içinde çözünmüş olan potasyum hidroksit (KOH) içeren koagülasyon banyosunda, 20 mg/ml GO dispersiyonundan GO iplikler elde edilmiş ve bu iplikler kurutulmadan metalleri içeren çözeltilere batırarak metal iyonlarının ipliklere elektrostatik olarak bağlanması sağlanmıştır. Çalışmada hacimce 1/2 oranında su/etanol içerisinde bakır nitrat ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$), demir oksit, nikel oksit ve kobalt oksit çözeltileri kullanılmıştır. Elde edilen ipliklere termal olarak argon gazı ortamında 400 ve 800 °C'de termal tavlama işlemi uygulanmıştır. Ayrıca, Hua ve arkadaşları karşılaştırma amacıyla KOH banyosunda elde edilen GO iplikleri kurutup ardından 800 °C'de indirgeyerek 190 MPa çekme dayanımlı ve elektriksel iletkenliği 11 S/m olan grafen iplikler elde edilmiştir. Metal iyonları içerisinde elektriksel iletkenlik bakımından en iyi sonuç bakır ile alınmış ve elektriksel iletkenlik değeri 29.1 S/m olan iplikler elde edilmiştir. Bu değer katkısız grafen ipliklerin elektriksel iletkenliğinin yaklaşık 3 katı olmasına karşın mevcut literatürün çok gerisindedir. Metal ile fonksiyonleştirilmiş ipliklerin mekanik dayanımları ise 104-170 MPa arasındadır [Hua et al., 2017].

Tüm bu çalışmaların dışında polimer katkısı ile grafen ipliklerin mekanik özelliklerini artırmaya yönelik farklı çalışmalar da yapılmıştır. Bu kapsamda, Hu ve arkadaşları hiperdallanmış poligliserol (HPG) ile grafen oksiti karıştırarak elde ettikleri dispersiyondan yaş çekim yöntemi ile ağırlıkça %5 CaCl_2 çözeltisi içerisinde maksimum çekme dayanımı iplikler elde etmiş ve ardından bu iplikleri glutaraldehit

içerisinde 1 hafta bekleterek GO ve poligliserolün hidroksil grupları arasında çapraz bağlanma sağlamışlardır. Bu ipliklerin maksimum çekme dayanımı ve Young modülü sırasıyla 652 MPa ve 20.9 GPa olarak rapor edilmiştir. Elde edilen GO-HPG iplikler HI, askorbik asit, HI/asetik asit gibi farklı ajanlar ile indirgenmiş ve hem mekanik özellikler hem de elektriksel iletkenlik bakımından en etkili yöntemi HI/asetik olarak belirlemişlerdir. Bu ipliklerin maksimum çekme dayanımı 487 MPa, Young modülü 17.6 GPa ve elektriksel iletkenliği 5261 S/m olarak rapor edilmiştir [Hu et al., 2013]. Zhou ve arkadaşları ise hazırladıkları poligilisidil metakrilat (PGMA)-GO partiküllerinden DMF içerisinde 20 mg/ml dispersiyon hazırlamış ve bu dispersiyondan ağırlıkça %5 CaCl_2 çözeltisi içerisinde GO- PGMA iplikler hazırlamışlardır. Bu ipliklerin HI asetik asit ile indirgenmesi sonucu maksimum çekme dayanımı ~540 MPa ve elektriksel iletkenliği 186 S/m olan grafen iplikler elde edilmiştir [Zhao et al., 2013].

3.2.2. Katyonik Emülgatör İçeren Kogülasyon Banyolarında Gerçekleştirilen Grafen İplik Çalışmaları

Yaş çekim grafen ipliklerin eldesinde katyonik emülgatör kullanılarak yapılan çalışmalar sadece hekzadesiltrimetil amonyum bromür (CTAB) ile sınırlı kalmıştır. İlk olarak, Cong ve arkadaşları 10 mg/ml konsantrasyondaki GO dispersiyonundan (CTAB) çözeltisi (0.5 mg/ml) koagülasyon banyosu içerisinde öncelikle grafen oksit iplikler elde etmişlerdir. Onlar, elde ettikleri grafen oksit iplikleri hidroiyodik asit ile indirgeyerek, çekme dayanımı 182 MPa, Young modülünü 8.7 GPa, elektrik iletkenliği 3500 S/m olarak belirtmişlerdir.

Xin ve arkadaşları küçük (ortalama 0.8 μm) ve büyük (ortalama 23 μm) olmak üzere iki farklı partikül boyutuna sahip GO partiküllerini farklı oranlarda karıştırarak grafen ipliklerin mekanik ve elektriksel özelliklerini partikül boyutu üzerinden optimize etmeyi amaçlamışlardır. Bu amaçla, 15 mg/ml GO dispersiyonundan CTAB veya CaCl_2 banyosu içerisinde yaş çekim yöntemi ile grafen oksit iplikler elde etmiş ve çok yüksek sıcaklıklarda bu iplikleri argon gazı altında termal olarak grafen ipliklere indirgemişlerdir. Yaptıkları çalışma ile Xin ve arkadaşları büyük boyutlu grafen oksit partiküllerine belirli oranda küçük boyutlu GO partikül karıştırılmasının büyük partiküller arasındaki boşlukları doldurarak daha kompakt bir iplik yapısına imkan tanıdığı ve bu oranının optimum ağırlıkça %30 olduğunu rapor etmişlerdir. Ağırlıkça %30 oranında büyük partikül boyutlu grafen oksit içerisine küçük partiküllü GO

partiküllerinin karıştırılması ile elde edilen ipliklerin 1800 °C’de indirgenmesi ile maksimum çekme dayanımı 1080 MPa, Young modülü 77.6 GPa ve elektriksel iletkenliği ise 111000 S/m grafen iplikler elde etmişlerdir. 2850 °C’de ise yapılan indirgemede ise ipliklerin maksimum çekme dayanımı 820 MPa değerine düşerken ipliklerin Young modülü ve elektriksel iletkenlik değerleri sırasıyla 135 GPa ve 221000 S/m seviyelerine kadar ulaşmıştır. Çekme dayanımındaki düşüşün nedenini 2000 °C ve üzerinde yapılan indirgemelerde oksijen fonksiyonel çapraz bağların hemen hemen tamamının yapıdan kaldırılması sonucu grafen tabakaları arasındaki stress yükünü tamamen van der Waals bağlarının domine etmesi olarak açıklamışlardır [Xin et al., 2015].

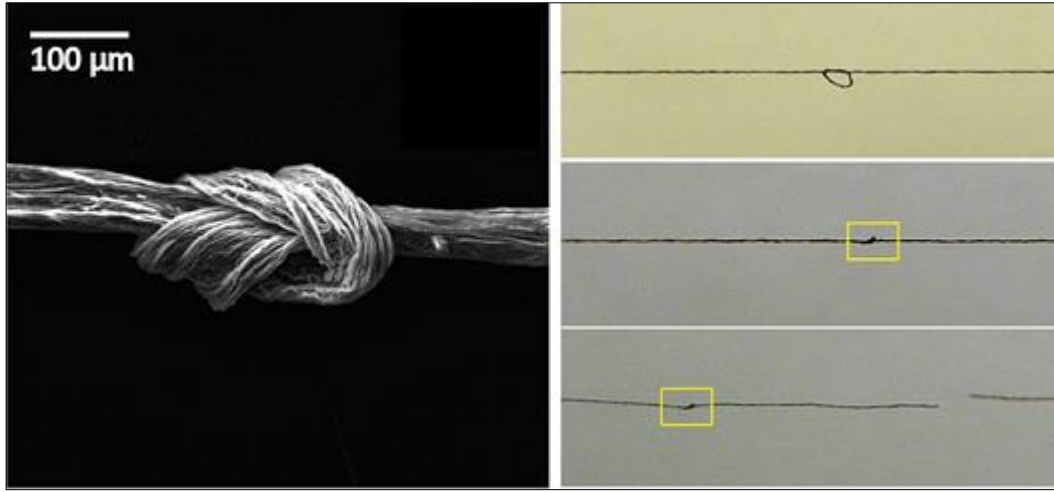
Yoon ve arkadaşları 10 mg/ml GO dispersiyonundan 0.5 mg/ml CTAB banyosu içerisinde GO iplikleri elde etmiş ve bu ipliklere kurutma esnasında gerilim uygulayarak kurutmuş ve HI asit ile grafen ipliklere indirgemişlerdir. Kurutma esnasında ipliğe gerilim uygulamanın mekanik özellikleri artırdığını rapor etmişlerdir. Ayrıca, bu çalışmada grafen oksit iplikleri indirgemek için hidrazin ve termal tavlama da kullanılmış fakat mekanik özellik bakımından en etkili ajanın HI asit olduğu tespit edilmiştir. HI asit ile elde edilen grafen ipliklerin çekme dayanımı 239 MPa, Young modülü 12.1 GPa ve elektriksel iletkenliği 1700 S/m olarak rapor edilmiştir. Ayrıca, Yoon ve arkadaşları ipliklerin elektriksel özelliklerini daha ileri taşımak adına gümüş nanopartikül katkılı grafen iplikler hazırlamışlardır. Bu amaçla, CTAB banyosunda hazırlanan ve HI asit ile indirgenmiş grafen iplikler etanol içerisinde ağırlıkça %15 gümüş asetat çözeltisine batırılmış ve ipliğe adsorblanan gümüş iyonları hidrazin monohidrat ile gümüş nanopartiküllere indirgenerek elektriksel iletkenliği $9.8-15 \times 10^5$ S/m seviyesinde gümüş katkılı grafen iplikler elde edilmiştir. Fakat bu ipliklerin mekanik özellikleri rapor edilmemiştir [Yoon et al., 2015].

Zheng ve ark. yaş çekim sisteminde elde edilen GO ipliklerin indirgenmesinde kimyasal ve termal indirgemenin etkisini incelemişlerdir. Bu bağlamda, koagülasyon banyosu olarak hacimce 1/1 oranında etil alkol/su içerisinde ağırlıkça %0.4 CTAB çözeltisi ve hacimce 1/1 oranında etil alkol/su içerisinde ağırlıkça %5 CaCl₂ çözeltisi kullanmışlardır. Kimyasal indirgeme işlemi HI asit (ağırlıkça %45) ile 80 °C’de gerçekleştirilirken, termal tavlama işlemi yüksek saflıkta azot ortamında 350 °C’de 1 saat ardından 1800 °C’de 1 saat olmak üzere iki basamaklı olarak uygulanmıştır. Elde edilen sonuçlara göre, Zheng ve arkadaşları CTAB banyosunda elde edilen GO

ipliklerin maksimum çekme dayanımının hem kimyasal indirgeme hem de termal tavlama ile arttığını fakat CaCl_2 banyosunda elde edilen GO ipliklerin maksimum çekme dayanımlarının kimyasal indirgeme ile artarken, termal tavlama işlemi ile azaldığını tespit etmişlerdir. Bunun nedenini, $1800\text{ }^\circ\text{C}$ 'de uygulanan termal tavlama işlemi ile CaCl_2 'nin süblimleşmesi sırasında iplik yapısında meydana gelen boşluklardan kaynaklandığını rapor etmişlerdir. CaCl_2 banyosunda elde edilen GO ipliğin maksimum çekme dayanımı 309 MPa iken termal tavlama işlemi sonrası bu değer 279 MPa değerine gerilemiştir. Onlar yaptıkları çalışma ile CTAB banyosunda elde edilen grafen ipliklerin indirgenmesinde yüksek sıcaklıkta uygulanan termal tavlama işleminin HI asit indirgemesine kıyasla daha etkin olduğunu ve bu işlem ile 820 MPa çekme dayanımlı ve 54.7 GPa Young modülüne sahip grafen iplikler elde edildiğini rapor etmişlerdir. Bu ipliklerin elektriksel iletkenlikleri ise 110000 S/m 'dir [Zheng et al., 2016].

3.2.3. Kogülasyon Banyosu Olarak Organik Solventlerin Kullanıldığı Grafen İplik Çalışmaları

Xiang ve arkadaşları iki farklı partikül boyutuna sahip ($9\text{ }\mu\text{m}$ ve $22\text{ }\mu\text{m}$) grafen oksit partiküllerinden ağırlıkça %5 GO oksit dispersiyonları hazırlamış ve bu dispersiyonlardan etil asetat koagülasyon banyosu içerisinde gerilim uygulamadan (gerilim oranı:1) GO iplikler elde etmişlerdir. Bu çalışmada, kısa mesafeli bir koagülasyon hattı kullanarak yaş GO iplikleri dönen bir kasnak yardımı ile sarmışlar ve bu sayede GO ipliklere yaş çekim sırasında farklı oranlarda gerilim uygulamışlardır. Gerilim oranı, kasnak hızı/besleme hızını ifade etmektedir. Elde ettikleri ipliklerin düğüm kopma dayanımlarını (knot efficiency, ipliklerin düğüm atıldıktan sonraki kopma direncinin düğüm atılmadan önceki kopma direncine oranı) incelemişler ve büyük partikül boyutuna sahip grafen oksit dispersiyonundan elde edilen ipliklerin düşük eğilme modülünden dolayı %100 düğüm kopma dayanımı gösterdiğini rapor etmişlerdir (Şekil 3.2).



Şekil 3.2: Düğümlenmiş grafen ipliğin görüntüsü.

Küçük partikül boyutuna sahip GO dispersiyonundan elde edilen ipliklerde ise bu davranış gözlenmemiştir. Fakat, onlar sürekli sistem için büyük partiküllerin enjektör ağzında tıkanmalara sebep olabileceğini belirtmiş ve bu nedenle konsantrasyon etkisi ve koagülasyon banyosu etkisi incelemelerinde küçük partikül boyutuna sahip GO dispersiyonunu kullanmışlardır. Bu amaçla, ilk olarak izopropanol, etil asetat, metil asetat ve eter olmak üzere farklı koagülasyon banyoları denemiş ve kendi kısa mesafeli sistemlerinde daha yüksek kütle transferine olanak veren metil asetat ve etil asetatın daha uygun olduğunu rapor etmişlerdir. Fakat metil asetat kullanıldığı durumda elde edilen ipliklerin suyun metil asetatındaki çözünürlüğünün etil asetata göre 3 kat daha fazla olması nedeniyle boşluklu bir yapı gösterdiğini, bu yapının elde edilen ipliklerin mekanik özelliklerini zayıflayacağına dikkat çekmişlerdir. Bu nedenle koagülasyon banyosu olarak etil asetat kullanılmasının daha uygun olduğu belirtmişler ve sadece bu koagülasyon banyosunda yapılan iplik özelliklerine yer vermişlerdir. Bu çalışmada, Xiang ve arkadaşları ağırlıkça %3, %5 ve %7 olmak üzere üç farklı konsantrasyona sahip GO dispersiyonlarından iplik üretimi gerçekleştirmiş fakat bu esnada ağırlıkça %3 ve %5 konsantrasyonlarda iplik hattında kopmaların meydana gelerek, sürekli sistemi sekteye uğrattığını gözlemlemişlerdir. Bu nedenle, ağırlıkça %7 GO dispersiyonlarından 1.1 – 1.3- 1.5 ve 1.8 olmak üzere farklı gerilim oranlarında etil asetat içerisinde GO iplikler elde etmiş ve gerilim oranının artması ile elde edilen ipliklerin mekanik özelliklerinin arttığını tespit etmişlerdir. Fakat, bu oran 1.5'in üzerine çıktığında iplik eldesi sırasında kopmaların meydana geldiği ve bu yüksek

gerilimden dolayı ipliklerin şerit formuna dönüştüğü belirtilmiştir. Gerilim oranı 1.5 için elde edilen GO ipliğin çekme dayanımı 214 MPa ve Young modülü 47 GPa olarak ölçülmüştür. Elde edilen grafen oksit iplikler 1000 °C’de termal olarak indirgendikten sonra grafen ipliklerin elektriksel iletkenliği 29400 S/m olarak saptanmış fakat grafen ipliklerin mekanik özellikleri tespit edilmemiştir [Xiang et al., 2013].

Xu ve arkadaşları ise grafen ipliklerin ipliklerin elektriksel özelliklerini geliştirmek DMF içerisinde hazırladıkları GO dispersiyonuna ağırlıkça %50 oranında gümüş nanotel ekleyerek yaş çekim yöntemi ile 4 mg/ml dispersiyondan etil asetat içerisinde gümüş katkılı GO iplikler elde etmişlerdir. Bu iplikleri askorbik asit ve HI olmak üzere iki farklı indirgeme ajanı ile indirgemiş sonuçları karşılaştırmışlardır. HI indirgemesi ile elde edilen gümüş katkılı filamantlerin elektriksel iletkenliği 93000 S/m iken askorbik asit ile yapılan indirgemedede elektriksel iletkenliği 22000 S/m olan iplikler elde edilmiştir. Yapılan çalışmada, HI indirgemesinin gümüş katkılı grafen oksit ipliklerin indirgenmesinde daha etkili olduğu bulmuşlardır. Bu ipliklerin maksimum çekme dayanımı ~300 MPa, uzaması ise %5.5 olarak rapor edilmiştir [Xu et al., 2013b].

Aboutalebi ve arkadaşları ise 3 ve ~6 olmak üzere iki farklı pH değerine sahip grafen oksit dispersiyonlarından aseton banyosunda grafen oksit iplikler elde etmiş ardından bu iplikleri 220 C’de grafen ipliklere indirgemişlerdir. Onlar yaptıkları çalışmada, asidik grafen oksit dispersiyondan (pH=3) elde edilen GO ipliğin aseton banyosunda çok daha hızlı koagüle olduğunu tespit etmiş ve asidik ortamın daha hızlı iplik oluşumuna neden olduğunu belirtmişlerdir. Bu hızlı difüzyon nedeniyle, pH değeri 3 olan grafen oksit dispersiyonundan elde edilen ipliğin pH değeri 6 olan grafen oksit dispersiyonundan elde edilen ipliğe göre çok daha poroz bir yapıya sahip olduğunu ve bunun neticesinde asidik ortamda yaş çekim yönteminin daha yüksek yüzey alanına sahip iplikler ile sonuçlandığını göstermişlerdir. Elde edilen poroz grafen ipliklerin mekanik dayanımı 61.7 MPa, Young modülü 10.1 GPa ve elektriksel iletkenliği 2508 S/m olarak rapor etmişlerdir [Aboutalebi et al., 2014].

Huang ve arkadaşları, grafen oksit dispersiyonuna ağırlıkça %5-9 arasında sodyum deoksikolat ekleyerek 30 mg/ml grafen oksit-sodyum deoksilat hidrojelini hazırlamış ve bu hidrojel etanol banyosu içerisine enjekte edilerek GO iplikler elde edilmiştir. Yaptıkları çalışmada, GO hidrojel ipliğin koagülasyonu esnasında sodyum deoksilatın etanol banyosu içerisinde çözülerek iplik içerisinden uzaklaştırdıklarını

ve bunun sonucunda GO iplik elde ettiklerini belirtmişlerdir. Elde edilen GO iplikleri HI ile indirgenerek %2.2 uzamaya sahip maksimum dayanımı 238 MPa ve elektriksel iletkenliği 30800 S/m olan grafen iplikler elde etmişlerdir [Huang et al., 2014].

Chen ve arkadaşları sıvı kristal özelliği göstermeyen grafen oksit dispersiyonundan grafen iplik eldesini içeren bir yaş çekim prosesi geliştirmişlerdir. Bu amaçla, sodyum hidroksil ile pH'ı 11 olarak ayarlanmış ve sıvı kristal özellik göstermeyen ağırlıkça %2 grafen oksit dispersiyonunu kullanarak asetik asit koagülasyon banyosunda grafen oksit iplikler elde edilmiş ve ardından hidroiyodik asit ile grafen ipliklere indirgemiştir. Elde edilen grafen ipliklerin maksimum çekme dayanımı 208 MPa, Young modülü 10.3 GPa ve elektriksel iletkenliği 1530 S/m olarak rapor edilmiştir. Kontrol olarak ise sıvı kristal özelliğe sahip ağırlıkça %2 grafen oksit dispersiyonundan aseton banyosu içerisinde benzer şartlarda 150 MPa maksimum çekme dayanımına ve 7.5 GPa Young modülüne sahip grafen iplikler elde etmişlerdir. Bu ipliklerin elektriksel iletkenliği ise 4420 S/m'dir. İki değerlikli metal tuzları içeren asetik asitin kullanımı ile daha yüksek mekanik özelliklere sahip grafen iplik elde edildiğini belirtmişlerdir [Chen et al., 2015]. Fakat aseton banyosunda, asetik asit banyosunda elde edilen grafen ipliklerin yaklaşık 3 katı daha yüksek elektriksel iletkenliğe sahip iplikler elde edilmiştir. Benzer şekilde, Wu ve arkadaşları da amonyak ile bu işlemi yaparak pH'ı 11 olarak ayarlanmış grafen oksit dispersiyonundan hacimce 1/2 oranında metanol/aseton banyosunda maksimum çekme dayanımı 141 MPa ve Young modülü 3.7 GPa olan GO iplikleri elde etmiş, ardından bu iplikleri HI asit ile indirgemişlerdir. Elde edilen grafen ipliklerin maksimum çekme dayanımı, Young modülü ve elektriksel iletkenliği sırasıyla 217 MPa, 5.5 GPa ve 1611 S/m olarak rapor edilmiştir [Wu et al., 2018].

Xu ve arkadaşları DMF içerisinde hazırladıkları 9 mg/ml GO dispersiyonundan etil asetat/aseton karışımı içerisinde grafen oksit iplikleri elde etmiş ardından bu ipliklere basamaklı olarak indirgeme işlemi uygulamışlardır. Bu amaçla elde edilen GO iplikler önce HI asit ile 12 saat 90 °C'de indirgenmiş ardından bu ipliklere sırasıyla H₂/Argon atmosferinde 1300 °C'de termal tavlama ve yüksek saf argon gazı ortamında 3000 °C sıcaklığında grafitizasyon işlemi uygulamışlardır. Yapılan çalışmada bu zamana kadar yapılan grafen iplik çalışmalardaki en yüksek maksimum çekme dayanımı (1450 GPa), Young's modülü (282 GPa) ve elektriksel iletkenlik

(80×10^4 S/m) değerlerini rapor etmişlerdir. Fakat, bu proses indirgeme basamağında karbon fiber proseslerine benzer şekilde inert gaz ortamı ve yüksek sıcaklık fırınları gibi büyük yatırımlar gerektirmektedir [Xu et al., 2016].

He ve arkadaşları ise n-metil-2-pirolidon (NMP) içerisinde hazırladıkları 20 mg/ml GO dispersiyonundan etil asetat banyosunda elde ettikleri grafen oksit iplikleri HI ile grafen ipliklere indirmişlerdir. Bu ipliklerin maksimum çekme dayanımı 163 MPa ve Young modülü 10.7 GPa'dır. Ayrıca karşılaştırma için su içerisinde 20 mg/ml GO dispersiyonundan asetik asit koagülasyon banyosunda benzer şartlarda grafen iplikler elde etmişler ve NMP içerisindeki GO dispersiyonundan elde edilen grafen ipliklerin maksimum çekme dayanımlarının su içerisinde hazırlanan GO dispersiyonundan elde edilen ipliklere nazaran biraz daha düşük olmasına karşın bu ipliklerin kapasite özelliklerinin çok daha iyi olduğunu ve giyilebilir süperkapasitörler için daha kullanışlı olduğu rapor etmişlerdir [He et al., 2017].

Solvent bazlı banyolarda da polimer katkısı ile grafen ipliklerin iyileştirilmesine yönelik bazı çalışmalar yapılmıştır. Bu amaçla, Kou ve Gao sentezledikleri polivinil alkol kabuklu grafen partiküllerinden hazırladıkları dispersiyonlardan (25-50 mg/ml) aseton banyosunda grafen-PVA iplikler elde etmişlerdir. Elde ettikleri en sağlam ipliklerin maksimum çekme dayanımı 199 MPa, Young modülü ise 17.1 GPa'dır. Bu çalışmada ayrıca HI ile grafen-PVA ipliklerin tekrar indirgenmesi ile elektriksel iletkenlik değeri 350 S/m seviyelerine kadar çıkarılmıştır [Kou and Gao, 2013]. Liu ve arkadaşları ise ağırlıkça oran %25 poliakrilonitril içerecek şekilde sentezledikleri grafen oksit-PAN partiküllerinden 40 mg/ml DMF içerisinde dispersiyon hazırlamış ardından bu dispersiyondan metanol banyosu içerisinde GO iplikler elde etmişler. Elde edilen GO-PAN ipliklerin maksimum çekme dayanımları 452 MPa, Young modülleri ise 8.31 GPa olarak rapor edilmiştir. Liu ve arkadaşları ayrıca karşılaştırma için aynı şartlarda katkısız GO dispersiyonundan da grafen iplikleri elde etmiş ve bu ipliklerin mekanik özelliklerinin (çekme dayanımı: 136 MPa-Young modülü: 2.3 GPa) GO-PAN ipliklere göre daha zayıf olduğunu tespit etmişlerdir [Liu et al., 2013].

Bölüm 3.2 kapsamında grafen iplikler üzerine yapılan çalışmalar ve elde edilen sonuçlar Tablo 3.1'de özetlenmiştir. Bu sonuçlara bakıldığında, yaş çekim yöntemi kullanılarak yapılan çalışmalarda genel olarak üç farklı tip koagülasyon banyo türü kullanılmış ve kimyasal indirgeme ile en yüksek çekme dayanımları genel olarak

iyon banyolarının kullanıldığı çalışmalarda alınmıştır. Fakat, bu tür banyolar koagülasyon için solventlerin kullanıldığı duruma göre çok daha uzun süreler gerektirmekte ve bu nedenle bu banyolar ile büyük skala grafen iplik üretimi mümkün gözükmemektedir. Diğer yandan ise bazı gruplar çok yüksek sıcaklıklarda grafitizasyon işlemi uygulamış, kimyasal indirgemeye nazaran daha yüksek sonuçlar elde etmişlerdir. Fakat bu işlem, çok özel ekipmanlar ve özel koşullar gerektirmekte ayrıca bu işlem ile akıllı tekstil olarak kullanım potansiyeline sahip grafen iplikler esnekliklerini yitirmektedir.

Yapılan bazı grafen iplik çalışmalarında yaş çekim sisteminde bazı parametreler incelenmesine karşın sistem bir bütün olarak ele alınmamış ve sistematik olarak incelenmemiştir. Literatürdeki bu açığın kapatılması grafen ipliklerin üretimi üzerine hakimiyet kurulmasına bir basamak olacaktır.

Tablo 3.1: Literatürde yaş çekim yöntemi ile elde edilen grafen bazlı ipliklerin özellikleri ve proses koşulları.

Çalışma	Koagülasyon Banyosu	İplik İçeriği	İndirgeme Yöntemi	% Uzama	Maksimum Çekme Dayanımı (MPa)	Young Modülü (GPa)	Elektriksel İletkenlik (S/m)
Xu and Gao, 2011a	%5 NaOH Metanol Çözeltisi	GO	-	6.8	102	5.4	-
		Grafen	HI Asit	5.8	145	7.7	25000
Cong et al., 2012	0.5 mg/ml sulu CTAB Çözeltisi	GO	-	4.0	142	4.2	-
		Grafen	HI Asit	3.0	185	8.7	3500
Xiang et al., 2013	Etil asetat	GO		0.6	214	47	-
		Grafen	Termal Tavlama (1000 °C)	-	-	-	29400
Jalili et al., 2013	Aseton	GO	-	2.9	149	9.9	-
	%25 Etanol-su içinde ağırlıkça %1 CaCl ₂ Çözeltisi	GO	-	3.2	412	20.1	-
	0.1 M NaOH	Grafen	-	2.8	183	11.0	221
	0.1 M NaOH	Grafen	Termal Tavlama (220 °C)	3.1	115	9.0	280
Chen et al., 2013	%5 NaOH Etanol Çözeltisi	GO	-	-	245	9.5	-
		Grafen	HI	-	360	12.8	32000

Tablo 3.1: Devam.

Çalışma	Koagülasyon Banyosu	İplik İçeriği	İndirgeme Yöntemi	% Uzama	Maksimum Çekme Dayanımı (MPa)	Young Modülü (GPa)	Elektriksel İletkenlik (S/m)
Xu et al., 2013a	Hacimce 1/3 etanol/su içerisinde ağırlıkça %5 CaCl ₂ Çözeltisi	GO	-	6.8	364	6.3	-
		Grafen	HI Asit	6.7	501	11.2	40000
Xu et al., 2013b	Etil Asetat	Grafen-Ag Nanotel	Askorbik Asit	-	-	-	22000
			HI Asit	5.5	305	-	93000
Cheng et al., 2013	3 M KCl çözeltisi	GO	-	~2.7	~110	-	-
		Grafen/GO	Lazer Işını	~1.7	~100	-	-
Hu et al., 2013	Ağırlıkça %5 CaCl ₂ çözeltisi	Grafen-HPG	HI/asetik asit	3.5	487	17.6	5261
Zhao et al., 2013	Ağırlıkça %5 CaCl ₂ çözeltisi	Grafen-PGDM	HI asit	-	~540	-	186
Kou and Gao, 2013	Aseton	Grafen-PVA	-	-	199	17.1	-
			HI asit	-	-	-	350
Liu et al., 2014	Metanol	GO-PAN	-	5.4	452	8.3	-
		GO	-	5.9	136	2.3	-

Tablo 3.1: Devam.

Çalışma	Koagülasyon Banyosu	İplik İçeriği	İndirgeme Yöntemi	% Uzama	Maksimum Çekme Dayanımı (MPa)	Young Modülü (GPa)	Elektriksel İletkenlik (S/m)
Huang et al., 2014	Etanol	Grafen	HI	2.2	238	-	30800
Aboutalebi et al., 2014	Aseton	GO	-	~0.45	61.7	20.7	-
		Grafen	Termal Tavlama (220 °C)	~0.42	49.3	10.1	2508
Chen et al., 2015	Aseton	Grafen	HI	1.5	150	7.5	4420
	Asetik Asit	Grafen	HI	2.3	208	10.3	1530
Xin et al., 2015	CTAB veya CaCl ₂ çözeltileri	Grafen	Termal Tavlama (1800 °C)	~1.4	1080	77.6	111000
Yoon et al., 2015	CTAB	Grafen	HI	2.7	239	12.1	1700
		Grafen-Ag Nanopartikül	Hidrazin	-	-	-	8-16 x10 ⁵
Xu et al., 2016	Etil asetat/aseton	Grafen	HI asit+ Termal Tavlama (1300 °C)- Grafitizasyon (3000 °C)	~0.5	1450	282	8 x10 ⁵

Tablo 3.1: Devam.

Çalışma	Koagülasyon Banyosu	İplik İçeriği	İndirgeme Yöntemi	% Uzama	Maksimum Çekme Dayanımı (MPa)	Young Modülü (GPa)	Elektriksel İletkenlik (S/m)
Zheng et al., 2016	CTAB	GO	-	-	145	11.8	-
		Grafen	Termal Tavlama (350°C+1800 °C)	-	820	54.7	110000
Bakthari et al., 2017	CaCl ₂	Grafen	NaBH ₄	2.8	~8-10	-	21400
He et al., 2017	Etil Asetat	Grafen	HI Asit	10.2	163	10.7	8630
Hua et al., 2017	KOH Etanol içersinde doygun KOH çözeltisi	Grafen	Termal Tavlama (800 °C)	~2.2	195	-	11
		Grafen-Bakır	Termal Tavlama (800 °C)	~1.6	170	-	30
Wu et al., 2018	Hacimce 1/2 Aseton/metanol çözeltisi	GO	-	5.6	141	3.7	-
		Grafen	HI Asit	3.5	217	5.6	1611

4. MATERİYAL ve METOT

4.1. Kullanılan Malzemeler

Grafen ipliklerin hammaddesi olan grafen oksit sentezi için ortalama 20, 150 ve 500 µm partikül boyutuna sahip 3 farklı grafit hammaddesi kullanılmıştır. Bunlardan 20 µm (ürün kodu: 3806) ve 500 (ürün kodu: 3061) µm partikül boyutuna sahip grafit kaynakları Asbury Carbon firmasından, 150 µm partikül boyutuna sahip grafit (ürün kodu: 332461) ise Sigma Aldrich firmasından temin edilmiştir. Grafen oksit sentezi için gerekli olan diğer kimyasallar, sülfürik asit (H_2SO_4 , %95-98), potasyum permanganat ($KMnO_4$, %99), hidrojen peroksit (H_2O_2 , %35), fosforik asit (H_3PO_4 , %85), sodyum nitrat Merck firmasından temin edilmiş ve herhangi bir saflaştırma işlemi uygulanmadan doğrudan kullanılmıştır.

Koagülasyon banyosunda kullanılan ve farklı zincir grubuna sahip setil trimetil amonyum bromür (CTAB) ve dodesil trimetil amonyum bromür (DTAB) katyonik emülgatörler Sigma Aldrich firmasından temin edilmiştir. Kalsiyum klorür olarak ise JT Baker firmasına ait ürün kullanılmıştır. Koagülasyon banyosunda kullanılan solventlerden tetrahidrofur (THF) ve 1-propanol Merck firmasından, aseton ve etil asetat Emboy firmasından, izopropanol ve metil eter keton (MEK) ise Balmumcu Kimya firmasından alınmıştır.

İndirgeme ajanı olarak kullanılan askorbik asit (vitamin C, Vc) Merck firmasından, potasyum hidroksit (KOH) Riedel firmasından, hidroiyodik asit (HI, %57), asetik asit (%99.9) ve hidrazin monohidrat ise Sigma Aldrich firmasından temin edilmiştir. İndirgeme sonrası ipliklerin yıkanması için kullanılan metanol ve sodyum bikarbonat Tetkim firmasından satın alınmıştır. Gümüş katkılı ipliklerin hazırlanmasında Sigma Aldrich firmasından temin edilen gümüş nitrat kullanılmıştır. Tüm kimyasallar, ekstra bir saflaştırma işlemi uygulanmadan doğrudan kullanılmıştır. Çalışmalarda kullanılan saf su (iletkenlik değeri ~18 µS) ihtiyacı bölümümüzde bulunan Minipure saf su cihazı ile sağlanmıştır.

4.2. Grafen Oksit Sentezi

Yaş çekim yöntemi ile grafen iplik eldesinin hammaddesi olan olan grafen oksitin sorunsuz bir şekilde üretilmesi sistemin aksamaması açısından önem arz etmektedir. Bölüm 2.2.6’de detaylı bir şekilde anlatıldığı gibi grafen oksit sentezi için farklı metodolojiler önerilmiştir. Grafen oksitin sentezlenmesinde yaygın olarak kullanılan yöntemlerden biri olan Hummers metodu büyük partikül boyutuna sahip (20 µm üzeri) grafit partiküllerinin oksidasyonu için yetersiz kaldığı bazı çalışmalar sonucunda anlaşılmış ve grafitin bu yöntemle tam olarak okside olmadan grafen oksit kabuk-grafit çekirdeği şeklinde kaldığı rapor edilmiştir [Hummers and Offeman, 1958], [Kovtyukhova et al., 1999], [Marcano et al., 2010]. Bu sebepten dolayı, zaman içerisinde Hummers yöntemine alternatif olabilecek farklı metotlar geliştirilmiştir [Kovtyukhova et al., 1999], [Marcano et al., 2010], [Huang et al., 2011], [Cruz-Silva et al., 2014]. Tüm bu bilgiler ışığında, son ürün olan grafen oksitin sentez verimi esas alınarak en iyi yöntemin belirlenmesi amacıyla tez çalışmaları kapsamında Hummers ve Tour bazlı yöntemler ile farklı partikül boyutuna sahip grafit partikülleri kullanılarak GO sentezi gerçekleştirilmiştir. Bu kapsamda gerçekleştirilen sentez çalışmaları, Hummers ve Tour bazlı GO sentezleri iki alt başlık halinde açıklanmıştır.

4.2.1. Hummers Bazlı Yöntem ile Grafen Oksit Sentezi

Hummers yöntemi, güçlü sülfürik asit ortamında grafitin 30-40 °C’lerde sıcaklıkta KMnO_4 ilavesi ile oksitlenmesini kapsar (H_2SO_4 , %98). Bu aşamada, asit ortamında KMnO_4 ’ün ilavesi ile oluşan oksidant ajanlar yüksek sıcaklıklarda patlama riski içerdiğinden dolayı bu işlem sırasında çok dikkatli olunmalı, KMnO_4 yavaş bir şekilde ilave edilmeli ve genellikle reaksiyon ortamına sıcaklık artışı önlemek için dışarıdan bir soğutma uygulanmalıdır [Hummers and Offeman, 1958]. Bu işlem hem Tour bazlı yöntemler de dahil tüm GO sentezlerinde kullanılmak üzere laboratuvarımızda haznesinde monoetilen glikol ve saf su karışımı bulunan soğutma sirkülatörü kullanılarak bir soğutma ceketini oluşturulmuştur.

Chen ve arkadaşları, Hummers yönteminde NaNO_3 kullanmadan da aynı verimde grafitin oksidasyonun gerçekleştirebileceğini ve bu sayede nitrojen dioksit /dinitrojen tetra oksit toksik gazlarının oluşumunun engellendiğini deneysel olarak

kanıtlamışlardır [Chen et al., 2013]. Bu nedenle, tez çalışmaları kapsamında 20 μm çapa sahip grafitten (Asbury Carbon, 3806) bu modifiye edilmiş Hummers yöntemiyle GO sentezi gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla, 1 g grafit başına 23 mL konsantre H_2SO_4 kullanılmış ve grafit öncelikle asit içerisinde dispersiye edilmiştir. Ardından karışım, soğutma ceketini içerisine alınarak sıcaklığı 0 $^{\circ}\text{C}$ 'ye düşürülmüş, ardından 1g grafit başına 3 g KMnO_4 yavaş bir şekilde sülfürik asit-grafit karışımına eklenmiştir. Bu aşamada, reaksiyon ortamında KMnO_4 varlığında H_2SO_4 'den kaynaklanan bisülfat iyonları (HSO_4^-) tabaklar arasına girerek grafit bisülfatin oluşturmaktadır [Sorokina et al., 2005]. Bu sayede, grafit tabakalarının arasındaki mesafenin genişlemekte ve oksidant ajanlar kolay bir şekilde tabakalar arasına nüfuz etmektedir.

KMnO_4 'ün tamamının eklenmesinin ardından reaksiyon kabı (beher) soğutma ceketinden çıkartılarak, 40 $^{\circ}\text{C}$ 'deki su banyosu içine yerleştirilmiş karıştırma altında 30 dk. süre ile tutulmuştur. Bu esnada, ilerleyen oksidasyon neticesinde oldukça viskoz macun kıvamında bir karışım elde edilmiştir (Şekil 4.1a). Bu süre sonunda karışımın bulunduğu beher su banyosundan çıkarılarak elektrikli ısıtıcı üzerine alınmış ve karıştırma altında dispersiyona 50 mL saf su ilave edilmiştir. Bu esnada dispersiyonun sıcaklığı 95 $^{\circ}\text{C}$ 'ye ulaşmıştır. Isıtıcı açılarak alttan ısıtma ile dispersiyon sıcaklığı 90 $^{\circ}\text{C}$ 'de 15 dakika tutulmuş ardından ısıtma kesilerek, 200 rpm karıştırma altında dispersiyona 150 ml sıcak saf su (70 $^{\circ}\text{C}$ 'de) ilave edilerek seyreltilmiştir (Şekil 4.1b).



Şekil 4.1: Hummers yöntemi ile grafitin oksidasyonun farklı aşamalardaki görüntüsü.

Saf su ilavesini takiben, reaksiyon ortamında permanganat kalıntılarını ve mangan dioksitleri renksiz çözünür mangan sülfata indirgemek için grafit oksit karışımına 1 gram grafit başına 15 ml H_2O_2 yavaş yavaş reaksiyon ortamına

eklenmiş ve bu esnada dispersiyon rengi kahverengiden sarıya dönmüştür (Şekil 4.1c). Bu sarı renk reaksiyonun tamamlandığını ve grafitin okside olduğunu bir göstergesidir. Elde edilen karışım süzülerek katı GO ayrıştırılmış ve ilk olarak bu GO hidroklorik asit (wt %10) ardından da üst fazın pH'ı ~5 olana kadar tekrarlı olarak saf su ile yıkanmıştır. Grafit oksit partiküllerini ve okside olmayan grafit partikülleri elde edilen GO partiküllerinden ayırmak için, dispersiyon 3000 rpm'de 30 dk. santrifüjlenerek üstte kalan grafen oksit fazı toplanarak sulu dispersiyon halinde muhafaza edilmiştir (Şekil 4.1d).

4.2.2. Tour Bazlı Yöntemler ile Grafen Oksit Sentezi

Büyük partikül boyutuna sahip grafitin oksidasyonu için Hummers yönteminin yetersiz oluşu, literatürde farklı yöntemlerin geliştirilmesine neden olmuştur. Bu yöntemlerden en yaygın olarak kullanılanı Marcano ve arkadaşları tarafından önerilmiş ve bu yöntem literatüre James Tour grubu tarafından geliştirildiği için Tour yöntemi olarak geçmiştir [Marcano et al., 2010]. Bu yöntem, H_3PO_4/H_2SO_4 asit ortamında $KMnO_4$ ile grafitin oksidasyonunu gerçekleştirilmekte ve Hummers yöntemine göre çok daha yüksek verimde GO sentezine imkan vermektedir. Ayrıca, bu yöntemde sülfürik asit yanında H_3PO_4 kullanımı ile komşu karbon atomlarına bağlı hidroksil yapılarının korunarak grafen tabakalarının aşırı oksidasyonunun engellendiği ve Hummers yöntemine göre daha az defekte sahip GO sentezlendiği bilinmektedir [Higginbotham et al., 2010], [Sinitskii and Tour, 2012]. Fakat oksidasyon süresinin Hummers yöntemine göre uzun oluşu ve sülfürik asit miktarı da 5 kat fazla olması yöntemin en büyük dezavantajıdır. Fazla asit kullanımı, GO ürünün saflaştırılma basamağını ciddi olarak zorlaştırmaktadır. Bundan dolayı tez çalışmaları kapsamında literatürde yapılan çalışmalar göz önüne alınarak bu dezavantajları azaltacak modifikasyonlara sahip olan Cruz-Silva ve arkadaşları tarafından geliştirilen modifiye (değiştirilmiş) Tour yönteminin kullanılmasına karar verilmiştir [Cruz-Silva et al., 2014], [Wang et al., 2014], [Bai et al., 2015]. Bu yöntem, ortalama partikül boyutu ~ 20 ve ~150 μm olan grafitten elde edilecek GO sentezleri için kullanılmıştır. Bunun yanında, GO hammaddesinin oksidasyon derecesinin (C/O oranı) GO ve grafen ipliklerin özelliklerine olan etkisini incelemek amacıyla, bu yöntemde kullanılan permanganat miktarı artırılarak partikül boyutu ~150 μm olan grafitten GO sentezi de yapılmıştır. Tüm bunların yanında,

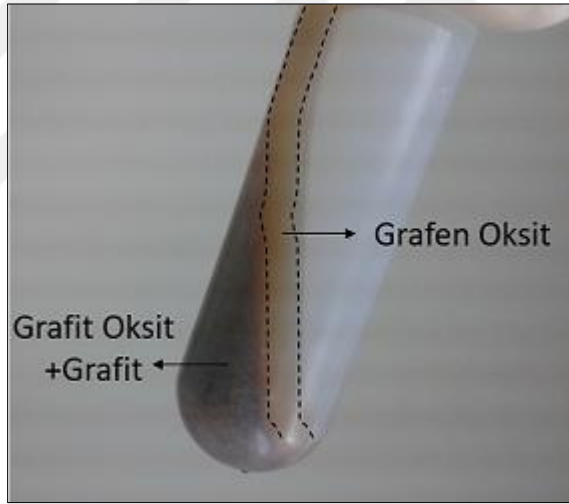
karşılaştırma amacıyla Tour yöntemi birebir uygulanarak partikül boyutu ~150 µm olan grafitten bir GO sentezi de gerçekleştirilmiştir. Daha büyük partikül boyutuna sahip grafitin (ortalama 500 µm) oksidasyonun da ise modifiye Tour yönteminin etkisiz kalmasından dolayı Tour bazlı farklı yöntemler denenmiştir. Tüm bu deneysel çalışmaların detaylarına alt bölümde yer verilmiştir.

4.2.2.1. Modifiye Tour-Silva Yöntemi ile Grafen Oksit Sentezi

Cruz-Silva ve arkadaşları tarafından önerilen yöntemde Tour yöntemine göre sülfürik asit miktarı 1/3 oranında daha az kullanılmakta ve oksidasyon süresi çok daha kısa tutulmaktadır [Cruz-Silva et al., 2014]. Tez çalışmaları kapsamında partikül boyutları ~20 ve ~150 µm olmak üzere iki farklı partikül boyutuna sahip grafitin oksidasyonu bu yöntem ile gerçekleştirilmiştir. Bu kapsamda, önceden hazırlanıp oda sıcaklığına soğutulan hacimce 1/5 oranında fosforik asit (%85 H₃PO₄, 1 gram grafit başına 8 ml) ve sülfürik asit (%95-98 H₂SO₄, 1 gram grafit başına 40 ml) karışımına grafit eklenerek dispersiye edilmiştir. Ardından, patlama riskini azaltmak amacıyla reaksiyon kabı soğutma ceketi içerisine alınarak karışımın sıcaklığı 10 °C'ye düşürülmüş ve soğutma altında bu karışıma grafit ağırlığının 5 katı kadar potasyum permanganat yavaş bir şekilde ilave edilmiştir. KMnO₄ ilavesine takiben bu karışım 40 °C'deki su banyosuna alınarak oksidasyon işleminin tamamlanması için 2 saat magnetik balık yardımı ile karıştırılmıştır. Fakat, ilerleyen oksidasyon nedeniyle manyetik balık karıştırıcının dönemediği kıvamlı bir karışım elde edilmiş ve bu aşamadan sonra 2.5 saat bir teflon çubuk yardımı ile 7 dakikada bir karışım el ile karıştırılmaya devam edilmiştir. Bu süre sonunda grafen tabakaları yüzeyinde oksidasyon ile oluşan hidroksil, epoksi, karboksil ve karbonil gruplarından dolayı tabakalar arası artan mesafe neticesinde, macun kıvamında bir karışım elde edilmiştir. 4,5 saatlik oksidasyon basamağının ardından reaksiyonu sonlandırmak ve reaksiyona girmeyen oksidant ajanları suda çözünür hale dönüştürmek için önceden hazırlanmış ve 10 °C 'ye soğutulmuş hidrojen peroksit (H₂O₂, %35)- saf su karışımı (1 g. grafit başına 120 ml saf su - 8 ml H₂O₂) yavaş bir şekilde eklenmiş ve elde edilen bu çözelti bir gece bekletilmiştir.

