

ÖZET

GRAFEN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

İÇKECAN, Dilara

Kırıkkale Üniversitesi

Fen Bilimler Enstitüsü

Fizik Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi

Danışman: Prof. Dr. Saffet NEZİR

Ortak Danışman: Doç. Dr. Recep ZAN

Haziran 2017, 120 sayfa

Son yıllarda, özellikle malzeme biliminde, kendine özgü elektriksel ve yapısal özelliklere sahip iki boyutlu grafen üzerine teorik ve deneysel birçok çalışma yapılmaktadır. Bu çalışmaların birçoğu, grafenin sentezi, karakterizasyonu ve uygulamaları hakkındadır. Bu araştırmada temel amacımız Hummers ve Modifiye hummers yöntemleriyle grafen oksit sentezini gerçekleştirmek ve sonrasında hidrazin ve C vitamini kullanarak grafen'e indirgemektir. Bu amaçla çalışmamızda, Geçirmeli Elektron mikroskobu (TEM), Raman spektroskopisi, FT-IR ve Elementel analiz ile sonuçlar incelendi. Ayrıca, iki farklı metot kullanılarak sentezlenen grafenlerin yapısı incelendi.

C vitaminiyle kimyasal olarak indirgenmiş grafeni, Geçirmeli elektron mikroskobu (TEM)'da elektron kırınım tekniği ile incelendi. Bunun sonucunda, indirgenmiş grafen oksitin tek ve birkaç katmanlı bir yapıdan oluştuğu gözlemlendi. Raman Analizin sonuçları ile C vitaminiyle indirgenmiş grafen oksit numunesinde 1580 cm^{-1} 'de G bandı ve 1342 cm^{-1} 'de D bandın temel titreşimler ortaya çıktığı görüldü. Buna ek olarak yeni sp^2 yapıların oluştuğu ve hidrazin ile indirgenmiş grafen oksitte kıyasla daha çok düzenli yapıların miktarında bir artış olduğu görüldü. Dahası C vitaminiyle

indirgenmiş grafen oksit şeklinde üretilen malzemenin daha üstün elektriksel özelliklere sahip olduğu bulundu. Toksik ajan kullanımı engelleyen C vitaminiyle elde edilen indirgenmiş grafen oksit hem çevre dostu hem de diğer bilinen teknikler ile aynı yüksek kalitede toksit olmayan grafen bazlı malzemelerin üretimine katkı sağlamaktadır.

Anahtar Kelimeler: Hummers Metodu, Modifiye Hummers Metodu, C Vitamini ile İndirgenmiş grafen Oksit, Hidrazin ile İndirgenmiş Grafen Oksit, Raman spektroskopisi, TEM, FT-IR



ABSTRACT

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF GRAPHENE

İÇKECAN, Dilara

Kırıkkale University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Physics, Master Student

Supervisor: Prof. Dr. Saffet NEZİR

Co-Supervisor: Doç. Dr. Recep ZAN

June 2017, 120 pages

In recent years, many of different theoretical and experimental researchers have been making on two-dimensional graphene having unique electrical and mechanical characteristics that their especially in material sciences. In this study, our aim was to synthesize the graphene oxide by Hummers and Modified Hummers Methods and then to reduce it by using hydrazine and vitamin C. The graphene sheets will be characterized by transmission electron microscopy, Raman spectroscopy, Fourier transform infrared spectroscopy and elemental analysis that are synthesized graphene. At the next stage of the project, we will investigate that the structure of the graphene is synthesized by using two different methods, and compare physical properties.

The chemically reduced graphene via Vitamin C was examined by Electron Diffraction Technique in the TEM. The results showed that the structure consists of a mixture of single and few layers of rGO. Based on Raman Analysis, rGO (Vitamin C) samples revealed fundamental vibrations at 1580 cm^{-1} (G band) and 1342 cm^{-1} (D' band). Additionally, the findings indicated an occurrence of the New sp^2 structures and an increase in the amount of regular structures compared to the rGO that is reduced

via hydrazine. Furthermore, the RGO (Vitamin C) produced this way was found to have outstanding electrical properties. The GO reduction technique prevents the use of toxic agents, which contributes to the generation of toxic free graphene that is both environmentally friendly and with the same high quality as the other known techniques.

Key words: Hummers method, Modified hummers method, Reduced graphene oxide with vitamin C, Reduced graphene oxide with hydrazine Raman spectroscopy, TEM, FT-IR



TEŞEKKÜRLER

Yoğun emekler sonrası, her anını hayatım boyunca hatırlayacağım üç yıllık yüksek lisans döneminin sonunda, bu tez çalışmasıyla nihayet sona erdirmiş olmanın mutluluğunu yaşıyorum.

Yüksek lisans eğitime başladığım ilk günden itibaren bana yol gösteren tez çalışma süreçlerimde öncelikle engin bilgi ve tecrübelerini özveriyle paylaşan, çalışmalarımın hiçbir kısmında desteğini esirgemeyen ve her zaman yanımda olan hem kendisiyle çalışmış olmaktan hem de yüksek lisans öğrencisi olmaktan gururla bahsedeceğim ve her daim saygıyla hatırlayacağım çok değerli danışman hocam Sn. Prof. Dr. Saffet Nezir'e,

Çalışma sırasında değerli görüş ve fikirlerine başvurduğum, tezimin analizlerinin yorumlamasında bana yardımcı olan ortak danışmanım olan Sn. Doç. Dr. Recep Zan'a, Laboratuvar çalışmaları süresince yardımının esirgemeyen, fikirleri ile her zaman bizi aydınlatan Sn. Doç. Dr. Mustafa Türk'e ayrıca fikir ve tecrübelerinden faydalandığım Sn. Prof. Dr. Selçuk Aktürk'e,

Laboratuvar çalışmalarımızın gerçekleşmesi için laboratuvar imkânlarından faydalandığım Kırıkkale Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Dekanlığına, Kimya Bölümü öğretim elemanlarına, çalışmalarım esnasında büyük desteğini gördüğüm Sn. Prof. Dr. Mustafa Tombul ve Sn. Prof. Dr. Adnan Bulut'a ve laboratuvar çalışmaları süresince her zaman destek olan ve yoğun tempoda desteğini hissettiğim KÜBTUAM uzmanları Sn. Nebahat Aytuna Çerçi ve Sn. Rümeysa Akça Pınar'a, Raman ve FTIR analizleri boyunca sabırla bana vakit ayıran Sn. Mustafa Doğan'a,

Çalışmamıza verdiği mali destek için Kırıkkale Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projesi Koordinasyon Birimine,

Hayatımın her döneminde beni destekleyip özellikle de beni bu yaşa getiren, daima yanımda olan her şeyden çok sevdiğim en kıymetli varlıklarım Canım Ailem'e,

Sevgi, saygı ve tüm içtenliğim ile teşekkürlerimi sunarım.

Haziran, 2017

Dilara İÇKECAN

İÇİNDEKİLER DİZİNİ

Sayfa

ABSTRACT	iii
TEŞEKKÜRLER	v
ŞEKİLLER DİZİNİ	x
ÇİZELGELER DİZİNİ	xiv
SİMGELER VE KISALTMALAR	xv
1. GİRİŞ	1
1.1. Karbon	1
1.2. Karbonun Allotropları	3
1.2.1. Elmas	3
1.2.2. Grafit	4
1.2.3. Fulleren	5
1.2.4. Karbon Nanotüp	6
1.2.5. Amorf Karbon	7
1.3. Grafen	8
1.3.1. Grafenin Yapısı	8
1.3.2. Grafenin Tarihçesi	12
1.4. Grafenin Üretim Yöntemleri	18
1.4.1. Mekaniksel Ayırıştırma Yöntemi	19
1.4.2. Epitaksiyel Büyütme	21
1.4.3. Kimyasal Buhar Biriktirme (CVD)	22
1.4.4. Kimyasal Ayırıştırma Yöntemi	24
1.5. Grafen Oksit	29
1.5.1. Grafen Oksitin Yapısı ve Özellikleri	29

1.6. Grafen Oksitin İndirgeme Yöntemleri	32
1.6.1. Termal İndirgeme Yöntemi	34
1.6.1.1. Isıl Tavlama.....	34
1.6.1.2. Mikrodalga ve Foto İndirgeme	35
1.6.2. Kimyasal İndirgeme Yöntemi.....	36
1.6.2.1. Kimyasal Ayırıcı İndirgeme.....	36
1.6.2.2. Foto-Katalitik İndirgeme.....	40
1.6.2.3. Elektrokimyasal İndirgeme	41
1.6.2.4. Solvontermal İndirgemesi (Hidrotermal indirgeme).....	41
1.6.3. Çok Adımlı İndirgeme Metottu	42
1.7. Grafen Oksit ve Grafenin Kullanım Alanları	44
2. MATERYAL VE YÖNTEM.....	48
2.1. Materyal.....	48
2.1.1. Cihaz ve Malzemeler	48
2.2. Deneyin Yapışı	49
2.2.1. Grafen Oksitin Sentezi.....	49
2.2.1.1. Hummers Metodu İle Grafen Oksit Sentezi.....	49
2.2.1.2. Modifiye Hummers Metodu ile Grafen Oksit Sentezi	50
Şekil 2.2. Modifiye hummers metoduyla elde edilen grafen oksitin şeması. .	50
2.2.2. Grafen Oksitin İndirgemesi	51
2.2.2.1. Hidrazin ile İndirgenmiş Grafen Oksit.....	51
2.2.3.2. C Vitamini ile İndirgenmiş Grafen Oksit.....	52
2.3. Yöntem	53
2.3.1. Yüzey Morfolojisinin Karakterizasyon Yöntemleri	53
2.3.1.1. Geçirmeli Elektron Mikroskobu (TEM)	53
2.3.2. Elementel Analiz Yöntemi.....	59
2.4. Yapısal Karakterizasyon Yöntemleri	60

2.4.1.1. Raman Spektroskopisi.....	61
2.4.1.2. FT-IR Analizi (Fourier Dönüşümlü İnfrared Spektroskopisi)	67
2.5 X-ışını kırınım spektroskopisi (XRD).....	70
2.6. Grafen Oksit İçin Biyouyumluluk Testleri.....	74
2.6.1. WST-1 Testi.....	74
2.6.2. İkili Boyama Testi	75
2.7. Analizler için Numune Hazırlama.....	76
2.7.1. CTEM için Numune Hazırlama	76
2.7.2. FTIR için Numune Hazırlama	77
2.7.3. WST-1 Sitotoksite için Numune Hazırlama	77
2.7.4. İkili Boyama ile Apoptoz Ve Nekroz İçin Numune Hazırlama.....	78
3. BULGULAR VE TARTIŞMA	80
3.1. Giriş	80
3.2. CTEM Analizi	80
3.2.1. Hummers ve Modifiye hummers metoduyla elde edilen grafen oksitin CTEM analiz.....	80
3.2.2. Hidrazin ve C Vitamini İle İndirgenmiş Grafen Oksitin/Grafenin CTEM Analizi.....	83
3.3. Raman Analizi	85
3.3.1. Hummers ve Modifiye Hummers Metoduyla Elde Edilen Grafen Oksitin Raman Analizi	85
3.3.2. Hidrazin ve C Vitamini ile İndirgenmiş Grafen Oksitin/Grafenin Raman Analizi.....	88
3.4. FTIR Analizi.....	91
3.4.1. Hummers ve Modifiye Hummers Metoduyla Elde Edilen Grafen Oksitin FTIR Analizi	91
3.4.2. Hidrazin ve C Vitamin ile İndirgenmiş Grafen Oksitin/Grafenin FTIR Analizi.....	93

3.5. Elementel Analiz	95
3.6. Grafen Oksit İçin Sitotoksisite Testileri Deney Sonuçları	97
3.6.1.WST-1 Sitotoksisite Test Sonuçları.....	97
3.6.2. İkili Boyama Sonuçları	98
4. SONUÇ VE ÖNERİLER.....	99
4.1. Sonuçlar.....	102
KAYNAKLAR	105
ÖZGEÇMİŞ.....	120



ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>ŞEKİL</u>	<u>Sayfa</u>
1.1. Karbonun Allotopları: a) Grafit (2D), b) Elmas (3D), c) Fulleren (OD), d) Karbon nanotüp (1D), e) Grafen.	1
1.2. Elmasın yapısı.	3
1.3. Hekzogonal ABAB-istifleme düzlemsel grafit yapısı.....	4
1.4. Fulleren yapısı.	5
1.5. Karbon nanotüpün yapısı.	6
1.6. Amorf karbonun yapısı.	7
1.7. a) Grafen, b) Grafit.....	8
1.8. Bernal istifleme (ABAB).	9
1.9. Grafenin sp^2 hibrit orbitali.	9
1.10. a) Grafenin bal peteği örgüsü ve ilkel birim hücresi, b) Grafenin ters örgüsü ve 1. Brillouin bölgesi.....	10
1.11. Karbon-karbon arasındaki bağ uzunluğu ve grafen tabakaları arasındaki mesafe.	11
1.12. sp^2 orbital hibriteşmesinin üç farklı tipi olan fulleren, karbon nanotüp ve grafen.	13
1.13. Tek tabakalı grafenin elektronik band yapısı.	14
1.14. Grafenin dalgalı yapısı.	16
1.15. Grafen sentezinde kullanılan yöntemlerin şematik gösterimi.	18
1.16. İki boyutlu kristalin mekaniksel ayrıştırma yöntemi, a) iki boyutlu kristal tabakaların üzerine yapışkan bant bastırılması, b) Birkaç kez üstüne yapışkan bant ile tekrarlanması, c) Tabakalara ayrılmış halde bulunan banttan seçilerek bir alttaşın yüzeyine bastırılması, d) Soyulma işleminden sonra alt tabakada alttaşın üzerinde kalan görüntüsü.	20
1.17. a) Mekaniksel ayrıştırma yöntemini kullanarak grafenin görüntüsü, b) ve c) Grafen tabakalarına ayrılmış AFM ve TEM görüntüleri.	20
1.18. SiC'den grafen eldesinin görüntüsü.	21
1.19. SiC bileşiğinin yüksek sıcaklıkta bozulması yöntemi ile grafen sentezinin şematik gösterimi.	22

1.20. CVD yöntemi ile grafen tabakaların üretimi.....	23
1.21. a) Grafen oksitin hidroksil ve karboksil fonksiyonlarının gösterildiği yapı modeli, b) İndirgenmiş grafen oksit yapısı.	25
1.22. a) Grafit oksitin molekül yapısı, b) Grafen oksitin molekül yapısı.	27
1.23. Grafit oksitin farklı çözücülerini çözünmesi, a) Bir saat sonik banyoda bekletilmiş karışımlar, b) Sonik banyo sonrasında 3 hafta bekletilen karışım.	28
1.24. Grafit oksitin önerilen yapısı: a) Hofmann, b) Rues, c) Scholz-Boehm, d) Nakajima Matsuo, e) Lerf-Klinowski modelleri.	29
1.25. Lerf-Klinowski modelindeki karboksilik asitler içeren grafit oksitin yapısı.	30
1.26. GO'un oksijen grupları ve su arasındaki hidrojen bağı için önerilen bağlanma şekli.	31
1.27. Grafitten grafen sentezi oluşum süreci.....	32
1.28. a) Grafen oksit ve indirgenmiş grafen oksit filmler, b) Grafen oksit ve indirgenmiş grafen oksit çözeltileri.....	33
1.29. Isıl tavlama ile indirgenmiş grafen oksitin şema gösterimi.	34
1.30. Hidrazin ile indirgenmiş grafen oksitin şeması.....	36
1.31. Hidrazinin, a) Hidroksil ve c) epoksi gruplarını indirgeme mekanizmaları.	37
1.32. C vitamini ile indirgenmiş grafen oksitin hidroksil ve epoksi grubu.....	39
1.33. 0,5 mg/ml grafen oksit içeren ve içermeye 10 mM TiO ₂ nanopartikülleri etanol içinde 2 saat UV ışını ile indirgenmesi öncesi ve sonrasına ait renk değişimleri.	40
1.34. Hidrotermal üretim yönteminin şematik gösterimi.	41
2.1. Hummers metoduyla hazırlanan grafen oksit.....	47
2.2. Modifiye hummers metoduyla elde edilen grafen oksitin şeması.....	50
2.3. a) Hummers metoduyla elde edilen grafen oksit, b) Modifiye hummers metoduyla elde edilen grafen oksit.	51
2.4. a) Hummers metoduyla hazırlanmış grafen oksit, b) Modifiye hummers metoduyla hazırlanmış grafit oksit, c) Sulu yapıdaki grafen oksit, d) C Vitamini ile indirgenmiş grafen oksit/grafen.	52
2.5. Elektron demeti ile numune arasındaki etkileşim.	54
2.6. Geçirmeli elektron mikroskopunda oluşan görüntü.	54
2.7. Geçirmeli elektron mikroskobu (TEM).	55
2.8. Tek kristalin ve polikristalin elektron kırınım görüntüsü.	57
2.9. İki şekilde görüntü oluşturma: a) Aydınlık alan ve b) Karanlık alan.....	57

2.10. Kırınım görüntüsü: a) Tek katmanlı grafen, b) Çift katmanlı grafenin kırınım deseni kırmızı oklarla işaretlenmiştir.	59
2.11. Elementel analiz cihazının görüntüsü.	60
2.12. Stokes ve anti-stokes türü Raman saçılması olaylarının molekül enerji diyagramı ile açıklanması.....	62
2.13. Rayleigh, Stokes ve Anti-Stokes saçılımlarının gösterimi.....	58
2.14. Raman spektroskopisinin elemanları.	64
2.15. Raman spektroskopisi SenterraBruker'ın gösterimi.	66
2.16. Fourier dönüşümlü infrared (FTIR) spektroskopisi.	67
2.17. Fourier dönüşümlü infrared (FTIR) spektroskopisinin şematik çizimi.....	68
2.18. Çeşitli fonksiyon grupların adsorblandıkları frekans aralıkları.	69
2.19. Grafit, grafen oksit ve indirgenmiş grafen oksitin/grafenin FTIR görüntüsü. ..	70
2.20. X ışını tüpünün temel bileşenlerinin şematik gösterimi.....	71
2.21. X-ışınlarının bir kristalde kırınımı (Bragg kanunu).	72
2.22. WST-1 indirgenmesinin şekli.	75
2.23. Manual hidrolik pres cihazı.....	77
2.24. 96-kuyu plakalarında 100 µM, 50 µM, 25 µM, 12,5 µM, 6,25 µM ve 3,125 µM konsantrasyonları için yapılan uygulamaların gösterimi	78
2.25. 96-kuyu plakalarında 100 µM, 50 µM, 25 µM, 12,5 µM, 6,25 µM ve 3,125 µM konsantrasyonları için yapılan uygulamaların gösterimi.	79
3.1. Hummers metoduyla elde edilen grafen oksitin CTEM görüntüleri; a) HGO 1'in 500 nm ölçekli CTEM görüntüsü, b) HGO 2'in 500 nm ölçekli CTEM görüntüsü, c) HGO 2 için kırınım görüntüsünün alındığı bölge, d) HGO 2 için seçilmiş alanın elektron kırınım görüntüsü.....	81
3.2. Modifiye hummers metoduyla elde edilen grafen oksitin CTEM görüntüleri; a) MGO 1'in 2 mikronluk ölçekli CTEM görüntüsü, b) MGO 2'in 1 mikron ölçekli CTEM görüntüsü, c) MGO 2 için kırınım alındığı bölge, d) MGO 2 için seçilmiş alanın elektron kırınım görüntüsü.....	82
3.3. Hidrazin ile indirgenmiş grafen oksitin CTEM görüntüleri; a) HİGO 1'in 500 nm ölçekli CTEM görüntüsü, b) HİGO 2'in 200 nm ölçekli CTEM görüntüsü, c) HİGO 2 için kırınım alındığı bölge, d) HİGO 2 için seçilmiş alanın elektron kırınım görüntüsü.	83

3.4. C vitamini ile indirgenmiş grafen oksitin 500 nm ve 100 nm ölçekli CTEM görüntüsü; a) VİGO 1'in 500 nm ölçekli CTEM görüntüsü, b) VİGO 2'in 100 nm ölçekli CTEM görüntüsü, c) VİGO 2 için kırınım alındığı bölge, d) VİGO 2 için seçilmiş alan elektron kırınım görüntüsü.	84
3.5. Grafit için alınan Raman spektrumu.	86
3.6. Hummers metoduyla hazırlanan grafen oksitin Raman spektrumu.	87
3.7. Modifiye hummers metoduyla hazırlanan grafen oksitin Raman spektrumu.	87
3.8. Hidrazin ile indirgenmiş grafen oksit/grafen Raman spektrumu.	89
3.9. C vitamini ile indirgenmiş grafen oksit/grafen Raman spektrumu.	90
3.10. Hummers metoduyla elde edilen grafen oksitin FTIR spektrumu.	92
3.11. Modifiye hummers metoduyla elde edilen grafen oksitin FTIR spektrumu.	93
3.12. Hidrazinle indirgenmiş grafen oksit/grafen FTIR spektrumu.	94
3.13. C vitamini ile indirgenmiş grafen oksit/grafen FTIR spektrumu.	95
3.14. Hummers metoduyla elde edilen grafen oksitin L929 fibroblastın içerisinde (derişim=100 µg/ml ve 3,125 µg/ml) için; R: İkili boyama sonrası elde edilen apoptoza uğramış hücreler, S: İkili boyama sonrası elde edilen nekroza uğramış hücreler. Fotoğraf Leic inverted Floresans mikroskobu ile 200X büyütmede çekilmiştir. Ölçek 100 µg/ml mesafeyi göstermektedir.	100
3.15. Modifiye Hummers metoduyla elde edilen grafen oksitin hücre içerisinde (derişim=100 µg/ml ve 3,125 µg/ml) için; R: İkili boyama sonrası elde edilen apoptoza uğramış hücreler, S: İkili boyama sonrası elde edilen nekroza uğramış hücreler. Fotoğraf Leica inverted Floresans mikroskobu ile 200X büyütmede çekilmiştir. Ölçek 100 µg/ml mesafeyi göstermektedir.	101

ÇİZELGELER DİZİNİ

ÇİZELGE	Sayfa
1.1. Bazı karbon allotroplarının fiziksel özellikleri.	2
1.2. Grafenin bazı özellikleri.....	17
1.3. Grafit oksidasyonu ile GO elde etme yöntemleri	26
1.4. Kimyasal indirgenmiş grafen oksitler için indirgenme ajanların listesi.....	39
1.5. Yaygın kullanılan grafen üretme yöntemlerinin karşılaştırılması.....	43
2.1. Raman Spektroskopisi için kullanılan bazı lazerler.....	64
2.2. Grafit, Grafen Oksitin, HİGO, VİGO ve Grafen'nin Raman spektrum pik değerleri	65
2.3. GO ve Grafen/RGO'nun FTIR pik değerleri	69
3.1. Elementel Analiz Sonuçları.	95
3.2. HGO ve MGO yöntemiyle elde edilen grafen oksitlerin WST-1 yöntemiyle belirlenmiş olan % Hücre canlılığı.....	94

SİMGELER VE KISALTMALAR

Å	Angstrom (10^{-8} cm)
σ	Sigma
λ	Dalga boyu
π	Pi
°	Derece
E	Enerji
E_F	Fermi enerjisi
a	Örgü parametresi
R	Direnç
S	Duyarlılık
V	Voltaj
W	Watt
I	Akım
ρ	Özdirenç
d	Numune kalınlığı
RH	Hall direnci
e	Elektron yükü
eV	Elektronvolt
mL	Mililitre
mm	Milimetre
mM	Milimolar
mV	Milivolt
n	Elektron sayısı
nA	Nanoamper

nm	Nanometre
μ	Mikro
μA	Mikroamper
μm	Mikrometre
K	Kelvin
TPa	Terapaskal
GPa	Gigapaskal
h	Plank sabiti
V_f	Fermi Hızı
V	Volt
THz	Terahertz
ΔE	Enerji Değişimi
UV	Ultraviyole
hkl	Miller indisi
KED	Kuantum Elektrodinamiği
π	Değerlik Bandı
π^*	İletim Bandı
sp	s ve p orbital hibritleşmesi
sp^2	s ve p^2 orbital hibritleşmesi
sp^3	s ve p^3 orbital hibritleşmesi
OD	Boyutsuz, nokta
1D	Bir boyutlu
2D	İki Boyutlu
3D	Üç boyutlu
DLC	Elmas Benzeri Karbon
THF	Terahydrofuran

PI	Propidiom iyodürün
DMF	N, N-Dimethyformamide
NMP	N-methyl-pyrrolidone
DMEM	Dulbecco's Modified Eagle's Medium
TCD	Termokondüktif dedektör
GO	Grafen Oksit
HGO	Hummers metoduyla elde edilmiş Grafen Oksit
MGO	Modifiye hummers metoduyla elde edilmiş Grafen Oksit
RGO	İndirgenmiş Grafen oksit
HİGO	Hidrazin ile İndirgenmiş Grafen Oksit
VİGO	C Vitamini ile İndirgenmiş Grafen Oksit
FET	Alan Etkili Transistör
I_D/I_G	D bandının şiddeti/ G bandının şiddeti oranı
CVD	Kimyasal Buhar Biriktirme
IR	Infrared spektroskopisi
AFM	Atomik Kuvvet Mikroskobu
NMR	Nükleer Manyetik Rezonans
TEM	Geçirmeli Elektron Mikroskobu
FTIR	Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektrumu

1. GİRİŞ

2000'lerin başlarında keşfedilmesinden itibaren grafen, umut verici yeni fiziksel uygulamalar için önemli bir kaynak olarak ortaya çıkmıştır. Grafen, birçok üstün elektriksel, mekaniksel, termal ve optik özelliklerinden dolayı bilimsel ve teknolojik alanda çok büyük ilgi görmeye başlamış böylece bilim dünyasının parlayan yıldızı olmuştur [1]. Dayanıklılığı, esnekliği, işlevselliği ve uyumluluğuyla yeni çıkan teknolojiye kullanılacak herhangi bir malzeme için gerekli özelliklere sahiptir ve kısa zamanda teknolojik yeniliklere ayak uydurduğu için yaygın olarak kullanılmaktadır.

Bir atom kalınlığında olan grafen, karbon atomlarının iki boyutlu düzlemde hekzagonal yapıda dizilmesiyle oluşur. Ayrıca grafen katmanların üst üste yığılmasıyla (istiflenmesiyle) grafit oluşmaktadır. 2004 yılında Andre Geim ve Konstantin Novoselov, laboratuvar ortamında kolay bir yöntem ile grafeni izole etmeyi başarmışlardır. Devam eden süreçte ince grafen tabakasıyla elektrik alan transistör yaparak grafenin olağanüstü elektronik özelliklerini göstermişlerdir. Yaptıkları bu çalışmayla 2010 yılında Nobel fizik ödülüne layık görüldüler [1, 2]. Grafeni relativistik elektronları (Dirac fermiyonlar), fonon modları [3], kuantum hall etkisi, yüksek mobilitesi ve mükemmel termal özellikleri [4], ince esnek ve saydam yapısıyla da ilgi odağı olmuştur. Grafeni, diğer yarı iletkenlerden farklı kılan bu özellikleri sadece bilimsel çalışmalarda değil teknoloji dünyasında ve mühendislikte de büyük ilgi görmesine aynı zamanda yenilikçi elektronik ve optik cihaz uygulama fikirlerinin ortaya çıkarmasına neden olmuştur. Grafenin en çok ilgi gören uygulamaları, grafen tabanlı güneş piller [5], plasmonik cihazlar [6], fotodedektörler [7], optik modülatörler [8], nanoelektronik ve saydam elektrottan güneş pilleri [9], LED [10], dokunmatik ekran [11] gibi cihazların gelişimi olmuştur.

Karbonun allotroplarından biri olan grafit, toksisite problemi olmadığından yüzlerce yıldır birçok alanda kullanılmaktadır. Bu nedenle grafeninde biyolojik amaçlar için güvenilir ve kullanışlı karbon malzemesi olabileceği düşünülmüştür [12]. Ayrıca grafenin son zamanlarda elektronik ve kimyasal kullanımı dışında biyomedikal alanlarda da kullanımı yaygınlaşmıştır. Grafen oksit (GO) oldukça büyük spesifik

yüzey alanına (iki boyutlu yapıya) sahip olmasından; epoksi, hidroksil ve karboksil grupları gibi birçok işlevsel grubu içermesinden ve suda yüksek çözünür olmasından dolayı biyoaygıt uygulamalarda, hastalık teşhisinde, ilaç taşıyıcı sistemler gibi biyolojik sistemlerde yüksek potansiyel kullanım alanına sahip olmaktadır [13]. Grafen oksit, yüzeyinde farklı işlevsel grupları içermesi ve bu grupların ilaç molekülüne yüksek bağlanma potansiyeline sahip olmasından günümüzde bir ilaç taşıyıcı olarak öngörülmektedir [14, 15].

Muazzam özelliklere sahip olan grafen ve grafenin türevleri için yapılan çalışmalar hem kaliteli hem de verimlilik olarak daha üst seviyelerde grafen ihtiyacını karşılayabilmek için birçok araştırmacı tarafından çeşitli yöntemler ile elde edilir. Günümüzde grafen, mekaniksel ayrıştırma (mechanical exfoliation) [16], kimyasal buhar depolama (chemical vapour deposition-CVD) [17], yüzey üzerinde büyütme (epitaxial growth) [18] ve kimyasal ayrıştırma (chemical exfoliation) [19] gibi birçok farklı teknik ile üretilmektedir. Her tekniğin kullanım amacına ve uygulamasına bağlı olarak öne çıktığı görülmekte olup daha iyi performans gösterdiği kullanım alanları mevcuttur. Örneğin, tek tabakalı ve homojen grafen elde edilebilmesi için en uygun üretim şekli kimyasal buhar depolama (CVD) yöntemi iken, büyük ölçekte (mass production) üretim için kimyasal ayrıştırma tekniği öne çıkmaktadır. Bu tez kapsamında grafen üretimi için kullanılması planlanan ve yaygın adıyla indirgenmiş grafen oksit (RGO) olarak bilinen kimyasal ayrıştırma tekniği kullanıldı.

Yaptığımız çalışmada Hummers ve Modifiye Hummers yöntemleriyle grafen oksit sentezini gerçekleştirildi ve ardından kimyasal yöntem kullanarak düşük maliyetli ve bol miktarda elde edilebilmesi için hidrazin ve C vitamini kullanarak grafen'e indirgenemesi yapıldı. Asıl amacımız grafitten az katmanlı indirgenmiş GO üretimini gerçekleştirebilmektir. Bu kapsamda grafenin klasik indirgeme yöntemiyle dışında daha önce hiç yapılmamış bir metotla indirgeme yöntemiyle sentezlenecek olması literatüre yeni bir metot kazandıracaktır. Grafen oksitin eldesi için büyük ölçekli üretime elverişli bir yöntem olan modifiye hummers metodu seçildi. Buna ilave olarak C vitamini, yumuşak bir indirgeyici yeteneğine ve toksik olmayan özelliklere sahiptir. Başka bir avantajı C vitaminin hidrazinin tersine zehirli olmayışı ve suda NaBH_4 'den yüksek kararlılığa ile büyük avantaja sağlamaktadır.

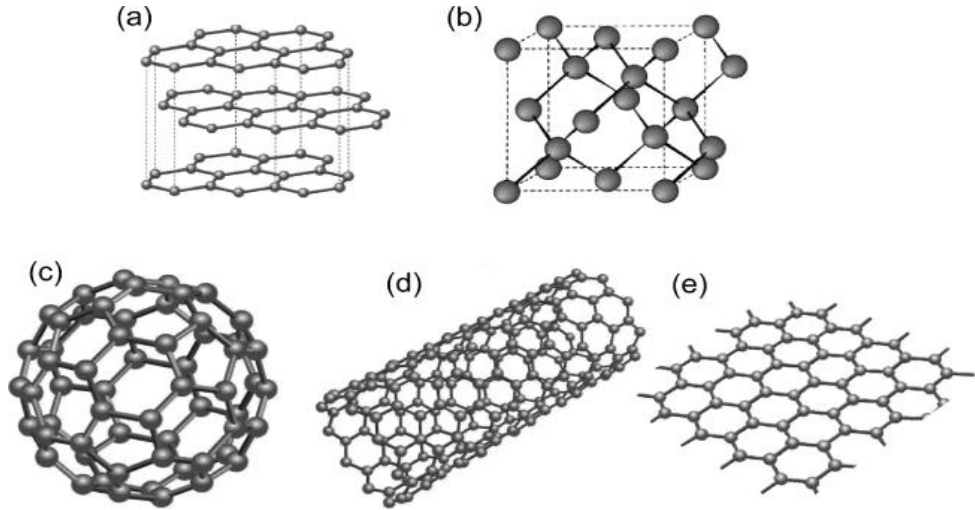
Tezimin kapsamında yer alması hedeflenen ölçüm tekniklerinden geçirmeli elektron mikroskopisi (TEM), Raman spektroskopisi, FTIR spektroskopisi, Elementel analiz ve biyouyumluk testlerinin ile karakterize edildi. Bu çalışmalar sonrası öne çıkan özelliklerin değerlendirilmesi sonucu, üretilen malzemelerin farklı uygulama alanları kullanmayı amaçlandı. İlerki aşamalarda elde edilen grafenlerin iyi bir elektrik depolayıcısı olmasından dolayı batarya ömrünü inanılmaz derecede uzatabileceği bilinmektedir. Sahip olduğu bu özelliğin kompozit içerisinde korunması ile grafen oksit temelli metal kompozitler Li-iyon pillerinde yüksek tersinirlik ve öz kapasite sergilemektedir. Bu nedenle elde edilen grafen/GO ile birlikte SnO_2 , MnO_2 ve Cu_2O gibi metal oksit nano yapılar Li-iyon pillerinde kullanılabilir.



1.1. Karbon

Dünya üzerinde yaşamın temel yapı taşı olan karbon atomu 6 elektronlu ($1s^2 2s^2 2p^2$) olup periyodik tabloda IV. grup elementlerinin ilk elemanıdır. Yaygın olarak bulunan ametal element olan karbon, eşsiz elektronik yapıya sahiptir. Karbon atomları kendi aralarında bağlanma şekillerine göre sp^3 , sp^2 ve sp şeklinde üç farklı bağlanma (etkileşme) gösterirler. Karbon elementi, her üç bağlanma geometrisini gösterebilen tek element olması bakımından istisnai bir özelliğe sahiptir ve bu özellik karbonun 0D'dan 3D'ya kadar farklı yapıda olabilmesine olanak tanır [20].

Bir elementin atomlarının uzayda farklı şekillerde dizilmesiyle oluşan yapıya '*allotrop*' denir. Kimyasal özellikleri aynı, fiziksel özellikleri ve molekül geometrileri farklıdır. Karbonun 5 allotropu bulunmaktadır. Bunlar üç boyutlu olan (3D) elmas, iki boyutlu olan (2D) grafit, bir boyutlu olan (1D) karbon nanotüp, sıfır boyutlu olan (0D) fulleren ve amorf karbondan oluşmaktadır. Şekil 1.1'de 'karbonun allotropları' gösterilmektedir.



Şekil 1.1. Karbonun Allotropları: a) Grafit (2D), b) Elmas (3D), c) Fulleren (0D), d) Karbon nanotüp (1D), e) Grafen.

Elektronik hibritleşme, kovalent bağlanmanın pek çok türüne izin vermektedir. Çizelge 1.1’de karbonun farklı formlarının bazı fiziksel özellikleri şematik olarak yer almaktadır [21].

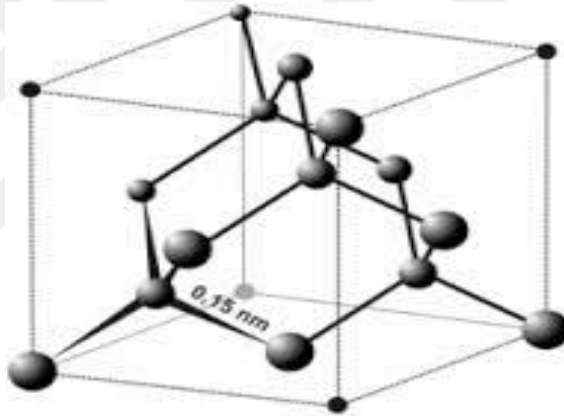
Çizelge 1.1. Bazı karbon allotroplarının fiziksel özellikleri.

Karbon Allotropları	Elmas	Grafit	Fulleren (C₆₀)	Karbon nanotüp	Grafen
Hibrit Şekli	sp ³	sp ²	Çoğunlukla sp ²	Çoğunlukla sp ²	sp ²
Kristal Sistemi	Kübik	Hekzagonl	Tetragonal	İkosahedral	Hekzagonal
Boyut	Üç	Üç	Sıfır	Bir	İki
Yüzey Alanı (m ² /g)	20-160	~10-20	80-90	~1300	~1500
Yoğunluk (g/cm ³)	3,5-3,53	2,09-2,23	1,72	>1	>1
Termal İletkenlik (W/mK)	900-2320	1500-2000, 5-10	0,4	3500	4840-5300
Sertlik	Ultra yüksek	Yüksek	Yüksek	Yüksek	En yüksek
Elektronik Özellikleri	Yalıtkan, Yarı iletken	Elektriksel iletken	Yalıtkan	Metalik ve Yarı iletken	Yarı metal
Elektriksel İletkenlik (S/cm)	-	Anisotropik 2,3.10 ⁴	10 ⁻¹⁰	Yapıya bağlı	2000
Esneklik	-	Elastik olmayan esnek	Elastik	Elastik esnek	Elastik esnek
Optiksel Özellikleri	İzotropik	Tek eksenli	Doğrusal olmayan optik cevap	Yapıya bağlı özellikler	%97,7 Optiksel geçirgenlik

1.2. Karbonun Allotropları

1.2.1. Elmas

Her bir karbon atomu, Şekil 1.2’de olduğu gibi düzenli bir dörtyüzlünün köşelerinde olan, dört tane en yakın komşusuyla kovalent olarak bağlıdır. Karbon atomlarının oluşturduğu iki ayrı yüzey merkezli kübik (fcc) örgü; birinin başlangıcı [000] ve ötekinin başlangıcı $[1/4, 1/4, 1/4]$ konumunda olacak şekilde iç içe geçilerek elmas yapısını oluşturur. Bu yüzden, elmas yapısını oluşturan iki ayrı yüzey merkezli kübik (fcc) örgüden birindeki her karbon atomu öteki örgünün karbon atomları tarafından oluşturulan düzgün dört yüzlünün (tehradronun) merkezinde bulunur.

