

Bor Doplanmış Grafen Sentezi ve Karakterizasyonu

Selvin Doğru

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Nanobilim ve Nanoteknoloji Anabilim Dalı

Ağustos 2019



Synthesis And Characterization of Boron Doped Graphene

Selvin Doğru

MASTER OF SCIENCE THESIS

Department of Nanoscience ve Nanotechnology

August 2019

Bor Doplanmış Grafen Sentezi Ve Karakterizasyonu

Selvin Doğru

Eskişehir Osmangazi Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Lisansüstü Yönetmeliği Uyarınca

Nanobilim ve Nanoteknoloji Anabilim Dalında

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Olarak Hazırlanmıştır

Danışman: Prof Dr. Mustafa Anık

Ağustos 2019

ONAY

Nanobilim ve Nanoteknoloji Anabilim Dalı Yüksek Lisans öğrencisi Selvin DOĞRU'nun YÜKSEK LİSANS tezi olarak hazırladığı "Bor Doplanmış Grafen Sentezi ve Karakterizasyonu" başlıklı bu çalışma, jürimizce lisansüstü yönetmeliğin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek oybirliği ile kabul edilmiştir.

Danışman : Prof Dr. Mustafa Anık

İkinci Danışman : —

Yüksek Lisans Tez Savunma Jürisi:

Üye : Prof Dr. Mustafa Anık

Üye: Prof. Dr. Suat Pat

Üye: Doktor Öğretim Üyesi Emrah Dölekçekiç

Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun tarih ve
..... sayılı kararıyla onaylanmıştır.

Prof. Dr. Hürriyet ERŞAHAN
Enstitü Müdürü

ETİK BEYAN

Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tez yazım kılavuzuna göre, Prof. Dr. Mustafa Anık danışmanlığında hazırlamış olduğum “Bor Doplanmış Grafen Sentezi Ve Karakterizasyonu” başlıklı YÜKSEK LİSANS tezimin özgün bir çalışma olduğunu; tez çalışmamın tüm aşamalarında bilimsel etik ilke ve kurallara uygun davrandığımı; tezimde verdiğim bilgileri, verileri akademik ve bilimsel etik ilke ve kurallara uygun olarak elde ettiğimi; tez çalışmamda yararlandığım eserlerin tümüne atıf yaptığımı ve kaynak gösterdiğimi ve bilgi, belge ve sonuçları bilimsel etik ilke ve kurallara göre sunduğumu beyan ederim. 01 / 08 /2019

Selvin DOĞRU

İmza

ÖZET

Bor katkılı Grafen (BG), altıgen bir kafesteki tek bir karbon atomu tabakası olan grafene dayalı yeni bir nanomalzemedir. Bor atomunun saf grafene eklenmesi, yüzeyindeki aktivasyon bölgesini arttırmakta, katalitik özelliğini arttırmakta, redoks reaksiyonlarını hızlandırmakta ve bant aralığını açmaktadır. Yakıt hücresi kimyasında, yarı iletken cihazlarda, ultrakapasitörler, sensörler ve diğer teknolojilerde sayısız uygulama sağlamaktadır.

Bu tez çalışmasında bor doplanmış grafen sentezi ve karakteristiklerinin gözlenmesi amaçlanmıştır. Başlangıç materyali olarak hem grafen oksit hem de indirgenmiş grafen oksit ve bor öncüsü olarak borik asit kullanılmıştır ve başarılı bir şekilde hidrotermal yöntem ile bor doplanmış grafen elde edilmiştir.

Raman analizi sonucu bor doplandığını gösteren pikler gözlemlenmiştir. Sentezlenen bor doplanmış grafenin yapısal karakterizasyonu XRD tekniği kullanılarak yapılmış ve borun doplanarak altıgen kristal yapıya dönüştüğünü gözlenmiştir. FT-IR analizinde bor-karbon bağı gözlemlenmiştir. Bor doplanmış grafenin bant aralığı UV-vis spektrumu ile ölçülmüştür. Bor doplanma süresi ile optik bant aralığında artış olduğu gözlemlenmiştir. Ayrıca grafen oksit yapıların indirgenmiş grafen oksit yapılara kıyasla daha yüksek optik bant aralığına sebep oldukları belirlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Bor Doplanmış Grafen, Grafen Oksit, İndirgenmiş Grafen Oksit, Raman, XRD

SUMMARY

Boron doped Graphene (BG) is a new nanomaterial with a single layer of carbon atoms in a hexagonal lattice. The addition of boron to graphene increases the surface activation area and the catalytic properties, accelerates redox reactions and enlarges the band gap. It provides opportunity within numerous applications, for example in fuel cell chemistry, semiconductor devices, ultracapacitors, sensors and other technologies.

This thesis was aimed to observe the boron doped graphene synthesis and characteristics. Both graphene oxide and reduced graphene oxide were used as starter material and Boric acid was used as boron starting material. As can be seen from XRD and Raman analysis, boron doped graphene was obtained by hydrothermal method.

Raman analysis evidenced the boron doping. Structural characterization of the synthesized boron doped graphene was made by using XRD technique and it was observed that the boron was doped and transformed into hexagonal crystal structure. Boron-carbon bond was observed by FT-IR analysis. The band gap of boron doped graphene was measured by UV-vis spectrum. As the boron doping time increased, the increase in the optical band gap was observed. In addition it was determined that the optical band gaps of the graphene oxide structures were higher than those of reduced graphene oxide structure.

Keywords: Boron Doped Graphene, Graphene Oxide, Reduced Graphene Oxide, Raman, XRD

TEŞEKKÜR

Yüksek Lisans öğrenimimde bilgi, tecrübe ve desteğini esirgemeyen değerli Hocam Prof. Dr. Mustafa ANIK'a çok teşekkür ederim.

DeneYlerim sırasında destek ve yardımlarını gördüğüm Süleyman Can'a teşekkür ederim.

Her zaman anlayış gösteren, destek olan eşime ve aileme sonsuz teşekkürler.

İÇİNDEKİLER

ÖZET	vi
SUMMARY	vii
TEŞEKKÜR	viii
İÇİNDEKİLER	ix
ŞEKİLLER DİZİNİ	xi
ÇİZELGELER DİZİNİ	xiii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	xiv
1. GİRİŞ VE AMAÇ	1
2. GRAFEN	3
2.1. Yapısı	4
2.2. Özellikleri	6
2.2.1. Elektriksel özellikleri	6
2.2.2. Optik özellikleri	11
2.2.3. Termal özellikleri	11
2.2.4. Kimyasal özellikleri	12
2.3. Üretim Yöntemleri	12
2.3.1. Mekanik soyma yöntemi	13
2.3.2. Sıvı faz soyma yöntemi	15
2.3.3. Kimyasal Buhar Biriktirme Yöntemi	15
2.3.4. Epitaksiyel büyütme yöntemi	16
2.3.5. Ark deşarj yöntemi	16
2.3.6. Grafen oksitin indirgenmesi yöntemi	17
2.4. Grafen Oksit	20
2.4.1. İndirgenmiş grafen oksit	21
3. GRAFENİN BOR DOPLANMASI	23
3.1 Hidrotermal sentez yöntemi	27
3.2 Özellikleri	30

İÇİNDEKİLER (devam)

3.3 Uygulamaları	31
4. MATERYAL VE YÖNTEM	32
4.1 Grafen Oksit Sentezi	32
4.2 Grafen Oksitin İndirgenmesi	35
4.3 Grafen Oksitin Bor Doplanması	35
4.4. İndirgenmiş Grafen Oksitin Bor Doplanması	36
4.5. Karakterizasyon Çalışmaları	37
4.5.1 Raman spektroskopisi	37
4.5.2 Fourier Dönüştürümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FT-IR)	40
4.5.3 X-Işınlari difraksiyonu (XRD).....	40
4.5.4 Taramalı Elektron Mikroskopu (SEM) Analizi	41
4.5.5 Ultraviyole ve görünür ışık (UV-Vis) absorpsiyon spektroskopisi	42
5. BULGULAR VE TARTIŞMA	44
5.1. Raman Spektroskopisi	44
5.2 Fourier Dönüştürümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FT-IR)	46
5.2. X-Işınlari Difraksiyonu (XRD).....	47
5.3. Taramalı Elektron Mikroskopu (SEM) Görüntüleri	48
5.5 Ultraviyole ve Görünür Işık (UV-Vis) Absorpsiyon Spektroskopisi	51
6. SONUÇ VE ÖNERİLER	56
KAYNAKLAR DİZİNİ	57

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
2.1. Farklı karbon allotroplarının yapısı: Sırası ile fulleren, karbon nanotüp ve grafen katmanları (Geim vd., 2007).	3
2.2. Grafenin yapısının şematik gösterimi (Roberts vd., 2010).....	5
2.3. Grafenin (a) σ ve π bağları, (b) π - ve π^* bant yapısı (Castro Neto vd., 2009)	6
2.4. Bal Peteği yapısı ve Brillouin bölgesi (Castro Neto vd., 2009).....	7
2.5. Grafen (üst) ve geleneksel yarı iletkenlerde (alt) kuantum tünellemesi (Katsnelson vd., 2006).....	9
2.6. İletken, yalıtkan ve yarı iletkenlerin enerji bandı yapıları (Mahato vd., 2015).....	9
2.7. Grafen, grafen oksit ve indirgenmiş grafen oksitin elektronik bant yapısı (Abid vd., 2018).....	10
2.8. Grafenin p-doplu durumu, saf durumu, n-doplu durumu (Wu vd., 2017).....	11
2.9. Farklı grafen sentezi yöntemlerinin kalite ve maliyetlerine göre üretimi (Lavocat, 2013).....	13
2.10. Scotch bant kullanarak grafenin grafitten mekanik soyulmasının şematik gösterimi (a) bandın yapıştırılması, (b) bandın kaldırılması, (c) bandın yüzeye bastırılması, (d) grafenin transferi işlem adımları (Novoselov vd., 2012).	14
2.1. Grafenin kimyasal buhar biriktirme yöntemi ile üretilmesinin şematik gösterimi (Munoz vd., 2013).....	16
2.12. Grafitten indirgenmiş grafen oksit eldesi (Kim vd., 2017).....	17
2.13. a) Grafen oksit ve b) indirgenmiş grafen oksitin yapısı (Zhang vd., 2016)	21
3.1. Otoklav ve teflon kap.	28
4.1. Grafit oksit üretimi için hazırlanan karışımı.....	33
4.2. Santrifuj işleminden sonraki görünüm	34
4.3. İndirgenmiş grafen oksit dispersiyon	35
4.4. a) Yıkama aşaması b) Yıkanan numune	36
4.5. Hazırlanan bor doplanmış grafen numuneleri	37
4.6. Raman saçılımının şematik diyagramı	38

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
5.1. Bor doplanmış grafen numunelerinin Raman grafikleri a) B-GO-16h, b) B-GO-24h, c)B-GO-48h, d) B-rGO-16h e) B-rGO-24h, f) B-rGO-48h	44
5.2. Numunelerin Raman spektrumlarının üst üste gösterimi	45
5.3. FT-IR spektrumları a) B-GO, b) B-rGO	46
5.4. GO ve rGO'nun X-ışınları difraksiyonu	47
5.5. B-rGO ve B-GO'nun X-ışınları difraksiyonu.....	48
5.6. Grafen oksit numunesine ait SEM görüntüsü.....	49
5.7. İndirgenmiş grafen oksit numunesine ait SEM görüntüsü	49
5.8. B-GO-16h numunesine ait SEM görüntüsü	50
5.9. B-rGO-16h numunesine ait SEM görüntüsü	50
5.10. a) B-GO UV-vis spektrumu b) B-rGO UV-vis spektrumu	51
5.11. B-GO-16h numunesine ait UV-vis spektrumu	52
5.12. B-GO-24h numunesine ait UV-vis spektrumu	52
5.13. B-GO-48h rGO numunesine ait UV-vis spektrumu	53
5.14. B-rGO-16h rGO numunesine ait UV-vis spektrumu.....	53
5.15. B-rGO-24h rGO numunesine ait UV-vis spektrumu.....	54
5.16. B-rGO-48h rGO numunesine ait UV-vis spektrumu.....	54

ÇİZELGELER DİZİNİ

<u>Cizelge</u>	<u>Sayfa</u>
2.1. Karbon allotroplarının özelliklerinin kıyas tablosu (Choi vd., 2012).....	4
3.1. Bor katkılı grafen sentezi yöntemleri	29
3.2. Bor doplanmış grafenlerin raman karakteristik değerleri.....	31
4.1. Filtrasyon ve yıkama işlem sırası.	34
5.1. I_D / I_G şiddeti oranı ve kusurlar arası mesafe (L_D).....	45
5.2. Numunelerin bant aralığı değerleri.....	55

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ**Simgeler**

Å	Armstrong
B	Bor
GO	Grafen Oksit
H ₃ BO ₃	Borik Asit
N	Azot
rGO	İndirgenmiş grafen Oksit
R _s	Elektriksel Direnç
π	İletkenlik bandı
π^*	Değerlik bandı

Kısaltmalar**Açıklama**

BZ	Brillouin Alanı
BG	Bor doplanmış grafen
B-GO	Bor ile doplanmış grafen oksit
B-rGO	Bor ile doplanmış indirgenmiş grafen oksit
XRD	X-Işını Kırınımı
KBB	Kimyasal buhar biriktirme
FT-IR	Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi
UV-Vis	Ultraviyole ve görünür ışık

1. GİRİŞ VE AMAÇ

Grafen, grafitin tek katmanlı formu olup sp^2 hibritlenmiş karbon atomlarından oluşan fullerenin, karbon nanotüplerin ve grafitin yapı taşı olarak görülebilir. Teorik olarak bilinen grafen, deneysel olarak ilk defa A.K. Geim ve K.S. Novoselov tarafından 2004 yılında keşfedilmiştir. Bu keşifleri için Geim ve Novoselov'e fizik alanında Nobel Ödülü verilmiştir (Geim, 2011). Dünyadaki birçok araştırma grubu, elektronik cihazlarda değişime ve gelişime öncü olabilecek grafene büyük ilgi göstermiş ve son zamanlarda bu konudaki yayınlarda ani bir artış olmuştur.

Tek katmanlı grafen mükemmel termal iletkenlik ($5000 \text{ W m}^{-1}/\text{K}^{-1}$) (Balandin vd., 2008), yüksek yüzey alanı ($2630 \text{ m}^2/\text{g}$) (Novoselov ve Castro Neto, 2012), optik saydamlık ($> \%90$), yük taşıyıcı mobilitesi ($2000\text{--}20,000 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$) (Novoselov ve Castro Neto, 2012), ayarlanabilir bant aralığı gibi üstün özelliklere sahiptir. Bu üstün özellikleri sayesinde transistörler, sensörler, iletken filmler, enerji cihazları gibi birçok alanda uygulamaya sahiptir (Zhu vd., 2010). Bununla birlikte üstün elektron mobilitesi özelliği (Bolotina, ve diğerleri, 2008) elektronik bant aralığı olmamasını (Liao vd., 2014) dengelemektedir. Bu nedenle birçok araştırmacı saf grafen ile çalışmak yerine elektronik uygulamalarında kullanmak üzere elektronik özellikleri ayarlanabilir grafen türevi malzemeler üzerinde yoğunlaşmışlardır (Avouris vd., 2012).

Taşıyıcı konsantrasyonu, taşıyıcı mobilitesi ve iletkenlik gibi elektriksel özelliklerin ayarlanabilirliğinden dolayı modern teknolojiye yarı iletken malzemeler önem kazanmıştır. Yarı iletkenlerin bu yönlerini kontrol etmek, transistörlere, p-n bağlantı noktalarına ve serbest elektron gazlarına yol açmıştır. Benzer şekilde, grafene olan ilginin büyük kısmı elektriksel özelliklerin ayarlanabilirliğinden kaynaklanmaktadır. Aslında grafen, içerisinde ki lineer elektronik dağılımdan da anlaşılacağı gibi, taşıyıcı konsantrasyonundaki değişiklikler yarı iletkenlerden çok daha hassastır.

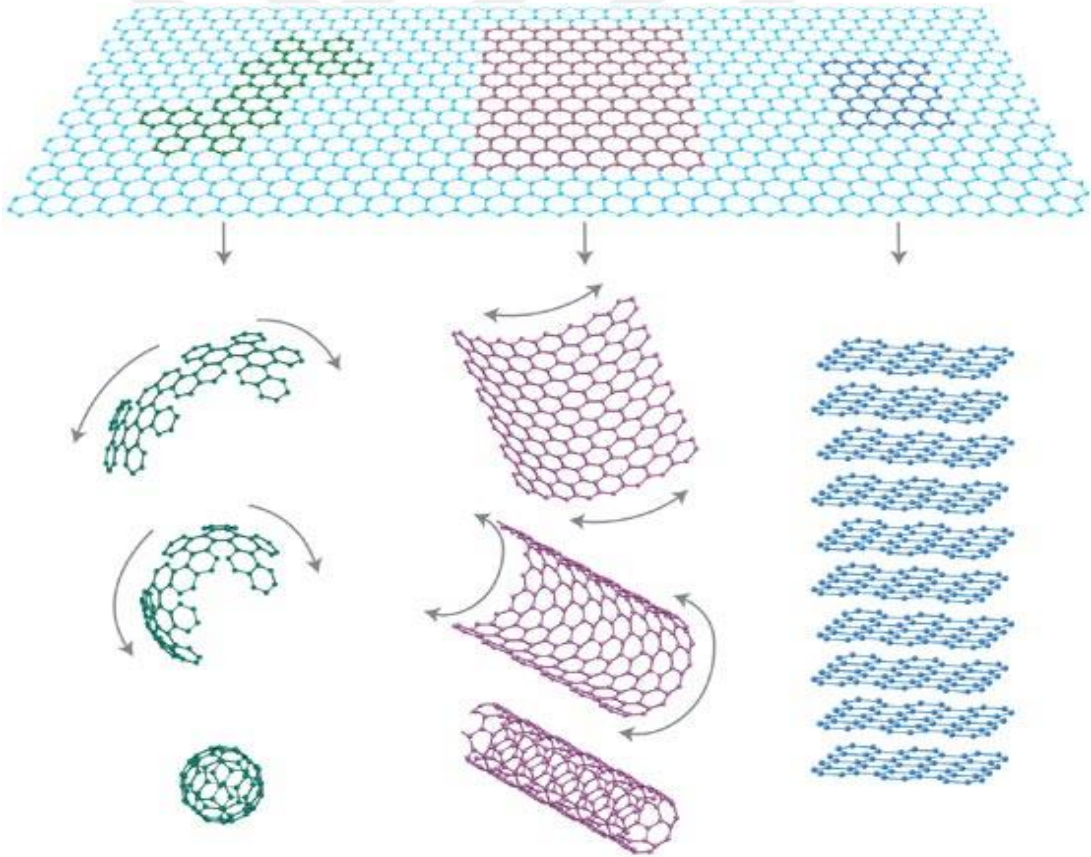
Grafenin heteroatom ile doplanması elektronik ve kimyasal özellikleri ve buna bağlı olarak enerji depolama ve dönüşüm cihazları için elektrokimyasal özelliklerinin ayarlanabilmesini sağlamaktadır (Liu vd., 2011). Grafene bor doplanması, borun karbon karşısındaki p-tipi karakteristik özelliğinden dolayı yük taşıyıcı boşluklarını arttırmakta ve bant aralığının ayarlanabilmesini sağlayarak malzemenin elektrik iletkenliğini arttırmaktadır (Ci vd., 2010) (Agnoli vd., 2016).

Bu çalışmada son yıllarda üzerine yoğun araştırmalar gerçekleştirilen grafenin grafen oksit olarak sentezi, grafen oksitin termal yöntem ile indirgenmesi ve sonrasında hem grafen oksitin hem de indirgenmiş grafen oksitin hidrotermal yöntem ile bor doplanması ve karakterizasyonuna yönelik çalışmalar gerçekleştirilmiştir.

Bu çalışma yedi bölümden meydana gelmektedir. Birinci bölümde giriş ve amaç kısmı yer almaktadır. İkinci bölüm, grafen, grafenin özellikleri ve mevcut üretim yöntemleri, özellikle de grafen oksidin kimyasal indirgeme yöntemi hakkında temel bilgileri kısaca açıklanmıştır. Üçüncü bölüm grafenin bor doplanması konusunun literatür çalışması, hidrotermal doplama yöntemi, özellikleri ve uygulamaları anlatılmıştır. Dördüncü bölümde deneysel çalışmalara ve beşinci analiz yöntemlerine yer verilmiştir. Altıncı bölümde ise grafenin üretilmesi, indirgenmesi ve bor doplanması deney sonuçları yer almaktadır. Altıncı bölümde de çalışmanın sonuçları maddeler halinde özetlenmiştir. Çalışmanın yedinci bölümünde ise, yararlanılan kaynaklar sunulmuştur.

2. GRAFEN

Doğada yıllardır mevcut olan ve kullanılan bir malzeme olan karbon elementinin farklı formlardaki yapıları, özellikle nanoteknoloji ile birleştirilerek birçok farklı amaçla kullanılabilir. Nanoteknolojinin hızla gelişmesi ile oldukça yaygın bir element olan karbon elementi de birçok araştırmanın temelini oluşturmuştur. 1985’de fullerenlerin (Kroto vd., 1985) keşfinden 1991’de karbon nanotüplerinin (Iijima, 1991) keşfine kadar farklı özelliklerdeki karbon bazlı nanomalzemeler bulunmuş ve birçok teknoloji ve farklı mühendislik alanlarında uygulama imkânı bulmuştur. Şekil 2.1’de Geim vd. (2007) tarafından çalışılmış farklı karbon allotroplarının yapısı gösterilmiştir.



Şekil 2.1. Farklı karbon allotroplarının yapısı: Sırası ile fulleren, karbon nanotüp ve grafen katmanları (Geim vd., 2007).

Doğada çeşitli yatak şekillerinde yatay tabakalar şeklinde bulunan grafit yüz yıllar önce keşfedilse de aslında 140’larda grafenin bant yapısı P.R. Wallace (Wallace, 1947)

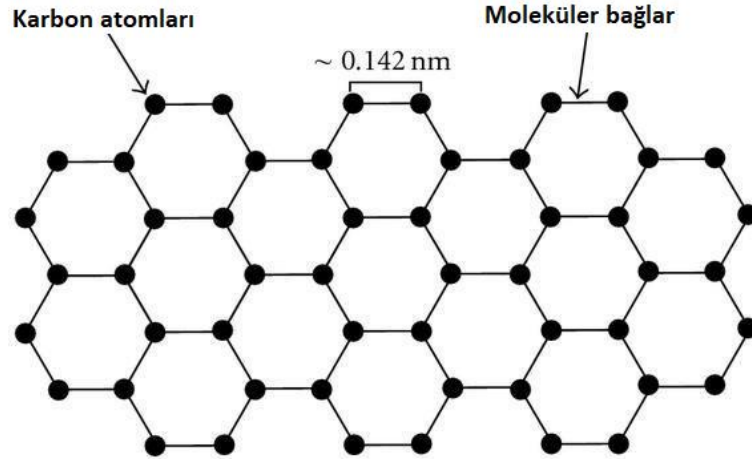
tarafından teorik olarak hesaplanmış ve grafen kavramı ilk olarak 1962’de Boehm (Boehm vd., 1962) tarafından grafit oksit tabakalarının hidrazin kullanılarak indirgenebileceğinin fark edilmesi ile gündeme gelmiştir. Çeşitli teorik çalışmaların ardından deneysel olarak ilk defa 2004’de Konstantin Novoselov ve Andre Geim tarafından grafen keşfedilmiştir (Novoselov vd., 2004).

