T.C.
SELÇUK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

GRAFEN OKSİTİN SENTEZLENMESİ VE KARAKTERİZASYONU

Cahide DÖRTOĞUL

YÜKSEK LİSANS

Kimya Anabilim Dalı

Nisan-2018
KONYA
Her Hakkı Saklıdır

ÖZET

YÜKSEK LİSANS TEZİ

GRAFENOKSİTİN SENTEZLENMESİ VE KARAKTERİZASYONU

Cahide DÖRTOĞUL

Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Mustafa ERSÖZ

2018, 33 Sayfa

Jüri
Prof. Dr. Mustafa ERSÖZ
Doç. Dr. İlkay Hilal GÜBBÜK
Yrd. Doç. Dr. Erhan ZOR

Grafen, sahip olduğu üstün özellikleri sayesinde günümüzde nanoelektronik, enerji depolama/dönüştürme, katalizör, kompozit ve sensör uygulamaları gibi pek çok önemli uygulama alanlarına sahiptir. Grafen tek tabakalı bir yapıya sahip olup, aslında diğer karbon allotropların yapı taşıdır ve grafitin yani kurşun kaleminin icadından 440 yıl sonra keşfedilmiştir. Grafen, elementel karbonun allotroplarından (karbon nanotüp, fulleren, elmas) biri olan grafitin iki boyutlu düzlemsel halidir. Karbon atomlarının altıgen yapıda dizilmiş iki boyutlu hali, grafene birçok önemli özellik sağlamaktadır. Bu önemli özellikler yüksek elektriksel ve ısıl iletkenlik, sağlamlık, esneklik, kimyasal olarak düşük reaktiflik, yüksek transparanlık ve oda sıcaklığında ferromanyetik gibi özelliklerdir. Grafen, sahip olduğu üstün özellikleri nedeniyle bir çok yeni uygulama alanları ortaya çıkmış ve farklı alanlarda uygulma bulması için çalışmalar yapılmaktadır. Bu çalışmada Hummers metodu ile grafen oksitin eldesi ve karakterizasyonu çalışılmıştır.

Hummers metodu elde edilen ile grafen oksitin yapısı Atomik kuvvet mikroskobu (AFM), X ışınları saçılımı (XRD) Taramalı elektron mikroskobu (SEM), Geçirimli elektron mikroskobu (TEM), FTIR-ATR ve Raman spektroskopisi ile karakterize edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Grafen, Grafen oksit, Grafit, Hummers metodu

ABSTRACT

MS THESIS

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF GRAPHENE OXIDE

CAHİDE DÖRTOĞUL

THE GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCE OF SELÇUK UNIVERSITY
THE DEGREE OF MASTER OF SCIENCE
IN CHEMISTRY

Advisor: Prof. Dr. Mustafa ERSÖZ

2018, 33 Pages

Jury
Prof. Dr. Mustafa ERSÖZ
Doç. Dr. İlkay Hilal GÜBBÜK
Yrd. Doç. Dr. Erhan ZOR

Thanks to its superior properties, graphene now has many important application areas such as nanoelectronics, energy storage / conversion, catalyst, composite and sensor applications. The graphene has a monolayer structure, which is actually the building block of other carbon allotroplanes and was discovered 440 years after the invention of graphite. Graphene is a two-dimensional planar body of graphite, which is one of allotroplanes of elemental carbon (carbon nanotube, fullerene, diamond). The two-dimensional state of the carbon atoms arranged in a hexagonal structure, the graphene provides many important features. These important properties are high electrical and thermal conductivity, strength, flexibility, chemically low reactivity, high transparency and room temperature ferromagnetism. Graphene has many new application areas due to its superior properties and works to find applications in different areas. In this study, graphene oxide was prepared by Hummers' method and its characterization was performed.

The structure of the obtained graphene oxide by hummers method was characterized by Atomic force microscopy (AFM), X-ray diffraction (XRD), Scanning electron microscopy (SEM), Transmission electron microscopy (TEM), FTIR-ATR and Raman spectroscopy analyzes.

Keywords: Graphene, Graphene oxide, Graphite, Hummer’s method

ÖNSÖZ

Çalışmalarım boyunca sabırla beni yönlendiren bilgi birikimi ve tecrübelerinden yararlandığım, maddi ve manevi desteğini esirgemeyen, her zaman yanımda olup bana güvenen ve gelişmemde büyük katkı sahibi olduğunu düşündüğüm danışman hocam sayın Prof. Dr. Mustafa ERSÖZ'e,

Çalışmalarım boyunca bilgi ve tecrübesini esirgemeyen labratuvarında çalışma imkanı sunan sayın Doç.Dr. Mustafa KARAMAN'a, sayın Yrd. Doç. Dr. Erhan ZOR'a ve her anımda maddi manevi desteğini esirgemeyen Arş.Gör.Zahide TOSUN'a,

Bu çalışmanın ilk temellerinin atıldığı, yüksek lisans boyunca bana her zaman destek olan, güzel zamanlar geçirdiğim sevgili dostum ve çalışma arkadaşım Emre ÇITAK'a,

Çalışmalarım boyunca her anlamda birbirimize destek olduğumuz, çalışma ortamını huzurlu yapan, çok sevdiğim manevi desteklerini esirgemeyen çalışma arkadaşlarım Büşra ŞİMŞEK'e, Emine SEVGİLİ'ye, Yunus YARTAŞI'na ve Furkan TURGUT'a,

Selçuk Üniversitesi İleri Teknoloji Araştırma ve Uygulama Merkezindeki tüm hocalarıma ve arkadaşlarıma, finansal desteklerinden dolayı Selçuk Üniversitesi bilimsel araştırmalar koordinatörlüğü'ne, ayrıca bütün hayatım boyunca maddi ve manevi desteğini esirgemeyen beni yetiştiren anne babama ve her zaman yanımda olan kardeşlerime sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Cahide DÖRTOĞUL

KONYA-2018

İÇİNDEKİLER

ÖZET ..... **iii**

ABSTRACT ..... **iv**

ÖNSÖZ ..... **v**

İÇİNDEKİLER ..... **vi**

SİMGELER VE KISALTMALAR ..... **viii**

GİRİŞ **1**

1.1. Karbon 3

1.2. Nanokarbon 5

1.3. Grafen 6

1.4. Grafenin Özellikleri ve Uygulama Alanları 7

1.5. Grafen oksit 8

2.KAYNAK ARAŞTIRMASI **11**

2.1. Grafenin Eldesi 11

2.1.1. Grafen Oksit Eldesi 12

2.1.2. Grafen Oksit İçin Önerilen Yapı Modelleri 13

3. MATERYAL VE YÖNTEM **16**

3.1. Kullanılan Kimyasallar 16

3.2. Kullanılan Cihazlar 16

3.3. Analiz Yöntemleri 16

3.3.1. X Işınları Saçılımı (XRD) 16

3.3.2. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM-EDX) 19

3.3.3. Geçirimli Elektron Mikroskobu (TEM) 19

3.3.4. Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM) 20

3.3.5. FTIR-ATR Spektroskopisi 20

3.3.6. Raman Spektroskopisi 21

4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA 22

4.1. Hummers Metodu İle Grafen Oksit Sentezi 22

4.1.1. Grafen Oksit karakterizasyonu 23

4.1.1.1. X Işını Kırınımı XRD Analizi Sonucu 23

4.1.1.2. SEM Analizi Sonucu 24

4.1.1.3. TEM Analizi Sonucu 25

4.1.1.4. AFM Analizi Sonucu 26

4.1.1.5. FTIR-ATR Analizi Sonucu 26

4.1.1.6. Raman Analizi Sonucu 28

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER 29

5.1. Sonuçlar 29

5.2. Öneriler 29

KAYNAKLAR 31

ÖZGEÇMİŞ 34

SİMGELER VE KISALTMALAR

Simgeler

C	:	Karbon
cm^2	:	Santimetre kare
V	:	Hacim
s^{-1}	:	Saniye
m^2	:	Metre kare
g	:	Gram
nm	:	Nanometre
K	:	Kelvin
˚C	:	Derece celcius
%	:	Yüzde
O	:	Oksijen
H	:	Hidrojen

Kısaltmalar

CVD	:	Kimyasal buhar biriktirme
CCG	:	Kimyasal olarak dönüştürülmüş grafen
FET	:	Alan etkili transistör
SWNT	:	Tekli duvar nanotüpleri
MWNT	:	Çok duvarlı nanotüpler
CNTs	:	Karbon nanotüpler
GO	:	Grafen oksit
RGO	:	İndirgenmiş grafenoksit
UV	:	Ultraviyole
THF	:	Tetra hidro furan
$NaBH_4$	:	Sodyum bor hidrür

AFM **:** Atomik kuvvet mikroskobu

HNO_3 : Nitrik asit

KCl_3 : Potasyum klorür

H_2SO_4 : Sülfürik asit

$KMnO_4$: Potasyum permanganat

CF : Karbon mono florid

$NaNO_3$: Sodyum nitrat

HCl : Hidroklorik asit

$FeCl_3$: Demir (3) klorür

PMMA : Polimetilmetakrilat

FTIR-ATR : Fourier dönüşümü Kızılötesi

SiO_2 : Silisyum dioksit

TEM : Geçirimli elektron mikroskobu

SEM : Taramalı elektron mikroskobu

XRD : X Işınları kırınımı

EDX : Enerji dağıtıcı röntgen spektroskopisi

1. GİRİŞ

Karbon, hayatımızın her alanında yer almakta ve periyodik tabloda en çok merak uyandıran ve üzerinde çalışılan elementlerden biridir. Ayrıca, karbon gezegende en çok bulunan elementlerden biridir. Karbon yaşam için de temel madde olmakla beraber eşsiz özellikleri ile nerdeyse her yapıda karbonun bulunmasından dolayı organik kimyanın da temelini oluşturmaktadır (Neto ve ark., 2009). Bütün organik moleküllerde karbon bulunmakla birlikte sıfırıncı boyuttan üçüncü boyuta allotropları olan tek elementtir. Karbon (C) sembolü ile gösterilmektedir ve periyodik tablonun 4A grubunda yer almaktadır. Periyodik tabloda 4A grubunda yer almakta ve atom numarası 6'dır.

Karbon elementinin 5 tane allotropu vardır. Karbonun allotropları grafit, fulleren, karbonnanotüp, elmas ve amorf yapıdır (Arseven, 2011). Grafit aslında kullandığımız kurşun kalemin içinde bulunmaktadır. Karbon atomlarının iki boyutlu altıgen bir yapıda dizilmesiyle oluşan grafen tabakalarının da üst üste binmesi ile karbonun allotroplarından biri olan grafit oluşmaktadır. Grafen, karbon atomlarının tek düzlemde altıgen yapıyla dizilmesi ile oluşan, iki boyutlu bir atom kalınlığında, elektrik, mekanik, termal ve optik özellikleri ile bilimde çığır açan yeni keşfedilmiş bir materyal olup karbon allotroplarının temel yapı taşıdır. Ayrıca tüm grafit formların temel malzemesi olarak bilinmektedir. Grafenin sahip olduğu muhteşem özellikleri sayesinde, silikon yerine geçebilecek bir malzeme olarak kabul edilmekte ve önümüzdeki yüzyılın süper maddesi grafen olarak düşünülmektedir.

Grafenin büyük alanda elde edilmesi ilk olarak Konstantin Novoselov ve Andre Geim tarafından ortaya atılmış ve ilk olarak 2004 yılında bu araştırmacılar tarafından gerçekleştirilmiştir. Bir Scotch bandı kullanarak kurşun kalemden grafit katmanının ayrılması ve kararlı bir şekilde SiO_2 substrata aktarılması sağlanmıştır. Grafenin yapısı ve özellikleri üzerine öncü araştırma yaptıkları için Geim ve Novoselov'a 2010 yılında Nobel Fizik Ödülü verilmiştir.

Geleceğin teknolojisi olarak adlandırılan grafen, sahip olduğu üstün özellikleri dolayısıyla yeni doğacak teknolojilerin araştırılıp geliştirilmesinde ve uygulanmasında en önemli malzemelerden birisidir.

Karbon atomlarının altıgen yapıda dizilmiş hali, grafen'e birçok önemli özellik sağlamaktadır. Bu özellikler yüksek elektriksel ve ısıl iletkenlik, sağlamlık (çelikten 100 kat daha sağlam), esneklik, kimyasal olarak düşük reaktiflik, yüksek transparanlık, oda sıcaklığında ferromanyetik özellik ve sentez biçimine göre süper iletken ya da yarı iletkenlik göstermesi gibi olağanüstü özelliklerdir. Elektronlar bu tek atom kalınlığında olan grafen karbon tabakası içinde hiç kütlesi yokmuş gibi hareket etmektedirler, bu da yüksek elektriksel özelliğini göstermektedir. Grafen çelikten 100 kat daha dayanıklı malzeme olmakla beraber bilinen en ince malzemedir. Elmastan daha iyi ısı iletkeni olmakla beraber bilinen en iyi ısı iletkenidir.