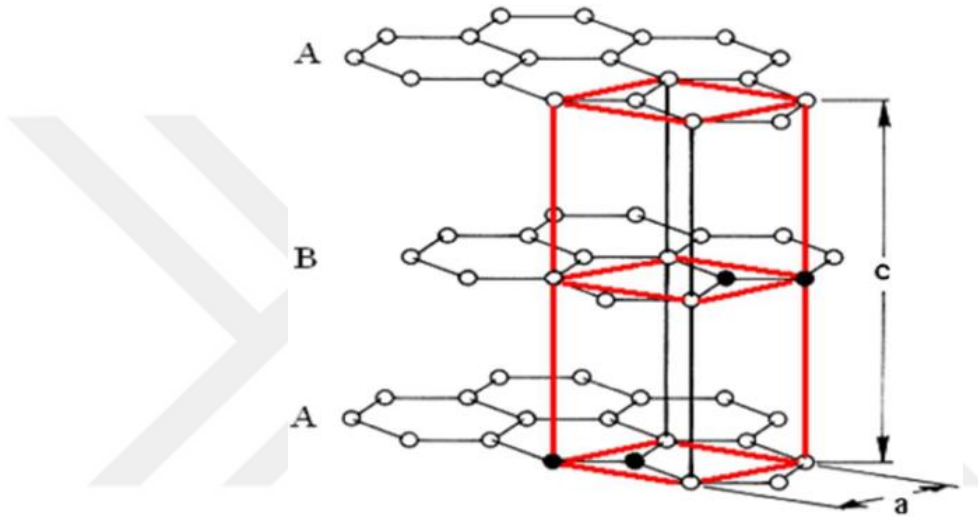


Şekil 1.2. Elmasın yapısı.

Karbon atomları arasındaki bağların olağanüstü dayanıklılığı ve ortaklaşa kenetlenmiş yapısı, elmasın çok sert ve eylemsiz olmasını sağlamaktadır. Moleküller arasındaki kuvvetli bağlar olması nedeniyle ısı iletkenliği çok iyidir. Karbon (C), silisyum (Si), germanyum (Ge), vs. elmas yapıda kristalleşir ve bu durum, bu yapının katıhal fiziğindeki önemi vurgular. Elmasın, yüksek basınçlara ve sıcaklıklara uğratılmasıyla yapay olarak grafitte dönüşeceği beklenmektedir [22].

1.2.2. Grafit

Grafit, karbon atomları iki boyutlu düzlemde üst üste yığılmış levhalar şekli olup karbon atomlarının kovalent bağlarla oluşturduğu altıgen halkaları içeren tabakalardan oluşur. Hibritleşme modeline göre, grafitte karbon atomların sigma (σ) bağı ile sp^2 hibritlerinin örtüşmesinden oluşmuştur. Şekil 1.3’de görüldüğü gibi Hekzogonal ABAB istifleme düzlemsel grafit yapısı verilmiştir [23].

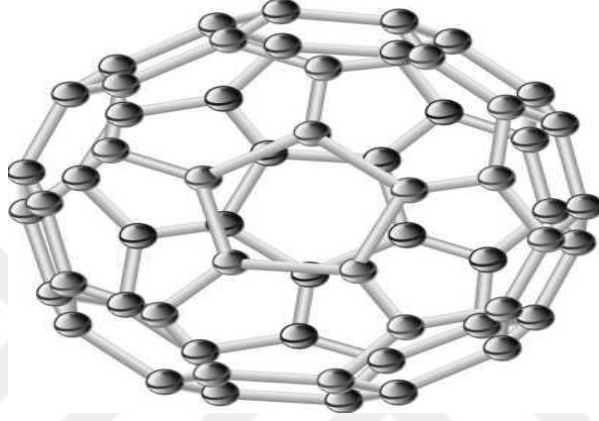


Şekil 1.3. Hekzogonal ABAB-istifleme düzlemsel grafit yapısı.

Grafit tabakaları, Van der Waals bağları ile bağlıdır. Bu bağ, oldukça zayıf olduğu için grafit bir yüzeye temas ettiğinde bu tabakalar birbiri üzerinde kayar. Bu özelliği nedeniyle grafit ‘kurşun kalem’ yapımında kullanılır. Kurşun kalemi; kâğıda sürtünce bu zayıf bağları kırılmakta ve kâğıda yayılan grafen ve grafit tabakaları yazı izlerini oluşturmaktadır. Elektrik akımını iletme yeteneğinden dolayı grafit, pil ve endüstriyel elektrolizlerin elektrotlarını yapımında da kullanılmaktadır [24].

1.2.3. Fulleren

Bir grafen tabakası küresel halde yuvarlandığında sıfır boyutlu fullerene oluşur. Fulleren üzerine ilk yayın 1970 yılında Japon Eiji Osawa tarafından yapılmış olup teorik yöntemlerle fullerenlerin kararlı olabileceklerini tahmin etti [25]. Şekil 1.4’de fullerenin yapısı gösterilmiştir.

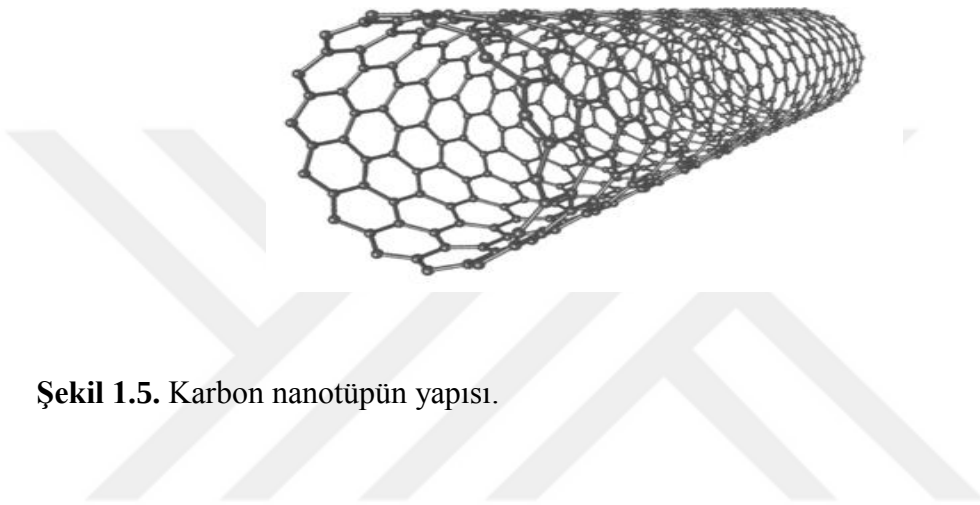


Şekil 1.4. Fulleren yapısı.

Grafitin buharlaştırılmasıyla elde edilen ve grafitin buharlaştırılması sırasında oluşan karbon yapıların %75 kadarını C_{60} atomlu yapılar, %23 kadarını C_{70} atomlu yapılar geri kalan kısmı ise karbon nanotüpler oluşturmaktadır. Mekanik ve elektronik özelliği en iyi bilinen ve en sağlam yapı C_{60} ’tır. C_{60} molekülünden başka C_{20} , C_{24} ve C_{82} gibi çok sayıda, başka fullerenler de vardır. Bu bileşikler, helyum atmosferi altında grafitin lazerle bozundurulması sonucu elde edilirler. Azot ve oksijen fulleren oluşumunu engellediğinden, elde edilen kurum (hava ile hidrokarbonların yanması sonucu) fulleren içermez [25].

1.2.4. Karbon Nanotüp

Nanometre ölçeğinde çapa sahip olan karbon nanotüpler, tek bir grafit tabakasının yani grafenin silindirik şeklinde kıvrılmasıyla oluşan yapılardır. Karbon nanotüpler farklı boyda, kalınlıkta, çok katmanlı ve pek çok farklı yapıya da sahiptir. Şekil 1.5’de karbon nanotüpün yapısı gösterilmiştir [26].



Şekil 1.5. Karbon nanotüpün yapısı.

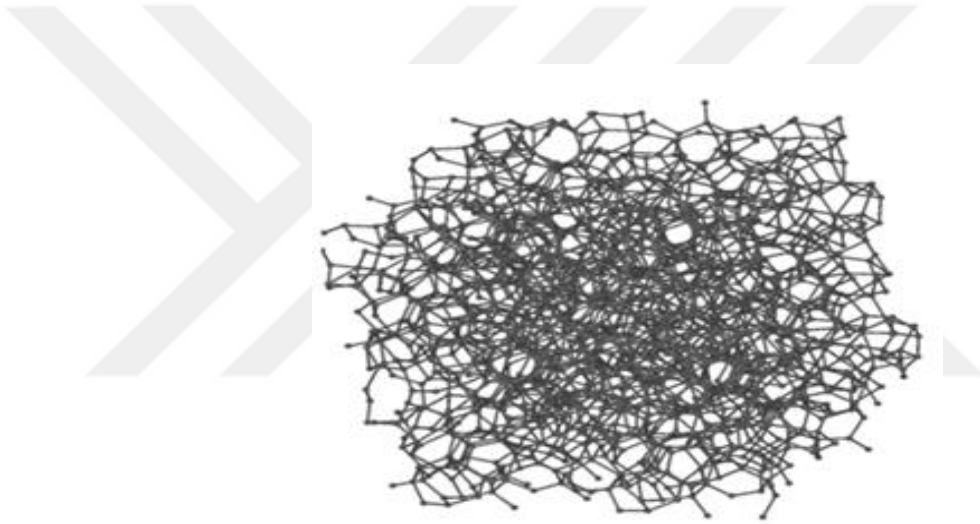
İlk kez karbon nanotüpler, 1991 yılında NEC çalışanı Sumio lijima tarafından ark buharlaştırma tekniği ile fullerelerin sentezinde katot üzerine biriken maddeler üzerinde çalışırken keşfedilmiştir [26, 27]. Önemli elektronik ve mekanik özelliklere sahip nano yapılardır. Enerji iletimi diğer iletkenlere göre fazladır. Karbon nanotüpleri oluşturmak için önce fullerener oluşturulur. Fullerener bulaştırılarak grafinler ayrıştırılır, sonra sarılarak bunlardan farklı özellikte karbon nanotüpler üretilir. Aynı grafit katmanlarından oluşmalarına rağmen elektriksel özellikleri, geometrilerine göre değişir, metal ve yarı iletken olabilirler. Çok esnek ve oldukça sağlamdırlar.

Karbon nanotüplerin uzunlukları ve çapları üretim yöntemlerine göre değişmekle birlikte çap uzunluk oranı 100 ile 1000 arasında değişmektedir [28]. Çok hafif olması, yüksek elastiklik modülüne sahip olması ve bilinen en dayanıklı fiber olması ihtimalleri, karbon nanotüplerin en önemli özelliklerindendir. Deneysel çalışmalar sonucu karbon nanotüplerin 1-1.8 TPa arasında elastik modülüne ve TEM-esaslı çekme ve eğme testleriyle de 0.8-1.50 GPa arasında çekme dayanımına sahip olduğu

anlaşılmaktadır [28]. Diğer yandan metalik nanotüplerin *gerilim yoğunlukları* gümüş gibi metallere kıyasla 1000 kat daha fazladır [29].

1.2.5. Amorf Karbon

Karbonun belirgin, kendine özgü bir kristal yapısı ya da biçimi olmayan yani atomların serbest dağılımda yerleştiği yapılara denir. Uluslararası Temel ve Uygulamalı Kimya Birliği tarafından amorf karbon için ‘Elmas Benzeri Karbon’ (DLC) olarak nitelendirilmektedir.



Şekil 1.6. Amorf karbonun yapısı.

Elmas benzeri karbon (DLC) filmler, belirli miktarlarda sp^3 hibritleşmesi yapmış karbon atomu içeren ve çok az miktarda hidrojen içerebilen sert, amorf film olarak da adlandırılırlar. İlk olarak bu film, 1971 yılında Aisenberg ve Chabot tarafından depozite edilip sınıflandırmıştır [30].

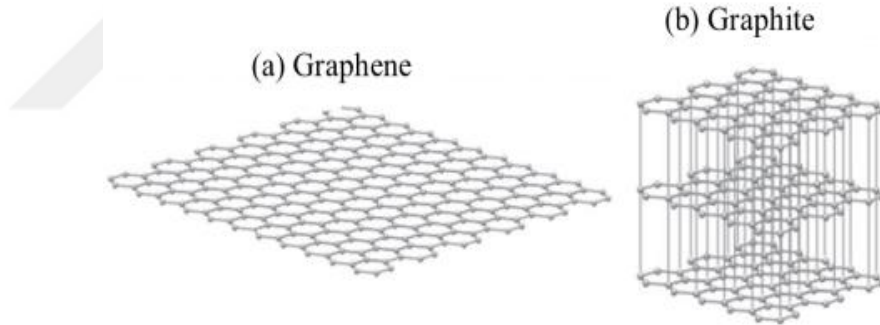
Genellikle düzensiz yapıda olduğundan atomlar birbirine %90 sp^3 ve %10 sp^2 şeklinde bağlanırlar. İlgi çekici mekanik özelliklerinin yanında oda sıcaklığında yarı iletken olan elmas benzeri amorf karbon filmler, önemli optik ve yüzey özelliklere sahiptir.

Bu özellikler, yapıya yani sp^3/sp^2 oranına ve hidrojen miktarına kuvvetli bir şekilde bağlıdır. Ayrıca kimyasal ve termal olarak kararlı bir malzeme olarak bilinmektedirler [31].

1.3. Grafen

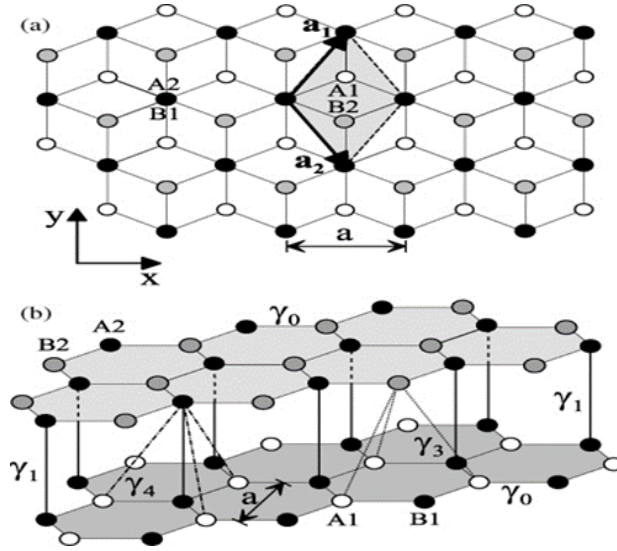
1.3.1. Grafenin Yapısı

Bilim dünyasında oldukça heyecan yaratan grafen, karbon atomlarının tek düzlemde altıgen yapıda dizilmesiyle oluşan iki boyutlu, bir atom kalınlığında bir yapıdır. Kurşun kalemilerin içindeki grafit, grafen tabakalarını üst üste binmesinde oluşmaktadır. Şekil 1.7’ de grafen ve grafitin yapısı gösterilmektedir.



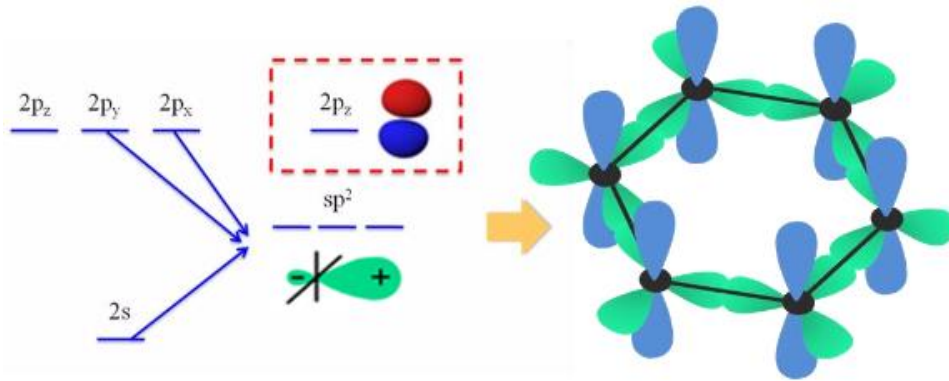
Şekil 1.7. a) Grafen, b) Grafit.

Grafenin atomik yapısı, en yaygın ve en kararlı dizilim olarak da bilinen Bernal istiflemesidir. Bernal istifleme, B düzlemindeki ikincil karbon örgüsündeki atomların üzerine, A düzlemindeki birincil karbon örgüsündeki boşlukların denk gelmesiyle oluşur. Arkasında üçüncü tabaka olarak tekrar A düzlemindeki karbon atomlarının gelmesiyle bu yapı tekrarlanır [32].



Şekil 1.8. Bernal istifleme (ABAB).

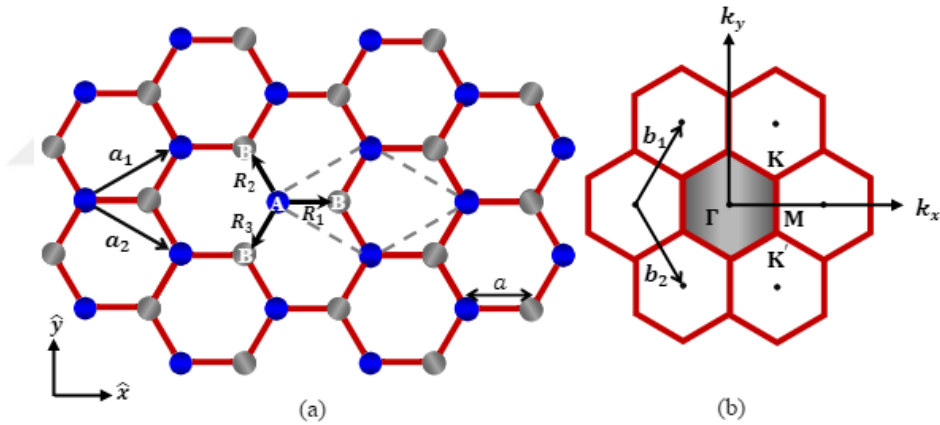
Grafen karbon atomları, üç değerli elektronu içinde 2s orbitali ile 2p orbitalleri arasında sp^2 melezleşmesiyle sonucu 1,42 Å ile ayrılmış olan karbon atomları arasında oluşan sigma bağlarıyla üçgensel düzlem yapı ortaya çıkar. Bunun sonucunda grafen, altıgen örgü yapısında oluşur. Grafendeki karbon atomlarının bir tane s iki tane p orbitallerinin bileşimi 120° açılı üç adet sp^2 melezleşmesi yaparken boşta kalan p_z orbitalleri de grafene elektronik özellikleri belirlemesinde yardımcı olduğundan sıra dışı özellik kazandırmaktadır [33]. Şekil 1.9’da grafenin sp^2 hibrit orbitali gösterilmektedir [34].



Şekil 1.9. Grafenin sp^2 hibrit orbitali.

Şekil 1.10.a'da grafenin gerçek uzaydaki düzlemsel bal peteği örgüsü top-çubuk modelini kullanılarak ifade edilmiştir. Burada toplar karbon atomlarını temsil ederken çubuklar ise karbon arasındaki sigma bağlarını simgelemektedir. Şekil 1.10.a'da A ve B olarak adlandırılan örgü noktalarının gruplandırılması sonucu, iki atomlu bir baz olarak tanımlanabilir. Bu iki örgü noktasının tüm örgü boyunca gruplandırılmasıyla altıgen örgü oluşmaktadır. Şekil 1.10.a'da kesikli çizgilerle gösterilen paralelkenar ise ilkel birim hücredir. Dolayısıyla grafenin ilkel birim hücresi iki karbon atomuna sahiptir. Bu örgünün ilkel öteleme vektörleri $\vec{a}_1$ ve $\vec{a}_2$ olup Eşitlik-1.1'deki gibi ifade edilmektedir [35, 36].

$$\vec{a}_1 = \left(\frac{3a}{2} \hat{x}, \frac{\sqrt{3}a}{2} \hat{y} \right), \quad \vec{a}_2 = \left(\frac{3a}{2} \hat{x}, -\frac{\sqrt{3}a}{2} \hat{y} \right) \quad (1.1)$$



Şekil 1.10. a) Grafenin bal peteği örgüsü ve ilkel birim hücresi, b) Grafenin ters örgüsü ve 1. Brillouin bölgesi.

Grafende her bir karbon atomu en yakın üç komşu atoma sahiptir. Herhangi bir A atomuyla en yakın üç komşusu olan B atomları arasındaki ayrılık vektörleri $\vec{R}_1$, $\vec{R}_2$ ve $\vec{R}_3$ 'tür [36]. Eşitlik-1.2' deki gibi ifade edilmektedir.

$$\vec{R}_1 = (a\hat{x}, 0)$$

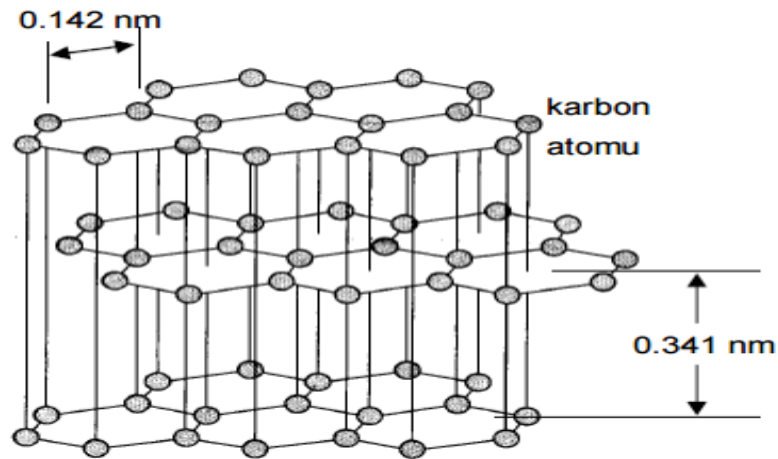
$$\vec{R}_2 = -\vec{a}_2 + \vec{R}_1 = \left(-\frac{3a}{2}\hat{x}, \frac{\sqrt{3}a}{2}\hat{y}\right)$$

$$\vec{R}_3 = -\vec{a}_1 + \vec{R}_1 = \left(-\frac{3a}{2}\hat{x}, -\frac{\sqrt{3}a}{2}\hat{y}\right) \quad (1.2)$$

Sekil 1.10.b’de grafenin ters örgüsü, gerçek uzaydaki örgüsüne göre 90° dönmüş halidir. Ayrıca sekil 1.10.b’de gri renklendirilmiş altıgen ise grafenin 1. Brillouin bölgesidir. Eşitlik- 1.3 ve 1.4’de grafenin ters örgü ilkel öteleme vektörü ile tanımlanmaktadır [36].

$$\vec{a}_1 \cdot \vec{b}_1 = 2\pi, \vec{a}_1 \cdot \vec{b}_2 = 0 \quad (1.3)$$

$$\vec{b}_1 = \left(\frac{2\pi}{3a}\hat{x}, \frac{2\pi}{\sqrt{3}a}\hat{y}\right), \vec{b}_2 = \left(\frac{2\pi}{3a}\hat{x}, -\frac{2\pi}{\sqrt{3}a}\hat{y}\right) \quad (1.4)$$



Şekil 1.11. Karbon-karbon arasındaki bağ uzunluluğu ve grafen tabakaları arasındaki mesafe.

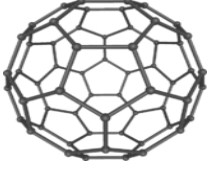
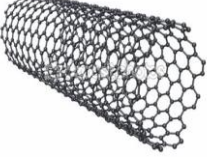
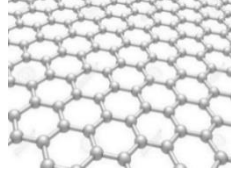
Şekil 1.11’de görüldüğü gibi grafen yapısından karbon-karbon bağ uzaklığı yaklaşık olarak 1.42 Å iken grafen tabakalarının üst üste gelmesi ile meydana gelen grafitte iki grafen tabakası arasındaki mesafe yaklaşık 3.35 Å’dur [37].

1.3.2. Grafenin Tarihçesi

İlk olarak 1930 yılında Landau ve Peierls grafeni, iki boyutlu kristalin yapısını termodinamik yasalarına bağlayarak açıkladılar [38]. Grafen deneysel olarak sentezlenmesi geç olsa da grafenin elektronik özelliklerini araştırılması 1946’lara kadar uzanmaktadır. İlk teorik referansı ise Wallace tarafından 1947 yılında [2] yapıldı. Grafen kelimesinin yerine "tek katmanlı yapı" ifadesini kullandığı çalışmasında grafenin enerji-bant yapısını inceledi. Ayrıca, tek tabakalı grafitin pi (π) bağlarına dair elektronik bant yapısı için analitik ifadesini sıkı bağlı model ile tanımladılar.

Linus Pauling 1957 yılında [39], grafenin elektronik yapısı ve özellikleri incelendi. 1962 yılında grafenin mikroskopik incelenmesi, Ulrich Hoffmann ve Hanns-Peter Boehm tarafından geçirmeli elektron mikroskopisi (TEM) kullanılarak yapılmıştır [40]. Grand Blakely ve arkadaşları tarafından 1970 yılında ilk kez tek tabakalı grafeni, rutenyum, rodyum ve nikel gibi metalik yüzeylerin üzerinde büyütülmüştür. Benzer şekilde, 1975 yılında ‘Epitaksiyel Grafen’, Van Bommel tarafından silisyum karbür (SiC) üzerinde büyütülmüştür. 1980 yılına kadar karbonun sadece üç temel formu olduğu sanılıyordu; elmas, grafit ve amorf karbon.

1985 yılında Kroto ve arkadaşları [41], futbol topu şekline benzeyen C₆₀ (fulleren) molekülünü keşfettiler. Grafit kristalini lazerle eritip buharlaştırdıkları sırada karbon atomlarında topaklar halinde ve farklı büyüklükte top biçimli kafes yapılar oluştuğunu fark ettiler. Daha sonrasında C₇₀ molekülünü keşfetmiş oldular ve fulleren ailesinin gelişmesine katkı sağlamış oldular. 1991 yılında Lijima tarafından [27] keşfedilen karbon nanotüpler, nanoteknoloji alanında hem temel araştırmalar ve hem de potansiyel uygulamalarda açısından önemli bir buluş olmuştur.

		
Fulleren (0D) [41, 42] Nobel Ödülü (1996)	Karbon Nanotube (1D) [27]	Grafen (2D) [1] Nobel Ödülü (2010)

Şekil 1.12. sp^2 orbital hibritleşmesinin üç farklı tipi olan fulleren, karbon nanotüp ve grafen.

Journal of Science’da yayınladığı basit bir çalışmada, zaman içinde çok önemli yöntemlerden biri haline gelen silikon tabakası (Silikon üzerine silisyum dioksit) üzerine birkaç tabakalı grafen kristalleri gözlendi ve üretildi [1]. Bu çalışmada ve sonraki çalışmaların da Novoselov ve arkadaşları birkaç katmanlı grafenin taşınması gereken özelliklerinin belirlenmesinde büyük katkı sağlamıştır. Daha sonra, iki boyutlu transferin gerçekleşmesine için izin veren bu teknik, büyük alanlı tek tabakalı grafen numuneler üretmek için dünyanın pek çok yerinde tekrarlanmıştır [43].

2010 yılında Andre Geim ve Konstantin Novoselov, grafen üzerine yaptıkları ‘üretim, izolasyonu ve karakterizasyon’ konulu çalışmaları ile Nobel Fizik ödülü almaya hak kazandılar. Geim ve Novoselov çok basit bir yöntem olan yapışkan bir selobanti ile grafit üzerine tekrar tekrar yapıştırıp kaldırarak birkaç ya da tek tabakalı grafen tabakasını ayırmayı başarmışlar ve izole etikleri bu grafen tabakasını optik bir mikroskop ile gözlemlemişlerdir [44-47].

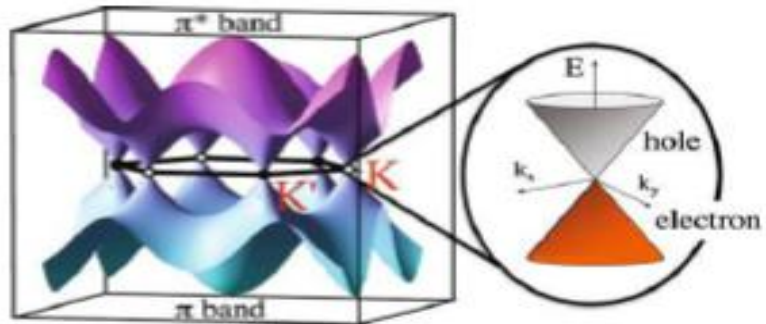
1.3.3. Grafenin Özellikleri

Grafen, karbon atomlarının bal peteği (hekzagonal) örgüsünü oluşturacak şekilde dizildiği ve bir atom kalınlığında ($\sim 1\text{\AA}$) iki olan boyutlu bir atomik kristaldir. 2004 yılından izole edilmesinden bu yana grafen, termal iletkenlik ve yüksek elektrikte, Kuantum Hall etkisine sahip, yarı metal veya sıfır band enerjili yarı iletken, saydam,

esnek, hafif ve çok kuvvetli gibi özelliklerinden dolayı, oldukça fazla kullanım alanına sahip olması onu bilimsel ve teknolojik alanda değerli hale getirmiştir [48]. Muazzam bir mekanik yapıya sahip olan grafenin yeryüzünde bilinen en dayanıklı malzemelerden biri olmasının sebebi, karbon atomları arasındaki sigma bandı ile bağlı olmasıdır. Ayrıca grafen 1.1 TPa young modülüne ve 125 GPa çekme mukavemetine [49] sahip olan, beraberinde en sert ve en güçlü malzeme olarak adlandırılır.

Grafen oldukça ince olduğu için, neredeyse bütün yönleriyle geçirgendir. Grafen veya birkaç grafenin optik geçirgenliği, görünür bölge aralığında (250-1200 nm) Xenon ışık kaynağı kullanılarak %97,7 olarak ölçüldü. n katmanlı grafen için tabaka sayısı artıkça geçirgenliğin azaldığı belirlendi [50]. 2 nm kalınlıkta grafen için geçirgenli % 95 daha yüksek iken, 10 nm kalınlıkta grafen için geçirgenlik % 70 daha yüksek olmaktadır [37].

Bir malzemenin elektriksel iletim özellikleri, enerji bant yapısındaki farklılıklara göre değişir. Grafende hekzagonal yapıdan dolayı, enerji-momentum ilişkisi birçok malzemeden farklıdır. Grafende iletim ve değerlik bantları tek bir noktada çakışır. Daha önemlisi bu bantlar birbirine yaklaştıkça enerji davranışları doğrusal olur ve enerji bantları bir koni (Dirac konisi) oluşturur. Bu koniler arasında herhangi bir boşluk olmadığı için **tek tabaka grafen sıfır-boşluk yarıiletken** olarak isimlendirilmektedir.



Şekil 1.13. Tek tabakalı grafenin elektronik band yapısı.

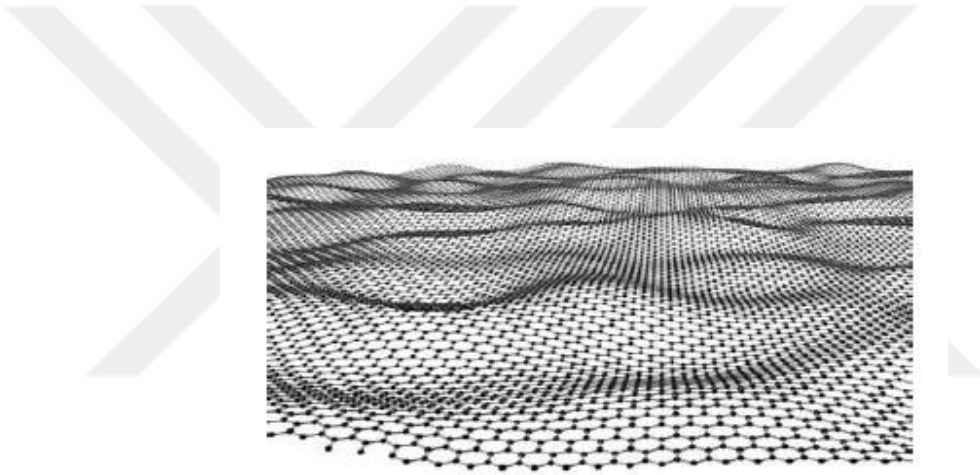
Görelî olmayan elektronların boşluktaki hareketi için enerji momentum ilişkisi $E=p^2/2m$ şeklinde verilmektedir. Grafen tabakasındaki elektronların davranışı, Dirac denklemi ($E = \hbar k/v_f$) ile ifade edilen enerji momentum arasındaki doğrusal bağıntıyı desteklemektedir ve artı ve eksi işaret grafenin iki konisi veya band yapısı olarak bilinmektedir. Bu bağlantı, nötrino gibi kütsüz rölativistik parçacıkların dağılım bağıntısı ile aynıdır ve yalnızca düşük enerjilerde geçerli olan bu özel durum, Dirac fermiyonlarının grafen içinde ışık hızından yaklaşık 300 kat daha yavaş 10^6 m/s² hızla hareket etmesi hariç, kütsüz fotonlar için Kuantum Elektrodinamigini (KED) gözler önüne serer. Bu sebeple KED'nin bütün beklenmedik özellikleri daha düşük hızlarla grafen tabakası içinde görülmektedir [51-53]. Bu enerji-momentum ilişkisindeki farklılık grafen elektronlarının farklı fiziğinden kaynaklanmaktadır.

Günümüz elektronik teknolojisinde grafenin yarı iletken amaçlı kullanılabilmesi için yasak enerji aralığının sahip olması kritik bir önem taşımaktadır. Bu yüzden grafen band aralığı kazandırmak için grafen iki tabakalı hale getirebilir. Kimyasal olarak katkılama, grafene mekanik gerilme uygulamayla da yasak enerji aralığı değiştirilebilir. Grafenin, sıfır-boşlukta yarı iletken olmasından düşük enerjili elektronik uyarımlar, Dirac fermiyonları aracılığıyla tanımlanır [54]. Ayrıca grafenin band yapısı, Brillouin bölgesindeki simetri noktaları incelenerek anlaşılabilir [55, 56]. Grafen sıradan yarı iletkenlerden de farklıdır. Grafenin band yapısını hesaplamak için sıkı bağlanma metodu kullanıldı. Grafenin band yapısı ilk olarak 1947 yılında Wallace tarafından hesaplandı [2]. Grafenden oluşturulan malzemelerin elektronik özellikleri, grafenin tabakasına bağlı olduğu ve ayrıca tabaka sayısı kontrol edilerek özelliklerin de değişebileceği vurgulanmıştır. Bu yüzden çok tabakalı grafenin metalik iletken olmasına karşın tek tabakalı grafen bir yarı iletken olduğu belirtilmiştir [57].

Grafenin yapısında yer alan elektronların kütsüz rölativistik parçacıklar gibi davranması sonucu bir takım olağandışı kuantum etkilerinin gözlenmesinin [58, 59] yanı sıra oda sıcaklığında 25.000 cm²/Vs elektron mobilitesi [60] ve yaklaşık 2675 m²/g'lik geniş yüzey alana sahiptir [35, 61]. Grafenin termal iletkenliği, elmadan üç kat daha yüksek olup yaklaşık 5x10³ W/mK değerindedir [4]. Ayrıca grafen mükemmel iletken bakırdan bile daha yüksek termal iletkenliğe sahiptir. Yüksek termal iletimi ve yüksek

yüzey alana sahip olan grafen, verimli ısı dağılım malzemesi için de aday olur. Tek katmanlı grafenin termal iletkenliği Mikro-Raman Spektroskopisi ile test edilmektedir.

Grafenin umut verici ve en ilgi çekici özelliğinden biri tartışmasız yüksek elektron taşıma kabiliyetinin elektronik araçlarda kullanımıdır. Grafen de her karbon atomu 3 tane komşu karbon atomuyla σ (sigma) bağı yaparken, $2p_z$ orbitaliyle de π bağı yapar. p_z orbitalinden kaynaklanan dekolize π elektronları sayesinde $15\,000\text{ cm}^2/\text{Vs}$ (ilginçtir ki saf askılı grafen için $20000\text{ cm}^2/\text{Vs}$ teorideki tahmin ile karşılaştırılabilir) gibi yüksek bir elektron taşıma kabiliyetine sahip olurlar [60]. Günümüzün elektronik cihazlarının çoğunun temelini oluşturan yüksek elektron taşıma kabiliyeti, silikondan ($\sim 1400\text{ cm}^2/\text{Vs}$) [4] çok daha yüksektir.



Şekil 1.14. Grafenin dalgalı yapısı.