Bir gece oda sıcaklığında bekletilen GO dispersiyonu 13500 rpm'de 15 dakika santrifüjlenerek safsızlıkları içeren üst fazı dekante edilmiştir. Ardından metal iyonlarını uzaklaştırmak amacıyla santrifüj tüplerinde aşağıda kalan katı GO

dispersiyonu tekrar bir beherde toplanıp, bunun üzerine önceden hazırlanmış % 5'lik H_2SO_4 çözeltisi (grafit girdisi temel alınarak her sentez için 1 g. grafit girdisi için 200 ml % 5'lik H_2SO_4 çözeltisi kullanılmıştır) eklenerek tekrar dispersiye edilmiş ve 13.500 rpm'de 15 dakika tekrar santrifüjlenmiş ve üst faz dekante edilerek uzaklaştırılmıştır. Ardından bu işlem saf su ile tekrarlı olarak üst fazın pH'ı ~5 olana kadar devam edilmiştir. Saf su ile yıkama esnasında, GO partikülleri genişerek tabakalarına ayrıştığı literatürde belirtilmiştir [Huang et al., 2011], [Cruz-Silva et al., 2014]. Bu durum, tez çalışmaları kapsamında yapılan grafen oksitin saf su ile yıkanması esnasında deneysel olarak gözlenmiştir. Şekil 4.2'de de görüldüğü gibi asit yıkaması sonrası saf su ile yapılan ilk yıkamalarda alt faz ikiye ayrılmaktadır. Üstte şeffaf jelimsi ekfoliye olmuş grafen oksit alt tabakada ise grafit oksit ve muhtemel reaksiyona girmemiş az miktarda grafit bulunmaktadır. Üst tabaka her yıkamada daha da fazla hacim kazanmakta, alt faz ise giderek azalmaktadır.



Şekil 4.2: Saf su ile saflaştırma basamağında oluşan iki fazın görüntüsü.

Yıkama sonunda bu GO dispersiyonu, oksidasyona uğramamış grafiti ve GO tabakalarına ayrılmayan iri partiküllerden oluşan grafit oksiti ayırtırmak için 3.000 rpm'de 15 dakika santrifüjlenmiştir. Bu yöntemde ~20 μm ortalama boyutlu grafitten yapılan GO sentezi “M.Tour-Silva20”, ~150 μm grafitten yapılan GO sentezi ise “M.Tour-Silva150” şeklinde kısaltma yapılarak analiz sonuçlarında ifade edilmiştir.

4.2.2.2. Modifiye Tour-GTÜ Yöntemi ile Grafen Oksit Sentezi

Yaş çekim grafen ipliklerin hammaddesi olan grafen oksitin oksidasyon derecesinin GO ve grafen ipliklerin özellikleri üzerine etkisini incelemek amacıyla, M. Tour-Silva yönteminde potasyum permanganat miktarında değişiklik yapılmıştır. Potasyum permanganatın miktarının artışı ile oksidasyon derecesinin değiştiği bilinmektedir [Marcano et al., 2010]. Bu amaçla M. Tour-Silva yönteminde 1 g grafit girdisi başına 5 kat olan potasyum permanganat oranı 6 kat olacak şekilde artırılarak partikül boyutu ~150 µm olan grafitten GO sentezi gerçekleştirilmiştir. Saflaştırma basamağı da dahil olmak üzere diğer tüm prosedürler M. Tour-Silva yönteminde izlenen metodoloji birebir takip edilerek gerçekleştirilmiştir. Yapılan bu sentez analiz sonuçlarında “M. Tour-GTÜ-150” olarak kısaltılarak ifade edilmiştir.

4.2.2.3. Tour Yöntemi ile Grafen Oksit Sentezi

Bu çalışmada, literatürde oldukça sık kullanılan ve temel yöntemlerden biri olan Tour metodu ~150 µm olan grafitin oksidasyonu için kullanılmıştır [Marcano et al., 2010]. Bu amaçla, hacimce 1/9 oranında fosforik asit (%85 H₃PO₄, 1 gram grafit başına 13,3 ml) ve 120 ml sülfürik asit (%95-98 H₂SO₄, 1 gram grafit başına 120ml) karışımında grafit eklenerek karıştırma altında dispersiye edilmiştir. Ardından reaksiyon kabı soğutma ceketine alınarak karışımın sıcaklığı yaklaşık 10 °C'ye getirilmiş ve soğutma altında bu karışım üzerine, grafit ağırlığının 6 katı kadar potasyum permanganat yavaş bir şekilde ilave edilmiştir. KMnO₄'ün tamamının ilavesinden sonra reaksiyon kabı 40 °C'deki su banyosuna alınarak oksidasyon işleminin tamamlanması için bu sıcaklıkta 12 saat karıştırma altında tutulmuştur. Bu sürecin ilk 4 saati içerisinde magnetik balık ile karıştırma yapılırken, bu sürenin sonunda oksidasyon reaksiyonlarının ilerlemesi ile artan viskoziteden dolayı karışım bir teflon çubuk yardımı ile (7 dakikada bir) karıştırılmaya 8 saat daha devam edilmiştir. Bu aşamadan sonra saf su- H₂O₂ ilavesi ile saflaştırma basamakları, M.Tour-Silva yönteminde izlenen metodoloji ile birebir uygulanmıştır. Bu sentez, Bulgular ve Tartışma bölümünde yer alan sonuçlarda “Tour150” olarak kodlanmıştır.

4.2.2.4. Modifiye Tour-Huang Yöntemi ile Grafen Oksit Sentezi

Partikül boyutu ortalama 500 µm olan grafitin oksidasyonu ilk olarak M. Tour-Silva yöntemi ile gerçekleştirilmiş fakat oksidasyon basamağı sonunda macun kıvamında viskoz karışım elde edilememiş bunun yerine grafit partiküllerinin çıplak göz ile görülebildiği sıvı bir karışım elde edilmiştir. Bu durum grafitin oksidasyonun tam olarak gerçekleşmediğini göstermektedir. Bu konu hakkında daha detaylı bilgiye Bulgular ve Tartışma bölümünde yer verilmiştir. Bunun yerine doğrudan partikül boyutu ~500 µm grafitten, oda sıcaklığında gerçekleşmesinden dolayı oldukça basit bir metodoloji içeren Huang ve arkadaşları tarafından önerilen Tour bazlı bir yöntem esas alınarak GO sentezi gerçekleştirilmiştir [Huang et al., 2011].

Bu yöntemde, 1 gram grafit başına 7 ml H₃PO₄ (%85) ve 53 ml H₂SO₄ (%95-98) karışımına partikül boyutu ortalama 500 µm olan grafit eklenerek dispersiye edilmiştir. Grafit ağırlığının 6 katı kadar potasyum permanganat yavaş bir şekilde bu karışım üzerinde ilave edilmiş ve oda sıcaklığında bu karışım karıştırma altında oksidasyon için bırakılmıştır. 1 gün sonunda katı macun kıvamında bir karışım elde edilmiştir. Bu karışım iki gün daha oda sıcaklığında oksidasyon için bırakılmış ve aralıklarla teflon çubuk ile karıştırılmıştır. 3 gün sonunda, saf su- H₂O₂ ilavesi ile saflaştırma basamakları, M. Tour-Silva yöntemindeki gibi birebir uygulanmıştır. Bu yöntem ile yapılan GO sentezi “M. Tour-Huang-rt500” olarak kısaltma yapılarak analiz sonuçlarında ifade edilmiştir.

4.2.2.5. Oda Sıcaklığında Gerçekleştirilen Tour Yöntemi ile Grafen Oksit Sentezi

M.Tour-Huang yönteminden esinlenilerek Tour yönteminde oda sıcaklığında oksidasyon süresi 3 güne uzatılarak partikül boyutu 500 µm grafitten bir sentez gerçekleştirilmiştir. Bu kapsamda, Tour yönteminde 1 grafit başına kullanılan asit ve potasyum permanganat oranları sabit tutularak 40 °C sıcaklığındaki oksidasyon basamağına kadar metodoloji birebir takip edilmiştir. Oksidasyon için reaksiyon karışımı 40 °C’de 12 saat yerine oda sıcaklığında karıştırma altında 3 gün bekletilmiştir. Bu süre sonunda karışımın viskozitesinde artış meydana gelse de katı macun kıvamında bir karışım gözlenmemiştir. Reaksiyonun H₂O₂-saf su ile sonlandırılması ve ardından sentezlenen GO’nun saflaştırılma işlemleri M. Tour-

Silva yöntemi gibi gerçekleştirilmiştir. Bu yöntem ile yapılan GO sentezi Tour-rt500 olarak kısaltma yapılarak analiz sonuçlarında ifade edilmiştir.

4.2.3. Sentezlenen Grafen Oksitin Karakterizasyonu:

Bölüm 4.2.1 ve 4.2.1’de detayları verilen yöntemlerin karşılaştırılması için ilk olarak 1 gram grafit başına elde edilen grafen oksit miktarları gravimetrik olarak tayin edilmiştir. Bu amaçla, Fan ve arkadaşlarının önerdiği metoda benzer şekilde su fazında muhafaza edilen GO dispersiyonlarından örnekler alınarak önce 80 °C’de önce 4 saat, ardından da 60 °C’de vakum altında 24 saat kurutularak dispersiyonların katı madde oranları tayin edilmiş ardından toplam dispersiyon ağırlığından sentezlenen GO miktarları hesaplanmıştır [Fan et al., 2012]. Genel olarak en iyi sentez verim sonuçlarının alındığı Tour-bazlı yöntemlerin daha ileri karakterizasyonları da yapılmıştır. Bu amaçla, GO dispersiyonlarından Teflon kalıplar içerisinde vakum altında 60 °C sıcaklığında 24 saat kurutularak bağımsız filmler elde edilmiş GO partiküllerinin Fourier tranform kızılötesi (FTIR) spektrumu, Gebze Teknik Üniversitesi (GTÜ), Kimya Bölümünde bulunan Perkin Elmer Spectrum 100 cihazı ile elde edilmiştir. XRD analizleri ise, GTÜ, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölümünde bulunan CuK α ışınımlı (dalga boyu, λ = 0.154 nm) Rigaku Dmax 2200 cihazı ile gerçekleştirilmiştir. Grafen oksit tabakaları arasındaki mesafe Bragg Yasasına göre Eşitlik 4.1 ile hesaplanarak bulunabilmektedir:

$$\lambda = 2d \sin\theta \quad (4.1)$$

Bu formülasyonda λ , dalga boyu (0.154 nm), θ simgesi kırınım açısını ifade ederken, d, komşu grafen oksit tabakaları arası mesafedir. Elde edilen XRD sonuçlarına göre, kırınım açısı en şiddetli pik değerine karşılık gelen açı (2θ) değeri olarak alınmaktadır. Ayrıca, grafen oksitin içerdiği oksijen grupları nedeniyle oldukça hidrofilik olduğu bilinmektedir [Park and Rouff, 2009]. Bu bakımdan, GO partiküllerine oldukça basit bir karakterizasyon yöntemi olan su ile temas açısı ölçümleri uygulanmıştır. Temas açısı ölçümleri için ilk olarak Piranha çözeltisi (hacimce 7:3 oranında konsantre H₂SO₄: H₂O₂ (%30)) ile oldukça hidrofilik hale getirilmiş cam lamalar farklı yöntemler ile sentezlenmiş GO dispersiyonları ile laboratuvarımızda bulunan dipper yardımıyla daldırılarak kaplanmıştır. Ardından

hazırlanan yüzeyler, 60 °C’de vakum etüvünde bir gece kurutulmuş ve KSV CAM 200 cihazı ile herbir yüzey için 5 farklı bölgeden saf su ile statik temas açısı ölçümü gerçekleştirilmiştir.

GO partiküllerinin boyut analizleri ise lazer ışık kırınım yöntemi ile karakterize edilmiştir. Boyut analizleri, GTÜ, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölümünde bulunan Malvern Mastersizer 2000 cihazı ve Malvern Nano Zeta-Sizer cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Kullanılan GO partiküllerinin GO ve grafen ipliklerin özellikleri üzerine etkisini incelemek amacıyla sentezi gerçekleştirilen M. Tour-GTU ve iplik üretiminde en yaygın olarak kullanılan M. Tour-Silva yöntemlerinden elde edilen GO partiküllerinin oksidasyon derecesini belirlemek amacıyla SEM-EDS analizi uygulanmıştır. EDS analizi için örnekler, XRD ve FTIR karakterizasyondaki gibi bağımsız film şeklinde elde edilmiş ve analizler GTÜ-Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölümünde bulunan SEM-EDS (Philips XL 30 SFEG marka taramalı elektron mikroskobu, SEM) ile gerçekleştirilmiştir.

Bunların dışında, iplik üretim prosesinde en yaygın olarak kullanılan M. Tour-Silva yöntemleri ile elde edilen GO’nun daha ileri karakterizasyonu için sentezlenen GO’nun defekt oranı Raman Spektroskopisinde belirlenmiştir. Bu kapsamda Raman Spektroskopisi, Sabancı Üniversitesi bünyesindeki, Nanoteknoloji Araştırma ve Uygulama Merkezinde (SUNUM) bulunan RENISHAW Raman Mikroskobu ile gerçekleştirilmiştir. Grafen oksitin termal analizi ise Kimya Mühendisliği Bölümünde bulunan Diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC, Perkin Elmer Jade) ile analizler azot gazı ortamında gerçekleştirilmiştir. Yine M. Tour-Silva yöntemi ile elde edilen farklı konsantrasyonlardaki GO dispersiyonlarının polarize ışık mikroskobu (POM) görüntüleri GTÜ Kimya Bölümü bünyesinde yer alan Leitz marka polarize ışık mikroskobunda incelenmiştir.

4.3. Sentezlenen GO Dispersiyonuna Eksfoliasyon İşleminin Uygulanması

Bölüm 4.2’de detaylı olarak anlatılan yöntemler ile grafitin oksidasyon reaksiyonu sonrası GO partiküllerini elde etmek için, grafit oksiti meydana getiren tabakaların birbirinden ayrılması gerekmektedir. Esasında, bazı gruplar oksidasyonu sonrası elde edilen grafit oksitin santrifüj yöntemi ile saf su ile saflaştırma işleminde merkezkaç kuvvetinden dolayı her yıkama işleminde GO’nun tabakalarına ayrıştığı

(eksfoliye olduğu) tespit edilmiş ve tez çalışmalarında yapılan GO sentezleri sırasında da bu durum, her yıkama sonrası santrifüj tüpleri gitgide artan GO hacmi ile birebir gözlenmiştir. [Huang et al., 2011], [Cruz-Silva et al., 2014]. Literatürde eksfoliasyon işlemi için en çok kullanılan yöntem ise ultrases ile ayrıştırma dır. Fakat bu yöntem, eksfoliasyon işlemini gerçekleştirirken aynı zamanda grafen tabakalarının yatay boyut olarak da ufalanmasına sebep olmaktadır.

Grafen iplik üretiminde eksfoliasyon işleminin amacı, sentezlenen GO partiküllerinin üzerinde kalınlık kontrolünün sağlanması ve yaş iplik çekim prosesine girmeden önce iplik yapısını olumsuz etkileyebilecek çok tabakalı iri partiküllerin tabaklarına ayrıştırılmasıdır. Bu amaçla tez çalışmaları kapsamında santrifüj ile eksfoliasyona ek olarak ultrases uygulamanın ve ultrasese daha iyi bir alternatif olarak düşünölen basınç altında CO₂ kullanımının GO ve grafen iplikler üzerindeki etkileri incelenmiştir.

4.3.1. Sentezlenen GO Dispersiyonunda Ultrases Kullanarak Partiköl Boyutu Kontrolü

Partiköl boyutu ~150 µm grafitten “Modifiye Tour-Silva” yöntemi ile sentezlenen GO dispersiyonundan (3.5 mg/ml) bir beher içerisine 200 ml alınarak doğrudan Bandelin Sonopuls HD 2200 prop tipi sonikatör dispersiyona daldırılarak %30 güçte 30 dk eksfoliasyon işlemi uygulanmıştır. Bu işlem sırasında yüksek sıcaklık değişimlerini engellemek için dışarıdan gerektikçe soğutma uygulanarak sıcaklığın 30 °C’yi geçmesi engellenmiştir. Ardından, bu dispersiyon santrifüj ile 13 mg/ml’ye konsantre edilerek iplik üretimi için hazır hale getirilmiştir.

4.3.2. Sentezlenen GO Dispersiyonun Karbondioksit Ortamında Partiköl Boyutu Kontrolü

CO₂ ortamında grafen oksitin eksfoliasyonu ile ilgili çok az sayıda çalışma vardır [Lee and Park, 2014], [Kim et al., 2014]. Bu kapsamda, Lee ve Park, kuruttukları GO partiküllerine farklı basınçlarda (10-40 bar) CO₂ gazı basıp 100°C’de CO₂ ortamında 1 saat tutmuş sonra CO₂ gazı hızlı bir şekilde boşaltılarak eksfoliasyon işlemini gerçekleştirmişlerdir. Bu işlemin GO yüzey alanının arttığı ve daha geniş gözenekler oluşturduğu saptanmıştır [Lee and Park, 2014]. Xu ve arkadaşları ise sentezledikleri GO nanofiber filmleri 40 °C sıcaklık ve 160 bar

basınçta 3 saat süperkritik CO₂ ortamında maruz bırakmışlardır. Süperkritik CO₂ yöntemiyle tabaklar arasında açılma sağlandığını rapor etmiş ve bu sayede süperkritik CO₂ ortamında kolay bir şekilde “in-situ” polimerizasyonu ile polipirol/GO film sentezini gerçekleştirmişlerdir [Xu et al., 2014]. Kim ve arkadaşları ise GO tabakaları önce aralarının açılması için su ile şişirmişler sonra bu tabakalar yüksek basınçlı bir reaktörde -30 °C sıcaklıkta 24 saat süreyle CO₂ ile muamele edilmiştir. Böylece GO tabakaların başlangıç uzunluklarını fazla oranda düşürmeden tabakaları birbirinden homojen bir şekilde ayırdıklarını rapor etmişlerdir [Kim et al., 2015].

Tez kapsamında ise bu yöntemin uygulanmasındaki amaç, çok tabakalı GO yapıların tabakalarına ayrıştırılırken, fazla ufalanmanın önüne geçmek ve GO partikül büyüklüğü üzerinde bir kontrol sağlanmasıdır. Bu kapsamda, M.Tour-Silva yöntemi ile sentezlenen GO dispersiyonları paslanmaz çelik reaktöre konularak basınç altında hem sıvı hem de süperkritik CO₂ ortamında eksfoliasyon denemeleri yapılmıştır. Bu amaçla, Şekil 4.3’te verilen ve GTÜ Kimya Mühendisliği bölümü bünyesindeki süperkritik CO₂ reaktör sistemi kullanılmıştır. Çalışmaların detayları alt bölümde açıklanmıştır.



Şekil 4.3: GO partiküllerinin tabakalarına ayrılması (eksfoliasyon) işlemi için kullanılan basınçlı CO₂ sistemi.

- M.Tour-Silva yöntemiyle üretilen GO dispersiyonuna sıvı CO₂ ile eksfoliasyon işlemi uygulanması

Partikül boyutu ~ 150 µm olan grafitten M.Tour yöntemiyle sentezlenen GO dispersiyonu bu amaçla kullanılmış ve 3.5 mg/mL GO dispersiyonundan 100 mL alınıp CO₂ reaktörüne konulmuştur. Oda sıcaklığında ve basıncı 131 ±0.5 bar olacak şekilde reaktöre sıvı CO₂ basılarak 6 saat boyunca karıştırılmıştır. Bu süre sonunda reaktörün içindeki gaz vana yardımıyla ile yavaşça boşaltılmış ve ardından, elde edilen GO dispersiyonu 13 mg/mL'ye konsantre edilerek iplik üretimi için kullanılmıştır.

- M.Tour-Silva yöntemiyle üretilen GO dispersiyonuna süperkritik CO₂ ile eksfoliasyon işlemi uygulanması

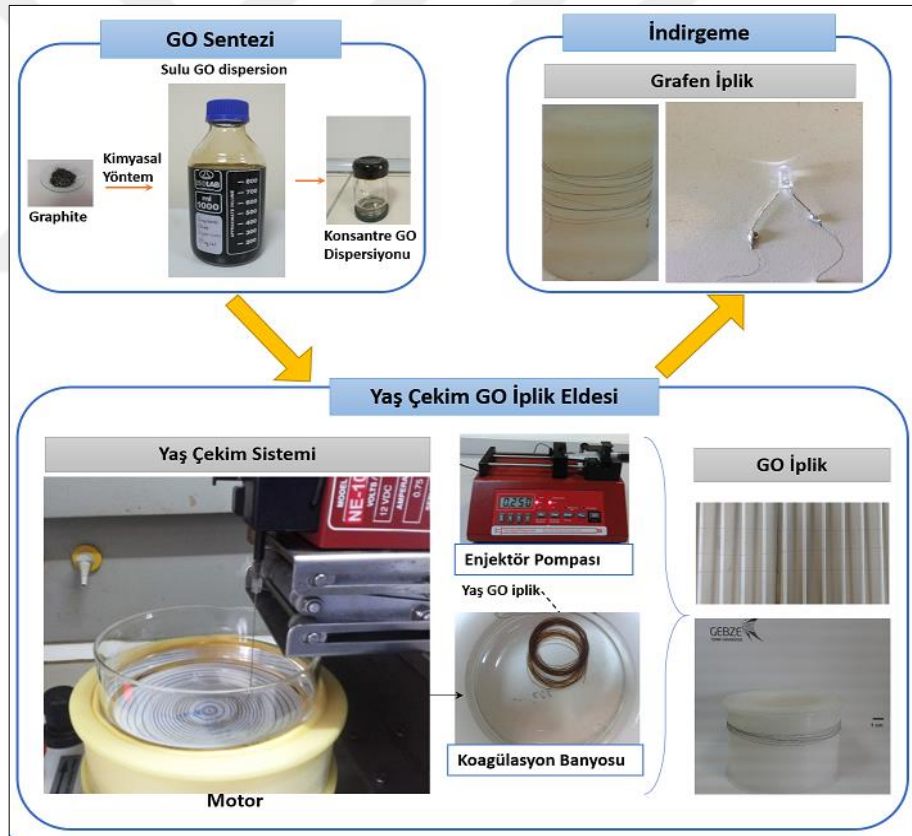
Bu çalışmada da ortalama ~150 µm boyutlarındaki grafit kullanılarak M. Tour yöntemiyle sentezlenen GO dispersiyonu kullanılmıştır. Fakat bu denemede sıvı CO₂ ortamı yerine süperkritik CO₂ ortamında eksfoliasyon işlemi uygulanmıştır. 3.5 mg/mL olan GO çözeltisinden reaktöre alınmış ve şırınga pompasının ve reaktörün sıcaklığı 50 °C'ye ayarlanmıştır. Ardından reaktöre süperkritik CO₂ basılarak, dispersiyon 50 °C'de ve 133±2 bar basınç altında 6 saat boyunca süperkritik CO₂ ile muamele edilmiştir. 6 saat sonunda reaktörün içindeki gaz, vana ile yavaşça boşaltılmıştır. Ardından, elde edilen GO dispersiyonu santrifüj yardımıyla 13 mg/mL'ye konsantre edilerek iplik üretimi için kullanılmıştır.

CO₂ eksfoliasyonu kapsamında hazırlanan GO dispersiyonları grafen iplik denemelerinde kullanılarak CO₂ eksfoliasyonun etkisi test edilmiştir. İlgili sonuçlar Bölüm 5'de verilmiştir.

4.4. Yaş Çekim Yöntemi ile Farklı Sistem Parametrelerinde Grafen Oksit İpliklerin Üretilmesi

Bölüm 3.2'de detaylı bir şekilde anlatıldığı gibi, grafen ipliklerin üretimi hidrotermal, CVD gibi yöntemler ile de mümkün olmasına rağmen hem ucuz oluşu hem de büyük ölçekte sürekli üretim imkanı sunmasından dolayı yaş çekim yöntemi gelecek vadetmektedir ve bu yöntem dünya üzerinde birçok araştırma grubu tarafından kullanılmaktadır. Bu yöntem, konsantre edilmiş GO dispersiyonundan

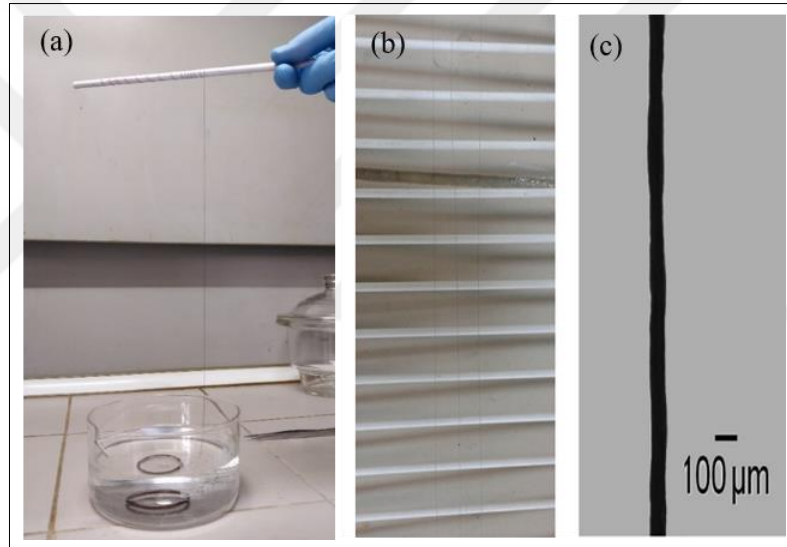
uygun bir koagülasyon banyosunda GO ipliklerin elde edilmesi ve kurutulan bu ipliklerin termal veya kimyasal indirgeme ile elektriksel olarak iletken grafen ipliklere indirgenmesi basamaklarını içerir. Yaş çekim sisteminde üretilen GO iplikler indirgeme ile elde edilecek grafen ipliklerin iskeletini oluşturmakta ve grafen ipliklerin özelliklerine doğrudan etki ettiği bilinmektedir [Chen et al., 2013], [Xu et al., 2013a]. Bu doğrultuda yaş çekim GO ve grafen ipliklerin özelliklerini iyileştirmek ve sistem koşullarının etkilerini incelemek amacıyla bazı araştırma grupları tarafından çalışmalar gerçekleştirilmiştir [Chen et al., 2013], [Xiang et al., 2013], [Xu et al., 2013a], [Xin et al., 2015]. Fakat bu çalışmalar, sistematik değildir ve iyi sonuç alabilmek için sistem parametrelerinin kapsamlı bir şekilde incelenmesi gerekmektedir. Ayrıca, koagülasyon banyo sıcaklığı gibi daha önce hiç incelenmeyen ve halen etkisi tam olarak bilinmeyen parametreler de mevcuttur.



Şekil 4.4: Grafen oksit sentezinden grafen iplik üretimine kadar geçen sürecin şematik gösterimi.

Tüm bu bulgular ışığında, tez çalışmaları kapsamında Bölüm 4.2’de detayları verilen sentez yöntemleri ile su fazında elde edilip konsantre hale getirilen GO dispersiyonlarından GO iplik ve bunun indirgenmesiyle de grafen iplik eldesi

alışmaları yapılarak, mekanik olarak gl ve iletken grafen ipliklerin üretimi hedeflenmiştir. Bu amaçla, literatürde verilen düzeneklerden esinlenerek [Xu et al., 2013a] üç tip koagülasyon banyo türü için de uygun bir yaş çekim sistemi kurulmuştur. şekil 4.4’de bu sistem kullanılarak GO iplikten grafen eldesine kadar gerçekleşen iç akışı şematik olarak verilmiştir. Koagülasyon banyosu olarak sulu katyonik emülgatör zelteleri, katyonik iyon içeren sıvılar ve solventler olmak üzere 3 farklı türde banyo kullanılmaktadır. Bu banyolar içerisinde ipliklerin koagülasyonu için iyon ve srfaktant kullanıldığı durumlarda 30 dk, diğer organik solventler için ise 2 dk banyoda bekletilmekte ve bu süre sonunda elde edilen ıslak GO iplikler banyodan bir teflon çubuğa sarılarak çıkarılıp, gerilim altında PP teller üzerinde oda sıcaklığında kurutulmaktadır (şekil 4.5).



şekil 4.5: a) Koagülasyon banyosundan çıkarılan yaş ipliğin görüntüsü, b) Paralel ubuklar üzerinde kurutulan GO ipliklerin dijital fotoğrafı, c) 0.5 mg/ml sulu CTAB zeltisi banyosunda elde edilen grafen oksit ipliğin 50X büyütmede mikroskop görüntüsü fotoğrafı

Kurutulan GO iplikler uygun bir kimyasal yöntem ile indirgenerek grafen ipliklere dönüştürülmektedir. Bu alışma kapsamında tüm bu süreç içerisinde GO ve grafen ipliklerin özellikleri üzerinde etkisi olduğu dşnlen aşağıdaki parametreler kapsamlı bir şekilde incelenmiştir:

- Enjektör iğnesi i apı
- GO başlangıç konsantrasyonu

- Yaş çekim prosesi esnasında uygulanan çekme gerilimi oranı
- Koagülasyon banyosu cinsi
- GO dispersiyona uygulanan eksfoliasyon işlemi
- Koagülasyon banyo sıcaklığı
- Grafen oksit ipliklerin indirgenme yöntemleri
- Grafen oksitin oksidasyon derecesi
- Grafen oksit partikül boyutu

Bu çalışmalar kapsamında elde edilen GO iplikler, Bölüm 4.5'te detayları yer alan indirgeme yöntemleri ile grafen ipliklere indirgenmiştir. Ayrıca bu sistemde bazı polimer (PMMA, PVA) ve diğer kimyasal katkıları (boraks) da enjeksiyon sistemine dahil edilerek ipliklerin mekanik dayanımları kuvvetlendirilmeye çalışılmıştır. İndirgeme basamağına kadar yapılan sistem parametreleri değiştirilerek yaş çekim yöntemi ile grafen oksit ipliklerin üretimi ile ilgili tüm çalışmalar alt bölümde açıklanmıştır.

4.4.1. Farklı Çapa Sahip Enjektör İğnesi Kullanılarak Yaş Çekim GO İpliklerin Elde Edilmesi

Tez çalışmaları kapsamında, yaş çekim sisteminde kullanılan enjektör iğnesinin iç çap değişiminin, meydana gelen GO ipliklere olan etkisi incelenmiştir. Bu denemelerde diğer tüm parametreler sabit tutulmuştur. Piyasada normal iğne uçlarına göre boyu daha uzun olan ve “spinal enjektör iğnesi” olarak satılan farklı çaplara sahip iğnelerden 5 farklı iç çap (0.25 – 0.36 – 0.44 – 0.56 – 0.91 mm) temin edilerek uçları küt olacak şekilde metal disk ile kestirilmiş ve sonra zımpara makinesinde zımparalanarak düzgün hale getirilmiştir. Bu çalışma için gerilim oranı 1 (banyo hızı=besleme hızı) olacak şekilde banyo hızı ayarlanmış ve katyonik bir emülgatör olan CTAB'ın 0.5 mg/ml sulu çözeltisi hazırlanarak koagülasyon banyosu olarak kullanılmıştır [Cong et al., 2012], [Xin et al., 2015], [Zheng et al., 2016]. Partikül boyutu ~150 µm grafitten “Modifiye Tour-Silva” yöntemi ile sentezlenen GO dispersiyonu başlangıçta 3.5 mg/ml konsantrasyonda iken, yüksek devir santrifüjde 10 mg/ml'ye konsantre edilerek edilerek, daha sonra her üç iğne ucu için de aynı besleme hızlarında (~150 cm/dk) koagülasyon banyosuna beslenmiştir. Elde edilen GO iplikler su ile yıkanarak oda sıcaklığında kurutulmuştur.

4.4.2. Farklı Konsantrasyonlara Sahip GO Dispersiyonlarından Yaş Çekim GO İpliklerin Elde Edilmesi:

Koagülasyon banyosuna basılan enjektör iğnesinden belirli bir hızda beslenen GO dispersiyonun başlangıç konsantrasyonun, GO ve indirgenmiş grafen iplik olan etkisini incelemek amacıyla partikül boyutu $\sim 150 \mu\text{m}$ grafitten “Modifiye Tour-Silva” yöntemi ile sentezlenen grafen oksit dispersiyonundan ısıtma, silikajel içerisinde tutma ve santrifüj gibi farklı yöntemler denenerek konsantre grafen oksit dispersiyonları elde edilmeye çalışılmış, ancak en kısa ve güvenilir yöntemin santrifüjleme olduğu tecrübe edilmiştir. Tablo 4.1’de, GO dispersiyonunu konsantre etmede kullanılan santrifüj şartları yer almaktadır.

Tablo 4.1: Grafen oksit dispersiyonunu santrifüj yoluyla konsantre etme koşulları.

Elde edilen GO dispersiyonun konsantrasyonu (mg/ml)	Süre (dk)	Santrifüj Hızı (rpm)
7.5	15	13500
10	40	13500
13	70	13500

Tablo 4.1’de belirtilen şartlarda santrifüj yoluyla 7.5-10-13 mg/ml olmak üzere 3 farklı konsantrasyonda elde edilen GO dispersiyonu laboratuvarımızdaki yaş çekim sisteminde kullanılarak GO iplikler elde edilmiştir. Bu bağlamda, iplik çekme gerilimi uygulanmadan (gerilim oranı:1, banyo hızı=besleme hızı), koagülasyon banyosu olarak 0.5 mg/ml sulu CTAB çözeltisi kullanılarak, iç çapı $440 \mu\text{m}$ olan enjektör iğnesinden, 150 cm/dk hızda yaş çekim prosesinde, üç farklı GO konsantrasyonu için GO iplikler elde edilmiştir.

4.4.3. Yaş Çekim Prosesi Esnasında Farklı Oranlarda Uygulanan Çekme Gerilim Altında GO İpliklerin Üretilmesi

Yaş çekim sisteminde koagülasyon banyosuna beslenen ipliklere gerilim uygulanması iplik özellikleri üzerinde olumlu etki yaptığı bilinmektedir [Xu et al.,2013a], [Xiang et al., 2013]. Tez çalışmaları kapsamında da bu parametrenin etkisi incelenmiş ve bu amaçla partikül boyutu $\sim 150 \mu\text{m}$ grafitten “Modifiye Tour-

Silva” yöntemi ile sentezlenen 13 mg/ml grafen oksit dispersiyonu kullanılmıştır. Bu dispersiyon koagülasyon banyosuna enjekte edilirken 1.0, 1.3 ve 1.5 olmak üzere 3 farklı çekme gerilim oranı uygulanarak GO iplikler elde edilmiştir. Bu sistemde koagülasyon banyosu olarak aseton ve 0.5 mg/ml sulu CTAB çözeltisi olmak üzere iki farklı koagülasyon banyosu kullanılmıştır. İplik üretimi sırasında koagülasyon banyosu üç farklı hızda döndürülürken (150-195-225 cm/dk) 13 mg/ml GO dispersiyonu, iç çapı 440 µm olan enjektör iğnesinden enjektör pompası yardımıyla 150 cm/dk sabit hızda, yaş çekim prosesinde basılmış ve ardından grafen oksit iplikler elde edilmiştir. İpliğe uygulanan gerilim, döndürülen banyodaki sıvı hızı ile ayarlanmıştır. İstenilen gerilim oranı için banyoya giren iğnenin, banyo merkezine uzaklığı (r) dikkate alınarak dönmekte olan banyonun iğnenin girdiği noktadaki hızı ilgili parametreler kullanılarak Eşitlik 4.2 ile hesaplanmıştır:

$$V_{banyo\ hızı}(cm/dk) = 2\pi r(cm) \times rpm (tur\ sayısı/dk) \quad (4.2)$$

Ardından elde edilen GO iplikler, oda sıcaklığında kurutulmuş ve karakterize edilmiştir.

4.4.4. Yaş Çekim Prosesinde Kullanılan GO Dispersiyona Eksfoliasyon İşlemi Uygulanmasının GO İplik ve Grafen İpliklerin Özelliklerine Etkisi

Bölüm 4.3’de detayları verilen hem ultrases yöntemi ile hem de sıvı ve süperkritik CO₂ ortamında eksfoliasyon işlemi uygulanmış GO dispersiyonu bu kapsamda yaş çekim girdisi olarak kullanılmıştır. Eksfoliasyon işleminin GO ve grafen iplikler üzerindeki etkilerini incelemek amacıyla, işlem uygulanmış GO dispersiyonları 13 mg/ml’ye konsantre edilerek ve laboratuvarımızdaki yaş çekme sistem kullanılarak 1.5 gerilim oranı altında aseton banyosunda GO iplikler elde edilmeye çalışılmıştır. Fakat ultrases uygulanan numune için, hem 13 mg/ml, hem de daha yüksek (16 mg/ml) GO konsantrasyonlarında banyoda GO iplikler elde edilememiş, basılan GO dispersiyonu banyo içerisinde, iplik formuna girmeden sadece iğne ucunda topaklaşarak dağılmıştır. Öte yandan sıvı ve süperkritik CO₂ ile ekfoliasyon uygulanan durumda ise, işlem görmüş GO dispersiyonlarından başarılı bir şekilde grafen oksit iplikler elde edilmiştir.

4.4.5. Yaş Çekim Prosesinde Kullanılan Koagülasyon Banyo Cinsinin, GO İplik ve Grafen İpliklerin Özelliklerine Etkisinin İncelenmesi

Koagülasyon banyosu seçimi GO ipliğe mekanik özelliklerini veren en önemli parametrelerden biri olması sebebiyle oldukça önemlidir. Bu kapsamda, tez çalışmalarında yaş çekim prosesinde farklı emülgatör, iyon ve solvent bazlı banyolar kullanılarak GO iplikler elde edilmiştir. Bu bağlamda, CTAB ve DTAB olmak üzere iki farklı katyonik emülgatör içeren sulu banyo, aseton, tetrahidrofuran (THF), metil etil keton (MEK), izopropil alkol (İPA), 1-propanol, etil asetat ve hacimce 2/1 oranında etil asetat/metanol çözeltisi olmak üzere 7 farklı polar solvent banyosu, ayrıca Ca^{+2} iyonunu içeren aseton- $CaCl_2$ çözeltisi ve hacimce 2/1 oranında etil asetat/metanol- $CaCl_2$ çözeltisi iyon bazlı bir banyo olmak üzere toplamda 11 farklı koagülasyon banyosuna GO dispersiyonu basılarak başarılı bir şekilde GO iplikler üretilmiştir. Ayrıca, bir polimer olan pozitif yüklü kitosan çözeltisi de koagülasyon banyosu olarak bu kapsamda kullanılmıştır. Bu çözelti, ağırlıkça %1 olacak şekilde kitosan asetik asit/su içerisinde çözülerek hazırlanmıştır. Banyo olarak kullanılacak solvent seçiminde, özellikle suyla karışan ancak, hidrofilik GO partiküllerinin içinde çözünmediği çözücüler kullanılmıştır. Bu sayede banyo içerisine basılan dispersiyon içerisindeki su solvente hızla difüze olurken, bu esnada oluşmakta olan ipliğin içerisindeki GO yüzdesi artmakta ve bu prosesle silindirik bir iplik formu alınabilmektedir.

Emülgatör ve iyon kullanılan banyolarda ise koagülasyon mekanizmasının solvente göre farklılık göstermektedir. Genel olarak bu tip banyolardaki amaç pozitif yüklü iyonların negatif yüklü veya polar gruplara sahip GO tabakaları arasına girerek elektrostatik etkileşim ile GO tabakalarını birarada tutması ve bu sayede iplik formunu korumasıdır. Bu nedenle bu tür emülgatör veya iyon içeren banyolarda koagülasyonun tam olarak gerçekleşmesi için yaş iplik solventlere göre daha fazla süre bekletilmektedir [Cong et al., 2012], [Jailli et al., 2013]. Bu da sulu banyolardaki iplik üretiminin, organik solvent içeren banyolara nazaran daha yavaş olacağına işaret etmektedir. Bu nedenle solvent banyolarına basılan yaş GO iplikler 2 dk., iyon ve emülgatör bazlı banyolar ile kitosan çözeltisine basılan GO yaş iplikler ise 30 dk. bekletilmiştir. Bu çalışma kapsamında laboratuvarımızdaki dönen banyo sistemi kullanılarak, 1.5 çekme gerilim oranı altında, partikül boyutu 150 μm

grafitten M. Tour-Silva yöntemi ile sentezlenen 13 mg/ml konsantrasyonlu GO dispersiyonununundan GO iplikler elde edilmiştir. İyon-emülgatör bazlı banyoların kullanıldığı durumlarda ise, GO iplikler ayrıca yaş çekim sonrası saf su ile yıkanmıştır.

4.4.6. Farklı Oksidasyon Derecesine Sahip Grafen Oksit Dispersiyonlarından GO ve Grafen İplik Eldesi

Bu çalışma kapsamında, Bölüm 4.2.2’de detayları verilen M. Tour-GTU ve M. Tour-Silva yöntemleri ile 150 µm partikül boyutuna sahip grafitten sentezlenen ve SEM-EDS ile farklı C/O oranlarına sahip olduğu tespit edilen iki farklı GO kullanılmış ve GO’ nun oksidasyon derecesinin (C/O), oluşan GO ipliklerin özellikleri üzerine etkisi incelenmiştir. Bu amaçla, 13 mg/ml konsantre GO dispersiyonları 1.5 çekme gerilimi oranı altında çalıştırılan yaş çekim sistemine basılarak İPA koagülasyon banyosu içerisinde GO iplikler üretilmiştir.

4.4.7. Farklı Partikül Boyutlu Grafen Oksitten Yaş Çekim GO ve Grafen İplik Eldesi

Yaş çekim prosesinde hammadde girdisi olarak kullanılan grafen oksitin partikül boyutunun GO ve grafen ipliklerin özellikleri üzerine etkisinin incelenmesi için M. Tour-Silva ve M. Tour-Huang yöntemleri ile farklı partikül boyutuna sahip grafitlerden sentezlenen grafen oksit dispersiyonları konsantre edilerek kullanılmıştır. Partikül boyutu 20 µm ve 150 µm grafitten elde edilen GO sentezi için, M. Tour yöntemi kullanılırken, partikül boyutu 500 µm olan grafitin oksidasyonu için bu yöntemin yetersiz kalmasından dolayı M. Tour-Huang yöntemi kullanılmıştır. Bu yöntemler ile elde edilen GO dispersiyonları 16 mg/ml ‘ye konsantre edilerek 1.5 çekme gerilimi altında çalıştırılan yaş çekim sisteminde İPA banyosuna basılarak GO iplikler elde edilmiş, ardından bu iplikler HI/ asetik asit ile grafen ipliklere indirgenmiştir.

4.4.8. Farklı İPA Banyo Sıcaklığında GO ve Grafen İpliklerin Eldesi

Bu zamana kadar literatürde grafen iplik çalışmalarında yer verilmemiş konulardan biri olan koagülasyon banyosu sıcaklığının sentezlenen GO ve grafen

ipliklerin özelliklerine olan etkisi tarafımızdan ilk kez sistematik olarak incelenmiştir. Bu bağlamda, ortalama partikül boyutu 150 µm olan grafitten M.Tour-Silva yöntemi ile elde edilen grafen oksit kullanılmıştır. Koagülasyon banyosu olarak düşük sıcaklıklara inileceğinden dolayı, ilk denemeler 1.5 gerilim oranı altında çalıştırılan yaş çekim sisteminde, izopropil alkole göre daha düşük parlama ve kaynama noktasına sahip aseton solvent ile yapılmıştır.



Şekil 4.6: Memmert CTC 256 İklimlendirme kabini ve içerisine adapte edilen yaş çekim sistemi.

Aseton banyo olarak kullanılmadan önce, derin dondurucuda, soğutucuda veya ısıtıcıda istenilen sıcaklığa getirilmiş, ardından 13 mg/ml GO dispersiyonundan -20, 0, 10, 15 ve 35 °C olmak üzere 6 farklı sıcaklıkta yer alan aseton banyolarında grafen oksit iplikler elde edilmiştir. Proses sonunda sıcaklık değişimi termometre yardımı ile genelde 2-3 °C olarak belirlenmiştir. Bu ön çalışma ile elde edilen bilgiler ışığında, bu defa 5, 15, 25 ve 35 °C da tutulan dört farklı sıcaklıktaki İPA banyosunda GO iplikler elde edilmiştir. Sıcaklık değişimlerinin önüne geçmek için İPA denemeleri Şekil 4.6’da gösterilen Memmert CTC 256 iklimlendirme kabini içerisinde gerçekleştirilmiştir.