Grafen sentezinin fiziksel yöntemi olarak, grafitin fiziksel exfoliyasyonu (Chung, 1987) mikromekanik olarak, grafit tabakalarından ayırma ve hidrokarbonların buhar fazı çöktürülmesi ve epitaksiyel büyüme şeklinde gerçekleştirilebilmektedir (Jayasena ve Subbiah, 2011). Kimyasal yöntemleri ise, Kimyasal Buhar Biriktirme (CVD), polimerik sentez, grafitin kimyasal exfoliyasyonu ve Hummers metodu olarak sıralanabilmektedir. Hummers yöntemiyle toz halinde grafen oksit ve indirgenmiş grafen oksit tabakaları elde edilebilmektedir (Hummers Jr ve Offeman, 1958). CVD yöntemi ile grafen ince film halinde değişik katalizörler kullanılarak bazı substrat yüzeylerinde sentezlenebilmektedir (Mattevi ve ark., 2011). Grafenin sentezi üzerine yapılan çalışmalarda, elektronik ve optik uygulamalarında kullanılmak amacıyla büyük alanda grafenin sentezi için kullanılan en iyi yöntem CVD yöntemi olduğu belirtilmektedir. CVD yönteminde substrat olarak bakır folyo'dan yola çıkılarak grafen elde edilirken bakır folyo üzerinden herhangi bir substrata grafenin transferinin, maliyetli ve uzun işlemler gerektirmesi, bu yöntemin dezavantajlarından birisi olarak bilinmektedir.

Grafen oksit üretimi ile ilgili yapılan çalışmalarda da, üretimin kolaylığı, maliyeti ve endüstriye uygulanabilirliliği açısından en iyi tekniğin Hummers metodu olduğu belirlenmiştir. Hummers metodunda grafen, grafit tabakasından elde edilmektedir. Hummers metodu ile grafen oksit elde edilirken oksitleyici malzemeler kullanılmaktadır. Ayrıca sentez aşamasında bazı belirsizliklerin giderilmesi amaçlanmaktadır.

Son yıllarda kimyasal olarak dönüştürülmüş grafen (CCG) mükemmel elektriksel, mekanik ve ısıl özellikleri (Geim ve Novoselov, 2007) dolayısıyla polimer kompozitlerde, enerji uygulamalarında, sensörlerde, alan etkili transistörlerde (FE) ve

biyomedikal uygulamalar da birçok çalışmalar yapılmıştır. Kimyasal dönüştürülmüş grafen (CCG) Hummers metodundan yola çıkılarak elde edilmiştir.

1.1. Karbon

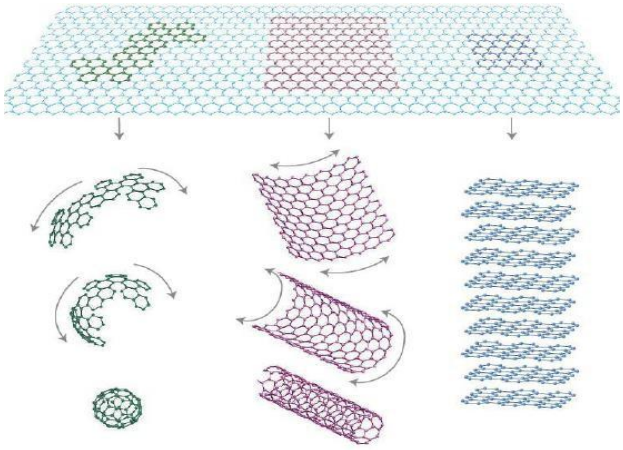
Karbon 'C' simgesi ile gösterilen atom numarası 6 olan kimyasal bir elementtir. Tarih öncesi çağlardan beri bilinmekle beraber periyodik tablonun en merak uyandıran elementidir. Karbon doğada en çok bulunan elementlerden biri olmakla beraber aklımıza gelebilecek her yerde karbon, yani dünya üzerindeki hayatın temel yapısında karbon vardır. Yer kabuğundan yeryüzüne, denizlerden atmosfere kadar her yerde karbon ve karbon bazlı bileşikleri görmek mümkündür. Karbon organik kimyanın da temelini oluşturmaktadır. Her bir karbon atomu yapısında 6 elektrona sahiptir ve bu elektonların dağılımının gösterimi aşağıdaki gibidir;

$$_6C=1s^2 2s^2 2p^2 \quad (1.1)$$

$1s^2$ orbitali güçlü bağlanmış iki elektron içerir. Bunlara 'iç elektronlar' denir. $2s^2 2p^2$ orbitallerindeki dört elektron zayıf bağlı elektronlardır ve bunlara "değerlik elektronları" denir (Saito ve ark., 1998). Karbon atomlarının birçok valans bağı oluşturabilmesi sayesinde karbon temelli sistemler çok çeşitli fiziksel özellikler ve farklı yapılar gösterirler.

Karbon temelli sistemlerin farklı boyutlarda ve yapılarda olmasının sonucunda çeşitli fiziksel özelliklere sahip karbon içerikli yapılar oluşturmaktadır (Neto ve ark., 2009; Abergel ve ark., 2010).

Karbonun 1980'e kadar sadece 3 allotropu (elmas, amorf, grafit) olduğu düşünülmekteydi. Yapılan çalışmalar sonucunda karbonun 5 allotropu olduğu ortaya çıkmıştır ve bu allotroplar: amorf, grafit, karbonnanotüp, fulleren, elmas'tır (Arseven, 2011).



Şekil 1.1. Fulleren, karbonnanotüp ve Grafit yapılarının temeli olan grafen tabakası (Geim ve Novoselov, 2007).

Karbonun allotroplarından biri olan Fulleren; bir grafen tabakasının küresel şekilde yuvarlandığında oluşmakta ve (C_{60}) sarılı grafen molekülleridir. Fullerenler grafitin lazerle buharlaştırılması ile ilk olarak üretilmiştir. Ayrıca fullerenler buharlaşan grafitin yoğunlaştırılması ile de oluşmaktadır. Karbonnanotüpler ise; grafenin silindir gibi yuvarlanmasıyla oluşmaktadır. Bilim dünyasında heyecan yaratıp merak uyandıran grafen, karbon atomlarının iki boyutlu altıgen yapıda dizilmiş formu olmakla beraber bu özellik grafenin diğer elementlerden ayrılmasını sağlayan olağanüstü özelliklere sahip olmasını sağlamıştır.

Karbonun allotroplarından olan elmas da karbon atomları sp^3 konfigürasyonundadır. Ayrıca tüm bağlar sigma bağıdır ve tüm bağlar, tetrahedral bir kafeste düzenlenmektedir. Tüm kovalent bağ uzunlukları 1.54 Å'ya eşittir. Bu sert istikrarlı yapı elmasın tüm doğal malzemelerden en sert olmasına neden olmaktadır. Elmas adı, yenilmez anlamına gelen Yunanca "adamus" kelimesinden gelmektedir.

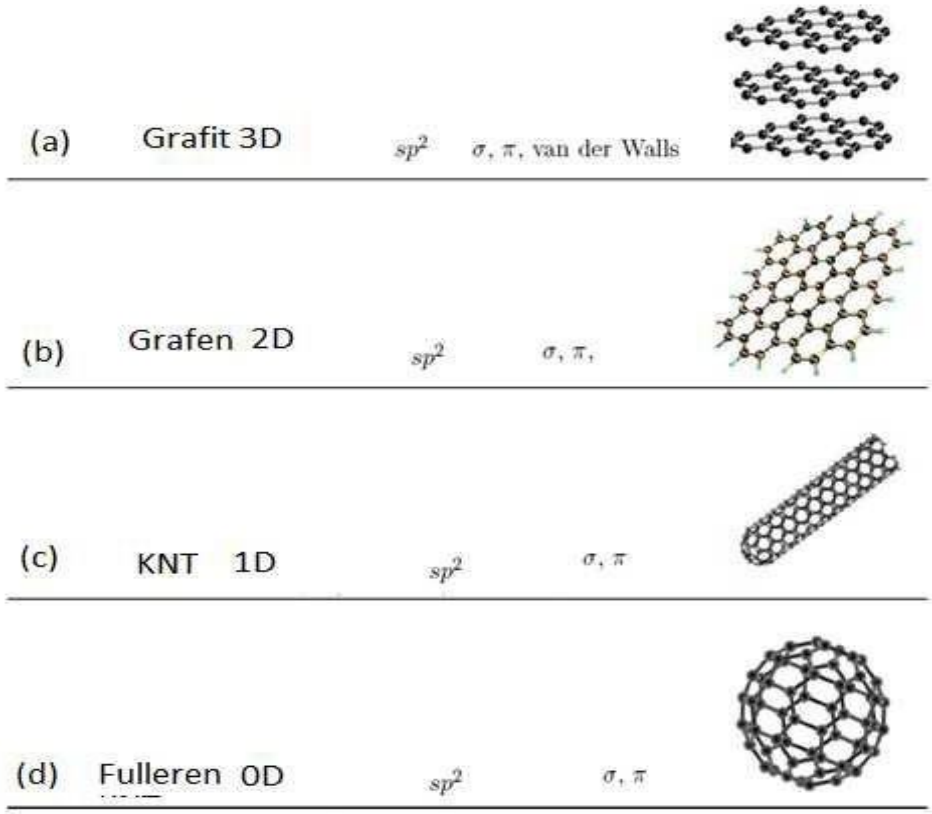
Karbonnanotüpler karbon içeren ince içi boş tüplerdir. Bir silindir oluşturmak üzere yuvarlanan bir grafen tabakası olarak düşünülebilirler. Tek duvarlı nanotüpler (SWNT'ler) veya çok duvarlı nanotüpler (MWNT'ler) olabilir. Uçları açık veya fulleren tipi bir yapı ile kapatılabilmektedir. Karbonnanotüp ilk olarak, 1991 yılında S. Iijima tarafından keşfedilmiştir (Iijima, 1991).

Grafen, grafit karbonun tek katmanlı halidir. Grafit, van der Waals etkileşimi ile zayıf bir şekilde birbirine bağlanmış bir çok grafenden oluşmuştur. Grafitten grafen elde etme fikri çok eski olmakla beraber yirminci yüzyılın başlarına dayanmaktadır.

1.2. Nanokarbon

Nanokarbonlar, istenilen özelliklere sahip olmak için farklı şekillerle bağlanarak oluşan nono boyuta sahip karbon temelli malzemelerdir. Nanoteknolojinin vazgeçilmez elementi karbon nanorobotlarda, nanomakinalarda, nano yapılar gibi nano sistemlerin yapılmasında önemli yere sahiptir. Karbon nano yapılar karbon bazlı olduklarından karbonun eşsiz özelliklerini almakla beraber aşağıdan yukarıya sentezlendiklerinde mükemmel özellikleri barındırdığı için şuanda bu sistemlerin yapılmasında öncü olarak kullanılmaktadır.

Karbon nano-yapılarının temelini; fullerenler, şeritler, çubuklar, karbonnanotüpler oluşturmaktadırlar.



Şekil 1.2. Karbonun yapıları (Novoselov ve ark., 2004)

Karbonun allotroplarının farklı boyutlarda olması karbon bazlı sistemlerin farklı özelliklere sahip olmasını sağlamakla beraber karbona olan ilginin daha çok artmasıyla da teknoloji ve sanayide karbon türevlerinin kullanımı artmış ve birçok araştırma yapılmaktadır.

1.3. Grafen

Grafen, karbon atomlarının oluşturduğu altıgen yapıların bal peteği şeklinde dizilmesi ile oluşan düzlemsel iki boyutlu, bilimde çığır açan bir nano malzemedir. Grafen, iki boyutlu olarak elde edilen ilk malzeme olarak bilinmekle birlikte karbon atomunun bal peteği örgüsü şeklindeki yapılardan bir tanesine verilen ad olması sayesinde bilim dünyasında ve teknolojik uygulama alanlarında epey ilgi çekmektedir. Teknolojinin en çok kullanılan malzemelerinden biri hatta dijital teknolojinin süper starı olan silikondan kat kat fazla elektrik iletkenliğe sahip olması silikonun yerini alabileceğini göstermiştir. Kurşun kalemin içindeki grafit, grafen tabakalarının üst üste binmesi ile oluşmaktadır.

