

**GRAFİT OKSİTİN ELEKTROKİMYASAL
İNDİRGENMESİ İLE GRAFEN VE METAL-GRAFEN
KOMPOZİT SENTEZİ**

Hülya ÖZTÜRK DOĞAN

**Doktora Tezi
Kimya Anabilim Dalı
Prof. Dr. Ümit DEMİR
2014**

Her hakkı saklıdır

**ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

DOKTORA TEZİ

**GRAFİT OKSİTİN ELEKTROKİMYASAL İNDİRGENMESİ İLE
GRAFEN VE METAL-GRAFEN KOMPOZİT SENTEZİ**

Hülya ÖZTÜRK DOĞAN

KİMYA ANABİLİM DALI

**ERZURUM
2014**

Her hakkı saklıdır



T.C.
ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ



TEZ ONAY FORMU

**GRAFİT OKSİTİN ELEKTROKİMYASAL İNDİRGENMESİ İLE
GRAFEN VE METAL-GRAFEN KOMPOZİT SENTEZİ**

Prof. Dr. Ümit DEMİR danışmanlığında, Hülya ÖZTÜRK DOĞAN tarafından hazırlanan bu çalışma 24/06/2014 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Kimya Anabilim Dalı'nda Doktora tezi olarak **oybirliği/oy çokluğu (.../...)** ile kabul edilmiştir.

Başkan : Prof. Dr. Atilla AYDINLI

İmza :

Üye : Prof. Dr. Ümit DEMİR

İmza :

Üye : Prof. Dr. Hasan EFEOĞLU

İmza :

Üye : Doç. Dr. Duygu EKİNCİ

İmza :

Üye : Yrd. Doç. Dr. Tuba ÖZNÜLÜER

İmza :

Yukarıdaki sonuç;

Enstitü Yönetim Kurulu 10.07.2014 tarih ve 28/867 nolu kararı ile onaylanmıştır.

Prof. Dr. İhsan EFEOĞLU
Enstitü Müdürü

Bu çalışma TÜBİTAK projeleri kapsamında desteklenmiştir.

Proje No: 112T791

Not: Bu tezde kullanılan özgün ve başka kaynaklardan yapılan bildirişlerin, çizelge, şekil ve fotoğrafların kaynak olarak kullanımı, 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri Kanunundaki hükümlere tabidir.

ÖZET

Doktora Tezi

GRAFİT OKSİTİN ELEKTROKİMYASAL İNDİRGENMESİ İLE GRAFEN VE METAL-GRAFEN KOMPOZİT SENTEZİ

Hülya ÖZTÜRK DOĞAN

Atatürk Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Ümit DEMİR

Farklı grafen sentez yöntemlerine alternatif ve oldukça avantajlı bir teknik olmasından dolayı grafen sentezi Au elektrot kullanılarak GO'nin elektrokimyasal indirgenmesi ile gerçekleştirildi. Au çalışma elektrodunda 0,1 M KNO₃ içeren pH 2 tampon ortamında GO'nin yaklaşık -0,9 V (Ag/AgCl referans) potansiyel değerinde tamamen grafene indirgenebileceği tespit edildi. Elektrokimyasal indirgenme şartlarının optimize edilmesi ile elde edilen grafen filminin atomik ölçekli STM tekniği ile karakterizasyonu literatürde ilk defa gerçekleştirildi. İndirgenme sonrasında FT-IR, Raman, XRD ve XPS gibi teknikler ile yapılan karakterizasyon işlemleri grafit oksit yapısında bulunan oksijen içeren fonksiyonel grupların indirgenme sonrasında yapıdan uzaklaştığını destekledi. Ayrıca tek tabaka metal modifikasyon yöntemi olarak bilinen potansiyel altı depozisyon (UPD) tekniği ile Au elektrot bakır (Cu) ve paladyum (Pd) metal tek tabakaları ile modifiye edildi. Metal atomlarının elektrokimyasal indirgenmede Au elektroda kazandırdığı elektrokatalitik özellikler dönüşümlü voltametri tekniği kullanılarak incelendi. Metal tek tabakası ile modifiye edilen Au elektrotta, GO'nin indirgenme potansiyelinin Cu metal tek tabakasında 240 mV ve Pd metal tek tabakasında ise 340 mV daha pozitifte kaydığı belirlendi. Ayrıca elektrot materyali üzerinde Cu-ERGO ve Pd-ERGO nanokompozitlerinin elektrokimyasal olarak sentezi gerçekleştirildi. Nanokompozit malzemenin dönüşümlü tekrarlanması ile [(-Cu—ERGO-)_n] ve [(-Pd—ERGO-)_n] tabakalı sandviç yapıları sentezlendi. Elektrot materyali yüzeyinde sentezlenen bu kompozit malzemelerin karakterizasyonu XRD, XPS, Raman, STM, SEM ve EDS teknikleri kullanılarak incelendi. Sentezlenen [(-Cu—ERGO-)_n] kompozitinin fotoakım ölçümlerinde akım sergilemesi elde edilen materyalin güneş pilleri gibi alternatif enerji üretme yöntemlerinde elektrot materyali olarak kullanılabileceğini ifade etmektedir. [(-Cu—ERGO-)_n] ve [(-Pd—ERGO-)_n] tabakalı kompozitlerinin her ikisi de alkol yakıt hücrelerinde ve biyosensör uygulamalarında Au elektroda katalitik özellik kazandırmıştır.

2014, 211 sayfa

Anahtar kelimeler: Grafen, Grafen oksit, elektrokimyasal indirgenme, elektrokataliz, nanokompozit

ABSTRACT

Ph.D. Thesis

SYNTHESIS OF METAL-GRAPHENE COMPOSITE and GRAPHENE by ELECTROCHEMICAL REDUCTION of GRAPHITE OXIDE

Hülya ÖZTÜRK DOĞAN

Atatürk University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Chemistry

Supervisor: Prof. Dr. Ümit DEMİR

Due to being an alternative to different graphene synthesis methods and an advantageous technique, synthesis of graphene was carried out by electrochemical reduction of GO on Au electrode. It was determined that GO at about -0,9 V (Ag/AgCl reference) potential value can be reduced to graphene by Au working electrode in pH 2 buffer solution including 0,1 M KNO₃. Graphene film obtained by optimization of electrochemical reduction conditions was for the first time characterized by atomic scale STM image in literature. After reduction, the characterization procedures realized by techniques such as FT-IR, Raman, XRD and XPS supported that functional groups containing oxygen existing in GO were moved away from the structure. In addition, Au electrode was modified using copper (Cu) and palladium (Pd) metal monolayers by means of underpotential deposition (UPD) technique known as monolayer metal modification technique. Electrocatalytic properties that metal atoms bring to Au electrode during electrochemical reduction were tested by cyclic voltammetry. It was determined that GO reduction potential at Au electrode modified by metal monolayer shifted more positively to 240 mV in Cu metal monolayer and to 340 mV in Pd metal monolayer. Besides, Cu-ERGO and Pd-ERGO nanocomposites was electrochemically synthesized at electrode surface. Layered sandwich structures of [(-Cu—ERGO-)_n] and [(-Pd—ERGO-)_n] were obtained by repeated to recycle Cu-ERGO and Pd-ERGO nanocomposites. The characterization of these composite materials synthesized at the surface of electrode material were investigated by using XRD, XPS, Raman, STM, SEM and EDS techniques. The current exhibition of synthesized [(-Cu—ERGO-)_n] composite in photocurrent measurements shows that the obtained material can be used as electrode material in alternative energy production methods such as solar cells. Both [(-Cu—ERGO-)_n] and [(-Pd—ERGO-)_n] layered composites have given to the catalytic properties of Au electrode at alcohol fuel cells and biosensors applications.

2014, 211 pages

Keywords: Graphene, graphene oxide, electrochemical reduction, electrocatalysis, nanocomposite

TEŞEKKÜR

Bu çalışmanın doktora tezi olarak planlanması ve yürütülmesi esnasında ilgi gösteren ve değerli bilgi ve deneyimlerini esirgemeyen danışman hocam Sayın Prof. Dr. Ümit DEMİR’e teşekkür ederim.

Her altı ayda bir yapılan toplantılar ile çalışmamın ilerlemesini sağlayan Tez İzleme Komitesi’nin değerli üyeleri Sayın Prof. Dr. Hasan EFEOĞLU ve Sayın Doç. Dr. Duygu EKİNCİ’ye teşekkür ederim.

Laboratuvar çalışmalarımızın gerçekleşmesi için laboratuvar imkânlarından faydalandığım Atatürk Üniversitesi Fen Fakültesi Dekanlığı’na, Kimya Bölüm Başkanlığı’na, çalışmalarım esnasında büyük desteğini gördüğüm Sayın Yrd. Doç. Dr. Tuba ÖZNÜLÜER’e ve bütün analitik kimya laboratuvarı grup arkadaşlarıma teşekkür ederim.

Desteklerini esirgemeyerek doktora çalışmalarımı yürütmemde katkıları bulunan Sayın Prof. Dr. Yaşar Nuri ŞAHİN’e ve Erzurum Meslek Yüksekokulu Kimya Teknolojisi Programı Bölüm Başkanı Sayın Prof. Dr. Mustafa ERAT’a çok teşekkür ederim.

Bu çalışmayı 112T791 numaralı proje ile maddi olarak destekleyen Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu’na (TÜBİTAK) teşekkür ederim.

Bu tezin başlangıcından sonuna kadar bana her türlü desteği veren eşim Sayın Yavuzhan DOĞAN’a, anneme ve babama teşekkür ederim.

Hülya ÖZTÜRK DOĞAN

Mayıs, 2014

İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
SİMGELER DİZİNİ.....	viii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	x
ÇİZELGELER DİZİNİ	xviii
1. GİRİŞ.....	1
1.1. Grafenin Yapısı	1
1.2. Grafen Sentez Yöntemleri	9
1.2.1. Mikromekanik ayrıştırma	11
1.2.2. Silisyum karbür	12
1.2.3. Kimyasal buhar biriktirme.....	14
1.2.4. Grafit oksit ve grafit oksitin indirgenmesi ile grafen sentezi	15
1.3. Grafenin Kullanıldığı Yerler	23
1.4. Kompozit Malzemeler	25
1.5. Modifiye Elektrotlar	26
2. KAYNAK ÖZETLERİ	30
2.1. GO'ın İndirgenmesi ile Grafen Sentezi.....	30
2.2. Grafenin Kullanım Alanları.....	34
2.2.1. Enerji amaçlı kullanım	34
2.2.2. Sensörlerde kullanımı.....	36
2.3. Grafen-Metal Yapıların Katalitik Etkisi	38
2.4. Grafen Temelli Kompozit Malzemeler	42
3. MATERYAL ve YÖNTEM.....	50
3.1. Materyal.....	50
3.1.1. Elektrokimyasal düzenek	50
3.1.1.a. Potansiyostat	50
3.1.1.b. Elektrotlar	51
3.1.2. Kimyasallar	59

3.2. Yöntemler.....	60
3.2.1. Voltametri.....	60
3.2.2. Potansiyel altı depozisyon (Underpotential Deposition, UPD).....	65
3.2.3. İnfrared (IR) spektroskopisi	67
3.2.4. Raman spektroskopisi.....	70
3.2.5. Elementel analiz yöntemleri	72
3.2.5.a. Enerji dağılımlı spektroskopi (EDS)	73
3.2.5.b. X-Ray fotoelektron spektroskopisi (XPS).....	73
3.2.6. X-Ray kırınım spektroskopisi (XRD)	76
3.2.7. Yüzey morfolojisi inceleme yöntemleri	78
3.2.7.a. Taramalı tünelleme mikroskobu (STM)	79
3.2.7.b. Taramalı elektron mikroskobu (SEM)	82
4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA.....	86
4.1. Grafit Oksitin Sentezi	86
4.1.1. Hummers yöntemi ile GO sentezi	86
4.1.1.a. Ön oksidasyon basamağı	86
4.1.1.b. GO'e yükseltgenme	87
4.1.2. Ozonlama yöntemi ile GO sentezi.....	88
4.2.1. GO'in FTIR analizi	88
4.2.2. GO'in raman analizi	89
4.2.3. GO'in XRD analizi.....	92
4.2.4. GO'in XPS analizi.....	93
4.3. Ozonlanma yöntemi ile sentezlenen GO'in karakterizasyonu	94
4.3.1. OG'in XRD analizi.....	95
4.3.2. OG'in FTIR analizi	96
4.4. Kimyasal Oksitlenmiş GO'in Elektrokimyasal İndirgenmesi.....	97
4.4.1. Doğrudan GO'in sulu süspansiyonundan elektrokimyasal indirgenmesi	99
4.4.2. Adsorplanmış GO'in elektrokimyasal indirgenmesi	100
4.5. OG'in Elektrokimyasal İndirgenmesi	101
4.5.1. Doğrudan OG'in elektrokimyasal indirgenmesi	102
4.5.2. Adsorplanmış OG'in elektrokimyasal indirgenmesi	103
4.6. Elektrokimyasal İndirgenmiş Grafit Oksit'in (ERGO) Karakterizasyonu	104

4.6.1. ERGO'nun spektroskopik karakterizasyonu	104
4.6.1.a. ERGO'nun FTIR analizi.....	104
4.6.1.b. ERGO'nun Raman analizi.....	106
4.6.1.c. ERGO'nun XRD analizi.....	107
4.6.1.d. XPS spektroskopisi.....	108
4.6.2. ERGO'nun morfolojik ve yapısal karakterizasyonu	110
4.7. OG'nin İndirgenmesi ile Sentezlenen EROG'nin Karakterizasyonu	121
4.7.1. EROG'nin spektroskopik karakterizasyonu	121
4.7.1.a. EROG'nin FTIR analizi.....	121
4.7.1.b. EROG'nin XRD analizi.....	123
4.7.2. EROG'nin morfolojik karakterizasyonu	123
4.8. Au Elektrodun Bakır ve Palladyum Metal Tek Tabakaları ile Modifiye Edilmesi	127
4.8.1. Au elektrodun Cu tek tabakası ile modifikasyonu	127
4.8.2. Au elektrodun Pd tek tabakası ile modifikasyonu.....	132
4.9. Metal Tek Tabakalarının GO'nin Elektrokimyasal İndirgenmesindeki Katalitik Etkileri	137
4.9.1. Cu metal tek tabakası ile modifiye edilmiş Au elektrotta GO'nin elektrokimyasal indirgenmesi.....	138
4.9.2. Pd metal tek tabakası ile modifiye edilmiş Au elektrotta GO'nin elektrokimyasal indirgenmesi.....	142
4.10. Metal Atomik Tek Tabakaları ile Modifiye Edilen Au Elektrotta GO'nin İndirgenme Ürünün Karakterizasyonu.....	147
4.10.1. Au/Cu elektrotta GO'nin indirgenme ürününün karakterizasyonu	147
4.10.2. Au/Pd elektrotta GO'nin indirgenme ürününün karakterizasyonu.....	150
4.11. Altın-Metal-Elektrokimyasal İndirgenmiş Grafen Oksit Nanokompozitlerinin Elektrokimyasal Sentezi.....	151
4.11.1. Altın-Bakır-ERGO nanokompozitlerinin elektrokimyasal sentezi	152
4.11.2. Altın-Palladyum-ERGO nanokompozitlerinin elektrokimyasal sentezi	153
4.12. Altın-Metal-ERGO Nanokompozitlerinin Karakterizasyonu	155
4.12.1. $[(-\text{Cu}-\text{ERGO})_n]$ nanokompozitlerinin karakterizasyonu	155
4.12.1.a. $[(-\text{Cu}-\text{ERGO})_n]$ nanokompozitlerinin spektroskopik karakterizasyonu	155

4.12.1.b. [(-Cu—ERGO-) _n] nanokompozitlerinin morfolojik karakterizasyonu	161
4.12.2. Altın-Palladyum-ERGO nanokompozitlerinin karakterizasyonu	165
4.12.2.a. [(-Pd—ERGO-) _n] nanokompozitlerinin XRD analizi	166
4.12.2.b. [(-Pd—ERGO-) _n] nanokompozitlerinin morfolojik karakterizasyonu.....	169
4.13. Bakır- ERGO kompozitlerinin fotoelektrokimyasal karakterizasyonu	172
4.14. Alkol Yakıt Hücrelerinde Elektrot Malzemesi Olarak Kompozit Kullanımı..	175
4.14.1. Metanol Yakıt Hücrelerinde Kompozit Kullanımı.....	175
4.14.1.a. Cu-ERGO kompozitinin kullanımı.....	175
4.14.1.b. Pd-ERGO kompozitinin kullanımı.....	179
4.14.2. Etanol yakıt hücrelerinde kompozit kullanımı	182
4.14.2.a. Cu-ERGO kompozitinin kullanımı.....	182
4.14.2.b. Pd-ERGO kompozitinin kullanımı	185
4.15. Biyosensör Olarak Kompozit Kullanımı	188
4.15.1.a. Cu-ERGO kompozitinin kullanımı.....	189
4.15.1.b. Pd-ERGO kompozitinin kullanımı	196
5. SONUÇ	201
KAYNAKLAR	205
ÖZGEÇMİŞ	212

SİMGELER DİZİNİ

A	Alan
A	Amper
Å	Angstrom
C	İletkenin bileşimine bağlı bir sabit
C	Konsantrasyon
cm	Santimetre
d	Tipin ucundaki en alt atom ile numunedeki en yüksek atom arasındaki uzaklık
D	Difüzyon Katsayısı
d	Ortalama partikül boyutu
e	Elektron
E	Enerji
E _b	Bağlanma enerjisi
E _k	Kinetik enerji
E _{pa}	Anodik pik potansiyeli
E _{pc}	Katodik pik potansiyeli
eV	Elektron volt
F	Faraday sabiti
g	Gram
h	Planck sabiti
I _p	Pik akımı
I _t	Tünelleme akımı
I _a	Anodik pik akımı
I _k	Katodik pik akımı
K	Kelvin
M	Molar
m	Kütle
meV	Milielektron volt
mg	Miligram

mL	Mililitre
mm	Milimetre
mM	Milimolar
mV	Milivolt
n	Elektron sayısı
nA	Nanoamper
nm	Nanometre
°	Derece
p	Momentum
Q	Yük
R	Gaz sabiti
s	Saniye
T	Sıcaklık
t	Zaman
V	Volt
v_F	Fermi Hızı
$\beta_{1/2}$	Kırınım pikinin yarı pik genişliğinin θ cinsinden açı değeri
ΔE_p	Pik potansiyelleri farkı
λ	Dalga boyu
μ	Mikro
μA	Mikroamper
μm	Mikrometre
v	Tarama Hızı

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1. Grafit (a) ve Grafen (b) yapıları	1
Şekil 1.2. Grafen ve grafen temelli fulleren, nanotüp ve grafit yapıları	2
Şekil 1.3. Karbon atomunun sp^2 hibrit orbitalleri	4
Şekil 1.4. Grafenin dalgalı yapısı.....	5
Şekil 1.5. a) Geleneksel 2 boyutlu yarıiletkenlerin b) sıfır-boşluk (zero-gap) yarıiletken olan grafenin enerji dağılımları	6
Şekil 1.6. Parçacıkların enerji hesaplamalarında kullanılan eşitlikler	7
Şekil 1.7. Grafenin optik geçirgenliğini gösteren resim	8
Şekil 1.8. Grafen sentezi ile ilgili kullanılan yöntemler	9
Şekil 1.9. Grafen sentez yöntemlerinin şematik gösterimi	10
Şekil 1.10. Mikromekanik ayrıştırma yöntemi ile grafen sentezi	12
Şekil 1.11. SiC'den grafen elde edilmesi	13
Şekil 1.12. CVD yöntemi ile grafen sentezi	14
Şekil 1.13. GO'in oksijen grupları ve su arasındaki hidrojen bağı için önerilen bağlanma şekli.....	17
Şekil 1.14. GO'in farklı çözücülerdeki çözünmesinin fotoğrafı.....	18
Şekil 1.15. GO için önerilen yapılar	19
Şekil 1.16. TiO_2 kullanılarak GO'in fotokatalitik indirgenmesi.....	22
Şekil 2.1. İki farklı yöntem ile indirgenmiş grafen yapılarının karşılaştırılması	31
Şekil 2.2. GO'in hazırlanması ve grafen oksit nanotabakalarının indirgenmesi	32
Şekil 2.3. Grafen (a) ve grafit (b) elektrotların Li içeren çözeltideki elektrokimyasal davranışları	35
Şekil 2.4. Grafen elektrodun glukoz oksidaz ortamındaki elektrokimyasal davranışı ...	37
Şekil 2.5. 1 M Na_2SO_4 çözeltisinde a) RGO, b) Cu metal partikülleri ve c) Cu nanoçubukları-RGO modifiye edilmiş İTO elektrotların fotoakım cevapları	46
Şekil 2.6. RGO/Cu NW filmlerin sentezi	47
Şekil 2.7. Co_3O_4 /grafen kompozitlerinin sentezine ait şematik gösterim	49
Şekil 3.1. Bir potansiyostat düzeneği.....	51

Şekil 3.2. Voltametrik teknikte kullanılan potansiyostat hücresi ve elektrot materyalleri.....	52
Şekil 3.3. İdeal polarize (a) ve ideal polarize olmayan (b) elektrotlar için akım potansiyel diyagramları	53
Şekil 3.4. Bir gümüş/gümüş klorür referans elektrot	55
Şekil 3.5. Au(111) kristal yapısına sahip alttaşın hazırlanışı.....	57
Şekil 3.6. Au(111) alttaş yüzeyinin atomik boyutta (a) ve 0,25x0,25 µm ölçüsünde (b) alınan STM görüntüleri	59
Şekil 3.7. Voltametrik tekniklerin potansiyel tarama programları ve voltamogramları / polarogramları	61
Şekil 3.8. Dönüşümlü, dönüşümsüz ve yarı dönüşümlü voltamogramlar	63
Şekil 3.9. Katalitik tepkimelerde akım fonksiyonun tarama hızı ile değişimi.....	65
Şekil 3.10. Potansiyel altı depozisyon (UPD) ve yığın depozisyonun şematik görünüşü	66
Şekil 3.11. Bütanoik asidin IR spektrumu	70
Şekil 3.12. Stokes ve anti-Stokes türü Raman saçılması olaylarının molekül enerji diyagramı ile açıklanması.....	72
Şekil 3.13. XPS yönteminin temel prensibi	75
Şekil 3.14. X-ışınlarının bir kristalde kırınımı.....	78
Şekil 3.15. STM cihaz bileşenleri	80
Şekil 3.16. STM tekniğinde kullanılan sabit akım ve sabit yükseklik modları	82
Şekil 3.17. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) kolonu.....	83
Şekil 3.18. Elektron demeti ile numune arasındaki etkileşim.....	85
Şekil 4.1. GO sentezinin şematik gösterimi.....	87
Şekil 4.2. Grafit ve GO'nin FTIR spektrumu	89
Şekil 4.3. a) E _{2g} bağ-gerilmesi G modu b) A _{1g} düzlem dışı gerilmesi D modu	90
Şekil 4.4. GO'nin Raman spektrumu.....	91
Şekil 4.5. İşlem yapılmamış grafit ve GO'nin XRD spektrumları	92
Şekil 4.6. GO'nin C1s XPS spektrumu ve türlerin yüzde dağılımları.....	94
Şekil 4.7. OG'nin XRD spektrumu.....	96
Şekil 4.8. OG'nin FTIR spektrumu.....	97

Şekil 4.9. Au elektrot üzerinde GO süspansiyonunda GO'nin doğrudan indirgenmesine ait voltamogram. Tarama hızı $v=100 \text{ mV.s}^{-1}$	99
Şekil 4.10. GO adsorplanmış Au ve boş Au elektrotların 0.1M KNO_3 çözeltisindeki voltamogramları. Tarama hızı 100 mV.s^{-1}	101
Şekil 4.11. Au elektrot kullanılarak doğrudan OG'in süspansiyonundan indirgenmesine ait voltamogramı. Tarama hızı 100 mV.s^{-1}	102
Şekil 4.12. OG adsorplanmış Au elektrodun 0,1M KNO_3 çözeltisindeki voltamogramı. Tarama hızı 100 mV.s^{-1}	103
Şekil 4.13. GO'nin değişik sürelerde elektrokimyasal indirgenmesine ait FTIR spektrumları.....	105
Şekil 4.14. Elektrokimyasal olarak indirgenmiş GO'nin Raman spektrumu	107
Şekil 4.15. İşlem yapılmamış grafit, GO ve ERGO'nin XRD spektrumları	108
Şekil 4.16. GO ve ERGO'nin C_{1s} XPS spektrumları ve bağlanma enerjilerinin yüzde dağılımları	109
Şekil 4.17. Doğrudan indirgenme ile sentezlenen ERGO'nin STM görüntüleri.....	111
Şekil 4.18. Daldırma yöntemiyle sentezlenen ERGO'nin STM görüntüleri.....	113
Şekil 4.19. a) Au(111) alttaş yüzeyine depozit edilen ERGO filminin geniş ölçekli STM görüntüsü b) Boşluk kusurları (A) ve adsorplanmış atomları (adatom) (B) gösteren atomik boyutlu STM görüntüsü	115
Şekil 4.20. a) Au(111) adımlarının yakından alınan atomik boyutlu STM görüntüsü b) Au(111) yüzeyine adsorplanmış ERGO'nin büyük ölçekli STM görüntüsü c) Au(111) yüzeyindeki ERGO'nin atomik boyutlu STM görüntüsü.....	117
Şekil 4.21. Literatürde grafen tabakasındaki karbon atomları arasındaki mesafe (Stolyarova <i>et al.</i> 2008).....	118
Şekil 4.22. ERGO filminin atomik boyutlu STM görüntüsünde (siyah çizgi ile yükseklik profili ölçümü şeklin alt tarafında gösterilmiştir) yaklaşık 1,45 nm civarında (solda) periyodik olarak Moiré yapıları ve Au(111) yüzeyinde grafenin Moiré yapısının atomik modelleme ile çizimi (sağda)	120
Şekil 4.23. OG ve EROG'nin FTIR spektrumları.....	122
Şekil 4.24. OG'nin elektrokimyasal indirgenme öncesi ve sonrası alınan XRD spektrumları.....	123

Şekil 4.25. Doğrudan OG'in elektrokimyasal indirgenmesine ait STM görüntüleri.	125
Şekil 4.26. Au yüzeyinde adsorplanmış EROG'in STM görüntüsü ve yükseklik profili.....	126
Şekil 4.27. 1,0 mM CuSO ₄ ve 0,05 M H ₂ SO ₄ elektrolitinde UPD potansiyel aralığında Au elektrodun elektrokimyasal davranışı. $v=50 \text{ mV.s}^{-1}$	128
Şekil 4.28. 1,0 mM CuSO ₄ ve 0,05 M H ₂ SO ₄ elektrolitinde bulk potansiyel aralığında Au elektrodun elektrokimyasal davranışı. $v=50 \text{ mV.s}^{-1}$	129
Şekil 4.29. Au elektrodun Cu çözeltisinde farklı tarama hızlarında alınan voltamogramları. $v=5, 10, 25, 50, 75, 100, 150, 200$ ve 300 mV.s^{-1}	130
Şekil 4.30. Pik akımı-tarama hızı ve pik akımı- $v^{2/3}$ grafikleri	130
Şekil 4.31. a) Modifiye edilmemiş Au (111) elektrodun b) Cu metal tek tabakası ile modifiye edilmiş Au (111) elektrodun STM görüntüsü ve yükseklik profili.....	132
Şekil 4.32. Au elektrodun 2,0 mM Pd(NO ₃) ₂ içeren 0,1 M HCl çözeltisinde alınan dönüşümlü voltamogramı. $v=10 \text{ mVs}^{-1}$	133
Şekil 4.33. 2,0 mM Pd(NO ₃) ₂ içeren 0,1 M HCl çözeltisinde Au elektrodun dönüşümlü voltamogramı. $v=10 \text{ mVs}^{-1}$	134
Şekil 4.34. UPD potansiyel bölgesinde farklı tarama hızları ile alınan voltamogramlar	135
Şekil 4.35. Au elektrot ile Pd ²⁺ çözeltisinde gözlenen katodik pik akımının tarama hızı bağımlılıkları	135
a) Pik akımı-tarama hızı (i_p-v) grafiği. b) $i_p-v^{2/3}$ grafikleri	135
Şekil 4.36. Pd metal tek tabakası ile modifiye edilmiş Au elektrodun STM görüntüsü ve yükseklik profili.....	136
Şekil 4.37. UPD Cu modifiye edilmiş Au elektrodun GO'li ve GO'siz çözeltilerdeki voltamogramları. $v=100 \text{ mV.s}^{-1}$	139
Şekil 4.38. Cu metal tek tabakası ile modifiye edilmiş ve edilmemiş Au elektrotların GO çözeltisindeki elektrokimyasal davranışları. $v=100 \text{ mV.s}^{-1}$	140
Şekil 4.39. Farklı sürelerde Cu biriktirilmiş Au elektrotların GO içeren süspansiyondaki voltamogramları. $v=100 \text{ mV.s}^{-1}$	141
Şekil 4.40. UPD ve yığın Cu metal atomları ile modifiye edilmiş ve edilmemiş Au elektrotların GO çözeltisindeki voltamogramları. $v=100 \text{ mV.s}^{-1}$	142

Şekil 4.41. Pd modifiye edilmiş Au elektrodun GO içeren ve içermeyen KNO_3 çözeltisindeki elektrokimyasal davranışı. $v=100 \text{ mVs}^{-1}$	143
Şekil 4.42. Çıplak Au ve tek tabaka Pd ile kaplı Au elektrodun GO çözeltisindeki elektrokimyasal davranışı. $v=100 \text{ mVs}^{-1}$	144
Şekil 4.43. Farklı sürelerde Pd depozit edilmiş Au elektrotların GO süspansiyonunda alınan dönüşümlü voltamogramları. $v=100 \text{ mVs}^{-1}$	145
Şekil 4.44. UPD ve yığın Pd modifiye edilmiş ve edilmemiş Au elektrotların GO süspansiyonundaki voltamogramları. $v=100 \text{ mVs}^{-1}$	146
Şekil 4.45. UPD Cu modifiye edilmiş Au elektrotta GO'ın zamana bağlı indirgenmesinin IR spektrumları.....	148
Şekil 4.46. UPD Cu modifiye Au elektrotta gerçekleştirilen GO indirgenme ürününün XRD spektrumu	149
Şekil 4.47. Au/Pd elektrot yüzeyinde zamanla GO indirgenmesine ait IR spektrumu.	150
Şekil 4.48. Au/Pd elektrotta GO'ın indirgenme ürününün XRD spektrumu.....	151
Şekil 4.49. Tabakalı $[(-\text{Cu}-\text{ERGO})_n]$ nanokompozitinin Au elektrot yüzeyinde birikmesine ait sıyrılma voltamogramları	153
Şekil 4.50. Tabakalı $[(-\text{Pd}-\text{ERGO})_n]$ nanokompozitlerinin Au elektrot yüzeyinde büyümesine ait sıyrılma voltamogramları.....	154
Şekil 4.51. 100 tabaka $[(-\text{Cu}-\text{ERGO})_n]$ kompozitlerin XRD spektrumu	155
Şekil 4.52. Cu-ERGO kompoziti için alınan XPS spektrumu ve C_{1s} yüzde dağılımları	158
Şekil 4.53. $[(-\text{Cu}-\text{ERGO})_n]$ nanokompozitine ait Raman spektrumu	159
Şekil 4.54. $[(-\text{Cu}-\text{ERGO})_n]$ kompoziti için alınan EDS spektrumu ve elementel dağılımı.....	160
Şekil 4.55. $[(-\text{Cu}-\text{ERGO})_n]$ kompozitlerinin farklı tabaka sayılarında yüzeyde biriktirilmelerine ait STM görüntüleri.....	164
Şekil 4.56. $[(-\text{Cu}-\text{ERGO})_n]$ kompozitleri için alınan SEM görüntüsü	165
Şekil 4.57. $[(-\text{Pd}-\text{ERGO})_n]$ kompozitinin XRD spektrumu	166
Şekil 4.58. $[(-\text{Pd}-\text{ERGO})_n]$ kompozitine ait XPS spektrumları	168
Şekil 4.59. $[(-\text{Pd}-\text{ERGO})_n]$ kompozitine ait EDS spektrumu ve elementel dağılımı.....	169
Şekil 4.60. $[(-\text{Pd}-\text{ERGO})_n]$ kompozitine ait STM görüntüleri.....	171

Şekil 4.61. Au elektrot üzerinde sentezlenen 50 tabaka $[(-Pd-ERGO)_n]$ kompozitine ait SEM görüntüsü.....	172
Şekil 4.62. $[(-Cu-ERGO)_n]$ kompoziti için alınan fotoluminesans spektrumu	173
Şekil 4.63. $[(-Cu-ERGO)_n]$ kompozitine ait ışık uyarmasına bağlı olarak alınan akım-zaman grafiği	174
Şekil 4.64. Cu-ERGO kompoziti ile modifiye edilmiş Au elektrodun 1,0 M metanol içeren ve içermeyen 0,5 M NaOH çözeltilerinde alınan voltamogramlar..	176
Şekil 4.65. 1,0 M metanol içeren 0,5 M NaOH çözeltisinde Au, Au-Cu ve Au-Cu-ERGO elektrotlarda alınan voltamogramlar	177
Şekil 4.66. Farklı metanol konsantrasyonları için Au, Au-Cu ve Au-Cu-ERGO elektrotlarda gözlenen maksimum pik akımları-konsantrasyon grafikleri.	178
Şekil 4.67. 1,0 M metanol içeren 0,5 M NaOH çözeltisinde Au, Au-Cu ve Au-Cu-ERGO elektrotlar için pik akımının tarama hızının karekökü ile değişim grafikleri	178
Şekil 4.68. 1,0 M metanol içeren 0,5 M NaOH çözeltisinde Au, Au-Cu ve Au-Cu-Gr elektrotlar ile alınan konoamperomogramlar	179
Şekil 4.69. Pd-ERGO kompozitinin 1,0 M metanol içeren ve içermeyen 0,5 M NaOH çözeltilerindeki voltamogramları	180
Şekil 4.70. 1,0 M metanol içeren 0,5 M NaOH çözeltisinde Au, Au-Pd ve Au-Pd-ERGO elektrotların voltamogramları.....	181
Şekil 4.71. Farklı metanol konsantrasyonları için Au, Au-Pd ve Au-Pd-ERGO elektrotlarda gözlenen maksimum pik akımları-konsantrasyon grafikleri.	181
Şekil 4.72. 1,0 M metanol içeren 0,5 M NaOH çözeltisinde Au, Au-Pd ve Au-Pd-ERGO elektrotlar için pik akımının tarama hızının karekökü ile değişim grafikleri	182
Şekil 4.73. Cu-ERGO kompoziti ile modifiye edilmiş Au elektrodun 1,0 M etanol içeren ve içermeyen 0,5 M NaOH çözeltilerinde alınan voltamogramlar..	183
Şekil 4.74. 1,0 M etanol içeren 0,5 M NaOH çözeltisinde Au, Au-Cu ve Au-Cu-ERGO elektrotlarda alınan voltamogramlar	184
Şekil 4.75. Cu-ERGO kompoziti için 1,0 M etanol içeren 0,5 M NaOH çözeltisinde farklı konsantrasyonlarda alınan voltamogramlarda elde edilen pik akımı-konsantrasyon grafiği.....	184

Şekil 4.76. Cu-ERGO kompoziti için 1,0 M etanol çözeltisinde farklı tarama hızları ile alınan voltamogramlarda elde edilen pik akımı- $v^{1/2}$ grafiği.....	185
Şekil 4.77. Pd-ERGO kompoziti ile modifiye edilmiş Au elektrodun 1,0 M etanol içeren ve içermeyen 0,5 M NaOH çözeltisinde alınan voltamogramlar..	186
Şekil 4.78. 1,0 M etanol içeren 0,5 M NaOH çözeltisinde Au, Au-Pd ve Au-Pd-ERGO elektrotlarda alınan voltamogramlar.....	187
Şekil 4.79. Farklı etanol konsantrasyonları için Au-Pd-ERGO elektrotlarda gözlenen maksimum pik akımları-konsantrasyon grafikleri.....	187
Şekil 4.80. Pd-ERGO kompoziti için 1,0 M etanol çözeltisinde farklı tarama hızları ile alınan voltamogramlarda elde edilen pik akımı- $v^{1/2}$ grafiği.....	188
Şekil 4.81. Cu-ERGO kompozitinin 10,0 mM DA içeren ve içermeyen pH 7 fosfat tamponundaki voltamogramları	189
Şekil 4.82. 10 mM DA içeren pH 7 fosfat tamponunda Au, Au-Cu ve Au-Cu-ERGO elektrotların voltamogramları.....	190
Şekil 4.83. Cu-ERGO kompozitinin 10 mM AA içeren ve içermeyen pH 7 tamponundaki voltamogramları	191
Şekil 4.84. 10 mM AA içeren pH 7 fosfat tamponunda Au, Au-Cu ve Au-Cu-ERGO elektrotların voltamogramları.....	192
Şekil 4.85. 1mM DA ve 100 mM AA içeren karışım çözeltisinde Au, Au-Cu ve Au-Cu-ERGO elektrotların voltamogramları.....	193
Şekil 4.86. 10 mM H ₂ O ₂ içeren pH 7 tamponunda Au, Au-Cu ve Au-Cu-ERGO elektrotların voltamogramları.....	194
Şekil 4.87. 10 mL pH 7 fosfat tamponuna 10,0 mM H ₂ O ₂ 'in 500 µL sabit eklenmesi ile alınan amperometrik cevaplar	195
Şekil 4.88. Au, Au-Cu ve Au-Cu-ERGO elektrotların H ₂ O ₂ 'in pH 7 fosfat tamponunda farklı konsantrasyonlarda eklenmesine ait amperometrik cevap.....	196
Şekil 4.89. Au, Au-Pd ve Au-Pd-ERGO elektrotların 10 mM DA içeren pH 7 fosfat tamponundaki voltamogramları	197
Şekil 4.90. Au, Au-Pd ve Au-Pd-ERGO elektrotların 10 mM AA içeren pH 7 fosfat tamponundaki voltamogramları	198

Şekil 4.91. 1mM DA ve 100 mM AA içeren karışım çözeltisinde Au, Au-Pd ve Au-Pd-ERGO elektrotların voltamogramları	199
Şekil 4.92. Pd-ERGO kompozitinin H ₂ O ₂ pH 7 sadece Na ₂ HPO ₄ tamponunda voltamogramları	200

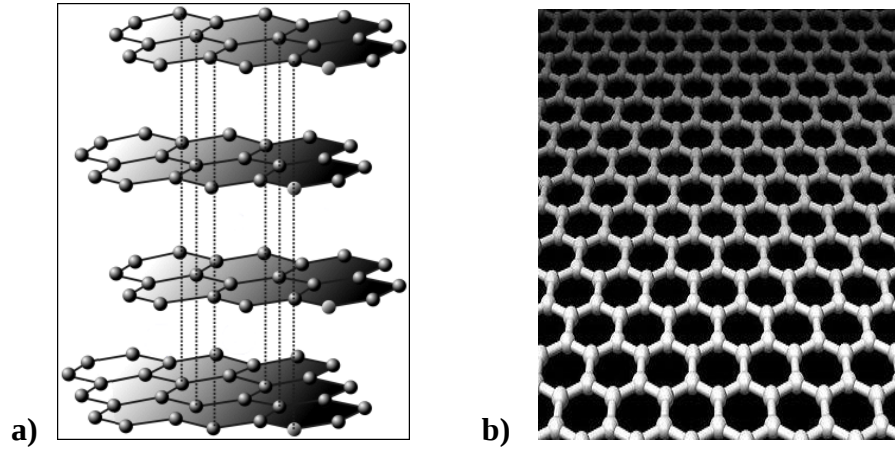
ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 1.1. Bazı karbon allotroplarının fiziksel özellikleri	3
Çizelge 1.2. Grafen üretimde yaygın olarak kullanılan tekniklerin avantaj ve dezavantajları	15
Çizelge 3.1. Tepkime tanılama testleri	63

1. GİRİŞ

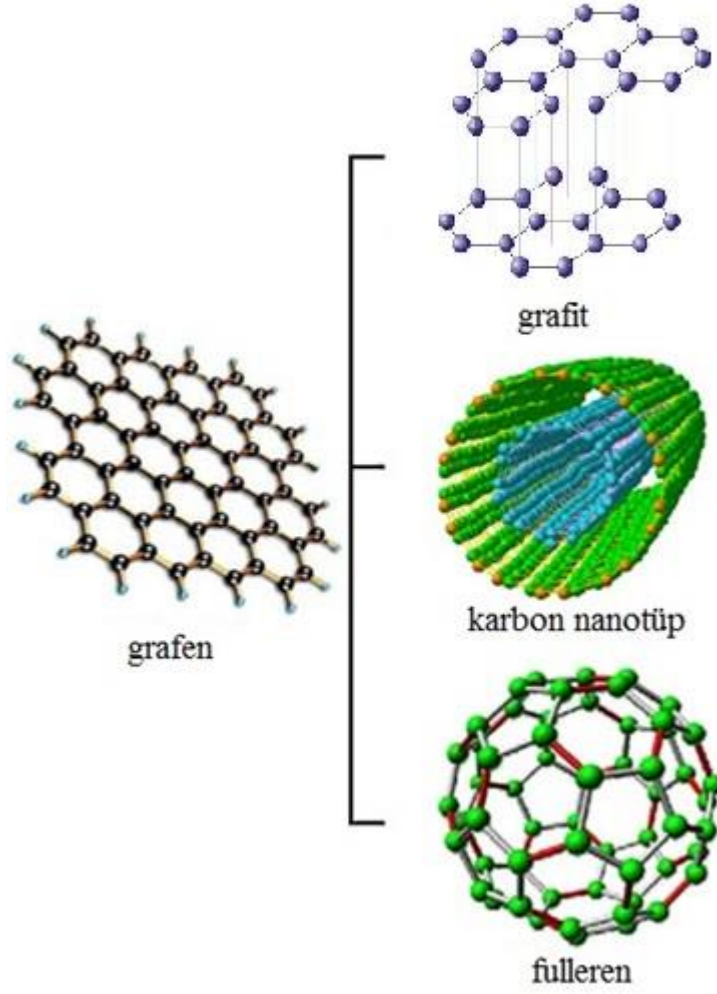
1.1. Grafenin Yapısı

Karbonun doğada bulunan allotropları bilindiği gibi grafit ve elmadır (Anonymous 2014a). Grafit karbonun allotropları arasında elektriksel iletkenliğe sahiptir ve oldukça düzenli bir yapısı vardır. Grafitte karbon atomları iki boyutlu düzlemde üst üste yığılmış levhalar şeklindedir. Grafen ise bu levhalardan sadece tek bir tabakasına verilen isimdir. Grafit ve grafenin arasındaki farkı anlamak için yapısal düzenlenmeleri Şekil 1.1'de gösterilmektedir (Anonymous 2014b).



Şekil 1.1. Grafit **(a)** ve Grafen **(b)** yapıları

Grafen, 2004 yılında izole edilmesinden (Novoselov *et al.* 2004) bu güne kadar, birçok üstün elektriksel, mekaniksel, termal ve optik özelliklerinden dolayı bilimsel ve teknolojik alanda çok büyük ilgi görmeye başlamış böylece bilim dünyasının son zamanlarının parlayan yıldızı olmuştur.



Şekil 1.2. Grafen ve grafen temelli fulleren, nanotüp ve grafit yapıları

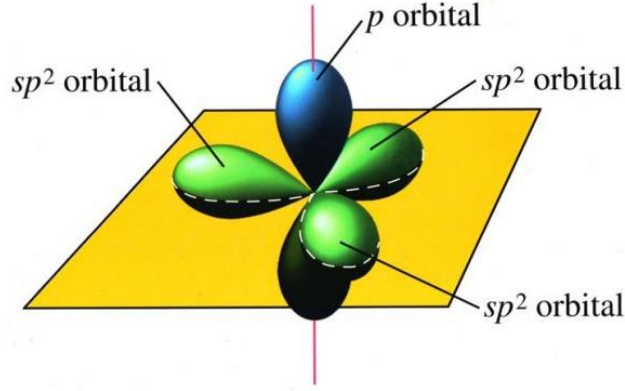
İki boyutlu malzeme olan grafen, diğer tüm boyutlardaki grafitik materyaller için bir yapıtaşı olarak düşünülebilir. Şekil 1.2’de gösterildiği gibi, grafen temel yapısı kullanılarak farklı malzemeler geliştirilebilmektedir. Grafen temelli malzemeler içerisinde en çok bilinenleri fulleren, karbon nanotüp ve grafitir. Grafen kendi içerisinde küp oluşturacak şekilde katlanırsa fulleren yapısı elde edilir. Fullerenler sıfır boyutlu yapılar olarak bilinmektedirler. Eğer grafen yapısı kendi ekseninde sarılır ise nanotüpler oluşur. Nanotüpler bir boyutlu yapılardır. Birden fazla grafen tabakası üst üste dizilirse grafit yapısı elde edilir. Grafit üç boyutlu bir malzemedir. Özellikle grafen tabakasının farklı şekillerde katlanmasıyla elde edilen sıfır, bir ve iki boyutlu yapılar kuantum sınırlama etkisine sahip olduklarından elektronik araştırma alanında oldukça yoğun ilgi görmektedirler. Grafen yüksek elektrik ve termal iletkenlikte, kuantum Hall

etkisine sahip, yarı metal veya sıfır bant enerjili yarıiletken, transparan, esnek, hafif ve çok kuvvetli gibi daha bir çok araştırma konusu olan özelliklerinden dolayı, oldukça fazla kullanım alanına sahip gelecek için umut verici bir malzeme olarak değerlendirilmektedir (Rao *et al.* 2009). Hatta grafen tabakasının genişliği ve hazırlanış biçimi (zig-zag veya sandalye) ayarlanarak ona farklı fiziksel özellikler kazandırmak mümkündür. Ayrıca grafenden oluşturulan malzemelerin elektronik özelliklerinin malzemeyi oluşturan tabaka sayısına da bağlı olduğu, tabaka sayısı kontrol edilerek özelliklerin kontrol edilebileceği gösterilmiştir. Örneğin, çok tabakalı grafen bir metalik iletken olmasına karşın tek tabaka grafen bir yarı iletkendir (Alwarappan *et al.* 2012). Diğer karbon allotroplarının bazı fiziksel özellikleri Çizelge 1.1’de karşılaştırılmıştır (Wu *et al.* 2012).

Çizelge 1.1. Bazı karbon allotroplarının fiziksel özellikleri

Karbon Allotropları	Grafit	Elmas	Fulleren (C ₆₀)	Karbon nanotüp	Grafen
Hibrit Şekli	sp ²	sp ³	Çoğunlukla sp ²	Çoğunlukla sp ²	sp ²
Kristal Sistemi	Hekzagonal	Oktahedral	Tetragonal	İkosahedral	Hekzagonal
Boyut	Üç	Üç	Sıfır	Bir	İki
Yüzey Alanı (m ² g ⁻¹)	~10-20	20-160	80-90	~1300	~1500
Yoğunluk(gcm ⁻³)	2,09-2,23	3,5-3,53	1,72	>1	>1
Termal İletkenlik (Wm ⁻¹ K ⁻¹)	1500-2000, 5-10	900-2320	0,4	3500	4840-5300
Sertlik	Yüksek	Ultra yüksek	Yüksek	Yüksek	En yüksek
Elektronik Özellikleri	Elektriksel iletken	Yalıtkan, yarıiletken	Yalıtkan	Metalik ve yarı-iletken	Yarı-metal,
Elektriksel İletkenlik (Scm ⁻¹)	Anisotropik 2,3.10 ⁴	–	10 ⁻¹⁰	Yapıya bağlı	2000
Esneklik	Elastik olmayan esnek	–	Elastik	Elastik esnek	Elastik esnek
Optiksel Özellikleri	Tek eksenli	İzotropik	Doğrusal olmayan optik cevap	Yapıya bağlı özellikler	%97,7 optiksel geçirgenlik

Karbon atomlarının elektron dizilişı $1s^2 2s^2 2p^2$ şeklindedir. Karbon atomlarının son yörüngesinde yer alan dört değerlik elektronları kendi aralarında sp , sp^2 ve sp^3 hibritlerini oluşturabilmektedirler. Grafen bal peteği kristal örgüsü şeklinde düzenlenmiş sp^2 -karbon atomlarının tek atom kalınlığındaki düzlemsel yapısına sahiptir. Grafendeki karbon atomlarının bir tane s ve iki tane p orbitallerinin birleşimi ile 120° derece açılı üç adet sp^2 melezleşmesi yaparken boşta kalan p_z orbitalleri de grafen malzemesine sıra dışı özellikler kazandırmaktadır (Şekil 1.3).

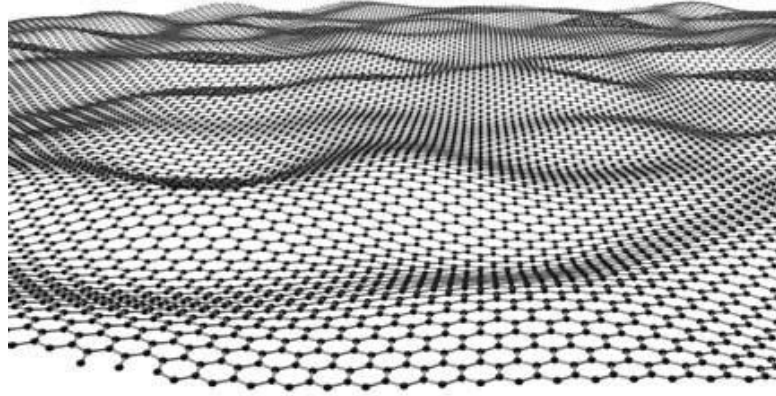


Şekil 1.3. Karbon atomunun sp^2 hibrit orbitalleri

Grafen yapısında karbon-karbon bağ uzaklığı yaklaşık olarak $1.42 \text{ \AA}$ 'dır. Grafen tabakalarının üst üste gelmesi ile meydana gelen grafitte iki grafen tabakası arasındaki mesafe ise yaklaşık $3.35 \text{ \AA}$ 'dır. Grafendeki güçlü karbon bağları ona yeryüzündeki bilinen en sağlam malzeme özelliğini kazandırmıştır. Grafendeki bu karbon bağlarının kuvvetinin çelikten yaklaşık 100 kat daha güçlü olduğu belirtilmektedir. Bununla birlikte grafitteki grafen katmanları arasındaki Van der Waals bağları oldukça zayıftır. Kurşun kalemi kağıda sürtünce bu zayıf bağlar kırılmakta ve kağıda yayılan grafen ve grafit tabakaları yazı izlerini oluşturmaktadır.

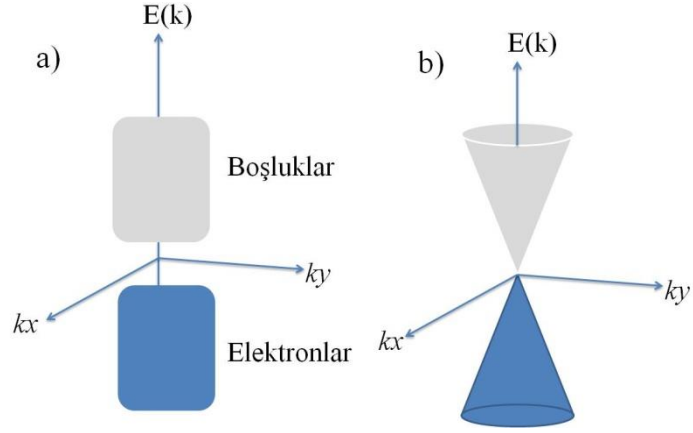
Karbon bileşikleri ancak yapay yollarla sentezlenebilirken elmas ve grafit doğada serbest olarak bulunabilmektedir. Termodinamiksel hesaplamalara göre karbonun grafit fazı elmadan dahi daha karardır. Fakat bunlara rağmen grafitin tek katmanlı hali olan grafen malzemesinin sentezlenmesi 2004 yılına kadar gerçekleşmemiştir. Hatta L. D.

Landau ve R. Peierls gibi önemli fizikçiler grafen gibi iki boyutlu malzemelerin teorik olarak kararlı olamayacaklarını; bu kararsızlığın düşük sıcaklıklarda bile malzemenin dağılmasına yol açacağını öngörmüşlerdir. Grafenin kararlı yapısının altında yatan sebebin yüzeye dik termal dalgalanmalar olduğu düşünülmektedir (Şekil 1.4). Fakat grafen iki boyutlu (eni ve boyu olan yüksekliği olmayan, yüzeysel) bir malzeme olarak türetildiği grafit kadar kararlı bir yapıya sahiptir.



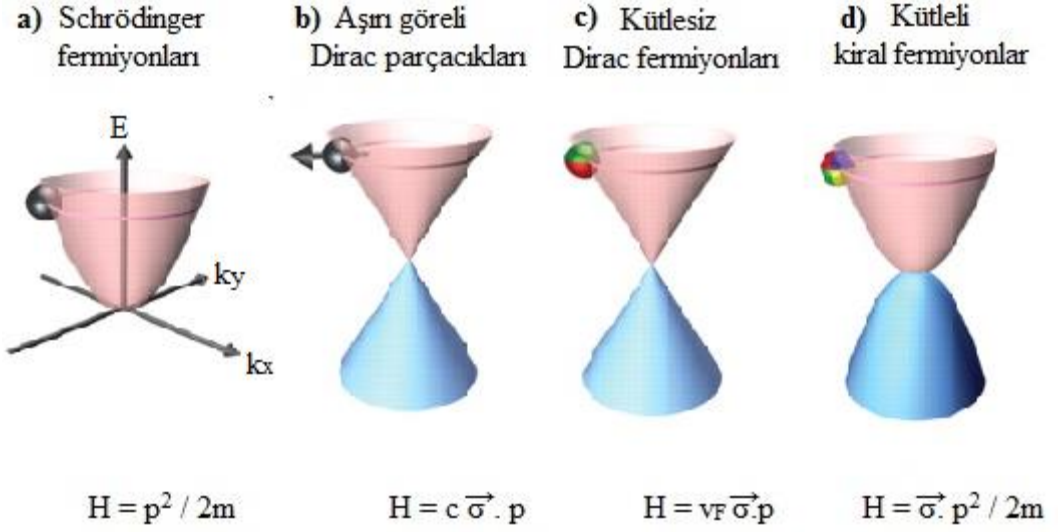
Şekil 1.4. Grafenin dalgalı yapısı

Geleneksel olarak bilinen yarıiletkenlerde yasak enerji aralığı hesaplanırken; valans bandı ile iletkenlik bandı elektronları bir band ile birbirlerinden ayrılmışlardır. Ancak grafende durum farklıdır; bandlar lineer olarak azalır ve enerji bandları bir koni oluşturur (Dirac konisi). Bu koniler arasında herhangi bir boşluk bulunmadığı için tek tabaka grafen sıfır-boşluk yarıiletken olarak da isimlendirilmektedir (Şekil 1.5). Aslında elektronik teknolojisinde grafenin yarıiletken amaçlı kullanılabilmesi için bir yasak enerji aralığına sahip olması gereklidir. Grafenin enerji band yapısına band-gap enerjisi kazandırmak için ise grafen bilayer (iki tabaka) haline getirilebilir, grafen oksit gibi oksijen içeren fonksiyonel gruplar yapıya dahil edilebilir veya örgü içerisine metal atomları katkılanabilir (kompozit materyal oluşturulabilir). Bu nedenlerden dolayı grafen temelli malzeme sentezi araştırılması gereken önemli bir konu olarak düşünülmektedir.



Şekil 1.5. a) Geleneksel 2 boyutlu yarıiletkenlerin **b)** sıfır-boşluk yarıiletken olan grafenin enerji dağılımları

Grafenin gösterdiği önemli özelliklerden biri sıcaklıktan bağımsız $10^4 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ değerine ulaşan elektron mobilitesidir (Anonymoys 2014c). Teorik fiziğin gözünden pratik grafen özelliklerine baktığımızda; elektronun katı haldeki madde içerisindeki hızları ışık hızından oldukça düşüktür ve göreceli olmayan parçacık denklemi (Schrödinger denklemi) elektronların katılardaki davranışlarını oldukça iyi bir şekilde izah eder. Fakat grafen için durum oldukça farklıdır. Grafendeki elektronların hızları da ışık hızına göre oldukça küçüktür, ancak Schrödinger denklemi yerine ışık hızına sahip fermiyonları betimleyen Dirac denkleminde uyarlar. Grafen elektronları için yazılan denklemle gerçekten göreceli parçacıklar için yazılan denklem arasındaki tek fark denklemdeki ışık hızının değeridir. Ayrıca grafendeki elektronların etkin kütleleri sıfırdır. Bu yüzden grafen elektronlarına kütesiz Dirac fermiyonları da denmektedir. Grafenin bu doğası oldukça ilginç olduğundan fiziksel özellikleri düşündürücüdür ve araştırılması bakımından Dirac Denklemi önemli bir yer teşkil etmiştir. Parçacık fiziğinde parçacıkların enerjilerini hesaplamada kullanılan eşitlikler Şekil 1.6’da özetlenmektedir.

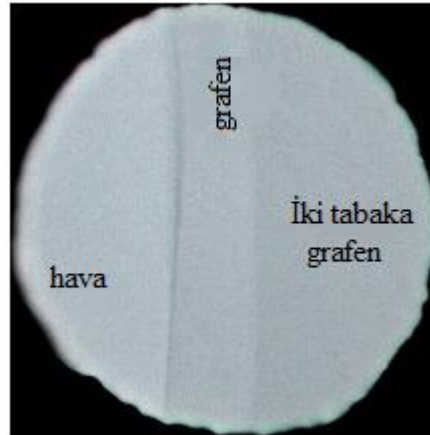


Şekil 1.6. Parçacıkların enerji hesaplamalarında kullanılan eşitlikler

Grafenin elektronik özellikleri, normal bir metalin uyduğu teoriye uymamasına rağmen iyi bir metalik özellik gösterir. Grafen özel kimyasal bağ yapısından dolayı dış safsızlıklara karşı daha az enerji kaybı ile cevap verdiği için diğer yarıiletkenlere oranla elektriksel iletkenliği oldukça fazladır. Grafen sıfır band enerjili bir yarıiletken olup, düşük enerjili elektronik uyarımları Dirac fermiyonları aracılığıyla tanımlanır (Novikov 2007). Grafende bal peteği örgü yapısından dolayı, enerji-momentum ilişkisi de birçok malzemeden farklıdır. Görelî olmayan elektronların boşluktaki hareketi için enerji momentum ilişkisi $E = p^2/2m$ şeklinde verilir. Çok sayıda malzeme elektronlarla örgü arasındaki etkileşimde ve elektronların kendi aralarındaki etkileşiminde bu enerji momentum ilişkisine uyar. Ancak, bal peteği örgü yapısına sahip olan grafende enerji momentum ilişkisi $E = \pm v_F \cdot p$ şeklindedir. Burada, artı ve eksi işaret grafenin iki konisi veya band yapısı olarak düşünülebilir. Bu ilişki nötrino gibi kütlesiz rölativistik parçacıkların dağılım bağıntısı ile aynıdır. Yalnız, burada c ışık hızı yerine v_F (ışık hızının 300 de biri) Fermi hızı kullanılır (Novikov 2007). Bu enerji-momentum ilişkisindeki farklılık grafen elektronlarının farklı fiziğinden kaynaklanmaktadır.

Grafenin dalga boyu bölgesinde optik şiddetinin deneysel olarak maksimum olduğu belirlenmiştir. İnsan gözünün seçebileceği yaklaşık 550 nm’de 90-300 nm kalınlıkta silika kullanıldığında ışık kırınım şiddeti maksimumdur. Bu malzemeye tek tabaka

olacak şekilde olabildiğince ince grafen eklendiğinde kolaylıkla görülebilir. Çünkü grafen ve alttaş arasında %12'den fazla bir ışık geçirgenliği bulunmaktadır. Silikaya alternatif çalışmalarda mavi ışık kullanıldığında 50 nm Si_3N_4 üzerinde, Si devre üzerinde 72 nm, Al_2O_3 veya beyaz ışık kullanılarak 90 nm, polimetil-metakrilat (PMMA) üzerinde grafen görülebilmektedir. Dahası, grafen veya birkaç grafen tabakasının optik geçirgenliği maksimum geçirgenliğin olduğu monokromatik ışığın dalga boyu ayarlanarak dikkati çeker şekilde düzeltilmektedir. Alttaş rengine bağlı olarak grafenin geçirgenliğinin optimize edilmesi grafen tabaka sayısı ile belirlenmiştir. Bir başka uygun yöntem olarak 300 nm kalınlıktaki oksit tabakasında 550 nm dalga boyunda maksimum geçirgenlik meydana gelmektedir. Şaşırtıcı bir durum olarak grafen tek tabakası beyaz ışığın bütün spektrumunda ölçüm almaya olanak sağlar. Şekil 1.7'de tek tabaka grafenin optiksel olarak yüksek geçirgenliğe sahip olduğu çıplak gözle fark edilmektedir. Grafen tabaka sayısındaki artışa bağlı olarak renk koyulaşmakta ve geçirgenlik düşmektedir.



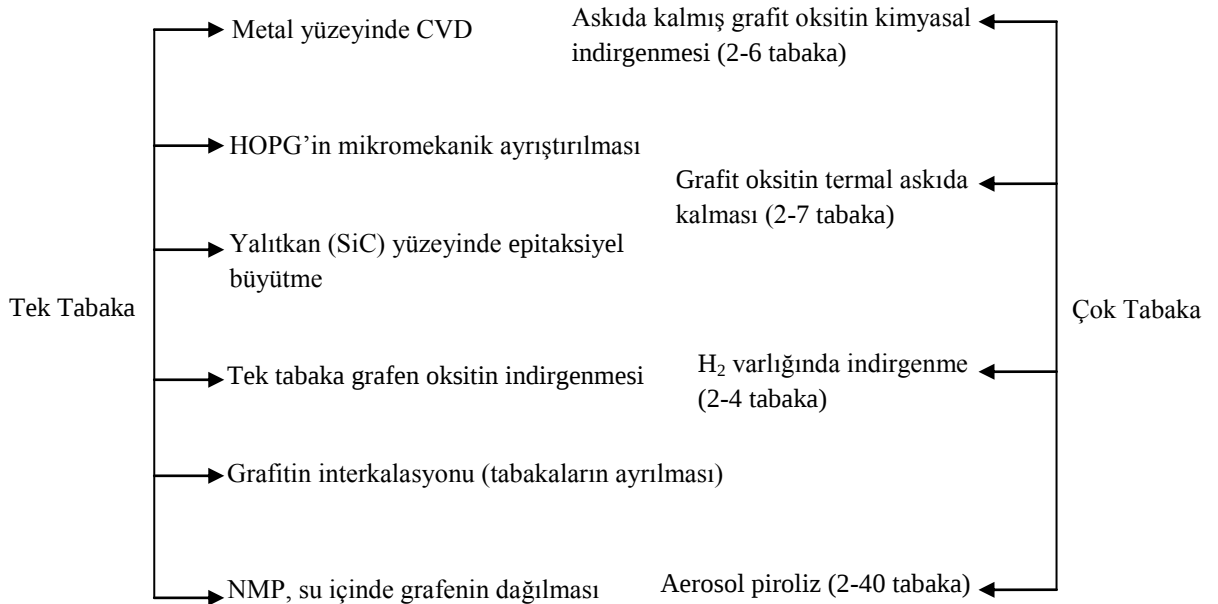
Şekil 1.7. Grafenin optik geçirgenliğini gösteren resim

Grafenin en çok dikkat çeken bir başka özelliği ise mekanik olarak göstermiş olduğu dayanıklılıktır. Young modülü olarak da bilinen uygulanan kuvvete bağlı olarak malzemenin elastik şekil değiştirmesinin bir ölçüsü olan elastisite modülü grafende de incelenmiştir. Bu amaçla atomik kuvvet mikroskobu (AFM) tekniği kullanılmıştır. AFM tekniğinde kuvvet uygulanması ile çukur bölgelerde askıda kalmış grafen yerinden

çıkarılarak deneysel olarak incelenmiştir. Kusursuz grafende Young modülü 1,0 TPa ve kırılma kuvveti 130 GPa olarak bildirilmiştir (Zhu *et al.* 2010). Hidrojen ile indirgenmiş grafen oksitten elde edilen kimyasal modifiye grafenin standart değeri 0,15 TPa olarak hesaplanırken 0,25 TPa elastik modülü ölçülmüş ancak kırılma kuvveti belirlenememiştir. Grafenin sahip olduğu bu mekanik dayanıklılık özelliği onu şimdiye kadar bilinen en sağlam malzeme olan çelikten bile yaklaşık 100 kat daha güçlü yapmaktadır. Bu nedenle son zamanlarda otomotiv ve uçak endüstrisinde oldukça önemli bir malzeme olarak incelenmektedir.

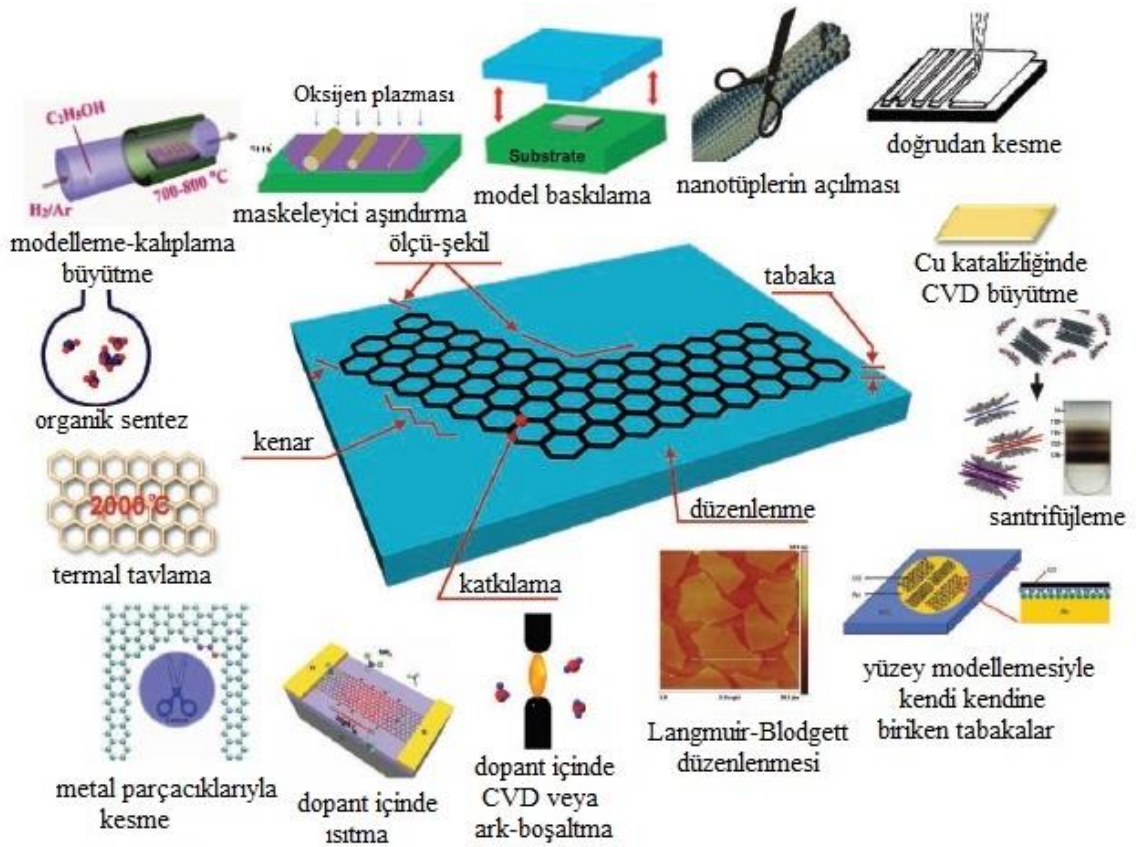
1.2. Grafen Sentez Yöntemleri

Grafen son zamanlarda oldukça ilgi çeken konulardan birisidir. Hem kullanım alanı olsun hem de sentez yöntemi olarak araştırılmaktadır. Literatürde grafen sentezi ile ilgili önerilen sentez yöntemleri elde edilmek istenilen tabaka sayısına bağlı olarak değişmektedir (Şekil 1.8). Şekil 1.8 incelendiğinde uygulanan yöntemlere bağlı olarak elde edilen tabaka sayısı farklılık göstermektedir (Rao *et al.* 2010).



Şekil 1.8. Grafen sentezi ile ilgili kullanılan yöntemler

İstenilen tabaka sayısında grafen sentezi önemli olduğu kadar grafen yapısının fiziksel olarak büyüklüğü yani ölçüsü, düzenlenmesi ve başka atomlarla katkılanmasına bağlı olarak da yöntemler değişmektedir (Şekil 1.9). Örneğin düzenlenmeye yönelik kendi kendine biriken tabakaların veya Langmuir-Blodgett film oluşumunun uygulanması ile farklı grafen yapıları elde edilebilmektedir.



Şekil 1.9. Grafen sentez yöntemlerinin şematik gösterimi

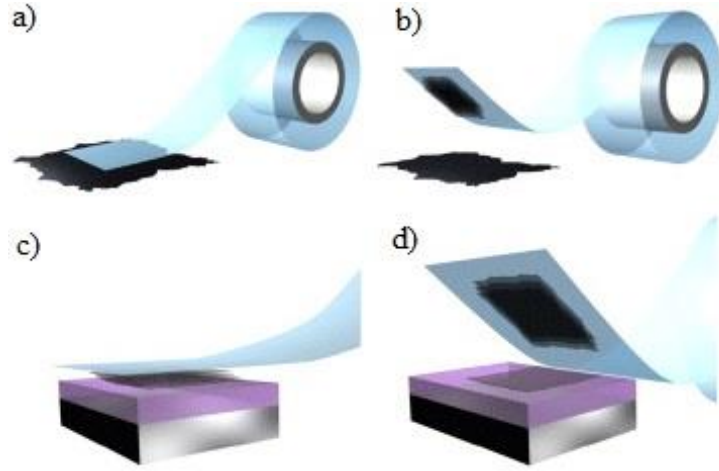
Bugüne kadar grafen hakkındaki çoğu araştırma mikromekanik ayrıştırma, grafit oksitin (GO) kimyasal indirgenmesi, grafitin sıvı faz ayrılması, epitaksiyel büyüme ve GO'nin kimyasal ya da termal dağılması gibi yöntemleri de içine alan tek grafen tabakasının üretimi için etkili sentez teknikleri geliştirme üzerine odaklanmıştır. Belirtilen üretim yöntemleri arasında grafitin oksitleyicilerle etkileştirilmesiyle üretilen GO'nin kimyasal ya da termal indirgenmesi en popüler yöntemlerden biri olarak düşünülmektedir. Bu yöntem bir veya birkaç grafen tabakasının üretilmesinde de başarılıdır.

1.2.1. Mikromekanik ayrıştırma

1960'da elektron mikroskopisti Fernandez-Moran mikromekanik ayrıştırma yöntemi ile grafit kristalinden 5 nm kadar incelikte (~ 15 tabaka) milimetre ölçüsünde grafen tabakaları elde edilebileceğini gözlemlemiştir. Onun bu sonuçlarına göre elektron mikroskobu örneği hazırlamak için bir standart yöntemle grafitin tabaka sayısının belirlenebileceğini ve tek atom kalınlığında tabakanın izole edilmesinin zor olduğu ifade edilmiştir.

İç tabakalardaki Van der Waals etkileşim enerjisinin yaklaşık 2 eV/nm^2 olduğu düşünülürse grafiti ayırtırmak için uygulanması gereken düzenli kuvvetin şiddeti yaklaşık $300 \text{ nN/}\mu\text{m}^2$ olmalıdır. Bu oldukça zayıf kuvvet, yapışkan bir bant ile kolaylıkla ayrılabilir ve STM veya AFM görüntülenmesi için grafit kristal alttaşı yüzeyinin her defasında yenilenmesini sağlar.

Grafen birikecek bölgenin seçilmesinin sağlanmasına imkan vermesine rağmen grafit kristalinden birkaç nanometre kalınlıkta tabakalar ayrılabilir ve tek tabaka grafen oluşmayabilir. Novoselov ve Geim bu yöntemle yapışkan bir bandı 12 kez kadar tekrarlanması ile $1 \mu\text{m}$ kadar kalınlıkta grafit tabakasından tek tabaka ince örneği elde edebilmişlerdir (2004). Band üzerindeki düz ve ince film optik mikroskopi ile incelendikten sonra grafen ve grafit parçaları bant üzerine baskı yapılmasıyla temiz alttaşı yüzeyine transfer edilebilir (Şekil 1.10).

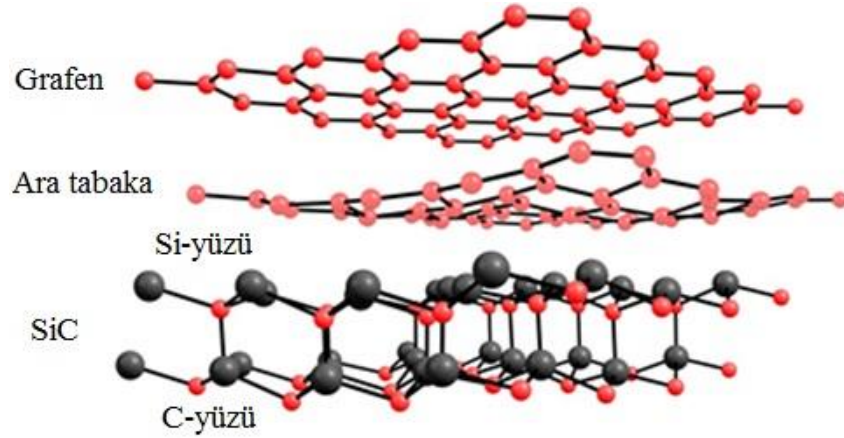


Şekil 1.10. Mikromekanik ayrıştırma yöntemi ile grafen sentezi

Bu yöntemde grafen yapısı yapıştırıcı içeriği ile kısmen kirlenebilmektedir. Mikromekanik ayrıştırmada başlangıçta yüksek kaliteli tek kristal grafit kaynağı kullanılırsa elde edilen grafenin elektriksel ve yapısal kalitesi en yüksek olmaktadır. Büyük ölçekli üretimde ise diğer yöntemler daha çok ilgi çekmektedir.

1.2.2. Silisyum karbür

Grafen senteziyle ilgili yöntemlerden birisinin de tek kristal SiC'ün grafitlenmesi ve metal alttaşlar üzerinde büyütülmesi olduğu bildirilmiştir (Li *et al.* 2009). SiC ve metal alttaşlar üzerinde oluşturulan sentetik grafen kullanılarak üretilen alan etkili transistörler elektronik aygıtlar için oda sıcaklığında potansiyel gösterirler. Bu durumda yüksek mobiliteli aygıtlar üretilir fakat elektron hareketliliği hala askıda kalan doğal grafitten elde edilen grafen kadar yüksek değildir.



Şekil 1.11. SiC'den grafen elde edilmesi

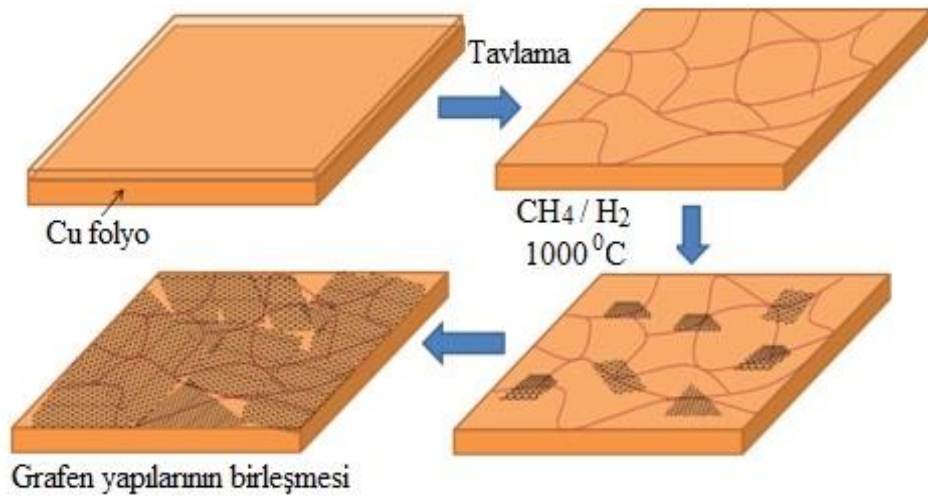
1970'lerde grafenin katı alttaş yüzeyinde doğrudan büyümesi bilinmektedir ve iki farklı mekanizma ile gerçekleşebileceği önerilmiştir. Bu iki mekanizmadan birisi karbidlerin ısı ile bozunması diğeri ise hidrokarbonların kimyasal buhar depozisyonuyla metalik veya metal karbid alttaş yüzeyinde grafenin epitaksiyel büyümesidir. Vakum altında yaklaşık 1300°C 'de silisyum karbid ısı ile etkileştirildiğinde silisyum atomlarının süblimleşmesi sonucunda yüzeyde karbon ile zengin bölgeler kalır ve yeteri kadar yüksek sıcaklıklarda bu bölgelerin yeniden düzenlenmesi ile grafitlenme gözlenir. Süblimleşmenin dikkatli bir şekilde kontrol edilmesi SiC tabakası yüzeyinde çok ince grafenin oluşmasına imkan verir. Ultra yüksek vakumda argon atmosferinde 1500°C 'de silikonun süblimleşmesi meydana geldiği için çok daha yüksek tavlama sıcaklığında (1650°C) grafenin kalitesi artmaktadır. Bu metotla elde edilen büyük ölçekli tek tabaka grafen $\sim 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ taşıma yük yoğunluğu için 27 K'de $2000 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ taşıma hızına sahiptir. Bu değer alttaş yüzeyi üzerinde askıda kalandan (exfoliated) beş kat daha azdır. Bir başka şekilde diğer karbidler grafen destekli ürün geliştirmek için kullanılmışlardır. Özellikle titanyumun (100), (111) ve (410) ve tantalın (111) karbidleri yüzeyleri üzerinde etilen gazının bozundurulması ile grafen tek tabakası üretilmiştir. İlginç olarak TiC yüzeyinin morfolojisi grafen şeklinin belirlenmesinde etkilidir. Özellikle $200 \times 200 \text{ nm}$ 'den daha geniş tek tabaka kristaller TiC(111) basamaklarının dışında oluşurken, tersine tek tabaka grafen nanoşeritler TiC(410)'ın $0,886 \text{ nm}$ genişliğindeki basamakları üzerinde oluşmaktadır.

1.2.3. Kimyasal buhar biriktirme

Grafen çoğunlukla Cu, Ru, Ir ve Ni'in de aralarında bulunduğu metaller üzerinde kimyasal buhar biriktirme (CVD) tekniği ile büyütülebilir. Bu teknik ile tek tabaka grafit veya grafen birçok metal yüzeyler üzerinde büyütülmektedir. Ancak çoğu uygulama grafenin bir yalıtkan üzerinde bulunması ve eğer grafen bir metal yüzeyinde büyütülürse uygun alttaşa transfer olmasını gerektirir. Ir'un temel özelliklerinden dolayı aşındırılması oldukça zor iken Cu, Ni ve Ru'un aşındırılması nispeten kolaydır. Ayrıca Ni ve Cu ile karşılaştırıldığında, Ru ve Ir'un büyük hacimli üretim maliyeti yüksektir. Bu durumun sonucunda CVD yönteminde kullanılacak metaller kısıtlı olmaktadır.

Pt (111) alttaş yüzeyinde etilenin bozunması ile düzenli tek şekilli grafen adalarının nanometre ölçekli oluşumu yaklaşık 800 K'dir. 1000 K'den daha fazla tavlama sıcaklığında basamakların üzerinde düzenli şekilli adalar oluşur, devam eden tabakada daha düşük basamak kenarlarında oluşur.

CVD yönteminde en çok tercih edilen metal alttaş Cu'dır. Cu aşındırılması kolay, ucuz ve grafen ile etkileşiminin fiziksel düzeyde olduğu bir metaldir. Şekil 1.12'de Cu alttaş yüzeyinde CVD tekniği kullanılarak grafenin büyümesi şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 1.12. CVD yöntemi ile grafen sentezi

Temel olarak grafen üretimde en çok kullanılan üç yöntem kendi içerisinde karşılaştırılmıştır (Çizelge 1.2). Bu yöntemler birbirleri ile kıyaslandığında belirli avantaj ve dezavantajlara sahiptirler. Ancak GO kullanılarak grafen elde edilmesinde indirgenmenin kontrolünün sağlanması ve herhangi bir sıcaklık ve basınç uygulamasını gerektirmemesi bu tekniği daha ön plana çıkarmaktadır.