Çizelge 2.1. Karbon allotroplarının özelliklerinin kıyas tablosu (Choi vd., 2012)

Özellikleri	Fullerenler	Karbon nanotüpler	Aktif karbon	Grafit	Grafen
Spesifik yüzey alanı (m ² /g)	5	1315	1200	~10	2630
Termal iletkenlik	0.4	>3000 (çok duvarlı karbon nanotüp)	0.15–0.5	~3000 (düzlem içi değer)	~5000
Mobilite (cm ² /V s)	0.56	~100,000	-	-	~15,000 (SiO ₂ yüzeyine) ~200,000 (serbest duruş)
Young modülü (TPa)	0.01	0.64	0.138	1.06	~1.0
Optik geçirgenlik (%)	-	-	-	-	~97.7

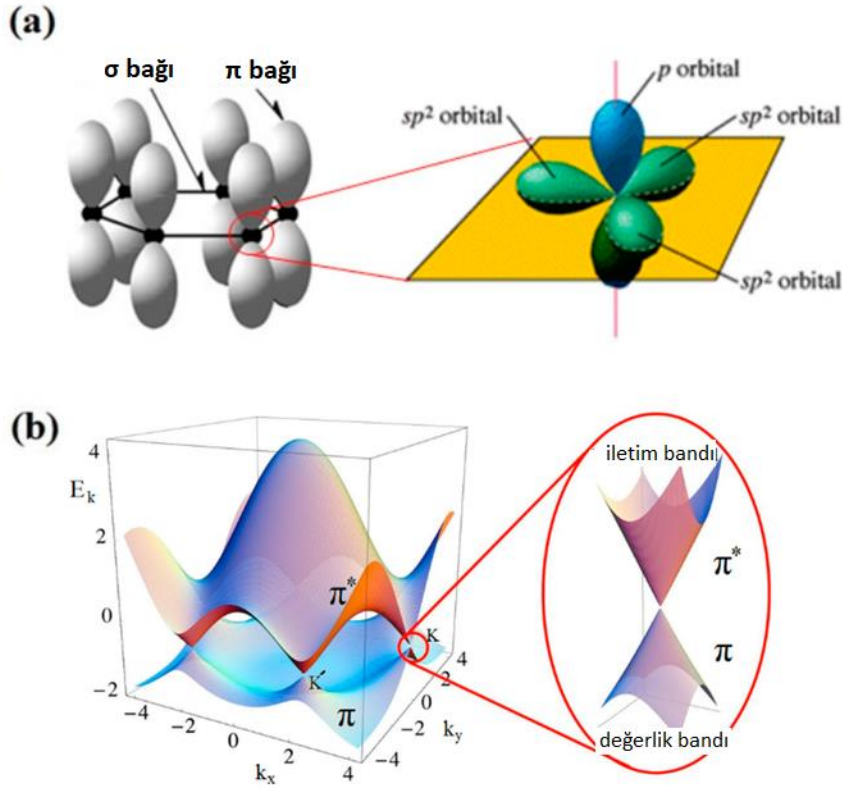
2.1. Yapısı

Grafenin bal peteği yapısını andıran modelini oluşturmak için atomlar 120 derecelik birleştirme açısı ile birlikte karbon-karbon arası 1.42 Å atomik uzunluğa sahiptir (Roberts vd., 2010) (Şekil 2.2). Tek katmanlı grafenin teorik olarak kalınlığı 0.335 nm’dir.



Şekil 2.2. Grafenin yapısının şematik gösterimi (Roberts vd., 2010)

Grafen π ve σ bağı içeren sp^2 hibritleşmesindeki tek katman grafitir. Grafenin yapısı Şekil 2.3.a'da gösterilmiştir. 6 elektron içeren karbon atomları $1s^2 2s^2 2p^2$ konfigürasyonuna sahiptir. 2s, ve p elektronları düzlemsel sp^2 orbitallerinde σ bağı oluşturur. Bu bağ güçlü kovalent bağ sağlar. Her bir karbon atomu, grafen katmanında sp^2 hibridizasyonu yoluyla diğer üç karbon ile bağlanır. Bu sp^2 hibritleşmesi, p_z elektronları grafenin elektronik özelliklerini belirtir. Diğer bir taraftan p_z elektronları grafen katmanına dik π orbitalleri oluşturur (Şekil 2.3.b). Grafendeki uzun menzilli π orbitalleri birçok teorik çalışmanın uzun süredir ilgisini çeken ve son zamanlarda araştırmacılar için heyecan verici bir alan haline gelen sıra dışı termal, mekanik ve elektriksel özellikler göstermektedir (Allen vd., 2010). Güçlü sp^2 bağları grafenin termal ve mekanik baskılar altında çok kararlı bir yapı sergilemesini sağlamaktadır. Aynı zamanda p_z orbitalleri, grafen ve grafen oksitte (GO) dahil olmak üzere çeşitli grafen esaslı malzemelerin sentezinde kimyasal fonksiyonları için erişilebilir olmasını sağlamaktadır (Boehm, 2010).

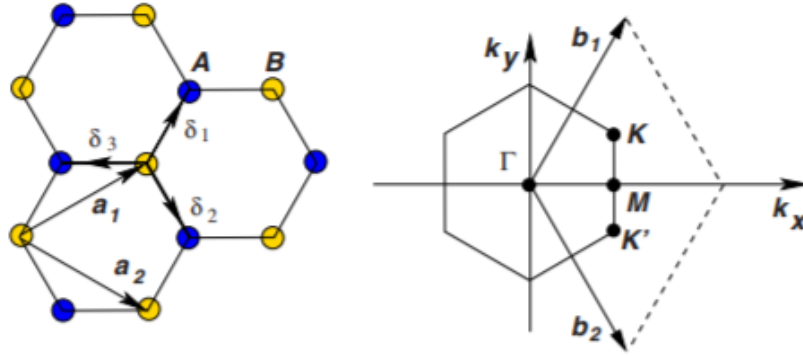


Şekil 2.3. Grafenin (a) σ ve π bağları, (b) π - ve π^* bant yapısı (Castro Neto vd., 2009)

2.2. Özellikleri

2.2.1. Elektriksel özellikleri

Grafenin işlevselliğinin artırılmasında yüksek elektriksel iletkenlik özelliğinin kullanımı faydalıdır. Grafenin elektronik özellikleri sıkı bağlanma yaklaşımı ile açıklanmaktadır (Castro Neto vd., 2009).



Şekil 2.4. Bal peteği yapısı ve Brillouin bölgesi (Castro Neto vd., 2009)

Grafenin yapısı, Şekil 2.3'te görüldüğü üzere birim hücre başına iki atom temelli üçgen kafes şeklindedir. Kafes vektörleri;

$$a_1 = \frac{a}{2}(3, \sqrt{3}), \quad a_2 = \frac{a}{2}(3, -\sqrt{3}) \quad (2.1)$$

a_1 ve a_2 olarak Denklem 2.1'de gösterilmiştir. Burada $a \approx 1.42 \text{ \AA}$ karbon atomları arası mesafedir. Karşı kafes vektörleri Denklem 2.2'de verilmiştir.

$$b_1 = \frac{2\pi}{3a}(1, \sqrt{3}), \quad b_2 = \frac{2\pi}{3a}(1, -\sqrt{3}) \quad (2.2)$$

Grafenin fiziğinde asıl önemli olan nokta grafenin Brillouin alanındaki (BZ) K ve K' köşeleridir. Bunlar, Dirac noktaları olarak adlandırılır. Momentum uzaydaki konumları;

$$K = \frac{2\pi}{3a_0}\left(1, \frac{1}{\sqrt{3}}\right), \quad K' = \frac{2\pi}{3a_0}\left(1, \frac{1}{\sqrt{3}}\right) \quad (2.3)$$

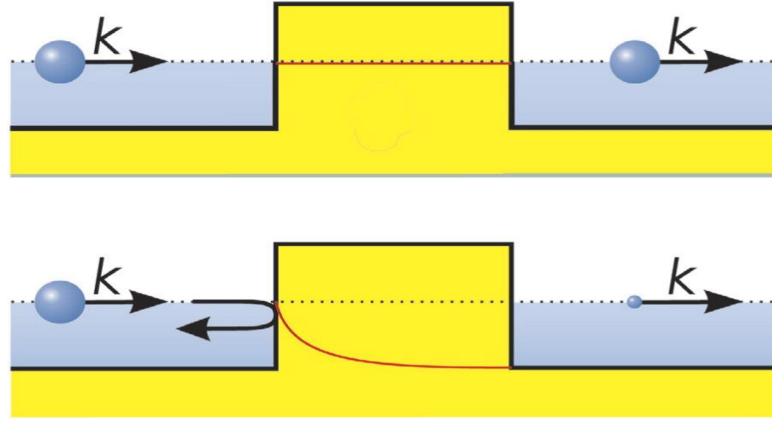
şeklindedir.

Enerji dispersiyonu K ve K' köşelerinin bulunduğu alanda iletim ve değerlik bandlarının kesişimini sağlayarak sıfır bant değerine sahip bant yapısı oluşturur (Pletikovic vd., 2009). K köşeleri bu nedenle önemlidir. Düzlem yapısına dik olan p orbitalinin hibridizasyonu, grafenin sıfır bant aralığında yarı iletken olmasını sağlayan π^* (değerlik

bandı) ve π (iletkenlik bandı) bandları oluşturma etkisine sahiptir. Grafen sıfır enerji (dirac noktası) civarında enerji bandında π elektronları Dirac fermiyonları gibi davranır (Castro Neto vd., 2009). Grafende ki taşıyıcı elektronlar, grafenin kristal yapısı sonucu Fermi-Dirac denklemi ile tanımlanabilir. Grafen sıradan yarı iletkenin sahip olmadığı Klein tünellemesi, kuantum hall etkisi gibi özelliklere sahiptir (Myoung vd., 2009).

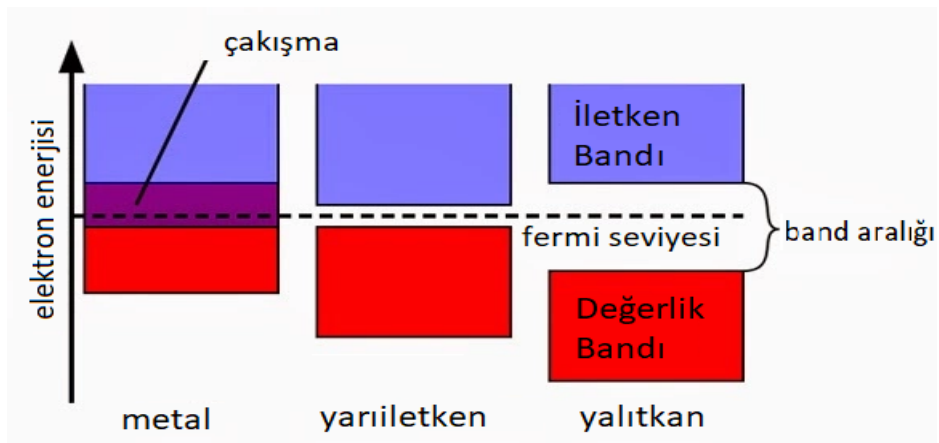
Çok katmanlı grafenin mobilitesi 300 K'de yaklaşık $15,000 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ ve 4 K'de yaklaşık $60,000 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ olabilmektedir (Novoselov vd., 2004). Deneysel olarak tek katmanlı grafenin mobilitesinin en yüksek değeri ise $230,000 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ olarak ölçülmüştür (Bolotina, ve diğerleri, 2008). Bu değer silikonun mobilitesinden 100 kat daha fazladır. Grafende düzlemsel bir yapıda ki π orbitallerinin yerleşik olmaması, π elektronlarının serbestçe hareket edebildiği konjuge elektron bulutlarını oluşturmaktadır ve grafene iyi bir elektronik iletkenlik özelliği katmaktadır. Band teorisi çalışmaları, tek katmanlı grafendeki elektron ve boşlukların ortalama serbest yolunun fononlardan etkilenmeyecek kadar büyük olduğunu ve bu nedenle grafendeki elektronların mobilitenin sıcaklık değişimlerinden az etkileneceğini göstermiştir.

Grafenin yüksek iletkenliğini etkileyen diğer bir faktör ise kuantum tünelleme (Katsnelson vd., 2006) etkisidir. Kuantum tünellemesinin üst tarafta grafen, alt tarafa yarı iletken için şematik gösterimi yapılan Şekil 2.5'de kürenin boyutu, olayın ve iletilen dalga fonksiyonlarının genliğini göstermektedir ve kırmızı ile gösterilen elektron dalga fonksiyonunun genliği, geleneksel tünellerde üssel olarak azalırken, grafen içinde sabit kalmaktadır (Katsnelson vd., 2006). Grafene uygulanan voltajın elektronun üstünden geçebilmesi için kuantum bariyerinde olması gerekmektedir. Ancak elektronlar gerçekte kuantum tüneline geçmezler. Bu problemi çözmek için grafene bazı fonksiyonel gruplar ile doplama yapılarak yarı iletken gibi davranması sağlanabilmektedir.



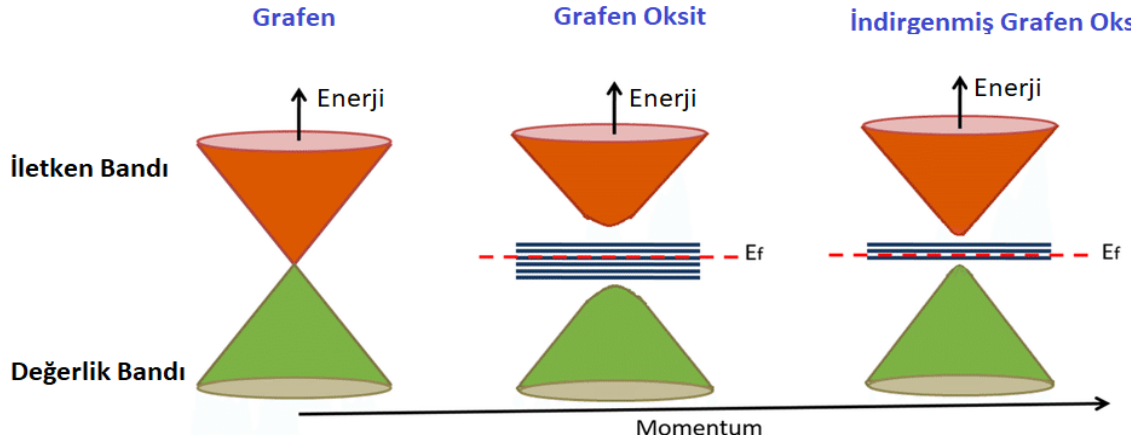
Şekil 2.5. Grafen (üst) ve geleneksel yarı iletkenlerde (alt) kuantum tünellemesi (Katsnelson vd., 2006)

Grafen, sıfır bant aralığına sahip yarı iletken olduğundan dolayı, elektronik uygulamalar için uygun değildir (Geim vd., 2007). İletken ve değerlik bandları üst üste binmiştir. Grafen bazlı malzemelerin elektriksel iletkenliğini açıklamak için iletkenler, yalıtkanlar ve yarı iletkenler gibi katı hal malzemelerinin bant yapılarının ele alınması gerekir. Şekil 2.6'da değerlik bandı, iletken bant ve enerji bandı aralığını gösteren iletkenlerin, yalıtkanların ve yarı iletkenlerin enerji bant yapıları verilmiştir. Yarı iletkenler iletken bant ile değerlik bandı arasında, elektronların değerlik bandından iletken banda geçebileceği küçük enerji aralığına sahiplerdir.



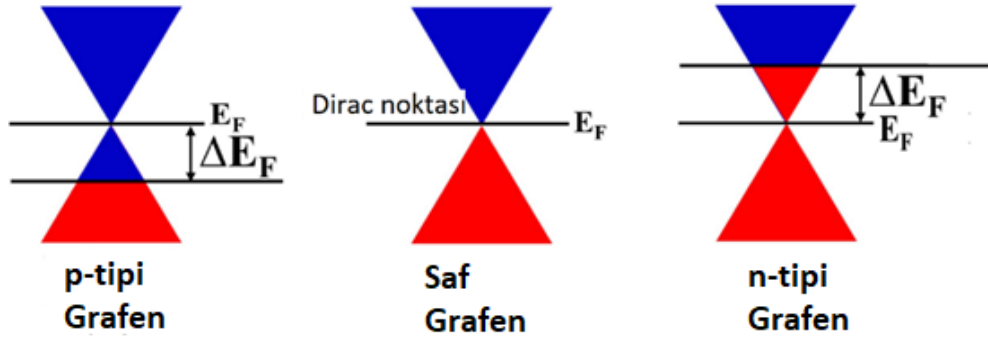
Şekil 2.6. İletken, yalıtkan ve yarı iletkenlerin enerji bant yapıları (Mahato vd., 2015)

Saf grafenin tamamen dolu olan değerlik bandı ve boş olan iletken bandı, sadece bir noktada Dirac noktası olarak da adlandırılan koni oluşturmaktadır, bu nedenle iletkenliğin minimum olması beklenmektedir (Abid vd., 2018). Grafen oksit yüzeyindeki oksijen işlevselliği düşük elektrik iletkenliğine neden olduğundan birçok elektronik uygulama için grafen oksitin indirgenmesi gerekmektedir. İndirgenme prosesi $-OH$, $C=O$ ve $COOH$ gruplarını uzaklaştırır. Grafendeki elektriksel iletkenlik mekanizması, malzeme yapısı, işlevsellik ve bozukluk seviyelerini bağlı olan karbon yüzeydeki elektron yük transferi ile ilişkilidir. Grafen, grafen oksit ve indirgenmiş grafen oksitin elektronik bant yapısı şekil 2.7’de verilmiştir. Grafen oksitin elektronik bant aralığı ~ 2.2 eV ve indirgenmiş grafen oksitin bant aralığı indirgenme derecesine bağlı olarak ~ 1.00 ila 1.69 eV arasında değişebilmektedir (Liang, 2014).



Şekil 2.7. Grafen, grafen oksit ve indirgenmiş grafen oksitin elektronik bant yapısı (Abid vd., 2018)

Yarı metal olan grafen diğer metalik veya yarı iletken malzemelerle karşılaştırıldığında sıfır bant aralığından dolayı yüksek iletkenlik sağlamaz bu nedenle grafenin istenilen uygulamalarda kullanılabilmesi için doplama ya da yapısında boşluklar, bozukluklar oluşturularak elektronik yapısını ve özelliklerini kontrol etmek gerekir (Lee vd., 2018). Bu sayede fermi seviyesindeki değişimler kontrol edilebilir (Şekil 2.8).



Şekil 2.8. Grafenin p-doplu durumu, saf durumu, n-doplu durumu (Wu vd., 2017)

2.2.2. Optik özellikleri

Grafen aynı zamanda ışık geçirgenliği yüksek olan bir malzemedir. Kütlesiz Dirac fermiyonları grafene ince yapı sabiti ile tanımlanan evrensel optik özelliği vermiştir. Grafenin beyaz ışığın %2,3'ünü (Mak vd., 2012; Nair vd., 2008) absorbe etme yeteneği (ki bu büyük bir miktar olarak görülmektedir), özellikle sadece 1 atom kalınlığında olduğu düşünüldüğünde gerçekten de benzersiz bir özelliktir. Bu özellik, daha önce bahsedilen elektronik özelliklerinden kaynaklanmaktadır ve elektronlar son derece yüksek hareket kabiliyetine sahip kütlesiz şarj taşıyıcılarına benzer şekilde davranmaktadırlar. Kısa zaman önce, absorbe edilen bu beyaz ışık miktarının malzeme özelliklerine değil, ince yapı sabitine dayandığı kanıtlanmıştır (Fuente, 2019). Grafenin optik özellikleri elektriksel performansı ile birleştirildiğinde LED, güneş hücreleri, iletken ince filmler gibi birçok alana uygulanabilmektedir (Mak vd., 2012).

2.2.3. Termal özellikleri

Farklı karbon allotroplarından en düşük termal iletkenliğe sahip olan amorf karbon ($\sim 0.01 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$) ve en yüksek ise elmas ve grafen olup, grafen mikro elektronik sistemlerde bir ısı yayıcı görevi görmektedir (Rümmeli, 2013). Bir malzemenin ısı iletkenliği K , ısı iletme kabiliyetidir ve genellikle Fourier'in ısı iletimi kanunu ile tanımlanır. Termal iletkenlik grafenin yüzey alanı ile artmakta ve malzeme kusurları miktarı ile azalmaktadır. Oda sıcaklığında grafenin ideal termal iletkenliği $6600 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ değerine ulaşmaktadır (Nika vd., 2009). Deneysel olarak 4840 ile $5300 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ aralığında ölçülmüştür (Balandin vd., 2008).

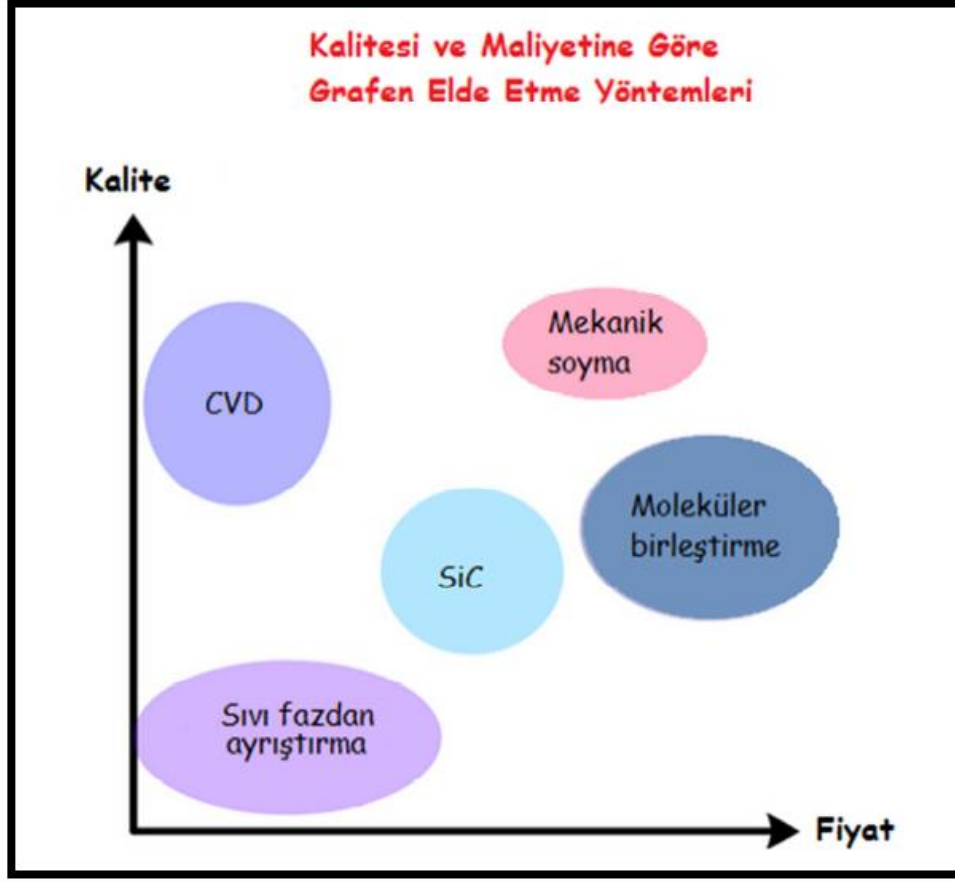
2.2.4. Kimyasal özellikleri

Grafenin yüzeyi grafit ile benzerdir. Bu da grafenin azot dioksit (NO_2), amonyak (NH_3) ve potasyum (K) gibi birçok elementi absorbe edebileceğini gösterir. Grafenin kenarlarındaki karbon atomları belirgindir ve yüksek kimyasal reaktivliğe sahiptir. Grafen içerisindeki kusurlar kimyasal reaktivliğini arttırmaktadır.