4.5. Yaş Çekim Grafen Oksit İpliklerin Farklı Yöntemler ile Grafene İndirgenmesi

Literatürde verilen raporlar, yaş çekim GO ipliklerin elektriksel olarak iletken grafen ipliklere indirgenmesinde kullanılan yöntemin grafen ipliklerin özellikleri üzerinde çok önemli bir rol oynadığını göstermiştir [Xu et al., 2013b], [Zheng et al., 2016]. Fakat grafen iplik literatüründe GO ipliklerin indirgenmesi üzerine kapsamlı ve sistematik bir çalışma yapılmamıştır. Bundan dolayı tez çalışmaları kapsamında, Bölüm 4.4.2 ile Bölüm 4.4.5 arasında yapılan çalışmalarda elde edilen GO iplikler genel olarak literatürde GO ipliklerin grafen ipliklere indirgenmesinde en çok kullanılan HI asit ile indirgenmiş, kapsamlı bir şekilde indirgeme yöntemlerinin incelenmesinin ardından Bölüm 4.4.5'ten sonra yapılan çalışmalarda indirgeme ajanı olarak HI/asetik asit karışımı kullanılmıştır.

İndirgeme yöntemi olarak gerek HI asitten farklı kimyasal ajanlar, gerekse de termal tavlama yöntemleri uygulanarak farklı şartlarda yaş çekim GO iplikler indirgenmiştir. Bu bağlamda, yaş çekim sisteminde 1.5 çekme gerilimi oranında ve partikül boyutu 150 µm olan grafitten M.Tour-Silva yöntemi ile elde edilen 13 mg/ml GO dispersiyonundan İPA banyosuna basılarak elde edilen GO iplikler kullanılmıştır. Bu GO iplikler, diğer yaygın olarak kullanılan indirgenme ajanlarından vitamin C, hidrazin monohidrat gibi kimyasalların kullanıldığı yöntemler ile indirgenmiş ve özellikleri incelenmiştir.

- HI asit ile indirgeme

Bu yöntemde, GO iplikler hidroiyodik asit (ağırlıkça %40) içerisine alınarak 80 °C'de 16 saat süre ile indirgenmeye bırakılmış, ardından su ve metanol ile yıkanarak oda sıcaklığında kurutulmuştur [Xu and Gao., 2011a], [Cong et al., 2012].

- HI/asetik asit karışımı ile indirgenme

GO iplikler içerisinde hacimce 2/5 oranında HI/asetik asit bulunan bir desikatör içerisine yerleştirilmiş, ardından kapağı greslenerek kapatılmıştır. GO ipliklerin içerisinde yer aldığı desikatör, 40°C sıcaklığındaki etüv içerisinde 24 saat bekletilmiş, ardından indirgenmiş grafen iplikler sırasıyla ağırlıkça %5 sulu sodyum bikarbonat çözeltisi, saf su ve metanol ile yıkanarak oda sıcaklığında kurutulmuştur [Moon et al., 2010].

- Vitamin C çözeltisi ile indirgenme

GO iplikler 0.1 M Vitamin C sulu çözeltisi içerisinde 90°C’de 16 saat bekletilmiş, ardından indirgenmiş grafeniplikler saf su ve metanol ile yıkanarak oda sıcaklığında kurutulmuştur [Xu et al., 2013b], [Xu et al., 2015].

- Vitamin C-KOH çözeltisi ile indirgeme

5.8 mg/ml vitamin C ve 1.8 mg/ml KOH konsantrasyonundaki sulu çözelti içerisinde GO iplik 90°C’de 16 saat bekletilmiştir [Hu et al., 2013]. Bu süre sonunda indirgenmiş grafeniplikler saf su ve metanol ile yıkanarak oda sıcaklığında kurutulmuştur.

- Hidrazin monohidrat buharında indirgeme

GO iplik bir kap içerisine alınmış ve bu kap içerisine 0.2 ml hidrazin monohidrat damlatılmış ardından ağzı kapatılarak 80 °C’de 24 saat bekletilmiştir [Su et al., 2009]. 24 saat sonunda indirgenmiş grafeniplikler saf su ve metanol ile yıkanarak oda sıcaklığında kurutulmuştur.

Kullanılan kimyasal indigeme ajanlarına ek olarak, GO ve grafen ipliklere termal tavlama da uygulanmıştır. Bu kapsamda gerçekleştirilen denemeler için GTÜ Nanoteknoloji Merkezinde bulunan yüksek sıcaklık tüp fırını kullanılmıştır. Tüm termal tavlama süreçlerinde, iplikler tüp fırına yerleştirilmiş ve sisteme süreç boyunca saf azot gazı beslenerek fırın 5 °C/dk ısıtma hızında istenilen sıcaklığa getirilmiştir. GO iplikler doğrudan 200, 750, 1000 °C’ de indirgenirken, HI/asetik asit indirgemesi sonrası elde edilen grafen iplikler, ayrıca 200, 300 ve 750 °C sıcaklıklarında termal tavlama işlemine tabi tutulmuştur.

4.6. Katkılı-GO ve Grafen İpliklerin Hazırlanması

Bu çalışma kapsamında, üst bölümlerde detaylı olarak verilen üretim parametresi inceleme çalışmalarından ayrı olarak, grafen ipliklerin özelliklerini iyileştirmek adına gerek GO dispersiyonu banyoya basılmadan önce GO dispersiyonu içerisine, gerekse GO iplik eldesi sonrası farklı katkıları eklenerek denemeler yapılmıştır. Bu kapsamda grafen ipliklerin in-situ polimerizasyon ile mekanik özelliklerinin iyileştirilmesi fikri test edilmiştir. Bu amaçla, endüstride

yaygın olarak kullanılan metil metakrilat (MMA), butil akrilat (BA) ve stiren (S) monomerleri, ağırlıkça %1 oranında azobisisobütironitril (AIBN) başlatıcı ile karıştırılmış, ardından aseton banyosunda çekilen ve HI asit ile indirgenerek elde edilen grafen iplikler tartımları alınarak bu başlatıcı-monomer çözeltilerine daldırılarak 4 saat bekletilmiştir. 4 saat sonunda grafen iplikler bu çözeltilerden çıkarılarak 70 °C etüvde polimerizasyon için 24 saat bekletilerek polimer katkılı grafen iplikler elde edilmiştir.

Polimer katkısının yanında, vernik ve yapıştırıcı sektörlerinde sıkça kullanılan bir doğal reçine olan kolofanın, grafen iplikle polimer arasında birleştirici bir arayüzey tabaka oluşturarak polimerin grafen ipliğe daha sıkı tutunacak şekilde kaplanması ve böylelikle de mekanik özelliklerin iyileştirilebileceği düşünülmüştür. Bu bağlamda İPA banyosunda elde edilen ve HI/asetik asit buharında indirgenen grafen iplikler, toluen içerisinde ağırlıkça %10 kolofan çözeltisinde 24 saat bekletilmiştir. 24 saat sonunda grafen iplikler oda sıcaklığında 24 saat kurutulmuştur. Kolofan kaplı grafen iplik in-sitü polimerizasyon çalışmalarındaki tecrübelerimiz doğrultusunda metil metakrilat ve AIBN (metil metakrilat monomerinin ağırlıkça %1'i kadar) karışımında 24 saat bekletilmiş ve ardından polimerleşme için MMA + başlatıcı emdirilmiş bu grafen iplikler 70 °C'de 24 saat bekletilmiştir.

In-sitü polimerizasyon ve kolofan denemelerinde beklenildiği kadar iyi mekanik direnç arttırma sonucu alınamamıştır. Bu defa, hem su fazında çözünebilirliği hem de gluteralehit yardımıyla çapraz bağ yapabilmesi nedeniyle polivinil alkol kullanılarak denemeler yapılmıştır. [Zhao et al., 2010]. Bu kapsamda literatür göz önüne alınarak ağırlıkça PVA/GO oranı 5 olacak şekilde sulu dispersiyon (toplam (PVA+GO) 38 mg/ml) hazırlanmıştır. Bu dispersiyon polivinilalkolün İPA içerisinde çözünmesinden dolayı, aseton banyosu içerisine basılarak PVA/GO iplikler elde edilmiştir. Ardından bu iplikler oda sıcaklığında kurutulmuştur. Çapraz bağ oluşumu için oda sıcaklığında kurutulan GO-PVA iplikler sulu gluteralehit (%25) içerisine alınarak 2 gün bekletilmiş ve ardından kurutulmuştur. PVA'nın dışında yine literatürde GO tabakaları ile kovalent bağ yaptığı rapor edilen farklı bir katkı malzemesi olarak boraks denenmiştir [An et al., 2011]. 13 mg/ml GO dispersiyona 0.1 M sulu boraks (sodyum tetraborat dekahidrat) çözeltisinden ~0.45 ml eklenmiş (GO'nun %7'si kadar) ardından elde edilen borax-GO dispersiyonu ile de İPA banyosunda iplikler elde edilmiştir [An et al., 2011]. Kurutulan GO-borax iplikler daha ileri çapraz bağlanma için 90°C'de vakum altında

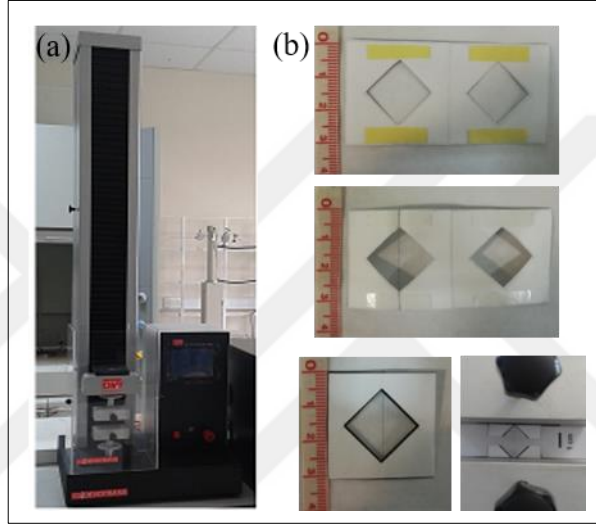
50 dk. bekletilmiştir. Bu çalışma kapsamında elde edilen tüm iplikler mekanik testlerle karakterize edilmiştir. Mekanik özellikleri iyileştirme çalışmaları yanında, elektriksel iletkenliğini daha arttırmak için grafen ipliklere gümüş partikülleri ilavesi denemeleri de yapılmıştır. Bu kapsamda yapılan çalışmalar alt bölümde detaylı olarak açıklanmıştır.

4.6.1. Gümüş Katkılı GO ve Grafen İpliklerin Hazırlanması

Tez çalışmaları kapsamında ipliklerin elektriksel özelliklerini daha ileriye taşımak adına literatürden de istifade edilerek gümüş ilavesi ile gümüş katkılı GO ve grafen iplikler elde edilmiştir [Hua et al., 2017]. Bu kapsamda, grafen ipliklere gümüş ilavesi için en çok gümüş nanopartikül öncülü olarak kullanılan gümüş nitrat (AgNO_3) üzerinden çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Hua ve ark. (2017) yaptıkları çalışmada, yaş GO iplikleri farklı metal iyonlarının (bakır nitrat) bulunduğu banyolarda bekletip ardından bu iplikleri indirgeyerek grafen iplikleri fonksiyonelleştirmiş ve grafen ipliklerin iletkenlik değerlerinde ilerleme sağlamışlardır. Fakat elde edilen grafen ipliklerin iletkenlik değerleri (29 S/m) literatüre nazaran oldukça düşüktür. Bu çalışmadan da esinlenerek, 16 mg/ml GO dispersiyonundan İPA banyosunda elde edilen GO iplik kurutulmadan ağırlıkça %10 ve %20 olmak üzere AgNO_3 içeren su/etil alkol (v/v: 1/2) çözeltileri içerisinde 30 dk. bekletilmiştir. Bu süre içerisinde gümüş iyonları grafen oksitin içerdiği negatif yüklü gruplara elektrostatik olarak tutunmaktadır. 30 dk. süre sonunda yaş iplikler su/etil alkol (v/v: 1/2) çözeltisi ile yıkanmış ve oda sıcaklığında kurutulmuştur. Ayrıca kontrol olarak, aynı şartlarda 16 mg/ml GO dispersiyonundan İPA banyosunda katkısız GO iplik elde edilmiştir. Buna ek olarak daha yüksek konsantrasyonlarda AgNO_3 çözeltisi ile çalışmak amacıyla alkol oranı düşürülerek su/etil alkol (v/v: 1/1) içerisinde ağırlıkça %30 AgNO_3 çözeltisi hazırlanmış ve benzer prosedür ile GO iplikler elde edilmiştir. Bu çalışmada elde edilen ipliklerin indirgenmesi için hidrazin monohidrat, askorbik asit, HI/asetik asit karışımı olmak üzere farklı kimyasal ajanlar kullanılmıştır. Fakat bu ajanların gümüş iyonlarını indirgemedede yetersiz kaldığı tespit edildiğinden bu ajanlara ek olarak HI/asetik asit indirgemesi sonrası azot gazı altında 600 °C’de termal tavlama yapılarak hem GO hemde gümüş iyonları indirgenerek gümüş katkılı grafen iplikler elde edilmiştir. Sonuçlar, detaylı olarak Bölüm 5’de açıklanmıştır.

4.7. Yaş Çekim GO ve İndirgenmiş Grafen İpliklerin Karakterizasyonu

Yaş çekim yöntemi ile elde edilen analiz için seçilen GO ve indirgenmiş grafen ipliklerin kesit ve yüzey morfolojileri GTÜ-Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölümünde bulunan SEM (Philips XL 30 SFEG marka taramalı elektron mikroskobu, SEM) ile incelenmiştir. Ayrıca, gerek görüldüğü durumlarda ipliklere SEM-EDS analizi yapılmıştır.

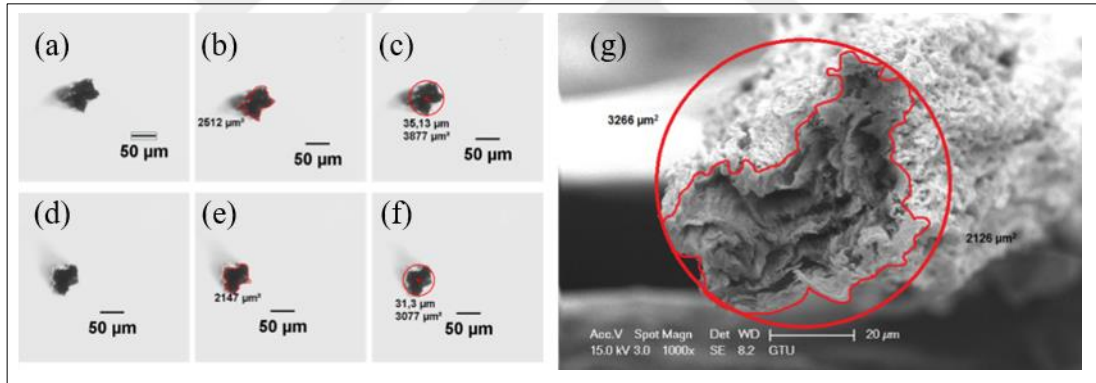


Şekil 4.7: İpliklerin mekanik testlerinin görüntüleri a) Devotrans BP NN mekanik test cihazı, b) İplik mekanik testleri için hazırlanan kağıt şablonların digital görüntüleri.

Elde edilen tüm GO ve grafen ipliklerin mekanik testleri (maksimum çekme dayanımı, % uzama, Young modülü) 10 N yük hücreli Devotrans marka BP-D-NN modelli çekme-basma test cihazında 0.5 mm/dk çekme hızında gerçekleştirilmiştir (Şekil 4.7a). Bu kapsamda mekanik test için numunelerin hazırlanışında, ASTM D3379-75 standartına benzer şekilde bir yöntem izlenerek ipliklerin test cihazı çenelerinden kaymaması için kağıt şablonlar hazırlanmıştır (Şekil 4.7b). İplikler bu kağıtlar arasına çift taraflı selobant yardımı ile yapıştırılmış ve test cihazı çeneleri arasına yerleştirilmiştir. Ardından kağıdın köşegenleri kesilerek kağıttan kaynaklanacak yük elimine edilmiştir.

Bazı araştırmacılar tarafından, grafen ipliklerin düzensiz biçimlerinden dolayı tam olarak silindirik özellik göstermediği ve bundan dolayı hesaplamalarda çap

değeri yerine doğrudan gerçek kesit alanının kullanması gerektiği vurgulanmıştır [Jailli et al., 2013], [Xu et al., 2016]. Bu durum kendi çalışmalarımızda incelendiğinde hem mikroskop hem de SEM görüntülerinde silindir olarak kabul edilerek hesaplanan ipliğin kesit alanı, gerçek kesit alanına göre en az 1.5 kat daha fazla olduğu ve bundan dolayı doğrudan çap ölçümlerinin kullanılarak yapılan kesit alanı hesabının maksimum çekme dayanımı, Young modülü ve elektriksel iletkenlik değerlerinde oldukça büyük hataya sebep olduğu tespit edilmiştir (Şekil 4.8). Bu nedenle ipliklerin kesit alanları laboratuvarımız bünyesinde mevcut olan Nikon Eclipse LV 100D optik mikroskop ile incelenmiş ve ipliklerin kesit alanı değerleri Clemex yazılımı yardımı ile tespit edilmiştir. Yapılan mekanik test hesaplamalarında kopma sonrası optik mikroskop ile belirlenen bu gerçek kesit alanı kullanılarak maksimum çekme dayanımı ve Young modülü değerleri elde edilmiştir. Her bir test için en az 7 farklı numune kullanılmış, test sonuçları en üst ve en alt değer atılarak kalan numunelerin ortalaması ve aritmetik sapması olarak rapor edilmiştir.



Şekil 4.8: GO ve grafen ipliklerin SEM ve optik mikroskop görüntüleri (a-c) GO ipliğinin 100X büyütmede kesit alanı görüntüsü, (d-f) HI/asetik asit karışımında indirgenmiş grafen ipliğinin 100X büyütmede kesit alanı görüntüsü, (g) HI/asetik asit karışımında indirgenen grafen ipliğinin 1000X büyütmede SEM kesit alanı görüntüsü.

İndirgenmiş grafen ipliklerin elektriksel iletkenliklerini belirlemek için ise Keithley 2400 akım kaynağı ile 4 telli yöntemle (4 probe) dirençleri ölçülmüş ve Eşitlik 4.3 ile elektriksel iletkenlikleri hesaplanmıştır:

$$\sigma = \frac{l}{R A} \quad (4.3)$$

Bu formülde, σ : elektriksel iletkenlik (Siemens (S)/cm), R = cihazda ölçülen ipliğin direnç (Ω) değeri, l = test edilen ipliğin uzunluğu (cm), A = kesit (cm^2) alanıdır.



5. BULGULAR ve TARTIŞMA

5.1. Grafen Oksit Sentez Çalışmaları

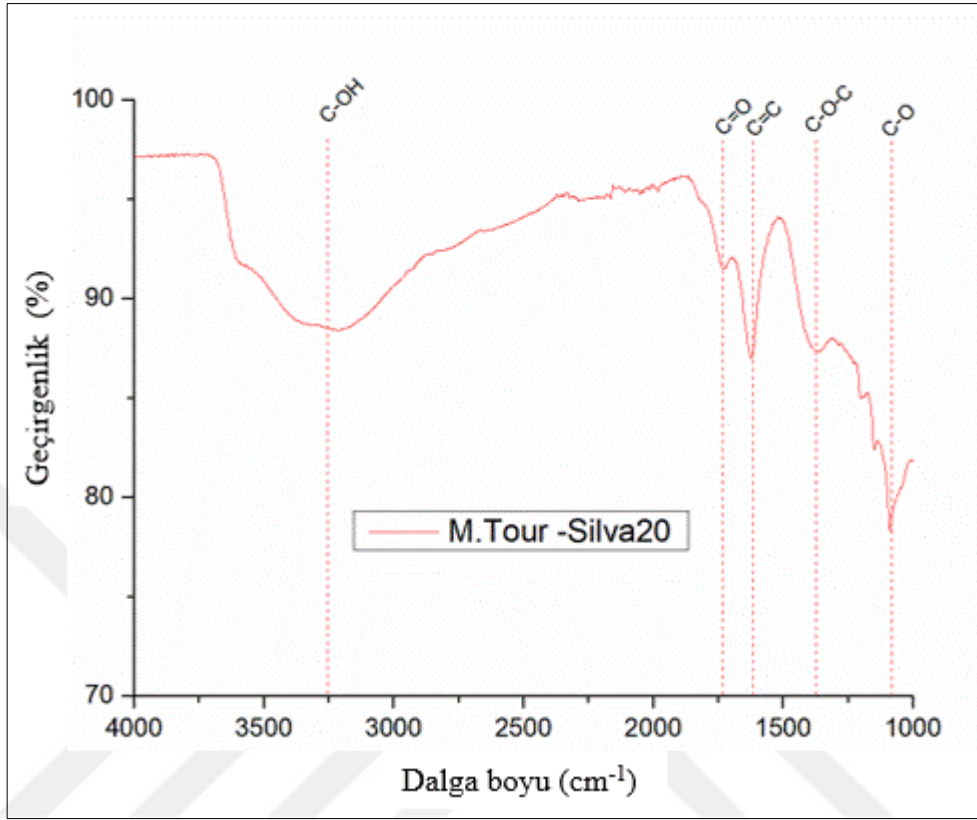
Tez çalışmaları kapsamında yaş çekim grafen ipliklerin hammaddesi olan grafen oksitin en uygun yöntemlerin belirlenerek küçük (20 μm), orta (150 μm) ve büyük (500 μm) olmak üzere üç farklı partikül boyutuna sahip grafit kaynaklarından sentezi için farklı yöntemler denenmiştir. Bu kapsamda yapılan çalışmalar, kullanılan grafit kaynağının boyutuna göre üç alt başlık halinde sunulmuştur.

5.1.1. Küçük Partikül Boyutlu (~20 μm) Grafitten Grafen Oksit Sentezi

Küçük boyutlu grafit partiküllerinden grafen oksit sentez çalışmaları kapsamında Bölüm 4.2’de detayları ayrıntılı olarak verilen Hummers ve Tour bazlı yöntemler olmak üzere iki farklı sentez yöntemi denenmiş ve elde edilen GO miktarları gravimetrik olarak tayin edilmiştir. Partikül boyutu ortalama 20 μm olan grafitin oksidasyonu için sodyum nitratin elemine edildiği Hummers yöntemi ile 1 gram grafit başına 1 g GO elde edilirken, M. Tour-Silva yöntemi ile 1 gram grafit başına 1.79 g GO sentezlenmiştir. Bu veriler, partikül boyutu 20 μm olan grafitin oksidasyonu için M.Tour-Silva yönteminin çok daha yüksek verim ile sonuçlandığını göstermiş ve bundan dolayı daha büyük partikül boyutuna sahip grafit kaynaklarının oksidasyonu içinde bu yöntemin test edilmesine karar verilmiştir.

M. Tour-Silva yöntemi ile partikül boyutu ortalama 20 μm olan grafitin oksidasyonu FTIR analizi ile doğrulanmıştır (Şekil 5.1). Literatürde grafitin oksidasyon işlemi sonucu oluşan GO tabakaları yüzeyinde genel olarak epoksi ve hidroksil, kenar kısımlarında ise karbonil ve karboksil kimyasal gruplarının olduğu bilinmektedir [Compton and Nguyen, 2010]. GO’yu FTIR ile inceleyen makalelere bakıldığında, 3300-3600 cm^{-1} bölgesindeki O-H titreşim gerilimlerinin karboksil ve hidroksil gruplarının varlığına, ~1720 cm^{-1} bölgesinde yer alan C=O karakteristik pikin karbonil veya karboksil gruplarının varlığına, yaklaşık olarak 1620 cm^{-1} bölgesinde yer alan keskin pikin okside olmamış C=C bağlarına, yaklaşık olarak 1370 cm^{-1} bölgesinde yer alan C-O-C bağlarına ait karakteristik pikin epoksi gruplarına ve 1050 cm^{-1} bölgesinde yer alan C-O bağlarına ait karakteristik pikin

karbonil grubunun varlığına işaret ettiği görülmektedir [Marcano et al., 2010], [Chen et al., 2013], [Toh et al., 2014].



Şekil 5.1: Ortalama partikül boyutu 20 μm olan grafitten elde edilen “Modifiye Tour-Silva” yöntemi ile Sentezlenen grafen okside ait FTIR spektrası.

Partikül boyutu ortalama 20 μm olan grafitten M.Tour-Silva yöntemi ile elde edilen grafen okside ait FTIR pikleri literatür ile uyumlu olup, oksidasyon sonucunda grafen tabakaları yüzeyinde ve kenarlarında oluşan epoksi, hidroksil, karbonil ve karboksil gruplarının varlığı kanıtlanmaktadır.

5.1.2. Orta Partikül Boyutlu (~150 μm) Grafitten Grafen Oksit Sentezi

Partikül boyutu 20 μm olan grafitin oksidasyonu için M. Tour-Silva yönteminin Hummers yöntemine göre çok daha yüksek verimde sonuçlandığı belirlenmiş ve bu kapsamda partikül boyutu ortalama 150 ve 500 μm olan grafitin oksidasyonu için bu yöntemin test edilmesine karar verilmiştir. Bu çalışmalar kapsamında oksidasyon derecesinin GO ve grafen iplik özellikleri üzerine etkilerini

incelemek amacıyla ayrıca bu yöntemde ağırlıkça potasyum permanganat/grafit oranı 5'den miktarı 6'ya çıkarılarak sentez tekrarlanmıştır. Tüm bunların yanında, bu iki yöntemin temeli olan Tour yöntemi doğrudan aynı partikül boyutuna sahip grafitin oksidasyonu için uygulanmış ve bu çalışmadan elde edilen veriler diğer yöntemler ile karşılaştırma için kullanılmıştır. Bu çalışmalar sonucu, farklı yöntemler ile elde edilen GO miktarları Tablo 5.1'de verilmiştir.

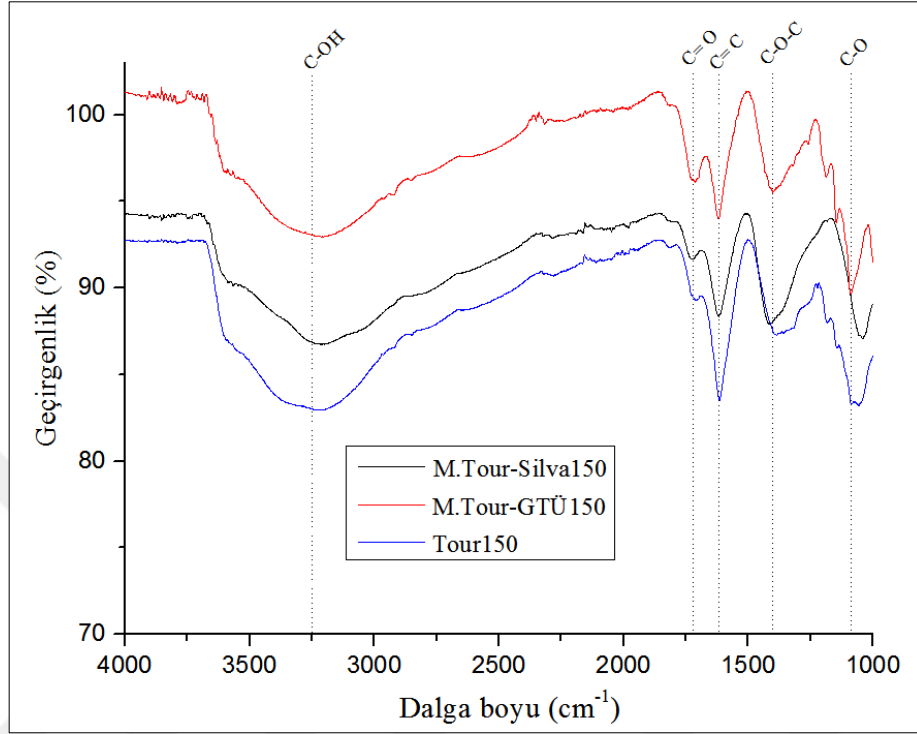
Tablo 5.1: Partikül boyutu 150 μm grafitten farklı yöntemler ile sentezlenen grafen oksit miktarları.

Sentez Yöntemi	g GO miktarı /1 gram grafit
Tour Yöntemi	1.79
M.Tour-Silva Yöntemi	1.44
M.Tour-GTÜ Yöntemi	1.51

Tablo 5.2'de verilen sonuçlar incelendiğinde, en yüksek verimin Tour yöntemiyle elde edildiği görülmektedir. Fakat oksidasyon süreleri baz alındığında Tour yönteminin oksidasyon süreci diğer iki yöntemle göre yaklaşık 3 kat daha uzun olmasından dolayı M. Tour-Silva yöntemi ve M. Tour-GTÜ yöntemleri ile daha iyi sonuçlar elde edildiği anlaşılmaktadır M. Tour-GTU yöntemi ile elde edilen GO miktarı ise M. Tour-Silva yönteminde elde edilen miktara göre yalnızca %5'i kadar fazladır. Kronolojik olarak M. Tour-Silva yöntemi, M. Tour-GTU yönteminden daha önce çalışıldığı ve üretiminde hiçbir sorun yaşanmadığı için grafen iplik sentezi çalışmaları, bu yöntem ile partikül boyutu $\sim 150 \mu\text{m}$ grafitten hazırlanan GO stok dispersiyonları ile sürdürülmüştür.

Marcano ve arkadaşları, partikül boyutu ortalama 150 μm olan aynı grafit kaynağından kendi yöntemleri ile (Tour yöntemi) 1 g grafit başına 1.9 g GO elde ettiklerini rapor etmişlerdir [Marcano et al., 2010]. Bu değer, literatürde rapor edilen en yüksek GO verimidir. Bu miktar esas alındığında, bizim kendi şartlarımızda aynı grafitten Tour yöntemi yaptığımız sentez sonucu elde edilen GO miktarı (1.79 g) bu değere oldukça yakındır. Yine, bu değer (1.9 g GO/1 g grafit) baz alındığında M. Tour-Silva ve M. Tour-GTU yöntemleriyle sırasıyla %76 ve %79 verimde GO sentezi gerçekleştirildiği belirlenmiştir. Bu iki yöntem ile elde edilen GO miktarları, literatürde aynı partikül boyutuna sahip grafitin hem Hummers yöntemi ile hem de

grafit/permanganat oranı 6 katına çıkarılarak modifiye edilmiş Hummers yöntemi ile oksidasyonu sonucu elde edilen GO miktarlarından (0.4-1.4 g GO/ 1 grafit) çok daha yüksektir [Marcano et al., 2010].

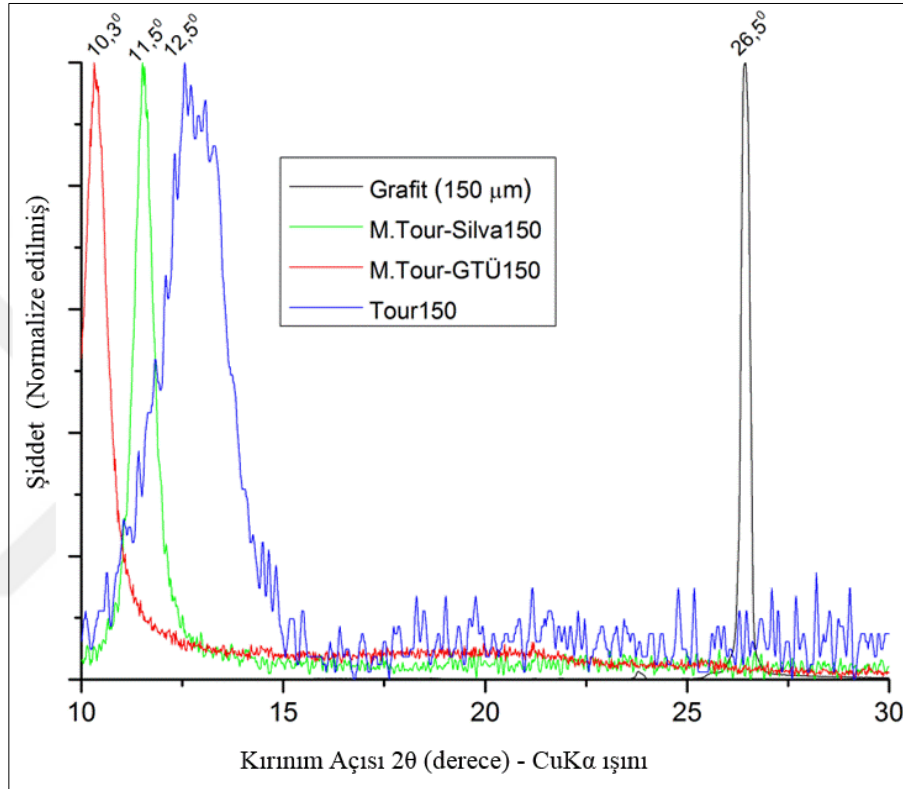


Şekil 5.2: Ortalama partikül boyutu 150 μm olan grafitten Tour, M. Tour-Silva ve M. Tour-GTÜ yöntemleri ile sentezlenen grafen okside ait FTIR spektrası.

Tour bazlı üç yöntem ile sentezlenen GO'ya ait FTIR spektrumu Şekil 5.2'de verilmektedir. Bu şekilde, karboksil ve hidroksil gruplarının varlığını gösteren 3300-3600 cm^{-1} bölgesindeki O-H titreşim gerilimleri, karbonil veya karboksil gruplarının varlığına karşılık $\sim 1720 \text{ cm}^{-1}$ bölgesinde C=O karakteristik pik, okside olmamış C=C bağlarını gösteren yaklaşık olarak 1620 cm^{-1} bölgesinde keskin bir pik, epoksi gruplarına işaret eden yaklaşık olarak 1370 cm^{-1} bölgesinde C-O-C bağlarına ait karakteristik pik ve karbonil grubunun varlığına işaret eden 1000-1050 cm^{-1} bölgesinde C-O bağlarına ait karakteristik pik gözlenmiştir. FTIR sonuçları, her üç yöntem için de grafitin oksidasyonu sonucunda elde edilen grafen tabakaları yüzeyinde ve kenarlarında oluşan epoksi, hidroksil, karbonil ve karboksil gruplarının varlığı kanıtlamaktadır.

Her üç sentezden elde edilen GO'ların ayrıca XRD analizleri gerçekleştirilmiştir (Şekil 5.3). Literatürden bilindiği gibi grafen tek-tabakaları arası

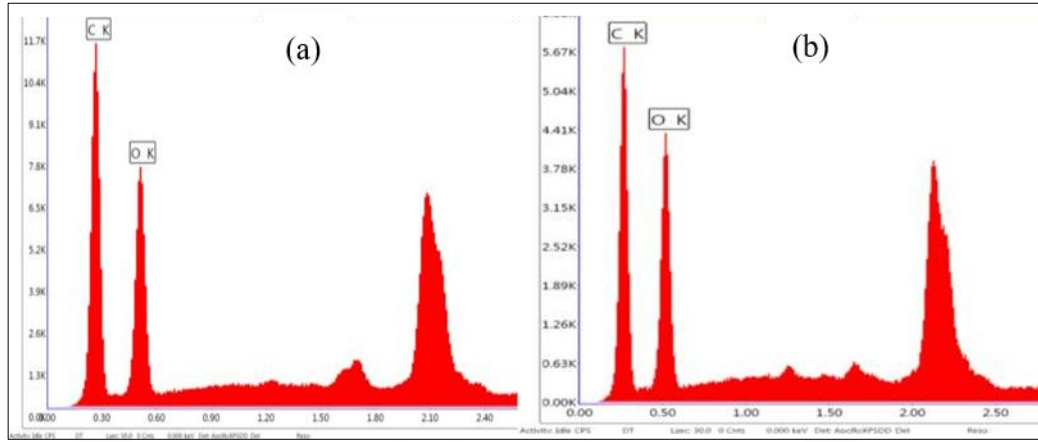
mesafe yaklaşık 0.34 nm civarındadır. Hammadde olarak kullanılan grafit tozunun XRD çekimlerinde bu mesafeye karşılık olarak literatür ile uyumlu olarak 26.5° civarında tek pik vermiştir [Toh et al., 2014]. Buna karşılık her üç farklı GO sentezinden sonra uygulanan oksidasyon işlemi nedeniyle grafen tabakaları arasında artan mesafeden dolayı bu tek pik, sentezde kullanılan yöntemle bağlı olarak 10.3° - 12.5° (0.86 nm–0.71 nm) bölgesine kaymıştır.



Şekil 5.3: Ortalama partikül boyutu 150 μm olan grafitten Tour, M. Tour-Silva ve M. Tour-GTÜ yöntemleri ile sentezlenen grafen okside ait XRD Spektraları.

Bu sonuçlar literatür ile uyumludur [Marcano et al., 2010], [Toh et al., 2014], [Chen et al., 2015]. XRD analizinde grafen tek-tabakalar arasındaki en fazla uzaklaşma M.Tour-GTÜ numunesinde 0.86 nm olarak gözlenmiştir. M.Tour-Silva ve M.Tour-GTÜ yöntemleri birlikte baz alındığında grafit başına kullanılan KMnO_4 oksidasyon ajanı miktarının, meydana gelen GO'larda tek-tabaka mesafesinde önemli bir faktör olduğu ve KMnO_4 artışı ile beklendiği gibi daha fazla oksidasyona uğraması beklenen M. Tour-GTU-150 numunesindeki grafen tabakaları arasındaki mesafenin, M. Tour-Silva-150 numunesine göre çok daha fazla olduğu

görülmektedir. XRD sonuçları ile uyumlu olarak bu durum her iki numunenin SEM-EDS analizinde de görülmektedir (Şekil 5.4).



Şekil 5.4: Grafen Oksitin EDS spektrumları a) M.Tour-Silva150, b) M.Tour-GTÜ150.

EDS analizi ile tespit edilen elementlerin atomik yüzdeleri aşağıdaki Tablo 5.2’de verilmiştir.

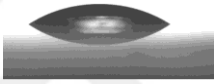
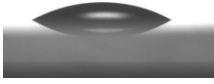
Tablo 5.2: M. Tour-Silva ve M. Tour-GTÜ yöntemleri ile Sentezlenen GO partiküllerinin EDS sonuçları.

Sentez Yöntemi	Oksijen Atomik Oranı (%)	Karbon Atonik Oranı (%)	C/O oranı
M.Tour-Silva	40.6	59.4	1.46
M.Tour-GTÜ	42.5	57.5	1.35

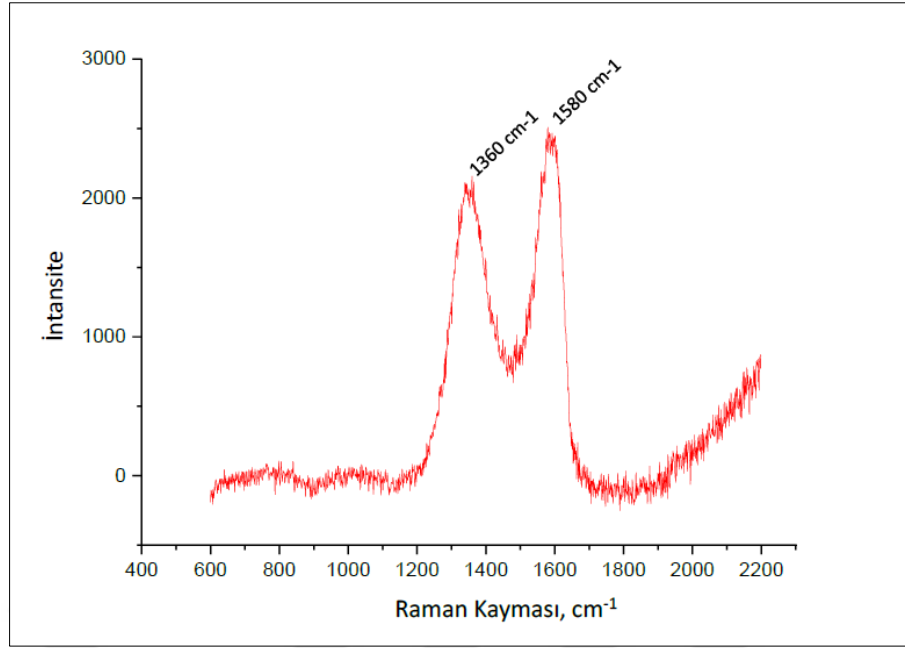
Tablo 5.2’de de görüldüğü gibi EDS analizi ile M. Tour-GTÜ yöntemi ile sentezlenen GO’nun içerdiği oksijen miktarının, Modifiye Tour-Silva yöntemi ile sentezlenen GO’nunkinden yüzdece daha fazla olduğu belirlenmiştir. Bu sonuç, XRD analizi ile elde edilen verileri de doğrular niteliktedir. Bu veriler ışığında, oksidasyon derecesinin M.Tour-Silva yöntemi ile elde edilen GO’nun oksidasyon derecesinden daha yüksek olduğu kanıtlanan M. Tour-GTÜ yöntemi ile sentezlenen GO dispersiyonları, Bölüm 5.3’de iplik çalışmalarında hammadde girdisi olarak kullanılarak GO’nun oksidasyon derecesinin GO ipliklere ve ayrıca indirgenmiş grafen ipliklere olan etkisi incelenmiştir.

GO'nun karakterizasyonu için kullanılan başka bir yöntem ise su ile temas açısının ölçümüdür. Genel olarak su temas açısı değeri, grafen tabakalarının oksidasyon sonrası yüzeyde artan oksijen grupları nedeniyle oksidasyon derecesine bağlı olarak 60-90°'den 30°'lere kadar düşmektedir [Perrozzi et al., 2014], [Shi et al., 2012]. Oldukça basit ve etkili olan bu yöntem her iki sentez ile elde edilen grafen oksit için de uygulanmıştır. Bu bağlamda sentezlenen ve cam lam üzerine kaplanarak film haline getirilen grafen oksitlerin saf su ile statik temas açıları ölçüldü. Sonuçlar Tablo 5.3'de yer almaktadır.

Tablo 5.3: İki farklı yöntem ile sentezlenen grafen oksitin ve indirgenmiş grafen filmin su ile temas açısı.

Sentez Yöntemi	Su ile Temas Açısı (°)
M. Tour-Silva150	 33±1
M. Tour-GTÜ150	 28±1

Tablo 5.4'de yer alan sonuçlara bakıldığında GO filmlerin su ile temas açısı 28-33° arasında olup ve bu sonuçlar literatür ile uyumludur [Shi et al., 2012]. M. Tour-GTÜ yöntemiyle elde edilen GO filmin su temas açısı, M. Tour-Silva yöntemi ile elde edilen GO filmlerin su temas açısından daha küçüktür. Bunun muhtemel sebebi XRD ve EDS sonuçlarında gözlendiği gibi oksidasyon derecesinin daha yüksek olmasıdır. Perrozi ve arkadaşları yaptıkları çalışmada oksijen içeriğinin azalmasına bağlı olarak grafen oksit yüzeylerin su ile temas açısının artış gösterdiğini gözlemlemişlerdir [Perrozzi et al., 2014].

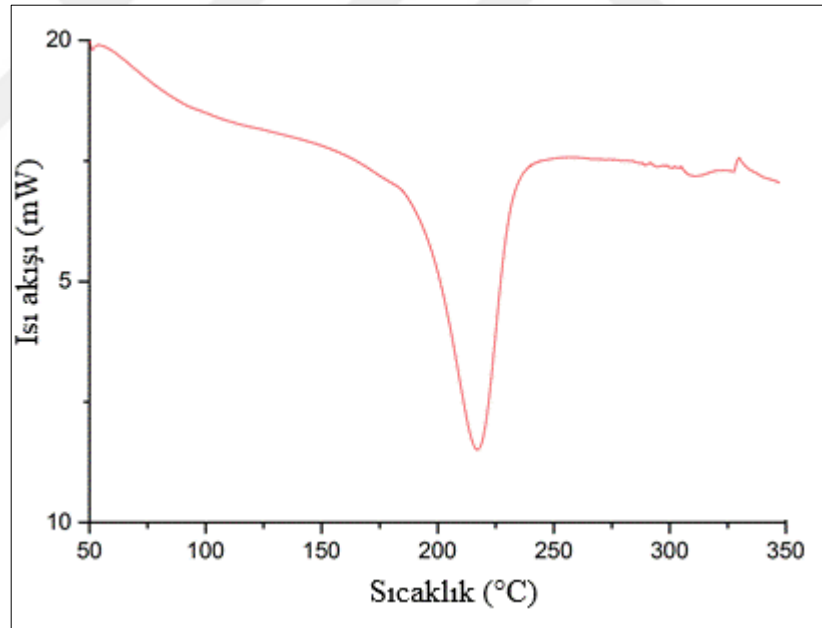


Şekil 5.5: M.Tour-Silva yöntemi ile sentezlenen grafen okside ait Raman spektroskopisi.

Tez çalışmaları kapsamında en yoğun olarak kullanılan GO hammaddesi olması sebebiyle “M. Tour-Silva” yöntemi ile partikül boyutu 150 μm grafitten sentezlenen grafen oksitin FTIR ve XRD, SEM-EDS ve temas açısı haricinde daha ileri karakterizasyonu için, Raman Spektroskopisi ve partikül boyut analizleri de gerçekleştirilmiştir. Ayrıca, bu GO dispersiyonlarının konsantre edilmesi ile GO iplik hammaddesi olarak kullanılan GO dopların da polarize ışık mikrokobu altında kristal özellikleri incelenmiştir. M. Tour-Silva-150 numunesine ait Raman spektroskopisi Şekil 5.5’te verilmektedir.