20. yüzyılda malzeme biliminde o kadar gelişme sağlanmıştır ki tek tabakalı bir yapı olan grafen, aslında diğer tüm allotropların yapı taşı olmasına rağmen, grafitin yani kurşun kalemin icadından 440 yıl sonra (Novoselov ve ark., 2004) elde edilmiştir. Yani grafen aslında hep hayatımızda olmasına rağmen daha yeni fark edilmiştir. Grafenin yeni farkedilmesinin sebeplerinden biri grafenin izole edilmiş halinin kararlı bulunabileceğinin beklenmemesi, diğer sebebi ise; atomik kalınlığındaki malzemeleri inceleyecek ekipmanlar 30 sene önce AFM ile icat edilmesidir. Karbonnanotüp de o zaman keşfedilmiştir.

2004‘te, Novoselov ve ekibi grafeni tek tabaka halinde sentezlemeyi başarmış ve beklenenden çok daha değişik elektronik ve fiziksel özelliklere sahip olduğunu bulmuşlardır. Bu çalışmalarda grafenin elektron boşluk çiftinin hareketi bir ışın fotonu gibi kütlesiz nitelik göstermesi ve bu nedenle Schrödinger denklemi ile değil Dirac tipi bir denklemle açıklanmıştır. Geim ve Novoselov bu çalışmaları sonucu 2010’da Nobel Ödülü’nü almışlardır. 2010 yılından itibaren grafen üzerine araştırmalar büyük oranda artış göstermiştir. Grafenin sahip olduğu olağanüstü özellikler grafen alanında çalışmalar yapılmasını teşvik etmiştir ve grafen sentez yöntemlerinin geliştirilmesine olanak sağlamıştır.

1.4. Grafenin Özellikleri ve Uygulama Alanları

Grafen, Karbon atomlarının tek düzlemde birleşmesi ile oluşan, bilimde çığır açan bir nanomalzemedir. Grafenin eşsiz fiziksel, kimyasal ve elektriksel özellikleri birçok yeni ve heyecan verici uygulamaya izin vermektedir (Huang ve ark., 2011).

Grafen, oda sıcaklığında 15.000 $cm^2 V^{-1} s^{-1}$ iletkenliğine ve yaklaşık 2675 $m^2 g^{-1}$ 'lik bir geniş yüzey alanına sahiptir (Topçu, 2012; Ersoy ve ark., 2015).

Grafen 5000 W $m^{-1} K^{-1}$ termal iletkenliği ile karbon nanotüpler (CNTs) ile altın, ve bakır gibi metallerden daha iyi iletkenliğe sahiptir. Tek tabakalı grafenin optik geçirgenliği %97,7'dir (Topçu, 2012; Song ve ark., 2014; Ersoy ve ark., 2015).

Grafen yüksek şeffaflığa sahiptir, tek bir tabaka beyaz ışığın % 2.3'ünü soğurmakta ve tabaka sayısı arttıkça da rengi değişmektedir.

Grafen elmas kadar sert bir malzeme olup, yüksek "young modulus"e sahiptir ve tek bir tabaka grafen için bulk modulus 34 Gpa'dır.

Grafen, yarı iletken özelliği gösterir ve elektriksel iletkenliği ~2.5ç x 106 S/m'dir.

Grafen, yüksek mukavemeti, iyi iletkenliği ve yüksek termal kararlılığı nedeniyle grafen-polimer kompozitlerinde dolgu maddesi olarak kullanılmaktadır. Grafen, kataliz ve elektrokimyasal sensörler içinde kullanılan grafen-metal nanopartikül kompozitler oluşturmak için metal nanopartiküllerin sentezi için bir şablon olarak kullanılmıştır. Buna ek olarak, grafen-yarı iletken nanomateryal kompozitleri, Li-ion piller, güneş pilleri ve süper kapasitörler gibi çeşitli enerji ile ilgili alanlarda artan potansiyel vaat etmektedir.

Grafen, alan etkili transistörlerde, entegre devreler ve bellek aygıtlarında, lityum iyon bataryalarında, polimer desteklerinde, şeffaf dokunmatik ekranlar ve ışık panellerinde, hidrojen depolama aygıtlarında kullanılmaktadır. Grafenin 2 boyutlu düzlemsel yapısından dolayı fonksiyonelleştirilmiş grafen, kimyasal ve biyolojik moleküllerin saptanması için mükemmel bir platform oluşturmaktadır. Bu sayede yalnızca birkaç molekülün emiliminin dirençte ölçülebilir bir değişime yol açması mümkündür.

1.5. Grafen oksit

Grafen oksit grafen temelli malzemelerin yüksek oranda ve ekonomik maliyetli üretimi için lider rolünden dolayı ilgi duyularak 1957'de Hummers ve arkadaşlarının ortaya koydukları metodun daha çok geliştirilmesi ile ortaya çıkmıştır. Grafite benzer tabakalı yapıya sahip grafitten farklı olarak grafen oksit (GO) içindeki karbon atomları düzlemi fazla miktarda oksijenli gruplar tarafından sarılmıştır. Kimyasal yöntemde, grafite oksidasyon işlemiyle fonksiyonel gruplar (oksijen, karboksilik asit.. vb gibi) kazandırılmakta, tabakalar arası mesafeyi arttırmakla beraber hidrofilik özellik kazandırılmaktadır.

Grafen oksit 19.yy başlarından beri Brodie, Staundenmaier, Offeman ve Hummers metodları ile sentezlenmektedir. Grafen oksit sentezi için uygulanan bu metodlar kuvvetli asit ve oksidanlarla grafitin okside edilmesi işlemine dayanmaktadır. Uygulanan oksidasyonun derecesi kullanılan yönteme, reaksiyon koşullarına ve grafitin özelliklerine göre değişmektedir (Park ve Ruoff, 2009; Kim ve ark., 2010; Menchaca-Campos ve ark., 2013). Ancak, grafen oksit (GO) üretim yöntemlerinde zehirli kimyasallar ve kuvvetli asitler kullanılmakta ve üretim esnasında zehirli gaz ortaya çıkmaktadır. Hummers metodunda ise grafit, potasyum permanganat gibi kuvvetli oksidasyon ajanları ve yüksek konsantrasyonlu sülfürik asit ile reaksiyona sokulmaktadır (Marcano ve ark., 2010; Arbuzov ve ark., 2012; Topçu, 2012).

Hummers metodu ile oksidasyondan sonra epoksi ve hidroksil fonksiyonel grupları grafit tabakası içerisine yerleşmekte ve bu sayede su ve oksijen içeren fonksiyonel gruplar, karıştırma işlemi ile tabakalar arasına girdirilerek kuvvetli etkileşim kurdurulması ve tabakaların birbirinden uzaklaştırılması sağlanmaktadır. Böylece hidrofobik olan grafit, hidrofilik ve dağılma gösteren GO'ya dönüşmüş olmaktadır (Topçu, 2012; Zang ve ark., 2013; Ke ve ark., 2014; Zheng ve ark., 2015). Grafen oksit ekonomik bir malzeme olan grafit kullanılarak kimyasal yöntemler kullanılarak yüksek verimle üretilebilmektedir. Grafen oksit yapısında bulunan oksijen ve hidroksil grubu nedeniyle yüksek derecede hidrofilik özellik gösterir aynı zamanda dengeli sulu kolloitler oluşturur. Ayrıca grafen oksit çözücülerde kolay disperse olur, şeffaftır, dielektriktir ve üstün mekanik özelliklerine sahiptir. Hidrofilik özellik gösteren grafen oksitin sp^2 bağlarının kopması dolayısıyla da elektriksel iletkenlik özelliğinden

yalıtkan özellik de kazandırılabilmektedir. Tüm bu üstün özellikleri sebebiyle grafen oksit oldukça geniş uygulama alanlarına sahiptir.

Grafen oksitin ilgi çekici özelliklerinden birisi de grafen oksitin oksijen içeren grupların uzaklaştırılmasıyla birlikte birleşik yapıların onarılmasıyla kısmen grafen benzeri tabakalarına indirilebilmesidir. İndirgenen grafen oksit (RGO), (Hummers yöntemi ile elde edilen GO kimyasal olarak indirgenir) dönüştürülmüş grafenin (CCG) bir türü olarak kabul edilmektedir. Kimyasal olarak RGO'ya dönüştürülmüş grafen oksit (indirgenmiş grafen), kimyasal olarak değiştirilmiş grafen olarak adlandırılabilmektedir.

Grafiti oksitlemek için yürütülen yaklaşımlarda Brodie, Staudenmaier ve Hummer yöntemleri üç temel unsurdur. Grafit oksitlendiğinde, suda sonikasyon veya uzun süre karıştırma yoluyla birbirinden ayrılmış grafen oksit tabakalarına eksfoliye edilebilmektedir. Grafen oksit tabakaları, suyun içinde fenollerden kaynaklanan tabakalar üzerindeki negatif yüzey yükleri ve karboksilik asit grupları, grafen oksiti süsleyen ve onu yeniden bir araya getiren maddeden uzak tutmaktadır (He ve ark., 1998). Grafen oksitin hidrofilik doğası, su moleküllerinin grafit oksit materyalinin tabakaları arasına girmesini kolaylaştırdığı ve 0.6 nm ile 1.2 nm arasında değişken taban tabaka ayrımlarına yol açtığı anlamına gelmektedir (Buchsteiner ve ark., 2006). Uzun yıllar boyunca grafen oksitin yapısına ilişkin belirsizlik vardı. Öncelikle grafit oksit ve daha sonra da grafen oksit eldesi gerçekleştirilmiştir (Szabó ve ark., 2006). Mevcut beş mevcut grafit oksit modeline baktığımızda; (Hofmann ve Holst, 1939; Ruess, 1946; Scholz ve Boehm, 1969) ve Lerf-Klinowski (Lerf ve ark., 1997; He ve ark., 1998; Lerf ve ark., 1998) ve en son olarak hem Scholz-Boehm'ler hem de Ruess' modelleri bulunmaktadır. Grafit oksit yapısının analizinde katı hal NMR kullanıldı, ancak ^{13}C'nin düşük doğa bolluğu nispeten zayıf sinyal / gürültü oranlarına yol açmıştır (Cai ve ark., 2008).

Bu katı hal NMR sonuçlarına göre sadece Lerf-Klinowski (He ve ark., 1998) ve Dekany modelleri (Buchsteiner ve ark., 2006) grafit oksit için uygun yapılar olarak görülmüştü (Lerf ve ark., 1998). Dekany modeli (Szabó ve ark., 2006) ile grafit oksitin pul pul dökülmesi ile grafen oksit eldesinde araştırmaların çoğunluğu sulu dispersiyonlara odaklanmıştır (Paredes ve ark., 2008). Grafen oksitin yapısından dolayı N, N dimetilformamid, N-metil-2-pirrolidon, THF ve etilen glikol gibi geniş bir organik çözücü aralığına da dağıtılabileceğini göstermiştir. Sonikasyon işleminin hemen

sonrasında ve üç haftalık dinlenme sonrasında 1 saatlik sonikasyon süresi ile grafen oksit içeren solventlerin kararlılığını göstermişlerdir. Grafen oksit, indirgeyici ajanlar (örn., Sodyum borhidrit ($NaBH_4$) (Si ve Samulski, 2008), hidrazin (Tung ve ark., 2009) dimetilhidrazin (Stankovich ve ark., 2006) içeren kimyasal yöntemlerle veya ısıl işlemlerle (Schniepp ve ark., 2006) veya UV (ultra viyole) yardımıyla (Williams ve ark., 2008) ayrıca elektrokimyasal olarak (Zhou ve ark., 2009) da grafene dönüştürülebilmektedir.

Literatürde yukarıda açıklanan araştırmalar bulunmaktadır ve bu tez çalışmasında Hummers metodu kullanılmıştır.

2. KAYNAK ARAŞTIRMASI

2.1. Grafenin Eldesi

Grafenin keşfi sayesinde şimdiye kadar bilinmeyen bir malzeme grubu ortaya çıkmıştır. 2B kristal malzemeler son yıllarda keşfedilmekle beraber karakterizasyon tekniklerinin geliştirilmesi ile analiz edilmeye başlanmıştır. İlk başlarda grafit olduğu düşünülen bu malzeme sonraları grafen olarak adlandırılmıştır (Arseven, 2011).