Grafen, göstermiş olduğu eşsiz özellikleri sayesinde birçok alanda uygulama imkânı bulmuştur ve uygulamaları giderek artmaktadır. Bu uygulamalarda standart ve yüksek kalitede grafene ihtiyaç duyulmaktadır. 2004 yılında grafenin keşfinden bu zamana grafenin üretimi için çeşitli yöntemler üzerinde çalışılmıştır.

2.3. Üretim Yöntemleri

Grafenin keşfinden bu zamana üretimi için çeşitli yöntemler geliştirilmiştir. Birçok alanda uygulama imkânı bulan grafenin, ticarileşmesinin anahtarı; maliyet etkinliğini esasen belirleyen üretim yönteminde yatmaktadır. Genel olarak ideal üretim yöntemi düşük maliyet, ölçeklenebilirlik, tekrar edilebilirlik ve basitlik özelliklerini içermelidir. Şekil 2.9'da bazı grafen üretim yöntemlerinin kalite ve fiyata göre dağılımı şematik olarak gösterilmiştir. Bu yöntemlerden bazıları aşağıda anlatılacaktır.



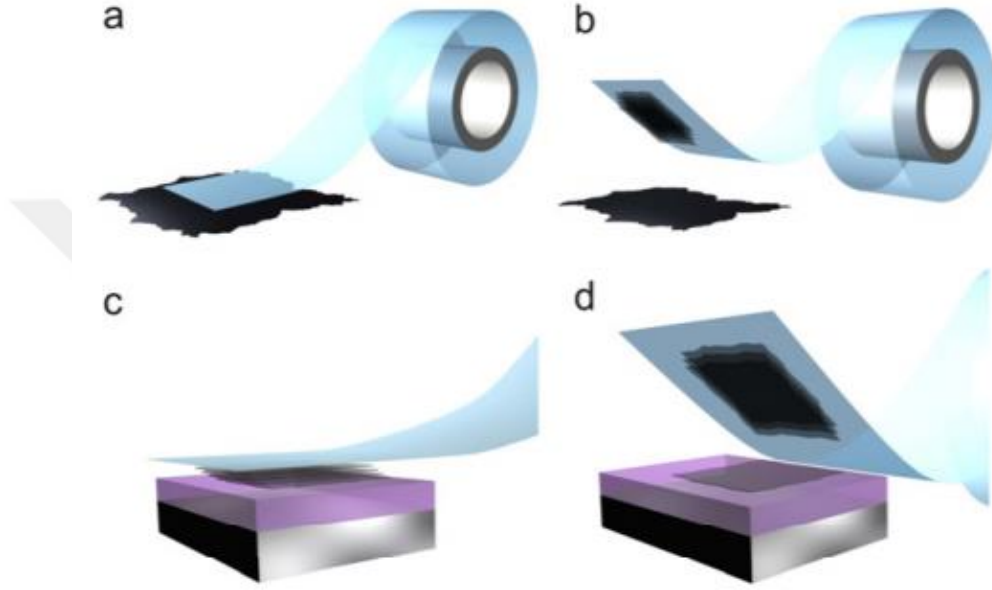
Şekil 2.9. Farklı grafen sentezi yöntemlerinin kalite ve maliyetlerine göre üretimi (Lavocat, 2013)

2.3.1. Mekanik soyma yöntemi

Mekanik soyma yöntemi ilk başarılı grafen üretim metodudur. Tek katmanlı grafen elde etmek için 1990'lerde deneysel çalışmalara başlanmıştır. 2010 yılında ise bu yöntemi kullanarak grafen elde etmeyi başaran Geim ve Novoselov Nobel ödülüne layık görülmüşlerdi (Geim, 2011). Bu yöntem basitçe kalemin kâğıda bastırılması ile pirolitik grafit katmanları soyulması ve grafen oluşmasıdır.

Grafit, Van der Waals bağları tarafından bir arada tutulan üst üste binen grafen katmanlarından oluşmaktadır. Bu zayıf bağlar sayesinde mekanik veya kimyasal enerji kullanarak grafeni, grafit katmanlarından ayırmak kolay ve uygulanabilirdir (Choi vd., 2010). Bu yöntemde, bir parça Scotch bant alınır ve ardından Scotch bandın yapışkan tarafı grafitte bastırılır (Şekil 2.10a). Scotch bant 2 boyutlu kristali bastırır, böylece ilk birkaç

katman banda yapışır. Bant, kendisine bağlı kalın parlak grafit katmanlarıyla hafifçe soyulur (Şekil 2.10b). Bandın grafitten katmanlar içeren kısmı, katmanlı kristalleri olan bant malzeme, seçilen bir yüzeye bastırılır (Şekil 2.10c). Bu işlem, bandın ucu parlak halden koyu/mat ve gri hale gelinceye kadar birkaç kez tekrarlanır. Soyulduktan sonra, alt katman altlık üzerinde bırakılmıştır (Şekil 2.10d). (Novoselov vd., 2012)



Şekil 2.10. Scotch bant kullanarak grafitin mekanik soyulmasının şematik gösterimi (a) bandın yapıştırılması, (b) bandın kaldırılması, (c) bandın yüzeye bastırılması, (d) grafitin transferi işlem adımları (Novoselov vd., 2012).

Bu yöntem kolay olmasına ve yüksek kalitede grafit elde edilmesine rağmen, elde edilen grafit yalnızca laboratuvar seviyesindeki temel araştırmalar için kullanılabilir miktardadır. Bu yöntemde grafit katmanlarının kalınlığını kontrol edilememektedir.

2.3.2. Sıvı faz soyma yöntemi

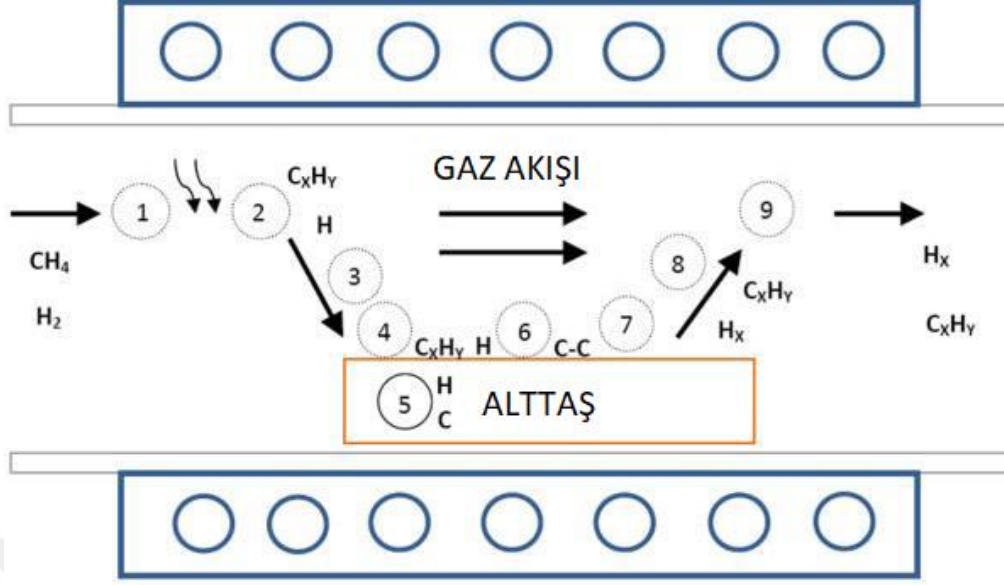
Mekanik soyma yöntemine alternatiftir. Sıvı faz soyma yönteminde çözücü olarak su ya da organik çözücüler kullanılabilir. Oluşturulan solüsyon ultrasonik yöntemle veya ısıtılarak tek ya da çok katmanlı grafene ayrıştırılmaktadır (Haar vd., 2016). Bu yöntemde dikkat edilmesi gereken çözücünün yüzey geriliminin grafenin yüzey gerilimi ile uyumlu olmasıdır. Çözücü ve grafen arasındaki etkileşim soyulma enerjisini dengeleyebilmektedir.

2.3.3. Kimyasal Buhar Biriktirme Yöntemi

Büyük ölçeklerde yarı iletken ince film malzemelerinin hazırlanması için en sık kullanılan yöntemlerden biri kimyasal buhar biriktirmedir (KBB). Bu yöntem, olgunlaşmış üretim süreçlerinin yanı sıra grafen üretimi için daha kontrollü bir yöntem olması ile yaygın olarak kullanılmaktadır. Kimyasal buhar biriktirme aynı zamanda grafenin büyük ölçekli levhalar halinde üretimi için en umut verici yöntem olarak kabul edilmektedir.

Araştırmacılar grafeni genellikle ince metal film gibi bir alt taş üzerinde metan ve etilen gibi ayrışabilen öncül atmosfer altında 1000 °C'ye kadar olan vakum ortamında yüksek sıcaklıkta tavlayarak alttaş yüzeyinde büyütülmektedirler (Şekil 2.11). Son adım ise metal alttaştan transferidir. Bu aşamada tek katmanlı grafen elde edilir (Lopez vd., 2009).

Kimyasal buhar biriktirme yönteminde gazların akış hızları, oda sıcaklığı, ısıtma ve soğutma hızları, metal alttaşların kalınlığı ve kalitesi gibi parametreler, büyük ölçekli ve kusursuz grafen elde etmek için önemli bir rol oynamaktadır. Bu parametreler seçilerek grafenin büyüme hızı, kalınlığı ve alanı kontrol edebilir. Bakır (Cu) ucuz, aşındırılması kolay ve grafen ile etkileşimi yüksek olduğundan dolayı en çok tercih edilen alttaşdır. Grafenin transfer zorluğu ve alttaşın maliyeti grafenin kimyasal buhar biriktirme yöntemi ile fazla miktarlarda üretilmesini kısıtlamaktadır.



Şekil 2.11. Grafenin kimyasal buhar biriktirme yöntemi ile üretilmesinin şematik gösterimi (Munoz vd., 2013)

2.3.4. Epitaksiyel büyüme yöntemi

Bu yöntem grafenin Silisyum karbür (SiC) gibi yalıtkan bir katı alt taş üzerinde epitaksiyel büyütülmesi olarak bilinmektedir ve ayrı iki sistem ile gerçekleştirilebilir. Bu sistemlerden ilki karbürlerin ısı yolu ile bozunması iken, ikincisi ise hidrokarbonların kimyasal buhar depoziyonu ile metal karbür alt taş ya da metalik üzerinde grafenin epitaksiyel büyümesidir. 1300 °C civarında, vakumlama yolu ile silisyum karbür ısı ile etkileştirildiğinde süblimleşme gösteren silisyum atomlarının etkisi ile yüzeyde karbon zengin bölgeler kalır ve bu bölgelerin yeniden düzenlenmesi yeteri kadar ısı altında yapıldığında grafitlenme gözlenir. Bu yöntemle üretilen grafenlerin hareketliliği, doğal grafitten elde edilen grafenin hareketliliği kadar yüksek olmasa da cihazlarda kullanılabilir seviyededir.

2.3.5. Ark deşarj yöntemi

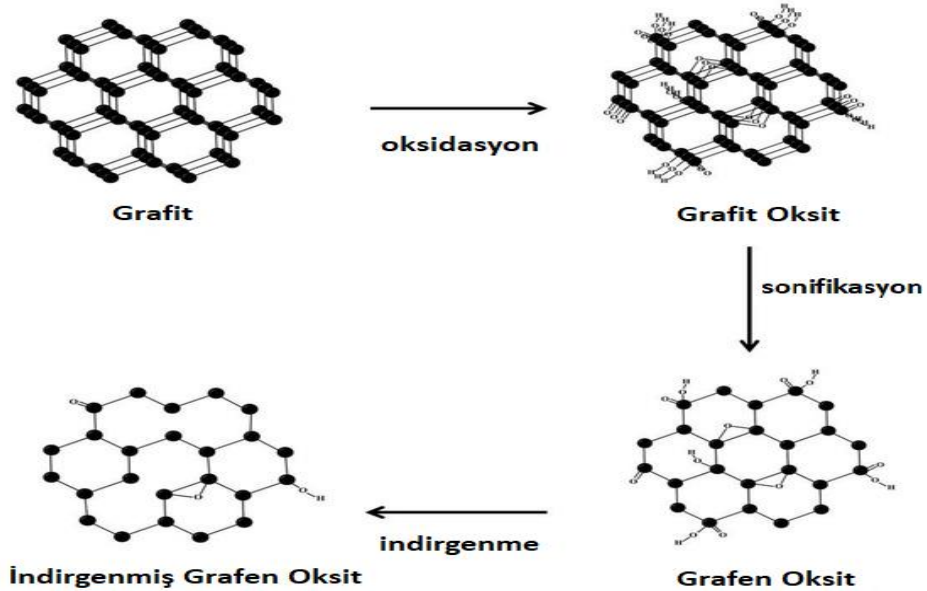
Ark deşarj yöntemi çok katmanlı grafen katmanları üretilmesini ya da doplanmış grafen hazırlanmasını sağlayan bir yöntemdir. Li vd'nin çalışmasında, N doplanmış grafen hazırlamak için NH₃ ve iki grafit elektrot ile 760 Torr'da, H₂ ve NH₃ ortamının bir karışım hazırlanmıştır. Paslanmaz hazne, su soğutma sistemi vasıtasıyla sıcaklık kontrolü altında

tutulmuştur. 120 A'ya kadar yüksek DC akımı ve 60 V maksimum açık devre gerilimi altında iki elektrot yaklaşık 1mm mesafede bir araya getirilmiş ve boşaltım oluştuğunda karbon nanotüpleri ve diğer karbon madde formları katot etrafında toplanmıştır. Aynı zamanda, haznenin iç duvarında grafen birikmiştir ve hazne oda sıcaklığına döndüğü zaman, haznenin iç duvarından grafen elde edilmiştir. Bu grafenin tek katman grafen'e göre yaklaşık 2 ila 4 kat daha kalın olduğu gözlemlenmiştir (Li vd., 2010).

Bu grafen büyütme yöntemi yüksek ısı gerektirdiği ve bu ısının gözlemlenmesi zor olduğu için üzerinde halen çalışılmaktadır. Reaksiyon prosesi kısadır ve faz analizini karakterize etmek zordur.

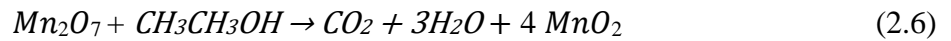
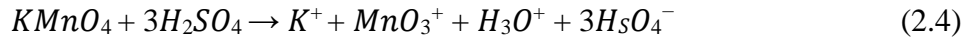
2.3.6. Grafen oksitin indirgenmesi yöntemi

Grafenin indirgenme-oksidadasyon yöntemi ile üretilmesi an yaygın kullanılan yöntemlerden biridir. Hammadde olarak genellikle grafen katmanlarından oluşan grafit kullanılır. Karboksil, hidroksil, epoksi ve karbonil gibi gruplar arası bağları zayıflatmak için aralarındaki mesafe genişletilir böylece tek katman grafit elde edilebilir (Şekil 2.5).



Şekil 2.12. Grafitten indirgenmiş grafen oksit eldesi (Kim vd., 2017)

GO ilk önce 1859'da ise Brodie tarafından ise nitrik asit içerisindeki grafitte potasyum klorat ekleyerek (Brodie, 1859) daha sonra 1898'da Staudenmaier tarafından konsantre sülfürik asit ile dumanlı nitrik asit karışımına kademeli olarak klorat ekleyerek (Staudenmaier, 1898) ve sunulmuştur. GO en yaygın olarak 1958 yılında Hummers ve Offeman (Hummers Jr vd., 1958) tarafından önerilen metoda göre hazırlanmaktadır. Staudenmaier, Brodie ve Hummer yöntemleri güçlü asitler ve oksidanların varlığında grafitin oksidasyonunu içermektedir. Oksidasyon seviyesi, yöntem, reaksiyon koşullarına ve kullanılan öncü grafitte dayanarak değiştirilebilmektedir. Bu şekilde grafit oksit, hidrofilik olan GO katmanlarının katmanlı bir yapısından oluşur. GO, grafen kafesine rastgele bağlanan bir dizi reaktif oksijen fonksiyonel grubu (karboksil, hidroksil veya epoksi) içerir. C-C π - ve σ - bağları kırılır ve iletkenliğin bozulmasına neden olur (Park vd., 2009). Hummer metodu farklı olarak, grafitin grafit oksite oksidasyonunun, grafitin susuz bir konsantre sülfürik asit (H_2SO_4), sodyum nitrat ($NaNO_3$) ile potasyum permanganat ($KMnO_4$) karışımı yolu ile işlenmesine dayanmaktadır. Bazı değişim önerileri olsa da ana yöntem ve strateji değişmemiştir. Buna sebepten ötürü, bu metotlar genel olarak Hummers metotları olarak adlandırılmaktadır. $KMnO_4$ oksitleyicisinde ikincil oksidasyon ürünü olan diamanenez heptoksit (Mn_2O_7) etkisi de yadsınamayacak düzeydedir (Koch, 1982);



Karbondioksit su solüsyonunda kahverengi magnezdioksit asit/alkol arayüzünde birikirken etanol tamamen çözülmemektedir (Koch, 1982).

Grafen bileşiğinin hazırlanması Hummers'ın orijinal deneyindeki ilk adımdır. Aşırı ısınmayı önlemek adına buz banyosunda tutulan sistemde kuvvetli bir karıştırma ile konsantre sülfürik aside toz grafit ve sodyum nitrat eklenmiştir. Sonrasında, potasyum permanganat, ekzotermik reaksiyon devam ederken sıcaklığın $20\text{ }^\circ\text{C}$ 'nin altında tutulabilmesi adına ilave edilmiştir. Sonraki adım daha derin bir oksidasyon reaksiyonu elde edebilmek adına reaksiyon çözeltisinin $35\text{ }^\circ\text{C}$ 'de seviyelendirilmesidir. Belirli bir dakikada, çözelti az miktarda gaz çıkışı ile macun haline gelirken aynı zamanda karışım kahverengiye

çalan gri bir renge sahip olmuş 30 dakika sonunda yavaş şekilde su ilave edilmiştir. Bu şiddetli köpürmeye neden olmuştur ve sıcaklık 98 °C'ye yükselmiştir. Bu ana kadar, seyreltilmiş süspansiyon kahverengi bir renge sahiptir. Son adımda ise, süspansiyon 15 dakika süresince 98 °C'de tutulduktan sonra ılık su ilavesi ile seyreltildi. Permanganat ve mangan dioksitinin renksiz ve çözünür mangan sülfata indirgenebilmesi adına bir miktar H₂O₂ eklenmiştir (Hummers Jr vd., 1958).

GO'nun indirgenmesi kullanılacak olan malzeme ve cihazların özelliklerini etkilediğinden dolayı önemli bir konudur. GO içerisindeki oksijen içeren gruplar kısmi olarak indirgenmektedir. İndirgenmiş grafen oksit (rGO) genellikle kimyasal yöntemle üretilmiş grafen olarak da kabul edilir. Grafenin indirgeme prosesi grafenin mikro yapısında ve özelliklerinde gözlemlenebilen değişimlere neden olmaktadır. Çözelti renginin koyulaşması oksijen oranının azalması ile iletkenliğin artmasının göstergesidir (Chua, vd., 1998). Kahverengi ve yarı-şeffaf GO ile kıyaslandığında indirgenme prosesi iletkenliği önemli ölçüde iyileştirmekte, yük taşıyıcı konsantrasyonun ve hareketliliğin artmasını ve gelen ışığın yansımalarının artmasını sağlamaktadır.

rGO kimyasal, termal, ultraviyole veya mikrodalga yöntemleri ile elde edilebilmektedir. Bu yöntemlerden ikisi daha önemlidir; birincisi termal indirgenmesi diğeri ise kimyasal indirgenmesidir.

Önemli olan yöntemlerden birisi termal indirgenmesidir. Grafen oksitinin indirgenmesinde GO ısı tavlama olarak adlandırılan ısı işlem yöntemi ile indirgenbilir (Pei vd., 2012). İndirgenme prosesi kararsız oksijeni uzaklaştırılması ve grafene termal yöntemle heteroatom dolaşabilmesi için yeni yöntemlerden biri olup 300 ile 1000 °C arasında gerçekleşebilmektedir. Yüksek enerjili süper kapasitör uygulamaları içinde en etkili yoldur.

Grafen katmanları arasında bulunan CO₂ ve CO gazlarının, GO'nun hızlı ısıtılması esnasında hızlı genişmesi ile oluşan pullanma mekanizmasıdır. Sıcaklıkta ki ani yükseliş, oksijen içeren ve karbon düzlemine tutunmuş fonksiyonel grupların yığılı biçimdeki katmanlar arasında çok fazla basınç oluşturmaya ve bunun nedeni olarak bozunmasına yol açar. Denge denklemi sırasında, 300 °C'de 40 MPa'lık basınç oluşurken, ısı yükseldiğinde,

1000 °C’de 130 MPa’lık basınç oluşmaktadır. GO katmanlarını birbirinden ayırmak için, Hamaker sabit değerlendirmesine göre, 2,5 MPa’lık bir basınç yeterli olacaktır (McAllister, 2007).

Grafen oksitin indirgenmesi için kullanılan yöntemlerden diğeri ise grafen oksitin kimyasal sentez ile indirgenmesidir (Stankovich vd., 2007). Kimyasal sentez, yukarıdan aşağı metoduyla kimyasal yöntemle grafen sentezlenmesidir. GO bağında, oksijen atomları, karbon atomlarına kovalent bağlar ile bağlanır ve onları, bozulmamış grafendeki sp^2 - hibridize halinden sp^3 - hibridize haline dönüştürür. Kimyasal indirgenme sırasında genellikle malzemede hidrofobikliğin bir artışı sonucu çözültide siyah çökelmeler meydana gelir (Stankovich vd., 2007). Karbon oksijen atomik oranı (C/O oranı) üretim yöntemine bağlı olarak sırası ile $C_8O_2H_3$ ve $C_8O_4H_5$ için 4:1-2:1’dir. İndirgenme prosesinden sonra bu oran genellikle 12:1 seviyelerine gelmektedir.