Genel olarak, GO’nun Raman spektrumu, sırasıyla yaklaşık olarak 1350 cm^{-1} ve 1580 cm^{-1} ’de baskın D ve G bantlarından meydana gelmektedir [Toh et al., 2014]. G bandı, sp^2 karbon çiftlerinin bağ gerilimlerinden (titreşimlerinden) dolayı meydana gelmekteyken, D bandı ise, defektler tarafından aktive edilen ikinci derece bölge sınır (zone-boundary) fononları ile ilişkilidir. D bandı intansitesi (yoğunluğu) genellikle karbon bazlı örneklerin mevcut hatalarını (defekt) ölçmek için kullanılır. D ve G bandının intansite oranı (I_D/I_G) yaygın olarak sp^3 ve sp^2 bağlı karbonların ağ yapısında sp^2 halka kümelerinin boyutunun ve sentezlenen GO’nun defekt oranının bir ölçüsü olarak kullanılmaktadır. M.Tour-Silva yöntemi ile sentezlenen grafen oksitin Raman spektroskopisine bakıldığında literatür ile uyumlu bir şekilde sırasıyla 1360 cm^{-1} ve 1580 cm^{-1} ‘de D ve G bantları gözlenmektedir.

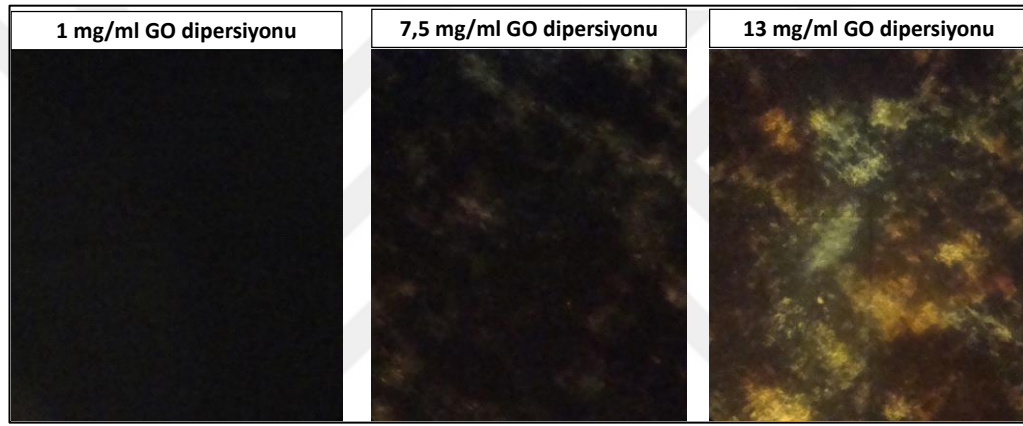
Raman spektrumdan M.Tour yöntemi ile sentezlenen GO'nun defekt oranı (I_D/I_G) ise D ve G bandı yoğunluklarından 0.87 olarak hesaplanmıştır. Literatüre bakıldığında Hummers yöntemi ve modifikasyonları kullanılarak yapılan GO sentezlerinde bu oranın (1.2) çok daha yüksek olduğu görülmektedir [Zhan et al., 2011], [Eigler et al., 2012]. Higginbotham ve arkadaşları, oksidasyon için sülfürik asit yanında daha zayıf ikinci bir asitin (fosforik asit gibi) kullanılmasıyla komşu karbon atomlarına bağlı hidroksil yapılarının korunduğunu ve bundan dolayı grafen tabakalarının aşırı oksidasyonunun engellendiğini ve bundan dolayı grafen oksit sentezinin daha az defekt ile sonuçlandığını rapor etmişlerdir [Higginbotham et al., 2010], [Sinitskii and Tour, 2012]. M. Tour-Silva yöntemi ile sentezlenen GO'nun Raman Spektroskopisinde de bu bulgu tekrar ortaya konmuş ve literatürdeki Hummers ve “Modifiye Tour” yöntemine göre daha az defekte sahip GO sentezi gerçekleştiği saptanmıştır. M.Tour yöntemi ile sentezlenen GO'nun termal analizi DSC kullanılarak yapılmıştır (Şekil 5.6).



Şekil 5.6: Grafen oksitin DSC eğrisi.

DSC analizinde oksijen gruplarının desorpsiyonu kaynaklı ~ 220 °C bir pik gözlenmiştir. Elde edilen sonuçlar literatür ile uyumlu olup DSC analizi ile sentez sonucu oksijen gruplarının varlığını kanıtlamaktadır [Becerril ve ark., 2008]. M. Tour-Silva yöntemi ile partikül boyutu ~ 150 μm grafitten sentezlenen GO'nun partikül boyut dağılımı ise lazer ışığı kırınımı yöntemi ile ortalama 47 μm (3-240 μm

partikül boyutları arasında) olarak tayin edilmiştir. Ayrıca, yoğun olarak GO ve grafen iplik eldesinde girdi olarak kullandığımız, partikül boyutu ~ 150 μm grafitten M. Tour yöntemi ile elde edilen farklı konsantrasyondaki GO dispersiyonları polarize ışık altında incelenmiştir. Bu bağlamda, 7.5 mg/ml ve 13 mg/ml konsantrasyonlara sahip iki konsantre GO dispersiyonu ve bunlardan çok daha düşük 1 mg/ml konsantrasyona sahip seyreltik GO dispersiyonu olmak üzere üç farklı örnek incelenmiştir. GO dispersiyonlarından 0.1 ml hacim cam lam üzerine alınıp üzeri başka bir lam ile kapatılarak ince bir şekilde yüzeye yayılması sağlanmıştır. Ardından bu örnekler x16 büyütmede polarize ışık altında görüntülenmiştir (Şekil 5.7).



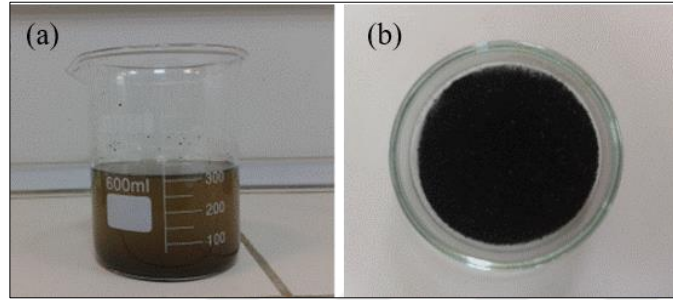
Şekil 5.7: M.Tour-Silva150 numunesine ait dispersiyonların polarize ışık mikroskobu görüntüleri.

Şekil 5.7’de de görüldüğü gibi 1 mg/ml GO konsantrasyonda herhangi bir sıvı kristal özellik gözlenmez iken, artan konsantrasyon neticesinde 7.5 mg/ml ve 13 mg/ml GO dispersiyonları için polarize ışık altında nematik fazda çift kırınımlı yapılar gözlenmiştir. Bu gözlem, yaş çekim sisteminde kullanılan konsantre GO dispersiyonlarının sıvı kristal özellik gösterdiğini kanıtlamaktadır.

5.1.3. Büyük Partikül Boyutlu (~ 500 μm) Grafitten Grafen Oksit Sentezi

Büyük partikül boyutuna sahip grafitin oksidasyonu için ilk olarak partikül boyutu 20 ve 150 μm olan grafitin oksidasyonu için oldukça yüksek verimlerde ve sorunsuz bir şekilde tekrarlanabilen M. Tour-Silva yöntemi kullanılmıştır. Fakat oksidasyon sonucunda beklenenin aksine oksidasyon yeterince gerçekleştiğinde

meydana gelmesi beklenen macun kıvamındaki karışım yerine, grafit partiküllerinin çıplak göz ile görülebildiği ince bir karışım elde edilmiştir. Benzer durum, Sofer ve arkadaşları tarafından da rapor edilmiş ve oksidasyonun tam olarak gerçekleşmediği durumda zayıf okside olmuş grafitin sentez sonrası asit-su karışımının dibine çöktüğü saptanmıştır [Sofer et al., 2016].

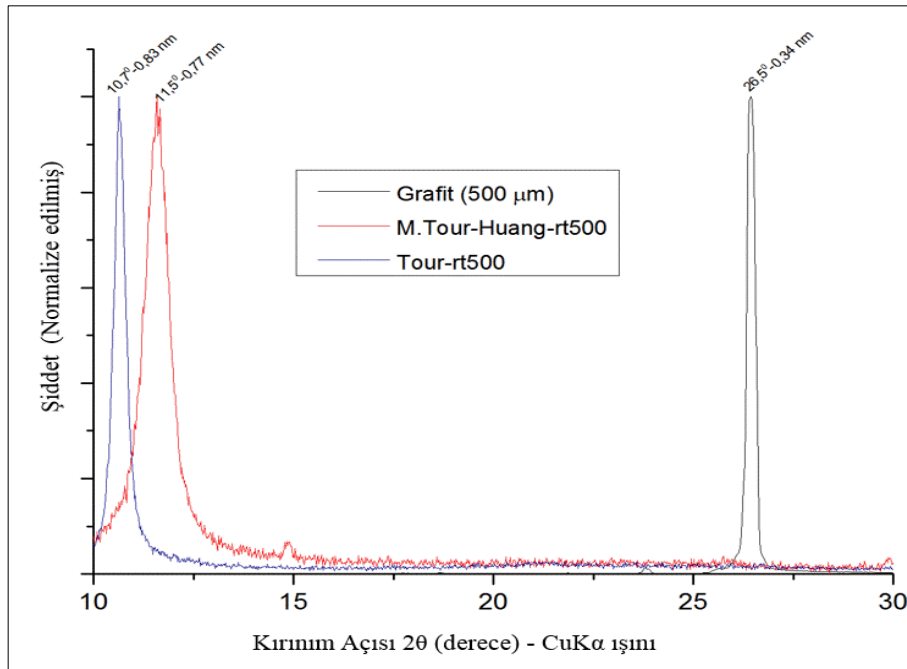


Şekil 5.8: Partikül boyutu ortalama 500 μm olan grafitin oksidasyonu sonrası elde edilen karışım ve tam okside olmamış grafitte ait dijital fotoğraflar a) M.Tour-Silva yöntemi ile sentez sonrası tam okside olmamış grafitin sulu asit ortamında elde edilen iki fazlı karışımı, b) Sentez sonrası tam okside olmamış grafit.

Oksidasyonun M.Tour yöntemi ile tam olarak gerçekleştirilemediğinden dolayı sentez sonrası kısmi olarak oksidasyona uğramış grafitin tekrar M. Tour-Silva yöntemine girdi olarak kullanılması düşünülmüştür. Bu amaçla, saflaştırma sonrası elde edilen sulu karışım süzülerek filtre kağıdı üzerinde kalan katı kısım kolay bir şekilde sıvı fazdan ayrıştırılmış ve 105 $^{\circ}\text{C}$ 'de kurutulmuştur (Şekil 5.8b). Fakat yapılan elek analizi sonrası grafit boyutunun ilk duruma göre küçüldüğü tespit edilmiş (elde edilen ürünün %80'i 250 μm 'lik eleğin altında kalmıştır) ve bu denemeden vazgeçilmiştir. Bunun yerine, doğrudan partikül boyutu $\sim 500 \mu\text{m}$ grafitten Huang ve arkadaşları tarafından önerilen ve tez çalışmalarında M. Tour-Huang olarak kodlanan yöntem ile GO sentezi gerçekleştirilmiştir [Huang et al., 2011]. Yapılan araştırmalar sonucu bu yöntemin seçilmesinin nedeni hem büyük boyutlu grafit partiküllerinin oksidasyonunu başarı ile gerçekleştirdiğinin rapor edilmesi hem de oldukça basit bir metodoloji içermesidir. Ayrıca bu çalışmadan esinlenilerek karşılaştırma için Tour yöntemine bu yöntemin oksidasyon basamağı (oda sıcaklığında oksidasyon süresi 3 gün) adapte edilmiş ve oda sıcaklığında Tour yöntemi ile partikül boyutu $\sim 500 \mu\text{m}$ grafitten bir GO sentezi gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmada M. Tour-Huang yöntemi ve oda sıcaklığında gerçekleştirilen Tour yöntemi ile yapılan sentezlerde 1 g. grafit başına sırasıyla 1.56 g GO (verim %82) ve 1.75 g.

(verim %92) GO elde edilmiştir. Bu sonuçlara göre literatürde rapor edilen maksimum GO verimi baz alındığında (1 g grafit başına 1.9 g GO) en az %80'in üzerindeki verimler ile partikül boyutu ~500 μm grafitten GO sentezleri başarılı bir şekilde gerçekleştirilmiştir.

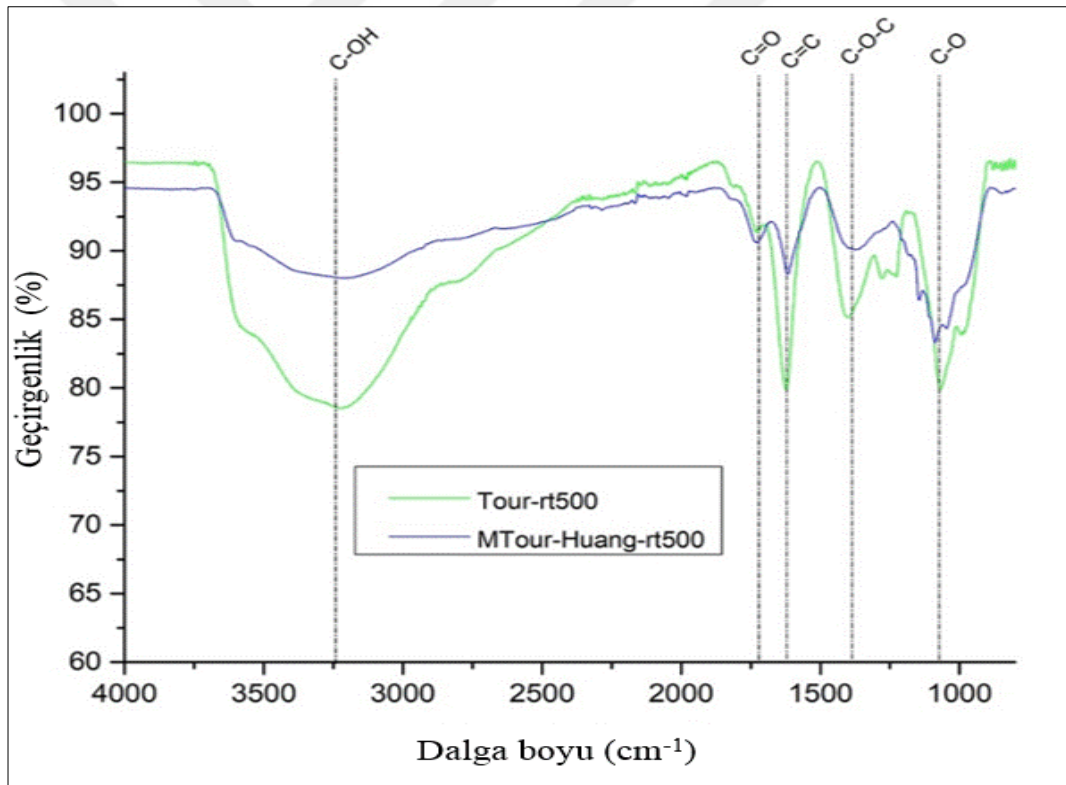
500 μm grafitten “oda sıcaklığında gerçekleştirilen Tour” yöntemi ve M. Tour-Huang yöntemi ile sentezlenen GO'nun ortalama partikül boyutu lazer ışık kırınımı testi ile sırasıyla 28 μm (3-180 μm partikül boyutları arasında) ve 110 μm (3-480 μm partikül boyutları arasında) olarak tespit edilmiştir. Aslında bu sonuç bize potasyum permanganat miktarı sabit iken kullanılan toplam asit (sülfürik ve fosforik asit) miktarının artması ile daha fazla oksidasyondan dolayı partikül boyutunun ufaldığını göstermektedir. Huang ve arkadaşları yaptıkları çalışmada benzer bir durumu rapor etmiş ve potasyum permanganat/ asit oranının artması ile sentezlenen GO partikül boyutunun arttığını saptamışlardır [Huang et al., 2011]. Bizim yaptığımız çalışmada da M.Tour-Huang yönteminde permanganat/ asit oranı Tour yöntemine göre daha daha büyüktür ve bu durum daha büyük partikül boyutuna sahip GO sentezi ile sonuçlanmıştır. Ayrıca her iki yöntem ile elde edilen GO, XRD, FTIR, temas açısı ile karakterize edilmiştir. XRD sonuçları Şekil 5.9'da verilmiştir.



Şekil 5.9: Büyük partikül boyutuna sahip grafit kullanılarak oda sıcaklığında gerçekleştirilen Tour yöntemi ve M.Tour-Huang yöntemi ile sentezlenen grafen oksitin XRD sonuçları.

Sonuçlara göre hem “oda sıcaklığında klasik Tour yöntemi” hem de M.Tour-Huang yöntemi ile sentezlenen grafen tabakaları arası mesafe 0.34 nm’den oksijen grupları nedeniyle 0.77-0.83 nm’ye kadar artmıştır. Oda sıcaklığında klasik Tour yöntemi ile sentezlenen örnekte oksitlenmiş grafen tabakaları arasındaki mesafe, verim sonuçları ile uyumlu olarak daha fazla oksidasyonun gerçekleşmesinden dolayı M.Tour-Huang yöntemine göre daha fazla açılma göstermiştir. Bu sonuç her iki yöntem ile grafitin oksidasyonun başarılı bir şekilde gerçekleştirildiğinin bir kanıtıdır.

Tour-rt500 ve MTour-Huang-rt500 numunelerinin FTIR sonuçları da bu bulguyu doğrulamakta ve oksidasyon sonrası grafen tabakaları yüzeyinde ve kenarlarında oluşan epoksi, hidroksil, karbonil ve karboksil gruplarının varlığı kanıtlamaktadır (Şekil 5.10).

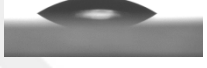
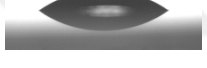
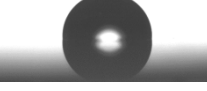


Şekil 5.10: Tour-rt500 ve M.Tour-Huang-rt500 GO örneklerine ait FTIR spektrumu.

Tour-rt500 ve M.Tour-Huang-rt500 GO örnekleri için yapılan temas açısı ölçümlerinde su ile temas açısı değeri sırasıyla 33 ve 35° arasında bulunmuştur (Tablo 5.4). Bu sonuçlar ldaha önceki çalışmalarda rapor edilen GO’nun su ile temas açısı değeri ile uyumludur [Shi et al., 2012]. Ayrıca, M.Tour-Huang-rt500 GO

örneğinden piranha ile muamele edilmiş ve mekanik olarak dirençli bir film elde etmek adına 3-aminopropil trietoksisilan (APTES, Acros Organics, Ürün Kodu: 151085000-%99) kaplanmış cam lam üzerinde önce GO film ardından da HI/asetik asit karışımında indirgenmiş grafen filmler elde edilmiştir. Yapılan indirgeme sonrası oksijen gruplarının büyük bir kısmının kaldırılmasından dolayı su ile temas açısı literatür ile uyumlu olarak artarak $95\pm 2^\circ$ ye yükselmiştir [Perrozzi ve ark, 2014]. Genel olarak temas açısı karakterizasyonu ile de grafitin iki farklı yöntem ile de oksidasyonu basit bir şekilde doğrulanmıştır.

Tablo 5.4: Tour-rt500 ve M.Tour-Huang-rt500 grafen oksit örneklerinin ve indirgenmiş grafen filmin su ile temas açısı sonuçları.

Sentez Yöntemi	Su ile Temas Açısı ($^\circ$)
Tour-rt500	 33 ± 2
M.Tour-Huang-rt500	 35 ± 1
M.Tour-Huang-rt500 (HI/asetik asit ile indirgenmiş grafen)	 95 ± 2

Tüm bu yapılan GO sentez çalışmalarına göre Tour bazlı yöntemler ile grafitin farklı üç partikül boyutu (20, 150 ve 500 μm) için de %70 üzerinde verimle GO sentezi gerçekleştirilmiştir. Yapılan çalışmalarda elde edilen sonuçlara göre, küçük (20 μm) ve orta partikül (150 μm) boyutuna sahip grafitten gerçekleştirilecek GO sentezleri için diğer yöntemlere nazaran çok daha kısa bir süreçte oksidasyonun gerçekleştirildiği “M.Tour-Silva” yönteminin, büyük partikül (500 μm) boyutuna sahip grafitten gerçekleştirilecek sentezler için ise “M.Tour-Huang” yönteminin kullanılmasının avantajlı olduğu saptanmıştır. Bu kapsamda elde edilen GO dispersiyonları GO ve grafen iplik eldesi için yaş çekim sisteminde kullanılmıştır.

5.1.4. GO Dispersiyonuna Eksfoliasyon İşleminin Uygulanması

Bu çalışma kapsamında hedeflenen amaç, farklı yöntemler ile laboratuvarımız bünyesinde sentezlenen GO'nun CO₂ ortamında eksfoliasyonu ile çok tabakalı yapıların tabakalarına ayrıştırılırken, fazla ufalanmanın önüne geçmek ve GO partikül büyüklüğü üzerinde bir kontrol sağlanmaktadır. Buna kontrol olarak, literatürde en yaygın olarak kullanılan eksfoliasyon yöntemi olan ultrases işlemi de bu kapsamda kullanılmıştır.

Partikül boyutu 150 µm grafiten M. Tour-Silva yöntemi ile sentezlenen GO %30 güçte 1 saat boyunca ultrases işlemi uygulanmıştır. İşlem sonrası GO partikül boyutu dağılımı GTÜ, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölümünde mevcut Malvern Nano ZS cihazı kullanılarak ortalama 810 nm olarak belirlenmiştir. Ultrases uygulandığında kısa bir süre içerisinde ortalama boyutu 47 µm olan GO partikülleri parçalanarak, 1 mikronun altına (ortalama 810 nm) düşmüştür. Küçük partiküllerin bir araya gelerek iplik oluşturmaları çok daha zordur ve denemelerimizde de partikül boyutunun bu denli küçülmesinden dolayı ultrases işlemi sonrası GO dispersiyonundan Bölüm 5.3.4 Kapsamında yapılan çalışmalarda grafen iplik eldesi gerçekleştirilememiştir.

Sıvı ve süperkritik CO₂ denemelerinde daha önce sentezlenen GO dispersiyonları bölümümüzde halen mevcut olan yüksek basınçlı CO₂ reaktörü sistemindeki reaktöre alınarak ve basınç altında eksfoliasyon denemeleri yapılmıştır. Bu kapsamda detayları 4.2.2'de verilen partikül boyutu 150 µm olan grafiten M.Tour-Silva yöntemi ile sentezlenen GO dispersiyonu uygulanmıştır. Bu kapsamda, GO dispersiyonuna (3.5mg/ml) sıvı CO₂ kullanılarak oda sıcaklığında ve yüksek basınçta (132 bar) eksfoliasyon işlemi uygulanmıştır. Ayrıca, M.Tour-Silva yöntemi ile sentezlenen GO süperkritik CO₂ kullanılarak da eksfoliasyon işlemi uygulanmıştır.

Genel olarak bu çalışmalar kapsamında, CO₂ altında gerçekleştirilen eksfoliasyon işlemleri Bölüm 5.3.4 'de yer alan iplik sonuçlarından anlaşılabileceği üzere partikül boyutunu olumsuz olarak etkilemektedir. Bu sebepten dolayı, tez çalışmaları kapsamında CO₂ eksfoliasyon işlemi daha fazla sürdürülmemiş ve bu işleminden vazgeçilmiştir. Fakat, bu işlemin kontrol olarak aynı dispersiyona uyguladığımız eksfoliasyon işlemi kadar partikül boyutuna zarar vermediği ve başka

Çalışmalarda ek bir eksfoliasyon işlemine ihtiyaç duyulan durumlarda alternatif olarak kullanılabileceği aşıkardır.

5.2. Grafen Oksit İplik Eldesi alışmaları

Bu alışma kapsamında Bölüm 4.2’de detayları verilen yöntemler ile sentezlenen grafen oksit dispersiyonlarından laboratuvarımızda oluşturulan yaş çekim sistemi içerisinde farklı sistem parametreleri incelenerek, grafen oksit iplik özelliklerini daha ileriye taşıyacak optimum koşulların belirlenmesi ve mekanik olarak güçlü grafen oksit ipliklerin eldesi hedeflenmiştir. Bu amaçla genel olarak, üretiminde hiçbir sorun yaşanmadığı için grafen iplik sentezi alışmaları, GO partikül boyutunun iplik özelliklerine etkisinin incelendiği Bölüm 5.2.7 hariç bu yöntem ile partikül boyutu ~150 µm grafitten hazırlanan GO stok dispersiyonları ile sürdürölmüştür. Bu kapsamda yapılan tüm çalışmaların detayları alt bölümlerde başlıklar halinde sunulmuştur.

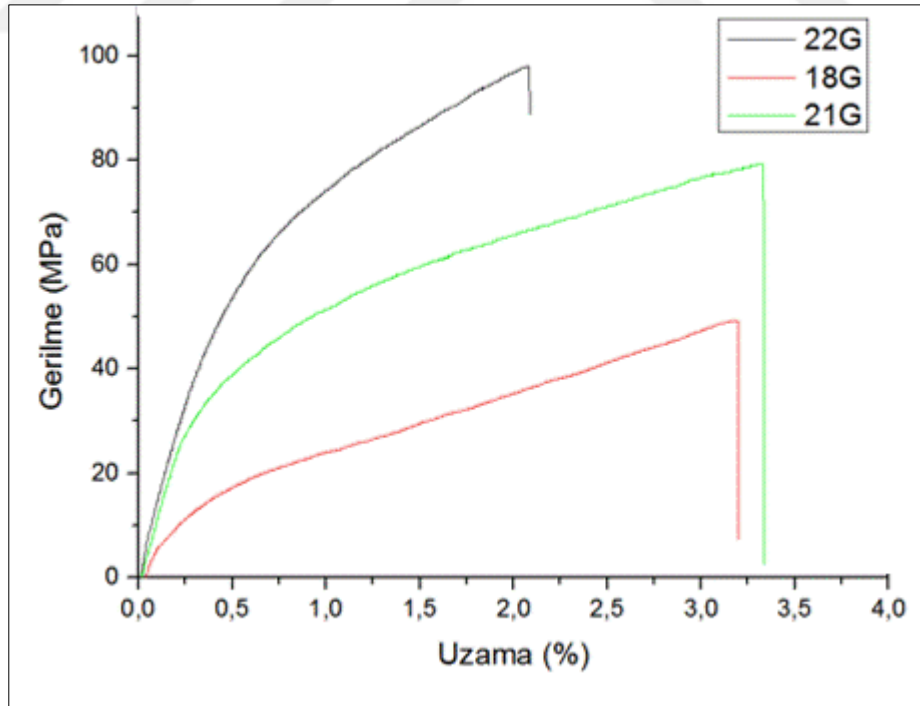
5.2.1. Kullanılan Enjektör İğnesi İ apının Grafen Oksit İpliklerin Özelliklerine Etkisi

Laboratuvarımızda oluşturulan yaş çekim sistemi kullanılarak proses esnasında 250, 360, 440, 547 ve 910 µm olmak üzere beş farklı i çapa sahip enjektör iğnesi kullanılarak, enjektör i çap değişiminin GO ipliklere olan etkisi incelenmiştir. Partikül boyutu ~150 µm grafitten “Modifiye Tour” yöntemi ile sentezlenen GO dispersiyonu yüksek devir santrifüjde 10 mg/ml’ye konsantre edilmiştir. Ardından sistem, gerilim oranı 1 (banyo hızı=besleme hızı) olacak şekilde çalıştırılarak farklı iğne uçlarından 0,5 mg/ml sulu CTAB özeltisi içerisine beslenmiştir. Elde edilen GO iplikler su ile yıkanmış ardından oda sıcaklığında kurutulmuş ve ardından bu iplikler mekanik teste tabi tutulmuştur. Sonuçlar Tablo 5.5’te yer almaktadır.

Tablo 5.5: 10 mg/ml konsantrasyondaki GO dispersiyonundan, 0.5 mg/ml sulu CTAB koagülasyon banyosunda 18G, 21G, 22G, 25G ve 27G enjektör ile elde edilen GO ipliklerin özellikleri.

İğnenin Kodları ve İç Çapları	GO Kesit Alanı (μm^2)	Maksimum Çekme Dayanımı (MPa)	% Uzama
18G (910 μm)	9399	58 $\pm$ 12	3.5 $\pm$ 1.7
21G (547 μm)	3256	80 $\pm$ 5	3.7 $\pm$ 0.5
22G (440 μm)	2491	92 $\pm$ 8	1.7 $\pm$ 0.3
25G (360 μm)	2374	78 $\pm$ 2	2.4 $\pm$ 0.3
27G (250 μm)	1884	41 $\pm$ 3	2.8 $\pm$ 0.7

Yapılan çalışmada, farklı enjektör uçları kullanarak farklı kesit alanlarına sahip GO iplikler elde edilmiştir. Bu ipliklerin mekanik özellikleri incelendiğinde, enjektör iğnesinin iç çapındaki azalma 22G ile yapılan çalışmaya kadar GO ipliklerin maksimum çekme dayanımlarında artış ile sonuçlanmıştır. Bu ipliklere ait tipik gerilme-uzama eğrisi Şekil 5.11’de görülmektedir.



Şekil 5.11: 18G-21 ve 22G enjektör uçları ile elde edilen GO ipliklerin gerilme-uzama eğrisi.

Bu durum, literatür ile uyumlu olup, benzer şekilde bazı yazarlar tarafından iğne ucundaki daralma ile iplik içerisindeki GO partiküllerinin oryantasyonun arttığı ve buna bağlı olarak mekanik dayanımda artış gözlemlendiği vurgulanmıştır [Chen et al., 2013], [Ucar et al., 2018]. Fakat enjektör iç çapının $440\ \mu\text{m}$ altına düşmesi ile aksine bir durum gözlenmiş ve GO ipliklerin maksimum çekme dayanımlarında düşme saptanmıştır. Sonuçlara bakıldığında enjektör iğne çapı $440\ \mu\text{m}$ 'nin altına küçüldükçe ipliklerin kesit alanları oran bazında daha az değişme göstermektedir. Bu da iplik yapısında boşlukların meydana geldiğinin göstergesi olabilir. Ayrıca bu boşluklar, iğne çeperinde meydana gelmesi ile iplik çapında belirli bölgelerde fazla incelmelere neden olabilir (Şekil 5.12).



Şekil 5.12: 27G enjektör ucu ile elde edilen GO ipliğe ait bir mikroskop görüntüsü.

Tüm bu sebepler ipliklerin mekanik özelliklerini düşürerek ters etki yaratmıştır. Elde edilen bu veriler ışığında diğer parametreleri incelemek adına yapılacak diğer tüm çalışmalarda 22G kodlu, en geniş iç çapa sahip ($440\ \mu\text{m}$) enjektör ucu kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

5.2.2. Grafen Oksit Başlangıç Konsantrasyonunun Grafen Oksit İpliklerin Özelliklerine Etkisi

Bölüm 5.3.1’de yapılan çalışmadan elde edilen bulgular ışığında, $440\ \mu\text{m}$ iç çapa sahip enjektör ucu kullanılarak $150\ \text{cm/dk}$ ($0.25\ \text{ml/dk}$) hızda M.Tour-Silva yöntemi ile $150\ \mu\text{m}$ grafitten sentezlenen ve $7.5\text{-}10\text{-}13\ \text{mg/ml}$ olmak 3 farklı konsantrasyona sahip GO dispersiyonları $0.5\ \text{mg/ml}$ sulu CTAB çözeltisi içerisine basılarak GO iplikler elde edilmiştir. Bu esnada, banyo hızı ile besleme hızı birbirine eşit olacak şekilde sistem çalıştırılarak gerilim oranı 1 olarak sabit tutulmuştur. Yaş

çekim sonrası CTAB banyosundan çıkarılan iplikler saf su ile yıkanmış, oda sıcaklığında kurutulmuş ve ardından mekanik özellikleri karakterize edilmiştir. Sonuçlar Tablo 5.6’da yer almaktadır.

Tablo 5.6: Üç farklı konsantrasyona sahip GO dispersiyonundan elde edilen GO ipliklerin özellikleri.

GO Konsantrasyonu (mg/ml)	İplik Kesit Alanı (μm^2)	Maksimum Çekme Dayanımı (MPa)	% Uzama
7.5	2279	79 $\pm$ 8	2.3 $\pm$ 0.4
10	2491	92 $\pm$ 8	1.7 $\pm$ 0.3
13	2564	101 $\pm$ 9	2.3 $\pm$ 0.2

Tablo 5.6’da yer alan sonuçlar değerlendirildiğinde, GO başlangıç konsantrasyon artışı ile GO ipliklerin kesit alanlarında ve çekme dayanımlarında artış gözlenmiştir. Konsantrasyon artışı ile maksimum çekme dayanımındaki artışın muhtemel sebebi, daha öncede bazı çalışmalarda rapor edildiği gibi GO tabakalarının iplik oluşumu esnasında birbirine daha fazla yaklaşarak daha güçlü bir etkileşim içinde olmasıdır [Chen et al., 2013]. Yapılan çalışmada, maksimum çekme dayanımı bakımından en sağlam iplikler 13 mg/ml GO dispersiyonundan elde edilmiştir. Bu konsantrasyondan elde edilen GO ipliğin maksimum çekme dayanımı değeri (100 MPa), literatürde daha yüksek konsantrasyon (20 mg/ml) GO dispersiyonu kullanılarak elde edilen GO ipliğin çekme dayanımı sonucu ile benzerdir [Cheng et al., 2013].

5.2.3. Uygulanan Çekme Gerilimin Grafen Oksit İpliklerin Özelliklerine Etkisi

Yaş çekim prosesi sırasında yaş ipliğe uygulanan çekme geriliminin, gerek literatürde gerekse sanayide başta karbon fiber olmak üzere çeşitli ipliklerin mekanik özelliklerine pozitif bir etki yaptığı bilinmektedir [Xu et al., 2013a]; [Xiang et al., 2013]. GO ipliklerin yaş çekim yöntemi ile üretilmesi esnasında çekme işlemi ile iplik yapısındaki tek ve çok-tabaka grafen oksit partiküllerinin yönelimi (orientation) artmakta ve GO partiküllerinin iplik içerisinde daha iyi yerleşerek sıkı bir iplik yapısına olanak tanımaktadır. Bundan dolayı çekme işlemi ile ipliklerin toplam

mekanik özellikleri iyileştirilebilmektedir. Fakat uygulanan çekme kuvvetini istendiği kadar arttırmak mümkün değildir. Çekme geriliminin fazla artışı ile, üretilmekte olan GO oksit ipliğin proses esansında kopması veya incelerek, silindirik iplikten ziyade bir şerit haline gelmesinden dolayı literatürde de bahsedildiği gibi bu etkinin belirli bir sınırı vardır, bu değer literatürde 1.5 çekme oranı olarak belirtilmiştir [Xiang et al., 2013]. Bu nedenle, tez çalışmaları kapsamında daha yüksek gerilim oranları uygulanmamıştır.

Tez çalışmaları kapsamında yaş çekim sisteminde uygulanan gerilim oranının GO ve grafen ipliklere etkisini incelemek amacıyla iç çapı 440 µm olan enjektör 150 cm/dk sabit besleme hızında 13 mg/ml GO stok dispersiyonundan 1.0, 1.3 ve 1.5 olmak üzere 3 farklı çekme gerilim oranlarında GO iplikleri elde edilmiştir. Bu çalışmalar kapsamında çekme gerilim oranı banyo hızı (sıvı hızı) değiştirilerek ayarlanmıştır. Elde edilen GO iplikler HI asit ile indirgenerek grafen ipliklere dönüştürülmüştür. Koagülasyon banyosu olarak ise Bölüm 5.3.1 ve 5.3.2 'de yapılan çalışmalarda kullanılan sulu CTAB banyosuna ek olarak solvent bazlı aseton banyosu da bu amaç için kullanılmıştır. Aseton solventinin seçilmesinin nedeni, suyu hızlı bir şekilde iplik yapısından uzaklaştırması ve literatürde bu amaç için yaygın olarak kullanılmasıdır [Jalili et al., 2013], [Aboutalebi et al., 2014]. Aseton ve 0.5 mg/ml sulu CTAB çözeltisi olmak üzere iki farklı koagülasyon banyosunda elde edilen GO iplikler, oda sıcaklığında kurutulmuştur. Üretilen GO ipliklerin özellikleri Tablo 5.7'de verilmiştir.

Tablo 5.7: Farklı gerilim oranı uygulanarak 13 mg/ml GO dispersiyonundan aseton ve 0.5 mg/ml sulu CTAB koagülasyon banyosunda elde edilen GO ipliklerin özellikleri.

Koagülasyon Banyosu	Gerilim Oranı	Maksimum Çekme Dayanımı (MPa)	Young Modülü (GPa)	% Uzama
0.5 mg/ml CTAB	1	101±9	12.3±0.8	2.1±0.2
	1.3	115±9	14.1±0.9	2.1±0.2
	1.5	119±9	15.9±0.5	2.0±0.4
Aseton	1	62±5	8.6±0.8	1.8±0.6
	1.3	78±6	11.4±0.3	1.6±0.5
	1.5	93±12	12.5±1.8	1.7±0.7

Bu sonuçlara göre hem solvent hem de su+emülgatör bazlı her iki banyoda da uygulanan çekme kuvveti oranının artışı ile grafen oksit ipliklerin Young modülü ve maksimum çekme dayanımları olumlu yönde etkilenecek artış göstermektedir. Bunun muhtemel sebebi, yaş çekim prosesi esnasında uygulanan kuvvet ile iplik içerisindeki grafen oksit tabakalarının yönelimlerini paralel ve daha sıkışık olarak olumlu bir yönde etkilenmesidir [Xu et al., 2013a], [Xiang et al.,2013].

Bu çalışma kapsamında, çekme gerilimi altında CTAB banyosunda aseton banyosuna nazaran daha sağlam grafen iplikler elde edilmiştir. Bunun nedeni katyonik CTAB molekülü sayesinde, iplik içerisindeki grafen oksijen tabakalarının oksijen grupları yoluyla ek olarak elektrostatik olarak birbirine bağlanması ve bunun sonucu tabakaların birbirine daha güçlü bir şekilde bağlanmasıdır. Her iki banyo içerisinde mekanik olarak en iyi sonuçlar 1.5 çekme gerilimi altında elde edilmiştir. Bu çekme gerilimi altında CTAB banyosunda elde edilen GO ipliklerin maksimum çekme dayanımı değeri, literatürde CTAB banyosunda elde edilen GO ipliklerin özelliklerine oldukça yakın iken, aseton banyosunda aynı çekme oranında elde edilen GO ipliğin mekanik özellikleri literatürde aynı banyo kullanılarak elde edilen grafen ipliğin özelliklerinden çok daha iyidir [Cong et al., 2012], [Aboutalebi et al., 2014].

5.2.4. Grafen Oksit Dispersiyonuna Eksfoliasyon İşlemi Uygulanmasının Grafen Oksit İpliklerin Özelliklerine Etkisi

Bu çalışma kapsamında iplik eldesi öncesi, çok tabakalı GO yapılarını boyutunu ufaltmadan tabakalarına ayrıştırılması hedeflenmiş ve ortalama 150 µm partikül boyutlu grafitten M. Tour-Silva yöntemi ile elde edilen GO dispersiyonuna hem sıvı hem de süperkritik CO₂ işlemi uygulanmıştır. Ayrıca karşılaştırma amacıyla, aynı GO dispersiyonuna ultrases ekfoliasyonu işlemi gerçekleştirilmiştir. Hem ultrases hem de CO₂ muamelesi sonrası elde edilen 3 farklı 13 mg/ml GO dispersiyonu kullanılarak yaş çekim sisteminde 1.5 gerilim oranı altında aseton banyosunda GO iplikler elde edilmeye çalışılmıştır.



Şekil 5.13: Ultrases uygulanmış GO dispersiyonundan iplik eldesi sırasında meydana gelen görüntü.

Ultrases uygulanan numune için, hem 13 mg/ml, hem de daha yüksek (16 mg/ml) GO konsantrasyonlarında banyoda GO iplikler elde edilememiş, basılan GO dispersiyonu banyo içerisinde, iplik formuna girmeden sadece iğne ucunda topaklaşarak kalmıştır (Şekil 5.13). Ultrases uygulanmasının, ortalama partikül boyutunu nanometre seviyesine kadar hızla düşürmesi, GO iplik çalışmalarını olumsuz etkilediği görülmüştür. Zaten literatürde de GO partikül boyutu/ kalınlık oranının (“aspect ratio”) azalmasının grafen ipliklerin özelliklerini olumsuz etkilediği bazı çalışmalarda rapor edilmiştir [Xu et al.,2013], [Jailli et al.,2013].

Tablo 5.8: Süperkritik CO₂ ve sıvı CO₂ ile işleme tabi tutulmuş 13 mg/ml GO dispersiyonlarından aseton banyosunda elde edilen GO ipliklerin özellikleri.

Kullanılan GO dispersiyonu	Maksimum Çekme Dayanımı (MPa)	Young Modülü (GPa)	% Uzama
İşlem uygulanmamış GO dispersiyonu	93±12	12.5±1.8	1.7±0.7
Sıvı CO ₂ ile muamele edilmiş GO dispersiyonu	59±6	9.3±1.7	1.5±0.6
Süperkritik CO ₂ ile muamele edilmiş GO dispersiyonu	47±9	8.4±2.6	1.1±0.7

Ultrases uygulanması durumunda işlem sonrası partikül boyutu ~47 µm'den 810 nm'ye kadar düşmesi sonucu partikül boyutu/ kalınlık oranının çok azalmış ve bundan dolayı da GO iplikler artık elde edilemez hale gelmiştir. Öte yandan sıvı ve

süperkritik CO₂ ile ekfoliasyon uygulanan durumda ise, ultrasese nazaran CO₂ ile işlem görmüş GO dispersiyonlarından başarılı bir şekilde grafen oksit iplikler elde edilmiş ve bu ipliklerin özellikleri Tablo 5.8’de verilmiştir. Sonuçlara bakıldığında her iki durum için de, CO₂ ile eksfoliasyon işlemi uygulanmamış aynı konsantrasyondaki GO dispersiyonundan aynı proses şartlarında elde edilen ipliklere kıyasla mekanik özelliklerin daha zayıf olduğu iplikler elde edilmiştir. Buna göre GO dispersiyonlarına sıvı veya süperkritik CO₂ uygulanmasının getirdiği ekstra bir avantaj yoktur, aksine iplik özelliklerini olumsuz etkilediği sonuçlardan görülmektedir. Her iki durum kendi içerisinde kıyaslandığında ise, sıvı CO₂ ile işlem uygulanmış GO dispersiyonlarından elde edilen ipliklerin özellikleri süperkritik CO₂ durumundan daha iyidir. Bu sonuçların yukarıda bahsedilen partikül boyutu ile ilişkili olduğu düşünülmektedir. Hem sıvı hem de süperkritik CO₂ uygulamanın GO partikül boyutunu azalttığı ve bundan dolayı iyi sonuç alınamadığı, fakat sıvı CO₂ işleminin partikül boyutunu süperkritik CO₂ eksfoliasyonuna göre daha az etkilediği muhtemeldir. CO₂ eksfoliasyonu sonrası GO dispersiyonları ile GO ipliklerin başarılı bir şekilde elde edilebilmektedir yani bu yöntemin ultrases eksfoliasyonuna göre iplik çalışmalarında daha iyi sonuç vermektedir. Ancak bu CO₂ eksfoliasyon işlemi iplik özellikleri üzerinde olumsuz bir etki oluşturduğu için çalışmalara devam edilmemiştir.