Grafen karbon atomlarının düzgün tek tabakalı, sp^2 hibritli bal peteği şeklinde bir araya gelmelerinden oluşan iki boyutlu petek kafes içine paketlenmiş ve farklı boyutlarda bulunan diğer tüm grafitik malzemelerin yapı taşıdır (Arseven, 2011). Grafenin iki boyutlu olması grafene bir çok önemli özellik kazandırmaktadır. Grafen çok iyi elektrik iletkenlik, termal özellik, optik özellik gibi ilgi çekici özelliklere sahiptir.

İlgi çekici özelliklerine sahip olan grafen ve türevlerinin bir çok araştırmacı ile daha çok ekonomik, verimli grafen üretim yolları keşfedilip geliştirilmiştir. Günlük hayatımıza daha çok giren grafen, bir çok araştırmacılar tarafından fiziksel ve kimyasal olarak sentez yöntemleri araştırılıp geliştirilmiştir.

Grafenin fiziksel sentez yöntemleri;

- Mikromekanik olarak, grafit tabakalarından ayırma (Jayasena ve Subbiah, 2011)
- Grafitin kimyasal exfolasyonu (Chung, 1987)
- Epitaksiyel büyüme (Tetlow ve ark., 2014)

Grafenin kimyasal yöntemleri;

- Kimyasal buhar biriktirme (CVD) ,
- Polimerik sentez (Arseven, 2011)
- Hummers metodu (Grafit oksit- grafene indirgenme) (Hummers Jr ve Offeman, 1958)

Hummers yöntemiyle toz halinde grafen oksit ve indirgenmiş grafen oksit tabakaları elde edilebilmektedir (Hummers Jr ve Offeman, 1958). CVD yöntemi ile ise grafen ince film halinde değişik yüzeylerde sentezlenebilmektedir (Mattevi ve ark., 2011).

Grafen kimyasal sentez yöntemleri arasında kimyasal buhar biriktirme yöntemi (CVD), Hummers metodu, ve polimerik sentez yaygın olarak sentezlenmektedir.

Bu çalışmada kimyasal sentez yöntemlerinden yaygın olarak sentezlenen Hummers metodu ile grafen oksit sentezlenmesi ve sentezin geliştirilmesi amaçlanmıştır.

2.1.1. Grafen Oksit Eldesi

Son zamanlarda grafen, bilim camiasında ve endüstriyelde kullanım açısından ekonomik, çevre dostu ve yüksek verimli olmasından dolayı araştırmacıların dikkatini çekmektedir. Böylesine ilgi çeken malzeme olan grafen ve türevlerinin üretim yöntemleri araştırmacılar tarafından çeşitli yöntemler geliştirilmektedir. Grafen oksit grafenin okside olmuş bir türüdür. Ayrıca 2 boyutlu yapıya sahip olması, epoksi, hidroksil, karboksil grupları, gibi fonksiyonel gruplar içermesi suda yüksek düzeyde çözünebilmesi sayesinde hastalık teşhisi, ilaç taşıyıcı sistemler, mikrobiyal saptama, biyoaygıtlar gibi biyolojik sistemlerde potansiyel uygulama alanlarına sahiptir (Wei ve Ge, 2013). Grafen oksit grafite benzer tabakalı bir yapıya sahiptir ve grafitten yola çıkılarak grafen oksit sentez yöntemleri geliştirilmektedir. 1859'da B.C.Brodie 'nin grafit pullarının reaktivitesini araştırırken grafitin yapısını keşfetmiştir. Yaptığı araştırmalarda gerçekleştirdiği reaksiyonlardan birinde derişik nitrik asit (HNO_3) içindeki grafit çözeltisine potasyum klorat ($KClO_3$) ekleyerek yapmıştır (Brodie, 1859).

Brodie grafit pullarının toplam ağırlığının artmasıyla elde edilen malzemenin karbon, hidrojen ve oksijenden oluştuğunu belirlemiştir. Brodie'nin grafitin oksitlenebilirliği keşfinden yaklaşık 40 yıl sonra L.Staudenmaier Brodie'nin potasyum klorat ($KClO_3$) ve nitrik asit (HNO_3) çözeltisinde tek seferde eklemek yerine yavaş adımlarla ve tam katları şeklinde klorat eklemiştir. Ayrıca çözeltiyi daha asidik yapmak için derişik sülfürik asit (H_2SO_4) eklemiştir.

Staundermaier'in yönteminden yaklaşık 60 yıl sonra Hummers ve Offeman grafitin potasyum permanganat ($KMnO_4$) ve sülfürik asit (H_2SO_4) çözeltisi ile oluşan reaksiyona dayanan ve benzer oksitleme seviyelerine ulaşan bir yöntem geliştirmişlerdir (Hummers Jr ve Offeman, 1958). Sulu bir konsantre sülfürik asit, sodyum nitrat ve potasyum permanganat karışımı hazırlanmış ve grafit oksidasyonu için 45 °C'nin altında tutulmuştur. Tanımlarına göre, bütün oksidasyon işlemi iki saat içinde tamamlanmıştır ve Staudenmaier ürününe göre daha yüksek oksidasyon derecesine sahip nihai bir ürüne geçmiştir.

Bu çalışmada Hummers ve arkadaşlarının geliştirdiği yöntem daha çok iyileştirilerek yüksek verimli daha ekonomik ve çevre dostu grafen oksit elde edilmesi amaçlanılmıştır.

2.1.2. Grafen Oksit İçin Önerilen Yapı Modelleri

1939'da Hofmann ve Holst tarafından yapılan modellemede, grafenin taban düzlemlerine yayılmış epoksi gruplardan oluştuğu ve karbon oksijen oranının (C/O) 1'e eşit olduğu kabul edilmiştir (Erickson ve ark., 2010). Bu model 1946'da Ruess tarafından değiştirilip geliştirilmiştir ve Hofmann Nakajima-Matsuo Scholz-Boehm modelin'e hidroksil grupları getirilmiştir.

Ruess Lerf-Klinowski Décány nin modelinde grafen oksitin kafesli yapıda olduğu ve aynı zamanda düzlemsel olarak olukların bulunduğunu belirtmiştir (Niyogi ve ark., 2010). Hofmann modelinden farklı olarak, Ruess modelinde siklohekzan halkasında 1,3 eterin bulunduğu ve 4 pozisyonundaki karbona hidroksil grubunun bağlı olduğu kabul edilir. Ruess'in önerisi, poli (karbon monoflorid), (CF) n'nin gözlemlediği yapı tarafından desteklenmiştir (Hass ve ark., 2008). Bu modelde hidroksil gruplarının varlığı ilk kez GO'daki hidrojen içeriğini açıklayarak, 1957'de Clauss ve Boehm bu katkıyı C=C bağları, keton ve enolik gruplar ve kenarların etrafındaki karboksilik gruplarla desteklemiştir (Wang ve ark., 2008). On yıl sonra, Scholz ve Boehm bu modelin stereokimyasını yeniden düşünmüş ve onu, değişen biçimde yapının şeritleri ve koltuk konformasyonunda açılmış siklohekzan halkalarından oluşan oluklu karbon katmanlarına dönüştürmüştür (Seger ve Kamat, 2009). Bu modelde epoksi ve eter yapısını tamamen çıkarmış ve hidroksil gruplarını 1 pozisyonuna koymuştur, 2 pozisyonda oksitlenmiş siklohekzan halkaları, öte yandan, Ruess modeli ise hala bir

olasılıktı; 1988'de Nakajima ve Matsuo, grafit florlu ürünlerde II. Evre tipi model olan (C2F) önermişler ve GO için oksit analogu üretmeye çalışmışlardır (Lu ve ark., 2010). Yaptıkları çalışmalarda SSNMR tekniğinin ilk kez GO yapısının karakterizasyonunda kullanılmış, daha önceki çalışmalar, sadece element analizi, reaktivite gözlemleri ve XRD verilerine dayanıyordu. Dolayısıyla bu öneri GO yapısı tartışmasında önemli bir kilometre taşı olduğu ve önceki bölümde verilen tüm bu CP/MAS sinyallerinin SSNMR spektrakları yakında GO'daki temel yapı bilgisini açıklığa kavuşturmada yardımcı olmuştur.

Lerf ve arkadaşları (Lerf ve ark., 1997), grafen oksitin detaylı bir araştırmasını yapmışlardır. Çalışmalarında SSNMR analizlerinin yanısıra GO'in bazı bileşiklerle reaktivitesini infrared spektroskopisiyle incelemişlerdir. Ayrıca grafen oksitin maleik anhidritle Diels-Alder tipi reasiyonlarını araştırmışlar fakat herhangi bir etkileşim görememişlerdir.

Alkenlerin GO bazal düzlemde dağılımı bağlamında, GO'yu dienfil ile reaktivitesinin olmaması, GO yerel çevresindeki epoksi ve steroik etkiler gibi karmaşıklığa bağlı olabileceğinden, elde ettikleri sonuç kesin değildir. (Lerf ve ark., 1998). Daha önce FTIR verileri üzerine yorumla birleştirildiğinde, keto gruplarının GO periferi çevresinde karboksilik asitlerden daha çok tercih edildiğini önermişlerdir (He ve ark., 1998). GO'de keto formu termodinamik açıdan daha fazla tercih edilmektedir, aromatik bölgelerde bulunan α, β-doymamış ketonlar fenoksit ürününü tercih eder ve proton değişimine izin verirler, bir keto-enol tautomerleşmesi ve enol mevkisinde proton değişimi (fenol-kinon değişimi) olarak da bilinmektedirler. GO parçacıkları arasında güçlü hidrojen etkileşimini gözlemişlerdir.

^{1}H NMR spektrumundaki su zirvesinin yarısı maksimum yüksekliğinde sabit tam genişlikte gösterildiği gibi, moleküllerdir (Lerf ve ark., 1997). Décány modeli, Ruess ve Scholz-Boehm modellerinde mantığı benimseyen ve karbon ağı oluklu yapısına sıkışan GO için bir diğer tanınmış yapıydı. Scholz-Boehm modelindeki temel çerçeveyi izlerken yapıya 1,3-eter eklerken trans-bağlı sikloheksil ağları genişletir (Szabó ve ark., 2006). ^{13}C etiketli GO numunesi hazırlanmıştır, 1D ve üzerinde 2D SSNMR analizi yapılmıştır. Sonuçlarına göre, yalnızca Lerf-Klinowski modeli ve Décány modeli mümkündür (Cai ve ark., 2008). Daha sonra, ab initio kimyasal kayma hesaplamaları, SSNMR, Profesör Ruoff'un grubu tarafından GO'da sinyalleri gönderdi

ve deneysel 2D ^{13}C çift kuantum / tek kuantum korelasyon ^{13}C etiketli GO'nun SSNMR spektrumu, farklı yapısal modeller için ab initio kullanılarak simüle edilen spektrumlarla karşılaştırılmıştır. Geometri optimizasyonu ve kimyasal kayma hesaplamaları sonuçlarına göre, deneysel veriyle yalnızca en iyi Lerf-Klinowski modeli uymaktadır. Dahası, daha önce önerilen tüm modeller hariç tutulmuştur. Bu, GO yapısını netleştirmek için kesinlikle başka bir büyük adım olmaktadır. Bununla birlikte, boyutundan ötürü teorik modellemede kısıtlama, bu rapordaki NMR spektrumunu simüle etmek için kullanılan Lerf-Klinowski modeli oldukça basitleştirilmiş ve bu fonksiyonel grupların ne yazık ki bugüne kadar GO'nun hassas yapısı halen netleştirilememiştir.

Başlıca nedenler arasında, farklı sentez yöntemleri ve oksidasyon derecesi, GO'nun amorf, stoikometrik olmayan doğası nedeniyle numuneden numuneye değişkenlik ve SSNMR ve FTIR gibi temel karakterizasyon tekniklerinde sınırlı çözünürlük gözlenmektedir. Bu durumda, "grafit oksit" terimi, işlevsel grup dağılımında ve göreceli içerik bakımından belirli tutarsızlıklarla birlikte farklı bileşiklerin bulunduğu bir gruba işaret edebilmektedir.