Çizelge 1.2. Grafen üretimde yaygın olarak kullanılan tekniklerin avantaj ve dezavantajları

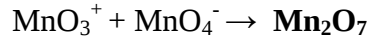
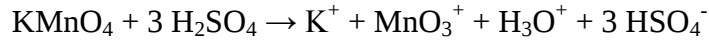
Teknik	Avantajları	Dezavantajları
Mekanik Ayrıştırma	Düşük maliyet ve uygulama kolaylığı, Özel ekipmana ihtiyaç duyulmaması, SiO ₂ kalınlığının en iyi geçirgenlik için ayarlanabilmesi	Pürüzlü, düz olmayan filmler oluşması, Büyük ölçekli üretim için uygun olmaması
Epitaksiyel Büyütme	Çoğunlukla düzenli filmlerin oluşması, Büyük yüzey alanlı sentez yapılabilmesi	Morfolojisi ve adsorpsiyon enerjisinin kontrol edilme zorluğu, Yüksek sıcaklık gerektirmesi
Grafen Oksit	Basit olarak pul halinde dökülebilmesi, Süspansiyonun çok yönlü kullanılabilmesi, Hızlı uygulanabilmesi	Kolloidal dağılımlarının kırılabilir olması, Grafene indirgenmesinin sadece kısmen olması

1.2.4. Grafit oksit ve grafit oksitin indirgenmesi ile grafen sentezi

Grafit oksit (GO); Brodie'nin nitrik asit ve potasyum nitrat karışımıyla grafit tozunu etkileştirdiği 1860'dan beri bilinmektedir. 1898'de, Staudenmaier reaksiyon üzerinde biraz değişiklikler yapmış, klorat ekleme ve konsantre sülfürik asit yerine nitrik asit buharı kullanarak bu yöntemi geliştirmiştir. Prosesteki bu küçük değişiklik özellikle daha pratik ve tek bir reaksiyonda çoğunlukla oksitlenmiş GO'nin üretimini sağlamıştır.

1958'de Hummer bugün de yaygın olarak kullanılan metodu bulmuştur (Hummers *et al.* 1958). Konsantre H₂SO₄'te NaNO₃ ve KMnO₄ ile grafiti muamele ederek oksitlemiştir.

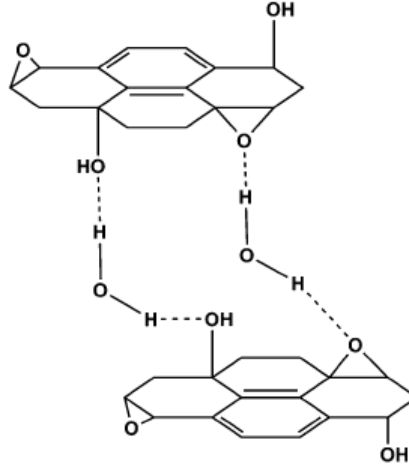
Bu maddelerin üçünün de NO₂, N₂O₄ ve/veya ClO₂ toksik gazlarını içerdiği ve ilerleyen kısımlarda patlayıcı olabileceği unutulmamalıdır. Potasyum permanganat yaygın olarak kullanılan bir oksidanttır ancak gerçekte aktif tür dimangan heptaoksittir (Dreyer *et al.* 2009). Sülfürik asit ile potasyum permanganatın reaksiyonundan koyu kırmızı renkli bir yağ oluşur. Bimetalik heptaoksit, monometalik tetraoksitine göre daha reaktiftir ve organik maddeler ile etkileştirildiğinde veya 55°C'den daha yüksek sıcaklıklara ısıtıldığı zaman patlayıcı olduğu bilinmektedir. Trömel ve Russ, aromatik çift bağlar üzerindeki doymamış alifatik çift bağların seçici olarak oksitlenmesinde Mn₂O₇'nin kullanılabileceğini göstermişlerdir. Bu da oksidasyon sırasında meydana gelen reaksiyonları ve grafitin oksitlenmesi aşamalarındaki yapıları aydınlatmada önemlidir. KMnO₄ ve H₂SO₄ arasındaki reaksiyon aşağıda gösterilmiştir.



İlk zamanlarda grafitik oksit veya grafitik asit olarak adlandırılan GO, karbon, oksijen ve hidrojenin farklı oranlardaki bir bileşiğidir ve güçlü oksitleyicilerle grafitin muamelesiyle oluşturulur. Maksimum düzeyde oksitlenmiş yığın ürün düzensiz boşluğu ve çok daha büyük olmasına rağmen grafit tabaka yapısını korur. 2,1 ve 2,9 arasında C:O oranı içeren maksimum okside yığın ürün sarı renkli bir katıdır.

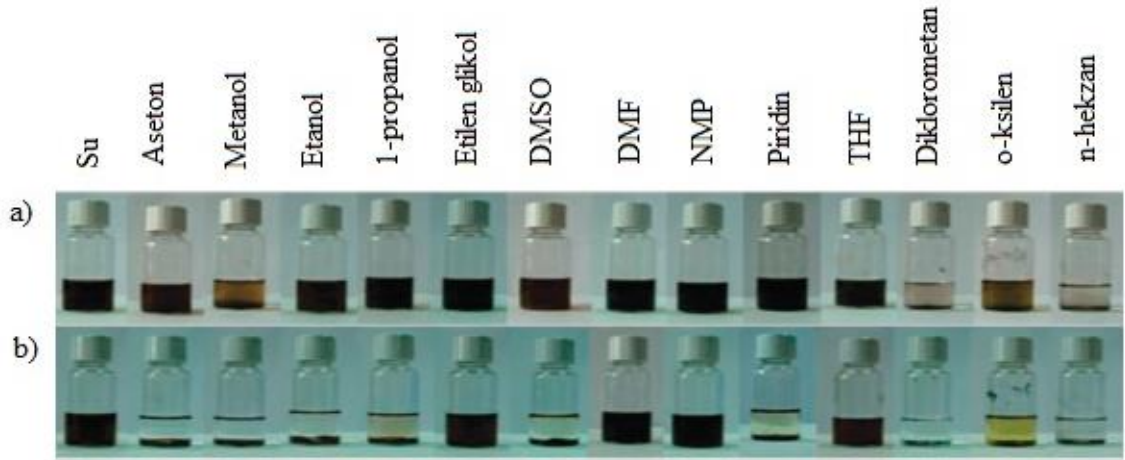
Yıllar boyunca GO'nin yapısı ile ilgili farklı modellemeler önerilmiştir. Mermoux ve arkadaşları katı-hal NMR spektrumu üzerinde GO'nin bulk ortamında karboksil gruplarının varlığını göstermişlerdir (Mermoux *et al.* 1991). Bazı gruplar örnek yüzeyinde gözlenmelerine rağmen, konsantrasyonları NMR ile tespit etmek için oldukça düşük kalmıştır. Mermoux ve arkadaşları, Ruess tarafından önerilen model ile spektrumu açıklamaya çalışmışlardır. Bu modele göre, 1,3-eter ve C-OH fonksiyonel gruplarını içeren ve koltuk konformasyonlu bir yapıda C'ların dizildiği öne sürülmektedir. Oysa GO neredeyse amorfudur ve kullanılan grafitin çeşidine ve hazırlama yöntemine bağlı olarak stokiometrisi değişmektedir. Fakat GO temel fonksiyonel gruplar olarak; epoksit, hidroksit (-OH) ve karboksilik asit (-COOH) grupları gibi

oksijenli fonksiyonel grupları içermektedir. GO'nin epoksitlerindeki oksijen ile hidrojen arasındaki bağ sayesinde GO'nin bazal düzlemi su ile güçlü bir bağlanma sağladığı nötron saçılması ile karakterize edilmiştir (Dreyer *et al.* 2009). GO'nin su ile yapmış olduğu hidrojen bağı etkileşimi Şekil 1.13'te gösterilmiştir.



Şekil 1.13. GO'nin oksijen grupları ve su arasındaki hidrojen bağı için önerilen bağlanma şekli

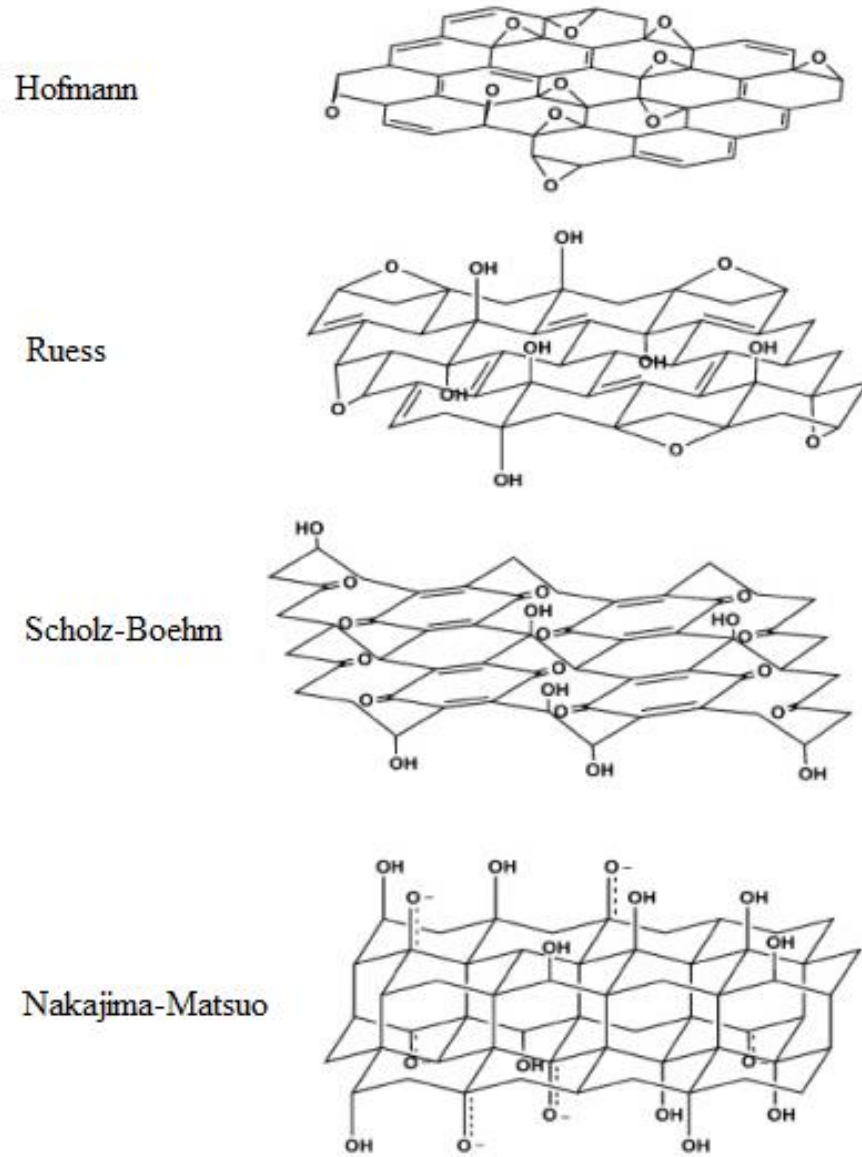
GO'nin süspansiyon oluşturabileceği çözücü ortamları literatürde araştırılmıştır (Park *et al.* 2009; Dreyer *et al.* 2009). Buna göre GO içeren çözeltilerde GO'nin ilk başlangıçtaki ve 3 hafta bekledikten sonraki süspansiyon oluşturması izlenmiş ve Şekil 1.14'te gösterilmiştir. Bu ortamlarda GO süspansiyonlarının kararlılıkları karşılaştırıldığında etilen glikol, THF, DMF gibi organik çözücülerde ve su ortamında kararludur. Çoğu organik çözücü, uygulama zorluğundan dolayı ve toksik özellik gösterdiği için tercih edilmemektedir.



Şekil 1.14. GO'nin farklı çözücülerdeki çözünmesinin fotoğrafı

a) 1 saat sonik banyoda bekletilmiş karışımlar b) Sonik banyodan sonra 3 hafta bekletilen karışımlar (Park *et al.* 2009)

Literatürlerde GO'nin yapısı ile ilgili önerilen bazı yapılar Şekil 1.15'te gösterilmiştir (Dreyer *et al.* 2009). GO'nin ilk yapısal modellerinin çoğunda, tekrarlayan ayrık birimlerden oluşan düzenli kafesler önerilmiştir. Hofmann ve Holst'un yapısı C_2O net moleküler formülüne sahip, grafitin bazal düzlemine yayılan epoksi gruplarından oluşmaktadır. Ruess'in önerdiği model; sikloheksanların $\frac{1}{4}$ 'ünde 1,3 pozisyonunda epoksitler içeren ve 4 pozisyonundan hidroksitlenmiş düzenli kafes yapılarından oluşan tekrarlayan birimlerden oluştuğunu kabul etmiştir.



Şekil 1.15. GO için önerilen yapılar

GO yapısında bulunan farklı fonksiyonel grupları sayesinde fotokimyasal, termal tavlama, kimyasal indirgenme gibi yöntemlerle indirgenebilmektedir. Bu yöntemler içerisinde çoğunlukla kimyasal indirgenme tercih edilmektedir. GO'nun kimyasal indirgenmesinde çoğunlukla hidrokinon, NaBH_4 , hidrazin ve NH_3 'lü hidrazin gibi indirgeyici ajanlar kullanılmaktadır (Guo *et al.* 2009; Wang *et al.* 2009).

Oksitlenmiş türlerini de içine alan, kimyasal reaksiyonlarda kullanılan grafitin en yaygın kaynağı doğal grafittir. Doğal grafitten hazırlanan GO, suda kolaylıkla dağılabilir ve grafitik filmlerin büyük ölçekli hazırlanmasında, lityum bataryalarda katot bileşeni olarak ve karbon ürünler için bağlayıcı olarak kullanılır. Dahası, GO'nin hidrofilliği elektronik uygulamalarda gerekli ince filmlerin oluşumunda alttaş üzerinde tek şekilli biriktirilme sağlar.

Olağanüstü elektronik özellikler sergileyen grafenin büyük ölçekte üretiminde sıkça kullanılan GO, oldukça dikkat çekmiştir. GO bir yalıtkandır ancak 10 V'luk gerilim altında 1 ile $5 \cdot 10^{-3}$ S/cm arasında farklı iletkenliği ile neredeyse bir yarıiletkendir (Gómez-Navarro *et al.* 2007).

Son zamanlarda GO, grafit indirgenmede, yeni kompozitlerin üretiminde, membranlar için bir model sistem olarak membranların hazırlanmasında ve lityum hücrelerinde pozitif elektrot olarak kullanılmaktadır (Marcano *et al.* 2010).

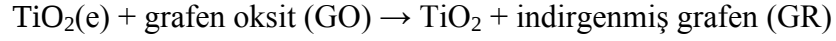
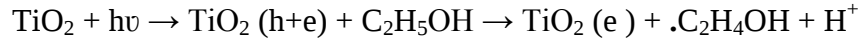
Termodinamik olarak en dengeli şekilde kimyasal biriktirmeyle oluşan grafit, grafenin yığın üretimi için en uygulanabilir strateji olarak düşünülmektedir. Bu raporların çoğu grafitin tek tabaka halinde dökülerek grafit okside oksidasyonuna ve termal büyüme/indirgenme ya da kimyasal toplanma ile GO'den grafenin üretilmesine dayanmaktadır. 1859 yılında Bordie tarafından grafen tabakalarının üretilmesi için yapılan çalışmanın bu amaçta ilk girişim olduğuna inanılmaktadır (Sreeprasad *et al.* 2009). O zamandan beri çoğu girişimlerde çözelti fazında grafen sentezi yapılmıştır. Bunlardan çoğu birkaç tabaka grafen yapmada başarılı olmuştur ancak tek bir grafen tabakasının sentezi büyük çoğunlukla başarısızdır. Grafen tabakaları oldukça yüksek yüzey alanına sahiptir. Bu nedenle geri dönüşümsüz aglomeratların oluşumu ya da birbiri içerisinde iyi dağılmadıkları sürece Van der Waals etkileşimleriyle grafit oluşumu gözlenebilir.

GO tabakalarının hidrokinon ile kimyasal olarak indirgenmesi ile düzenli kristal yapıya sahip grafen tabakaları oluşur. Hidrokinonla grafen oksit tabakalarının indirgenmesi

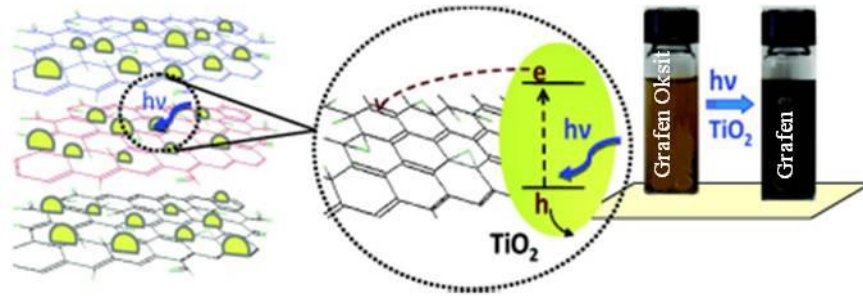
sırasında sarı-kahverengi çözeltiden yavaşça siyah çökelti oluşmaktadır. Hidrokinon hem monofenolat iyonu oluşturmak için hidroksillerinden bir H^+ kaybeder hem de difenolat iyonu (kinon) oluşturmak için her iki hidroksilinden iki H^+ kaybederek indirgeyici ajan olarak davranır (Wang *et al.* 2008). Hidrazinin toksik özelliklerinin bulunmasından dolayı çalışırken oldukça dikkatli olunması ve oldukça az miktarda kullanılması gerekir.

GO'nin fotokatalitik indirgenmesi kimyasal indirgenmeden farklı olarak toksik kimyasallar içermediği için daha avantajlıdır. Te ve TiO_2 gibi fotokatalitik özelliği olan bir yarıiletken kullanılarak GO'nin fotokatalitik indirgenmesi araştırılmıştır. Te nanoteller ile oda sıcaklığındaki GO karışımındaki reaksiyon incelendiği zaman; Te nanotellerin TeO_3^{2-} 'e oksitlenirken GO'nin grafen yapısına indirgendiği belirlenmiştir. Reaksiyonun pH'a oldukça güçlü bir şekilde bağlı olduğu ve sadece bazik pH'larda reaksiyonun olabilirliğinin mümkün olduğu bulunmuştur. Asidik ortamda GO agregatları indirgenmeyi zor kılarlar, daha yüksek sıcaklıkta reaksiyon hızlı iken daha düşük sıcaklıkta reaksiyonun daha yavaş geliştiği düşünülebilir (Sreeprasad *et al.* 2009). Bir başka çalışmada TiO_2 süspansiyonunda grafen oksitin UV-yardımlı indirgenmesini gerçekleştirmişlerdir (Williams *et al.* 2008). Bunun için etanolde kolloidal TiO_2 ve grafen oksit karışımı hazırlanmış ve sabit dalga boylu UV-ışınına tabi tutulmuştur. 15 dakikalık sürelerde UV-absorpsiyon spektrumundaki değişiklik incelenmiştir. Örnekler çözeltiden azot geçtiği sırada beyaz ışık altından 0,5 cm optiksel olarak geçirgen hücrede hazırlanmıştır. Parlak kahverengi, koyu kahverengiden siyaha kadar renklerdeki değişim GO'nin indirgenmesinde görülebilmektedir. Bu renk değişimi karbon yapısındaki π bağının kısmi değişmesi olarak önerilmekte ve GO tabakalarının kimyasal indirgenmesine tanık olmaktadır. Süspansiyona TiO_2 eklendiği zaman UV-ışınında gözlenen absorpsiyonda dikkati çeker bir değişiklik olmamıştır. Bu GO'nin indirgenmesinde TiO_2 'in ara rol oynadığını göstermektedir. Süspansiyonlarda yüzey yükü TiO_2 parçacıklarla taşındığı için, polar çözücülerde askıda kalarak hazırlanabilir. Bu nedenle, TiO_2 -grafen kompozit malzemesi polar çözücülerde çözünür. UV-ışınına maruz kaldıktan sonra da süspansiyon yaklaşık bir saat süreyle dengededir. Etanol ortamında elektronlar ilk olarak TiO_2 tarafından tutulur. TiO_2 'de biriktirilmiş

elektronlar fonksiyonel grupları indirgemek için grafen oksit tabakalarıyla etkileşirler. Bu etkileşim aşağıdaki denklemle ifade edilmiştir:



Bu yöntemde indirgenme reaksiyonunun başlatılması için UV-ışını gönderilmelidir (Şekil 1.16). Ancak yöntemin ilerleyen basamaklarında çözücünün buharlaştırılması gerekmektedir. Bunun sonucu olarak elde edilmesi planlanan TiO_2 -grafen yapısı toz halinde olmaktadır ve tekrar bir çözücü ortamına aktarılması gerekmektedir.



Şekil 1.16. TiO_2 kullanılarak GO'nin fotokatalitik indirgenmesi

Elektrokimyasal indirgenme bu yöntemler arasında uygulama açısından en uygun olan yöntemdir. Son zamanlarda, elektrokimyasal olarak indirgenmiş grafen oksit (ERGNO) üretmek için GO'nin elektrokimyasal indirgenmesi de ilgi çekmektedir. Kimyasal, fotokatalitik ve termal indirgenme tekniklerine alternatif olarak ERGNO üretmek için GO'nin elektrokimyasal indirgenmesi basit, ekonomik ve çevre dostu bir yöntemdir ve uygun sıcaklık ve basınç şartlarında çalışılabilmesinin yanı sıra uygulanan elektrot potansiyeli ile oksijen içeren fonksiyonel grupların indirgenmesinin kontrol edilmesini sağlar. Ayrıca grafen filmi elektroanalitik uygulamalar için herhangi bir işlem gerektirmeksizin elektrot yüzeyinde doğrudan elektrodepozisyon ile biriktirilebilir.

1.3. Grafenin Kullanıldığı Yerler

Grafitin tek atomik tabakasından oluşan grafen; mekanik ve termal dayanıklılık, yüksek elektron mobilitesi, optiksel geçirgenlik gibi yeni elektronik ve mekanik özelliklerinden dolayı oldukça fazla dikkat çekmiştir. İki boyutlu hekzagonal karbon yapısından oluşan grafenin bu mükemmel özellikleri sayesinde nanoelektronikte, sensör uygulamalarında, enerji depolayıcılar ve dönüştürücüler için en uygun malzemelerden birisi olacağı düşünülmekte ve bilim çevreleri tarafından araştırılmaktadır. Farklı grafen elde etme yöntemlerine bağlı olarak oluşan grafenin özellikleri ve kullanım alanları değişmektedir.

Günümüzdeki silisyum tabanlı elektronik teknolojisi gün geçtikçe sınırlarına yaklaşmaktadır. Çünkü silisyumun çok küçük ölçeklerde boyutlandırma problemi olmaktadır. Yarıiletken endüstrisinin elektronik bileşenlerin küçültülmesi konusunda gelecek yirmi yıl içinde karşı karşıya kalması beklenen en büyük sorunlardan biri olan alt sınıra ulaşılması grafen sayesinde aşılabilecek gibi durmaktadır. Silisyum tabanlı teknoloji alt sınıra ulaştığı zaman sadece tek bir atom kalınlığındaki grafen, bu soruna bir alternatif oluşturabilecek gibi görünmektedir. Bu sebepten INTEL ve IBM gibi dev teknoloji şirketleri grafen ile alakalı araştırmaları etkin bir biçimde desteklemektedirler. Grafenden yapılmış bir frekans çoklayıcı mikrodere işlemcide kullanıldığı zaman, işlemci hızında artış sağlamaktadır. Bu yonganın kullanıldığı işlemcilerin hızının, 500 ile 1000 Gigahertz gibi rakamlara çıkabileceği öngörülmektedir. Şu ana kadarki en hızlı bilgisayar 8 GHz'e çıkabildiği düşünülürse bu durum geliştirilmesi gereken konuların tabanını oluşturmaktadır (Anonymoys 2014c).

Grafen son zamanlarda bilgisayar teknolojisinde dokunmatik ekranlarda da kullanılmaya başlanmıştır. Şimdiye kadar üretilen ekran yalnızca bir piksel çözünürlüğünde ve metrenin milyonda biri ölçülerindedir. Şu an için dokunmatik ekranların yüzeyinde indiyum kalay oksit kullanılmaktadır. İndiyum, doğada az bulunan bir element olduğu için, dokunmatik ekranların geleceği bu elementin yerine kullanılabilecek başka maddelerin bulunmasına bağlıdır ve bu konudaki araştırmalar devam etmektedir. Ayrıca grafenin sergilemiş olduğu elastiklik özelliği onun esnek

teknolojik malzemeler oluşturmasını sağlamıştır. Günüümüzde grafen temelli esnek ekranlı cep telefonları üretilmiştir.

Ayrıca, tek katmanlı grafen yüzeyler güneş hücreleri için elektrotlar oluşturma, lityum pillerde anot ve elektrot malzemesi ve yarıiletken olarak da kullanılma özelliğine sahiptirler. Bunların dışında grafeni esas çekici kılan şey ise grafenin içinde elektronların fotonlar gibi davranabilmeleridir (Anonim 2014).

Amerika'da bulunan Teksas Üniversitesi'nin araştırmacıları, normal pillerden daha kapasiteli elektrik depoları olan ultrakapasitörleri grafen tabanlı olarak imal etmeyi başarmışlardır. Sonuç, normalin iki katı kapasiteye sahip olan ultrakapasitörler olmuştur. Bu gelişme hayata geçirilirse, şarjlı pille çalışan cihazlar yanında, rüzgârsız veya güneşsiz günler için büyük miktarda enerji depolama yöntemleri arayan yenilenebilir enerji endüstrisi için de çok faydalı olacaktır.

Pil teknolojisinde olduğu gibi hidrojen depolamada da grafen malzemesi oldukça önemli roller üstlenmektedir. Artan küresel ısınma ve fosil yakıtların gün geçtikçe azalması araştırmacıları yeni arayışlara itmektedir. Hidrojenin verimli bir şekilde depolanıp elektrik enerjisi gereken yerlerde kullanılması için oldukça yoğun araştırmalar yürütölmektedir.

Spintronik teknolojisi de günüümüzde oldukça önem kazanmaya başlamıştır. Elektronların yüküne ek olarak sahip oldukları spinlerini de kullanmaya çalışan bu teknoloji günüümüz bilgi depolama sistemlerinde hayati öneme sahip bulunmaktadır. Grafen nanoşeritlerin de sahip oldukları manyetik özellikler sayesinde spintronikte kullanım alanları doğmaktadır.

Grafen vücut içerisinde bulunan iyonik sıvılarda yapısı bozulmadan kalabildiğinden dolayı biyolojik uygulamalar için de umut vaat eden bir malzeme niteliğindedir. Biyonik kulaklar, biyonik gözler grafen teknolojilerinin geliştirilmesi ile mümkün olabilecek gibi görönmektedir. Henüz biyoelektronik ve biyomalzeme olarak kullanımı

için yapılan araştırmalar çok başlarda olsa da araştırmacılar gelecek için oldukça umut verici olduğunu düşünmektedirler.

1.4. Kompozit Malzemeler

Kompozit malzemeler; belirli bir amaca yönelik olarak en az iki farklı malzemenin bir araya getirilmesiyle meydana gelen malzeme grubudur. Üç boyutlu nitelikteki bu bir araya getirmede amaç, bileşenlerin hiç birinde tek başına mevcut olmayan bir özelliğin elde edilmesidir. Diğer bir deyişle, amaçlanan doğrultuda bileşenlerin daha üstün özelliklere sahip bir malzeme üretilmesi hedeflenmektedir.

Kompozit malzemede genelde dört koşul aranmaktadır:

- Doğaya uyumlu bir malzeme olması,
- Kimyasal bileşimleri birbirinden farklı belirli ara yüzeylerle ayrılmış en az iki malzemenin bir araya getirilmiş olması,
- Farklı malzemelerin üç boyutlu olarak bir araya getirilmiş olması,
- Bileşenlerin hiç birinin tek başına sahip olmadığı özellikleri taşıması.

Buna göre malzeme, mikroskopik açıdan heterojen bir malzeme özelliği göstermekte, ancak makroskobik açıdan homojen bir malzeme gibi davranmaktadır.

Metal atomlarının sadece alttaş yüzeyinde değil grafen tabakalarında da bulunması onların özellikleri üzerinde önemli bir etkiye sahiptir. Metal veya metal oksit parçacıkları ile modifiye edilen grafen/grafen oksit temelli nanokompozitlerin üstün özelliklerinden dolayı biyoilaç, katalist, sensör ve benzeri araştırma alanlarında dikkat çektikleri bilinmektedir (Huang *et al.* 2012). Özellikle GO'nin yüzeylerinde bulunan bol miktardaki fonksiyonel gruplar metal nanoparçacıkları için ideal tutunma bölgeleri olarak kullanılabilir ve böylece grafen nanoparçacık hibritleri üretmek için onları bir destek malzemesi haline getirebilir. Son birkaç yıl içerisinde, grafit oksit (GO) veya indirgenmiş grafen oksit şeritler üzerine, metalik, yarıiletken ve yalıtkan

NP/nanokümeler gibi kovalent olarak tutturulan inorganik materyallerin ilginç grafen türevleri oluşturdıkları belirlenmiş ve bu alandaki araştırmalar son bir yılda büyük bir artış göstermiştir.

1.5. Modifiye Elektrotlar

Çalışma elektrotlarının kimyasal veya elektrokimyasal özellikleri değiştirilerek farklı çalışma koşulları ve amaçları için uygun elektrotlar yapılabilir. Modifiye elektrotları yapılışına göre iki gruba ayırmak mümkündür. Bunlarda birisi, modifiye edici kimyasal madde doğrudan elektrot malzemesine konularak hazırlanan kompozit elektrotlar, diğeri ise modifiye edici kimyasal madde elektrot yüzeyine kimyasal bir bağla veya adsorpsiyonla bağlanarak hazırlanan kimyasal modifiye elektrotlardır (Tural vd 2006).

Kompozit elektrotlarda örneğin modifikasyon için kullanılan fonksiyonel madde (kompleks oluşturuucu, adsorplayıcı, katalizleyici) karbon tozu ve nujol ile birlikte pasta haline getirilerek kullanılabilir. Ayrıca karbonla birlikte sıkıştırılıp pellete dönüştürülerek de elektrot yapılabilir.

Kimyasal modifiye elektrotlarda ise elektroaktif polimerlerin yükseltgenmesi sonucu modifikasyon gerçekleştirilebilir. Polimerin kendisi elektroaktif olabileceği gibi, elektroaktif olmayan polimere elektroaktif maddeler katılarak da bu amaçla kullanılabilirler. Bu tür elektrotlar polimer çözeltisi elektrot yüzeyine damlatıldıktan ya da daldırıldıktan sonra kurutularak hazırlanırlar. Ayrıca altın elektrot yüzeylerine kimyasal adsorpsiyonla n-alkantiyoller ($X(CH_2)_nSH$) moleküler tek tabaka halinde kendiliğinden bağlanabilirler. Bu türdeki modifikasyonla elektrodu oluşturmak için altın yada altın kaplı bir katı elektrodun tiyol çözeltilerine daldırılıp bekletilmeleri yeterlidir. Bir başka yöntem olarak da yüzeyinde oksijen bağlı olan elektrotların oksijeni değişik etkin gruplarla tepkimeye sokularak da elektrotlar modifiye edilebilirler.

Bazı metal oksitler (SnO_2 , TiO_2 , NbO_x vs..) kataliz destekleyici olarak veya karbona katılanacak malzeme olarak elektrokatalizörlerin kullanım sürelerini uzatmak için

geliştirilmektedir. Yakıt hücresi katalizleri için destek malzeme olarak metal oksitlerin düşük iletkenlik, düşük spesifik yüzey alanı ve artan maliyetleri kataliz olarak kullanılmalarının engellenmesine neden olmaktadır (Shao *et al.*, 2010).

Shao *et al.* (2010) yapmış oldukları çalışmada destekleyici malzeme olarak grafenin oksijen indirgenme reaksiyonuna (ORR) karşı ticari Pt/C ve Pt/CNT katalizörlerinden 2-3 kat daha uzun ömürlü elektrokatalizleme yapılabileceğini bildirmişlerdir. Grafen nanoplakaları (GNP) grafen levhalarının (>10) tabakalarından oluşur. Bu nanoplakalar tek tabaka grafenin sahip olduğu yüksek yüzey alanı, mükemmel iletkenlik ve mekanik dayanıklılık vb gibi özelliklerine sahiptirler. Ayrıca yüksek düzenli grafitik karbonun sahip olduğu yüksek stabilite, kaynak bolluğu ve ucuz maliyet özelliklerinden daha avantajlıdır. Tek/birkaç tabaka grafenin 2 boyutlu ince tabaka yapısından dolayı potansiyel uygulamalarda dayanıksızlık gösterdiği bildirilmiştir. Örneğin, eğer tek tabaka grafen (yakıt hücresi gibi) elektrokimyasal korozyon şartlarına konulursa; grafen tabakasının her iki yüzeyi reaktif oksijen türleri gibi korozyon reaktantlarına maruz kalmasıyla daha çok karbon atomunun saldırıya uğramasına neden olur. Grafen üretmek için en popüler metotlardan birisi grafen oksidin kimyasal/termal indirgenmesi olarak bilinse de grafenin büyük ölçekli üretimi için ümit verici bir yöntem olması düşünülmüştür. Grafen oksidin kimyasal/termal indirgenmesiyle birçok kimyasal ve fiziksel kusurlarla grafen üretilir. Bu kimyasal/fiziksel kusurlar grafenin oksitlenmesini kolaylaştırması ve ağır elektrokimyasal şartlar altında daha az dengede olması beklenmektedir. Çünkü karbon materyallerinin yükseltgenmesi genellikle kusur bölgelerinde gerçekleşmektedir. Grafen nanoplakalar (GNP) korozyon şartları altında daha uzun ömürlüdür.

Grafitlenme indeksi (G_{xrd}) olarak bilinen değer grafen yapısının düzenliliği hakkında bilgi elde edilmesini sağlar ve XRD spektrumu kullanılarak hesaplanabilir.

$$G_{xrd} = \frac{3,440 - d_{002}}{3,440 - 3,354}$$

d_{002} =Bragg yasasından ($n\lambda=2d\sin\theta$) faydalanılarak hesaplanan tabakalar arası d-mesafesidir. Denklemden yer alan 3,354 değeri ise ideal grafit yapısının tabakalar arası mesafesidir. GNP'nin yüksek grafitlenme indeksi daha yüksek düzenli grafitik yapıyı göstermektedir. Genellikle eğer grafen yüzeyi fonksiyonelleştirilmezse GNP ve CNT gibi hidrofobik materyaller üzerine metal nanopartikülleri depozit etmek çok zordur.

1.6. Elektrokataliz

Kimyasal bir tepkimenin hızını, tepkimede harcanmaksızın arttıran maddelere katalizör denir. Katalizörün fiziksel hali değişse de kimyasal yapısında hiç bir değişiklik olmaz. Elektrokimyasal tepkimelerde bu rolü elektrot üstlenir. Elektrot çözünmeye uğramıyor ya da üzerinde bir birikme olmuyor ise tepkime sonunda elektrotta bir değişme söz konusu değildir. Böylece bir elektrot yük transfer reaksiyonlarında katalizördür, buna yük transfer katalizörü ya da elektrokatalizör adı verilmektedir. Elektrokatalizörün tepkime hızına etkisi metal/elektrolit ara yüzeyine bağlı olarak değişebilmektedir.

Metal/elektrolit ara yüzeyinin özellikleri elektrokimyasal tepkimenin hızını belirleyen önemli bir faktördür. Kimyasal indirgenme veya yükseltgenme hızı elektrodun katalitik etkinliğine bağlı olduğundan her metal için elektrokatalitik özelliklerin bilinmesi elektrokimyasal tepkimelerin gidişini takip için önemlidir. Elektrokatalizörün etkinliğini belirleyen parametreler, elektrokimyasal tepkimenin hızını belirleyen parametrelerle yaklaşık aynıdır.

Sabit bir aşırı gerilimde (η), bir elektrot üzerinde tepkime, diğer bir elektrota göre daha hızlı gerçekleşiyorsa, bu elektrot diğer elektrota göre daha elektrokatalitik demektir. Görünür akım yoğunluğu i 'yi sabit tutmak koşulu ile elektrot potansiyelinde meydana gelen değişimin incelenmesi elektrokatalitik etkinin tespiti için en basit yoldur. Bazı elektrokatalizörlerde ise ara yüzde potansiyel farkı değişimi olmaksızın akım yoğunluğunun değişmesi elektrokimyasal reaksiyonun kinetiği hakkında bilgi verebilmektedir.

Yüzey modifikasyonu işlemi elektrot malzemelerinin kısıtlı olması sebebiyle elektrot yüzeylerini türevlendirmek üzere en sık başvurulanan yöntemdir. Modifikasyon işleminin temel amacı alttaşın özelliklerinden tamamen farklı özelliklerde yüzeyler elde etmektir. Modifiye edilmiş elektrot yüzeyi, kısmen modifiye edildiği reaktifin özelliğini kazanmıştır. Yüzey modifiye edildikten sonra elektron transfer hızı alttaşa göre farklı olacaktır. Modifiye elektrotlar elektrokatalizde en çok uygulanan yöntemdir. Elektrot malzemesinin modifiye edilmesi ile elektrokimyasal reaksiyonlardaki etkinliği değişebilmektedir. Tez kapsamında Au çalışma elektrodu Cu ve Pd metal tek tabakaları ile modifiye edilmiştir. Cu ve Pd tek tabakaları ile modifiye elektrotların GO'nin elektrokimyasal indirgenmesindeki katalitik etkileri araştırılmıştır.

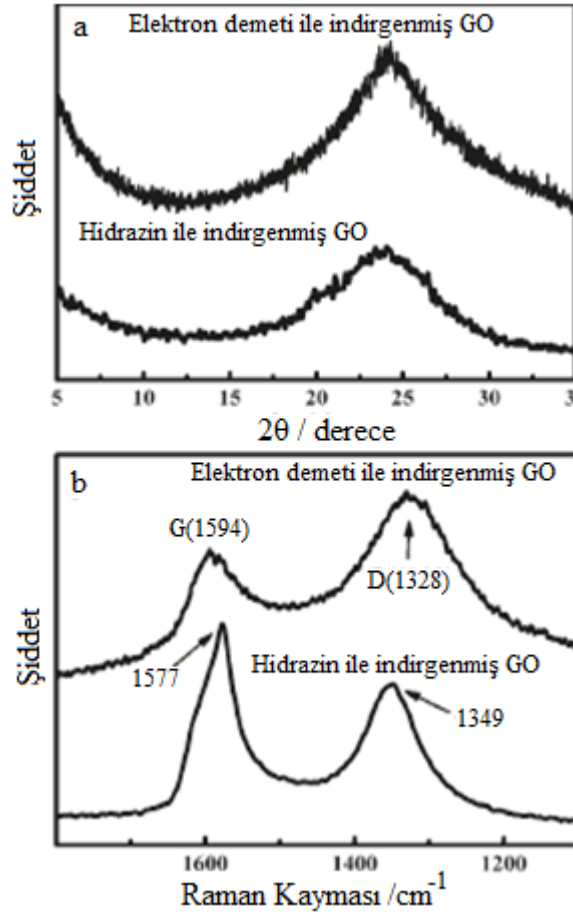
2. KAYNAK ÖZETLERİ

2.1. GO'in İndirgenmesi ile Grafen Sentezi

Grafen sentezi için GO'in çözünebileceği bir çözücü ortamının olması gerekmektedir. Park vd (2008, 2009) GO'in farklı çözücülerdeki (organik ve inorganik) davranışını incelemişlerdir. En iyi organik çözücü olarak DMF'yi ve inorganik çözücü olarak suyu belirlemişlerdir.

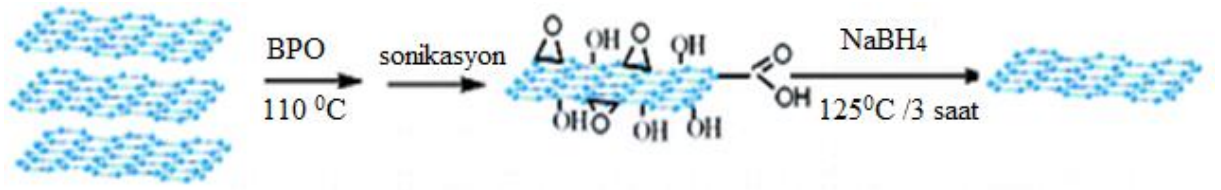
Ayrıca elde edilecek GO ve grafen yapılarının termal olarak kararlı olmaları gerekmektedir. Grafit oksidin termal davranışına bakıldığında 200–600°C arası sıcaklıklarda argon gazı atmosferinde yapılan deneylerde grafit oksit 2, 5, 6 ve 10 saat 200°C'de bekletilmiştir. Artan zamana bağlı olarak, grafit oksitteki tabakalar arası mesafesi kademeli bir şekilde 0,1 nm düşüş göstermiştir (Jeong 2009).

Literatürde grafit oksitten yola çıkılarak yapılan grafen sentezinde genellikle kimyasal indirgenme yöntemleri kullanılmıştır. Kimyasal indirgenme yöntemlerinden birisi olan hidrazin ile indirgenmiş grafit oksit, bir başka yöntem olan elektron demetiyle indirgenmiş grafit oksit ile karşılaştırılmıştır. Alınan XRD ve Raman verilerine göre her iki yöntem ile elde edilen grafen yapıları aynı özellik göstermektedir (Pan vd 2009).



Şekil 2.1. İki farklı yöntem ile indirgenmiş grafen yapılarının karşılaştırılması
a) XRD verileri ve b) Raman spektrumu

Shen *et al.* (2009) yaptıkları çalışmada, GO'in sentezini farklı bir yöntemle gerçekleştirmişlerdir. Grafitin benzoil peroksit (BPO) ile reaksiyonundan GO elde etmişlerdir. 0,5 g grafit ve 10 g BPO iyice toz haline getirilmiştir ve karışım 110°C'de 10 dk ısıtılmıştır. Reaksiyon tamamlandığında karışım oda ısısına kadar soğutulmuş ve nötral pH'ya gelinceye kadar birkaç kez suyla yıkanmıştır. Elde edilen siyah katı vakumda kurutulmuştur. 100 mg GO, 100 mL suya eklenmiş ve 1 saat sonik banyoda karıştırılmıştır. 200 mg NaBH₄ karışıma eklenmiştir. Karışım 30 dakika karıştırılmış ve 125°C'de 3 saat ısıtılmıştır. İndirgenme sırasında sarı-kahverengi renkli çözeltiden yavaşça siyah renkli bir çökelti oluşmuştur. Siyah katı santrifüjlenmiş, suyla yıkanmış ve son olarak kurutulularak saklanmıştır. Bu gerçekleşen reaksiyonlar Şekil 2.2'de gösterilmiştir.



Şekil 2.2. GO'nin hazırlanması ve grafen oksit nanotabakalarının indirgenmesi (Shen *et al.* 2009)

Saner vd (2010), hazırlanan GO'nin morfolojisi üzerine oksidasyon reaksiyonunda kullanılan asit miktarının etkisi SEM ile incelenmiştir. Oksidasyonda kullanılan asit miktarı artınca grafit örneğinin daha fazla şiştiği (kabardığı) gözlenmiştir. Yüksek sülfürik asit miktarı dikromat iyonlarının neden olduğu oksidasyon etkisini arttırdığı görülmüştür. Oksidasyonun bu ayarlanabilen etkisi ile daha fazla oksijen atomları grafit tabakalarına saldırarak güçte olması mümkündür ve ham grafitin katı yapısı ile karşılaştırıldığında daha gevşek bir yapı oluşması ile sonuçlanır. GO örneğinin sonik banyoda tutulması ile daha fazla dağılmış yapılar oluşturulur. Sonik ortamdaki GO örneğinin morfolojisinin SEM görüntüsünde yayılmış tabaka yapıları sergilemiş ve tüle benzeyen yarı saydam ve buruşuk grafit oksit tabakalar oluşmuştur.

Aril diazonyum tuzuyla fonksiyonelleştirilmiş hidrazin kullanılarak GO, surfaktant paketleriyle kimyasal olarak sarılmış grafen tabakalarına indirgenebilir (Lomeda *et al.* 2008). Ortaya çıkan fonksiyonlandırılmış nanotabakalar farklı polimer matris içinde basit yapılar için alternatif yollar sağlayarak polar aprotik çözücülerde kolayca dağılırlar. GO kütlege %1'lik sulu sodyum dodesilbenzensülfanat (SDBS) surfaktantı ile karıştırılmış ve 1 saat homojen hale getirme işlemi uygulanmıştır. 1 M sulu NaOH ile pH 10'a ayarlanmıştır. Elde edilen GO dispersiyonu %60'lık hidrazin hidrat ile 80°C'de 24 saat indirgenmiştir. Burada oluşan ürün surfaktant paketleriyle kimyasal olarak sarılmış grafen (S-CCG) yapılarıdır. S-CCG dispersiyonu 1 saat süreyle oda sıcaklığında aril diazonyum tuzuyla etkileştirilmiştir.

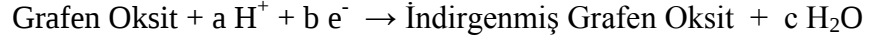
Kimyasal indirgenme grafit oksitin indirgenmesi için en yaygın indirgenme yöntemidir, ama tek yöntem değildir. Termal askıda kalma ile de grafit oksit indirgenmesinin gerçekleştirileceği gösterilmiştir (Dreyer *et al.* 2010). Yüzeyden oksit fonksiyonel

grupları için bir kimyasal indirgeyici kullanmak yerine bir fırında GO'nin direkt olarak ısıtılmasıyla termodinamik olarak kararlı karbon oksit türleri oluşturmak mümkündür. Yığın yapının askıda kalması 1050°C'ye kadar GO'nin ısıtılmasıyla oluşturulan karbon dioksitin çekilmesiyle oluşur. Yüksek sıcaklıkta bulunan gaz, yığın yapıda oldukça büyük bir basınç oluşturur. Termal askıda kalma ile GO indirgenmesinde önemli bir yan etki karbon dioksit salınımına bağlı olarak grafen tabakaları arasında yapısal hasarlar oluşmasıdır.

GO'nin kimyasal indirgenmesinin yanı sıra elektrokimyasal indirgenmesi de çalışılmıştır. Hilder vd (2011) yapmış oldukları çalışmada sulu ortamda -1 ile -1,2 V arasında potansiyel uygulayarak direkt elektrokimyasal indirgenme ile grafen oksitten grafen elde etmişlerdir. Ayrıca pH 1,5 ile 12,5 arasındaki değerlerde depozisyonun gerçekleştirilebileceğini göstermişlerdir.

GO'nin anilin ile polimerizasyonla eş zamanlı olarak indirgenebileceği Xu vd (2011) tarafından incelenmiştir. Bu yöntemde, grafen oksit nanotabakaları anilinin oksidasyonu ile polimerizasyonuyla eş zamanlı olarak indirgenmiş grafen oksit-polianilin (RGO-PANi) nanofiber kompozitler üretmek için asidik sulu ortamda anilinle indirgenerek hazırlanabilmektedir.

Bir başka çalışmada ise GO, kendi kendine biriktirilmiş sistamin tek tabakası kullanılarak tabaka-tabaka birikme tekniğiyle Au alttaş yüzeyinde biriktirilmiştir (Ramesha and Sampath 2009). Negatif yüklü GO tabakaları elektrostatik etkileşimler ile pozitif yüklü sistamin tek tabakasına eklenir. Daha sonra, GO'nin sulu elektrolitte 0 ile -1 V (doygun kalomel elektrot) arasında potansiyel taraması yapılarak elektrokimyasal olarak indirgenebilir. İlk çevrimde -0.75 V'ta pik oluşumu gözlenmiştir. İkinci çevrimde bu pik oluşmamıştır. İndirgenmiş GO çalışılan bu potansiyel aralığında tekrar oksitlenmeyeceği için, GO'nin RGO'ye indirgenmesi elektrokimyasal olarak geri dönüşümsüz bir süreçtir. GO'nin sodyum fosfat tamponu ortamında elektrokimyasal indirgenmesine yönelik genel reaksiyon aşağıdaki gibidir:

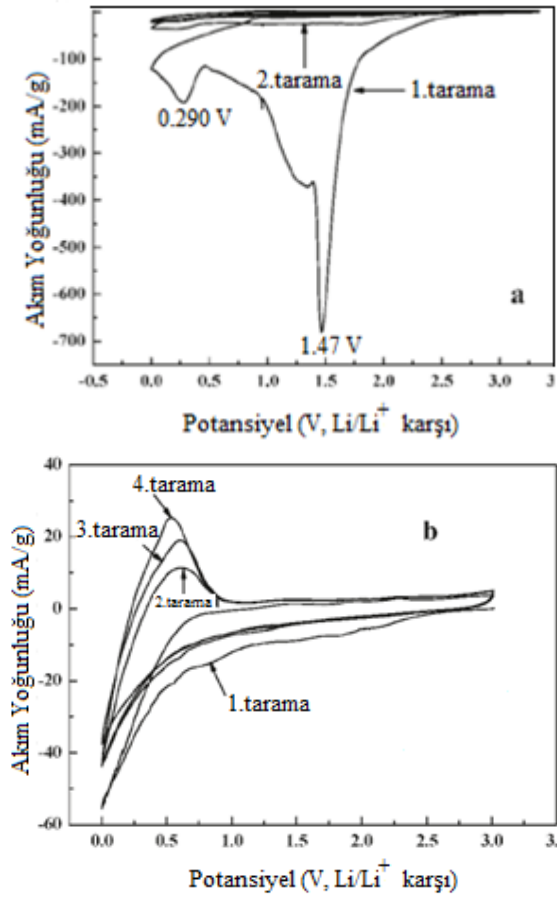


Bu reaksiyon gösterimi tampondaki hidrojen iyonlarının rolünü vurgulamaktadır (Dreyer *et al.* 2010). Elektrot yüzeyinde indirgenmiş grafen oksitin birikmesi hazırlanan ölçekte yığın elektrokimyasal indirgenmesi muhtemelen zordur. Cam, İTO, plastik vb. gibi yüzeylerde grafen oksit yüzeyde biriktirildikten sonra doğrusal taramalı voltametri tekniğinde kullanılabılmışlardır. İndirgenme -0,6 V'ta başlamış ve -0,87 V'ta bir maksimum gözlenmiştir. İlk 300 saniye süresinde indirgenme oldukça hızlıdır, 2000 saniyeye kadar bu indirgenme oranı takip eder, 5000 saniyede background akım seviyesine kadar bir azalışla sonlanır.

2.2. Grafenin Kullanım Alanları

2.2.1. Enerji amaçlı kullanım

Grafenin kullanıldığı bir diğer uygulama alanı da bataryalardır. Wang vd (2009) Li bataryalarda grafen yaprak elektrodun elektrokimyasal özelliklerini araştırmışlardır. Çalışmalarda LiPF_6 çözeltisinde grafit ve grafen elektrotların dönüşümlü voltamogramları karşılaştırılmıştır (Şekil 2.3). Bu voltamogramlarda grafen yaprak elektrot grafitte göre daha yüksek spesifik katodik akım göstermiştir.



Şekil 2.3. Grafen (a) ve grafit (b) elektrotların Li içeren çözeltideki elektrokimyasal davranışları

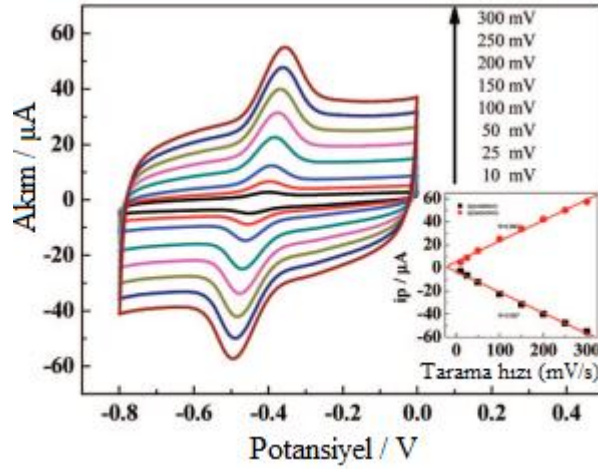
Taşınilabilir güç kaynakları için metanolün oksidasyonu, yakıt hücresi ve korozyon uygulamaları için de oksijenin (O₂) elektoredüksiyonu günümüzde mevcut en önemli örneklerdir. Düşük sıcaklık yakıt hücreleri için büyük bir potansiyele sahip olan metanolün elektrooksidasyon reaksiyonu, birçok elektrot yüzeyinde yüksek potansiyelde meydana gelmekte ve genel olarak da oldukça yavaş gerçekleşmektedir (Kazemi and Kiani 2012). Metanol oksidasyon reaksiyonunun mekanizmasının anlaşılmasını sağlamak bu nedenle oldukça önemlidir. Metanolün elektrooksidasyon reaksiyonunu incelemenin bir yolu da, yabancı metal atomlarıyla modifiye edilen yüzeylerde bu prosesi kontrol etmektir. Çünkü yabancı metallerin tek tabakaları ile modifiye edilen yüzeyler, modifiye edilmemiş çıplak yüzeylerde bulunmayan özellikler sergilerler. Özellikle, oldukça yüksek elektrik iletkenliğine ve yeteri kadar yüzey alanına sahip olan grafen metanol yakıt hücrelerinde heterojen katalizör olarak

kullanılma potansiyeline sahiptir. Ancak, grafenler van der Waals etkileşimleri sayesinde bir araya gelerek geri dönüşümsüz topaklar oluşturma eğilimindedir. Hatta grafen tabakaları işlem sırasında bir araya gelerek tekrar grafit yapısına dönüşebilir. Dolayısıyla metal atomik tek tabakalarının grafen veya grafen oksit yapısına katılması bu topaklanmayı engellemesi ve elektrokatalitik etkiyi arttırması beklenmektedir. Bu anlamda Pt ve Pd kullanılarak grafen kompozitleri oluşturulmuş ve bu kompozitlerin metanolün oksidasyonuna karşı katalitik performansı oldukça umut verici bulunmuştur. Bu kompozitlerin çoğunun sentezi için kimyasal metotlar kullanılmıştır (Guo *et al.* 2010).

Tek katmanlı grafen yüzeyler güneş hücreleri için elektrotlar oluşturma, lityum pillerde anot, elektrot malzemesi ve yarı iletken olarak da kullanılma özelliğine sahiptirler. Çünkü, spesifik elektrot materyalleri olarak grafen ve grafen-temelli materyaller geniş potansiyel penceresi, elektrokimyasal inertlik, biyouyumluluk ve birçok redoks reaksiyonu için iyi elektrokatalitik akviteyi içeren birçok avantajlı özelliğe sahiptirler. Böylece bu malzemeler, sensörler ve enerji depolama gibi potansiyel elektrokimyasal uygulamalar için ideal materyaller ve güçlü rakipler olarak kabul edilirler.

2.2.2. Sensörlerde kullanımı

Shan vd (2009), grafen yüzeyinde glukoz oksidazın elektrokimyasal davranışını incelemişler ve bu malzemenin glukoz biyosensörü olarak kullanılabileceğini öne sürmüşlerdir. Grafit ile alınan voltamogramda herhangi bir pik gözlenmez iken grafen elektrot kullanıldığı zaman glukoz oksidazın pik verdiği tespit edilmiştir (Şekil 2.4). Bu sebeple grafen elektrodun glukozu duyarlı olmasından dolayı biyosensör olarak kullanılabileceğini önermişlerdir.



Şekil 2.4. Grafen elektrodun glukoz oksidaz ortamındaki elektrokimyasal davranışı

Yang *et al.* (2011) yapmış oldukları çalışmada, camı karbon elektrot yüzeyinde GO'nin elektrokimyasal indirgenmesini gerçekleştirdikten sonra Au-Pd nanopartikülleri ile yüzeyi modifiye etmişler ve biyosensör olarak kullanımını incelemişlerdir. GO'nin elektrokimyasal indirgenmesini pH'sı 5 olan fosfat tampon çözeltisinde 0 V ile -1,5 V arası tarama yaparak başarmışlardır. Au kaynağı olarak HAuCl_4 , Pd kaynağı olarak ise PdCl_2 seçilmiştir. Au-Pd nanopartiküllerinin sentezi bu metal iyonlarının bulunduğu çözeltiden -0,2 V sabit potansiyelde depozisyon yöntemiyle elektrokimyasal indirgenmiş GO yüzeyinde gerçekleştirilmiştir. Grafen modifiye elektrotların sensör olarak kullanımına diğer bir örnek ise Sang *et al.* (2008) tarafından yapılmıştır. Yaptıkları bu çalışmada, kardiyovasküler, böbrek, hormonal ve merkezi sinir sisteminde önemli rolü olan biyomolekül dopamin (DA), askorbik asit (AA) ve ürik asit gibi moleküllerin yanında seçici olarak tayin edilmiştir. Özellikle biyolojik örneklerde DA ile birlikte bulunan AA, dopaminin elektrokimyasal belirlenmesi için büyük bir problemdir. Çünkü Au, Pt ve camı karbon elektrot gibi geleneksel elektrotlar üzerinde DA ve AA'nin oksidasyon potansiyellerinin birbirine çok yakın olmasından kaynaklanan bir girişim söz konusudur. Dolayısıyla, AA'nin varlığında DA'nın seçici belirlenmesi bu araştırma alanında büyük bir amaçtır. Bu amaç için, organik redoks aracılığı, nanoparçacıklar, polimerler, kendi kendine biriken tek tabakalar ve karbon nanotüpler gibi çeşitli materyaller elektrotların modifikasyonunda kullanılmıştır.

Son zamanlarda, Alwarappan *et al.* (2009) grafen ile yapılan elektrodun çok duvarlı karbon nanotüplerden yapılandan çok daha duyarlı olduğunu göstermişlerdir. Yine buna benzer çalışmalar grafen temelli elektrotlarla, AA'in girişimi olmaksızın DA'in elektrokimyasal sensör gelişimi incelenmiştir (Wang *et al.* 2009; Kim *et al.* 2010). Karbon nanotüplerle karşılaştırıldığında, grafenin düzlemsel yapısının, hedef analitin adsorpsiyonunu kolaylaştıracak şekilde her iki yandan erişime olanak verdiği ve böylece absorbantın miktarını artırdığı söylenebilir. Grafenin yüksek iletkenliği ve grafen modifiye edilmiş elektrotların düşük Johnson gürültüsü, grafen temelli sensörlerin yüksek sinyal/gürültü oranına sahip olmasını sağlar. İlaveten, grafenin yüzeyi üzerindeki kenar-düzlem kusurlarının elektrot ve analit arasındaki elektron transferi için aktif bölgeler olabileceğine de inanılır.

Grafenin elektrokimyasal davranışı ile grafen temelli elektrokimyasal sensör çalışmalarının son birkaç yılda bir hayli artması, grafenin elektrokimyasal analizlerde önemli bir elektrot malzemesi olacağını göstermektedir.

Birçok uzman, grafeni hızlı, ince ve esnek elektronik cihazların yapımında silikona rakip olarak düşünmektedirler. Ancak grafenin silikonun yerini alabilmesi için özelliklerinin kontrol edilebilmesi gerekir. Örneğin silikon gibi yarı iletkenlerin aksine, saf grafen sıfır bant enerji aralığına sahiptir dolayısıyla üzerindeki akım geçişini kontrol etmek zordur. Bu nedenle, araştırmalar son birkaç yılda daha fonksiyonel, özellikleri sentez metodu ile kontrol edilebilen yüksek kalitede grafen, GO ve grafen temelli kompozit malzemelerin sentezine ait yeni metodların geliştirilmesi üzerinde yoğunlaşmıştır. Özellikle elektrokimyasal ve elektronik uygulamalarda kullanılan strateji grafitin, grafen oksite dönüştürülmesi ve daha sonra istenen derecede ve istenen katkı maddeleri ile birlikte indirgenmesidir.

2.3. Grafen-Metal Yapıların Katalitik Etkisi

Nanokompozit metalik ve yarıiletken yüzeyler, yeni katalik özellikleri ve katı-hal sensörleri ile elektronik aygıtlarda önemli olduklarından dolayı son zamanlarda oldukça

fazla ilgi çekmişlerdir. Alttaşların esas yüzey özelliklerine ek olarak ihtiyaçtaki artıştan dolayı yığın malzemeler üzerinde iyi tanımlanmış yüzey yapılarının üretilme metotları araştırılmıştır. Yüksek sıcaklık ve düşük basınçta çalışan atomik tabaka epitaksi (ALE) gibi yöntemler iyi adsorplanmış metal tabakaları ve ince filmleri hazırlamak için mevcut yöntemler arasındadır. Tersine potansiyel altı depozisyon (UPD), Langmuir-Blodgett metodları ve kendi kendine biriktirme teknikleri kullanılarak ekonomik olarak pahalı olmayan bu yöntemlerle uygun şartlar altında sıvı fazdan oldukça yüksek düzenlilikte yüzey yapıları oluşturulabilir. Son iki yöntem tabakalı organik yapıları oluşturmak için fiziksel veya kimyasal yöntemlerde kullanılırken tersine ilk yöntem çözeltilerden inorganik adsorplanmış tabakaları oluşturmak için bir yol sağlar. UPD yönteminde, metalin yığın biriktirilme potansiyelinden daha pozitif potansiyelde alttaş yüzeyinde elektrolitten yabancı atomların tek tabaka biriktirilmesi için elektrokimyasal potansiyel kullanılır. Son zamanlarda bu elektrokimyasal olgu; uygulanan potansiyel altında ve elektrolit ortamında elektrot yüzeyinin atomik seviyede karakterizasyonuna izin veren tarama tünelleme mikroskobu (STM) ve atomik kuvvet mikroskobu (AFM) gibi in-situ uygulanan metotlarla birlikte geliştirilmesinden dolayı araştırmaların odağı olmuştur.

Son incelemeler çok sayıda metal alttaş üzerinde tek tabaka grafenin kimyasal buhar depozisyon (CVD) tekniği ile büyütülebileceğini göstermiştir. Farklı metaller üzerinde grafenin büyütülebilmesi yeni uygulamalar ve büyüme mekanizmasını daha detaylı anlamak için fırsatlar sunar. Nikel ve bakır, büyüme için kullanılan en yaygın metal alttaşlardır. Rutenyum, iridyum, platin, palladyum ve bakır gibi diğer metallerde grafenin CVD'si için bir alttaş olarak kullanılmıştır. Yine altın yüzeyinin CVD tekniğinde grafen büyümesi için kullanımı Öznüluer *et al.* (2011) tarafından literatüre kazandırılmıştır.

Au(111) üzerine depozit edilen Bi, Tl ve Pb UPD tabakalarının, hem kullanılan alttaştan ve hem de depozit edilen metalden farklı olarak O₂ redüksiyonunu katalizlediği çok iyi bilinmektedir (Oh *et al.* 2003). Yine altın elektrotu üzerinde bizmutun potansiyel altı depozisyonu, hidrojen peroksitin suya iki elektronlu indirgenmesi esnasında katalitik aktivitenin çıplak altın elektrotu ve kapalı paket bizmut yapısına göre maksimum olduğu

bir açık (2x2)Bi tabaka yapısı gösterir (Chen and Gewirth 1992). Kurşun hem asidik, hem de bazik çevrede H_2O_2 ve O_2 'in H_2O 'ya elektrokimyasal indirgenmesi için katalizör olarak davranan bir başka UPD metalidir. Alvarez-Rizatti and Juttner'in (2009) kurşunun potansiyel altı depozisyonu ile modifiye edilen Au elektrotlar üzerindeki incelemeleri, üç düşük Miller indeksli yüzeyin farklı hızlarda peroksit elektroredüksiyonunu katalizlediğini gösterdi. Özellikle Pb tek tabakası ile kaplanan Au(111) ve Au(100) yüzeylerinin, çıplak Au yüzeylerinden daha büyük bir elektroredüksiyon akım yoğunluğuna sahip olduğu buna karşın çıplak ve modifiye edilen Au(110) yüzeyleri arasında aktiflik yönünden hiçbir farkın bulunmadığı tespit edildi. Aynı zamanda Pb'un UPD prosesi için gözlenen voltametrik davranışın, altının kristalografik yönelimine güçlü bir şekilde bağlı olduğu belirlendi (Schultze and Dickertmann 1976; Engelsmann *et al.* 1980). Au(100) ve Au(110) yüzeyleri için elde edilen voltamogram hemen hemen dönüşümlü olmasına rağmen, Au(111) yüzeyi için gözlenen voltamogram aralarındaki potansiyel farkın 400 mV olduğu bir çift dönüşümsüz adsorpsiyon-desorpsiyon piki içerir (Hamelin 1984).

İnce filmlerin hazırlanmasında elektrodpozisyon yöntemi (aşırı potansiyel bölgesinde gerçekleştirilen) inorganik tabakaların alternatif şekilde sıralanarak hazırlanmasında başarılı bir şekilde kullanılmaktadır. Örneğin, iki boyutlu Cu-Ni ve $Tl_aPb_bO_c-Tl_dPb_eO_f$ süper kafes yapılarının her biri galvanostatik puls kullanılarak iki farklı metal iyonlarının karışımını içeren elektrolitten elektrodpozisyonla üretilebilir (Takami *et al.* 2001).

Son zamanlarda geçiş metal alttaşlar üzerinde epitaksi metodu makroskopik tek kristal grafen üretmek için uygun bir sentez yöntemi olarak gösterilmektedir. Metal folyo veya ince filmler üzerinde büyütme yapılırsa, metal katalizörlüğünde grafen tabakaları alttaş aşındırması ile izole edilebilir. Ters durum için, grafen yüzeyi üzerine buharlaştırılmış metal elektrotlar, hesaplamalar ve ilk deneylerde net bir elektron transferi veya delik oluşumunun ortaya çıkmasına neden olabileceğinden grafen tabakasında elektrostatik olarak metal katkılanması durumunda değişiklik görülmüştür. Yük transfer katkısıyla grafenin Al, Cu, Ir ve Pt gibi metallerle zayıf etkileşimde bulunduğu, Rh, Ni, Co, Ru ve

Pd gibi çoğu geçiş metalleriyle arasında güçlü etkileşim olduğu tahmin edilmektedir (Sutter *et al.* 2009)

Grafen üzerine alkali, grup III ve 3d-geçiş metal atomlarının adsorpsiyonu yapılmıştır (Na, K, Al, In, V, Fe, Co ve Ni). Alkali metallerle grafen iyonik etkileşirler. Grup III atomlarında kovalent ve iyonik bağ karışık bir etkileşim mevcuttur. 3d-geçiş metallerinde grafen ile güçlü kovalent bağlanma görülmüştür.

Depozisyonla Ag, Au, Pd, Pt, Cu gibi metaller ile Cu veya Zn metal yüzeyinde grafenin hibrit malzemesi, metal partiküllerin homojen olarak dağılmasıyla kontrollü olarak elde edilebilmektedir (Liu *et al.* 2011).

Grafen tabakalarına katalizör parçaları biriktirildiğinde sadece geniş bir yüzey alanını sağlamaz aynı zamanda iyi dağılmış tek tabakaların tutulmasına yardımcı olur. Bu katalizör düzenlenmelerinin potansiyeli oldukça büyük yüzey alanları, yüksek taşıyıcı hareketliliği, mekanik dayanıklılık vb içine alan iki boyutlu askıda kalmış grafen tabakalarının fiziksel özelliklerine dayanmaktadır. Grafenin bu potansiyel avantajlarında karşılaşılan bazı zorluklar temelde iki başlıkta özetlenebilir: i) çözelti matrisinde kimyasal olarak indirgenmiş grafen tabakalarının henüz askıda kalmasını korumadaki zorluk ve ii) tabakalarda katalizör parçacıklarının geniş tek tip dağılımını sağlamadaki zorluklardır (Vinodgopal *et al.* 2010).

Elektrokimyasal ve termal metodlar elektrot yüzeyinde grafen oksit filmlerin direkt indirgenmesini sağlar. Bu reaksiyonlar genellikle GO yüzeyinde epoksitler gibi fonksiyonel grupların indirgenmesini içerir ve sonuçta RGO süspansiyonu daha grafitik özelliğe sahiptir ve daha iletkendir. sp^2 grafit yapısını tekrar kazanmak için GO'nin tamamen indirgenmesi kararsız süspansiyon oluşmasına yol açar. Problemlerin, hidrazin indirgenmesiyle elektrot yüzeyinde grafen filmlerin depozit olduğu zaman tabaka halinde ayrılması ve grafenle hidrazinin adsorpsiyonundan kaynaklandığı bildirilmiştir. Buradaki zorluk nedeniyle RGO'nun kararlı süspansiyonlarını verebilen minimum harici reaktiflerle uygun indirgenme koşulları sağlanabilir. Bu amaçla GO ve metal

tuzlarının öncülüğünde RGO tabakaları üzerinde dağınık metal nanopartiküllerin üretiminde ultrasonik veya ses dalgalarıyla olan sonokimya kullanılmıştır (Vinodgopal *et al.* 2010).

Au, Pt, Pd, Cu, Ni ve Ag içine alan metal nanopartiküller; yüksek yüzey/hacim oranlarından dolayı elektrokimyasal aktiviteleri arttırmak için kullanılabilirler. Metal nanopartiküllerin özellikleri yapı, kristalitesi, bileşimi, şekli ve ölçüleri ile belirlenebilir. Özellikle dendritik metal nanopartiküller büyük yüzey alanı, iyi iletkenlik ve düzensiz sistem çalışmaları için doğal yapı sağlama yeteneklerinden dolayı araştırmalarda oldukça fazla kullanılmaya başlamışlardır. NO_2^- ve NO'nin belirlenmesinde elektrokataliz olarak Cu nanopartiküller diğer soy metallerle karşılaştırıldığında daha uygundurlar. Zhanga *et al.* (2013) yapmış oldukları çalışmada; dendritik Cu nanoyapıları ve indirgenmiş grafen oksit modifiye camsı karbon elektrot kullanılarak nitritin elektrokimyasal belirlenmesi araştırılmış ve bu modifiye elektrodun nitritin belirlenmesinde önemli katalitik etki gösterdiğini tespit etmişlerdir.

2.4. Grafen Temelli Kompozit Malzemeler

Son zamanlarda, altın nanopartikülleri ilave edilmiş grafen kompozit sisteminin oluşumu kimyasal indirgenme metodu kullanılarak sulu ortamda araştırılmıştır. Polimerlerde dağılma ile hazırlanan kompozit malzeme destekli grafen, termal ve elektronik iletkenliğinde dikkati çeker bir düzelme göstermektedir. Grafen gibi iki boyutlu karbon nanoyapılar sağlam bağlanmış yarı iletken parçacıklar gibi bir destek malzeme olarak potansiyel çalışmalarında kullanılabilirler ve enerji dönüşüm aygıtları ve optoelektroniklerin performansını arttırırlar.

Yang *et al.* (2011) yapmış oldukları çalışmada, camsı karbon elektrot yüzeyinde GO'nin elektrokimyasal indirgenmesi gerçekleştirildikten sonra Au-Pd nanopartikülleri ile yüzey modifiye edilmiş ve biyosensör olarak kullanımı incelenmiştir. GO'nin elektrokimyasal indirgenmesini pH'sı 5 olan fosfat tampon çözeltisinde 0 V ile -1,5 V arası tarama yaparak başarmışlardır. Au kaynağı olarak HAuCl_4 , Pd kaynağı olarak ise

PdCl_2 seçilmiştir. Au-Pd nanopartiküllerinin sentezi bu metal iyonlarının bulunduğu çözeltiden -0,2 V sabit potansiyelde depozisyon yöntemiyle elektrokimyasal indirgenmiş GO yüzeyinde gerçekleştirilmiştir.

Ultra yüksek vakum ortamında depozisyon yöntemiyle çok ince Pd tabakası Au (111) yüzeyinde büyütülerek hazırlanabilmektedir (Naohara *et al.* 1998). 150 K'de Au (111) alttaş yüzeyinde Pd'un ilk birkaç tabakası epitaksiyel tabaka-tabaka büyümektedir ve 500 K'den daha yüksek sıcaklıkta Au ve Pd arayüzeyinde alaşım oluşmaktadır. Epitaksiyel Pd tabakası ve yığın tek kristal tabakası arasında alttaşla etkileşme etkisinden dolayı büyük fark olmaktadır.

Kwon *et al.* (2009) Pd (111) yüzeyinde grafen büyümesini in situ olarak STM tekniğini kullanarak incelemişlerdir. Pd(111) yüzeyinde grafen sentezini 723 ile 1023 K arasındaki sıcaklıklarda etilenin kimyasal buhar depozisyon yöntemiyle gerçekleştirmişlerdir. Pd yüzeyinde grafen büyümesine ve oluşmasına etilen basıncı, alttaş sıcaklığı ve zaman etki eden faktörlerdir. Grafen yalıtkan SiC (0001) gibi alttaşlar üzerinde büyütüldüğünde band aralığı büyümektedir. Bununla beraber, bir metal alttaş olan Pd(111) yüzeyinde oluşan yarıiletken grafen tabakalarının band aralığı $0,3 \pm 0,1$ eV'tur. Pd(111) yüzeyinde alınan STM görüntülerinde zamanla grafen adacıklarının oluştuğu tespit edilmiştir. Oluşan grafen adacıklarının şekilleri ve ölçüleri zamanla dikkati çeker bir şekilde değişmemiş; uygulanan sıcaklık değerinde C_2H_4 basıncına bağlı olduğu görülmüştür. Alttaş yüzeyinin yeniden düzenlendiğinin görülmesi de oldukça ilginçtir. Alttaşın benzer morfolojik değişimi rutenyum üzerinde grafen büyümesinde de bildirilmiştir. Diğer metallerde ve Pd (111) yüzeyinde moiré yapılarının oluştuğu belirlenmiştir.

Kimyasal olarak sentezlenen grafen tabakaları Pd nanopartiküllerinin elektrodpozisyonuyla modifiye edilerek de kullanılmaktadır. Sundaram ve arkadaşlarının yaptıkları çalışmada Pd modifiye grafenin hidrojen seçiciliği ve bu yeni hibrid sisteminin elektronik özellikleri araştırılmıştır (Sundaram *et al.* 2008). Grafenin Pd ile modifiye edilmesi esnasında tek tabaka grafen; grafen oksitin H_2 ile

indirgenmesiyle birkaç yüz nanometre ölçüsünde oluşturulmuş ve Si/SiO₂ alttaş yüzeyinde Ti/Au elektrotlarla elektriksel bağlantı yapılmıştır. Pd elektrodepozisyonu LiClO₄ destek elektrolitinde Na₂PdCl₄'ın -0,70 V ve -0,85 V (Pt referansa karşı) potansiyelde indirgenmesi ile gerçekleştirilmiştir.

Metal–Grafen (M-G) kontaklar (bağlantılar) geçiş metal plakaları üzerinde grafen tabakalarının kimyasal buhar depozisyonu (CVD) ile eş zamanlı olarak oluşturulurlar. Ara yüz etkileşimleri CVD büyüyen grafen filmlerinin yapısal olarak düz olmaya zorlar ve sonuçta transfer edilen grafen ile hedef alttaş arasında kontak sağlanır.

Bugüne kadar karbon nanotüp (CNT) ve grafen gibi düşük boyutlu karbon allotropları üzerinde Cu, Al, Ag, Ir, Au ve Pt gibi metallerin çoğu zayıf adsorpsiyon enerjilerinden dolayı gerçek bir elektrot materyali olarak uygun olmadığı düşünülmektedir. Metaller metal-grafen arayüz etkileşim kuvvetlerine dayanarak iki kategoride sınıflandırılabilirler: zayıf adsorplanan (fiziksel tutunma) ve güçlü adsorplanan metaller (kimyasal tutunma). Cu, Al, Ag, Ir, Au ve Pt gibi fiziksel tutunmadan ileri gelen arayüzler grafenin π -band dağılımından dikkati çekecek derecede etkilenmezler ama bu metallerin yük transferinden dolayı onların katkılanmaları etkilenebilir. Ni, Co, Cr, Pd ve Ti gibi kimyasal tutunmadan ileri gelen arayüzler metal-d ile karbon- π orbitalleri arasındaki güçlü hibritleşmeden dolayı Dirac noktası etrafındaki grafenin π -bandı dağılımını yok etmesi ile karakterize edilir. Sonuç olarak Ni, Co, Cr, Pd ve Ti gibi metaller grafenin temel elektronik yapısına özellikle zarar vermelerine rağmen, grafen ile güçlü etkileşimlerinden (bağlanmalarından) dolayı elektrot materyali olarak ayrıcalıklıdır. Bu nedenle zayıf arayüz etkileşimli metaller kullanılarak grafenin temel π band yapısı korunması amaçlanabilir, ancak tabakaların ayrılmasını önlemek için arayüz dengeli bir şekilde büyütülmelidir.

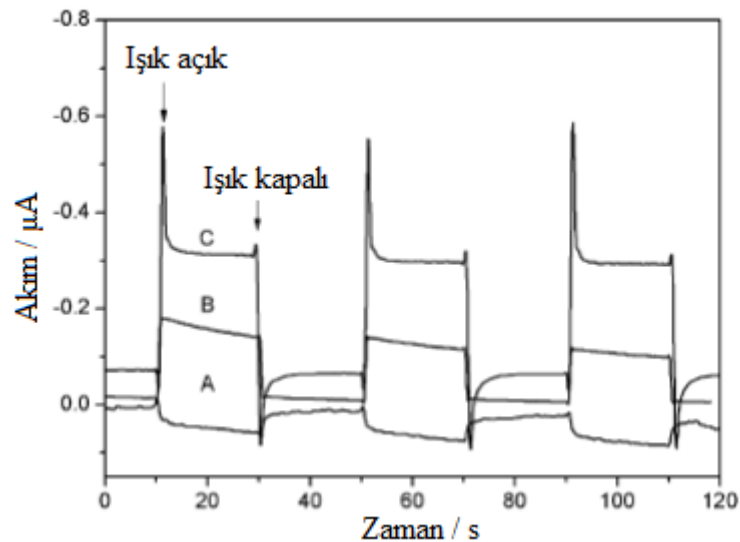
Giovannetti *et al.* (2009) zayıf etkileşimli metallerle arayüzler oluşturulması için grafenin temel iş fonksiyonundan ($\sim 4,5$ eV) 0,9 eV daha büyük olan metalin iş fonksiyonu $\sim 5,4$ eV bağlandığında; grafende yer alan p-tipi katkılamadan n-tipine geçiş olduğunu göstermişlerdir. Arayüz kimyasal etkileşiminde etkileşim mekanizmasını

ayrıntılı olarak açıklamaksızın grafen ve metaller arasında $\sim 0,9$ eV iş fonksiyonu tutarsızlığı faktörünün baskın olduğunu tanımlamışlardır. Daha önceki çalışmada, çoğunlukla arayüz etkileşimi metalin iş fonksiyonunun azalmasına ve yüzey metal atomlarının yeniden hibritleşmesine sebep olan arayüz yük itme etkisinden kaynaklandığını göstermişlerdir. Yük itmesinin sonucunda elektron yoğunluğu arayüz bölgesinde yoğunlaşmak yerine hem metal hem de grafen tarafı üzerinde kalma eğilimindedir. Bu nedenle ara malzeme (metal ve grafen arasında) yük transferinin yer alıp almamasına bakılmaksızın iç materyal (metal ve grafen arasında) yükün yeniden dağılmasının bir sonucu olarak arayüz dipolü gerçekleşir. Bu modelin temelinde, hem M_1 -G hem de M_2 -G arayüzlerinin her ikisinden dipol-dipol etkileşimlerini kullanarak genel arayüz enerjisini modifiye etmek için M_1 -G- M_2 sandviç yapılarının kullanımını önermişlerdir. Bu sandviç yapısında katkılama tipi/seviyesi modifiyesi sayesinde grafenin yük yoğunluğunu, üst ve alt metallerin seçilmesiyle grafenin elektronik özelliklerinin ayarlanmasını sağlaması beklenmektedir.