Son yıllarda yapılan bilimsel çalışmalarda grafenin kendi içinde dalgalı bir yapıya sahip olduğu anlaşılmıştır. Şekil 1.14’de grafenin dalgalı yapısı gösterilmektedir. Karbon allotropları yapay yolla sentezlenirken elmas ve grafit doğada serbest olarak bulunabilmektedir. Termodinamiksel hesaplamalara göre grafit, elmastan daha kararlı olmaktadır. Grafenin kararlı yapısının altında yatan sebep yüzeye dik termal dalgalanmalar olduğu düşünülmektedir. Bu yapı grafene esneklik kazandırırken bir taraftan da mekanik özelliklerine katkı sağlamaktadır. Grafenin hem dalgalı olması hem de iki boyutlu olmasının sonucu olarak yüzey alanı oldukça fazladır [35, 61]. Yüzey alanının fazla olması hem elektrokimyasal uygulamalarda hem de adsorpsiyon

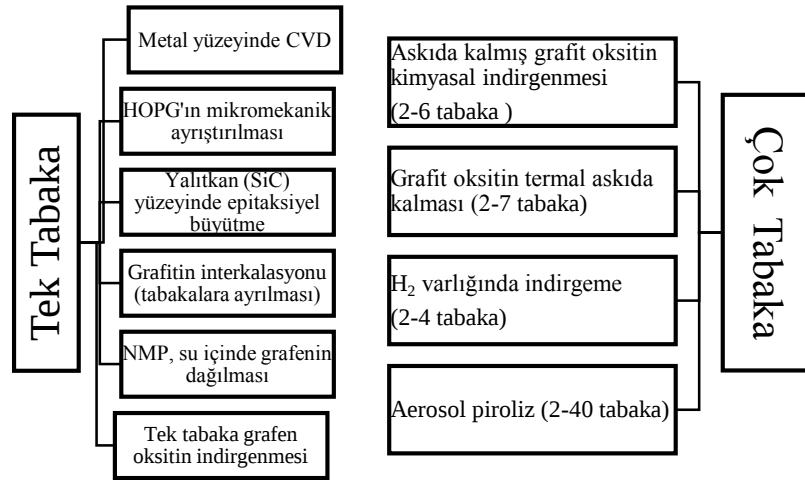
yoluyla ayırma yöntemlerinde uygulanabilirliği artırarak popüler araştırma konusu olmuştur.

Çizelge 1.2. Grafenin bazı özellikleri

GFAFENİN ÖZELLİKLERİ	
Mekanik Özellikleri	
✓ Yüksek Young Modülü (1 TPa) ✓ En esnek malzemeden biridir.	
Elektriksel Özellikleri	
✓ Yüksek elektrik mobilitesi	
Malzeme	Oda sıcaklığında mobilitesi (cm/Vs)
Silikon	$1.4 \cdot 10^3$
InSb	$7.7 \cdot 10^4$
Grafen	$2 \cdot 10^5$
✓ Kuantum hal etkisi ✓ Oda sıcaklığında ambipolar elektrik alan etkisi ($6 \cdot 10^{12}$)	
Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri	
✓ Yüksek yüzey alanı ($> 2600 \text{ m}^2/\text{g}$) ✓ Yüksek optik saydamlığı ($\approx \% 97,7$) ✓ Yüksek termal iletkenlik (5300 W/mK) ✓ Grafen çeşitli atom ve molekülleri absorbe edebilir ve ayrıştırabilir. ✓ Dünyadaki en ince malzeme olan sadece 0,34 nm kalınlığındadır ✓ En küçük helyumdan bile geçirimsizdir.	

1.4. Grafenin Üretim Yöntemleri

Grafenin hem kullanım alanı hem de sentezleme yöntemleri konusundaki araştırmalar gün geçtikçe artarak devam etmektedir. Grafeni hazırlamak için birincil stratejiler şunlardır: katı faz yöntemi, sıvı faz yöntemi ve gaz faz yöntemi. *Katı faz yöntemi*: mekanikse ayrıştırma yöntemi, epitaksiyel büyütme gibi katı fazda tedarik sağlatılan karbon kaynağı ile birlikte gerçekleştirilir. Bu metotlar, diğer metotlar ile karşılaştırıldığında daha düşük maliyetten ziyade, yüksek kaliteli grafenler hazırlanabilmektedir. *Sıvı faz yöntemi*: sentez süreci çoğunlukla (yükseltgenme-indirgenme, genleşme ve doğrudan sentez gibi) çözücülerin içinde gerçekleşir. Kimyasal tepkimelerin çoğu sıvı fazda oluşur. Sıvı faz yöntemi, yüksek üretimli ve oldukça düşük maliyetli birlikte redoks, ultrasonik dağılım, organik sentez vs. içine almaktadır. *Gaz faz yöntemi*: kimyasal buhar biriktirme, ark deşarjı, alev ve plazma destekli (flame and plasma enhanced) vs. gibi gaz veya plazma halindeki sentezdir. Kısacası gaz fazında malzemeleri şekillendirme olarak düşünülebilir ve gaz fazında yapılan işlemlerin enerji gideri düşük olmaktadır. Gaz faz yönteminde, grafen filminin üretim miktarı için uygun ve bir dereceye kadar grafenin yapısını kontrol etmek de kolaydır [62]. Karbon nanotüp elde etmek için en uygun yöntem gaz fazı yöntemidir. Literatürü incelediğimizde grafen sentezi için birçok yöntem geliştirildiği görülmektedir. Şekil 1.15’de gösterildiği gibi önerilen grafen sentezi ile ilgili yöntemler istenen tabaka sayısına bağlı olarak değişebilmektedir [63].



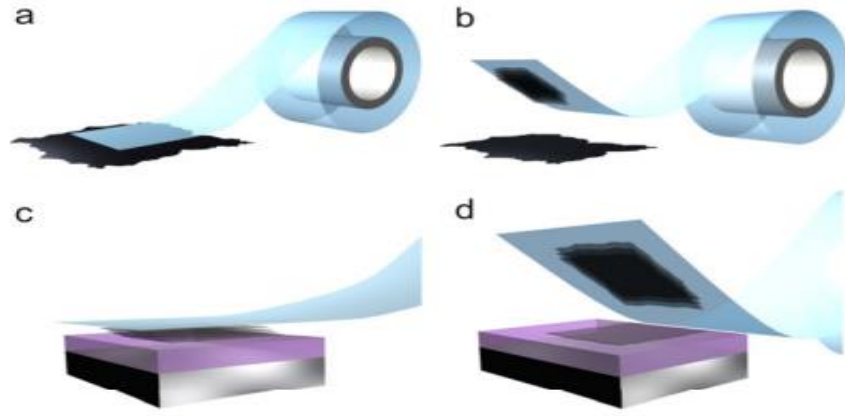
Şekil 1.15. Grafen sentezinde kullanılan yöntemlerin şematik gösterimi.

1.4.1. Mekaniksel Ayırıştırma Yöntemi

Mekaniksel ayırıştırma yöntemi diğer adıyla katman ayırma yöntemi, grafeni hazırlamak için kullanılan ilk orijinal yöntemlerden birisidir. 1960 yılında Fernandez-Moran, katman ayırma yöntemi ile grafit kristalinin 5 nm kadar incelikte (yaklaşık olarak 15 tabakaya denk gelen) milimetre ölçüsünde grafen tabakaları elde edilebileceğini savunmuştur. Bu sonuçlara göre elektron mikroskopunda örneği hazırlamak için standart bir yöntemle grafit tabaka sayısının belirlenebileceğini fakat tek atom kalınlığında bir tabakanın izole edilmesinin oldukça zor olduğunu ifade etmiştir.

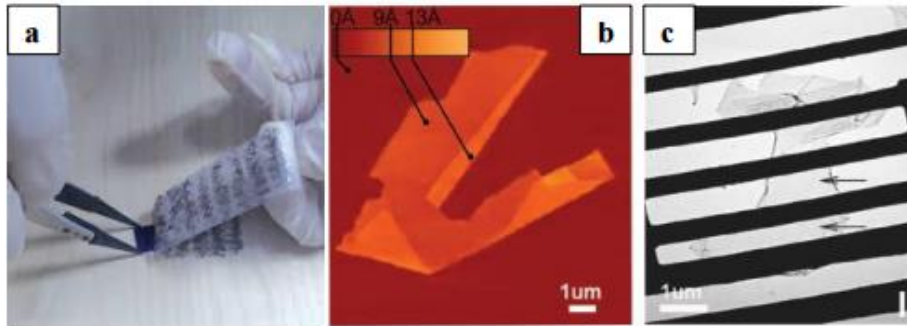
Grafit, grafen tabakalarının paketlenmiş şekilde Van der Waals bağları ile birbirine bağlanmış olarak bulunduğu halidir [64]. Grafitin iç tabakalarındaki Van der Waals etkileşimi enerjinin yaklaşık 2 eV/nm^2 olduğu düşünülürse grafiti ayırştırmak için uygulaması gereken kuvvet şiddetini yaklaşık $300 \text{ nN/}\mu\text{m}^2$ olması gerekir. Sonuç olarak yüksek saflıkta grafit kullanarak aradaki zayıf bağların kırılmasıyla grafit ham maddesi olan grafenler elde edilmektedir [65].

2004'da ilk kez Novoselov ve Geim bu yöntemle yapışkan bandı 12 kez yapıştırıp kaldırma sonucunda 100 mikrometre kadar kalınlıkta grafit tabakalarına ayırmayı başarmıştır [1]. Ayrıca bant üzerindeki grafen veya grafit parçalarını ince film optik mikroskopuyla incelendikten sonra, bant üzerine baskı yapılmasıyla temiz bir alttaş yüzeyine transferinin sağlanabileceğini belirtmişlerdir.



Şekil 1.16. İki boyutlu kristalin mekaniksel ayrıştırma yöntemi, a) İki boyutlu kristal tabakaların üzerine yapışkan bant bastırılması, b) Birkaç kez üstüne yapışkan bant ile tekrarlanması, c) Tabakalara ayrılmış halde bulunan banttardan seçilerek bir alttaşın yüzeyine bastırılması, d) Soyulma işleminden sonra alt tabakada alttaşın üzerinde kalan görüntüsü.

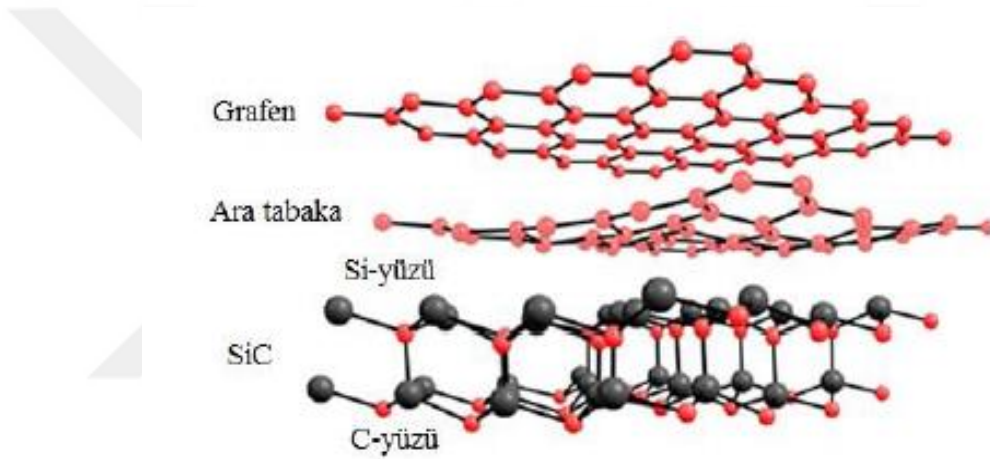
Bu yöntem ile geniş yüzey alanına sahip ve oldukça kaliteli birkaç atom inceliğinde grafen tabakaları üretmek mümkün olmaktadır fakat yöntem büyük miktarlarda üretim gerçekleştirmeye imkân vermemektedir [66, 67]. Bunun dışında yapısal bozuklukluk oranı diğer yöntemlere göre daha az olmasına rağmen, üretilen tabakanın genişliği ve inceliği kontrol altında kabul edilememektedir [68]. Şekil 1.17.a’da mekaniksel ayrıştırma yöntemini kullanarak grafenin görüntüsü, b) ve c)’de grafen tabakalarına halinde ayrılmış AFM ve TEM görüntüleri gösterilmiştir.



Şekil 1.17. a) Mekaniksel ayrıştırma yöntemini kullanarak grafenin görüntüsü, b) ve c) Grafen tabakalarına ayrılmış AFM ve TEM görüntüleri.

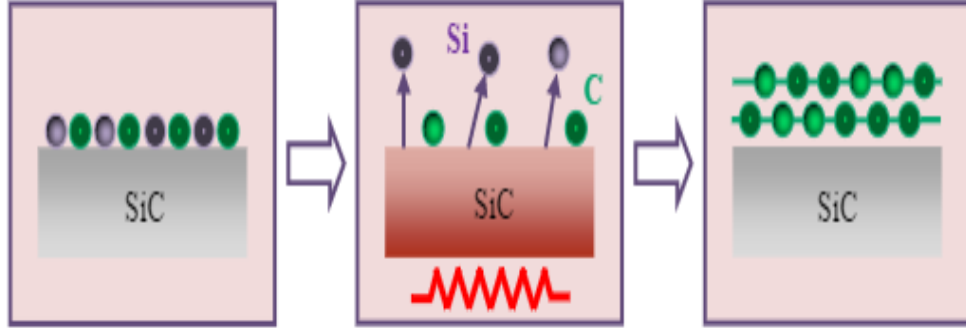
1.4.2. Epitaksiyel Büyütme

Grafen senteziyle ilgili yöntemlerden birisi de epitaksiyel büyütme yöntemidir. Tek kristal SiC'un grafitlenmesi ve metal alttaşların üzerine büyütülmesiyle elde edilmektedir. 1970 yılında grafenin katı altaş yüzeyine doğrudan büyütülmesi olarak bilinmekteydi ve iki farklı mekanizma ile gerçekleşebileceği fark edilmiştir. Birincisi, karbürlerin ısı ile bozulması diğeri ise hidrokarbonların kimyasal buhar depolama yöntemi ile metalik veya metal karbür altaş yüzeyinde grafenlerin epitaksiyel büyütülmesidir.



Şekil 1.18. SiC'den grafen eldesinin görüntüsü.

Bu yöntemde büyütme şartlarına vakum altında yaklaşık 1150-2000 °C arasında silisyum karbür ısı ile işleme tabi tutulduğunda silisyum atomlarının süblimleşmesi sonucunda yüzeyde karbon bölgesi kalır. Özellikle süblimleşmesi sırasından dikkatli bir şekilde kontrol edilmeli SiC tabakası yüzeyinde çok ince grafen oluşumuna imkân sağlar. Uygun yüksek sıcaklıklarda bu bölgelerin yeniden düzenlenmesiyle ile *grafitlenmeler* gözlemlenir. Şekil 1.19'da SiC bileşiğinin yüksek sıcaklıkta bozulması yöntemi ile grafen sentezinin şematik gösterimli verilmiştir [69].



Şekil 1.19. SiC bileşiğinin yüksek sıcaklıkta bozulması yöntemi ile grafen sentezinin şematik gösterimi.

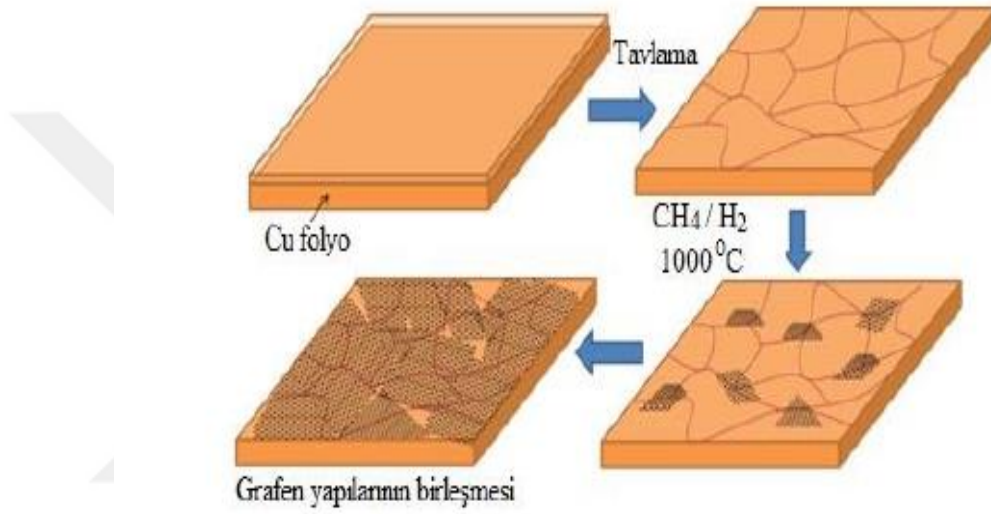
Emstev ve arkadaşları [61], SiC bileşiğin ısıtılması için ultra yüksek vakum yerine, atmosferik basınç değerine yakın olan argon atmosferi (900 mbar) kullanmaları, sentezlenen grafen filmlerinde mobilitasını artırmıştır. Ultra yüksek vakumda argon atmosferinde 1500°C’de silisyumun süblimleşmesi meydana geldiği için çok daha yüksek tavlama sıcaklığında (1650°C) grafenin kalitesinin artmasına sebep olmuştur. Bu yöntemle elde edilen büyük ölçekli tek tabaka grafen yaklaşık 1013 cm⁻² taşıma yük yoğunluğu için 27 K’de 2000 cm²/Vs mobilitasına sahiptir.

Düşük enerjili elektron mikroskobu çalışmaları ile karbon tabakasının, grafit yapısında olduğu belirlenmiş ve bu yöntemin grafen sentezlemek için kullanılabileceği öngörülmüştür. Fakat bu yöntem ile sentezlenen grafen filmler, aygıt yapımında kullanılabilecek düzeye ulaşamamıştır. Çünkü bu yöntem ultra yüksek vakum gerektirdiği için pahalıdır ve işlemler sırasında yüksek sıcaklıklar kullanıldığı için reaksiyon kontrolünü sağlamak oldukça zordur.

1.4.3. Kimyasal Buhar Biriktirme (CVD)

Grafen üretimi için birçok yöntem bulunmuş olsa da verimli, oldukça kaliteli ve tekrarlanabilir bir üretim yöntemi olduğu için kimyasal buhar biriktirme metodu (CVD) yaygın olarak kullanılmaktadır [35]. Ancak üretim için gerekli olan ekipmanlar

diğer yöntemlere göre oldukça maliyetlidir. Bu yöntem ile tek tabakalı grafit yani grafen, uygun metal bakır (Cu) [4], rutenyum (Ru) [62], iridyum (Ir) [63], nikel (Ni) [64], platin (Pt) [65] vs. yüzeyler üzerinde büyütülür. Kimyasal buhar biriktirme yönteminde, karbon kaynağı olarak genellikle metan, etan veya asitelen gazları kullanılmaktadır. Ayrıca düşük molekül ağırlığına sahip hidrokarbonlar kullanılmaktadır [66].



Şekil 1.20. CVD yöntemi ile grafen tabakaların üretimi.

Yöntem temel olarak, Şekil 1.20’de gösterildiği gibi alttaş olarak seçilen metalin bir yüksek sıcaklık fırınında ısıtılarak tavllanması esasına dayanır. Bu süreçte metal alttaşın atomik düzeyde temizlenmesi ve tanecik büyüklüğünün artması gerekir. Metalin tavlamasından sonra, gaz taşıyıcı bir sistem aracılığıyla, karbon içeren gaz alttaş üzerine gönderilir. Gönderilen gazın yaklaşık 900 °C ile 1100 °C gibi yüksek sıcaklıklarda ayrışmasıyla oluşan karbon atomları, metal alttaş yüzeyine çöker ve altıgen halkalar şeklinde büyümesi sonucunda grafenlerin oluştuğu görülür.

Alttaş olarak kullanılan metal, hem hidrokarbonların ayrışmasını hem de grafenin üzerinde çekirdeklenmeyi sağlayarak bir katalizör görevini görmektedir [68].

Kimyasal buharla biriktirme yönteminde en çok tercih edilen metal alttaş bakır'dır. Çünkü bakırın aşındırılması kolay ve ucuz olup grafen ile etkileşimi olarak fiziksel mümkündür. İridyumun temel özelliklerinden dolayı aşındırılması zor iken diğer metal alttaş olan nikel ve rutenyum'un aşındırması daha kolaydır. Ayrıca nikel ve bakır karşılaştırıldığında, rutenyum ve iridyuma göre büyük hacimli üretim için maliyeti oldukça düşüktür.

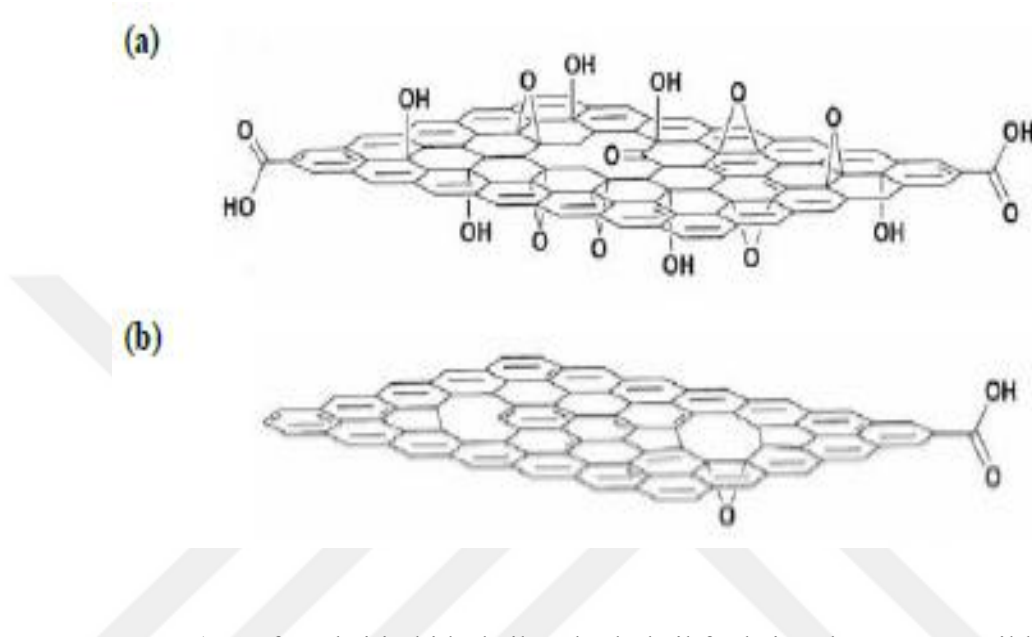
1.4.4. Kimyasal Ayrıştırma Yöntemi

İlk sentezleme yöntemlerinden biri olan kimyasal ayrıştırma yöntemi, grafitin grafit oksit olarak yükseltgenmesi daha sonrasında ise hidrazin veya DMF gibi kuvvetli indirgeyici ajanlar ile grafen tabakalarına indirgemesiyle oluşur. Bu yöntemde iki temel avantaj ön plana çıkmaktadır. Birincisi, grafenin kimyasal yoldan hazırlanması diğer yöntemlere göre daha fazla miktarda üretim imkânı sağlamaktadır [68]. Diğeri ise üretilen grafitin hidrofilik olması edeniyle sabit çözeltiler hazırlanabilir olmasıdır.

İlk olarak Brodie [70] tarafından ardından Staudenmaier [71, 72] ve Hummers [73] tarafından farklı yöntemlerle sentezleme yapılmıştır. 1860 yılında ilk olarak grafen oksit sentezi Brodie tarafından, grafit tozunun nitrik asit ve potasyum nitrat karışımının etkileşmesiyle grafen oksit sentezini gerçekleştirmiştir. Malzemeyi karakterize ettiğinde başlangıçta % 96 karbon içeren grafit deneyin sonunda, yeni oluşan grafit oksitte % 38'inin oksijen, % 2'sinin hidrojen ve geri kalanın % 60'ının karbon olduğunu tespit etmiştir. Bunun sonucunda grafitin oksitlenebilir olduğu anlaşılmıştır [70]. 1898 yılında Steudenmaier tarafından [71, 72] reaksiyon üzerinde birkaç değişiklik yaparak potasyum klorat (KClO_3) eklemiş ve konsantre sülfürik asit (H_2SO_4) yerine nitrik asit buharı kullanarak bu yöntemi gerçekleştirmiştir. Brodie farklı olarak sülfürik asit (H_2SO_4) ekleyerek asitliği artırmıştır. Bu küçük değişiklikle daha pratik olmuş ve tek bir reaksiyon ile daha çok grafen oksit üretimi sağlanmıştır.

Literatürde en çok bilinen yöntem 1958 yılında Hummers ve Offmeman tarafından bulunan hummers yönteminde, konsantre sülfürik asit (H_2SO_4), sodyum nitrat (NaNO_3) ve potasyum permanganat (KMnO_4) ile grafit muamele görmüştür [73]. Bu

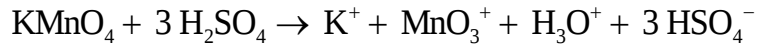
yöntem ile grafitin, grafit oksit ile yükseltgenmesi ve oluşan grafen oksit tabakaların üzerinde bulunan fonksiyonel grupların hidrazin ile indirgenmesi sonucu grafen elde edilir. Şekil 1.21’de grafen oksit ve indirgenmiş grafen oksitin yapısı gösterilmiştir [74].



Şekil 1.21. a) Grafen oksitin hidroksil ve karboksil fonksiyonlarının gösterildiği yapı modeli, b) İndirgenmiş grafen oksit yapısı.

Hummers metodunda kullanılan potasyum permangana (KMnO_4) yaygın olarak kullanılan bir oksidanttır ama gerçekte aktif bir dimangan hepta oksittir [75]. Sülfürik asit (H_2SO_4) ile potasyum permanganat (KMnO_4) reaksiyonu sonucunda koyu kırmızı bir renk oluşur. Ayrıca organik maddelerin etkileştirildiğinde veya yaklaşık 55°C ’den daha yüksek sıcaklıklarda ısıtıldıklarında patlayıcı oldukları bilinmektedir.

Trömel ve Russ tarafından önerilen; doymamış çift bağlarının seçici olarak oksitlenmesinden Mn_2O_7 ’nin kullanılabileceği savunmuşlardır. Bu süreç oksidasyon aşamasında meydana gelen reaksiyonu veya grafitin oksitlenme aşamasında oluşan yapıları aydınlatmak amacıyla oldukça önemlidir. Eşitlik-1.5’de KMnO_4 ve H_2SO_4 arasındaki reaksiyon aşağıda gösterilmiştir [76].



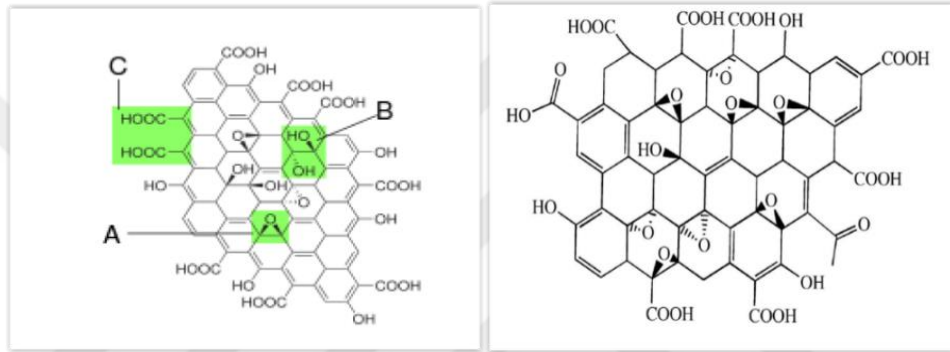
Modifiye Hummer metodunun ilk basamağında ise konsantre sülfürik asit (H_2SO_4), potasyum persülfat (P_2O_5) ve difosfor pentaoksit ($\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$) çözeltisi grafitte eklenir ve oluşan çözeltiye yıkama ve filtreleme işlemi uygulanır. Ardından sıcaklık kontrolü altında sülfürik asit (H_2SO_4), potasyum permanganat (KMnO_4), damıtılmış su ve %30 H_2O_2 eklenir. Devamında ise HCl katılır ve çözelti sarı-kahverengi bir görünüm alır. Bunun sonucunda grafit oksit elde edilir [74]. 2013 yılında Chen ve arkadaşları tarafından Geliştirilmiş hummers metodu geliştirilmiştir. Bu yöntemde kullanılan derişik sülfürik asit yerine sülfürik asit/fosforik asit karışımının kullanılmasının daha sağlıklı olacağı iddiasını ortaya attılar ve bu iddialarını kanıtladılar [77]. Çizelge 1.3’de grafit oksit sentezinde kullanılan çeşitli metotlar aşağıda verilmektedir.

Çizelge 1.3. Grafit oksidasyonu ile GO elde etme yöntemleri.

Yöntem	Brodie	Staundenmaier	Hummers	Modifiye Hummers
Oksidantlar	HNO_3 KClO_3	KClO_3 HNO_3 H_2SO_4	NaNO_3 H_2SO_4 KMnO_4	On oksidasyon: $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$, P_2O_5 , H_2SO_4 Oksidasyon: H_2SO_4 , KMnO_4
Reaksiyon süresi	3-4 gün	1-2 gün	2 saat	Ön oksidayson: 6 saat Oksidasyon: 2 saat
C/O oranı	2.16	1.85	2.25	1.3

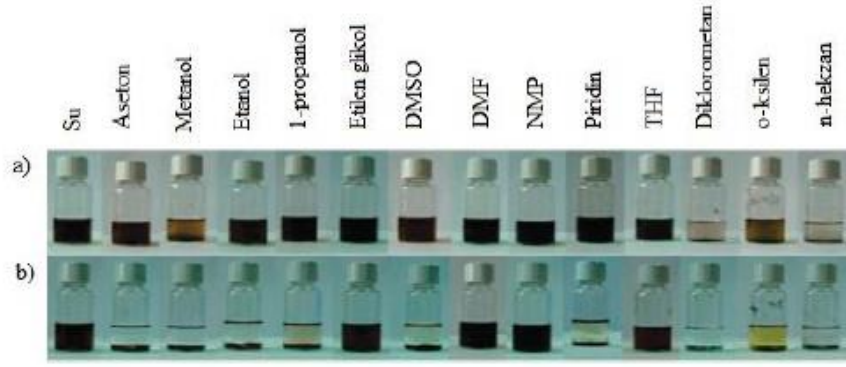
Zaman içerisinde küçük değişiklikler yapılsa da bu üç metot grafit oksit hazırlamak için en temel ve en çok tercih edilen metot haline gelmiştir. Bu üç farklı deneyin aynı zamanda oksidasyon seviyesini, kullanılan oksidantların yanı sıra reaksiyon şartlarını ve kullanılan grafit kaynağına bağlı olarak varyasyonları gösterdiği kanıtlanmıştır

[75]. Kimyasal ayrıştırma yönteminde grafen üretimi iki aşamalı olarak gerçekleşir. Bu yöntem de grafit konsantre sülfürik asit içerisinde oksitleyici olan potasyum permanaganat vs. gibi maddeler ile muamele edilerek *grafit oksit* sentezlenir. Grafit oksitin taban düzleminde oksijen içeren hidroksi ve epoksi grupları sp^3 hibritleşmesi yaparken; düzlem kenarlarında ise oksijen içeren karbonil ve karboksil grupları da sp^2 hibritleşmesi yapmışlardır. Bu fonksiyonel grupların varlığında grafit oksit grafitin aksine suda kolaylıkla tabakalarına ayrılır. Oluşan bu yapıya “*Grafen Oksit*” denir [50]. Şekil 1.22’de grafit oksit ve grafen oksit molekül yapısı gösterilmektedir.



Şekil 1.22. a) Grafit oksitin molekül yapısı, b) Grafen oksitin molekül yapısı.

Grafit oksitin su çözücüsünün içerisinde tek tabaka halinde dağılmasıyla oluşan grafen oksit çözeltisi koloidal haldedir ve bu şekilde uzun süre kararlı halde kalabilmektedir. Grafen oksit ve grafit oksit yüzey yapıları farklı olsa da benzer kimyasal özellikler göstermektedirler.



Şekil 1.23. Grafit oksitin farklı çözücülerde çözünmesi, a) Bir saat sonik banyoda bekletilmiş karışımlar, b) Sonik banyo sonrasında 3 hafta bekletilen karışım.

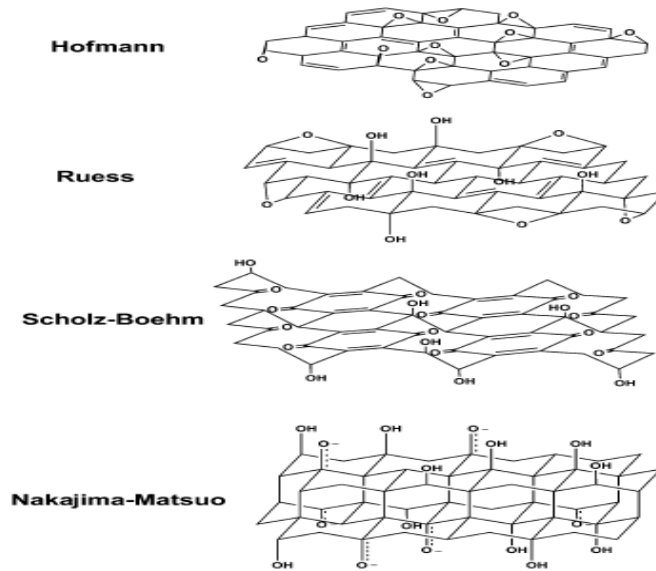
Literatürden grafit oksitin süspansiyon oluşturabileceği çözücüler detaylı olarak araştırıldı [83,79]. Buna göre grafit oksitin ilk aşaması ve üç hafta bekletildikten sonraki süspansiyonları oluşturmaları gözlemlenmiştir. Grafit oksitin kararlılıkla süspansiyon oluşturduğu kimyasal çözücüler şunlardır; etilen glikol, DMF, THF, aseton gibi organik çözücüler ve sudur. Diğer organik çözücüler, uygulaması oldukça güç ve toksin özelliğinden dolayı fazla tercih edilmemektedir. Ayrıca grafit oksitin kimyasal çözücülerde dağılıbilirliği yaklaşık 1-4 mg/ml'dir.

1.5. Grafen Oksit

1.5.1. Grafen Oksitin Yapısı ve Özellikleri

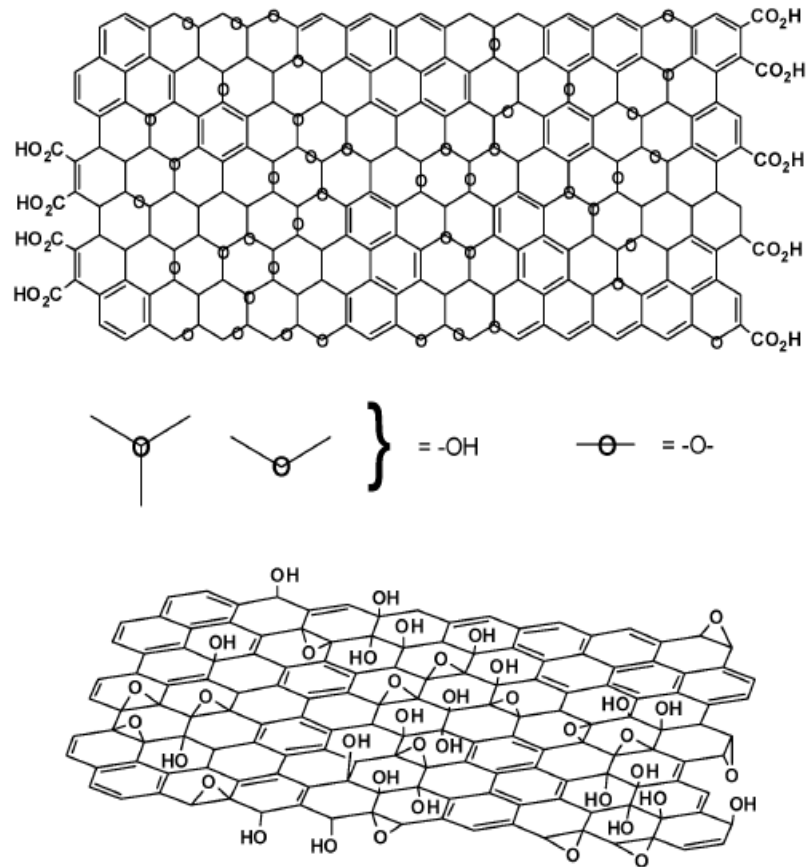
Muhteşem yapısı ve ilgi çekici özellikleri sahip olan grafenin türevlerinin de hem nitelik hem de yüksek verimliliğe sahip olduğu bilinmektedir. Ayrıca grafenin ihtiyacını karşılayabilmek için birçok bilim adamı grafenin türevlerini çeşitli yöntemlerle elde etmeye başladılar. Literatürdeki ilk çalışmalarda grafitik oksit veya grafitik asit olarak adlandırılan grafit oksit (GO), grafitin güçlü oksitleyiciler ile sentezlenmesi yani farklı oranlarda hidrojen, oksijen ve karbon içeren bir birleşik olarak tanımlanmaktadır.

Literatür araştırmalarına göre grafit sentezinde kullanılan grafitin türüne, grafit tozunun parçacık boyutuna ve sentezleme metotlarına bağlı olarak grafit oksitin stokiyometrisi değişmektedir. Bu sebepten dolayı grafit oksitin yapısı ile ilgili farklı modeller önerilmiştir. Şekil 1.24’de grafit oksitin önerilen birkaç yapısı gösterilmiştir [78].