5.2.5. Koagülasyon Banyo Cinsinin Grafen Oksit İplik Özelliklerine Etkisi

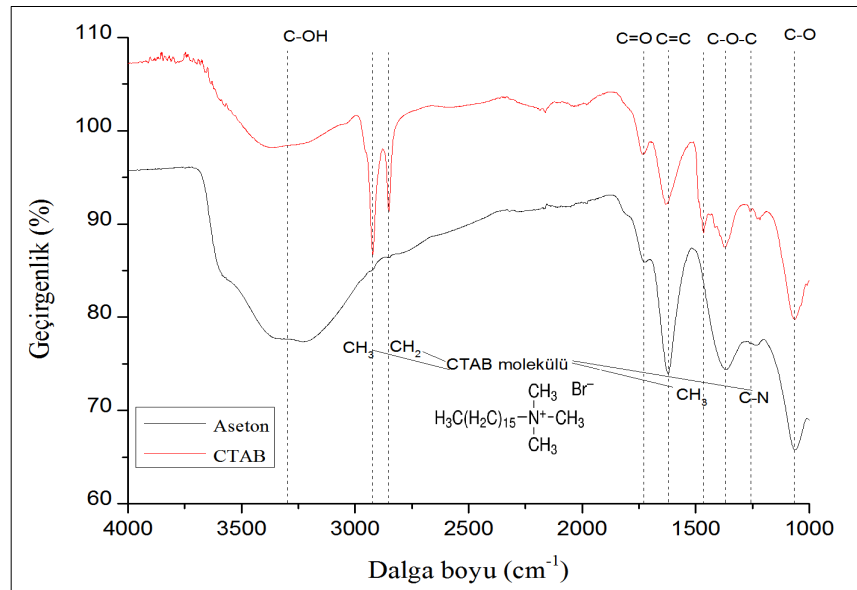
Koagülasyon banyosu, yaş çekim prosesinde hem GO ipliklerin hem de onun iskeletini oluşturduğu grafen ipliklerin özelliklerini doğrudan etkileyen önemli bir parametredir [Jailli et al., 2013], [Xu et al. 2013a]. Bu kapsamda, tez çalışmaları kapsamında farklı emülgatör, iyon ve solvent bazlı banyolar kullanılarak GO ve grafen iplikler elde edilmiştir (Tablo 5.9). Ayrıca, literatürde iyi sonuç alındığı rapor edilen kitosan çözeltisi de bu amaç için kullanılmıştır [Jailli et al., 2013]. Banyo olarak kullanılacak solvent seçiminde, genel olarak suyun içerisinde çözündüğü ancak, GO partiküllerinin doğrudan içinde çözünmediği çözücüler kullanılmıştır. Bu sayede banyo içerisine basılan dispersiyon içerisindeki su solvente difüzenirken, oluşmakta olan yaş ipliğin içerisindeki GO yüzdesi artmakta ve bu şekilde proses sonrası bir iplik formu elde edilebilmektedir. Emülgatör ve iyon kullanılan

banyolarda ise koagülasyon mekanizması solvente göre farklılık göstermektedir. Genel olarak bu tip banyolardaki amaç pozitif yüklü iyonların negatif yüklü veya polar gruplara sahip GO tabakaları arasına girerek elektrostatik etkileşim ile GO tabakalarını birarada tutması ve bu sayede iplik formunu korumasıdır. Bu nedenle bu tür emülgatör veya iyon içeren banyolarda koagülasyonun tam olarak gerçekleşmesi için yaş iplik solventlere göre daha fazla süre bekletilmektedir [Cong et al., 2012], [Jailli et al., 2013], [Xin et al., 2015]. Bu da sulu banyolardaki iplik üretiminin, organik solvent içeren banyolara rağmen daha yavaş olacağını işaret etmektedir. Bu çalışma kapsamında laboratuvarımızdaki dönen banyo sistemi kullanılarak, 1.5 çekme gerilim oranı altında, 13 mg/ml konsantrasyonlu GO dispersiyonundan GO iplikler elde edilmiş ve elde edilen GO ipliklerin test sonuçları ve özellikleri Tablo 5.9’da verilmiştir.

Tablo 5.9: Farklı koagülasyon banyolarında elde edilen GO ipliklerin özellikleri.

Koagülasyon Banyosu	Maksimum Çekme Dayanımı (MPa)	Young Modülü (GPa)	% Uzama
0.5 mg/ml sulu CTAB çözeltisi	119±9	15.9±0.5	2.0±0.4
0.5 mg/ml sulu DTAB çözeltisi	126±12	14.6±1.8	2.0±0.4
3.5 mg/ml sulu DTAB çözeltisi	78±5	11.4±2.1	1.5±0.6
Aseton	93±12	12.5±1.8	1.7±0.7
THF	92±3	9.2±3.0	1.9±0.4
MEK	63±12	8.6±2.1	1.1±0.8
1-propanol	96±11	9.0±1.8	2.5±0.4
İPA	95±3	9.9±1.6	1.9±0.7
Etil Asetat	74±11	5.6±0.9	2.9±0.2
%5 CaCl ₂ su/aseton (v/v:1/9) çözeltisi	98±3	12.8±1.9	4.1±1.0
%2 CaCl ₂ etil asetat/metanol (v/v:2/1) çözeltisi	116±12	13.1±5.0	4.2±1.7
Etil asetat/metanol (v/v:2/1)	120±6	14.0±3.8	2.7±1.4
Ağırlıkça %1 kitosan-asetik asit/su (v/v:1/100) çözeltisi	93±5	12.1±3.0	2.8±1.4

Tablo 5.9’da elde edilen sonuçlara bakıldığında, sulu emülgatör çözeltilerinin koagülasyon banyosu olarak kullanıldığı koşullarda solventlere göre GO tabakalarını katyonik emülgatörlerin elektrostatik kuvvet ile bir arada tutmasından dolayı, daha iyi mekanik dayanıma sahip GO iplikler elde edilmiştir. 0.5 mg/ml olarak hazırlanan sulu emülgatör çözeltilerinde DTAB kritik misel konsantrasyonun altında bir konsantrasyonda bulunmaktayken, CTAB kritik misel konsantrasyonun üzerinde olmasından dolayı misel oluşturmakta ve DTAB molekülüne göre çok daha büyük misel grupları da grafen oksit tabakalarına nüfuz etmektedir. Bu da mesafeyi artırmakta ve bundan dolayı CTAB’ın kullanıldığı duruma göre DTAB ile daha iyi mekanik sonuçlar elde edilmiştir. Bu durumu daha iyi incelemek amacıyla DTAB’ın kritik misel konsantrasyonu (10 mM) üzerinde olan 3.5 mg/ml sulu bir çözeltisi hazırlanarak iplik denemeleri yapılmıştır. Benzer şekilde, DTAB için de kritik misel konsantrasyonun üzerine çıkıldığında, misel oluşumundan dolayı mekanik özellikler düşmektedir. DTAB molekülü kullanımı ile elde edilen çekme dayanımı (126 MPa), daha önce katyonik emülgatör kullanılan çalışmada rapor edilen değere (140 MPa) oldukça yakındır [Cong et al., 2012]. Ancak sulu emülgatör banyosun kullanmanın dezavantajı ise indirgeme sonrası kaldırılan oksijen gruplarından dolayı bu moleküllerin işlevini yitirmesi ve iplik içerisinde safsızlık olarak kalmasıdır. Bu durum aseton ve CTAB banyolarında elde edilen GO ipliklerin FTIR karakterizasyonu ile doğrulanmıştır (Şekil 5.14).



Şekil 5.14: 0.5 mg/ml sulu CTAB çözeltisi ve aseton koagülasyon banyosunda elde edilip kurutulmuş GO ipliklerin FTIR sonuçları.

Banyo olarak kullanılan solventler kendi içerisinde değerlendirildiğinde ise İPA ve 1-propanol'ün, THF ve asetonun kullanıldığı duruma göre daha iyi sonuç verdiği gözlenmektedir. Bu durum esasında literatürde de rapor bahsedildiği gibi basılan GO dispersiyonu içindeki suyun solventlere difüzyon hızı ile alakalı olduğu düşünülmektedir [Xiang et al., 2013]. Tablo 5.10'da suyun solventler içindeki kütle difüzyon katsayıları verilmiştir.

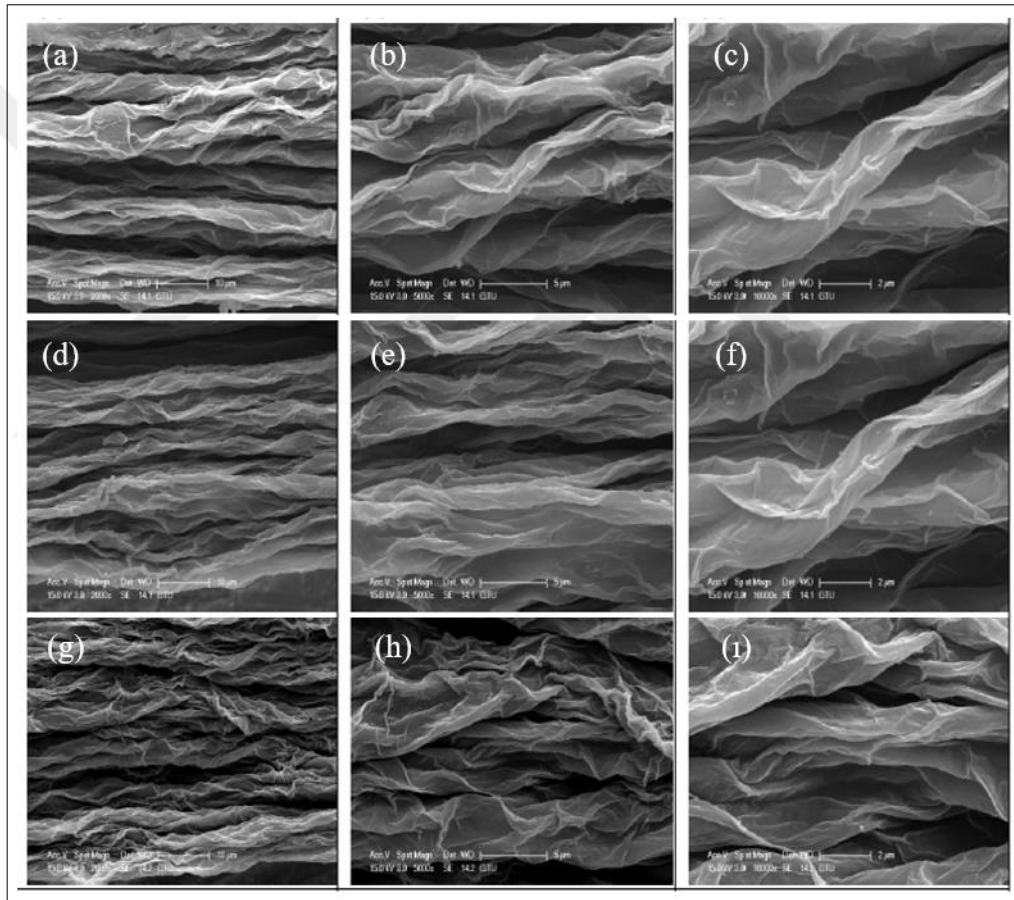
Tablo 5.10 Suyun kullanılan solventler içerisindeki kütle difüzyon katsayıları.

Solvent	Difüzyon Katsayısı (cm ² /sn)	Referans
THF	4.18 x 10 ⁻⁵	Leaist et al.,2000
Aseton	5.22 x 10 ⁻⁵	Tynl and Calus, 1975
İPA	0.63 x 10 ⁻⁵	Pratt and Wareham,1975
1-propanol	0.57 x 10 ⁻⁵	Pratt and Wareham,1975

Suyun difüzyon hızının benzer olduğu İPA ve 1-propanolün koagülasyon banyosu olarak kullanıldığı durumda her iki solvent içinde hem GO oksit iplik hem de grafen iplik için benzer mekanik değerler ve elektriksel iletkenlik değerleri elde edilmiştir. Aseton ve THF banyolarında ise yaş iplik içerisinde su, İPA ve 1-propanol durumuna göre çok daha hızlı difüzlenmektedir. Bir başka yaş çekim prosesi olan poliakrilonitril lif üretimi için yapılan bir çalışmada, koagülasyon banyosuna fiberin içerdiği solventin hızlı difüzlenmesi esnasında ipliğin yapısında boşluklar meydana gelerek mekanik özellikleri zayıflattığı rapor edilmiştir [Tiyek ve Bozdoğan, 2005]. Bundan dolayı yaş çekim proseslerinde kütle transferinin yavaş olması istenmektedir. Bizim elde ettiğimiz sonuçlar da bu durumun kanıtı niteliğindedir.

İPA,1-propanol, aseton gibi solventlerin yanında bir de suyun kısmen çözündüğü metil etil keton ve etil asetat solventleri ile ayrıca etil asetat/metanol karışımı kullanılmış ve elde edilen veriler değerlendirilmiştir. Etil asetat kullanılan durumda GO ipliğin çok hızlı bir şekilde koagüle olduğu tecrübe edilmiştir. Bundan dolayı, GO ipliğin oldukça boşluklu bir yapı ile sonuçlandığı ve bundan dolayı mekanik özelliklerin diğer solventlerin kullanıldığı duruma göre zayıf olduğu düşünülmektedir [Xiang et al., 2013]. Karşılıklı kütle transferini yavaşlatmak için etil asetat içerisinde metanol eklendiğinde GO ve grafen ipliklerin mekanik özelliklerinde

saf etil asetat durumuna göre %30-50 arasında artış görülmesi bu durumu kanıtlamaktadır. MEK durumunda ise, GO dispersiyonu içindeki su bu solventin içine çok yavaş difüzlenmekte ve bundan dolayı bekletilen süre içerisinde tam olarak koagüle olamamakta ve mekanik özellikler hem GO iplik hem de grafen iplik için diğer solventlerde elde edilen verilere göre daha düşük çıkmaktadır. Solventler içerisinde bir kıyaslama yapılacak olursa, Bölüm 5.3.4’de yapılan indirgeme sonuçları da göz önüne alındığında en iyi sonuçlar 1-propanol ve İPA kullanıldığı durumda elde edilmiştir. Şekil 5.15’de yer alan SEM görüntülerinde görüldüğü gibi 1-propanol kullanıldığı durumda GO iplik asetona göre daha sıkı bir formdadır.



Şekil 5.15: GO ipliklerin 2000x, 5000x, 10000x büyütmede SEM görüntüleri (a-c) Aseton banyosunda elde edilen GO ipliğe ait SEM görüntüleri, (d-f) 0.5 mg/ml CTAB banyosunda elde edilen GO ipliğe ait SEM görüntüleri, (g-i) 1-propanol banyosunda elde edilen GO ipliğe ait SEM görüntüleri.

Solvent ve emülgatör türü koagülasyon banyosularının yanısıra, iyon içeren banyo denemeleri için de literatür baz alınarak Ca^{+2} iyonu içeren aseton/su karışımı içerisinde (ağırlıkça 9/1) ağırlıkça %5 CaCl_2 ile etil asetat/metanol (hacimce 2/1)

karışımı içerisinde ağırlıkça % 2 çözeltileri hazırlanmış ve elde edilen ipliklerin özellikleri incelenmiştir. Literatürdeki çalışmalar, kalsiyum gibi iki değerlikli iyonların, oksijen grupları içeren grafen oksit tabakaları birbirine çapraz bağ ile bağlayarak onların mekanik özelliklerini artırdığı belirtilmiştir (Park et al., 2008; Jailli et al., 2013). Ağırlıkça %5 CaCl₂ aseton/su çözeltisinin kullanıldığı durumda, elde edilen grafen oksit ipliğin mekanik özelliği saf aseton banyosunda elde edilen duruma göre biraz daha fazladır. Ağırlıkça %2 CaCl₂ etil asetat/metanol çözeltisinin kullanıldığı durumda da benzer bulgular gözlenmiş, Ca⁺² iyonunun saf etil asetat/metanol karışımının kullanıldığı duruma göre GO ipliklerin mekanik özelliklerine olumlu bir katkı sağlamamıştır. Ayrıca kitosan çözeltisinin kullanıldığı durumda da benzer şekilde mekanik özelliklerde solvent ve emülgatör çözelti banyolarına göre olumlu bir etki sağlamadığı saptanmıştır.

Koagülasyon banyosuna, pozitif yüklü iyon, emülgatör veya çözünen bir polimer ilavesinin hem banyo içerisindeki bekleme süresini arttırması hem de elde edilen grafen iplik içerisinde safsızlığa sebep olması nedeniyle avantajlı olmadığı anlaşılmıştır. Tüm bu farklı koagülasyon banyosu içerisinde GO iplik çalışmaları ve Bölüm 5.3.4’de bu ipliklerin indirgenmesi ile elde edilen grafen iplik sonuçları göz önüne alındığında, İPA solventinin en etkili koagülasyonu gerçekleştirdiği tespit edilmiş ve bu çalışmadan sonra yaş çekim sisteminde koagülasyon banyosu olarak İPA kullanılmasına karar verilmiştir.

5.2.6. Grafen Oksitin Oksidasyon Derecesinin Grafen Oksit İpliklerin Özelliklerine Etkisi

Bu çalışmada yaş çekim sisteminde hammadde girdisi olarak kullanılan GO’nun oksidasyon derecesinin (C/O) GO ve grafen ipliklerin mekanik özellikleri ve elektriksel iletkenlik değerleri üzerine etkisi incelenmiştir. Bu bağlamda, Bölüm 4.2.2 kapsamında 150 µm grafitten “M.Tour-GTÜ” yöntemi ve “M.Tour-Silva” yöntemi ile elde edilen ve 13 mg/ml’ye getirilmiş GO dispersiyonu İPA banyosuna basılarak GO iplikler elde edilmiş ve bu iplikler karakterize edilmiştir. Elde edilen sonuçlar Tablo 5.11’de sunulmuştur. Sonuçlar değerlendirildiğinde M.Tour-GTÜ yöntemi ile M.Tour-Silva yöntemi ile sentezlenen GO’dan daha fazla okside olmuş GO’nun kullanıldığı durumda da mekanik özelliklerde önemli bir değişim gözlenmemiştir. Bu sonuç, yaş çekim sisteminde hammadde girdisi olarak kullanılan

GO'nun oksidasyon derecesinin grafen oksit ipliklerin mekanik özellikleri üzerinde önemli bir etkisi olmadığını göstermektedir.

Tablo 5.11: Oksidasyon derecesi farklı yöntemler ile sentezlenen GO kullanılarak elde edilen grafen oksit ipliklerin özellikleri.

GO Sentez Yöntemi	GO'nun C/O Oranı	Maksimum Çekme Dayanımı (MPa)	Young Modülü (GPa)	% Uzama
M.Tour-GTÜ	1.35	93±9	11.4 ±0.6	2.3±0.4
M.Tour-Silva	1.46	95±3	9.9±1.7	1.9±0.7

İPA banyosunda iki farklı C/O oranına sahip GO dispersiyonundan üretilen GO ipliklerin maksimum çekme dayanımları, literatürde aseton banyosunda elde edilen GO ipliklere kıyasla çok daha iyidir [Aboutalebi et al., 2014]. Bölüm 5.3.6'da yapılan indirgeme sonuçları da göz önüne alınarak yaş çekim sisteminde hammadde olarak partikül boyutu 150 µm olan grafitten M. Tour-Silva yöntemi ile sentezlenen GO dispersiyonlarının kullanılmasına devam edilmiştir.

5.2.7. Grafen Oksit Partikül Boyutunun Grafen Oksit İpliklerin Özelliklerine Etkisi

Bu çalışma kapsamında, ilk olarak Bölüm 5.3.2'de edilen tecrübe ve bilgiler doğrultusunda 150 µm grafitten M. Tour-Silva yöntemi ile sentezlenen GO dispersiyonu 16 mg/ml'ye yükseltilerek mekanik dayanımın daha ileri taşınacağı düşünülmüş ve bu dispersiyondan İPA banyosunda GO iplikler elde edilmiştir. Sonuçlar Tablo 5.12'de yer almaktadır.

Tablo 5.12: İzopropil alkol koagülasyon banyosunda iki farklı konsantrasyona sahip GO dispersiyonlarından elde edilen GO ipliklerin özellikleri.

GO Konsantrasyonu (mg/ml)	Maksimum Çekme Dayanımı (MPa)	Young Modülü (GPa)	% Uzama
13	95±3	9.9±1.7	1.9±0.7
16	150±15	15.6±2.8	3.2±1.9

Konsantrasyon artışı ile GO ipliklerin mekanik özelliklerinde iyileşme gözlenmiş bu bölüme kadar en yüksek çekme dayanımına, Young modülüne sahip GO iplikler elde edilmiştir. Bundan sonraki yapılacak çalışmalarda da elimizde stoklu olarak bulundurulan ve çalışmalarımızı bu dispersiyon ile standardize ettiğimiz 13 mg/ml GO dispersiyonun yanında 16 mg/ml GO dispersiyonu ile de eş zamanlı olarak çalışılma kararı alınmıştır.

Grafen oksitin sentezi için başlangıç materyali olan grafitin partikül boyutunun son ürün olan grafen oksit partikül boyutu ile doğrudan ilişkisi olduğu bilinmektedir [Huang et al., 2011], [Chen et al., 2013]. Bu kapsamda Bölüm 4.2’de partikül boyutu 20 µm grafitten M.Tour-Silva yöntemi ile sentezlenmiş ve 16 mg/ml konsantre edilmiş GO dispersiyonu ile partikül boyutu 500 µm grafitten M.Tour-Huang yöntemi ile sentezlenen 16 mg/ml GO dispersiyonu kullanılarak GO partikül boyutunun GO ipliklerin özelliklerine olan etkisi incelemiştir. Bu amaçla, 16 mg/ml GO dispersiyonlarından oda sıcaklığında İPA banyosunda GO iplikler elde edilmiş ve bu ipliklerin mekanik özellikleri test edilmiştir. Sonuçlar Tablo 5.13’de yer almaktadır. Karşılaştırma olarak partikül boyutu 150 µm grafitten M.Tour-Silva sentezlenen 16 mg/ml GO dispersiyonundan aynı şartlarda elde edilen iplik özelliklerine de tabloda yer verilmiştir.

Tablo 5.13: Farklı partikül boyutuna sahip GO dispersiyonlarından elde edilen GO iplik özellikleri.

GO Sentez Yöntemi	Maksimum Çekme Dayanımı (MPa)	Young Modülü (GPa)	% Uzama
M.Tour-Silva20	84±11	10.9±4.7	4.0±0.5
M.Tour-Silva150	150±15	15.6±2.8	3.2±1.9
M.Tour-Huang-rt500	129±29	12.7±4.0	3.7±1.8

Tablo 5.13’de yer alan sonuçlar değerlendirildiğinde 20 µm M.Tour yöntemi ile yapılan sentez sonucu elde edilen 16 mg/ml GO dispersiyonlarından üretilen GO iplikler mekanik özellikleri, 150 µm grafitten aynı şartlarda ve aynı yöntem ile elde edilen ipliklerin özelliklerinden oldukça düşüktür. Benzer şekilde bu ipliklerin özellikleri, 500 µm grafitten M. Tour-Huang yöntemi ile gerçekleştirilen ve aynı şartlarda elde edilen GO ipliklere nazaran daha düşüktür. Bunun sebebi hammadde

girdi boyutunun ufalması ile muhtemel elde edilen GO'nun da partikül boyutu küçülmesidir. Küçük partikül boyutlu GO kullanımı iplik özelliklerini hem mekanik olarak hem de elektriksel iletkenlik bakımından zayıflattığı ortadadır. Bu bulgu literatür ile uyumlu olup, bazı çalışmalarda büyük partikül boyutlu GO partiküllerinin küçük boyutlu olanlara göre iplik içerisine daha iyi bir şekilde yerleştiği ve bu durumun daha yüksek mekanik dayanımlı iplikler ile sonuçlandığı rapor edilmiştir [Chen et al., 2013], [Xiang et al., 2013].

Partikül boyutu 150 µm ve 500 µm grafitten farklı yöntemler ile elde edilen GO dispersiyonlarından üretilen GO ipliklerin özelliklerinde ise beklenenin aksine önemli bir fark gözlenmemiştir. Aslında, 500 µm grafitten sentezlenen GO dispersiyonundan elde edilen grafen ipliklerin daha iyi mekanik ve elektriksel özelliklere sahip olması beklentisine rağmen, sonuçlarda bu trend gözlenmemiştir. Bunun muhtemel sebebi olarak 500 µm grafitin oksidasyonu için kullanılan yöntemin (M. Tour-Huang) M. Tour-Silva yöntemine göre oksidasyon süresinin (~16 kat) ve birim grafit başına sülfürik asit miktarının daha fazla olmasından dolayı, oksidasyon farklılığı olduğu düşünülmektedir. Bazı çalışmalarda, kristal boyutun azalması ile grafen ipliklerin daha düşük mekanik özellikler ile sonuçlandığı rapor edilmiştir [Zheng et al., 2016]. Bu durumu daha iyi incelemek amacıyla, XRD'de elde edilen bilgiler doğrultusunda Scherrer eşitliği (Eşitlik 5.1) kullanılarak her iki yöntem ile elde edilen grafen oksitin kristal boyutu hesaplanmıştır:

$$L_c = \frac{0.89 \lambda}{\beta \cos \theta} \quad (5.1)$$

Bu eşitlikte L_c ortalama kristal boyutu, 0.89 şekil faktörü, λ kullanılan X-ışını dalga boyu (0.154 nm), β yarı pik genişliği (radyan) ve θ ise Bragg kırınım açısıdır. Yapılan hesap sonrası, M. Tour-Silva yöntemi ile sentezlenen GO partiküllerinin kristal boyutu 13.71 nm iken, M. Tour-Huang yöntemi ile sentezlenen GO partiküllerinin kristal boyutu ise 10.75 nm olarak tespit edilmiştir. Bu bulgu, iplik hammaddesi için kullanılan GO partiküllerinin kristalinitesindeki azalmanın grafen ipliklerin mekanik özelliklerinde zayıflamaya neden olabileceğini göstermiştir. Tüm bu bilgiler, iplik eldesi için yaş çekim sisteminde 150 µm grafitten M. Tour-Silva yöntemi ile elde edilen GO numunesinin kullanımının daha uygun olduğunu gösterilmiştir.

5.2.8. Koagülasyon Banyo Sıcaklığının Grafen Oksit İpliklerin Özelliklerine Etkisi

Bu zamana kadar literatürde grafen iplik çalışmalarında yer verilmemiş konulardan biri olan koagülasyon banyosu sıcaklığının GO ve grafen ipliklerin özelliklerine olan etkisi tez çalışmaları kapsamında ilk kez incelenmiştir. Bu bağlamda, koagülasyon banyosu olarak düşük sıcaklıklara inileceğinden dolayı, en iyi sonuçları elde ettiğimiz izopropil alkole göre daha düşük parlama noktasına sahip aseton ile ilk olarak ön denemeler yapılmıştır. Aseton kullanılmadan önce derin dondurucuda veya ısıtıcıda istenilen sıcaklığa getirilmiş, ardından 13 mg/ml GO dispersiyonundan -20 °C, 0 °C, 10 °C, 15 °C ve 35 °C olmak üzere 5 farklı sıcaklıkta yer alan aseton banyolarında grafen oksit iplikler elde edilmiştir. Elde edilen sonuçlar grafen oksit ipliklerin mekanik özellikleri Tablo 5.14’de yer almaktadır.

Tablo 5.14: Farklı sıcaklıktaki aseton koagülasyon banyosularında 13 mg/ml GO dispersiyonundan elde edilen GO ipliklerin özellikleri.

Aseton Sıcaklığı (°C)	Maksimum Çekme Dayanımı (MPa)	% Uzama	Young Modülü (GPa)
-20	87±6	2.4±0.3	10.8±0.6
0	101±12	2.0±0.4	11.6±2.1
10	117±9	2.4±1.0	14.5±4.3
15	98±12	2.1±1.0	12.3±2.7
25	93±12	1.7±0.7	12.4±1.8

Tablo 5.14’de yer alan koagülasyon banyosunun sıcaklığı ile grafen ipliğin özellikleri arasında genel bir ilişki gözlenmemiştir. Bölüm 5.3.5’de bahsedildiği gibi koagülasyon banyosuna GO dispersiyonunun içerdiği su ile solvent arasındaki karşılıklı difüzyon farkının fazla olması mekanik özellikleri zayıf iplikler ile sonuçlanmaktadır [Xiang et al., 2013], [Hao et al., 2017]. 35 °C’de koagülasyon banyosu içerisinde GO ipliğin eldesinde gerçekleşen proseste kütle aktarım hızı oda sıcaklığına göre daha da hızlı olmasından dolayı oda sıcaklığındaki aseton banyosunda elde edilen grafen oksit ipliklere göre mekanik özelliklerde azalma gözlenmektedir. Bazı gruplar tarafından PAN esaslı yaş çekim prosesinde banyo sıcaklığını inceledikleri çalışmada, XRD ile banyo sıcaklığındaki azalmanın kristal

yapıyı daha iyi şekillendirdiğini göstermişlerdir [Tiyek ve Bozdoğan, 2008], [Hao et al., 2017]. Buna bağlı olarak bu çalışmada da sıcaklığın oda sıcaklığından daha düşük sıcaklıklara inildikçe muhtemelen hem kristal yapının artışından hem de kütle transferinin azalmasından dolayı mekanik özellikler iyileşmektedir. Fakat bir noktadan sonra kütle transfer hızının giderek azalmasından dolayı, yaş ipliğin banyoda bekleme süresi boyunca iplik içerisindeki su yeterince banyoya nüfuz edememesinden dolayı iplik yeterince koagüle olmamakta ve buna bağlı olarak ipliğin mekanik özelliklerinin zayıflamasına sebep olmaktadır.

Bu bulgular ışığında banyo sıcaklık çalışmalarını daha detaylı ve kapsamlı bir şekilde incelemek için bu zamana kadar koagülasyon banyosu olarak en iyi sonuçların alındığı İPA ile çalışmalar sürdürülmüştür. Öncelikle GO iplikler bu bölüme kadar yapılan çalışmalarda literatür de göz önüne alınarak 24 saat oda sıcaklığında kurutulmakta idi [Xu and Gao., 2011a]. Fakat oda sıcaklığında daha uzun süreler (3 gün) kurutulan GO ipliklerin mekanik özelliklerinde artış meydana geldiği farkedilmiştir. İPA banyosunda 13 mg/ml GO dispersiyonundan elde edilen grafen ipliklerin maksimum çekme dayanımları ~100-120 MPa arasında iken, bu iplikler 3 gün kurutulduğunda bu değer 157 MPa değerlerine ulaşmaktadır. Benzer şekilde, aseton banyosunda 13 mg/ml GO dispersiyonundan elde edilen GO ipliklerin mekanik dayanımları test edildiğinde, 24 saat oda sıcaklığında bekletilen GO ipliğin maksimum çekme dayanımı 93 MPa iken bu değer 3 günün sonunda 124 MPa değerine ulaşmıştır. Bunun muhtemel sebebi iplikte yer alan oksijen gruplarının nemden etkilenmesidir. Fakat 3 gün sonrasında ise iplik özelliklerinde önemli bir değişim gözlenmemektedir. Ayrıca, bu kurutma süresindeki uzama sadece GO ipliklerin özelliklerini etkilemekte, indirgenmiş grafen oksit ipliklerin özelliklerinde bir değişim sebep olmadığı tespit edilmiştir.

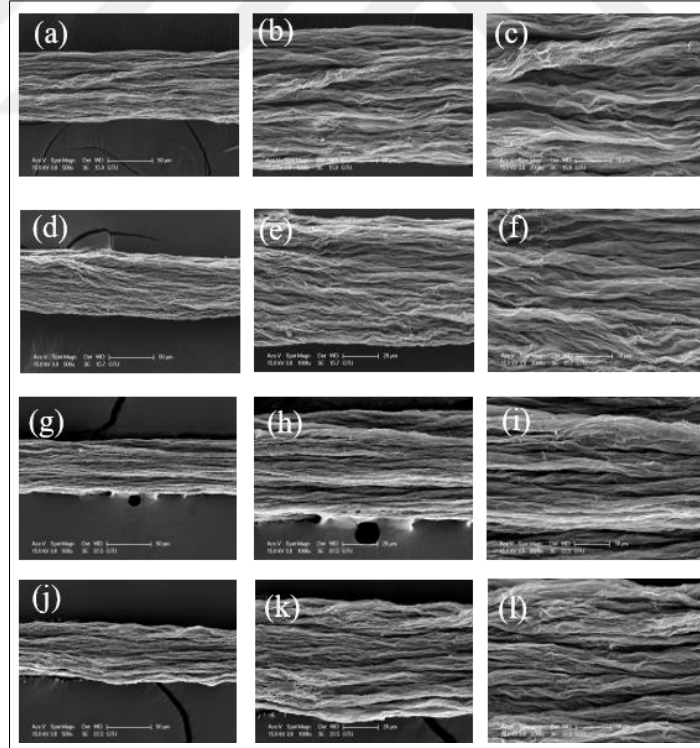
Tüm bu bulgular ışığında, banyo sıcaklığının GO ve grafen iplikler üzerindeki etkisini incelemek amacıyla 13 mg/ml GO dispersiyonundan 5 °C-15 °C-25 °C-35 °C olmak üzere farklı sıcaklıklarda izopropanol içerisinde GO iplikler elde edilmiş ve elde edilen GO iplikler 3 gün oda sıcaklığında kurutulduktan sonra mekanik özellikleri belirlenmiştir. Sonuçlar Tablo 5.15’de yer almaktadır. GO ipliklerin mekanik özelliklerine bakıldığında genel olarak oda sıcaklığının altında çalışılan iki sıcaklıkta daha iyi sonuç alınmıştır. Bunun muhtemel sebebi, izopropanol sıcaklığının azalması ile iplik içerisindeki suyun izopropanol içerisine kütle transferinin yavaşlaması ve bunun neticesinde de morfolojik olarak daha kompakt yapıda iplikler

elde edilmesidir [İsmail et al., 2008], [Hao et al., 2017]. Kesit alan ölçüm sonuçları da bu bilgiyi doğrular niteliktedir.

Tablo 5.15: Farklı sıcaklıklarda izopropanol banyosunda 13 mg/ml GO dispersiyonundan elde edilen GO ipliklerin özellikleri.

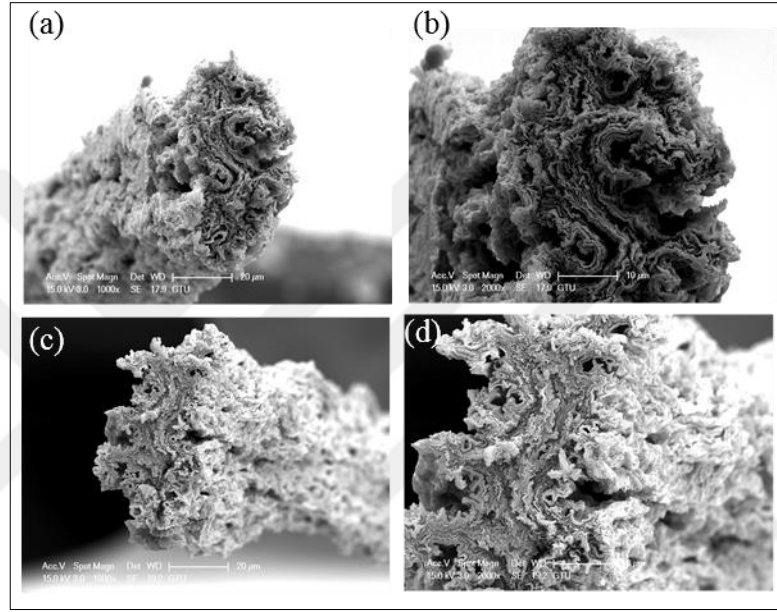
İPA Sıcaklığı (°C)	Kesit Alanı (μm^2)	Maksimum Çekme Dayanımı (MPa)	Young Modülü (GPa)	% Uzama
5	1962 $\pm$ 142	161 $\pm$ 11	15.4 $\pm$ 4.4	5.2 $\pm$ 0.5
15	2014 $\pm$ 176	181 $\pm$ 23	17.3 $\pm$ 5.5	5.3 $\pm$ 0.5
25	2194 $\pm$ 294	156 $\pm$ 15	14.1 $\pm$ 3.7	5.2 $\pm$ 0.6
35	2315 $\pm$ 126	147 $\pm$ 9	12.0 $\pm$ 3.3	5.2 $\pm$ 0.4

Şekil 5.16'da yer alan GO ipliklerin yüzey SEM görüntülerinde de mekanik sonuçlar ile uyumlu olarak oda sıcaklığının altında çalışılan sıcaklıklarda morfolojik olarak daha kompakt yapıda iplikler elde edildiği görülmektedir.



Şekil 5.16: Farklı büyütme altında GO iplik yüzeylerinin SEM görüntüleri (a-c) 35 °C İPA banyosunda elde edilen GO iplik, (d-f) 25 °C İPA banyosunda elde edilen GO iplik, (g-i) 15 °C İPA banyosunda elde edilen GO iplik, (j-l) 5 °C İPA banyosunda elde edilen GO iplik.

Ayrıca, 35 °C’de İPA banyosunda elde edilen GO iplik ile mekanik olarak en iyi sonuçların alındığı 15 °C’de İPA banyosunda elde edilen GO ipliklerin kesit görüntüleri SEM altında incelenmiştir (Şekil 5.17). Şekil 5.17 görüldüğü gibi 15 °C’de İPA banyosunda elde edilen GO ipliğin iç yapısı kütle transferinin daha yavaş gerçekleşmesi sonucu çok daha sıkı bir yapıda iken, 35 °C İPA banyosunda elde edilen ipliğin yapısı çok daha gevşek yapıda ve içerisinde ipliği mekanik olarak zayıflatacak boşluklar barındırmaktadır.



Şekil 5.17 Farklı büyütme altında GO iplik kesitlerinin SEM görüntüleri (a-b) 35 °C İPA banyosunda elde edilen GO iplik, (c-d) 15 °C İPA banyosunda elde edilen GO iplik.

Koagülasyon banyosu olarak 35 °C izoporanolde elde edilen GO iplikler diğer sıcaklıklarda elde edilen GO ipliklere nazaran hem çok daha geniş çapa sahip hem de çok daha gevşek bir yapıdadır. Banyo sıcaklığı 35 °C’de 15 °C’ye kadar olan üç sıcaklıkta maksimum çekme dayanımı artarken 5 °C’ye inildiğinde bir düşüş gözlenmektedir. Bunun muhtemel sebebinin kütle transferinin diğer çalışılan sıcaklıklara nazaran çok daha yavaşlaması ile birlikte banyo içerisinde durduğu sürede ipliğin içerisindeki suyun yeterince izopropanole geçememesi ve tam olarak koagüle olamaması olarak düşünülmektedir. Bu bağlamda 5 °C sıcaklığında İPA banyosu kullanıldığı durumda, koagülasyon süresi 15 dakikaya uzatıldığında mekanik olarak çok daha güçlü GO iplikler (maksimum çekme dayanımı: 188 MPa, % uzaması: %5.4) elde edilmiştir. Bu sonuç, 5 °C sıcaklığında İPA kullanıldığı

durumda koagülasyon süresinin yetersizliğini kanıtlar niteliktedir. Fakat bu süre sürekli sistemler için oldukça uzun olduğundan çalışmalar 2 dk. koagülasyon süresi üzerinden yürütülmüştür. Bu süre baz alındığında en iyi sonuç alınan 15 °C İPA banyosunda elde edilen GO iplikler, 181 MPa maksimum çekme dayanımına ve 17.3 GPa Young modülü değerlerine sahiptir. Bu değerler, literatürde oda sıcaklığında solvent bazlı banyolarda üretilen birçok GO ipliğin mekanik özelliklerinden çok daha ileridedir [Jalili et al., 2013], [Li et al., 2013], [Wu et al., 2018].

5.3. Kimyasal İndirgeme ile Grafen Oksit İplikten Grafen İplik Eldesi

Grafen oksit iplikler elektriksel olarak yalıtkandır ve bu nedenle termal veya kimyasal yöntemler ile içerdiği oksijen yükü azaltılarak elektriksel olarak iletken ipliklere indirgenmektedir. Bu amaçla, tez çalışmaları kapsamında Bölüm 5.2’de yaş çekim sisteminde farklı yaş çekim parametrelerinde elde edilen GO iplikler grafen ipliklere indirgenmiş ve bu parametrelerin grafen ipliklerin elektriksel iletkenlikleri ve mekanik özellikleri üzerine etkileri incelenmiştir. Bu amaçla, Bölüm 5.3.5’e kadar yapılan çalışmalarda indirgeme işlemi literatürde grafen oksit ipliklerin indirgenmesinde yaygın olarak kullanılan hidroiyodik asit ile gerçekleştirilmiştir. Fakat, Bölüm 5.3.5’de ise farklı indirgeme yöntemlerinin grafen iplikler üzerinde etkisi araştırılmış ve HI/asetik asit karışımının daha etkili bir indirgeme gerçekleştirdiği ortaya konmuştur. Bu aşamadan sonra yapılan çalışmalarda ise indirgeme ajanı olarak HI/asetik asit karışımı kullanılarak indirgeme işlemi gerçekleştirilmiştir. Çalışmaların detayları alt bölümlerde sunulmuştur.

5.3.1. Grafen Oksit Başlangıç Konsantrasyonun Grafen İpliklerin Özelliklerine Etkisi

Bölüm 5.2.2’de yapılan çalışmalarda 7.5-10-13 mg/ml olmak üzere üç farklı konsantrasyona sahip GO dispersiyonlarından 0.5 mg/ml sulu CTAB banyosunda elde edilen GO iplikler hidroiyodik asit (HI, ağırlıkça %40) ile 80 °C sıcaklıkta indirgenerek grafen iplikler elde edilmiştir. İndirgenen ipliklerin mekanik özellikleri test edilmiş ve elektriksel iletkenlikleri ölçülmüştür. Sonuçlar Tablo 5.16’da yer almaktadır.

Tablo 5.16: Üç farklı konsantrasyona sahip GO dispersiyonundan yaş çekim yoluyla üretilen GO ipliklerin HI asit ile indirgenmesi sonucu elde edilen grafen ipliklerin özellikleri.

GO Konsantrasyonu (mg/ml)	İplik Kesit Alanı (μm^2)	Maksimum Çekme Dayanımı (MPa)	% Uzama	Elektriksel İletkenlik (S/m)
7.5	1526	89±11	4.5±1.8	1500
10	1700	116±17	4.0±1.9	2400
13	2211	123±14	4.0±0.9	2600

Tablo 5.16’da yer alan sonuçlar değerlendirildiğinde, GO başlangıç konsantrasyon artışı ile GO ipliklerde gözlenen kesit alanlarında meydana gelen artış grafen iplik sonuçlarına da yansımış ve bu eğilim devam etmiştir. Yine benzer şekilde, yaş çekim sisteminde girdi olarak kullanılan GO dispersiyonunun konsantrasyon artışı ile grafen ipliklerin çekme dayanımlarında gözlenmiştir. Bunun muhtemel nedeni, literatürde bazı çalışmalarda rapor edildiği gibi konsantrasyon artışı ile GO tabakalarının iplik oluşumu esnasında birim hacimde birbirine daha fazla yaklaşarak daha güçlü bir etkileşim içinde olması ve bu durumun indirgeme sonrası da devam etmesidir [Chen et al., 2013]. İndirgeme sonrası elektriksel olarak iletken hale gelen grafen ipliklerin iletkenlik değerleri de GO başlangıç konsantrasyon artışı ile artış gözlenmiştir. Özellikle, 10 mg/ml GO konsantrasyonundan hazırlanan ve HI ile indirgenmesi ile elde edilen ipliklerin elektriksel iletkenlik değeri 7.5 mg/ml ye nazaran %60 iyileşme göstermiştir. Elde edilen grafen ipliklerin elektriksel iletkenlik sonuçları genel olarak literatürde emülgatör kullanılan sulu banyolarda elde edilen ve HI ile indirgenen grafen ipliklerin elektriksel iletkenlik değerlerine (3500 S/m) yakındır [Cong et al., 2012].

Tüm bunların dışında, indirgeme sonrası grafen ipliklerin maksimum çekme dayanımları ve uzama oranları Bölüm 5.2.2’de elde edilen grafen oksit ipliklere göre artış göstermiştir. Bunun nedeni kesit alanları ölçümlerinden de anlaşılabacağı gibi, GO ipliklerin HI indirgemesi sonrasında iplik yapısındaki mevcut oksijen gruplarının büyük bir kısmının kaldırılması ile grafen tabakalarının birbirine yaklaşmasıdır. İndirgeme sonrası grafen ipliklerin kesit alanlarında GO ipliklere nazaran % 13-32 oranında azalma gözlenmiştir. İndirgeme sonrası grafen ipliklerin çekme dayanımları ise GO ipliklere nazaran %13-21 artış göstermiştir. Grafen ipliklerin uzama değerleri

ise GO ipliklerin uzama değerlerinin yaklaşık iki katına yakındır. Sonuç olarak, GO başlangıç konsantrasyonu denemelerinde elde edilen verilere göre, bu çalışmalarda en sağlam ve elektriksel olarak en iyi iletken grafen iplik 13 mg/ml GO başlangıç konsantrasyona sahip GO dispersiyonu kullanımı ile gerçekleştirilmiştir. Bu dispersiyondan elde edilen grafen ipliğin maksimum çekme dayanımı, literatürde yaş çekim yöntemi ile üretilen bazı grafen ipliklere göre daha iyidir [Aboutalebi et al., 2014], [Cheng et al., 2013].

5.3.2. Uygulanan Çekme Gerilimin Grafen İpliklerin Özelliklerine Etkisi

Yaş çekim prosesi sırasında yaş ipliğe uygulanan çekme geriliminin grafen ipliklerin özelliklerine olan etkisini incelemek için, Bölüm 5.2.3’de 13 mg/ml GO dispersiyonundan farklı çekme gerilim oranlarında aseton ve CTAB olmak üzere iki farklı banyoda elde edilen GO iplikler HI asit ile grafen ipliklere indirgenmiş ve bu iplikler karakterize edilmiştir. Elde edilen grafen ipliklerin özellikleri Tablo 5.17’de verilmiştir.

Tablo 5.17: Farklı gerilim oranı uygulanarak 13 mg/ml GO dispersiyonundan aseton ve 0.5 mg/ml sulu CTAB koagülasyon banyosunda üretilen GO ipliklerin HI asit ile indirgenmesi sonucu elde edilen grafen ipliklerin özellikleri.

Koagülasyon Banyosu	Gerilim Oranı	Maksimum Çekme Dayanımı (MPa)	Young Modülü (GPa)	% Uzama	Elektriksel İletkenlik (S/m)
0.5 mg/ml CTAB	1	123±14	12.9±0.2	4.0±0.9	2600
	1.5	132±9	16.8±0.9	5.1±0.8	2700
Aseton	1	129±8	12.9±1.4	2.3±1.2	7800
	1.3	139±9	13.3±1.1	3.5±1.7	8550
	1.5	149±14	15.9±3.0	3.5±1.4	8700

Tablo 5.17’de görüldüğü gibi GO ipliklerde gözlenen eğilim indirgeme sonrasında devam etmiş, hem CTAB çözeltisi hem de aseton banyosunda elde edilen ve HI asit ile indirgenen grafen ipliklerin Young modülü ve maksimum çekme dayanımları uygulanan çekme kuvveti oranı ile artış göstermiştir. Bunun sebebi

uygulanan kuvvet ile grafen oksit tabakalarının yönelimleri artması sonucu daha dayanımlı grafen oksit ipliklerin eldesi ve bu ipliklerin grafen ipliklerin iskeletini oluşturmalarıdır. Grafen ipliklerin elektriksel iletkenlik değerlerine bakıldığında da uygulanan çekme kuvvetinin iplik içi artan yönelimden dolayı elektriksel iletkenliği olumlu yönde etkilediği görülmektedir.