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Kullanılan Kimyasallar

Hummers yöntemi ile grafen oksit eldesinde kullanılan kimyasallar;

- Grafit nano tozu (GK Karbon %99,98 saflıkta)
- Sodyum nitrat ($NaNO_3$ %99)
- Hidroklorik asit (HCl)
- Sülfürik asit (H_2SO_4)
- Hidrojenperoksit (H_2O_2)
- Potasyumpermanganat ($KMnO_4$)

3.2. Kullanılan Cihazlar

X ışınları saçılımı (XRD) Bruker D8 Advance

Taramalı Elektron Mikroskopu (SEM-EDX) – Zeiss Evo LS-10

Geçirimli Elektron Mikroskopu (TEM-SAED) – JEOL JEM-2100F, 200Kv

Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM)

FTIR-ATR spektroskopisi

Raman spektroskopisi

3.3. Analiz Yöntemleri

3.3.1. X Işınları Saçılımı (XRD)

X ışınları kırınımı (XRD) ile elde edilen malzemenin (grafen oksitin) kristal yapısı belirlenmektedir. Ayrıca grafen oksitteki düzenlemeler boşluklar difraksiyon çalışmaları ile aydınlatılmaktadır. Ayrıca malzemenin saflığı hakkında bilgi vermektedir. Tüm katı maddeler amorf veya kristal olarak sınıflandırılabilmektedir. Amorf malzemeler, kurucu atomlarını rastgele veya düzensiz bir biçimde

düzenlenmiştir. Kristal yapı malzemeleri, 3 boyutlu bir dizide veya örgüte çok düzenli ve tekrarlanan atom düzenlemeleri ile karakterize edilmektedir. Birim hücre, tekrarlanırsa, bir kristali açıklayan en küçük yapı elemanıdır. Tüm kristal malzemelerin benzersiz bir kimyasal bileşimi ve kristal yapısı vardır.

Birim hücredeki atomların konumu, 3 boyutlu koordinat eksenleri x, y, ve z'den oluşur ve birim hücrenin sırasıyla bu yönde a, b ve c boyutları vardır.

Grafit a = b = 2.456 Â ve c = 6.708 Â olan altıgen bir birim hücresine sahiptir. Kristal yapısında, atomların yüzleri veya kafes düzlemleri bulunmakta ve yönelimleri, her düzlemin üç koordinat ekseni ile kesişen ara kesitlerle tanımlanmaktadır. Bu tabakaların tanımlanmasına ilişkin ortak sözleşme, (hkl) olarak geçen Miller indeksleri, h, k ve l vasıtasıyla yapılmaktadır. Örneğin (100) düzlemi, y ve z'ye paralel atomların bir düzlemidir. Eksenleri ve x ekseni 1a mesafesinde kesişmektedir. Bunların koleksiyonu gelen x-ışınlarıyla etkileşen kristalografik planlar ve her kristal malzemeye özgü bir XRD paternidir. X-ışınları 0.1-10 A civarında atomik boyutlardaki dalga boylarına sahip olmaktadır. Dolayısıyla kristalin maddenin yapısının araştırılması için idealdir. Bir paralel ışın ışını bir kristalin bir yüzeyine yöneltildiğinde, kristal içindeki kristalografik düzlemler ile etkileşime girerek kristaldeki atomlar tarafından x ışınlarının dağılmasıyla sonuçlanmaktadır. Bu "kırılmış veya dağılmış dalgalar" yapıcı veya yıkıcı olarak birbirlerine müdahale edebilmektedir. Atomlar bir kristalin paralel yüzeylerinde olduğu gibi periyodik katmanlarda düzenlenmiş ise, kırılmış dalgaların yapıcı bir şekilde katkıda bulunabileceğini gösterebilmektedir.

Bragg denklemi (Bragg ve Bragg, 1913): $2d\sin\theta = n\lambda$, burada λ, olay x-ışınının dalga boyudur; D, kristalin içindeki paralel kafes düzlemleri arasındaki boşluktur; Θ, kafes düzlemleri ve olay x-ışını ışını arasındaki açıdır; ve n, tamsayı olan (1, 2, 3, ...) sözde yansıma sırasıdır.

Normalde X-ışınları için n, birinci derece yansımalar genellikle en güçlü olduğu için 1 olarak ayarlanmaktadır. Olay X-ışınlarının dalga boyu, XRD sistemi üzerindeki belirli x-ışını kaynağına göre belirlenmektedir. Bu nedenle θ değerlerinin bir aralığı üzerinden zirveleri araştırarak, kristal kafesindeki çeşitli düzlemler için d aralığını hesaplamak mümkündür. Bu arada, eğer a, c ve λ parametreleri biliniyorsa, her pik için θ konumu, Miller indekslerinin (hkl) herhangi bir kombinasyonu için tahmin

edilebilmektedir. Grafit için, böyle bir analizden çıkan denklem aşağıdaki gibidir (Feng ve Seehra, 1992):

Sin2 = 0.1314 (h2 + hk + k2) + 0.0132 l2

sin2_ = 0.1314 (*h*2 + *hk* + *k*2) + 0.0132 *l*2

Grafit gibi materyallerin çeşitli kristal yapıları vardır. Bütün olası düzlemleri aynı anda görüntülemek için toz halindeki örnekler kullanılır (Jenkins ve Snyder, 1996). Bu teknikte, grafit ince bir toza öğütülmekte ve XRD safhasına bir pelet olarak yerleştirilmektedir. Her bir parçacık bir kristaldir ve rasgele yönlendirilmiş bu tür parçacıkların çok sayıda bulunması, her olası kristalografik düzlem kümesinin olay x-ışını kirişi tarafından aydınlatılmasını ve dolayısıyla algılanmasını sağlamaktadır. Çok hassas işler için, pik pozisyonları ve genişlikleri kalibre edilebilmesi için toza silikon gibi bir iç standart eklenmektedir. Sistem, bir X-ışın kaynağından, bir dizi filtre ve kolimatörden ve olası tüm açılardan taramak için 2θ yönünde hareket ettirilebilen bir detektörden oluşmaktadır. X ışını kaynağı, genellikle, yüksek enerjili elektron akışıyla bombardıman edilen bakır gibi bir hedef metalden gelen Kα emisyonudur. Örneğin bakır Kα hattı için dalga boyu 1.54056 Å'dır. Filtre ve kolimatör monokromatik ve odaklanmış bir x-ışın demetinin numuneye çarpmasını sağlamaktadır. Dedektör, sabit bir açısal hızla hareket ettiği için, kırınımlı kirişin yoğunluğu, difraksiyon açısı olarak adlandırılan 2θ fonksiyonu olarak kaydedilmektedir. Ortaya çıkan kırınım deseni, kırılma açısına karşı Bragg-peak yoğunluğunun bir grafiğidir.

Son olarak, XRD'nin temel kuralı, her kristalin malzemenin benzersiz bir XRD desenine sahip olması ve aynı malzemenin daima aynı desene sahip olmasıdır. Bir numunede birden fazla kristal halindeki madde mevcutsa, her biri diğerinden bağımsız olarak davranır ve oluşan desen bireysel kalıpların toplamıdır. Analist, daha sonra bilgisayarlı bir veritabanında binlerce örüntü ile XRD paternini karşılaştırarak numunedeki her maddenin varlığını kolayca teyit edebilmektedir. Doğru kalibrasyon ile nicel değerlendirmeler her türden de yapılabilmektedir.

3.3.2. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM-EDX)

Sentezlenen malzemenin (grafen, grafen oksit) mikro yapısal oluşumlarını 3 boyutlu olarak görüntüleyerek yüzey yapısının incelenmesi sağlanmaktadır. Ayrıca sentezlenen malzemenin bir kesitindeki bulunan atomların miktarları hakkında da bilgi vermektedir. Sentezlenen malzemenin atom kompozisyonunu anlamamızı sağlamaktadır.

SEM'de, elektronlar bir elektron tabancasıyla üretilir ve numuneye çarptığında genişliği 2-10 nm olan yüksek enerjili bir kirişe odaklanılmaktadır.

Işın, bir dizi mercekle elektronik olarak kontrol edilmektedir. ve istenen yüzey alanını tarama yapılmaktadır. Elektron ışını 1 ila 40 keV arasında değişebilmektedir. Elektronların ortalama serbest yolunu azaltmak ve yüksek voltajların atlamasını önlemek için, SEM çok yüksek vakum altında gerçekleştirilmektedir. Elektronlar, numunedeki atomlarla etkileşime girer ve numunenin yüzeyinden dağılır ve çeşitli sinyaller üretmektedir. İkincil ve geri yansıyan sinyaller genellikle yakalanmakta ve yüzeyin bir görüntüsüne dönüştürülmektedir. Çok dar elektron ışını, alanın geniş bir derinlikli görüntüleri üretir, böylece yüzeyin 3 boyutlu görünümü görüntülenebilmektedir. Buna ek olarak, bu saçılmadan X-ışınları ve Auger elektronları gibi diğer sinyaller üretilmektedir.

Uygun dedektörleri kullanarak, bu sinyaller numunedeki elementlerin nitel ve nicel olarak tanımlanmasına izin veren yüzeyin kimyasal analizini yapmak için kullanılabilmektedir.

Böyle bir tekniğe "enerji dağıtıcı röntgen spektroskopisi" veya EDX denmekte ve elemental analiz için yaygın olarak kullanılmaktadır.

3.3.3. Geçirimli Elektron Mikroskobu (TEM)

Bu teknikle sentezlenen malzemenin morfolojik yapılarını daha iyi anlamak için yani malzemenin şekli, büyüklüğü, kristal özellikleri incelenmektedir. Sentezlenen malzemenin nano boyutta 2 boyutlu görüntüsü alınarak incelenmiştir. TEM'de, elektron ışını oluşturulur ve SEM'de olduğu gibi aynı şekilde odaklanılmaktadır. Oluşturulduktan sonra kiriş, numunenin son derece ince bir bölümünden geçirilmektedir. TEM'de üç temel elektronik lens türü kullanılmaktadır. Kondenser mercekler ışını numuneye

girmeden önce odaklanılmaktadır. Kiriş numuneyi geçtikten sonra obje objektifleri tarafından bir kez daha odaklanılmakta ve projeksiyon mercekleri kullanılarak ışın görüntüleme ekranına veya başka bir veri toplama cihazına genişletilmektedir. SEM'de olduğu gibi, elektronların ortalama serbest yolunu azaltmak ve yüksek voltajların atlamasını önlemek için, TEM, ultra yüksek vakum altında gerçekleştirilmektedir. TEM için numune hazırlığı oldukça zor olmaktadır. Çok ince bölümleri üniform kalınlıktaki numune gerekli olmaktadır. Bir numunenin elektron saydam olması için, numunenin kalınlığı yaklaşık 100 nm olmalıdır, bu da işleme konusunda çok dikkatli davranmayı gerektirmektedir. Örnek, bir ızgaraya monte edilmiştir ve görüntülendiği bir numune tutacağı veya kademesi kullanılarak bir transmisyon elektron mikroskopu içine yerleştirilmektedir. İlginç bir şekilde, mercekleri manipüle ederek, numunenin bir kırınım deseni elde etmek, böylece ek yapısal bilgileri ortaya çıkarmak mümkün olmaktadır. Kurşun, osmiyum veya altın gibi yüksek atom sayıları olan elementler "boyama" bazen TEM görüntüsünü geliştirmek için yapılmaktadır. Bu, özellikle biyolojik numuneler için yararlı olmaktadır. Son olarak, numuneler ya kimyasal ya da iyonla kaplama ile birleştirilerek inceltilebilmektedir.

3.3.4. Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM)

Atomik kuvvet mikroskobu (AFM) görüntülemede, numunenin altında herhangi bir spesifik gereklilik olmaksızın hala bir dielektrik substrat gereklidir. Ayrıca, numuneyi görüntülemenin yanı sıra, AFM topoğrafya hakkında bilgi vermektedir. Bu nedenle, grafen levhaların kalınlığını ve yüzey pürüzlülüğünü karakterize etmek için uygun bir yöntemdir. Sentezlenen malzemenin bir kısmında AFM tekniğinde bir prob numune üzerinde gezdirilmektedir. Probun numune üzerindeki girinti ve çıkıntılar üzerinde elde ettiği itme kuvveti ile analiz gerçekleştirilmektedir. Gezici uç ile numune arasındaki çekme-itme kuvvetleri piezoelektrik malzeme kullanılarak ölçülebilmektedir. Grafen yüzeylerinin yapısı, kalınlığı, yüzey özellikleri bu analiz yöntemi ile ölçülmektedir.

3.3.5. FTIR-ATR Spektroskopisi

Fourier dönüşümü Kızılötesi (FTIR) spektroskopisi, karbon ailesine ait malzemelerin karakterizasyonu için çok yönlü bir tekniktir. Bu yöntemin en önemli özellikleri şunlardır: tahribatsız, gerçek zamanlı ölçüm ve nispeten kullanımı kolay

olmasıdır. IR radyasyonunun madde ile etkileşimine dayanarak bu tezde Hummers metodu ile sentezlenen grafen oksitin yapısında olması gereken epoksi, karboksil ve hidroksil gibi fonksiyonel grupların tespit edilmesi için FTIR-ATR ile analiz edilmektedir.