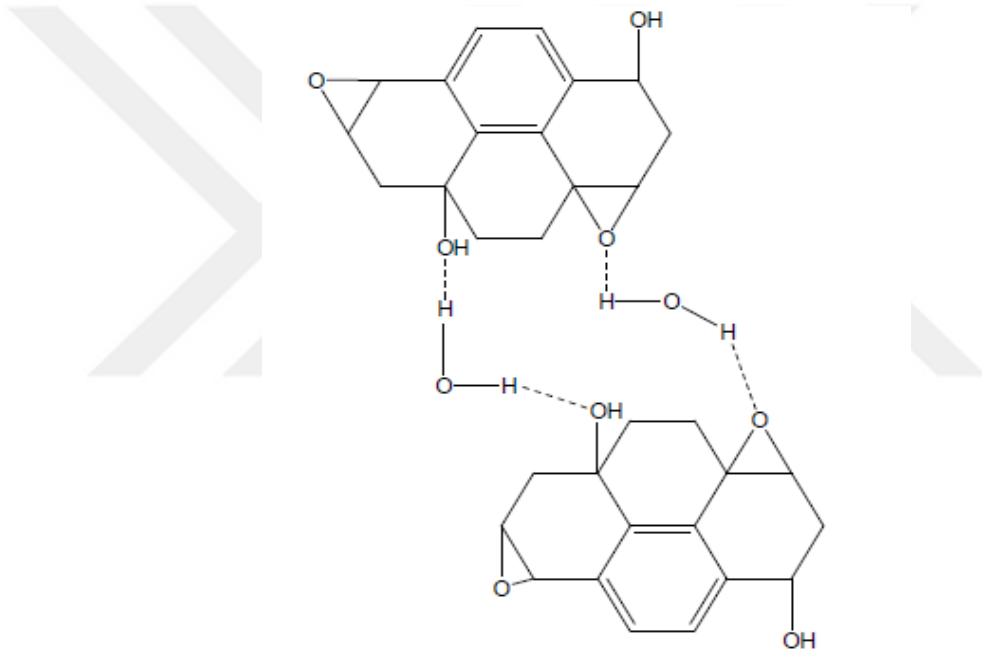
Şekil 1.24. Grafit oksitin önerilen yapısı: a) Hofmann, b) Ruess, c) Scholz-Boehm, d) Nakajima Matsuo, e) Lerf-Klinowski modelleri.

1939 yılında Hofmann ve Holst tarafından yapılan çalışmalarda grafit oksitin yapısında, C_2O moleküler formülü ile grafitin temel düzlemine dağılmış olan epoksi grupların var olduğunu ileri sürdüler [79]. 1946 yılında Rues tarafından geliştirilen bu modelde, sikloheksanları $1/4$ 'ünde 1,3 pozisyonunda epoksitler içeren ve 4 pozisyonunda hidroksitlenmiş düzenli kafes yapısından oluşan ayrıca birbirini tekrarlayan birimlerden oluştuğunu kabul etmiştir [80]. Rues modeli, Hofmann ve Holst 'un sp^2 karma modelini sp^3 karma modeli olarak değiştirmiş oldu. 1969 yılında ise Scholz ve Bohem modelinde ise; epoksi ve eter gruplarını kaldırarak onları yerini kinoidal türlerin aldığı bir yapı öne sürdüler [81]. Dikkat çekici bir model olan Nakajima ve Matsuo tarafından üç oksitlenme işlemi içinde aşamalı oluşum mekanizmasını ortaya attılar. Bu model ilk olarak grafit oksitin kimyasal doğasının anlaşılmasına olanak sağlamıştır [82, 83].



Şekil 1.25. Lerf-Klinowski modelideki karboksilik asitler içeren grafit oksitin yapısı.

Grafit oksitin yapısı ile ilgili farklı modellemeler önerilmesine rağmen, bunlardan en çok Lerf- Klinowksi modeli en iyi bilinen ve en ilgi gören modeldir [84]. Lerf ve arkadaşları tarafından Grafit oksitte bulunan epoksi, hidroksil (-OH) ve karboksilik asit (-COOH) gibi oksijenli fonksiyonel grupların varlığını karakterize etmek için katıhal *Nükleer Manyetik Rezonans* (NMR) spektroskopisi kullandılar [85, 86]. Grafit oksitin reaktivitesine ve x ışınları kırımına dayanan bir çalışma olmuştur. Yapıda bu fonksiyonel grupların bulunması grafit oksit tabakalarını kuvvetli bir şekilde hidrofilik yapar. Böylece, grafit oksit çeşitli polar çözücü ortamlarda dağılabilme özelliği kazanır.



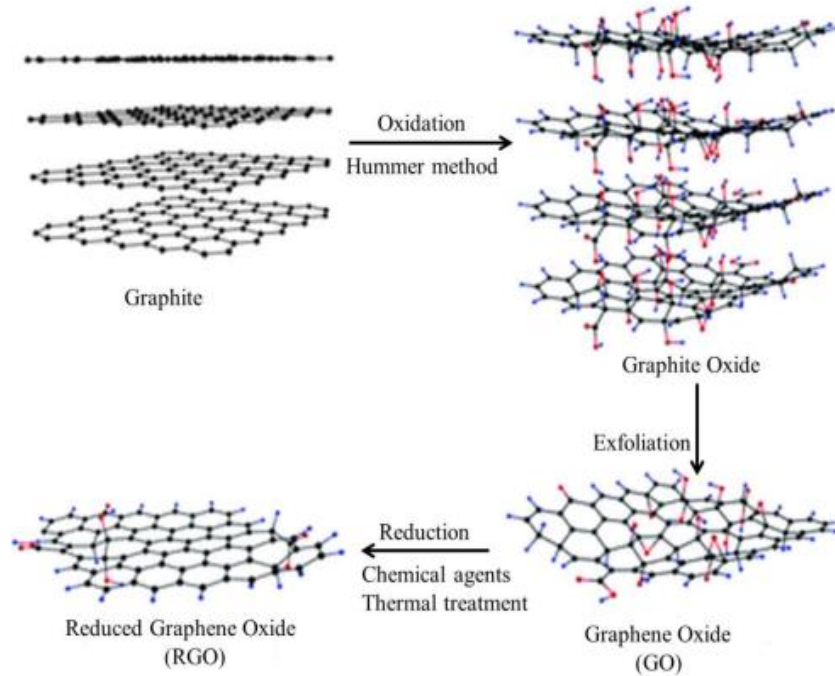
Şekil 1.26. GO'un oksijen grupları ve su arasındaki hidrojen bağı için önerilen bağlanma şekli.

Bunun yanı sıra, suyun grafit oksitin içerisindeki davranışı nötron saçılması ile karakterize edilmiştir [87]. Şekil 1.26'da görüldüğü üzere grafit oksitin epoksilerindeki oksijen ile hidrojen arasındaki bağ sayesinde, grafit oksitin bazal düzlemindeki su ile güçlü bir şekilde bağ yaptığı onaylanmıştır [88].

Olağanüstü elektronik özellikler sahip olan grafen, büyük ölçekte üretilmesinden dolayı grafen oksitte araştırma konularına damga vurmuştur. Grafen oksit yalıtkan olmasının yanı sıra 10 V'luk gerilim uygulandığında yaklaşık $1-5 \cdot 10^{-3}$ S/cm arasında farklı iletkenliğe sahip olur ve neredeyse yarı iletken davranış gösterebilmektedir.

1.6. Grafen Oksitin İndirgeme Yöntemleri

Grafen oksitin indirgeme işlemi, grafen oksitte bağlı olan oksijenli grupların sadece karbon içeren forma dönüştürülmesi olarak tanımlanabilir. İndirgenmiş grafen oksitte (RGO), kimyasal olarak değiştirilmiş grafen, kimyasal olarak dönüştürülmüş grafen olarak isimlendirilebilir. İndirgeme işleminin en belirgin amacı, mekanik ayrıştırma yönteminde elde edilen grafen oksiti yeniden işleme sokarak, farklı tabaklara ayrılmış olan saf grafeni elde etmektir. Grafitten grafen sentezi elde edilene kadar olan süreç Şekil 1.27'de gösterilmiştir [89].



Şekil 1.27. Grafitten grafen sentezi oluşum süreci.

Grafen oksit ve indirgenmiş grafen oksit (RGO) grafen araştırma ve geliştirmenin yansira büyük miktartlı uygulamalarda, hala güncel konulardan biri olmaktadır. Bu sebepten, grafen oksitin indirgenmesi kesinlikle anahtar bir konudur. İndirgemedede grafen oksitin mikro yapı ve özelliklerinde büyük değışikler meydana geldiğı için farklı indirgeme işlemeleriyle indirgenmiş grafen oksitten (RGO'den) oluşan malzeme ve cihazların performanslarıda etkilenmektedir. Grafen oksit yapısında bulunan farklı fonksiyonel gruplar sayesinde temel olarak üç yöntem ile indirgenebilir. Bunlar termal tavlama yöntemi ile indirgeme [90], kimyasal indirgeme [91] ve çok adımlı indirgeme [19] yöntemleri olarak adlandırılırlar.

Grafen oksit yapısının başlangıçtaki rengi sarı-kahverengi görünümündeyken indirgeme sonucunda elde edilen indirgenmiş grafen oksit yapısının rengi siyaha dönüşmektedir. Şekil 1.28'de indirgeme öncesi ve sonrası grafen oksit çözeltisinde meydana gelen değışim gösterilmektedir. Ayrıca bir malzeme üzerine biriktirilirse grafen oksitin renk görünümü kahverengiye, indirgenmiş grafen oksitin renginin ise metalik renge dönüştüğü görülmektedir.



Şekil 1.28. a) Grafen oksit ve indirgenmiş grafen oksit filmler, b) Grafen oksit ve indirgenmiş grafen oksit çözeltileri.

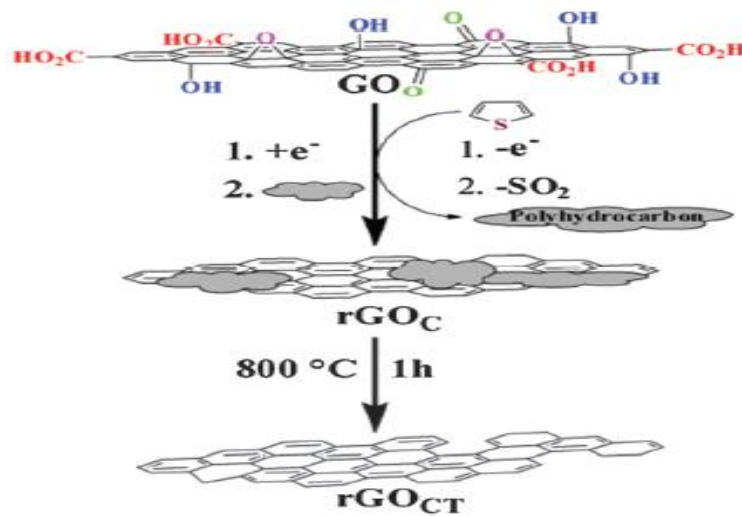
Grafen oksitin kimyasal indirgeme sonucunda sarımsı-kahverengi parlak rengin siyah renge dönüşmesinin nedeni tabakların yüzeyindeki polar fonksiyonellerin azalmasından kaynaklanan hidrofobikliğindeki artıştır. Asıl amaç indirgenmiş grafen oksitin işlenebilirliğini iyileştirmektir. Bunun için renginin de indirgenerek görünür

etkisinin artırılması gerekmektedir. Grafen oksitin indirgenmesiyle C/O oranı iki katına çıkmaktadır [92]. Bunun sonucunda grafen oksitin enerji band aralığının küçülmesine neden olurken iletkenliğinde artmasına neden olur. Böylece indirgenmiş grafen oksit iletkenlik kazanmış olur.

1.6.1. Termal İndirgeme Yöntemi

1.6.1.1. Isıl Tavlama

Grafen oksitte doğrudan yüksek ısı uyguladığında, oksijen içeren grupların ısının etkisi ile bozulması, yani oksijen içeren grupların grafenden uzaklaşması sağlanır ve buna termal tavlama yöntemi denir [93]. İlk yapılan ısıl tavlama deneylerine göre grafen oksitte hızlı sıcaklık artışı ($2000\text{ }^{\circ}\text{C} \leq$) ile gerçekleştirilmiştir. Isıl tavlama yönteminde grafen oksitin indirgenmesi sırasında tavlama sıcaklığı ve tavlama atmosferi oldukça önemlidir. Hızlı ısıtılan grafit oksitin tabakları arasında ortaya çıkan CO ve CO₂ gazların yarattığı basınç ile genleşmeye (eksfoliasyona) neden olur. Isıl tavlama ile grafit oksit indirgeme yapılabilmesi için, vakum uygulamasının 10^{-5} Torr basınç ve $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'ye sahip olması gerekir.



Şekil 1.29. Isıl tavlama ile indirgenmiş grafen oksitin şema gösterimi.

Bu metod avantajlı gibi görünsede üretim miktarının düşük olması, yüksek sıcaklık sırasında grafen tabaklarının bir miktar bozulması ayrıca elde edilen grafen tabaklarının hem küçük ölçekli hem de kırışik şekilde oluşması bu yöntemi dezavantajlı hale dönüştürmektedir. Hızlı sıcaklık artışı ile grafen düzlemine tutunmuş oksijen içeren fonksiyonel grupların katmanları arasında daha fazla basınç oluşur, bunun sonucunda kafes kusurları ve grafen oksitin kütlesinde de yaklaşık olarak % 30'luk azalma görülür [94].

Karbon düzleminin zarar görmesinin sonucunda elektronik yapısı da zarar görür ve bu da düşük elektriksel iletkenliğe neden olur. Bu yöntemin bir diğer dezavantajı ise, elektronik uygulamalar için substrat yüzeyinde karbon filmin bulunması istenildiği zaman, erime noktası düşük olan substratlar (cam ve polimer gibi) üzerine GO filminin üretilmesi için kullanılamazlar [93].

1.6.1.2. Mikrodalga ve Foto İndirgeme

Termal ya da ısı tavlama yöntemi ısı ışıma yoluyla gerçekleşmektedir. Bu yöntemde indirgeme işlemi ışık etkisi; foto indirgeme [95] veya mikrodalga yardımıyla gerçekleştirmektedir. Mikrodalga yöntemi ile indirgeme, oda koşullarında 1 dk. gibi kısa bir sürede mikrodalga fırın yardımı ile gerçekleşmektedir. Bu metodun avantajları ise son derece hızlı olarak gerçekleşmesidir [96].

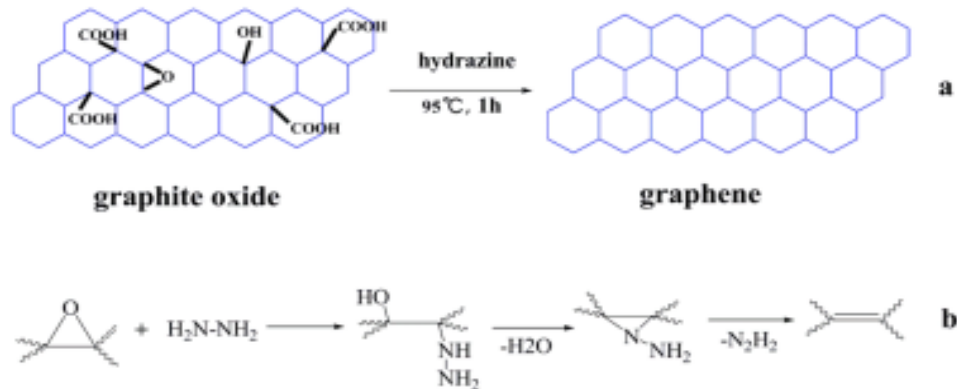
Diğer bir yöntem olan ışık yardımıyla grafen oksit indirgenmesi için Xeon flaşları kullanılır. Yaklaşık 1 cm'den daha kısa mesafeden etkilenen grafen oksitin indirgemesi gerçekleşir. Ayrıca grafen oksitin foto termal indirgenmesinde 120 femtosaniye ve 790 nm ışınına maruz bırakılarak grafenler üretilebilir. Bu yöntem ile elde edilen indirgenmiş grafen oksit yüksek elektriksel iletkenliğe sahiptir, elde edilen indirgenmiş grafen oksitin büyük ölçekte üretimini yapılamaz.

1.6.2. Kimyasal İndirgeme Yöntemi

1.6.2.1. Kimyasal Ayırıcı İndirgeme

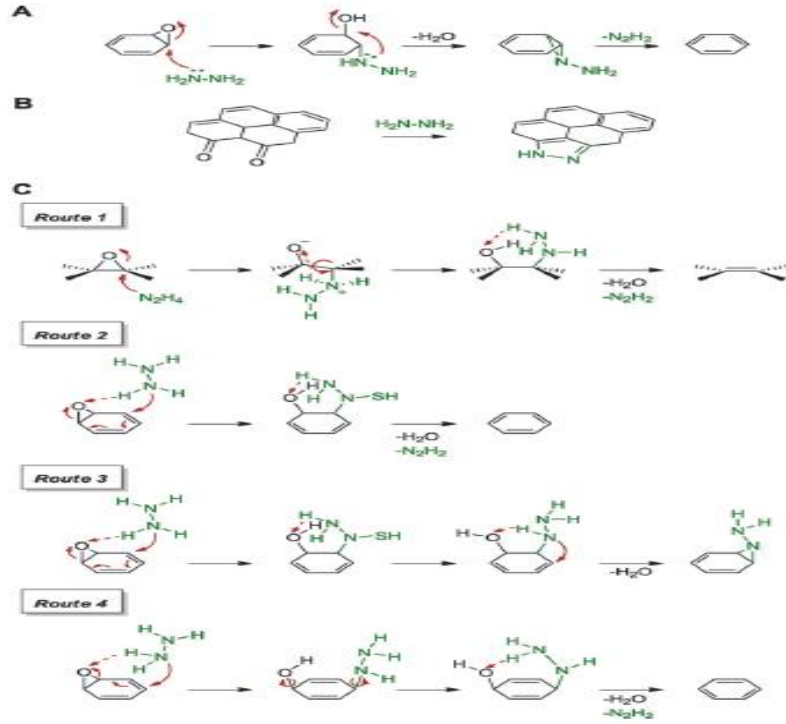
Kimyasal ayırıcı indirgeme metodunu kullanarak grafen oksitin indirgenmesi görsel olarak kahverengi olan grafen oksitten, siyah rengi alan grafene dönüşümüdür ve oksijen içeren grupların grafen tabakalarından uzaklaşmasıyla grafen tabakaları elde edilir. İlk olarak renk değişimi, sonrasında oksijen oranının azalması ve iletkenliğin artması indirgeme işleminin gerçekleştiğine dair kanıtlardır. Kimyasal ayırıcı metodunda grafen oksitin indirgenmesinde birçok indirgeyici ajan kullanılmaktadır. Bunlardan en fazla kullanılan hidrazin [97], borhibridler [91], alüminyum hidridler [98], sülfür içeren indirgeyici ajanlar [99] ve C Vitamini [100,101]'dir.

1996 yılında Dekay ve arkadaşları tarafından grafen oksitin hidrazin ile indirgenmesi grafenin keşfinden önce yapılmıştır [102]. Fakat hidrazin ile indirgenmiş grafen oksiti ilk olarak Stankovich ve arkadaşları tarafından rapor edilmiştir. Bu yöntemle göre indirgenmiş grafen oksitten büyük ölçekli üretim sağlanırken, hidrazinin iyi bir ayırıcı olduğu kabul edilmiştir [103,104]. Bu deney sonucu hidrazin ile indirgenmiş grafen oksiti için iletkenliğini 242 S/cm ve C/O oranını ise 10,3 olarak elde ettiler [105]. Şekil 1.30'da hidrazin ile indirgenmiş grafen oksit gösterilmiştir.



Şekil 1.30. Hidrazin ile indirgenmiş grafen oksitin şeması.

Bu süreç boyunca elde edilen grafende düşük miktarda oksijen ve bir miktarda azot kalıntısı var olduğu bulundu. Bu yüzden Rouff ve arkadaşları çalışmalarında bu grupların indirgenmesi üzerine çalışmış ve kullandıkları yöntemde epoksi ve hidroksil gruplarının indirgemelerini Şekil 1.31’de göstermişlerdir.



Şekil 1.31. Hidrazinin, a) Hidroksil ve c) epoksi gruplarını indirgeme mekanizmaları.

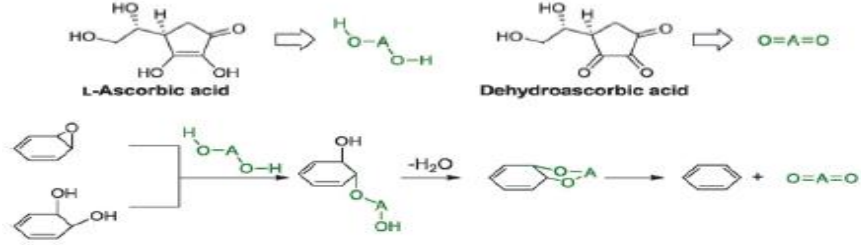
Rouff ve arkadaşları hidrazin ile grafen oksitini indirgemesi deneyinde 100 mg grafen oksit için 1 ml hidrazin kullanmışlardır. Fakat oksijen atomları içeren fonksiyonel grupların indirgeme işlemi sırasında uzaklaşması, grafen tabakasının yüksek oranda hidrofobik (kısacası su içinde çözünmeyen) olmasına ve oluşan partiküllerinin birbirine yapışması sonucu büyük çapta partikül haline dönüşmesine (aglomerasyona) sebep olmuştur. 2014 yılında Chua ve Pumera tarafından çözeltideki aglomerasyonu engellemek ve partiküllerine iyice ayrılmış yani disperse olmuş çözeltiler oluşturmak amacıyla aseton, THF (terahydrofuran), Toluene gibi solventler kullanmışlardır [106].

2008 yılında Kamat ve arkadaşları tarafından borhidrid ile indirgenmiş grafen oksit ilk örneklerini altın nanopartikülleri grafen/oksadeslamin üzerine fiziksel olarak absorpsiyonu sağlamak amacıyla gerçekleştirdiler. Bununla birlikte sodyum borhibrid (NaBH_4) daha etkili bir indirgeyici olarak bulundu [107]. See ve arkadaşları tarafından sodyumborhibridin (NaBH_4) sulu ortamlarda ve alkollerde rahatça çözünebilen en yaygın ajanlardan biri olduğu kanıtlandı [108]. Lee ve arkadaşları Sodyum borhidrid (NaBH_4) konsantrasyonu ile üretilen grafenin elektriksel özelliklerini incelemişlerdir. Bu çalışmada bir grafen şeridi 150 Mm sodyumborhidrid (NaBH_4) çözeltisine batırılmış ve elde edilen malzemenin C/O oranı 8.6 olmasına rağmen 15 S/cm iletkenliğe sahip olduğu görülmüştür. Hidrazinden fazla iletkenliğinin olmasının sebebi, elde edilen yapıda hetero atomlarının olmamasından kaynaklandığı düşünülmektedir [107].

En güçlü indirgeyicilerden biri olan lityum alüminyum hidridin (LiAlH_4), indirgeme kapasitesinin borhidrid ve hidrazinden de daha güçlü olduğu kabul edilmektedir. Ambrosi ve arkadaşları tarafından lityum alüminyum hidrid ile grafen oksiti indirgenmiş ve şimdiye kadar en yüksek olan C/O oranını 12 bulmuşlardır [98]. Buna rağmen elde edilen çözeltinin stabil bir dispersiyon olmadığı görülmüştür. Alternatif olarak 2010 yılında Chen ve arkadaşları yapmış oldukları çalışmada sodyum bisülfat (NaHSO_4), sodyum sülfat (Na_2SO_4) ve tionil klorür (Cl_2OS) gibi indirgeyici ajanlar kullanarak grafen oksiti indirgemişler ve bu sonuçlara göre en önemlisi sodyum bisülfat (NaHSO_4) ve tionil klorür (Cl_2OS) olan indirgeyicilerden dikkat çekici sonuçlar elde etmişlerdir [99].

Kimyasal indirgeyici olarak en ideal indirgeyici ajan olan Askorbik asit (C vitamini), çevre dostu ve antitoksin olmasından dolayı günümüze damga vurmuştur. 2010 yılında Zhang ve arkadaşları tarafından grafen oksitin indirgemesi amacıyla triptofan kullanılmış ve elde edilen grafen çözeltisinin sabit olduğu ve yaklaşık olarak 14.1 S/cm iletkenliğe sahip olduğu bulunmuştur [101]. Fernandez-Merino ve arkadaşları tarafından C vitaminiyle indirgenmiş grafen oksitin çalışması yapılmıştır. Bu deney sonucunda C/O oranında 12,5 civarında ve 77 S/cm iletkenliği sahip olduğu bulunmuştur [100]. C vitamininin diğerlerine göre büyük avantajlı olmasını ilk sebebi, hidrazine göre zehirli olmayışı ve üretilen numunelerde topaklaşma olmamasıdır.

İkinci sebebi ise, suda sodyum borhidriden yüksek kararlılığa sahip olmasıdır. Şekil 1.32’de C vitamini ile indirgenmiş grafen oksitin hidroksil ve epoksi grupları gösterilmektedir.



Şekil 1.32. C vitamini ile indirgenmiş grafen oksitin hidroksil ve epoksi grubu.

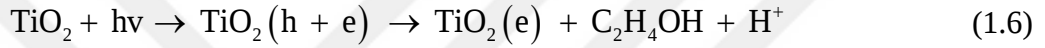
Bir diğer kimyasal indirgenme yöntemi olan hidrokinon ($C_6H_6O_2$) ile indirgenmiş grafen oksitten ise düzenli kristal yapılar elde edilmiştir [108]. Bu işlemin sonucunda grafen oksit tabakalarından grafen elde edilirken renk değişimi gözlemlenmiş ve siyah bir çökelti oluşmuştur. Bu yöntemde, hidrazinin toksin özelliği bulunduğu için çalışma boyunca dikkat edilmeli ve az miktarda kullanılmalıdır. Çizelge 1.4’de kimyasal olarak indirgenmiş grafen oksitlerde kullanılan indirgeyici ajanların iletkenlik, C/O oranı ve şartları tabloda verilmiştir [109].

Çizelge 1.4. Kimyasal indirgenmiş grafen oksitler için indirgenme ajanların listesi.

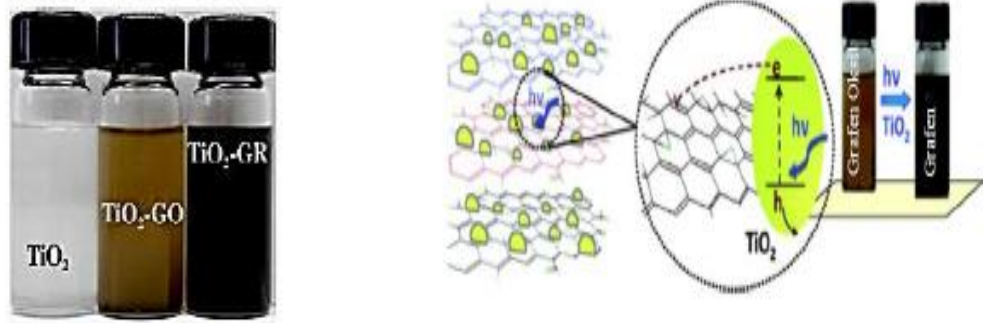
İndirgeme ajanları	İletkenlik(S/m)	C/O oranı	Koşullar
NaBH₄	17	-	80 °C, 1 saat
	82	4.8	80 °C, 1 saat
	45	8.6	RT, 2 saat
Hidrazin	2420	10.3	100 °C, 24 saat
	1700	11	DMF/H ₂ O, 80 °C, 12 saat
Askorbik Asit	14		80 °C, 24 saat
	800		RT, 48 saat

1.6.2.2. Foto-Katalitik İndirgeme

Diğer indirgenmelerden farklı olarak grafen oksit, TiO_2 gibi fotokatalitiklerin yardımı ile fotokimyasal reaksiyonlarla indirgenebilir. Williams ve arkadaşları tarafından grafen oksit koloidal ortamda TiO_2 parçacıklar yardımı ile UV(ultraviyole) ışık altında indirgemıştır [106, 110]. Bu çalışmada grafen oksitin indirgemesinden açık kahverengiden koyu kahverengiye ondan da siyaha renk değişimi olduğu bildirilmiştir. Ayrıca kimyasal indirgeme işleminde olduğu gibi karbon düzleminde de konjuge (bağ) yapının kısmen tekrar oluşmasından kaynaklanan reaksiyon mekanizması Eşitlik-1.6 ve 1.7'deki gibi ifade edilmiştir.



Bu yöntemde indirgeme reaksiyonunun başlatılması için ultraviyole ışını malzemenin üzerine gönderilmelidir. İlerleyen aşmalarda çözücünün buharlaştırılması gerekir ve elde edilen TiO_2 -grafen yapısı toz halini alır.



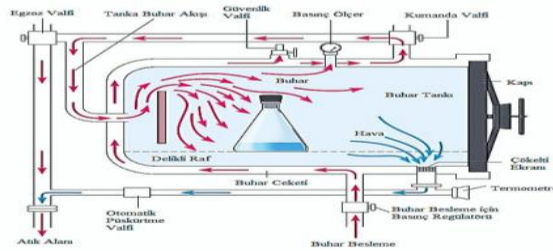
Şekil 1. 33. 0,5 mg/ml grafen oksit içeren ve içermeye 10 mM TiO_2 nanopartikülleri etanol içinde 2 saat UV ışını ile indirgenmesi öncesi ve sonrasına ait renk değişimleri.

1.6.2.3. Elektrokimyasal İndirgeme

Umut verici bir başka indirgeme yöntem olan elektrokimyasal indirgeme, oksijenin fonksiyonel gruplarının elektrokimyasal olarak uzaklaştırılmasına dayanmaktadır [111]. Grafen oksit tabakalarına uygun oda sıcaklığı ve basınç altında çalışma elektrotun aracılığıyla potansiyel bir güç uygulanması sonucunda, oksijenin fonksiyonel gruplarının elektrokimyasal olarak uzaklaştırılması sağlanmış olur. Genellikle elektrolit olarak tampon çözeltisi olan fosfat tamponunun, NaCl ve Na₂SO₄ gibi farklı elektrolit ortamlar da -1.2 V gibi negatif bir potansiyel uygulanmaktadır. Kimyasal indirgenmeye kıyasla, hidrazin gibi tehlikeli indirgeyiciler kullanılmaması ve yan ürünlerin oluşmasını engellediğinden bu metodu avantajlı hale gelmiştir.

1.6.2.4. Solvontermal İndirgemesi (Hidrotermal indirgeme)

Yeni ortaya çıkan bir diğer yöntem olan solvontermal indirgeme daha çok karbon nano küreler ve nano tüpler oluşturmak için kullanılmaktadır. Bu metotta organik çözücüler veya mineralleştiriciler içeren sulu sistemlerin geleneksel yöntemler ile çözülmesi ve çözülmesi zor olan malzemelerin yüksek sıcaklıktan ve basınç altına alınması olarak tanımlanır. Rabenau tarafından hidrotermal sentez, 1 bar basınç ve 100 °C sıcaklık üzerinde sulu ortamda gerçekleştirilen heterojen reaksiyon olarak tanımlanmaktadır [104].



Şekil 1.34. Hidrotermal üretim yönteminin şematik gösterimi.

Su doğadaki en önemli çözücülerden birisidir. Özellikle basınç ve sıcaklık altında su içindeki çözücü iyonik bağ kırılmalarına imkân verdiğinden şekillilerde de büyük değişiklikler gözlemlenebilir. Bu yöntemin genel olarak hızlı ve temiz bir yöntem olması diğerlerine göre farklılık gösterir. Bunun yanı sıra düşük maliyet, düşük sıcaklık, şekil ve boyut açısından potansiyel kontrol edilebilirliği sayesinde avantajlı hale gelmektedir.

1.6.3. Çok Adımlı İndirgeme Metodu

İndirgeme yönteminin çoğunluğu tek adımda gerçekleşmektedir. Bu süreçte indirgeme etkisini optimize etmek ve verimliliği arttırmak amacıyla bazı çok basamaklı indirgeme yöntemleri önerilmektedir. 2008 yılında Eda ve arkadaşları tarafından grafen oksit filmlerin iyi indirgenmesi için, hidrazin buharı ile yapılan termal indirgeme işlemini ön-indirgeme işlemi olarak gerçekleştirmişlerdir [19]. Bunun yanı sıra elde edilen grafen iletkenlik özelliğini kazanması için 550 °C’de tavlama ile indirgeme işlemi tabi tutulmuştur. Bu çalışma sonucunda yüksek sıcaklık nedeniyle grafenlerin bozunma sorunlarını en aza indirmiş esnek aygıtların üretimde oldukça önemli olduğu vurgulanmıştır.

2009 yılında Gao ve arkadaşları da 3 adımlı olarak indirgeme işlemini gerçekleştirmişlerdir [112]. Bu çalışmada grafen oksitten ilk olarak sodyum borhidrid (NaBH_4) kullanılarak oksijenler, uzaklaştırılmış ikinci adımda konsantre sülfürik asit kullanarak 180 °C sıcaklıkta hidroksil grupları parçalanmış daha sonrasında termal tavlama yöntemi yapılarak indirgeme işlemi tamamlanmıştır. Deneyin sonucunda şu ana kadar en yüksek olan C/O oranı 246 bulundu. Hidroksil grupları çok yüksek indirgenme özelliğine sahipken epoksi gruplar için bu özellik yeterli düzeyde olmadığından çok adımlı indirgeme yöntemi öne çıkmaktadır.

Yaygın olarak grafen üretiminde en çok kullanılan yöntemlerin kendi içlerinde karşılaştırılması Çizelge 1.5’de yapılmıştır. Bu yöntemler birbirleri ile kıyaslandığında avantajlara, verimliliklere, maliyetlere ve dezavantajlara sahiptirler [113-115].

Çizelge 1.5. Yaygın kullanılan grafen üretme yöntemlerinin karşılaştırılması [113-115].

Metot	Öncü Madde	Kalite	Verimlilik	Maliyet	Avantaj	Zorluklar	Uygulama Alanları
Mekanik Ayrıştırma	Grafit	Çok Yüksek	Çok düşük	Yüksek	Düşük maliyetli ve uygulaması kolay, Özel cihazlara ihtiyaç duyulmaması,	Büyük ölçekli üretime uygun olmaması, Pürüzlü filmler oluşması	Temel araştırmalarda
Epitaksiyel Büyütme	Tek tabakalı SiC kristali	Yüksek	Düşük	Yüksek	Düzenli filmlerin oluşması, Büyük yüzey alanlı sentezlere olanak vermesi	Yüksek sıcaklık gerektirmesi, Morfoloji ve adsorpsiyon enerjisi kontrol edilme zorunluluğu	Elektronik aygıtlarda,
CVD	Hidrokarbon	Yüksek	Alt tabaka ile sınırlıdır.	Yüksek	Büyük alanlara grafen üretimi Çip üretimiyle uyumlu olması	Maliyetinin yüksek olması, Yüksek sıcaklık gerektirmesi, Bozuklukların ve safsızlıkların bulunması	Elektronik aygıtlar, Sensörler, Saydam(şeffaf) iletken filmler
Grafen oksit	Grafit	Düşük	Yüksek	Düşük	Hızlı uygulanabilmesi, Maliyetinin düşük olması, Süspansiyonun çok yönlü kullanılabilmesi,	Kırılgan olması, Arta kalan oksijen içermesi, Önemli derecede yapısında kusur bulundurması,	Kompozit olarak kullanılması, Saydam(şeffaf) iletken filmler, Kaplamalarda, Enerji depolamada, Biyolojik uygulamalarda,
Sıvı-faz Eksfoliasyon	Grafit	Yüksek	Yüksek	Düşük	Basit uygulanabilmesi, Potansiyel olarak ölçülebilir olması, Maliyetin düşük olması	Düşük grafen konstrasyonu, Küçük boyutlu olması,	Kompozit olarak kullanılması, Saydam(şeffaf) iletken filmler, Kaplamalarda, Enerji depolamada, Biyolojik uygulamalarda,

1.7. Grafen Oksit ve Grafenin Kullanım Alanları

Mükemmel iki boyutlu yapıya sahip olan grafen, mekanik esnekliği, kimyasal stabilitesi, sıra dışı elektronik, optik ve termal özellikleri sayesinde saydam elektrotlu, nano elektronikte, sensör uygulamalarında, grafen tabanlı güneş pillerinde [5], optik modüllerde, foto-detektörlerde [7] ve grafen elektrotlu güneş pilleri [9], LED [10] ve dokunmatik ekran [11] gibi birçok uygulamalar için en güçlü adaylardan biri olmuştur. Grafenin farklı üretim yöntemlerine bağlı olarak kullanım alanları ve grafenin özellikleri değişmektedir. Son bir yılda, grafit oksit veya indirgenmiş grafen oksitlerin üzerine metal, yarı iletken ve yalıtkan nano-parçacıklar tutturulmuş ve ilginç grafen türevleri oluşturulmaya başlanılmıştır.

2013 yılında J. Zheng ve arkadaşları tarafından 10 nm altında kapı uzunluğuna sahip olan grafen transistorün akım doyumu ile terahertz (THz) frekansların üzerinde çalışılmıştır. Bu çalışmada, bir bant aralığının açılması ve kapı uzunluğunun sürekli kısaltılmasıyla direnç akım doygunluğu sayesinde olağanüstü yüksek kesim frekanslı bir grafen transistor tasarımının mümkün hale geldiğini göstermişlerdir. Diğer yandan dik yönde elektrik alan verildiğinde tepkilerinden dolayı FET yapımında uygun olduğu savunulmuştur.

Optoelektrik ve fotonik alanının önemli bir parçası olan fotodetektörler, fotoelektrik etki prensibiyle çalışan ve ışığı elektrik sinyaline çeviren aygıtlardır. Grafen elektrotlar fotodetektör uygulamaların için muazzam bir potansiyele sahiptir. Grafen ışığın yüzde 95’den fazla geçirilebilmesi, bükülebilir ve esnek olması, yüksek iletkenliğe sahip olması gibi birçok özelliği nedeniyle grafen elektrotlu detektörlere olan ilgi artmıştır. Kuşdemir ve arkadaşlarının yaptıkları bir çalışmada, grafeni silikon karbür (SiC) üzerine UV ışığı uygulayarak hassas fotodetektör üretmişlerdir. Bu çalışmada, fotodetektörlerin ışık açılıp kapatıldığında hızlı tepki verdiği ve düşük kaçak akım yaptığı görülmüştür. Geliştirilen grafen büyütme ve transfer teknikleri ile grafen elektrotların halihazırda piyasada bulunan diğer fotodetektörlere de kolayca entegre edilebilmesinin mümkün olduğu sonucuna varmışlardır.