Bu çalışma kapsamında, farklı çekme gerilimi altında aseton banyosunda CTAB banyosuna göre hem mekanik olarak daha sağlam hem de elektriksel olarak daha iletken grafen iplikler elde edilmiştir. Bunun sebebi indirgeme sonrası, CTAB moleküllerinin iplik içerisinde kalarak safsızlığa neden olmasıdır. Bu durum, Bölüm 3.3.5'te daha ayrıntılı şekilde incelenmiştir. Ayrıca, aseton banyosunda elde edilen grafen ipliğin hem mekanik özellikleri hem de elektriksel iletkenliği literatürde aynı banyo kullanılarak elde edilen grafen ipliğin özelliklerinden çok daha iyidir [Aboutalebi et al., 2014].

5.3.3. Grafen Oksit Dispersiyonuna Eksfoliasyon İşlemi Uygulanmasının Grafen İpliklerin Özelliklerine Etkisi

İplik üretiminde hammadde olarak kullanılan M.Tour-Silva yöntemi ile 150 µm grafitten sentezlenen GO dispersiyonuna çok tabakalı GO yapılarını yatay boyutunu ufaltmadan tabakalarına ayırtırmak için hem sıvı hem de süperkritik CO₂ işlemi uygulanmış ve bu dispersiyonlardan Bölüm 5.2.4'de aseton banyosunda GO iplikler elde edilmişti. Bu çalışmada, elde edilen bu GO iplikler HI asit ile indirgenerek, grafen iplikler elde edilmiş ve özellikleri karakterize edilmiştir. Sonuçlar, Tablo 5.18'de yer almaktadır. Sıvı ve süperkritik CO₂ ile uygulanan ekfoliasyon sonucunda elde edilen ipliklerin indirgenmesi ile işlem uygulanmamış grafen ipliklere nazaran hem mekanik hem de elektriksel iletkenlik bakımından daha zayıf iplikler elde edilmiştir. Bölüm 5.3.4'de yapılan çalışmada benzer durum GO iplikler için gözlenmiş ve bu durum indirgeme sonrası da GO ipliklerin grafen ipliklerin iskeletini oluşturmaları nedeniyle devam etmiştir.

Tablo 5.18: Süperkritik CO₂ ve sıvı CO₂ ile işleme tabi tutulmuş 13 mg/ml GO dispersiyonlarından üretilen GO ipliklerin HI asit ile indirgenmesi sonucu elde edilen grafen ipliklerin özellikleri.

Kullanılan GO Dispersiyonu	Maksimum Çekme Dayanımı (MPa)	Young Modülü (GPa)	% Uzama	Elektriksel İletkenlik (S/m)
İşlem Uygulanmamış	149±14	15.9±3.0	3.5±1.4	8700
Sıvı CO ₂ ile muamele edilmiş GO dispersiyonu	105±18	14.9±1.7	3.2±0.5	4700
Süperkritik CO ₂ ile muamele edilmiş GO dispersiyonu	96±12	11.9±3	3.2±1.1	4400

Ayrıca, yine benzer şekilde her iki işlem birbirleriyle kıyaslandığında sıvı CO₂ uygulamanın süperkritik CO₂ uygulamaya nazaran daha iyi sonuç verdiği görülmektedir. Hem bu bölümde hem de Bölüm 5.3.4’de yapılan çalışmalar, GO dispersiyonlarına sıvı veya süperkritik CO₂ uygulanmasının partikül boyutunu etkileyerek iplik özellikleri üzerinde olumsuz etki yaptığını ortaya koymuştur. Tüm bunların dışında ultrases uygulanması sonucu iplik eldesimümkün olmazken, CO₂ eksfoliasyonu sonrası ipliklerin başarılı bir şekilde eldilebilmesi bu yöntemin partikül boyutunu ultrasese göre daha az etkilediğini göstermektedir. Genel olarak, iplik özellikleri incelendiğinde GO dispersiyonuna CO₂ veya ultrases gibi ek bir eksfoliasyon işlemine gerek olmadığı açıkça görülmektedir.

5.3.4. Koagülasyon Banyo Cinsinin Grafen İpliklerin Özelliklerine Etkisi

Bölüm 5.2.5’de katyonik emülgatör, katyonik iyon ve solvent bazlı olmak üzere farklı tür koagülasyon banyolarında elde edilen GO iplikler genel olarak HI asit ile indirgenerek koagülasyon banyosunun grafen iplikler üzerindeki etkileri incelenmiştir. Sadece kronolojik olarak daha sonradan yapılan çalışmalar olması sebebiyle etil asetat/metanol, ağırlıkça %2 CaCl₂ etil asetat/metanol çözeltisi ve

kitosan çözeltisinin kullanıldığı durumlarda HI/asetik asit ile indirgeme yapılmıştır. Bu çalışmada elde edilen grafen ipliklerin özellikleri test edilmiş ve tablo halinde sunulmuştur (Tablo 5.19).

Tablo 5.19: Farklı koagülasyon banyolarında 13 mg/ml GO dispersiyonundan 440 µm enjektör iğnesinden üretilen GO ipliklerin indirgenmesi sonucu elde edilen grafen ipliklerin özellikleri

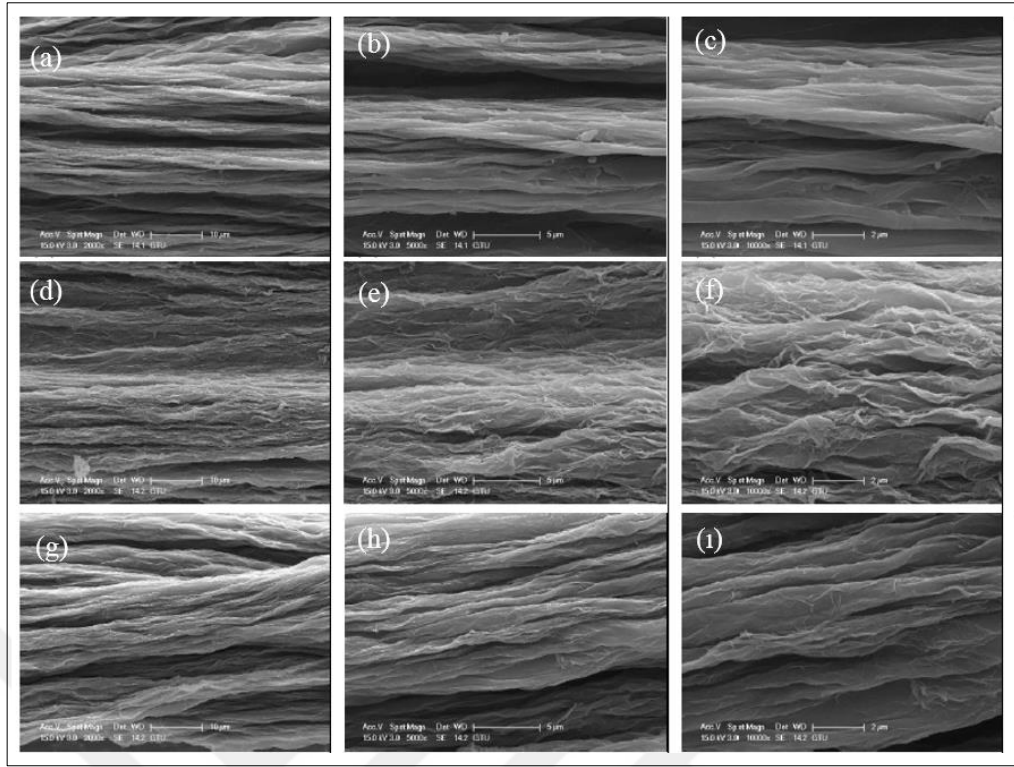
Koagülasyon Banyosu	Maksimum Çekme Dayanımı (MPa)	Young Modülü (GPa)	% Uzama	Elektriksel İletkenlik (S/m)
0.5 mg/ml sulu CTAB çözeltisi	132±9	16.8±0.9	5,1±0.8	2700
0.5 mg/ml sulu DTAB çözeltisi	174±23	23±2.4	2.8±1.1	5200
3.5 mg/ml sulu DTAB çözeltisi	120±11	15.5±1.8	4.9±0.6	2400
Aseton	149±14	15.9±3.0	3.5±1.4	8700
THF	150±12	16.8±2.4	3.0±1.1	10000
MEK	90±12	12.6±0.8	3.3±1.5	5700
1-propanol	162±21	21±0.9	3.0±1.2	8700
İPA	164±6	18±3.0	3.6±1.5	9000
Etil Asetat	127±11	10.8±1.4	5.6±1.0	6800
%5 CaCl ₂ su/aseton (v/v:1/9) çözeltisi	155±23	17.1±4.3	5.2±2.1	8200
%2 CaCl ₂ etil asetat/metanol (v/v:2/1) çözeltisi	164±11	16.5±5.3	6.3±3.2	7700
Etil asetat/metanol (v/v:2/1)	165±8	17.0±3.0	8.6±3.5	7900
Ağırlıkça %1 kitosan-asetik asit/su (v/v:1/100) çözeltisi	161±6	18.1±3.6	4.3±2.3	9100

Tablo 5.19’da elde edilen sonuçlara bakıldığında, Bölüm 5.2.5’ de elde edilen eğilimler genel olarak devam etmiş, mekanik özellikler bakımından en iyi sonuç DTAB emülgatörünün kullanıldığı durum için elde edilmiştir. Fakat, emülgatör kullanıldığı durumda bu molekülün indirgeme sonrası safsızlığa yol açması nedeniyle elektriksel iletkenliği özellikle solvent banyolarının kullanıldığı durumlara

göre daha düşük seviyede kalmaktadır. Ayrıca, hem CTAB (0.5 mg/ml) hem de DTAB (3,5 mg/ml)'ın kritik misel konsantrasyonu üzerinde olan kullanıldığı durumlarda misel oluşumundan dolayı daha büyük bir grup grafen oksit tabakaları arasına nüfuz etmekte ve dolayısı da hem mekanik hem de elektriksel özellikler düşmektedir. DTAB molekülü kullanımı ile elde edilen çekme dayanımı (174 MPa), daha önce katyonik emülgatör kullanılan çalışmada rapor edilen değere (185 MPa) oldukça yakın iken tez çalışmaları kapsamında DTAB ile elde edilen ipliğin elektriksel iletkenlik değeri literatürde rapor edilen değerden çok daha yüksektir [Cong et al., 2012].

Solvent ve iyon bazlı banyolarda üretilen GO ipliklerin indirgenmesi ile elde edilen grafen ipliklerin elektriksel iletkenlik değerleri emülgatörlerin kullanıldığı duruma göre çok daha yüksektir. Bunun sebebi, daha öncede bahsedildiği gibi emülgatörün iplik içerisinde kalarak safsızlığa neden olmasıdır. Polar solvent ve iyon içeren solvent çalışmalarımızda elde elektriksel iletkenlik değerleri (5700-10000 S/m), literatürde indirgeme için kimyasal ajan kullanan bazı çalışmalarda rapor edilen ($0.028-0.15 \times 10^4$ S/m) değerlerden yüksek olmasına rağmen, çalışmalarda rapor edilen ($2.14-4.0 \times 10^4$ S/m) değerlere göre yine de geri kalmaktadır [Jailli et al., 2013], [Xu et al., 2013], [Chen et al., 2015], [Bakhtiari et al., 2017].

Sonuç olarak polar solventlerin koagülasyon banyosu olarak proses koşullarının durumu, indirgeme sonrası grafen iplikler için mekanik ve elektriksel iletkenlik bakımından, hem de sistemin sürekliliği açısından iyon ve emülgatör içeren banyolara nazaran daha avantajlı olduğu saptanmıştır. Solventler kendi içerisinde değerlendirildiğinde, İPA ve 1-propanol'ün, diğer solventlere göre daha yavaş bir kütle aktarımı ile iplik içerisinde suyu dışarıya alması daha sıkı bir iplik yapısı ile sonuçlanmaktadır. Bu durum Bölüm 5.2.5'de ayrıntılı bir şekilde tartışılmış ve İPA ve 1-propanol'ün, diğer solventlere göre mekanik olarak daha sağlam GO ipliklere yol açtığı saptanmıştı. Bu eğilim, indirgeme sonrasında da devam etmiş İPA ve 1-propanol banyosunda elde edilen grafen ipliklerde diğer solventlere kıyasla daha sağlam mekanik özellikler gözlenmiştir. Şekil 5.18'de yer alan SEM görüntülerinde görüldüğü gibi 1-propanol kullanıldığı durumda grafen iplikler aseton ve CTAB kullanılan duruma göre daha sıkı bir formdadır.



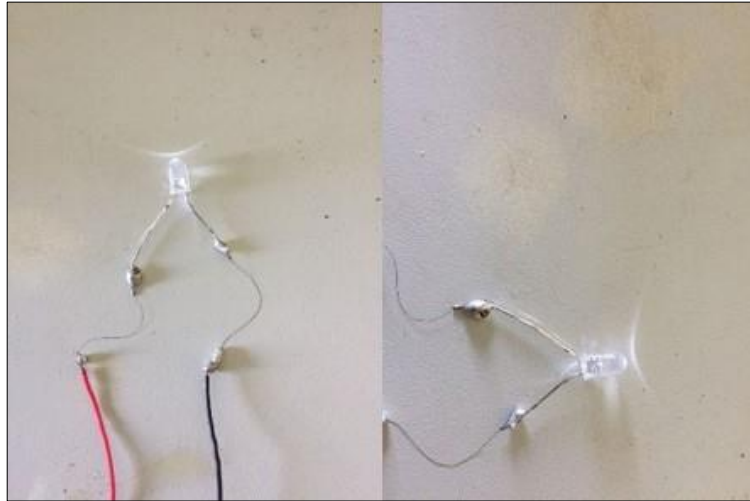
Şekil 5.18 Yaş Çekim Sistemi ile Elde Edilen grafen İpliklerin 2000x, 5000x, 10000x büyütmede SEM görüntüleri (a-c) Aseton banyosunda elde edilen grafen ipliğe ait SEM görüntüleri, (d-f) 0.5 mg/ml CTAB banyosunda elde edilen grafen ipliğe ait SEM görüntüleri, (g-i) 1-propanol banyosunda elde edilen grafen ipliğe ait SEM görüntüleri.

Solvent ve emülgatör türü koagülasyon banyosularının yanısıra, iyon içeren banyo denemeleri için de oksijen grupları arasında çapraz bağlanma yapabileceği daha önceki çalışmalarda rapor edilen iki değerlilikli kalsiyum iyonu bazlı banyolar kullanılmıştır. Ağırlıkça %5 CaCl_2 aseton/su çözeltisinin kullanıldığı durumda, grafen ipliğin mekanik özelliği aseton banyosunda elde edilen ipliğe kıyasla biraz daha fazla iken elektriksel iletkenlik değeri ise çok fazla etkilenmemiş genel olarak solvent banyolarında elde edilen grafen ipliklerin elektriksel iletkenlik değerlerine benzerlik göstermiştir. Ağırlıkça %2 CaCl_2 etil asetat/metanol çözeltisinin kullanıldığı durumda da benzer bulgular gözlenmiş, Ca^{+2} iyonunu grafen ipliklerin mekanik ve elektriksel iletkenlik değerlerine olumlu bir katkı sağlamamıştır. Ayrıca kitosan çözeltisinin kullanıldığı durumda da mekanik özelliklerde solvent ve emülgatör çözelti banyolarına (aseton, İPA, 1-propanol, DTAB, CTAB) göre olumlu bir etki sağlamadığı saptanmıştır. Koagülasyon banyosu olarak pozitif yüklü iyon, emülgatör veya çözünen bir polimer ilavesinin hem banyo içerisindeki bekleme süresini arttırması hem de elde edilen grafen iplik içerisinde safsızlığa sebep olması

nedeniyle avantajlı olmadığı saptanmıştır. Tüm koagülasyon banyosu çalışmaları göz önüne alındığında, elde edilen en iyi mekanik ve elektriksel iletkenlik sonuçlarının, koagülasyon banyosu olarak İPA solventi kullanıldığında olduğu belirlenmiş olup bundan sonraki iplik eldesi çalışmalarında da İPA kullanılarak devam edilmiştir.

5.3.5. Grafen Oksit İpliklerin İndirgenmesinde Kullanılan Kimyasal Ajanının Grafen İpliklerin Özelliklerine Etkisi

Yaş çekim ile elde edilen GO iplikler elektriksel olarak oldukça yalıtkandır. Fakat termal veya kimyasal yöntemler ile GO iplikler hem mekanik olarak daha sağlam hem de elektriksel olarak iletken grafen ipliklere dönüştürülebilir (Şekil 5.19). Bu parametre detaylı bir şekilde incelenmeden önce, bu zamana kadar elde edilen GO iplikler genel olarak grafen iplik literatüründe oldukça yaygın olarak hidroiyodik asit (HI) asit ile grafen ipliklere indirgenmiştir [Pei et al., 2010]. Fakat, HI'den başka hidrazin monohidrat, Vitamin C (askorbik asit) gibi farklı kimyasallarda bu işlem için kullanılmaktadır. Ayrıca, HI/asetik asit karışımı da polimer katkılı grafen iplik eldesinde indirgeme ajanı olarak kullanılmasına karşın, literatürde katkısız GO ipliklerin indirgenmesinde ilk kez bu çalışmada kullanılmıştır.



Şekil 5.19: İPA banyosunda elde edilen ve HI/asetik asit karışımında indirgenen ve lambayı yakan elektriksel iletken grafen iplik numunesi.

Bu kapsamda, indirgeme yöntemlerinin etkisini daha kapsamlı incelemek amacıyla literatürde yer alan ve GO'nun grafene indirgenmesinde yaygın olarak kullanılan vitamin C, hidrazin monohidrat gibi kimyasalların kullanıldığı yöntemler

ile farklı bir yöntem olan Vitamin C-KOH ile indirgeme denemeleri yapılmıştır. Bu amaçla 150 µm grafitten M.Tour-Silva yöntemi ile sentezlenen 13 mg/ml GO dispersiyonundan İPA banyosunda yaş çekim yöntemi ile elde edilen GO iplikler kullanılmıştır. Sonuçlar, Tablo 5.20’de verilmiştir.

Tablo 5.20: Farklı indirgeme ajanları ile indirgenen grafen ipliklerin özellikleri.

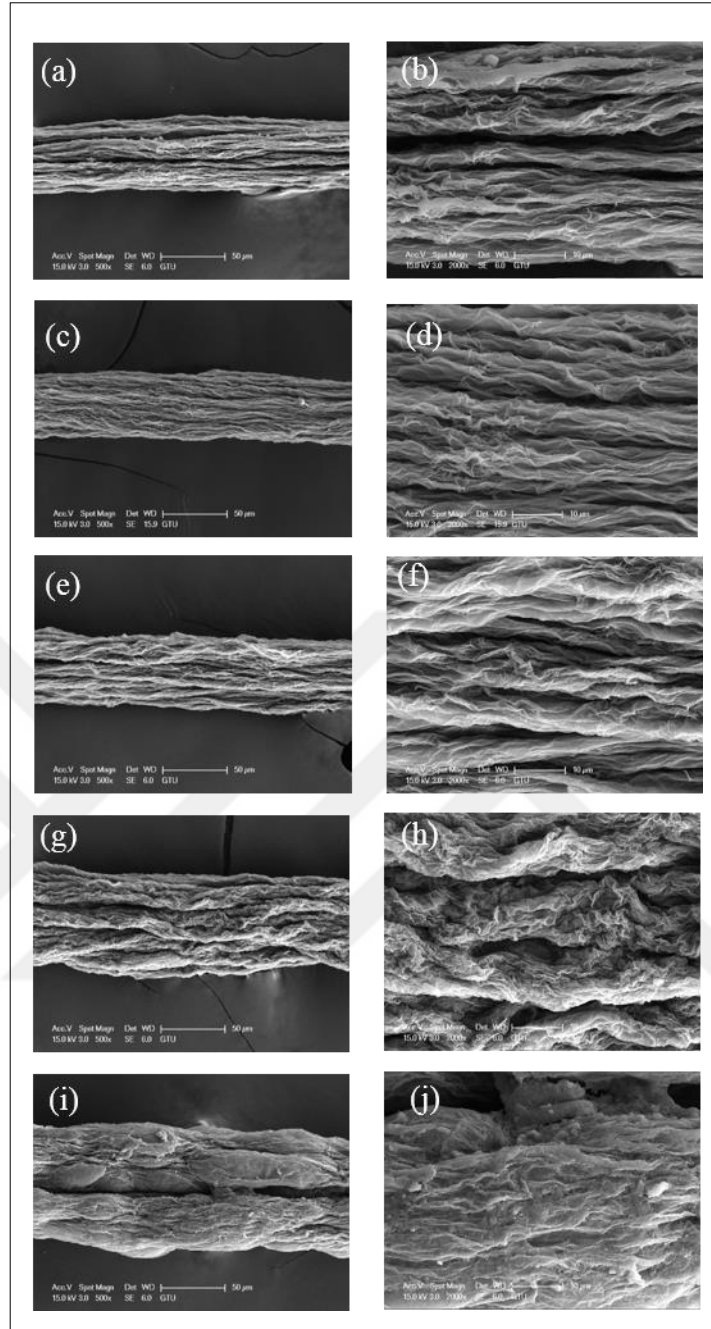
İndirgeme Ajanı	Maksimum Çekme Dayanımı (MPa)	Young Modülü (GPa)	% Uzama	Elektriksel İletkenliği (S/m)	C/O Oranı
Hidrazin Monohidrat	33±6	4±2	2.4±1.4	900	5.2
Vitamin C-KOH çözeltisi	186±28	21±3	4.6±1.7	2900	4.1
Vitamin C çözeltisi	141±12	21±2	4.2±2.3	2400	4.1
Hidroiyodik Asit	164±6	18±3	3.6±1.5	9000	6.9
HI/Asetik Asit	200±37	21±3	5.7±0.9	12000	4.2

Tablo 5.20 sonuçları değerlendirildiğinde hem mekanik özellikler hem de elektriksel iletkenlik değerleri bakımından bu zamana kadar yapılan çalışmalarda kullanılmak üzere en iyi kimyasal indirgeme ajanı HI/asetik asit karışımı olarak belirlenmiştir. Genel olarak indirgeme sonrasında GO ipliğin oksijen gruplarının bir kısmının kaldırılmasından dolayı, tüm indirgeme yöntemlerinde C/O atomik oranı GO ipliğin C/O oranından (1.9) yüksek çıkmıştır. Uygulanan yöntemlerde C/O oranına sahip grafen ipliğin HI indirgeme ajanında elde edilmesine rağmen, elektriksel iletkenlik ve mekanik özellikleri yine de HI/asetik asit indirgeme yöntemine göre geride kalmıştır. Bu bulgu aslında sadece kimyasal analizin değerlendirme için tek başına yeterli olmayacağını iplik özelliklerine yön veren ipliğin morfolojisinin incelenmesi gerekliliğini ortaya koymuştur. Ayrıca, asetik asit ile hidroiyodik asitin birlikte kullanımının hidroiyodik asite göre daha yüksek grafizasyon oranına sahip grafen yapısı ile sonuçlandığı bazı çalışmalarda rapor edilmiştir [Akbi et al., 2014].

Grafen ipliklerin indirgenmesinde literatürde yoğun olarak ağırlıkça %40 oranında HI asit kullanılmaktadır, bu nedenle Bölüm 3.5.6 çalışmalarına kadar literatür temel alınarak ağırlıkça %40 HI ile 80 °C’de grafen oksit ipliklerin indirgemesi gerçekleştirilmiştir [Xu and Gao, 2011a], [Cong et al., 2012], [Chen et al., 2013]. Halbuki 40 °C’de HI/asetik asit indirgenmesinde ise ağırlıkça %57 HI asit kullanılmaktadır. Tez çalışması kapsamında HI/asetik asit indirgemesinin etkisini daha iyi ortaya koymak için ayrıca GO iplikler 80 °C’de yapılan HI indirgemesinde ağırlıkça %57 HI kullanılarak da indirgenmiş ve mekanik dayanımı 178 MPa, Young modülü 17 GPa ve elektriksel iletkenliği 9000 S/m olan grafen iplikler elde edilmiştir. Bu sonuç, 80 °C’de gerçekleştirilen HI indirgemesinde HI oranının artması ile maksimum çekme dayanımında bir miktar artış olduğunu fakat diğer sonuçların önemli oranda değişmediği göstermiş ve HI/asetik asit ile yapılan indirgemenin daha etkili olduğunu bir kez daha göstermiştir.

Şekil 5.20’de farklı indirgeme ajanları ile elde edilmiş grafen ipliklerin SEM görüntüleri verilmiştir. Bu görüntüler, HI/asetik asit indirgeme yöntemi ile indirgenen grafen iplik oldukça sıkı bir yapıda iken, diğer HI, vitamin C ve vitamin C/KOH yöntemleri ile elde edilen iplikler çok daha gevşek bir yapı gösterdiğini ortaya koymaktadır. Burada ayrıca belirtilmesi gereken vitamin C indirgemesine bunun miktarının azaltılarak sisteme KOH ilavesinin olumlu etki yaptığı hem mekanik özelliklerden hem de SEM görüntülerinde açıkça görülmektedir. Vitamin C indirgemesi ile elde edilen grafen iplik ise çok daha gevşek bir yapıda olup bu ipliklerin arasındaki çap farkından kolay bir şekilde anlaşılmaktadır.

Hidrazin monohidratın kullanıldığı durumda ise, diğer indirgeme yöntemlerine göre çok daha farklı bir yapı gözlenmiştir (Şekil 5.20). Burada grafen iplik giderek genişlemiş ve indirgeme sonrasında da bu yapıyı korumuştur. Bunun muhtemel nedeni, literatürde daha önce değinildiği gibi indirgeme esnasında ortaya çıkan diazen (N_2H_2) gazının ipliğin yapısında bozukluklar meydana getirerek poroziteye sebep olmasıdır [Hu et al., 2013].



Şekil 5.20: Farklı indirgeme ajanları ile indirgenen grafen ipliklerin 500x ve 2000x büyütmede SEM görüntüleri (a-b) HI ile indirgenen grafen iplik, (c-d) HI/Asetik asit ile indirgenen grafen iplik, (e-f) Vc/KOH ile indirgenen grafen iplik, (g-h) Vc ile indirgenen grafen iplik, (i-j) Hidrazin monohidrat ile indirgenen grafen iplik.

Bu kimyasal indirgeme yöntemlerinin haricinde ayrıca biz termal olarak indirgeme denemeleri de gerçekleştirdik. Bu kapsamda, 150 μm partikül boyutuna sahip M. Tour yöntemi ile sentezlenen 13 mg/ml GO dispersiyonundan İPA banyosunda elde edilen GO iplikler önce 350 $^{\circ}\text{C}$ 'de 2 saat tavllanmış, ardından 750 $^{\circ}\text{C}$ 'de 2 saat indirgenmiştir. Bu şekilde elde edilen grafen iplikler de mekanik test

yapılamayacak kadar kırılgan özellik göstermiştir. Esasen, grafen oksitin termal tavlama indirgemesi oldukça yüksek iletkenliğe sahip grafen ile sonuçlanmasına karşın, proses esnasında açığa çıkan CO₂ gazları ve grafen yapısında oluşabilecek hasarlar nedeniyle makroskobik yapıların yüksek sıcaklıklarda zarar görmesine sebep olabileceği bazı yazarlar tarafından belirtilmiştir [Cruz-Silva et al., 2014], [Sharon et al., 2015], [Yoon et al., 2015]. Bu durum sonrası, kimyasal indirgeme ile ipliğin oksijen yükü azaltıldıktan sonra termal tavlama yapmak suretiyle iki kademeli olarak indirgeme işlemi uygulanmasına karar verilmiştir. Bu amaçla 13 mg/ml GO dispersiyonundan elde edilen ve ardından HI/asetik asit ile indirgenmiş iplikler, tüp fırınına alınarak 200 °C’de 3 saat süre ile termal tavlama maruz bırakılmıştır. Ayrıca kontrol olarak, GO iplik aynı şartlarda 200 °C’de indirgenmiştir. Sonuçlar Tablo 5.21’de yer almaktadır.

Tablo 5.21: Termal ve kimyasal yöntem ile indirgenen grafen ipliğin özellikleri

İplik Ajanı	Maksimum Çekme Dayanımı (MPa)	Young Modülü (GPa)	% Uzama	Elektriksel İletkenliği (S/m)
200 °C	99±21	8.3±4.3	1.6±0.8	130
HI/asetik asit + 200 °C	213±9	22.5±4.6	6.3±1.5	17000
HI/asetik asit + 300 °C	213±10	21.3±3.8	4.5±1.3	18000
HI/asetik asit + 750 °C	160±14	22.0±6.0	4.6±1.0	25000

Sonuçlara bakıldığında HI/asetik asit ile indirgenmiş iplik 200 °C’de tavlama sonrası mekanik özellikler önemli ölçüde değişmez iken elektriksel iletkenlik değeri %40 oranında iyileşmiştir. Tek başına 200 °C’de yapılan indirgeme sonrası ise grafen ipliğin mekanik özellikleri ve elektriksel iletkenliği HI/asetik asit ve 200 °C’de kademeli olarak yapılan indirgeme ile elde edilen grafen ipliğin özelliklerine göre çok düşüktür. Ayrıca, kimyasal indirgeme yapılmadan doğrudan 200 °C’de yapılan indirgeme sonucu grafen ipliğin esnekliğinin (% uzama) hem doğrudan kimyasal hem de kademeli olarak yapılan indirgemeye göre nazaran çok düşük olduğu gözlenmektedir. Bu sonuçlar, tek başına termal indirgeme yerine hem kimyasal hem de termal olarak kademeli olarak yapılan indirgemenin daha faydalı olduğunun bir göstergesidir. Bu durumu daha detaylı incelemek amacıyla 150 µm

partikül boyutuna sahip M.Tour yöntemi ile sentezlenen 13 mg/ml GO dispersiyonundan elde edilen ve HI/asetik asit ile indirgenmiş GO ipliklere benzer şekilde 300-400-750 °C’de termal tavlama işlemi yapılmıştır. 300 °C termal tavlama sonucunda da 200 °C’deki sonuçlara benzer şekilde mekanik özelliklerde önemli bir değişme olmazken elektriksel iletkenlik değeri çok az artmıştır. 400 °C’de yapılan denemede ise grafen ipliğin çekme dayanımında (188 MPa) düşme meydana gelmiş, bu düşüş 750 °C’de ise çekme dayanımındaki azalma 400 °C’de ki duruma göre daha da artmıştır. Bu nedenle ara sıcaklıklarda daha fazla çalışma yapılmamıştır. 400 ve 750 °C yapılan tavlama işleminde mekanik özelliklerde azalma gözlenmesinin muhtemel sebebi, termal tavlamanın iplik morfolojisinde meydana getirdiği bozukluklar olabilir [Yoon et al.,2015]. Fakat, 750 °C’de yapılan termal tavlama ile grafen ipliğin elektriksel iletkenlik değeri, HI/asetik asit ile indirgenmiş tavlama yapılmamış grafen ipliğine göre 2 kat artarak 25000 S/m değerine kadar ulaşmıştır. Gerek mekanik ve elektriksel özellikler gerekse iplik maliyeti göz önüne alındığında, en iyi yöntem olarak HI/asetik asit ajanı belirlenmiş ve bu aşamadan sonra yapılan çalışmalarda indirgeme ajanı olarak HI/asetik asit karışımı kullanılmıştır.

5.3.6. Grafen Oksitin Oksidasyon Derecesinin Grafen İpliklerin Özelliklerine Etkisi

Grafen ipliklerin yaş çekim sisteminde hammadde olarak kullanılan GO’nun oksidasyon derecesinin (C/O) grafen ipliklerin mekanik özellikleri ve elektriksel iletkenlik değerleri üzerine etkisi incelemek amacıyla, Bölüm 5.2.6’da iki farklı C/O oranına sahip GO dispersiyonundan elde edilen iplikler HI/asetik asit ile grafen ipliklere indirgenerek özellikleri test edilmiştir. Test sonuçları Tablo 5.22’de verilmiştir. Tablo 5.22 ‘de yer alan sonuçlar değerlendirildiğinde, GO ipliklerde de gözlemlendiği gibi hem M.Tour-GTÜ yöntemi ile hem de M.Tour-Silva yöntemi ile elde edilen grafen ipliklerin mekanik özellikleri birbirine benzerdir. Bu sonuç, C/O oranının grafen ipliklerin mekanik özelliklerinde önemli bir değişime sebep olmadığını göstermektedir.

Tablo 5.22: Oksidasyon derecesi farklı yöntemler ile sentezlenen GO kullanılarak üretilen GO ipliklerin HI/asetik asit ile indirgenmesi sonucu elde edilen grafen ipliklerin özellikleri.

GO Sentez Yöntemi	GO'nun C/O Oranı	Maksimum Çekme Dayanımı (MPa)	Young Modülü (GPa)	% Uzama	Elektriksel İletkenliği (S/m)
M.Tour-GTÜ	1.35	201±16	23.5±2.0	5.0±1.5	11000
M.Tour-Silva	1.46	200±37	21.0±2.7	5.7±0.9	12000

Elektriksel iletkenlik sonuçları incelendiğinde ise, M.Tour-GTÜ yöntemi ile sentezlenen GO'nun oksijen grubu sayısının fazla olmasından dolayı aynı şartlarda yapılan HI/asetik asit indirgemesinde M.Tour yöntemi ile sentezlenen GO'dan elde edilen grafen ipliklere göre elektriksel iletkenliği % 8 oranında azalmıştır. Bu sonuçlar, yaşçekim sisteminde hammadde girdisi olarak kullanılan GO'nun oksidasyon derecesinin mekanik özellikler üzerinde önemli bir etkisi olmadığını, fakat C/O oranının azalması yani GO içerdiği oksijen grubu miktarının artması elektriksel iletkenlik değerlerini olumsuz yönde etkilemekte bir miktar düşüşe sebep olduğunu göstermiştir. Bundan dolayı, grafen iplik çalışmalarında partikül boyutu 150 µm olan grafitten sentezlenen GO dispersiyonlarında M.Tour-Silva yöntemi kullanılarak hammadde girdisi hazırlanmaya devam edilmiştir.

5.3.7. Grafen Oksit Partikül Boyutunun Grafen İpliklerin Özelliklerine Etkisi

Bölüm 5.2.7'de bu çalışma için ilk olarak mekanik dayanımın daha ileri taşınması amacıyla M.Tour yöntemi ile sentezlenen GO dispersiyonunun konsantrasyonu 16 mg/ml'ye çekilerek GO iplikler elde edilmiş ve bu ipliklerin özellikleri aynı sentez ile elde edilen GO ipliklerin özellikleri ile kıyaslanmıştır. Bu ipliklerin HI/asetik asit karışımında indirgenmesi sonucunda elde edilen grafen ipliklerin özellikleri Tablo 5.23'de verilmiştir. Bu sonuçlara göre, Bölüm 5.2.7'de edilen eğilim devam etmiş konsantrasyon artışı ile grafen ipliklerin mekanik özelliklerinde iyileşme gözlenmiştir. Bundan dolayı, tez çalışmalarını 13 mg/ml GO dispersiyonun yanında 16 mg/ml GO dispersiyonu ile de eş zamanlı olarak sürdürme kararı alınmıştır.

Tablo 5.23: İzopropil alkol koagülasyon banyosunda iki farklı konsantrasyona sahip GO dispersiyonundan üretilen GO ipliklerin HI/asetik asit ile indirgenmesi sonucu elde edilen grafen ipliklerin özellikleri

GO Konsantrasyonu (mg/ml)	Maksimum Çekme Dayanımı (MPa)	Young Modülü (GPa)	% Uzama	Elektriksel İletkenliği (S/m)
13	200±37	21±2.7	5.7±0.7	1.2 x10 ⁴
16	228±14	25±4.9	5.8±1.0	1.2 x10 ⁴

Grafen oksit partikül boyutunun grafen ipliklerin özelliklerine olan etkisini incelemek üzere Bölüm 5.2.7’de 16 mg/ml konsantrasyonlarına getirilmiş ve üç farklı partikül boyutlu grafitten sentezlenmiş GO dispersiyonlarından elde edilen GO iplikler kullanılmıştır. Bu çalışma kapsamında, bu GO iplikler HI/asetik asit karışımında indirgenmiş ve özellikleri test edilmiştir. Sonuçlar Tablo 5.24’de yer almaktadır.

Tablo 5.24 Farklı partikül boyutuna sahip GO dispersiyonlarından üretilen GO ipliklerin HI/asetik asit ile indirgenmesi sonucu elde edilen grafen iplik özellikleri.

GO Sentez Yöntemi	Maksimum Çekme Dayanımı (MPa)	Young Modülü (GPa)	% Uzama	Elektriksel İletkenlik (S/m)
M.Tour-Silva20	96±9	14±4.0	5.2±2.0	8700
M.Tour-Silva150	228±14	25±4.9	5.8±1.0	12000
M.Tour-Huang-rt500	222±16	22±3.2	5.0±1.2	12200

Sonuçlara bakıldığında, genel olarak Bölüm 5.2.7 kapsamında yapılan çalışmalarda GO iplikler için gözlenen eğilim devam etmiştir. 20 µm grafitten M.Tour yöntemi ile elde edilen 16 mg/ml GO dispersiyonlarından üretilen grafen ipliklerin mekanik özellikleri 150 µm grafitten aynı şartlarda ve aynı yöntem ile elde edilen ipliklerin özelliklerinden oldukça düşüktür. Ayrıca, bu ipliklerin mekanik özellikleri 500 µm grafitten M. Tour-Huang yöntemi ile elde edilen 16 mg/ml GO dispersiyonundan üretilen grafen ipliklere nazaran daha düşüktür. Yine bu ipliklerin elektriksel iletkenlikleri orta (150 µm) ve büyük partiküllü (500 µm) grafitten

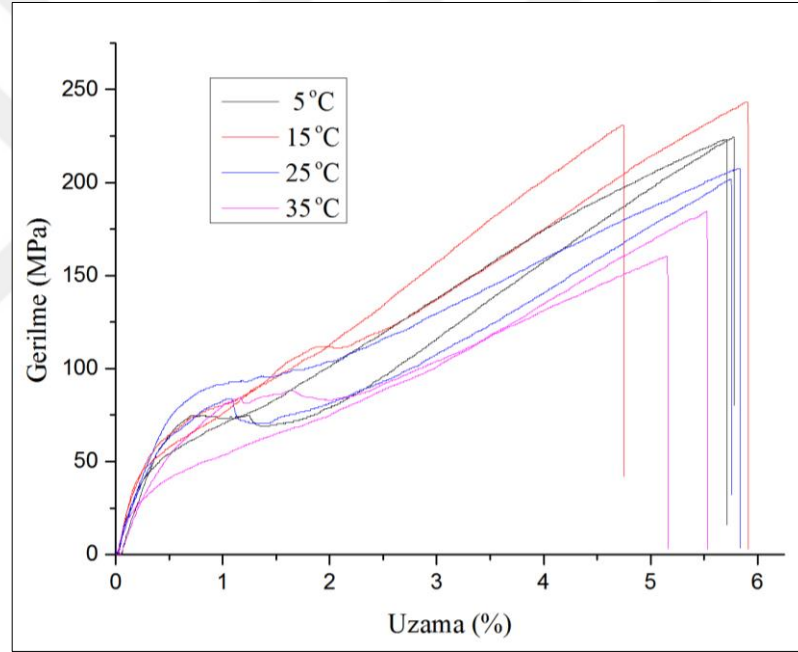
sentezlenen GO dispersiyonlarından üretilen grafen ipliklere kıyasla daha düşük olduğu görülmektedir. Bunun durumun sebebi hammadde girdisi boyutunun ufalması ile muhtemel daha küçük boyutlu GO'nun daha partiküllerinin eldesi ve bu küçük partikül boyutlu GO partiküllerinin kullanımının daha önceki çalışmalarda elde edilen sonuçlar ile uyumlu olarak iplik özelliklerini hem mekanik olarak hem de elektriksel iletkenlik bakımından zayıflatmasıdır [Chen et al.,2013], [Xiang et al., 2013].

Orta ve büyük partikül boyutlu grafitten elde edilen GO dispersiyonlarının kullanılması ile elde edilen grafen iplikler değerlendirildiğinde, GO iplik sonuçlarına benzer şekilde ipliklerin hem mekanik hem de elektriksel özelliklerinde önemli bir fark gözlenmemiştir. Bu durumun nedeni Bölüm 5.2.7'de GO iplikler için yapılan çalışmada tartışılmış ve bu durumun kullanılan yöntemlerin şartlarına bağlı olarak 500 µm grafitten elde edilen GO partiküllerinin 150 µm grafitten elde edilen duruma kıyasla kristalinitesindeki azalma olduğu tespit edilmişti. Tüm bunların dışında, grafen ipliklerin mekanik özellikleri her üç farklı partikül boyutuna sahip grafitten elde edilen GO ipliklerin özellikleri ile kıyaslandığında indirgeme sonrası grafen tabakaları arasındaki etkileşimin artmasından dolayı her üç durum için de mekanik özelliklerde artışlar gözlenmiştir. En iyi sonuçların elde edildiği, M. TourSilva-150 GO numunesinden elde edilen grafen ipliğin hem maksimum çekme dayanımı hem de Young modülü değeri literatürde birçok çalışmada yaş çekim yöntemi ile elde edilen grafen ipliklere nazaran çok daha iyidir [Xu and Gao., 2011a], [Cong et al., 2012], [Chen et al., 2015], [He et al., 2017], [Bakhtiari et al., 2017], [Wu et al., 2018]. Elektriksel iletkenlik değeri ise bu çalışmaların birçoğunda rapor edilen değerlerden çok daha yüksek olmasına karşın Xu ve arkadaşları ile Bakhtiari ve arkadaşlarının yaptıkları çalışmalarda elde edilen grafen ipliklerin elektriksel iletkenlik değerinden (21400-25000 S/m) daha düşüktür [Xu and Gao, 2011a], [Bakhtiari et al., 2017].

Bölüm 5.3.7 kapsamında elde edilen bilgiler gerek yöntemin kısıllığı gerekse de hammadde olarak kullanımı ile mekanik olarak daha sağlam grafen ipliklerin eldesini mümkün kılan M. TourSilva yöntemi ile 150 µm grafitten elde edilen GO numunesinin iplik eldesi için daha uygun olduğu bir kez daha gösterilmiştir.

5.3.8. Koagülasyon Banyo Sıcaklığının Grafen İpliklerin Özelliklerine Etkisi

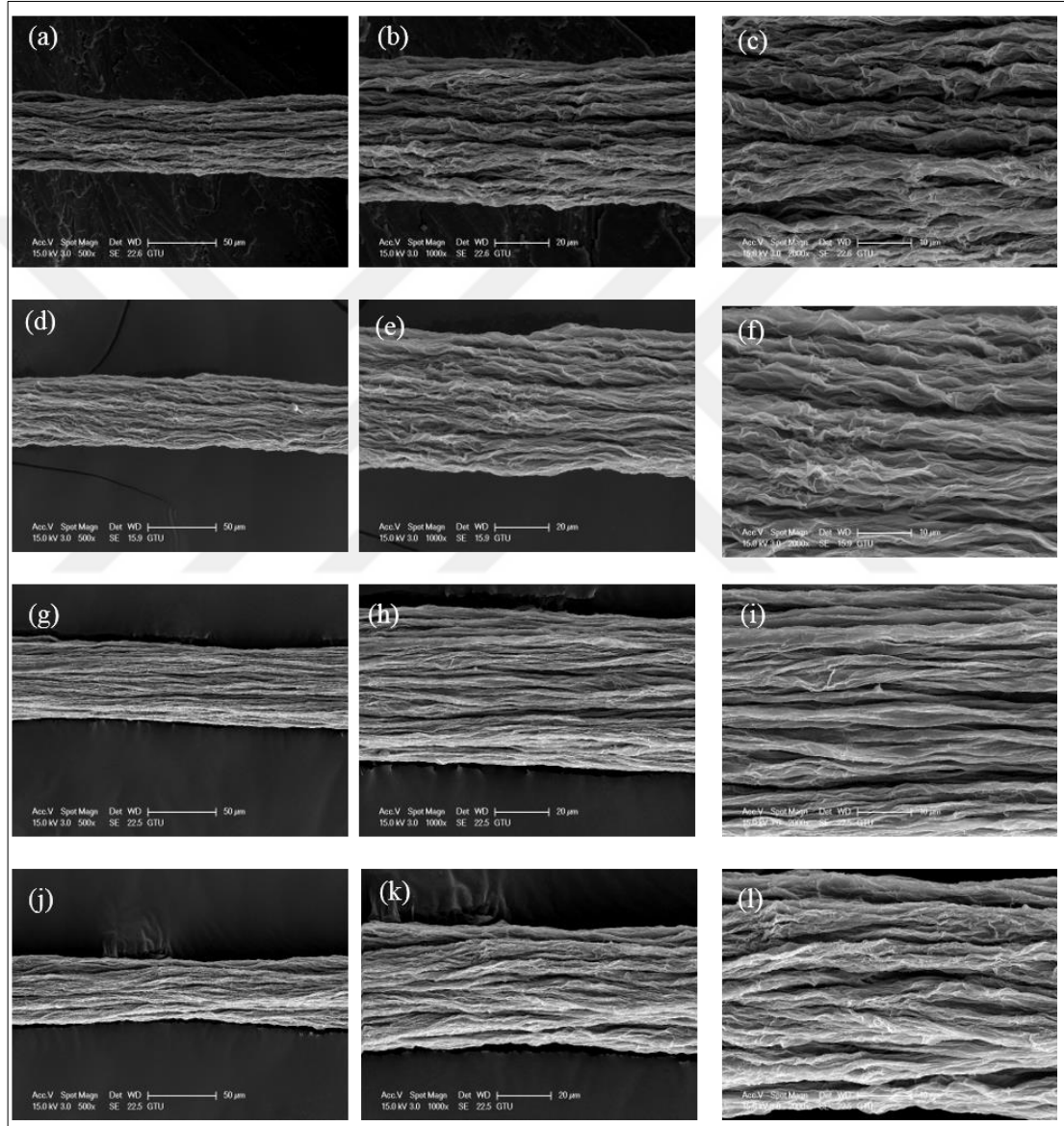
Koagülasyon banyo sıcaklığının grafen ipliklerin özelliklerine olan etkilerini incelemek amacıyla, Bölüm 5.2.8’de 5-15-25-35 °C olmak üzere 4 farklı sıcaklıkta İPA banyolarında üretilen GO iplikler bu amaçla en iyi kimyasal indirgeme ajanı olarak belirlenen HI/asetik asit karışımında indirgenerek elektriksel iletken grafen iplikler elde edilmiştir. Bu iplikler elde edildikleri banyo sıcaklığı ile birlikte kodlanarak sonuçlarda yer verilmiştir: GF@5°-IPA, GF@15°-IPA, GF@25°-IPA ve GF@35°-IPA. Bu ipliklere ait tipik gerilme-uzama eğrisi Şekil 5.21’de görülmektedir.