Bakır (Cu) ve oksitleri farklı alanlardaki uygulamalarından dolayı dikkatleri çekmeye başlamıştır. CuO gaz sensörler, magnetik transistörler, süper iletkenler ve fotokatalizler gibi birçok önemli alanda yaygın olarak kullanılmaktadır. Özellikle optik ve magnetik özellikleri ile p-tipi yarıiletken olan Cu_2O ; güneş enerjisi dönüştürücüler, elektronikler, magnetik depolayıcılar, fotokatalitik su temizleyiciler ve gaz sensörleri gibi bir seri uygulama alanına sahiptir. Cu genellikle hem temel araştırmalarda hem de teknik uygulamalarda yer almaktadır. Nanopartiküllerin özelliklerini iyileştirmek için araştırmacılar indirgenmiş grafen oksit (rGO) üzerine Cu veya oksitlerini dekore etmişlerdir. Şimdiye kadar Cu-nanotel katkılanmış grafen üretmek için ön sentezlenmiş Cu nanotel ve grafenin doğrudan karıştırılması, grafenin varlığında Cu tuzlarının sulu çözeltisinin ısıtılması ile CuO-grafen sentezi için ark boşaltma metoduyla sentezi, CuO-GO solvothermal sentezi ve sonrasında GO'nin hidrotermal reaksiyonla indirgenmesi, CuO-G-CuO heteroyapılarının direkt hidrotermal sentezi, kimyasal indirgenme prosesi ile CuO-HEG oluşturmak için hidrojen ile fonksiyonlaştırılmış askıda kalmış grafen (f-HEG) üzerine dekore edilmesi, Cu alttaş üzerinde grafenin kimyasal buhar depozisyonu, poli [(2-etildimetil aminoetil metakrilatetil sülfat)-co-(1-vinil pirolidin)] ve üre

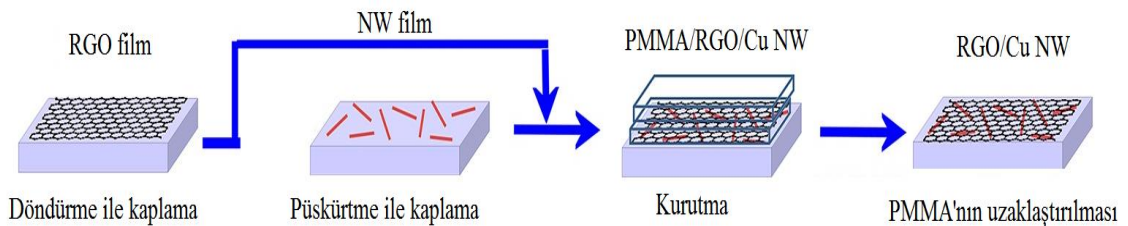
varlığında GO ve Cu tuzları karışımının ısıtılması ile Cu-rGO sentezini içine alan birçok sentez metodu geliştirilmiştir. Maalesef ki bu metotlar reaksiyonlarda N,N-dimetil formamid (DMF), NaBH_4 , üre ve kolayca yanabilen H_2 gibi toksik veya tehlikeli indirgeyici ajanların kullanıldığı çevresel zehirlenmelere ve sağlık risklerine sebep olurlar.

Tian *et al.* (2012) yapmış oldukları çalışmada CuO-Cu₂O-Cu nanoçubukları ile dekore edilmiş rGO'nin bir basamaklı hidrotermal sentezini hızlı bir şekilde gerçekleştirmişlerdir. Kompozitlerin oluşumu ekstra indirgeyici ajanlar olmaksızın 180°C'de 3 saat süresince GO ve $\text{Cu}(\text{OAc})_2$ çözelti karışımının direkt hidrotermal ısıtılması ile gerçekleştirilmiştir. Elde edilen kompozitin beyaz ışık görünür bölge spektrum bölgesinde fotoakım ölçümlerini incelemişlerdir (Şekil 2.5). CuO-Cu₂O-Cu nanoçubukları ile dekore edilmiş rGO'nin (CuNRs-rGO) fotoakım ölçümlerinde ışık açıldığında sivri uçlu göze çarpan bir katodik fotoakım hızlı bir şekilde oluşur; bu durumu keskin şekilli bir anodik fotoakım üretimi takip eder. Bu şaşırtıcı olay rGO'nin CuNRs'dan daha hızlı fotoakım üretmesi ve kompozitte fotoüretilmiş elektronlar ve hollerin hızlı bir şekilde yeniden düzenlenmesinden kaynaklanmaktadır.



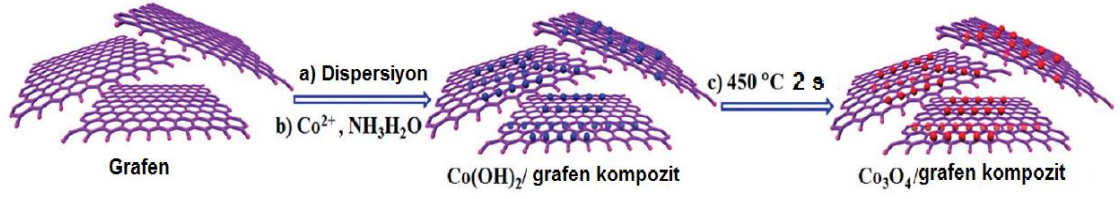
Şekil 2.5. 1 M Na_2SO_4 çözeltisinde a) RGO, b) Cu metal partikülleri ve c) Cu nanoçubukları-RGO modifiye edilmiş İTO elektrotların fotoakım cevapları

Altın nanotel (NW), gümüş nanotel ve bakır nanotel filmler aynı optik geçirgenlikte (T) yaygın olarak kullanılan indiyum kalay oksitten (İTO) daha düşük veya karşılaştırılabilir tabaka dirençlerine (Rs) sahip olabilirler. Plastik alttaş üzerindeki metal NW filmler esnek elektronikler için İTO filmlerinden daha iyi mekanik özelliklere sahiptirler. Bununla beraber, metal NW filmler düşük oksidasyon direnci, alttaş ile zayıf tutunma ve zor çevre şartlarında düşük stabiliteye sahiptirler. NW filmler çoğu uygulamalarda sürekli olarak iletken bölgelere ihtiyaç duyarken elektriksel olarak iletken olmayan açık alanlara sahiptirler. Metal NW filmlerin bu engelini ortadan kaldırmak için bir yöntem metal nanopartiküller, ince metal filmler, oksit nanoyapılar veya iletken polimerler gibi bileşenlerin ilave edilmesini kapsar. Çoğunlukla, eklenen bu bileşenler sadece NW filmlerin dayanıksızlığını ortadan kaldırmasına sebep olmaz ayrıca eklenen çoklu bileşenler üretimin ve maliyetin artmasına neden olabilirler. Bu bağlamda, indirgenmiş grafen oksit (RGO) çok yönlü fonksiyonel özellikleriyle tercih edilirler. Kholmanov *et al.* (2013) yapmış oldukları çalışmada; RGO ile süzülmemiş metal nanotel filmleri arasında yük transferi iki boyutlu bir yol sağladığı için, metal NW filmlerine RGO'nun ilave edilmesinin hibrit filmlerin elektriksel iletkenliğini iyileştirdiğini göstermişlerdir. Burada, Cu NW filmleri üzerine depozit edilen RGO tabakaları; NW filmler arasındaki açık alanları tamamlayan transparan film, bir iletken ve oksidasyon direnç tabakası olarak davranır ve materyale ilave edilmesi zararlı şartlardan NW filmleri koruduğunu ifade etmişlerdir. Yapmış oldukları bu çalışmada Cu NW ve RGO hibrit filmlerini döndürerek kaplama (spin coating) yöntemi ile sentezlemişler, poli-metilmetakrilat (PMMA) üzerine kaplayarak PMMA'nın asetonitril ile aşındırılması sonucunda cam üzerinde RGO/Cu NW filmi oluşturmuşlar ve elde etmiş oldukları bu yeni materyali bir geçirgen elektrot olarak kullanmışlardır.



Şekil 2.6. RGO/Cu NW filmlerin sentezi

Literatürde grafen temelli nanokompozit malzemelerde bazen Au, Pt, Pd, Pt-Au alaşımı, FePt nanopartikülleri gibi metal parçacıkları bazen de TiO_2 , ZnO , SnO_2 ve Co_3O_4 gibi metal oksitlerinin kullanıldığı çalışmalar mevcuttur (Gan *et al.* 2008; Sreeprasad *et al.* 2009; Wang *et al.* 2010; Wu *et al.* 2010; Rao *et al.* 2011; Guo *et al.* 2012). Grafen tabakası ayrıca azot gibi atomların doplanmasına da elverişli bir yapıda olduğu kadar kendi kendine biriken tabakalar, polipirol ve polianilin (PANI) ile de modifikasyona oldukça yatkındır (Jia *et al.* 2011; Feng *et al.* 2011; Cao *et al.* 2012). Bu elde edilen malzemelerden SnO_2 -grafen ve Co_3O_4 -grafen nanokompozitleri Li bataryalarda kullanılmıştır. Bu malzemeler kompozit edilmemiş grafen ile karşılaştırıldığında bu filmlerin şarj/deşarj bozunması olmaksızın geniş dönüşüm kapasitesi, mükemmel çevrim performansı ve yüksek hız kapasitesi ile üstün Li-batarya performansı gösterdikleri tespit edilmiştir. N-doplanmış grafen (N-grafen)/CdS nanokompozitlerinin görünür ışık altında (λ 420 nm) sudan hidrojen üretimi için fotokatalitik özellikleri incelenmiştir. Sentezlenen katalizlerin reaktivlikleri arasında N-grafen/CdS>grafen/CdS>GO/CdS>CdS şeklinde bir ilişki mevcuttur. Ayrıca N-grafen/CdS fotokataliz 30 saatten daha uzun sürede H_2 gelişimi için deaktivasyon göstermemiş ve N-grafenin ko-katalizinde ışık altında fotokorozyondan CdS'ün koruyucu tabakasıyla korunduğu belirlenmiştir. N-grafen ile yapılan ko-katalizlerin fotokatalitik H_2 üretiminde yüksek performanslı fotokataliz geliştirmede oldukça iyi aday olduğu söylenebilmektedir. Polimerlerde dağılma ile hazırlanabilen kompozit malzeme destekli grafenin, termal ve elektronik iletkenliklerinde gözlenen artış dikkati çekmiştir. Oldukça sağlam grafen gibi iki boyutlu karbon nanoyapılar ile birlikte yarı iletken parçacıklar bir destek malzemesi olarak potansiyel uygulamasına sahiptirler ve enerji dönüşüm aygıtları ve optoelektroniklerin performansını artırırlar. Ancak metal ve karbon atomları arasındaki etkileşim hakkında bilinenler, temel olarak enerji hesaplamaları ve moleküler dinamiğe dayanmaktadır. Bu nedenle grafen tabakaları ile atomik tek tabakalarından oluşturulacak sistemlerin davranışlarını deneysel olarak gözlemek oldukça istenilen bir durumdur.



Şekil 2.7. Co_3O_4 /grafen kompozitlerinin sentezine ait şematik gösterim

Birçok uzman, grafeni hızlı, ince ve esnek elektronik cihazların yapımında silikona rakip olarak düşünmektedirler. Ancak grafenin silikonun yerini alabilmesi için özelliklerinin kontrol edilebilmesi gerekir. Örneğin silikon gibi yarı iletkenlerin aksine, saf grafen sıfır bant enerji aralığına sahiptir dolayısıyla üzerindeki akım geçişini kontrol etmek zordur. Bu nedenle, araştırmalar son birkaç yılda daha fonksiyonel, özellikleri sentez metodu ile kontrol edilebilen yüksek kalitede grafen, GO ve grafen temelli kompozit malzemelerin sentezine ait yeni metodların geliştirilmesi üzerinde yoğunlaşmıştır. Özellikle elektrokimyasal ve elektronik uygulamalarda kullanılan strateji grafitin, grafen oksite dönüştürülmesi ve daha sonra istenen derecede ve istenen katkı maddeleri ile birlikte indirgenmesidir.

3. MATERYAL ve YÖNTEM

3.1. Materyal

3.1.1. Elektrokimyasal düzenek

Elektrokimyasal reaksiyonlar, elektron transferi ile kimyasal dönüşümlerin sağlandığı işlemlerdir. Elektrokimyasal reaksiyon gerçekleştirebilmek için elektrokimyasal hücre, çözücü, destekleyici elektrolit, elektrotlar ve bu elektrotla çalışılan elektrokimyasal tekniğe göre uyarıcı sinyal üreten potansiyostat gereklidir. Elektrokimyasal bir reaksiyon, iki elektrotlu veya üç elektrotlu hücrelerde yapılabilir.

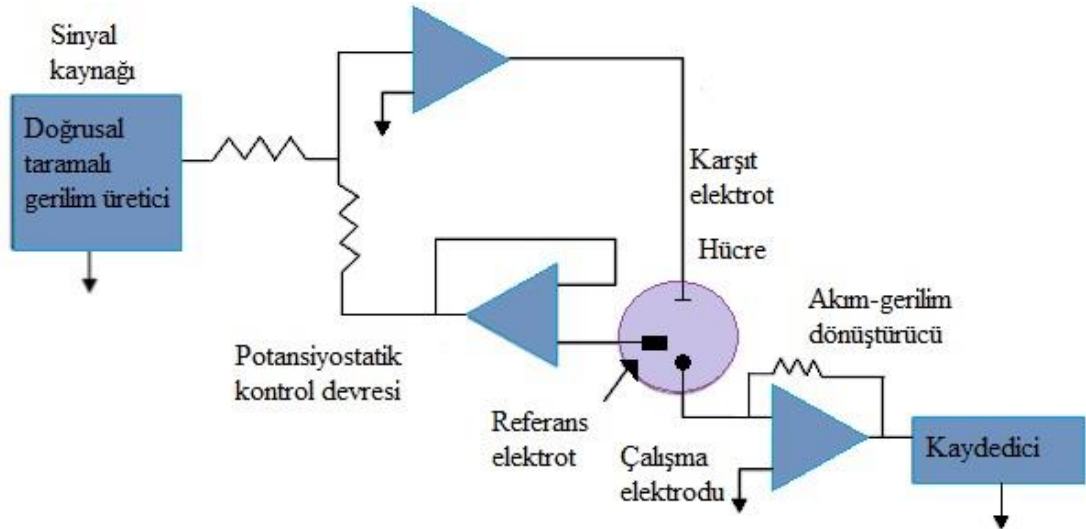
İki elektrotlu hücrelerde elektrot potansiyeli ve elektroaktif maddelerin indirgenme ve yükseltgenme potansiyeli belirlenemediğinden, gerçek elektrot potansiyeli belirsizdir. Bundan dolayı potansiyel kontrollü elektrokimyasal çalışmalarda genellikle üç elektrotlu sistemler tercih edilir.

Bu çalışmada üç elektrotlu bölünmemiş elektrokimyasal hücre kullanılmıştır. Çözünmüş oksijeni uzaklaştırmak için indirgenme inert azot gazı ortamında potansiyostat cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

3.1.1.a. Potansiyostat

Potansiyometre (potansiyostat), potansiyel ölçümünde kullanılan klasik bir cihazdır. Johann Christian Poggendorff (1796-1877) tarafından 1841 yılında icat edilmiş ve standart bir laboratuvar ölçüm tekniği hâline gelmiştir. Bir potansiyostat, referans elektrot ve çalışma elektrotu arasındaki voltaj farkını kontrol eden elektronik aygıttır. Şekil 3.1'de bu elektrokimyasal düzenek şematik olarak gösterilmektedir. Bir potansiyostat cihazının temel bileşenleri voltmetre, çalışma elektrodu, karşıt elektrot ve referans elektrottur. Elektrotlar hücre adı verilen elektrolit içerisinde bulunurlar. Gerilim

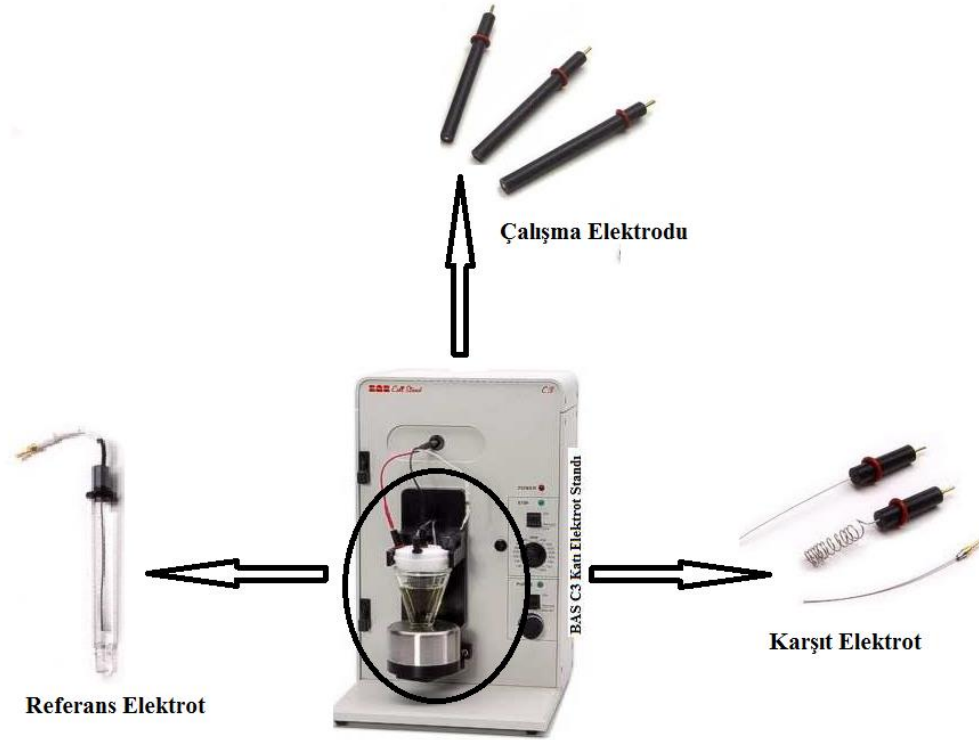
denetleme işlemi elektrolit içerisine yerleştirilen bir yardımcı elektrot veya karşı elektrot yardımıyla yapılır. Potansiyostatta reosta hareket ettirilerek istenen potansiyel sağlanır. Bir voltamogram, reostayı hareket ettirerek çalışma elektrodu ile referans elektrodu arasındaki potansiyelin bir fonksiyonu olarak oluşan akımı kaydederek elde edilir.



Şekil 3.1. Bir potansiyostat düzeneği

3.1.1.b. Elektrotlar

Voltametrizde deneyler üçlü elektrot sisteminde gerçekleştirilmektedir. Üç elektrottan birisi zamanla potansiyeli değiştirilen indikatör elektrot veya çalışma elektrodudur. Voltametrizde çalışma elektrodu olarak, civa, platin, altın, palladyum, karbon elektrot (grafit, karbon pasta elektrot, camısı karbon, kalem ucu karbon elektrot) gibi elektrotlar yaygın olarak kullanılmaktadır. Elektrot sistemindeki ikinci elektrot, potansiyeli deney süresince sabit kalan referans elektrottur. Referans elektrot genellikle Ag/AgCl veya doymuş kalomel elektrottur. Elektrot sistemindeki üçüncü elektrot ise karşı veya yardımcı elektrottur. Karşı elektrot olarak ise genellikle Pt tel kullanılır. Şekil 3.2’de laboratuvarında kullanılan potansiyostat hücresi ve elektrot materyallerinin şekilleri görülmektedir.



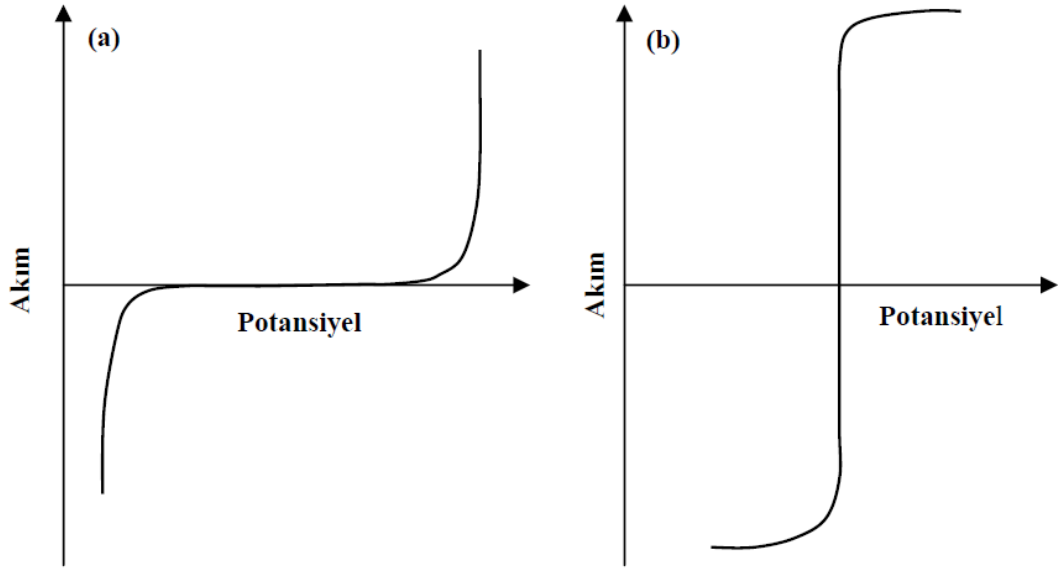
Şekil 3.2. Voltametrik teknikte kullanılan potansiyostat hücresi ve elektrot materyalleri

a. Referans elektrotlar

Elektrokimyasal işlemlerde, değeri bilinen, sabit bir potansiyele sahip ve çalışılan çözeltinin bileşenlerinden bağımsız olan bir elektrodun varlığı önemlidir. Bu özellikleri taşıyan elektrotlar referans elektrot olarak adlandırılmaktadır. Referans elektrot, çalışma elektrodunun potansiyelini ölçer, reaksiyona girmez. Yükseltgenme ve indirgenme potansiyellerinin tam olarak belirlenebilmesi, bağlantılardaki ve çözelti içindeki potansiyel kaybının önlenmesi ve ayrıca çözelti direncinin giderilmesi için referans elektrot kullanılmalıdır. Referans elektrotlar tüm voltametrik ölçümler ve potansiyel kontrollü elektroliz için gereklidir. Çalışmalarda referans elektrot olarak Ag/AgCl/doygun KCl referans elektrodu kullanılmıştır.

Referans elektrot kolay hazırlanır, potansiyeli küçük akımların bulunması durumunda sabit ve tekrarlanabilir. Elektrokimyasal ölçmeler rapor edilirken hangi referans yar-

hücrenin kullanıldığı belirtilmelidir; bu bilgi, elde edilen değeri, herhangi bir diğer referans yarı-hücre ile elde edilen ölçme değeriyle kıyaslama olanağı sağlar. İndirgenme ve yükseltgenme potansiyellerinin tam olarak belirlenebilmesi, bağlantılardaki ve çözelti içindeki potansiyel kaybının ve ayrıca çözelti direncinin giderilmesi için referans elektrot kullanılmalıdır. Şekil 3.3’de ideal polarize ve polarize olmayan elektrotlar için akım-potansiyel diyagramları verilmiştir. Genellikle referans elektrotlar polarize olmayan elektrotlardan seçilir.



Şekil 3.3. İdeal polarize (a) ve ideal polarize olmayan (b) elektrotlar için akım potansiyel diyagramları

İdeal bir referans elektrot;

- i. Tersinirdir ve Nernst eşitliğine uyar.
- ii. Zamanla değişmeyen bir potansiyeli vardır (küçük bir akıma maruz kaldıktan sonra orijinal potansiyeline döner).
- iii. Sıcaklık değişimiyle potansiyelde çok küçük bir histerisis gösterir.

Bilinen temel referans elektrot, standart hidrojen referans elektrottur (SHE). SHE bağlı yarı-hücre potansiyelleri hakkında bilgi veren genel bir referans elektrotudur. SHE’ler

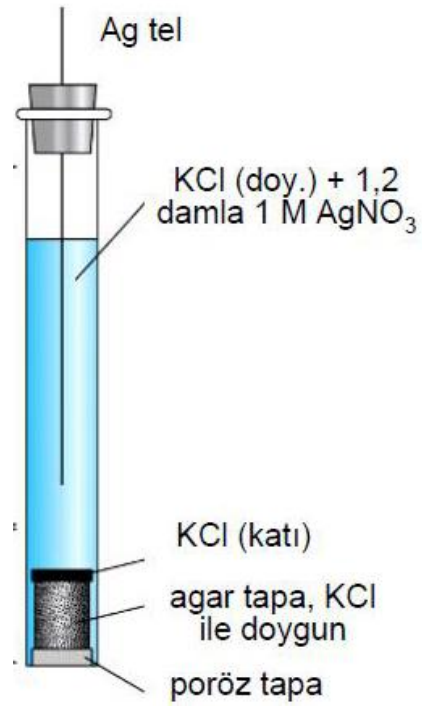
geçmişte referans elektrot olarak kullanılmalarının yanı sıra pH ölçümlerinde indikatör elektrot olarak da kullanılmışlardır. Geleneksel olarak SHE'nin potansiyeli tüm sıcaklıklarda sıfır volt olarak kabul edilir. SHE temelde çok önemli olmasına rağmen, elektrot yüzeyinin hazırlanmasında ve reaktif aktivitelerinin kontrolünde karşılaşılan güçlük nedeniyle uygulamada pek kullanışlı değildir.

SHE'nin yerini Hg, Ag gibi bir metal ile o metalin az çözünen tuzundan yapılmış, hazırlanması ve kullanımı daha kolay referans elektrotlar almıştır. En çok kullanılan referans elektrotlar, doymuş kalomel referans elektrot (DKE) ve gümüş-gümüş klorür referans elektrotlardır (Ag/AgCl).

DKE, Hg_2Cl_2 ve metalik cıvadan oluşturulmuş bir karışım ve KCl çözeltisinden oluşur. DKE'nin potansiyeli standart hidrojen elektrotuna karşı, 25°C 'de 0,244 V'tur.

60°C 'nin üzerindeki sıcaklıklarda kullanılabilmesi Ag/AgCl referans elektrotların DKE'ye göre bir avantajıdır. Ayrıca, cıva(I) iyonları, gümüş iyonlarına göre daha fazla numune bileşeniyle reaksiyona girerler ve bu tür reaksiyonlar elektrotla analit çözeltisi arasındaki bağlantının tıkanmasına neden olabilir. Bu durumlar Ag/AgCl referans elektrodun elektrokimyasal çalışmalarda daha çok tercih edilmesine sebep olmaktadır.

Çalışmalarımızda referans elektrot olarak laboratuvar şartlarında kolaylıkla hazırlanabilen ve en kullanışlı referans elektrotlardan birisi olan Ag/AgCl elektrodu kullanıldı (Şekil 3.4). Bu elektrot, bir Ag telin elektrolitik yoldan AgCl ile kaplandıktan sonra hem AgCl hem de KCl yönünden doymuş bir çözeltiye daldırılmasıyla elde edilmiştir. Seyreltik hidroklorik asit çözeltisine batırılmış bir Ag tele yükseltgeyici bir potansiyel uygulanırsa Ag tele sıkıca bağlanmış ince bir tabaka AgCl elde edilir.



Şekil 3.4. Bir gümüş/gümüş klorür referans elektrot

Ag/AgCl elektrota ait yarı hücre tepkimesi,



şeklindedir ve elektrot potansiyeli,

$$E = E^0_{\text{AgCl/Ag}} - 0,059 \log a_{\text{Cl}^-} \quad (3.2)$$

eşitliği ile verilir. Gümüş-gümüş klorür elektrotun potansiyeli, SHE'a karşı 25°C'de 0,199 V'tur.

b. Karşıt elektrot

Karşıt elektrodun görevi devreyi tamamlamaktır. Elektrokimyasal reaksiyonlarda karşıt elektrot olarak genelde, altın, platin, grafit, karbon ve çeşitli metal oksitler kullanılmaktadır. Çalışmada karşıt elektrot olarak platin tel elektrotlar kullanılmıştır.

c. Çalışma elektrodu

Voltametrde kullanılan çalışma elektrotları, üzerinde elektrokimyasal reaksiyonun meydana geldiği elektrottur. Elektrokimyasal deneylerin birçoğu için, çalışma elektrodu altın, platin ve camısı karbon gibi soy bir materyaldir. Bu durumlarda, çalışma elektrodu, elektrokimyasal reaksiyonların gerçekleştiği bir yüzey görevi görür. Çalışma elektrotlarının polarlanabilmesi için yüzey alanları küçüktür ve çok az miktarda elektroaktif tür ile reaksiyona girerler. Bunun sonucunda aynı çözeltide birden fazla voltamogram alınabilir. Çalışma elektrotları civa kökenli elektrotlar, katı elektrotlar, modifiye elektrotlar, dönen elektrotlar olarak sınıflandırılabilirler. Her bir çalışma elektrodun potansiyel çalışma aralığı farklıdır ve bu çalışma aralığı elektrodun türüne, pH'ye, destek elektrolite ve çözücü türüne bağlıdır. Asitlik arttıkça katodik bölge daralır. Metal çalışma elektrotları ile kompleks oluşturucu türlerin varlığında ise anodik bölgede daralma olur.

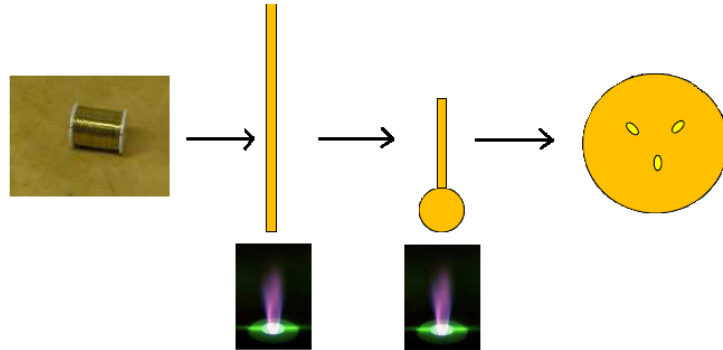
Çalışma elektrotlarının kullanıldığı potansiyel aralık, sulu çözeltilerde pozitif potansiyel sınır, suyun moleküler oksijen vereceği şekilde yükseltgenmesi sonucu oluşan akım ile belirlenirken, negatif potansiyel sınırı ise suyun moleküler hidrojen verecek şekilde indirgenmesi sonucu oluşan akım ile belirlenir. Çalışma potansiyel aralığı, suya göre daha güç indirgenen veya yükseltgenen çözücülerin kullanılması, uygun bir elektrot ve destek elektrolit ile genişletilebilir. Ayrıca elektrot malzemesinin anodik çözünmesi pozitif potansiyellerde olmalıdır. Bu özelliğe sahip platin, altın gibi soy metaller ve karbon gibi materyaller elektrot yapımında kullanılır. Bu yolla elde edilen katı elektrotlar daha geniş anodik çalışma bölgesi sağlamakla birlikte kısmen sorunlara da

neden olur. Yüzeylerinin yenilenmemesi ve adsorpsiyon, çökeltme gibi etkilerle yüzey kirlenmesi nedeniyle elde edilen sonuçların tekrarlanabilirliği azdır.

Altın çalışma elektrodu olarak belli bir derişime kadar oksijen ile etkileşmediği için bazı durumlarda platine göre daha iyi bir elektrot malzemesidir. Ayrıca yüzeyi kimyasal işlemlerden geçirilerek (modifiye edilerek) de kullanılmaktadır. Grubumuz tarafından Au elektrodun modifikasyon yöntemi potansiyel altı depozisyon tekniği ile gerçekleştirilmiştir. Çalışmalarda altın elektrot ve yüzey karakterizasyon işlemlerinde Au(111) elektrot çalışma elektrodu olarak kullanılmıştır. Fotoluminesans ve fotoakım ölçümlerinde ise indiyum kalay oksit (ITO) çalışma elektrodu kullanılmıştır.

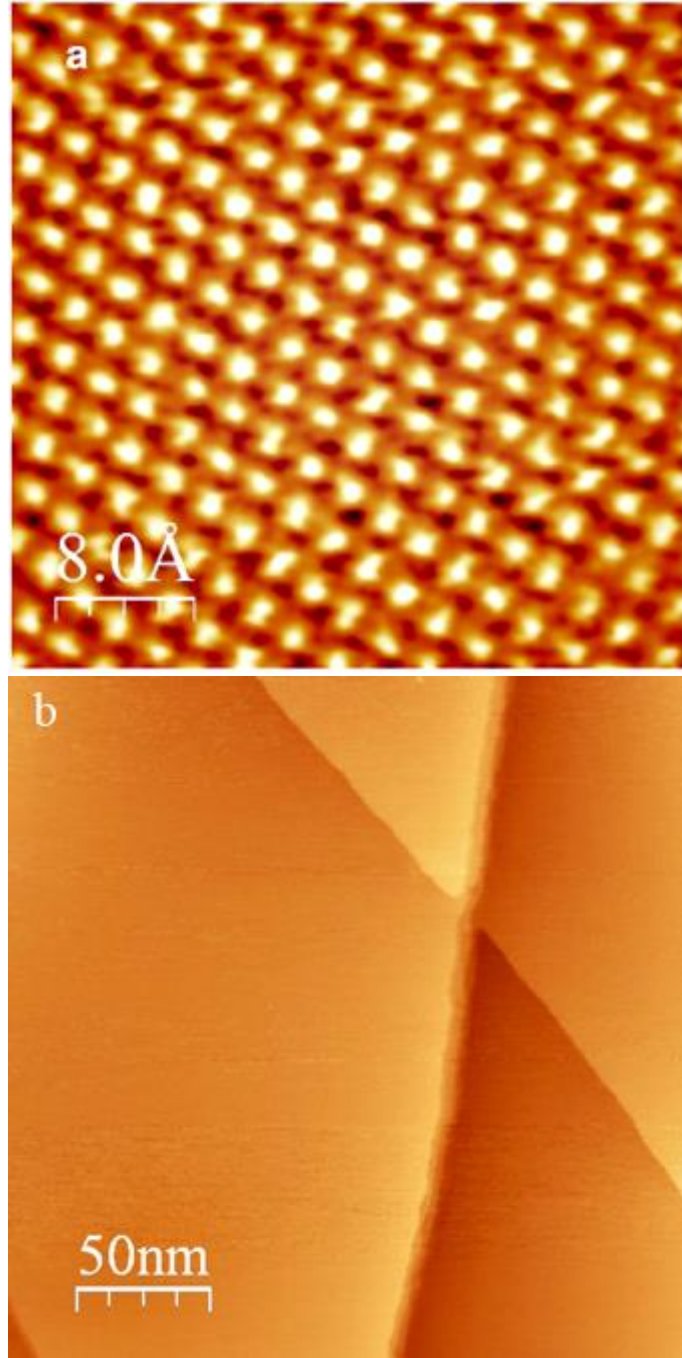
1. Au(111) çalışma elektrodu

Altının daha yüksek atom yoğunluğuna ve daha düşük yüzey enerjisine sahip olan (111) yüzeylerinin laboratuvar şartlarında elde edilmesi, altının diğer kristal yapılarına göre daha kolay olduğu için çalışma elektrotu olarak Au(111) elektrot tercih edildi. Au(111) elektrot hazırlanırken yaklaşık olarak 1,0 mm çapında polikristalin altın telin (% 99,999 saflıkta) ucu H_2-O_2 alevinde eritilip damla formu oluşturulduktan sonra, eritilip soğutulurken damla üzerinde yaklaşık 1000-50 μm çaplarında birkaç eliptik (111) yüzeyleri elde edilmiştir. Şekil 3.5'te hazırlama işlemi şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 3.5. Au(111) kristal yapısına sahip alttaşın hazırlanışı

Morfolojik çalışmalarda (111) tek kristal yönelimine sahip Au(111) elektrot hazırlanarak kullanıldı. Au(111), daha yüksek atom yoğunluğuna ve daha düşük yüzey enerjisine sahiptir (Woll *et al.* 1989). Elde edilen altın yüzeylerinin tek kristal yapıda olup olmadığı çeşitli yöntemlerle belirlenebilir. Bunun için dönüşümlü voltametri tekniğinden yararlanılabileceği gibi, STM gibi bir morfoloji tayin metodundan ya da XRD gibi bir kristal analiz yönteminden yararlanılabilir. Dönüşümlü voltametri yöntemini kullanarak diğer kısımları epoksi ile kaplanmış tek kristal yapısına sahip Au(111) elektrotun H_2SO_4 çözeltisinde 100 mV/s tarama hızında alınan voltamogramın oksidasyon pikinin keskin, polikristal altın elektrottan elde edilen oksidasyon pikinin yayvan olması gerekir. Özellikle Au(111) alttaş yüzeyinin düz ve tanımlı olduğu STM görüntülerinde de belirgin olmaktadır (Şekil 3.6). Bu yüzeyler atomik seviyede düz olup, üçgensel biçimler hekzagonal Au yüzeyine has atomik basamaklardır ve bu basamakların kalınlığı yaklaşık bir Au atomunun çapı kadardır. (111)'in bir karakteristiği olarak bir Au atomu altı adet Au atomu tarafından çevreleniyorsa elde edilen çalışma elektrotunun (111) yönelimine sahip olduğunu gösterir. Bu yüzeyler morfolojik incelemelerde referans yüzeyler olarak kullanılmaktadır.



Şekil 3.6. Au(111) alttaş yüzeyinin atomik boyutta **(a)** ve 0,25x0,25 μm ölçüsünde **(b)** alınan STM görüntüleri

3.1.2. Kimyasallar

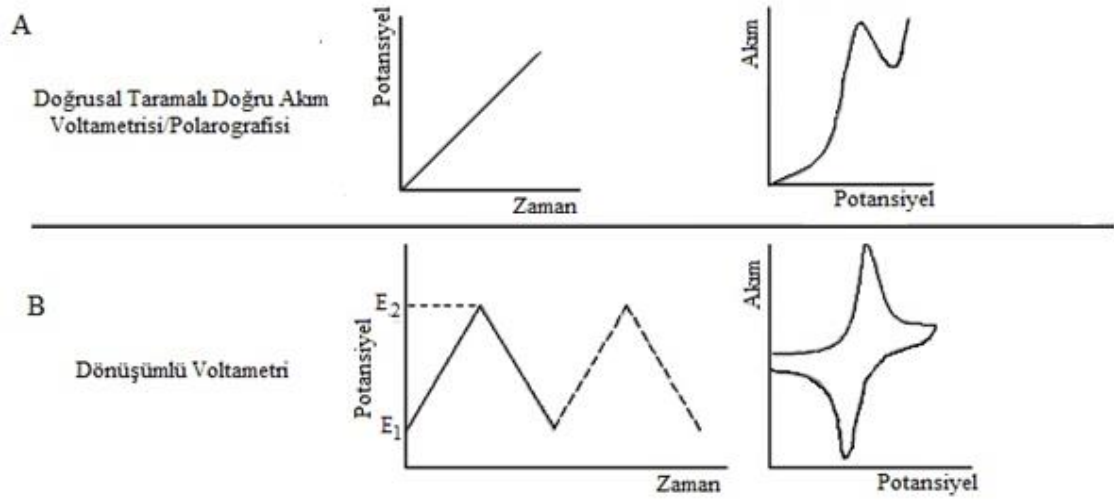
Yapılan çalışmada kullanılan kimyasalların listesi aşağıda verilmiştir.

- i. Grafit tozu (325 mesh, %99,9995, Alfa Aesar marka)
- ii. Sülfürik asit (H_2SO_4) (Sigma-Aldrich)
- iii. Potasyum persülfat ($\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$) (Sigma-Aldrich)
- iv. Difosfor penta oksit (P_2O_5) (Sigma-Aldrich)
- v. Potasyum permanganat (KMnO_4) (Sigma-Aldrich)
- vi. Hidrojen peroksit (H_2O_2) (Sigma-Aldrich)
- vii. Hidroklorik asit (HCl) (Sigma-Aldrich)
- viii. Nitrik asit (HNO_3) (Sigma-Aldrich)
- ix. Potasyum nitrat (KNO_3) (Sigma-Aldrich)
- x. Bakır (II) sülfat pentahidrat ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) (Sigma-Aldrich)
- xi. Palladyum nitrat ($\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$) (Sigma-Aldrich)

3.2. Yöntemler

3.2.1. Voltametri

Voltametri, bir çalışma elektrodunun polarize olduğu şartlar altında, uygulanan potansiyelin bir fonksiyonu olarak akımın ölçülmesinden faydalanılarak, analit ile ilgili bilgi edinilen bir grup yöntemi kapsar. Elektrokimyasal reaksiyon sonucu, çalışma elektrotunda oluşan akıma karşı, çalışma elektrotunun potansiyelinin grafiği voltamogramı verir. Voltametri tekniğinin farklı uygulamaları ve bu tez kapsamında kullanılan uygulamalara ait çizilen voltamogram/polarogram eğrileri Şekil 3.7’de özetlenmiştir.



Şekil 3.7. Voltametrik tekniklerin potansiyel tarama programları ve voltamogramları / polarogramları

Dönüşümlü voltametri tekniğinde, Şekil 3.7.b’de görüldüğü gibi çalışma elektrodunun potansiyeli zamanın fonksiyonu olarak, E₁ potansiyelinden E₂ potansiyeline doğru sabit bir tarama hızında değiştirilir. E₂ dönüşüm potansiyeline erişildikten sonra tarama yönü değiştirilerek aynı tarama hızında, E₂ potansiyelinden E₁ potansiyeline doğru potansiyel taraması yapılır. Bu şekilde tarama istenildiği kadar tekrarlanır ve tarama hızı 0,01 mV/s’den 100000 V/s’e kadar değiştirilebilir. Tüm bu potansiyel taraması sonucunda çalışma elektrodunda meydana gelen akım, potansiyele karşı grafik edilir. Elde edilen akım-potansiyel eğrisine dönüşümlü voltamogram denir (Şekil 3.7.b). Voltametrik metotta kullanılan çalışma elektrodu damlayan civa elektrodu (DCE) ise metot polarografi adını alır. Bu elektrot 0,05-0,08 mm iç çaplı bir kılcal cam borudan damlayan civadan oluşur (Şekil 3.7a).

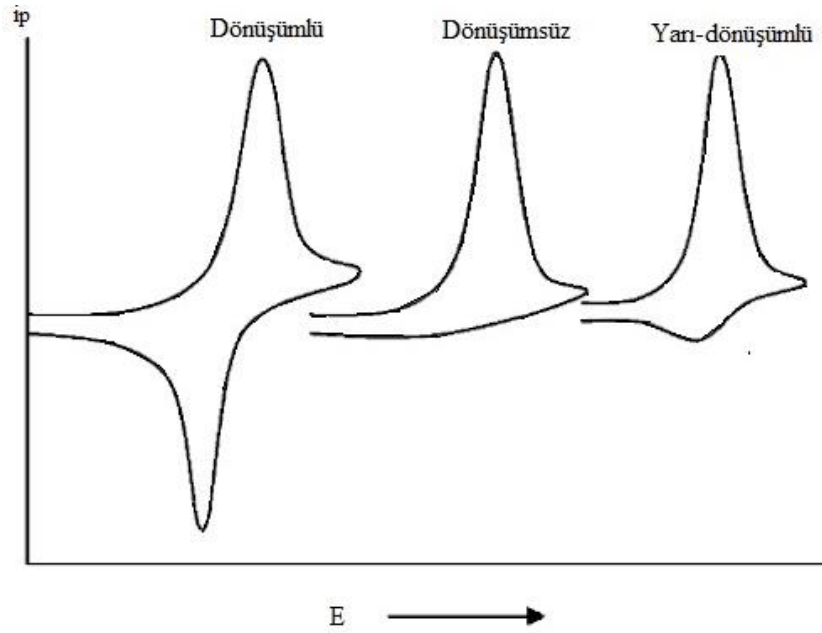
Dönüşümlü voltametri tekniğinin avantajlarından birisi de yöntemin değişik tarama hızlarında uygulanabilmesidir. Böylece elektrot tepkimesi ile oluşan ara ürünlerin kararlılıkları ile ilgili konular belirlenebilmektedir. Ara ürünlerin yanı sıra adsorbsiyon, difüzyon ve elektron aktarım reaksiyonuna etki eden kimyasal reaksiyon olaylarını da belirlemek mümkündür. Ayrıca ileri ve geri tarama piklerinden reaksiyon mekanizması hakkında fikir edinilebildiği gibi ileri yönde tarama ile kinetik veriler de bulunabilir.

Dönüşümlü voltametrde, akım-potansiyel eğrileri hem anodik hem de katodik olayları tarar. Alınan voltamogramların şekilleri tepkimelerin tersinir (dönüşümlü), tersinmez (dönüşümsüz) veya yarı tersinir (yarı dönüşümlü) olma durumları hakkında bilgi verir. Tepkimenin tersinir olduğu durumda taramanın bir yönünde anodik pik diğer yönünde katodik pik akımları elde edilir. Bu piklerin yükseklikleri birbirine çok yakındır ve pik potansiyelleri arasında

$$\Delta E_p = E_{pa} - E_{pk} = \frac{0,0592}{n} V$$

eşitliği geçerlidir. Bu eşitlik ile tersinir tepkimede elektron sayısı bulunabilir. Katodik ve anodik pik potansiyelleri tarama hızından bağımsızdır.

Tersinir ve tersinmez tepkimeleri tanıma testleri aşağıdaki Çizelge 3.1’de özetlenmektedir. Tam tersinmez bir elektrot tepkimesinde geri pik gözlenmez. Yarı tersinir sistemlerin voltamogramları yayvan olur ve pik potansiyelleri tersinir olanlara göre daha ayrık gözlenir. Olayın tersinirliği azaldıkça tersinmez olaya ilişkin pikin yüksekliği giderek azalır ve pik potansiyelleri arasındaki fark da giderek artar. Olay tersinmez ise pik kaybolur (Şekil 3.8). Dönüşümlü voltametrde, piklerin tarama hızı ile bağımlılık göstermesi bu elektrot yüzeyinde katalitik, adsorpsiyon gibi farklı oluşumuna işaret eder. Fiziksel ya da kimyasal adsorpsiyon yoluyla tutunan türler ana çözeltiden difüzyonla taşınan türlere göre enerji düzeyi açısından farklıdır. Bunun sonucu olarak adsorplanan ve adsorplanmayan türlerin indirgenme-yükseltgenme potansiyelleri farklı değerler alır.



Şekil 3.8. Dönüşümlü, dönüşümsüz ve yarı dönüşümlü voltamogramlar

Çizelge 3.1. Tepkime tanılama testleri

Tersinir tepkime	Yarı-tersinir tepkime	Tersinmez tepkime
$\Delta E_p E_{pa} - E_{pk} = \frac{59}{n} mV$ $ E_p - E_{p/2} = \frac{59}{n} mV$	$\Delta E_p > \frac{59}{n} mV$ (v ile artar)	$ E_p - E_{p/2} = \frac{48}{a n} mV$
$ i_{pa}/i_{pk} = 1$	$\alpha c = \alpha A = 0,5$ ise $ i_{pa}/i_{pk} = 1$	Geri pik gözlenmez
$I_p \propto v^{1/2}$	$ I_p $, $v^{1/2}$ ile artar ancak doğrusal değildir	$I_p \propto v^{1/2}$
E_p , v 'den bağımsızdır	v arttıkça E_p negatife kayar	v 'deki her 10 kat artış için kayma miktarı $E_p - \frac{30}{\alpha n} mV$
$E > E_p$ için $i = k t^{-1/2}$		

Elektrot yüzeyinde kuvvetle adsorplanmış bir Ox türünün dönüşümlü voltamogramında, difüzyonla taşınan türün indirgenmesine ilişkin katodik dalgadan daha negatif potansiyellerde bir ardıl pik gözlenir. Adsorpsiyonun zayıf olduğu durumlarda ardıl pikler gözlenmez. Bu durum adsorplanmış türün çözeltide çözünmüş türe göre adsorpsiyonla daha kararlı hâle gelmesinin sonucudur. Adsorpsiyonun olduğu tersinir bir sistemde adsorpsiyon piklerinde kayma olmaz ve $E_{pa}=E_{pk}$, $i_k=i_a$ ilişkisi vardır.

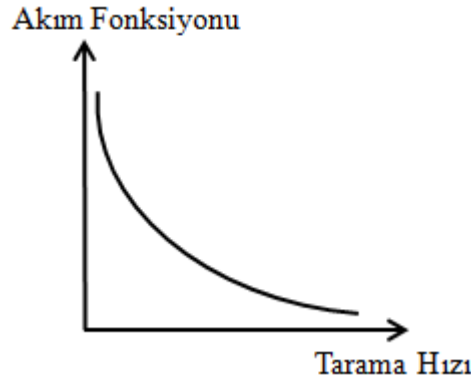
Adsorpsiyona dayalı yarı tersinir tepkimelerde geri pik asimetriktir ve pik potansiyelleri arasında fark vardır. Tersinmez tepkimelerde ise pik simetrik olmayabilir ve geri pik gözlenmez.

Absorpsiyonun varlığında dönüşümlü voltametrde pik akımı tarama hızı ile doğru orantılı artmaktadır. Adsorpsiyonun olduğu ve tersinir sistemlerde pik akımı

$$I_p = n^2 F Q v (4nRT)^{-1}$$

eşitliği ile verilir.

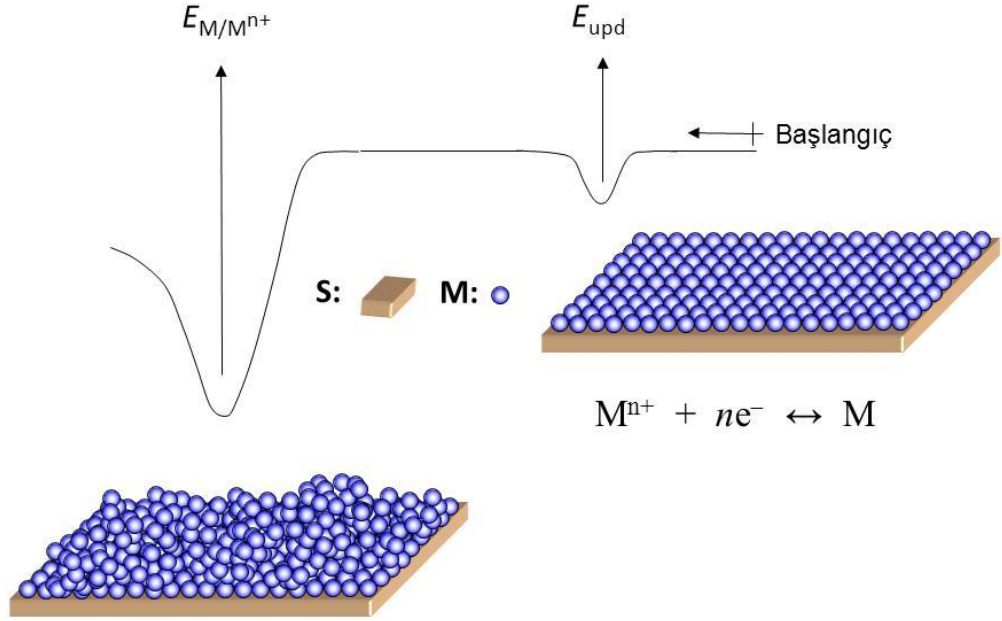
Dönüşümlü voltametrde pik akımının tarama hızının karekökü ile doğru orantılı artması akımın difüzyon kontrollü olduğunun göstergesidir. Katalitik tepkimeler ise genellikle tersinmez olup dönüşümlü voltametrdeki katodik akım öngörülenden çok büyüktür, akım fonksiyonunun $(i_k/v^{1/2})$ tarama hızına (v) karşı grafiği azalan bir eğridir (Şekil 3.9).



Şekil 3.9. Katalitik tepkimelerde akım fonksiyonun tarama hızı ile değişimi

3.2.2. Potansiyel altı depozisyon (Underpotential Deposition, UPD)

Atomik tek tabaka metal elektrodpozisyonu üzerine Kolb, önemli araştırmalar yapmıştır (Kolb 1978). Kolb, yabancı metal alttaşlar üzerine atomik tek tabaka metal depozisyonunu potansiyel altı depozisyon (UPD) olarak adlandırmıştır. Potansiyel altı depozisyon (UPD) bir metalin elektrodpozisyonu için Nernst potansiyelinden daha pozitif potansiyellerde alttaş yüzeyine metal iyonlarının elektrokimyasal depozisyonu olarak tanımlanır. Kolb, polikristalin altın elektrotlar üzerinde Bi, Sb, Pd, Ag, Cu, Hg, Pb, Cd, Tl, Sn ve Zn'nin UPD'sinin var olduğunu belirtmiştir. İlgili metalin UPD potansiyelinde beklenildiğinde alttaş, çözeltideki metal tarafından tek tabaka şeklinde kaplanır. Bu ilk tabaka alttaştan etkilenir ve genelde yapının büyümesinde de alttaş etkili bir rol oynar. Türlerin UPD bölgesine ait dönüşümlü voltamogramları, adsorpsiyon izotermelerinin yığın depozisyonundan farklı olduğunu göstermiştir. UPD sınırlı bir yüzey prosesidir ve bu yüzden film tabakası, üç boyutlu büyüme kinetiğine karşılık, iki boyutlu olarak oluşur. Ayrıca UPD; “Nernst potansiyelinden daha pozitif potansiyellerde yabancı alttaş yüzeyine metal iyonlarının elektrokimyasal depozisyonudur” diye tanımlanabilir. Bu tanım ametaller için daha negatif potansiyeller şeklindedir. Bulk (yığın) depozisyonunun olabilmesi için ise, upd prosesine göre daha fazla enerjiye (potansiyel) ihtiyaç vardır ve sonucu üç boyutlu film tabakası oluşumudur. Voltametrik incelemeler UPD pikinin, yığın depozisyon pikine göre daha küçük akım yoğunluğuna sahip olduğunu göstermektedir (Şekil 3.10).



Şekil 3.10. Potansiyel altı depozisyon (UPD) ve yığın depozisyonun şematik görünüşü

Şekil 3.10’da gösterildiği gibi Nernst potansiyelinden daha negatif potansiyellerde alttaş üzerinde depozit olan metal atomları üst üste gelerek bir üç boyutlu yığın (bulk) oluştururken, UPD potansiyelinde yapılan depozisyon neticesinde uygulanan potansiyel gereği alttaş üzerinde metalin sadece tek bir atomik tabakadan ibaret, iki boyutlu depoziti oluşmaktadır. Ayrıca UPD, bazı ametaller (S, Te, Se) için de söz konusu iken, bazı metaller için söz konusu değildir. Uygulanan potansiyel, bir metal atomunun üstüne başka bir metal atomunun gelmesini sağlayacak yeterlilikte bir güce, yani negatif potansiyele sahip değildir. Oysa yığın halde, üç boyutlu olarak depozit olan metal atomları difüzyon kontrollü oldukları için üst üste rahatlıkla gelebilirler. Diğer bir değişle, yığın depozisyonunda bir metal atomu üzerine diğer bir metal atomunun gelmesini sağlayacak büyüklükte bir potansiyel mevcuttur. Dolayısıyla yığın depozisyon difüzyon kontrollü, UPD ise adsorpsiyon kontrollü bir prosestir. Yani, yığın depozisyonunda konsantrasyon değişimi voltamogram ve kaplama üzerinde oldukça etkili iken UPD için herhangi bir etkiye sahip değildir. UPD sayesinde yapılan çalışmalardan termodinamik ve kinetik bilgi elde edilebilir. Ayrıca alttaş yüzeyine adsorbe olan türlerin yüzey konsantrasyonu, ölçülen yük ile belirlenebilmektedir.

Metal atomu ile alttaş arasındaki çekim kuvveti, metal atomları arasındaki çekim kuvvetinden daha büyük ise, alttaş üzerinde düzenli iki boyutlu (2B) bir veya birkaç metal tabakasının oluşumu söz konusudur ve bu UPD bölgesinde meydana gelir. Çünkü UPD’de metal atomları ile alttaş arasındaki çekim kuvveti metal atomları arası çekim kuvvetine göre daha baskındır.

Son yıllarda, elementlerin çok değişik alttaşlar üzerinde elektrokimyasal davranışları geniş çapta araştırılmıştır. Upd prosesi esasen depozitlenen metal ve alttaş arasındaki etkileşimler tarafından kontrol edilmesine karşın, metal-anyon ve metal-alttaş etkileşimleri, elektrotun yüzey yapısı gibi etkenler de önemli role sahiptirler. Tez çalışması kapsamında Au(111) alttaşın UPD tekniğine dayanılarak bakır (Cu) ve paladyum (Pd) metal atomları ile modifiye edilmesi amaçlanmıştır.

3.2.3. Kızılötesi (IR) spektroskopisi

Önemli yüzey karakterizasyon tekniklerinden bir diğeri de infrared spektroskopisi (IR)’dir. Elektromanyetik spektrumun infrared bölgesi, ışının 12800 ile 10 cm^{-1} dalga sayılı veya 0,78 ile 1000 nm dalga boylu kısmını kapsar. Hem cihaz, hem de uygulama açısından infrared spektrumu yakın, orta ve uzak infrared ışınları olmak üzere üç bölgeye ayrılır. Bu teknik, moleküllerdeki fonksiyonel grupların, IR ışınlarını soğurmasıyla titreşim ve dönme enerji seviyelerine uyarılmalarının ölçümüne dayanır. Bu hareketlerle dipol momentinde net bir değişme meydana gelen grupların infrared spektrumları ölçülebilmektedir. Ancak, IR’ye karşı duyarlı her molekülün spektrumu ölçülemeyebilir. Yüzey kimyası çalışan birçok araştırmacının en büyük sorunu, yüzeyde elde ettiği ince filmin hatta çok tabakalı yüzeylerin IR spektrumlarını ölçememesidir. Bunun sebebi, yüzeye yansıtılan IR ışınlarının, çok ince tabakadaki fonksiyonel gruplarla etkileştiği halde, bu titreşim enerjilerinin tespit edilmesinin zorluğudur. Polimer kaplı yüzeylerin birçoğunun yüzey IR spektrumu açı ayarlamalı FTIR sistemleriyle karakterize edilebilmektedir. Ancak daha ince filmlerin IR spektrumunu ölçmek bu şekilde de mümkün olmamaktadır. Bu tür yüzeylerin IR spektrumunu ölçebilmek için yeni sistemler geliştirilmiştir. Yansıtmalı absorpsiyon infrared

spektroskopisi (RAIRS) ve Yansıması azaltılmış (Attenuated Total Reflection) FT-IR-ATR sistemi ile oldukça ince filmlerin IR'sini almak mümkündür. ATR sistemlerinde yüzeye gönderilen IR ışınları yüzey ile birçok defa temas ettirilerek, daha şiddetli spektrumların alınmasını sağlamaktadır.

Bir molekülün infrared ışınlarını soğurabilmesi için titreşim veya dönme hareketi sonucunda molekülün dipol momentinde net bir değişim meydana gelmelidir. Sadece bu şartlar altında ışının değişen elektrik alanı ile molekül etkileşebilir ve moleküldeki hareketlerin genliğinde bir değişime neden olur. O₂, N₂, Cl₂ gibi tek tip atomlu türlerin dönmesi veya titreşmesi sırasında, dipol momentlerinde net bir değişim olmaz; bu nedenle böyle bileşikler kızılötesi bölgede soğurma göstermezler.

Bir molekülde bulunan atomlardan herhangi birinin relatif (diğerlerine göre) durumu, sabit olmayıp atomdaki çok sayıda ve değişik tipteki titreşimler nedeniyle sürekli bir dalgalanma halindedir. Basit bir iki-atomlu veya üç-atomlu moleküldeki titreşimlerin türü ve sayısını hesaplamak ve bunların absorblanan enerjiyle ilişkilerini çıkarmak oldukça kolaydır. Çok atomlu moleküller için ise bu hesaplamalar zordur; bunlarda çok sayıda titreşim merkezleri bulunduğu gibi bazı merkezler arasında çeşitli etkileşimler de vardır. Hesaplamalarda tüm etkilerin dikkate alınması gerekir.

Titreşimler iki temel sınıfta toplanır:

1. Gerilme (stretching) titreşimleri: Bir gerilme titreşimi iki atom arasındaki uzaklığın, atomların bağ eksenini boyunca sürekli olarak değişmesiyle ilişkilidir. Asimetrik gerilme ve simetrik gerilme olmak üzere iki titreşim tipi mevcuttur.
2. Eğilme (bending) titreşimleri: Eğilme titreşimleri iki bağ arasındaki açının değişmesi ile tanımlanır ve kesilme (scissoring), bükülme (rocking), sallanma (wagging), burulma (twisting) olmak üzere dört tiptir.

IR absorpsiyon cihazlarının en çok kullanılan çeşidi interferometrik çoklu cihazlar olarak bilinen Fourier transform (FTIR) sistemiyle çalışır. Fransız matematikçisi Sean

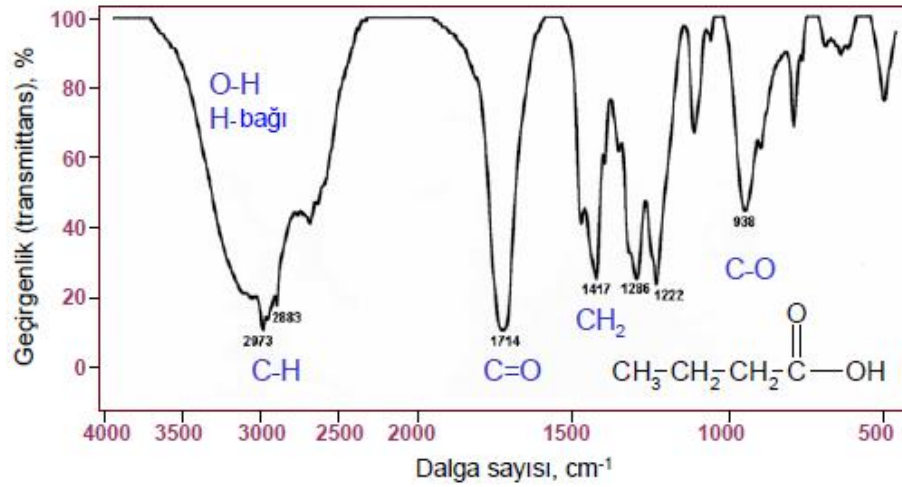
Fourier'in (1786-1830) geliştirdiği ve Fourier transformasyon (dönüşüm) olarak adlandırılan bir matematiksel işleme göre, bir dalga hareketi basit sinüs veya kosinüslü ifadelerin toplamı ile tanımlanabilir.

$$y = A \left(\sin 2 \pi vt + \frac{1}{3} \sin 6 \pi vt + \frac{1}{5} \sin 10 \pi vt + \dots + \frac{1}{n} \sin 2 n \pi vt \right)$$

Fourier dönüşümü modern bilgisayarlar ile kolaylıkla çözülebilen rutin işlemler haline getirilmiştir. Çoklu cihazların çoğunda sinyal çözme işlemi "Fourier transform"a dayanır ve bu nedenle Fourier transform cihazlar denir. Fourier transform aletleri sadece optik spektroskopiyle sınırlandırılmaz. Nükleer magnetik rezonans, kütle ve mikrodalga spektroskopileri ve ayrıca bazı elektroanalitik ölçmeler için de kullanılır.

Fourier transform spektroskopisini, ilk olarak 1950'li yılların başında uzak yıldızların infrared spektra çalışmalarını yapan astronomlar geliştirmişlerdir; bu kaynaklardan alınan çok zayıf sinyallerin çevresel gürültülerden ayrılması sadece Fourier tekniği ile sağlanabilmektedir. Fourier transform spektroskopinin ilk kimyasal uygulamaları, on yıl kadar sonra uzak infrared bölgede yapılabilmıştır. 1960'lı yılların sonunda uzak infrared ($10\text{-}400\text{ cm}^{-1}$) ve orta-infrared bölgelerde çalışabilen cihazlar yapılmıştır (Skoog *et al.* 1998).

IR spektrumunda gözlenen piklerin yorumuna benzer bir örnek molekül bütanoik asit verilebilir. Bu moleküle ait IR spektrumunda öncelikle baskın fonksiyonel gruplar olmasından dolayı karboksil ve hidroksil bölgeleri incelenmelidir (Şekil 3.11). Yaklaşık 3000 cm^{-1} 'de geniş ve şiddetli titreşim piki hidroksil grubundan kaynaklanmaktadır. İkinci önemli karboksil fonksiyonel grubunun titreşim piki ise 1700 cm^{-1} bölgesinde görölmektedir. Bütanoik asit yapısının düz zincirli alifatik CH grupları ise $2800\text{-}2900\text{ cm}^{-1}$ bölgesinde pik vermektedir.



Şekil 3.11. Bütanoik asidin IR spektrumu

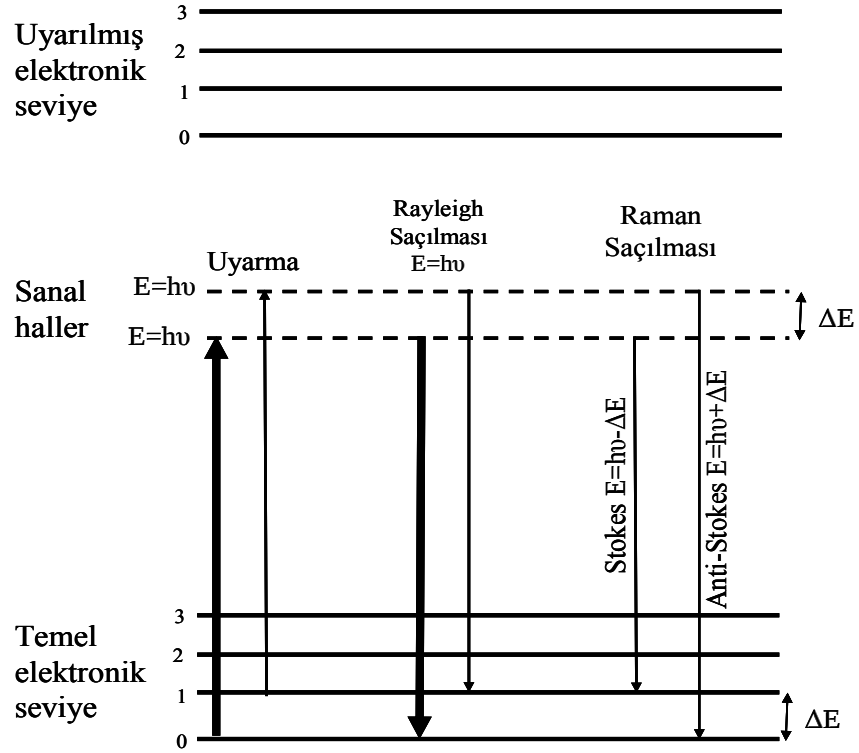
FT-IR spektrumu Mattson 1000 FT-IR cihazıyla KBr kristal penceresi aralığında ince filmlerin dökülmesiyle alınmıştır.

3.2.4. Raman spektroskopisi

Raman spektroskopisinin temellerini 1928 yılında Hintli bilim adamı C.V. Raman atmış ve 1931 yılında Fizik dalında Nobel ödülünü almıştır. Moleküllerin şiddetli bir monokromatik ışın demeti (lazer) ile etkileşmesi sırasında, ışık absorpsiyonu olayı gerçekleşmiyorsa, ışık saçılması olayı meydana gelir. Işık saçılması sırasında saçılan ışığın büyük bir kısmının enerjisi madde ile etkileşen ışığın enerjisine eşit olur ve bu tür elastik saçılma olayına Rayleigh saçılması denir. Elastik saçılma olayının yanı sıra saçılan ışığın çok az bir kısmı ise molekül ile etkileşmeye giren ışığın enerjisinden daha farklı enerjilerle saçılır. Bu tür elastik olmayan saçılma olayı ise, Raman saçılması adını alır. Rayleigh saçılması olayında, Raman saçılmasına göre 10^4 - 10^5 kez daha şiddetli bir saçılmış ışık oluşur. Raman saçılması sırasında saçılan ışığın enerjisinde, molekül ile etkileşen ışığına göre oluşan fazlalık veya azlık, ışıkla etkileşen molekülün titreşim enerji düzeyleri arasındaki enerji farkları kadardır. Bu nedenle Raman saçılmasının spektroskopik incelenmesi ile de moleküllerin titreşim enerji düzeyleri hakkında bilgi edinilebilir. Bu tür bir spektroskopik yöntem, Raman spektroskopisi adını alır. Bu

yöntemde, molekül ile etkileşen ışığın dalga boyuna göre saçılan ışığın dalga boyunda oluşan farklar ölçülür. Bu farklar Raman kayması olarak adlandırılır. Raman spektrumlarının IR spektrumlarına önemli bir avantajı suyun girişim yapmamasından dolayı Raman spektrumları sulu çözeltilerden elde edilebilir.

$h\nu_0$ enerjili ve molekülün soğurmadığı bir foton molekül ile etkileştiğinde, saçılmadan önce çok az sayıda foton, enerjilerinin bir kısmını moleküllere aktarır veya moleküllerden, çok az sayıda fotona bir miktar enerji aktarılır. Bu enerji aktarımı olayı sonucu moleküller fotonla etkileştikten sonra farklı titreşim enerji düzeylerinde bulunurlar. Enerji aktarımı nedeni ile molekül, fotonla etkileşmeden önce temel titreşim enerji düzeyindeyken, etkileşmeden sonra uyarılmış bir titreşim enerji düzeyine geçiyorsa fotonun enerjisinde azalma ve molekülün titreşim enerjisinde ise artma olur. Bu olay sonunda saçılan ışınlar Stokes hatları olarak adlandırılır. Fotonun enerjisinin saçılma sonrası arttığı durumda ise molekül fotonla etkileşmeden önce uyarılmış bir titreşim düzeyinde iken, etkileşme sonrası temel titreşim düzeyine döner ve böylece molekülden fotona, molekülün uyarılmış enerji düzeyi ile temel titreşim düzeyi arasındaki fark kadar bir enerji aktarılmış olur. Bu durumda gözlenen Raman kaymalarına anti-Stokes hatları adı verilir. Boltzmann dağılım yasasına göre, fotonla etkileşmeden önce uyarılmış titreşim enerji düzeylerinde bulunan moleküllerin sayısı, temel titreşim enerji düzeyinde bulunan moleküllerin sayısından çok daha az olduğundan, anti-Stokes türü Raman saçılmasının meydana gelme olasılığı Stokes türününkine göre daha azdır. Stokes ve anti-Stokes türü Raman saçılması olaylarının molekül enerji diyagramı ile gösterilmesi Şekil 3.12’de gösterilmiştir.



Şekil 3.12. Stokes ve anti-Stokes türü Raman saçılması olaylarının molekül enerji diyagramı ile açıklanması

Raman spektroskopik ölçümleri Horiba Jobin Yvon marka geri saçılma geometrisinde ayna odaklı mikroraman sistemi kullanılarak ölçülmüştür. 532 nm diyot lazer uyarma kaynağı olarak kullanılmıştır ve Raman sinyali soğutmalı CCD kamera ile toplanmıştır.

3.2.5. Elementel analiz yöntemleri

Elektrokimyasal olarak hazırlanan filmlerin stokiyometrisi yani bileşiklerin ne oranda birleştikleri ve film yapısında başka elementlerin olup olmadığının belirlenmesi için elementel analiz gereklidir. Bir yapı içinde hangi elementlerin ne oranlarda bulunduğu ve ne tür bağlar ile bağlı olduklarının tespitinde kullanılmak üzere çeşitli yöntemler geliştirilmiştir. Bunlar içinde literatürde en yaygın olarak kullanılanları, x-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS) ve enerji dağılımlı spektroskopisi (EDS) yöntemleridir. Çalışmalarımızda özellikle GO yapısında meydana gelen bağ

değişimlerini incelenmesi için XPS tekniğinden, bakır-grafen kompozitlerinin elementel bileşimlerinin tespiti için EDS tekniğinden yararlanıldı.

3.2.5.a. Enerji dağılımlı spektroskopisi (EDS)

İncelenen numune yüzeyindeki bileşenlerin kalitatif ve kantitatif tayini, numune içinde istenilenden başka elementlerin olup olmadığı EDS tekniği ile belirlenebilir. EDS genelde taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile kombine haldedir. SEM’de numune yüzeyi tarama düzeninde yüksek enerjili elektron demeti ile taranır. Yüzeyden çeşitli tür sinyaller oluşturulur. Bunlar geri saçılmış elektronlar, Auger elektronları, ikincil elektronlar, X-ışını emisyonu ve değişik enerjili diğer fotonlardır. Bunlardan geri saçılmış ve ikincil e⁻’lar SEM’in temelini oluşturur. EDS’in temeli ise elektron bombardımanına maruz bırakılan numuneden elektronlarla numunenin etkileşimi sonucunda salınan X-ışının çözülmesine dayanır. Periyodik tablodaki her bir elementin farklı elektronik yapıya sahip olmasının bir sonucu olarak her element elektronik dalgalara farklı bir cevap verecek ve her bir element için salınan ışınların enerjisi farklı olacaktır. Karakterizasyon yeteneği yüksek olan bu teknik mevcut elementlerin oranını da verir.

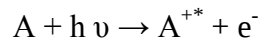
3.2.5.b. X-Ray fotoelektron spektroskopisi (XPS)

X-ışını fotoelektron spektroskopisi çeşitli "elektron spektroskopisi" yöntemlerinden birisidir. Diğerleri "ultraviyole fotoelektrik spektroskopisi", "elektron çarpma (impakt) spektroskopisi", ve "Auger spektroskopisi" yöntemleridir. Bunların hepsinde bir X-ışını spektrometresi yerine bir elektron spektrometresi kullanılır. X-ışını fotoelektron spektroskopisi, elektronları enerjilere göre sınıflar; diğerlerinde X-ışını hem enerjiye ve hem de dalga boyuna göre incelenir.

X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS), yüzey karakterizasyonlarında kullanılan önemli spektroskopi tekniklerinden biridir. Bu teknikte, yayınlanan elektronların kinetik enerjileri önemlidir. Kimyasal analiz için elektron spektroskopisi (ESCA) olarak da

adlandırılan bu yöntem, 1981 yılında fizik dalında Nobel ödülü kazanan K. Siegbahn tarafından geliştirilmiştir. XPS yöntemi, numunenin atomik bileşimi hakkında bilgi vermekle kalmaz aynı zamanda incelenen elementin bileşik yapısı ve elementlerin yükseltgenme basamağı hakkında da fikirler verir.

X-ışını absorpsiyon ve X-ışını fotoelektron spektroskopilerinin her ikisi de,



denklemine göre çalışırlar. Birincisinde, örnek bir polikromatik kaynak ile ışınlandırılır. Absorblanan ışının miktarı, dalga boyunun veya enerjinin bir fonksiyonu olarak incelenir; bunun için bir X-ışını spektrometresi kullanılır. İkincisinde kaynak bir monokromatik ışıdır ve çıkan elektronun enerjisi bir elektron spektrometresi ile ölçülür. Çıkan elektronun kinetik enerjisi E_k , elektronun bağlanma enerjisinin hesaplanmasında kullanılır:

$$E_b = h\nu - E_k$$

Bağlanma enerjisi her elementin her elektronu için özeldir ve bu nedenle de elementi tanımlamada kullanılan bir parametredir.

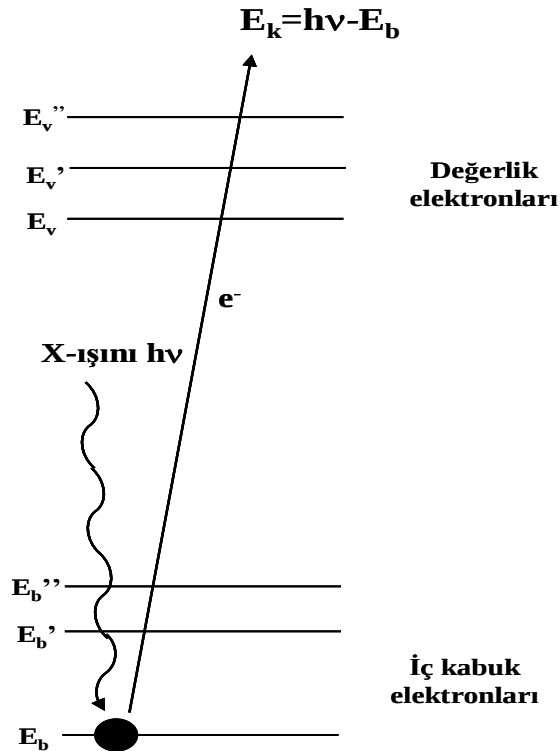
L elektronları çekirdeğin kuvvet alanını etkilediğinden K ve L elektronlarının bağlanma enerjileri dış bağlanma enerjilerinden biraz etkilenirler. Bu nedenle bağlanma enerjisi, bir elementin oksidasyon durumuyla ve bileşik halde olduğu elementle (veya elementlerle) çok az miktarda değişir.

X-ışını fotoelektron spektrometreler büyük ve pahalı cihazlardır. Kaynak bir Coolidge tüpüdür. Monokromatik ışın filtrelerle veya bir kristal monokromatörle elde edilir. Örneğin ışınlandırılmasıyla çıkarılan elektronlar bir elektron spektrometreye gönderilir. Spektrometrelerde elektron demetini bir dedektör üzerine odaklayan bir veya daha fazla

magnetik alan vardır. Bir elektronun yolu (yörüngesi), onun kinetik enerjisine ve magnetik alanın kuvvetine bağlıdır. Alan şiddeti değiştirilerek elektron enerji spektrumu çizilebilir.

Bir spektrometredeki elektron yolu yeryüzünün magnetik alanından etkilenir; bu etkiyi sıfıra indirmek için özel kafes ve Helmholtz sarımları kullanılır. Elektronların ortamda bulunabilecek gazlar tarafından absorblanmasını önlemek için cihaz $10^{-5} - 10^{-8}$ torr basınç altında çalıştırılır.

XPS yönteminin temel prensibi Şekil 3.13'te gösterilmiştir. Atom veya moleküllerin X-ışınları veya elektronlarla bombardımanı sırasında iyonlaşma sonucu fırlatılan elektronların kinetik enerjilerinin ölçülmesi, elektronların spektroskopisinin temelini oluşturur.



Şekil 3.13. XPS yönteminin temel prensibi

XPS yönteminde fırlatılan elektronlar, atomların iç kabuklarından birinden çıktığı için, bu olay sırasında oluşan iyon uyarılmış bir iyondur. Fırlatılan elektronun kinetik enerjisi, örneğe gönderilen X-ışınlarının enerjisine ve elektronun örnek maddesine bağlanma enerjisine (Eb) bağlıdır. Bağlanma enerjisi, her bir elementin her bir elektronu için belli bir değere sahiptir ve bu nedenle o elementin belirlenebilmesi yani nitel analizinde kullanılabilir. XPS spektroskopisi ile bir yüzeydeki atomların birbirine oranı deneysel olarak hesaplanabilir. Bu oran, teorik olarak hesaplanan oran ile karşılaştırılmak suretiyle, modifiye yüzeyin elde edilip edilemediği hakkında fikir verebilir. Deneysel oran hesabı için kıyaslanacak atomların bağlanma enerjisi bölgesi XPS ile taranıp, fit programları ile pik bölgesi altındaki alanlar hesaplanarak elementler arası bir oran elde edilebilir. Kompozit malzemelerin karakterizasyonunda metal atomlarının metalik formda bulunmasının tespiti ve grafen oksitin indirgenmesindeki fonksiyonel grupların yüzdesel dağılımlarındaki değişikliğin kontrolü için XPS spektrumu kullanılmıştır.

3.2.6. X-Ray kırınım spektroskopisi (XRD)

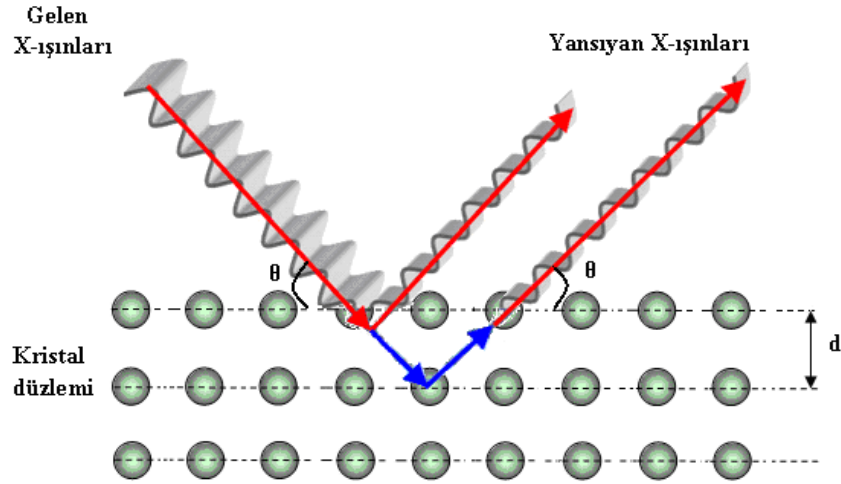
X-ışınları kırınımının bir kimyasal analiz yöntemi olarak kullanılması 1912 yılında Von Laue tarafından önerilmiş ve kristal yapılarıdaki atomların yerleşmeleri ve kristal tabakaları arasındaki uzaklığın belirlenmesinde önemli bir yöntem haline gelmiştir. Ayrıca X-ışınları kırınımı yöntemi ile metallerin, polimer maddelerin ve diğer katıların fiziksel özelliklerinin daha iyi anlaşılması mümkün olmuştur.