Grafenin sensör teknolojisinde kullanılması da muazzam bir gelişme olarak gösterilmiştir. 2007 yılında Schedin tarafından ilk grafen tabanlı sensör yapılmıştır. Bu çalışmada grafen tabanlı sensörü vakum altında tavlamanın yanı sıra UV ışınlarına maruz bırakarak elde etmiştir. Schedin çalışmasında, NO₂, NH₃ ve H₂O'ya karşı çok duyarlı olduğunu tespit etmiştir. Ayrıca 2009 yılında Shan ve arkadaşları tarafından grafen yüzeyinde glikoz oksidazının elektrokimyasal davranışını inceleyerek bu malzemeyi biyosensör olarak kullanabileceğini ileri sürmüşler ve bunun uygulamaları üzerinde çalışmalar yapmışlardır. Grafen oksitin işlev grupları, genellikle grafen tabakasının elektronik yapısını ayarlamak için kullanılır. Ayrıca bunlar kimyasal ve biyolojik uygulamalarda rol oynamak için çok önemli işlevler sunmaktadır. Bir araştırma grubu grafen oksit elektrot esaslı glikoz biyosensör üzerinde çalışmıştır. Bu çalışma da grafen oksitin yüzeyinde bulunan karboksil asit gruplarına glikoz oksit amine kovalent bağlayarak işlevsel hale getirilmiştir.

Atomik olarak en ince tabaka olmasına rağmen, indirgenmiş grafen oksit görünür spektrumunda yüksek saydamlığa sahip olmaktadır. 2011 yılında başka araştırmacıların yaptıkları çalışmalarda ise şeffaf karbon elektrot yüzeyine elektrokimyasal indirgenmiş grafen oksiti modifiye etmişler devamında Gümüş-Paladyum (Au-Pd) nanopartikülleri ile yüzeyine modifiye ederek biyosensörler de kullanımını gerçekleştirmişlerdir. 2007 yılında grafen oksit tabanlı saydam (şeffaf) iletken filmlerin ilk çalışması yapılmıştır. Bu çalışmada, grafen oksit tabakaları silisyum çözeltisi ile karıştırılmış ve bir camın üzerine dik biçimde kaplanması sağlanmıştır. Bu süreç boyunca, nanometre grafen oksit filmlerin hem yüksek optiksel geçirgenlik özelliğine hem de yüksek iletkenliğe sahip olması için yeterince indirgenmiştir. Grafen tabakalı filmlerin yaklaşık olarak 1 k Ω /sq dirence ve %90 şeffaflığa sahip olması istenmiş yüksek sıcaklıkta piroliz (1000 °C) sağlandığında başarıya ulaşmışlardır.

Kompozit malzemeler, genel olarak iki farklı tip malzemenin birbirlerinin zayıf yönlerini gidermeleriyle üstün malzeme özellikli yeni bir malzemenin oluşturulmasıdır. Karbon elyaf ile birleştirilmiş epoksi kompozitler hava taşımacılığında, asker amaçlı (füze yapımında), uzay uygulamalarında (uzay mekiğinde), sportif amaçlı olarak (raket, golf sopası vs.) ve biyo medikal uygulamalarda günümüzde kullanımına devam eden malzeme türleridir.

Grafenin iyi bir elektrik depolayıcı olması şarj ömrünü de inanılmaz derece uzatabilmektedir. Sahip olduğu bu özellik sayesinde kompozit içerisinde korunma imkânı sağlarken bir diğer yandanda grafen esaslı metal/metal kompozitler Li-iyon pillerde yüksek olarak tersinirlik ve öz sığa gösterir. Grafen/GO bulunan Li iyon pilleri elektrot ara yüzeyinde Li iyonları ve elektronlar için geniş yüzey alanı sağlayarak difüzyon tabakasının kısılmasına neden olur. Grafen/GO ile birlikte geçiş metal birleşikleri kullanmak (SnO_2 , Co_3O_4 , MnO_2 , TiO_2 , Fe_3O_4 ve Cu_2O) yüksek kapasite sergiler ve bu metal oksit nano yapıları Li iyon pillerinde kullanılmaktadır. Ayrıca grafen çekici kılan şey elektronların fonon gibi davranmasıdır. Bu yüzden, tek katmanlı grafenin yüzeylerinde güneş hücrelerinin içinde elektrot oluşturmada lityum pilleri elektrot malzemesi ve yarıiletken olarak kullanabilmektedir. Grafen/GO kompozitleri, yenilebilir enerji kaynaklarda kullanılabilir ve yüksek hızdaki iletkenlikleri sayesinde daha fazla enerji toplayabilmektedirler. Grafenin sahip olduğu geniş yüzey alanı ve yüksek elektro katalitik aktivitesi sayesinde alternatif enerji kaynakları arasında gösterilen yakıt hücrelerinde de kullanılmaktadır. Ayrıca hidrojen depolanması ve daha sonraki araştırmalarda kullanabilmesi için çalışmalar devam etmektedir.

Süperkapasitör uygulamaları grafen ve indirgenmiş grafen oksit kullanımlarında oldukça fazla görülmektedir. 2016 yılında Kerkli tarafından indirgenmiş grafen oksit/çinko oksit (RGO/ZNO) ve indirgenmiş grafen oksit/titanyum dioksit (RGO/ TiO_2) kompozit malzemeleri hidrotomal yöntem kullanarak üretilmiş ve elde edilen bu kompozit malzemeler kullanarak süperkapasitör uygulama için elektrot yapımında kullanılmıştır. Yüksek enerji uygulamalarında, elektrikli araçlarda ve güç kalite sistemleri gibi geniş bir alana sahip olan süperkondansatörler elektrostatik kondansatörlere kıyaslandığı zaman yüksek sığaya sahiptirler. D. Ki ve araştırma grubu, eşsiz özelliklere sahip grafen süper kapasitör teknolojisini geliştiren bir yöntem bulmuş ve bu çalışmada diğer standart süper kapasitörlerden 12 kat daha fazla değere sahip olan litre başına saatte 60 Watt'lık enerji yoğunluğuna sahip grafen süperkapasitörler yapmışlardır. Grafen ile süperkapasitörlerin bileştirilmesi gelecekteki ticari ve endüstriyel sektörde faydalanılabilecek bir yenilik olarak karşımıza çıkmaktadır.

Günümüzde grafenden yapılmış frekans artırıcı mikro devre işlemci kullanıldığı zaman işlemcilerin hızında artış meydana geldiği görülmüştür. Kullanıldığı zaman işlemcilerin hızının 500 ile 1000 gigahertz gibi rakamlara çıkabileceği ancak şu ana kadar en fazla 8 GHz hızına çıkabildiği düşünülmektedir. Gelişen teknoloji ve modern dünyanın getirmiş olduğu ihtiyaçların her gün artmasıyla, bilgisayar teknolojisinde çığır açan etki yaratan grafen dokunmatik ekranlarda kullanılmaya başlanmıştır. Önceden üretilen ekranlar yalnızca bir piksel çözünürlüğünde iken şimdi dokunmatik ekran yüzeylerinde grafenin sergilemiş olduğu elastik özellik onun esnek bir malzeme oluşturmasını sağlamıştır. Grafen ile yapılacak dokunmatik ekranlarının oldukça hafif, dayanıklı, esnek ve daha ucuz olacağı söylenmektedir.



2. MATERYAL VE YÖNTEM

2.1. Materyal

2.1.1. Cihaz ve Malzemeler

Yapılan çalışmada kullanılan kimyasalların listesi aşağıda verilmiştir.

Grafit	Natural flakes, 325 meshi % 99.8,	Alfa-Aesar
Sodyum Nitrat	NaNO_3	Sigma-Aldrich
Sülfürik asit	H_2SO_4 % 98	Sigma-Aldrich
Potasyum permanganat	KMnO_4	Sigma-Aldrich
Hidrojen peroksit	H_2O_2 , %30	Sigma-Aldrich
Hidrazin Hidrat	$\text{N}_2\text{H}_5\text{OH}$, %100	Sigma-Aldrich
Metanol		Sigma-Aldrich
L-(p)-askorbik Asit (c vitamin)	$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$	Sigma-Aldrich
L-tryptophan	$\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_2$	Sigma-Aldrich
Sodyum hidroksit	NaOH	Sigma-Aldrich
Hidroklorik asit	HCl	Sigma-Aldrich
Potasyum persülfat	$\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$	Sigma-Aldrich
Fosfor pentaoksit	P_2O_5	Sigma-Aldrich
Membrane filtre	47 mm indiameter, 0.22 μm poresize	Sigma-Aldrich

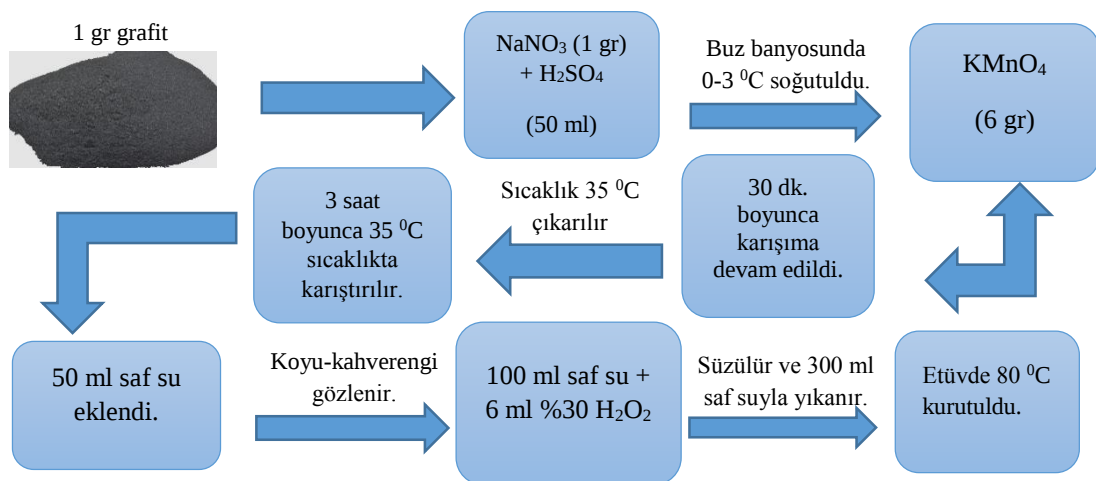
Çalışma sürecince kullanılan cihazlar ise; Santrifüj işlemleri için NÜVE NF1200 santrifüj, sonikatör için Sonics Vibrocell VCX130 ve diyaliz 1 ay karışımı sağlamak için çok katlı çalkalamalı inkübatör kuhnershaker X ClimoShaker ISF1-X kullanıldı. Mikro yapı görüntülemesi kullanılan Kontrastlı geçirmeli elektron mikroskobu (CTEM) analizi, Kimyasal (Elementel) analiz için ElementarVarioMicro, fonksiyonel grupların tespiti için FT-IR Vertex 70v, Raman analizi için SenterraBruker Raman kullanılmıştır.

2.2. Deneyin Yapısı

2.2.1. Grafen Oksitin Sentezi

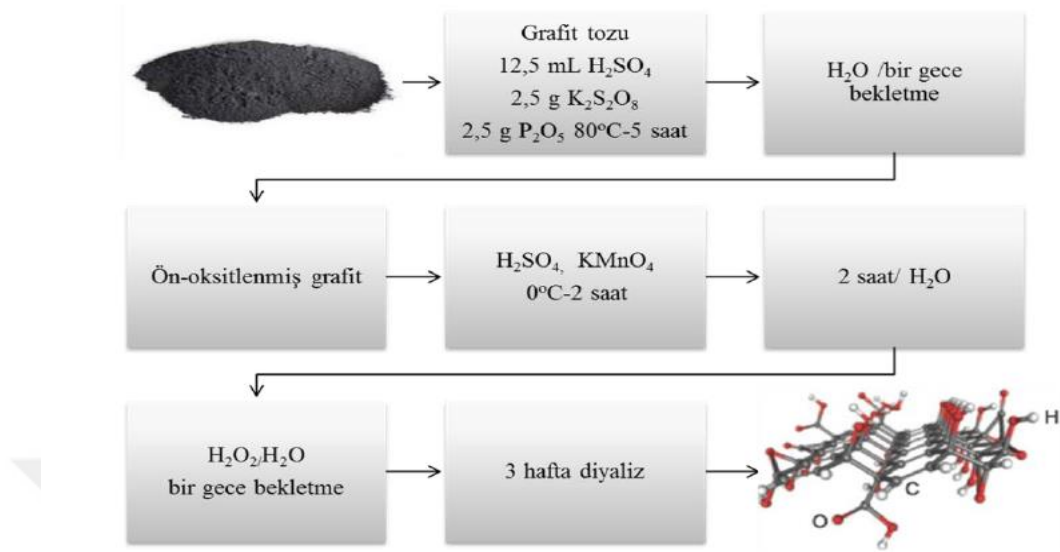
2.2.1.1. Hummers Metodu İle Grafen Oksit Sentezi

1 gr grafit ve 1 gr NaNO_3 tartıp 50 ml %98'lik H_2SO_4 'te manyetik karıştırıcı üzerinde 250 ml'lik erlen içerisinde karıştırılır. İyice çözüldüğüne kanaat getirdikten sonra buz banyosunda 3 °C'ye kadar soğutulması yapıldı. Sıcaklık 3 °C'ye düştükten sonra 6 gr KMnO_4 azar azar eklenildi ve yarım saat buz banyosunda karışmaya devam edildi. Daha sonra buz banyosundan alındı ve sıcaklığı yaklaşık 35 °C'ye artırıldı. Üç saat boyunca bu sıcaklıkta karışmaya devam edildi. Bu süreçte karışımımız yoğun bir madde kıvamını geldi. Karışımımız tekrardan buz banyosuna alınarak 50 ml saf su damla damla eklendi. Karışımında koyu kahverengi gözlenene kadar yaklaşık 30 dakika boyunca karıştırma işlemine devam edildi. Sonrasında ise 100 ml su daha eklendi. 10 dakika sonra %35'lik H_2O_2 'den 6 ml damla damla ilave edildi. Karışımında sarımsı bir renk gözlemlendi. Bir süre daha karıştırdıktan sonra vakum altında süzülüp, 3 kere 100 ml saf suyla yıkanıldı, süzgeç kâğıdında kalan madde fırında 80 °C'de dikkatlice kurutuldu. Şekil 2.1'de Hummers metoduyla hazırlanan grafit oksit sentezi şematik gösterilmektedir.



Şekil 2.1. Hummers metoduyla hazırlanan grafit oksit.

2.2.1.2. Modifiye Hummers Metodu ile Grafen Oksit Sentezi

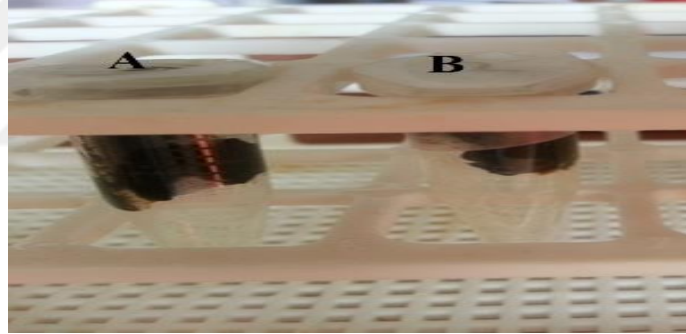


Şekil 2.2. Modifiye hummers metoduyla elde edilen grafen oksitin şeması.

Modifiye Hummers metodu iki basamakta grafitin oksitlenmesi ile gerçekleşmektedir. Grafitin ön oksidasyon işleminden sonra ikinci bir oksidasyon işlemi ile grafit oksit sentezlenmiş olur. Şekil 2.2’de Modifiye Hummers metodu kullanılarak elde edilmiş grafit oksitin şeması gösterilmektedir.

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

İkinci basamakta, ön-oksitlenmiş grafit katısı H_2O_2 ve $KMnO_4$ oksidantlar kullanılarak grafit oksitte yükseltgenir. Bu aşamada, $0^\circ C$ buz banyosunda tutulan konsantre 46 ml sülfürik asit (H_2SO_4) üzerine ön-oksitlenmiş grafit katısı eklenir. Daha sonra karışımın sıcaklığı $10^\circ C$ 'nin üzerine çıkmayacak şekilde 6 gr $KMnO_4$ eklenir ve karışımın rengi griden pembeye döner. Daha sonra karışım $35^\circ C$ 'de 2 saat karıştırılır ve sıcaklık $50^\circ C$ 'yi aşmayacak şekilde 100 ml destile su eklenir. Karışıma, 2 saat daha karıştırıldıktan sonra 300 ml saf su ve 5 ml %30'luk H_2O_2 karışımı eklenir. Karışım bir gün bekletildikten sonra üstte bulunan sıvı dekante edilir ve geriye kalan kısım santrifüjlenir. Sırasıyla %10'luk HCl asit çözeltisi ve destile su ile birkaç kez yıkandıktan sonra elde edilen katı, hava ortamında kurutulur. Son olarak %2 (a/a)'lik olacak şekilde su ile karıştırılarak, metal iyonlarından arınması için 4 hafta boyunca diyalizde bekletilir. Şekil 2.3'de hummers metoduyla elde edilen grafen oksit ve modifiye hummers yöntemiyle elde edilen grafen oksitin görüntüleri gösterilmektedir.



Şekil 2.3. a) Hummers metoduyla elde edilen grafen oksit, b) Modifiye hummers metoduyla elde edilen grafen oksit.

2.2.2. Grafen Oksitin İndirgemesi

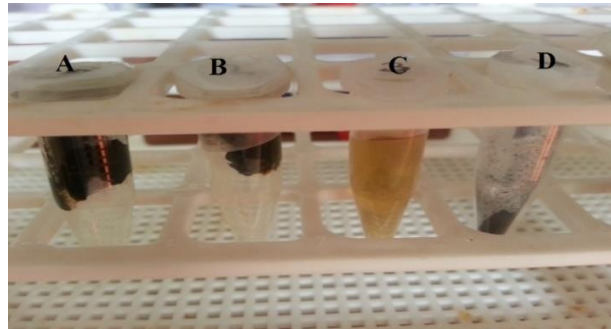
2.2.2.1. Hidrazin ile İndirgenmiş Grafen Oksit

Grafen oksitten 0.5 gr tartıp en az 500 ml saf su ile ultrasonik banyo yardımıyla su içinde grafen oksit çözeltisinin iyice parçalanması sağlandı. Bu karışım açık sarı olana kadar devam edildi. Karışıma 5 ml hidrazin hidrat ekleyerek 18 saat boyunca $100^\circ C$

de refluks edildi. Refluks sonrasında oluşan madde vakumla süzöldü. 2 kere 50 ml'lik saf suyla ve 3 kere 50 ml'lik etanolle elde edilen özelti yıkandı. Bir cam balonun içine toz halinde elde edilen indirgenmiş grafen oksit ve göz kararı etanol eklenerek, 70 °C sıcaklıkta rotary evopatörü tüpü içerisinde kurutuldu. Bunun yanı sıra kurumayan yerler için yaklaşık 50-60 °C sıcaklıkta etüve koyarak kurutuldu. Böylece indirgenmiş grafen oksit ya da grafen elde edilmiş olundu.

2.2.3.2. C Vitamini ile İndirgenmiş Grafen Oksit

0,1 mg/ml grafen oksit, 5 mg/ml C vitamini, 20 mg/ml L-tryptophan ve 0,4 mg/ml NaOH kapsayan 200 ml'lik karışık sulu bir özelti, ilk olarak yarım saat boyunca ultrasonikasyon (40 kHz, 600 W'ta) cihazı ile işleminden geçirildi. Daha sonra, karışım 24 saat boyunca 80 °C sıcaklıkta bekletildi. Ardından, karışım oda sıcaklığına kadar soğutuldu ve ultrasonikasyon cihazında 1 saat daha karıştırıldı. Böylece, kararlı biçimde dağılmış grafen sulu dispersiyonu büyük miktarda kolayca elde edildi. İndirgenmiş grafen oksit veya grafen kâğıdı GO vakum filtrasyonu ile ya da grafen sulu dispersiyonunda kullanılan membran filtre ile süzöldü. Çöken malzemede, C vitamini ve L-tryptophan fazlalığını çıkartmak için yeteri kadar iyonize su ile yıkanır ve bunun sonucunda C vitamini ile indirgenmiş grafen oksit elde edilir.



Şekil 2.4. a) Hummers metoduyla hazırlanmış grafen oksit, b) Modifiye hummers metoduyla hazırlanmış grafit oksit, c) Sulu yapıdaki grafen oksit, d) C Vitamini ile indirgenmiş grafen oksit/grafen.

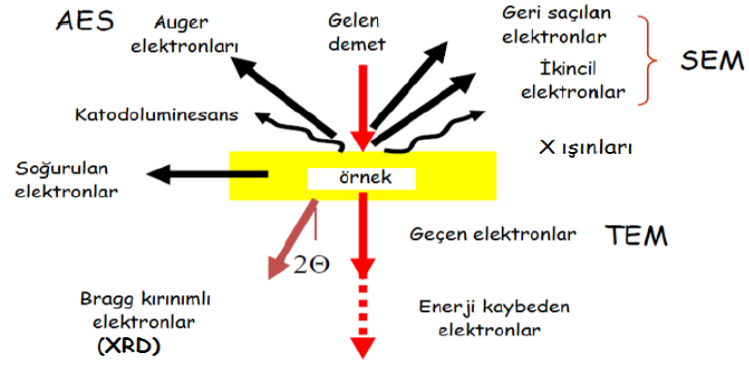
2.3. Yöntem

2.3.1. Yüzey Morfolojisinin Karakterizasyon Yöntemleri

2.3.1.1. Geçirmeli Elektron Mikroskobu (TEM)

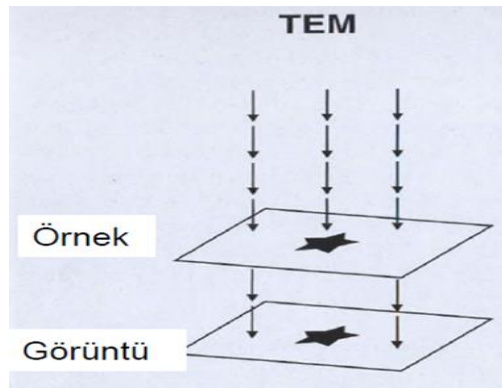
Geçirmeli Elektron Mikroskobu (TEM), görüntüleme ve kırınım tekniklerini bir arada kullanarak malzemelerin mikro yapısal incelenmesini ve kristal yapılarının belirlenmesini sağlayabilen karakterizasyon cihazıdır. 1931 yılında Ernst Ruska ve Max Kroll tarafından numunenin görüntüsünü oluşturmak için, foton yerine elektronları kullanarak elektron mikroskobunu keşfetmişlerdir. En önemli iki elektron mikroskop tekniği vardır. Bunlar; Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM), ve Geçirmeli Elektron Mikroskobu (TEM)'dir. Elektron mikroskopları temel ve fonksiyonel olarak optik mikroskoplarına benzemektedir. Her ikisinde de çıplak gözle görülmeyen cisimleri büyütmek amacıyla kullanılmaktadır.

Yüksek voltaj altında elektronlar bir numune üzerine gönderilirse, hızlandırılmış elektron ile numune arasında çeşitli etkileşimler olur. Bu elektronların enerjisinin bir kısmı geri yansırken (x ışını gibi) diğer bir kısım ise saçılır. Bunun sonucunda elastik çarpışma, ikincil geri saçılan elektronlar, soğurulmuş elektronlar, karakteristik x ışınları ve auger elektronları meydana gelmektedir. *Karakteristik x ışınları*, numunedeki atomların iç kabuk elektronlarının geçişleri sonucunda oluşur. Numunedeki atomların bileşimini belirlemek ve elementlerin miktarlarını ölçmek için kullanılır. *Auger elektronları*, yüksek enerjili demet elektronların numune atomlarının dış yörünge elektronları ile elastik olmayan girişimi sonucunda oluşur. *İkincil elektronlar*, elektron demeti ile iletkenlik veya valans bandında bulunan elektronların etkileşimi sonucunda meydana gelir ve numunenin yüzey şekli hakkında bilgi verirler. *Birincil geri saçılan elektronlar*, elektron demetine ait olan elektronlardır ve numunedeki farklı elementlerin dağılımı hakkında bilgi verir. Şekil 2.5'de elektron demeti ile numune arasındaki etkileşim gösterilmektedir.



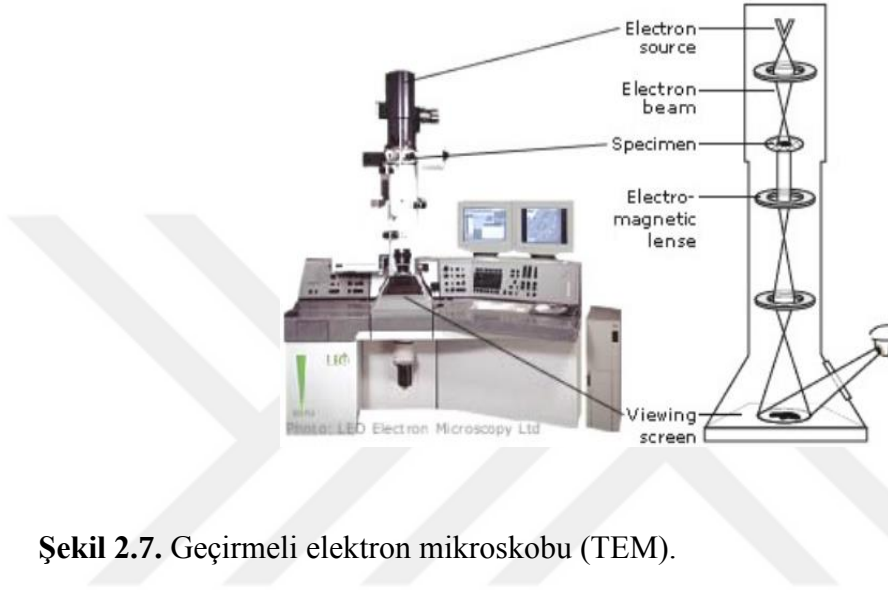
Şekil 2.5. Elektron demeti ile numune arasındaki etkileşim.

Bunun yanı sıra hızlandırılmış elektronlar ince numune üzerine gönderilirse elektronların bir kısmı etkileşmeden, diğer kısımda Bragg şartları sonucunda kırınımına uğrayarak numunenin alt yüzeyinden dışarı çıkar. Saçılan elektron demetinin, madde ile etkileşmesinin sonucunda iki adet saçılma oluşmaktadır. Bunlar, elastik saçılma (enerji değişimi olmayan) ve elastik olmayan saçılma (enerji değişimi olan). Şekil 2.6’da görüldüğü gibi geçirmeli elektron mikroskopunda numuneden geçen elektronların oluşturduğu görüntü aşağıda verilmektedir.



Şekil 2.6. Geçirmeli elektron mikroskopunda oluşan görüntü.

Geçirmeli elektron mikroskopunda hazırlanan çok küçük ve ince numune, elektron tabancasından yayımlanan elektronların oluşturduğu düzgün akım yoğunluklu elektron demetini aydınlatır. Elektron enerjileri orta gerilim durumunda 60 keV ile 150 keV aralığında olurken yüksek gerilim durumunda ise 200 keV ile 3 MeV aralığındadır. Şekil 2.7’de Geçirmeli elektron mikroskopunun resmi gösterilmiştir.



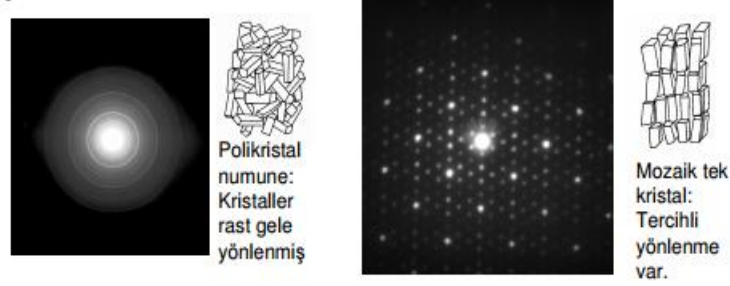
Şekil 2.7. Geçirmeli elektron mikroskopu (TEM).

Geçirmeli Elektron mikroskopu (TEM) üç temel bölümden oluşmaktadır. *Birincisi vakum yapan bölümü*, burada elektron ışınları elde edilebilmesi için 10^{-4} ile 10^{-5} torr arasında bulunan vakum elde edilmesi gerekmektedir. Bu bölüm hava emen döndürücü pompalardan oluşan rotasyon pompası ve serbest difüzyon olayından istifade ederek hazırlanmış olan difüzyon pompalarından oluşur. *İkincisi ise optik silindir bölümü*, elektron ışınları ile görüntü elde edilir ancak bu bölüm ilerlemiş vakum elde edildikten sonra çalıştırılabilir. Optik silindir bölümünde elektron ışını kaynağı, ışınları odaklama alanları, ışıklandırma ayar sistemi, diyafragmanlar sistemi, kesit taşıyıcısı manyetik bobin devreleri ve floresan görüntü ekranı bulunur. *Üçüncü bölüm ise fotoğraf çekme bölümü*, TEM’de floresan ekran üzerine net şekilde düşürülen görüntü floresan ekranın kaldırılmasıyla altta bulunan 7×7 cm’ lik özel filmler üzerine düşer. Bir optik sistemin ayırma gücü ne kadar fazla ise iki nokta arasında görülebilen uzaklık o kadar küçüktür. Bu da kullanılan ışığın dalga boyu uzunluğu (λ) ile doğru, objektif nümerik açıklığı ile ters orantılıdır. Objektif nümerik

açıklığı bir taraftan apertür açısına, diğer taraftan kırılma indisine (n) bağlıdır. Daha küçük cisimlerin görülebilmesi için daha küçük dalga boyuna sahip ışınların kullanılması gerekmektedir.

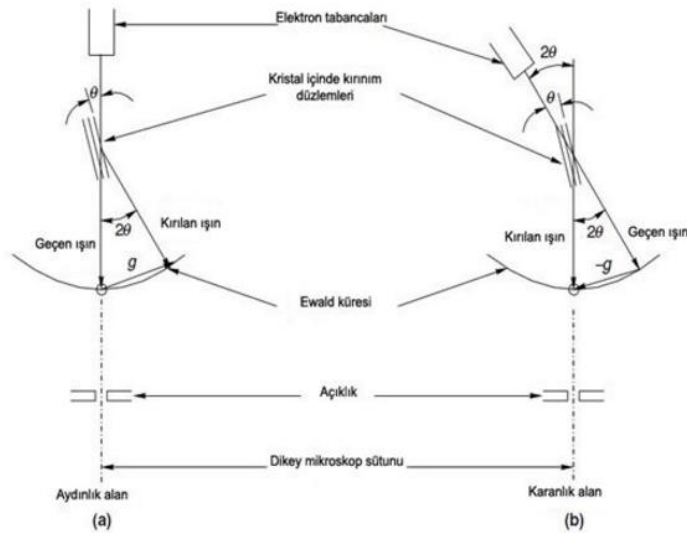
Elektronlar vakum ortamında metalik bir filamanın (katot) yüksek derecede ısıtılmasıyla elde edilir. Bu elektronlar gönderildikten sonra katot ile anot arasında 60-100 kV ya da daha fazla potansiyel farkına sahip ortama gönderilir. Anot, merkezinde ufak bir delik olan metalik bir plakadır. Elektronlar katottan anoda doğru ivme kazanarak hızlanır. Bu hızlanmayla da 0,04 -0,05 Å dalga boyunda elektron ışınları elde edilir. Bu ışın demeti elektromanyetik mercekler tarafından saptırılır. Böylece kondansatör mercek elektron demetini nesne düzlemine odaklar ve objektif mercek incelenen nesnenin bir görüntüsünü oluşturur. Bu görüntü yansıtıcı merceklerle daha da büyütülür ve son olarak floresanlı ekranda bir görüntü oluşturulur.

Kristal yapılı malzemelerin TEM görüntüsü alınırken seçilmiş alanın elektron kırınım görüntüsü, aydınlık alan ve karanlık alan görüntüleri olmak üzere üç çeşit temel görüntüsü alınmaktadır. Seçilmiş alanın *elektron kırınım görüntüsü*, numune üzerine düşüp kırınımına uğramış elektronların oluşturduğu görüntüdür ve bu görüntü üzerindeki noktalar (hkl) miller indisleri ile gösterilen atomik düzeyleri temsil eder. Seçilmiş alanın elektron kırınım görüntüsü malzemenin kristal yapısı ve faz tespiti hakkında bilgi edinmemize olanak sağlar. Şekil 2.8’de polikristal ve tek kristalli yapının kırınım deseni görülmektedir. Tek kristalli yapının kırınım deseni küçük taneli noktalar serisi şeklinde görülürken; polikristal yapı da sürekli halka şeklinde görülür ve tane boyutu arttığı için halkalar süresiz olmaktadır.



Şekil 2.8. Tek kristalin ve polikristalin elektron kırınım görüntüsü.

*Aydınlık bölge görüntüsünde ise, objektif lens kısmında bulunan arka odaklama düzleminden sadece doğrudan geçen ışınlara izin verilir. Numunenin bazı yerinde atom düzlemleri bragg şartını sağlarsa elektron demeti kırınıma uğrar ve bu bölgelerden direkt geçen elektron şiddeti azalır. Eğer objektif merceğin görüntü düzlemi doğrudan ekrana aktarılırsa, görüntüde yoğunluk bulunmaz. Fakat objektif cihaz açıklığı yansıma düzlemine yerleştirilir ve merkez (000) noktasından geçen elektron demeti seçilirse, görüntüde yoğunluk sağlanmış olur. Bu tür görüntüye *aydınlık alan* denir.*



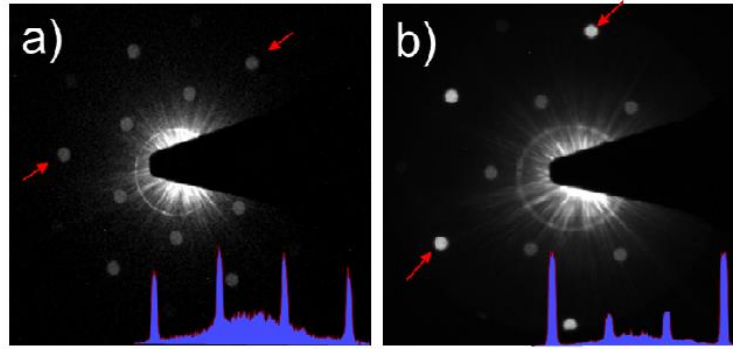
Şekil 2.9. İki şekilde görüntü oluşturma: a) Aydınlık alan ve b) Karanlık alan.

Bir diğer karanlık bölge ise; doğrudan geçen ışınlar apature tarafından engellenir. Aslında görüntüde elektronların numunendeki etkileşmeden geçtiği bölgelerde karanlık olarak görünür. Bu görüntüde, seçilen (hkl) kırınım noktasının oluşumuna neden olan bölgeler parlak ve diğer kesimlerde karanlık olarak görülmektedir. Ayrıca, aydınlık alanda görüntü için numuneden geçen elektronlar kullanılırken, karanlık alanda görüntü için numuneden kırınımına uğrayan elektron demeti kullanılır.

TEM analizi grafenin katman sayısının belirlenmesinde [52, 116], elementlerin tespitinde [117-119], yüzey pürüzlülüğünde (dalgalanmalar) [116, 118], tabakaların kenar türlerinin tespitinde [120], kusurların tespitinde [121, 122], istif kusurlarında [123, 124], safsızlıklar gibi kirlilikler [125] ve farklı atomların mevcut olması durumunda [126], radyasyon (ışınım) etkilerinde [127, 128], grafen tabanlı hetero yapıların araştırılması [129] hakkında doğrudan bilgi vermektedir. Elektronlar ve malzeme arasındaki etkileşimlerin sayesinde materyalin yapısal, topolojik ve morfolojik yapısını öğrenmemize olanak sağlar.

TEM’de seçilmiş alanın elektron kırınım görüntüsü grafenin tek, çift veya birkaç tabakalı olduğunu belirtmek için kullanılan çok yönlü bir yöntemdir. Kırınım desenindeki kırınım noktalarının yoğunluk oranlarına göre tabakalar tespit edilmektedir [52, 116]. Buna ek olarak, kırınım pik yoğunlukları iki katmanlılar için birkaç derecelik eğimli ve kırınım noktalarının yoğunlukları daha fazladır. Tek katmanlı grafen için bu olay zayıf açılı eğimde gerçekleşmektedir [61].

Askıya alınmış grafen membranlarının pürüzlülüğü ayrıca seçilmiş alanın elektron kırınım analizi ile incelenmektedir. Tek katmanlı kırınım piklerinin, numunenin mikroskop içinde küçük açılarla döndürülmesinin sonucunda artırdığı görüldü. İki katmanlı numunelerde bu noktaların artmasının tek tabakalara göre daha zor olduğu ve çok tabakalı grafen veya grafit için tamamen kaybolduğu görülmektedir. Şekil 2.10’da görüldüğü gibi tek katmanlı ve çok katmanlı grafen için elektron kırınım görüntüsü verilmiştir.



Şekil 2. 10. Kırınım görüntüsü: a) Tek katmanlı grafen, b) Çok katmanlı grafenin kırınım deseni kırmızı oklarla işaretlenmiştir.

TEM’de seçilmiş alanın elektron kırınım görüntüsü, birinci ve ikinci halkalarının kırınım noktalarının yoğunlukları kıyaslandığında tek katlıdan çok katlıya ya da birkaç katmanlı grafeni ayırt etmek için basit bir tekniktir. Tek katmanlı grafen için dıştaki altıgen kenarlı olan düzlem nokta yoğunluğu içteki noktaya benzer ve mesafesi daha yakındır. Bunun tam aksine, çift katmanlı grafen için dıştaki altıgen kenarlı düzlem yoğunluğu içteki noktaya göre daha uzak ve daha belirgindir.