3.3.6. Raman Spektroskopisi

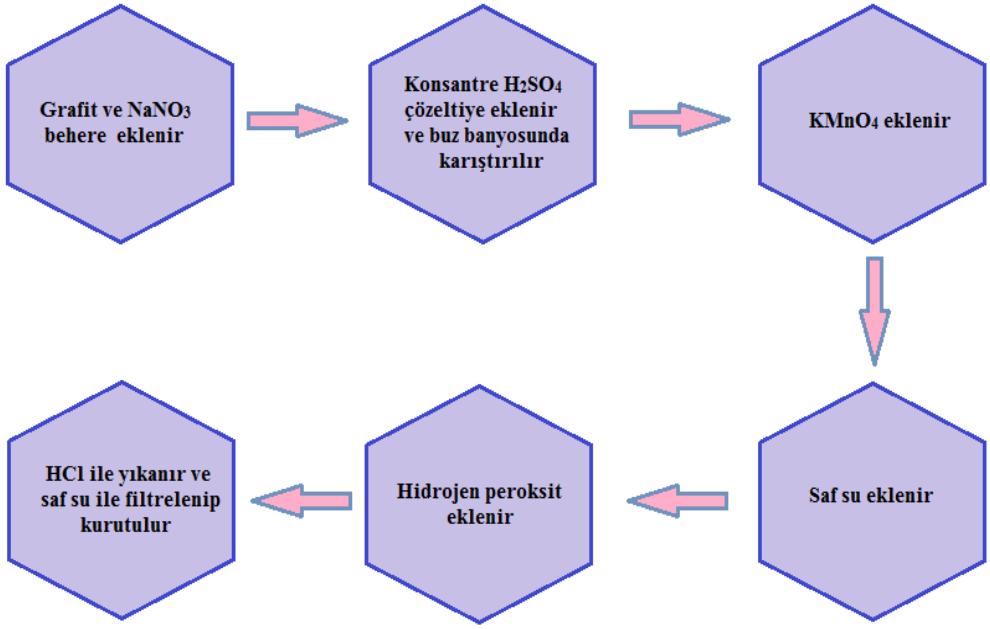
Hintli fizikci C.V.Raman, moleküller tarafından saçılan az miktardaki ışının dalga boyunun gelen demetin dalga boyundan farklı olduğunu ve dalga boyundaki kaymaların saçılmaya neden olan moleküllerin kimyasal yapısına göre değiştiğini keşfetmiştir (Raman ve Krishnan, 1928). Sistematik açıklamalarıyla 1931'de fizik Nobel ödülünü kazanmıştır. Raman spektra elde edilen bir madde örneğinin, kuvvetli bir görünür monokromatik ışın kaynağı ile ışınlandırılması ile elde edilmektedir. Yapılan İlk çalışmalarda bir civa arkı kullanılmıştır; şimdi ise yüksek şiddetli gaz veya katı lazer kaynakları kullanılmaktadır. Bu tez çalışmasında Hummers metodu ile elde edilen grafen oksitin içinde bulunan safsızlıklar ve karbon-karbon bağ gerilmesinden kaynaklanan tüm grafen oksitte bulunması gereken G bandının ve yapıdaki kusuru belirten D bandına bakılmıştır.

4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA

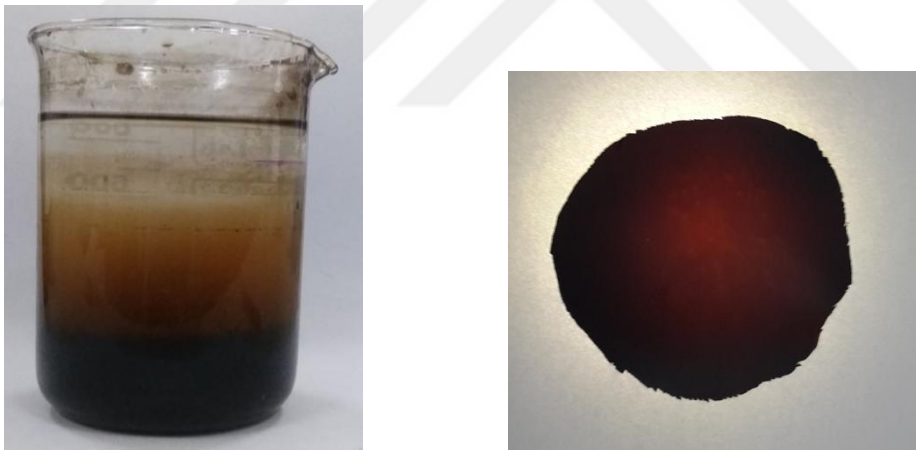
4.1. Hummers Metodu İle Grafen Oksit Sentezi

Grafenin kimyasal sentez yöntemlerinden biri olan Hummers metodu ile grafen oksit sentezi, üretim kolaylığı ve endüstriyel üretim kolaylığı açısından en iyi teknik olduğu belirlenmiştir. Hummers metodu ile sentezlenen grafen oksit grafit tabakasından elde edilmektedir.

Grafen oksit sentezi iki aşamada gerçekleştirilmiştir. Sentezin ilk aşamasına natural ya da natural'a yakın 5g toz grafit, 2.5g sodyum nitrat ($NaNO_3$ %99) ve 115 ml %96'lık konsantre sülfürik asit (H_2SO_4) buz banyosundaki behere eklenip 60 dakika karıştılmıştır. Buz banyosundaki karışıma yavaş bir şekilde 15g potasyum permanganat ($KMnO_4$) eklenmiştir.Bu esnada sıcaklığın 5˚C 'nin altında tutulmasına dikkat edilmiştir. Karışım buz banyosundan çıkarılmış sıcaklık 35-40˚C de tutularak 2 saat karıştırmıştır. Sentezin ikinci aşaması esnasında karışıma yavaş bir şekilde 500ml deiyonize su eklenip 1 saat karıştırılmaya devam edilmiştir. Karışıma pipetle damla damla 8.4 ml hidrojen peroksit (%35,7) eklenmiş, sıcaklık 35-40˚C arasında sabit kalması sağlanmıştır ve karışım 2 saat karıştırılmıştır. Bu esnada karışımın rengi koyu kahverengi den sarıya dönüştüğü gözlenmiştir. Sonra karışım deiyonize su ile önce santrifüj edilip ardından da filtrelenmiştir. Filtreleme işlemi pH=7 oluncaya kadar devam edilmiştir. Filtreleme işleminden sonra sentezlenen malzeme 50˚C'ye ayarlanan etüvde 24 saat kurutulmuştur. Daha sonra kurutulan malzeme vakumlu etüvde 1 saat bekletilmiş ve katı film halinde, parlak, kırılması zor grafen oksit elde edilmiştir. Elde edilen grafen oksitin X ışınları saçılımı (XRD), taramalı elektron mikroskobu (TEM), geçirimli elektron mikroskobu (SEM), atomik kuvvet mikroskobu (AFM) ve FTIR-ATR spektroskopisi ile karakterizasyon edilmiştir. Gerçekleştirilen metota ait şematik gösterim Şekil 4.1'de gösterilmiştir. Elde dilen grafen oksit dispersiyonu Şekil 4.2.a'da kurutulan grafen oksit materyali de Şekil 4.2.b'de gösterilmiştir.



Şekil 4.1. Grafen oksit'in elde edilişinin şematik gösterimi



a. **b.**

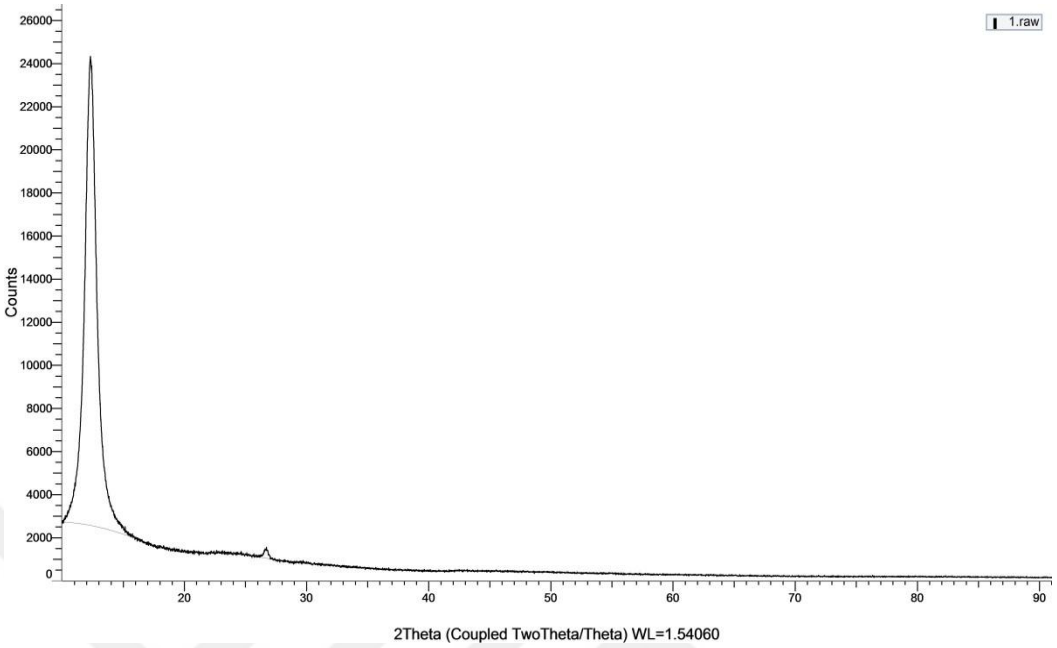
Şekil 4.2. Grafen oksitin **a.** sentez sonrası, **b**. kurutulmuş film şeklindeki fotoğrafı

4.1.1. Grafen Oksit karakterizasyonu

4.1.1.1. X Işını Kırınımı XRD Analizi Sonucu

Sentezlenen grafen oksit sentezinin XRD sonucu şekil 4.3 de verilmiştir. Literatürle uyumlu şekilde grafen oksit sentezlendiği görülmüştür. Hummers metodu ile

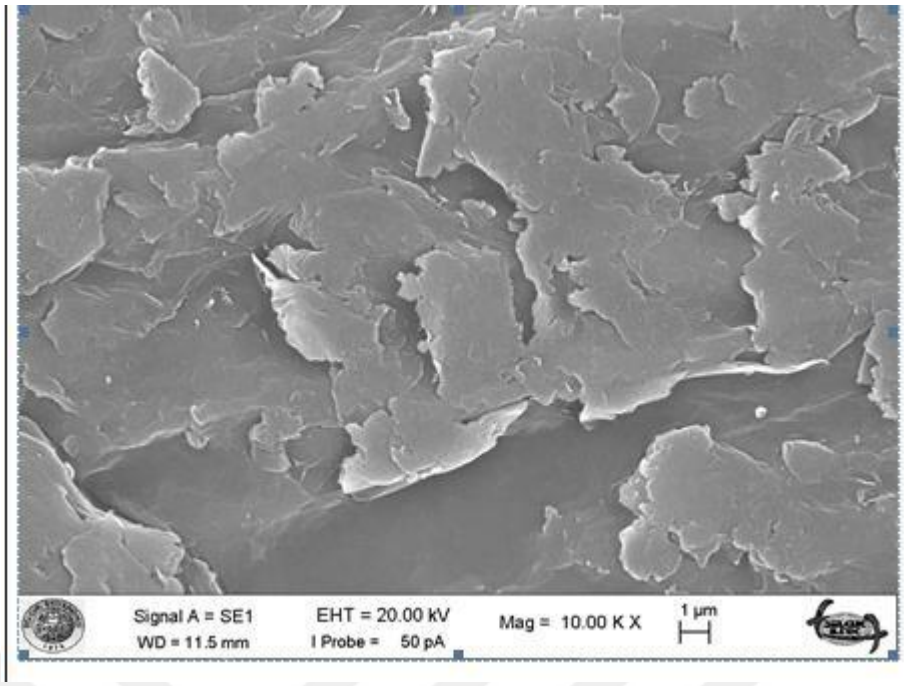
sentezlenen grafen oksitin yığın halde üretilen grafene göre daha yayvan piklerin görüldüğü gözlenmektedir.