X-ışını difraksiyonun 1912 yılında Von Laue tarafından bulunmasından sonra bilim ve endüstride önemli bilgiler elde edilmiştir. Örneğin, kristal maddelerdeki düzenlenmeler ve boşluklar difraksiyon çalışmaları ile aydınlatılabilmektedir. Metallerin, polimerik malzemelerin ve diğer katıların fiziksel özellikleri kolaylıkla incelenir. X-ışını difraksiyonu steroidler, vitaminler ve antibiyotikler gibi karmaşık yapıli maddelerin analizinde de çok önemlidir.

X-ışını difraksiyonu ile kristalin bileşiklerin kalitatif olarak tanımlanması çok kolaydır. Bu uygulama her kristal maddenin kendine özgü bir X-ışını difraksiyon şekli vermesine dayanır. Bilinmeyen madde için elde edilen şekille aynı şekli veren referans belirlenerek (kıyaslanarak) maddenin ne olduğu saptanır. Difraksiyon verilerinden bazen bir karışımdaki kristalin bir maddeye ait kantitatif bilgiler de alınabilir. Diğer yöntemlerle yapılamayan bazı veriler bu yöntemle elde edilebilir. Örneğin, bir grafit-kömür karışımı içindeki grafitin miktarının saptanması gibi.

Analitik difraksiyon çalışmalarında kristal örneği ezilerek ince ve homojen bir toz haline getirilir. Bu halde pek çok sayıdaki küçük kristaller her yöne doğru yönelmiş durumdadırlar; örnekten bir X-ışını demeti geçirildiğinde taneciklerin önemli bir bölümü Bragg koşuluna uygun olarak (yüzeyler arası mesafeleri uygun olan her yüzeyden yansıyarak) yönlenirler. Örnekler ince-duvarlı veya sellofan kapiler tüpler içine konularak da test edilebilir.

Bir ışık demetinin çok küçük bir delikten geçerken ışıma yolu üzerinde gerçekleşen kırınım olayına benzer şekilde, X-ışınları da bir kristalin yüzeyinden saçıldığında, kırınıma uğrar. X-ışınları demeti kristal yüzeyine θ açısı ile gönderildiğinde, ışımının bir kısmı yüzey atomları ile etkileşerek saçılır. Saçılmayan kısım ise kristal içine girerek ikinci tabaka atomları ile etkileşir ve yine bir kısmı saçılırken bir kısmı üçüncü tabakaya geçer. Bu olaya X-ışınları kırınımı adı verilir ve ışığın kristal tabakalar arasındaki kırınımı Şekil 3.14'te gösterilmiştir.



Şekil 3.14. X-ışınlarının bir kristalde kırınımı

X-ray toz kırınımı (XRD) Rigaku Advance toz X-ray kırınım cihazında Cu K α kaynağı ($\lambda=1,54050 \text{ \AA}$) ile alınmıştır. Alınan XRD spektrumlarından faydalanılarak grafit oksit sentezi ve indirgenmesinin karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir.

3.2.7. Yüzey morfolojisi inceleme yöntemleri

Taramalı prob mikroskopları (SPM), yüzey ayrıntılarını atomik seviyeye kadar çözümleme kabiliyetine sahiptirler. Optik ve elektron mikroskoplarından farklı olarak taramalı prob mikroskopları sadece numunenin yanlamasına x ve y eksenlerinde yüzey incelemesi yapmakla kalmaz, aynı zamanda yüzeye dik z eksenini boyunca da inceleme yapar.

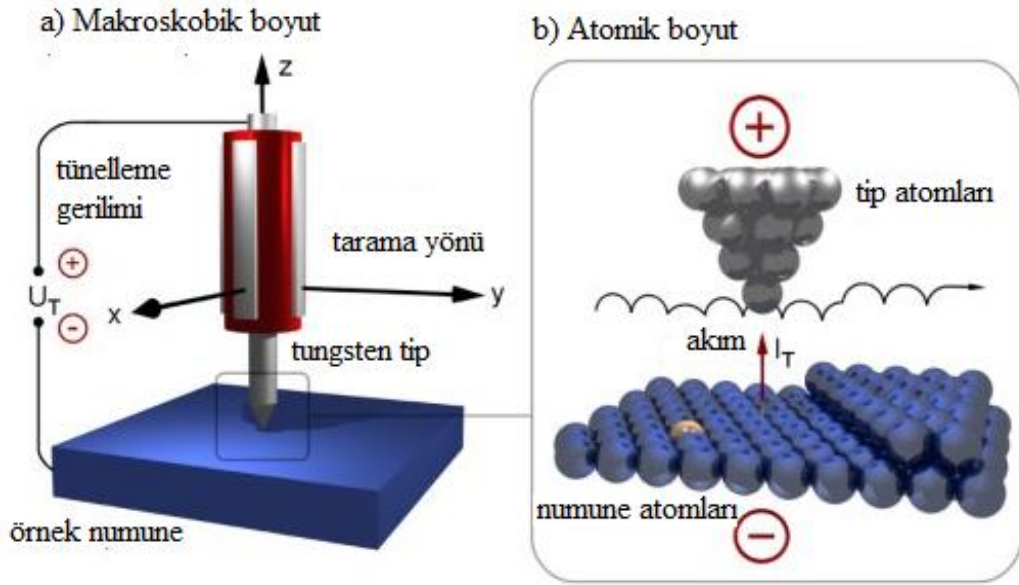
Taramalı prob mikroskopların x ve y yönlerinde ayırıcılığı ideal numuneler için en iyi cihazlar kullanıldığında, $0,1 \text{ \AA}$ 'e kadar çıkabilir. Taramalı prob mikroskopları (SPM), üstün görüntüleme kabiliyeti sayesinde yüzeydeki ayrıntıları atomik seviyede çözümleyebilmektedir. Birçok SPM türü olmasına rağmen en önemlileri, seksenli yıllardan bu yana kullanılan “taramalı tünelleme mikroskobu” (STM) ve “atomik kuvvet mikroskobu”dur (AFM). STM, katı yüzeylerin, iletken olması şartı ile atomik boyutta incelenmesini sağlar. Yüzey iletken değilse de alttaş üzerine iletken boyalar

ilave edilerek iletkenlik sağlanmalıdır. AFM’ de ise yüzeyin iletken olma zorunluluğu yoktur. Her iki mikroskopide de numune raster düzeyinde ince ve hassas bir uç (tip) ile taranır. STM’de tarama esnasında uç ile iletken yüzey arasına potansiyel uygulamak suretiyle tünelleme akımı oluşturulur. Uç ile yüzey birbirine belirli seviyede yaklaştığı anda bu akımda değişmeler meydana gelir. Yüzey filmindeki değişikliklere göre bu akım değişir. Yüzeyle uç arasındaki bu özellikten yararlanılarak yüzeyin topografyası ve görüntüsü elde edilir. AFM’deki sistemde STM’e benzer. Bir uç ile yüzey raster şeklinde taranırken, kuvvete duyarlı ucun bağlı olduğu denge çubuğu ile yüzey arasındaki küçük kuvvet değişmeleri, denge çubuğunda küçük oynamalara sebep olur ve bu durum optik sistemlerle algılanır. Bu şekilde yüzeyden topografik bilgiler alınır. AFM’de kullanılan uçlar ve denge sistemi genellikle silisyum veya silisyum oksitten yapılmaktadır. STM ve AFM, yüzeylerin birkaç nanometreye kadar görüntülenmesini sağlayabilir. Fakat iyi bir görüntü alabilmek için, yüzey alttaşının oldukça temiz ve pürüzsüz olması gerekir. Aksi halde alttaştan gelen pürüzlülük de film görüntüsü gibi görünür. Filmin görüntüsü iki boyutludur. Bu görüntü üç boyutlu görüntü haline de getirilebilir. Bu şekilde yüzeyin pürüzlülüğu, film tabakasının homojenliği, katmanlı olup olmadığı ve kalınlığı rahatlıkla görülebilir. Bu görüntüyü daha belirgin sağlayabilmek için grid adı verilen mikro-eleklerle gözenekli şekiller oluşturulabilir. Gözenegin iç kısmı modifiye edilirken dış kısımları modifiye olmaz. Bu şekilde filmin AFM veya STM görüntüsü hakkında bilgiler edinilebilir.

3.2.7.a. Taramalı tünelleme mikroskobu (STM)

Taramalı tünelleme mikroskobu (STM), iletken veya yarıiletken katı yüzeylerin özelliklerini yüksek ayırıştırma ile (0,1 Å) atomik boyutta inceleme olanağı sağlar. STM’in en büyük dezavantajı incelenecek yüzeylerin iletken veya yarıiletken olması zorunluluğudur. Bu teknik ile yalıtkan yüzeyler incelenemez. Genellikle Pt-Ir alaşımı veya tungsten metalinden oluşan ve tip adı verilen tarayıcının çok sivri olan ucu numune yüzeyine 5-10 Å seviyesinde yaklaştırılırsa, tip metalinin atomları ile numune yüzeyinin atomlarının dalga fonksiyonları çakışır ve elektronlar tipten numune yüzeyine veya numune yüzeyinden tipe doğru tünellenebilir. Akımın yönü uygulanan voltajın

işaretine bağlıdır. Eğer numune yüzeyi negatif yüklü ise elektronlar numunenin dolu orbitalinden tipin boş orbitaline geçecektir. Buradaki tünelleme akımı çok küçük değerlere sahip olup nA seviyesindedir.



Şekil 3.15. STM cihaz bileşenleri

Tünelleme akımı elektron içermeyen bir ortamdan geçen akımdır; bir vakum, polar olmayan bir sıvı veya sulu bir elektrolit çözeltisi bile bu tür ortamlara örnek verilebilir. Taramalı tünelleme mikroskopik ucu için tünelleme akımının büyüklüğü I_t olarak

$$I_t = Ve^{-cd}$$

eşitliği ile verilir. Burada V iletkenler arasındaki potansiyel farkı, C iletkenlerin bileşimine bağlı bir sabit, d ise tipin ucundaki en alt (numuneye en yakın) atom ile numunedeki en yüksek (uca en yakın) atom arasındaki uzaklıktır.

Yaklaştırma mekanizması örnek ile uç arasında tünel akımının başladığı mesafeye kadar örneği uca yaklaştırır. Buna kaba yaklaştırma denir. Bu nanometre mertebesinde olan yaklaşmayı gerçekleştirmek için adımlayıcı motorlar, mikro hareket ettiriciler, manyetik

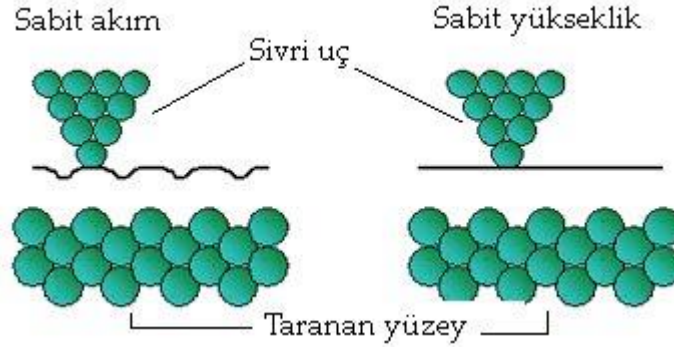
sürücüler kullanılabilir. Kaba yaklaştırma sonunda tünel akımı elde edilince bu defa uç piezoelektrik dönüştürücüler tarafından hareket ettirilerek örneğin seçilen bir bölgesinin (pencere) yüzeyi hassas olarak taranır. İstenilen örnek yüzey penceresinin taranması amacıyla tarama ünitesinde x ve y eksenlerinde hareket için gerekli sinyaller üretilir. Bu sinyaller piezoelektrik dönüştürücüye aktararak ucun x-y yönlerinde hareket etmesi sağlanır. Nanoamper-pikoamper seviyesinde olan tünel akımının elektriksel gürültüden etkilenmemesi için bu akım bir ön yükselteç devresinde kuvvetlendirilir.

Genel olarak STM'lar iki ayrı modda çalıştırılabilir:

- ☐ Sabit yükseklik modu
- ☐ Sabit akım modu

Sabit yükseklik modunda uç yüzeye belirli bir mesafede tutulur ve elde edilen tünel akım değerleri kaydedilir. Bu akım değerleri yüzeyin arazi bilgisi hakkında bilgi verir. Yüksek akımda uç malzemeye daha yakın olur yani yüzeyde bir yükselti vardır. Düşük akımda ise uç yüzeye daha uzak olur yani yüzeyde bir çukur vardır. Bu modda yapılan ölçümlerde, yüzeyi olabildiğince düz olan malzemelerin seçilmesi gerekir. Aksi halde yükseltileri 5-10 Å'dan daha fazla olan yüzeylerde ucun çarparak kırılması kaçınılmaz olacaktır. Bu modelde z kontrolü (ucun örneğe yaklaşım uzaklaşması hareketi) uygulanmaz. Bu sayede tarama işlemi daha hızlı gerçekleşir.

Sabit akım modundaki ölçümlerde geri besleme ünitesi, tarayıcı yüzey tarama işlemini gerçekleştirirken, tünel akımını sabit tutar. Yüzeydeki arazi değişimlerine göre ucu z eksenini yönünde hareket ettirecek uygun bir sinyal piezoelektrik dönüştürücüye uygulanır, böylece uç z kontrolü vasıtası ile yüzeye yaklaştırılır veya uzaklaştırılır ve geçen tünel akımının sabit kalması sağlanır. Bu durumda ucu yüzeye yaklaştırıp uzaklaştıran z kontrol sinyaline ait değerler her bir ölçüm alınan noktada (piksel) kaydedilir. z kontrol verileri yüzeyin arazi bilgisine göre değişir. Yani tünel akımını sabit tutmak için, yüzeyde çıkıntı varsa uç geri çekilir, yüzeyde çukur varsa uç ileri hareket ettirilir.



Şekil 3.16. STM tekniğinde kullanılan sabit akım ve sabit yükseklik modları

Her iki modda da yüzeyin topografyası elde edilir. Sabit yükseklik modunda her bir piksele karşı gelen akım değeri, sabit akımda ise her bir piksele karşı gelen z-kontrol gerilimi değeri yüzey topografyası hakkında bilgi verir.

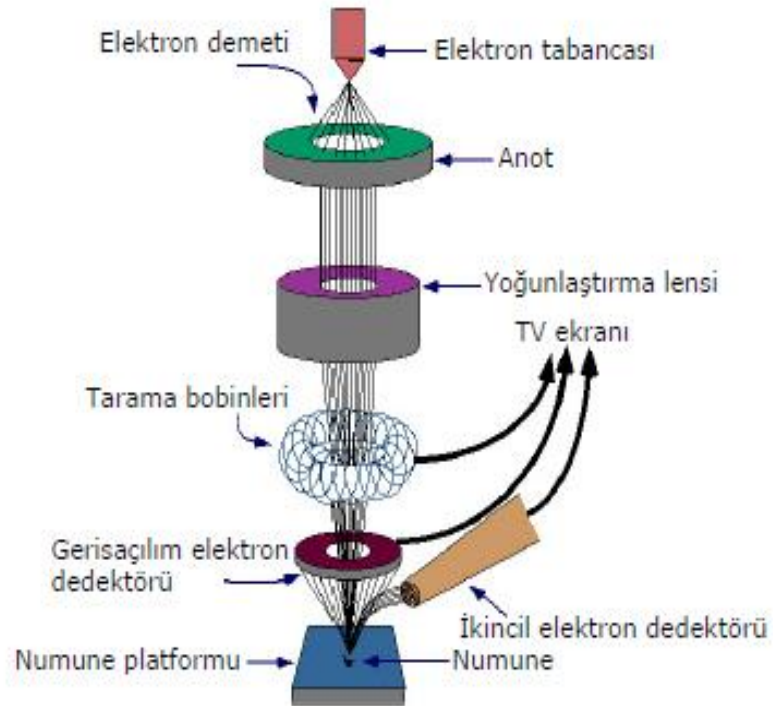
Taramalı prob mikroskopisi ölçümleri aynı şartlarda Molecular Imaging Model Picoscan cihazı ile alınmıştır. STM ölçümlerinden önce Au(111) yüzeyinde iki Au atomu arası 2,92 nm ve bir Au(111) adımının genişliği 0,23 nm sabit ölçülerine göre z ve x yönünde STM cihazı Au(111) referans yüzeyi kullanılarak kalibrasyon edilmiştir. Bütün STM görüntüleri elektrokimyasal olarak aşındırılmış tungsten (W) tip ve mekanik olarak çekilmiş platin- iridyum (Pt-Ir) tip ile alınmıştır.

3.2.7.b. Taramalı elektron mikroskobu (SEM)

İnsan gözünün çok ince ayrıntıları görebilme olanağı sınırlıdır. Bu nedenle görüntü iletimini sağlayan ışık yollarının merceklerle değiştirilerek, daha küçük ayrıntıların görülebilmesine olanak sağlayan optik cihazlar geliştirilmiştir. Ancak bu cihazlar, gerek büyütme miktarlarının sınırlı oluşu gerekse elde edilen görüntü üzerinde işlem yapma imkânının olmayışı nedeniyle araştırmacıları bu temel üzerinde yeni sistemler geliştirmeye itmiştir. Elektronik ve optik sistemlerin birlikte kullanımı ile yüksek büyütmelerde üzerinde işlem ve analizler yapılabilen görüntülerin elde edildiği cihazlar geliştirilmiştir.

Taramalı elektron mikroskobu metal, seramik, kompozit, polimer, kaplama ya da ince film malzemelerin yüzey ve kesit görüntülerinin incelenmesinde, toz numunelerin parçacık boyut ve şekillerinin karakterize edilmesinde kullanılmaktadır. Ayrıca mikroskop üzerine monte edilmiş olan EDAX dedektörü ile hem toz hem yığın hem de kaplamaların üzerinden hassas bir şekilde noktasal, alan, çizgisel, haritalama ve elementel analizler yapılabilir.

Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM); optik kolon, numune hücresi ve görüntüleme sistemi olmak üzere üç temel kısımdan oluşmaktadır (Şekil 3.17).



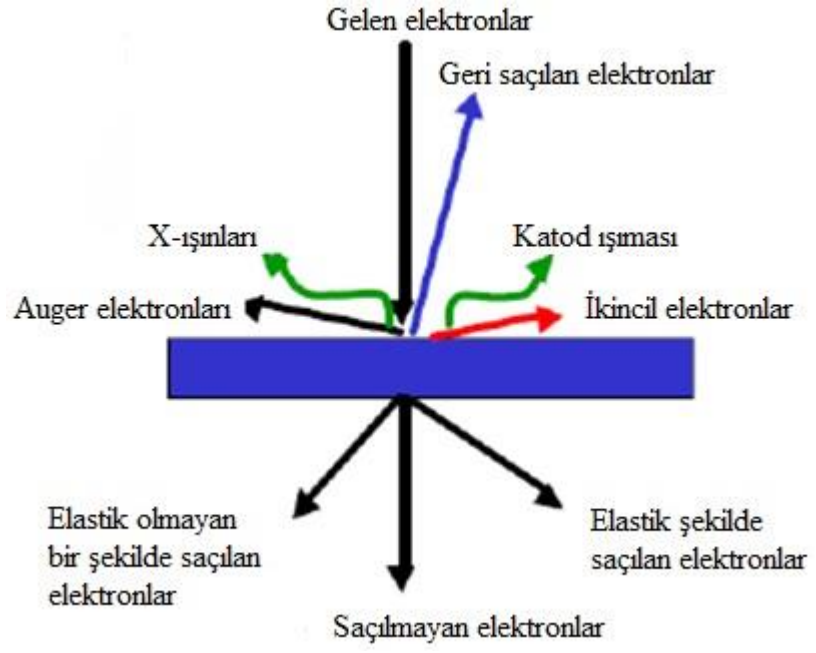
Şekil 3.17. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) kolonu

Optik kolon kısmında; elektron demetinin kaynağı olan elektron tabancası, elektronları numuneye doğru hızlandırmak için yüksek gerilimin uygulandığı anot plakası, ince elektron demeti elde etmek için kondenser mercekleri, demeti numune üzerinde odaklamak için objektif merceği, bu merceğe bağlı çeşitli çapta apatürler ve elektron demetinin numune yüzeyini taraması için tarama bobinleri yer almaktadır. Mercek

sistemleri elektromanyetik alan ile elektron demetini inceltmekte veya numune üzerine odaklamaktadır. Tüm optik kolon ve numune 10^{-4} Pa gibi bir vakumda tutulmaktadır. SEM de vakum sistemi oldukça önemlidir, basınç elektron tabancasının çalışmasını engellemeyecek kadar düşük olmalıdır. Görüntü sisteminde, elektron demeti ile numune girişimi sonucunda oluşan çeşitli elektron ve ışınları toplayan dedektörler, bunların sinyal çoğaltıcıları ve numune yüzeyinde elektron demetini görüntü ekranıyla senkronize tarayan manyetik bobinler bulunmaktadır.

Taramalı Elektron Mikroskopunda (SEM) görüntü, yüksek voltaj ile hızlandırılmış elektronların numune üzerine odaklanması, bu elektron demetinin numune yüzeyinde taratılması sırasında elektron ve numune atomları arasında oluşan çeşitli girişimler sonucunda meydana gelen etkilerin uygun algılayıcılarda toplanması ve sinyal güçlendiricilerinden geçirildikten sonra bir katot ışınları tüpünün ekranına aktarılmasıyla elde edilir.

Yüksek voltaj altında ivmelendirilen elektron demeti ile numune arasındaki etkileşim sonuçları Şekil 3.20’de şematik olarak gösterilmektedir. Yüksek enerjili demet elektronları numune atomlarının dış yörünge elektronları ile elastik olmayan girişimi sonucunda düşük enerjili Auger elektronları oluşur. Bu elektronlar numune yüzeyi hakkında bilgi taşır ve Auger Spektroskopisinin çalışma prensibini oluşturur. Yine yörünge elektronları ile olan girişimler sonucunda yörüngelerinden atılan veya enerjisi azalan demet elektronları numune yüzeyine doğru hareket ederek yüzeyde toplanırlar. Bu elektronlar ikincil elektron (seconder electrons) olarak tanımlanır. İkincil elektronlar numune odasında bulunan sintilatörde toplanarak ikincil elektron görüntüsü sinyaline çevrilir. İkincil elektronlar numune yüzeyinin 10 nm veya daha düşük derinlikten geldiği için numunenin yüksek çözünürlüğe sahip topografik görüntüsünün elde edilmesinde kullanılır.



Şekil 3.18. Elektron demeti ile numune arasındaki etkileşim

4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA

4.1. Grafit Oksitin Sentezi

Grafit oksitin (GO) sentezi hem literatürde modifiye Hummers metodu olarak bilinen yöntemle hem de grafit tozunun ozon gazı ile oksidasyonu ile gerçekleştirilmiştir. Modifiye Hummers metodunda grafitin oksitlenmesi iki basamakta gerçekleştirilir. Grafit ön oksidasyon işleminden sonra ikinci bir oksidasyon işlemi ile tam olarak oksitlenerek GO'ye dönüştürülür (Sreeprasad *et al.* 2009). Ozonlama işleminde ise grafit tozu içeren sulu süspansiyondan belirli sürede ozon gazı geçirilerek grafit oksit elde edilmiştir.

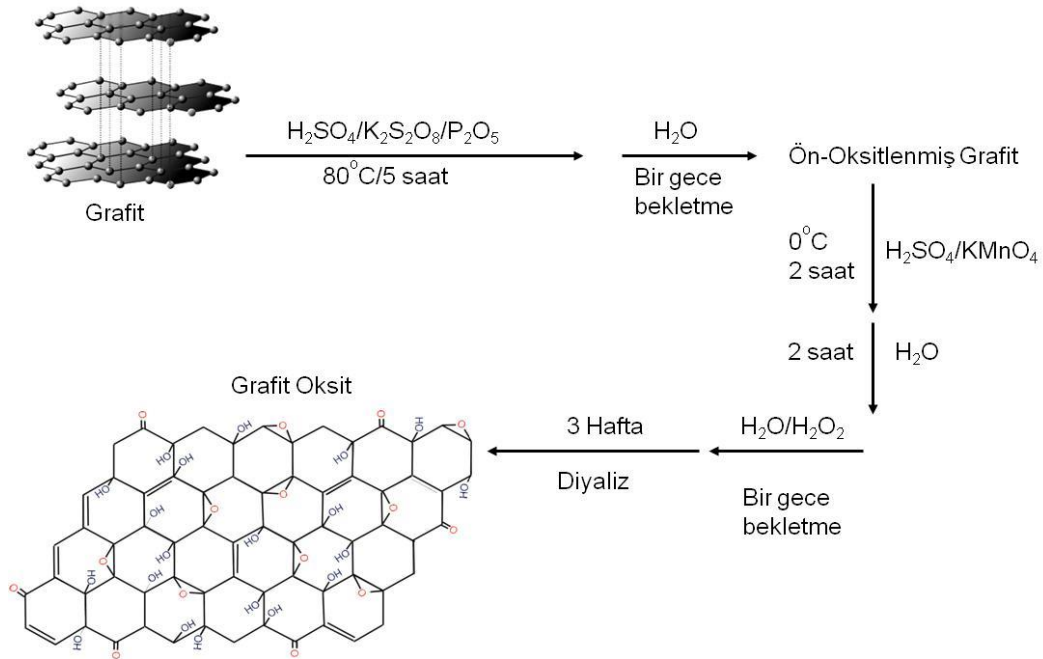
4.1.1. Hummers yöntemi ile GO sentezi

4.1.1.a. Ön oksidasyon basamağı

Ön oksidasyon basamağında grafit tozu H_2SO_4 , P_2O_5 ve $K_2S_2O_8$ gibi güçlü oksidantlar ile muamele edilir. Bu basamakta; konsantre H_2SO_4 (12,5 mL) $90^\circ C$ 'de ısıtılır. 2,5 g $K_2S_2O_8$ ve 2,5 g P_2O_5 ısıtılan H_2SO_4 'e karıştırılarak eklenir. Reaksiyon sıcaklığı $80^\circ C$ 'ye düşürüldükten sonra, 3 g grafit tozu yavaşça H_2SO_4 çözeltisine eklenir. Bu esnada yaklaşık 30 dakika süre ile gaz çıkışı meydana gelir. Grafit tozunun bu sıcak karışıma eklenmesi oldukça dikkatli ve yavaş bir şekilde yapılmalıdır. Reaksiyon karışımı $80^\circ C$ 'de 4-5 saat daha ısıtılır. 5 saat sonunda ısıtma işlemi bitirilerek, karışıma 500 mL destile su eklenir ve bir gece kendi halinde bekletilir. Bekletilen karışım daha sonra süzülür ve asit türlerinin uzaklaştırılması için birkaç kez destile su ile yıkanır. Sonuçta sentezlenen ön-oksitlenmiş grafit katısı hava atmosferinde tamamen kurutulur.

4.1.1.b. GO'e yükseltgenme

Bu basamakta, Ön-oksitlenme işlemine tabi tutulan grafit tozu KMnO_4 ve H_2O_2 gibi oksidantlar ile etkileştirilerek GO'e yükseltgenmesi sağlanır. Bu aşamada gerçekleşen reaksiyonlar ısıdan etkilenmelerinden dolayı işlem basamakları soğuk ortamda gerçekleştirilmelidir. 0°C buz banyosunda bekletilen konsantre H_2SO_4 'e (46 mL) ön-oksitlenmiş grafit karıştırılarak eklenir. Daha sonra bu karışıma KMnO_4 (6 g) eklenerek çözünmesi beklenir. Bu ekleme esnasında sıcaklığın 10°C 'nin üzerine çıkmaması gerekir. Karışımın sıcaklığı daha sonra 35°C 'ye dikkatli bir şekilde çıkarılır ve 2 saat bu sıcaklıkta tutulur. 2 saatin sonunda 100 mL destile su eklenir. Su eklemesi esnasında da sıcaklığın 50°C 'yi aşmaması gerekmektedir. Karışım 2 saat daha karıştırıldıktan sonra 300 mL destile su ve 5 mL %30'luk H_2O_2 eklenir. Karışım bir gün kendi haline bırakıldıktan sonra üste bulunan sıvı dekante edilir. Geriye kalan karışım santrifüjlenir. Sırasıyla %10'luk HCl çözeltisi ve destile su ile birkaç kez yıkanır. Sonuç katısı hava ortamında kurutulur ve %2 (a/a)'lık olacak şekilde su ile karıştırılır. Metal içeriklerinden arındırılması için 3 hafta boyunca diyalizde bekletilir. GO sentez işlemi ve basamakları Şekil 4.1'de şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 4.1. GO sentezinin şematik gösterimi

4.1.2. Ozonlama yöntemi ile GO sentezi

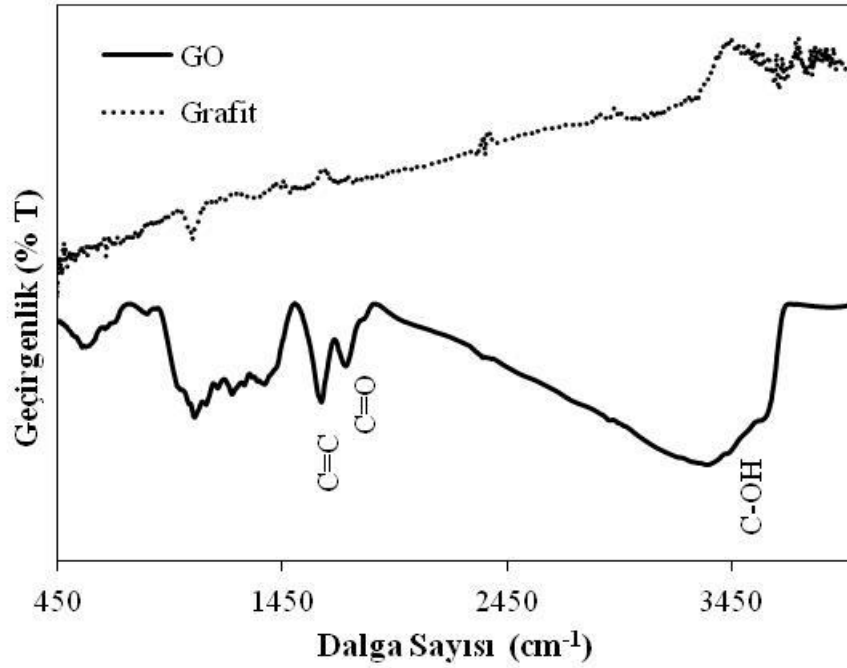
GO'nin farklı bir sentez yöntemi olarak, grafit tozunun ozon (O_3) gazı ile yükseltgenmesi sonucu GO eldesi incelenmiştir. Ozon oldukça iyi bir yükseltgen olmasının yanı sıra, O_2 gazı kaynağı kullanılarak laboratuvar şartlarında kolaylıkla elde edilebilmektedir. Ayrıca kimyasal oksidasyon prosesinde kullanılan toksik kimyasallar gibi çevreye zararlı değildir. Ozonlama yöntemi ile GO sentezi için yaklaşık 0,5 gram toz halinde grafit 30 mL kadar suya eklenir ve 2 saat boyunca sabit akış hızında O_3 gazıyla etkileştirilir. Her yarım saatlik sürelerde örnekler alınır ve toplam 2 saat ozonlanma yapılır. Bu süre sonunda elde edilen ozonlanmış yapı süzülür, yıkanır ve kurutulur.

4.2. Hummers Metodu ile Sentezlenen GO'nin Karakterizasyonu

Modifiye Hummers metodu ile sentezlenen GO'nin karakterizasyon işlemlerinde Fourier transform infrared spektroskopisi (FTIR), X-ışınları kırınım spektroskopisi (XRD), X-ışınları fotoelektron spektroskopisi (XPS) ve Raman spektroskopisi teknikleri kullanılmıştır.

4.2.1. GO'nin FTIR analizi

Karakterizasyon teknikleri içerisinde grafitin oksidasyonu sonucunda yapıya dahil olması beklenen epoksi, karboksi ve hidroksi gibi fonksiyonel grupların tespiti için spesifik yöntem olarak FTIR tercih edilmiştir. GO'nin içerdiği karbonil, epoksi ve hidroksi gibi oksijenli gruplar ile çift bağlı karbon yapısı fonksiyonel gruplarına ait titreşim enerjileri ölçülebileceği için FTIR spektrumunda aktif gruplardır. GO'ye ait alınan FTIR spektrumu Şekil 4.2'de gösterilmiştir.



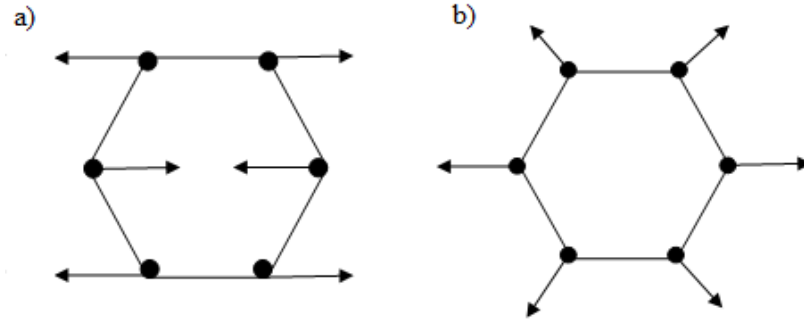
Şekil 4.2. Grafit ve GO'nin FTIR spektrumu

Literatürde GO'nin FTIR-ATR spektrumunda, OH gerilme titreşimi (3420 cm^{-1}), C=O gerilme titreşimi ($1720\text{-}1740\text{ cm}^{-1}$), oksitlenmemiş karbon-karbon sp^2 bağındaki C=C ($1590\text{-}1620\text{ cm}^{-1}$) ve C-O titreşimini (1250 cm^{-1}) içeren fonksiyonel gruplar incelenmektedir. Alınan FTIR spektrumunda da bu baskın pikler kendini göstermektedir ve bu spektrum literatür ile oldukça uyumludur (Guo *et al.* 2009). Grafit yapısına dahil olan bu fonksiyonel gruplar grafitin oksidasyon ile GO'ye oksitlenmesinin başarılı bir şekilde gerçekleştiğini göstermektedir.

4.2.2. GO'nin Raman analizi

Raman saçılması elektronik ve kristalografik yapılarda yüksek duyarlılık içeren, elektron-fonon etkileşimini doğrudan anlamayı sağlayan hızlı ve numune üzerinde bozucu etkileri olmayan bir tekniktir. Bu nedenle Raman spektroskopisi karbon materyaller içerisinde, çoğunlukla da grafen ve karbon nanotüplerin yapısal incelemelerinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Karbon materyallerinin Raman spektrumları $800\text{-}2000\text{ cm}^{-1}$ bölgesinde aynı özelliği göstermesine rağmen grafen için

bu bölge özeldir. 1560 cm^{-1} 'deki G bandı Brillouin bölgesinin merkezindeki E_{2g} fononuyla ilişkilidir (Ferrari and Robertson 2000). Yani sp^2 eşleşmiş karbon atomlarının doğrusal olarak içeri ve dışarı hareketine karşılık gelir (Şekil 4.3). Bütün sp^2 bölgelerinde meydana geldiği için bağ-gerilme hareketi olarak da adlandırılır. 1360 cm^{-1} 'deki D piki sp^2 atomlarının düzlem dışı hareketinden kaynaklanmaktadır ve yapıda kusurların varlığında bu pik gözlenmektedir (Allen *et al.* 2009). Özetle D bandı grafen veya grafit örgü yapısındaki kusurlar hakkında bilgi veren bir banttır.

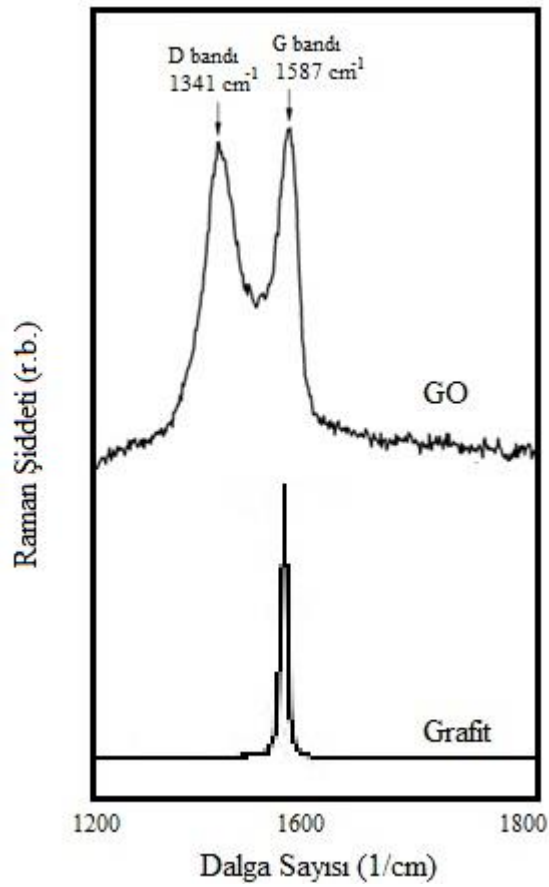


Şekil 4.3. a) E_{2g} bağ-gerilmesi G modu b) A_{1g} düzlem dışı gerilmesi D modu

Raman spektroskopisi GO'nın yapı analizi için oldukça önemli yöntemlerden birisidir. Burada bulunan iki bandın şiddetlerinin oranı (D/G) genellikle, grafen örneğindeki tabakaların sayısını ve genel istif davranışını belirlemede kullanılmaktadır. Yüksek D/G oranı, askıda kalma/düzensizlik oranının yüksek olduğunu göstermektedir. Hummers metodu ile hazırladığımız GO'ye ait Raman spektrumu Şekil 4.4'te gösterilmektedir. Oksidasyon işleminden sonra alınan Raman spektrumu incelendiğinde yapıda öncelikle D bandının oluşumu grafen örgü yapısında kusur bölgelerinin oluştuğuna bir işarettir. GO'nın Raman spektrumunda; kusursuz grafit yapısında olmayan bu D bandının şiddeti ile G bandının şiddetinin oranı artmıştır. Bu durum oksidasyon işlemi ile oksijen içeren fonksiyonel grupların yapıya katılması sonucunda kusurların oluştuğunu göstermektedir.

Kusursuz örgü yapısına sahip grafitte oldukça keskin olan G bandı oksitlenme ile genişlemekte ve D bandının şiddeti artmaktadır. Grafitte 1570 cm^{-1} 'de gözlenen G bandı GO yapısında daha yüksek frekans değeri olan 1587 cm^{-1} değerine kaymaktadır.

Frekans değeri olarak G bandında gözlenen maviye kayma grafitin yapısal olarak amorflaşmasından kaynaklanmaktadır. Benzer kayma GO oluşumu durumunda da gözlenmektedir. Maviye kaymaya bir sebep olarak da GO yapısında mevcut olan özel çift bağların rezonansının sebep olduğu ifade edilmektedir (Kudin *et al.* 2008).

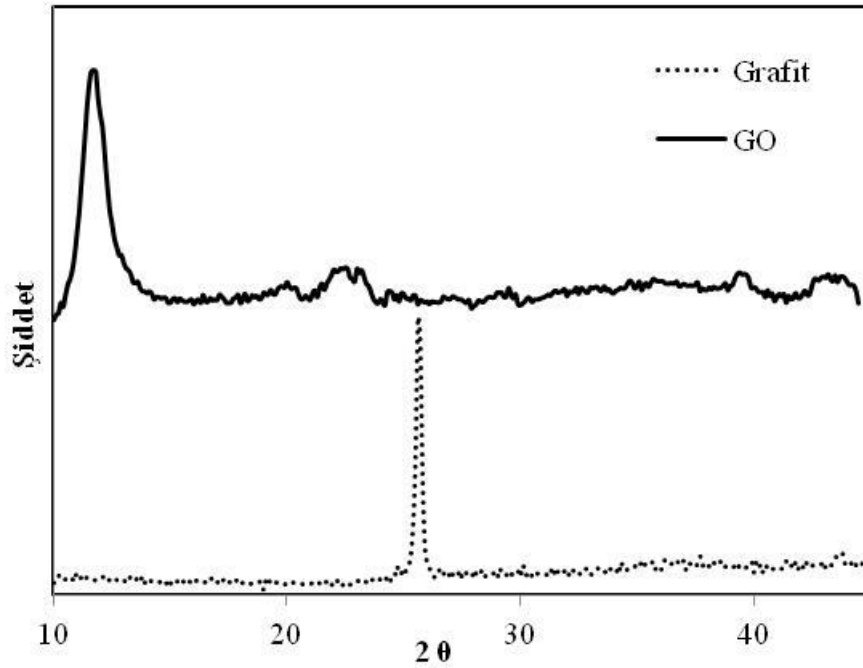


Şekil 4.4. Grafit ve GO'nin Raman spektrumu

Literatürde çeşitli yöntemlerle sentezlenmiş GO türlerinin Raman ve infrared spektroskopisinin neredeyse bütün malzemelerde aynı olacak kadar benzer olduğu gösterilmektedir. Sentezlenen GO'nin Raman spektrumunda bulunan bu D ve G bantları farklı yöntemlerle sentezlenen GO numuneleri ile benzer pikler vermektedir (Wang *et al.* 2008).

4.2.3. GO'nin XRD analizi

Kristal yapısında olan maddelerin kristal örgülerinin belirlenmesinde X-ışınları kırınımı (XRD) tekniği kullanılmaktadır. Bu teknikte kristal yapısına sahip tanecikler üzerine X-ışınları gönderilir. XRD tekniği, bir kristal düzleminin birim hücre boyutlarıyla birlikte kristaldeki atomik düzlemleri arasındaki uzaklığın belirlenmesini sağlayan bir tekniktir. Kristal yapısında bulunan tabakalara çarpan X-ışınları düzenli kristal tabakaları arasında kırınıma uğrarlar. X-ışınlarının kırınım açısı (2θ) kullanılarak Bragg yasası sayesinde kristal tabakaları arasındaki mesafe kolaylıkla hesaplanabilmektedir. Grafit okside ait XRD spektrumu Şekil 4.5'te gösterilmektedir.



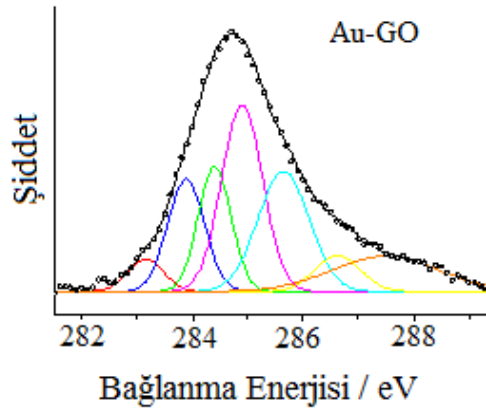
Şekil 4.5. İşlem yapılmamış grafit ve GO'nin XRD spektrumları

İşlem yapılmamış grafitte ait XRD spektrumunda $26,6^\circ$ 'de tabakalar arası mesafesi 3,34 Å olan keskin bir pik görülmektedir (Şekil 4.5). Grafit oksidasyon işlemine uğradıktan sonra, grafit tabakaları arasına oksijen içeren fonksiyonel grupların dâhil olmasından dolayı tabakalar arası mesafesi artacak ve 2θ açısı azalacaktır. Hummers metoduyla grafit oksitlendikten sonra işlem yapılmamış grafitin tabakalar arası boşluğunun 3,34

Å'dan 8,10 Å değerine ulaştığı ve grafitte ait karakteristik pikin gözden kaybolmasına bağlı olarak 11,0° yeni bir pikin oluştuğu görülmektedir. Bu sonuçlar grafitin oksitlenmesi sonucu grafit tabakaları ayrılarak grafen oksit tek tabakalarına dönüştüğünü göstermektedir.

4.2.4. GO'in XPS analizi

GO yapısında bulunan fonksiyonel gruplar ile karbon atomları arasındaki kimyasal bağlanma X-ray fotoelektron spektroskopisi (XPS) tekniği kullanılarak incelenebilir. Karbonil, epoksi ve karboksil yapısındaki C atomuna ait 1s elektronlarının bağlanma enerjileri XPS spektrumunda detaylıca belirlenebilmektedir. Hummers metodu ile sentezlenen GO'ye ait XPS spektrumu ve spektrumda elde edilen piklerin yüzde dağılımları Şekil 4.6'da gösterilmiştir. Karbon bölgesine ait XPS spektrumu Origin 8 grafik programı kullanılarak Gaussian fit yardımı ile bileşenlerine ayrılmasıyla karakterize edilmiştir. GO'in XPS spektrumunda dört temel pike bakılmaktadır. Bunlar *i*- sp^2 hibritleşmiş karbona ait olan çift bağlı karbon (C=C, 284.8 eV) piki, *ii*- epoksi/hidroksi gruplarından kaynaklanan tek bağlı karbon-oksijen (C-O, 286.2 eV) piki, *iii*- karbonil fonksiyonel gruplarından oluşan karbon-oksijen çift bağına ait (C=O, 287,8 eV) karbonil piki ve *iv*- karboksilatlar için (O-C=O, 289,0 eV) pikleridir. Alınan XPS spektrumu literatürlerdeki değerlerle uyum içerisindedir (Stankovich *et al.* 2006; Marcano *et al.* 2010). Şekil 4.6'da verilen XPS spektrumunda karbonil, hidroksil ve epoksit gibi fonksiyonel grupların varlığı; oksidasyon işlemi sonucu oluştukları, böylece grafitin oksidasyon işleminin başarılı olduğunu göstermektedir.



Bağ yapısı	sp ²	sp ²	C-OH	C-epoksi eter	C=O
Bağlanma Enerjisi	284.4	284.9	285.6	286.6	287.5
Yüzdesi	14.2	26.6	21.5	5.8	13.3

Şekil 4.6. GO'nin C1s XPS spektrumu ve türlerin yüzde dağılımları

XPS spektrumuna göre saf grafit yapısında olmayan oksijen içeren fonksiyonel grup pikleri oksidasyon işlemi sırasında yapıya katılmaktadır. Hummers metodu ile GO sentez işleminde grafit tabakaları güçlü oksidantlar ile etkileşmektedir. Bu nedenle sp² bağ yapısı bozulmaktadır. Yüzde değerleri olarak incelendiğinde sp² bağ yapısına ait yüzde azalırken, özellikle hidroksil grubuna ait yüzde artmıştır. Karbonil ve epoksi grupları ile hidroksil grubuna ait yüzdesel dağılımlar karşılaştırıldığında, oksidasyon işlemi sırasında grafit örgüsünün çift bağlarında oluşması beklenen epoksi grupları su ile hidrojen bağı yapabilmekte ve böylece hidroksil yapısına dönüşebilmektedir.

4.3. Ozonlanma yöntemi ile sentezlenen GO'nin karakterizasyonu

Ozonlama yöntemi ile elde edilen GO'nin (ozonlanmış grafit, OG) Hummers metodu ile sentezlenen GO'te olduğu gibi yapısında belirli fonksiyonel grupları içermesi gerekmektedir. Bu nedenle benzer karakterizasyon teknikleri kullanılarak OG yapısındaki fonksiyonel gruplar rahatlıkla belirlenebilirler. OG'nin karakterizasyonu için FTIR ve XRD yöntemleri kullanılmıştır. Ozonlama işlemi ile yapıya katılan oksijen

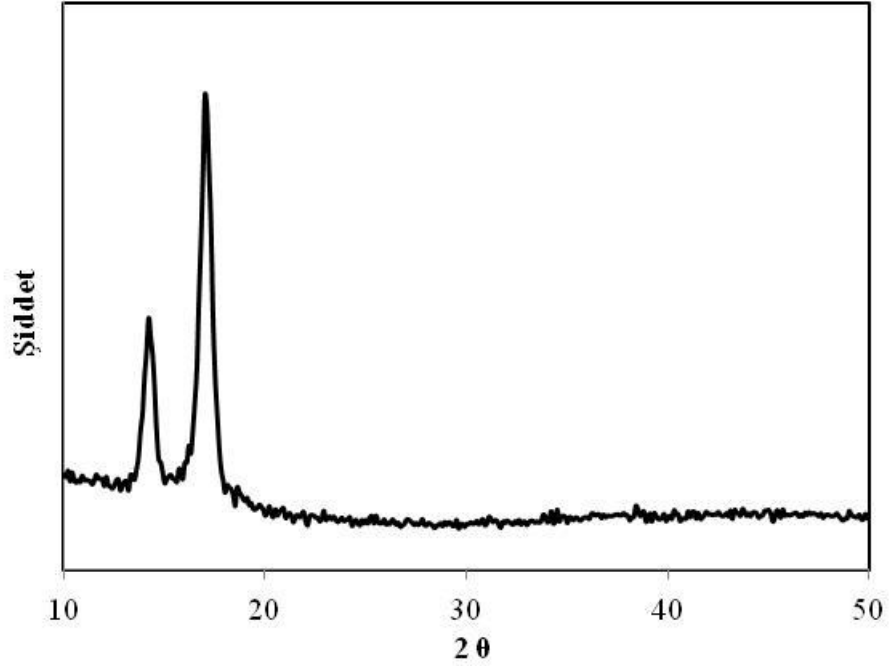
içeren grupların karakterizasyonu FTIR tekniği ile aydınlatılmaya çalışılmıştır. Yine GO’te olduğu gibi OG yapısında ozon molekülleri ile grafit tabakalarının birbirlerinden ayrılması hedeflenmiş ve tabakalar arası mesafe hesaplamaları için XRD tekniği tercih edilmiştir.

4.3.1. OG’in XRD analizi

O₃ molekülleri grafit ile muamele edildiğinde karbon atomlarının bağları grafen vermek üzere kırılabilirler. O₃ gazı grafen örgüsünde fiziksel veya kimyasal olarak adsorplanır. O₃ molekülünün grafen düzleminde fiziksel tutunmasında kovalent olmayan etkileşim gerçekleşir ve O₃ molekülü ile grafen arasında van der Waals kuvvetinden daha büyük bağlanma enerjisi (250 meV) sonucu 0.28 nm mesafeli bir yapı gözlenir. Kimyasal tutunmasında ise grafen ve O₃ molekülleri arasında kimyasal bağ oluşmasının sonucunda epoksite, karbonil ve karboksil gruplarını oluşturmak üzere yüzeye bağlanır. Kimyasal bağlanma daha yüksek enerjili (0.33 eV) ve daha küçük C-O bağ mesafesi (0.144 nm) oluşturur (Jandhyala *et al.* 2012). O₃ moleküllerinin grafen düzlemine tutunmasına bağlı olarak C-C bağlarının kırılması ve sonrasında yapısal boşluklar oluşur. Bu boşluklar yapıdan CO ve/veya CO₂ ayrılması ile büyümektedir. Bu nedenle, grafenin O₃ ile oksidasyonu geri dönüşümsüz bir olaydır (Cheng *et al.* 2012).

Ozonlanmış grafitin (OG) XRD spektrumu Şekil 4.7’de gösterilmiştir. Grafit tabakalarının ozon molekülleri ile etkileşmesi sonucunda grafit tabakaları arasında oksijen grupları dâhil olmaktadır. Böylece grafit tabakaları birbirinden uzaklaştıkları için tabakalar arası mesafede artış gözlenmektedir. Ozonlama sonucu elde edilen OG’in XRD spektrumunda saf grafit yapısının tabakalar arası mesafesi 3,34 nm değerinden 14,2° ve 17°’lere karşılık gelen 6,3 ve 5,27 nm değerlerine değişiklik göstermektedir. Ayrıca alınan XRD spektrumunda saf grafit yapısında bulunan 26°’deki pik görülmemektedir. Bu durum ozonlama ile bütün grafit yapısının bozulduğunu göstermektedir. OG’in tabaka mesafesinin kimyasal GO’in tabaka mesafesinden küçük olmasının sebebi; ozon moleküllerinin grafen bazal düzlemine farklı şekillerde bağlanmalarından kaynaklanabilmektedir. Bu durumun sonucunda farklı adsorplanmış

ozon molekülleri grafen ile farklı etkileşmelerde bulunmaktadır. XRD spektrumundan özetle grafitin ozonlanması ile sentezlenen GO'nin; kimyasal oksidasyon sonucu elde edilen GO yapısına benzer özellikler sergilediği belirlenmiştir.



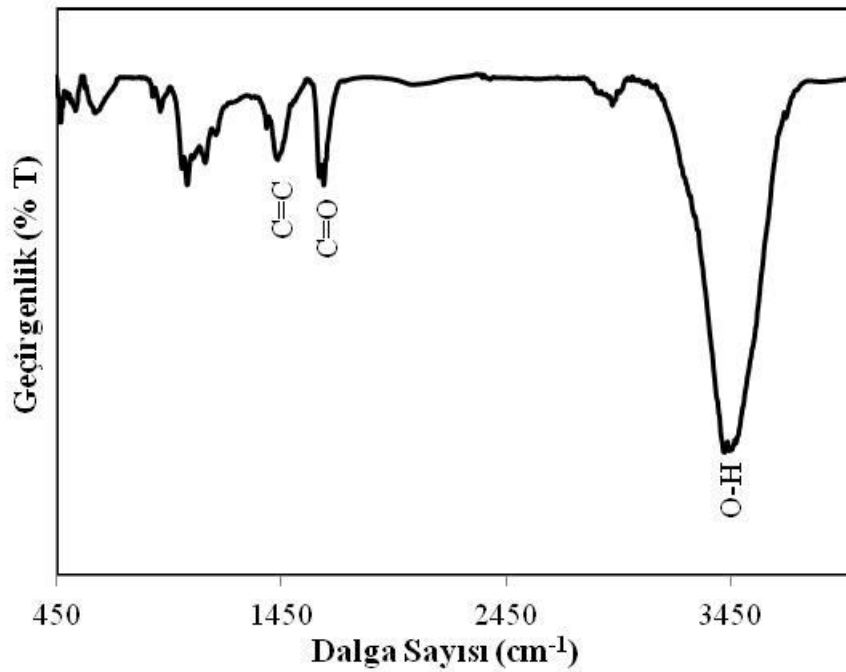
Şekil 4.7. OG'in XRD spektrumu

4.3.2. OG'in FTIR analizi

Ozonlanmış yapının karakterizasyon işleminde kullanılan bir diğer yöntem ise FTIR spektroskopisidir. Ozonlanmış yapı için alınan FTIR spektrumu Şekil 4.8'de gösterilmiştir.

Grafit bazal düzlemi üzerine adsorplanmış ozon molekülleri grafen ile epoksit grupları ve oksijen vermek üzere kimyasal reaksiyona girerler (Leconte *et al.* 2010). Grafitin ozonlanma işlemi sırasında oksijen içeren gruplar grafen yapısına katılmakta ve grafenin p-tipi katkılanmasına neden olmaktadır.

Literatürde kimyasal yöntem ile elde edilen GO'nin FTIR-ATR spektrumuna benzer olarak OG yapısı için oksijen içeren fonksiyonel grup pikleri incelenmiştir. Alınan FTIR spektrumunda da bu baskın oksijen içeren fonksiyonel grup pikleri kendini göstermektedir. GO yapısında olduğu gibi OG için alınan bu spektrum literatür ile uyumludur (Guo *et al.* 2009).



Şekil 4.8. OG'in FTIR spektrumu

4.4. Kimyasal Oksitlenmiş GO'nin Elektrokimyasal İndirgenmesi

Grafit oksitin elektrokimyasal indirgenme şartlarının belirlenmesinde öncelikli olarak kullanılacak elektrot materyalinin belirlenmesi gerekmektedir. GO'nin elektrokimyasal indirgenmesi için kullanılacak elektrodun inert olması, laboratuvar şartlarında kolay elde edilebilmesi ve en önemlisi de GO ve grafenin morfolojik ve yapısal karakterizasyonunda kullanılabilmesi için oldukça düz ve tanımlı bir yüzeye sahip olması gerekmektedir. Tek kristal formlu atomik olarak tanımlı olan Au (111) elektrot, bu şartlara sahip olması nedeni ile GO'nin elektrokimyasal indirgenmesinde çalışma

elektrodu olarak tercih edilmiştir. Elektrokimyasal indirgenme işlemi için ikinci belirlenmesi gereken faktör ise kullanılacak elektrolit ortamının seçimidir.

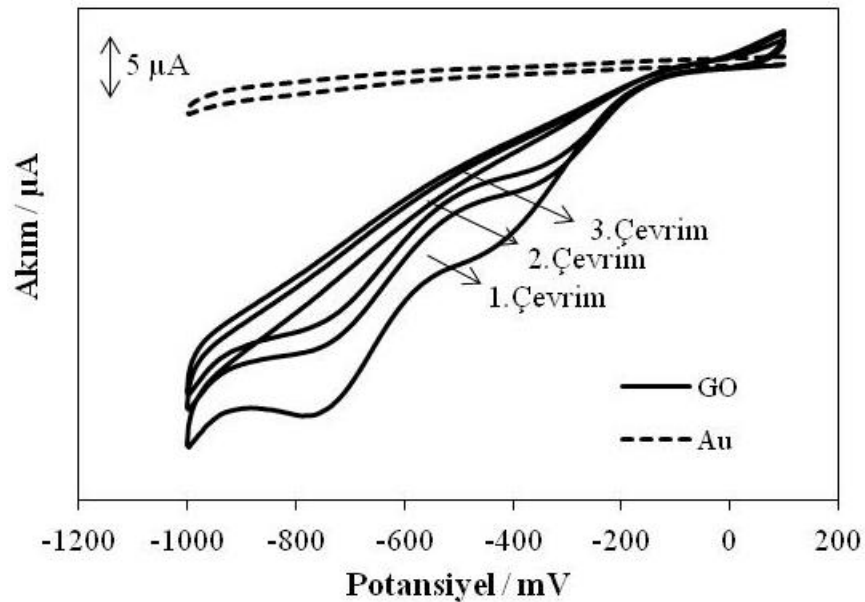
GO'nin farklı çözücülerdeki süspansiyonları incelendiği zaman suyun en uygun çözücü olduğu tespit edilmiştir. Su elektrokimyasal tepkimelerde oldukça fazla kullanılan bir çözücü durumundadır. Yalnızca suyun içerisine elektriksel olarak iletkenliğini arttırmak için bir tuz, asit veya baz gibi iyonlaşabilen elektrolit eklenmesi gerekmektedir.

Literatürde GO'nin oksidasyon prosesi sırasında yapısında bulunan karboksilik asit gibi fonksiyonel gruplar sayesinde pH'sının yaklaşık olarak 3.8 değerinde olduğu belirtilmektedir (Sreeprasad *et al.* 2009). GO sentezinin son aşaması olan diyalizde bekletme sürecinden sonra bu pH değeri 6.2'ye kadar yükselmektedir. Asidik ortamda GO'nin indirgenmesi ile oluşacak RGO yapısında karboksilik asit gruplarının protonlanması sonucu yapıya bir denge hali kazandırılmaktadır. Denge halinden sorumlu olan elektrostatik itme asidik pH'larda yok olmaktadır. Böyle bir durumda da RGO süspansiyonunun içerisinde topaklanmalar olabilecektir. Kolloidal dağılımın elektrostatik etkileşimler sayesinde dengede kalabilmesi için sulu ortama elektrolit ilave edilmelidir. Bu durum "tuz etkisi" olarak da bilinmektedir. GO'nin elektrokimyasal indirgenmesinde destekleyici elektrolit olarak asidik ortam (HClO_4 , pH=2 ve pH=5 tamponları), bazik ortam (KOH) ve nötral (KCl ve KNO_3) ortamlardaki indirgenmesi incelenmiştir. Bu ortamlarda alınan voltamogramlarda KNO_3 içeren pH 2 tamponunda GO'e ait indirgenme piki daha yüksek faradayik akım gösterdiği için elektrokimyasal indirgenme bu elektrolit ortamında gerçekleştirilmiştir.

Au elektrot kullanılarak yapılan elektrokimyasal indirgenmede iki ayrı teknik uygulanmıştır: i- GO içeren süspansiyon ortamından doğrudan GO'nin elektrokimyasal indirgenmesi ve ii- GO süspansiyonuna Au elektrodun daldırılması sonucu yüzeyde adsorplanan GO'nin 0.1 M KNO_3 çözeltisinde indirgenmesi. GO'nin elektrokimyasal indirgenmesi de bu iki alt başlık altında incelenecektir.

4.4.1. Doğrudan GO'nin sulu süspansiyonundan elektrokimyasal indirgenmesi

Au elektrot kullanılarak 0,1 M KNO_3 ve pH 2 tamponundan oluşan elektrolit ortamında hazırlanan GO süspansiyonundan doğrudan yapılan elektrokimyasal indirgenmede alınan voltamogram Şekil 4.9'da verilmiştir. Voltamogramda geniş ve geri dönüşümsüz iki indirgenme piki elde edilmiştir. Bu piklerden düşük şiddetli ilk katodik pik -0,4 ile -0,6 V bölgesindedir. İkinci geri dönüşümsüz katodik pik -0,6 ile -0,8 V potansiyel bölgesinde ve biraz daha geniştir.



Şekil 4.9. Au elektrot üzerinde GO süspansiyonunda GO'nin doğrudan indirgenmesine ait voltamogram. Tarama hızı $v=100 \text{ mV.s}^{-1}$

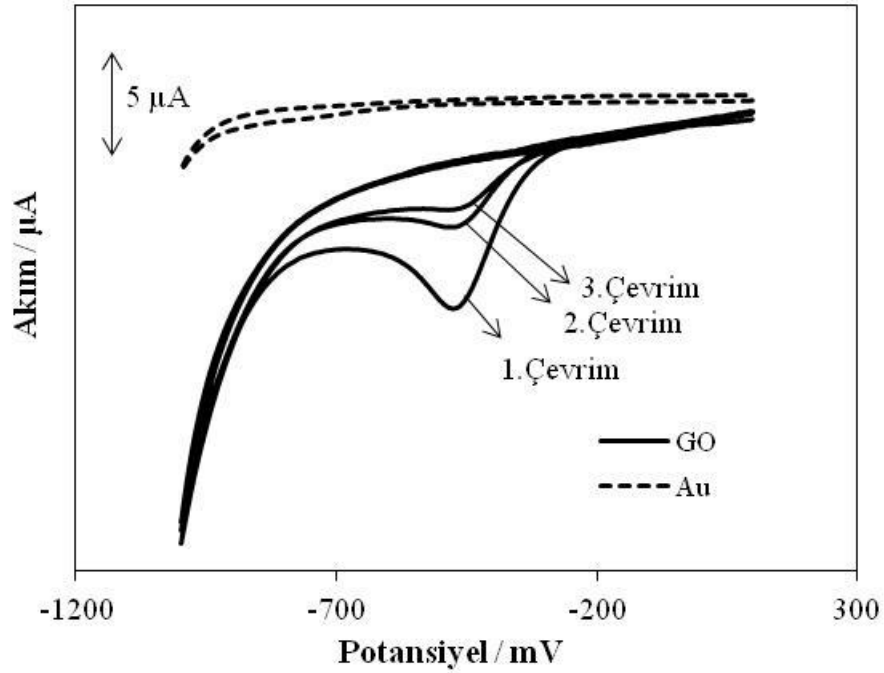
Hummers metoduyla grafitten grafen oksitin oksitlenerek hazırlanması esnasında karbonil, karboksil, hidoksil, epoksi ve peroksi gibi birçok farklı oksijen içeren fonksiyonel gruplar oluşur. Bu nedenle farklı oksijen gruplarının tamamının elektrokimyasal indirgenebilmesi için oldukça geniş bir potansiyel aralığında çalışmak gerekir. Doğrudan elektrokimyasal indirgenme ile GO'te bulunan oksijen içeren fonksiyonel grupların tamamının indirgenmesi ve elektrot malzemesi yüzeyinde grafen tabakasının doğrudan sentezi sağlanmaktadır.

Doğrudan elektrokimyasal indirgenme voltamogramlarında çevrim sayısı ile indirgenme pik akımlarının azaldığı ama sabit bir değere asla ulaşmadığı görülmektedir. Voltametrik açıdan akımın sıfır olmaması sürekli olarak difüzyon ile GO türlerinin yüzeye ulaştığını ifade etmektedir. Bu dönüşümlü voltametrik sonuçlar; -0,9 V potansiyel değerinde Au elektrot yüzeyinde GO süspansiyonundan GO'de bulunan oksijen içeren fonksiyonel grupların çoğunun elektrokimyasal olarak indirgenebileceğini göstermektedir.

4.4.2. Adsorplanmış GO'in elektrokimyasal indirgenmesi

Elektrokimyasal indirgenmiş GO (ERGO) elde edebilmek için ikinci yöntem; GO süspansiyonuna Au elektrodun daldırılması sonrasında adsorplanmış GO'in elektrokimyasal indirgenmesinin sağlanmasıdır.

Au elektrot üzerine adsorplanmış GO'e ait alınan dönüşümlü voltamogramda sadece -0,5 V civarında tek ve geri dönüşümsüz bir pik bulunmaktadır. Bu voltametrik davranış daha önceki modifiye edilmiş elektrotlarla gerçekleştirilen GO'in elektrokimyasal indirgenmesi ile tutarlıdır (Guo *et al.* 2009). Doğrudan elektrokimyasal indirgenmeden farklı olarak adsorplanmış GO'in dönüşümlü voltamogramında -0,4 ; -0,6 V potansiyel aralığında tek pik gözlenmiştir. Bu tek pik oluşumu farklı fonksiyonel gruplarıyla bütün GO türlerinin Au elektrot yüzeyinde adsorplanmadığını göstermektedir (Şekil 4.10). Yani daldırma yönteminde GO'teki belirli gruplar Au elektrot ile etkileşmekte ve böylece Au yüzeyinde adsorplanabilmektedirler. Dolayısıyla yüzeye tutunması zor olan fonksiyonel grup uçları Au elektrot ile fiziksel etkileşime giremeyeceklerdir. Adsorplanmayan gruplar yüzeyde bulunmadıkları için bu fonksiyonel gruplara ait voltamogramda da indirgenme piki gözlenmemektedir.



Şekil 4.10. GO adsorplanmış Au ve boş Au elektrotların 0.1M KNO₃ çözeltisindeki voltamogramları. Tarama hızı 100 mV.s⁻¹

Sulu süspansiyondan GO'nin doğrudan elektrokimyasal indirgenmesi ile adsorplanmış GO'nin elektrokimyasal indirgenmesi voltametrik olarak karşılaştırıldığında Au yüzeyinde elektrostatik olarak birikmiş (adsorplanmış) GO'nin indirgenmesiyle ilgili pik akımı ikinci ve daha sonraki çevrimlerde sıfır değerine aniden inmektedir. Bu ani akım azalışı yüzeyde fiziksel olarak tutunan GO türlerinin indirgenecek miktarının yüzeyde tutunan ile sınırlandırılmasından kaynaklanmaktadır. Yani adsorplanan GO miktarı belirlidir ve bu miktarın indirgenmesi gerçekleştikten sonra indirgenebilecek GO bulunmadığı için akım elde edilememektedir. Alınan voltamogramlara göre Au alttaş ile karşılaştırıldığında her iki yöntem (doğrudan indirgenme ve adsorplama yöntemleri) ile GO'nin elektrokimyasal indirgenebileceği anlaşılmaktadır.

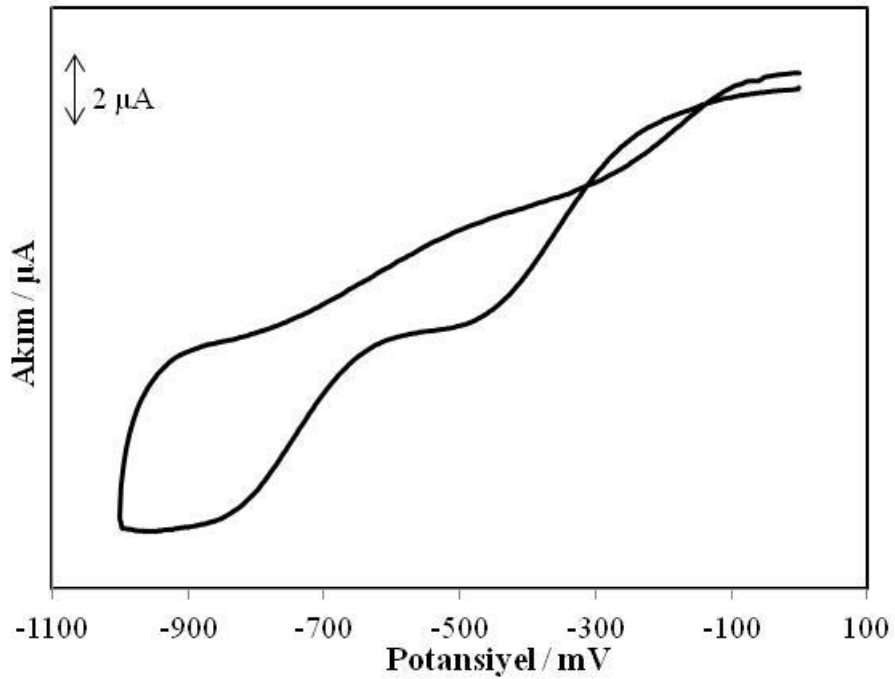
4.5. OG'in Elektrokimyasal İndirgenmesi

OG'in elektrokimyasal davranışı kimyasal yöntemle sentezlenen GO'nin elektrokimyasal davranışı ile karşılaştırılmıştır. Bunun için 0,1 M KNO₃ içeren pH=2 tamponunda 1mg / 1mL olacak şekilde OG süspansiyonu hazırlandı. OG süspansiyonundan indirgenme

kimyasal GO gibi hem doğrudan indirgenme hem de adsorplanmış OG'in elektrokimyasal indirgenmesi olarak iki alt başlık altında incelenmiştir.

4.5.1. Doğrudan OG'in elektrokimyasal indirgenmesi

Au elektrot kullanılarak OG süspansiyonuna doğrudan potansiyel uygulanması ile alınan voltamogram Şekil 4.11'de verilmiştir.

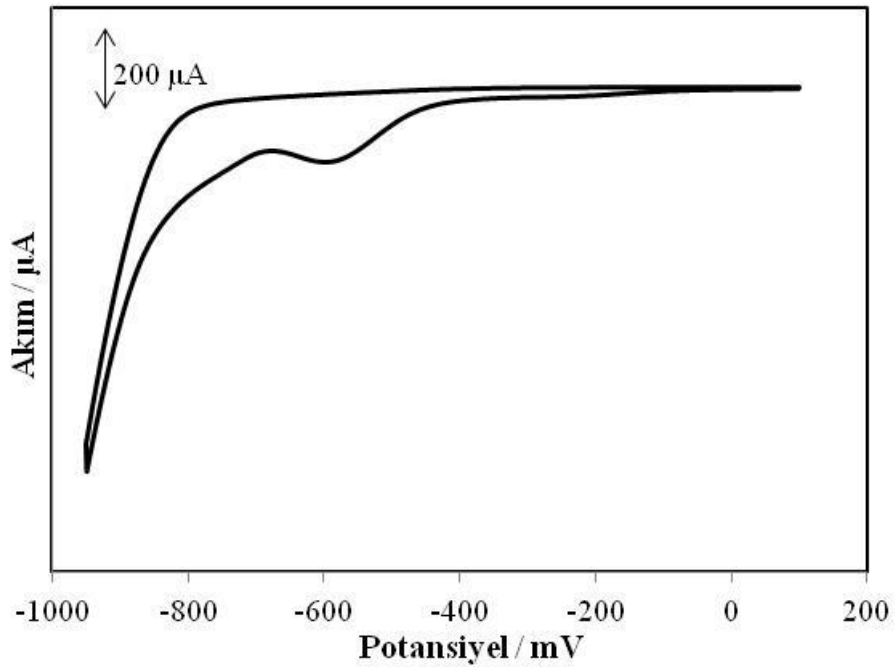


Şekil 4.11. Au elektrot kullanılarak doğrudan OG'in süspansiyonundan indirgenmesine ait voltamogramı. Tarama hızı 100 mV.s^{-1}

OG içeren süspansiyondan doğrudan OG'in elektrokimyasal davranışı incelendiğinde (Şekil 4.11) kimyasal sentezlenen GO'e benzer bir davranış sergilemektedir. OG yapısında bulunan farklı fonksiyonel gruplardan dolayı katodik bölgede iki indirgenme piki görülmektedir. İlk indirgenme piki yaklaşık $-0,5 \text{ V}$ potansiyel bölgesinde ve tamamen geri dönüşümsüzdür. İkinci indirgenme piki $-0,8$ ile $-0,9 \text{ V}$ aralığındaki potansiyel bölgesindedir. Alınan voltamogramda ikinci indirgenme pik potansiyel bölgesinde geri taramada akımda bir artış meydana gelmektedir.

4.5.2. Adsorplanmış OG'in elektrokimyasal indirgenmesi

OG'in elektrokimyasal indirgenmesinde ikinci yöntem adsorplanmış GO türlerinin davranışının incelenmesidir. Bu amaçla OG süspansiyonuna Au elektrot daldırılmış ve elektrostatik etkileşim ile Au yüzeyinde adsorplanması sağlanmıştır. Au yüzeyine adsorplanmış OG'in elektrokimyasal indirgenmesi 0,1 M KNO_3 çözeltisinde incelenmiştir (Şekil 4.12). Voltamogramda OG kaplı Au elektrot kendine ait elektrokimyasal bir davranış sergilemiştir. Ancak doğrudan OG'in indirgenmesine ait voltamogram ile karşılaştırıldığında yaklaşık -0,6 V potansiyelde tek bir indirgenme piki görülmektedir. Bu elektrokimyasal davranış Hummers yöntemi ile sentezlenen GO'in davranışına benzemektedir. Voltamogramda gözlenen tek pik GO'te olduğu gibi belirli fonksiyonel grupların Au yüzeyinde adsorplanmasını ifade etmektedir. Daha negatif potansiyellerde ise çözeltiden hidrojen çıkışı meydana gelmekte; OG'in indirgenmesine ait herhangi bir pik görülmemektedir.



Şekil 4.12. OG adsorplanmış Au elektrodun 0,1M KNO_3 çözeltisindeki voltamogramı. Tarama hızı 100 mV.s^{-1}

Alınan voltamogramlar doğrultusunda kimyasal olarak sentezlenen GO ile ozonlanma yöntemi ile elde edilen OG'in elektrokimyasal davranışlarının benzer olduğu gözlenmiştir. Her iki yöntemle de elde edilen GO yapılarının tamamen indirgenebilmesi için yaklaşık -0,9 V potansiyel değerinin uygunluğu tespit edilmiştir.

4.6. Elektrokimyasal İndirgenmiş Grafit Oksit'in (ERGO) Karakterizasyonu

GO'in elektrokimyasal indirgenmesi ile ERGO elde edilmesi için 0,1 M KNO₃ içeren pH 2 tampon ortamı kullanılmıştır. Bu elektrolit ortamında Au (111) çalışma elektrodu ile gerçekleştirilen elektrokimyasal indirgenmede elektroliz zamanı ve uygulanan potansiyel oldukça önemlidir. -1000 mV sabit potansiyel değerinde 3 saat elektroliz yapılması ile elde edilen ERGO yapısının karakterizasyonu spektroskopik, morfolojik ve yapısal olmak üzere üç ana kısımda incelenmiştir.

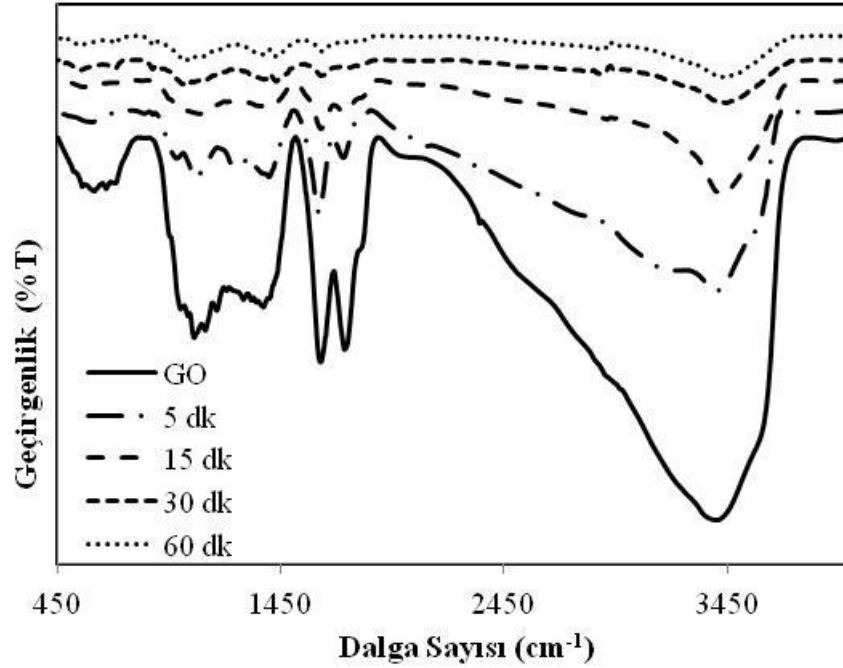
4.6.1. ERGO'in spektroskopik karakterizasyonu

ERGO yapısının oluşumunun spektroskopik karakterizasyonu için FTIR, XRD, Raman ve XPS teknikleri kullanılmıştır. GO'in elektrokimyasal indirgenmesi ile grafen elde edilmesi hedeflenmektedir.

4.6.1.a. ERGO'in FTIR analizi

Literatürde GO'in FTIR-ATR spektrumunda, OH gerilme titreşimi (3420 cm⁻¹), C=O gerilme titreşimi (1720-1740 cm⁻¹), oksitlenmemiş sp² bağındaki C=C (1590-1620 cm⁻¹) ve C-O titreşimi (1250 cm⁻¹) fonksiyonel grupları incelenmektedir. Alınan FTIR spektrumunda da bu baskın pikler kendini göstermektedir ve bu spektrum literatür ile uyumludur (Guo *et al.* 2009). GO'in doğrudan elektrokimyasal indirgenmesinde FTIR piklerinin zamana bağlı olarak değişimleri Şekil 4.13'te gösterilmiştir. Zamana bağlı olarak spektrum alınırken; Au elektrotta -1000 mV sabit potansiyel uygulanması ile GO süspansiyonundan doğrudan elektrokimyasal indirgenme gerçekleştirilmiştir. Çözelti ortamında elde edilen ERGO yapıları elektroliz zamanına bağlı olarak (5, 15, 30 ve 60

dakikalık zaman dilimlerinde) süspansiyondan alınmış, süzölmüş, yıkanmış, kurutulmuş ve KBr ile palet yapılarak FTIR spektrumları alınmıştır.

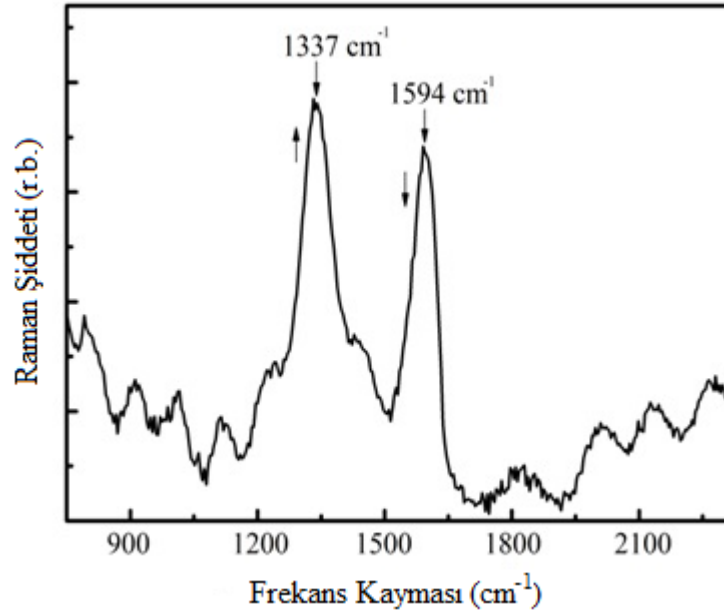


Şekil 4.13. GO'ın değişik sürelerde elektrokimyasal indirgenmesine ait FTIR spektrumları

Bu spektrumlar incelendiğinde; GO'teki oksijen içeren fonksiyonel gruplara ait pik şiddetleri zamana bağlı olarak azalmaktadır ve bu fonksiyonel grupların yapıdan uzaklaştığını göstermektedir. GO'ın elektrokimyasal indirgenmesinde farklı indirgenme zamanlarında numuneler alınmış ve yaklaşık bir saatlik zaman diliminde GO'e ait bütün fonksiyonel grupların titreşim pikleri azalmıştır. Özellikle kısa elektroliz zamanlarında karbonil ve hidroksil gruplarına ait titreşim pikleri spektrumda fark edilmektedir. Bu nedenle GO yapısından herhangi bir oksijenli fonksiyonel grup içermeyen ERGO elde edilebilmesi için bir saat indirgenme süresi yeterli görünmektedir.