2.3.2. Elementel Analiz Yöntemi

Elementel Analiz Cihazı, 950-1000 °C yüksek sıcaklıkta yaklaşık 2 mg olarak tartılan katı, sıvı veya gaz örneklerde bulunan anorganik ve organik maddelerin yapısında bulunan karbon (C), hidrojen (H), azot (N) ve kükürt (S) ‘ün yüzdelерinin aynı anda tayinine yönelik bir cihazdır. Elementel Analiz Cihazı dört kısımdan oluşmaktadır. Bunlar; Kromatografi kolonu, Adsorpsiyon filtresi, Reaktör ve Autosampler’dır.



Şekil 2.11. Elementel analiz cihazının görüntüsü.

Cihazın çalışma prensibi üç ayrı adımda tanımlanabilir. İlk aşamada kalay (Sn) numunesi bir kapsüle konulur ve daha sonra yakılarak yükseltgenir. Sonuçta oluşan gaz karışımı, taşıyıcı inert bir gaz ile (He) kromatografi kolonuna gönderilir. Burada oksijen (O_2) gazı ile yakılarak oluşan ve ayrılan karışım gazları bir termokondüktif dedektöre (TCD) yönlendirilir. Ayrılan her bir gazın miktarı ile orantılı elektrik sinyali elde edilir. Bu elektrik sinyali spektrumda elde edilen eğri alanlarıyla orantılı olarak numunenin elementel bileşim yüzdesini verir.

2.4. Yapısal Karakterizasyon Yöntemleri

Spekroskopik analiz bir örnekteki atomun, molekülün veya iyonların, bir enerji düzeyinden diğerlerine geçişleri sırasında soğurulan veya yayılan elektromanyetik ışımanın ölçülmesi ve yorumlanmasına dayanmaktadır. Her atomun, molekülün veya iyonun elektromanyetik ışıma ile kendine özgü ilişkisi vardır. Bu teknikte elde edilen deneysel sonuçlardan, madde tarafından yayılan ya da soğurulan elektromanyetik frekansının ve şiddetinin ölçümünün sonucunda molekül hakkında bilgi sahibi oluruz. Ayrıca bütün maddelerin üzerine gönderilen ışınlar, belirli dalga boylarındaki fotonları soğururlar ve bir kısmını da saçılmaya uğratmak için zayıflatmaktadırlar. Malzemelerin kalitesi ve yapısal özellikleri fotodedektörün performansını önemli ölçüde etkileyebilmektedir. Bu yüzden malzeme üretiminin optimize edilmesi ve karakterizasyonun dikkatlice yapılması çok önemlidir.

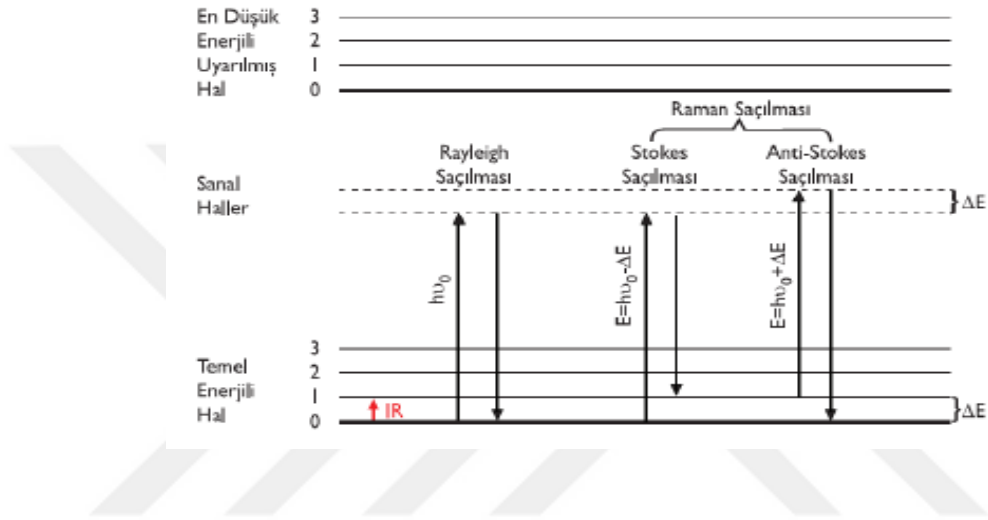
2.4.1.1. Raman Spektroskopisi

Raman Spektroskopisi kristalin fonon modlarını ölçmek için kullanılan bir spektroskopik yöntemidir. Bu yöntem, monokromatik bir ışığın inelastik saçılması prensibine dayanır. Işığın inelastik saçılması ilk olarak 1923 yılında Smekal tarafından ileri sürülmüş ve sonrasında 1928 yılında Raman ve Krishnan tarafından deneysel olarak ilk defa gözlemlenmiştir. Raman Spektroskopisinin temelleri 1928 yılında bilim adamı Chandrasekhara Venkata Raman tarafından ışığın saydam bir malzemeden geçmesiyle, bir kısmının bükülerek farklı dalga boylarında sonuçlar verdiğini ve dalga boyunlarındaki kaymaların saçılmaya neden olan molekülün yapısına göre değiştiğini keşfetmiştir. Bu buluşu kendisine 1931 yılında Fizik dalında Nobel ödülü kazandırmıştır.

Işık madde ile etkileşirken ışık fotonları ya saçılır ya da herhangi bir etkileşime girmeden madde içinden geçebilir. Işığın saçılması sırasında saçılan ışığın enerjisi ve molekülleri ile etkileşen ışığın enerjisi eşit ise bu tür saçılma *Elastik saçılma* ya da *Rayleigh saçılması* olarak adlandırılır. Elastik saçılmanın yansırı saçılan ışığın çok az bir kısmı ise molekül ile etkileşmeye giren ışığın enerjisinden daha farklı enerjiler ile saçılır ve bu olaya da *İnelastik saçılma* denilmektedir. Raman saçılmasının temelinde ise, ışık demeti oluşturan tanecikler (lazer) ile ortamda bulunan moleküllerin çarpışması ile oluşan *inelastik saçılma* vardır. Raman saçılması sırasında toplam enerji korunduğu için fotonun kaybettiği veya kazandığı enerji, molekülün titreşim enerji düzeyleri arasındaki enerjiye eşit olmalıdır. Ayrıca elastik saçılma, inelastik saçılmaya göre 10^4 - 10^5 kez daha şiddetli saçılmış ışıktan oluşmaktadır. Elastik saçılma diğer ismiyle Rayleigh saçılması, tek bir pik vermekte ve titreşim geçişleri hakkında bilgi vermemektedir. Raman saçılmasında, moleküllerin titreşim düzeyinde bilgi edinilebilirken enerjide ki bu değişim sonucunda malzemenin kimyasal yapısı hakkında da bilgiye ulaşılabilmektedir. Bu tür bir spektroskopik yöntemi Raman spektroskopisi olarak adlandırılır.

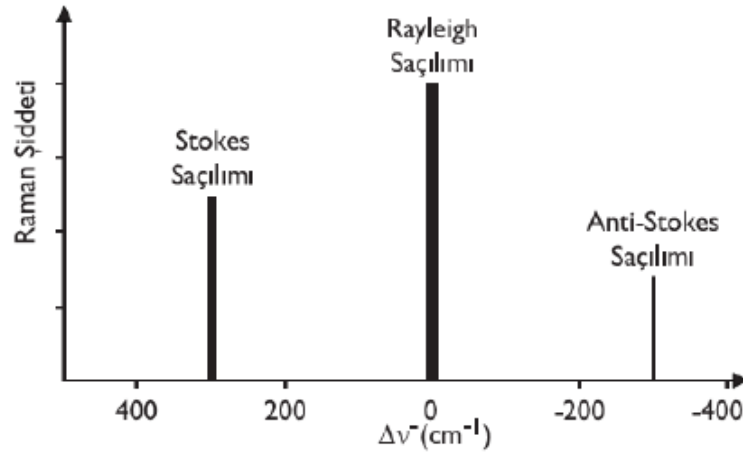
Bu yöntem malzemenin bir nevi parmak izini verdiği için kimyada örneklerin tanımlanmasında çok sık kullanılır. Bir numune, $h\nu_0$ enerjisine sahip yakın-infrared

monokromatik ışınından oluşan bir lazer kaynağıyla ışınlığında fotonların enerjisinin bir kısmı moleküllere aktarılır veya moleküllerden de az sayıdaki fotona enerji aktarımı gerçekleşir. Bu aktarım sonucunda molekülün enerjisi temel hal ile birinci uyarılmış hal arasında sanal durumlar adı verilen sonsuz sayıdaki değerden herhangi birini alabilir. Şekil 2.12’den görülebileceği gibi Stokes ve anti-Stokes türü Raman saçılması olaylarının molekül enerji diyagramı ile açıklanması gösterilmiştir.



Şekil 2.12. Stokes ve anti-stokes türü Raman saçılması olaylarının molekül enerji diyagramı ile açıklanması.

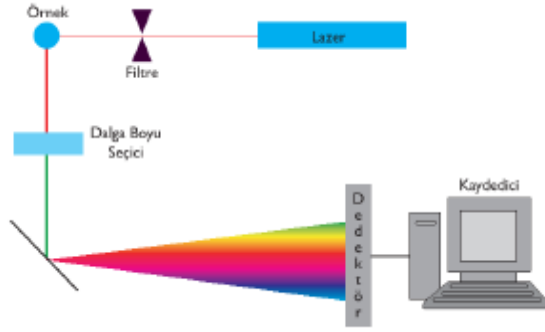
İlk durumu daha önce bahsedildiği üzere uyarılma enerjisine eş enerjide ışın yayılması ile sonuçlanan Rayleigh saçılmasıdır ve Rayleigh saçılmasında, enerji kaybı olmaz. Bu sebepten dolayı foton ve molekül arasındaki çarpışmaların elastik olduğu söylenir. Diğer ikisi ise Raman saçılmasının türleri olan stokes saçılması ve anti-Stokes saçılmasıdır. Stokes ve anti-Stokes saçılmalarında enerji değişimleri, titreşim enerji düzeyleri arasındaki fark (ΔE) kadardır. Stokes saçılmasında yayılan ışının enerjisi uyarılma enerjisinden küçük, anti-Stokes saçılmasında ise daha büyüktür. Boltzmann dağılım yasasına göre, fotonla etkileşmeden önce uyarılmış titreşim enerji düzeylerinde bulunan moleküllerin sayısı, temel titreşim enerji düzeyinde bulunan moleküllerin sayısından çok daha az olduğu için *anti-Stokes saçılımının* meydana gelme olasılığı *Stokes türü saçılımına* göre daha azdır.



Şekil 2.13. Rayleigh, Stokes ve Anti-Stokes saçılımlarının gösterimi.

Raman spektrumları Şekil 2.13’de verildiği gibi yatay eksenle dalga sayısı kaymasına karşı düşey eksenle Raman şiddeti olarak elde edilir. Stokes ve anti-Stokes saçılımlarına ait enerji değerleri uyarılma enerjisinden ΔE ’ye kadar farklı olduğu için alınan spektrumlarda Stokes pikleri, Rayleigh pikine göre daha küçük dalga boyu değerlerinde, anti-Stokes piklerinin ise daha büyük dalga boyu değerlerinde olduğu gözlemlenmiştir. Ayrıca genel olarak anti-Stokes piklerinin şiddeti Stokes piklerinin şiddetinden düşüktür. Bu nedenle spektrumların Stokes kısmı kullanılır. Ancak floresans özelliğine sahip maddelerin spektrumlarının Stokes pikleriyle girişim yapabilmeleri nedeniyle anti-Stokes sinyalleri kullanılmalıdır.

Raman spektroskopisi ve Infrared (IR) spektroskopisi de genel olarak titreşimsel spektroskopinin birer türleridir. Raman spektrumlarının önemli halde ki bir başka durumu ise; IR spektrumlarının suyun girişimini engellememesinden dolayı Raman Spektrumları sulu çözeltilerden elde edilebilir, olmasıdır. Bunun yanı sıra cam ve kuvarz hücreleride kullanılabilir.



Şekil 2. 14. Raman spektroskopisinin elemanları.

Raman spektroskopisi cihazı 3 kısımdan oluşmaktadır. Bunlar; şiddetli bir kaynak, bir örnek 44 aydınlatma sistemi ve uygun bir spektrofotometredir. Şekil 2.14’de görüldüğü gibi bir ışık kaynağı, örnek malzeme, dalga boyu seçici, detektör ve kaydediciden oluşmaktadır. Saçılmaların etkili bir şekilde olması için yüksek şiddetli ışık yayabilen lazerler kullanılır. En çok kullanılan lazer çeşitleri ve yaydığı ışının dalga boyu Çizelge 2.1’de verilmiştir. Lazer kaynağının numunenin küçük bir alanına kolaylıkla odaklanabilmesinden dolayı çok küçük numulere bile Raman spektrum almak mümkün olmaktadır.

Çizelge 2.1. Raman Spektroskopisi için kullanılan bazı lazerler.

Kaynak Tipi	Dalga Boyu (nm)
Ar ⁺	457.9- 488.0- 514.5
Kr ⁺	406.0- 647.0- 752.0
He-Ne	632.8
Nd/Yag	164.0- 532.0- 355.0- 26.0
Diyot lazer	782.0- 830.0

Raman Spektroskopisi grafen katmanlarının sayısını belirlemek için yoğun olarak kullanılan bir yöntemdir. Grafendeki kusurları, kenar ve tane sınırlarını, kalınlıkları, katkılama, gerginlik ve ısı iletkenlik gibi birçok bilgi raman spektroskopisi ile incelenebilmektedir. Raman spektroskopisinde numunedeki fononların ve moleküllerin titreşim modaları ile etkileşimi için monografik lazer kullanılmaktadır, bu da grafeni ilgili malzemenin karakterizasyonu için bozucu olmayan bir yöntem haline getirmiştir. Grafitik malzemelerin yapısal ve elektronik özelliklerini incelemek için birçok çalışmada Raman spektroskopisi kullanılmıştır.

Çizelge 2.2. Grafit, grafen oksit, HİGO, VİGO ve grafen'nin raman spektrum pik değerleri.

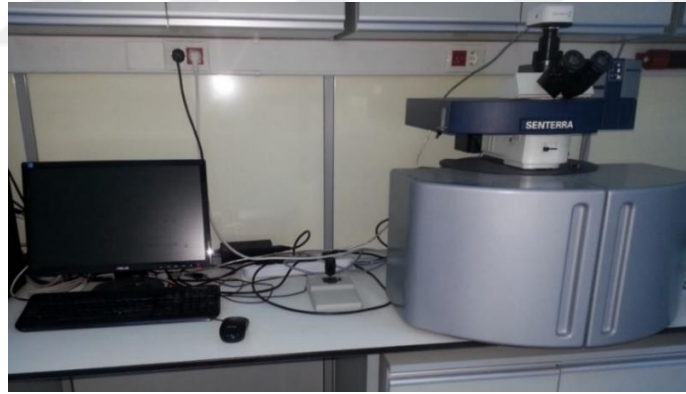
Metot	G bandı	D bandı	2D bandı	Raman spektral I_D/I_G oranı
Grafit	1570-1575 cm^{-1}	-	2720 cm^{-1}	-
HGO	1580 cm^{-1}	1357 cm^{-1}		1.56
MGO	1587 cm^{-1}	1343 cm^{-1}		1.36
Grafen Oksit	1580 cm^{-1}	1350 cm^{-1}	2860 cm^{-1}	0,95
HİGO	1584 cm^{-1}	1352 cm^{-1}		
VİGO	1588 cm^{-1}	1356 cm^{-1}		1.75
Grafen	1580 cm^{-1}	1350 cm^{-1}	2700 cm^{-1}	

Raman spektroskopisi karbon malzemelerinin yapısal incelemelerinde yaygın olarak kullanılan ve numune üzerinde bozucu etkileri olmayan bir tekniktir. Karbon malzemelerinde raman spektrumları 800-2000 cm^{-1} arasındaki değerlerin aynı özellikleri göstermesine rağmen grafen için bu bölge daha özeldir. İlk bilmemiz gereken şey, kusurlar için D bandı, sp^2 karbon atomlarının düzlem içindeki titreşimi için G bandı ve tabaka sayısı 2D bandı ile ilgili bilgilere sahip oluruz. Ayrıca tek ve keskin ikinci bir raman bandı (2D) tek tabakalı grafenin varlığını doğrulamak için etkili bir yol olan raman spektroskopisi kullanılmaktadır. Grafenin yüksek termal iletkenliğinin yanı sıra grafendeki katkı konsantrasyonu ve katkı tipini belirlemek için

de etkili bir yöntem olmuştur. Grafenin tabaka sayısı ve kalitesinin raman spektrumu kullanılarak ayırt edilmesinde 3 temel öge vardır. Bunlardan ilki; tek tabakalı grafende G bandı şiddetinin azalması, diğeri $2D$ bandının şeklinin değişimidir. Tek tabakalı grafen için $2D$ bandı daha keskin pik verirken, çok tabakalı grafen için pikin şekli genişleyerek bozulmaya başlar. Sonuncusu ise, kusurlu yapılarda D bandının belirgin hale gelmesidir. Numunelerde I_D/I_G oranı olarak bilinen sp^2 karbon çapı boyutunun değerini hesaplamada kullanılan Knights deneysel denklemi [130],

$$L_a = 4.35(I_D/I_G)^{-1} \quad (2.1)$$

Khai ve arkadaşlarına göre sp^2 çapının değeri yaklaşık olarak GO için 5 nm ve RGO içinde 4 nm olarak hesaplamıştır [131]. Bu başarı, kimyasal indirgemenin, sp^3 matrisinde sp^2 alanında çekirdek oluşumuna neden olabileceğini gösteriyor. Bunun bir sonucu olarak, sp^3 'e göre daha küçük çaplı olan sp^2 çekirdeğinin yoğunluğunu artırır.



Şekil 2.15. Raman spektroskopisi SenterraBruker'ın gösterimi.

Şekil 2.15'de görüldüğü gibi çalışmalarımızda raman spektroskopisi SenterraBruker markalı, 532 nm/20 mW Nd/yağ lazer kullanılarak ölçülmüştür ve raman sinyali soğutmalı CCD kamera ile toplanmıştır.

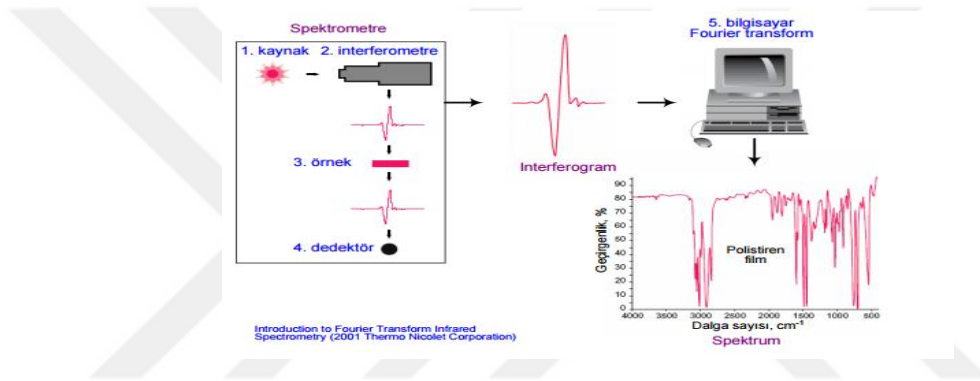
2.4.1.2. FT-IR Analizi (Fourier Dönüşümlü İnfrared Spektroskopisi)

Önemli yüzey karakterizasyonu tekniklerinden biri olan infrared spektroskopisi (IR), elektromanyetik spektrum bölgesinde $12800-10\text{ cm}^{-1}$ dalga sayısını veya $0.78-1000\text{ nm}$ dalga boyunu kapsayan, geçen ve soğurulan ışınları incelemektedir. Aslında moleküllerdeki fonksiyonel grupların, IR ışınlarının soğurulmasıyla titreşim ve dönme enerji seviyelerine uyarılmalarının ölçümüne dayanmaktadır. Fakat İnfrared spektroskopisine karşı duyarlı her molekülün spektrumunu ölçemeyebilir. Birçok araştırmacının en büyük sorunu, yüzeyde elde ettiği ince filmin çok tabakalı yüzeyleri ölçememesi ve sebep olan şeyin yüzeye yansıtılan IR ışınlarının, çok ince tabakalardaki fonksiyonel gruplarla etkileştiği halde bu titreşim enerjilerinin tespit edilmesinin oldukça zor olduğunu fark etmişlerdir. Polimer kaplı yüzeylerin birçoğunun yüzeyi IR spektrum açısı ayarlamalı FT-IR sistemleri ile karakterize edilmektedir. İnfrared spektrometreleri kullandıkları analizöre göre ikiye ayrılmaktadır. Bunlar *Dispersif Spektrometreleri* ve *Fourier Dönüşümlü İnfrared (FT-IR)* spektrometreleridir. IR absorpsiyon cihazlarının en çok kullanılan türü interferometrik çoklu cihaz olarak bilinen Fourier Dönüşümlü İnfrared (FTIR) spektroskopisi sistemiyle çalışmaktadır.



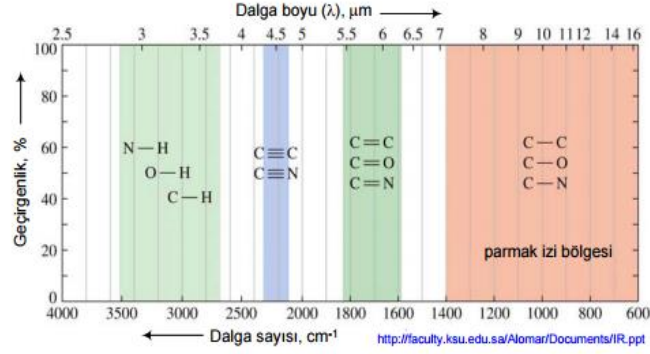
Şekil 2.16. Fourier dönüşümlü infrared (FTIR) spektroskopisi.

Fourier Dönüşümlü Kızılötesi (FT-IR) spektroskopisi incelemek istenen örneğin fonksiyonel gruplarının titreşiminden kaynaklanan yapısal, kompozisyonel ve fonksiyonel olarak bilgilerini öğrenmemize olanak sağlamaktadır. Fourier dönüşümlü spektroskopisini, ilk olarak 1950'li yılların başında uzak yıldızların infrared spektra çalışmalarını yapan astronomlar geliştirmişlerdir; bu kaynaklardan alınan çok zayıf sinyallerin çevresel gürültülerden ayrılması sadece Fourier tekniği ile sağlanabilmektedir. Fourier transform spektroskopisinin ilk kimyasal uygulamaları, on yıl kadar sonra uzak-infrared bölgede yapılabilmektedir. 1960'lı yılların sonunda uzak infrared (10-400 cm^{-1}) ve orta-infrared bölgelerde çalışabilen cihazlar yapılmıştır.



Şekil 2.17. Fourier dönüşümlü infrared (FTIR) spektroskopisinin şematik çizimi.

FTIR'da Infrared spektroskopisinden farklı olarak monokromatör kullanılmaz. Işık kaynağından gelen bütün dalga boylarının numune ile etkileşimine olanak sağlar. Belirli dalga boyları numunede soğurmaya uğrayarak geçer. Geçen dalga boyları detektörde interferogram adı verilen zaman ölçeğinde sayısal bilgilere dönüştürülür. Fourier dönüştürücü (bilgisayar) tarafından zaman ölçeğindeki bu bilgileri frekans ölçeğindeki bilgilere dönüştürür. FTIR spektroskopisinde tüm frekanslar aynı anda ölçüldüğünde çok kısa sürede ölçüm alınabilir. Bu ölçümlerde hem duyarlılık daha fazla hem de ayırma gücü çok yüksektir. Bu spektroskopi yönteminin tek dezavantajı hem cihazın hem de cihaz bakımının pahalı olmasıdır.



Şekil 2. 18. Çeşitli fonksiyon grupların adsorblandıkları frekans aralıkları.

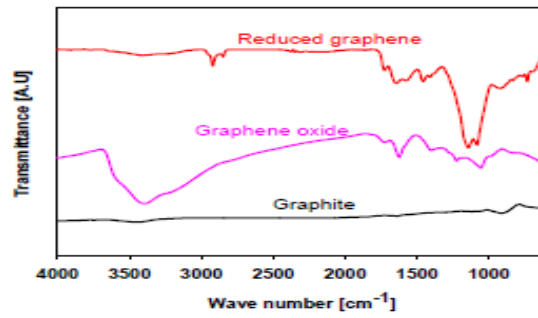
FTIR spektroskopisinden elde edilen spektrumlar bize iki türlü bilgiye ulaşmakta olarak sağlamaktadır. İlk olarak organik bileşiklerin yapısındaki kimyasal ve fonksiyonel gruplarına, diğer taraftan ise referans bir spektrumla karşılaştırarak bilinmeyen bir maddenin referansının aynı olup olmadığını belirlememize imkân sağlar. FTIR spektroskopisi bir numunenin kimyasal yapısını tamamen aydınlatamaz, sadece yapıdaki fonksiyonel gruplar hakkında bilgi verir.

Çizelge 2.3. GO ve Grafen/RGO'nun FTIR pik değerleri.

Metot	OH	C=O	C=C	Epoksi C-O	Alkolsi C-O	Ref.
Grafit	450 cm ⁻¹		1610 cm ⁻¹			[132]
Grafit Oksit	3420 cm ⁻¹	1720-1740 cm ⁻¹	1590 -1620 cm ⁻¹	1250 cm ⁻¹		[75, 133]
Grafen Oksit	3300-3500 cm ⁻¹	1700-1750 cm ⁻¹	1600-1650 cm ⁻¹	1000-1280 cm ⁻¹	1040 - 1170 cm ⁻¹	[134-141]
Grafen/RGO	3400 cm ⁻¹	1720 cm ⁻¹	1600 cm ⁻¹			[142, 143]
C Vitamin	3395 cm ⁻¹	1720 cm ⁻¹		1220, 980 cm ⁻¹	N/A	[100]
L-askorbik asit	3000-3500 cm ⁻¹	1726 cm ⁻¹		1226 cm ⁻¹	1052 cm ⁻¹	[144]

N/A=ulaşılmaz

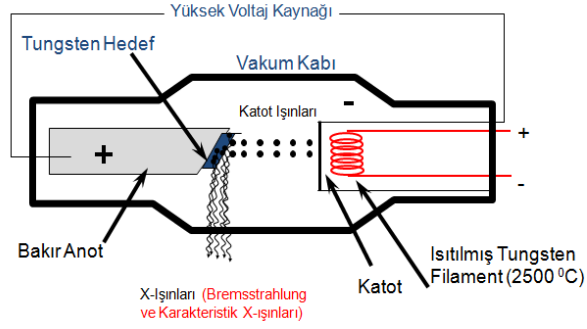
FT-IR spektroskopisinde grafen analizleri için GO ve RGO molekülleri arasındaki bağ yapısı ve fonksiyonel gruplar incelenir. 3000-2800 cm^{-1} bölgesindeki C-H gerilme bant pozisyonundaki kaymalar lipidlerin düzen/düzensizliklerinde olan değişimler hakkında, 1730 cm^{-1} civarında görülen C=O gerilme bandının bant pozisyonundaki değişimler ise bu fonksiyonel grup etrafındaki hidrojen bağlanması hakkında bilgi verir. Şekil 2.19’de grafit, grafen oksit ve indirgenmiş grafen oksitin/grafen’in FTIR görüntüsü verilmiştir [145].



Şekil 2.19. Grafit, grafen oksit ve indirgenmiş grafen oksitin/grafenin FTIR görüntüsü.

2.5 X-ışını kırınım spektroskopisi (XRD)

X-ışını kırınımı dalga-parçacık ikiliği özelliğine dayanan XRD yöntemi, kristal maddelerin yapısı hakkında bilgi edinmek amacıyla kullanılmaktadır. 1912 yılında Van Laue tarafından X-ray ışını kırınımı bir kimyasal analiz yöntemi olarak kullanılmış ve kristal tabakaları arasındaki uzaklığı ve kristal yapılarıdaki atomların düzenlerinin belirlenmesinde oldukça önemli bir yöntem haline gelmiştir. Pek çok malzemenin kristal yapısı bu yöntem ile (metallerin, polimerlerin ve diğer malzemelerin) fiziksel özelliklerinin belirlenmesine yardımcı olmaktadır.

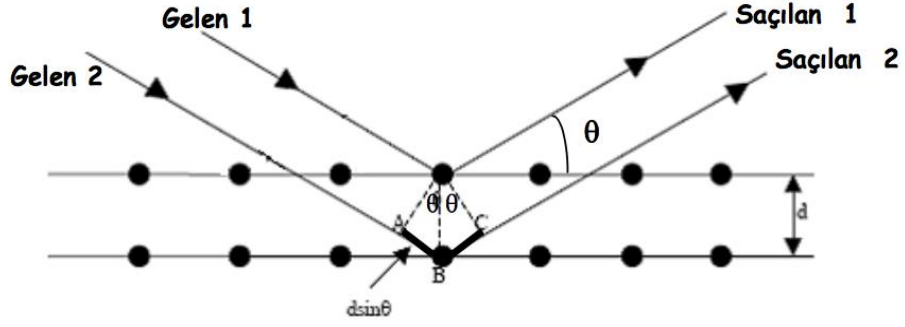


Şekil 2.20. X ışını tüpünün temel bileşenlerinin şematik gösterimi.

X-ışınları yüksek enerjili elektronların yavaşlatılmasına veya atomların iç yörüngelerindeki elektron geçişleri ile meydana gelen dalga boyu 0.1-100 Å arasında değişen elektromanyetik dalgadır. X-ışınları kaynağı olarak X-ışınları tüpleri kullanırken x-ışınları üretmek için de bir vakum odasında tungsten filamente ihtiyaç vardır. İlk olarak vakum odası içerisinde ısıtılan tungsten filamentten (katot) elektronlar yayılmaya başlatılır arkasından elektromanyetik alan içinde de hızlandırılır. Hızlandırılan elektronlar demeti metal elektrota yani anotta çarptırılır. Yüksek enerjiye sahip olan elektron demeti, çekirdeğe yakın kabuktaki elektronu uyararak fırlatır ve elektron kaybından dolayı atom kararsız hale geçmektedir. İç kabuktaki boşta kalan elektron daha yüksek enerjili kabuktaki bir elektron tarafından doldurulur. Bu elektron transferinden kaynaklanan enerji farkı x-ışını fotonu olarak yayınlanır. Yayılan x-ışını dalga boyu Eşitlik-2.2’de gösterilmiştir.

$$E=hc/\lambda \quad (2.2)$$

Burada, h plank sabitini ($6.62 \cdot 10^{-34}$ J.s), c ışık hızını ($3 \cdot 10^8$ m/s), λ ise x- ışını dalga boyunu gösterir. Bu formülden hem X-ışınları hem dalga hem de tanecik özelliği gösterdiği de anlaşılmaktadır. Örneğin; Fotoelektrik soğurulması, compton saçılması tanecik özelliklerine sahipken hız, polarizasyon ve rayleigh saçılması dalga özelliklerine sahiptir. X-ışını kırınımın çalışma prensibi, incelenecek malzeme (numunenin) üzerine monokromatik x-ışını (tek dalga boyulu) gönderilerek kırılma ve dağılma verilerinin toplanmasına dayanmaktadır.



Şekil 2.21. X-ışınlarının bir kristalde kırınımı (Bragg kanunu).

X-ışınlarının kristal yapısındaki kırınımın Bragg kanunu ile açıklanmaktadır. Bragg kanununa göre, x-ışını demetinin atom düzlemlerine kırınım açısı olarak bilinen belirli bir açı ile çarpması sonucunda yansıyan ışınlar tarafından alınan yolun dalga boyunun tam katlarına eşit olması gerekir. Eğer saçılmayan kısım olur ise, kristal içine girerek ikinci tabaka atomları ile etkileşir ve yine bir kısım saçılırken bir kısım üçüncü tabakaya geçer bunun sonucunda x-ışınları kırınımı oluşur.

1 ve 2 numaralı ışınlar arasındaki yol farkı Eşitlik-2.3' de gösterilmiştir.

$$\text{Yol farkı} = \Delta L = AB + AC \quad (2.3)$$

$$= d \sin \theta + d \sin \theta = 2d \sin \theta$$

Yapıcı girişim oluşması için bu yol farkının dalga boyunun tam katlarına eşit olduğu Eşitlik-2.4' de gösterilmektedir.

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (n=1,2,3,\dots) \quad (2.4)$$

Burada; iki tabaka arasındaki mesafe d , x-ışını dalga boyunun λ , saçılan elektron demet ile kristal düzlemi arasındaki kırınım açısı θ ve n tamsayı olmakta ve kırınımın pik sayısını göstermektedir. Bu yasaya göre, x ışını kırınımı pikleri atom mesafesi ile doğrudan ilişkilidir. Kırınım olayında, x ışınları kristal yüzeyinin

altındaki atomların düzeylerine ulaşır. Fakat düzensiz yapıda (amorft) bir kristal düzlemine gelen x-ışını demeti kristal düzlemlerine herhangi bir açıyla çarpmasına rağmen kırınım gerçekleşmez. Bunun sebebi x-ışınlarının aldıkları yolları ile uzunlukları farklı olduğundan ışınlar arasında faz farkı oluşmaz ve x-ışınları birbirini söndürürler. Bu yüzden kırınımında pik gözlemlenmez.

X-ışını kırınım deseni, malzemenin kristal sistemi, uzay grup simetrisi, birim hücre parametreleri, kristal atomların aralarındaki mesafe ve geometrik düzen hakkında birçok bilgi vermektedir. Bundan dolayı X-ışını kırınımı ile kristal bileşiklerin kalitatif olarak tanımlanmasına yardımcı olmaktadır. Bu uygulama aslında her kristalin kendine özgü bir X ışını kırınım şekline sahip olmasına dayanmaktadır. Ayrıca bilinmeyen bir numunenin yapılarını belirlemek veya yapısal parametrelerini söylemek için elde edilen şekil ile aynı şekilde verilen referans nokta belirlenerek maddenin ne olduğu tayin edilebilir. Mesela, grafit ile elmas ikisinde karbon atomlarından yapılmalarına rağmen, grafitin kırınım deseni ile elmasın kırınım desenleri birbirinden oldukça farklıdır. Kırılan dalgaların yoğunluğu ise kristaldeki atomların türüne ve dizilişine göre değişir. Bu kırılan demetlerin açıları ve yoğunlukları ölçülerek kristal yapısının kalitesi, şekli ve yönü hakkında bilgi edinilir. Grafen için XRD spektroskopisinde, Scherrer denklemi kullanarak katman sayısı ve kristalin büyüklüğü Eşitlik-2.5' ten bulunurken, diğer taraftan düzlemler arası d-mesafesine bağlı olarak Eşitlik- 2.6'den hesaplanır.

$$T_c = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (2.5)$$

$$\text{Katman sayısı} = \frac{T_c}{d} \quad (2.6)$$

Burada; T_c kristalin büyüklüğünü, K scherrer sabiti, λ dalga boyunu, d düzlemler arası mesafesini, θ bragg açısını, β pik yarı yükseklik genişliğini gösterir.

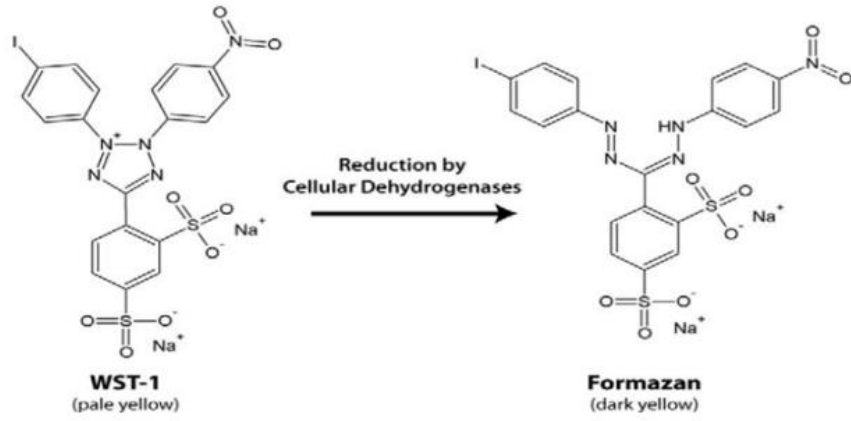
2.6. Grafen Oksit İçin Biyouyumluluk Testleri

Yabancı malzemelerin vücut içerisinde kullanılmaya başladığı süreçten beri biyouyumluk her zaman sorun olarak gündeme gelmiştir. Bir vücut içerisinde kullanılan biyomalzemenin başarısı temel olarak üç ana unsura bağlı olmaktadır. Birincisi kullanılan biyomalzemenin özellikleri ve biyouyumluğu, diğeri ise alıcının sağlık durumu sonucu ve yapan kişinin yetkinliğidir. Çeşitli malzemelerin canlı dokular ile temas haline getirilmesi aynı zamanda biyouyumluğu beraberinde getirmiştir. En genel tanımıyla biyouyumluluk bir malzemenin canlı dokuyla temas halinde iken dokuda reaksiyonlara neden olmamasıdır, bu reaksiyon alerjik, muteajenik ve karsinojenik etkiler olabileceği gibi lokal toksin etkiler de olabilmektedir.