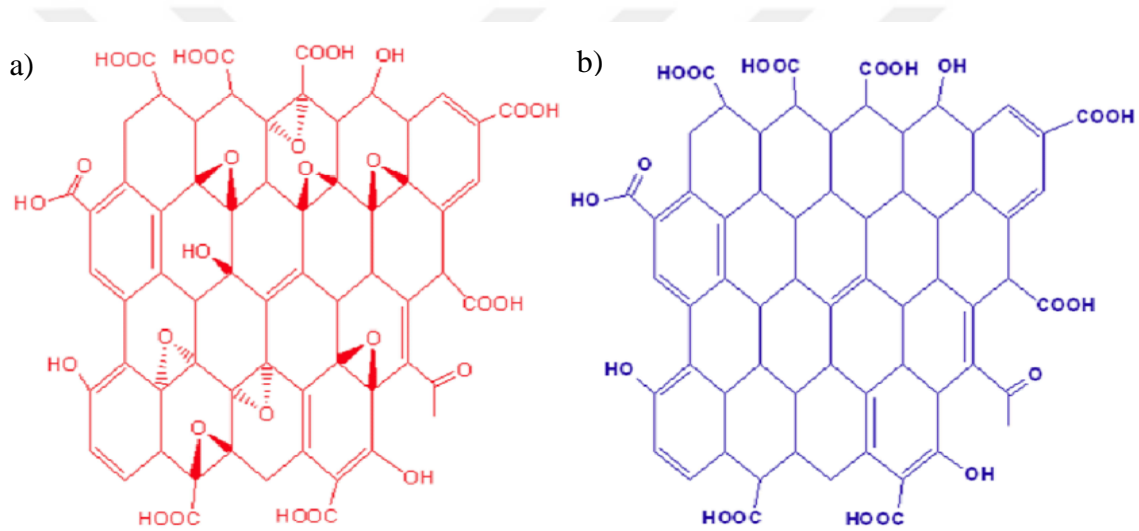
Grafen oksitin kimyasal indirgenmesinde hidrazinler (Stankovich vd., 2007), borhidridler (Chua, vd., 1898), lityum aliminyum hidridler (Ambrosi vd., 2012), ya da daha çevreci indirgeyiciler (De Silva vd., 2017) kullanılmaktadır. Hidrazinler inorganik indirgeme ajanları reaksiyon gazı genellikle azot ve su olduğundan en çok tercih edilenlerdir. GO hidrazin ile indirgendiğinde kimyasal modifiye edilmiş grafen ortaya çıkar çünkü karboksil, karbonil ve hidroksil grupları kesinlikle hidrazin indirgemesiyle grafen yüzeyinden yok edilmez (Gao vd., 2010).

Öte yandan, kimyasal indirgeme yöntemlerinin büyük ölçekli üretimlerde uygulanması, ucuz maliyet ve basit işlem süreci nedeni ile mümkündür. Bu sebepten ötürü, grafen üretimi için en yaygın yöntem haline gelmiştir.

2.4. Grafen Oksit

GO, hidrojen ve oksijen atomlarının farklı oranlarda bir arada olduğu bir bileşik olup grafenin işlenmesi ile elde edilen 2 boyutlu malzemedir. Şekil 2.13’de grafenden indirgenmiş grafen oksit elde edilmesi ve yapıları şematik olarak belirtilmiştir. Grafit ile benzer katmanlı bir yapıya sahip olan grafen oksitin karbon atomlarının dizilimi oksijen

grupları tarafından belirlenmiştir ve yalnızca ara katmanların birbirine olan mesafesini genişletmek ile kalmayıp bununla beraber atomik katmanları hidrofilik yapmaktadır (Pei vd., 2012). GO kimyasal yöntemler ile ucuz ve yüksek verimli olarak üretilebilmektedir ve ayrıca hidrofilik olduğundan dolayı stabil çözeltiler hazırlanabilmektedir. GO'nun ayarlanabilir ve kontrol edilebilir elektronik özellikleri, elektronik cihazlarda (şeffaf iletken film) ve kaplama teknolojisinde kullanılabilir. GO yüksek yüzey alanına sahip olduğundan dolayı enerji depolama cihazları için uygundur. Lityum batarya ve süper kapasitörlerdeki uygulamalarda, uygun indirgeme GO'nun doğal özelliklerini korurken aynı zamanda elektrik iletkenliğini geliştirebilmektedir (Li, vd., 2015).



Şekil 2.13. a) Grafen oksit ve b) indirgenmiş grafen oksitin yapısı (Zhang vd., 2016)

Grafen oksit yapısı gereği kolay çözüldüğünden grafen üretimi için öncüdür. Bu özelliğinden dolayı birçok araştırma ve deneysel çalışmada öncü olmuştur. Grafen oksitin üretimi için çeşitli yöntemler geliştirilmiş olsa da iyileştirilmiş grafen oksit sentezi yöntemi en yaygın kullanılan yöntemdir.

2.4.1. İndirgenmiş grafen oksit

Tek katmanlı grafen elde etmek için grafen oksit yapısındaki oksijen grupları (hidroksil ve epoksi), indirgeyiciler vasıtası ile indirgenerek grafen oksitten uzaklaştırılır. Böylece katmanlar arası mesafe açılmış olur ve ardından indirgeyiciler ortamdaki uzaklaştırılır. İndirgeme işleminin bir amacı da hidrofilik özelliğe sahip olan olan GO'ya

hidrofobik özellik katmaktır. rGO atomik olarak çok ince olduğundan dolayı görünür spectrumda saydamdır (Eda, 2008). Grafenin oda sıcaklığındaki elektriksel iletkenliği (R_s) 400 Ω /sq civarlarında iken rGO'nun ölçülmüş en düşük R_s değeri 14 k Ω /sq civarlarındadır (Lopez vd., 2009). Geniş doplanma konsantrasyonuna ve yüksek hareketliliğe sahiptir (De vd., 2010).



3. GRAFENİN BOR DOPLANMASI

Grafenin nanoelektronik cihazlarda kullanımında, sıfır bant aralığından kaynaklı olarak elektron hareketliliğini azaltacak şekilde bir bant aralığı tasarlanması gerekmektedir. Böyle bir bant aralığı ise yüzey modifikasyonu veya kimyasal doplama prosesleri ile oluşturulabilmektedir (H. Lee vd., 2018). Grafen verimli şekilde doplanarak modifiye edilirse elektronik özellikleri iyileştirilerek enerji depolama, sensörler, elektronik vb. alanlarda birçok uygulama imkânı bulmaktadır (Agnoli vd., 2016).

Doplama prosesi yarı-iletken malzemelerin özelliklerinin modifiye edilmesine ve kontrol edilmesine olanak sağlayan yaygın bir yaklaşımdır. Örneğin bir karbon nanotüpün azot (N) ya da bor (B) ile doplama prosesi tamamlandıktan sonra sırası ile n-tipi ya da p-tipi karbon nanotüp ortaya çıkmaktadır. Metal doplama (Iqbal vd., 2012), elektrokimyasal doplama (Das vd., 2008) ve kimyasal doplama (Khan vd., 2016) grafenin elektronik, yapısal ve optik özelliklerini kontrol etmenin en kolay yollarındandır.

En yalın hali ile bir karbon atomunu başka bir element ile değiştirmekten ibaret olan kimyasal doplama grafenin en temel modifikasyonu olarak görülebilir. Grafenlere birçok doplayıcı türü eklenmiştir. Bunlara örnek olarak fosfor, sülfür, flor, oksijen ve birçok farklı başka metal verilebilir (Wang vd., 2014; Giovannetti vd., 2008). Öte yandan, atom yarıçaplarının karbonun yarı çapına benzerliğinden dolayı, bor ve azot grafenin doplanmasında bilim insanlarının en çok dikkatini cezbeden iki doplayıcı türü olmuştur. Elektronik açıdan bor, azottan daha az elektronegatif (karbondan daha az) olması ve grafende p-tipi iletkenliği indüklemesi nedeni ile madalyonun diğer tarafını temsil eder. Borun (azotunkine benzer şekilde) doplanması grafen bazal düzleminde hayli enteresan bir kimyasal ve elektrokimyasal aktiviteyi tetikleyebilse dahi, bor doplanmış grafen (BG) üzerine yapılan araştırma, nitrojen doplanmış grafene kıyasla daha ilgisiz şekilde ilerlemiştir. Ayrıca pratik uygulamalar açısından, ancak son zamanlarda sentetik prosedürler, özelliklerin incelenmesi, teknolojik olarak uygulanabilme bakımından aynı olgunluğa erişebilmiştir.

Grafenin bor doplanması konusunda son dönemde ark-deşarj (Panchakarla vd., 2009), kimyasal buhar biriktirme (Wu vd., 2012), yüksek sıcaklıktaki termal ve hidrotermal (Lin vd., 2011) yöntemleri içeren çeşitli çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmalarda ayrıca grafen kaynağı olarak GO veya rGO kullanılmıştır.

Karbonun bor doplanması üzerine geçmişte çeşitli çalışmalar olsa da grafenin bor doplanması, ilk olarak 2009 yılında Subrahmanyam vd (2009) tarafından ark deşarj yöntemi ile gerçekleştirilmiştir (Subrahmanyam vd., 2009). Daha sonra ise Panchakarla vd. (2009) tarafından grafit elektrotları ve $H_2 + B_2H_6$ kullanarak aynı yöntem ile %1,2 ile %3 arasında bor içeriğine sahip 2-4 katmanlı bor doplanmış grafen elde etmişlerdir (Panchakarla vd., 2009). Geçirimli elektron mikroskopunda grafeni bor doplamanın morfolojik kusurları geliştirdiği gözlemlenmiştir.

Grafenin bor doplanması proseslerinde, katı hal reaksiyonlarında genellikle toz grafit veya GO ve bor öncü maddesi olarak ise H_3BO_3 , B_2O_3 ya da B_4C kullanılmaktadır. Temel araştırmalar için bor doplanmış grafit mekanik aşındırma yöntemi ile $2540\text{ }^\circ\text{C}$ 'de tek katmanlı BG'ne dönüştürülebilmektedir (Kim vd., 2012). Bor doplanmasının boşluk tipi yük taşıyıcıları artırarak iletkenliğin geliştirilmesini sağladığı gözlemlenmiştir.

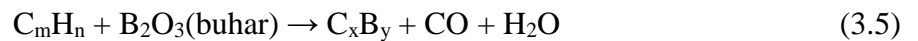
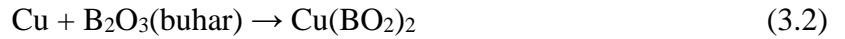
Wu vd. (2011) termal olarak indirgenmiş grafen oksit ve buhar fazında BCl_3 kullanarak, $800\text{ }^\circ\text{C}$ 'de, 2 saat süresinde termal yöntemle %0,8 oranında bor doplanmıştır (Wu vd., 2011). Sheng vd. (2012) ise termal yöntemde, $1200\text{ }^\circ\text{C}$ 'de ısı tavlama ile grafen oksit ve borik asit (H_3BO_3) kullanarak bor doplanmıştır. X-ışını spektroskopisi (XPS) bor atomlarının atomik oranda %3,2'lik bir değerle grafen kafesine eklendiğini göstermektedir (Sheng vd., 2012). BG'nin hazırlanmasında Hummer metodu ile sentezlenen grafen oksit ve bor öncüsü olarak borik asit (H_3BO_3) kullanılması en çok tercih edilen sentetik yöntemdir. İki materyal yüksek sıcaklıkta ($900\text{-}1200\text{ }^\circ\text{C}$) argon atmosferinde tavlınır. Bu işlemde GO indirgenirken bor grafen kafesine yerleşir. Atomik olarak bor oranı %0,5 ile %10 arasındadır. Deneysel olarak %6 ya kadar çıktığı gözlemlenmiştir (Yeom vd., 2015).

Khai vd. (2012) ise argon (Ar) ve hidrojen (H₂) gazı karışımı altında 1100 °C 'de grafen oksit ve borik asit (H₃BO₃) kullanarak %1,7 oranında bor doplanmıştır (Khai, ve diğerleri, 2012).

Kimyasal buhar biriktirme yöntemi ile sentezlenen BG'ler ise genellikle B₂H₆, C₂B₁₀H₁₂ gibi bir bor kaynağı eklenerek grafen üretimine benzer prosedür ile sentezlenmektedir. Bu yöntemde yayınlanmış ilk çalışmalardan birisi Cattelen vd. (2013) aittir. Proses polikristal bakır alltaş üzerinde CH₄ ve B₂H₆ kullanarak 950 °C'de düşük basınç altında gerçekleşmiştir. Doplama oranı %2,5 değerlerine varan tek katmanlı filmler elde edilmiştir (Cattelen vd., 2013). Fotoemiyon spektroskopisinde bor çeşitli tiplerdeki kusurların kombinasyonu içerdiği gözlemlenmiştir.

Diğer bir çalışmada ise; Wu vd. (2012) tek katman grafeni yaklaşık 1000 °C'de bakır alltaş üzerinde büyütüp, 450-550 °C'de KBB yöntemi ile borik asit (H₃BO₃) kullanılarak en yüksek %4,3 bor içeri elde etmişlerdir (Wu vd., 2012). Grafen termal yöntemle indirgenmiştir. Bu şartlar altında ortaya çıkan malzeme kaliteli bir film olursa katkı oranı %5'lere kadar çıkabilmektedir. Yük taşıyıcı mobilitesi 450 ile 650 cm² V⁻¹ S⁻¹ arasındadır. Prosesin kimyasal reaksiyonu;

BG:



Li vd. (2012) bor doplanmış grafen, KBB yöntemi ile bor tozu ve etanol kullanarak 950 °C’de, 10 dakika sentezlenmiştir ve 50 meV bant aralığı, %0,5 oranında bor içeriği bulunmaktadır (Li vd., 2012). Bu çalışmada sentezlenen malzeme ile yüksek optik saydamlığa (%95,7) ve iyi iletkenliğe sahip (1500–2000 Ω sq⁻¹) çok katmanlı (3-5 katman) filmler elde edilmiştir. Yarı iletken direnci;

$$R = \frac{1}{\sigma} \quad (3.7)$$

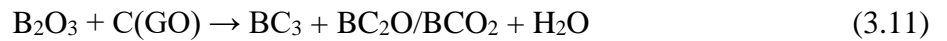
ve bant aralığı;

$$E_g(T) = E_g(0) + \beta T \quad (3.8)$$

$$\ln R = C + \frac{E_g 0}{2k_0 T} \quad (3.9)$$

ile ifade edilmektedir. İletken bandın altındaki elektronun etkili kütlesi, E_g bant aralığı, h Plank sabiti, k_0 ise Boltzman sabitidir.

Diğer bir çalışmada ise; kimyasal doplama yöntemi ile GO’nun borik asit (H_3BO_3) ile argon atmosferinde 900 °C’de doplanmıştır. 3 saatlik piroliz sonucunda %4,7 oranında bor içeriği elde edilmiştir (Niu vd., 2013). Prosesin kimyasal reaksiyonu;



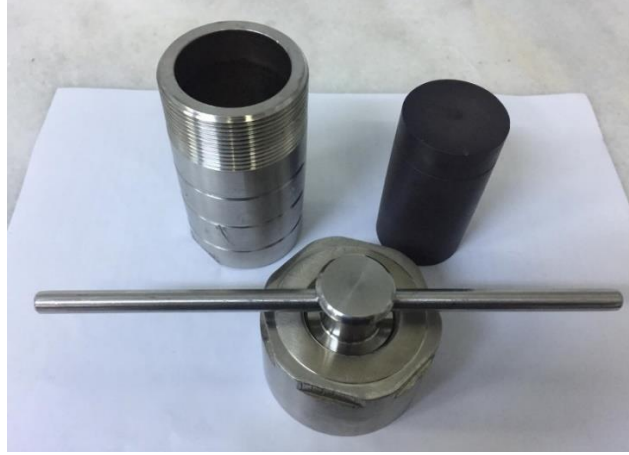
Sahoo vd. (2015) li-iyon bataryalarda anot materyali olarak kullanmak üzere, GO hummer yöntemi ile grafit oksiti sentezledikten sonra 2:1 oranında borik asit ile 500 °C’de argon atmosferinde prosesi gerçekleştirmiştir. %5,93 oranında bor doplanmıştır. Bu doplama işlemi anot malzeme olarak kullanıldığında, grafene kıyasla spesifik kapasiteyi 1,7 oranında arttırmaktadır (Sahoo vd., 2015).

Ji vd. (2019) ise plazma geliştirilmiş KBB ile ilk olarak tek adımda grafene bor doplanması prosesini geliştirmişlerdir. Bu yöntemde hummer metoduyla sentezlenmiş grafen, bor hidrid (B_2H_6) ve H_2 kullanarak oda sıcaklığında hazırlanmaktadır (Ji vd., 2019). Bor oranı atomik olarak 0,44 ile 0,48% arasındadır

Arc-discharge ve KBB yöntemleri boron doplanmış grafen sentezi için önemli tekniklerdir ancak pahalıdır ve yüksek sıcaklıklara ihtiyaç duyulmaktadır. Hidrotermal sentez yönteminde ise reaktör kurulum maliyeti daha az ve proses daha kolaydır. Bu nedenle, hidrotermal teknik, grafen bazlı kompozit malzemelerin hazırlanması için daha uygundur (Byrappa vd., 2007).

3.1 Hidrotermal sentez yöntemi

Özel morfoloji ve yüzey işlevselliğine sahip grafen materyallerinin hazırlanmasında hidrotermal ve solvotermal metotlar yaygın biçimde kullanılmaktadır. Genel olarak yöntem solüsyonun ve çözücünün kapalı bir kaptaki belli sıcaklıklarda ısıtılmasıdır. Çözücü olarak su kullanılır ise hidrotermal, başka bir organik çözücü kullanılır ise solvotermal yöntem olarak adlandırılmaktadır. Yöntemin düşük sıcaklıklarda gerçekleşmesi ve kimyasal yönden kontrol edilebilirliği avantaj iken otoklav sistemine ve teflon kaba (Şekil 3.1) ihtiyaç duyulması ise dezavantajları arasındadır. Hidrotermal yöntemde kapalı bir sistem olduğundan yayılma kontrol edilebilmektedir.



Şekil 3.1. Otoklav ve teflon kap

Hidrotermal metot, grafen materyallerin hazırlanmasında özel morfoloji ve yüzey fonksiyonlarının oluşturulmasında sıklıkla kullanılmaktadır. Bu grafen üretimindeki deneyim grafenin bor ile doplanmasında da kullanılmaya başlanmıştır.

Borowiec vd. (2015) bor doplanmış grafen nanokatmanları sentezlemek için, GO su çözeltisinde sonikasyon ile çözdürüldükten sonra GO'nun hidrotermal işlemi sırasında hem indirgeyici hem de bor kaynağı olarak NaBH_4 kullanılmıştır. (Borowiec vd., 2015) Farklı morfolojiye sahip B-G elde edebilmek için GO solüsyonlarına süper kritik koşullar altında ve uygun bir bor kaynağı (NaBH_4) uygulanabilir.

Thirumala vd. (2016) termal olarak indirgenmiş grafen oksit ve borik asit (H_3BO_3) kullanılarak hidrotermal yöntem ile bor doplanmış grafen sentezlemiştir (Thirumala vd., 2016). Bor atomlarının içeriği yaklaşık %2,56'dır ve elektrokimyasal uygulamalar için uygundur. Bu çalışmaları ile ilk defa hidrotermal yöntemde indirgenmiş grafen oksit kullanmışlardır.

Diğer bir çalışmada ise Mannan vd. (2018) grafen oksit ile bor doplanmış indirgenmiş grafen oksitin etkilerinin incelenmesi amacı ile indirgenmiş grafen oksit ve farklı konsantrasyonlarda borik asit (H_3BO_3) kullanılarak doplama prosesini gerçekleştirmişlerdir. Borun yüzdece oranı 1,64 ile 1,89 arasında gözlemlenmiştir (Mannan vd., 2018).

Çizelge 3.1. Bor katkılı grafen sentezi yöntemleri

Sentez yöntemi	Sentez parametreleri	Atomik Bor İçeriği (%)	Kaynakça
Arc-discharge	Grafit, H ₂ + B ₂ H ₆	1,2-3	(Panchakarla, ve diğerleri, 2009)
Termal	GO ve BCl ₃ , 800 °C, 2 saat	0,8	(Wu, ve diğerleri, 2011)
Termal	Grafit Oksit/H ₃ BO ₃ , 1200 °C	3,2	(Sheng, ve diğerleri, 2012)
Termal	GO, H ₃ BO ₃ , Ar/H ₂ , 1100 °C	1,7	(Khai, ve diğerleri, 2012)
KBB	CH ₄ , B ₂ H ₆ , 950 °C	2,5	(Cattelen, ve diğerleri, 2013)
KBB	rGO, H ₃ BO ₃ , 450-550 °C	4,3	(Wu, ve diğerleri, 2012)
KBB	Bor /ethanol, 950 °C, 10 dk	0,5	(Li, ve diğerleri, 2012)
Termal	GO, H ₃ BO ₃ , 900 °C, 3 saat	4,7	(Niu, ve diğerleri, 2013)
Termal	GO, H ₃ BO ₃ , 500 °C	5,93	(Sahoo, ve diğerleri, 2015)
KBB	Grafit, B ₂ H ₆ , oda sıcaklığı	0,44-0,48	(Ji, ve diğerleri, 2019)
Hidrotermal	GO, NaBH ₄ ,	-	(Borowiecz, ve diğerleri, 2015)
Hidrotermal	rGO, H ₃ BO ₃ , 150 °C, 11 saat	2,56	(Thirumala, ve diğerleri, 2016)
Hidrotermal	rGO, H ₃ BO ₃ , 250-300 °C,	1,64-1,89	(Mannan, ve diğerleri, 2018)

Çizelge 3.1’de de görüleceği üzere başarılı birçok çalışma olmasına rağmen, sentezin karmaşıklığından karbon içerikli, bor içerikli doplanma seviyelerine kadar çeşitli konular da hala zorluklar bulunmaktadır. BG'yi yüksek doplanma seviyesine sahip basit bir yöntemle hazırlamak ve uygulamalarında elektrokimyasal performansları için gereken değişiklikleri araştırmak önemlidir.

3.2 Özellikleri

Grafenin bor doplanması elektronik, mekanik özelliklerini geliştirmektedir. Bor karbon atomuna bağlandığında, saf grafeni elektron alıcı/verici yaparak elektronik özelliklerini arttıran doplama oluşturur (Niu vd., 2013). BG ile ilgili yapılan son çalışmalar ile yeterince yüksek bor konsantrasyonunun, grafenin göze çarpan taşıma özelliğini etkilemeden kuantum girişim etkisinin yükselmesini sağladığı hesaplandığı için BG'ler ilgi alanı olmaya başlamıştır (Lherbier vd., 2008). Borun atom çapının karbona benzemesi ve elektronegatifliğinin düşük olması sebebi ile indirgenmiş GO'nun iyileştirilmesi için etkili bir adaydır (Ren vd., 2014).