Şekil 4.3. Grafen oksit'in XRD görüntüsü

4.1.1.2. SEM Analizi Sonucu

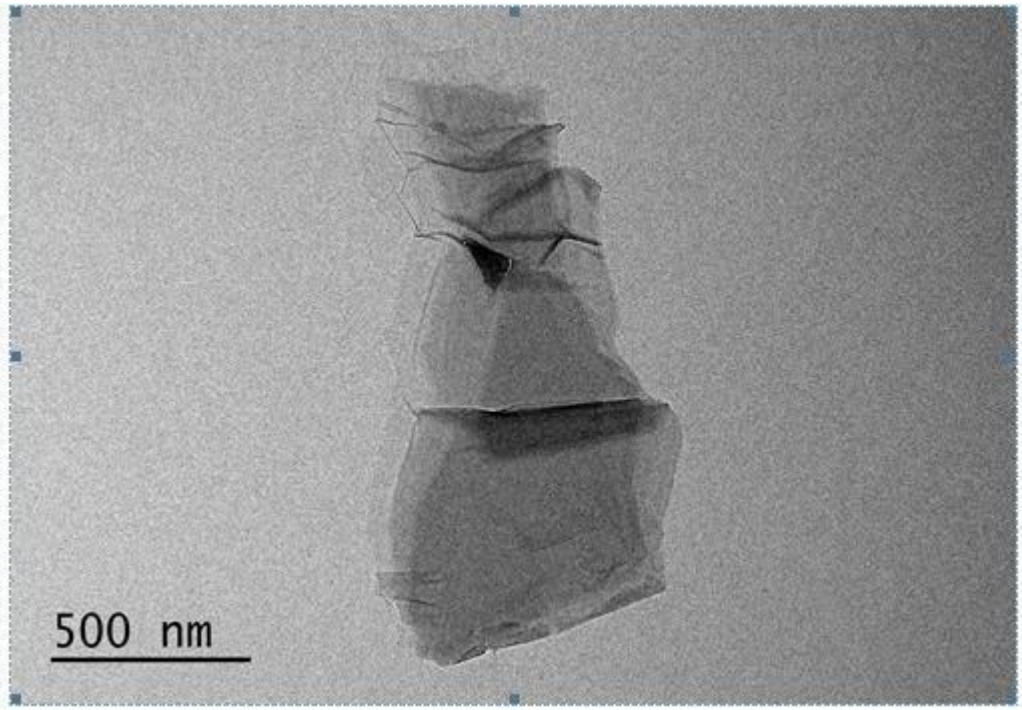
Sem cihazı ile 1µm (10.00kx) yakınlaştırılarak katmanlı grafen oksit (GO) yapısının görüntüsü şekil 4.4 deki gibidir. SEM fotoğrafında görülen tabakalı halindeki grafen oksit yapısının literatürle uyumlu katman ve dağınık halde üst üste binmiş GO yapısının olduğu gözlenmiştir.



Şekil 4.4. Grafen oksit'in SEM görüntüsü

4.1.1.3. TEM Analizi Sonucu

Hummers metodu ile sentezlenen grafen oksitin TEM analizi sonucu 500 nm de alınmıştır ve şekil 4.5 te verilmiştir.

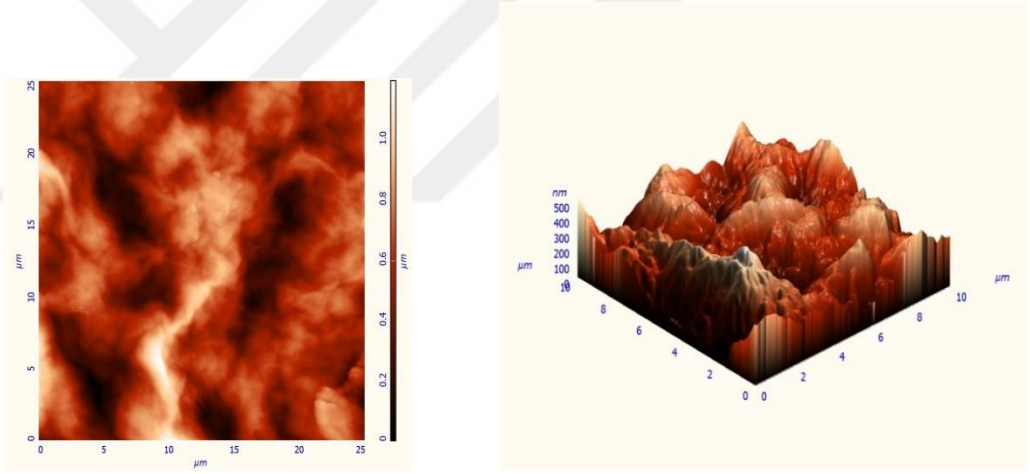


Şekil 4.5. Grafen oksit'in TEM görüntüsü

TEM fotoğrafında grafen oksit yapısının tabakalı olduğu görülmektedir (Song ve ark., 2012). Hummers metodunu kullanarak grafen oksit üzerine altın nano parçacıklarının depozisyonunu yapmışlardır. Grafen oksitin TEM görüntülerinin analizi sonucu tabakalı yapıda olduğunu göstermişlerdir.

4.1.1.4. AFM Analizi Sonucu

Hummers yöntemi ile sentezlenen grafen oksit'in AFM görüntüsü alınması için silikon yüzey üzerine kaplanmıştır ve elde edilen AFM ile görüntüleri Şekil 4.6'da verilmiştir. RMS 91.63 nm dir. AFM de görülen pürüzlü yapı grafen oksitin yüzeydeki varlığını göstermektedir. Şekil 4.6 daki yüzey morfolojisinin grafen okside yol açan ve kimyasal indirgemeden sonra kalan güçlü oksidasyon sırasında ortaya çıkan karbon iskeletindeki yapısal bozukluğun sonucudur.

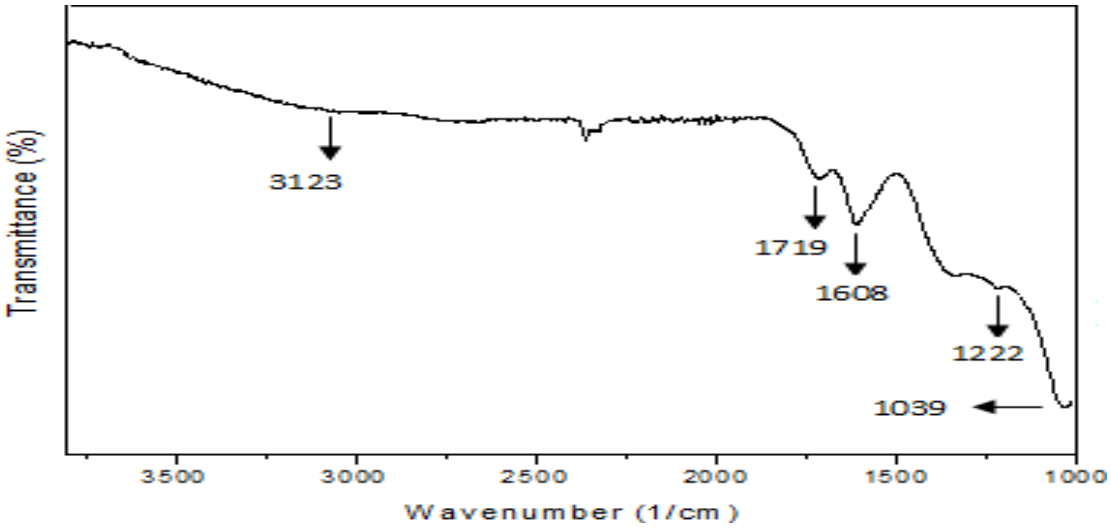


a. **.** **b.**

Şekil 4.6. Grafen oksit'in a. AFM görüntüsü b. 3 boyutlu görüntüsü

4.1.1.5. FTIR-ATR Analizi Sonucu

Hummers metodu ile sentezlenen grafen oksitin görüntüsü FTIR-ATR (Bruker Vertex70) sonucu şekil 4.7 de verilmiştir.



Şekil 4.7. Grafen oksit'in FTIR-ATR görüntüsü

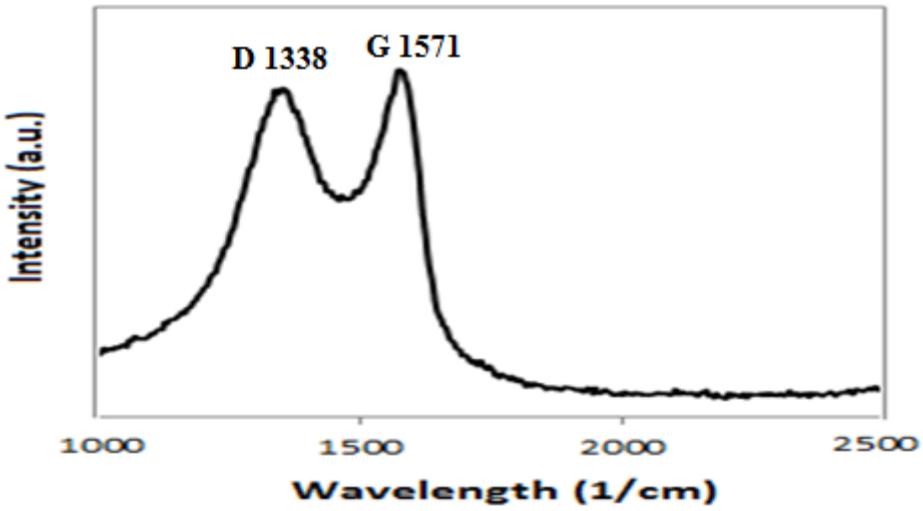
Grafitten yola çıkılarak Hummers metodu ile sentezlenen grefen oksitte olması beklenen FTIR-ATR frekansları alınan FTIR-ATR spektrumlarında gözlenmiştir. Grafen oksitin FTIR-ATR spektrumunda olması gereken hidroksil gruplarının, karboksilik asit gruplarının, epoksi ve alkoksi grupları gözlenmiştir. Karboksilik asit gruplarına ait olan C=O gerilmesi 1719 cm^{-1} ve hidroksil gruplarına ait olan O-H gerilmesi 3123 cm^{-1} de gözlenmiştir. Epoksi grubuna ait olması gereken C-O gerilmesi 1222 cm^{-1} de pik verdiği gözlenmiştir. Alkoksi gruplarına ait olan C-O gerilmesi 1039 cm^{-1} de pik verdiği gözlenmiştir. Gözlemlenen bu gerilmeler grafen oksidin oluştuğunu ortaya koymaktadır.

Fonksiyonel Grup	**Bağ Yapısı**	**Dalga Sayıları cm^{-1}**
Hidroksil	O – H	3123
Karbonil	C = O	1719
Epoksi	C – O	1222
Alkoksi	C – O	1039

Tablo 4.1. Grafen oksit'in FTIR-ATR spektrumunda tespit edilen GO bağ yapıları ve dalga Sayıları

4.1.1.6. Raman Analizi Sonucu

Hummers metodu ile elde edilen grafen oksitin Raman analizinin sonucu şekil 4.9'da verilmiştir. Elde edilen sonuça göre litaratüre uyumlu olarak olması beklenen oksijen ve karbon karbon arası bağların varlığı ve D piki 1338 cm^{-1} ve G piki 1571 cm^{-1} piki görülmektedir. D ve G pikleri grafen oksit'in karakteristik özelliğidir.



Şekil 4. 9. Grafen oksit'in Raman görüntüsü

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

5.1. Sonuçlar

Bu tez çalışmasında bilim dünyasında en çok araştırılan konulardan biri olan ve literatürde iyi bilinen Hummers yöntemi ile doğal grafitten grafen oksit üretimi yapılmıştır. Elde edilen grafenoksit'in TEM, SEM, XRD, AFM, FTIR-ATR ve Raman spektroskopik teknikleri ile analizleri yapılarak karakterize edilmiştir.

Saf grafit litaratürde xrd düzeleminden (00.2) düzeleminde $2\theta = 26^{\circ}$ de bir pik göstermektedir. Oksidasyon sonrası (002) piki oksijen atomlarının varlığını göstermektedir. Elde edilen grafen oksitin başarılı şekilde sentezlendiği litaratüre uygun şekilde karakterize edilerek gözlenmiştir. Grafen oksitin FTIR-ATR sonucunda ise şekil 4.7 de görüldüğü üzere grafen oksitin varlığı spektrumunda olması gereken fonksiyonel grupların varlığı gözlenmiştir. Grafen oksitin TEM spektroskopi tekniği ile 500nm de analizi sonucunda grafen oksitte olması beklenen oksitlenmiş yapısı literatüre uygun şekilde gözlenmiştir. Grafen oksitin SEM spektroskopi tekniği ile şekil 4.4 de görüldüğü üzere grafen oksit yapının katman ve dağınık şekilde üst üste bindiği literatüre uygun olarak gözlenmiştir. AFM spektroskopi tekniği ile hummers metodu ile elde edilen grafen oksitin yüzey özellikleri ve yapısı şekil 4.6 da gösterildiği üzere litarütüre uygun olduğu görülmüştür. Yapılan çalışmalarda ve analizlerde kimyasal yöntemlerden Hummers metodu ile üretilen grafen oksitin iyileştirilmesi amaçlanmıştır ayrıca elde edilen grafen oksitin karakterizasyonu litaratüre uygun olarak yapılmıştır. Grafen oksitin yapısında fonksiyonel grupların varlığı litaratüre uygun olarak yapılan karakterizasyon sonucunda gözlenmiştir.