Günümüzde yeni bir biyomalzemenin vücut üzerinde istenmeyen bir etkiye neden olmaması için biyouyumluğu, insanlar üzerinde kullanmadan önce, ayrıntılı olarak değerlendirilmesi gerekmektedir. Bu değerlendirmeler iki çeşit olarak yapılmaktadır. Bunlar, in vitro ve in vivo (hayvan testleri) testleridir. Test sonuçlarından beklenenler elde edildiğinde vücut içerisinde testler yapılır ve bu süreçte klinik denemeler ve yapılan test çalışmalarının sonuçları ile biyouyumluluk ve performanslar tespit edilirken malzemenin kullanıldığı alandan doku örnekleri alınarak morfolojik incelemesi yapılmaktadır. Biyouyumluk için yapılan birçok test mevcuttur; fakat bu testler arasından yapılacak uygulamaya göre en doğru olanı seçmek oldukça önemlidir.

2.6.1. WST-1 Testi

WST-1 testinin çalışma prensibi, canlı hücrelerin suksinat tetrazolyum redutaz enzimi tarafından bir tetrazolyum tuzlarının ayrışmasına dayanan non-radyoaktif ya da spektrofotometrik, diğeri bir ifadeyle tetrazolyum tuzların WST-1 indirgenmesine ve bu indirgeme sonucu formazan kristallerin oluşumuna dayanmaktadır.



Şekil 2.22. WST-1 indirgenmesinin şekli.

Canlı hücre sayısındaki artış örnekleri mikondriyal dehidrogenaz aktivitesinde artırmaktadır. Burada oluşan formazan tuzları doğrudan suda çözünebilir formdadır ve çözünen kristallerin oluşturduğu renk sarı-turuncudur. Oluşan bu renk belirtileri dalga boyunda spektrometrik olarak ölçülebilmektedir. Diğer testlerle kıyaslandığında daha hassas olması, daha verimli tüketilmesi ve daha hızlı renk değişimi göstermesi açısından en iyi testlerden birisi olmaktadır.

2.6.2. İkili Boyama Testi

Sitotoksite testlerinde kullanılan bir başka yöntem de Hoechst ve propidium iyodürün (PI) birlikte kullanıldığı ikili boyama testidir. Bu yöntem ile numunenin üzerindeki hücre ölümleri morfolojik ve biyolojik olarak değerlendirildiğinde apoptoz veya nekroza uğrayıp uğramadığını ayırt edilmektedir. Apoptoz programlı hücre ölümü olarak adlandırılırken, nekroz hasar yolu ile ölüm olarak isimlendirilmektedir. Hücre membranlarının tomurcuklanması, hücre büzüşmesi ve kromatin yoğunlaşması morfolojik olarak apoptoz göstergesidir ve fizyolojik süreçlerdeki ve normal döngüsündeki rolleri ile doku homeostazisini sağlar. Nekroz ise, patolojik bir nedenden dolayı sitoplazmik işime sonrası hücre membranının bozularak hücre içi içeriğin ekstrasellüler alana dağılması ile meydana gelen kontrolsüz hücre ölümüdür.

İkili boyama floresan maddelerin (Hoechst boyası, Propidiom iyodürün (PI), akridin orange, etidyum bromür vb.) kullanılmasıyla yapılan bir boyama şeklidir. Canlı ve nekrotik hücre ayrımı yapabilmek için; canlı apoptik boyayabilen bir boya olan Hoechst boyası vb. ile nekrotik hücreleri boyayabilen bir başka Propidiom iyodür vb. ile beraber kullanılır. PI hücre membranına tamamen girmeyen bir boyadır ve yalnızca hasar gören hücrelerin membranından girerek nükleik asidi boyar ve floresansda kırmızı şeklinde parlamaları sağlar. Kısacası propidiom iyodürün (PI) boyası ölü hücrelerin (nekrotik) nükleuslarını kırmızıya boyamaktadır. Hoechst boyası ile apoptoza uğramış olan hücrelerin çekirdeklerinde yoğunlaşan kromatin bölgelerini boyayarak bu hücrenin canlı hücreye kıyasla parlak mavi-mor görünmesine neden olmaktadır.

2.7. Analizler için Numune Hazırlama

2.7.1. CTEM için Numune Hazırlama

1. Grafen toz numunesini N-methyl-pyrrolidone (NMP), N, N-Dimethylformamide (DMF) vb. bir çözücüde 0,1 mg/ml derişiminde 30 dk. boyunca sonike edildi. Burada sonik banyo veya sonik horn probe kullanılabilir. Ancak numune hacmi küçük olduğu için dispersiyonu vial şişeye doldurup sonik banyoda çalışmak daha uygun olacaktır.
2. Sonikasyon sonrası eğer dispers olmadan gözle görünür topaklanıp kalan parçacıklar mevcutsa bir miktar beklemeyle çökmelerine izin verip yeniden santrifüjle de topaklanmış parçacıkları ayırt edilir.
3. Çökme gerçekleştikten sonra dispersiyon sıvısının üstte kalan homojen kısmından (supernatant) istediğiniz kadarını pipetle dikkatlice alıp CTEM analizinin gerçekleştirileceği grid (karbon vb.) substrate mat yüzeyine hazırladığımız numunelerin üzerine damlatıldı. Oda sıcaklığında bir gün boyunca kurutulmaya bırakıldı. Gerekirse bir damlada saf su ile temizleyip kurutabilir.

2.7.2. FTIR için Numune Hazırlama

1. İlk olarak katı veya toz haldeki numunenin iyice öğütülmesi sağlanır. 1 mg veya daha az miktar alınarak 100 mg katı toz potasyum bromür ile homojen bir şekilde karışımı sağlanır. Karışım için küçük bilyalı karıştırıcılar tercih edilmelidir.
2. Karışım özel bir kaba konularak bir preste, 1000-15000 psi basınç altında sıkıştırılarak şeffaf bir disk haline dönüştürüldü. Bunun sonucunda hazırlanan numune 0,5 mm kalınlığında ve 1 cm çapında bir disk haline getirilmiş oldu.



Şekil 2.23. Manual hidrolik pres cihazı.

2.7.3. WST-1 Sitotoksite için Numune Hazırlama

Yapılan bu test ile hummers metotluyla elde edilen grafen oksit ve modifiye hummers Metotluyla elde edilen grafen oksit numunelerinin sitotoksitesini belirlemek amacıyla WST-1 testi yapıldı.

1. 96 kuyucuklu plaklara ger bir kuyucuga 4×10^3 hücre olacak şekilde toplam hacmi 2 ml olan hücre süspansiyonu L929 Fibroblast hücre hattı eklendi. Üzerlerine %10 Foetal bovine serum, %1 penisilin streptomisin içeren Dulbecco's Modified Eagle's Medium (DMEM), eklendi.

- Hücreler 37°C de %5 CO₂'li inkübatör de 24 saat inkübe edildi. 24 saatlik inkübasyonun ardından Hummers metoduyla GO ve Modifiye Hummers GO örnekler 100 µg/ml olarak hazırlandı ve konsantrasyonları 100µg/ml, 50µg/ml, 25 µg/ml, 12,5 µg/ml, 6,25 µg/ml, 3,125 µg/ml olacak şekilde seri dilüsyon yapıldı. Her örnek 3 tekrarlı olarak çalışıldı.
- Uygulamanın ardından 24 saatlik inkübasyon yapıldı. İnkübasyonun ardından kuyucuklardaki hücrelerin vasatları atıldı yerine 100ul fenol red içermeyen besiyeri eklendi. Her kuyucuğa 10 ul WST-1 solüsyonu eklendi ve 4 saat inkübe edildi.
- İnkübasyonun ardından 440 nm dalga boyunda mikropate okuyucuda absorbans ölçümü yapıldı. Metabolik aktivitenin belirlenmesinde aşağıdaki formülasyon uygulanmıştır. Resveratrol ile muamele edilen hücrelerin absorbans değerleri kontrol değeri ile normalize edilerek grafiğe aktarıldı.

	1	2	3	4	5	6	7
A	100µg/ml	100µg/ml	100µg/ml	100µg/ml	100µg/ml	100µg/ml	
B	50µg/ml	50µg/ml	50µg/ml	50µg/ml	50µg/ml	50µg/ml	
C	25 µg/ml	25 µg/ml	25 µg/ml	25 µg/ml	25 µg/ml	25 µg/ml	
D	12,5 µg/ml	12,5 µg/ml	12,5 µg/ml	12,5 µg/ml	12,5 µg/ml	12,5 µg/ml	
E	6,25 µg/ml	6,25 µg/ml	6,25 µg/ml	6,25 µg/ml	6,25 µg/ml	6,25 µg/ml	
F	3,125 µg/ml	3,125 µg/ml	3,125 µg/ml	3,125 µg/ml	3,125 µg/ml	3,125 µg/ml	
G							
E				HGO	MGO	Kontrol grubu	

Şekil 2.24. 96-kuyu plakalarında 100 µM, 50 µM, 25 µM, 12,5 µM, 6,25 µM ve 3,125 µM konsantrasyonları için yapılan uygulamaların gösterim.

2.7.4. İkili Boyama ile Apoptoz Ve Nekroz İçin Numune Hazırlama

Yapılan bu test ile hummers metoduyla elde edilen grafen oksit ve modifiye hummers metoduyla elde edilen grafen oksit numunelerinin apoptoz ve nekroz etkisini belirlemek amacıyla ikili boyama testi yapıldı.

1. İkili boyama solüsyonu hazırlandı (100ul Ribonükleaz A, 100ul Propodium İodide, 500 ul Hoescht 33342 10ml PBS içerisinde çözülerek hazırlandı) Ribonükleaz A; sitoplazmik RNA'nın boyanmasını önler, Propodium İodide nekrotik hücreleri boyar, Hoescht 33342 apoptik hücreleri boyar.
2. 96 kuyucuklu plate kullanarak L929 Fibroblast hücre hattına ekildi. Üzerlerine %10 Foetal bovine serum, %1 penisilin streptomisin içeren Dulbecco's Modified Eagle's Medium (DMEM) eklendi.
3. Hücreler 37°C de %5 CO₂'li inkübatör de 1 gün (24 saat) inkübe edildi. 24 saatlik inkübasyonun ardından Hummers metoduyla GO ve Modifiye Hummers GO örnekler 100 µg/ml olarak hazırlandı ve konsantrasyonları 100µg/ml, 50µg/ml, 25 µg/ml, 12,5 µg/ml, 6,25 µg/ml, 3,125 µg/ml olacak şekilde seri dilüsyon yapıldı. Her örnek 3 tekrarlı olarak çalışıldı.
4. Uygulamanın ardından 24 saatlik inkübasyon yapıldı. İnkübasyonun ardından hücrelerin vasatları atıldı, her kuyucuğa 70 ul ikili boyama solüsyonu damlatıldı. 15 dk. karanlıkta inkübe edildi. İnkübasyonun ardından florasan ataçmanlı mikroskopla FITC ve DAPI filtresinde inceleme yapıldı. Tüm görüntüler 20X büyütmede çekildi.

	1	2	3	4	5	6	7
A	100µg/ml	100µg/ml	100µg/ml	100µg/ml	100µg/ml	100µg/ml	
B	50µg/ml	50µg/ml	50µg/ml	50µg/ml	50µg/ml	50µg/ml	
C	25 µg/ml	25 µg/ml	25 µg/ml	25 µg/ml	25 µg/ml	25 µg/ml	
D	12,5 µg/ml	12,5 µg/ml	12,5 µg/ml	12,5 µg/ml	12,5 µg/ml	12,5 µg/ml	
E	6,25 µg/ml	6,25 µg/ml	6,25 µg/ml	6,25 µg/ml	6,25 µg/ml	6,25 µg/ml	
F	3,125 µg/ml	3,125 µg/ml	3,125 µg/ml	3,125 µg/ml	3,125 µg/ml	3,125 µg/ml	
G							
E				HGO	MGO	Kontrol grubu	

Şekil 2.25. 96-kuyu plakalarında 100 µM, 50 µM, 25 µM, 12,5 µM, 6,25 µM ve 3,125 µM konsantrasyonları için yapılan uygulamaların gösterimi.

3. BULGULAR VE TARTIŞMA

3.1. Giriş

Grafenin üretim yöntemleri kıyaslandığı zaman hummers ve modifiye hummers metodu ile elde edilen grafen oksit daha az kimyasal toksit içermekte hem en ucuz hem de daha fazla miktarda sentezlenebilmektedir. Hummers metodu ve modifiye Hummers metodu ile elde edilen grafit oksitlerin, grafen oksitin, hidrazin ile indirgemiş grafen oksit (HİGO) ve C vitaminiyle indirgemiş grafen oksitin karakterizasyonu geçirmeli elektron mikroskobu (TEM) ve Fourier transform infrared spektroskopisi (FTIR) ve Raman spektroskopisi teknikleri kullanılarak sonuçlar incelendi. Bunun yanı sıra GO'nun biyolojik sistemlerde de kullanılabilmesi için, Hummers metodu ve Modifiye Hummers metoduyla elde edilen grafen oksitin biyoyumluğuna bakıldı.

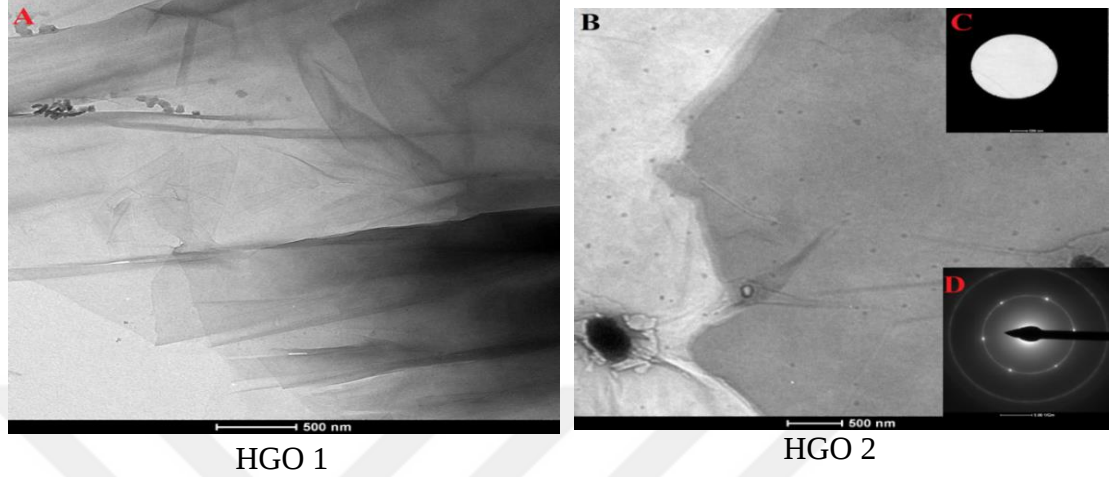
3.2. CTEM Analizi

Sentezlenen numunelerin yüzey karakterizasyonu için 20-200 kV aralığında hızlandırıcı voltaj altında çalışan FEI Tecnai G2 (TWIN) kontrastlı geçirmeli elektron mikroskobu (CTEM) kullanılarak aydınlık alan ve seçilmiş alan elektron kırınım görüntüleri incelendi.

3.2.1. Hummers ve Modifiye hummers metoduyla elde edilen grafen oksitin CTEM analiz

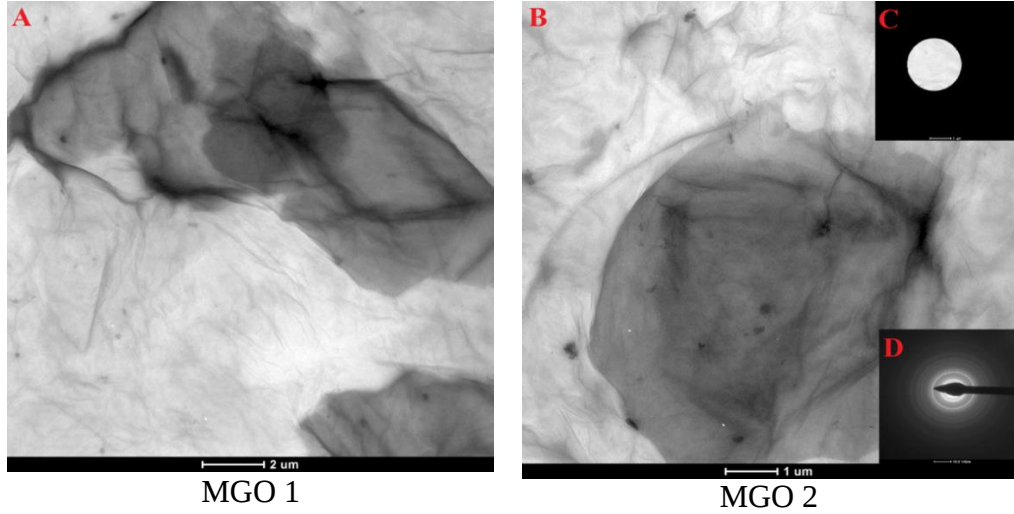
Hummers metoduyla elde edilen grafen oksitin 500 nm ölçekli CTEM görüntüsü ve seçilmiş alan elektron kırınımı görüntüsü Şekil 3.1'de gösterilmektedir. Grafen oksit, epoksi ve hidroksil gibi oksijen fonksiyonların rastgele bir araya gelmesiyle oluşan yapıdır. Hummers metoduna ile elde edilen grafen oksitin buruşuk ve dalgalı yüzeye sahip olmasının yanı sıra saydam yapı sergilediği görülmektedir. Ayrıca, kenarlarının

katlanmış ve kaydırılmış görüntüsünün olması ultra ince tül (ultrathin silk veil) modeli ile açıklanmıştır [146].



Şekil 3.1. Hummers metoduyla elde edilen grafen oksit'in CTEM görüntüleri; a) HGO 1'in 500 nm ölçekli CTEM görüntüsü, b) HGO 2'in 500 nm ölçekli CTEM görüntüsü, c) HGO 2 için kırınım görüntüsünün alındığı bölge, d) HGO 2 için seçilmiş alanın elektron kırınım görüntüsü.

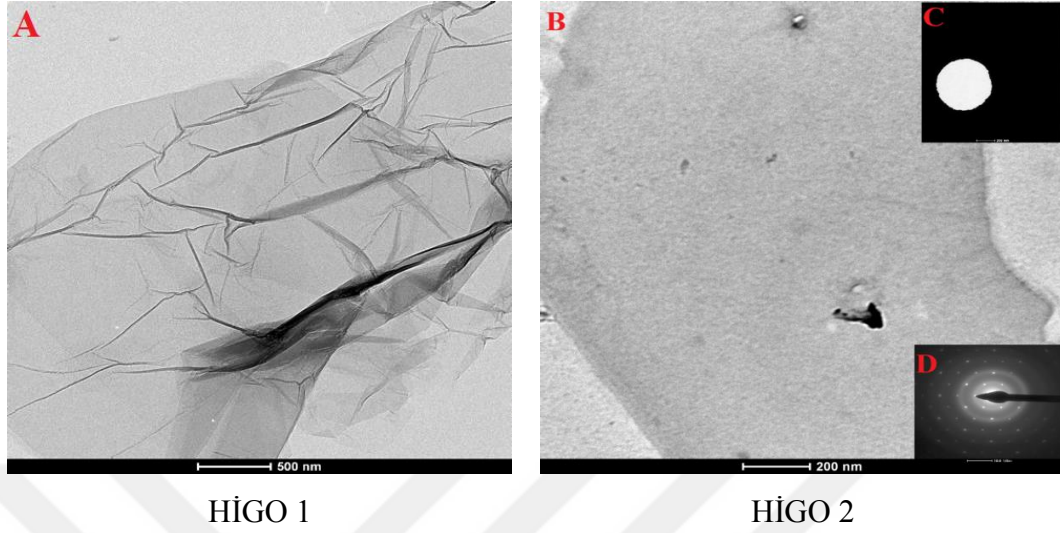
HGO 2'de seçilmiş alanın elektron kırınım görüntüsü, kırınım deseninin net olmaması ve hem parlak noktalardan hem de halkalardan oluşmuş olması kırınımın alındığı bölgelerde hem tek kristal hem de çoklu kristal yapının olduğunu göstermektedir. Bu durum, kırınım desenimizin yaklaşık olarak 1 mikronluk alandan alınmasından ve sentezlenen kristalimizin bu boyutta olmamasından dolayı gerçekleştiği düşünülmektedir. Ayrıca kırınım deseninin tek ve çoklu kristal yapının bir arada olmasından dolayı tabaka sayısının belirlenmesini zorlaştırmıştır.



Şekil 3.2. Modifiye hummers metoduyla elde edilen grafen oksitin CTEM görüntüleri; a)MGO 1'in 2 mikronluk ölçekli CTEM görüntüsü, b) MGO 2'nin 1 mikron ölçekli CTEM görüntüsü, c) MGO 2 için kırınım alındığı bölge, d) MGO 2 için seçilmiş alanın elektron kırınım görüntüsü.

Şekil 3.2'de görüldüğü gibi, modifiye Hummers metoduyla elde edilen grafen oksitin 2 ve 1 mikronluk ölçekte CTEM görüntüsü ve seçilmiş alan elektron kırınım görüntüsü verilmektedir. 2 mikronluk ölçekli CTEM görüntüsünde buruşuk ve birbirine benzeyen yapıların yanı sıra çok katmanlı bir tabaka olduğu tespit edilmiştir. MGO 2'nin CTEM görüntüsünde küçük siyah noktaların olması safsızlıktan kaynaklanan kirliliklerin veya farklı atomların mevcut olduğu görüldü [125]. Diğer yandan grafitin oksitlenmesinden dolayı seçilmiş alanın elektron kırınım görüntüsünde parlak noktaların (bright spots) olmaması ve halkalar şeklinde olması numunenin tamamen polikristal bir yapıya sahip olduğunu göstermektedir.

3.2.2. Hidrazin ve C Vitamini İle İndirgenmiş Grafen Oksitin/Grafenin CTEM Analizi

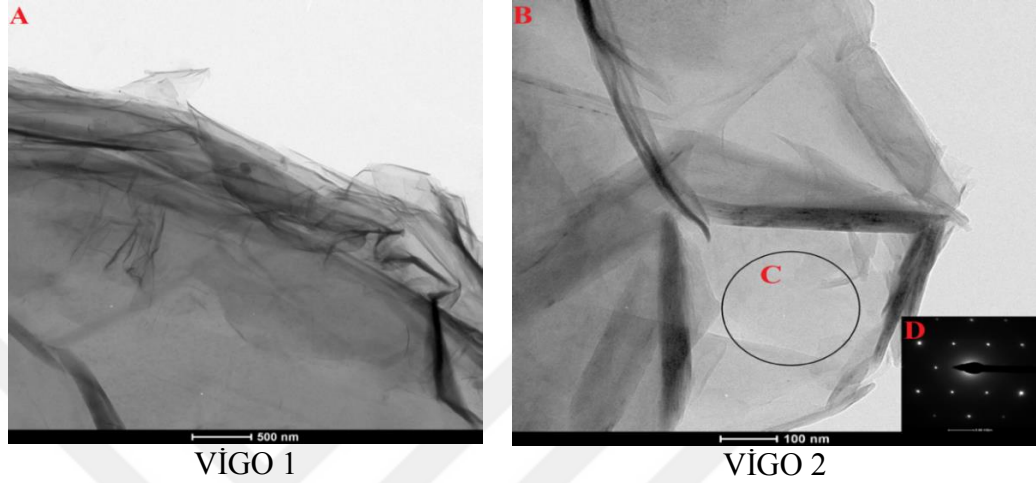


Şekil 3.3. Hidrazin ile indirgenmiş grafen oksitin CTEM görüntüleri; a) HİGO 1'in 500 nm ölçekli CTEM görüntüsü, b) HİGO 2'in 200 nm ölçekli CTEM görüntüsü, c) HİGO 2 için kırınım alındığı bölge, d) HİGO 2 için seçilmiş alanın elektron kırınım görüntüsü.

Hidrazin ile indirgenmiş grafen oksit/grafenin 500 nm ve 200 nm 'de TEM görüntüsü ve elektron kırınım görüntüleri Şekil 3.3'de verilmiştir. HİGO'nun 500 nm 'de TEM görüntüsünde hem ince yapraklı ve şeffaf bir yapıya hem de buruşuk bir yapıya sahip olduğu görülmektedir [147]. Elde edilen grafen tabakların hem kenar uçlarının geriye katlanmış oluşu hem de yapının hemen her yerinde görülen buruşukluğun varlığı literatür ile uyumlu olmasının yanı sıra bu durumun grafitin oksitlenmesi ve indirgenmesi sırasında kullanılan sonikasyon süreçlerinden veya TEM malzemesi hazırlarken yaşanması muhtemel durumlardan kaynaklandığı düşünülmektedir [148].

İndirgenmiş grafen oksit yapısı özellikle seçilmiş alan elektron kırınım görüntüsüne (SAED) bakıldığında grafen oksitten farklı olduğu bulunmuştur. İndirgenmiş grafen oksitin/grafen tabakaları hekzagonal kristal yapısı ya da altıgen simetri yapısına benzeyen bir görüntü oluşmuştur. Aynı zamanda 200 nm ölçekli HİGO 2 TEM görüntüsünde ise birkaç tabakanın üst üste geldiği ve/veya katlandıkları fark edildi.

Elektron kırınım görüntüsünde ise, dıştaki kırınım noktaları içteki kırınım noktalarına göre daha belirgin ve yüksek olması elde edilen grafenin çift katmanlı bir yapıya sahip olduğunu söyleyebiliriz.



Şekil 3.4. C vitamini ile indirgenmiş grafen oksitin 500 nm ve 100 nm ölçekli CTEM görüntüsü; a) VİGO 1'in 500 nm ölçekli CTEM görüntüsü, b) VİGO 2'in 100 nm ölçekli CTEM görüntüsü, c) VİGO 2 için kırınım alındığı bölge, d) VİGO 2 için seçilmiş alan elektron kırınım görüntüsü.

Şekil 3.4'de görüldüğü gibi C vitaminiyle indirgenmiş grafen oksit/grafene ait 500 nm ve 100 nm ölçekli CTEM görüntüleri ve elektron kırınım görüntüsü verilmektedir. 500 nm ölçekli CTEM görüntüsünden grafenin yüzeyinin buruşuk, kenarlarının katlanabilir ve kaydırabilir olduğu açık bir şekilde görülmektedir [147]. VİGO 2 için 100 nm ölçekli seçilmiş alan elektron kırınım görüntüsünde keskin altıgen kırınım deseni oluştuğu görülmektedir [144]. İndirgenmiş grafen oksitin bu görünümünden indirgeme ile elde edilen grafen tabaklarının yüksek kristalite derecesine sahip olabileceğini söyleyebiliriz [155].

Ayrıca, parlak ve iyi tanımlanmış kırınım noktalarına sahip VİGO 2 kırınım deseninde dıştaki kırınım noktaları ile içteki kırınım noktalarının benzer ve yakın mesafede olduğundan indirgenmiş grafen oksitin tek kristal yapısına sahip olduğu açıkça söyleyebiliriz [149]. Bu anlamda elde ettiğimiz en anlamlı ve en iyi CTEM

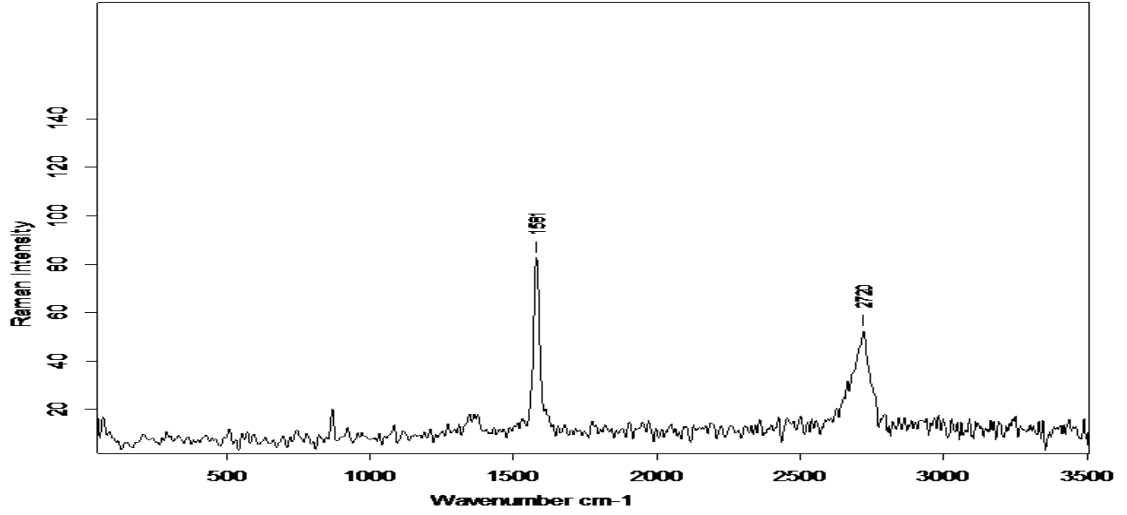
görüntülerinin ve kırınım desenlerinin VİGO numunleri için elde edildiği ve böylelikle grafen oksit indirgemesinde C vitaminin hidrazine göre üstün olduğu ifade edilebilir.

3.3. Raman Analizi

Raman spektroskopisi elektronik ve kristalografik yapılarda yüksek duyarlılık gösterdiğinden dolayı grafitik malzemelerin kristal yapısı ve elektronik özelliklerinin araştırılmasında yaygın olarak kullanılmaktadır. Grafen, grafen oksit ve grafit arasındaki ilişkiyi gösteren ve çoğu çalışmada kullanılmakta olan; grafendeki tabaka sayısını, yapıdaki safsızlıkları, tabaka homojenliğini ve katkı (doping) türünü belirlemek için de etkili bir yöntemdir. Diğer yandan grafenin yüksek termal iletkenliği de Raman spektroskopisi ile gözlemlenebilmektedir.

3.3.1. Hummers ve Modifiye Hummers Metoduyla Elde Edilen Grafen Oksitin Raman Analizi

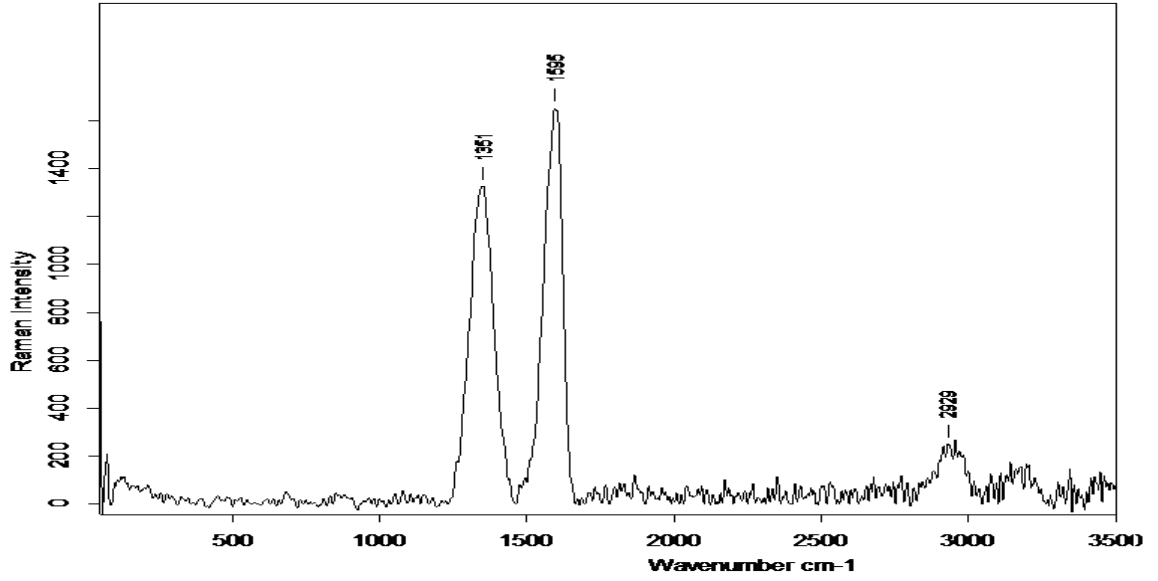
Raman spektroskopisi ölçümleri 532 nm/20 mW Nd/yag lazer ile Senterra Bruker markalı, 100-3500 cm^{-1} spektrum aralığında gerçekleştirildi. Grafit için sırasıyla E_{2g} bağ-gerilmesi modunun birinci derece dağılımına denk gelen 1581 cm^{-1} 'de şiddetli bir G bandı ve 2720 cm^{-1} şiddetinde G' (2D) bandı Şekil 3.5'da gösterilmektedir [156, 157].



Şekil 3.5. Grafit için alınan Raman spektrumu.

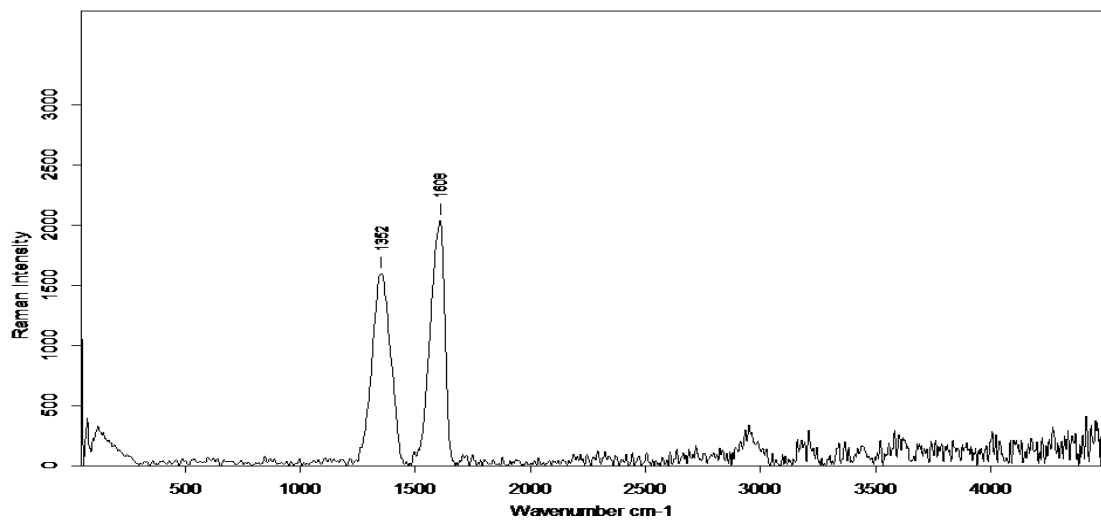
Hummers metoduyla hazırlanan grafen oksitte meydana gelen değişim Raman Spektroskopisi sonucu Şekil 3.6’de verilmiştir. Hummers metodu ile sentezlenen GO’nun Raman spektrumunda 1595 cm^{-1} ’de G bandı ve 1351 cm^{-1} ’de D bandı görülmektedir. Grafitte 1581 cm^{-1} ’de gözlenen G bandı yapısı daha yüksek frekans değeri olan 1595 cm^{-1} değerine kaydığı görülmüştür.

Grafit için inaktif olan D bandı, kimyasal yöntem ile hazırlanan grafen oksit için aktif hale gelmektedir. Yapıdaki kusurlar ve safsızlıklarla ilişkilendirilen D bandının şiddetinin artması daha fazla sp^3 karbonunun varlığına işaret eder [160]. Kusursuz örgü yapısına sahip grafitte oldukça keskin olan G bandı, oksidasyon işleminden sonra genişlemekte ve D bandının şiddeti artmaktadır. Bu değerler literatürdeki grafen oksite ait Raman spektrumunda gözlenen G bandı 1595 cm^{-1} ve D bandı 1351 cm^{-1} değerleriyle uyumludur [105, 109].



Şekil 3.6. Hummers metoduyla hazırlanan grafen oksitin Raman spektrumu.

I_D/I_G oranının grafen için grafen oksitte kıyasla daha yüksek olması gerekmektedir. I_D/I_G oranı hummers metoduyla elde edilen grafen oksit için 0,80 olarak tespit edilmiştir. Ayrıca, grafen ve grafen oksit kıyaslandığında sp^2 bağ yapısına sahip karbon atomlarının sayısının grafen için daha yüksek olması gerekir.



Şekil 3.7. Modifiye hummers metoduyla hazırlanan grafen oksitin Raman spektrumu.

Şekil 3.7’de görüldüğü gibi modifiye Hummers metoduyla elde edilen grafit oksitte meydana gelen değişim Raman spektroskopisi ile incelendi. Raman spektrumunda düzenli yapıları ifade eden G (sp^2) bandının 1608 cm^{-1} deki pikinin ve karbon yapısının düzensizliklerini ifade eden D (sp^3) bandı 1353 cm^{-1} pikinin literatür ile uyumlu olduğu görülmüştür [158]. Ayrıca, İki bandın I_D/I_G oranı MGO için 0,79 olarak tespit edildi.

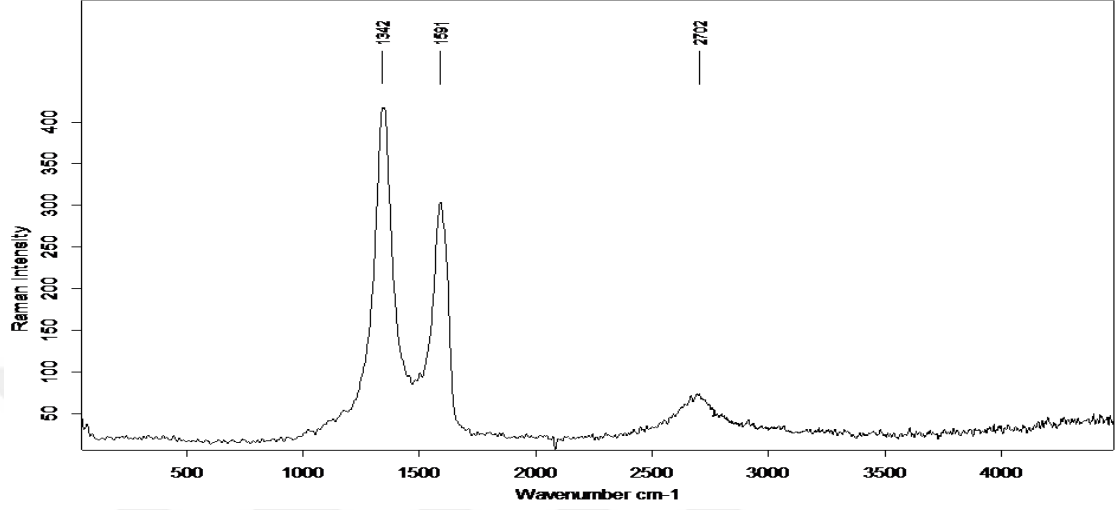
sp^2 bağ yapısına sahip karbon malzemelerde $2500\text{--}2800\text{ cm}^{-1}$ arasında 2D bandı gözlemlenir [159]. Modifiye Hummers metoduyla elde edilen grafen oksitte ait olan Raman spektrumundaki başka bir unsur ise, grafit için 2760 cm^{-1} gözlenen şiddet 2D bandının çok zayıf bir biçimde ortaya çıkmasıdır. Bu durumun yükseltgenme esnasında grafitin grafit oksitte dönüşmesinden kaynaklandığı söylenebilir.