BG elektrotunun elektrokimyasal performansı 100 W'da, 140 mAhg⁻¹ ile en yüksek özgül kapasiteyi sergilemektedir. 100 mA_g⁻¹ 'de 1.5–4.2 V (vs. Li/Li⁺) voltaj aralığı için verimliliği %99,6'dan fazladır (Ji, ve diğerleri, 2019). BG'nin yüzey element bileşimi incelendiğinde, bağlanma enerjisinin 0–600 eV aralığında ve deşarj kapasitesinin 231 mAhg⁻¹ olduğu gözlemlenmiştir (Sahoo vd., 2015). Bor doplanmış grafenin maksimum kapasitesi 762 mAhg⁻¹ seviyelerine ulaşabilmektedir. Bu değer lityum-ion bataryada grafen anodunun yaklaşık 2,06 ve sodyum iyon bataryalarda ki karbon anodunun yaklaşık 2,54 katıdır (Ling vd., 2014).

Grafen çalışmalarında önemli bir metot olan Raman spektroskopisi genellikle grafen katmanlarının sayısını, kusur yoğunluğunu, gerginliği, termal özellikleri ve doplama miktarını belirlemek için kullanılmaktadır (Beams vd., 2015). Raman spektrumunda (D, G ve 2D bantları) piklerin şiddetinin, konumunun gözlenmesi grafen katmanının kalitesini anlamada önemlidir. Grafenin bor ile doplanması sonucunda D bandı yoğunluğu 7 kat arttığı ve G bandının eşit yoğunlukta olduğu gözlemlenmiştir. Raman grafiğindeki kusur kaynaklı bantlar borun varlığını doğrulamaktadır. Raman spektrumu bor atomlarının grafen katmanlarından ortalama 4,76 nm uzakta olduğunu ortaya koymaktadır (Kim vd., 2012).

Çizelge 3.2'de görüldüğü gibi bor doplanmış grafenin raman pikleri G bandı (~1580 cm⁻¹), D bandı (~1340 cm⁻¹) civarlarındadır.

Çizelge 3.2. Bor doplanmış grafenlerin raman karakteristik değerleri

Bor içeriği (%)	D (cm ⁻¹)	G (cm ⁻¹)	Referans
0,5	1357	1584-1588	(Li, ve diğerleri, 2012)
4,7	1330	1590	(Niu, ve diğerleri, 2013)
0,8	1337.6	1585.5	(Wu, ve diğerleri, 2011)
3,2	1347	1576	(Sheng, ve diğerleri, 2012)
5,93	1271	978	(Sahoo, ve diğerleri, 2015)

3.3 Uygulamaları

Karbon yapılı malzemelerin bor ile doplanması; süperkapasitörler ve batarya uygulamalarında hızlı şarj-deşarj işlemi (Shiraishi vd., 2006), hidrojen depolama (Wang vd., 2009), güneş pilleri uygulamaları (Li vd., 2012) ve lityum-iyon batarya uygulamaları (Wang vd., 2009; Wu vd., 2011) gibi birçok alanda kullanılmaktadır.

Bor doplanmış grafen ve benzer nanoyapılar elektrokimya da sıklıkla kullanılmaktadır. Grafen lityum-iyon bataryalarda ideal anot materyali olmasa da karbon nanatüpleri lityum-iyonlarını absorbe edebildiğinden beri üzerinde çalışılmaktadır. Bor eklenmesi çözeltinin elektronik iletkenliği ve grafen lityum-iyonu absorpsiyonunu artırabilir. Grafenin bor doplanması elektron açığı yarattığından, saf Grafene göre lityum-iyon yakalama yeteneği daha da artmaktadır. Grafene bir bor atomu doplandığında 6C halka ünitesi altı lityum-iyonu absorbe edebilir. Bu durumda bor katkılı grafenin lityum bataryalar için etkili bir depolama materyali olduğunu gösterir (Wang vd., 2009).

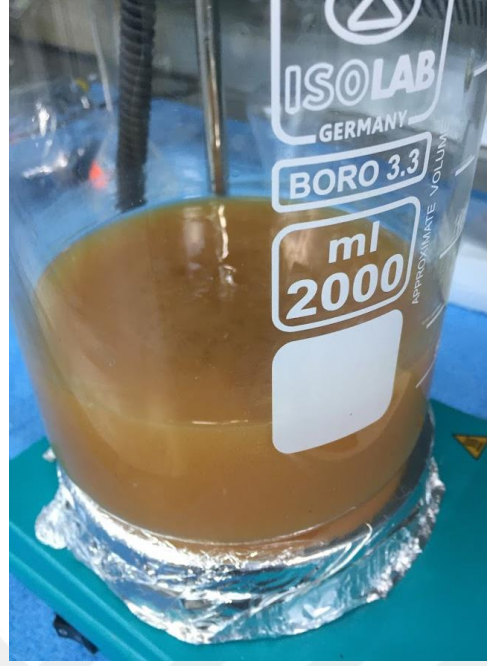
Grafen içinde bir bant aralığı açmak, şu anda grafen araştırmalarında en önemli konulardan biridir, çünkü alan etkili transistörler ve optoelektronik cihazlarda grafen için önerilen uygulamaların çoğu, bant aralığını ayarlama yeteneğine ihtiyaç duyulmaktadır.

4. MATERYAL VE YÖNTEM

Bu çalışmada grafen oksit ve indirgenmiş grafen oksitten oluşan iki tip grafen türü, bor atomu ile doplanarak özellikleri incelenmiştir. Öncelikli olarak grafen oksit sentezi yapılmış ardından grafen oksit indirgenmiştir. Daha sonra grafen oksit ve indirgenmiş grafen oksit hidrotermal yöntem ile farklı sürelerde bor doplanmıştır. Elde edilen yapılar Raman, FT-IR, X-ışını difraksiyonu, taramalı elektron mikroskobu ve UV-vis spektroskopisi ile analiz edilmiştir. Daha sonra sonuçlar kıyaslanmış ve doplama işleminde grafen öncüsü olarak GO ve rGO kullanmanın ve hidrotermal yöntem ile doplanma süresinin yapıya ve özelliklere etkisi incelenmiştir.

4.1 Grafen Oksit Sentezi

Grafitten, grafen oksit sentezi Tour ve arkadaşları tarafından geliştirilen iyileştirilmiş grafen oksit sentezi (Marcano vd., 2010) yöntemi ile gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmada Grafit (3 g) ve oksitleyici olan potasyum permanganat ($KMnO_4$) (18 g) oluşan karışıma konsantre sülfürik asit (H_2SO_4) ve fosforik asit (H_3PO_4) (360:40 ml) karışımı eklenerek 12 saat $50^\circ C$ ' de (300 rpm) manyetik karıştırıcıda karıştırma işlemi gerçekleştirilmiştir. Ardından karışım oda sıcaklığına geldiğinde karışıma buz (400 ml) banyosu yapılmıştır ve hidrojen peroksit (H_2O_2) (7 ml, %30) ilave edilerek tepkime sonlandırılmıştır. Karışım şekil 4.1'de görülen sarı rengini almıştır. Ardından karışım saf su ile 10 dakika boyunca karıştırılarak seyreltilmiştir.

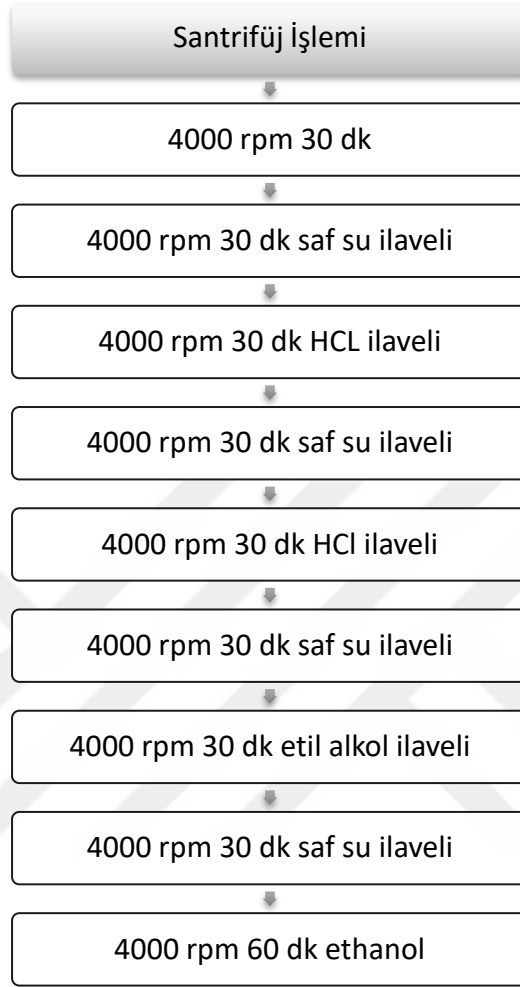


Şekil 4.1. Grafit oksit üretimi için hazırlanan karışımı

İkinci aşamasında ise karışım 300 μm 'lik elek ile süzöldükten sonra 50 ml'lik santrifüj tüplerine konularak Çizelge 4.1'deki sıra ile filtrasyon ve yıkama işlemleri yapılmıştır. Santrifüjleme işleminde sırası ile her bir işlemde sonra üstte kalan sıvı pipet yardımı ile çekilerek yerine ikinci adımdaki sıvı 20 ml değerinde eklenmiş ve karışım tekrar santrifüj işlemine girmiştir.

Santrifüjleme işlemi sonrasında şekil 4.2'de göröldüğü üzere üstteki sıvı şeffaflaşmıştır. Bu üstte kalan sıvı pipet ile alınarak malzeme 50 °C'de vakumda gece boyunca kurutulmuştur ve son ürün koyu kahvedir. Böylece grafenin bor doplanmasında öncül olarak kullanılacak olan grafen oksit içeriğinin elde edilmesi sağlanmıştır.

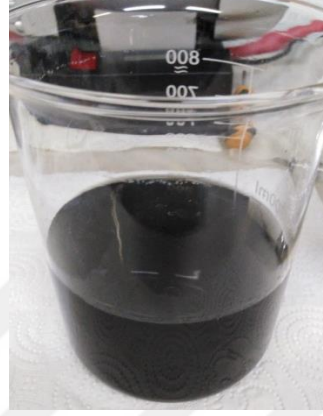
Çizelge 4.1. Filtrasyon ve yıkama işlem sırası.



Şekil 4.2. Santrifuj işleminden sonraki görünüm.

4.2 Grafen Oksitin İndirgenmesi

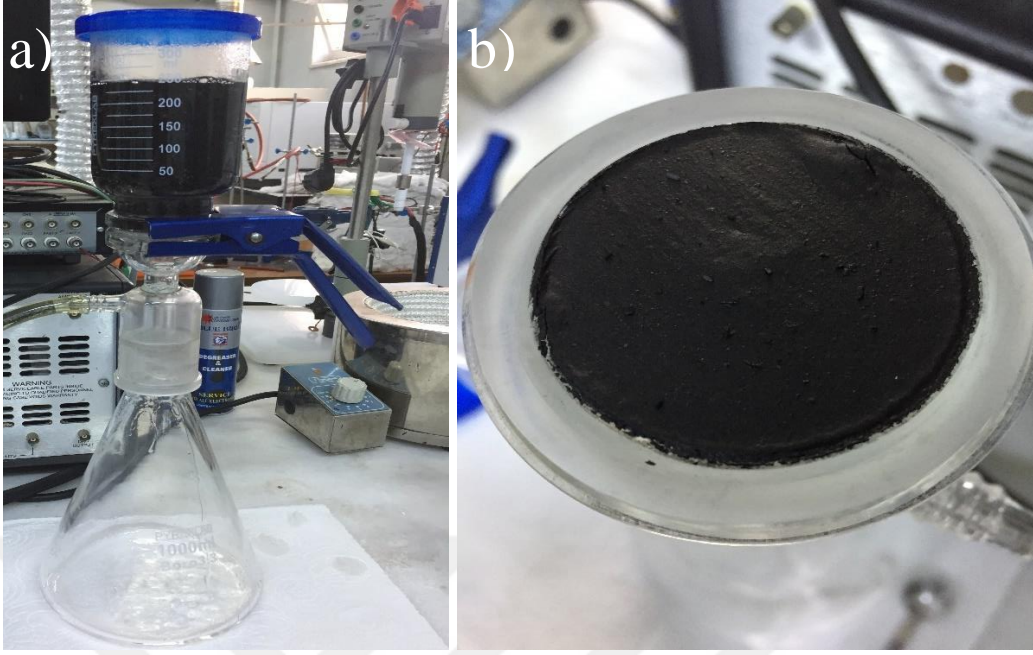
Bu aşamaya kadar elde edilen GO yapısı, alümina krozeler içerisinde 900°C de ısıtım işlem fırınına konularak argon atmosferi altında 2 saatlik bir termal indirgeme işlemine tabi tutulmuştur. Nihai ürün olarak siyah renkli rGO elde edilmiştir (Şekil 4.3).



Şekil 4.3. İndirgenmiş grafen oksit dispersiyon

4.3 Grafen Oksitin Bor Doplanması

Hazırlanmış olan GO (2 mg/ml) 20 ml saf su ile manyetik karıştırıcıda yarım saat karıştırılmıştır. Ardından karışıma 0,31 g borik asit (H_3BO_3) eklenerek homojenize olması için 15 dakika boyunca sonikasyon işlemi uygulanmış ve ardından 50 ml'lik bir teflon kap içerisinde otoklava aktarılarak 3 farklı süre (16, 24 ve 48 saat) boyunca 160 °C'de etüvde tutulmuştur. Ardından önce 500 ml sıcak su ve ardından alkol ile yıkanarak süzdürülmüş (Şekil 4.4) ve filtre kâğıdı üzerinde gece boyunca 60 °C'ye ayarlanmış etüvde kurutulmuştur. Bor katkılı grafen oksit (B-GO) ince siyah bir toz halinde elde edilmiştir.



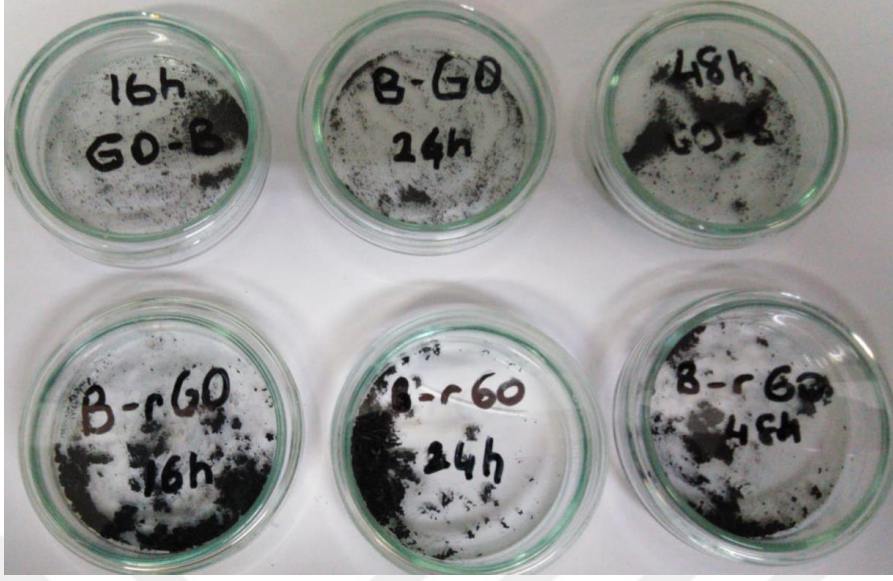
Şekil 4.4. a) Yıkama aşaması b) Yıkanan numune

4.4. İndirgenmiş Grafen Oksitin Bor Doplanması

Hazırlanmış olan rGO (2 mg/ml) 20 ml saf su ile manyetik karıştırıcıda yarım saat karıştırılmıştır. Ardından karışıma 0,31 g borik asit (H_3BO_3) eklenerek homojenize olması için 15 dakika boyunca sonikasyon işlemi uygulanmış ve ardından 50 ml'lik bir teflon kap içerisinde otoklava aktararak 3 farklı süre (16, 24 ve 48 saat) boyunca 160 °C'de etüvde tutulmuştur. Ardından önce 500 ml sıcak su ve ardından alkol ile yıkanarak süzdürülmüş ve filtre kâğıdı üzerinde gece boyunca 60 °C'de kurutulmuştur. Bor katkılı grafen oksit (B-GO) ince siyah bir toz halinde elde edilmiştir.

Deneyle neticesinde hazırlanan nihani numuneler (Şekil 4.5);

- 16 saat etüvde tutulmuş bor doplanmış grafen oksit (B-GO-16h)
- 24 saat etüvde tutulmuş bor doplanmış grafen oksit (B-GO-24h)
- 48 saat etüvde tutulmuş bor doplanmış grafen oksit (B-GO-48h)
- 16 saat etüvde tutulmuş bor doplanmış indirgenmiş grafen oksit (B-rGO-16h)
- 24 saat etüvde tutulmuş bor doplanmış indirgenmiş grafen oksit (B-rGO-24h)
- 48 saat etüvde tutulmuş bor doplanmış indirgenmiş grafen oksit (B-rGO-48h)



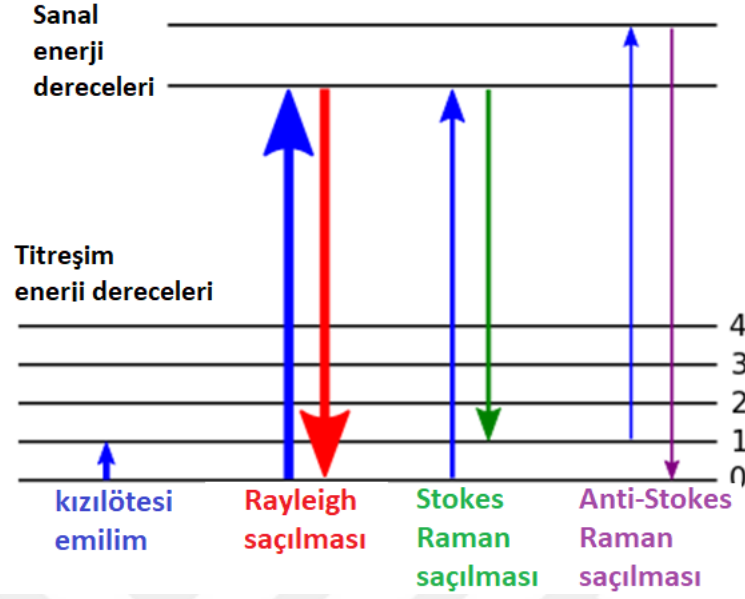
Şekil 4.5. Hazırlanan bor doplanmış grafen numuneleri

4.5. Karakterizasyon Çalışmaları

Bu çalışmada elde edilen bor doplanmış grafenin yapıları ve morfolojisi Raman, FT-IR, XRD ve SEM yöntemleri kullanarak, absorpsiyon değeri UV-vis yöntemi kullanılarak incelenmiştir.

4.5.1 Raman spektroskopisi

Raman spektroskopisi, katı, sıvı ve gaz örnekleri hakkında bilgi edinmek için en çok tercih edilen, kullanışlı, etkili ve tahribatsız bir yöntemdir (Raman vd., 1928). Bu yöntem bir atom ya da molekül ile monokromatik ışığın kristaldeki atomların titreşim modları ile etkileşime girerek saçılmasıdır. Raman teorisine göre bu saçılma üç şekilde gerçekleşebilir. Birincisi Rayleigh saçılması; fotonların çoğu elastik olarak dağılmıştır, yani dağınık ve gelen fotonların kinetik enerjisi korunur. Diğerleri; Raman saçılımına katkıda bulunan, materyaldeki inelastik saçılan fotonlara bağlı olarak oluşmaktadır. İnelastik saçılmalar Stokes saçılımı, Anti-Stokes saçılımı olarak ikiye ayrılır. Stokes saçılma işlemi, dağınık fotonun frekansı olay fotonun frekansından daha az olduğunda ve numuneye enerji eklendiğinde gerçekleşir. Anti-Stokes'te saçılan fotonun frekansı, olaydaki fotonun frekansından daha büyüktür ve bir fonon, numuneden yok edilir. Her iki gelen fotonun enerjisindeki kaymalar ve bu bilgiler malzemelerde titreşimsel, dönme ve diğer geçişleri incelemeye yardımcı olur.



Şekil 4.6. Raman saçılımının şematik diyagramı

Elektromanyetik bir alanın madde üzerindeki etkisini dikkate almak, bir örneğin Raman spektrumunu açıklamak adına oldukça önemlidir. Grafen kusurlarından dolayı D bandı oluşmaktadır ve genellikle doplanmayı karakterize etmek için kullanılmamaktadır. G bandı karbon ağının sp^2 iki kat bozulmuş fonon modudur ve dopanma karakterizasyonu için yoğun olarak incelenmektedir. G bandının genişliği ve konumu doping ile değişmektedir. Fermi seviyesi Dirac noktasında olduğunda ve boşlukların veya elektronların konsantrasyonu arttıkça Raman kayması artarsa G bandının frekansı minimum seviyeye ulaşır. Elektron veya boşlukların konsantrasyonu arttıkça G bandı genişliği simetrik olarak azalır (Beams vd., 2015).

Grafenin doplanmasını tanımlamak için güçlü, tahribatsız bir teknik olan Raman spektrumları ayrıca, bor atomlarının eklendiğine dair ek kanıtlar sunmaktadır. Raman karakterizasyonundan elde edilen D ve G bandının şiddet oranı (I_D / I_G) değerleri ile genel olarak düzlem içi kristalit boyutlarında, düzlem ve kenar kusurlarında ve grafit türevlerinin düzensizliği ve dopant konsantrasyonunun hakkında bilgi sağlanabilmektedir. I_D / I_G şiddet oranındaki artış, yapısal özelliklerde, elektriksel ve diğer fizikokimyasal özelliklerde önemli

değişikliklere yol açabilecek bor katkısıyla grafen tabakalarında kusurların oluşumunu açıkça göstermektedir.

Grafen içindeki dopantlar, bir boşluk veya topolojik bir hataya benzer nokta kusurları gibi hareket etmektedir. Raman spektrumlarında gözlemlenen I_D/I_G , karbon malzemelerindeki kusurları ortaya çıkılmaktadır (Ferrari vd., 2013).