Şekil 5.21: Farklı İPA sıcaklıklarında elde edilen GO ipliklerin HI/asetik asit ile indirgemesi ile elde edilen grafen ipliklere ait tipik gerilme-uzama eğrisi

HI/asetik asit ile indirgeme sonrası, oksijen gruplarının büyük bir kısmının kaldırılması neticesinde, Bölüm 5.2.8’de dört farklı sıcaklıkta İPA banyosunda elde edilen GO ipliklere nazan grafen ipliklerin kesit alanlarında azalma meydana gelmiş, GO ipliklere göre çok daha sıkı yapıda mekanik olarak çok daha güçlü iletken iplikler elde edilmiştir. İndirgeme sonrası, SEM fotoğraflarında da görüldüğü gibi, GO ipliklerde gözlenen eğilim devam etmiş, oda sıcaklığından daha soğuk izopropanol banyolarında elde edilen ve HI/asetik asit ile indirgenen grafen iplikler

daha kompakt bir yapı göstermiştir (Şekil 5.22). GF@5°-IPA, GF@15°-IPA, GF@25°-IPA ve GF@35°-IPA ipliklerin kesit alanları sırasıyla 1378 ± 57 , 1385 ± 92 , 1471 ± 115 and $1529 \pm 57 \mu\text{m}^2$, olarak ölçülmüştür. Kesit alanı değerleri de SEM görüntüleriyle uyumlu olarak soğuk banyolarda daha kompakt bir yapı ile ipliklerin sonuçlanmasından dolayı ipliklerin kesit alanı banyo sıcaklığının azalması ile giderek azalmıştır.



Şekil 5.22: Farklı büyütme altında indirgenmiş grafen iplik yüzeylerinin SEM görüntüleri (a-c) 35 °C IPA banyosunda elde edilen grafen iplik, (d-f) 25 °C IPA banyosunda elde edilen grafen iplik, (g-i) 15 °C IPA banyosunda elde edilen grafen iplik, (j-l) 5 °C IPA banyosunda elde edilen grafen iplik.

İndirgeme sonrası grafen ipliklerin kesit alanlarında oksijen gruplarının kaldırılmasına bağlı olarak tabakalar arası azalan mesafeden dolayı Bölüm 5.2.8’de elde edilen GO ipliklere nazaran %30-34 oranında daralma gözlenmiştir. İndirgeme sonrası grafen tabakalarının iplik içerisindeki daha güçlü etkileşimin dolayı Bölüm 5.2.8’de elde edilen GO ipliklere kıyasla çekme dayanımlarında %20-35 oranında Young modülünde ise %23-46 oranında artış gözlenmiştir.

Oda sıcaklığının altındaki sıcaklıklarda İPA banyosunda elde edilen grafen ipliklerin mekanik özellikleri 25 °C ve 35 °C izopropanolde elde edilen ipliklere göre daha iyidir (Tablo 5.25). Fakat yine Bölüm 5.2.7’de GO iplikler için gözlemlendiği gibi kütle transferinin yavaşlamasına bağlı olarak 15 °C’de elde edilen grafen iplikler mekanik özellikler bakımından en iyi sonucu vermiştir. Bu sonuç, GO ipliklerin indirgeme sonrası elde edilecek grafen ipliklerin özelliklerine doğrudan temel oluşturduğunu birkez daha göstermektedir. Ayrıca indirgeme sonrası tüm iplikler elektriksel olarak iletken hale gelmiştir. Elektriksel iletkenlik olarak yine en iyi sonuç 15 °C izopropanol kullanılarak elde edilen grafen iplikler için elde edilmiştir. Diğer çalışılan sıcaklıktaki banyolarda elde edilen grafen ipliklerin elektriksel iletkenlikleri ise birbirine benzerdir. 15 °C izopropanol kullanılarak elde edilen GO ipliklerin 40 °C sıcaklığında HI/Asetik asit karışımında indirgenmesi ile literatürde daha yüksek sıcaklıklarda (80-90 °C) farklı kimyasal ajanlar ile indirgenmiş grafen iplik elde eden bazı çalışmalara nazaran çok daha dayanımlı iplikler elde edilmiştir [Xu and Gao, 2011a], [Cong et al., 2012], [Li et al., 2014], [Chen et al., 2015], [He et al., 2017], [Bakhtiari et al., 2017].

Tablo 5.25: Farklı sıcaklıklarda izopropanol banyosunda 13 mg/ml GO dispersiyonundan elde edilen ve HI/asetik asit ile indirgenmesi ile elde edilen grafen ipliklerin özellikleri

İPA Sıcaklığı (°C)	Maksimum Çekme Dayanımı (MPa)	% Uzama	Young Modülü (GPa)	Elektrik İletkenliği (S/m)
5	218±24	5.7±1.1	19±4	1.18 x10 ⁴
15	234±26	5.8 ±1.7	23±4	1.28 x10 ⁴
25	200 ±37	5.7±0.9	21±3	1.20 x10 ⁴
35	176±33	5.6±0.3	16±3	1.19 x10 ⁴

Bölüm 5.3.7’de yer alan çalışmalarda GO dispersiyonu konsantrasyonu 16 mg/ml’ye kadar arttırılarak bu dispersiyonlardan mekanik olarak daha sağlam iplikler elde edilmişti. Bu bulgular ışığında, son olarak M. Tour-Silva-150 numunesinden hazırlanan 16 mg/ml GO dispersiyonu 15 °C izopropanol banyosuna basılarak GO iplikler ardında da bu iplikler HI/asetik asit ile indirgenerek grafen iplikler elde edilmiştir. Bu iplikler GF@15°CİPA-16mg/ml olarak kodlanmıştır. Elde edilen bu ipliklerin özellikleri Tablo 5.26’da yer almaktadır.

Tablo 5.26: 15 °C izopropanol banyosunda 16 mg/ml GO dispersiyonundan üretilen ve HI/asetik asit ile indirgenmesi sonucu elde edilen grafen ipliğin özellikleri ve literatür ile kıyaslanması.

Örnek	Kimyasal İndirgeme Ajanı	Maksimum Çekme Dayanımı (MPa)	% Uzama	Young Modülü (GPa)	Elektrik İletkenlik (S/m)	Referans
GF@15°CİPA-16mg/ml	HI/AcOH	256±17	5.1±1.0	25.3±3	1.45x10 ⁴	Bu çalışma
Grafen İplik	HI	140	5.8	7.7	2.50 x10 ⁴	Xu and Gao,2011
Grafen İplik	HI	182	3	8.7	0.35 x10 ⁴	Cong et al., 2012
Grafen İplik	VitaminC	150	20	1.9	0.08 x10 ⁴	Li et al., 2014
Grafen İplik	HI	238	2.2	-	3.08 x10 ⁴	Huang et al., 2014
Grafen İplik	HI	208	2.3	10.9	0.15 x10 ⁴	Chen et al., 2015
Grafen İplik	HI	239.3	2.7	12.1	0.17 x10 ⁴	Yoon et al., 2016
Grafen İplik	HI	163	10.2	10.7	0.86 x10 ⁴	He et al., 2017
Grafen İplik	NaBH ₄	8	2.8	-	2.14 x10 ⁴	Bakhtiari et al., 2017
Grafen İplik	HI	217	3.5	5.6	0.16 x10 ⁴	Wu et al., 2018

16 mg/ml GO dispersiyonundan 15 °C izopropanol banyosunda ve ardından HI/asetik asit ile indirgenerek elde edilen grafen ipliklerin mekanik özellikleri literatürde kimyasal indirgeme ile grafen iplik elde eden birçok çalışmaya göre daha iyidir (Tablo 5.26). Ancak, çok yüksek sıcaklıklarda grafitizasyon yapan bazı gruplar çok güçlü iplikler elde ettiklerini iddia etmektedirler (Xin et al., 2015; Xu et al., 2016). Fakat bu proses ise hem önceden kısmi indirgemeyi hem de çok yüksek sıcaklık fırınları ve özel ortamlar (inert ortam) gerektirmektedir ki bu da ciddi maliyete neden olmaktadır. Ayrıca, esnekliği ile öne çıkan grafen iplikler, bu işlem sonrası esnekliğini yitirmekte uzama oranları %0.5'e kadar düşmektedir. 15 °C izopropanol banyosunda 16 mg/ml GO dispersiyonundan elde edilen grafen ipliğin elektriksel iletkenlik değeri ise daha önce yapılan birçok çalışmadan daha iyidir (Tablo 5.26).

5.4. Katkılı Grafen Oksit ve Grafen İpliklerin Eldesi

Grafen ipliklerin özelliklerini daha ileriye taşımak adına, tez çalışmaları kapsamında literatürde gözönüne alınarak polimer (PS, PBA, PMMA, PVA), kolofan, boraks gibi farklı malzemeler kullanılarak bazı denemeler yapılmıştır. Bu çalışmaların haricinde, grafen ipliklerin elektriksel iletkenlik değerini literatürdeki genel seviyenin ($2-3 \times 10^4$ S/m) üzerine çıkarmak amacıyla gümüş nitrat kullanılarak gümüş katkılı grafen iplikler hazırlanmıştır. Bu kapsamda yapılan çalışmalar iki alt bölüm halinde detayları ile sunulmuştur.

5.4.1. Polimer ve Boraks Katkılı Grafen Oksit ve Grafen İpliklerin Eldesi

Bu kapsamda ilk olarak grafen ipliklerin in-situ polimerizasyon ile kuvvetlendirilmesi fikri bir alternatif olarak değerlendirilmiş ve ilk aşamada endüstride yaygın olarak kullanılan metil metakrilat (MMA), butil akrilat (BA) ve stiren (S) monomeri, azobisisobütironitril (AIBN) başlatıcı ile ağırlıkça %1 oranında karıştırılmıştır. Ardından aseton banyosunda çekilen ve HI asit ile indirgenerek elde edilen grafen iplikler tartımları alınarak bu başlatıcı-monomer çözeltilerine daldırılarak 4 saat bekletilmiştir. 4 saat sonunda grafen iplikler bu çözeltilerden

çıkarılarak 70 °C etüvde polimerizasyon için 24 saat tutulmuştur. Bu süre sonunda grafen ipliklerin tartımları alınarak mekanik testleri gerçekleştirilmiştir (Tablo 5.27).

Tablo 5.27: Polimer katkılı grafen ipliklerin özellikleri

İplik	Ağırlık Artışı (%)	Maksimum Çekme Dayanımı (MPa)	% Uzama	Young Modülü (GPa)	Elektriksel İletkenlik (S/m)
Grafen İplik	-	149±14	3.5±1.4	15.9±5.0	8700
PS-Grafen İplik	9	161±3	5.8±1.4	17.6±1.8	6600
PMMA-Grafen İplik	9	149±18	6.4±0.1	21.3±7.1	6900
PBA-Grafen İplik	9	156±5	6.9±1.6	17.0±1.8	7200

Sonuçlara bakıldığında, genel olarak polimer kaplanan grafen ipliklerin mekanik özellikleri, kaplanmayan grafen iplik durumuna bir miktar göre artmıştır. Özellikle polimer kaplanması esneklik sağladığından dolayı grafen ipliğin % uzama değerlerini ~2 kat artırmıştır. Fakat yalıtkan polimerlerin iplik içerisine nüfuz etmesinden dolayı elektriksel iletkenlik değerinde %25 oranına kadar düşüş gözlenmiştir. Yapılan çalışmada grafen iplik monomer-başlatıcı karışımında 4 saat tutulmuştur ve bu süre sonrası elde edilen polimer kaplamanın grafen ipliğin mekanik özelliklerine katkısı beklenen düzeyde olmamıştır. Bunu aşmak için, vernik ve yapıştırıcı sektörlerinde kullanılan kolofanın iplikle polimer arasında birleştirici bir tabaka oluşturarak polimerin grafen ipliğe daha uyumlu hale gelmesi ve böylelikle de mekanik özelliklerin iyileştirilebileceği düşünülmüştür. Bu bağlamda izopropil alkol banyosunda elde edilen ve HI/asetik asit buharında indirgenen grafen iplikler toluen içerisinde ağırlıkça %5 kolofan çözeltisinde 6 saat bekletilmiştir. 6 saat sonunda grafen iplikler oda sıcaklığında 24 saat kurutulmuş, ardından karakterize edilmiştir. Sonuçlar Tablo 5.28’de yer almaktadır.

Tablo 5.28: İzopropil alkol koagülasyon banyosunda 13 mg/ml GO dispersiyonundan üretilen GO ipliklerin HI/Asetik asit ile indirgenmesi sonrası kolofan kaplanması ile elde edilen ipliklerin özellikleri.

İplik	Maksimum Çekme Dayanımı (MPa)	% Uzama	Young Modülü (GPa)	Elektriksel İletkenlik (S/m)
Grafen İplik	202±11	4.6±1.5	24±6.0	12000
Kolofan emdirilmiş Grafen İplik	204±8	4.3±1.9	23±7.8	7500

Kolofan kaplanan grafen ipliklerin mekanik özelliklerinde, kolofan kaplanmamış grafen ipliklere göre önemli bir iyileşme gözlenmemiş, fakat elektriksel iletkenlik değeri kolofandan dolayı azalmıştır. Kolofanın kaplandıktan sonra polimer kaplamanın daha iyi mekanik özellikler sağlayacağı fikrini test etmek için kolofan kaplı iplikler polimer kaplanmıştır. Bu amaçla, kolofanda bekletilmiş iplikler strien ve AIBN (strien monomerinin ağırlıkça %1'i kadar) karışımında 4 saat bekletilmiş ve ardından polimerleşme için strien+ başlatıcı emdirilmiş grafen iplikler 70 °C'de 24 saat bekletilmiştir. Fakat mekanik özelliklerde herhangi bir iyileşme sağlanamamıştır. Bunun üzerine kolofan miktarını (ağırlıkça %10) ve ipliğin kolofan çözeltisi içerisinde bekleme süresini (24 saat) artırarak deneme tekrarlanmış fakat yine de başarılı sonuçlar alınamamıştır.

Literatür incelendiğinde katkı malzemesi olarak ancak grafen tabakaları ile kovalent bağ yapabilen malzemeler ile mümkün olabileceği görülmüştür [Hu et al., 2013]. Bu amaçla hem su fazında çözünabilirliği hem de gluteraldehit yardımıyla çapraz bağ yapabilmesi nedeniyle polivinil alkol kullanılarak denemeler yapılmıştır [Zhao et al., 2010]. Bu kapsamda, literatür dikkate alınarak ağırlıkça PVA/GO oranı 5 olacak şekilde sulu dispersiyon (toplam (PVA+GO) 38 mg/ml) hazırlanmıştır. Bu dispersiyon İPA banyosuna basılmış, fakat mekanik olarak zayıf tam koagüle olmamış iplikler elde edilmiştir. Bundan dolayı bu dop yine yaş çekim için kullandığımız solvent banyolarından biri olan aseton içerisine basılarak PVA/GO iplikler elde edilmiştir. Ardından oda sıcaklığında kurutulmuş ve mekanik teste tabi tutularak maksimum çekme dayanımı 77 MPa, %uzaması %1.4 olarak tespit edilmiştir. Bu değerler yalın GO ipliklerin (maksimum çekme dayanımı 120 MPa,

uzaması %4.1) özelliklerine göre daha düşüktür. Çapraz bağ oluşumu için oda sıcaklığında kurutulan GO-PVA iplikler sulu glutaraldehit (%25) içerisine alınarak 2 gün bekletilmiştir. 2 gün sonunda 60 °C vakum altında bu iplikler kurutulmuş fakat iplikler mekanik olarak çok daha zayıflamış ve çok kırılgan olduklarından teste tabi tutulamamıştır. PVA-GO ipliklerden beklenen sonuçlar alınamamasından dolayı yine literatürde grafen oksit tabakaları ile kovalent bağ yapabilen farklı bir katkı malzemesi boraks denenmiştir [An et al., 2011]. 13 mg/ml GO dispersiyona 0.1 M sulu boraks (Sodyum tetraborat dekahidrat) çözeltisinden ~0,45 ml eklenmiş (literatürdeki çalışma gözönüne alınarak; GO'nun %7'si kadar) ardından elde edilen borax-GO dispersiyonu ile de İPA banyosunda iplikler elde edilmiştir [An vd, 2011]. Ardından kurutulan GO-borax iplikler 90 °C'de vakum altında 50 dk. bekletilmiştir. Sonuçlar Tablo 5.29'da yer almaktadır.

Tablo 5.29 GO-boraks ipliklerin mekanik özellikleri.

Örnek	Maksimum Çekme Dayanımı (MPa)	Young Modülü (GPa)	%Uzama
GO iplik	120±22	12±3.8	4.1±1.9
GO-Boraks İplik	130±23	19±5.1	3.0±1.5
GO-Boraks İplik + 90 °C	95±29	19±3.0	0.7±0.3

GO ipliklere boraks katkısı ile istenen düzeyde (özellikle maksimum çekme dayanımında) mekanik olarak sağlam GO iplikler elde edilemese de boraks katkısı ile mekanik özelliklerde özellikle de Young modülünde olumlu yönde bir iyileşme görülmüştür. Fakat, ek çapraz bağların oluşumu için GO-boraks iplik 90 °C'de vakum altında 50 dk. bekletilmiş fakat mekanik özellikler aksine hem GO-boraks hem de yalın GO ipliklere göre daha geriye gitmiştir. Bu konu kapsamında yapılan çalışmalarda istenilen düzeyde mekanik direnç sağlanamamasından dolayı tez çalışmaları kapsamında bu çalışmalara devam edilmemiştir. Fakat kovalent bağ yapabilen malzemeler ile grafen ipliğin mekanik olarak güçlendirilmesi konusu oldukça özgün olup daha detaylı araştırılması gereken umut vadeden bir konudur.

5.4.2. Gümüş Katkılı Grafen İpliklerin Üretilmesi

Tez çalışmaları kapsamında bu zamana kadar yapılan parametre çalışmaları sonunda elde edilen optimize edilmiş grafen iplikler % 5.1 uzamaya sahip olup, bu ipliklerin çekme dayanımı 256 MPa, Young modülü, 25.3 GPa ve elektriksel iletkenliği ise 1.45×10^4 S/m'dir. Bu değerler grafen iplik üretilen birçok çalışmada rapor edilen değerlere göre daha iyidir (Tablo 5.26). Bu zamana kadar kolofan, polivinil alkol, boraks gibi farklı katkı ilaveleri ile grafen ipliklerin mekanik olarak dayanımları daha da ileriye taşınması çalışılsa da bu çalışmalarda önemli bir ilerleme sağlanamamıştır. Bunun yanında ise grafen iplikleri elektriksel iletkenlik olarak daha ileri taşımak adına tez çalışmaları kapsamında, literatürden de istifade edilerek iplik içerisine gümüş ilavesi ile gümüş katkılı GO ve grafen iplikler elde edilmeye çalışılmıştır [Hua et al., 2017]. Bu kapsamda, grafen ipliklere gümüş ilavesi için en çok gümüş nanopartikül öncülü olarak kullanılan gümüş nitrat (AgNO_3) üzerinden çalışmalar gerçekleştirilmiştir.

Hua ve arkadaşları yaptıkları çalışmada, farklı metal tuzları (bakır nitrat, demir-II-nitrat) kullanarak grafen iplikleri fonksiyonelleştirmiş ve grafen ipliklerin iletkenlik değerlerinde ilerleme sağlamışlardır [Hua et al., 2017]. Fakat elde edilen grafen ipliklerin iletkenlik değerleri (29 S/m) literatüre nazaran oldukça düşüktür. Bu çalışmadan esinlenerek, 16 mg/ml GO dispersiyonundan İPA banyosunda elde edilen GO iplik kurutulmadan ağırlıkça %10 ve %20 olmak üzere AgNO_3 içeren su/etil alkol (v/v: 1/2) çözeltileri içerisinde 30 dk. bekletilmiştir. Bu süre içerisinde gümüş iyonları grafen oksitini içerdiği negatif yüklü gruplara elektrostatik olarak tutunmaktadır. 30 dk. süre sonunda yaş iplikler su/etil alkol (v/v: 1/2) çözeltisi ile yıkanmış ve oda sıcaklığında kurutulmuştur. Ayrıca kontrol olarak, aynı şartlarda 16 mg/ml GO dispersiyonundan İPA banyosunda katkısız GO iplik elde edilmiştir. Elde edilen GO ve gümüş katkılı GO ipliklerin iletkenlik ölçümleri dört telli yöntem ile gerçekleştirilmiştir. 16 mg/ml GO dispersiyonundan İPA banyosunda elde edilen kurutulmuş grafen oksit iplik yalıtkan olduğu için Keithley 2400 direnç sınırları ($100\mu\Omega$ -210 M Ω) içerisinde bir ölçüm alınamazken, ağırlıkça %10 ve %20 AgNO_3 çözeltisinde bekletilen kurutulmuş GO iplikler için elektriksel iletkenlik değerleri ölçülen direnç değerlerinden hesaplanmıştır. Buna göre, ağırlıkça %10 AgNO_3 çözeltisinde bekletilen GO ipliğinin elektriksel iletkenliği 0,0362 S/m iken ağırlıkça %20 AgNO_3 çözeltisinde bekletilen GO ipliğinin iletkenliği 0,0544 S/m olarak

belirlenmiştir. Bu değerler, gümüş iyonun GO iplik içerine nüfuz ettiğinin bir göstergesidir.

Elde edilen yalın GO iplik ile ağırlıkça %10 AgNO₃ çözeltisinde bekletilen GO ipliğın indirgenmesi için ilk olarak HI/asetik asit karışımı denenmiş, fakat yalın grafen iplik ile gümüş katkılı grafen ipliğın elektriksel iletkenlikleri benzer değerler ($\sim 1,5 \times 10^4$ S/m) vermiştir. İletkenlik değeriindeki bu benzerlik, HI/asetik asit karışımının gümüş iyonlarını indirgemedede yetersiz kaldığını göstermektedir. Bu nedenle, HI/asetik asit karışımına alternatif olarak hem grafen oksit hem de gümüş iyonlarının indirgenmesi için tez çalışması kapsamında Bölüm 5.3.6’da grafen oksit ipliklerin indirgenmesinde kullanılan hidrazin monohidrat ve askorbik asit (Vitamin C) kullanılmıştır. Hidrazin monohidrat indirgemesi için, elde edilen katkısız GO ve gümüş katkılı GO iplikler, kaplar içerisine alınmış ve kapların içerisine 0.2 ml hidrazin monohidrat damlatılmış ardından ağızları kapatılarak 80 °C’de 24 saat bekletilmiştir [Su ve ark., 2009]. 24 saat sonunda indirgenmiş iplikler saf su ve metanol ile yıkanarak oda sıcaklığında kurutulmuştur. Askorbik asit indirgemesi için ise, katkısız GO ve gümüş katkılı GO iplikler 0.1 M sulu askorbik asit çözeltisi içerisinde 90 C’de 16 saat bekletilmiş, ardından indirgenmiş iplikler saf su ve metanol ile yıkanarak oda sıcaklığında kurutulmuştur [Gao ve ark.,2010]. Sonuçlar, Tablo 5.30’da yer almaktadır.

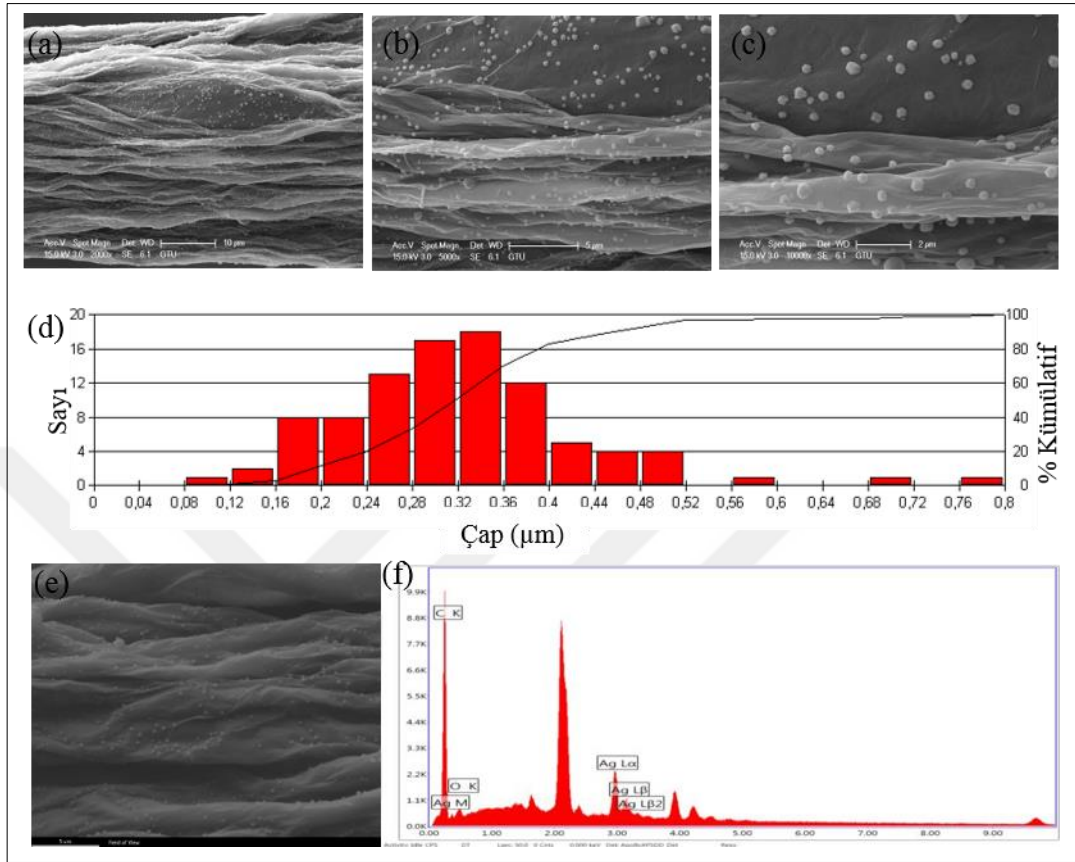
Tablo 5.30: Farklı indirgeme ajanları ile elde edilen katkısız ve gümüş katkılı grafen ipliklerin elektriksel iletkenlik değeri.

İplik	Hidrazin monohidrat indirgemesi ile elde edilen elektriksel iletkenlik değeri (S/m)	Vitamin C indirgemesi ile elde edilen elektriksel iletkenlik değeri (S/m)
Grafen iplik	922	3590
Gümüş Katkılı Grafen İplik (%10 AgNO ₃ çözeltisi emdirilmiş)	922	3588
Gümüş Katkılı Grafen İplik (%20 AgNO ₃ çözeltisi emdirilmiş)	829	3545

Tablo 5.23’de yer alan ipliklerin elektriksel iletkenlik sonuçlarına bakıldığında hem hidrazin monohidratın hem de askorbik asitin benzer şekilde gümüş iyonlarını indirgemedi yetersiz kaldığı görülmektedir. Hatta, her iki ajan ile de indirgeme sonrası ağırlıkça %20 AgNO₃ çözeltisi emdirilmiş grafen ipliklerin iletkenlik değeri daha fazla gümüş iyonu içermesinden dolayı hem katkısız grafen ipliklerin hem de ağırlıkça %10 AgNO₃ çözeltisi emdirilerek elde edilen gümüş katkılı grafen ipliklerin iletkenlik değerlerinden daha düşüktür.

HI/asetik asit, hidrazin monohidrat ve askorbik asit olmak üzere kimyasal ajanların indirgemedi yetersiz kalmasından dolayı alternatif yöntemler araştırılmış ve termal tavlamanın (600 °C) eş zamanlı olarak hem grafen oksit hem de gümüş iyonlarını indirgediği tespit edilmiştir [Zhou et al., 2013]. Tez çalışmaları kapsamında da termal tavlama, GO ipliklerin indirgenmesi için kullanılmış fakat doğrudan GO ipliklerin termal tavlama işlemine maruz kalması sonucu mekanik özelliklerinin ve elektriksel iletkenlik değerinin kimyasal indirgeme ile indirgenen ipliklere göre çok düşük olduğu Bölüm 5.3.6’da tespit edilmişti. Bu nedenle, bu kapsamda yapılan çalışmalarda doğrudan termal indirgeme yerine hem kimyasal hem de termal olarak kademeli olarak yapılan indirgeme ile mekanik özelliklerde çok büyük kayıplar yaşanmadan elektriksel iletkenliğin artırılabilirdiği gösterilmişti. Tüm bu tecrübelerimizden dolayı, GO ve ağırlıkça %20 AgNO₃ emdirilmiş gümüş katkılı iplik önce HI/asetik asit karışımında indirgenmiş ardından bu ipliklere 600 °C sıcaklığında 2 saat tüp fırınında termal tavlama işlemi uygulanmıştır. Elde edilen ipliklerin iletkenlikleri dört telli yöntem ile ölçülmüştür. Tüm bu proses sonunda elde edilen grafen ipliğinin elektriksel iletkenliği 2.6×10^4 S/m iken, ağırlıkça %20 AgNO₃ emdirilmiş gümüş katkılı grafen ipliğinin elektriksel iletkenliği 3.4×10^4 S/m olarak tespit edilmiştir. Bu sonuç, termal tavlama ile gümüş iyonlarının başarılı bir şekilde indirgendiğini ve gümüş ilavesi ile grafen ipliğinin iletkenliğinin daha ileriye taşındığını göstermektedir. Gümüş ilavesi ile grafen ipliğinin elektriksel iletkenliğinde %30 oranında artış sağlanmıştır. Ayrıca bu gümüş-grafen ipliklerin mekanik özellikleri test edilmiş ve maksimum çekme dayanımı 244 ± 54 MPa, Young modülü 17.1 ± 5.9 GPa ve esnekliği 5.4 ± 0.4 olarak belirlenmiştir. Tez çalışmaları kapsamında hazırlanan gümüş katkılı grafen ipliklere ait hem mekanik özellikler hem de elektriksel iletkenlik değerleri, literatürde rapor edilen birçok yaş çekim grafen ve bakır katkılı grafen ipliklerin özelliklerinden çok daha iyidir [Xu and Gao., 2011a], [Cong et al., 2012], [Jailli et al., 2013], [Aboutalebi et al., 2014]; [Huang et al., 2014], [Chen et

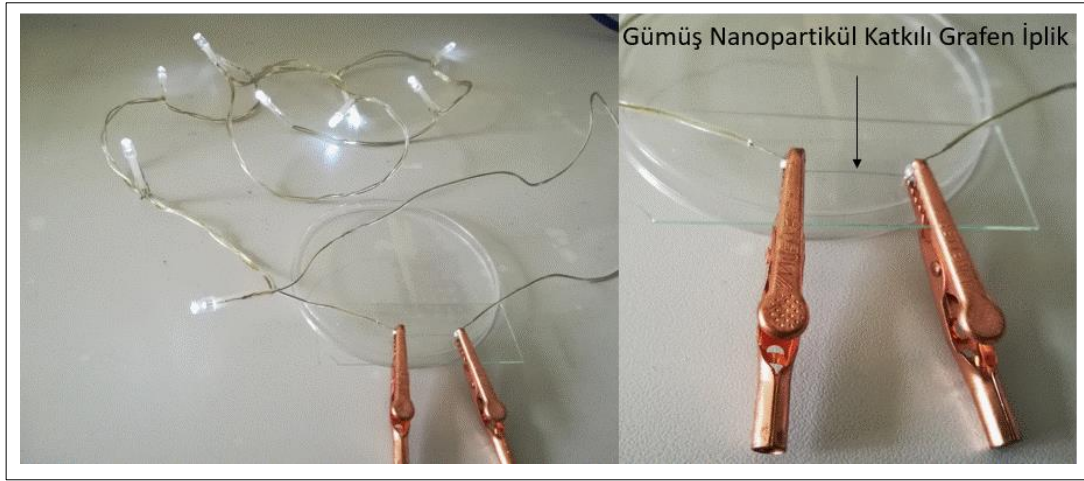
al., 2015], [He et al., 2017], [Hua et al., 2017], [Bakthari et al., 2017], [Wu et al., 2018].



Şekil 5.23: Gümüş katkılı grafen ipliklerin SEM ve SEM-EDS analizi (a-c) Gümüş katkılı grafen ipliklin farklı büyütmelede SEM görüntüleri, d) SEM görüntülerinden elde edilen gümüş nanopartiküllerin boyut dağılımı, (e-f) Grafen-gümüş katkılı ipliğin EDS analizi.

Gümüş katkılı-grafen ipliklerin yüzey morfolojileri SEM’de incelenmiştir. Gümüş iyonlarının gümüş nanopartiküllere başarılı bir şekilde indirgendiğini göstermektedir (Şekil 5.23a-c). Bu gümüş nanopartiküllerin ortalama partikül boyutları 320 nm’dir (Şekil 5.23d). EDS analizi ise gümüş nanopartiküllerin ipliğe başarılı bir şekilde nüfuz ettiğini göstermiştir.

Bu çalışmaların yanı sıra farklı konsantrasyon ve alkol/su oranında gümüş nitrat çözeltisi ile bir deneme daha yapılmıştır. Bu çalışmada, gümüş nitrat konsantrasyonunu artırmak amacıyla etil alkol/su oranı 1/1 olacak şekilde hazırlanan ağırlıkça %30 gümüş nitrat çözeltisi içerisinde yaş GO iplikler benzer şekilde 30 dk. bekletilmiştir. Ardından bu ipliklere aynı prosedür (HI/asetik asit ve 600 °C termal tavlama) uygulanarak gümüş katkılı grafen ipliklere indirgenmiştir (Şekil 5.24).



Şekil 5.24: Gümüşnanopartikül katkılı grafen iplik.

Bu kez elde edilen gümüş katkılı grafen iplikin elektriksel iletkenliği ise katkısız iplike göre %80 artış göstererek 4.7×10^4 S/m olarak ölçülmüştür. Alkol/su oranı ve konsantrasyon değişiminin iplikin elektriksel iletkenliğinde etkili olduğu görülmektedir. Gümüş katkılı grafen iplik için elde edilen bu iletkenlik değeri (4.7×10^4 S/m) değeri tüm tez çalışmaları boyunca elde edilen en yüksek iletkenlik değeridir. Ayrıca, bu değer literatürde yapılan birçok çalışmada rapor edilen grafen ipliklerin ve metal ile fonksiyonelleştirilmiş grafen ipliğin iletkenlik değerinden çok daha yüksektir [Xu and Gao, 2011a], [Cong et al., 2012], [Jailli et al., 2013], [Aboutalebi et al., 2014], [Huang et al., 2014], [Chen et al., 2015], [Yoon et al., 2015], [Hua et al., 2017], [Bakthari et al., 2017], [Wu et al., 2018]. Tez çalışmaları kapsamında yapılan bu gümüş katkısı çalışmaları ile grafen ipliklerin elektriksel iletkenliklerinin daha da ileriye taşınabileceğini gösterilmiştir.

6. SONUÇLAR

Tez çalışmaları kapsamında grafen ipliklerin hammaddesi olan grafen oksit partiküllerinin eldesi için, partikül boyutu ortalama 20, 150 ve 500 μm olan grafitten farklı yöntemler kullanılarak sentezler gerçekleştirilmiş ve verimleri karşılaştırılmıştır. Partikül boyutu 20 μm olan grafitin oksidasyonu için uygulanan M.Tour-Silva yönteminin verimi Hummers yöntemine göre çok daha iyidir. Partikül boyutu 150 μm olan grafitin oksidasyonu için ise en yüksek verim klasik Tour yöntemiyle elde edilmiştir. Fakat bu yöntem, kullanılan oksidasyon süresinin diğer yöntemlere göre yaklaşık 3 kat daha uzun oluşu ve saflaştırma basamağını uzatan daha fazla asit kullanımı içermesi nedeniyle elenmiş ve üretim tekrarlarında hiçbir sorun yaşanmayan M. Tour-Silva yöntemi, orta boyutlu (150 μm) grafitin oksidasyonu için de en uygun yöntem olarak seçilmiştir. 20 ve 150 μm partikül boyutuna sahip grafitin oksidasyonu karşılaştırıldığında, literatür ile uyumlu olarak partikül boyutunun artması ile aynı yöntemler için daha düşük verimlerde GO elde edildiği belirlenmiştir. Partikül boyutu 500 μm grafitin oksidasyonu için ise M. Tour-Huang yönteminin kullanılmasının avantajlı olduğu ve bu yöntemle en az %76 verim elde edildiği saptanmıştır.

Sentezlenen GO'nun eksfoliasyonu ile çok tabakalı yapılar tabakalarına ayrıştırılırken, kontrol denemesi olarak ultrases işlemi uygulanmış ve partikül boyutu 150 μm olan grafitten M. Tour-Silva yöntemi ile sentezlenen GO'ya ultrases uygulandığında kısa bir süre içerisinde ortalama boyutu 47 μm olan GO partikülleri parçalanarak, 1 mikronun altına (ortalama 810 nm) düşmüş ve bu kadar küçük partikül boyutuna sahip GO dispersiyonundan GO iplik üretimi mümkün olmamıştır. Ayrıca partikül boyutu 150 μm grafitten M. Tour-Silva yöntemi ile sentezlenen GO partiküllerine sıvı ve süperkritik CO_2 ortamında eksfoliasyon işlemleri uygulanmış ve 13 mg/ml konsantrasyonlarda eksfoliasyon işlemi uygulandığında GO iplik çekimi başarılı bir şekilde gerçekleştirilmiş, ancak bu işlemin uygulanması iplik özelliklerine bir avantaj sağlamadığı tespit edilmiştir. Sonuç olarak, GO'nun santrifüj yardımıyla saf su ile saflaştırma işlemi esnasında, dispersiyonda meydana gelen eksfoliasyon yeterli görülüş ve saflaştırma basamağında ek bir eksfoliasyon işlemi uygulanmaması kararına varılmıştır.

Tour bazlı yöntemler ile sentezlenen GO dispersiyonlarından laboratuvarımızdaki yaş çekim sisteminde GO ve bunun indirgenmesiyle grafen iplik üretimi başarılı bir şekilde gerçekleştirilmiş ve sistem parametrelerinin bu ipliklerin özelliklerine olan saptanmıştır. Bu kapsamda, enjektör iğnesi olarak 250, 360, 440, 547 ve 910 μm iç çapa sahip enjektör iğnelerinden GO iplik üretimi yapılmış ve iğne ucunun daralması ile mekanik olarak daha güçlü GO iplikler elde edildiği fakat 440 μm iç çapa sahip enjektör iğnesinden daha küçük çaplarda, muhtemelen iplik içerisinde oluşan boşlukların kopmaya sebep olmasından dolayı maksimum çekme dayanımlarının düştüğü ve GO iplik üretiminde, 440 μm iç çapa sahip enjektör ucu kullanılmasının uygun olduğu saptanmıştır.

GO dispersiyonu konsantrasyonunun GO ipliklerin özelliklerine etkileri incelendiğinde, konsantrasyon artışı ile GO tabakalarının iplik oluşumu esnasında birbirine daha fazla yaklaşarak daha güçlü bir etkileşim içinde olmasından dolayı bunların mekanik dayanımlarında artış gözlenmiştir. Bu GO ipliklerin indirgemesi sonrası elde edilen grafen ipliklerde de benzer eğilim gözlenmiştir. Ayrıca, grafen ipliklerin elektriksel iletkenliklerin de konsantrasyon artışı ile birim hacimde grafen tabakalarının birbirine yaklaşması sonucunda artış gösterdiği saptanmıştır. Bu tespitten sonra yapılan denemelerde sürekli olarak 13 mg/ml GO konsantrasyonu kullanılmıştır. (Ancak mekanik özellikleri daha da iyileştirmek için bazı spesifik denemelerde konsantrasyon 16 mg/ml'ye kadar çıkarılmıştır).

GO ipliklerin eldesi sırasında ipliğe gerilim uygulanmasıyla mekanik özelliklerin ve elektriksel iletkenlik değerlerinin iyileştiği hem GO, hem de grafen iplikler için tespit edilmiştir. En iyi sonuçlar, gerilim oranı 1.5 olduğu durum için elde edilmiştir. Literatürle uyumlu olarak, uygulanan gerilim ile GO tabakalarının yöneliminin artmakta ve bu da daha sıkı bir iplik yapısı ile sonuçlanmaktadır.

Koagülasyon banyosu olarak ise sulu katyonik emülgatör ve iyon çözeltileri ve ayrıca bazı organik solventler test edilmiştir. Su içinde çözünmüş iyon ve emülgatör kullanılan durumlarda, koagülasyon süresi solvent kullanılan duruma göre çok daha uzun olduğundan dolayı, sürekli üretim için solvent kullanımının daha doğru olduğu tespit edilmiştir. Ayrıca, emülgatör kullanılan durumunda, emülgatörün iplik yapısı içerisinde kalması sebebiyle indirgeme sonrası elektriksel iletkenlik değerini olumsuz etkilediği gözlenmiştir. Kullanılan solventler içerisinde, su ile karşılıklı difüzyon hızının diğerlerine göre daha düşük olmasından dolayı daha kompakt yapılı

ve mekanik olarak daha dayanımlı grafen ipliklerin elde edildiği için izopropanol solventinin kullanılmasına karar verilmiştir.

Partikül boyutu 20, 150 ve 500 μm olan grafitten elde edilen GO dispersiyonları yaşı çekim sisteminde kullanılarak partikül boyutunun GO ve grafen ipliklerin özelliklerine etkileri incelenmiştir. Bu kapsamda, 150 μm grafitten elde edilen GO dispersiyonu kullanılarak üretilen GO ve grafen ipliklerin hem mekanik özellikleri hem de elektriksel iletkenlikleri, 20 μm grafitten aynı şartlarda ve aynı yöntem ile elde edilen ipliklerin özelliklerinden daha iyidir. Bunun sebebi hammadde girdi boyutunun ufalması ile elde edilen GO'nun da partikül boyutunun küçülmesinden dolayı iplik özelliklerinin zayıflamasıdır. Ayrıca 500 μm grafitten elde edilen GO dispersiyonundan üretilen GO ve grafen ipliklerin özelliklerinde ise XRD analizi sonucu kristalinitenin azalmasından dolayı mekanik özelliklerde beklenenin aksine önemli bir fark gözlenmemiştir.

Literatürde bu zamana kadar grafen iplikler üzerinde etkisi hiç incelenmemiş özgün bir konu olan koagülasyon banyosu sıcaklığı etkisi ilk kez bu tez çalışması kapsamında incelenmiş ve oda sıcaklığının altındaki sıcaklıklarda İPA banyosunda elde edilen GO ipliklerin mekanik özelliklerinin daha iyi olduğu tespit edilmiştir. Bunun nedeni sıcaklığının azalması ile iplik içindeki suyun İPA içerisine kütle transferinin yavaşlaması ve bunun neticesinde de morfolojik olarak daha kompakt ipliklerin elde edilmesidir. Fakat bu sıcaklık değerinin koagülasyon süresine bağlı olarak optimum bir noktası vardır. İPA banyosunda yapılan detaylı çalışmada, koagülasyon süresi 2 dk. için banyo sıcaklığı 35 °C'de 15 °C'ye kadar olan aralıkta maksimum çekme dayanımı artarken 5 °C'ye inildiğinde bir düşüş gözlenmektedir. Fakat, 5 °C sıcaklığında İPA banyosu kullanıldığı durumda, koagülasyon süresi 15 dakikaya uzatılması halinde, 15 °C'de elde edilen GO ipliğe göre mekanik olarak daha güçlü GO iplikler (maksimum çekme dayanımı: 188 MPa, % uzaması: %5.36) elde edilmiştir. Ancak, koagülasyon süresinin uzatılması tıpkı emülgatör ve iyon kullanılan banyolarında tespit edildiği gibi sürekli sistemler için önemli bir kısıttır ve bu nedenle 15 °C optimum sıcaklık olarak belirlenmiştir. İndirgeme sonrası da bu eğilim devam etmiş ve hem mekanik özellik hem de elektriksel iletkenlik bakımından en iyi sonuç 15 °C İPA banyosunda elde edilen ipliklerde gözlenmiştir.