4.6.1.b. ERGO'in Raman analizi

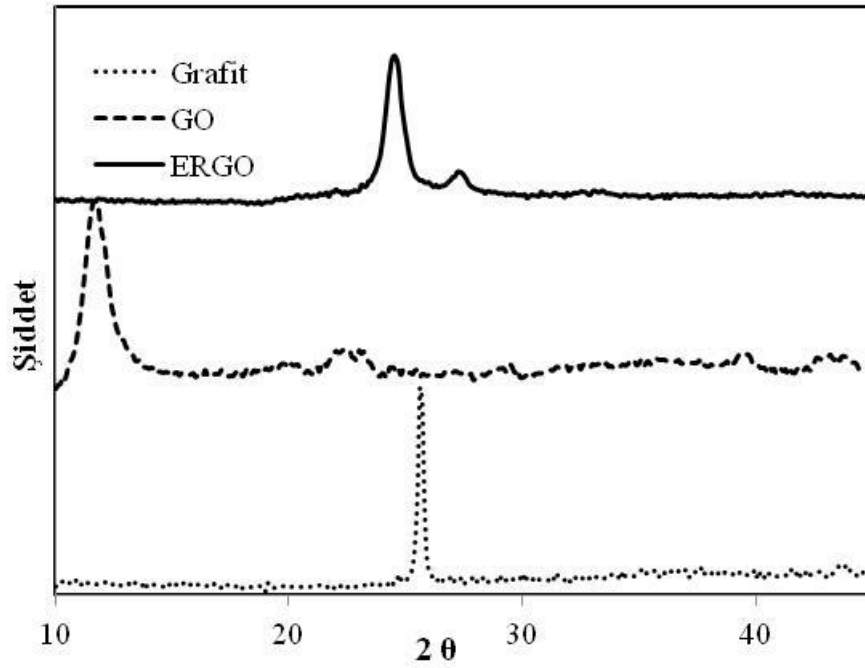
GO'in indirgenmesinin incelenmesinde kullanılan en önemli ölçütlerden biri Raman spektrumundaki D ve G bantlarında meydana gelen kaymalardır. Elektrokimyasal indirgenmiş grafit oksitin (ERGO) Raman spektrumu Şekil 4.14'te gösterilmiştir. Şekil 4.4'te Hummers metodu ile sentezlenen GO'in G bandı 1587 cm^{-1} 'de ve D bandı 1341 cm^{-1} 'de gösterilmektedir. Bu değerler literatürdeki GO'e ait Raman spektrumunda gözlenen G bandı 1590 cm^{-1} ve D bandı 1330 cm^{-1} değerleriyle uyumludur (Wilson *et al.* 2009). Elektrokimyasal olarak indirgenmeden sonra alınan Raman spektrumunda G bandı 1594 cm^{-1} 'de ve D bandı 1337 cm^{-1} 'de gözlenmiştir. Ayrıca indirgenmeden sonra pik şiddetlerinde de değişiklik gözlenmiştir. Grafen yapısının istif şekli ile ilgili olan G bandına ait pik şiddeti azalırken, sistemin düzensizliği ile ilişkili olan D bandına ait pik şiddeti artış göstermektedir. Elektrokimyasal indirgenmeden sonrasında D bandının azalması beklenirken tersine artış göstermektedir. Bu grafen yapısında kusurların artmış olduğu anlamına gelmektedir. Oksijen içeren fonksiyonel grupların indirgenme sonrası yapıyı terk ettiği böylece geride yapısal boşluklar yani kusur bölgeleri bıraktığı düşünülmektedir. Elektrokimyasal indirgenme öncesi GO ile indirgenme sonrası ERGO'in D/G bandı oranı karşılaştırıldığında (GO için oran 1,09 ve ERGO için oran 1,13) indirgenme sonucu bu oranın azalması beklenirken oran artmaktadır. Bu durum, elektrokimyasal indirgenme ile GO yapısından daha küçük ve daha çok sayıda grafen yapısına geçişin meydana geldiği anlamına gelmektedir (Wang *et al.* 2008).



Şekil 4.14. Elektrokimyasal olarak indirgenmiş GO'nin Raman spektrumu

4.6.1.c. ERGO'nin XRD analizi

GO'nin elektrokimyasal indirgenmesi yapısal değişikliğe sebep olacaktır. Çünkü yapısında bulunan epoksit, karboksilik asit, eter ve hidroksit gibi gruplar indirgendiği zaman bu fonksiyonel grupların yapıdan uzaklaşması ve geride kalan tabakaların birbirlerine yaklaşması sağlanmaktadır. Oksijen içeren fonksiyonel grupların yapıyı terk etmelerinden sonra geride kalan karbon atomları kendi aralarında birleşeceklerdir. Karbon örgüsünün tekrar meydana gelmesinden dolayı grafen yapısı gözlenebilecektir. Grafen tabakaları tekrar daha kararlı yapı olan grafit yapısını oluşturmak için bir araya gelebilecektir. Bu yeniden düzenlenme XRD tekniği ile takip edilebilir. Saf grafitin oksidasyon ve indirgenme sonrası XRD spektrumları karşılaştırmalı olarak Şekil 4.15'te gösterilmiştir. XRD spektrumları incelendiği zaman; GO'e ait yaklaşık 11° 'de gözlenen pik indirgenmeden sonra kaybolmuş ve tekrar 25° 'de ortaya çıkmıştır. ERGO için gözlenen bu pik grafitin (002) kristal yapısı ile uyumlu olup; indirgenme sonucu grafit yapısının oluşumunu göstermektedir (Wang *et al.* 2008).



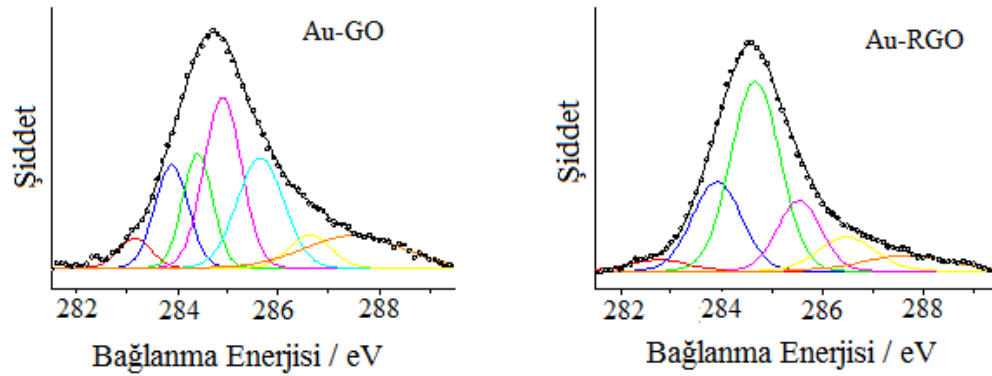
Şekil 4.15. İşlem yapılmamış grafit, GO ve ERGO'nun XRD spektrumları

4.6.1.d. XPS spektroskopisi

X-ray fotoelektron spektroskopisi (XPS), yapı analizinde oldukça sık kullanılan bir yöntemidir. XPS spektrumu sayesinde bağlanma enerjileri kullanılarak yapıdaki atomların oksidasyon dereceleri hakkında fikir edinilebilir. GO ve ERGO'nun C1s XPS spektrumları Şekil 4.16'da gösterilmiştir. Alınan XPS spektrumları C1s'e ait bağlanma enerjilerinin pik şiddetleri indirgenme sonucu değişmektedir. GO ve ERGO'nun XPS spektrumlarındaki hidroksil, epoksi ve eter yapılarının yüzde değerleri indirgenmeden sonra azalmış, 284 eV civarındaki sp^2 bağ yapısına ait yüzde değeri indirgenme ile artış göstermiştir. Bu değerlerdeki değişim oksijenli fonksiyonel grupların indirgenerek sp^2 hibrit C'na dönüştüğünü göstermektedir. Bu nedenle indirgenmenin sp^2 bağ yapısını arttıracak yani grafen iskeletine dönüşecek şekilde gerçekleştiğini söyleyebiliriz (Stankovich *et al.* 2006; Marcano *et al.* 2010).

GO ve ERGO'nun XPS spektrumlarında oksijen içeren fonksiyonel gruplara ait yüzde değerleri karşılaştırıldığında; elektrokimyasal indirgenme sonucu bu türlerin yüzde

dağılımları azalmaktadır. Oksijen içeren fonksiyonel gruplardan özellikle de karbonil (C=O) çift bağ yapısında ait yüzde değerindeki azalış dikkati çekmektedir. ERGO'nun XPS spektrumunda elektrokimyasal indirgenmeden sonra oksijen içeren fonksiyonel grupların yapıda bulunması elektrokimyasal indirgenmenin kontrollü olarak gerçekleştirilebileceğini göstermektedir. Yani uygulanan potansiyel değeri ve elektroliz zamanının kontrol edilmesi ile indirgenmesi beklenen fonksiyonel gruplar ve indirgenme derecesi kontrol edilebilir. Bu durum sıfır band-gap enerjili grafen yapısında bazı kusur bölgelerinin kalmasına bağlı olarak band-gap enerjisinin kontrol edilmesine olanak sağlar. Böylece elektronik teknolojisinde band-gap enerjisi bulunmadığı için modifiye edilmesi gereken grafen örgüsü istenilen derece fonksiyonel grup içerecek şekilde kolaylıkla elde edilebilmektedir.



Bağ Yapısı		sp ²	sp ²	C-OH	C-epoxy ether	C=O
Au-GO	Bağlanma Enerjisi	284.4	284.9	285.6	286.6	287.5
	Yüzdesi	14.2	26.6	21.6	5.8	13.3
Au-ERGO	Bağlanma Enerjisi	284.7	-	285.5	286.5	287.7
	Yüzdesi	45.3		14.8	9.3	6.4

Şekil 4.16. GO ve ERGO'nun C_{1s} XPS spektrumları ve bağlanma enerjilerinin yüzde dağılımları

GO'nin sentezi ve sentezlenen yapının elektrokimyasal indirgenme aşamalarında FTIR, XRD, Raman ve XPS teknikleri kullanılarak karakterizasyon işlemleri

gerçekleştirilmiştir. Bu karakterizasyon teknikleri ile elde edilen spektrumlara göre GO'nın sentezlenmesi ve elektrokimyasal olarak indirgenmesi sonucunda ERGO yapısına dönüşümü incelenmiştir. Oksidasyon işlemi sonucunda grafit örgü yapısına ait olan belirli kristal pikleri GO yapısında kaybolmaktadır. Ancak elektrokimyasal indirgenme sonrası tekrar grafit yapısına ait dönüşüm pikleri gözlenmektedir. Özellikle FTIR ve XPS spektrumlarına göre GO'ten ERGO yapısının sentezi uygulanan potansiyel değeri ve elektroliz zamanının değiştirilmesi ile kontrol edilebilmektedir. Bu spektroskopik sonuçlar doğrultusunda Au elektrot kullanılarak yaklaşık -0,9 V potansiyel değerinde gerçekleştirilen elektrokimyasal indirgenme ile ERGO yapılarının sentezinin başarılı ve kontrol edilebilir olarak gerçekleştiği söylenebilir.

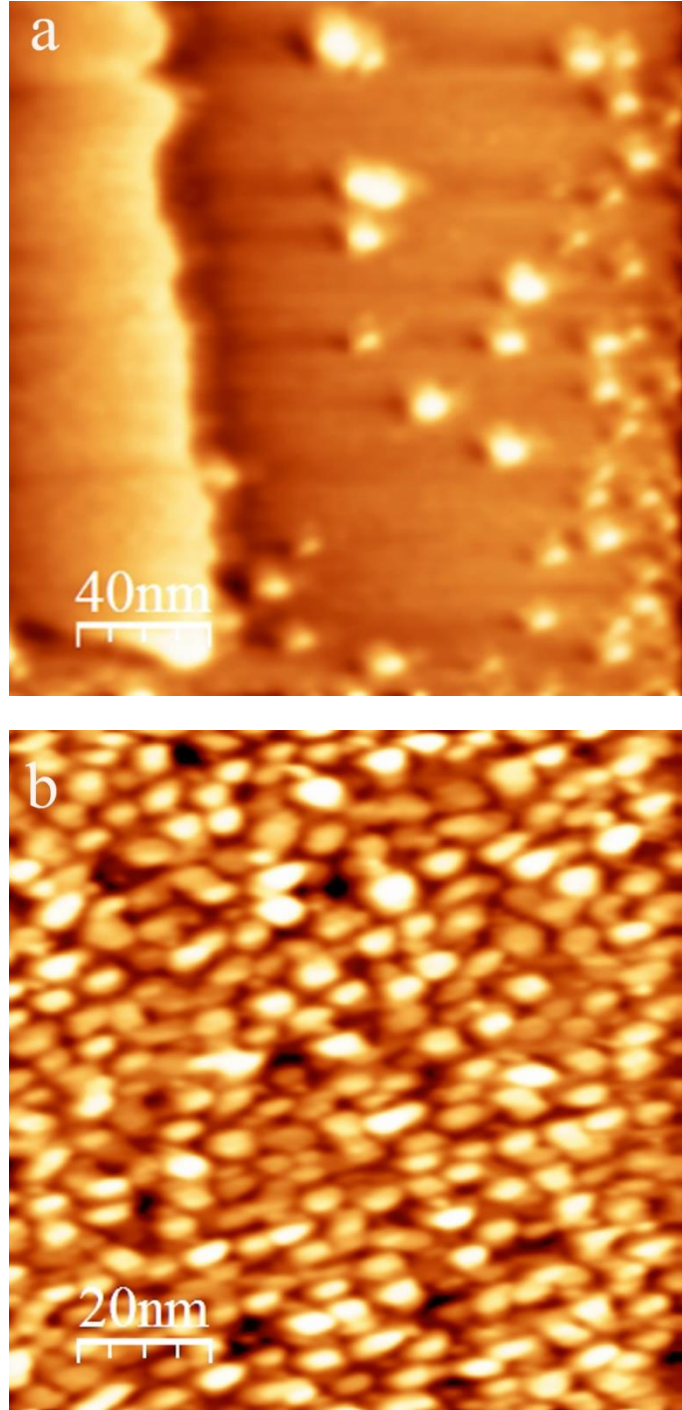
4.6.2. ERGO'nın morfolojik ve yapısal karakterizasyonu

İndirgenmiş grafitik oksitin morfolojik karakterizasyonu ve atomik görüntülemesi Au (111) yüzeyinde Tarama Tünelleme Mikroskobu (STM) ile yapılmıştır. Au (111) elektrot sadece grafitik oksitin elektrokimyasal indirgenmesinde çalışma elektrodu olarak değil aynı zamanda bir referans yüzey olarak da kullanıldı. Tek kristal Au(111) atomik boyutta düz yüzeye sahip olduğu için grafitik oksitin elektrokimyasal indirgenmesinden sonra elektrot yüzeyinde biriken ERGO'nın yapısal ve morfolojik değişiklikleri karşılaştırma imkânı verir.

GO'nın indirgenme esnasında yüzeyde nasıl büyüdüğünü ve ilk çekirdekleşme aşamalarını anlamak için yüzey morfolojisi STM ile incelenmiştir. Yüzey görüntülerine göre ERGO'nın indirgenmesinde ilk başlangıç aşamaları gözlenmiştir. Au (111) yüzeyi üzerinde GO içeren pH=2 elektrolitinde -500 mV'ta yapılan sabit potansiyelde indirgenmede 2 saniye ve 5 saniyelik indirgenmelerin STM görüntüleri Şekil 4.17'de gösterilmiştir.

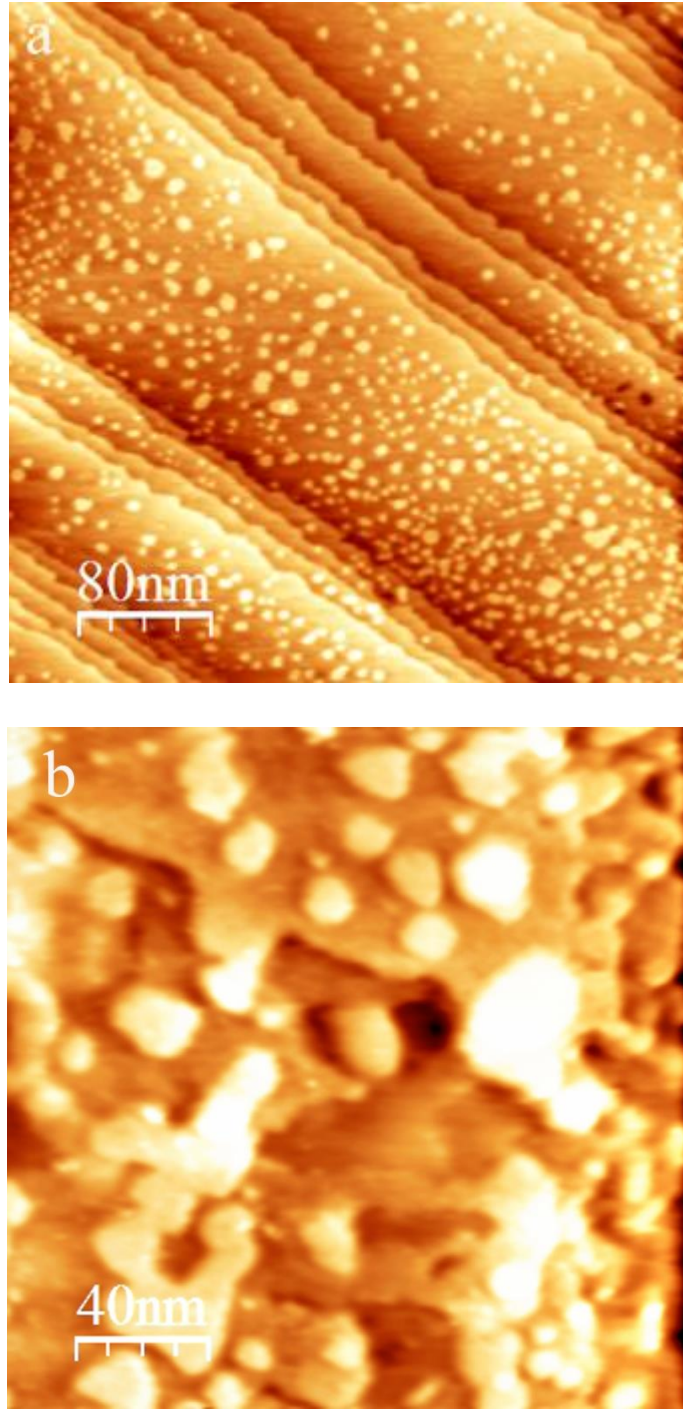
Şekil 4.17'deki STM görüntüleri incelendiği zaman 2 saniye indirgenme süresinin yüzeyi kaplamak için yeterli gelmediği belirlenmiştir. 5 saniye süredeki indirgenmede yüzeyin tamamen homojen olarak kaplandığı görülmektedir. Bu iki STM görüntüsü

karşılaştırıldığında; GO'in indirgenerek elektrot yüzeyinde biriktiğini ve zamanla elektrodun tamamen kaplandığını göstermektedir.



Şekil 4.17. Doğrudan indirgenme ile sentezlenen ERGO'nin STM görüntüleri
a) 2 sn indirgenme b) 5 sn indirgenme süresi

ERGO'nun ikinci sentez yöntemi olan absorpsiyon ile yüzeyde tutunmasına ait STM görüntüleri incelenmiştir. GO içeren pH=2 tamponuna Au (111) elektrot 5 dakika ve 30 dakika süre ile daldırılmış, sonrasında yüzeye tutunan GO'nun indirgenmesi sağlanmıştır. Daldırma yöntemi ile sentezlenen ERGO'nun daldırma süresine bağlı olarak alınan STM görüntüleri Şekil 4.18'de gösterilmiştir. 5 dakikalık daldırma süresindeki STM görüntüsünde çok az miktarda GO'nun yüzeyde biriktiği ve indirgenmiş miktarında az olduğu görülmektedir. Hatta Au (111) elektrodundaki atomik tabakalardaki basamaklarda adsorplanmış ERGO bulunmamaktadır. Daldırma sürenin uzatılması ile yüzeyde tutunan GO miktarı artmış ve bu artışa bağlı olarak da indirgenen miktar artış göstermiştir. 30 dakika daldırma süresinde daha büyük yapıların oluştuğu ve Au (111) yüzeyine ait basamakların görülmediği belirlenmiştir.



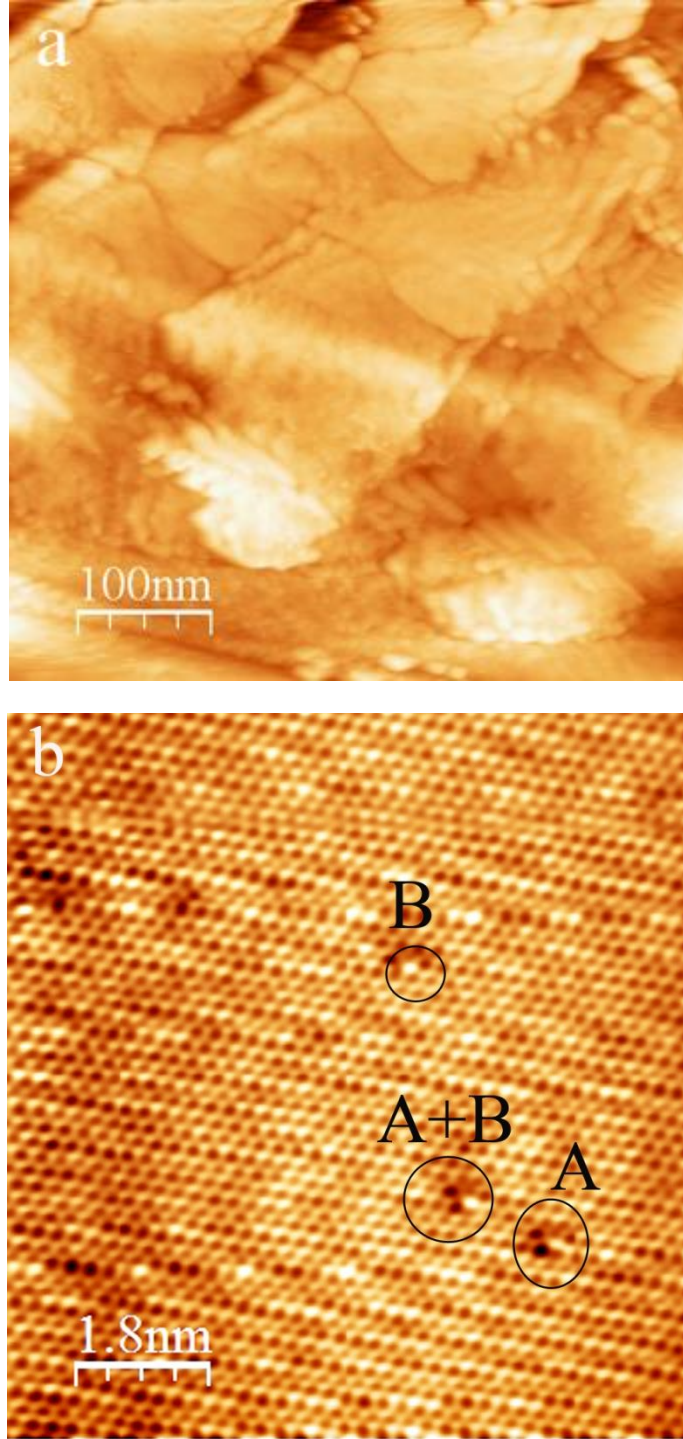
Şekil 4.18. Daldırma yöntemiyle sentezlenen ERGO'nin STM görüntüleri
a) 5 dakika b) 30 dakika daldırma süresi

Şekil 4.17 ile Şekil 4.18'deki STM görüntüleri karşılaştırıldığında zaman her iki yöntem (doğrudan indirgenme ve adsorplanmış yapının indirgenmesi) ile GO'nin indirgenerek

yüzeye tutunduğu tespit edilmiştir. Her iki yöntemde de GO belirli merkezlerde çekirdekleşmeye başlamış sonrasında da bu merkezler üzerinde büyümüştür.

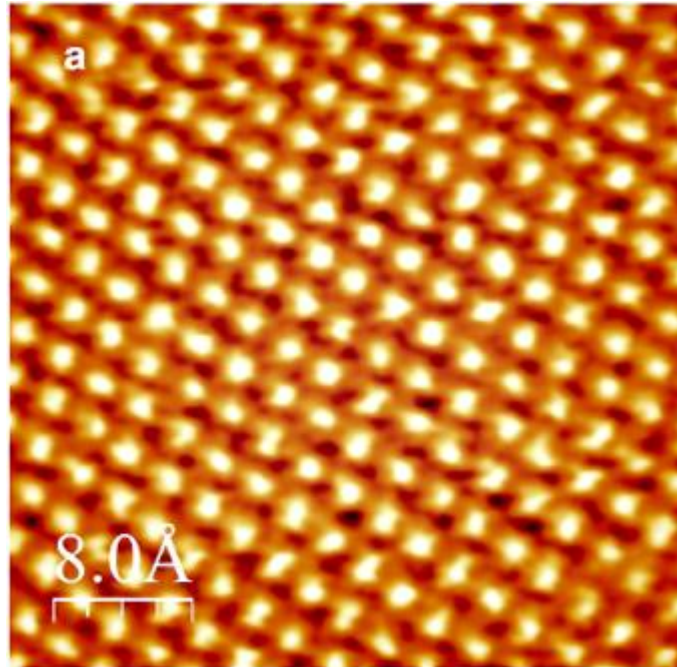
Tek ERGO tabakasını STM tekniği ile görüntülemek oldukça zordur. Ancak Au (111) alttaş gibi tanımlı ve düz bir yüzey üzerinde hem GO'in sulu süspansiyonundan hem de adsorplanmış GO'ten elde edilen ERGO filmlerinin atomik boyut düzeyinde görüntülenmesi başarılmıştır. Au (111) alttaş yüzeyinde GO'in elektrokimyasal indirgenmesi ile elde edilen ERGO filmleri elektroliz zamanına bağlı olarak değişiklik göstermektedir. Elektrokimyasal indirgenme zamanının artmasına bağlı olarak çoklu tabaka oluşumu gözlenmiştir (Şekil 4.19.a). Bu çoklu tabakaların GO'in indirgendikten sonra grafitte dönüştüğü ve elektrot yüzeyinde biriktiği söylenebilir.

Au (111) alttaş yüzeyinde depozit edilen ERGO yapısının yapısal karakterizasyonu için atomik boyutlu STM görüntüsü alınmıştır (Şekil 4.19.b). Kısa elektroliz zamanında elde edilen ERGO filmleri üzerinde atomik ölçekte oksijen içeren fonksiyonel grupların yapıdan uzaklaşması ile oluşan boşluk kusurları (A) ve fiziksel olarak tutunmalardan kaynaklı adsorplanmış atom (ad-atom) kusurları (B) net bir şekilde görülmektedir. Grafen örgüsünde yer alan bu küçük kusurların çoğu teorik olarak bilinmesine rağmen atomik boyutta bu kusurlar ilk defa bu kadar net gözlenmiştir.

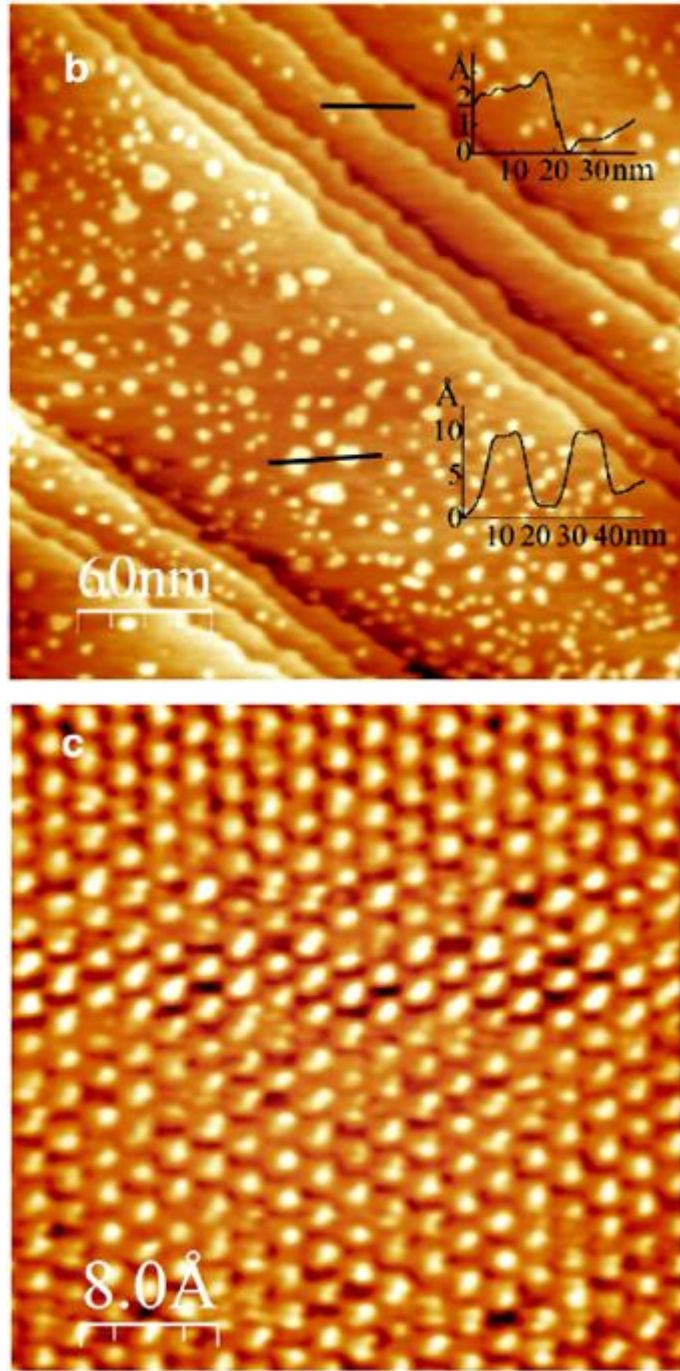


Şekil 4.19. a) Au(111) alttaş yüzeyine depozit edilen ERGO filminin geniş ölçekli STM görüntüsü b) Boşluk kusurları (A) ve adsorplanmış atomları (adatom) (B) gösteren atomik boyutlu STM görüntüsü

Au(111) alttaş yüzeyinde adsorplanmış ERGO'nın STM görüntüsü incelendiğinde yüksekliği 0,23 nm ölçülen atomik olarak düzgün Au(111) teraslarında çapları 2 ile 15 nanometre arasında değişen nanotabakalar görölmektedir (şekil 4.20.b). Aynı görüntüde hem adsorplanmış ERGO hem de Au(111) atomik tabaka kenarları bulunduğu için yükseklik ölçümlerinde iç referans olarak Au(111) basamak yüksekliği kullanılmıştır. Aynı doğrultu boyunca üst üste alınan görüntülerde yüzeyin tamamında oldukça düzenli film oluştuğu ve ~0,8-1,0 nm kalınlığında ölçülen nanotabakalar görölmektedir. Daha önceki çalışmaların çoğu tek tabaka ERGO'nın kalınlığının yaklaşık $1,0 \pm 0,1$ nm ölçüldüğünü gösterir. Bu nedenle bu çalışmada, 1,0 nm film kalınlığı yaklaşık tek ERGO tabakasından oluşan nanotabakayı göstermektedir ve bu daha önceki çalışmalarla oldukça iyi uyumludur (Stankovich *et al.* 2006; Obratsov *et al.* 2007; Knieke *et al.* 2010). Ancak ERGO nanotabakasının adsorplanması Au adımların sadece düz bölgelerinde tercihen meydana geliyor gibi görünmektedir. şekil 4.20.b'de görüldüğü gibi atomik basamaklarda ERGO tabakaları gözlenmemiştir.



şekil 4.20 (devam)

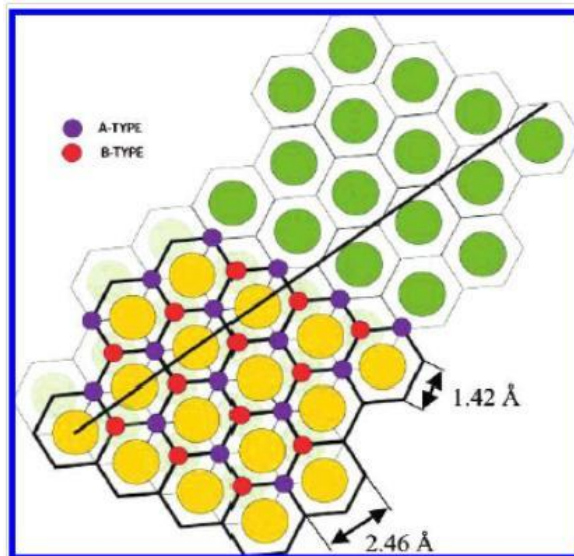


Şekil 4.20. a) Au(111) adımlarının yakından alınan atomik boyutlu STM görüntüsü **b)** Au(111) yüzeyine adsorplanmış ERGO'nun büyük ölçekli STM görüntüsü **c)** Au(111) yüzeyindeki ERGO'nun atomik boyutlu STM görüntüsü

Literatürde grafenin atomlar arası mesafesi STM tekniği kullanılarak ölçülmüştür (Stolyarova *et al.* 2008). Bulk grafit yapısında tabakalardaki karbon atomları birbirlerinin üzerinde kayarlar. Bu kaymalarından dolayı tabakalardaki komşu iki

karbon atomu eşit değildir. Şekil 4.21’de gösterildiği gibi, altı karbon atomunun üçü karbon atomlarının üzerinde yerleşmiş (A tipi atomlar) diğer üçü altı atomdan oluşan hekzagonal yapının merkezine yerleşmiştir (B tipi atomlar).

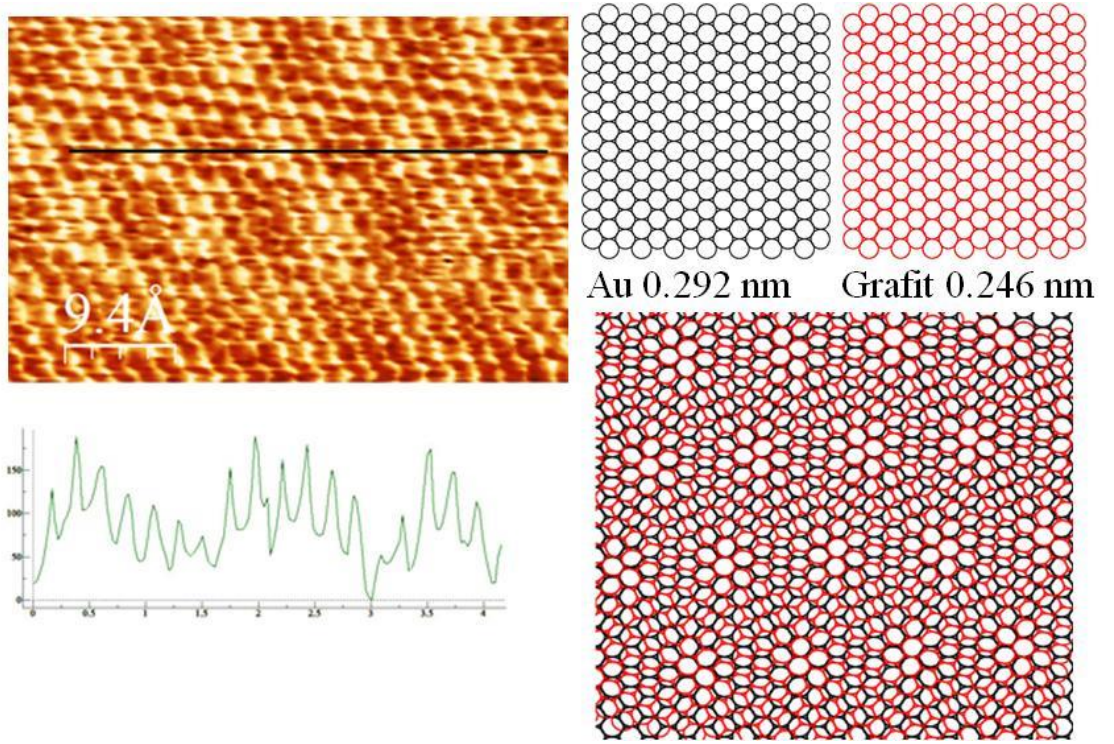
Grafitin çoğu STM görüntüsünde “altının üçü” olarak adlandırılan koyu renkli (düşük tünelleme akımı) ve açık renkli (yüksek tünelleme akımı) olan noktalar yer alır. Tomanec ve arkadaşları tarafından önerilen modelleme, tünelleme enerjisinin Fermi seviyesi civarında olduğundan B-tipi karbon atomları konumlarının parlak noktalara karşılık geldiğini göstermektedir. Komşu tabakadaki karbon atomlarının π -orbitalleri ile etkileşiminin bir sonucu olarak üst tabakadaki atomların π -orbitallerinin ayrılmasından (bölünmesinden) dolayı A-tipi atomların Fermi seviyesine yakın durumlar için kısmi elektron yoğunluğunun azalması beklenmektedir. Bu durumun bir sonucu olarak tünelleme olasılığının A-tipi atomlarda azalması muhtemeldir. Bir başka alternatif teori A ve B durumlarının rijitliklerindeki farkın artmasından dolayı STM görüntülerinde zıtlık bulunduğunu ifade etmektedir. Her iki durumda da bulk yapıdan tek tabakalı yapıya geçildiği zaman atomlar arasındaki asimetri ortadan kalkar ve bal peteği yapısı STM görüntüsünde oluşur. STM görüntüsünde karbon atomları arası mesafe çapraz olarak ölçüldüğü zaman 2,46 Å olmalıdır.



Şekil 4.21. Literatürde grafen tabakasındaki karbon atomları arasındaki mesafe (Stolyarova *et al.* 2008)

Atomik olarak düz Au(111) yüzeyi ile ERGO tabakaları arasında kuvvetli bir çekim gücü mevcut olduğundan ERGO'nun Au (111) yüzeyinin moleküler düzlemine paralel olarak adsorplanması beklenmektedir. Aynı nanotabakaların atomik boyutta alınan STM görüntüsünde Raman spektroskopik sonuçlarının desteklediği gibi indirgenmiş GO yüzeyinin atomik olarak bozuk olduğu görülmektedir (Şekil 4.20.b). ERGO'nun karbon örgü yapısındaki bu atomik boyut kusurlarının; indirgenme (elektrokimyasal) sürecinde ve/veya oksidasyon (Hummers metodu) sırasında olabileceği daha önceki çalışmalarda gösterilmektedir. Ancak, eğer ERGO yüzeyinde dar bölgelere odaklanılırsa ERGO'nun nanotabakalarından atomik çözünürlüklü STM görüntüsü alınabilir.

Şekil 4.20.c'de ERGO'nun hekzagonal yapısında karbon atomları arası mesafesi 0,24-0,25 nm olarak ölçülmüştür. Bu değer kusursuz HOPG (0,246 nm) için alınan atomik boşlukla aynıdır. 6'lı simetrik yapıya sahip Au(111)'in atomik boyutlu görüntüsü ERGO için alınan görüntüden dikkati çekecek derecede farklıdır (Şekil 4.20.a). Bu atomik görüntüde komşu atomlar arasındaki mesafe 0,292 nm'dir. Aynı deney şartlarında adsorbant ve alttaşın ardışık görüntülenmesiyle elde edilen bu sonuçlar Au (111) yüzeyinin bazı kısımlarının kesinlikle ERGO'nun tek bir tabakası ile kaplandığını göstermektedir. Diğer taraftan, atomik boyutlu STM görüntüleri Moiré deseni olarak bilinen yapıyı oluşturmaktadır (Şekil 4.22). Moiré deseninde ERGO'nun farklı kısımlarının yaklaşık 3 nm periyodlu hekzagonal kafes görünümü sergilediği gözlenmiştir. Literatüre göre Moiré deseninin oluşumu depozit ve alttaş arasındaki kafes uyumsuzluğundan kaynaklanmaktadır. Salmeron *et al.* (2012) Ru (0001) üzerinde grafen filminin STM görüntülerinde yaklaşık 3 nm periyoduyla Moiré deseni gösterdiğini bildirmişlerdir. Benzer Moiré deseni Cu (111) yüzeyi üzerindeki grafen filmi için de oluşmuştur (Gao *et al.* 2010).



Şekil 4.22. ERGO filminin atomik boyutlu STM görüntüsünde (siyah çizgi ile yükseklik profili ölçümü şeklin alt tarafında gösterilmiştir) yaklaşık 1,45 nm civarında (solda) periyodik olarak Moiré yapıları ve Au(111) yüzeyinde grafenin Moiré yapısının atomik modelleme ile çizimi (sağda)

Şekil 4.22’de sol tarafta bulunan 1,45 nm ölçekli periyodik atomik boyut STM görüntüsünde Au (0,292 nm) ve grafitin (0,248 nm) hekzagonal moiré yapıları dikkat çekmektedir. Alınan STM görüntüsünden faydalanılarak grafen/Au (111) süper kafes yapılarının atomik modeli oluşturulmaya çalışılmıştır. Moiré yapıları tasarlanırken Au (111) yüzeyi üzerinde grafen tabakalarının üst üste binmesi sağlanmış, sonrasında da deneysel gözlem ve model arasında en iyi uyum gözlenene kadar grafen tabakası döndürülmüştür. STM görüntüsünden oluşturulan bu basit model hekzagonal moiré bölgelerinin yaklaşık 1,47 nm periyoduyla Au(111) üzerine uzanmasıyla elde edilmiştir ve deneysel sonuçlarla oldukça uyum içerisindedir (Şekil 4.22 sağ taraf).

4.7. OG'in İndirgenmesi ile Sentezlenen EROG'in Karakterizasyonu

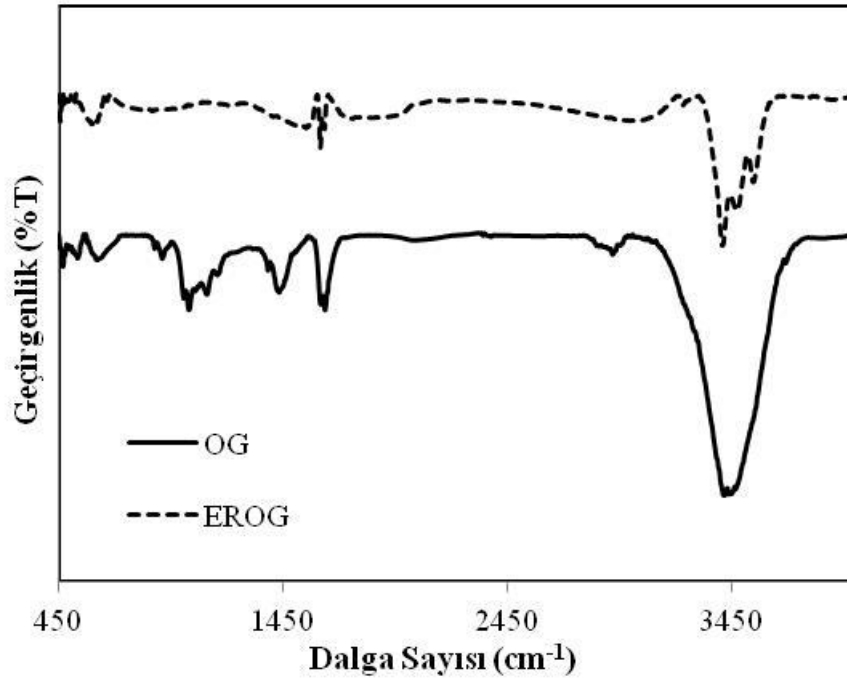
GO'in farklı bir sentez yöntemi ile elde edilen OG'in elektrokimyasal indirgenmesinde Hummers metodu ile sentezlenen GO'in indirgenmesine voltametrik olarak benzer bir davranış sergilediği belirlenmiştir. Ancak elektrokimyasal indirgenme ile oluşan yapının karakterizasyonu da oldukça önemlidir. EROG'in karakterizasyon işlemlerinde FTIR, XRD ve STM teknikleri kullanılmıştır.

4.7.1. EROG'in spektroskopik karakterizasyonu

OG'nin indirgenmesi gerçekleştirildikten sonra indirgenmiş ürünün spektroskopik karakterizasyonu için XRD ve FTIR spektrumları kullanılmıştır. OG'in 0,1M KNO₃ çözeltisi ile 1mg/1mL olacak şekilde çözeltisi hazırlandı ve -0,5 V sabit potansiyelde indirgenme yapıldı. İndirgenmiş ürün çözeltiden süzüldü, yıkandı ve kurutulduktan sonra XRD ve FTIR spektrumları alındı.

4.7.1.a. EROG'in FTIR analizi

OG'in elektrokimyasal indirgenmesi sonucu elde edilen EROG'in spektroskopik karakterizasyonu için en çok tercih edilen yöntem FTIR analizidir. Hummers metodu ile elde edilen GO'in indirgenmesinde olduğu gibi OG'in elektrokimyasal indirgenmesi sırasında OG'in yapısında bulunan oksijen içeren fonksiyonel grupların yapısal değişimi incelenmiştir (Şekil 4.23). Bu amaçla Au elektrot kullanılarak OG süspansiyonundan doğrudan 1 saat süreyle -0,5 V sabit potansiyel uygulanması sonucu elde edilen EROG'in FTIR analizi yapılmıştır.

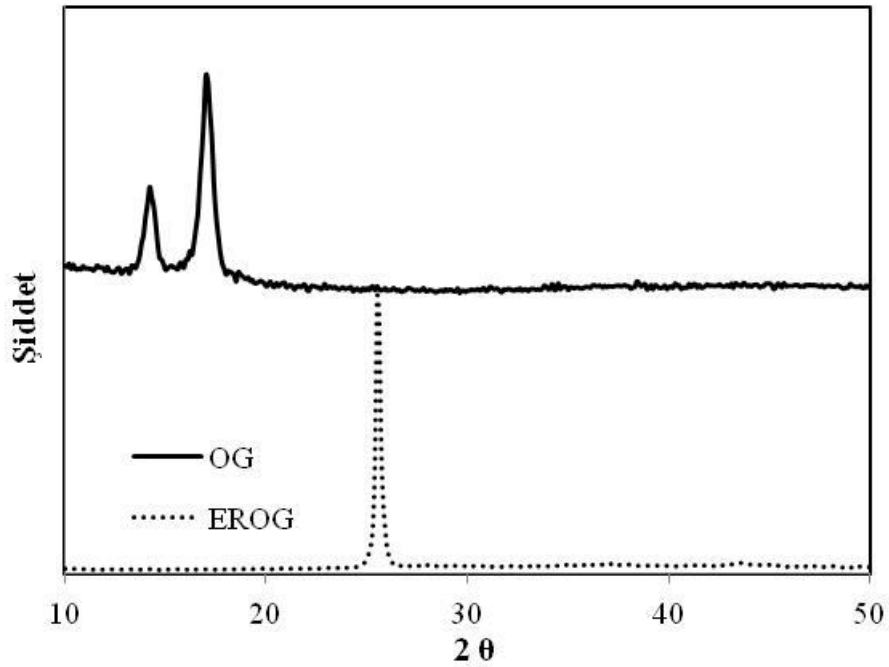


Şekil 4.23. OG ve EROG'in FTIR spektrumları

ERGO yapısında olduğu gibi EROG yapısında da oksijen içeren fonksiyonel grup piklerinde meydana gelen değişimler FTIR spektrumunda özellikle incelenmiştir. OG'in elektrokimyasal indirgenmesi sonrasında karboksil ve hidroksil gruplarına ait pik şiddetleri dikkati çeker ölçüde azalmaktadır. OG yapısında grafit örgüsü ile O₃ moleküllerinin hidroksil, epoksit ve karboksil gruplarını oluşturdukları bilinmektedir. OG'in FTIR spektrumunda 1420 cm⁻¹'de karboksilik asit grubunun O-H titreşimine karşılık gelmektedir. Ayrıca 1110 cm⁻¹ ve 1026 cm⁻¹'de gözlenen pikler alkol yapısındaki C-O gerilmesi ve eter gruplarındaki C-O-C titreşimine aittir. OG'in elektrokimyasal indirgenmesi sonucunda yapıdan oksijen içeren fonksiyonel gruplar uzaklaştığı için EROG'nin FTIR spektrumunda bu pikler kaybolmaktadır. Ozonlama işlemi sırasında grafit örgü yapısına adsorplanan O₃ moleküllerinin sp² bağ yapısının kırılmasına neden olduğu bilinmektedir. Elektrokimyasal indirgenme sonrasında bu kırılan sp² bağ örgüsü hem rezonans sonucu hem de yeniden bağlanma sonucunda alkin yapısına dönüşebilmektedir. Bu nedenle EROG için alınan FTIR spektrumunda 3400 cm⁻¹ bölgesinde pikler görülmektedir.

4.7.1.b. EROG'in XRD analizi

İndirgenmenin gerçekleştiğini belirlemek için indirgenme öncesi ve sonrası XRD spektrumları karşılaştırılmıştır (Şekil 4.24). Ozonlama işlemi ile birbirlerinden ayrılan grafit tabakaları elektrokimyasal indirgenme sonrası tekrar bir araya gelebilmektedirler. Bu nedenle XRD spektrumunda grafit yapısına ait yaklaşık 26° 'de gözlenen pik EROG yapısında da gözlenebilmektedir. İndirgenme yapıldıktan sonra XRD kırınım piklerinde meydana gelen değişim indirgenmenin gerçekleştiğini göstermektedir.

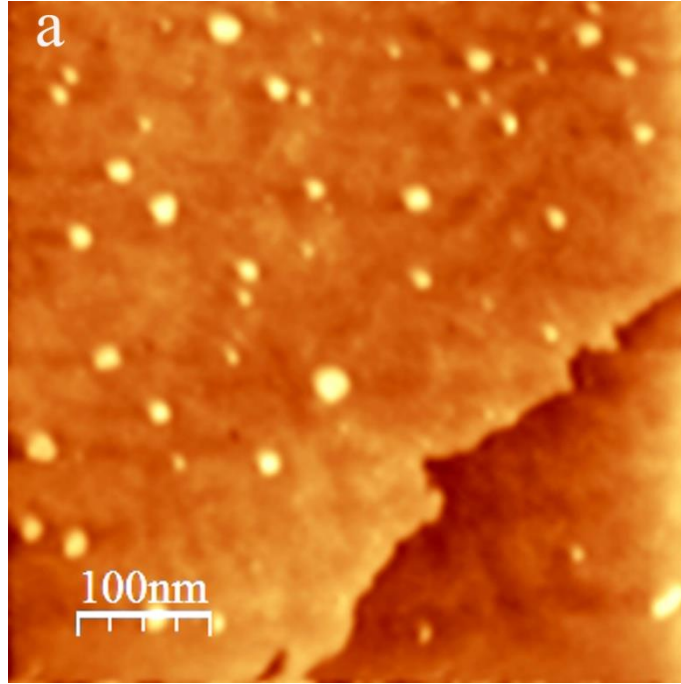


Şekil 4.24. OG'in elektrokimyasal indirgenme öncesi ve sonrası alınan XRD spektrumları

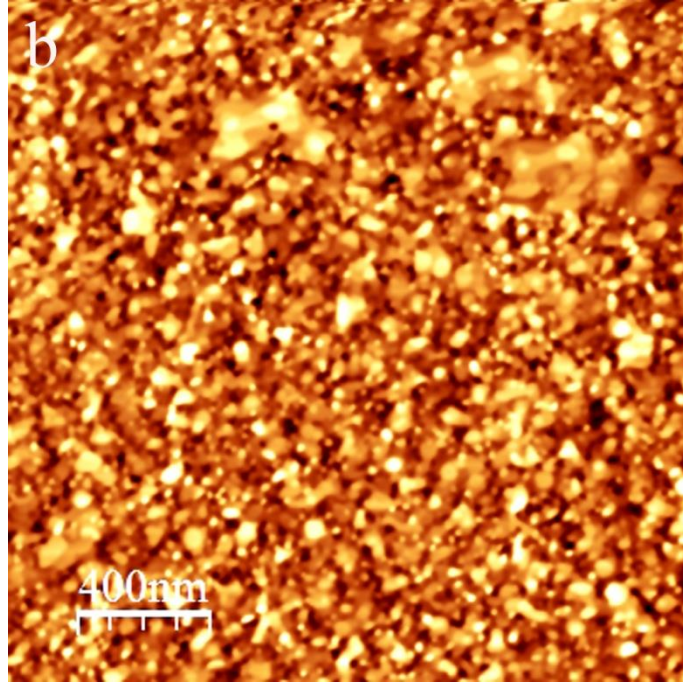
4.7.2. EROG'in morfolojik karakterizasyonu

OG'in yüzeyde birikmesiyle ilgili karakterizasyon yöntemlerinden birisi de STM'dir. STM yüzey morfolojisi hakkında bilgi veren bir tekniktir. OG'in Au elektrot üzerinde alınan STM görüntüleri de doğrudan indirgenme ve adsorplanmış OG'in indirgenmesi olarak iki kısımda incelenmiştir. Doğrudan OG'in elektrokimyasal indirgenmesine ait STM görüntülerinde indirgenme zamanına bağlı olarak STM alınmıştır (Şekil 4.25).

Şekil 4.25'teki STM görüntüleri OG'in doğrudan elektrokimyasal indirgenmesine ait farklı elektroliz zamanlarında (2 saniye ve 1 dakikalık elektrolizler için) alınmıştır. STM görüntülerinde OG'in artan elektroliz zamanına bağlı olarak yüzeyi tamamen kapladığı ve bu esnada oldukça küçük parçacıklar şeklinde biriktiği söylenebilir. GO'in doğrudan elektrokimyasal indirgenmesinden farklı olarak EROG'in STM görüntüsünde daha küçük partikül oluşumu göze çarpmaktadır. Bu durum yine ozonlama süreciyle bağlantılı olabilmektedir. Ozonlama işleminde grafit yapısının çok küçük parçacıklara ayrılması sonucu doğrudan indirgenme ile elektrot yüzeyine ulaşan partiküller de küçülmektedirler.

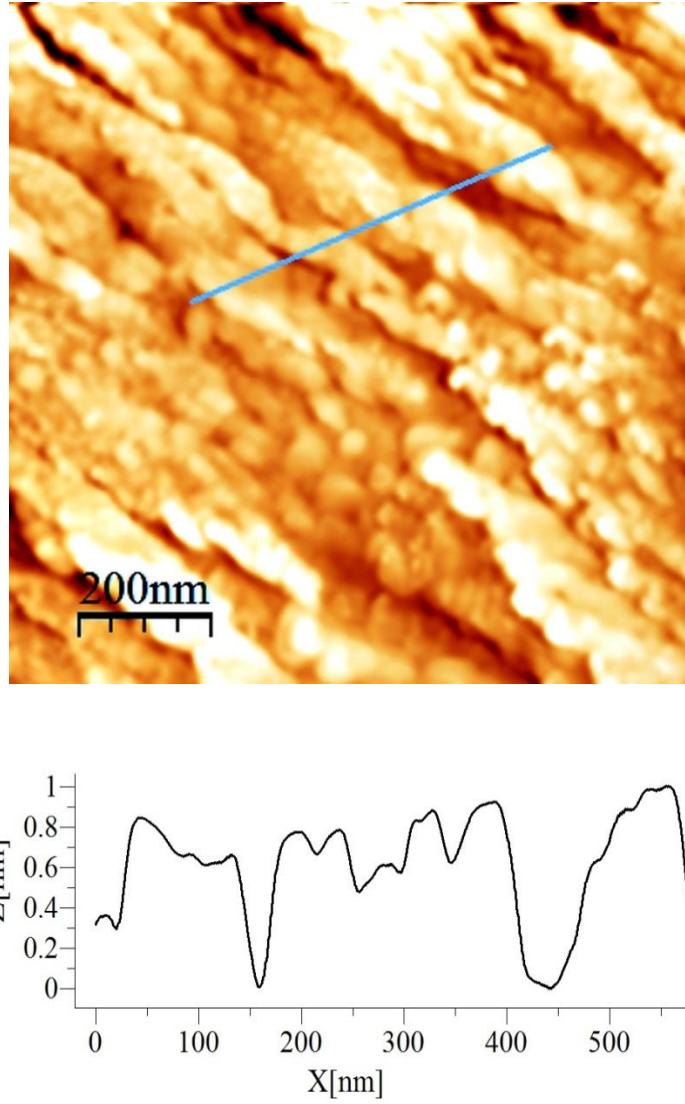


Şekil 4.25 (devam)



Şekil 4.25. Doğrudan OG'in elektrokimyasal indirgenmesine ait STM görüntüleri
a) 2 saniye, b) 1 dakika elektroliz süresi için alınan STM görüntüleri

EROG süspansiyonuna 15 dakika süre ile daldırılan Au elektrodun STM görüntüsünde adsorplanan yapıların yüzeyde oluşturdukları ortalama $1\pm0,1$ nm yüksekliğindeki nanotabakalar görülmektedir. Literatürde bu kalınlığın tek bir ERGO yapısına karşılık geldiği bilinmektedir. Bu nedenle OG'in elektrokimyasal indirgenmesi ve sonrasında adsorplanması sonucu elde edilen adsorplanmış EROG filminin tek tabaka grafen yüksekliğine sahip olduğunu söyleyebiliriz.



Şekil 4.26. Au yüzeyinde adsorplanmış EROG'ın STM görüntüsü ve yükseklik profili

OG'in elektrokimyasal indirgenmesi ile elde edilen EROG yapılarının karakterizasyonu sonucu EROG'in ERGO'ye benzer özellikler gösterdiği tespit edilmiştir. Elektrokimyasal indirgenme sonucu spektroskopik analizlerde EROG'in herhangi bir oksijen fonksiyonel grubu içermediği ve grafit örgü yapısına geri dönüşüm gösterdiği belirlenmiştir. Yapılan morfolojik analiz sonucunda ise Au elektrot yüzeyinde tek tabaka grafen yapısına sahip EROG filminin oluşumu STM tekniği ile incelenmiştir. Bu deneysel sonuçlar OG'in de GO gibi elektrokimyasal teknik kullanılarak başarılı ve kontrol edilebilir şekilde grafen yapısına indirgenebileceğine bir kanıt oluşturmaktadır.

4.8. Au Elektrodun Bakır ve Palladyum Metal Tek Tabakaları ile Modifiye Edilmesi

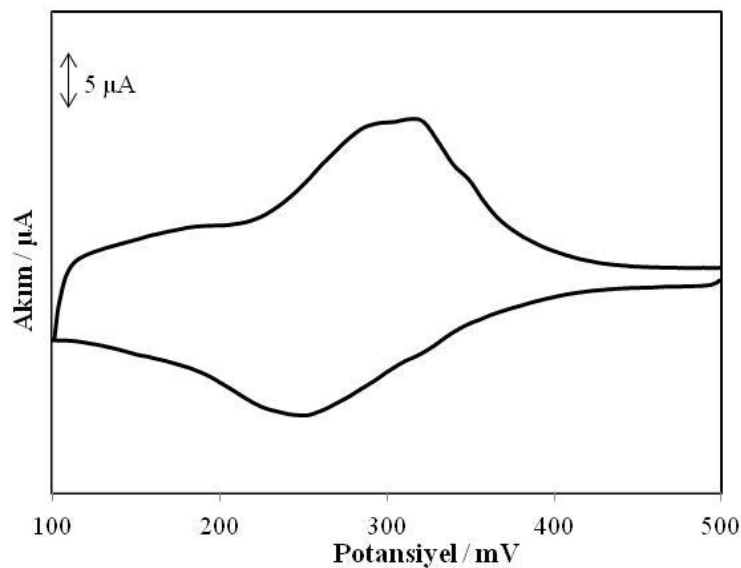
Metal tek tabakaları potansiyel altı depozisyon (UPD) tekniği kullanılarak uygun alttaşlar yüzeyinde başarılı bir şekilde biriktirilebilirler. Demir ve grubu tarafından literatürde kadmiyum (Cd), bizmut (Bi), kalay (Sn), kurşun (Pb) ve çinko (Zn) gibi birçok metalin UPD biriktirilmesi çalışılmıştır (Öznülür vd 2006; Şişman vd 2007; Alanyalıoğlu vd 2009; Erdoğan ve Demir 2011). UPD tekniğinde metalin tek tabaka olacak şekilde depozisyonu gerçekleşmektedir. Özellikle geçiş metalleri içerisinde yer alan Cu ve Pd'un Au elektrot yüzeyinde tek atomik tabaka halinde daha önce hazırlanmış Au elektrot yüzeyindeki bu metal tek tabakalarının katalitik özellikler sergilediği gözlenmiştir (Aoun *et al.* 2004). Bu amaçla Cu ve Pd metal tek tabakalarının GO'in elektrokimyasal indirgenmesinde katalitik etkilerinin incelenmesi önemlidir.

4.8.1. Au elektrodun Cu tek tabakası ile modifikasyonu

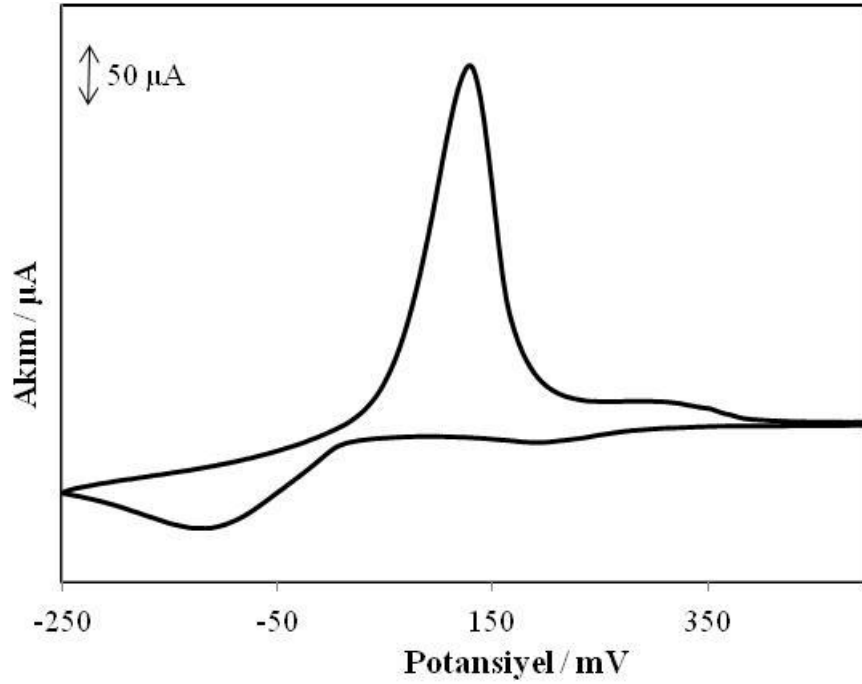
Bakır (Cu), yüksek elektrik iletkenliği, işlenebilme ve mekaniksel özellikleri iyi olan bir metaldir. Gümüşten sonra en iyi iletken metalik bakırdır. Bakır metalinin elektrot yüzeyinde depozisyonu temel olarak iki farklı kimyasal ortamda gerçekleştirilir: Cu^{2+} kompleksleştirici olmadan asidik bakır çözeltisinden Cu^{2+} amin veya EDTA gibi kompleksleştirici ajana ihtiyaç duyulan bazik bakır çözeltisinden depozisyon. Cu tuzu kaynağı olarak asetat, nitrat, okzalat ve florosilikat gibi çözeltilerinin yanı sıra sülfat tuzunu içeren sülfürik asit çözeltisi oldukça fazla kullanılmaktadır. Bakır tuzları içerisinde ise asidik sülfat tuzunun bakır kaplamada daha uygun olduğu tespit edilmiştir (Dini and Snyder 2010). Cu metal atomlarının depozisyonunu Grujicic ve Pesic (2002) pH'ya bağlı olarak incelemişlerdir. pH'sı 1, 2 ve 3 olan elektrolit ortamları karşılaştırılmıştır. Artan pH'ya bağlı olarak daha iri ve düşük popülasyon yoğunluğunda çekirdekleşme meydana gelmiştir. Elektrot yüzeyinin hem tamamen kaplanabilmesi hem de daha küçük metal depozisyonunun gerçekleşmesi için düşük pH daha uygundur.

Bakır atomlarının Au elektrot yüzeyinde biriktirilmesi temelde iki şekilde yapılmaktadır. İlk olarak potansiyel altı depozisyon (UPD) tekniği olarak bilinen Nernst potansiyelinden daha pozitif potansiyelde metalin düzenli ve tek bir tabaka olarak birikmesi sağlanır. Metaller için uygulanan potansiyelin daha negatife kayması sonucu metal atomları elektrot yüzeyine bir anda ve düzensiz bir şekilde depozit olurlar. Bulk yani yığın birikme olarak bilinen bu depozisyon şeklinde yüzeyde depozit olan tabaka sayısı kontrol edilememektedir. Cu metalinin Au elektrot kullanılarak potansiyel altı depozisyonu (UPD) ve bulk (yığın) biriktirilmesi literatürde oldukça iyi bilinmektedir (Zhang *et al.* 1996; Takami *et al.* 2001). Au elektrodun Cu tek tabakası ile modifikasyonu için 1,0 mM CuSO₄ içeren 0,05 M H₂SO₄ çözeltisindeki dönüşümlü voltamogramı Şekil 4.27’de gösterilmiştir.

Bakır elektrolit ortamında Au elektrot ile alınan voltamogramda potansiyel aralığı genişletildiğinde yani daha negatif potansiyel bölgesine doğru tarama gerçekleştirildiğinde; Cu metal atomlarının yığın birikme piki gözlenmektedir (Şekil 4.28). Bu voltamogram incelendiği zaman yaklaşık +50 mV potansiyel değerine kadar Cu metal atomlarının tek tabaka şeklinde elektrokimyasal depozisyonunun rahatlıkla gerçekleştirileceği düşünülmektedir.

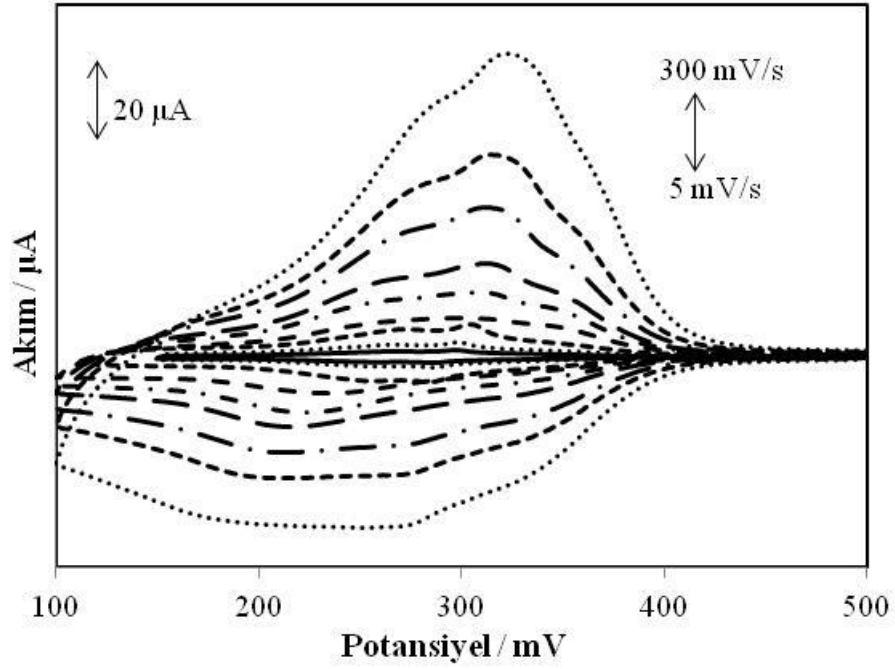


Şekil 4.27. 1,0 mM CuSO₄ ve 0,05 M H₂SO₄ elektrolitinde UPD potansiyel aralığında Au elektrodun elektrokimyasal davranışı. $v=50 \text{ mV.s}^{-1}$

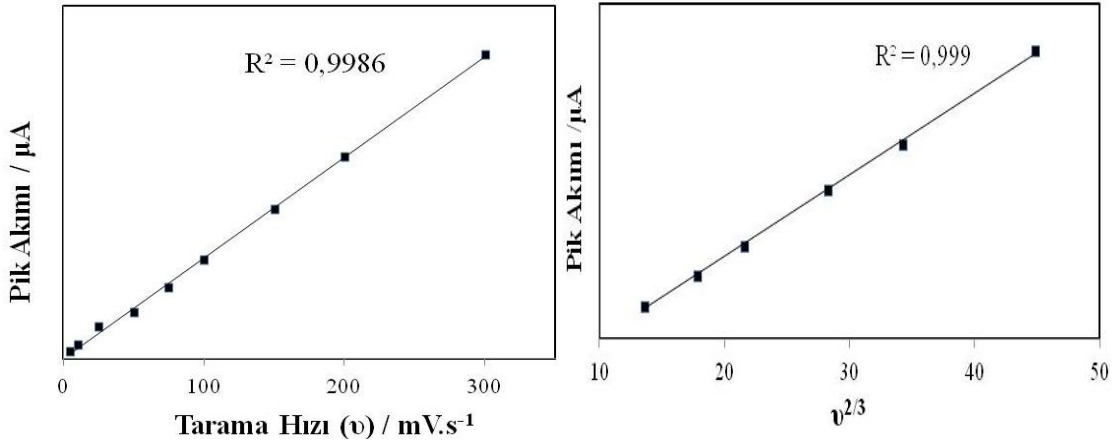


Şekil 4.28. 1,0 mM CuSO₄ ve 0,05 M H₂SO₄ elektrolitinde bulk potansiyel aralığında Au elektrodun elektrokimyasal davranışı. $v=50 \text{ mV.s}^{-1}$

Au elektrodun Cu çözeltisi içerisinde UPD bölgesinde gözlenen pik için farklı tarama hızlarında voltamogramlar alınmıştır (Şekil 4.29). Pik akımlarının tarama hızına bağımlılığından yararlanılarak elektroaktif türün depozisyon reaksiyonunun adsorpsiyon veya difüzyon kontrollü olarak gerçekleşmesi hakkında fikir edinilebilmektedir. Randles-Sevcik eşitliği olarak bilinen $[i_p=(2.69 \times 10^5)n^{3/2}ACD^{1/2}v^{1/2}]$ formülü difüzyon kontrollü sistemlerde pik akımının tarama hızının karekökü ile orantılı olduğunu ifade etmektedir. UPD prosesinde ise metal atomları alttaş yüzeyine sadece tek tabaka olacak şekilde depozit olmalıdır. UPD davranışının daha detaylı incelenmesi amacıyla pik akımı-tarama hızı (i_p-v) ve pik akımı-tarama hızının $2/3$ 'üncü kuvveti ($i_p-v^{2/3}$) grafikleri Şekil 4.30.a ve Şekil 4.30.b'de gösterilmiştir. Bu grafiklerden pik akımının tarama hızı ile lineer olan değişimi adsorpsiyon kontrollü bir proses ile yüzeyde birikmeye karşılık gelmektedir. UPD prosesi adsorpsiyon kontrollü bir birikme olduğu için bu durum gözlenen pikin UPD piki olduğunu ifade etmektedir. Depozit olan metalin yüzeyde çekirdeklenmesinin tespiti için kullanılan $i_p-v^{2/3}$ grafiğinin lineer değişim göstermesi iki boyutlu bir çekirdeklenme gerçekleştiğini ifade etmektedir.



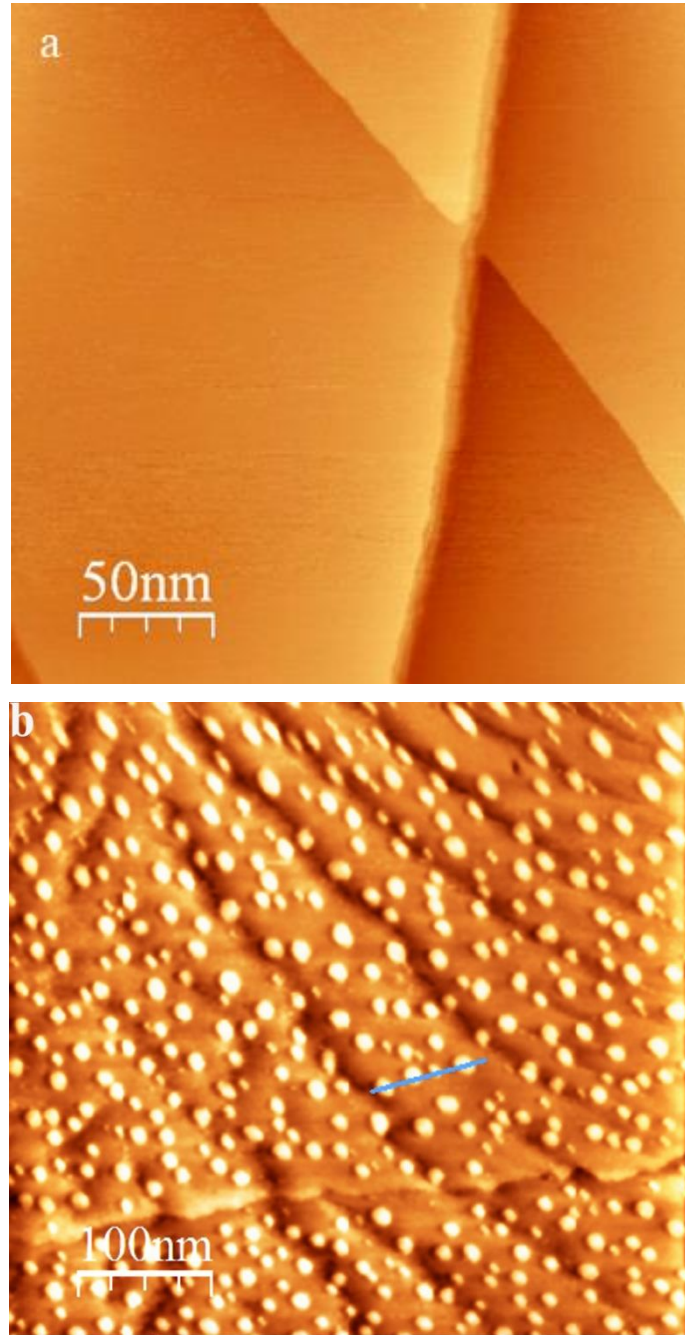
Şekil 4.29. Au elektrodun Cu çözeltisinde farklı tarama hızlarında alınan voltamogramları. $v=5, 10, 25, 50, 75, 100, 150, 200$ ve 300 mV.s^{-1}



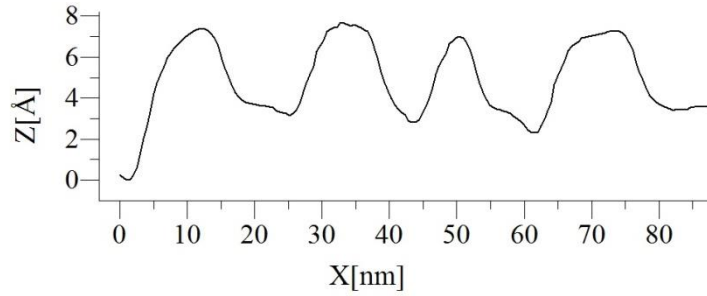
Şekil 4.30. Pik akımı-tarama hızı ve pik akımı- $v^{2/3}$ grafikleri

Au elektrodun metalik Cu tek tabakası ile modifikasyonu için uygulanması gereken potansiyel değeri voltametrik olarak incelenmiştir. Cu atomik tek tabakasının depozisyonu $1,0 \text{ mM CuSO}_4$ içeren $0,05 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ çözeltisinde $+200 \text{ mV}$ sabit potansiyelde 30 saniye depozisyon yapılması ile gerçekleştirilmiştir. Elektrot materyalinde biriken Cu atomik tek tabakasının morfolojik karakterizasyonu STM

tekniki kullanılarak gerçekleştirilmiştir. STM görüntülerinde Au(111) yüzeyinin tanımlı olması biriken bu metal tek tabakalarının karakterizasyonunu açıklamada kolaylık sağlamaktadır. Au elektrodun 1,0 mM CuSO₄ içeren 0,05 M H₂SO₄ çözeltisinde +200 mV sabit potansiyelde 30 saniye bekletilmesi ile oluşturulan Cu atomik tek tabakasının STM görüntüsü şekil 4.31’de gösterilmiştir.



şekil 4.31 (devam)



Şekil 4.31. a) Modifiye edilmemiş Au (111) elektrodun **b)** Cu metal tek tabakası ile modifiye edilmiş Au (111) elektrodun STM görüntüsü ve yükseklik profili

Şekil 4.31.a’da verilen STM görüntüsü incelendiğinde; modifiye edilmemiş Au (111) elektrodun yüzeyinin atomik olarak düz olduğu görülmektedir. Şekil 4.31.b ise 1,0 mM CuSO_4 ve 0,05 M H_2SO_4 ihtiva eden çözeltiden +200 mV’ta potansiyel kontrollü elektroliz yöntemiyle 30 saniye süre ile Au (111) alttaş üzerinde depozit edilen tek tabaka bakıra ait STM görüntüsü ve yükseklik profilini göstermektedir. Cu’a ait bu topografik görüntüden yaklaşık olarak 20 ± 5 nm boyutlarına ve $6,5 \text{ \AA}$ yüksekliğe sahip nano parçacıklarının Au (111) elektrot üzerine homojen olarak dağıldığı görülmektedir. Metal tek tabakasının oldukça ince bir film oluşturmasından dolayı Au (111) yüzeyine ait tek atomik kalınlıktaki basamak da STM görüntüsünde gözlenebilmektedir. Elde edilen bu STM görüntüsü Au yüzeyinin Cu tek tabakası ile modifikasyonunun yukarıda uygulanan şartlarda gerçekleştirilebileceğini göstermektedir.

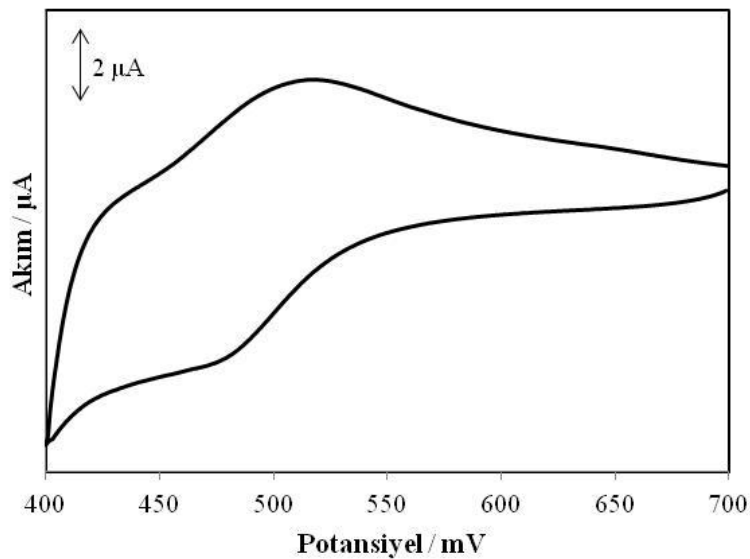
4.8.2. Au elektrodun Pd tek tabakası ile modifikasyonu

Au elektrodun modifikasyonunda ikinci kullanılacak metal katalitik özelliği iyi bilinen palladyumdur. Quayum ve arkadaşları Au alttaş yüzeylerde Pd atomlarının UPD davranışını incelemişlerdir (2002). Hem Au (111) hem de Au (100) yüzeylerinde Pd’un elektrokimyasal depozisyonunun tabaka-tabaka şeklinde iki-boyutlu olarak gerçekleştiğini ifade etmektedirler. Pd depozisyonunun reaktantı olarak $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ kompleksi tercih edilmektedir. Bu kompleks hem Pd tabakasının adsorplanmasında hem de Au alttaş üzerinde Pd’un epitaksiyel büyümesinde önemli rol oynamaktadır. Au ve Pd atomları arasında yüzey enerjisi ve örgü sabitinde küçük bir uyumsuzluk olması Au

alttaş üzerinde Pd'un epitaksiyel büyümesinin uygunluğu için ana sebeplerden biri olarak düşünülmüştür.