Grafenin Raman spektrumları, hafif düzensiz grafen ve çok yüksek düzensiz grafen olarak belirgin şekilde farklıdır. Bu iki farklı aralık Ferrari ve Robertson tarafından ilk önce nanoyapılı grafit örnekleri için tanıtılmıştır (Ferrari vd., 2001). I_D/I_G şiddet oranı kullanılarak kusurlar arasındaki ortalama mesafe (L_D) bozukluk derecesini belirlenmektedir. Kusurlar arasındaki ortalama mesafe (L_D);

$$L_D^2 (nm^2) = (1.8) \cdot 10^{-9} \lambda_L^4 \left(\frac{I_D}{I_G} \right)^{-1} \quad (4.1)$$

Burada Uyarılmış λ ; lazer dalga boyudur (nanometre). Denklem 4.1'de verilen görünür aralıktaki uyarma çizgileri kullanılarak eşitlik $L_D > 10$ nm olan nokta kusurlu grafen örneklerinden elde edilen Raman verileri için geçerlidir (Gustavo Cançado vd., 2011).

Raman ölçümleri uyarılma enerjisi 532 nm dalga boyunda lazer kullanılarak RENISHAW RAMAN inVia Microscope marka Raman Spektroskopisi ile yapılmıştır. Bu tez çalışmasında farklı sürelerle sahip bor doplanmış grafen oksit ve bor doplanmış indirgenmiş grafen oksitlerin içinde bulunan safsızlıklara ve başlıca Raman pikleri G bandı, D bandına bakılmıştır. I_D / I_G şiddet oranı ve kusurlar arasındaki ortalama mesafe (L_D) incelenmiştir.

4.5.2 Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FT-IR)

FT-IR, Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi yöntemidir. Kızılötesi spektroskopide IR radyasyonu bir numuneden geçirilir. Kızılötesi radyasyonun bazıları numune tarafından emilir ve bir kısmı direk geçer (iletir). Elde edilen spektrum, moleküler absorpsiyon ve iletimi temsil eder ve numunenin moleküler parmak izini oluşturur.

Bu çalışmada FT-IR, Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi yöntemi bor doplanmış grafen numunelerinde bulunan farklı fonksiyonel grupları belirlemek için kullanıldı. Analizler PerkinElmer Spectrum Two FTIR cihazı ile absorpsiyon frekansı 600 ile 4000 cm^{-1} arasında yapılmıştır.

4.5.3 X-Işınlari difraksiyonu (XRD)

X-ışınları kırınımı GO, rGO, B-GO ve B-rGO katmanları arasındaki değişikliği ve kristal özellikleri inceleme amacıyla kullanılmıştır. Bu teknikte bir kristalin numunenin ve x-ışınlarının girişimi temel alınmaktadır. Numune girişimi sağladığında Bragg yasaları uygulanmaktadır;

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

Burada; λ ; kullanılan X-ışınının dalga boyu, θ ; Bragg difraksiyon açısı, d ; düzlemler arası mesafeyi ifade etmektedir. Grafenin katman sayısını hesaplamak için Debye-Scherrer denklemi kullanılmaktadır;

$$L = \frac{0,9\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (4.3)$$

$$n = \frac{L}{d} \quad (4.4)$$

Burada; L =istif yüksekliğini, β =ölçümü yapılan pikin maksimumun yarısındaki radyan cinsinden genişliğini, n =katman sayısını ifade etmektedir.

XRD testinde Panalytical EMPYREAN marka XRD cihazında 40 kV and 100 mA'de X-ışınları kaynağı olarak bakır tüp (Cu K radyasyonu, $\lambda=1,5418\text{\AA}$) kullanılmıştır. Tarama işlemi 0° ile $60^\circ(2\theta)$ arasında 2°dk^{-1} 'lık hızla yapılmıştır.

4.5.4 Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Analizi

Sentezlenen malzemenin (grafen oksit, indirgenmiş grafen, bor doplanmış grafen) yüzey yapısının incelenmesi, mikro yapısal oluşumlarının 3 boyutlu görüntülenmesi ile sağlanmaktadır ve bununla birlikte, söz konusu malzemenin bir kesitinde bulunan atom sayısı hakkında da bilgi sahibi olunabilmektedir. Dolayısı ile sentezlenen malzemenin atom kompozisyonunu anlamamız mümkün olmaktadır. Elektron ışını, 1 keV ile 40 keV arasında değişik değerlerde olabilir ve bir dizi mercekle elektronik olarak kontrol edilmesi sayesinde istenilen yüzey alanında tarama yapılmasına olanak vermektedir. SEM, elektronların ortalama serbest yolunu azaltarak yüksek voltajları atlama önlemleriyle, yüksek seviyede vakum altında gerçekleştirilmektedir. Numunede yer alan atomlar ile etkileşime giren elektronlar, numune yüzeyinden dağılarak çeşitli sinyaller üretmektedir. Yüzeyin görüntüsünün ortaya çıkması ikincil ve geri dönen bu sinyallerin yakalanması neticesinde gerçekleşmektedir. Alanın geniş derinlikte görüntüsü ise çok dar elektron ışını kullanılarak üretilir ve bu yol ile alanın 3 boyutlu görünümü elde edilebilir. Bu sağılmadan bunun haricinde X-ışınları ve Auger elektronları gibi farklı sinyaller de üretilmektedir. Bu sinyaller, uygun detektörlerin kullanılması ile, numunedeki elementlerin nitel ve nicel olarak tanımlanmasına izin verir ve dolayısı ile yüzeyin kimyasal analizi de yapılabilir.

Bu çalışmada yüzey morfolojisi, JEOL JSM 5600 marka SEM cihazı gözlemlenmiştir.

4.5.5 Ultraviyole ve görünür ışık (UV-Vis) absorpsiyon spektroskopisi

UV-vis spektroskopisi elektronik absorpsiyon spektrumlarını kaydetmek ve analiz etmek için kullanılan bir araçtır. π^* orbitallerini içerdiğinden dolayı fonksiyonel grup içeren solüsyonlarda, $n \rightarrow \pi^*$, ve $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişleri 200-700 nm arasında absorpsiyon yaptıklarından, UV-vis spektroskopisinde en çok gözlenenlerdendir. Bu iki absorpsiyon geçişleri arasındaki diğer bir karakteristik fark, çözücünün, piklerin dalga boyu üzerindeki etkisidir. UV-vis spektroskopisi absorpsiyon pik noktası, elektronların enerjiyi belirli bir dalga boyunda emdiği anlamına gelmektedir ve elektronların temel hallerinden uyarılmış durumuna geçeceği anlamına gelir. Elektronların temel durumundan uyarılmış duruma geçmeleri malzemenin bant boşluğuna sahip olduğu anlamına gelir, bu da absorpsiyon dalga boyu ile belirlenebilir. UV-vis absorpsiyon pikinden bant aralığını hesaplamak için enerji formülü kullanılır;

$$E = \frac{h \cdot C}{\lambda} \quad (4.5)$$

bu denklemden E; Enerji, h; Plank Sabiti, C; ışık hızı ve λ ; dalga boyudur. Burada enerji (E) bant aralığı değerine eşittir. Plank Sabiti (h)= 6.626×10^{-34} Joule.saniye, ışık hızı (C)= 2.99×10^8 metre/saniye, dalga boyu (λ); absorpsiyon pik değerine eşittir. Aynı zamanda $1 \text{ eV} = 1.6 \times 10^{-19}$ Joule'dür.

Bant aralığını UV-vis absorbans grafiğinden hesaplanabilmektedir. Optik bant aralığını hesaplamak için Tauc ilişkisi (Tauc vd., 1966) kullanılmıştır. Grafen UV-Vis spektrumlarında keskin bir pik olmadığından dolayı hesaplamalarda bu yöntemi kullanılmıştır.

$$(\alpha h\nu)^{1/2} = K (h\nu - E_g) \quad (4.6)$$

Bu denklemden α ; absorpsiyon katsayısı, $h\nu$; foton enerjisi, E_g ; optik bant aralığıdır.

Bir Tauc grafiği, yarı iletkenlerde optik bant aralığını belirleme yöntemlerinden biridir. Absorpsiyon katsayısı ve foton enerjisinin çarpımının karekökü $[(\alpha E)^{0.5}]$ foton

enerjisine karşı çizilir. Eğri, düz bir çizgi kısmına sahip olmalıdır. Bu düz çizgi kısmı X eksenine uzatılırsa, bu çizginin x kesişimi optik bant boşluğunu vermektedir. Sentezlenen materyallerin band aralığı bu metot ile hesaplanmıştır.

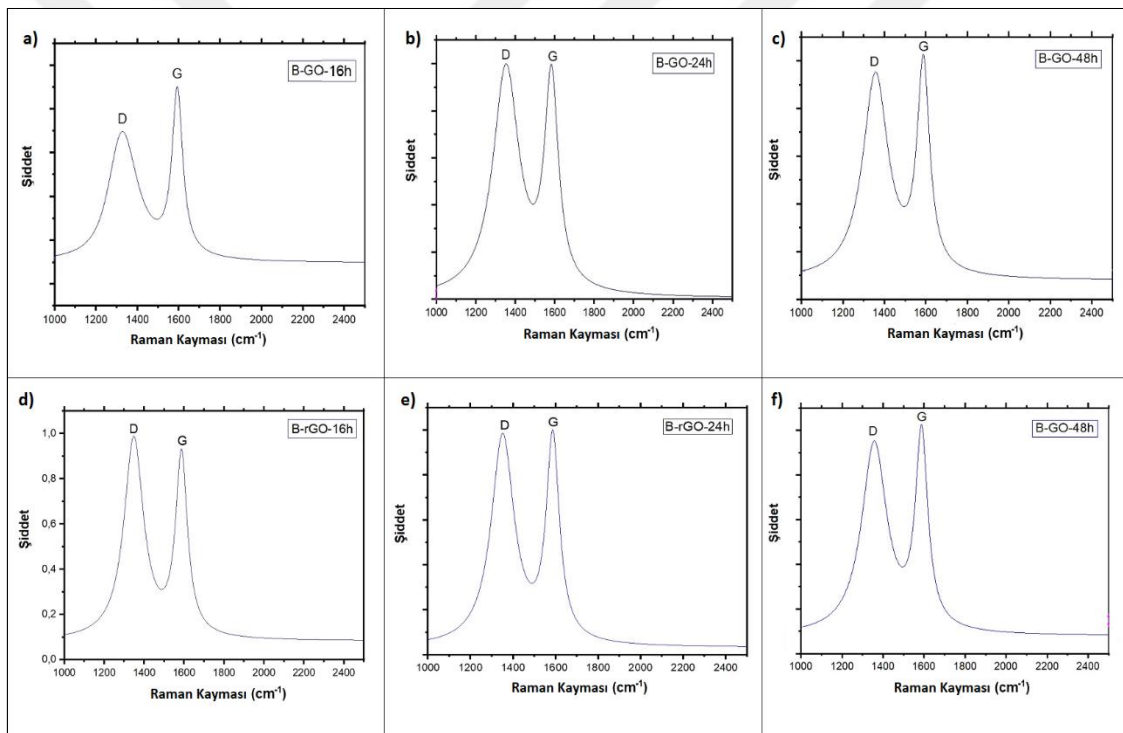
RGO, B-GO ve B-rGO numuneleri saf suda çözdürülerek UV/Vis Spectrophotometer (PerkinElmer Lambda 750) (Dalga boyu aralığı of 200-500 nm) cihazında test edilmiştir. Spektrum Absorbans ve Dalgaboyu (nm) alanında çizdirilmiştir. Band aralığı Tauc yöntemi ile hesaplanmıştır.



5. BULGULAR VE TARTIŞMA

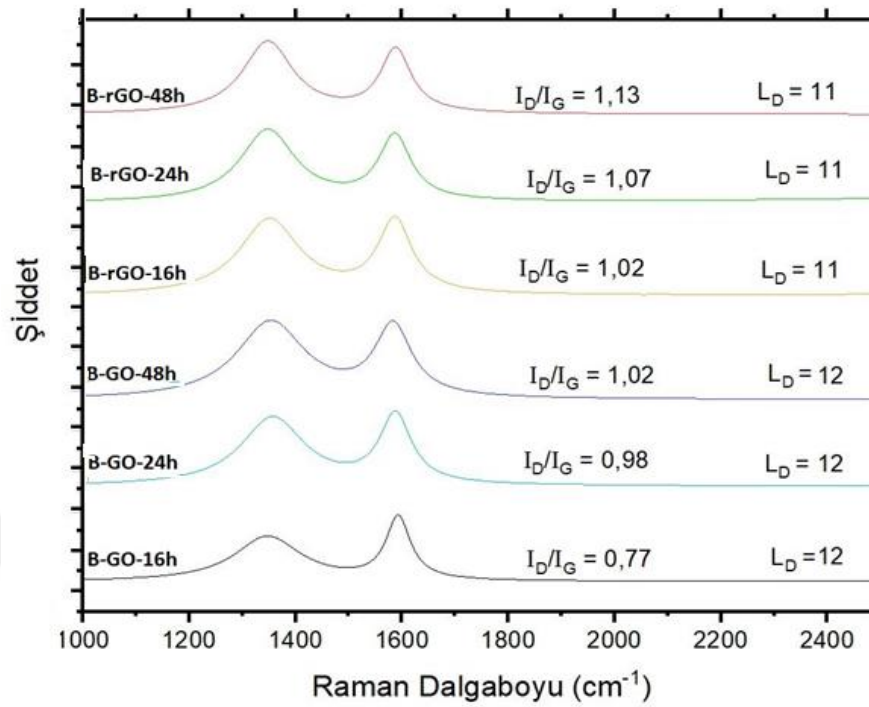
5.1. Raman Spektroskopisi

Raman spektroskopisi, kristal yapı ve alınan B-GO ve B-rGO kalitesinin tanımlanması için kullanılmıştır. Şekil 5.1’de sentezlenen bor doplanmış grafen numunelerinin Raman grafikleri verilmiştir. Grafikler Lorentz çizgi şekli analizi kullanılarak Origin 2019 programında fit edilmiştir.



Şekil 5.1. Bor doplanmış grafen numunelerinin Raman grafikleri a) B-GO-16h, b) B-GO-24h, c) B-GO-48h, d) B-rGO-16h e) B-rGO-24h, f) B-rGO-48h

Şekil 5.2’de numunelerin Raman spektrumlarının üst üste bindirilmiş hali bulunmaktadır. B-rGO’nun D bandı genişliği termal indirgenmeden dolayı daha küçüktür (Kudin vd., 2008). D bandı yapıdaki kusur ve boşluklardan kaynaklanmaktadır. Hem grafen oksit hem de indirgenmiş grafen oksitte I_D / I_G oranının zamanla artış göstermesi bor doplandığının kanıtı olarak gösterilebilir (Wu vd., 2011; Lin vd., 2011). Genel olarak, I_D/I_G şiddeti oranı, grafen bozukluğunu tahmin etmek için kullanılmaktadır.



Şekil 5.2. Numunelerin Raman spektrumlarının üst üste gösterimi

Çizelge 5.1’de I_D / I_G şiddeti oranı ve kusurlar arası mesafe (L_D) verilmiştir.

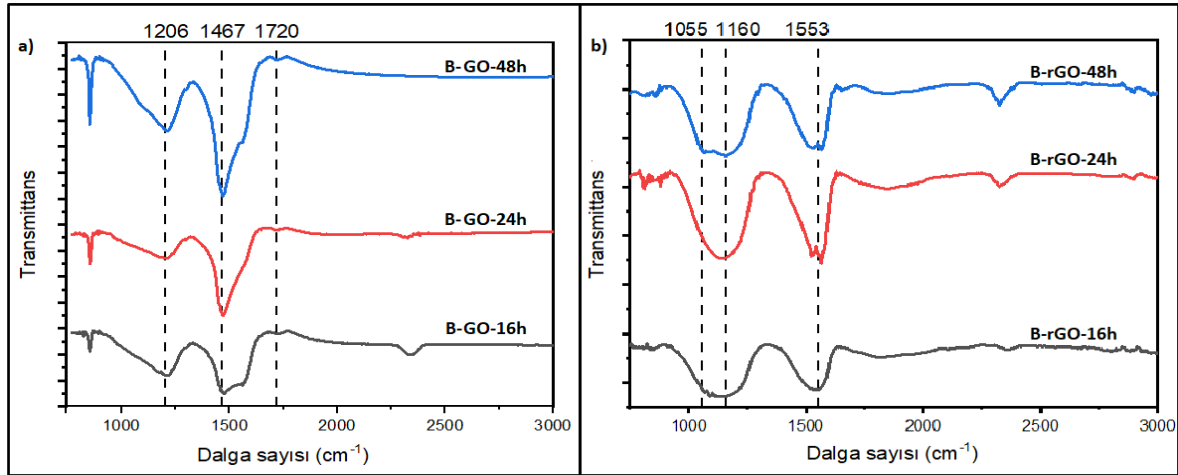
Çizelge 5.1 I_D / I_G şiddeti oranı ve kusurlar arası mesafe (L_D)

Numune	I_D / I_G	L_D (nm)
B-GO-16h	0,77	11,63
B-GO-24h	0,98	12,11
B-GO-48h	1,02	12,29
B-rGO-16h	1,02	11,06
B-rGO-24h	1,07	11,07
B-rGO-48h	1,13	11,10

I_D / I_G oranındaki artış, yapısal özelliklerde, elektriksel ve diğer fizikokimyasal özelliklerde önemli değişikliklere yol açabilecek bor katkısıyla grafen tabakalarında kusurların oluşumunu açıkça göstermektedir.

5.2 Fourier Dönüştümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FT-IR)

Şekil 5.3'de FT-IR cihazının verdiği grafik sonucu üzerinde işaretlemeler yapılarak detaylı bilgi verilmiştir.



Şekil 5.3. FT-IR spektrumları a) B-GO, b) B-rGO

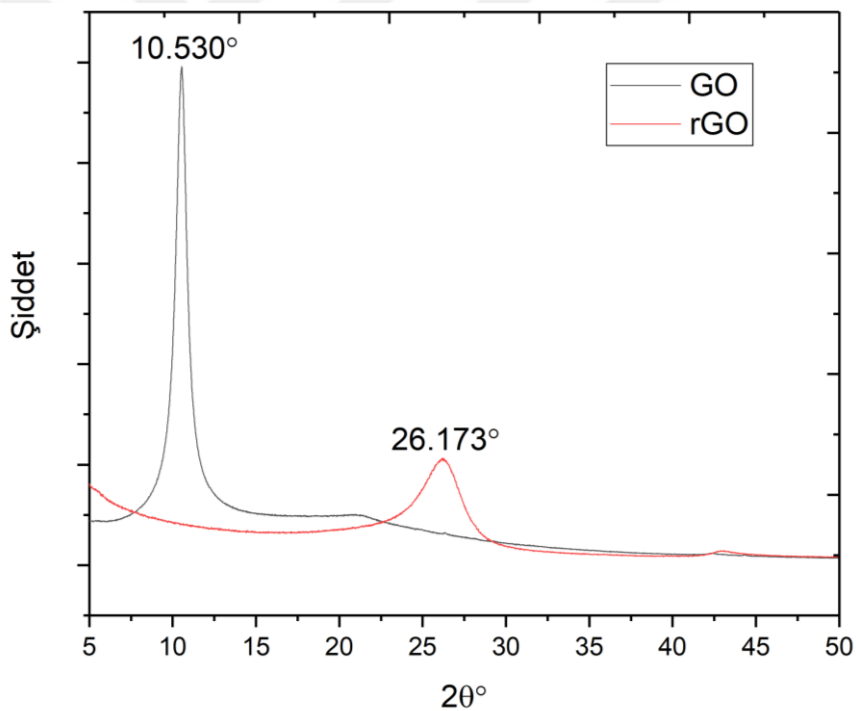
Şekil 5.3.a'da B-GO numuneleri için sırası ile 1206 cm^{-1} , 1467 cm^{-1} ve 1720 cm^{-1} 'de gözlenen üç yeni tepe noktası vardır. 1206 cm^{-1} 'deki titreşim bandı C-O gerilmesine karşılık gelmektedir. B-GO-16h numunesinde 1120 cm^{-1} 'de düşük şiddetli B-C gerilmesi görülmektedir. 1720 cm^{-1} 'deki titreşim bandı GO tabakasının kenarlarındaki COOH grupları olan C=O gerilmesine karşılık gelmektedir (Hontorialucas vd., 1995).

Şekil 5.3.b'de B-rGO numuneleri için sırası ile 1055 cm^{-1} , 1160 cm^{-1} ve 1530 cm^{-1} 'de gözlenen üç yeni tepe noktası vardır. Bu sonuçlar indirgenmiş grafen oksiti doğrulamaktadır. 1055 cm^{-1} 'deki bağ asimetrik B-O gerilmesidir. Karbon bağına borun doplandığını doğrulayan B-C gerilmesi ise 1160 cm^{-1} 'de görülmüştür (Wang vd., 2013). B-C gerilmesi genellikle 1050 cm^{-1} ve 1200 cm^{-1} arasında görülmektedir. B-C gerilmesindeki bu aralığın B atomlarının konsantrasyonuna bağlı olduğu varsayılmıştır. B-C gerilmesindeki frekansın yüksek olması C atomu içeriğinin daha yüksek olmasından kaynaklanmaktadır (Shirai vd., 1995). Ayrıca 1530 cm^{-1} 'deki titreşim bandı C=C gerilmesine karşılık gelmektedir.

Grafikler 870 cm^{-1} , 2357 cm^{-1} piklerini vermiştir. Cihazın kalibre ayarları sebebiyle yoğun çizgi görünümü şeklinde bir görüntü çıkmıştır.

5.2. X-Işınları Difraksiyonu (XRD)

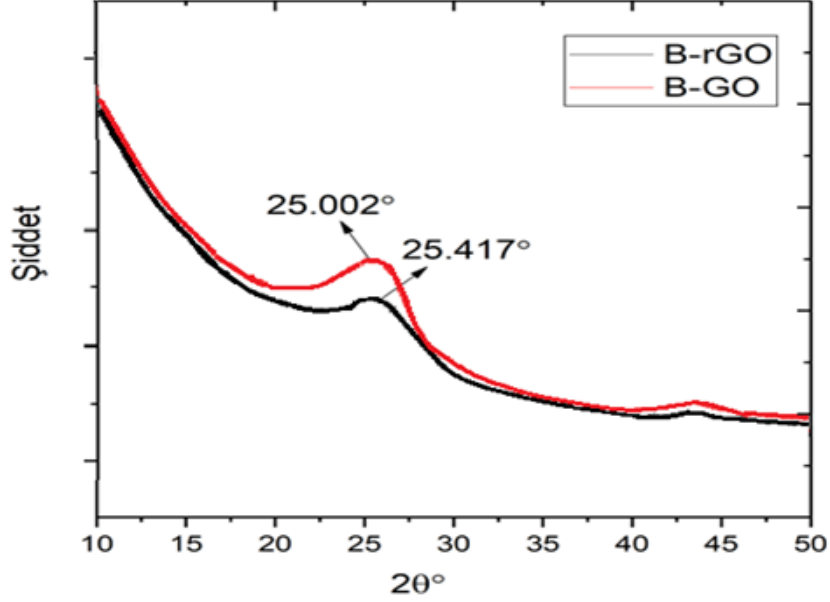
GO ve rGO'nun XRD analizleri karşılaştırma yapabilmek amacı ile Şekil 5.4'de birlikte verilmiştir. İyileştirilmiş yöntem ile üretilen GO karbon piki olan $26,6^\circ$ 'den $10,53^\circ$ 'ye kayarak tamamının oksitlendiğini göstermektedir. İndirgenme işleminde ise oksijen grupları yapıdan uzaklaşarak tabaklar arası mesafenin kısalmasına neden olmaktadır. Oksijen gruplarının ayrılmasının ardından karbon örgüsü kalmaktadır. İndirgenme işlemi sonrasında 10.530° değerindeki pikler karbon pikine yakın olan $26,17^\circ$ 'ye kaymıştır.