Üretilen GO ipliklerin indirgenmesi sonrası grafen tabakaların birbirine daha fazla yaklaşarak daha güçlü bir etkileşim oluştururlar ve bu nedenle bunların mekanik dayanımları GO ipliklerden daha iyidir. Ayrıca, indirgeme esnasında grafen

tabakalarına takılı oksijen gruplarının bir kısmının kaldırılmasından dolayı grafen iplikler elektriksel olarak iletken hale gelmektedir. GO ipliklerin indirgenmesi için literatürde kullanılan HI ajanı ve farklı indirgeme ajanları test edilmiş ve GO ipliklerin indirgenmesinde hem mekanik özellikler hem de elektriksel iletkenlik değerleri bakımından en iyi kimyasal indirgeme ajanı olarak HI/asetik asit karışımı belirlenmiştir. En kötü sonuç ise, indirgeme esnasında ortaya çıkan gazlar dolayısı ile ipliğin yapısında poroziteye sebep olan hidrazin monohidrat ile elde edilmiştir. Ayrıca, indirgeme sonrası ipliklere termal tavlama uygulanması ile elektriksel iletkenlik 2 katına kadar yükseltilmiştir. Fakat 300 °C'nin üzerinde yapılan termal tavlama işleminin mekanik özellikleri olumsuz etkilediği saptanmıştır.

Mekanik dayanım ve elektriksel iletkenlik özellikleri, sistem parametreleri optimize edilerek iyileştirilmiştir. İlk elde edilen grafen ipliklerin çekme dayanımı olan 89 MPa tez sonunda 256 MPa seviyesine kadar yükseltilirken, elektriksel iletkenlik değerinin ise 0.15×10^4 S/m değerinden 1.45×10^4 S/m değerine kadar yükseltilmesi başarılmıştır. Ayrıca, bu iletkenlik değeri kimyasal indirgemeye ek termal tavlama yapıldığında 2.5×10^4 S/m değerlerine kadar artış göstermektedir. Tez çalışmaları kapsamında en iyi mekanik ve elektriksel özellikler, 150 µm grafitten M. Tour-Silva yöntemiyle hazırlanan 16 mg/ml GO dispersiyonundan, yaş çekim sisteminde, çekme gerilimi 1.5 oranında ve 15 °C İPA banyosunda elde edilmiştir. Bu ipliklerin, HI/asetik asit ile indirgenmesi ile elde edilen grafen iplikler % 5.1 uzamaya sahip olup, bu ipliklerin çekme dayanımı 256 MPa, Young modülü, 25.3 GPa ve elektriksel iletkenliği ise 1.45×10^4 S/m'dir. Bu değerler, literatürde rapor edilen grafen ipliklerin özelliklerin birçoğundan daha iyidir.

Tüm bunlarında dışında grafen ipliklerin mekanik özelliklerini daha ileriye taşımak adına, GO ve grafen ipliklere polimer (PS, PBA, PMMA, PVA), kolofan, boraks gibi farklı malzemeler kullanılarak katkıları yapılmış ancak gerçek bir iyileştirme sağlanamıştır. Diğer taraftan, grafen ipliklerin elektriksel iletkenlik değerini artırmak amacıyla literatürde ilk kez en ucuz gümüş öncülü olan AgNO₃ kullanılarak basit bir yöntem takip edilmiş ve 244 MPa maksimum çekme dayanımına ve 17.1 GPa Young modülüne sahip gümüş katkılı grafen iplikler elde edilmiştir. Bu iplikler %5.4'e kadar uzama göstermekte ve 3.4×10^4 S/m elektriksel iletkenlik değerine sahiptir. Bu değerler, literatürde rapor edilen birçok grafen ve bakır katkılı ipliklerin özelliklerinden daha ileridedir. Bu yöntemde kullanılan AgNO₃ miktarı katılan etil alkol oranının %67 den 50 ye düşürmesinden sonra

elektriksel iletkenlik değeri 47000 S/m değerlerine kadar ilerletilmiştir. Bu çalışma, izlenen AgNO₃ katkılama yönteminin geliştirilerek daha da yüksek elektriksel iletkenliğe sahip grafen ipliklerin eldesinin mümkün olacağına işaret etmektedir.

Bu tez çalışmasından sonra ilerde yapılması gereken çalışmalarda, gümüş katkılı grafen iplik hakkında daha sistematik bir çalışma yapılarak grafen ipliğın elektriksel iletkenliğinin 10⁵ S/m seviyelerine çıkarılması planlanmaktadır. Bu amaçla farklı konsantrasyonlara sahip alkol/su içerisinde gümüş nitrat çözeltileri kullanılacak ve farklı emdirme süreleri için GO iplikler bekletilecektir. Alkol olarak ilk aşamada, etil alkol kullanılacak fakat, ıslak ipliklerin izopropanol içermesinden dolayı gümüş iyonlarının daha fazla nüfüz edebileceğı düşüncesi ile ayrıca izopropanolün etkisi test edilecektir. Tüm bunların dışında, termal indirgeme basamağının getireceğı ek maliyeti ortadan kaldırmak amacıyla, literatürde gümüş iyonunu gümüş nanopartiküle indirgediğı bilinen ve çok uzun yıllardır bu amaç için kullanılan sodyum borhidrür ajanının test edilmesi de planlanmaktadır.

KAYNAKLAR

Aboutalebi S. H., Jalili R., Esrafilzadeh D., Salari M., Gholamvand Z., Yamini S.A., Konstantinov K., Shepherd R. L., Chen J., Moulton, S. E., Innis P. C., Minett A. I., Joselito M., Razal J. M., Wallace G. G., (2014), "High-performance multifunctional graphene yarns: toward wearable all-carbon energy storage textiles", *ACS Nano*, 8 (3), 2456-2466.

Akbi H., Yu L., Wang B., Liu Q., Wang J., Liu J., Song D., Sun Y., Liu L., (2014), "Effect of reducing system on capacitive behavior of reduced graphene oxide film: Application for supercapacitor", *Journal of Solid State Chemistry*, 221, 338-344.

An Z., Compton O. C., Putz K. W., Brinson L. C., Nguyen S. T., (2011), "Bio-inspired borate cross-linking in ultra-stiff graphene oxide thin films", *Advanced Materials*, 23 (33), 3842-3846

Bae S., Kim H., Lee Y., Xu X., Park J. S., Zheng Y., Balakrishnan J., Lei T., Kim H. R., Song Y.I., Kim Y. J., Kim K. S., Özyilmaz B., Ahn J. H., Hong B. H., Iijima S., (2010), "Roll-to-roll production of 30-inch graphene films for transparent electrodes", *Nat Nanotechnology*, 5 (8), 574-578.

Bai S., Chen C., Luo R., Chen A., Li D., (2015), "Synthesis of MoO₃/reduced graphene oxide hybrids and mechanism of enhancing H₂S sensing performances", *Sensors and Actuators B*, 216, 113-120.

Bakhtiari R., Ghobadi S., Güllüoğlu E. N., Şanlı L. I., Gürsel S. A., Özden-Yenigün E., (2017), "Macroscopic assembly of flexible and strong green graphene fibres", *RSC Advances*, 7 (43), 26735-26744.

Becerril H. A., Mao J., Liu Z., Stoltenberg R. M., Bao Z., Chen Y., (2008), "Evaluation of solution-processed reduced graphene oxide films as transparent conductors", *ACS Nano*, 2 (3), 463-470.

Behabtu N., Young C. C., Tsentalovich D. E., Kleinerman O., Wang X., Ma A. W. K., Bengio E. A., Waarbeek R. F., Jong J. J., Hoogerwerf R. E., Fairchild S. B., Ferguson J. B., Maruyama B., Kono J., Talmon Y., Cohen Y., Otto M. J., Pasquali M., (2013), "Strong, light, multifunctional fibers of carbon nanotubes with ultrahigh conductivity", *Science*, 339 (6116), 182-186.

Berger C., Song Z. M., Li T. B., Li X. B., Ogbazghi A. Y., Feng R., Dai Z. T., Marchenkov A. N., Conrad E. H., First P. N., De Heer W. A., (2004), "Ultrathin epitaxial graphite: 2D electron gas properties and a route toward graphene-based nanoelectronics", *The Journal of Physical Chemistry B*, 108 (52), 19912-19916.

Berger C., Song Z. M., Li X. B., Wu X. S., Brown N., Naud C., (2006), "Electronic confinement and coherence in patterned epitaxial graphene", *Science*, 312 (5777), 1191-1196.

Bhuyan S. A., Uddin N., Islam M., Bipasha F. A., Hossain S. S., (2016), “Synthesis of graphene”, *International Nano Letters*, 6 (2), 65–83.

Bolotin K. I., Sikes K. J., Jiang Z., Klima M., Fudenberg G., Hone J., Kim P., Stormer H. L., (2008), “Ultrahigh electron mobility in suspended graphene”, *Solid State Communications*, 146 (9), 351–355.

Brodie B. C., (1859), “On the atomic weight of graphite”, *Philosophical Transactions of the Royal Society London*, 149, 249–259.

Cao X. B., Qi D. P., Yin S. Y., Bu J., Li F. J., Goh C. F., Zhang S., Chen X. D., (2013), “Ambient fabrication of large-area graphene films via a synchronous reduction and assembly strategy”, *Advanced Materials*, 25 (21), 2957–2962.

Cao X., Yin Z., Zhang H., (2014), “Three-dimensional graphene materials: preparation, structures and application in supercapacitors”, *Energy Environmental Science*, 7 (6), 1850–1865.

Chen J., Jang C., Xiao S., Ishigami M., Fuhre M. S., (2008), “Electronic properties and devices: intrinsic and extrinsic performance limits of graphene devices on SiO₂” *Nature Nanotechnology*, 3 (4), 206–209.

Chen J., Li Y., Huang L., Li C., Shi G., (2015), “High-yield preparation of graphene oxide from small graphite flakes via an improved Hummers method with a simple purification process”, *Carbon*, 81, 826–834.

Chen J., Yao B., Li C., Shi G., (2013), “An improved Hummers method for eco-friendly synthesis of graphene oxide”, *Carbon*, 64, 225–229.

Chen L., He Y. L., Chai S. G., Qiang H., Chen F., Fu Q., (2013), “Toward high performance graphene fibers”, *Nanoscale*, 5 (13), 5809–5815.

Chen S., Ma W., Cheng Y., Weng Z., Sun B., Wang L., Chen W., Li F., Zhu M., Cheng H., (2015), “Scalable non-liquid-crystal spinning of locally aligned graphene fibers for high-performance wearable supercapacitors”, *Nano Energy*, 15, 642–653.

Chen W. F., Yan L. F., 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.

Chen W. F., Yan L. F., Bangal P. R., (2010), “Chemical reduction of graphene oxide to graphene by sulfur-containing compounds”, *The Journal of Physical Chemistry C*, 114 (47), 19885–19890.

Cheng H., Hu C. G., Zhao Y., Qu L. T., (2014b), “Graphene fiber: a new material platform for unique applications”, *NPG Asia Materials*, 6, e113.

Cheng H., Hu Y., Zhao F., Dong Z. L., Wang Y. H., Chen N., Zhang Z. P., Qu L. T., (2014a), “Moisture-activated torsional graphene–fiber motor”, *Advanced Materials*, 26 (18), 2909–2913.

Cheng H., Liu J., Zhao Y., Hu C. G., Zhang Z. P., Chen N., Jiang L., Qu L. T., (2013), "Graphene fibers with predetermined deformation as moisture-triggered actuators and robots", *Angewandte Chemie International Edition*, 125, 10676–10680.

Choucair M., Thordarson P., Stride J. A., (2009), "Gram-scale production of graphene based on solvothermal synthesis and sonication", *Nature Nanotechnology*, 4 (1), 30–33.

Chua C. K., Pumera M., (2014), "Chemical reduction of graphene oxide: a synthetic chemistry viewpoint", *Chemical Society Reviews*, 43 (1), 291–312.

Chua C. K., Sofer Z., Pumera M., (2012), "Graphite oxides: effects of permanganate and chlorate oxidants on the oxygen composition", *Chemistry A European Journal*, 18 (15), 13453–13459.

Compton O. C., Nguyen S. T., (2010), "Graphene oxide, highly reduced graphene oxide, and graphene: versatile building blocks for carbon-based materials", *Small*, 6 (6), 711–723.

Cong H. P., Ren X. C., Wang P., Yu S. H., (2012), "Wet-spinning assembly of continuous, neat, and macroscopic graphene fibers", *Scientific Reports*, 2, 613.

Cong H. P., Chen J. F., Yu S. H., (2014), "Graphene-based macroscopic assemblies and architectures: an emerging material system", *Chemical Society Reviews*, 43 (21), 7295–7325.

Cote L. J., Kim F., Huang J., (2009a), "Langmuir-blodgett assembly of graphite oxide single layers", *Journal of the American Chemical Society*, 131 (3), 1043–1049.

Cote L. J., Cruz-Silva R., Huang J., (2009b), "Flash reduction and patterning of graphite oxide and its polymer composite", *Journal American Chemical Society*, 131 (31), 11027–11032.

Cruz-Silva R., Gomez A. M., Kim H., Jang H., Tristan F., Diaz S. V., Rajukumar L. P., Elias A. L., Lopez N. P., Suhr J., Endo M., Terrones M., (2014), "Super-stretchable graphene oxide macroscopic fibers with outstanding knotability fabricated by dry film scrolling", *ACS Nano*, 8 (6), 5959–5967.

Dalton A. B., Collins S., Munoz E., Razal J. M., Ebron V. H., Ferraris J. P., Coleman J. N., Kim B. G., Baughman R. H., (2003), "Super-tough carbon-nanotube fibres—these extraordinary composite fibers can be woven into electronic textiles", *Nature*, 423 (6941), 703–703.

Dideykin A., Aleksenskiy A. E., Kirilenko D., Brunkov P., Goncharov V., Baidakova M., Sakseev D., YaVul A., (2011), "Monolayer graphene from graphite oxide", *Diamond & Related Materials*, 20 (2), 105–108.

Dimiev M. A., Tour J. M., (2014), "Mechanism of graphene oxide formation", *ACS Nano*, 8 (3), 3060–3068.

Dimiev, A.M., (2016), “Mechanism of Formation and Chemical Structure of Graphene Oxide”, In: A.M. Dimiev, S. Eigler, Editors, “Graphene Oxide: Fundamentals and Applications”, Wiley.

Dong Z. L., Jiang C. C., Cheng H. H., Zhao Y., Shi G. Q., Jiang L., Qu L. T., (2012), “Facile fabrication of light, flexible and multifunctional graphene fibers”, *Advanced Materials*, 24 (14), 1856–1861.

Dreyer D. R., Murali S., Zhu Y., Ruoff R. S., Bielawski C. W., (2011), “Reduction of graphite oxide using alcohols”, *Journal of Materials Chemistry*, 21 (10), 3443–3447.

Eda G., Fanchini G., Chhowalla M., (2008), “Large-area ultrathin films of reduced graphene oxide as a transparent and flexible electronic material”, *Nature Nanotechnology*, 3, 270–274.

Eigler S., Dotzer C., Hirsch A., (2012), “Visualization of defect densities in reduced graphene oxide”, *Carbon*, 50 (10), 3666–3673.

Erickson K., Erni R., Lee Z., Alem N., Gannett W., Zettl A., (2010), “Determination of the local chemical structure of graphene oxide and reduced graphene oxide”, *Advanced Materials*, 22 (40), 4467–4472.

Ericson L. M., Fan H., Peng H. Q., Davis V. A., Zhou W., Sulpizio J., Wang Y. H., Booker R., Vavro J., Guthy C., Parra-Vasquez A. N. G., Kim M. J., Ramesh S., Saini R. K., Kittrell C., Lavin G., Schmidt H., Adams W. W., Billups W. E., Pasquali M., Hwang W. F., Hauge R. H., Fischer J. E., Smalley R. E., (2004), “Macroscopic , neat , single-walled carbon nanotube fibers”, *Science*, 305 (5689), 1447–1450.

Fan X., Peng W., Li Y., Li X., Wang S., Zhang G., Zhang F., (2008), “Deoxygenation of exfoliated graphite oxide under alkaline conditions: a green route to graphene preparation”, *Advanced Materials*, 20 (23), 4490–4493.

Fan Y., Jiang W., Kawasaki A., (2012), “Highly conductive few-layer graphene/Al₂O₃ nanocomposites with tunable charge carrier type”, *Advanced Functional Materials*, 22 (18), 3882–3889.

Fernandez-Merino M. J., Guardia L., Parades J. I., Villar-Radil S., Solis-Fernandez P., Matinez-Alonso A., Tascon J. M. D., (2010), “Vitamin C is an ideal substitute for hydrazine in the reduction of graphene oxide suspensions”, *The Journal of Physical Chemistry C*, 114 (14), 6426–6432.

Gao J., Liu F., Liu Y. L., Ma N., Wang Z. Q., Zhang X., (2010), “Environment-friendly method to produce graphene that employs vitamin C and amino acid”, *Chemistry of Materials*, 22 (7), 2213–2218.

Gao W., Alemany L.B. Ci, L., Ajayan P.M., (2009), “New insights into the structure and reduction of graphite oxide”, *Nature Chemistry*, 1(5), 403–408.

Gao W. (2015), “The Chemistry of Graphene Oxide”. In: W. Gao, Editors, “Graphene Oxide: Reduction Recipes, Spectroscopy, and Applications”, Springer International Publishing.

Giannazzo F., Sonde S., Raineri V., (2011), “Electronic Properties of Graphene Probed at the Nanoscale”, In: S. Mikhailov, Editors, “Physics and Applications of Graphene – Experiments”, IntechOpen.

Grinceviciute N., Snopok B., Snitka V., (2016), “Functional two-dimensional nanoarchitectures based on chemically converted graphene oxide and hematoporphyrin under the sulfuric acid treatment”, *Chemical Engineering Journal*, 255, 577-584.

Guardia L., Fernandez-Merino M. J., Paredes J. I., Solis-Fernandez P., Villar-Rodil S., Martinez-Alonso A., Tascon J. M. D., (2011), “High-throughput production of pristine graphene in an aqueous dispersion assisted by non-ionic surfactants”, *Carbon*, 49 (5), 1653–1662.

Gulari E., Serhatkulu G. K., (2007), “Method of Delaminating a Graphite Structure with a Coating Agent in a Supercritical Fluid”, U.S. Patent, 7,157,517.

Hao J., An F., Yu Y., Zhou P., Liu Y., Lu, C., (2017), “Effect of coagulation conditions on solvent diffusions and the structures and tensile properties of solution spun polyacrylonitrile fibers”, *Journal of Applied Polymer Science*, 134 (5), 44390.

He N., Pan Q., Liu Y., Gao W., (2017), “Graphene-fiber-based supercapacitors favor n-methyl-2-pyrrolidone/ethyl acetate as the spinning solvent/coagulant combination”, *ACS Applied Materials Interfaces*, 9 (29), 24568–24576.

Heera W.A., Bergera C., Ruana M., Sprinklea M., Lia X., Hua Y., Zhanga B., Hankinsona J., Conrad E., (2011), “Large area and structured epitaxial graphene produced by confinement controlled sublimation of silicon carbide”. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 108 (41), 16900-16905.

Hernandez Y., Nicolosi V., Lotya M., Blighe F. M., Sun Z. Y., De S., McGovern I. T., Holland B. B., Byrne M., Gun'ko Y. K., Boland J. J., Niraj P., Duesberg G., Krishnamurthy S., Goodhue R., Hutchison J., Scardaci V., Ferrari A. C., Coleman J. N., (2008), “High-yield production of graphene by liquid-phase exfoliation of graphite”, *Nature Nanotechnology*, 3, 563–568.

Higginbotham A. L., Kosynkin D. V., Sinitskii A., Sun Z., Tour J. M., (2010), “Lower-defect graphene oxide nanoribbons from multiwalled carbon nanotubes”, *ACS Nano*, 4 (4), 2059–2069.

Hirata M., Gotou T., Horiuchi, S., Fujiwara M., Ohba M., (2004), “Thin-film particles of graphite oxide 1: High-yield synthesis and flexibility of the particles”, *Carbon*, 42 (14), 2929–2937.

Hu X., Xu Z., Liu Z., Gao C., (2013), “Liquid crystal self-templating approach to ultrastrong and tough biomimic composites”, *Scientific Reports*, 3, 2374.

Hua L., Shi P., Li L., Yu C., Chen R., Gong Y., Du Z., Zhou J., Zhang H., Tang X., Sun G., Huang W., (2017), “General Metal-Ion Mediated Method for Functionalization of Graphene Fiber”, *ACS Applied Materials Interfaces*, 9 (42), 37022–37030.

Huang G., Hou C., Shao Y., Wang H., Zhang Q., Li Y., Zhu M., (2014), “Highly strong and elastic graphene fibers prepared from universal graphene oxide precursors”, *Scientific Reports*, 4, 4248.

Huang N. M., Lim H. N., Chia C. H., Yarmo M. A., Muhamad M. R., (2011), “Simple room-temperature preparation of high-yield large-area graphene oxide”, *International Journal of Nanomedicine*, 6, 3443–3448.

Hummers W. S., Offeman R. E., (1958), “Preparation of graphitic oxide”, *Journal of the American Chemical Society*, 80 (6), 1339.

Ismail A. F., Rahman M. A., Mustafa A., Matsuura T., (2008), “The effect of processing conditions on a polyacrylonitrile fiber produced using a solvent-free free coagulation process”, *Materials Science and Engineering A*, 485 (1), 251–257.

Jalili R. Aboutalebi S. H., Esrafilzadeh D., Shepherd R. L., Chen J., Aminorroaya-Yamini S., Konstantinov K., Minett A. I., Razal J. M., Wallace G. G., (2013), “Scalable one-step wet-spinning of graphene fibers and yarns from liquid crystalline dispersions of graphene oxide: towards multifunctional textiles”, *Advanced Functional Materials*, 23 (43), 5345–5354.

Jang E. Y., Carretero-Gonzalez J., Choi A., Kim W. J., Kozlov M. E., Kim T., Kang T. J., Baek S. J., Park Y. W., Baughman R. H., Kim Y. H., (2012), “Fibers of reduced graphene oxide nanoribbons”, *Nanotechnology*, 23 (23), 235601.

Jiao L. Y., Zhang L., Wang X. R., Diankov G., Dai H. J., (2009), “Narrow graphene nanoribbons from carbon nanotubes”, *Nature*, 458 (7240), 877–880.

Khan U., May P., O'Neill A., Coleman J. N., (2010), “Development of stiff, strong, yet tough composites by the addition of solvent exfoliated graphene to polyurethane”, *Carbon*, 48 (14), 4035–4041.

Kim D. W., Kim D., Min B. H., Lee H., Jung H. T., (2015), “Sonication-free dispersion of large-area graphene oxide sheets using internal pressure from release of intercalated carbon dioxide”, *Carbon*, 88, 126–132.

Kosynkin D. V., Higginbotham A. L., Sinitskii A., Lomeda J. R., Dimiev A., Price B. K., Tour J.M., (2009), “Longitudinal unzipping of carbon nanotubes to form graphene nanoribbons”, *Nature*, 458 (7240), 872–876.

Kou L., Gao C., (2013), “Bioinspired design and macroscopic assembly of poly(vinyl alcohol)-coated graphene into kilometers-long fibers”, *Nanoscale*, 5 (10), 4370–4378.

Kovtyukhova N. I., Ollivier P. J., Martin B. R., Mallouk T. E., Chizhik S. A., Buzaneva E. V., 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.

Kudin K. N., Ozbas B., Schniepp H. C., Prud'homme R. K., Aksay I. A., Car R., (2007), “Raman spectra of graphite oxide and functionalized graphene sheets”, *Nano Letters*, 8 (1), 36–41.

Leaist D. G., MacEwan K., Stefan A., Zamari M., (2000), "Binary mutual diffusion coefficients of aqueous cyclic ethers at 25°C. tetrahydrofuran, 1,3-dioxolane, 1,4-dioxane, 1,3-dioxane, tetrahydropyran, and trioxane", *Journal of Chemical & Engineering Data*, 45 (5), 815-818.

Lee S. Y., Park S. J., (2014), "Isothermal exfoliation of graphene oxide by a new carbon dioxide pressure swing method", *Carbon*, 68, 112-117.

Li J., Li J., Li L., Yu M., Ma H., Zhang B., (2014), "Flexible graphene fibers prepared by chemical reduction-induced self-assembly", *Journal of Materials Chemistry A*, 2 (18), 6359-6362.

Li L., Zheng X., Wang J., Sun Q., Xu Q., (2013), "Solvent-exfoliated and functionalized graphene with assistance of supercritical carbon dioxide", *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 1 (1), 144-151.

Li X., Zhao T., Wang K., Yang Y., Wei J., Kang F., Wu D., Zhu H., (2011), "Directly drawing self-assembled, porous, and monolithic graphene fiber from chemical vapor deposition grown graphene film and its electrochemical properties", *Langmuir*, 27 (19), 12164-12171.

Li X. S., Cai W. W., An J. H., Kim S., Nah J., Yang D. X., Piner R., Velamakanni A., Jung I., Tutuc E., Banerjee S. K., Colombo L., Ruoff R. S., (2009), "Large-area synthesis of high-quality and uniform graphene films on copper foils", *Science*, 324 (5932), 1312-1314.

Li, X., Magnuson, C. W., Venugopal, A., Tromp, M. R., Hannon, J. B., Vogel, E. M., Colombo, L., Ruoff, R. S., (2011), "Large-area graphene single crystals grown by low pressure chemical vapor deposition of methane on copper", *Journal American Chemical Society*, 133 (9), 2816-2819.

Liang X., Chang A. S. P., Zhang Y., Harteneck B. D., Choo H., Olynick D. L., Cabrini S., (2008), "Electrostatic force assisted exfoliation of prepatterned few-layer graphenes into device sites", *Nano Letters*, 9 (1), 467-472.

Liang Y., Zhao F., Cheng Z., Zhou Q., Shao H., Jiang L., Qu L., (2017), "Self-powered wearable graphene fiber for information expression", *Nano Energy*, 32, 329-335.

Liu W., Li H., Xu C., Khatami Y., Banerjee K., (2011), "Synthesis of high-quality monolayer and bilayer graphene on copper using chemical vapor deposition", *Carbon*, 49 (13), 4122-4130.

Liu Z., Xu Z., Hu Z., Gao C., (2013), "Lyotropic liquid crystal of polyacrylonitrile-grafted graphene oxide and its assembled continuous strong nacre-mimetic fibers", *Macromolecules*, 46 (17), 6931-6941.

Marcano D. C., Kosynkin V. D. Berlin J. M., Sinitskii A., Sun Z., Slesarev A., Alemany L. B., Lu W., Tour J. M., (2010), "Improved synthesis of graphene oxide", *ACS Nano*, 4 (8), 4806-4814.

- McAllister M. J., Li J. L., Adamson D. H., Schniepp H. C., Abdala A. A., Liu J., Alonso O. M. H., Milius D. L., Car R., Prud'homme R. K., Aksay, I. A., (2007), "Single sheet functionalized graphene by oxidation and thermal expansion of graphite", *Chemistry of Materials*, 19 (18), 4396–4404.
- Meng Y., Zhao Y., Hu C., Cheng H.H., Hu Y., Zhang, Z., Shi G., Qu L., (2013), "All-Graphene Core-Sheath Microfibers for All-Solid-State, Stretchable Fibriform Supercapacitors and Wearable Electronic Textiles", *Advanced Materials*, 25 (16), 2326–2331.
- Moon I. K., Lee J., Ruoff R. S., Lee H., (2010), "Reduced graphene oxide by chemical graphitization", *Nature Communications*, 1, 73.
- Novoselov K. S., Geim A. K., Morozov S. V., Jiang D., Zhang Y., Dubonos S. V., Grigorieva I. V., Firsov A. A., (2004), "Electric field effect in atomically thin carbon films", *Science*, 306 (5696), 666–669.
- Obraztsov A. N., Obraztsova E. A., Tyurnina A.V., Zolotukhin A.A., (2007), "Chemical vapor deposition of thin graphite films of nanometer thickness", *Carbon*, 45 (10), 2017–2021.
- Park S., An J., Jung I., Piner R. D., An S. J., Li X., Velamakanni A., Ruoff R. S., (2009), "Colloidal suspensions of highly reduced graphene oxide in a wide variety of organic solvents", *Nano Letters*, 9 (4), 1593-1597.
- Park S., Lee K. S., Bozoklu G., Cai W., Nguyen S. T., Ruoff R. S., (2008), "Graphene oxide papers modified by divalent ions-enhancing mechanical properties via chemical cross-linking", *ACS Nano*, 2 (3), 572–578.
- Park S., Ruoff R. S., (2009), "Chemical methods for the production of graphenes", *Nature Nanotechnology*, 4 (4), 217-224.
- Pei S., Cheng H. M., (2012), "The reduction of graphene oxide", *Carbon*, 50 (9), 3210-3228.
- Pei S., Zhao J., Du J., Ren W., Cheng H. M., (2010), "Direct reduction of graphene oxide films into highly conductive and flexible graphene films by hydrohalic acids", *Carbon*, 48 (15), 4466–4474.
- Perrozzi F., Croce S., Treossi E., Palermo V., Santucci S., Fioravanti G., Ottaviano L., (2014), "Reduction dependent wetting properties of graphene oxide", *Carbon*, 77, 473–480.
- Posudievsky O. Y., Khazieieva O. A., Cherepanov V. V., Koshechko V. G., Pokhodenko V. D., (2013), "High yield of graphene by dispersant-free liquid exfoliation of mechanochemically delaminated graphite", *Journal of Nanoparticle Research*, 15, 2046.
- Pratt K. C., Wareham W. A., (1975), "The mutual diffusion coefficient for binary mixtures of water and the isomers of propanol", *Proceedings of Royal The Society A*, 342 (1630), 401-419.

Pu N. W., Wang C. A., Sung Y., Liu Y. M., Ger M. D., (2009), "Production of few-layer graphene by supercritical CO₂ exfoliation of graphite", *Materials Letters*, 63 (23), 1987–1989.

Schniepp H. C., Li J. L., Mcallister M. J., Sai H., Alonso M. H., Adamson D. H., Prud'homme R. K., Car R., Saville D. A., Aksay I. A., (2006), "Functionalized single graphene sheets derived from splitting graphite oxide", *The Journal of Physical Chemistry B*, 110 (17), 8535–8539.

Seah C.M., Chai S.-P, Mohamed A.R., (2014), "Mechanisms of graphene growth by chemical vapour deposition on transition metals", *Carbon*, 70, 1-21.

Sharon M., Sharon M., Shinohara H., Tiwari A., (2015), "Graphene: an Introduction to the Fundamentals and Industrial Applications", 1st Edition, Wiley & Sons.

Shi X., Chang H., Chen S., Lai C., Khademhosseini A., Wu H., (2012), "Regulating cellular behavior on few-layer reduced graphene oxide films with well-controlled reduction states", *Advanced Functional Materials*, 22 (4), 751–759.

Shin H. J., Kim K. K., Benayad A., Yoon S. M., Park H. K., Jung I. S., Jin M. H., Jeong H. K., Kim J. M., Choi J. Y., Lee Y. H., (2009), "Efficient reduction of graphite oxide by sodium borohydride and its effect on electrical conductance", *Advanced Functional Materials*, 19 (22), 1987–1992.

Si Y., Samulski E. T., Hill C., Carolina N., (2008), "Synthesis of water soluble graphene", *Nano Letters*, 8 (6), 1679-1682.

Sim H. S., Kim T. A., Lee K. H., Park M., (2012), "Preparation of graphene nanosheets through repeated supercritical carbon dioxide process", *Materials Letters*, 89, 343–346.

Sinitskii A., Tour J. M., (2012), "Chemical Approaches to Produce Graphene Oxide and Related Materials", In: R. Murali, Editors, "Graphene Nanoelectronics: From Materials to Circuits", Springer.

Sofer Z., Luxa J., Jankovsky O., Sedmidubsky, Bystron T., Pumera M., (2016), "Synthesis of graphene oxide by oxidation of graphite with ferrate(VI) compounds: myth or reality?", *Angewandte Chemie International Edition*, 55 (39), 11965-11969.

Sood A. K., Lund I., Puri Y. R., Efsthadiadis H., Haldar P., Dhar, N. K., Lewis J., Dubey M., Zakar E., Wijewarnasuriya P., Polla D. L., Fritze M., (2015), "Review of Graphene Technology and Its Applications for Electronic Devices", In: F. Ebrahimi, Editors, "Graphene-New trends and developments", IntechOpen.

Sorokina N. E., Khaskov M. A., Avdeev, V. V. Nikol'skaya, I. V., (2005), "Reaction of graphite with sulfuric acid in the presence of KMnO₄", *Russian Journal of General Chemistry*, 75, 162–168.

Stankovich S., Dikin D. A., Piner R. D., Kohlhaas K. A., Kleinhammes A., Jia Y., Wu Y., Nguyen S. T., Ruoff R. S., (2007), "Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide", *Carbon*, 45 (7), 1558-1565.

Staudenmaier L. (1989), "Verfahren zur Darstellung der graphitsäure", *Berichte der Deutsch Chemischen Gesellschaft*, 31, 1481 – 1487.

Stoller M. D., Park S., Zhu Y., An J., Ruoff R. S., (2008), "Graphene-based ultracapacitors", *Nano Letters*, 8 (10), 3498-3502.

Su C. Y., Xu Y., Zhang W., Zhao J., Tang X., Tsai C. H., Li L. J., (2009), "Electrical and spectroscopic characterizations of ultra-large reduced graphene oxide monolayers", *Chemistry of Materials*, 21 (23), 5674–5680.

Thakur S., Karak N., (2012), "Green reduction of graphene oxide by aqueous phytoextracts", *Carbon*, 50 (14), 5331-5339.

Tian Z., Xu C., Li J., Zhu G., Shi Z., Lin Y., (2013), "Self-assembled free-standing graphene oxide fibers", *ACS Applied Materials Interfaces*, 5 (4), 1489-1493.

Tiyek İ., Bozdoğan F., (2008), "Poliakrilonitril lif üretiminde koagülasyon banyo sıcaklığının lif içyapısına etkisinin geniş açı x-ışınları difraksiyonu ile incelenmesi", *Tekstil ve Konfeksiyon*, 2 (18), 114-120.

Tiyek, İ., Bozdoğan, F., (2005), "Akrilik lif üretiminde koagülasyon banyosunun önemi", *Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 11 (3), 319-323.

Toh S. Y., Loh K. S., Kamarudin S. K., Daud W. R. W., (2014), "Graphene production via electrochemical reduction of graphene oxide: Synthesis and characterisation", *Chemical Engineering Journal*, 251, 422–434.

Tynl M. Y., Calus W. F., (1975), "Temperature and concentration dependence of mutual diffusion coefficients of some binary liquid systems", *Journal of Chemical & Engineering Data*, 20 (3), 310-316.

Ucar N., Can E., Yuksek İ.O., Olmez M., Onen A., Yavuz N. K., (2017), "The effect of exfoliation and plasma application on the properties of continuous graphene oxide fiber", *Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures*, 25 (10), 570-575.

Ucar N., Gokceli G., Yuksek İ. O., Onen A., Yavuz N. K., (2018), "Graphene oxide and graphene fiber produced by different nozzle size, feed rate and reduction time with vitamin C", *Journal of Industrial Textiles*, 48 (1), 292-303.

Vacchi I. A., Spinato C., Raya J., Bianco A., Moyon C. M., (2016), "Chemical reactivity of graphene oxide towards amines elucidated by solid-state NMR", *Nanoscale*, 8 (28), 13714-13721.

Vigolo B., Penicaud A., Coulon C., Sauder C., Pailier R., Journet C., Bernier P., Poulin P., (2000), "Macroscopic fibers and ribbons of oriented carbon nanotubes", *Science*, 290 (5495), 1331–1334.

Wallace P. R., (1947), "The band theory of graphite", *Physical Review*, 71 (9), 622.

Wang G., Yang J., Park J., Gou X., Wang B., Liu H., Yao J., (2008), "Facile synthesis and characterization of graphene nanosheets", *The Journal of Physical Chemistry C*, 112 (22), 8192–8195.

- Wang R., Xu Z., Zhuang J., Liu Z., Peng L., Li Z., Liu Y., Gao W., Gao C., (2017), "Highly stretchable graphene fibers with ultrafast electrothermal response for low-voltage wearable heaters", *Adv. Electron. Mater.*, 3 (2), 1600425.
- Wang S., Tristan F., Minami D., Fujimori T., Silva R. C., Terrones M., Takeuchi K., Teshima K., Reinoso F.R., Endo M., Kaneko K., (2014), "Activation routes for high surface area graphene monoliths from graphene oxide colloids", *Carbon*, 76, 220-231.
- Wang X., Zhi L., Müllen K., (2008), "Transparent, conductive graphene electrodes for dye-sensitized solar cells", *Nano Letters*, 8 (1), 323-327.
- Wu C., Wang X., Zhuo Q., Sun J., Qin C., Wang J., Dai, L., (2018), "A facile continuous wet-spinning of graphene oxide fibers from aqueous solutions at high pH with the introduction of ammonia", *Carbon*, 138, 292-299.
- Xiang C. S., Young C. C., Wang X., Yan Z., Hwang C. C., Ceriotti G., Lin J., Kono J., Pasquali M., Tour J. M., (2013), "Large flake graphene oxide fibers with unconventional 100% knot efficiency and highly aligned small flake graphene oxide fibers", *Advanced Materials*, 25 (33), 4592–4597.
- Xin G., Yao T., Sun H., Scott S. M., Shao D., Wang G., Lian J., (2015), "Highly thermally conductive and mechanically strong graphene fibers", *Science*, 349 (6252), 1083-1087.
- Xu C., Shi X., Ji A., Shi L., Zhou C., Cui Y., (2015), "Fabrication and characteristics of reduced graphene oxide produced with different green reductants", *PLoS One*. 2015, 10 (12), e0144842.
- Xu S., Yang H., Wang K., Wang B., Xu Q., (2014), "Effect of supercritical CO₂ on fabrication of free-standing hierarchical graphene oxide/carbon nanofiber/polypyrrole film and its electrochemical property", *Physical Chemistry Chemical Physics*, 16, 7350-7357.
- Xu Y., Bai H., Lu G., Li C., Shi G., (2008), "Flexible graphene films via the filtration of water-soluble noncovalent functionalized graphene sheets", *Journal of the American Chemical Society*, 130 (18), 5856–5857.
- Xu Y., Sheng K., Li C., Shi G., (2010), "Self-assembled graphene hydrogel via a one-step hydrothermal process", *ACS Nano*, 4 (7), 4324–4330.
- Xu Z., Gao C., (2011a), "Graphene chiral liquid crystals and macroscopic assembled fibres", *Nature Communications*, 2, 571.
- Xu Z., Gao C., (2011b), "Aqueous liquid crystals of graphene oxide", *ACS Nano*, 5 (4), 2908–2915.
- Xu Z., Gao C., (2014), "Graphene in macroscopic order: liquid crystals and wet-spun fibers", *Accounts of Chemical Research*, 47 (4), 1267–1276.
- Xu Z., Li Z., Sun H., Gao, C., (2013b), "Highly electrically conductive Ag-doped graphene fibers as stretchable conductors", *Advanced Materials*, 25 (23), 3249-3253.

Xu Z., Liu Y., Zhao X., Peng L., Sun H., Xu Y., Ren X., Jin C., Xu P., Wang M., Gao C., (2016), “Ultrastiff and strong graphene fibers via full-scale synergetic defect engineering”, *Advanced Materials*, 28 (30), 6449–6456.

Xu Z., Sun H., Zhao X., Gao C., (2013a), “Ultrastrong fibers assembled from giant graphene oxide sheets”, *Advanced Materials*, 25 (2), 188–193.

Yoon S. S., Lee K. E., Cha H. W., Seong D.G., Um M. K., Byun J. H., Oh Y., Oh J. H., Lee W., Lee J. U., (2015), “Highly conductive graphene/ag hybrid fibers for flexible fiber- type transistors”, *Scientific Reports*, 5, 16366.

Zhan D., Ni Z., Chen W., Sun L., Luo Z., Lai L., Yu T., Wee A. T. S., Shen Z., (2011), “Electronic structure of graphite oxide and thermally reduced graphite oxide”, *Carbon*, 49 (4), 1362–1366.

Zhang L., Shi G., (2011), “Preparation of highly conductive graphene hydrogels for fabricating supercapacitors with high rate capability”, *The Journal of Physical Chemistry C*, 115 (34), 17206–17212 .

Zhang Y., Guo L., Wei S., He Y., Xia H., Chen Q., Sun H., Xiao S., (2010), “Direct imprinting of microcircuits on graphene oxides film by femtosecond laser reduction”, *Nanotoday*, 5 (1), 15–20.

Zhang Y. B., Small J. P., Pontius W. V., Kim P., (2005), “Fabrication and electric-field dependent transport measurements of mesoscopic graphite devices”, *Applied Physics Letters*, 86 (7), 073104.

Zhao G., Li J., Jiang L., Dong H., Wang X., Hu W., (2012), “Synthesizing MnO₂ nanosheets from graphene oxide templates for high performance pseudosupercapacitors”, *Chemical Science*, 3 (2), 433–437.

Zhao X., Xu Z., Zheng B., Gao C., (2013), “Macroscopic assembled, ultrastrong and H₂SO₄-resistant fibres of polymer-grafted graphene oxide”, *Scientific Reports*, 3, 3164.

Zhao X., Zhang Q., Hao Y., Li Y., Fang Y., Chen D., (2010), “Alternate multilayer films of poly(vinyl alcohol) and exfoliated graphene oxide fabricated via a facial layer-by-layer assembly”, *Macromolecules*, 43 (22), 9411–9416

Zhao Y., Jiang C. C., Hu C. G., Dong Z. L., Xue J. L., Meng Y. N., Zheng N., Chen P. W., Qu L. T., (2013), “Large-scale spinning assembly of neat, morphology-defined, graphene-based hollow fibers”, *ACS Nano*, 7 (3), 2406–2412.

Zheng Q., Li Z., Yang J., Kim J., (2014), “Graphene oxide-based transparent conductive films”, *Progress in Materials Science*, 64, 200–247.

Zheng X., Yao L., Mei X., Yu S., Zhang W., Qiu Y., (2016), “Comparing effects of thermal annealing and chemical reduction treatments on properties of wet-spun graphene fibers”, *Journal of Materials Science*, 51 (21), 9889–9901.

Zheng X., Zhang K., Yao L., Qiu Y., Wang S., (2018), “Hierarchically porous sheath-core graphene-based fiber-shaped supercapacitors with high energy density”, *Journal of Materials Chemistry A*, 6 (3), 896–907.

Zhou M., Wang Y., Zhai Y., Zhai J., Ren W., Wang F., Dong S., (2009), “Controlled synthesis of large-area and patterned electrochemically reduced graphene oxide films”, *Chemistry A European Journal*, 15 (25), 6116–6120.

Zhou X., Liu Z., (2010), “A scalable, solution-phase processing route to graphene oxide and graphene ultralarge sheets”. *Chemical Communication*, 46 (15), 2611–2613.

Zhou X., Zhang J., Wu H., Yang H., Zhang J., Guo S., (2011), “Reducing graphene oxide via hydroxylamine: a simple and efficient route to graphene”, *Journal Physical Chemistry C*, 115 (24), 11957-11961.

Zhou Y., Yang J., Cheng X., Zhao N., Sun H., Li D., (2013), “Transparent and conductive reduced graphene oxide/ silver nanoparticles multilayer film obtained by electrical self-assembly process with graphene oxide sheets and silver colloid”, *RSC Advances*, 3 (10), 3391.

Zhu Y., Murali S., Cai W., Li X., Suk J.W., Potts J.R., Ruoff R.S., (2010a), “Graphene and graphene oxide: synthesis, properties, and applications”, *Advanced Materials*, 22 (35), 3906–3924.

Zhu Y., Murali S., Stoller M. D., Velamakanni A., Piner R. D., Ruoff R.S., (2010b), “Microwave assisted exfoliation and reduction of graphite oxide for ultracapacitors”, *Carbon*, 48 (7), 2118–2122.

ÖZGEÇMİŞ

Melik Öksüz, 1986 yılında Erzincan’da doğdu. Lisans eğitimini 2008 yılında Gazi Üniversitesi Çorum Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği bölümünde tamamladı. 2008-2009 yılları arasında askerlik hizmetini tamamlamasının ardından 2010 yılında Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim Dalında yüksek lisans eğitimine başladı. Yüksek lisans eğitimini Doç.Dr. Tunahan Çakır ve Prof. Dr. Hasan Sadıkoğlu danışmanlığında 2012 yılında tamamladı. Aynı yıl Gebze Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim Dalında doktora eğitimine başladı. Doktora eğitimini sırasında 2015-2018 yılları arasında aynı zaman da doktora danışmanı olan Prof.Dr. Hüsnü Yıldırım ERBİL yürütücülüğünde gerçekleştirilen 115M596 numaralı “Grafitten Elde Edilen Grafen Oksit Yolu İle Grafen İplik Üretimi” başlıklı TÜBİTAK projesinde görev aldı. 2013-2018 yılları arasında Gebze Teknik Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümünde araştırma görevlisi olarak çalıştı.

EKLER

Ek A: Tez Çalışması Kapsamında Yapılan Yayınlar

Oksuz M., Erbil H. Y., (2018), “Wet-spun graphene filaments: effect of temperature of coagulation bath and type of reducing agents on mechanical & electrical properties”, RSC Advances, 8 (31), 17443-17452.