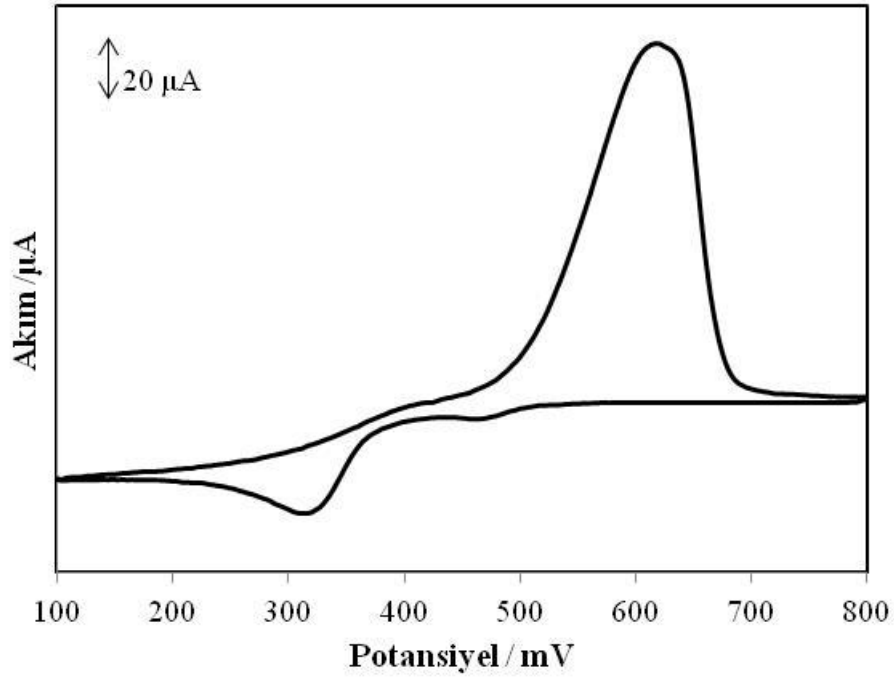
Quayum *et al.* (2002) Pd kaynağı olarak H_2SO_4 'li ortamda $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ kompleks çözeltisini 0,1 mM; 0,4 mM ve 1,0 mM olacak şekilde hazırlamışlardır. Bütün konsantrasyonlarda katodik tarama yapıldığında +0,62 V (Ag/AgCl) potansiyelde pik gözlenmiştir. Artan $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ konsantrasyonuyla +0,62 V değerinde gözlenen pikin altında kalan yük artmış ve çok yüksek $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ konsantrasyonlarında neredeyse sabit kalmıştır. Bu yük Au (111) yüzeyinde düzensiz Pd tek tabakasının oluşumuna denk gelmektedir. $[\text{PdCl}_4]^{2-}/\text{Pd}$ redoks çiftinin denge potansiyeli +0,55 V olduğundan dolayı UPD (potansiyel altı depozisyon) pikinin +0,62 V'ta, OPD (aşırı potansiyel depozisyon) pikinin ise +0,50 V'tan sonra gözlemlendiğini bildirmişlerdir.

PdCl_4^{2-} kompleksi PdCl_2 ile HCl'nin etkileştirilmesiyle kolayca elde edilmektedir. Pd'un UPD potansiyeli taraması için 2,0 mM $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ tuzunun 0,1M HCl içindeki çözeltisi kullanılmıştır. Karışım çözeltisinde PdCl_4^{2-} kompleksinin oluşması sağlanmıştır. Bu çözelti ortamında Au elektrotla alınan dönüşümlü voltamogram Şekil 4.32'de gösterilmektedir.



Şekil 4.32. Au elektrot 2,0 mM $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ içeren 0,1 M HCl çözeltisinde alınan dönüşümlü voltamogramı. $v=10 \text{ mVs}^{-1}$

Au alttaş kullanılarak 2,0 mM $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ içeren 0,1 M HCl çözeltisinde bulk potansiyel bölgesine kadar alınan voltamogram Şekil 4.33'te verilmiştir.

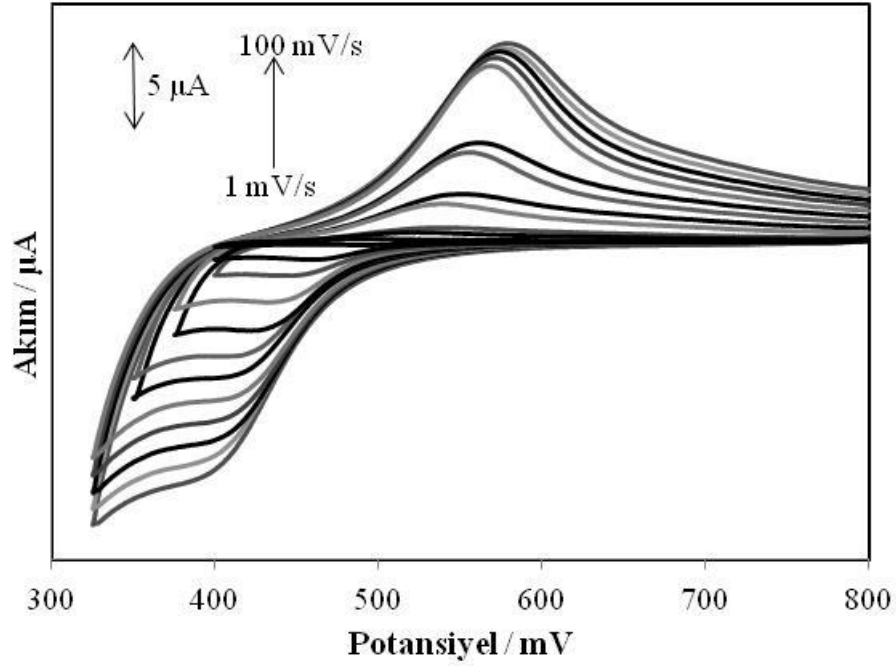


Şekil 4.33. 2,0 mM $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ içeren 0,1 M HCl çözeltisinde Au elektrodun dönüşümlü voltamogramı. $v=10 \text{ mVs}^{-1}$

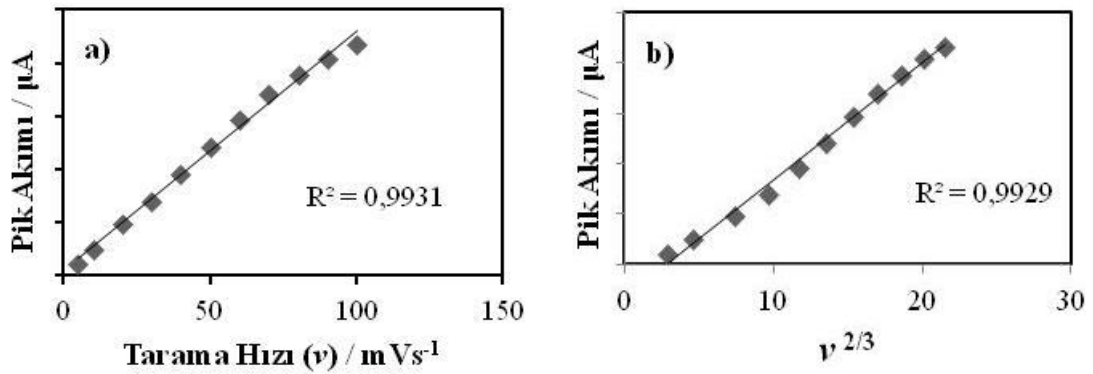
Şekil 4.33 incelendiğinde katodik tarama bölgesinde iki indirgenme piki gözlenmiştir. Bu piklerden yaklaşık +0,5 V civarında gözlenen Pd atomlarının UPD pikine karşılık gelirken, yaklaşık +0,3 V değerindeki ise Pd'un bulk yani yığın halde birikmesine karşılık gelmektedir.

Şekil 4.32 ve Şekil 4.33'teki voltamogramlar karşılaştırıldığında; daha düşük potansiyel değerlerine tarama yapılması ile elektrot yüzeyinde biriken Pd miktarı artmakta ve sıyrılma piki büyümektedir. Bu durum Pd'un yığın birikmesini desteklemektedir. UPD potansiyel aralığında farklı tarama hızlarında (1, 5, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90 ve 100 mVs^{-1} hızlarda) voltamogramlar alınmıştır (Şekil 4.34). Pd'un elektrot yüzeyinde çekirdekleşme ve büyüme kinetiğinin aydınlatılması için katodik pik akımı-tarama hızı (i_p-v) ve katodik pik akımı-tarama hızının $2/3$ 'üncü kuvveti ($i_p-v^{2/3}$) grafikleri çizilmiştir (Şekil 4.35.a ve Şekil 4.35.b). Bu grafiklerden i_p-v grafiğinin lineer değişimi Pd'un

difüzyondan bağımsız yüzeyde adsorplandığını göstermektedir. Şekil 4.35.b'deki tarama hızının 2/3'üncü kuvvetine karşılık pik akımının grafiği faz oluşumu veya çekirdekleşme hakkında bilgi vermektedir. Bu grafiğin doğrusal olması iki boyutlu bir çekirdekleşmenin göstergesidir (Danaee 2013).



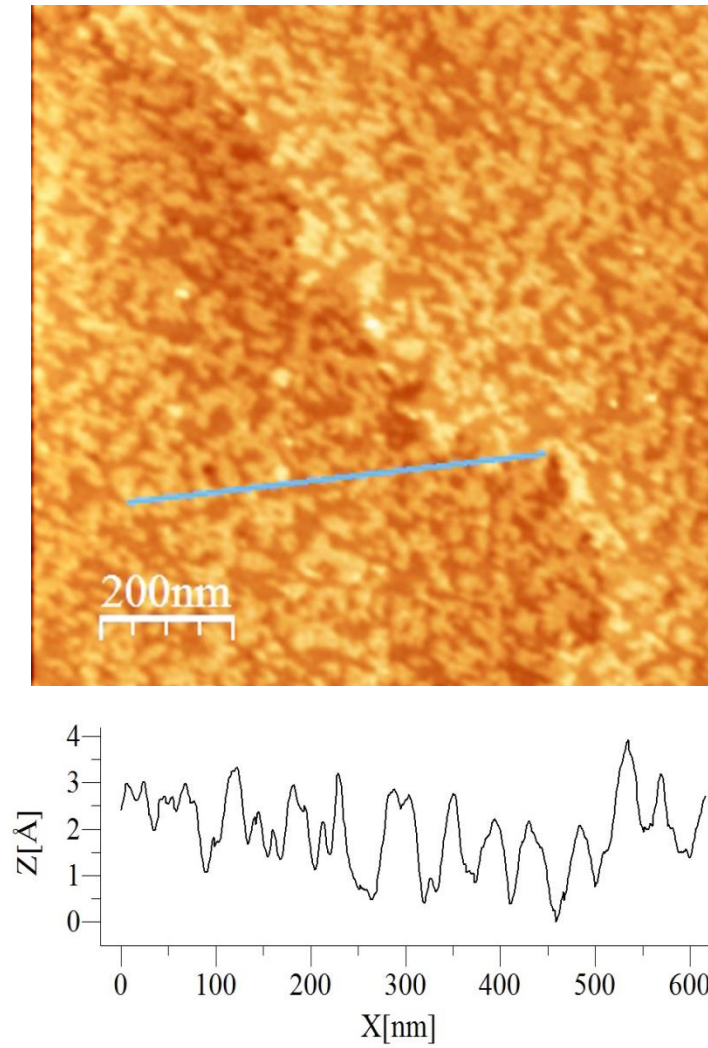
Şekil 4.34. UPD potansiyel bölgesinde farklı tarama hızları ile alınan voltamogramlar



Şekil 4.35. Au elektrot ile Pd^{2+} çözeltisinde gözlenen katodik pik akımının tarama hızı bağımlılıkları

a) Pik akımı-tarama hızı (i_p - v) grafiği. b) i_p - $v^{2/3}$ grafikleri

Pd metal tek tabakası ile Au elektrodun modifikasyonu voltametrik olarak incelenmiş ve UPD potansiyel aralığı tespit edilmiştir. Bu voltametrik sonuçlar doğrultusunda 2,0 mM $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ içeren 0,1 M HCl elektrolit ortamında +400 mV sabit potansiyel uygulanılarak 30 saniye Pd depozit edilmiş Au elektrodun STM görüntüsü Şekil 4.36'da gösterilmektedir. STM görüntüsünde Pd tek tabakasının Au (111) yüzeyini tamamen kaplayacak şekilde depozit olduğu görülmektedir. Alınan STM görüntüsü Pd nanoparçacıklarının Au (111) elektrodun düz yüzeyi üzerinde birbirlerinden ayrı çekirdekler şeklinde depozit olduğunu işaret eder. Pd tek tabakasına ait yükseklik profilinde ise Au (111) yüzeyine depozit olan Pd nanoparçacıklarının yaklaşık 10 ± 2 nm genişliğinde ve yaklaşık 4 Å yüksekliğinde olduğu belirlenmiştir.



Şekil 4.36. Pd metal tek tabakası ile modifiye edilmiş Au elektrodun STM görüntüsü ve yükseklik profili

STM tekniği ile gerçekleştirilen Pd tek tabakasının karakterizasyonunda; Au (111) yüzeyinin modifiye edilmesi için 2,0 mM Pd(NO₃)₂ içeren 0,1 M HCl çözeltisinde +400 mV potansiyel değerinde depozit edilmesi ile Au yüzeyinin Pd tek tabakası ile kaplanabileceği belirlenmiştir.

4.9. Metal Tek Tabakalarının GO'in Elektrokimyasal İndirgenmesindeki Katalitik Etkileri

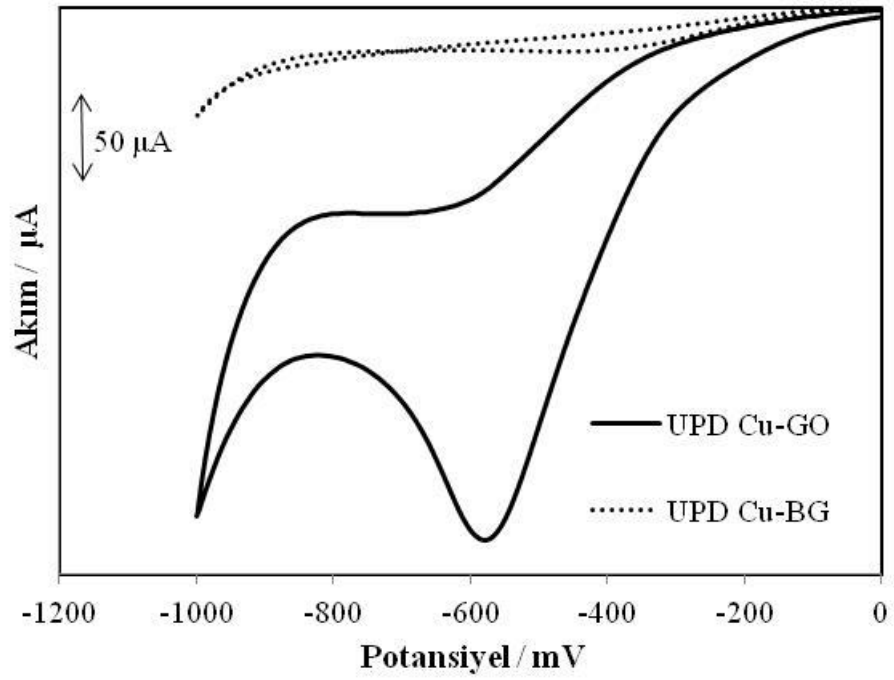
Metal parçacıklarının nanometre (<100 nm) boyutlarında sahip oldukları boyuta bağlı olarak fiziksel ve kimyasal özellikleri değişmektedir. Ayrıca bu metal nanoparçacıkların özellikleri, boyutları aynı olsa bile yüzeyde biriktirilme şekillerine de (yapılarına da) bağlıdır. Metal malzemenin tek tabaka olması veya yığın birikmesi yüzey özellikleri, elektronik, optik ve manyetik özelliklerini de belirlemektedir. Metal nanoparçacıklar kimyasal veya elektrokimyasal yöntemlerle elde edilmektedirler. Kimyasal indirgenmeye dayalı metal nanoparçacık eldesinde ortamda kalan indirgen maddenin fazlası ve yükseltgenme ürününün de uzaklaştırılması gerekir. Bu açıdan bakıldığında elektrokimyasal yöntemle daha saf metal parçacıklar elde edilebilmektedir. Ayrıca elektrokimyasal sentezde metal tabakalarının uygulanan potansiyele bağlı olarak tek veya daha çok tabaka şeklinde biriktirilmesi kontrol edilebilmektedir. Heterojen katalizde katalizörler küçük parçacıklar halinde tepkime ortamına konarak yüzey alanları büyütülür ve daha iyi bir tepkime verimi alınır.

Son zamanlarda metalik nanopartiküller malzemelerin aktivitelerini arttırmalarından dolayı elektrokatalizörler olarak oldukça dikkat çekmişlerdir (Zhang *et al.* 2007). Pt ve Pd oksijen indirgenme reaksiyonu (ORR) için kullanılan en yaygın elektrokatalizörlerdir. Ancak Pd, Pt ile karşılaştırıldığında ORR için daha çok kullanılan elektrokatalitik metaldir (Shao 2011). Pt'in yüksek maliyeti ve doğadaki miktarının sınırlı olması elektrokatalizör olarak Pd'u daha avantajlı yapmaktadır (Chen *et al.* 2005).

Geçiş metalleri içerisinde yer alan katalitik özelliği iyi bilinen bir başka metal bakırdır. Cu yüzeyinin grafen ile etkileşimi genellikle kimyasal buhar depozisyonu (CVD) tekniğinde incelenmiştir. Cu metalinin göstermiş olduğu bu katalitik etki elektrokimyasal indirgenmede de beklenmektedir. Bu nedenle Au elektrodun Pd ve Cu atomik tek tabakaları ile modifikasyonu sonucu GO'nin elektrokimyasal indirgenmesinde gösterecekleri katalitik etkinin incelenmesi hedeflenmiştir.

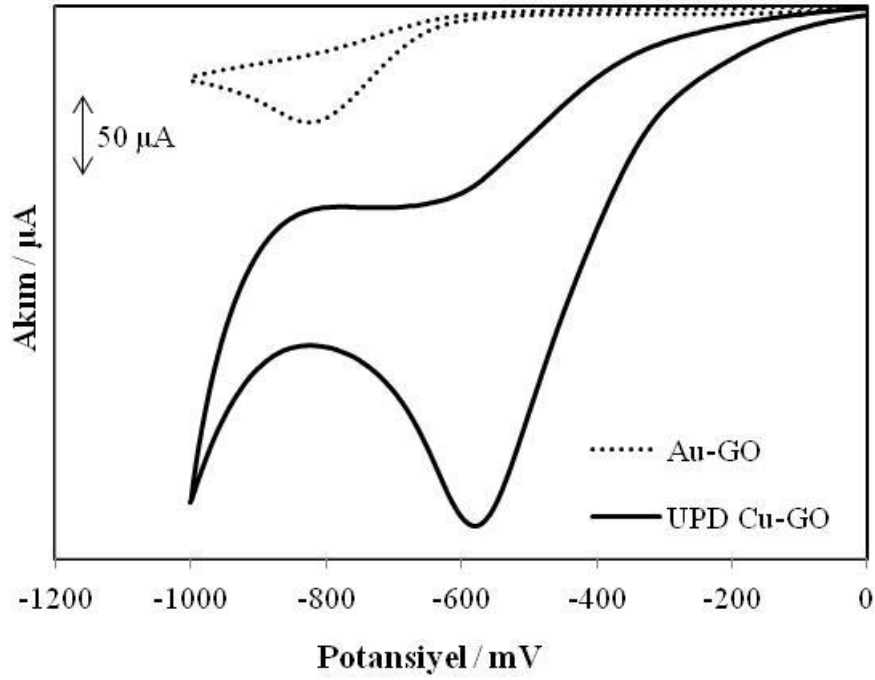
4.9.1. Cu metal tek tabakası ile modifiye edilmiş Au elektrotta GO'nin elektrokimyasal indirgenmesi

1,0 mM CuSO_4 ve 0,05 M H_2SO_4 ortamında Au elektrodun Cu'nun atomik tek tabakası ile modifiyesi için; +200 mV UPD biriktirme ve -50 mV yığın (bulk) modifikasyonu olarak seçilmiştir. Cu UPD tek tabakası ile modifiye edilen Au elektrodu (Au/Cu) GO süspansiyonundan GO'nin elektrokimyasal olarak indirgenmesinde kullanılmıştır. Elektrokimyasal davranışın belirlenmesi için Au elektrot tek tabaka Cu metal atomları UPD potansiyelinde modifiye edilmiş; sonrasında da GO'nin indirgenmesine ait voltamogramlar alınmıştır. Au/Cu elektrodun elektrolit (BG; GO içermeyen 0,1 M KNO_3) çözeltisi ile GO süspansiyonunda alınan voltamogramları karşılaştırılmıştır (Şekil 4.37). Au/Cu elektrodun GO süspansiyonundaki voltamogramında GO'nin doğrudan elektrokimyasal indirgenmesine ait geri dönüşümsüz tek bir pik görülmektedir.



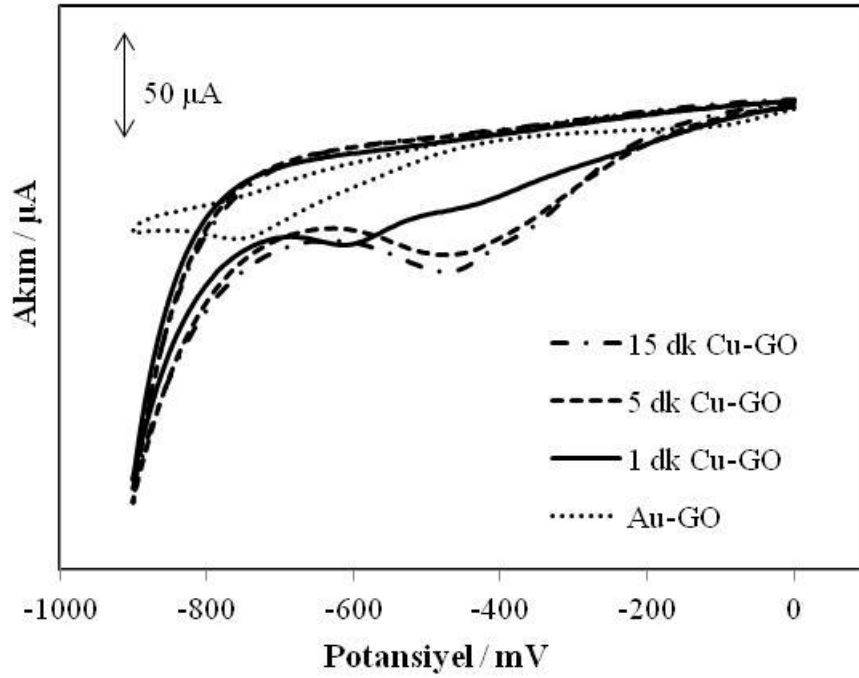
Şekil 4.37. UPD Cu modifiye edilmiş Au elektrodun GO'li ve GO'süz çözeltilerdeki voltamogramları. $\nu=100 \text{ mV.s}^{-1}$

Cu atomik tek tabakasının Au elektroda kazandırdığı katalitik özellikleri belirleyebilmek için GO süspansiyonunda Cu ile modifiye edilmiş ve modifiye edilmemiş Au elektrotların voltamogramları birlikte gösterilmektedir (Şekil 4.38). Bu voltamogramlar incelendiğinde Cu modifiye edilen elektrot için hem GO'ın indirgenme potansiyelinin yaklaşık olarak 200 mV daha pozitif kayması hem de pik akımındaki gözlenen yaklaşık 13 katlık bir artış dikkati çeken en önemli farklardır. Bu sonuçlardan çıplak Au elektrota göre pik potansiyelinin pozitif kayması yani indirgenmeyi gerçekleştirebilmek için daha az enerjiye ihtiyaç duyulması ve pik akımındaki artışın ise GO için elektroaktif türlerin daha hızlı bir indirgenme kinetiğine sahip olduğunu ifade eder.



Şekil 4.38. Cu metal tek tabakası ile modifiye edilmiş ve edilmemiş Au elektrotların GO çözeltisindeki elektrokimyasal davranışları. $v=100 \text{ mV.s}^{-1}$

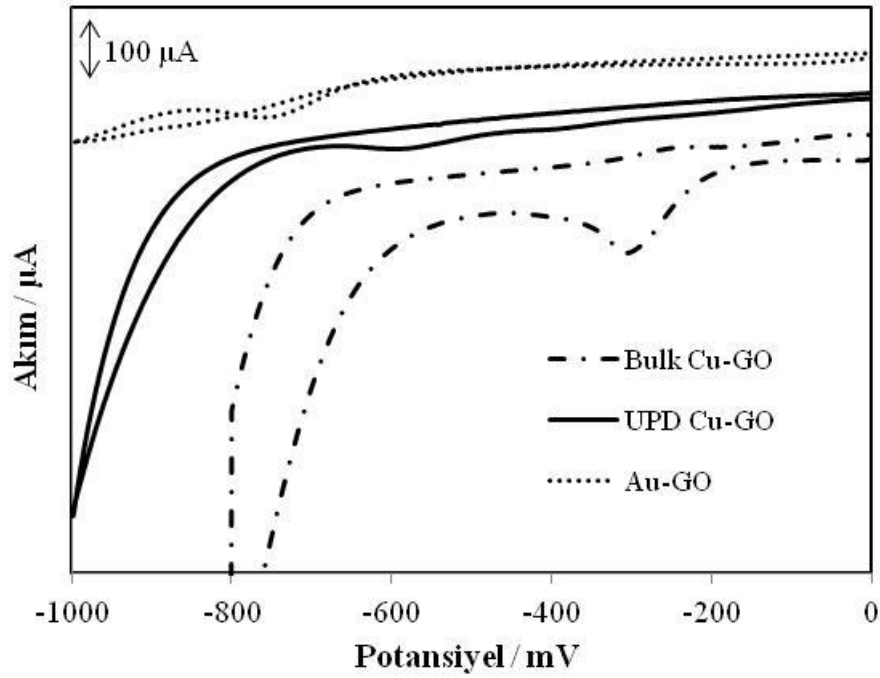
UPD tekniği ile elektrot yüzeyi başka bir metal atomik tek tabakası ile düzenli bir yapıda kaplanabilmektedir. UPD tekniğinde uygulanacak potansiyel ve biriktirilecek metal tek atomik tabaka ile sınırlı olmasına rağmen depozisyon süresi elektrot yüzeyinin homojen olarak her tarafının tamamen kaplanmasına yetecek kadar olmalıdır. Bu nedenle UPD potansiyelinde potansiyel uygulama süresi değişebilmektedir. Farklı UPD Cu biriktirme zamanları için GO içeren süspansiyonda alınan voltamogramlar Şekil 4.39’da verilmiştir. Bu voltamogramlar incelendiği zaman UPD potansiyelinde 5 dakikalık bir bekleme süresinin yeterli olduğu anlaşılmaktadır.



Şekil 4.39. Farklı sürelerde Cu biriktirilmiş Au elektrotların GO içeren süspansiyondaki voltamogramları. $v=100 \text{ mV.s}^{-1}$

UPD potansiyelinde Au elektrodun Cu tek tabakası ile modifikasyonun GO'ın elektrokimyasal indirgenmesini katalizlediği GO süspansiyonunda alınan voltamogramlardan açıkça görülmektedir. Cu atomik tek tabakaları hem indirgenme potansiyelinin pozitifte kaymasını hem de indirgenme reaksiyonunun hızlanmasını sağlamıştır. Cu atomik tek tabakası için gözlenen bu katalitik aktiviteden dolayı Cu metalinin yığın olarak Au üzerinde biriktirilmesinin katalitik olarak nasıl etki edeceği merak konusu olmuştur. Bunun için Au elektrot üzerinde Cu bulk depozisyonu -50 mV potansiyeli kullanılarak yığın olarak (çoklu tabaka) biriktirilmiştir.

Yığın ve atomik Cu tek tabakası ile modifiye edilmiş Au elektrot ve çıplak Au elektrot üzerinde GO'ın indirgenmesine ait voltamogramlar Şekil 4.40'ta birlikte gösterilmektedir. Cu tabaka sayısının artması ile GO'ın indirgenmesi daha az enerji gerektirdiği görülmektedir. Diğer bir değişle bulk Cu biriktirmesi GO'ın indirgenme potansiyelinin çok daha pozitifte kaymasına neden olmuştur.

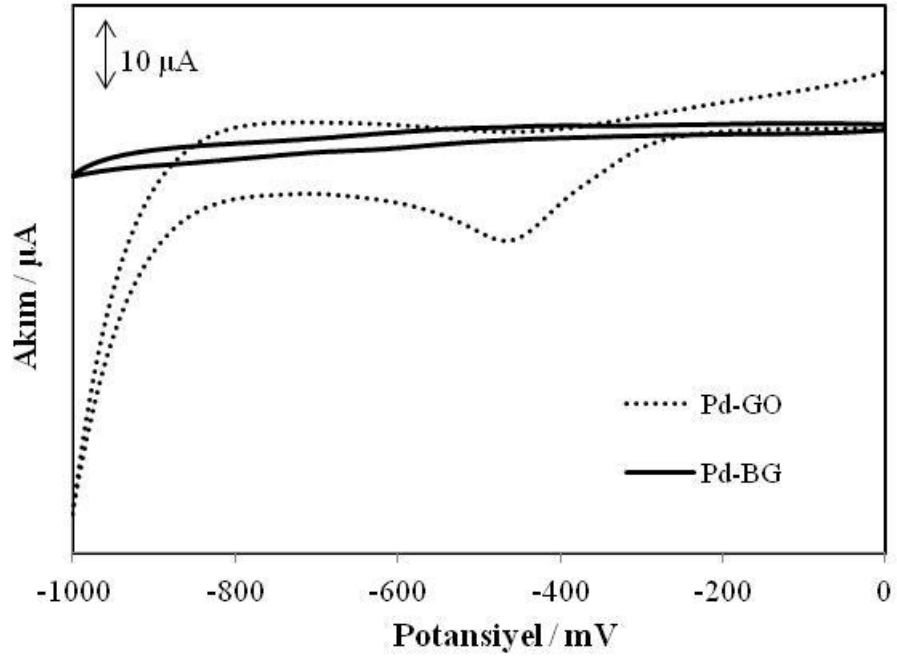


Şekil 4.40. UPD ve yığın Cu metal atomları ile modifiye edilmiş ve edilmemiş Au elektrotların GO çözeltisindeki voltamogramları. $v=100 \text{ mV.s}^{-1}$

Şekil 4.40'ta verilen voltamogramlar incelendiğinde yığın Cu metal atom tabakası ile modifiye edilmiş Au elektrot hem akımdaki artış hem de potansiyel değerinde pozitif kayma olarak avantajlı gibi görünmektedir. Ancak yığın Cu biriktirilmiş Au elektrotta hidrojen çıkış reaksiyonu oldukça baskındır. Ayrıca yığın biriktirme prosesi kontrol edilemeyen şekilde düzensiz tabaka oluşumuna sebep olmaktadır.

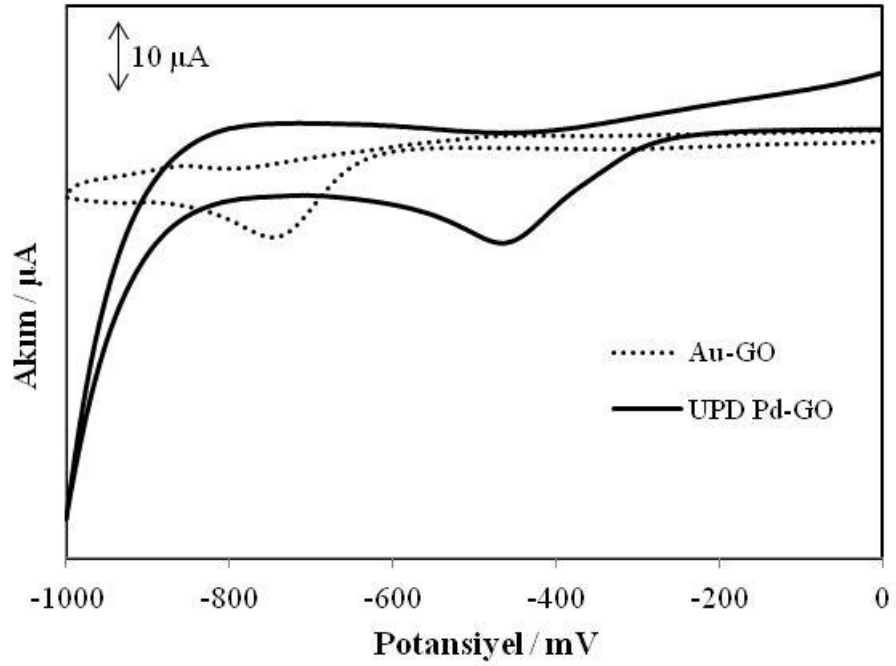
4.9.2. Pd metal tek tabakası ile modifiye edilmiş Au elektrotta GO'nin elektrokimyasal indirgenmesi

Pd atomlarının biriktirilmesi UPD pikinin gözlemlendiği potansiyel değeri olan +400 mV değerinde gerçekleştirilmiştir. Pd atomik tek tabakası ile kaplanmış Au elektrodun GO içeren ve içermeyen KNO_3 çözeltisindeki elektrokimyasal davranışı Şekil 4.41'de verilmiştir. Pd atomlarının yüzeyden sıyrılması için daha pozitif potansiyellere gidilmemiştir.



Şekil 4.41. Pd modifiye edilmiş Au elektrodun GO içeren ve içermeyen KNO_3 çözeltisindeki elektrokimyasal davranışı. $v=100 \text{ mVs}^{-1}$

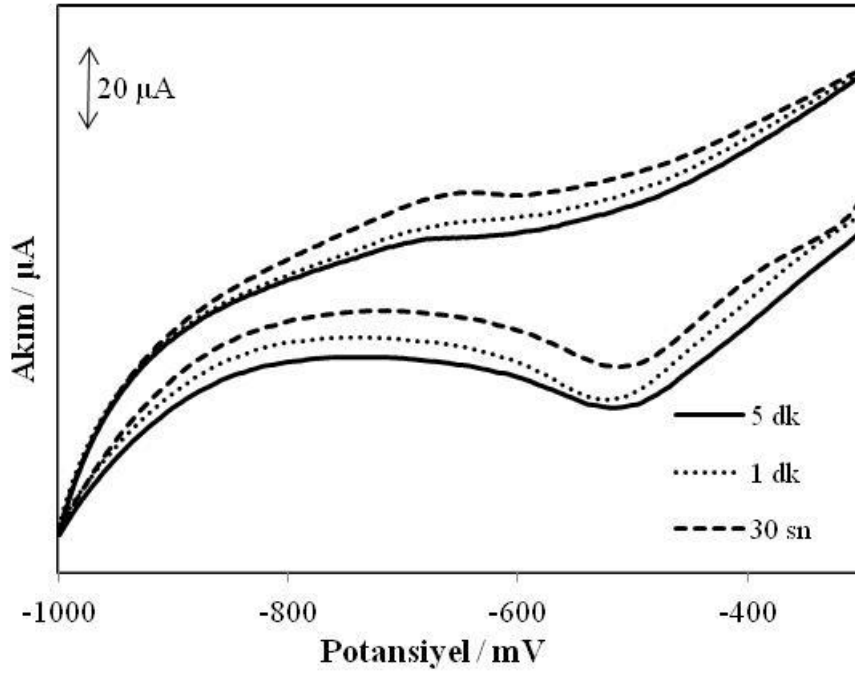
Pd modifiyesinin Au elektrodun elektrokatalitik özelliğini nasıl etkilediğini belirlemek için aynı şartlarda Pd ile modifiye edilmiş ve edilmemiş Au elektrotların GO süspansiyonundaki voltamogramları birlikte gösterilmiştir (Şekil 4.42).



Şekil 4.42. Çıplak Au ve tek tabaka Pd ile kaplı Au elektrodun GO çözeltisindeki elektrokimyasal davranışı. $v=100 \text{ mVs}^{-1}$

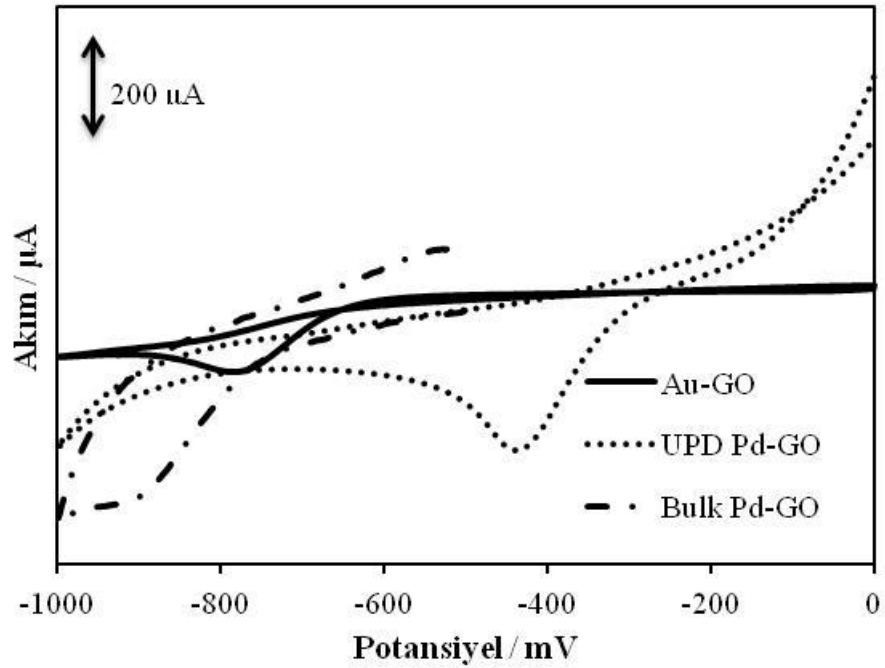
Şekil 4.42'deki voltamogram incelendiğinde GO'nin doğrudan elektrokimyasal indirgenmesine ait katodik pik Pd modifiye edilen Au elektrotta daha pozitif potansiyelde gerçekleşmektedir. Cu metal tek tabakasında olduğu gibi Pd metal tek tabakası da GO'nin doğrudan indirgenmesinde katalitik etkide bulunmaktadır.

Au elektrodun Pd metal tabakası ile tamamen kaplanma derecesine bağlı olarak GO'nin indirgenmesine etkisini incelemek için farklı zamanlarda Pd depozisyonu yapılmış ve GO süspansiyonundaki voltamogramları Şekil 4.43'te karşılaştırılmıştır. Pd biriktirilmesi tek tabaka olacak şekilde gerçekleştirildiği için pik akımında çok ciddi bir artış gözlenmemiştir.



Şekil 4.43. Farklı sürelerde Pd depozit edilmiş Au elektrotların GO süspansiyonunda alınan dönüşümlü voltamogramları. $v=100 \text{ mVs}^{-1}$

Ayrıca, Pd metali yığın depozisyon potansiyelinde Au elektrot yüzeyinde çoklu tabaka halinde biriktirilerek GO'nin indirgenmesi üzerine katalitik etkisi incelenmiştir. Bu amaçla yığın ve UPD Pd metaliyle modifiye edilmiş ve edilmemiş Au elektrotların GO süspansiyonundaki elektrokimyasal davranışları Şekil 4.44'te karşılaştırılmıştır. Cu metalinin yığın birikmesinin aksine Pd metalinde yığın birikme, indirgenme pik potansiyelinin daha negatife kaymasına neden olmuştur. Cu metali için gözlenmeyen bu negatife kayma durumu yığın Pd biriktirilmesinin GO'nin elektrokimyasal olarak indirgenmesinin daha fazla enerji harcanması ile gerçekleşebileceğini ifade etmektedir. Ayrıca bu durum tek tabakanın katalitik açıdan daha uygun olduğunu göstermektedir.



Şekil 4.44. UPD ve yığın Pd modifiye edilmiş ve edilmemiş Au elektrotların GO süspansiyonundaki voltamogramları. $\nu=100 \text{ mVs}^{-1}$

Hem Cu hem de Pd metal tek tabakalarının Au elektrot yüzeyinde biriktirilme şartları optimize edilmiştir. Bu amaçla Cu modifiyesi 1,0 mM CuSO_4 içeren 0,05 M H_2SO_4 çözeltisinde +200 mV sabit potansiyelin 30 sn uygulanması ile gerçekleştirilmiştir. Pd modifiyesi ise 2,0 mM $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ içeren 0,1 M HCl çözeltisinde +400 mV sabit potansiyelin 30 sn uygulanması ile yapılmıştır. UPD metal tek tabakası ile modifiye edilmiş Au elektrodun GO'nin elektrokimyasal indirgenmesine kazandırdığı katalitik özellikler voltametrik olarak incelenmiştir. Cu ve Pd metal tek tabakaları kendi içerisinde ayrı ayrı Au elektrot ile karşılaştırılmış ve GO'e ait indirgenme için hem pik akımının artması hem de pik potansiyelinin daha pozitif değerlere kayması, Cu ve Pd atomik tek tabakalarının elektrokimyasal indirgenme üzerinde katalitik etki gösterdiği belirlenmiştir. Bu metal tek tabakaları birbirleri ile karşılaştırıldığında ise Pd tek tabakalarının Cu tek tabakalarına göre pik potansiyelini daha pozitif potansiyellere kaydıracağı görülmektedir. Pd modifiye edilmiş Au elektrot ile Cu modifiye edilmiş Au elektrodun pik potansiyelleri arasındaki fark 120 mV'dur. Ancak Cu tek tabakasında gözlenen pik akımının şiddeti Pd modifiye edilmiş Au elektrottan oldukça fazladır. Bu

durumda ise Cu metal tek tabakasının GO indirgenme kinetiğini hızlandırdığı söylenebilir.

4.10. Metal Atomik Tek Tabakaları ile Modifiye Edilen Au Elektrotta GO'in İndirgenme Ürününün Karakterizasyonu

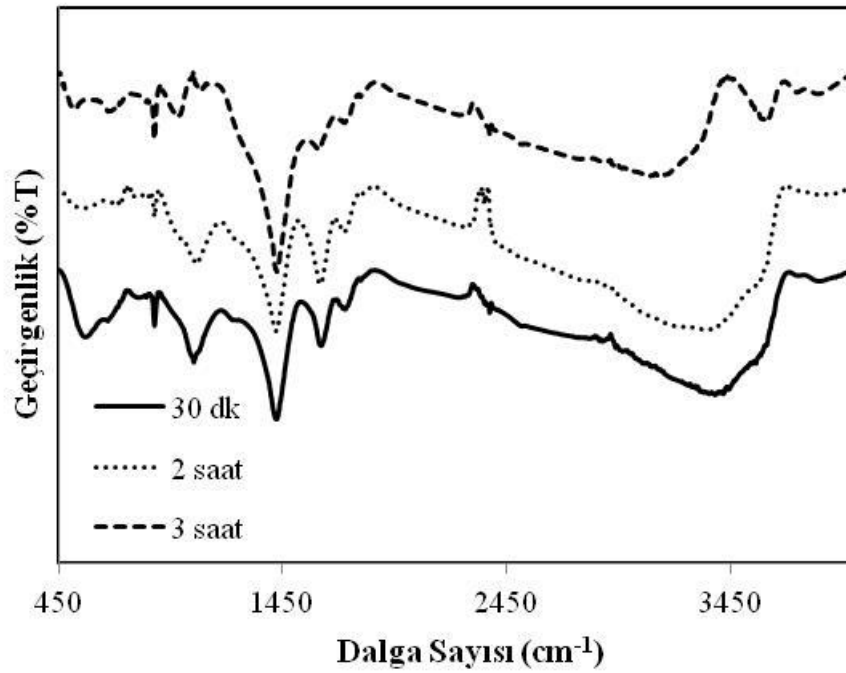
Metal tek tabakaları ile modifiye edilmiş Au elektrotta gerçekleştirilen GO'in doğrudan indirgenmesi ile elde edilen ERGO yapılarının karakterizasyonu her metal için ayrı ayrı incelenmiştir. Metal tek tabakaları kullanılarak ERGO elde edebilmek için Au elektrot UPD tekniği kullanılarak metal tek tabakası ile modifiye edilmiş, sonrasında GO süspansiyonunda -600 mV sabit potansiyelde GO indirgenmiştir. Modifiye elektrotlar ile sentezlenen ERGO'nun karakterizasyonu FTIR ve XRD teknikleri ile gerçekleştirilmiştir.

4.10.1. Au/Cu elektrotta GO'in indirgenme ürününün karakterizasyonu

Cu modifiye Au elektrot kullanılarak GO'nun doğrudan elektrokimyasal indirgenmesi sırasında elektrolit ortamında ERGO yapılarının oluşumu incelenmiştir. Ayrıca elektrot yüzeyi üzerinde Au-Cu-grafen kompozitlerin sentezi de ilerleyen bölümde incelenmiştir.

Au/Cu elektrot ile GO'nun elektrokimyasal indirgenmesi sırasında indirgenme zamanına bağlı olarak ERGO örnekleri alınmıştır. Süspansiyon ortamında oluşan ERGO yapıları spektroskopik olarak FTIR spektroskopisi kullanılarak karakterize edilmiştir. Zamana bağlı olarak alınan FTIR spektrumları Şekil 4.45'te verilmiştir. Bu spektrumlara göre GO yapısında bulunan $\sim 1730\text{ cm}^{-1}$ 'de karboksil, $\sim 3420\text{ cm}^{-1}$ 'de hidroksil ve $\sim 1250\text{ cm}^{-1}$ 'de epoksi gibi fonksiyonel gruplara ait olan IR pikleri zamanla azalmakta iken diğer taraftan yaklaşık 1450 cm^{-1} 'de sp^2 hibritinin aromatikliğinden kaynaklı grafen iskeletine ait olan pikin şiddetinde artış görülmektedir. Alınan FTIR spektrumuna göre özellikle yapısal oksijen içeren fonksiyonel gruplarda meydana gelen değişim GO yapısının grafen iskeleti oluşturmak üzere indirgenmeye uğradığını göstermektedir. GO'nun

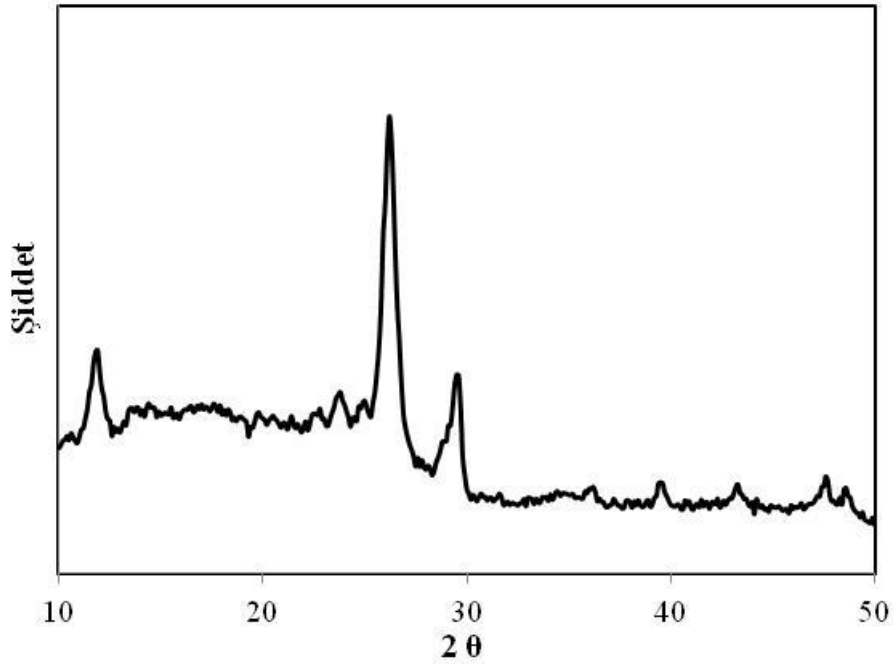
elektrokimyasal indirgenmesi esnasında elektroliz zamanının artmasına bağlı olarak bu yapısal değişiklik kontrol edilebilmektedir. 30 dakika elektroliz işleminde ortamda karboksil ve hidroksil gruplarının mevcut bulunması indirgenmenin kısmen gerçekleşebileceğini ve ortamda hem ERGO hem de GO yapısının bir arada bulunabileceğini ifade etmektedir.



Şekil 4.45. UPD Cu modifiye edilmiş Au elektrotta GO'nin zamana bağlı indirgenmesinin IR spektrumları

GO indirgenmesinde indirgenmenin tespiti için oldukça sık kullanılan tekniklerden birisi de XRD spektrumudur. Bu spektrumda GO'nin elektrokimyasal indirgenmesi sonucu grafen yapısının oluşması nedeni ile $2\theta=26^\circ$ değerinde pik ortaya çıkmaktadır. İndirgenmenin ilk aşamasının tespiti için UPD Cu modifiye edilmiş Au elektrot ile kısa süreli (30 dakika) indirgenme yapılmış ve indirgenme ürününün XRD spektrumu Şekil 4.46'da gösterilmiştir. Bu kısa elektroliz işleminden dolayı ortamda hala indirgenmemiş GO bulunduğu için yaklaşık 11° kırınım açısında GO piki belirlenmiştir. Alınan XRD spektrumunda ERGO yapısından farklı olarak $29,5^\circ$ kırınım açısında gözlenen pikin ise interkalasyon (araya ekleme) gibi durumlarda zarar görmüş grafitik yapılarda olduğu

gözlenmiştir. Yani grafitik yapıların farklı tabakalar arası mesafeye sahip olan bir başka formuna karşılık gelmektedir (Zuo, 2010).

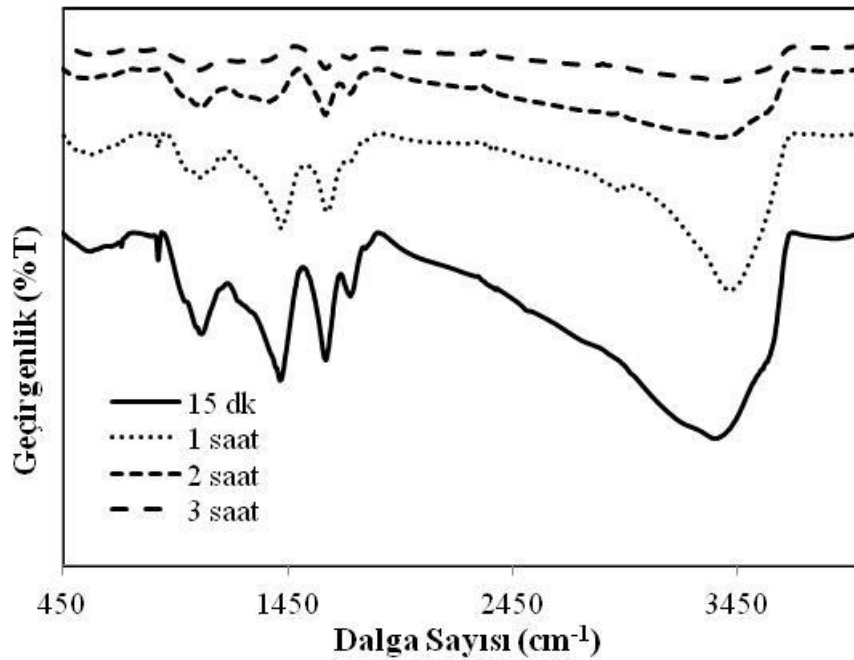


Şekil 4.46. UPD Cu modifiye Au elektrotta gerçekleştirilen GO indirgenme ürününün XRD spektrumu

Au/Cu elektrotta gerçekleştirilen GO'nin elektrokimyasal indirgenmesi sonucu elde edilen ERGO yapısının indirgenmemiş GO'ten yapısal olarak farklı olduğu FTIR ve XRD spektrumlarında belirlenmiştir. Modifiye edilmiş ve edilmemiş Au elektrotlar karşılaştırıldığında; her iki elektrot malzemesi için elde edilen ERGO yapıları oldukça benzerdir. Ancak Au/Cu elektrot kullanılarak ERGO'nin sentezlenmesi için uygulanması gereken potansiyelin daha düşük olması Au elektrodun modifikasyonunu avantajlı kılmaktadır. İndirgenme ürününün karakterizasyonunda ise elektroliz zamanının bir fonksiyonu olarak indirgenme aşaması incelenmiştir. Modifiye edilmemiş Au elektrot ile karşılaştırıldığında ise grafitik yapıya dönüşümün daha baskın olması yine Cu tek tabakası ile modifikasyonu avantajlı hale getirmektedir.

4.10.2. Au/Pd elektrotta GO'n indirgenme ürününün karakterizasyonu

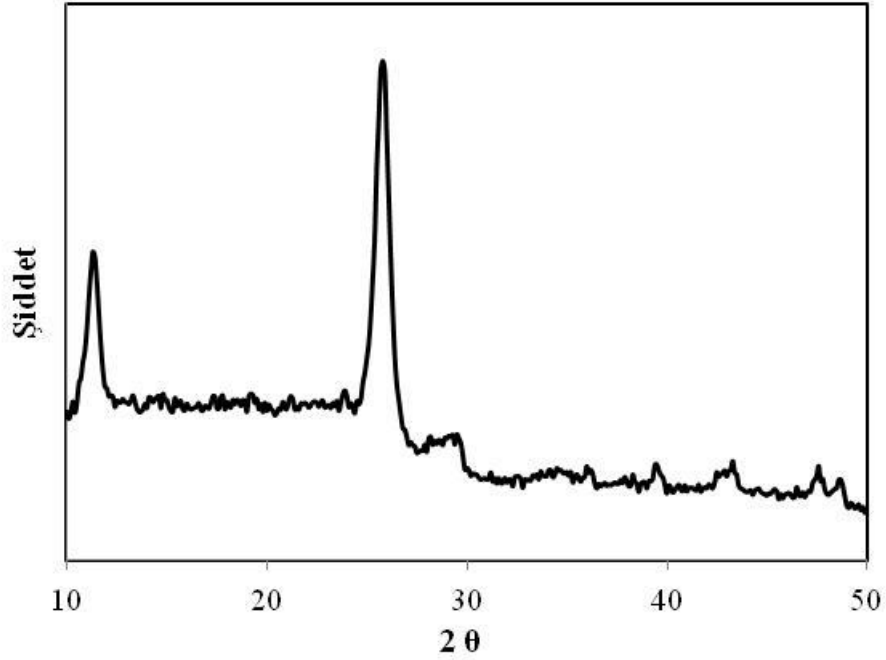
GO'n elektrokimyasal indirgenmesine katalitik etkide bulunması beklenen ikinci metal palladyumdur. Bu amaçla Au elektrot yüzeyinde Pd biriktirildikten sonra (Au/Pd elektrotta) GO'n elektrokimyasal indirgenmesi gerçekleştirilmiştir. Elde edilen ERGO yapısının karakterizasyonunda FTIR ve XRD teknikleri kullanılmıştır. Au/Pd elektrotta indirgenme zamanına bağlı olarak FTIR spektrumları alınmıştır (Şekil 4.47). FTIR spektrumu incelendiğinde zamanla GO yapısında bulunan C=O çift bağına ve O-H bağına ait olan gerilme pikleri elektroliz zamanına bağlı olarak gözden kaybolmaktadırlar.



Şekil 4.47. Au/Pd elektrot yüzeyinde zamanla GO indirgenmesine ait IR spektrumu

GO'ten elde edilen ERGO yapısının karakterizasyonu için kullanılan ikinci teknik XRD spektroskopisidir. Au/Pd elektrot kullanılarak gerçekleştirilen indirgenmede -800 mV sabit potansiyelde 1 saat süreyle elektroliz işlemi gerçekleştirilmiştir. İndirgenmiş ürünün alınan XRD spektrumunda ortamda indirgenmeden kalan GO türlerinin

bulunmasından dolayı GO'ye ait XRD kırınım piki görülmektedir. Yine GO'ten ERGO yapısının oluşmasına bağlı olarak 26° 'de bir kırınım piki elde edilmiştir.



Şekil 4.48. Au/Pd elektrotta GO'in indirgenme ürününün XRD spektrumu

Şekil 4.48'de alınan XRD spektrumu incelendiğinde modifiye elektrotlar arasında FTIR spektroskopisindeki benzer bir davranış gözlenmektedir. FTIR spektrumunda olduğu gibi Au/Pd elektrotta Au/Cu elektrot ile karşılaştırıldığında daha uzun süre elektroliz işlemi yapılmış ve uzun süreli elektrolize rağmen benzer ERGO yapısı elde edilmiştir. Her iki modifiye elektrot için ERGO yapısının oluşma şartları FTIR ve XRD spektrumları sayesinde belirlenebilmiştir.

4.11. Altın-Metal-Elektrokimyasal İndirgenmiş Grafen Oksit Nanokompozitlerinin Elektrokimyasal Sentezi

Modifiye elektrotlar kullanılarak elektrokimyasal indirgenmiş grafen oksit (ERGO) yapıları hem süspansiyon ortamında hem de elektrot malzemesi yüzeyinde oluşturulabilmektedir. Au elektrot yüzeyinde metal tek tabakalarının biriktirilmesinden

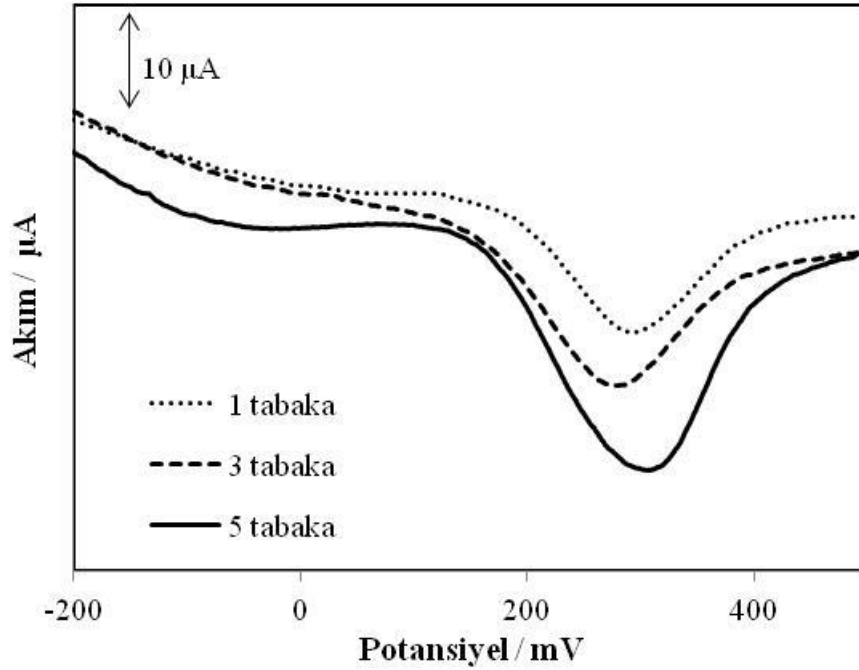
sonra GO süspansiyonunda doğrudan indirgenme yapılması sayesinde yüzeyde metal-ERGO kompozitlerinin sentezlenmesi hedeflenmiştir.

4.11.1. Altın-Bakır-ERGO nanokompozitlerinin elektrokimyasal sentezi

Au yüzeyinde Cu-elektrokimyasal indirgenmiş grafen oksit (Cu-ERGO) nanokompozitlerinin sentezlenmesi için elektrot önce UPD potansiyelinde Cu tek tabakası ile modifiye edilmiştir. Bunun için Cu tek tabakası 2 mM CuSO₄ içeren 0,05 M H₂SO₄ çözeltisinde Au elektrot yüzeyine +200 mV sabit potansiyelde 30 sn depozit edilmiştir. Daha sonra GO içeren 0,1 M KNO₃ çözeltisinde -600 mV sabit potansiyelde 30 sn GO indirgenmesi ile Cu-ERGO tabakalı kompozit yapı oluşturulmuştur. (-Cu-ERGO-) tabaka sayısı depozisyon işlemlerinin dönüşümlü olarak tekrarlanması ile arttırılmıştır. Bu sayede sandviç yapı olarak bilinen tabakalı [(-Cu—ERGO-)_n] kompozitleri elde edilmiştir.

Au elektrot yüzeyinde oluşturulan [(-Cu—ERGO-)_n] tabakalı yapılarının elektrot malzemesinde büyümesinin kontrolü için en uygun yöntem yüzeydeki metal tabakasının doğrusal taramalı voltametri (LSV, linear sweep voltametri) tekniği ile yüzeyden sıyrılmasının tespit edilmesidir. Bu amaçla elektrot yüzeyinde tabaka sayısı kontrollü olarak arttırıldığında, Cu-ERGO kompozitleri için Cu metalinin sıyrılma potansiyel aralığı incelenmiştir. LSV tekniğinde elektrot malzemesine doğrusal uygulanan potansiyelin fonksiyonu olarak akım davranışı incelenmektedir. Elde edilen voltamogramda pik altında kalan alanın yüke eşit olduğu bilinmektedir. Faraday kanunları doğrultusunda da yük madde miktarı ile orantılıdır. Elektrot yüzeyinde büyütülen kompozit malzeme için artan tabaka sayısına bağlı olarak madde miktarının yani pik altındaki alanın artması beklenmektedir. Kompozit malzemede Au elektrot yüzeyine sırası ile Cu ve ERGO biriktirilmiş sonrasında kompozit üzerine metalik Cu depozit edilmiştir. [(-Cu—ERGO-)_n] kompozitleri 1, 3 ve 5 tabaka olacak şekilde elektrot yüzeyinde biriktirilmiş sonrasında depozit edilen metalik Cu tabakasının elektrot yüzeyinde sıyrılması LSV grafikleri ile incelenmiştir (Şekil 4.49). Şekil 4.49’da alınan voltamogramlarda kompozit malzemenin tabaka sayısının artmasına bağlı olarak

pik akımı altında kalan alan da doğrusal olarak artmıştır. Bu voltametrik sonuç tabakalı bir şekilde elektrot yüzeyinde $[(-\text{Cu—ERGO-})_n]$ kompozitlerinin sentezlenebileceğini göstermektedir.

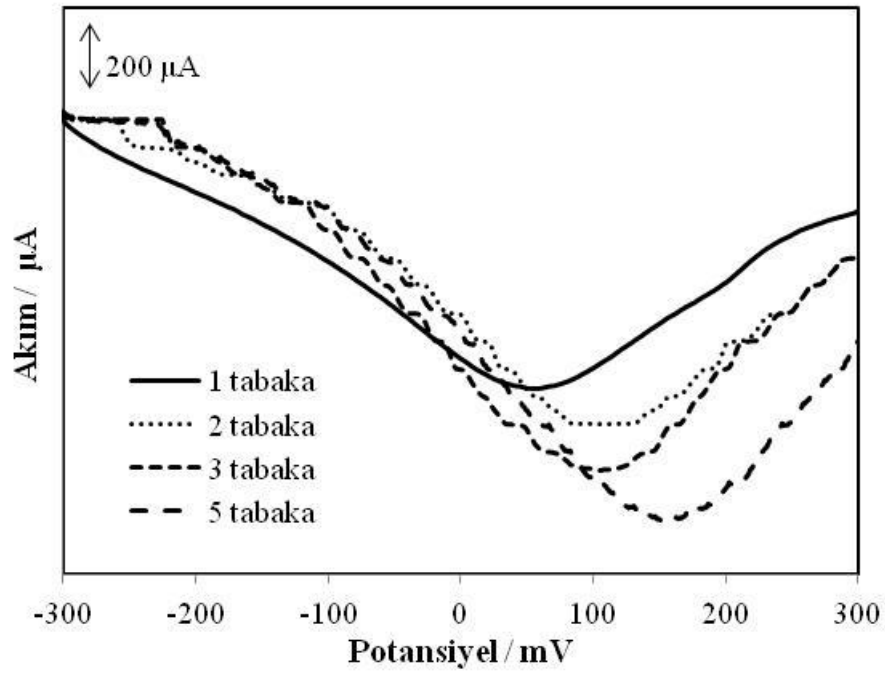


Şekil 4.49. Tabakalı $[(-\text{Cu—ERGO-})_n]$ nanokompozitinin Au elektrot yüzeyinde birikmesine ait sıyırılma voltamogramları

4.11.2. Altın-Palladyum-ERGO nanokompozitlerinin elektrokimyasal sentezi

$[(-\text{Cu—ERGO-})_n]$ kompozit yapılarında olduğu gibi Au elektrot öncelikle Pd tek tabakası ile modifiye edilmiş; sonrasında da elektrot yüzeyinde tabaka-tabaka indirgenmiş grafen oksit (Pd-ERGO) kompozitinin oluşturulması hedeflenmiştir. Bu amaçla Au elektrot 2 mM $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ tuzunun 0,1M HCl içindeki çözeltisinde +400 mV sabit potansiyelde 1 dakika süre ile Pd tek tabakası ile modifiye edilmiştir. Au/Pd elektrot kullanılarak GO süspansiyonundan -600 mV sabit potansiyelin 1 dakika süre ile uygulanması sayesinde elektrot yüzeyinde Pd-ERGO kompozitinin oluşması sağlanmıştır. Bu işlemin sıralı bir şekilde tekrar edilmesi ile tabakalı $[(-\text{Pd—ERGO-})_n]$ sandviç yapılarının sentezlenmiştir. $[(-\text{Cu—ERGO-})_n]$ kompozitinde olduğu gibi $[(-\text{Pd—ERGO-})_n]$ kompozitinde de yüzeyde film büyümesinin tespiti için LSV ölçümü

alınmıştır (Şekil 4.50). $[(-\text{Cu—ERGO-})_n]$ kompozitindeki gibi artan tabaka sayısına bağlı olarak pik akımı altında kalan alan yani yük artmaktadır. $[(-\text{Pd—ERGO-})_n]$ kompozitinde farklı olarak artan tabaka sayısına göre sıyrılma potansiyelinde kayma meydana gelmektedir. Bu durum kompozit malzemenin tabaka sayısına bağlı olarak elektrot yüzeyinde yeni ve farklı yüzey oluşturduğunu ifade edebilmektedir.



Şekil 4.50. Tabakalı $[(-\text{Pd—ERGO-})_n]$ nanokompozitlerinin Au elektrot yüzeyinde büyümesine ait sıyrılma voltamogramları

$[(-\text{Cu—ERGO-})_n]$ ve $[(-\text{Pd—ERGO-})_n]$ kompozitlerine ait alınan LSV ölçümleri her iki metal-grafen kompozitinin de elektrokimyasal yöntem ile başarı bir şekilde büyütüldüğünü göstermektedir. Ayrıca tabakalı bir şekilde sandviç metal-grafen kompozit yapılarının sentezlenebileceği ve sentezlenen bu kompozitlerin tabaka sayısına bağlı olarak yüzeyde biriken miktarının kontrol edilebileceği belirlenmiştir.

4.12. Altın-Metal-ERGO Nanokompozitlerinin Karakterizasyonu

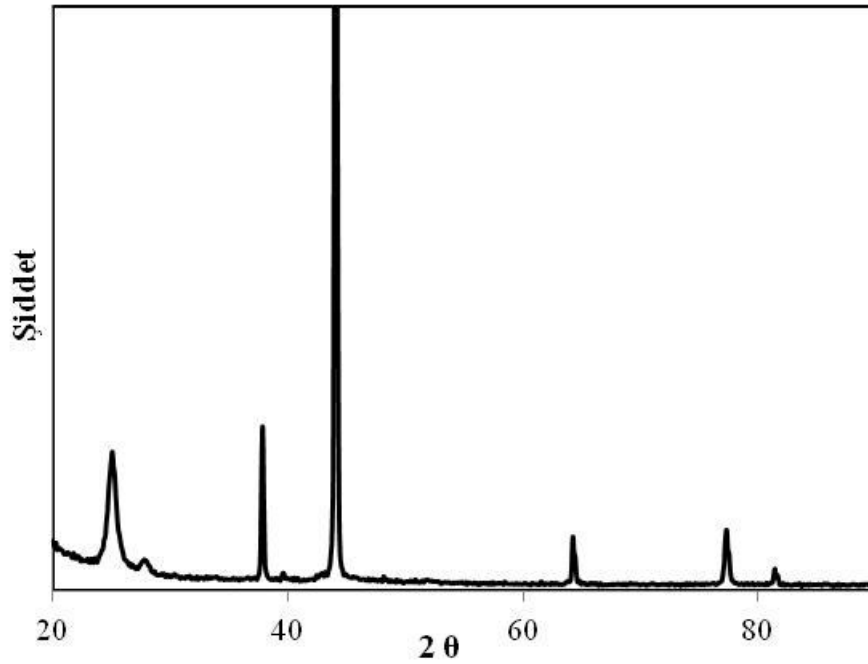
Au elektrot yüzeyinde sentezlenen $[(-\text{Cu—ERGO-})_n]$ ve $[(-\text{Pd—ERGO-})_n]$ nanokompozitlerinin yapısal ve analitik karakterizasyonları için XRD, EDS, XPS ve Raman spektroskopisi; morfolojik karakterizasyonları için STM ve SEM teknikleri kullanılmıştır. Yapılan karakterizasyon işlemlerinde sentezlenen kompozit yapılarda hem grafen hem de metal tabakasına ait karakteristik pikler araştırılmıştır.

4.12.1. $[(-\text{Cu—ERGO-})_n]$ nanokompozitlerinin karakterizasyonu

4.12.1.a. $[(-\text{Cu—ERGO-})_n]$ nanokompozitlerinin spektroskopik karakterizasyonu

a. $[(-\text{Cu—ERGO-})_n]$ Nanokompozitlerinin XRD Analizi

$[(-\text{Cu—ERGO-})_n]$ kompozitleri için alınan XRD spektrumu Şekil 4.51’de verilmiştir.



Şekil 4.51. 100 tabaka $[(-\text{Cu—ERGO-})_n]$ kompozitlerin XRD spektrumu

Şekil 4.51’de verilen spektrum incelendiğinde zaman yaklaşık 25°’de grafen kristal örgüsü kırınım piki görülmektedir. Metalik Cu’a ait XRD kırınım pikleri ise literatürde 43,3; 50,4 ve 74,1°’lerde görülmektedir (Qian *et al.* 2012). Bu kompozitlerin alınan XRD spektrumunda Cu kristal yapısının seçici olarak 43,3°’de bulunan Cu (111) yapısını tercih ettiği belirlenmiştir. Ayrıca bu spektrumda alttaştan kaynaklanan 38,2; 44,4 ve 77,5° kırınım pikleri de mevcuttur. Grafen-metal kompozitlerde grafen yüzeyinde metal partikülleri depozit edildiğinde grafen yapıları birbirlerinden uzaklaştığı için grafene ait XRD kırınım pik şiddeti azalmaktadır (Chen *et al.* 2011). XRD kırınım pik şiddetindeki bu azalış [(-Cu—ERGO-)_n] kompozitinde de gözlenmiştir.

XRD spektrumunda 43,3°’de gözlenen Cu (111) piki kullanılarak Scherrer denklemi kullanılarak Cu metal nanopartiküllerinin partikül boyutu hesaplanabilir:

$$d = \frac{0,9 \lambda}{\beta_{1/2} \cos \theta}$$

Bu denklemde d ortalama partikül boyutu (nm), λ X-ray kaynağı olarak kullanılan ışığın dalga boyu (1,5418 Å), $\beta_{1/2}$ kırınım pikinin yarı pik genişliğinin θ cinsinden açısıdır. Scherrer eşitliğinden faydalanılarak [(-Cu—ERGO-)_n] kompoziti için Cu metal nanopartiküllerinin boyutu 21,6 nm olarak hesaplanmıştır.

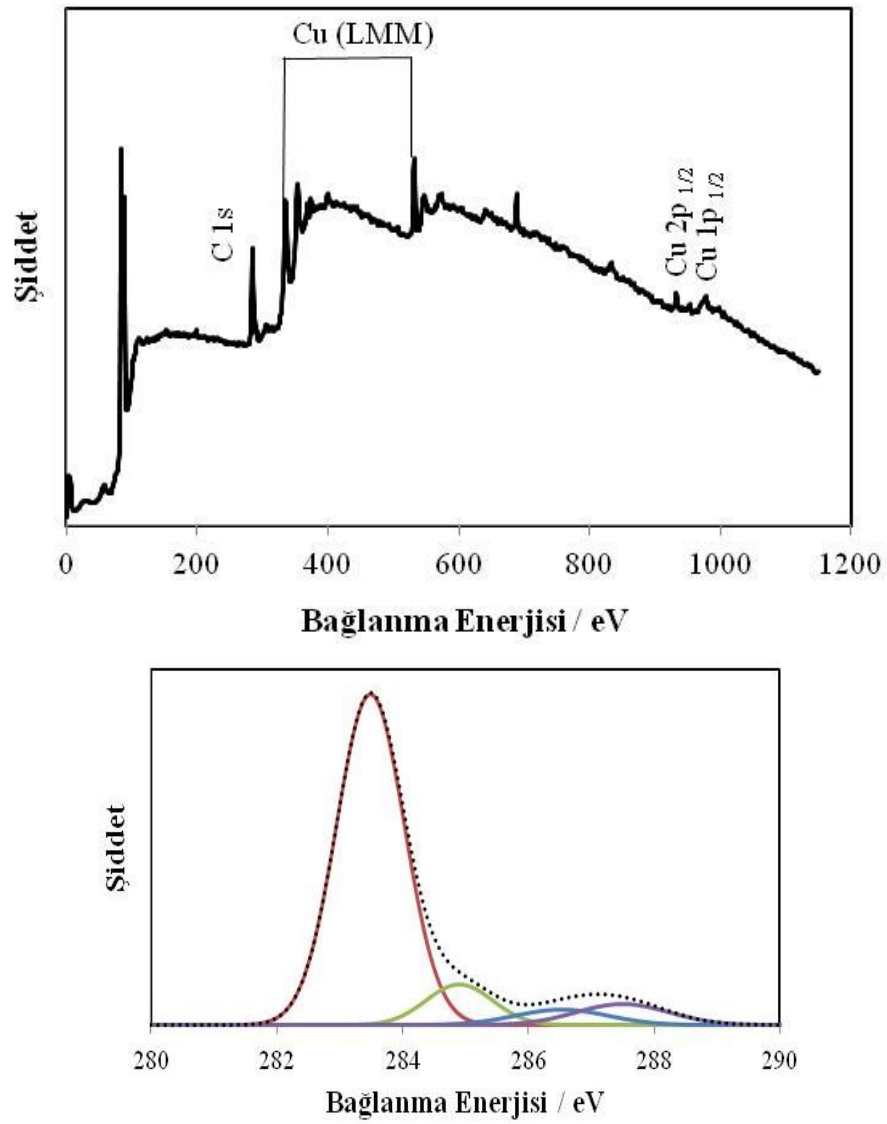
[(-Cu—ERGO-)_n] kompozitine ait XRD spektrumuna göre Au elektrot yüzeyinde hem Cu metal yapısı hem de grafen yapısı tespit edilmiştir. Bu sonuçlar elektrokimyasal olarak Au yüzeyinde [(-Cu—ERGO-)_n] kompozitlerinin büyütüldüğünü göstermektedir.

b. [(-Cu—ERGO-)_n] nanokompozitlerinin XPS analizi

Kompozit yapılarının en önemli analitik karakterizasyon tekniklerinden birisi de XPS analizidir. XPS analizinde numune üzerine gönderilen X-ışını ile kompozit malzemede bulunan metal ve ERGO yapılarının bağlanma enerjileri ölçülmüştür. Yani XPS

spektrumunda gözlenen eV değerleri metal/metal oksit veya karbon/karbonil gibi yapısal farklılığı anlamamızı sağlar. $[(-\text{Cu—ERGO-})_n]$ kompoziti için XPS spektrumunda beklenen pikler iki temel kısımda incelenebilir. İlk bölge karbon bölgesi olmalıdır. Bu bölge GO yapısındaki oksijen içeren fonksiyonel grupların indirgenmesinin tespiti için önemlidir. İkinci bölge yüzeyde Cu metal partiküllerinin bulunması gerektiği için metalik Cu yapısına ait olmalıdır. $[(-\text{Cu—ERGO-})_n]$ kompoziti için alınan XPS spektrumu (Şekil 4.52) incelendiğinde Cu elementine ait farklı orbitallerde bulunan elektronların enerji seviyeleri farklı bölgelerde pik vermektedirler (Gao *et al.* 2010). Özellikle 932 eV bölgesinde gözlenen Cu_{2p3} piki metal yapısına karşılık gelmektedir. Metalik Cu'nın oksit yapısında olması halinde yani Cu'nın (+2) oksidasyon basamağında bulunması pikin daha yüksek eV değerlerine kaymasına neden olmaktadır. Ayrıca grafen temelli kompozit yapısı olduğu için karbon atomuna ait pik de XPS spektrumunda görülmektedir. Karbon yapısına ait pik bölgesi genişletildiğinde karbonil, hidroksi ve epoksi gibi fonksiyonel grupların indirgenmesi sonucu $\text{C}=\text{C}$ bağ yapısına karşılık görülen 285 eV değerindeki pik baskın görülmektedir.

$[(-\text{Cu—ERGO-})_n]$ kompozitinde karbon bölgesine ait XPS spektrumu Origin 8 grafik programı kullanılarak Gaussian fit yardımı ile bileşenlerine ayrılması sonucu karakterize edilmiştir. Modifiye edilmemiş Au elektrotta elde edilen ERGO yapısı ile $[(-\text{Cu—ERGO-})_n]$ kompozitindeki karbon yüzdeleri karşılaştırıldığında kompozit malzemede sp^2 hibritine ait yüzdesel oranındaki artış dikkati çekmektedir. Cu tek tabakalarının GO indirgenmesindeki katalitik etkisinden dolayı $[(-\text{Cu—ERGO-})_n]$ kompozitindeki karbonil ve epoksi gruplarının yüzdesel dağılımları oldukça azalmıştır.

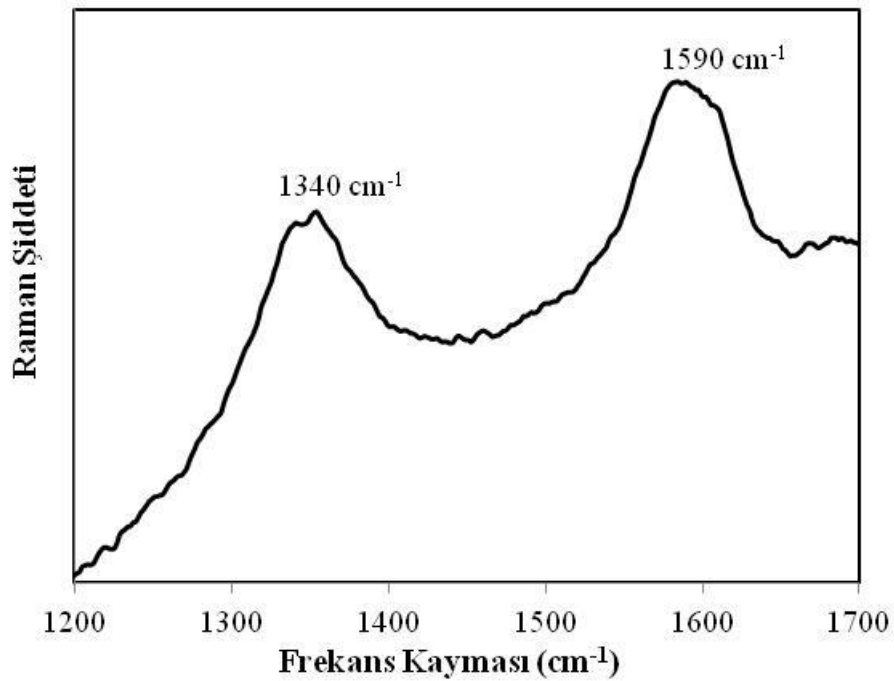


Bağ Yapısı		sp ²	sp ²	C-OH	C-epoxy ether	C=O
Au-ERGO	Bağlanma Enerjisi	284.7	-	285.5	286.5	287.7
	Yüzdesi	45.3		14.8	9.3	6.4
Cu-ERGO	Bağlanma Enerjisi	284.4	284.9	-	286.5	287.4
	Yüzdesi	78.2	9.5	-	5.4	6.9

Şekil 4.52. Cu-ERGO kompoziti için alınan XPS spektrumu ve C_{1s} yüzde dağılımları

c. [(-Cu—ERGO)-]_n nanokompozitlerinin Raman analizi

Grafen temelli malzemeler için en önemli analiz metotlarından birisi de Raman spektroskopisidir. Özellikle saf grafit yapısından farklı olarak D bandında meydana gelen değişimler yapısal kusurlarda meydana gelen değişimler ve G bandına oranlanması ile daha küçük boyutlu/düzenli yapılar hakkında bilgi vermektedir. [(-Cu—ERGO)-]_n kompoziti için alınan Raman spektrumu Şekil 4.53'te verilmiştir.