Şekil 5.4. GO ve rGO'nun X-ışınları difraksiyonu

B-rGO ve B-GO'nun XRD analizleri karşılaştırma yapabilmek amacı ile Şekil 5.5'de birlikte verilmiştir. B-GO'nun 2θ piki 25.002° 'de B-rGO'nun pikine göre daha keskin ve soldadır. Bu durumda atomlar arası mesafe büyümüştür. B-rGO'nun atomları arasındaki mesafe daha kısadır. Pik değeri sola doğru kaydıka bor doplanma miktarı artmaktadır ve

rastgele katman istifi anlamına gelen turbostratik yapı daha da artacaktır. (Wang vd., 2017). 42° civarlarında gözlenen zayıf pikler ise bor atomlarının karakteristik pikleridir.



Şekil 5.5. B-rGO ve B-GO'nun X-ışınları difraksiyonu

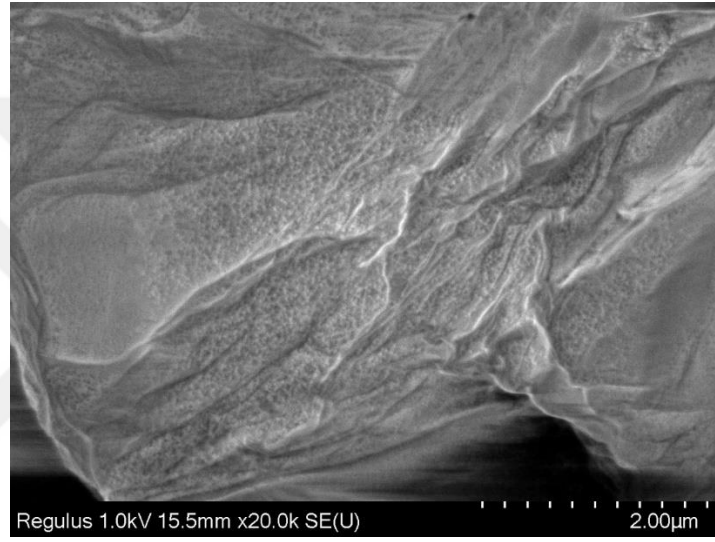
rGO'nun XRD piki $2\theta = 26^\circ$ (002) düzlemine ve 3.41 Å'nın grafit ara tabaka aralığına karşılık gelmektedir. $2\theta = 43^\circ$ 'deki pik ise (100) düzlemindeki altıgen atom dizilimine karşılık gelmektedir (Khai vd., 2012). Bor ile doplanmış olan B-rGO ve B-GO'lerin XRD pikleri ise (002) düzlemine karşılık gelmektedir ancak daha düşük ara katman mesafesine sahip olduğundan sola kaymaktadır.

5.3. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Görüntüleri

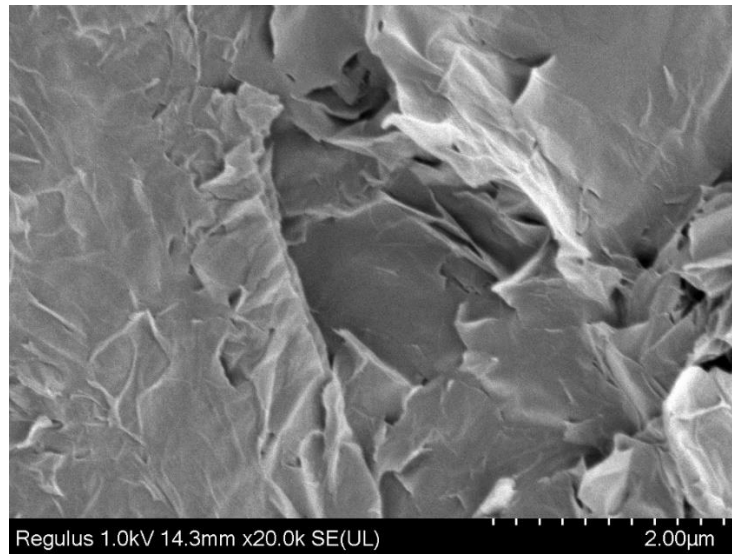
Numunelerin yapısal özellikleri Taramalı Elektron Mikroskobunda (SEM) incelenmiştir. Şekil 5.6 ile 5.9 arasında GO, rGO, B-GO-16h, B-rGO-16h numunelerinin SEM görüntüleri sırası ile verilmiştir. Şekil 5.6 ve 5.7'de verilen grafit oksit ve indirgenmiş grafit oksit yapıları B-GO-16h, B-rGO-16h numunelerinin hazırlanmasında kullanılmıştır.

Şekil 5.8’de görüldüğü gibi B-GO-16h karışımı içerisinde ki GO doplanma sırasında hidrotermal yöntemle bir miktar indirgendiğinden dolayı grafen tabakaları birbirine yapışık olacak şekilde kümelenmiştir. Bu durum hidrotermal yöntemle üretilen grafen tabakaları için tipik bir sonucudur.

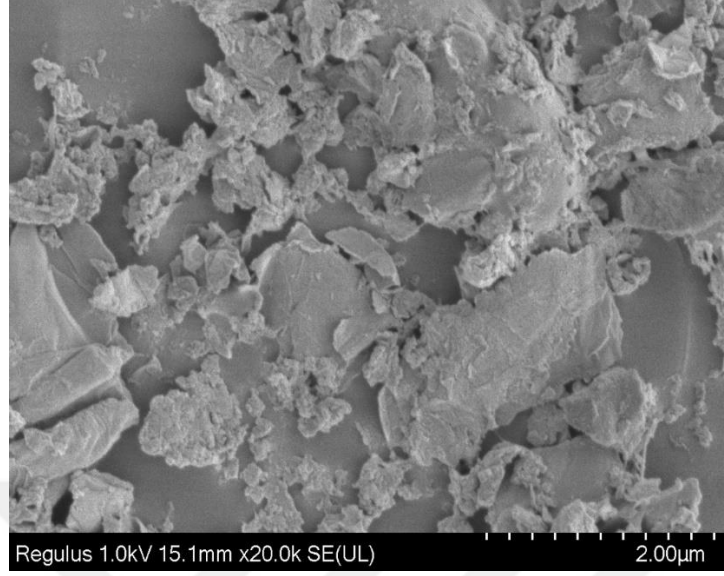
Şekil 5.9’da ise topaklaşmış B-GO-16h’nun aksine B-rGO-16h ise daha bulutlu bir görünüme sahiptir.



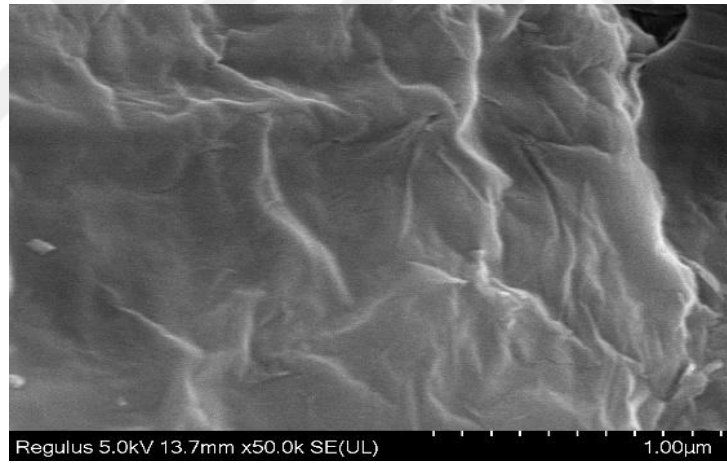
Şekil 5.6. Grafen oksit numunesine ait SEM görüntüsü



Şekil 5.7. İndirgenmiş grafen oksit numunesine ait SEM görüntüsü

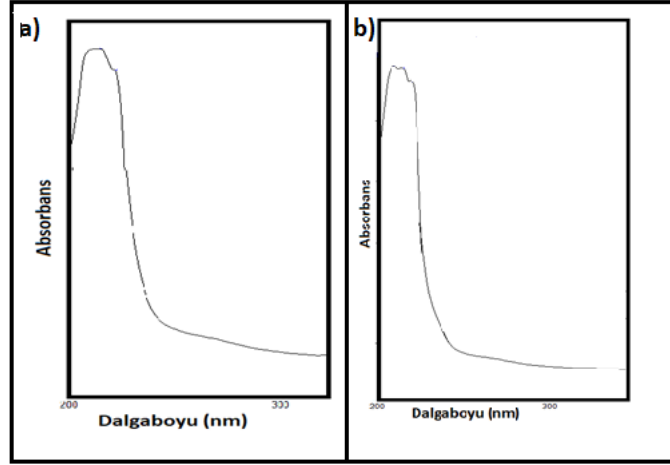


Şekil 5.8. B-GO-16h numunesine ait SEM görüntüsü



Şekil 5.9. B-rGO-16h numunesine ait SEM görüntüsü

5.5 Ultraviyole ve Görünür Işık (UV-Vis) Absorpsiyon Spektroskopisi

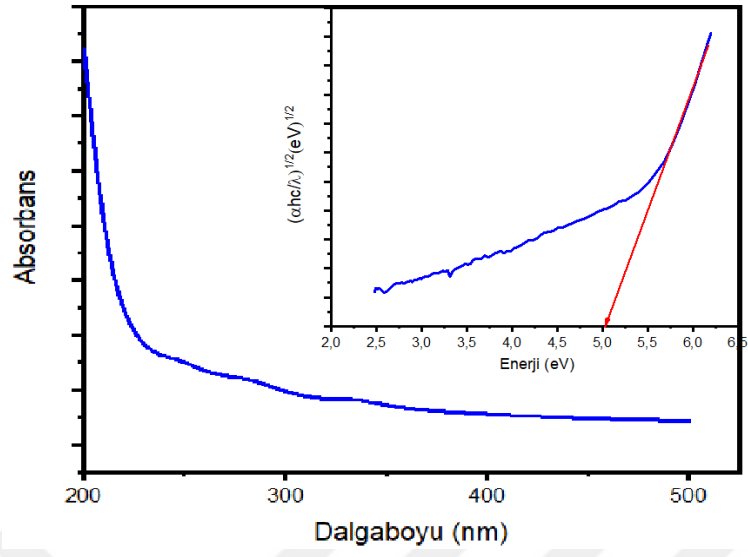


Şekil 5.10. a) B-GO UV-vis spektrumu b) B-rGO UV-vis spektrumu

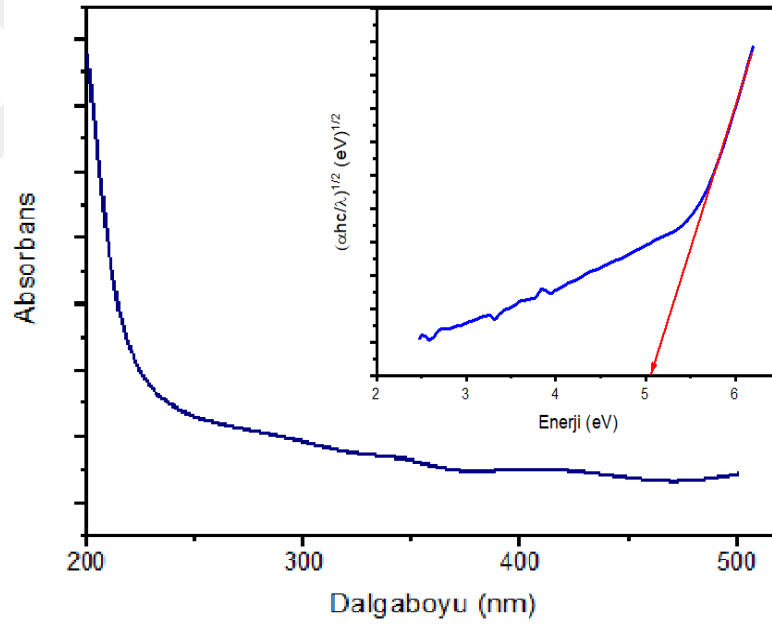
Şekil 5.10.a'da görüleceği üzere B-GO'nun en yüksek absorpsiyon pikleri 213 nm civarında yüksek pikte C=O bağının $n-\pi^*$ geçişi, zayıf pikte C-C bağının $\pi-\pi^*$ geçişi gözlemlenmiştir (Xu, ve diğerleri, 2013).

Şekil 5.10.b görüleceği üzere B-GO'nun en yüksek absorpsiyon pikleri 215 nm yüksek pikte C=O bağının $n-\pi^*$ geçişi, zayıf absorpsiyon piki 220 nm zayıf pikte C-C bağının $\pi-\pi^*$ geçişi gözlemlenmiştir.

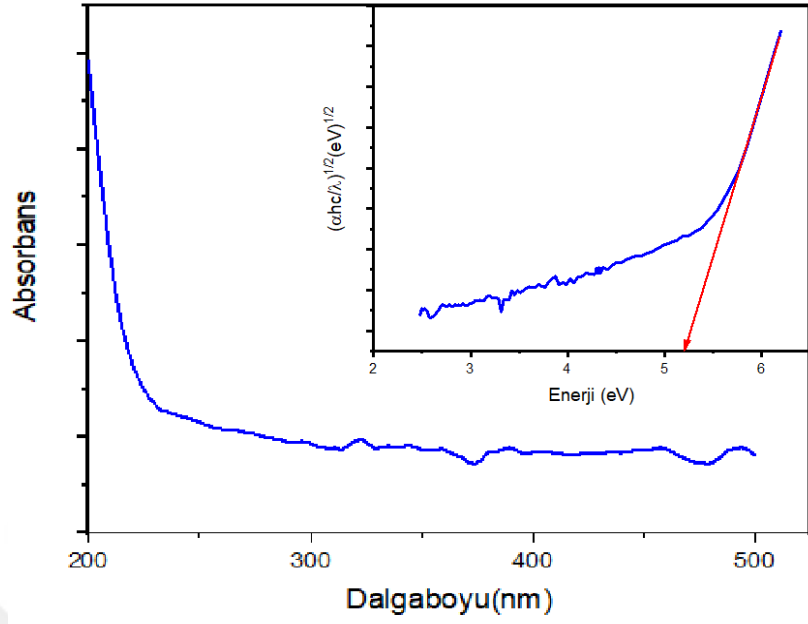
Şekil 5.11-5.16 ve çizelge 5.2'den görüldüğü üzere B-doplama süresiyle hem GO hemde rGO numunelerinde optik bant aralığı değerinde artış bulunmaktadır. Ancak esas göze çarpan sonuç genel olarak GO numunelerinin rGO numunelerine göre daha yüksek optik bant aralığı değerine sahip olmalıdır. Şekil 2.7'de GO ve rGO'nun bant yapıları gösterilmiştir. Kimyasal oksidasyon prosesinde grafen oksit oluşan oksijen kusurları ile düzensizleştiği için bu yapısal bozukluklar band aralığının genişlemesine neden olabilmektedir, bu yapısal bozuklukların oksijenli fonksiyonel grupların indirgemenen sonra azalması ile bant aralığı da azalmaktadır. (Chien , 2012), (Abid, ve diğerleri, 2018).



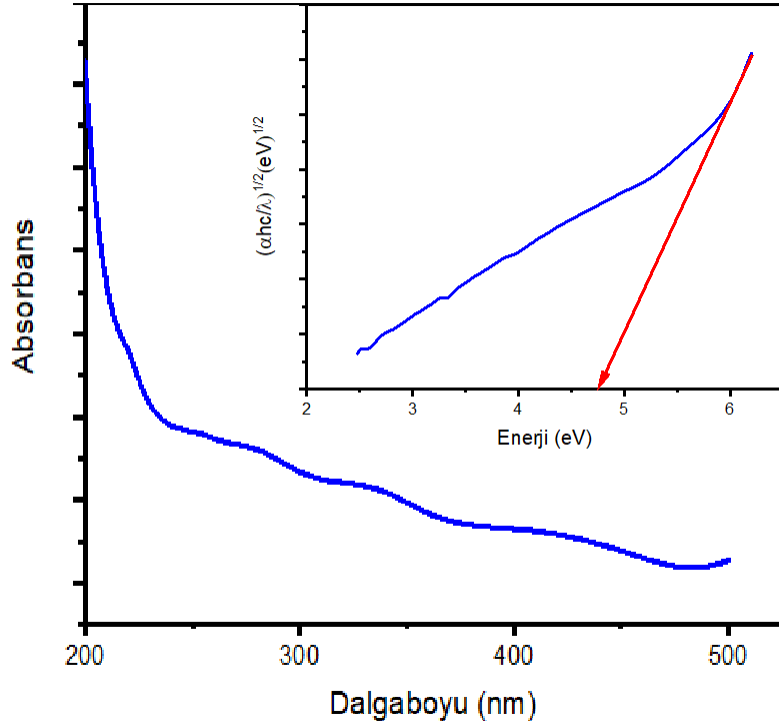
Şekil 5.11. B-GO-16h numunesine ait UV-vis spektrumu



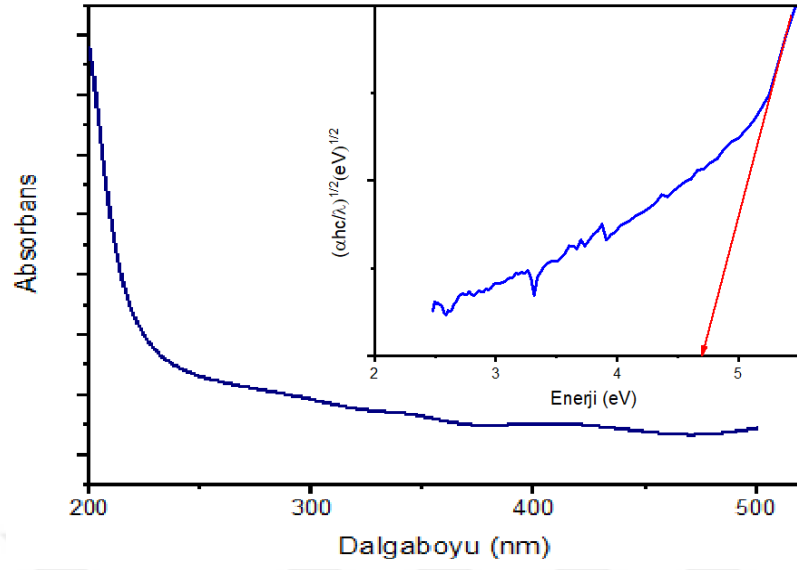
Şekil 5.12. B-GO-24h numunesine ait UV-vis spektrumu



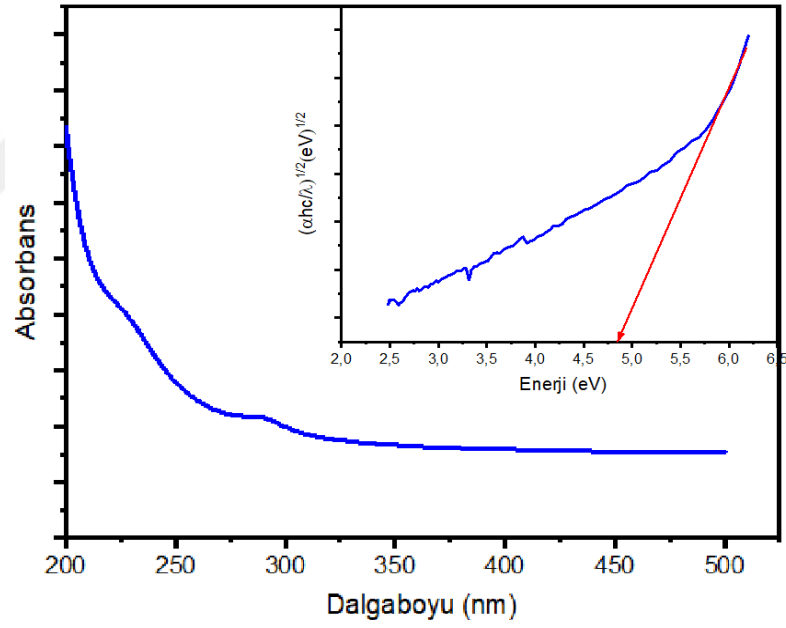
Şekil 5.13. B-GO-48h numunesine ait UV-vis spektrumu



Şekil 5.14. B-rGO-16h numunesine ait UV-vis spektrumu



Şekil 5.15. B-rGO-24h numunesine ait UV-vis spektrumu



Şekil 5.16. B-rGO-48h numunesine ait UV-vis spektrumu

Çizelge 5.2'de numunelerin Tauc metoduna göre hesaplanan bant aralığı değerleri verilmiştir.

Çizelge 5.2. Numunelerin bant aralığı değerleri

Numune	Optik Bant Aralığı (eV)
B-GO-16h	5,0
B-GO-24h	5,02
B-GO-48h	5,2
B-rGO-16h	4,6
B-rGO-24h	4,7
B-rGO-48h	4,8

6. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu çalışmada grafen oksit başarılı bir şekilde sentezlenmiş ve indirgenmiştir. Hidrotermal yöntem ile grafen oksit bor ile başarılı bir şekilde doplanmıştır. Hidrotermal yöntem ile bor doplama prosesi indirgenmiş grafen oksit ile tekrar edilmiş ve indirgenmiş grafen oksit başarılı bir şekilde bor ile doplanmıştır. Yapılan analizler grafen yapısında B varlığını da doğrulamaktadır ki bu da grafen içinde homojen bir heteroatom doplanmasının (Bor doplama) gerçekleştiğini gösterir. Bu çalışmada aşağıdaki sonuçlar elde edilmiştir;

- Hidrotermal yöntemin grafenin bor doplanmasında etkili olduğu gözlemlenmiştir.
- XRD analizi ile (002) düzlemine karşılık gelen pikler gözlemlenmiş ve grafenin her iki grafen öncüsü (GO ve rGO) ile bor doplandığı gözlemlenmiştir.
- Raman spektropisinde I_D / I_G bor doplama süresi ile artmıştır.
- Grafenin band aralığının kimyasal doplama işlemi ile modifiye edilebildiği gözlemlenmiştir.
- GO numunelerinin rGO numunelerine göre daha yüksek bant aralığı değerine sahip olduğu gözlemlenmiştir.
- UV-vis analizi neticesinde hesaplanan bant aralıkları değerleri literatürdekinden fazla çıkmıştır. Ancak yüksek enerji alanlarında kullanılabilir seviyededir.