5.2. Öneriler

Bu tez çalışmada grafitten yola çıkılarak grafen oksit elde edilmiştir. 19. yy başlarından bu yana grafen oksit eldesinde Brodie, Staundenmaier, Offeman ve Hummers yöntemleri kullanılmaktadır. Bu tez çalışmasında hummers metodu kullanılmıştır.

Hummers metodu dışındaki yöntemlerde grafen oksit (GO) üretiminde toksik kimyasallar kullanılmakta ve proses esnasında SO_2 ve NO_2 gibi zehirli gazlar ortaya çıkmaktadır. Hummers metodunda ise grafit, potasyum permanganat gibi kuvvetli

oksidasyon ajanları ve yüksek konsantrasyonlu sülfürik asit ile reaksiyona sokulmaktadır.

Dolayısıyla Elde edilen GO' in en verimli, ekonomik ve daha çevre dostu olarak üretimi amaçlanmıştır. Sentezlenen grafen oksitin karakterizasyonu sayesinde daha güvenilir ve daha kusursuz olarak grafen oksit üretimi amaçlanmıştır. Hummers metoduyla grafen oksit elde ederken sıkı süreç kontrolüne ihtiyaç duyulan ve aşılması gereken problemler ve belirsizliklerin giderilmesi amaçlanmıştır.

Grafen oksit bazı elektronik aygıtlar örneğin grafen bazlı alan etkili transistörler gibi (GFET) grafen oksit kullanılarak üretilmektedir. İlaç salınım sistemlerinde fonksiyonelleştirilmiş nanografen oksit anti kanser ilaçlarının hedefe yönelik olarak uygulanmasıyla birçok çalışmada kullanılmaktadır. Ayrıca biyolojik olarak ilgili molekülleri tespit etmek (biyosensörde) için tasarlanmış çeşitli sistemlerde kullanılmaktadır, dolayısıyla hummers metodu gibi güvenilir ve çevre dostu bir yöntem ile üretilen grafenin bahsedilen uygulama alanlarında yer alması ve endüstri pazarı oluşturulması hedeflenilmelidir.

KAYNAKLAR

Abergel, D., Apalkov, V., Berashevich, J., Ziegler, K. ve Chakraborty, T., 2010, Properties of graphene: a theoretical perspective, *Advances in Physics*, 59 (4), 261-482.

Arbuzov, A. A., Bochkarev, V., Bragin, A., Maslennikova, Y., Zagidullin, B., Achkeev, A. ve Kirillov, R., 2012, Memory magnetic imaging defectoscopy, *SPE Russian Oil and Gas Exploration and Production Technical Conference and Exhibition*.

Arseven, M., 2011, Polikristalin bakır folyo üzerinde grafen sentezi, *Ankara: Yüksek Lisans Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Hacettepe Üniversitesi*.

Brodie, B. C., 1859, On the atomic weight of graphite, *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, 149, 249-259.

Buchsteiner, A., Lerf, A. ve Pieper, J., 2006, Water dynamics in graphite oxide investigated with neutron scattering, *The Journal of Physical Chemistry B*, 110 (45), 22328-22338.

Cai, W., Piner, R. D., Stadermann, F. J., Park, S., Shaibat, M. A., Ishii, Y., Yang, D., Velamakanni, A., An, S. J. ve Stoller, M., 2008, Synthesis and solid-state NMR structural characterization of 13C-labeled graphite oxide, *science*, 321 (5897), 1815-1817.

Chung, D., 1987, Exfoliation of graphite, *Journal of materials science*, 22 (12), 4190-4198.

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

Feng, Z. ve Seehra, M. S., 1992, Phase diagram and magnetic properties of the diluted fcc system Ni p Mg 1− p O, *Physical Review B*, 45 (5), 2184.

Geim, A. K. ve Novoselov, K. S., 2007, The rise of graphene, *Nature materials*, 6 (3), 183-191.

Hass, J., Varchon, F., Millan-Otoya, J.-E., Sprinkle, M., Sharma, N., de Heer, W. A., Berger, C., First, P. N., Magaud, L. ve Conrad, E. H., 2008, Why Multilayer Graphene on 4 H− SiC (000 1^{-}) Behaves Like a Single Sheet of Graphene, *Physical review letters*, 100 (12), 125504.

He, R., Jin, H., Zhu, J., Yan, Y. ve Chen, X., 1998, Physical and electronic structure in carbon nanotubes, *Chemical physics letters*, 298 (1), 170-176.

Hofmann, U. ve Holst, R., 1939, Über die Säurenatur und die Methylierung von Graphitoxyd, *European Journal of Inorganic Chemistry*, 72 (4), 754-771.

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

Jayasena, B. ve Subbiah, S., 2011, A novel mechanical cleavage method for synthesizing few-layer graphenes, *Nanoscale research letters*, 6 (1), 95.

Jenkins, R. ve Snyder, R. L., 1996, Introduction to X-ray Powder Diffractometry, Volume 138, *Chemical analysis, a series of monographs on analytical chemistry and its applications*.

Ke, H., Pang, Z., Xu, Y., Chen, X., Fu, J., Cai, Y., Huang, F. ve Wei, Q., 2014, Graphene oxide improved thermal and mechanical properties of electrospun methyl stearate/polyacrylonitrile form-stable phase change composite nanofibers, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 117 (1), 109-122.

Kim, H., Abdala, A. A. ve Macosko, C. W., 2010, Graphene/polymer nanocomposites, *Macromolecules*, 43 (16), 6515-6530.

Lerf, A., He, H., Riedl, T., Forster, M. ve Klinowski, J., 1997, 13C and 1H MAS NMR studies of graphite oxide and its chemically modified derivatives, *Solid State Ionics*, 101, 857-862.

Lerf, A., He, H., Forster, M. ve Klinowski, J., 1998, Structure of graphite oxide revisited‖, *The Journal of Physical Chemistry B*, 102 (23), 4477-4482.

Lu, T., Zhang, Y., Li, H., Pan, L., Li, Y. ve Sun, Z., 2010, Electrochemical behaviors of graphene–ZnO and graphene–SnO 2 composite films for supercapacitors, *Electrochimica Acta*, 55 (13), 4170-4173.

Marcano, D. C., Kosynkin, D. V., Berlin, J. M., Sinitskii, A., Sun, Z., Slesarev, A., Alemany, L. B., Lu, W. ve Tour, J. M., 2010, Improved synthesis of graphene oxide.

Mattevi, C., Kim, H. ve Chhowalla, M., 2011, A review of chemical vapour deposition of graphene on copper, *Journal of Materials Chemistry*, 21 (10), 3324-3334.

Menchaca-Campos, C., García-Pérez, C., Castañeda, I., García-Sánchez, M. A., Guardián, R. ve Uruchurtu, J., 2013, Nylon/graphene oxide electrospun composite coating, *International Journal of Polymer Science*, 2013.

Neto, A. C., Guinea, F., Peres, N. M., Novoselov, K. S. ve Geim, A. K., 2009, The electronic properties of graphene, *Reviews of modern physics*, 81 (1), 109.

Niyogi, S., Bekyarova, E., Itkis, M. E., Zhang, H., Shepperd, K., Hicks, J., Sprinkle, M., Berger, C., Lau, C. N. ve Deheer, W. A., 2010, Spectroscopy of covalently functionalized graphene, *Nano letters*, 10 (10), 4061-4066.

Paredes, J., Villar-Rodil, S., Martínez-Alonso, A. ve Tascon, J., 2008, Graphene oxide dispersions in organic solvents, *Langmuir*, 24 (19), 10560-10564.

Park, S. ve Ruoff, R. S., 2009, Chemical methods for the production of graphenes, *Nature nanotechnology*, 4 (4), 217-224.

Raman, C. V. ve Krishnan, K. S., 1928, A new type of secondary radiation, *nature*, 121 (3048), 501-502.

Ruess, G., 1946, Zur Wasserbindung im Halloysit, *Monatshefte für Chemie/Chemical Monthly*, 76 (2), 168-173.

Saito, R., Dresselhaus, G. ve Dresselhaus, M. S., 1998, Physical properties of carbon nanotubes, World Scientific, p.

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

Scholz, W. ve Boehm, H., 1969, Untersuchungen am graphitoxid. VI. Betrachtungen zur struktur des graphitoxids, *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, 369 (3-6), 327-340.

Seger, B. ve Kamat, P. V., 2009, Electrocatalytically active graphene-platinum nanocomposites. Role of 2-D carbon support in PEM fuel cells, *The Journal of Physical Chemistry C*, 113 (19), 7990-7995.

Si, Y. ve Samulski, E. T., 2008, Synthesis of water soluble graphene, *Nano letters*, 8 (6), 1679-1682.

Stankovich, S., Dikin, D. A., Dommett, G. H., Kohlhaas, K. M., Zimney, E. J., Stach, E. A., Piner, R. D., Nguyen, S. T. ve Ruoff, R. S., 2006, Graphene-based composite materials, *nature*, 442 (7100), 282-286.

Szabó, T., Berkesi, O., Forgó, P., Josepovits, K., Sanakis, Y., Petridis, D. ve Dékány, I., 2006, Evolution of surface functional groups in a series of progressively oxidized graphite oxides, *Chemistry of materials*, 18 (11), 2740-2749.

Tetlow, H., Posthuma de Boer, J., Ford, I. J., Vvedensky, D. D., Coraux, J. ve Kantorovich, L., 2014, Growth of epitaxial graphene: Theory and experiment, *Physics Reports*, 542 (3), 195-295.

Topçu, A., 2012, A green pathway for the production of chemically exfoliated graphene sheets with the assistance of microwave irradiation, *Master of Science, Koç University, Material Science and Engineering, İstanbul*, 15.

Tung, V. C., Allen, M. J., Yang, Y. ve Kaner, R. B., 2009, High-throughput solution processing of large-scale graphene, *Nature nanotechnology*, 4 (1), 25-29.

Wang, X., Zhi, L., Tsao, N., Tomović, Ž., Li, J. ve Müllen, K., 2008, Transparent carbon films as electrodes in organic solar cells, *Angewandte Chemie International Edition*, 47 (16), 2990-2992.

Wei, X.-L. ve Ge, Z.-Q., 2013, Effect of graphene oxide on conformation and activity of catalase, *Carbon*, 60, 401-409.

Williams, G., Seger, B. ve Kamat, P. V., 2008, TiO2-graphene nanocomposites. UV-assisted photocatalytic reduction of graphene oxide, *ACS nano*, 2 (7), 1487-1491.

Zang, J., Ryu, S., Pugno, N., Wang, Q., Tu, Q., Buehler, M. J. ve Zhao, X., 2013, Multifunctionality and control of the crumpling and unfolding of large-area graphene, *Nature materials*, 12 (4), 321-325.

Zheng, X., Feng, J., Zong, Y., Miao, H., Hu, X., Bai, J. ve Li, X., 2015, Hydrophobic graphene nanosheets decorated by monodispersed superparamagnetic Fe 3 O 4 nanocrystals as synergistic electromagnetic wave absorbers, *Journal of Materials Chemistry C*, 3 (17), 4452-4463.

Zhou, M., Zhai, Y. ve Dong, S., 2009, Electrochemical sensing and biosensing platform based on chemically reduced graphene oxide, *Analytical chemistry*, 81 (14), 5603-5613.

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı: Cahide DÖRTOĞUL

Uyruğu : T.C

Doğum Yeri ve Tarihi : Alanya,1989

Telefon : 05068169763

Faks :

e-mail : dortogulcahide@gmail.com

EĞİTİM

Derece	Adı, İlçe, İl	Bitirme Yılı
Lise :	Kemer Fatma Turgut Şen lisesi	2007
Üniversite :	Selçuk Üniversitesi Kimya Bölümü	2013
Yüksek Lisans :	Selçuk Üniversitesi Kimya Bölümü	
Doktora :		

İŞ DENEYİMLERİ

Yıl	Kurum	Görevi
2017	Manavgat Anadolu İmam Hatip Lisesi	Kimya Öğretmenliği