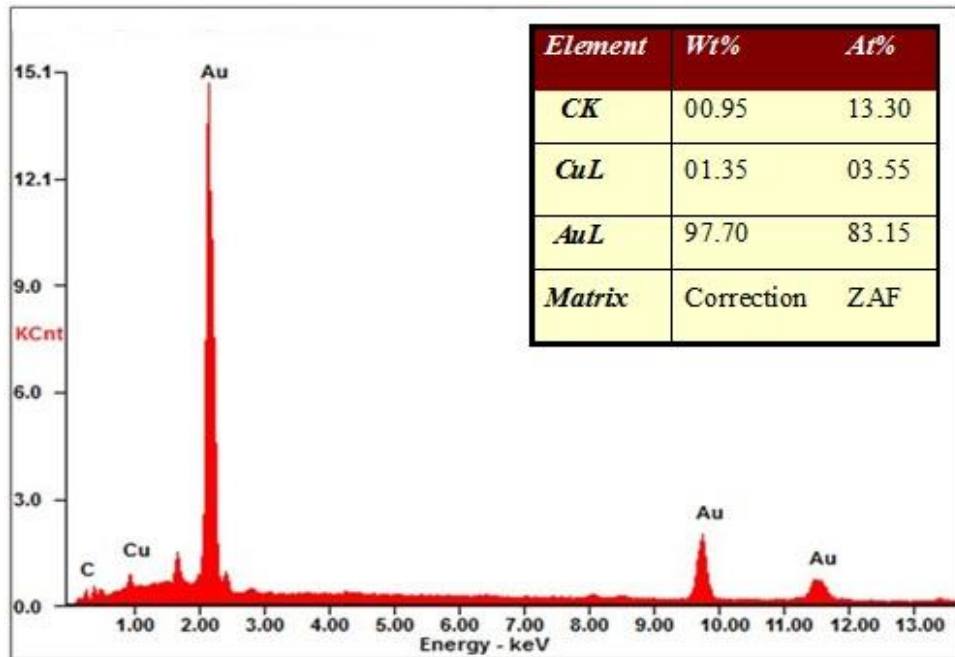
Şekil 4.53. [(-Cu—ERGO)-]_n nanokompozitine ait Raman spektrumu

[(-Cu—ERGO)-]_n kompozitine ait alınan Raman spektrumunda; modifiye edilmemiş Au elektrotta sentezlenen ERGO yapısında 1337 cm⁻¹'de olan D bandı kompozit malzemede 1340 cm⁻¹ frekans değerine kaymıştır. ERGO için 1594 cm⁻¹'de bulunan G bandı ise 1590 cm⁻¹'ye kaymıştır (Gao *et al.* 2010). Kompozit malzemede Cu metal parçacıkları grafen örgü yapısına dâhil olabileceği için yapısal kusurların azalması beklenmektedir. Bu durumun bir sonucu olarak kompozit malzemede kusur yapılarına ait D bandının pik şiddeti azalmaktadır (Pendashteh *et al.* 2013). D bandının şiddetinin azalmasına bağlı olarak D/G oranının azalması gerekmektedir. ERGO için D/G oranı

1,13 değerinde hesaplanırken $[(-\text{Cu—ERGO-})_n]$ kompoziti için D/G oranı 0,86 olarak hesaplanmıştır. Bu oran azalması kompozitte metal atomlarının grafen örgüsüne katılması ile kusurların azaldığını kanıtlamaktadır.

d. $[(-\text{Cu—ERGO-})_n]$ nanokompozitlerinin EDS analizi

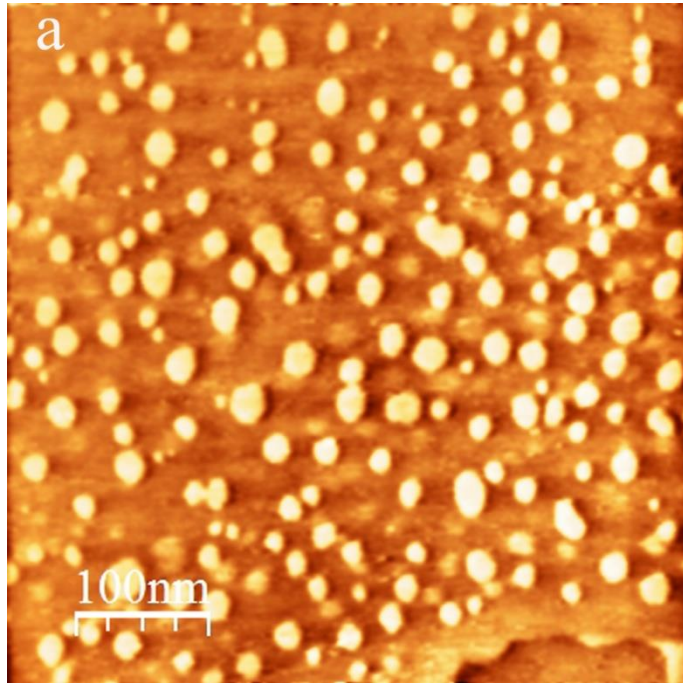
Yüzeyde elektrokimyasal olarak oluşturulan kompozit malzemenin elementel kompozisyonu hakkında bilgi edinilebilmesi için EDS spektrumu alınmıştır (Şekil 4.54). Ayrıca EDS spektrumundan faydalanılarak yüzeydeki kompozit malzemenin bileşimi ve kompozitin elementel birleşme oranı da belirlenebilmektedir. Şekil 4.54'te verilen EDS spektrumunda C varlığı grafitik bir bileşeni göstermektedir. Kompozit ince filme ait spektrumda en baskın pik alttaş olmasından dolayı Au olarak gözlenmiştir. Bu durum yüzeydeki filmin oldukça ince olmasının bir sonucudur. Kompozit malzememizdeki C ve Cu oranları elementel dağılımda incelendiğinde; Cu metal miktarı düşük görünmektedir. Ancak yüzeyde Cu biriktirilmesi UPD potansiyelinde gerçekleştirildiği için tek tabaka Cu metali oluşturacak şekilde sınırlandırılmıştır.



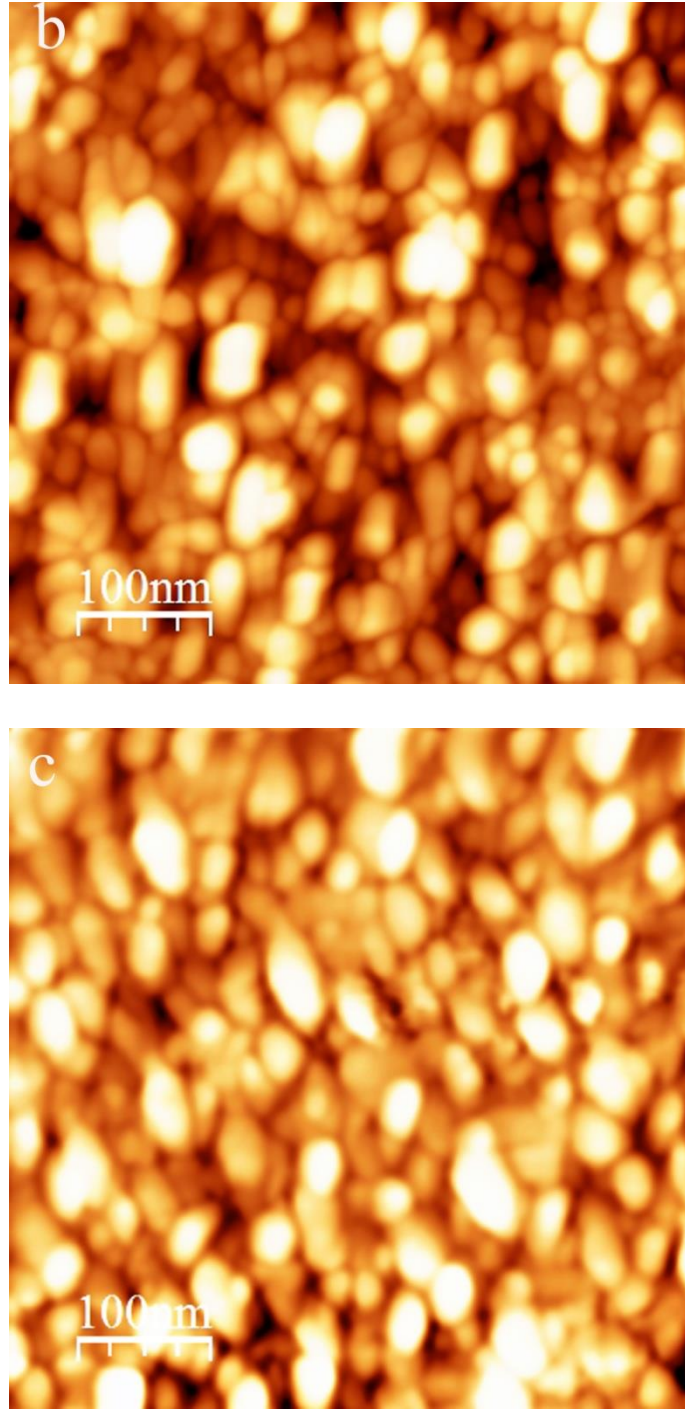
Şekil 4.54. $[(-\text{Cu—ERGO-})_n]$ kompoziti için alınan EDS spektrumu ve elementel dağılımı

4.12.1.b. $[(-\text{Cu—ERGO-})_n]$ nanokompozitlerinin morfolojik karakterizasyonu

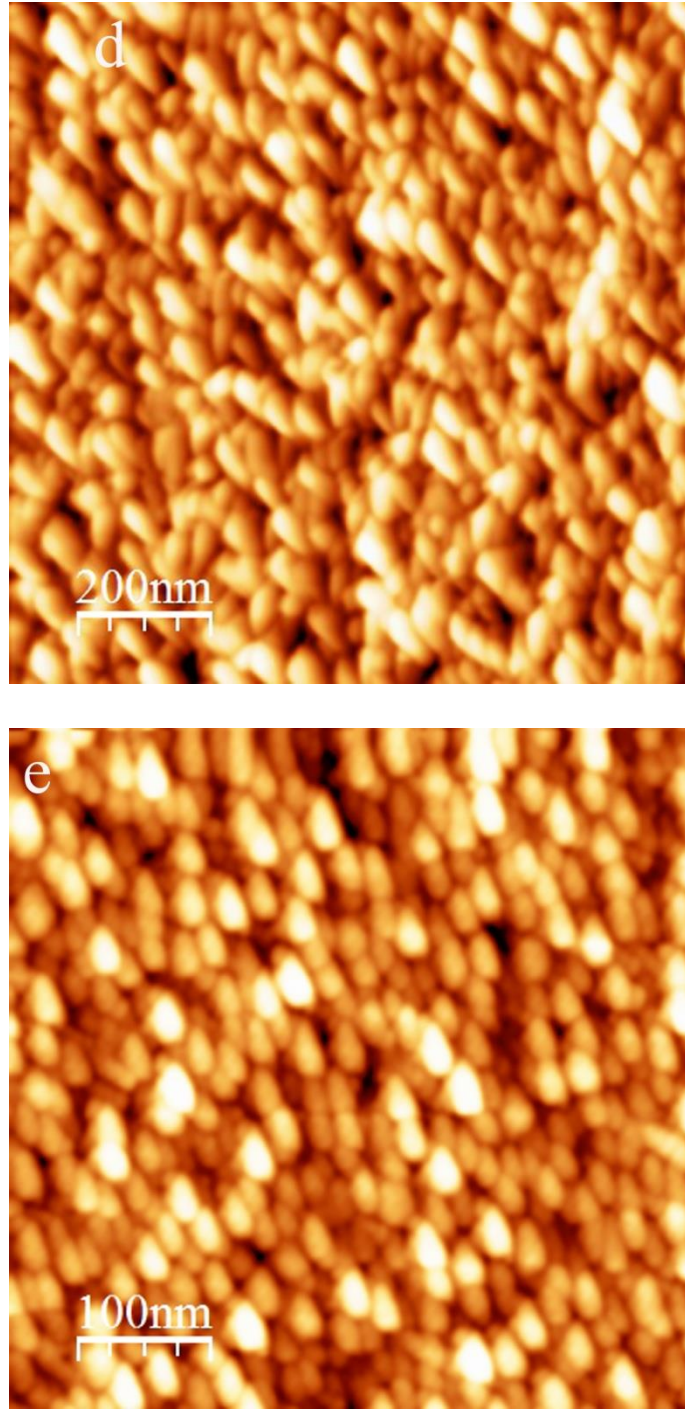
Elde edilen kompozit malzemenin morfolojik karakterizasyonunun gerçekleştirilmesi için STM ve SEM teknikleri kullanılmıştır. STM tekniği sayesinde ilk çekirdekleşme aşamalarından itibaren kompozit materyalin nasıl büyüdüğü belirlenmiştir. SEM tekniği sayesinde ise daha büyük boyutta materyalin sahip olduğu morfolojik yapı hakkında fikir edinilmiştir. $[(-\text{Cu—ERGO-})_n]$ kompozitlerinin tabakalı bir şekilde yüzeyde büyümesinin morfolojik karakterizasyonu STM tekniği ile gerçekleştirilmiştir (Şekil 4.55). Şekil 4.55.a'da alınan STM görüntüsünde ilk çekirdekleşmenin 3 boyutlu tanecikler halinde başladığı görülmektedir. STM görüntüleri $[(-\text{Cu—ERGO-})_n]$ kompozitlerinin depozisyon çevrim sayısının artması ile yüzeyde biriken madde miktarı düzenli olarak arttığını göstermektedir. Ayrıca $[(-\text{Cu—ERGO-})_n]$ tabakalı kompozitlerinin tabaka sayısının artmasına bağlı olarak birim alana düşen tanecik sayısı (popülasyonu) artış göstermektedir.



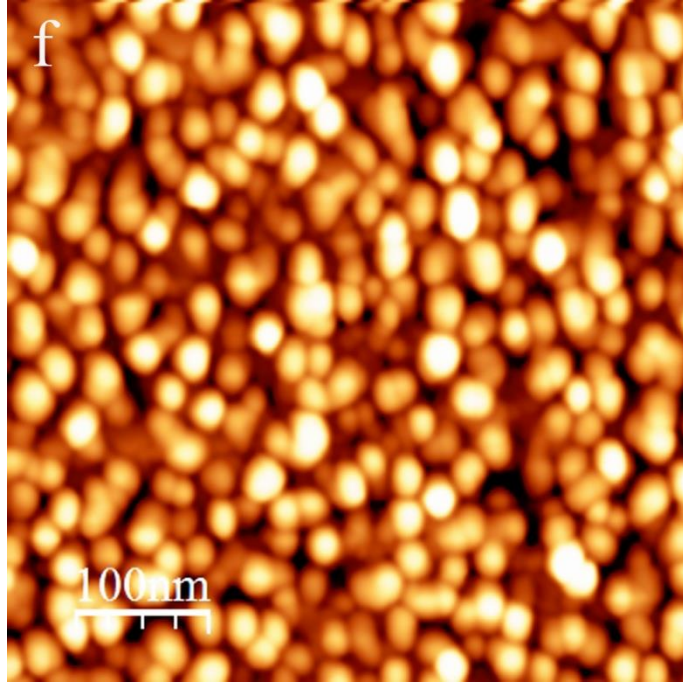
Şekil 4.55 (devam)



Şekil 4.55 (devam)



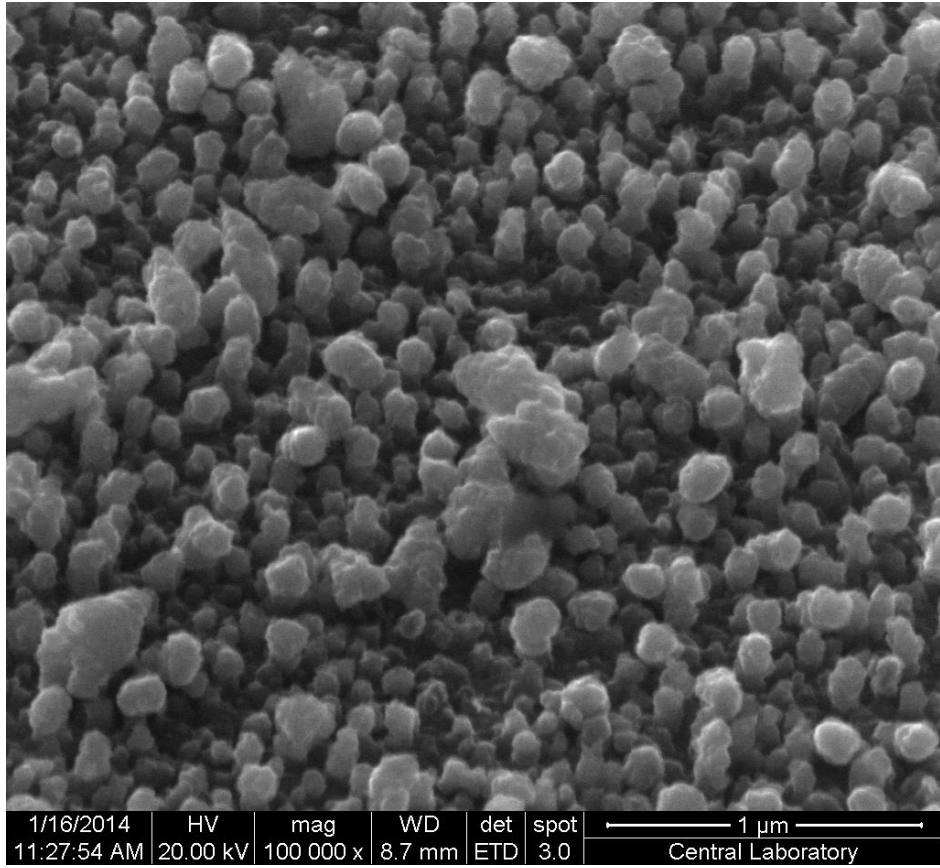
Şekil 4.55 (devam)



Şekil 4.55. $[(-\text{Cu}-\text{ERGO})_n]$ kompozitlerinin farklı tabaka sayılarında yüzeyde biriktirilmelerine ait STM görüntüleri

a) 1 tabaka, **b)** 5 tabaka, **c)** 10 tabaka, **d)** 25 tabaka, **e)** 50 tabaka ve **f)** 100 tabaka $[(-\text{Cu}-\text{ERGO})_n]$ kompozitleri

Şekil 4.55'te elde edilen STM görüntülerinde elde edilen yapıların, artan tabaka sayısına bağlı olarak yüzeyde büyümesinin kontrolü için SEM görüntüsü alındı (Şekil 4.56). SEM görüntüsüne göre yüzeyde biriken 100 tabaka $[(-\text{Cu}-\text{ERGO})_n]$ kompozitinin partikül büyüklüğünün yaklaşık 125 nm olduğu tespit edilmiştir. Ek olarak metalik Cu yapısından kaynaklı dallı yapıların (dendrit) oluşumu SEM görüntüsünde daha net olarak fark edilmektedir.



Şekil 4.56. $[(-\text{Cu—ERGO-})_n]$ kompozitleri için alınan SEM görüntüsü

$[(-\text{Cu—ERGO-})_n]$ kompozitlerinin sentezlenmesi ve elde edilen kompozitin karakterizasyon işlemlerinde kompozit malzemenin elektrot yüzeyinde homojen bir birikme gösterdiği tespit edilmiştir. Kompozit malzemede elektrokimyasal sentezin en büyük avantajı kompozit tabaka sayısının kontrol edilmesi ile yüzeyde oluşacak film kalınlığı kontrol edilebilmiştir. Kompozite ait XRD, XPS, EDS ve Raman ölçümleri kompozitte bulunan grafen yapısının modifiye edilmemiş Au elektrotta elde edilen ERGO yapısından daha az fonksiyonel grup içerdiğini göstermiştir.

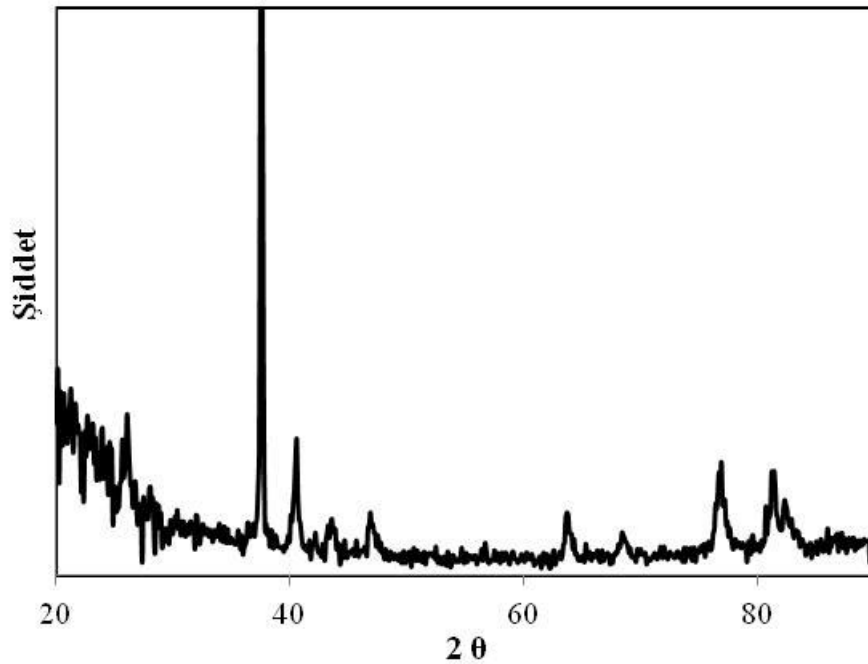
4.12.2. Altın-Palladyum-ERGO nanokompozitlerinin karakterizasyonu

$[(-\text{Cu—ERGO-})_n]$ kompozitinde olduğu gibi, elektrokimyasal yöntem kullanılarak Au elektrot yüzeyinde önce Pd biriktirilmiş sonrasında grafen deposisyonu yapılması ile $[(-\text{Pd—ERGO-})_n]$ kompoziti oluşturulmuştur. Elde edilen kompozitin spektroskopik

karakterizasyonunda XRD, XPS ve EDS teknikleri kullanılmıştır. $[(-\text{Pd}-\text{ERGO})_n]$ kompoziti elektrot yüzeyinde biriktirildiği için yüzey karakterizasyonları STM ve SEM teknikleri kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

4.12.2.a. $[(-\text{Pd}-\text{ERGO})_n]$ nanokompozitlerinin XRD analizi

Kompozit malzemeye ait alınan XRD spektrumu Şekil 4.57’de verilmiştir. Bu XRD spektrumunda 26° ’de grafen yapısına ait kırınım piki görülmektedir. Ayrıca kompozitte bulunan Pd metal yapısına ait $40,1$; $46,6$ ve $68,1^\circ$ ’lerdeki kırınım pikleri sırası ile Pd metalinin (111), (200) ve (220) kristal yapılarına karşılık gelmektedir (JCPDS Kart No. 05-0681). XRD spektrumunda alttaş malzemesi Au olmasından dolayı $38,2^\circ$ ’de bulunan Au (111) kristaline ait kırınım piki oldukça baskın görülmektedir.



Şekil 4.57. $[(-\text{Pd}-\text{ERGO})_n]$ kompozitinin XRD spektrumu

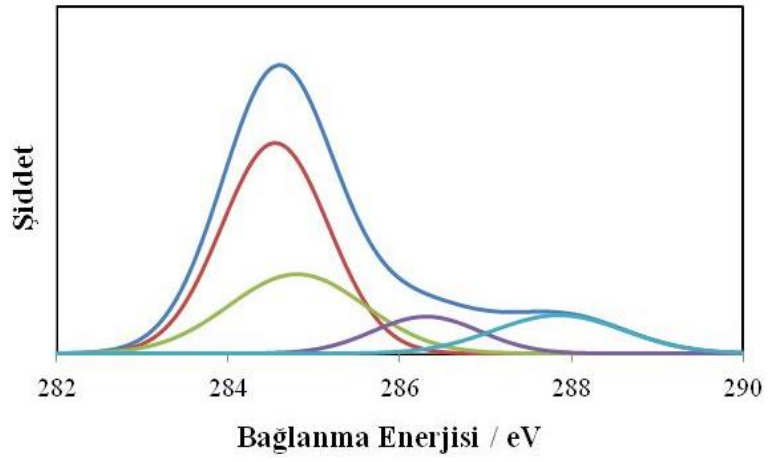
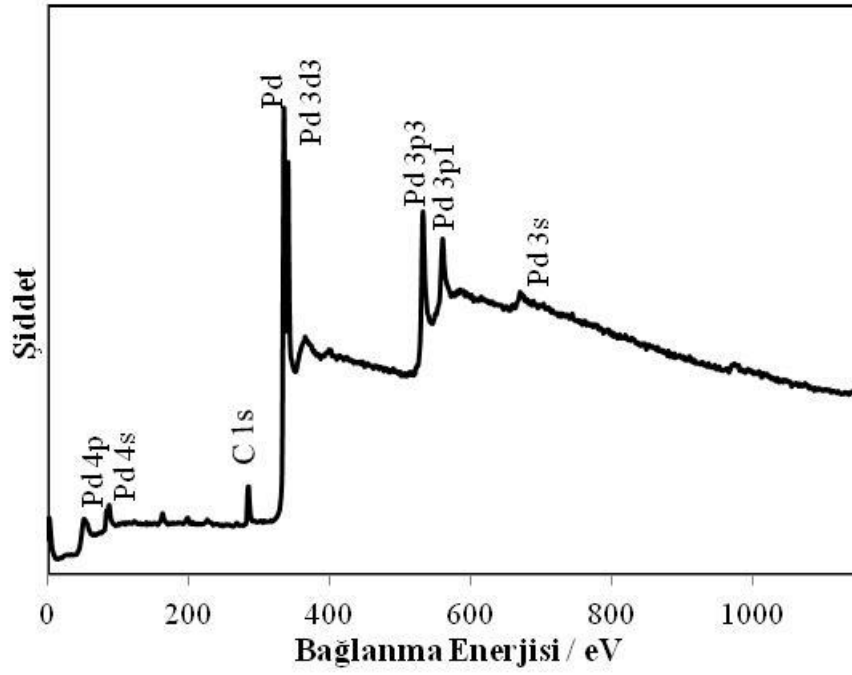
XRD spektrumunda $40,1^\circ$ ’de gözlenen Pd (111) piki kullanılarak Scherrer eşitliği sayesinde $[(-\text{Pd}-\text{ERGO})_n]$ kompoziti için metal Pd nanopartiküllerinin partikül boyutu

14,1 nm olarak hesaplanmıştır. $[(-\text{Cu—ERGO-})_n]$ kompozitinde olduğu gibi grafene ait olan pik şiddeti metal nanopartiküllerinin yapıya dahil olmasından dolayı azalmıştır.

a. $[(-\text{Pd—ERGO-})_n]$ nanokompozitlerinin XPS analizi

$[(-\text{Pd—ERGO-})_n]$ kompozitinin XPS analizinde Pd ve C'a ait fotoelektronların bağlanma enerjileri sayesinde Pd ve C'nun varlığı ve kimyasal yapısı hakkında bilgi edinilebilir. Özellikle de Pd gibi bir geçiş metalinin farklı kabuklarından koparılan elektronlar ve GO'nin indirgenmesine bağlı olarak oksijen içeren grupların analizinin yapılabilmesi için XPS spektrumu oldukça kullanışlıdır. $[(-\text{Pd—ERGO-})_n]$ kompozitine ait alınan XPS spektrumu Şekil 4.58'de verilmiştir. Bu spektrumdan faydalanılarak karbon yapısına ait pik bölgesi genişletilmiş ve türlerin yüzde dağılımları belirlenmiştir.

$[(-\text{Pd—ERGO-})_n]$ kompozitine ait alınan XPS spektrumunda 335 ve 341 eV'lardaki bağlanma enerjilerine sahip piklerin Pd atomlarının 3d kabuğunda yer alan elektronlarına ait bağlanma enerjilerine karşılık gelmektedir. Bu pikler kompozit materyalde Pd'un metalik halde bulunduğunun belirlenmesinde kullanılmaktadır. Yine karbon atomuna ait pik bölgesi Gaussian fit edildiğinde; grafen örgüsüne ait sp^2 hibrit pikinde meydana gelen değişim yapısal değişikliğin incelenmesi için önemlidir. Modifiye edilmemiş Au elektrot ile gözlenen sp^2 hibritlerinin yüzdesel dağılımı %45 hesaplanırken kompozit malzemede bu oran %78,5 değerine artış göstermiştir. Yüzdesel artış kompozit malzemede Pd metal atomlarının katalitik etkisinden faydalanılarak GO'nin indirgenmesi ile grafen miktarına dönüşümün daha çoğunlukla gerçekleştiğini ifade etmektedir.

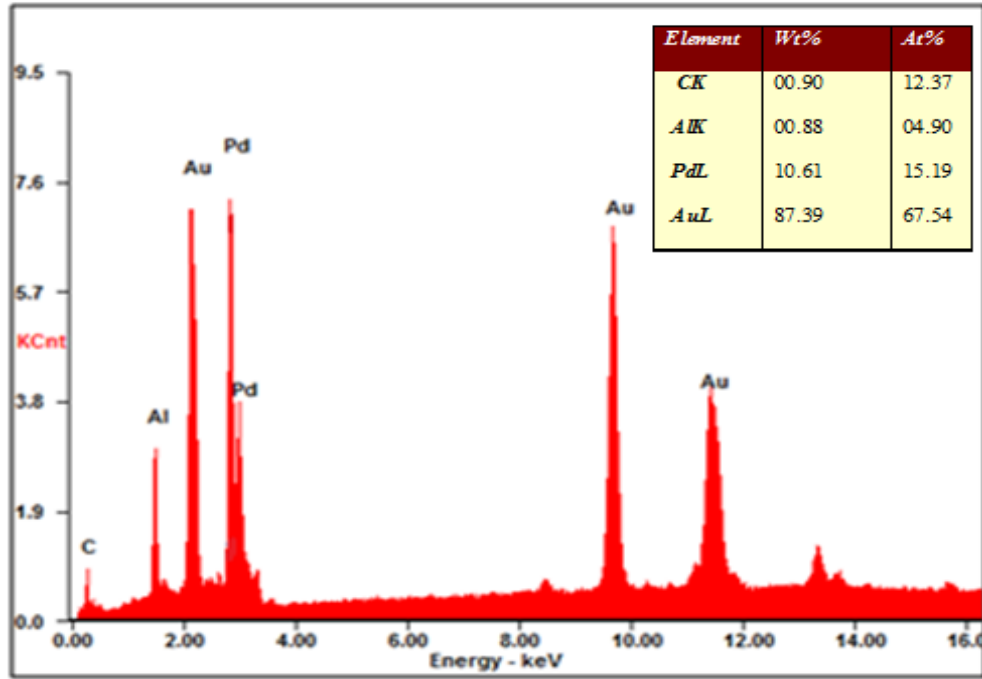


Bağ Yapısı		sp^2	sp^2	C-OH	C-epoxy ether	C=O
Au-ERGO	Bağlanma Enerjisi	284.7	-	285.5	286.5	287.7
	Yüzdesi	45.3		14.8	9.3	6.4
Pd-ERGO	Bağlanma Enerjisi	284.5	284.8	-	286.3	287.8
	Yüzdesi	52.9	25.6	-	9.5	12.0

Şekil 4.58. $[(-Pd-ERGO)_n]$ kompozitine ait XPS spektrumları

b. [(-Pd—ERGO)-]_n nanokompozitlerinin EDS analizi

Kompozit malzemede bulunan elementlerin ve bu elementlerin yüzdesel birleşme oranlarının belirlenmesi için EDS spektrumu alınmıştır. [(-Pd—ERGO)-]_n kompoziti için alınan EDS spektrumu Şekil 4.59’da verilmiştir. Bu EDS spektrumunda alttaş malzemesi olmasından dolayı Au piki yine baskın pik olarak görülmektedir. Ayrıca kompozit malzeme olmasından dolayı Pd ve grafen yapıları da EDS spektrumunda yer almaktadır. EDS spektrumundan elde edilen elementel dağılımda kompozit malzemede %12 oranında C ve %15 oranında Pd bulunduğu tespit edilmiştir.



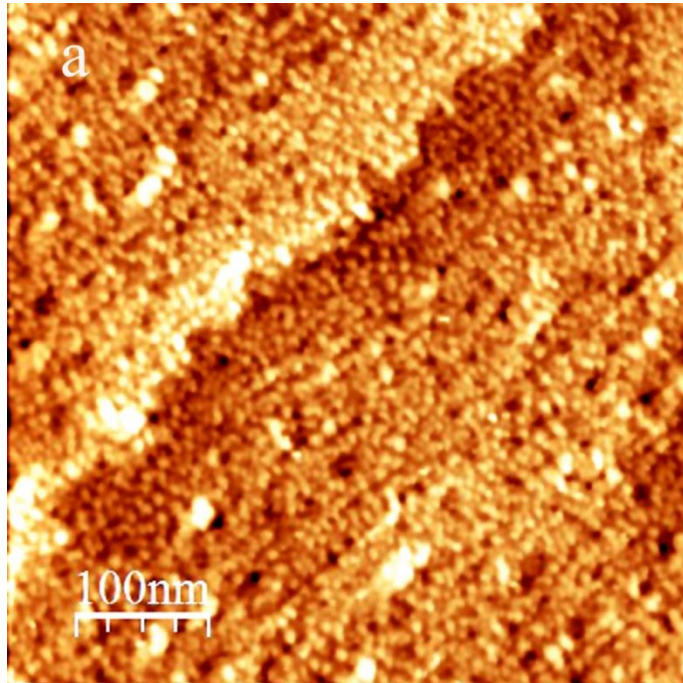
Şekil 4.59. [(-Pd—ERGO)-]_n kompozitine ait EDS spektrumu ve elementel dağılımı

4.12.2.b. [(-Pd—ERGO)-]_n nanokompozitlerinin morfolojik karakterizasyonu

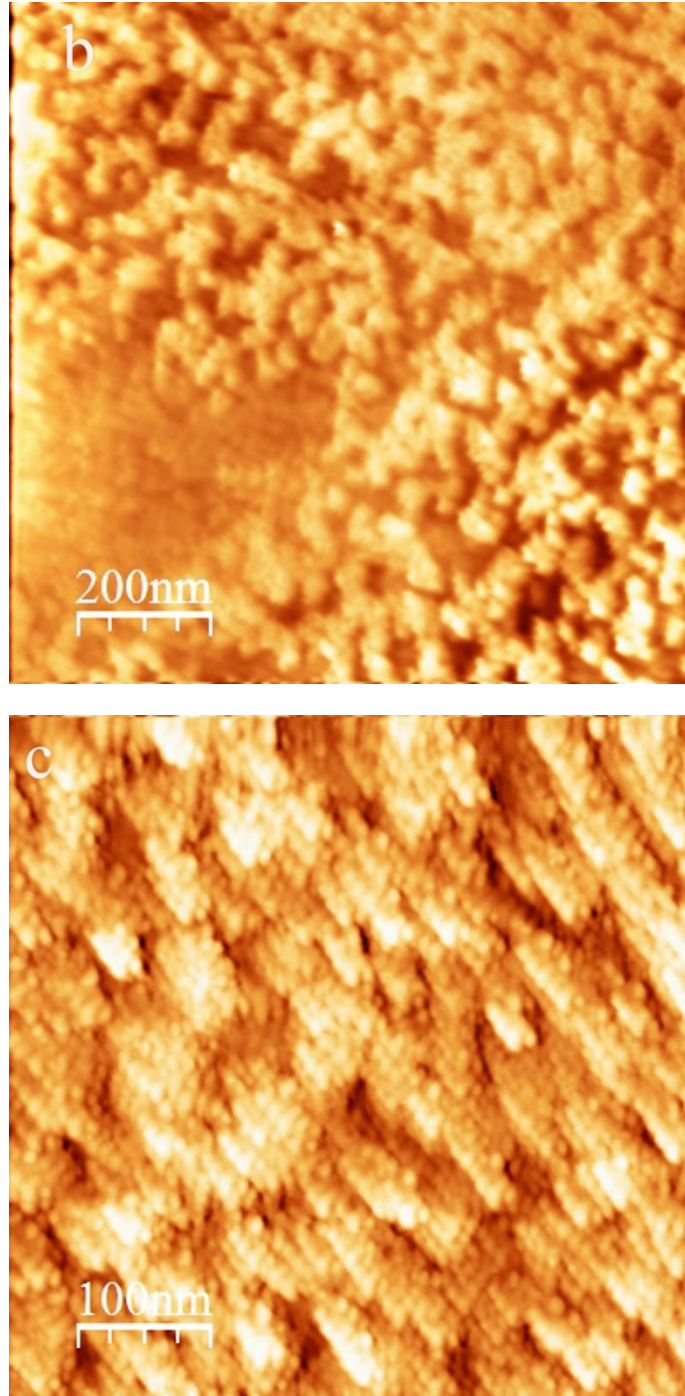
[(-Pd—ERGO)-]_n kompozitinin elektrot yüzeyindeki morfolojik karakterizasyonu için STM ve SEM teknikleri kullanılmıştır. STM tekniği sayesinde çekirdekleşme ve tabakanın oluşumu incelenmiştir. Sonrasında tabaka sayısının sıralı depozisyon tekniği ile artırılması ile oluşan sandviç [(-Pd—ERGO)-]_n kompozitinin büyümesi

incelenmiştir. SEM görüntüsü ile yüzeyin büyük boyutta morfolojik analizinin yapılması hedeflenmiştir.

$[(-\text{Pd}-\text{ERGO})_n]$ kompoziti için farklı tabaka sayılarında alınan STM görüntüleri Şekil 4.60'da verilmiştir. Alınan STM görüntülerinde tabaka sayısının artmasına bağlı olarak yüzeyde oluşan film kalınlığı artış göstermiştir. Özellikle de Şekil 4.60.c'de küçük grafen tabakaları STM tekniği ile rahatlıkla gözlenebilmiştir.

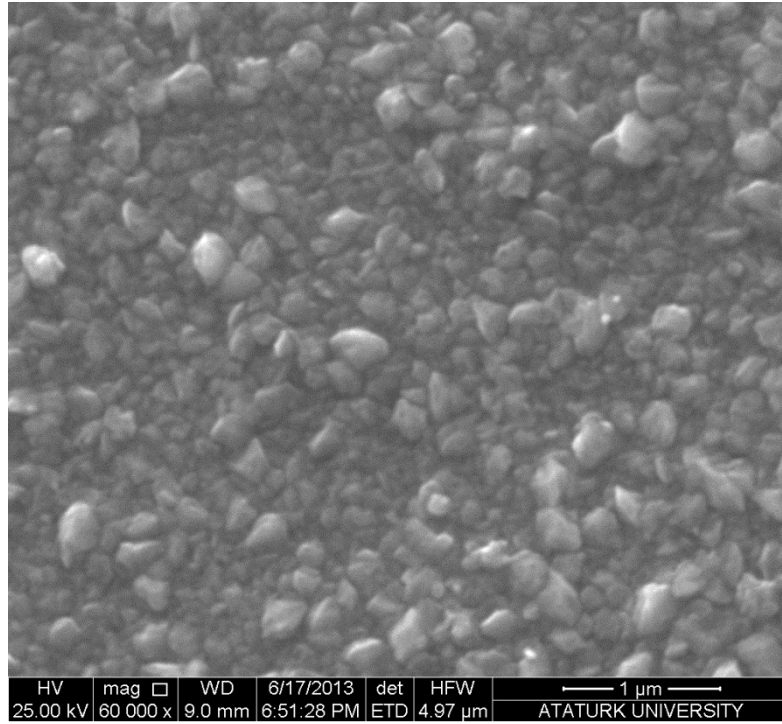


Şekil 4.60 (devam)



Şekil 4.60. $[(-Pd—ERGO-)_n]$ kompozitine ait STM görüntüleri
 a) 1 tabaka b) 10 tabaka ve c) 25 tabaka $[(-Pd—ERGO-)_n]$ kompoziti

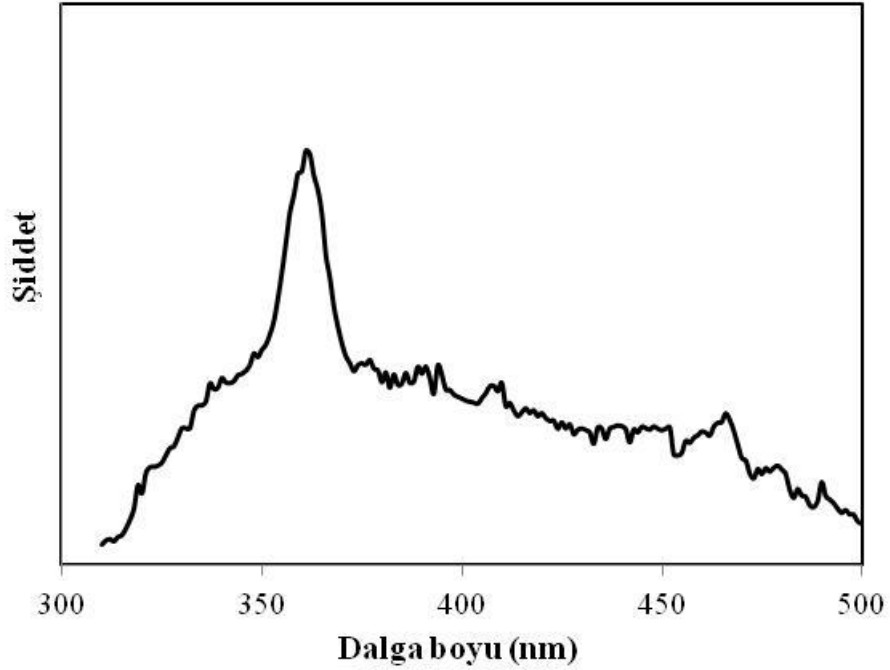
$[(-Pd—ERGO-)_n]$ kompoziti için alınan büyük ölçekli SEM görüntüsünde kompozit malzemenin yüzeyi oldukça homojen bir şekilde kapladığı görülmüştür. Metalik Pd yapısının yüzey merkezli küp şekli SEM görüntüsünde dikkati çekmektedir (Şekil 4.61).



Şekil 4.61. Au elektrot üzerinde sentezlenen 50 tabaka $[(-\text{Pd}-\text{ERGO})_n]$ kompozitine ait SEM görüntüsü

4.13. Bakır- ERGO kompozitlerinin fotoelektrokimyasal karakterizasyonu

Elektrokimyasal yöntem ile sentezlenen $[(-\text{Cu}-\text{ERGO})_n]$ kompozitlerinin, fotokimyasal hücrelerde elektrot malzemesi olarak kullanılması incelenmiştir. Bu amaçla indiyum kalay oksit (indium tin oxide, İTO) yüzeyinde depozisyonlar gerçekleştirilmiştir. İTO kaplı kuartz elektrot üzerinde sentezlenen $[(-\text{Cu}-\text{ERGO})_n]$ kompozit filmlerinin fotolüminesans özellikleri fotolüminesans (PL) spektroskopisi ile incelendi. Dönüşümlü tabakalı biriktirme ile sentezlenen 5 tabaka $[(-\text{Cu}-\text{ERGO})_n]$ kompozit filmlerinin 350 nm uyarma dalga boyu için elde edilen oda sıcaklığındaki PL spektrumu Şekil 4.62’de verilmiştir.

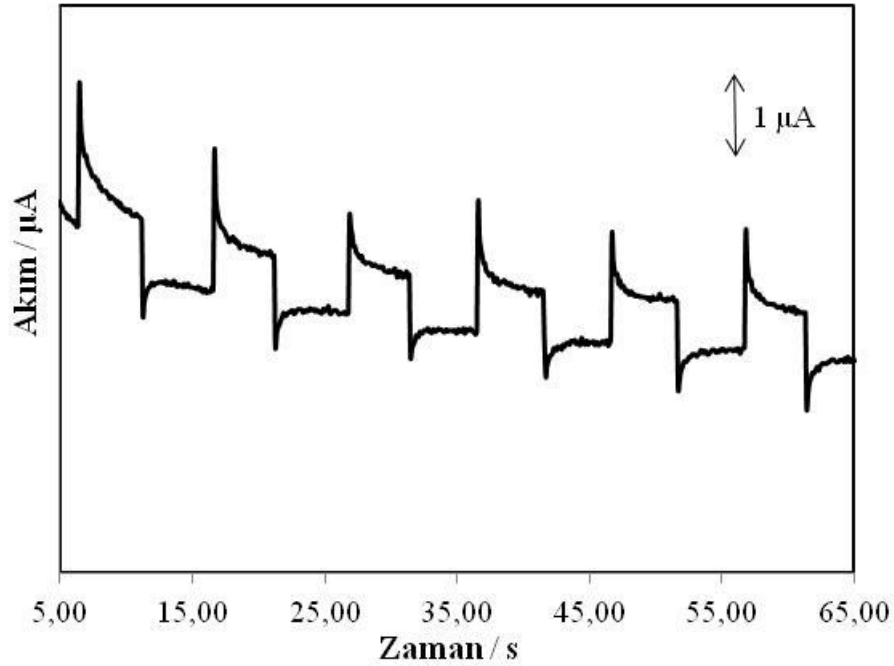


Şekil 4.62. $[(-\text{Cu—ERGO-})_n]$ kompoziti için alınan fotoluminesans spektrumu

Bu spektrum $[(-\text{Cu—ERGO-})_n]$ kompozitinin yaklaşık olarak 360 nm merkezli güçlü bir emisyon bandı içermesine rağmen, yapıdaki Cu, C ve O boşluklarından kaynaklanan kusurlarına ait herhangi başka bir pik tespit edilmemiştir. Bu durum kompozit filminin oldukça homojen film oluşturacak şekilde yüzeyi kapladığını ve yapısal boşluk kusurları içermediğini göstermektedir.

Şekil 4.63, kompozit filmiyle kaplı ITO-kuartz elektrotunun kesikli olarak yapay güneş ışığı ile aydınlatılması sonucunda elde edilen fotoakım-zaman diyagramını gösterir. Bu diyagramlar alınırken $[(-\text{Cu—ERGO-})_n]$ nanokompoziti kaplı İTO elektrodun fotoakım cevabı, herhangi bir reaktif veya kataliz içermeyen 0,1 M Na_2SO_4 içerisinde 0 V'luk sabit bir potansiyelde toplam 65 saniyelik bir zaman diliminde ölçülmüştür. Her bir karanlık ve aydınlık geçişler arasındaki süre beş saniye olarak ayarlandı. Güneş ışığı açıldığı zaman, elektroddepozit edilen kompozit elektrot için fotoakım değeri $6 \mu\text{A cm}^{-2}$ değerlerine hızlıca yükseldiği ve yine bu elektrotlar için fotoakım değerlerinin güneş ışığı kesildiği zaman aniden düştüğü tespit edildi. Şekil 4.63'te gösterilen bu fotakım geçişlerindeki hızlı ve homojen fotoakım, bu materyallerdeki yük iletiminin hızlı bir

şekilde ilerlediğini ve neredeyse kusur yoğunluğu düşük aynı bileşime sahip filmin oluştuğunu ifade eder. Ayrıca kompozit yapılar ile oluşturulan fotoakımlar, birçok çevrim esnasında tekrar edilebilirliğe sahiptirler ve elektrotun fotokorozyondan bağımsız olduğunu gösterecek şekilde kararlıdır.



Şekil 4.63. [(-Cu—ERGO-)_n] kompozitine ait ışık uyarmasına bağlı olarak alınan akım-zaman grafiği

Alınan fotoakım ölçümlerinde ışık açıldığında sivri uçlu göze çarpan bir katodik fotoakım hızlı bir şekilde oluşur. Işık kapatıldığında bu defa keskin şekilli bir anodik fotoakım üretimi gerçekleşir. Böylece anodik ve katodik fotoakım cevapları birbirlerini dengeler. Işık kapandığı durumda fotoakım cevabı beklenmez. Ancak kompozit malzemede akım oluşması, grafenin metalik Cu yapısından daha hızlı fotoakım üretmesi ve kompozitte fotoüretilmiş elektronların ve hollerin hızlı bir şekilde yeniden düzenlenmesinden kaynaklandığı düşünülmektedir (Tian *et al.* 2012).

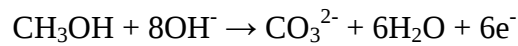
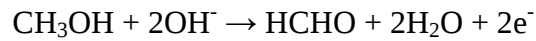
4.14. Alkol Yakıt Hücrelerinde Elektrot Malzemesi Olarak Kompozit Kullanımı

Fosil yakıtların geri dönüşümsüz bir kaynak olarak sınırlı miktarda yeryüzünde bulunuşu ve çevreye zararlı gaz salınımına sebep vermesinden dolayı bu kaynaklara alternatif arayışı artmaktadır. Metanol (CH_3OH) ve etanol ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) içeren alkol yakıt hücreleri, içerisinde kullanılan yakıt adı verilen maddenin sürekli olarak yenilenmesi ile hem geri dönüşümlü hem de tükenmeyen bir kaynak alternatifi oluşturmaktadır.

4.14.1. Metanol Yakıt Hücrelerinde Kompozit Kullanımı

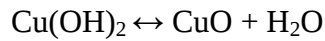
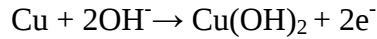
4.14.1.a. Cu-ERGO kompozitinin kullanımı

Elektrooksidasyon yöntemi ile metanol karboksilik asit, karbon dioksit, formaldehit ve farklı karboksi gruplarını içeren ürünlere dönüşebilmektedir. Metanol oksidasyonu sırasında farklı elektron alış-verişine bağlı olarak gerçekleşen tepkimeler aşağıda verilmektedir:

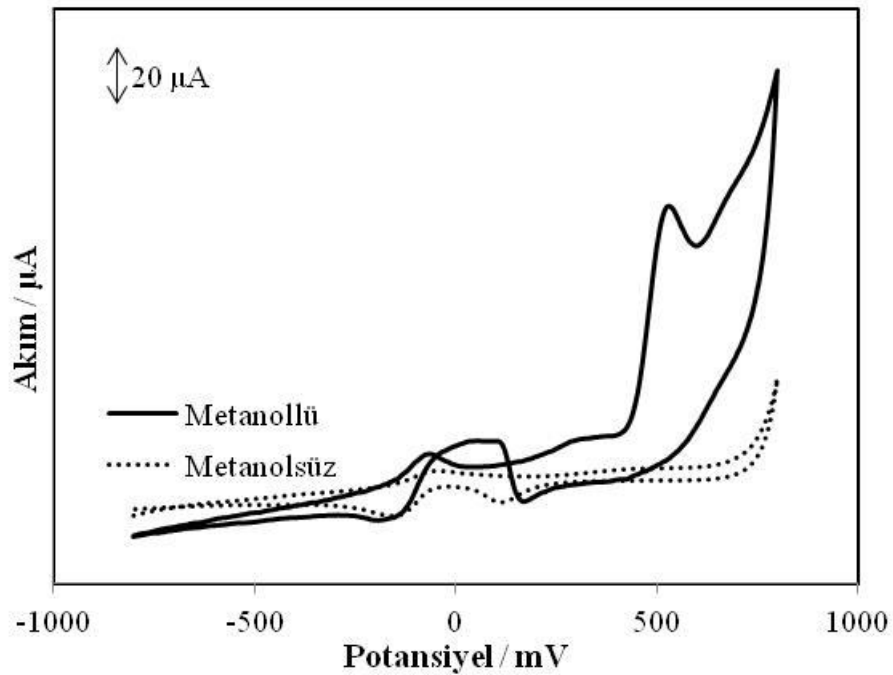


Borkowska *et al.* (2004) Au elektrot üzerinde metanol oksidasyonunu asidik, nötral ve alkali ortamlar gibi farklı elektrolit ortamlarında incelemişlerdir. Çözeltinin pH artışına bağlı olarak Au elektrodun metanol oksidasyonundaki katalitik etkisinin artış gösterdiğini belirlemişlerdir. Bakır elektrot üzerinde yapılmış bir çalışmada metanol oksidasyonunda, oksidasyon potansiyelinde ortamda Cu^{III} türünün bulunduğu ve bu türün ara elektron transfer mekanizmasını katalizlediği belirtilmektedir (Heli *et al.* 2004). Metanol oksidasyonu grafen destekli elektrotlarda da incelenmiştir (Li *et al.* 2009; Bong *et al.* 2010; Li *et al.* 2010; Zhao *et al.* 2011). Ancak grafenin Au ve Cu modifiye Au elektrotlar üzerinde biriktirilmesi ile elde edilen elektrotta metanol oksidasyonuna yönelik bir çalışma bulunmamaktadır.

Cu-ERGO modifiye edilmiş Au elektrodun 0,5 M NaOH çözeltisindeki voltamogramında pozitif tarama yönünde -100 mV'ta kompozitte bulunan Cu metal atomlarının $\text{Cu}/\text{Cu}^{\text{II}}$ ve $\text{Cu}^{\text{I}}/\text{Cu}^{\text{II}}$ dönüşümüne karşılık gelen pik görülmektedir ve bu bölgedeki tepkimeler:

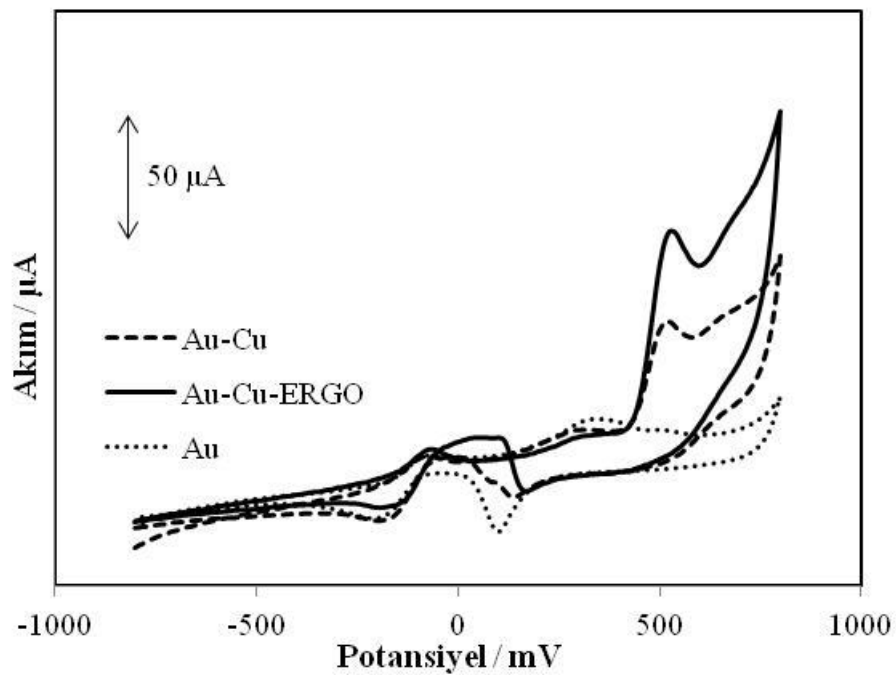


Sadece NaOH bulunan ortamda ileri yönlü taramada yaklaşık 700 mV'tan itibaren oksijen çıkışı başlamaktadır. Katodik tarama sırasında oluşan pikler ise bakırın indirgenmesine aittir. Alkali ortamda çalışıldığı için Cu-ERGO modifiye edilmiş Au elektrodun 1,0 M metanol içeren ve içermeyen 0,5 M NaOH elektrolitindeki voltamogramları Şekil 4.64'te gösterilmiştir. Metanol içeren çözeltide yaklaşık 500 mV'ta gözlenen pik metanolün oksidasyonundan kaynaklanmaktadır.



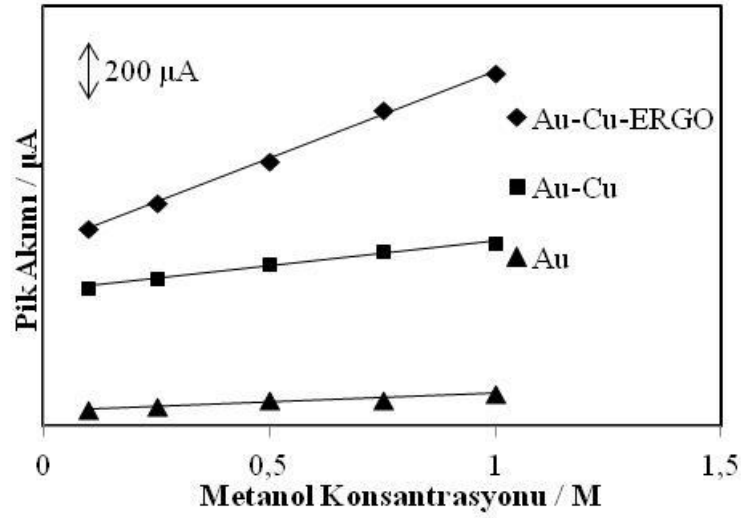
Şekil 4.64. Cu-ERGO kompoziti ile modifiye edilmiş Au elektrodun 1,0 M metanol içeren ve içermeyen 0,5 M NaOH çözeltilerinde alınan voltamogramlar

Cu-ERGO kompozitinin metanol oksidasyonu için katalitik etkisi Şekil 4.65’de incelenmiştir. Au elektrodun önce Cu metal tek tabakası ile sonra Cu-ERGO kompoziti ile modifiye edilmesi sonucunda metanol oksidasyonundaki katalitik etki artış göstermektedir. Çıplak Au elektrot ile karşılaştırıldığında; Cu modifiye edilmesi akım şiddetinde yaklaşık 4 kat, grafen modifiyesi ise yaklaşık 6 katlık bir artışa sebep olmuştur.



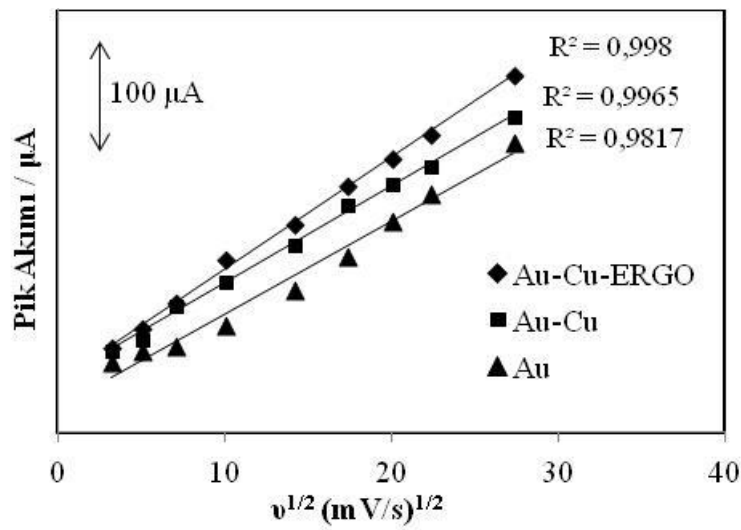
Şekil 4.65. 1,0 M metanol içeren 0,5 M NaOH çözeltisinde Au, Au-Cu ve Au-Cu-ERGO elektrotlarda alınan voltamogramlar

Metanol oksidasyonu için önemli bir parametre metanol konsantrasyonu ile pik akımı arasındaki değişimdir. Yakıt hücrelerinde metanolün anottan katoda doğrudan geçmesinden dolayı metanol konsantrasyonunun düşük olması istenmektedir. Metanol konsantrasyonunun artmasına bağlı olarak pik akımı artış göstermektedir (Şekil 4.66). Aynı konsantrasyon değeri için en yüksek pik akımı Cu-ERGO kompoziti ile modifiye edilmiş Au elektrotta gözlenmiştir.



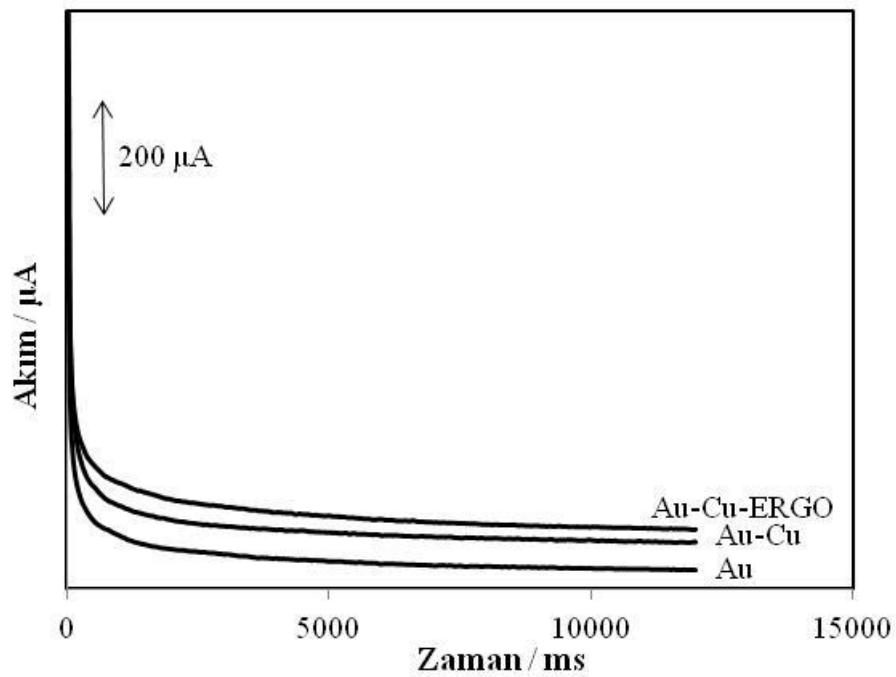
Şekil 4.66. Farklı metanol konsantrasyonları için Au, Au-Cu ve Au-Cu-ERGO elektrotlarda gözlenen maksimum pik akımları-konsantrasyon grafikleri

Metanol oksidasyon reaksiyonunun kinetiğini incelemek için her bir elektrotta gözlenen maksimum pik akımı tarama hızının karekökü ile grafiği çizilmiştir. Şekil 4.67'de görüldüğü gibi her üç elektrot için tarama hızının karekökü ile pik akımının lineer olarak değişmesi metanol oksidasyonunun difüzyon kontrollü olarak gerçekleştiğini ifade etmektedir.



Şekil 4.67. 1,0 M metanol içeren 0,5 M NaOH çözeltisinde Au, Au-Cu ve Au-Cu-ERGO elektrotlar için pik akımının tarama hızının karekökü ile değişim grafikleri

Metanol oksidasyonunda kullanılan elektrot malzemelerinin kararlılıklarının belirlenmesi için konoamperomogramlar alınmıştır (Şekil 4.68). Her bir elektrot için gözlenen maksimum pik potansiyelinde akımın zamana bağlı olarak değişimi incelenmiştir. Şekil 4.68’de alınan konoamperomogramdaki 100 s için gözlenen akım değeri Au-Cu-ERGO elektrodunda en fazla olmaktadır. En düşük akım ve akımda en hızlı düşüş ise modifiye edilmemiş Au elektrotta gözlenmektedir.

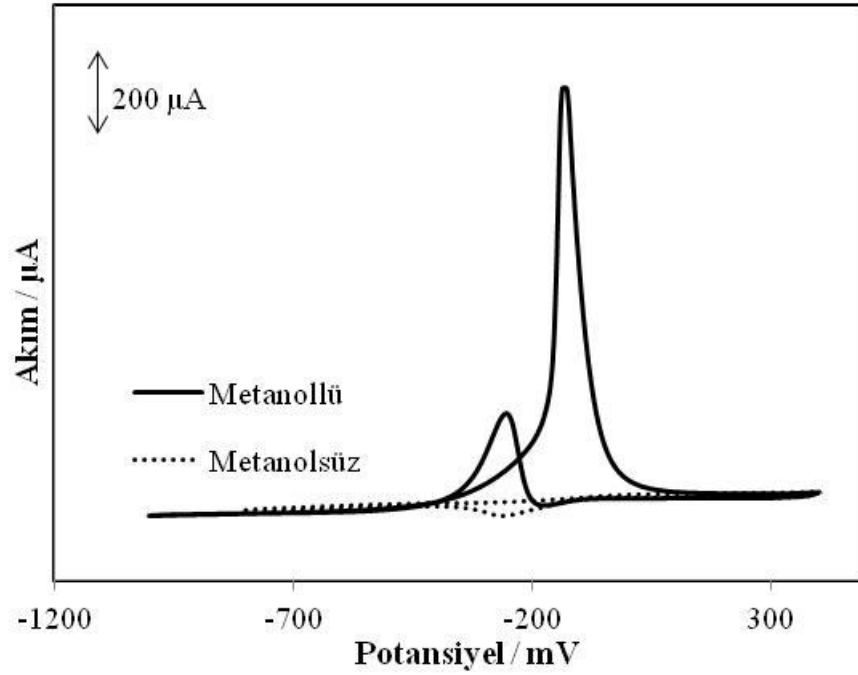


Şekil 4.68. 1,0 M metanol içeren 0,5 M NaOH çözeltisinde Au, Au-Cu ve Au-Cu-Gr elektrotlar ile alınan konoamperomogramlar

4.14.1.b. Pd-ERGO kompozitinin kullanımı

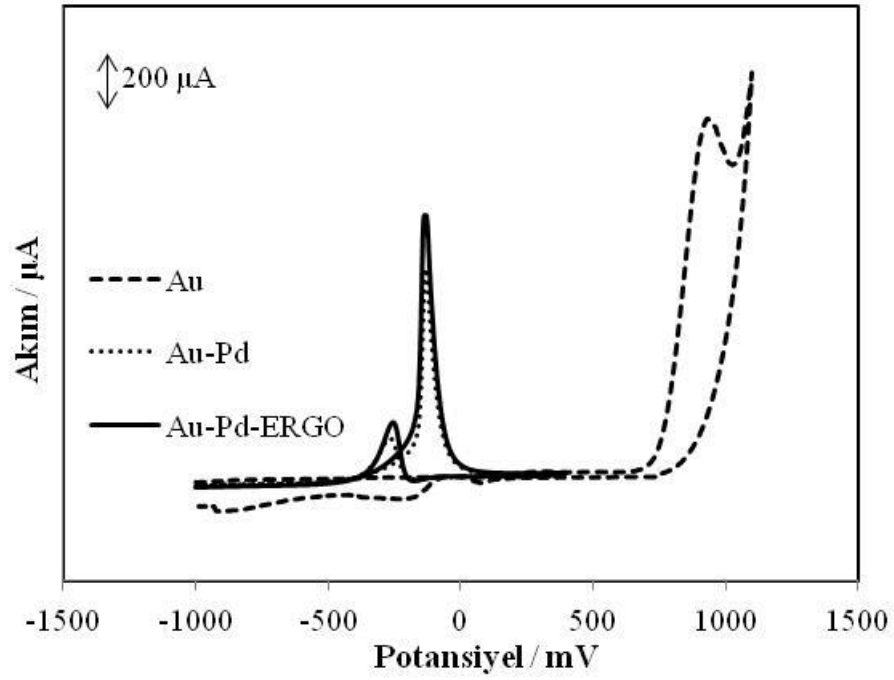
Au elektrot yüzeyinde sentezlenen bir diğer kompozit Pd-ERGO kompozitidir. Bu kompozit malzemenin de metanol oksidasyonundaki katalitik etkisi incelenmiştir. Şekil 4.69’da Pd-ERGO kompoziti modifiye edilmiş Au elektrodun 1,0 M metanol içeren ve içermeyen 0,5 M NaOH çözeltilerindeki voltamogramları verilmektedir. Bu voltamogramlar karşılaştırıldığında yaklaşık -100 mV’ta metanol oksidasyonundan kaynaklanan katodik pik görülmektedir. Geri dönüş yönünde gözlenen ikinci

oksidasyon piki, yüzeye adsorbe olmuş karbonmonoksitin su ile tepkimesinden CO_2 'e dönüşmesinden kaynaklanmaktadır (Allen *et al.* 2005).



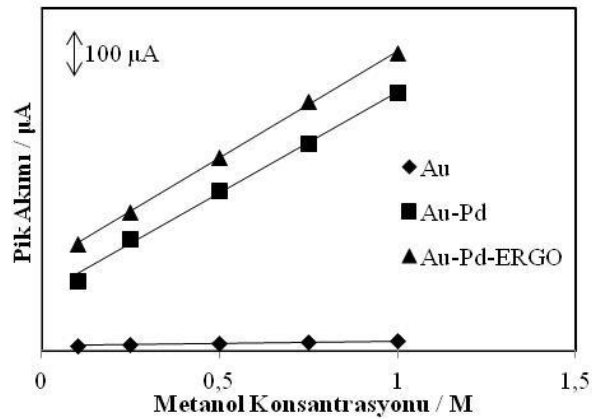
Şekil 4.69. Pd-ERGO kompozitinin 1,0 M metanol içeren ve içermeyen 0,5 M NaOH çözeltilerindeki voltamogramları

Pd ve Pd-ERGO modifiyesinin Au elektroda kazandırdığı katalitik etkinin tespiti için 1,0 M metanol içeren 0,5 M NaOH çözeltisinde alınan voltamogramlar Şekil 4.70'de görülmektedir. Bu voltamogramlar incelendiğinde Pd modifiyesi Au elektrotta metanol oksidasyon potansiyelinin çok daha düşük değerlere kaymasına neden olmaktadır. Pd-ERGO kompozitinde de Pd metal tek tabakası katalitik etkisini göstermekte ve ilaveten oksidasyon akımının şiddetinin artmasına neden olmaktadır.



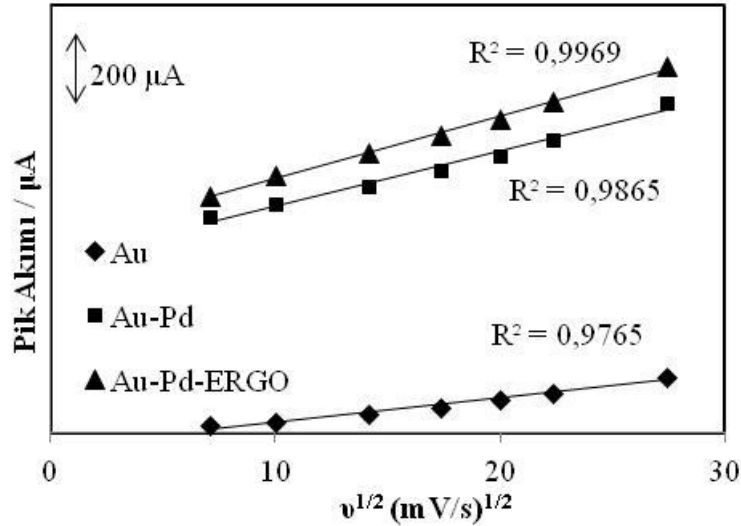
Şekil 4.70. 1,0 M metanol içeren 0,5 M NaOH çözeltisinde Au, Au-Pd ve Au-Pd-ERGO elektrotların voltamogramları

Pd-ERGO kompoziti için pik akımının metanol konsantrasyonuna bağlı olarak değişimi Şekil 4.71’de incelenmiştir. Cu-ERGO kompozitinde olduğu gibi Pd-ERGO kompoziti için de en büyük pik akımı kompozit malzeme modifiye edilmiş Au elektrotta gözlenmiştir. Artan metanol konsantrasyonuna bağlı olarak pik akımı da artış göstermiştir.



Şekil 4.71. Farklı metanol konsantrasyonları için Au, Au-Pd ve Au-Pd-ERGO elektrotlarda gözlenen maksimum pik akımları-konsantrasyon grafikleri

Pd-ERGO kompoziti kullanılarak metanolün difüzyon veya adsorpsiyon kontrollü olarak yüzeyde tepkimesini incelemek için pik akımı tarama hızının kareköküne karşılık grafik edilmiştir. Bu grafiğin doğrusal olması metanolün difüzyon kontrollü olarak tepkime verdiğini göstermektedir.



Şekil 4.72. 1,0 M metanol içeren 0,5 M NaOH çözeltisinde Au, Au-Pd ve Au-Pd-ERGO elektrotlar için pik akımının tarama hızının karekökü ile değişim grafikleri

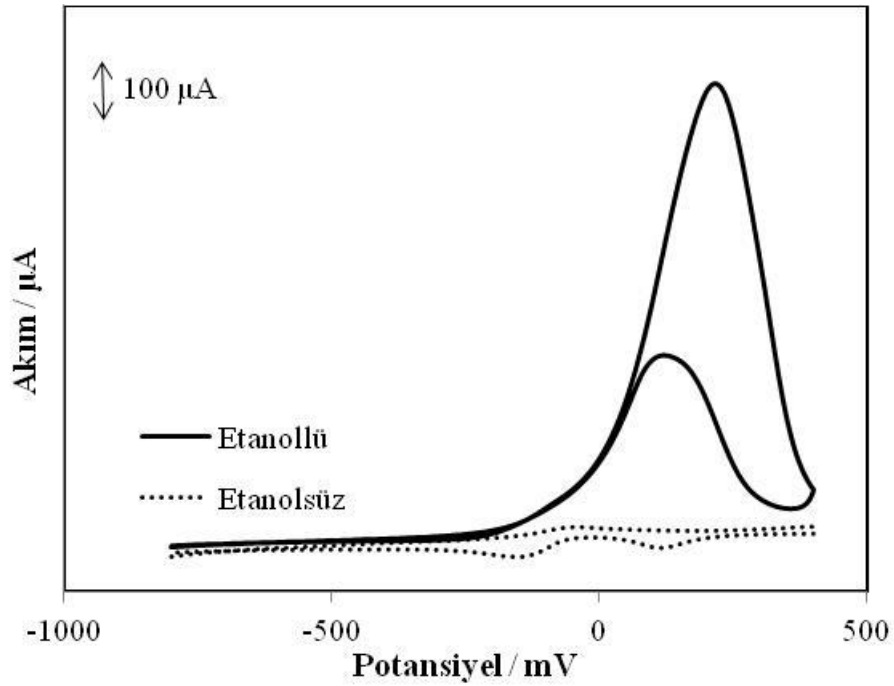
4.14.2. Etanol yakıt hücrelerinde kompozit kullanımı

Yakıt hücrelerinde yakıt olarak kullanılan bir diğer madde ise etanoldür. Etanol hem kimyasal yollar ile hem de biyoyakıt olarak bitkilerden elde edilebilmektedir. Etanol iki kademeli reaksiyona girer. İlk kademede CO_2 ürününe dönüşür ikinci kademelerde ise asetik asit, asetat gibi ürünlere dönüşür.

4.14.2.a. Cu-ERGO kompozitinin kullanımı

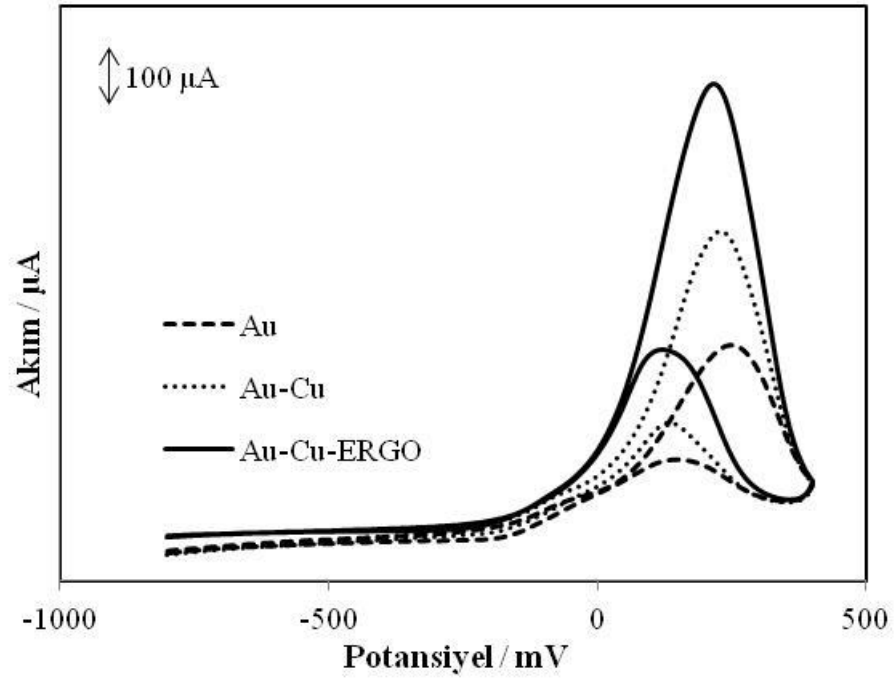
Metanol yakıt hücrelerinde olduğu gibi etanol yakıt hücrelerinde de kompozit elektrotların kullanımı incelenmiştir. Cu-ERGO kompozitinin 1,0 M etanol içeren ve içermeyen 0,5 M NaOH çözeltisindeki dönüşümlü voltamogramları Şekil 4.73'te verilmiştir. Bu voltamogramlar incelendiğinde sadece NaOH bulunan çözeltide -100

mV'ta Cu metalinin Cu^{I} ve Cu^{II} vermek üzere ortamda bulunan hidroksit ile tepkimeye girmesinden kaynaklanan bir katodik pik gözlenmektedir. Geri dönüş yönünde ise tekrar metalik Cu yapısına indirgenme gerçekleşmektedir. Etanol içeren çözeltideki voltamogramda 200 mV ile 400 mV bölgesinde geniş bir oksidasyon piki oluşmaktadır. Geri yönlü taramada etanolün oksidasyonundan kaynaklanan CO_2 türünün tepkimesi sonucu ikinci bir oksidasyon piki gözlenmektedir.



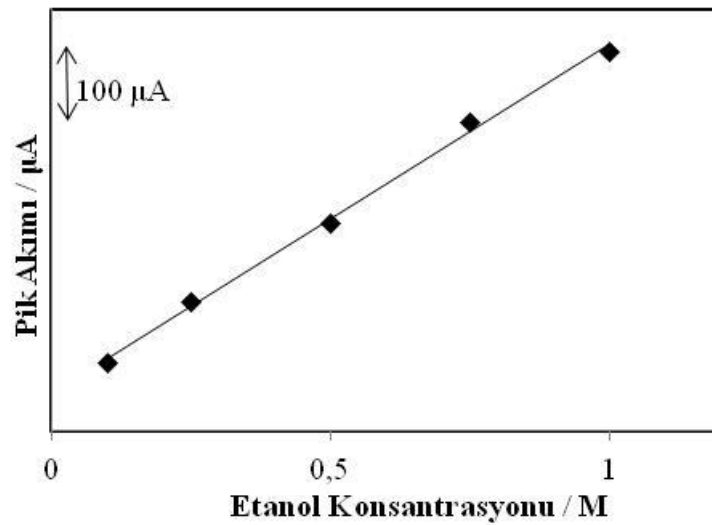
Şekil 4.73. Cu-ERGO kompoziti ile modifiye edilmiş Au elektrodun 1,0 M etanol içeren ve içermeyen 0,5 M NaOH çözeltilerinde alınan voltamogramlar

Au elektrodun önce Cu metal tek tabakası sonrasında da Cu-ERGO kompoziti ile modifiye edilmesinin etanol oksidasyonuna kazandırdığı katalitik etkinin tespiti için 1,0 M etanol içeren 0,5 M NaOH çözeltisindeki voltamogramları Şekil 4.74'te karşılaştırılmıştır. Kompozit modifiye edilmiş Au elektrotta en yüksek akım değeri gözlenmiştir. Bu durum kompozit malzemenin oksidasyon üzerine katalitik etki gösterdiğini ifade etmektedir.



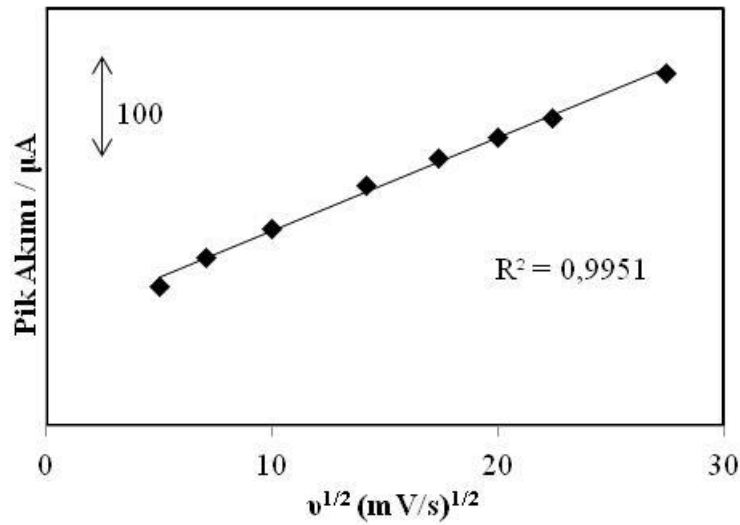
Şekil 4.74. 1,0 M etanol içeren 0,5 M NaOH çözeltisinde Au, Au-Cu ve Au-Cu-ERGO elektrotlarda alınan voltamogramlar

Cu-ERGO kompoziti için etanol konsantrasyonunun oksidasyon pik akımı üzerine etkisi Şekil 4.75'te grafiksel olarak gösterilmiştir. Artan etanol konsantrasyonuna bağlı olarak pik akımı doğrusal bir artış göstermektedir.