KAYNAKLAR DİZİNİ

- A. A. Balandin, S. Ghosh, W. Bao, I. Calizo, D. Teweldebrhan ve F. Miao, 2008, Superior Thermal Conductivity of Single-Layer Graphene, *Nano Lett*, cilt 8, no. 3, pp. 902-907.
- A. Ambrosi, C. K. Chua, A. Bonanni ve M. Pumera, 2012, Lithium Aluminum Hydride as Reducing Agent for Chemically Reduced Graphene Oxides, *Chem. Mater.*, cilt 24, pp. 2292–2298.
- A. B. Kuzmenko, E. V. Heumen, F. Carbone ve D. V. Marel, 2008, Universal Optical Conductance of Graphite, *Phys Rev Lett.*, cilt 100, pp. 117401-117404.
- A. Das, S. Pisana, B. Chakraborty, S. Piscanec, A. Saha, U. Waghmare, K. Novoselov, H. Krishnamurthy, A. Geim ve A. Ferrari, 2008, Monitoring dopants by Raman scattering in an electrochemically top-gated graphene transistor, *Nature Nanotechnology*. 3: 210-5.
- A. Dere, B. Coskun, A. Tataroğlu, A. G. Al-Sehemi, A. A. Al-Ghamdi, M. A. Alateeq, R. Qindeel, W. A. Farooq ve F. Yakuphanoglu, 2018, Boron Doped Graphene Based Linear Dynamic Range Photodiode, *Physica B: Physics of Condensed Matter*, cilt 545, pp. 86-93.
- A. H. Castro Neto, F. Guinea, N. M. R. Peres, K. S. Novoselov ve A. K. Geim, 2009, «The Electronic Properties of Graphene,» cilt 81, no. JANUARY–MARCH.
- A. K. Geim ve K. S. Novoselov, 2007, The Rise of Graphene, *Nature Materials*, cilt 6, pp. 183–191.
- A. K. Geim, 2011, Nobel Lecture: Random Walk to Graphene, *Rev Mod Phys*, cilt 83, no. 3, p. 851.
- A. Lherbier, X. Blase, Y. M. Niquet, F. Triozon ve S. Roche, 2008, Charge Transport in Chemically Doped 2D Graphene, *Phys Rev Lett.*, cilt 101.
- A. Mannan, Y. Hirano, A. Quitain, M. Koinuma ve T. Kida, 2018, Boron doped graphene oxide: synthesis and application to glucose responsive reactivity, *J Material Sci Eng*, Vol 7(5), pp. 492.
- Abid, P. Sehrawat, S. S. Islam ve P. Mishra, 2018, Reduced Graphene Oxide (Rgo) Based Wideband Optical Sensor And The Role Of Temperature, Defect States And Quantum Efficiency, cilt 8, no. 1.
- B. C. Brodie, 1859, On the Atomic Weight of Graphite, *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, cilt 149, pp. 249-259.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- B. Y. Zhu, S. Murali, W. Cai, X. Li, J. W. Suk, J. R. Potts ve R. S. Ruoff, 2010, Graphene and Graphene Oxide : Synthesis , Properties , and Applications, *Adv Mater.*, cilt 22, p. 3906–3924.
- B. Zhang, Y. Wang, J. Liu ve G. Zhai, 2016, Recent Developments of Phototherapy Based on Graphene Family Nanomaterials, *Current Medicinal Chemistry*, cilt 23, no. 999.
- C. K. Chua ve M. Pumera, Reduction of Graphene Oxide with Substituted Borohydrides, *J. Mater. Chem. A*, cilt 1, no. 5, pp. 1892-1898.
- C. Ling ve F. Mizuno, 2014, Boron-Doped Graphene as a Promising Anode, *Phys. Chem. Chem. Phy*, cilt 16, pp. 10419–10424.
- C. N. R. Rao, K. S. Subrahmanyam, H. S. S. R. Matte, B. Abdulhakeem, A. Govindaraj, B. Das, P. Kumar, A. Ghosh ve D. Late, 2010, A study of the synthetic methods and properties of graphenes, *Science and Technology of Advanced Materials*, cilt 11, pp 054502.
- C. V. Raman and K. S. Krishnan, 1928, A New Type of Secondary Radiation, *Nature*, vol. 121, pp. 501-502.
- D. Nika, E. P. Pokatilov, A. S. Askerov ve A. A. Balandin, 2009, Phonon thermal conduction in graphene: Role of Umklapp and edge roughness scattering, *Phys. Rev. B* 79, 155413, cilt 79, no. 15.
- D. W. Wang, F. Li, Z. G. Chen, G. Q. Lu ve H. M. Cheng, 2008, Synthesis and electrochemical property of boron-doped mesoporous carbon in supercapacitor, *Chem. Mater.*, 2008, cilt 20, pp. 7195 -7200.
- D. Y. Yeom, W. Jeon, N. D. Tu, S. Y. Yeo, S. S. Lee, B. J. Sung, H. Chang, J. A. Lim ve H. Kim, 2015, High-Concentration Boron Doping Of Graphene Nanoplatelets By Simple Thermal Annealing And Their Supercapacitive Properties., *Sci Rep.*, cilt 5, no. 5, pp. 9817.
- F. H. J. L. Y. W. T.Q. Lin, 2011., A facile preparation route for boron-doped graphene, and its CdTe Solar Cell Application, *Energy & Environmental Science*, cilt 4, pp. 862–865
- F. Li, X. Jiang, J. Zhao ve S. Zhang, 2015, Graphene Oxide : A Promising Nanomaterial for Energy and Environmental Applications, *Nano Energy*, cilt 16, pp. 488–515.
- G. Eda, 2008, Transparent and Conducting Electrodes For Organic Electronics From Reduced Graphene Oxide, *Applied Physics Letters*, cilt 92, no. 233305.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- G. Giovannetti, P. A. Khomyakov, G. Brocks, V. M. Karpan, J. Brink ve P. J. Kelly, 2008, Doping Graphene with Metal Contacts, *Phys. Rev. Lett.*, cilt 101, 026803.
- G. Wu, X. Tang, M. Meyyappan ve K. W. Lai, 2017, Doping Effects Of Surface Functionalization On Graphene With Aromatic Molecule And Organic Solvents, *Applied Surface Science*, cilt 425, pp. 713-721.
- H. Choi, S. Jung, J. Seo ve D. Wook, 2012, Graphene for Energy Conversion and Storage in Fuel Cells and Supercapacitors, *Nano Energy*, cilt 1, no. 4, p. 534–551.
- H. Lee, K. Paeng ve I. S. Kim, 2018, A review of doping modulation in graphene, *Synthetic Metals*, cilt 244, no. March, 36–47.
- H. Liang, 2014, Mid-Infrared Response Of Reduced Graphene Oxide And Its High-Temperature Coefficient Of Resistance, cilt 4, no. 107131.
- H. P. Boehm, 2010, Graphene—How a Laboratory Curiosity Suddenly Became Extremely Interesting, cilt 49, no. 49, pp. 9332-9335.
- H. P. Boehm, A. Clauss, G. O. Fisher ve U. Hofmann, 1962, Dünnte Kohlenstoff-Folien, cilt 17, no. 3.
- H. T. Liu, Y. Q. Liu ve D. B. Zhu, 2011, Chemical Doping of Graphene, cilt 21.
- H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl ve R. E. Smalley, 1985, C 60: Buckminsterfullerene» cilt 318, pp. 162-163.
- I. Pletikosic, M. Kralj, P. Pervan, R. Brako, J. Coraux, A. T. N'diaye ve T. Michely, 2009, Dirac Cones and Minigaps for Graphene on Ir, cilt 102, no. 5.
- J. Borowiecz ve J. Zhangz, 2015, Hydrothermal Synthesis of Boron-Doped Graphene for Electrochemical Sensing of Guanine, cilt 162, no. 12.
- J. C. Lavocat, 2013, What Kind Of Graphene For Which Application.
- J. L. Fuente, «<https://www.graphenea.com/>,» Graphenea Inc., 2019. [Çevrimiçi]. Available: <https://www.graphenea.com/pages/graphene-properties#.XKONCpgzZnI>. [Erişildi: 02 04 2019].
- J. M. Raimond, M. Brune, Q. Computation, F. D. Martini ve C. Monroe, 2004, Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films, cilt 306, no. 10, pp. 667-670.
- J. W. Kim, Y. C. Shin, J. J. Lee, E. B. Bae, Y. C. Jeon, C. M. Jeong, M. J. Yun, S. H. Lee, D. W. Han ve J. B. Huh, 2017, The Effect of Reduced Graphene Oxide-Coated Biphasic Calcium Phosphate Bone Graft Material on Osteogenesis Phosphate Bone Graft Material on Osteogenesis, cilt 18, no. 8.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- K. Byrappa ve T. Adschiri, 2007, Hydrothermal Technology for Nanotechnology, cilt 53, no. 2, pp. 117-166.
- K. F. Mak, L. Ju, F. Wang ve T. F. Heinz, 2012, Optical Spectroscopy of Graphene: From the Far Infrared to the Ultraviolet, cilt 152, no. 15, pp. 1341-1349.
- K. H. De Silva, H. H. Huang, R. K. Joshi ve M. Yoshimura, 2017, Chemical Reduction of Graphene Oxide Using Green Reductants, cilt 119, pp. 190-199.
- K. I. Bolotina, K. J. Sikes, Z. Jiang, M. Klima, G. Fudenberg, J. Hone, P. Kim ve H. L. Stormer, 2008, Ultrahigh Electron Mobility in Suspended Graphene, cilt 146, pp. 351–355.
- K. N. Kudin, B. Ozbas, H. C. Schniepp, R. K. Prudhomme, I. A. Aksay ve R. Car, 2008, Raman spectra of graphite oxide and functionalized graphene sheets, cilt 8.
- K. R. Koch, 1982, Oxidation by Mn₂O₇: An impressive demonstration of the powerful oxidizing property of dimanganesheptoxide, cilt 59, no. 11, pp. 973.
- K. S. Novoselov ve A. H. Castro Neto, 2012, Two-Dimensional Crystals-Based Heterostructures: Materials with Tailored Properties., Physica Scripta, cilt 014006.
- K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva ve A. A. Frisov, 2004, Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films, cilt 306.
- K. S. Subrahmanyam, L. S. Panchakarla, A. Govindaraj ve C. R. N. Rao, 2009, Simple Method of Preparing Graphene Flakes by an Arc-Discharge Method, The Journal of Physical Chemistry C, cilt 113, no. 11, pp. 4257-4259.
- K. Sarah, 2016, Synthesis and Characterization of Exfoliated Graphene Oxide, cilt 040013.
- L. Ci, L. Song, C. H. Jin, D. Jariwala, D. X. Wu, Y. J. Li, A. Srivastava, Z. F. Wang, K. Storr, L. Balicas, F. Liu ve P. M. Ajayan, 2010, Atomic Layers Of Hybridized Boron Nitride And Graphene Domains, cilt 9, no. 430.
- L. F. Wang, F. H. Yang ve R. T. Yang, 2009, Hydrogen storage properties of B- and N-doped micro porous carbon, cilt 55.
- L. Liao, H. Peng ve Z. Liu, 2014, Chemistry Makes Graphene beyond Graphene,» cilt 136, no. 35.
- L. Niu, Z. Li, W. Hong, J. Sun, Z. Wang, L. Ma, J. Wang ve S. Yang, 2013, Pyrolytic Synthesis of Boron-Doped Graphene and Its Application Aselectrode Material for Supercapacitors,» Electrochimica Acta, cilt 108, pp. 666-673.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- L. P. Biro ve P. Lambin, 2011, Graphene : Nanoscale Processing and Recent Applications
Nanoscale Graphene : Nanoscale Processing and Recent Applications, cilt 2014, no. 11.
- L. S. Panchakarla, K. S. Subrahmanyam ve S. K. Saha, 2009, Synthesis, Structure, and Properties of Boron- and Nitrogen-Doped Graphene, *Adv. Mater*, cilt 21, no. 46, pp. 4726–4730.
- L. Shahriary ve A. A. Athawale, 2014, Graphene Oxide Synthesized by using Modified Hummers Approach, cilt 02, no. 01.
- L. Staudenmaier, 1898, Verfahren Zur Darstellung Der Graphitsäure, cilt 31, pp. 1481-1487.
- M. Cattelen, S. Agnoli, M. Favaro, D. Garoli, F. Romanato, M. Meneghetti, A. Barinov, P. Dudin ve G. Granozzi, 2013, Microscopic View on a Chemical Vapor Deposition Route to Boron-Doped Graphene Nanostructures, cilt 25, no. 9.
- M. F. Khan, M. Z. Iqbal, M. W. Iqbal ve J. Eom 2016, Improving the electrical properties of graphene layers by chemical doping.
- M. H. Rummeli, 2013, Graphene: Fundamentals and Emergent Applications, / Chapter 3.5 The Thermal Properties of Graphene.
- M. I. Katsnelson, 2007, Graphene : Carbon in Carbon is One of the Most Intriguing Elements in the Periodic Table, cilt 10, no. 1, pp. 20-27.
- M. I. Katsnelson, K. S. Novoselov ve A. K. Geim, 2006, Chiral Tunnelling and the Klein Paradox in Graphene, cilt 2, no. 9.
- M. Iqbal, A. K. Singh, M. Iqbal ve J. Eom, 2012, Raman fingerprint of doping due to metal adsorbates on graphene, cilt 24, no. 33.
- M. J. Allen, V. C. Tung ve R. B. Kaner, 2010, Honeycomb Carbon : A Review of Graphene, pp. 132–145.
- M. J. McAllister, 2007, Single Sheet Functionalized Graphene by Oxidation and Thermal Expansion of Graphite, cilt 19, pp. 4396-4404.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- M. Sahoo, K. P. Sreena, B. P. Vinayan ve S. Ram, 2015, Green synthesis of boron doped graphene and its application as high performance anode material in Li ion battery, cilt 61, p. 383–390.
- M. W. Roberts, C. B. Clemons, J. P. Wilber, G. W. Young, A. Buldum ve D. D. Quinn, 2010, Continuum Plate Theory and Atomistic Modeling to Find the Flexural Rigidity of a Graphene Sheet Interacting with a Substrate, cilt 2010, Article ID 868492, 8 pages.
- N. Li, Z. Wang, K. Zhao, Z. Shi, Z. Gu ve S. Xu, 2010, Large Scale Synthesis of N-Doped Multi-Layered Graphene Sheets by Simple Arc-Discharge Method., cilt 48, pp. 255-259.
- N. Mahato, M. O. Ansari ve M. H. Cho, 2015, Production of Utilizable Energy from Renewable Resources: Mechanism, Machinery and Effect on Environment, cilt 1116.
- N. Myoung ve G. Ihm, 2009, Tunneling of Dirac Fermions Through Magnetic Barriers in Graphene, cilt 42, no. 1.
- P. Avouris ve F. Xia, 2012, Graphene Applications in Electronics and Photonics, cilt 37 pp.1225–1234.
- R.Beams, L. G Cancado, L. Novotn, 2015, Raman Characterization of Defects and Dopants in Graphene, J. Phys.: Condens. Matter, cilt 27, no. 8, pp. 26.
- P. R. Wallace, 1947, The band theory of graphite, cilt 71, no. 622.
- R. Munoz ve C. Gomez-Aleixandre, 2013, Review of CVD Synthesis of Graphene, cilt 19, no. 10-11-12.
- R. R. Nair, P. Blake, A. N. Grigorenko, K. S. Novoselov, T. J. Booth, T. Stauber, N. M. Peres ve A. K. Geim, 2008, Fine Structure Constant Defines Visual Transparency of Graphene, cilt 320, no. 5881, pp. 1308.
- R. Sharma, S. Khan, G. Varsha, V. Sharma ve K. S. Sharma, 2016, Investigation on effect of boron and nitrogen substitution on electronic, cilt 1, pp. 20-33.
- S. A. Bhuyan, N. Uddin, M. Islam ve F. A. Bipasha, 2016, Synthesis of Graphene, cilt 6, pp.65–83.
- S. Agnoli ve M. Favaro, 2016, Doping graphene with boron: a review of synthesis methods, physicochemical characterization, and emerging applications., cilt 4, no. 14, pp. 5002-5025.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- S. De ve J. N. Coleman, 2010, Are There Fundamental Limitations On The Sheet Resistance And Transmittance Of Thin Graphene Films, cilt 4, pp. 2713–2720.
- S. Gao, Z. Ren, L. Wan, J. Zheng, P. Guo ve Y. Zhou, 2011, Density Functional Theory Prediction for Diffusion of Lithium on Boron-Doped, Applied Surface Science, cilt 257, no. 17, pp. 7443-7446.
- S. Haar, M. Bruna, J. X. Lian, F. Tomarchio, Y. Olivier, R. Mazzaro, V. Morandi, J. Moran, A. C. Ferrari ve D. Beljonne, 2016, Liquid-Phase Exfoliation of Graphite into Single- and Few-Layer Graphene with A-Functionalized Alkanes, cilt 7, pp. 2714-2721.
- S. Iijima, 1991, Helical Microtubules of Graphitic Carbon, cilt 354, pp. 56-58.
- S. Park ve R. S. Ruoff, 2009, Chemical Methods for the Production of Graphenes, no. 3, pp. 1–8.
- S. Pei ve H. M. Cheng, 2012, The Reduction of Graphene Oxide, cilt 50, no. 9, pp. 3210-3228.
- S. Priyadarsini, S. Mohanty ve S. Mukherjee, «Graphene and Graphene Oxide as Nanomaterials for Medicine and Biology Application,» cilt 8, no. 123, 2018.
- S. Shiraishi, M. Kibe, T. Yokoyama, H. Kurihara, N. Patel, A. Oya, Y. Kaburagi ve Y. Hishiyama, 2006, Electric double layer capacitance of multi-walled carbon nanotubes and B-doping effect, cilt 82.
- S. Stankovich, R. D. Piner ve D. A. Dikin, 2007, Synthesis of Graphene-Based Nanosheets via Chemical Reduction, Carbon, cilt 46, pp. 1558–1565.
- S. Xu, L. Yong ve P. Wu, 2013, One-pot, green, rapid synthesis of flower-like gold nanoparticles/reduced graphene oxide composite with regenerated silk fibroin as efficient oxygen reduction electrocatalysts, ACS Appl. Mater. Interfaces, pp. 654-662
- T. Q. Lin, F. Q. Huang, J. Liang ve Y. X. Wang, 2011, A facile preparation route for boron-doped graphene, and its CdTe solar cell application, Energy Environ. Sci., cilt 4, no. 21, pp. 862-865.
- T. V. Khai, H. G. Na, D. S. Kwak, Y. J. Kwon, H. Ham, K. B. Shim ve H. W. Kim, 2012, Comparison Study of Structural and Optical Properties of Boron-Doped and Undoped Graphene Oxide Flms, Chemical Engineering Journal, cilt 211, no. 212, pp. 369–377.
- T. Wu, H. Shen, L. Sun, B. Cheng, B. Liu ve J. Shen, 2012, Nitrogen and Boron Doped Monolayer Graphene by Chemical Vapor, New J. Chem, cilt 36, pp. 1385–1391.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- V. Lopez, R. S. Sundaram, C. Gomez-Navarro, D. Olea, M. Burghard ve J. Gomez-Herrero, 2009, Chemical Vapor Deposition Repair of Graphene Oxide: a Route to Highly-Conductive Graphene, *cilt 21, no. 46*, pp. 4683–6.
- V. Thirumala, A. Panduranganb, R. Jayavelc ve R. Ilango, 2016, Synthesis and Characterization of Boron Doped Graphene Nanosheets for Supercapacitor Applications, *cilt 220, no. 10*, pp. 524-532.
- W. Choi, I. Lahiri, R. Seelaboyina ve Y. S. Kang, 2010, Synthesis of Graphene and its Applications: A Review, *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*, *cilt 35, no. 1*, pp. 52-71.
- W. Ji, Y. Liu, Z. Shan, X. Zhang, F. Ding ve X. Li, 2019, Boron Doped Graphene Cathode For Capacitor Via A New One-Step Method, *cilt 45, no. 6*.
- W. S. Hummers Jr ve R. E. Offeman, 1958, Preparation of Graphitic Oxide, *cilt 80*, pp. 1339-1339.
- X. Gao, J. Jang ve S. Nagase, 2010, Hydrazine and Thermal Reduction of Graphene Oxide: Reaction Mechanisms, Product Structures, and Reaction Design, *cilt 114*, pp. 832-842.
- X. Li, L. Fan, Li,Z., K. Wang, M. Zhong, J. Wei, D. Wu ve H. Zhu, 2012, Boron Doping of Graphene for Graphene–Silicon p–n Junction Solar Cells, *Adv. Energy Mater.* , *cilt 2*, p. 425–429.
- X. Ren, J. Zhu, F. Du, J. Liu ve W. Zhang, 2014, B-doped Graphene as Catalyst to Improve, *J. Phys. Chem. C*, *cilt 118*, pp. 22412-22418.
- X. Wang, G. Sun, P. Routh, D. H. Kim, W. Huang ve P. Chen, 2014, Heteroatom doped graphene materials: syntheses, properties and applications, *Chem. Soc. Rev.*, *cilt 43*, pp. 7067-7098.
- X. Wang, Z. Zeng, H. Ahn ve G. Wang, 2009, First-Principles Study on the Enhancement of Lithium Storage Capacity, *Appl. Phys. Lett.*, *cilt 95, no. 183103*.
- Y. A. Kim, K. Fujisawa, H. Muramatsu, T. Hayashi, M. Endo, T. Fujimori, K. Kaneko, M. Terrones, J. Behrends, A. Eckmann, C. Casiraghi, K. S. Novoselov, R. Saito ve M. S. Dresselhaus, 2012, Raman Spectroscopy of Boron-Doped Single-Layer Graphene., *ACS Nano.*, *cilt 6*, pp. 6293–6300.
- Y. Hishiyama, H. Irumano ve Y. Kaburagi, 2001, Structure, Raman scattering, and transport properties of boron-doped graphite, *American Physical Society*, *cilt 63, no. 245406*.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Y. Y. Wang, Z. H. Ni, T. Yu, H. Wang, Y. H. Wu, W. Chen, A. T. Wee ve Z. X. Shen, 2008, Raman Studies of Monolayer Graphene: the Substrate Effect., *J. Phys. Chem*, cilt 112, pp. 10637-10640.
- Y. Zhang, Z. Li, P. Kim, L. Zhang ve C. Zhou, 2012, Anisotropic Hydrogen Etching of Chemical Vapor Deposited Graphene, *ACS Nano*, cilt 6, no. 1, pp. 126–132.
- Z. H. Sheng, H. L. Gao, W. J. Bao, F. B. Wang ve X. H. Xia, 2012, Synthesis of Boron Doped Graphene for Oxygen Reduction Reaction in Fuel Cells, *J. Mater. Chem*, cilt 22, no. 390, pp. 390–395.
- Z. Ni, Y. Wang, T. Yu ve Z. Shen, 2008, Raman Spectroscopy and Imaging of Graphene, *Nano Res*, cilt 1, pp. 273-291.
- Z. S. Wu, W. Ren, L. Xu, F. Li ve H. M. Cheng, 2011, Doped Graphene Sheets As Anode Materials with Superhigh Rate and Large Capacity for Lithium Ion Batteries, *ACS Nano*, cilt 5, no. 7, pp. 5463–5471.