Şekil 4.75. Cu-ERGO kompoziti için 1,0 M etanol içeren 0,5 M NaOH çözeltisinde farklı konsantrasyonlarda alınan voltamogramlarda elde edilen pik akımı-konsantrasyon grafiği

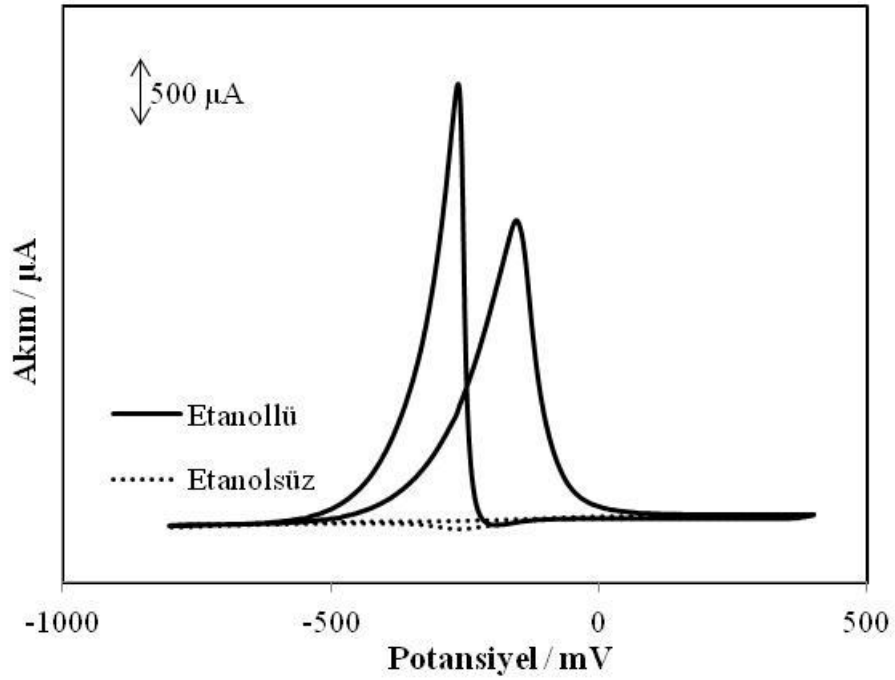
Cu-ERGO kompozitinde etanol difüzyon kontrollü davranışının tespiti için pik akımı-tarama hızının karekökü grafiği çizilmiştir (Şekil 4.76). Metanol oksidasyonunda olduğu gibi etanol oksidasyonunda da grafik bir doğru şeklindedir. Bu grafiğin bir doğru vermesi etanol oksidasyon prosesinin de difüzyon kontrollü olarak gerçekleştiğini ifade etmektedir.



Şekil 4.76. Cu-ERGO kompoziti için 1,0 M etanol çözeltisinde farklı tarama hızları ile alınan voltamogramlarda elde edilen pik akımı- $v^{1/2}$ grafiği

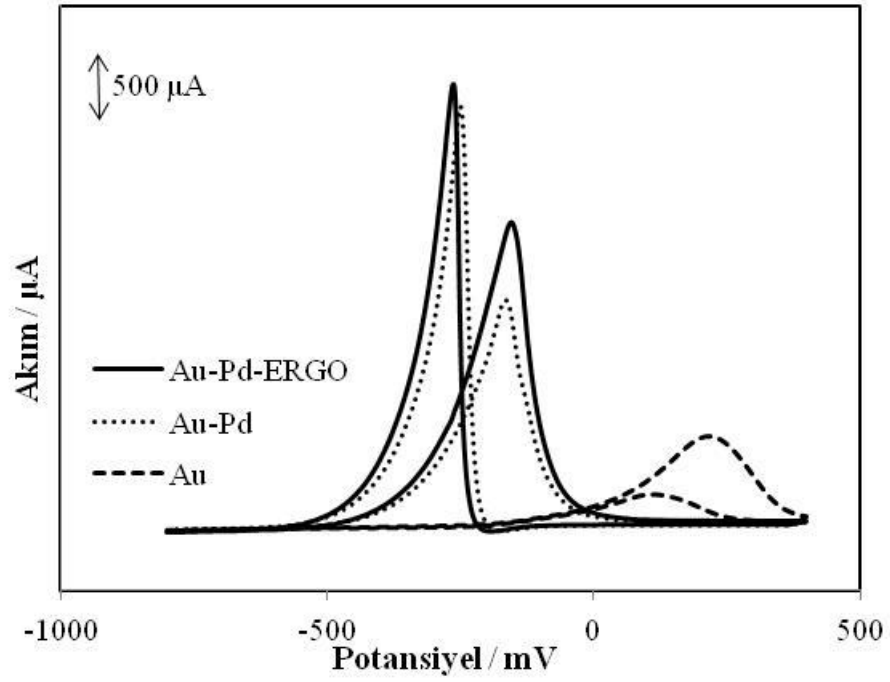
4.14.2.b. Pd-ERGO kompozitinin kullanımı

Katalitik etkisi araştırılacak ikinci kompozit Pd-ERGO kompozitidir. Bu kompozitin etanol oksidasyonunda kullanılabilirliğinin tespiti için etanol içeren ve içermeyen 0,5 M NaOH çözeltilerindeki voltamogramları Şekil 4.77'de karşılaştırılmıştır. Etanolün oksidasyonuna ait yaklaşık -200 mV bölgesinde bir oksidasyon pik gözlenmiştir. Geri dönüşte ise elektrot yüzeyinde oluşan adsorpmış CO_2 türünün oksitlenmesinden dolayı ikinci oksidasyon piki belirlenmiştir.



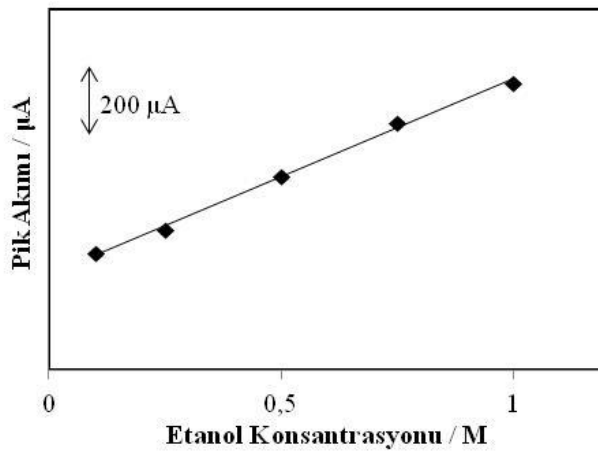
Şekil 4.77. Pd-ERGO kompoziti ile modifiye edilmiş Au elektrodun 1,0 M etanol içeren ve içermeyen 0,5 M NaOH çözeltilerinde alınan voltamogramlar

Au elektrodun modifiye edilmesinin etanol oksidasyonuna kazandırdığı katalitik etkiyi belirlemek için çıplak Au, Pd metal tek tabakası ile modifiye Au ve Pd-ERGO kompoziti modifiye Au elektrotların voltamogramları bir arada gösterilmiştir (Şekil 4.78). Pd metal tek tabakasının etanol oksidasyonundaki katalitik etkisi hem pik akımının şiddetinin artmasına hem de pik potansiyelinin daha düşük potansiyellere kaymasına neden olmuştur. Pd-ERGO kompozitinde Pd metal atomlarının bulunmasından dolayı Pd metal tek tabakası ile modifiye edilmiş Au elektroda benzer bir elektrokimyasal davranış sergilemiştir.



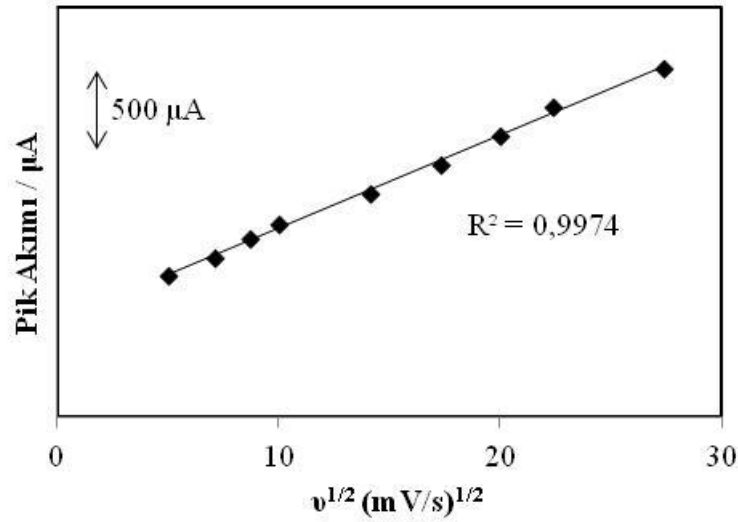
Şekil 4.78. 1,0 M etanol içeren 0,5 M NaOH çözeltisinde Au, Au-Pd ve Au-Pd-ERGO elektrotlarda alınan voltamogramlar

Au-Pd-ERGO elektrot için katalitik etki gözleendiğinden bu malzeme için etanol konsantrasyonunun pik akımına etkisi incelenmiştir (Şekil 4.79). Artan etanol konsantrasyonuna bağlı olarak kompozit malzemedeki pik akımı da artış göstermektedir.



Şekil 4.79. Farklı etanol konsantrasyonları için Au-Pd-ERGO elektrotlarda gözlenen maksimum pik akımları-konsantrasyon grafikleri

Metanol oksidasyonunda olduğu gibi etanol oksidasyonu için de difüzyon davranışı incelenmiştir. Pd-ERGO kompoziti için Şekil 4.80’de pik akımı-tarama hızının karekökü grafiği görülmektedir. Metanol oksidasyonunda olduğu gibi etanol için de grafik bir doğru vermektedir. Bu durum etanol oksidasyonunun da difüzyon kontrollü gerçekleştiği anlamına gelir.



Şekil 4.80. Pd-ERGO kompoziti için 1,0 M etanol çözeltisinde farklı tarama hızları ile alınan voltamogramlarda elde edilen pik akımı- $v^{1/2}$ grafiği

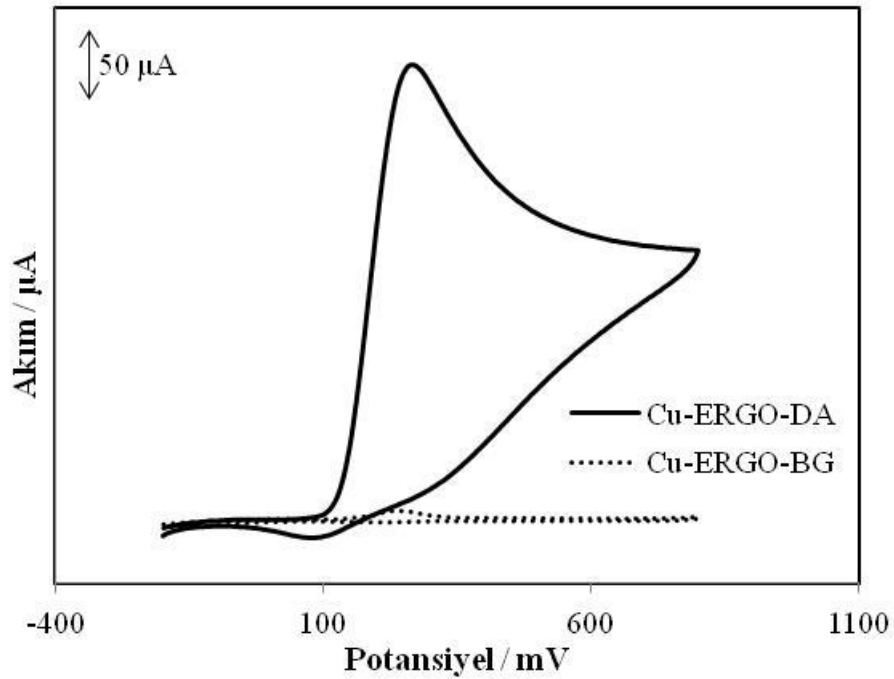
4.15. Biyosensör Olarak Kompozit Kullanımı

Dopamin (DA), askorbik asit (AA), hidrojen peroksit (H_2O_2) ve ürik asit gibi biyolojik olarak önemli maddelerin elektrokimyasal olarak tespiti önemlidir. Bu maddeler biyolojik sistemlerde bir arada bulunmaları halinde, elektrokimyasal olarak girişim yapabilmekte ve tek başına tayini zorlaştırmaktadır. Ayrıca biyolojik sistemlerde bulunan miktarlarının mikromolar (μM) seviyesinde olması bu maddelerin tayin limitlerini oldukça düşürmektedir. Bu amaçla düşük konsantrasyonlarda daha iyi akım cevap özelliğine sahip malzeme gelişimi oldukça önemlidir.

4.15.1.a. Cu-ERGO kompozitinin kullanımı

Biyolojik sistemlerde bulunan DA, AA ve H_2O_2 'in elektrokimyasal olarak tespiti için kullanılacak elektrolit ortamı önemlidir. Biyolojik sistemlere uyumlu olması için pH'sı 7 olan 0,1 M fosfat tampon çözeltisi tercih edilmiştir. Voltametrik çalışmalarda DA, AA ve H_2O_2 'in konsantrasyonları 10,0 mM sabit değerde seçilmiştir. Potansiyel kontrollü elektroliz yöntemi kullanılarak kompozit malzemenin tayin limitleri araştırılmıştır.

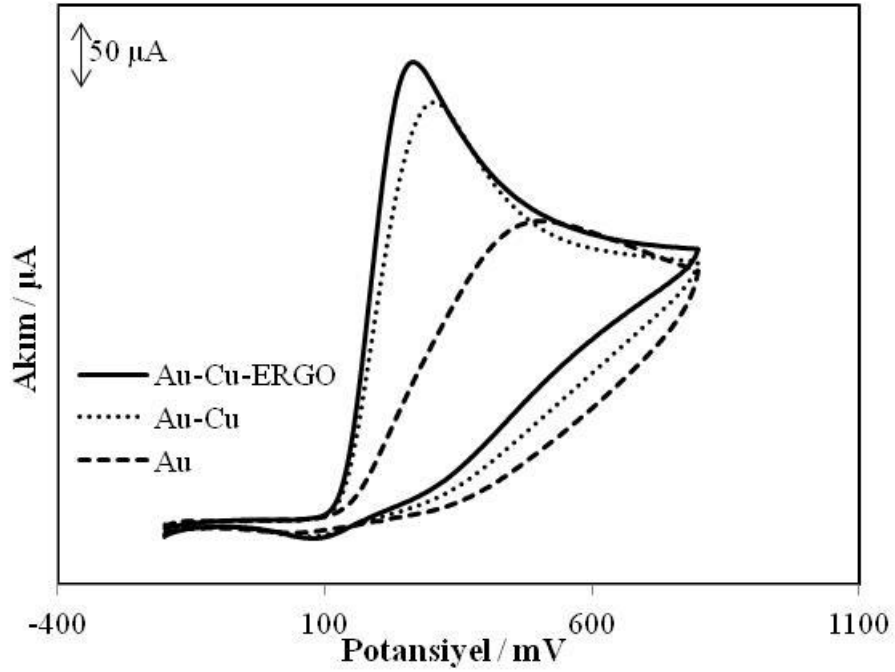
Cu-ERGO kompoziti için 10,0 mM DA içeren ve içermeyen pH 7 fosfat tamponlarında alınan voltamogramlar Şekil 4.81'de karşılaştırılmıştır. Bu voltamogramlarda yaklaşık 200 mV potansiyel değerinde DA'nin oksidasyonundan kaynaklanan oldukça geniş bir oksidasyon piki gözlenmiştir.



Şekil 4.81. Cu-ERGO kompozitinin 10,0 mM DA içeren ve içermeyen pH 7 fosfat tamponundaki voltamogramları

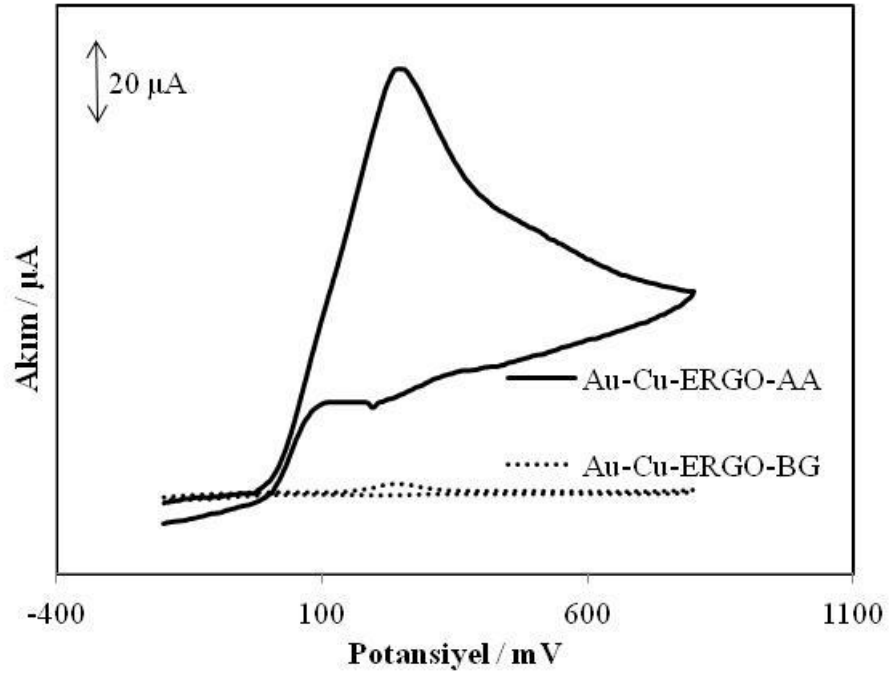
Cu metal tek tabakası ve Cu-ERGO kompozit modifiyesinin Au elektroda kazandırdığı özellikleri belirlemek için 10,0 mM DA çözeltisinde alınan voltamogramlar bir arada

gösterilmiştir. Bu voltamogramlarda kompozit malzeme en yüksek akım değeri ve katalitik etki sergilemiştir.



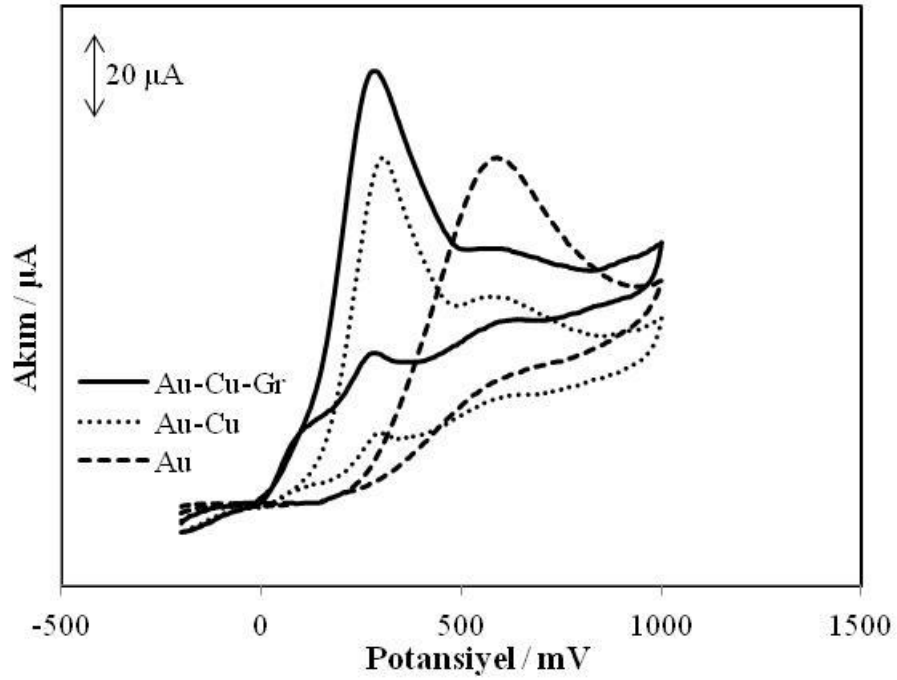
Şekil 4.82. 10 mM DA içeren pH 7 fosfat tamponunda Au, Au-Cu ve Au-Cu-ERGO elektrotların voltamogramları

Biyolojik sistemlerde DA'nin tespiti AA varlığında zorlaşmaktadır. Vücut ortamında AA'nin miktarca daha fazla bulunması DA'ye duyarlı sensör gelişimini zorunlu kılmaktadır. 10,0 mM AA içeren ve içermeyen pH'sı 7 olan 0,1 M fosfat tamponunda Cu-ERGO kompozitinin dönüşümlü voltamogramı Şekil 4.83'te gösterilmiştir. DA ortamında olduğu gibi yaklaşık 200 mV'ta geniş bir oksidasyon piki gözlenmiştir.



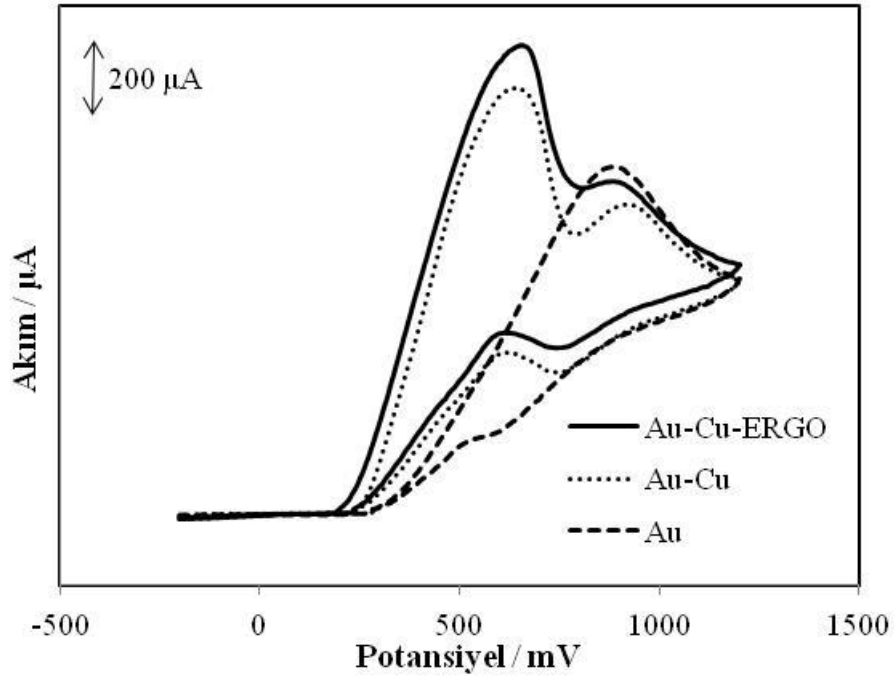
Şekil 4.83. Cu-ERGO kompozitinin 10 mM AA içeren ve içermeyen pH 7 tamponundaki voltamogramları

Cu metal tek tabakası ve Cu-ERGO kompozit modifiyesinin Au elektroda kazandırdığı katalitik etkinin tespiti için üç elektrodun voltamogramı karşılaştırılmıştır (Şekil 4.84). Cu metal tek tabakası pik potansiyelinin kaymasına neden olmuştur. Cu-ERGO kompoziti için de benzer bir davranış gözlenmiştir. Cu metal tek tabakasından farklı olarak kompozit malzeme pik akımının artmasına da sebep olmuştur.



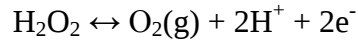
Şekil 4.84. 10 mM AA içeren pH 7 fosfat tamponunda Au, Au-Cu ve Au-Cu-ERGO elektrotların voltamogramları

DA ve AA için sensör uygulamalarında önemli olan iki maddenin bir arada bulunması durumunda spesifik olarak algılayabilecek malzeme geliştirmektir. Bilindiği gibi vücut ortamında AA miktarca daha fazla bulunabileceğinden dolayı hazırlanacak çözelti karışımında da AA miktarı fazla tutulmuştur. 1 mM DA ve 100 mM AA içeren karışım ortamında alınan voltamogramlar Şekil 4.85'te gösterilmiştir. Bu voltamogramlar incelendiğinde modifiye edilmemiş Au elektrot karışımında bulunan maddeleri ayırt edememekte ve tek bir oksidasyon piki vermektedir. Ancak Cu metal tek tabakası ve Cu-ERGO kompozit modifiyesi karışımında bulunan DA ve AA'e karşı farklı davranmaktadır. Bu elektrotlar maddeleri seçici olarak algılamakta ve iki oksidasyon piki gözlenmektedir.

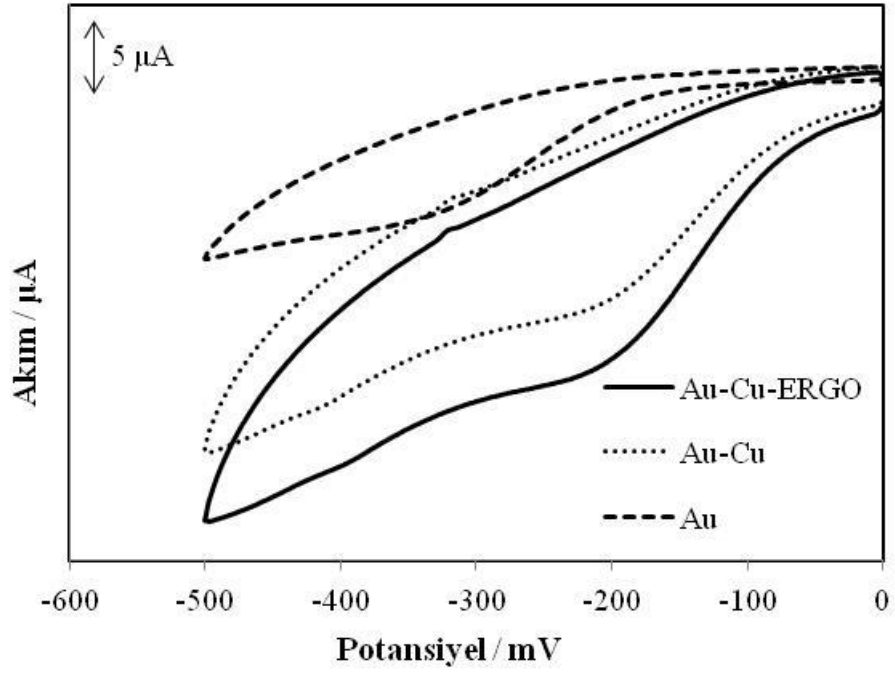


Şekil 4.85. 1mM DA ve 100 mM AA içeren karışım çözeltisinde Au, Au-Cu ve Au-Cu-ERGO elektrotların voltamogramları

Biyolojik ortamlarda özellikle enzim oksidasyonlarında kullanılan önemli bir madde de H_2O_2 'tir. H_2O_2 'in oksijen oluşturmaya ait tepkime aşağıdaki gibidir:

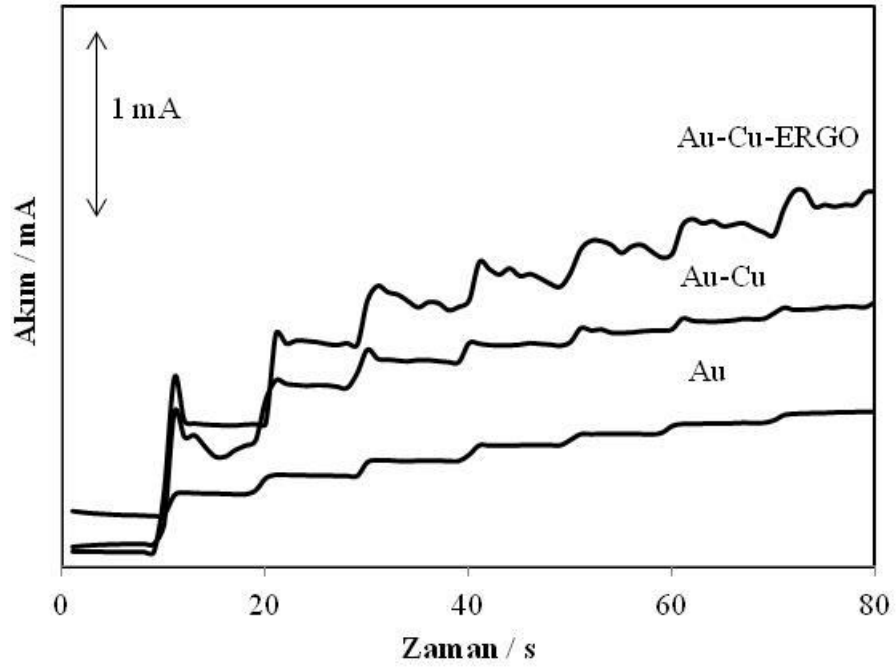


Cu-ERGO ve Cu modifiye edilmiş Au ile modifiye edilmemiş Au elektrotların 10 mM H_2O_2 içeren pH 7 tampon ortamındaki voltamogramları Şekil 4.86'da verilmiştir. Bu voltamogramlarda kompozit malzemede pik akımının şiddeti artmış ve aynı zamanda pik potansiyelinde de pozitif kayma gözlenmiştir.



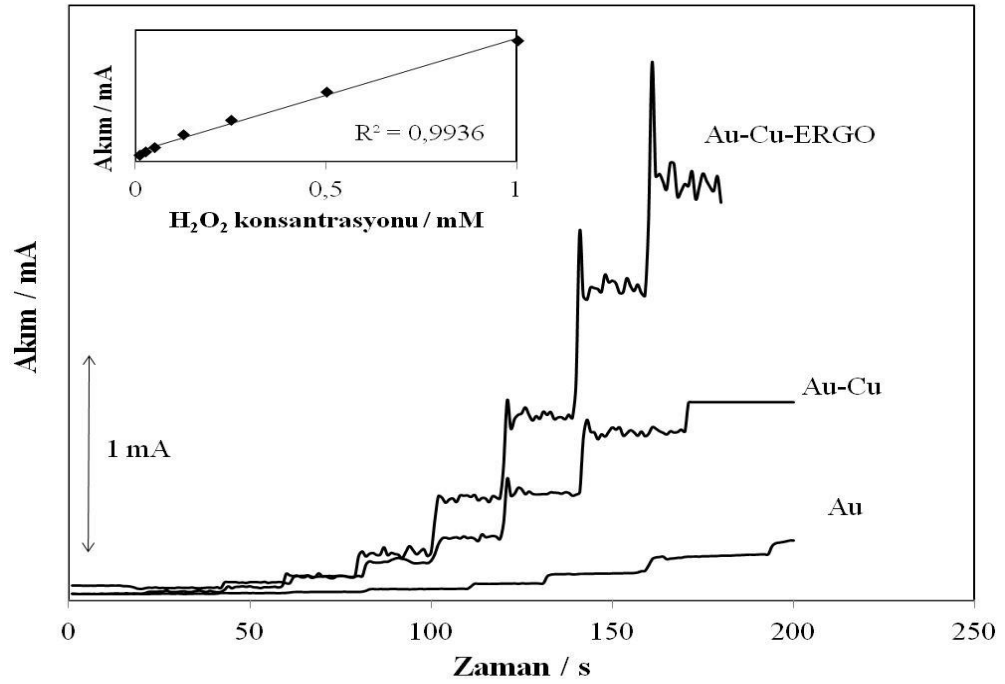
Şekil 4.86. 10 mM H_2O_2 içeren pH 7 tamponunda Au, Au-Cu ve Au-Cu-ERGO elektrotların voltamogramları

H_2O_2 'in farklı konsantrasyonlarının ardışık bir şekilde karıştırılan 0,1 M PBS çözeltisine eklenmesiyle ortaya çıkan tipik akım-zaman ($i-t$) eğrileri Şekil 4.87'de verilmiştir. pH 7 çözeltisine H_2O_2 eklendikten sonra, katodik akım yoğunlukları sabit bir değere ulaşmak için adım adım artmıştır. Nanokompozit elektrotlarda, elektrokatalitik cevabın hızlı olduğunun kanıtı olarak 5 s.'den daha az bir zamanda neredeyse sabit bir akım elde edilebilmiştir.



Şekil 4.87. 10 mL pH 7 fosfat tamponuna 10,0 mM H_2O_2 'in 500 μ L sabit eklenmesi ile alınan amperometrik cevaplar

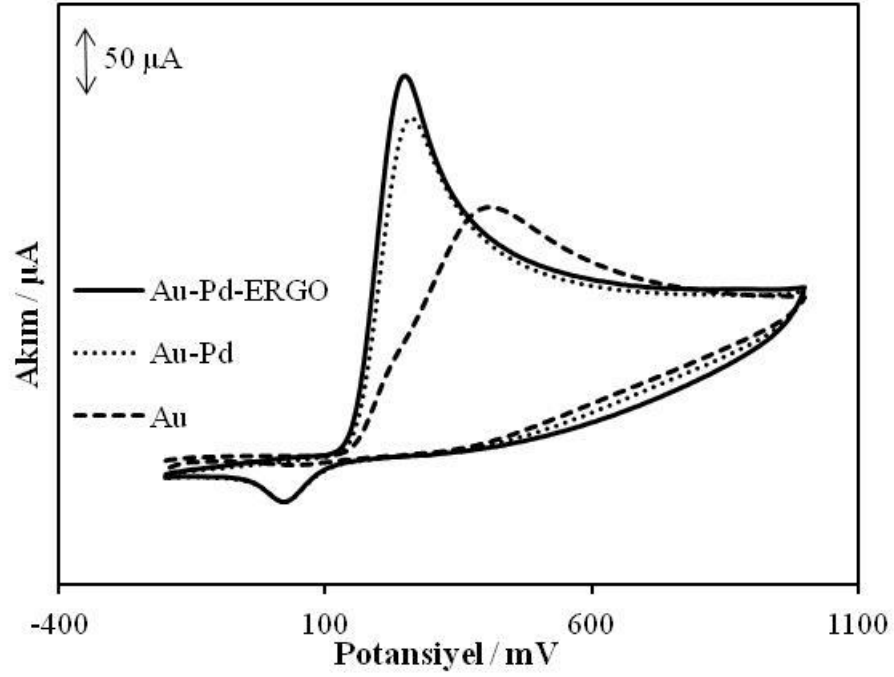
Cu-ERGO kompozitinin H_2O_2 'in farklı konsantrasyonlarında eklenmesine verdiği amperometrik cevap Şekil 4.88'de gösterilmiştir. H_2O_2 'in düşük konsantrasyonlarını algılama kapasitesi diğer elektrotlar ile karşılaştırıldığında kompozit malzemenin daha fazla olmaktadır.



Şekil 4.88. Au, Au-Cu ve Au-Cu-ERGO elektrotların H_2O_2 'in pH 7 fosfat tamponunda farklı konsantrasyonlarda eklenmesine ait amperometrik cevap

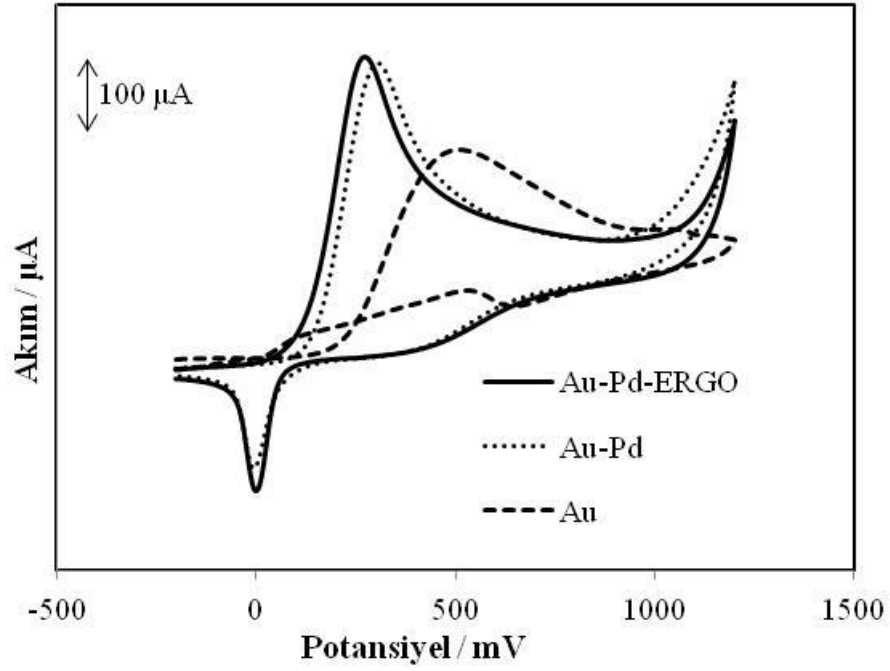
4.15.1.b. Pd-ERGO kompozitinin kullanımı

Sentezlenen Pd-ERGO kompozitinin biyolojik maddelere karşı seçiciliğinin belirlenmesi için Cu-ERGO kompozitinde olduğu gibi DA, AA ve bu iki maddeyi bir arada içeren karışım ortamlarındaki voltamogramları incelenmiştir. Şekil 4.89'da 10 mM DA içeren pH 7 fosfat tamponunda Pd metal tek tabakası ve Pd-ERGO kompoziti modifiye edilmiş Au elektrotların voltamogramları karşılaştırılmıştır. Alınan voltamogramlarda Pd metal tek tabakası ve Pd-ERGO kompoziti modifiye edilmiş Au elektrotta pik akımının artması ve pik potansiyelinin daha düşük değerleri kayması benzer davranış sergilemiştir.



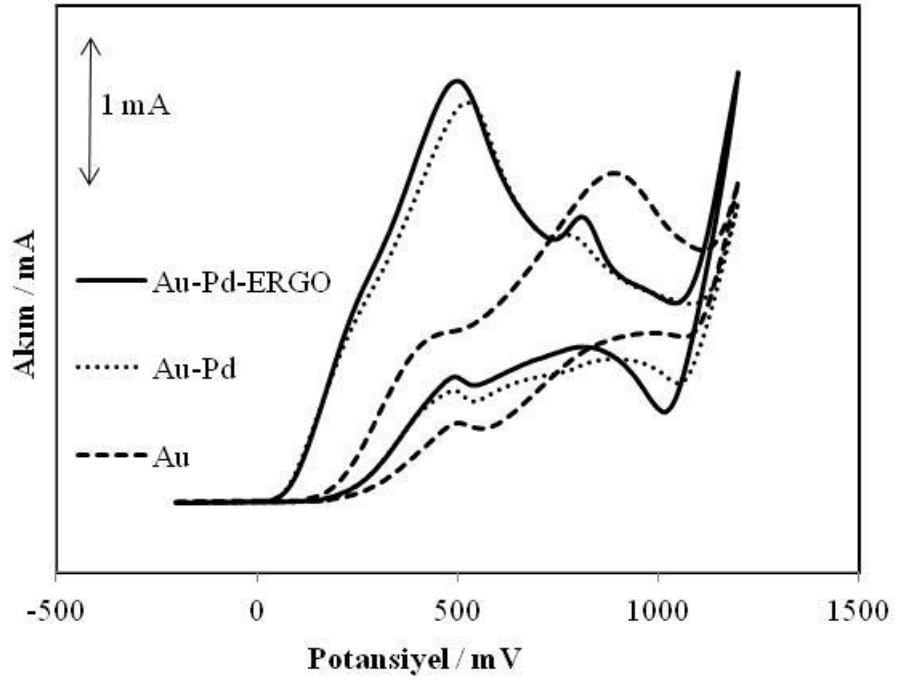
Şekil 4.89. Au, Au-Pd ve Au-Pd-ERGO elektrotların 10 mM DA içeren pH 7 fosfat tamponundaki voltamogramları

DA'ın elektrokimyasal belirlenmesinde engel teşkil eden AA'in elektrokimyasal davranışı da DA kadar önemlidir. Au, Au-Pd ve Au-Pd-ERGO kompozitlerinin 10 mM AA içeren pH 7 fosfat tamponundaki voltamogramları Şekil 4.90'da gösterilmiştir. Bu voltamogramlarda sadece DA içeren çözelti ortamında olduğu gibi Pd-ERGO kompozitinde pik akımı en yüksek değerdedir.



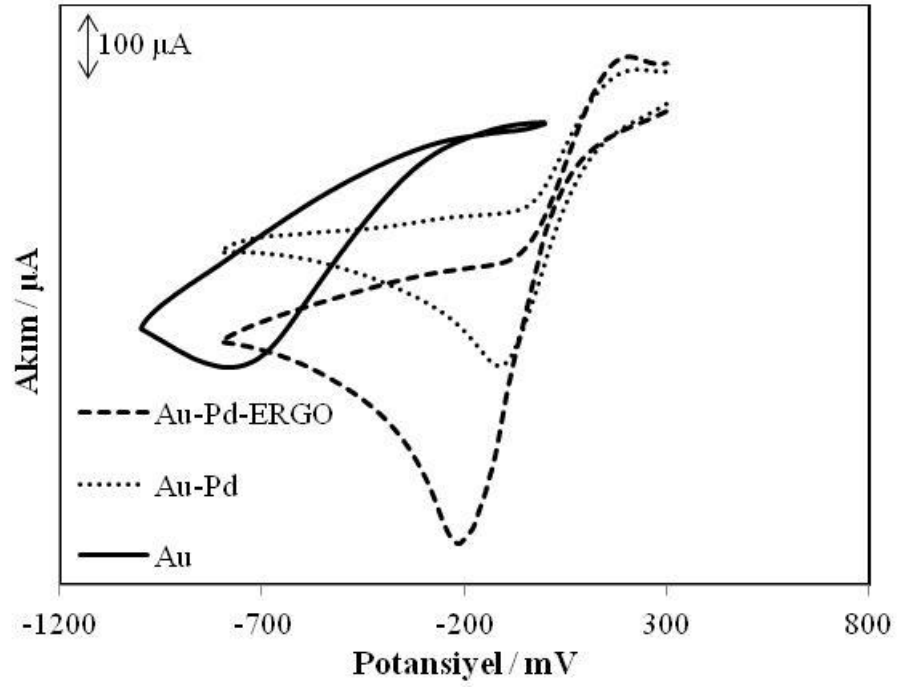
Şekil 4.90. Au, Au-Pd ve Au-Pd-ERGO elektrotların 10 mM AA içeren pH 7 fosfat tamponundaki voltamogramları

Biyolojik olarak AA'nın ortamda bulunması DA'nın tayinini zorlaştırmaktadır. 100 mM AA ile 1 mM DA karışımının bir arada bulunduğu elektrolit ortamında farklı elektrotlar ile alınan voltamogramlar Şekil 4.91'de incelenmiştir. Modifiye edilmemiş Au elektrot karışım çözeltisinde DA ve AA'nın ayrı ayrı tespitini gerçekleştirememektedir. Ancak Pd metal tek tabakası ve Pd-ERGO kompozitinin modifiyesi Au elektrodun her iki maddeye de spesifik olarak cevap vermesine katkı sağlamıştır.



Şekil 4.91. 1mM DA ve 100 mM AA içeren karışım çözeltisinde Au, Au-Pd ve Au-Pd-ERGO elektrotların voltamogramları

Biyolojik sistemlerde önemi bilinen bir diğer madde olarak H_2O_2 'in elektrokimyasal davranışı incelenmiştir (Şekil 4.92). Bu voltamogramlarda DA ve AA ortamında olduğu gibi Pd-ERGO kompozitinin pik akımının daha yüksek olduğu gözlenmiştir.



Şekil 4.92. Pd-ERGO kompozitinin H_2O_2 pH 7 sadece Na_2HPO_4 tamponunda voltamogramları

5. SONUÇ

Bu tez kapsamında grafen oksit (GO) sentezi ve GO'nin elektrokimyasal indirgenmesi Au(111) elektrot ile Cu ve Pd metal tek tabakalarıyla modifiye edilmiş Au elektrotlarda incelendi. GO sentezi modifiye Hummers metodu ve grafitin ozonlanması olmak üzere iki farklı yöntem ile gerçekleştirildi. Her iki yöntem ile sentezlenen GO'nin FTIR ve XRD analizlerinde benzer özellikler gösterdiği belirlendi. Grafit örgü yapısının oksitlenmesine bağlı olarak yapıya dâhil olan karboksil, hidroksil ve epoksit gibi fonksiyonel grup analizleri FTIR tekniği kullanılarak karakterize edildi. Saf grafit yapısında gözlenmeyen OH gerilme titreşimi (3420 cm^{-1}), C=O gerilme titreşimi ($1720\text{--}1740\text{ cm}^{-1}$), oksitlenmemiş karbon-karbon sp^2 bağındaki C=C ($1590\text{--}1620\text{ cm}^{-1}$) ve C-O titreşimini (1250 cm^{-1}) içeren fonksiyonel gruplar GO'nin FTIR spektrumunda pik vermektedirler. Hummers metodu ile sentezlenen GO'nin XRD spektrumunda oksitlenme derecesine bağlı olarak grafit tabakaları arasındaki mesafe artmış ve saf grafit yapısında $2\theta=26,6^\circ$ 'de bulunan kırınım piki 11° 'ye kaymıştır. Bu açı değerinde grafit tabakalarının oksitlenmesi sonucu tabakalar arası mesafesinin $3,34\text{ Å}$ 'dan $8,10\text{ Å}$ değerine ulaştığı hesaplandı. Ozonlama işlemi ile GO sentezinin XRD spektrumunda; Hummers metodu ile sentezlenen GO'ten farklı olarak 17° 'de kırınım piki belirlendi. Bu yeni pikin ozon moleküllerinin grafit yapısıyla farklı etkileşmesinden kaynaklandığı sonucuna varılmıştır. XRD spektrumları karşılaştırıldığında Hummers metodu veya ozonlama yöntemlerinin herhangi birisi kullanılarak başarılı bir şekilde GO sentezlenebileceği sonucuna varıldı. GO için alınan Raman spektrumunda, saf grafit yapısında bulunmayan kusur bandı olarak bilinen D bandı piki görüldü. Bu pikin GO yapısında ortaya çıkması oksitlenme işlemi ile saf grafit yapısının bozulmasını ve yapıya dâhil olan oksijen içeren fonksiyonel grupların yapısal kusurlar meydana getirdiğini ifade etmektedir.

Au(111) elektrot üzerinde, GO'nin elektrokimyasal indirgenmesi iki farklı yöntem ile incelendi. Birinci yöntemde GO içeren süspansiyondan doğrudan elektrokimyasal olarak indirgendi. İkinci yöntemde ise elektrot yüzeyinde GO'nin adsorplanması sağlandı ve adsorplanmış GO yapılarının potansiyel uygulanması ile elektrokimyasal

indirgenmiş GO'ye (ERGO) dönüşümü sağlandı. GO'in doğrudan elektrokimyasal indirgenmesinde GO yapısında farklı oksijen içeren gruplar bulunduğu için -0,4 ile -0,6 V bölgesinde düşük şiddetli ve -0,6 ile -0,8 V potansiyel bölgesinde biraz daha geniş olmak üzere iki indirgenme piki tespit edildi. Adsorplanmış GO'in elektrokimyasal indirgenmesinde ise oksijen içeren fonksiyonel grupların tamamının elektrot yüzeyinde adsorplanmamasından dolayı -0,4; -0,6 V potansiyel aralığında tek indirgenme piki belirlendi. Voltametrik olarak; doğrudan ve adsorplama ile elektrot yüzeyinde GO türlerinin elektrokimyasal indirgenmesi için -0,9 V potansiyel değerinin uygun olduğu görüldü. Au(111) elektrot ile gerçekleştirilen elektrokimyasal indirgenme sonrası ERGO yapıları XRD, FTIR, Raman, XPS ve STM teknikleri ile karakterize edildi.

ERGO'in FTIR spektrumunda GO'in oksijen içeren fonksiyonel grup pik şiddetlerinde azalma belirlendi. İndirgenme süresine bağlı olarak alınan FTIR spektrumlarında ERGO oluşum yüzdesi elektroliz süresi ve uygulanan potansiyele bağlı olarak kontrol edilebilmektedir. ERGO'in XRD spektrumunda oksitlenmeye bağlı olarak kaybolan 26° kırınım piki elektrokimyasal indirgenme ile tekrar görüldü. ERGO'in Raman spektrumunda grafen yapısına geri dönüşüm olmasına bağlı olarak D kusur bandının azalması beklenirken bu pikin şiddetinde artış gözlemlendi. Bu durumun GO'te bulunan oksijen içeren fonksiyonel grupların yapıyı terk ederken yapısal boşluklar ve kusurlar oluşturmasından kaynaklandığı düşünüldü. ERGO'in morfolojik ve yapısal karakterizasyonu STM tekniği kullanılarak karakterize edildi. ERGO'in atomik boyut STM görüntülerinde C-C atomlar arası boşluğu grafit örgü yapısındaki gibi $2,46 \text{ \AA}$ olarak ölçüldü. Yine ERGO'in tabaka kalınlığı ise $1,0 \pm 0,1 \text{ nm}$ değerinde ölçüldü ve bu değer literatür ile oldukça uyumludur. Altaş malzemesi ile depozitin örgü enerjisi arasındaki uyumsuzluktan dolayı Moiré deseni olarak bilinen yapılar STM görüntüsünde tespit edildi. Bu karakterizasyon işlemleri ERGO'in grafit kristal yapısında bulunduğunu işaret etmektedir. Ayrıca GO'in elektrot yüzeyine adsorplanması ile GO modifiye elektrot oluşturulabileceği de görüldü.

Au(111) elektrotta GO'in elektrokimyasal indirgenme şartının tespitinden sonra katalitik etkileri iyi bilenen Cu ve Pd metal tek tabakalarının indirgenme üzerine

katkıları incelendi. Au(111) elektrotta -850 mV'ta gözlenen GO'in indirgenme piki Au elektrot Cu tek tabakası ile modifiye edildiğinde -550 mV değerinde, Pd tek tabakası ile modifiye edildiğinde ise -450 mV değerinde gözlemlendi. Cu ve Pd metal tek tabakaları ile modifiye edilen Au elektrotta GO'in hem indirgenme potansiyeli pozitifte kaymıştır hem de pik akımının şiddeti Au elektrotla karşılaştırıldığında yaklaşık 10 kat artmıştır. Bu voltametrik sonuçlar ERGO'nun FTIR ve XRD spektrumları da kullanılarak desteklendi. Au elektrot ile karşılaştırıldığında daha kısa elektroliz süresinde GO'te bulunan bütün oksijen içeren fonksiyonel grupların yapıdan uzaklaştığı belirlendi.

Elektrot malzemesi üzerinde sırası ile Cu ve ERGO dönüşümlü depozisyonları sonucu $[(-\text{Cu}-\text{ERGO})_n]$ tabakalı kompozitleri elektrokimyasal olarak sentezlendi. Pd metal tek tabakası ve ERGO'nun dönüşümlü depozisyonları ile $[(-\text{Pd}-\text{ERGO})_n]$ tabakalı kompozitleri oluşturuldu. Her iki kompozit malzeme XRD, XPS, Raman, EDS, STM ve SEM teknikleri kullanılarak karakterize edildi. Özellikle XRD ve XPS teknikleri kompozit malzemedeki metal yapısının tespiti için önem taşımaktadır. $[(-\text{Cu}-\text{ERGO})_n]$ tabakalı kompozitleri için alınan XRD spektrumunda $43,3^\circ$ kırınım açısında metalik Cu piki ve yaklaşık 25° 'de grafen kristal örgüsü kırınım piki görüldü. XRD spektrumundan kompozitteki Cu metal nanopartiküllerinin boyutu 21,6 nm olarak hesaplandı. XPS spektrumunda $[(-\text{Cu}-\text{ERGO})_n]$ tabakalı kompozitlerinde sp^2 hibrit dönüşüm yüzdesinin modifiye edilmemiş Au elektrottan daha fazla olduğu belirlendi. Raman spektrumunda ise Cu metal tabakalarının ERGO yapısına katkılanması ile yapısal kusurların azalmasına bağlı olarak D/G oranının azaldığı gözlemlendi.

$[(-\text{Pd}-\text{ERGO})_n]$ tabakalı kompozitleri için alınan XRD spektrumunda Pd metal yapısına ait $40,1^\circ$; $46,6^\circ$ ve $68,1^\circ$ 'lerdeki kırınım pikleri ve ERGO yapısına ait kırınım piki tespit edildi. Kompozit malzemede Pd nanopartiküllerinin partikül boyutu 14,1 nm olarak hesaplandı. Kompozit malzemeler için alınan XRD, XPS ve EDS spektrumlarında hem metal hem de ERGO yapılarının bulunması elektrokimyasal yöntem ile başarılı bir şekilde kompozitlerin sentezlenebileceğini gösterdi. Morfolojik karakterizasyonlarda artan tabaka sayısına bağlı olarak elektrot yüzeyindeki kompozit filmin kalınlığının artış gösterdiği belirlendi.

Sentezlenen $[(-\text{Cu—ERGO-})_n]$ tabakalı nanokompozitlerinin fotoelektrokimyasal hücrelerde elektrot malzemesi olarak kullanımı incelendi. Yapay güneş ışını elektrot üzerine düşürüldüğünde ani bir akım yükselişi gözlemlendi. Güneş ışını kesildiğinde ise akım değerinin hızlıca sıfıra düşüş gösterdiği dikkati çekmektedir. $[(-\text{Cu—ERGO-})_n]$ kompozit malzemesindeki fotoüretilmiş elektronların ve hollerin hızlı bir şekilde yeniden düzenlenmesinden dolayı fotoelektrokimyasal hücrelerde elektrot olarak kullanılabileceği sonucuna varıldı.

$[(-\text{Cu—ERGO-})_n]$ ve $[(-\text{Pd—ERGO-})_n]$ tabakalı kompozitlerinin metanol ve etanol yakıt hücrelerinde Au elektroda kazandırdıkları katalitik özellikler incelendi. Düşük alkol konsantrasyonlarında daha fazla akım gözlenmesi ve pik potansiyellerinde pozitif kayma her iki kompozit malzemenin Au elektroda göre daha avantajlı olduğunu ifade etmektedir.

Her iki elektrot malzemesinin biyolojik açıdan önemli olan DA, AA ve H_2O_2 gibi ortamlarda modifiye edilmemiş Au elektrottan daha fazla akım sergilemesi biyosensör olarak kullanılabileceği gösterdi.

KAYNAKLAR

- Alanyalıoğlu, M., Bayrakçeken, F. and Demir, Ü., 2009. Preparation of PbS thin films: A new electrochemical route for underpotential deposition. *Electrochim. Acta*, 54, 6554-6559.
- Allen, R.G., Lim, C., Yang, L.X., Scott, K. and Roy, S., 2005. Novel anode structure for the direct methanol fuel cell. *J.Power of Sources*, 143, 142-149.
- Allen, M.J., Tung, V.C. and Kaner, R.B., 2010. Honeycomb carbon: a review of graphene. *Chem. Rev.*, 110, 132-145.
- Alvarez-Rizatti, M. and Jüttner, K., 1983. Electrocatalysis of oxygen reduction by UPD of lead on gold single-crystal surfaces, *J. Electroanal. Chem.*, 144, 351-363.
- Alwarappan, S., Boyapalle, S., Kumar, A., Li, C. and Mohapatra, S., 2012. Comparative study of single-, few-, and multilayered graphene toward enzyme conjugation and electrochemical response. *J. Phys. Chem. C*, 116, 6556–6559.
- Anonim 2014. <http://ntvbilim.wordpress.com/category/ntv-bilim/teknoloji/>
- Anonymoys 2014a. <http://tr.wikipedia.org/wiki/Grafin#searchInput#searchInput>
- Anonymoys 2014b. <http://tr.wikipedia.org/wiki/Grafit>
- Anonymoys 2014c. <http://en.wikipedia.org/wiki/Graphene>
- Aoun, S.B., Dursun, Z., Koga, T., Bang, G.S., Sotomura, T. and Taniguchi, I., 2004. Effect of Metal Ad-layers on Au(111) Electrodes on electrocatalytic oxidation of glucose in an alkaline solution. *J.Electroanal.Chem.* 567, 175-183.
- Bilim ve Teknik, Ocak 2008, s. 58-60.
- Brodie, B.C., 1859. On the atomic weight of graphite. *Proceedings of the Royal Society of London*, 10, 249.
- Bong, S., Kim, Y., Kim, I., Woo, S., Uhm, S., Lee, J. and Kim, H., 2010. Graphene supported electrocatalysts for methanol oxidation. *Electrochem.Commun.*, 12, 129-131.
- Cao, H., Wu, X., Yin, G. and Warner, J.H., 2012. Synthesis of adenine-modified reduced graphene oxide nanosheets. *Inorg. Chem.*, 51, 2954–2960.
- Chen, C.H. and Gewirth, A.A., 1992. Correlation of electrode surface structure with sctivity toward peroxide electroreduction for bismuth monolayers on gold(111). *J. Am. Chem. Soc.* 114, 5439-5440.
- Chen, M., Park, C., Choi J. and Oh, W., 2011. Synthesis and characterization of metal (Pt, Pd and Fe)-graphene composites. *J.Korean Ceramic Soc.*, 48 (2), 147-151.
- Demir, Ü. and Shannon, C., 1994. A scanning tunneling microscopy study ofelectrochemically grown cadmium sulfide monolayers on Au(111). *Langmuir*, 12 (8), 2794-2799.
- Demir, Ü. and Shannon, C., 1996. Electrochemistry of Cd at (root3x root3)R30 degrees-S/Au: Kinetics of structural changes in CdS monolayers. *Langmuir*, 10, 6091.
- Dreyer, D.R., Park, S., Bielawski, C.W. and Ruoff, R.S., 2009. The chemistry of graphene oxide, *Chem.Soc.Rev.*, 39, 228-240.
- Engelsmann, K., Lorenz, E. and Schmidt, W.J., 1980. Underpotential deposition of lead on polycrystalline and single-crystal gold surfaces: Part I., Thermodynamics. *J.Electroanal.Chem.*, 114, 1-10.

- Erdoğan, İ.Y. and Demir, Ü., 2011. Orientation-controlled synthesis and characterization of Bi₂Te₃ nanofilms, and nanowires via electrochemical co-deposition. *Electrochim. Acta*, 56, 2385-2393.
- Feng, X., Li, R., Ma, Y., Chen, R., Shi, N., Fan, Q. and Huang, W., 2011. One-step electrochemical synthesis of graphene/ polyaniline composite film and its applications. *Adv. Funct. Mater.*, 21, 2989–2996.
- Feng, X., Maier, S. and Salmeron, M., 2012. Water splits epitaxial graphene and intercalates. *J.Am.Chem.Soc.*, 134 (12), 5662-5668.
- Ferrari, A.C. and Robertson, J., 2000. Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon. *Phys.Review B*, 61 (20), 14095-14107.
- Fischer, J. E., Zhou, W., Vavro, J., Laguno, M.C., Guthy, C. and Haggenueller, R., 2003. Magnetically aligned single wall carbon nanotube films: Preferred orientation and anisotropic transport properties. *J. Appl. Phys.*, 93(4), 2157-2163.
- Forni, F., Innocenti, M., Pezzatini, G., Foresti, M.L., 2000. Electrochemical aspects of CdTe growth on the face (111) of silver by ECALE. *Electrochim.Acta*, 45, 3225.
- Gan Y., Sun L. and Banhart F., 2008. One- and Two-Dimensional Diffusion of Metal Atoms in Graphene. *Small*, 4(5), 587–591.
- Gao, D., Zhang, J., Zhu, J., Qi, J., Zhang, Z., Sui, W., Shi, H. and Xue, D., 2010. Vacancy-mediated magnetism in pure copper oxide nanoparticles. *Nanoscale Res Lett.* 5,769–772.
- Gao, L., Guest, J.R. and Guisinger, N.P., 2010. Epitaxial graphene on Cu (111). *Nano Lett.*, 10, 3512-3516.
- Gichuhi, A., Boone, B. E., Demir, Ü. and Shannon, C., 1998. Electrochemistry of S adlayers at underpotentially deposited Cd on Au(111): Implications for the electrosynthesis of high-quality CdS thin films. *J. Phys. Chem. B*, 102, 6499.
- Giovannetti, G., Khomyakov, P.A., Brocks, G., Karpan, V.M., Van Den Brink, J. and Kelly, P.J., 2008. Doping graphene with metal contacts. *Phys.Rev.Lett.*, 101, 026803.
- Gómez-Navarro, C., Weitz, R. T., Bittner, A. M., Scolari, M., Mews, A., Burghard, M. and Kern, K., 2007. Electronic transport properties of individual chemically reduced graphene oxide sheets. *Nano Lett.*, 7 (11), 3499–3503.
- Gong, C., Hinojos, D., Wang, W., Nijem, N., Shan, B., Wallace, R. M., Cho, K., and Chabal, Y. J., 2012. Metal-graphene-metal sandwich contacts for enhanced interface bonding and work function control. *ACSNano*, 6 (6), 5381–5387.
- Grujicic, D. and Pesic, B., 2002. Electrodeposition of copper: the nucleation mechanisms. *Electrochim. Acta*, 47, 2901-2912.
- Guo, S. and Sun, S., 2012. FePt nanoparticles assembled on graphene as enhanced catalyst for oxygen reduction reaction. *J.Am.Chem.Soc.*, 134, 2492–2495.
- Guo, H., Wang, X., Qian, Q., Wang, F. and Xia, X., 2009. A green approach to the synthesis of graphene nanosheets. *ACS Nano*, 3 (9), 2653-2659.
- Hamelin, K., 1984. Underpotential deposition of lead on single crystal faces of gold: Part I. The influence of crystallographic orientation of the substrate. *J. Electroanal.Chem.*, 165, 167-180.
- Heli, H., Jafarian, M., Mahjani, M.G. and Gobal, F., 2004. Electro-oxidation of methanol on copper in alkaline solution. *Electrochim.Acta*, 49, 4999-5006.

- Hilder, M., Winther-Jensen, B., Li, D., Forsyth, M. and MacFarlane, D.R., 2011. Direct electro-deposition of graphene from aqueous suspensions. *Phys.Chem.Chemical Phys.*, 13 (20), 9187-9193.
- Huang, X., Qi, X., Boey, F. and Zhang, H., 2012. Graphene-based composites. *Chem.Soc.Rev.*, 41, 666-686.
- Hummers, W.S. and Offeman, R.E., 1958. Preparation of graphitic oxide. *J.Am.Chem.Soc.*, 80,1339.
- Jandhyala, S., Mordi, G., Lee, B., Lee, G., Floresca, C., Cha, P., Ahn, J., Wallace, R., Chabal, Y.J., Kim, M.J., Colombo, L., Cho, K and Kim, J., 2012. Atomic layer deposition of dielectrics on graphene using reversibly physisorbed ozone. *ACSNano*, 6(3), 2722-2730.
- Jeong, H., Lee, Y.P., Jin, M.H., Kim, E.S., Bae, J.J. and Lee, Y.H., 2009. Thermal stability of graphite oxide. *Chemical Physics Letters*, 470, 255-258.
- Jia, L., Wang, D., Huang, Y., Xu, A. and Yu, H., 2011. Highly durable N-doped graphene/CdS nanocomposites with enhanced photocatalytic hydrogen evolution from water under visible light irradiation. *J. Phys. Chem. C*, 115, 11466–11473.
- Kholmanov, I.N., Domingues, S.H., Chou, H., Wang, X., Tan, C., Kim, J., Li, H., Piner, R., Zabin, A.J.G. and Ruoff R.S., 2013. Reduced graphene oxide/copper nanowire hybrid films as high-performance transparent electrodes. *ACSNano*, 7(2), 1811–1816.
- Knieke, C., Berger, A., Voigt, M., Taylor, R.N.K., Röhl, J. and Peukert, W., 2010. Scalable production of graphene sheets by mechanical delamination. *Carbon*, 48 (11), 3196-3204.
- Kolb, D.M., 1978. *Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering*; Greischer, H., Tobias, C. W., Eds.; Wiley Interscience: New York, 11, 125.
- Kudin, K.N., Özbaş, B., Schniepp, H.C., Prudhomme, R.K., Aksay, İ.A. and Car, R., 2008. Raman spectra of graphite oxide and functionalized graphene sheets. *Nano Lett.*, 8 (1), 36-41.
- Kwon, S., Ciobanu, C.V., Petrova, V., Shenoy, V.B., Bareno, J., Gambin, V., Petrov, I. and Kodambaka, S., 2009. Growth of semiconducting graphene on palladium. *Nano Lett.*, 9 (12), 3985-3990.
- Li, X., Zhu, Y., Cai, W., Borysiak, M., Han, B., Chen, D., Piner, R.D., Colombo, L. and Ruoff, R.S., 2009. Transfer of large-area graphene films for high-performance transparent conductive electrodes. *Nano Lett.*, 9 (12), 4359-4363.
- Li, Y., Tang, L. and Li, J., 2009. Preparation and electrochemical performance for methanol oxidation of Pt/graphene nanocomposites. *Electrochem.Comm.*, 11, 846-849.
- Li, Y., Gao, W., Ci, L., Wang, C. and Ajayan, P.M., 2010. Catalytic performance of Pt nanoparticles on reduced graphene oxide for methanol electro-oxidation. *Carbon*, 48, 1124-1130.
- Lian, P., Zhu, X., Liang, S., Li, Z., Yang, W. and Wang, H., 2010. Large reversible capacity of high quality graphene sheets as an anode material for lithium-ion batteries. *Electrochim. Acta*, 55, 3909-3914.
- Liu, X., Mao, J., Liu, P., Wei, X., 2011. Fabrication of metal-graphene hybrid materials by electroless deposition. *Carbon*, 49(2), 477-483.

- Lomeda, J.R., Doyle, C.D., Kosynkin, D.V., Hwang, W.F. and Tour, J.M., 2008. Diazonium functionalization of surfactant-wrapped chemically converted graphene sheets. *J.Am.Chem.Soc.*, 130, 16201-16206.
- Marcano, D.C., Kosynkin, D.V., Berlin, J.M., Sinitskii, A., Sun, Z., Slesarev, A., Alemany, L.B., Lu, W. and Tour, J.M., 2010. Improved synthesis of graphene oxide. *ACS Nano*, 4 (8), 4806-4814.
- Mermoux, M., Chabre, Y. and Rousseau, A., 1991. FTIR and ^{13}C NMR study of graphite oxide, *Carbon*, 29 (3), 469-474.
- Naohara, H., Ye, S. and Uosaki, K., 1998. Electrochemical layerby-layer growth of palladium on an Au(111) electrode surface: Evidence for important role of adsorbed Pd complex. *J.Phys.Chem. B*, 102, 4366-4373.
- Novikov, D. S., 2007. Elastic scattering theory and transport in graphene. *Phys. Rev B*, 76, 245435.
- Novoselov K.S., Geim A.K., Morozov S.V., Jiang D., Zhang Y., Dubonos S.V., Grigorieva, I.V. and Firsov, A.A., 2004. Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films. *Science*, 306, 666– 669.
- Obraztsov, A.N., Obraztsov, E.A., Tyurnina, A.V. and Zolotukhin, A.A., 2007. Chemical vapor deposition of thin graphite films of nanometer thickness. *Carbon*, 45, 2017-2021.
- Oh I., Gewirth A.A. and Kwak J., 2003. Electrocatalytic dioxygen reduction on underpotentially deposited Pb on Au(111) studied by an active site blocking strategy. *Journal of Catalysis*, 213, 17–22.
- Öznülür T., Pince E., Polat E. O., Balcı O., Salihoğlu O. and Kocabaş C., 2011. Synthesis of graphene on gold. *Appl. Phys. Lett.*, 98, 183101-3.
- Öznülür, T., Erdoğan, İ. and Demir, Ü., 2006. Electrochemically induced atom-by-atom growth of ZnS thin films: A new approach for ZnS co-deposition. *Langmuir*, 22, 4415-4419.
- Öznülür, T., Erdoğan, İ., Şişman, İ. and Demir, Ü., 2005. Electrochemical atom-by-atom growth of PbS by modified ECALE method. *Chem. Mater.*, 17, 935-937.
- Pan, D., Wang, S., Zhao, B., Wu, M., Zhang, H., Wang, Y. and Jiao, Z., 2009. Li storage properties of disordered graphene nanosheets. *Chemistry Material*, 21, 3136-3142.
- Park, S., An, J., Jung, I., Piner, R.D., An, J.S., Li, X., Velamakanni, A. and 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., An, J., Piner, R.D., Jung, I., Yang, D., Velamakanni, A., Nguyen, S.T. and Ruoff, R.S., 2008. Aqueous suspension and characterization of chemically modified graphene sheets. *Chemistry Material*, 20, 6592-6594.
- Pendashteh, A., Mousavi, M.F. and Rahmanifar, M.S., 2013. Fabrication of anchored copper oxide nanoparticles on graphene oxide nanosheets via an electrostatic coprecipitation and its application as supercapacitor. *Electrochim.Acta*, 88, 347-357.
- Qian, Y., Ye, F., Xu, J. and Le, Z., 2012. Synthesis of cuprous oxide (Cu_2O) nanoparticles/graphene composite with an excellent electrocatalytic activity towards glucose. *Int. J. Electrochem. Sci.*, 7, 10063 – 10073.

- Quayum, M.E., Ye, S. and Uosaki, K., 2002. Mechanism for nucleation and growth of electrochemical palladium deposition on an Au(111) electrode. *J. Electroanal. Chem.*, 520, 126-132.
- Ramesha, G.K. and Sampath, S., 2009. Electrochemical reduction of oriented graphene oxide films: An in situ Raman spectroelectrochemical study. *J.Phys.Chem.C*, 113 (19), 7985-7989.
- Rao, C.N.R., Sood, A.K., Subrahmanyam, K.S. and Govindaraj, A., 2009. Graphene: The new two-dimensional nanomaterial. *Angew. Chem., Int. Ed.*, 48, 7752-7777.
- Rao, C.V., Cabrera, C.R. and Ishikawa, Y., 2011. Graphene-supported Pt-Au alloy nanoparticles: A highly efficient anode for direct formic acid fuel cells. *J. Phys. Chem. C*, 115, 21963–21970.
- Rao, C.N.R., Sood, A.K., Voggu, R. and Subrahmanyam, K.S., 2010. Some novel attributes of graphene. *J. Pyhs. Chem. Lett.*, 1, 572-580.
- Reina, A., Jia, X., Ho, J., Nezich, D., Son, H., Bulovic, V., Dresselhaus, M.S. and Kong, J., 2009. Large area, few-layer graphene films on arbitrary substrates by chemical vapor deposition. *Nano Letters*, 9 (1), 30-35.
- Saner, B., Okayay, F. and Yürüm, Y., 2010. Utilization of multiple graphene layers in fuel cells. 1. An improved technique for the exfoliation of graphene-based nanosheets from graphite. *Fuel*, 9 (8), 2609-2616.
- Schultze, J.W. and Dickertmann, D., 1976. Potentiodynamic desorption spectra of metallic monolayers of Cu, Bi, Pb, Tl, and Sb adsorbed at (111), (100), and (110) planes of gold electrodes. *Surface Science*, 54, 489-505.
- Shan, C., Yang, H., Song, J., Han, D., Ivaska, A. and Niu, L., 2009. Direct electrochemistry of glucose oxidase and biosensing for glucose based on graphene. *Analytical Chemistry*, 81, 2378-2382.
- Shao, Y., Zhang, S., Wang C., Nie, Z., Liu, J., Wang, Y. and Lin, Y., 2010. Highly durable graphene nanoplatelets supported Pt nanocatalysts for oxygen reduction. *J.Power Sources*. 195, 4600-4605.
- Shi, J. and Zhu, J., 2011. Sonoelectrochemical fabrication of Pd-graphene nanocomposite and its application in the determination of chlorophenols. *Electrochim. Acta*, 56, 6008-6013.
- Skoog, D.A., Holler, F.J., Nieman, T., 1998. Principles of instrumental analysis. Saunders College Publishing, 182 p, USA.
- Sreeprasad, T.S., Samal, A.K. and Pradeep, T., 2009. Tellurium nanowire-induced room temperature conversion of graphite oxide to leaf-like graphenic structures. *J.Phys.Chem C*, 113 (5), 1727-1737.
- Stankovich, S., Dikin, D.A., Dommett, G.H.B., Kohlhaas, K.M., Zimney, E.J., Stach, E.A., Piner, R.D., Nguyen, S.T. and Ruoff, R.S., 2006. Graphene-based composite materials. *Nature*, 442 (20), 282-286.
- Stankovich, S., Dikin, D.A., Piner, R.D., Kohlhaas, K.A., Kleinhammes, A., Jia, Y., Wu, Y., Nguyen, S.T. and Ruoff, R.S., 2007. Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide. *Carbon*, 45, 1558–1565.
- Stankovich, S., Piner, R.D., Chen, X., Wu, N., Nguyen, S.T. and Ruoff, R.S., 2006. Stable aqueous dispersions of graphitic nanoplatelets via the reduction of

- exfoliated graphite oxide in the presence of poly(sodium 4-styrenesulfonate). *J.Mater.Chem.*, 16, 155-158.
- Stolyarova, E., Stolyarov, D., Liu, L., Rim, K.T., Zhang, Y., Han, M., Hybersten, M., Kim, P. and Flynn, G., 2008. Scanning tunneling microscope studies of ultrathin graphitic (graphene) films on an insulating substrate under ambient conditions. *J. Phys. Chem. C*, 112 (17), 6681-6688.
- Sundaram, R.S., Gomez-Navarro, C., Balasubramanian, K., Burghard, M. and Kern, K., 2008. Electrochemical modification of graphene. *Adv. Mater.*, 20, 3050-3053.
- Sutter, P., Hybertsen, M.S., Sadowski, J.T., Sutter, E., 2009. Electronic structure of few-layer epitaxial graphene on Ru(001). *Nano Lett.*, 9 (7), 2654-2660.
- Şişman, İ., Alanyalıoğlu, M. and Demir, Ü., 2007. Atom-by-atom growth of CdS thin films by an electrochemical co-deposition method: effects of pH on the growth mechanism and structure. *J.Phys.Chm. C*, 111, 2670-2674.
- Takami, S., Jennings, G.K. and Laibinis, P.E., 2001. Composite monolayer of Ag and Cu on Au(111) by sequential underpotential deposition. *Langmuir*, 17, 441-448.
- Tian, J., Li, H., Xing, Z., Wang, L., Luo, Y., Asiri, A. M., Al-Youbi A. O. and Sun X., 2012. One-pot green hydrothermal synthesis of CuO-Cu₂O-Cu nanorod-decorated reduced graphene oxide composites and their application in photocurrent generation. *Catal. Sci. Technol.*, 2, 2227-2230.
- Tural, H., Gökçel, H.İ. and Ertaş, F.N., 2006. Enstrümental Analiz I Elektroanalitik Yöntemler, Ege Üniversitesi Fen Fakültesi Yayınları No:186, p.140, Bornava-İzmir.
- Vinodgopal, K., Neppolian, B., Lightcap, I.V., Grieser, F., Ashokkumar, M. and Kamat, P.V., 2010. Sonolytic design of graphene-Au nanocomposites. Simultaneous and sequential reduction of graphene oxide and Au(III). *J. Phys. Chem. Lett.*, 1, 1987-1993.
- Wang, D., Kou, R., Choi, D., Yang, Z., Nie, Z., Li, J., Saraf, L.V., Hu, D., Zhang, J., Graff, G.L., Liu, J., Pope, M.A. and Aksay, I.A., 2010. Ternary self-assembly of ordered metal oxide-graphene nanocomposites for electrochemical energy storage. *ACS Nano*, 4(3), 1587-1595.
- Wang, C., Li, D., Too, C. and Wallace, G.G., 2009. Electrochemical properties of graphene paper electrodes used in lithium batteries. *Chemistry Material*, 21 (13), 2604-2606.
- Wang, G., Yang, J., Park, J., Gou, X., Wang, B., Liu, H. and Yao, J., 2008. Facile synthesis and characterization of graphene nanosheets. *J.Phys.Chem.C*, 112 (22), 8192-8195.
- Wang, Z., Zhou, X., Zhang, J., Boey, F. and Zhang, H., 2009. Direct electrochemical reduction of single-layer graphene oxide and subsequent functionalization with glucose oxidase. *J.Phys.Chem.C Lett.*, 113, 14071-14075.
- Williams, G., Seger, B. and Kamat, P.V., 2008. TiO₂-Graphene nanocomposites. UV-assisted photocatalytic reduction of graphene oxide. *ACS Nano*, 2 (7), 1487-1491.
- Wilson, N.R., Pandey, P.A., Beanland, R., Young, R.J., Kinloch, I.A., Gong, L., Liu, Z., Suenaga, K., Rourke, J.P., York, S.J. and Sloan, J., 2009. Graphene oxide: structural analysis and application as a highly transparent support for electron microscopy. *ACS Nano*, 3 (9), 2547-2556.

- Wu, Z., Ren, W., Wen, L., Gao, L., Zhao, J., Chen, Z., Zhou, G., Li, F. and Cheng, H., 2010. Graphene anchored with Co_3O_4 nanoparticles as anode of lithium ion batteries with enhanced reversible capacity and cyclic performance. *ACSNano*, 4(6), 3187-3194.
- Wu, Z., Zhou, G., Yin, L., Ren, W., Li, F. and Cheng, H., 2012. Graphene/metal oxide composite electrode materials for energy storage. *Nano Energy*, 1, 107-131.
- Xu, C., Wang, X., Yang, L. and Wu, Y., 2009. Fabrication of a graphene-cuprous oxide composite. *J. Solid State Chem.* 182, 2486–2490.
- Xu, L.Q., Liu, Y.L., Neoh, K.G., Kang, E.T. and Fu, G.D., 2011. Reduction of graphene oxide by aniline with its concomitant oxidative polymerization. *Macromol.Rapid Commun.*, 32, 684-688.
- Yang, J., Deng, S., Lei, J., Ju, H. and Gunasekaran, S., 2011. Electrochemical synthesis of reduced graphene sheet-AuPd alloy nanoparticle composites for enzymatic biosensing. *Biosensors and Bioelec.*, 29, 159-166.
- Zhang, F., Li, Y., Gu, Y., Wang, Z. and Wang, C., 2011. One-pot solvothermal synthesis of a Cu_2O /graphene nanocomposite and its application in an electrochemical sensor for dopamine. *Microchim Acta*, 173, 103–109.
- Zhang, J., Sung, Y., Rikvold, P.A. and Wieckowski, A., 1996. Underpotential deposition of Cu on Au (111) in sulfate-containing electrolytes: A theoretical and experimental study. *J.Chem.Phys.*, 104 (14), 5699-5712.
- Zhang, D., Fanga, Y., Miaoa, Z., Maa, M., Dua, X., Takahashib, S., Anzaib, J. and Chena, Q., 2013. Direct electrodeposition of reduced graphene oxide and dendritic copper nanoclusters on glassy carbon electrode for electrochemical detection of nitrite. *Electrochimica Acta*. 107, 656– 663.
- Zhao, Y., Zhan, L., Tian, J., Nie, S. and Ning, Z., 2011. Enhanced electrocatalytic oxidation of methanol on Pd/polypyrrole-graphene in alkaline medium. *Electrochim.Acta*, 56, 1967-1972.
- Zhou, W., Ding, L. and Liu, J., 2009. Role of catalysts in the surface synthesis of single-walled carbon nanotubes. *Nano Res.* 2, 593-598.
- Zhou, W. W., Han, Z. Y., Wang, J. Y., Zhang, Y., Jin, Z., Sun, X., Zhang, Y. W., Yan, C. H. and Li, Y., 2006. Copper catalyzing growth of single-walled carbon nanotubes on substrates. *Nano Lett.* 6, 2987-2990.
- Zhu, Y., Murali, S., Cai, W., Li, X., Suk, J.W., Potts, J.R. and Ruoff, R.S., 2010. Graphene and graphene oxide: Synthesis, properties, and applications. *Adv. Mater.* 22, 3906-3924.
- Zuo, G., 2010. Preparation of Exfoliated Graphite and Study the Conductive Capability of the Product. Yüksek Lisans Tezi, Chongqing Üniversitesi,.

ÖZGEÇMİŞ

1983 yılında Eskişehir’de doğdu. 2000 yılında kazandığı Mersin Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünden 2004 yılında mezun oldu. Aynı yıl Mersin Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Fizikokimya bilim dalında başladığı yüksek lisans eğitimini 2007 yılında tamamladı. 2007 yılında Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Analitik Kimya bilim dalında başladığı doktora eğitimi devam etmekte olup, 2007 yılından itibaren Atatürk Üniversitesi Erzurum Meslek Yüksekokulu’nda Uzman olarak çalışmaktadır.

YAYIN LİSTESİ

1. AYDIN, R., **ÖZTÜRK DOĞAN, H.**, KÖLELİ, F. Electrochemical reduction of carbondioxide on polypyrrole coated copper electro-catalyst under ambient and high pressure in methanol. *Applied Catalysis B-environmental*, 140(141), **478-482**, 2013.
2. ÖZNÜLÜER, T., **ÖZTÜRK DOĞAN, H.**, ÖZDURAK, B. Electrochemical reduction of nitrate on graphene modified copper electrodes in alkaline media. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 699, **1-5**, 2013.
3. **ÖZTÜRK DOĞAN, H.**, EKİNCİ, D., DEMİR, Ü. Atomic scale imaging and spectroscopic characterization of electrochemically reduced graphene oxide. *Surface Science*, 611, **54-59**, 2013.