Literatürde çeşitli yöntemlerle sentezlenmiş GO türlerinin Raman ve Infrared spektroskopisinin neredeyse bütün malzemelerde aynı olacak kadar benzer olduğu gösterilmektedir. Sentezlenen GO’nun Raman spektrumunda bulunan D ve G bantları farklı yöntemlerle sentezlenen GO numuneleri ile benzer pikler vermektedir [109].

3.3.2. Hidrazin ve C Vitamini ile İndirgenmiş Grafen Oksit/Grafenin Raman Analizi

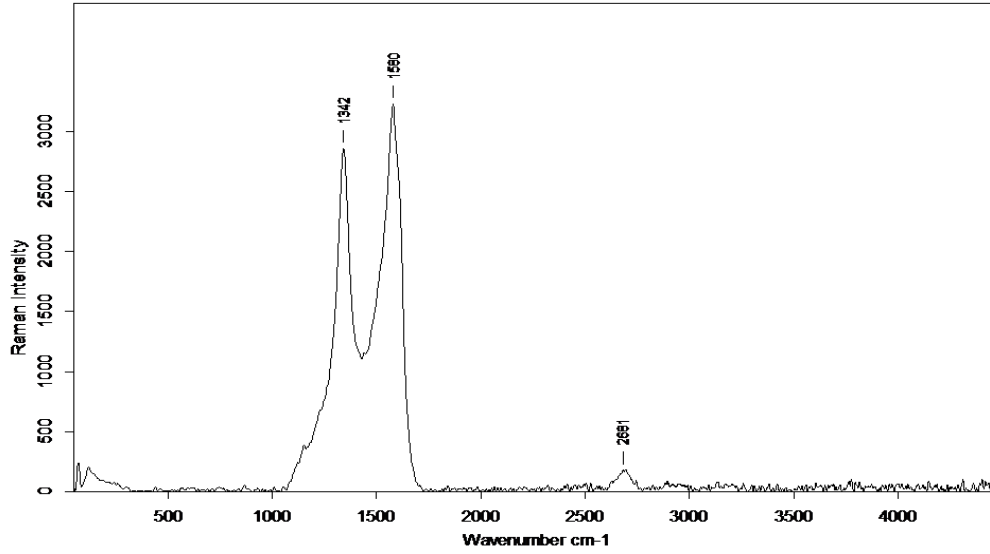
Hidrazin ile indirgenmiş grafen oksitte meydana gelen değişim Raman spektroskopisi ile Şekil 3.8’de gösterilmektedir. Hidrazinle indirgendikten sonra alınan Raman spektrumunda G bandı 1591 cm^{-1} ’de ve D bandı 1342 cm^{-1} ’de ve 2D bandı ise 2702 cm^{-1} ’de olarak gözlemlendi [97, 105, 161]. 1342 cm^{-1} ’de gözlenen D bandının, 1591 cm^{-1} ’de gözlenen G bandına göre daha şiddetli olması indirgenmiş grafen oksit için karakteristik bir özelliktir [162]. Ayrıca literatürde çeşitli yöntemlerle elde edilen RGO/grafenlerin türlerinin Raman spektroskopisindeki D, G ve 2D bandı şiddetlerine bakıldığında uyumlu oldukları görülmektedir [62]. I_D/I_G oranı Hidrazin ile indirgenmiş grafen oksit/grafen için 1,37 olarak tespit edilmiştir. Ayrıca hidrazinle ile indirgenme öncesi ve sonrası I_D/I_G oranı karşılaştırıldığında (HGO için oran 0,80 ve HİGO için oran 1.37) bu oranın indirgenme sonrası arttığı gözlenmiştir. Literatür baktığımız I_D/I_G oranların indirgenmiş grafen oksit için grafen oksitten göre daha yüksek olması

beklenmekte ve bunun sonucunda grafenin indirgenme işleminin başarılı bir şekilde gerçekleştiği söylenebilir.



Şekil 3.8. Hidrazin ile indirgenmiş grafen oksit/grafen Raman spektrumu.

Şekil 3.9’de görüldüğü gibi C vitamini ile indirgenmiş grafen oksitte meydana gelen değişim Raman Spektroskopisi ile incelendi. C vitamini ile indirgenmiş grafen oksit G bandı 1580 cm^{-1} ’de, D bandı 1342 cm^{-1} ’de ve 2D bandı ise 2681 cm^{-1} ’de gösterilmektedir. Ayrıca 2681 cm^{-1} ’de gözlenmesi gereken 2D bandının şiddetinin düşük ve keskin olması, hazırlanan RGO’nun az tabakalı bir yapıda olduğunun göstergesidir [150, 163].



Şekil 3.9. C vitamini ile indirgenmiş grafen oksit/grafen Raman spektrumu.

RGO/Grafen yapısının istif şekli ile ilgili olan G bandına ait pik şiddeti azalırken, sistemin düzensizliği ile ilişkili olan D bandına ait pik şiddeti azalış göstermelidir. D bandının azalması grafen yapısında kusurların azalmış olduğu anlamına gelmektedir. I_D/I_G oranı C vitamini ile indirgenmiş grafen oksit için 0,90 olarak tespit edildi. C vitamini ile indirgenme öncesi ve sonrası I_D/I_G oranı karşılaştırıldığında (MGO için oran 0,79 ve VİGO için oran 0.90) bu oranın indirgenme sonrası arttığı gözlenmiştir. Bu durumda C vitaminle indirgenmiş grafen oksitin reaksiyon sonucu uzaklaşan fonksiyonel grupların yerine yeni sp^2 yapıların oluştuğu göstermektedir. Ayrıca bu oranlar kıyaslandığında bu oranın indirgenmiş grafen oksit için grafen oksitten göre daha yüksek olması beklenmekte ve bunun sonucunda grafenin indirgenme işleminin başarılı bir şekilde gerçekleştiği söylenebilir.

Literatürü incelendiğinde indirgenmiş grafen için en belirgin olanları G ve 2D pikleridir. Tek katmanlı grafenin $1582 \pm 3 \text{ cm}^{-1}$ 'de bir G piki, $2679 \pm 3 \text{ cm}^{-1}$ 'de ince keskin bir 2D piki vardır. Katman sayısı arttıkça bu piklerin pozisyonunda ve yüksekliklerinde değişiklikler olur [162, 164].

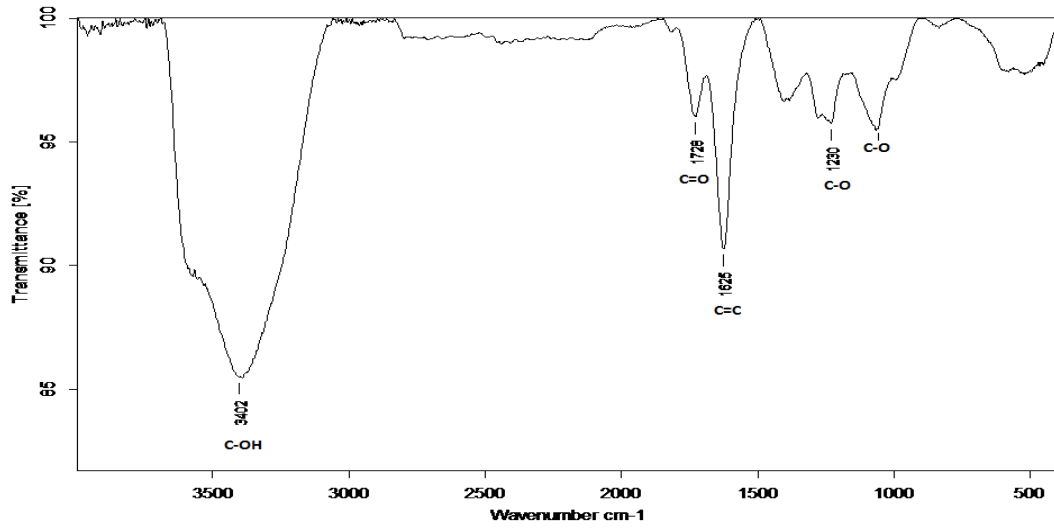
Şekil 3.8 ve 3.9’da verilen Raman spektrumlarını incelendiğinde indirgeme reaksiyonu sonucu düzenli yapı miktarının arttığında görülmektedir. Buna ek olarak, Kinghts deneysel denklemine göre sp^2 karbon yapısına sahip bölgenin çapının hesaplamasını yaparsak HGO için 5.44 nm ve MGO içinde 5.50 nm bulurken, HİGO için 3.17 nm ve VİGO içinde 4.83 nm olarak hesaplarız. Bunun sonucunda kimyasal olarak indirgenmenin başarılı bir şekilde gerçekleştiği söyleyebiliriz ve sp^3 ’e göre küçük çaplı olan sp^2 çekirdek yoğunluğunun artırdığı sonucuna varabiliriz [131].

3.4. FTIR Analizi

Elde edilen grafen oksit ve indirgenmiş grafen oksit/grafenin yapısı içerisindeki fonksiyonel grupların tespiti için analizler Vertex 70v FTIR cihazı ile 400-4000 cm^{-1} aralığında yapılmıştır. Numuneler analize hazırlanırken Kalsiyum Bromür (KBr) ile karıştırılmış ve üzerine yüksek basınç uygulanarak pellet haline getirilmiştir.

3.4.1. Hummers ve Modifiye Hummers Metoduyla Elde Edilen Grafen Oksitin FTIR Analizi

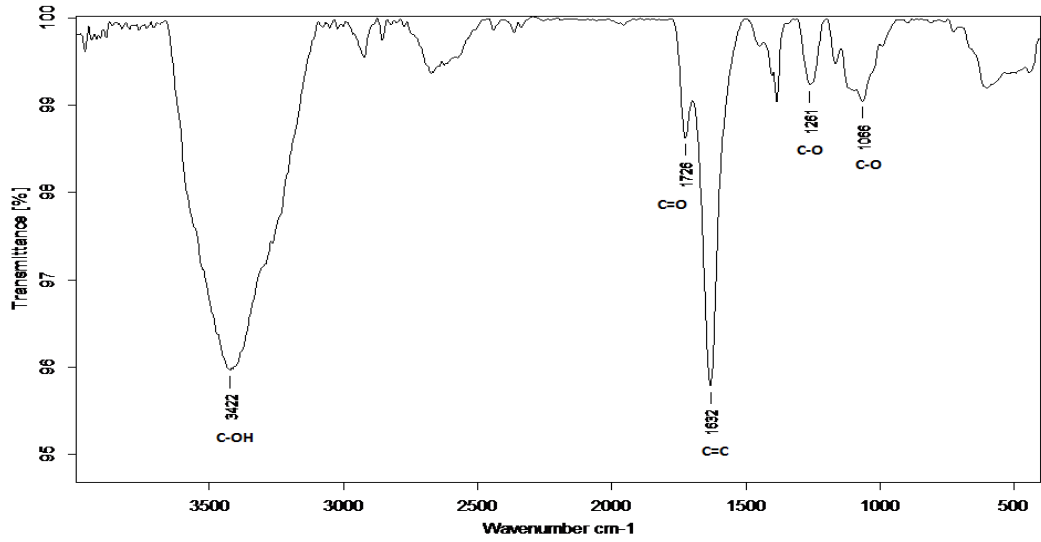
Karakterizasyon teknikleri içerisinde grafitin oksidasyon sonucunda yapıya dâhil olması beklenen epoksi, karbonil, alkoksi ve hidroksi gibi fonksiyonel grupların tespiti için FTIR spektrumu tercih edilmiştir. Hummers metoduyla elde edilen grafen oksitte ait FTIR spektrumu Şekil 3.10’de gösterilmiştir.



Şekil 3.10. Hummers metoduyla elde edilen grafen oksitin FTIR spektrumu.

Elde edilen hummers metoduyla grafen oksit numunesine ait FTIR spektrumunda literatür ile uyumlu geniş yayvan olan 3402 cm^{-1} 'de hidroksil bağı (-OH), 1728 cm^{-1} 'de karbonil bağı (C=O), 1625 cm^{-1} 'de aromatik bağı (C=C), 1230 cm^{-1} 'de epoksi bağı (C-O) ve 1042 cm^{-1} 'de alkoksi bağı (C-O) olduğu doğrulamaktadır [75, 133]. Bu spektrumlar incelendiğinde; grafitte sadece aromatik bağ olan C=C bulunurken grafit oksitte bu fonksiyonların (karbonil bağı, epoksi bağı olan C-O ve alkoksi bağı olan C-O) bandlarının bulunması grafit oksitlenmesinin başarılı bir şekilde gerçekleştiğini göstermektedir [150].

Şekil 3.11'de görüldüğü gibi modifiye hummers metoduyla elde edilen grafen oksitte ait FTIR spektrumu verilmiştir.



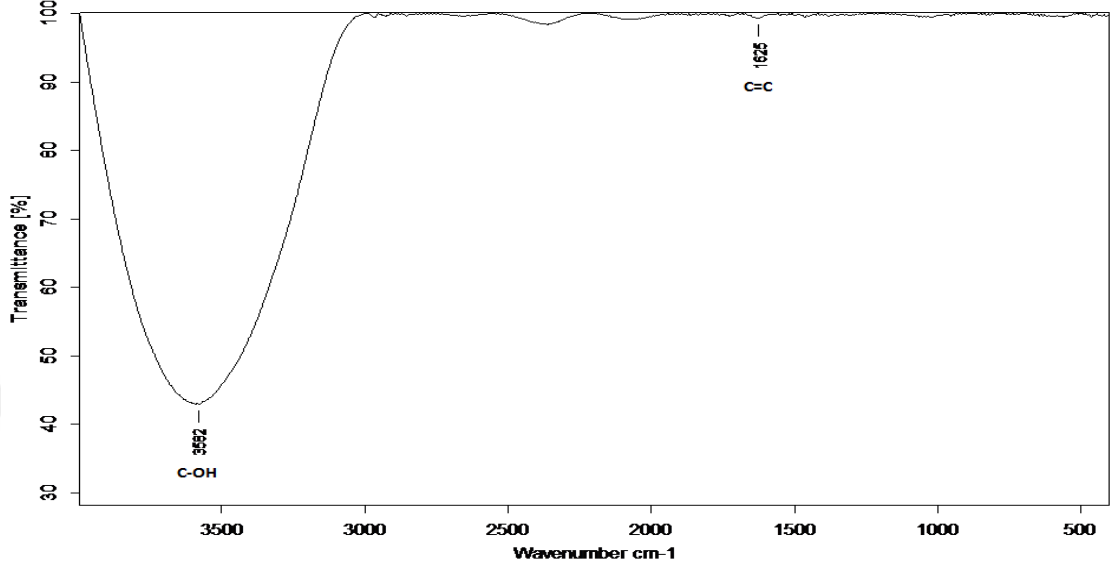
Şekil 3.11. Modifiye hummers metoduyla elde edilen grafen oksitin FTIR spektrumu.

Modifiye hummers metoduyla grafen oksite ait FT-IR spektrumunda, -OH gerilme titreşimi ve adsorplanmış su moleküllerine bağlı olarak 3422 cm^{-1} civarında da geniş ve yayvan bir absorpsiyon bandı görülmektedir [165, 166]. Karbonil C=O ve epoksi C-O gerilme bandlarına bağlı olan 1726 ve 1261 cm^{-1} (hertz)'de absorpsiyon bantlarının açığa çıktığı gözlemlendi [167]. 1632 cm^{-1} 'de ortaya çıkan titreşimler ise yapıdaki C=C oksitlenmemiş grafitik bölgelerden kaynaklandığı bilinirken [67] 1042 cm^{-1} 'deki band ise oksitlenmiş C-O bağına (alkoksi fonksiyonel grubu) ait olduğunu gösterir [74]. MGO ait bu sonuçlar FTIR spektrumlarının literatür ile uyumlu olduğunu göstermektedir [150].

3.4.2. Hidrazin ve C Vitamin ile İndirgenmiş Grafen Oksitin/Grafenin FTIR Analizi

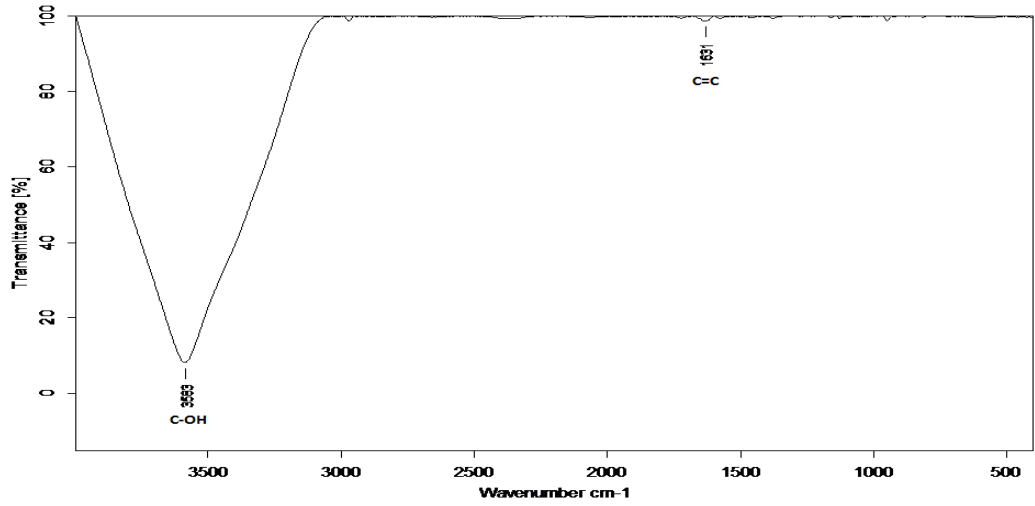
Hidrazin ile indirgenmiş grafen oksit/grafen numunesini FTIR spektrumunda incelediğimizde, hidroksil bağına ait olan (-OH) bandını 3582 cm^{-1} 'de ve 1625 cm^{-1} 'de aromatik bağ olan C=C bandına ait fonksiyonel gruplar şekil 3.12'de görülmektedir. Grafen oksitte ait fonksiyonel gruplar veya bağ yapıların (epoksi ve alkoksi ve karbonil bağ) indirgenmiş grafen oksit/grafen de görülmemektedir. Çünkü indirgenme grafen

oksitin yapısındaki bağ yapılarının koptuğu veya uzaklaştığı düşünülmektedir [124, 125].



Şekil 3.12. Hidrazinle indirgenmiş grafen oksit/grafen FTIR spektrum.

Şekil 3.13’de görüldüğü gibi, VİGO/grafen’in FTIR spektrumunda, 3583 cm^{-1} ’de OH gerilme bandına ve 1631 cm^{-1} ’de oksitlenmemiş sp^2 C-C bağlarından C=C fonksiyonel grubuna ait bandılar verilmiştir [124,125]. Ancak GO ile kıyaslandığında Hidrazin hem de C vitamini ile indirgenmiş grafene ait FT-IR spektrumlarında özellikle grafitik bölgeyi temsil eden C=C fonksiyonel grubunun titreşimlerinin hidroksil bağına ait olan titreşime kıyasla çok azaldığı ve bu sonuçların literatürle uyumlu olduğu görülmektedir [101].



Şekil 3.13. C vitamini ile indirgenmiş grafen oksit/grafen FTIR spektrumu.

3.5. Elementel Analiz

Elementel analizde karbon malzemenin yanması ile CO₂, H₂O, N₂ ve SO₂ gazları açığa çıkmakta ve oluşan bu gazlar üzerinden numunedeki içerisinde bulunan C, H, N ve S miktarları yüzde olarak hesaplanmaktadır. Karşılaştırabilme yapılabilmesi için hem giriş maddeleri hem de deney sonucu elde edilen katı ürünlerin elementel analiz çalışması yapıldı. Numunelerin yapısındaki karbon, azot, kükürt ve hidrojen yüzde olarak ölçüldü ve oksijen miktarı ise farktan bulundu. Tüm deneylerden elde edilen numunelerin elementel analiz sonuçları Çizelge 3.1’de verilmiştir.

Çizelge 3.1. Elementel Analiz Sonuçları.

Numune	%C	%O	%H, %N, %S	C/O
HGO	53.4	43.18	3.42	1.67
MGO	55.6	33.81	5.59	2.19
HİGO	75.6	17.12	7.28	5.89
VİGO	76.3	16.04	7.66	6.1

Grafen oksit yapısında bulunan karbon (C) oran yüzdesi HGO için 53.4 ve MGO için 55.6 iken oksijen (O) oranı yüzdesi sırasıyla 43.18 ve 33.81 olarak tespit edildi. Elementel analizin başka bir faydası ise bileşiğin basit formülünü bulunmasına ve bazı grupların saptanmasında yardımcı olmaktadır. HGO için molekül formülü $C_{4.45}O_{2.69}H$ 'dan C/O oranı 1.67 [168, 169] ve MGO içinde için molekül formülü $C_{4.63}O_{2.11}H$ 'dan C/O oranı 2.19 olduğu bulundu [78, 93]. Ayrıca sonuçlar ışığında MGO'daki oksitlenmenin HGO'ya oranla daha yüksek olduğu anlaşılmakta ve bunun da doğal olarak indirgeme sonucunda elde edilen son ürünün karakteristiği ve kalitesi üzerine anlamlı etkileri bulunmaktadır. Bunun yanı sıra indirgenmiş grafen oksit/grafen'in yapısında bulunan karbon (C) oranı yüzdesi HİGO ve VİGO için sırasıyla 75,6 ve 76,3 iken oksijen (O) oranı ise 17.12 ve 16.04 olarak tespit edilmiştir. İki farklı yöntemle elde edilen indirgenmiş grafen oksitin (HİGO ve VİGO) yapısında bulunan karbon miktarındaki artış olduğu görülmektedir.

Literatür incelendiğinde grafit oksitin yapısında bulunan oksijen içeren fonksiyonel gruplardan (COOH, CO, OH, O), indirgeme işlemi sırasında (-O ve -OH) bağları bozularak yapıdan uzaklaştığı anlaşıldı. HİGO için molekül formülünden $C_{6.3}O_{1.07}H$ 'den C/O 5.89 [105] bulunurken VİGO için molekül formülü $C_{6.1}O_{1.0}H$ 'den C/O oranı 6.1 [100, 170, 171] hesaplandı. Elde edilen bu oranlar literatür ile uyumlu olduğu bulunmuş ancak grafen oksit sentezleme ve indirgeme yöntemlerine göre C/O oranlarında farklılık görülebilmektedir [93]. Ayrıca bu çalışmada, 1 gr grafit tozu ile reaksiyona başlanılmış ve 3,78 gr HGO tozu elde edilirken, ikinci metot da ise 3 gr grafit tozu ile reaksiyona başlanılmış ve 12,45 gr MGO tozu elde edilmiştir. Ağırlıktaki bu artış, grafit yapısında fonksiyonel grupların oluştuğunu gösterdi. İndirgeme işlemine sürecinde ise 0,5 gr grafen oksit ile başlanılmış sırasıyla 0,22 gr HİGO ve 0,3 gr VİGO elde edilmiştir. Burada oluşan ağırlık kaybı aslında yapıda uzaklaşan fonksiyonel gruplardan kaynaklanmaktadır.

3.6. Grafen Oksit İçin Sitotoksosite Testleri Deney Sonuçları

3.6.1.WST-1 Sitotoksosite Test Sonuçları

WST-1; hücre poliferasyonunu, canlılığını ve sitotoksitenin in radyoaktif (radyoaktif olmayan) ölçümünü yapan kullanıma hazır kolorimetrik bir reaktiftir. Canlı hücreler besiyerini sarı renge dönüştürür ve renk değişimine bağlı olarak mikrolaka okuyucuda absordans ölçümü yapılarak veri elde edilir. Kuyucuklardaki hücre yaşayabilirliğini tespit etmek için 96 kuyucuklu plakanın absorbans değerlerini mikrolaka okuyucu cihazında (biotek PowerWave XS2) 420 nm’de okundu.

Hücre canlılığın aşağıdaki formülle hesaplandı:

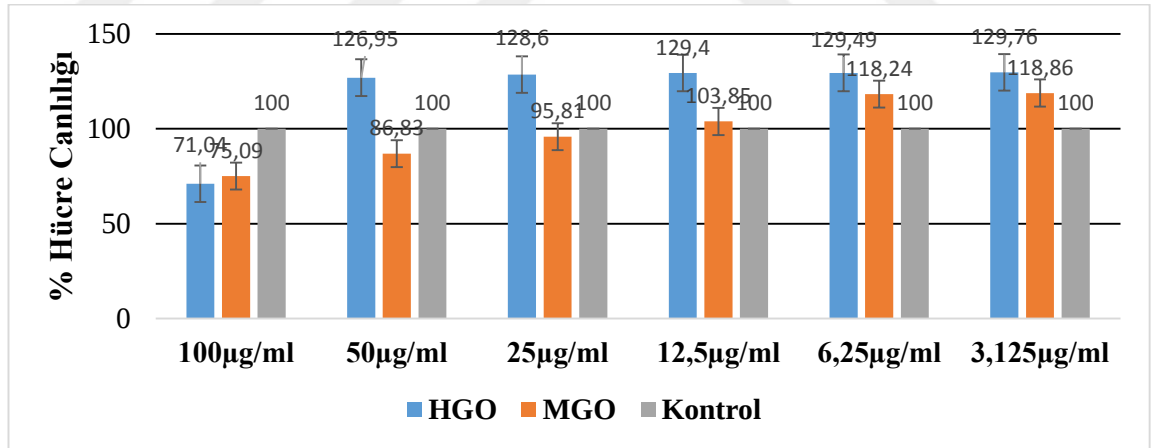
$$\text{Hücre canlılığı (\%)} = \frac{\text{Deney grubuna ait ortalama absorbans değeri}}{\text{Kontrol grubuna ait ortalama absorbans değeri}} \times \%100$$

Çizelge 3.2. HGO ve MGO yöntemiyle elde edilen grafen oksitlerin WST-1 yöntemiyle belirlenmiş olan % Hücre canlılığı.

Derişim (µg/ml)	% Hücre Canlılığı	
	Hummers Metoduyla GO	Modifiye Hummers Metoduyla GO
100 µg/ml	71,04 ± 1,91	75,09 ± 0,71
50 µg/ml	126,95 ± 1,67	86,83 ± 7,19
25 µg/ml	128,60 ± 0,01	95,81 ± 9,66
12,5 µg/ml	129,40 ± 4,33	103,85 ± 8,73
6.25 µg/ml	129,49 ± 0,87	118,24 ± 6,26
3.125 µg/ml	129,76 ± 4,53	118,86 ± 3,60

Elde edilen sonuçlara göre iki farklı yöntemle elde edilen grafen oksitin yüzdesinin değişimine bağlı olarak toksisitesinin değiştiği Çizelge 3.2 ve Şekil 3.14’de görülmektedir. Ayrıca maddelerin uygulanan miktarı azaldıkça toksik etkinin azaldığı gözlenmiş olmakla birlikte sadece Hummers Metoduyla elde edilen grafen oksitte 50 $\mu\text{g/ml}$ ’den konsantrasyonu sonra poliferasyonunun %100 üstüne çıktığı gözlemlenirken, Modifiye hummers methoduyla elde edilen grafen oksitte ise 25 $\mu\text{g/ml}$ ’den konsantrasyonu sonra poliferasyon olduğu görülmüştür. Yaptığımız çalışmada grafen oksitin hücreler üzerinde herhangi bir sitotoksik etkisi olmadığı saplanmıştır. Şekil 3.14’de HGO ve GO yöntemiyle elde edilen grafen oksitlerin WST-1 yöntemiyle belirlenmiş olan % hücre canlılığının grafiksel görüntüsü gösterilmiştir. Diğer araştırmalar ile karşılaştırıldığında GO ‘nun hücreler üzerinde toksik etki oluşturmadığı saplanmıştır.

Şekil 3.14. HGO ve MGO yöntemiyle elde edilen grafen oksitlerin WST-1 yöntemiyle belirlenmiş olan % Hücre canlılığının grafiksel görüntüsü

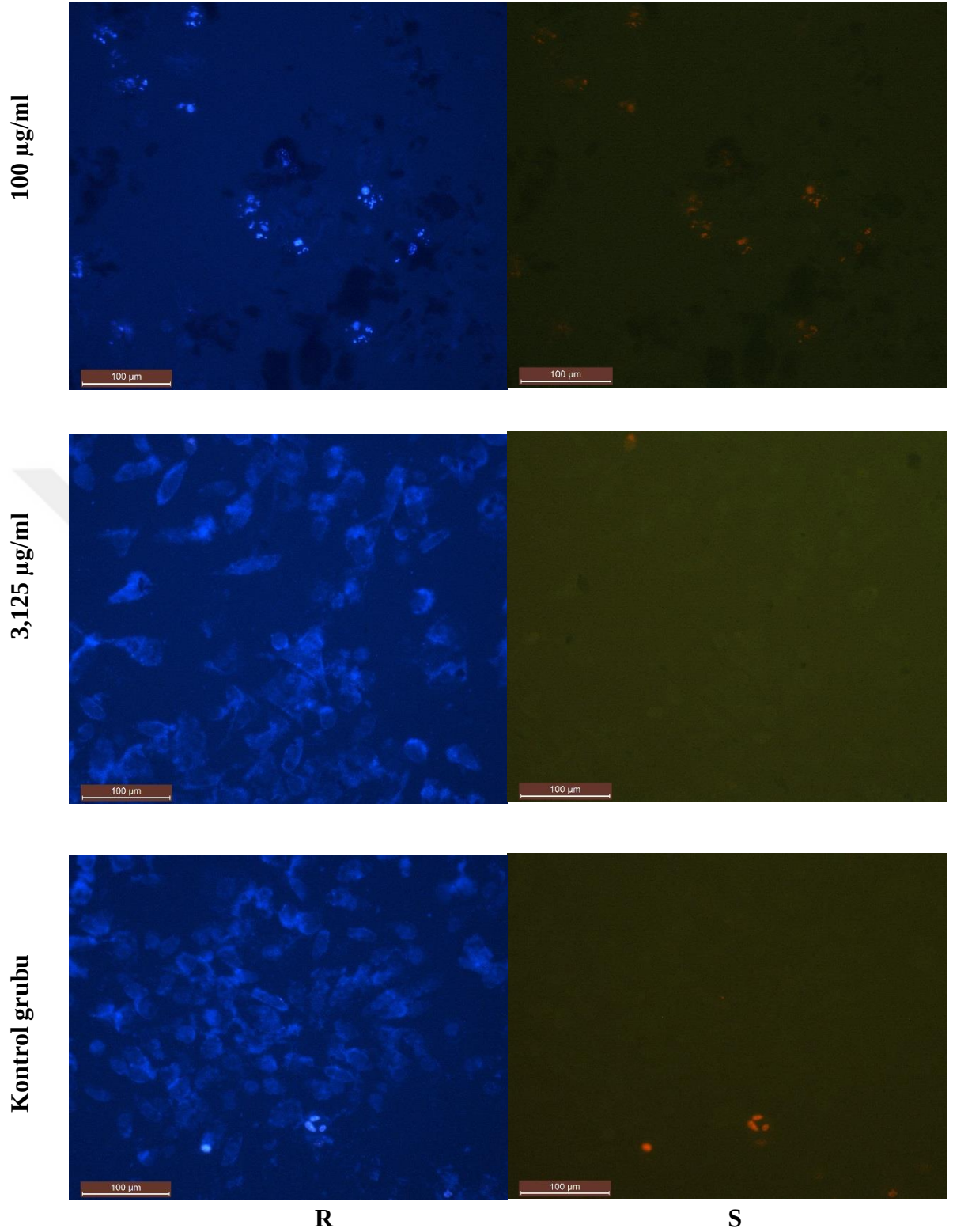


3.6.2. İkili Boyama Sonuçları

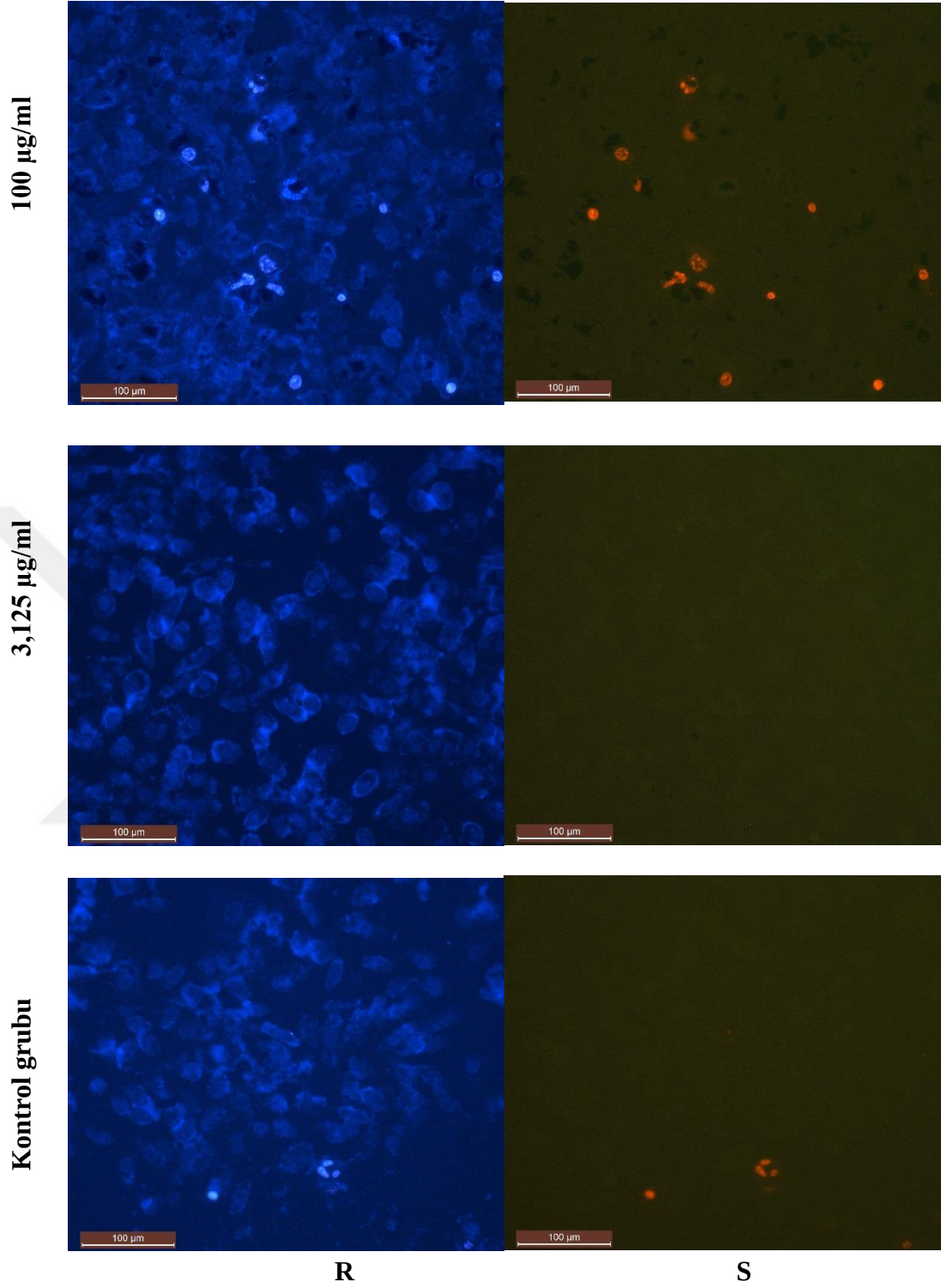
İkili boyama metodu çekirdeği boyamakta ve bu sayede apoptozunu ve nekrozunu göstermektedir. Grafen oksitin apoptotik ve nekrotik etkisi ikili boyama metoduna göre belirlenmiştir. İki farklı konsantrasyon (derişim: 100 $\mu\text{g/ml}$ ve 3.125 $\mu\text{g/ml}$) için

ikili boyama yapılmış olan grafen oksit numuneleri ve kontrol grubuna (grafen oksit olmayan) ait apoptoz ve nekroz görüntüleri Şekil 3.15 ve 3.16’de verilmiştir.

Fibroblast hücrelerin floresan mikroskop görüntülerinde yeşile boyanmış parçacıklar nekroza uğramamış; kırmızıya boyanmış parçacıklar nekroza uğramış olduğu gösterilmektedir. (Oklar nekroza uğramış hücrelerden birkaçını göstermektedir). Ayrıca apoptoz hücreleri parlak beyaz renkte görülürken, canlı hücreler sönük bir mavi renge sahiptir. Sonuçlara göre, yüksek konsantrasyonda (100 µg/ml) apoptik ve nekrotik etkinin yüksek olduğu görülürken, düşük konsantrasyonlarda bu etkinin düştüğü gözlemlenmiştir. Bununla beraber nekrotik etkiye bakıldığında Sitotoksite oranlarının paralel olduğunu ve konsantrasyona bağlı olarak nekrotik etkinin azaldığı tespit edilmiştir.



Şekil 3.14. Hummers metoduyla elde edilen grafen oksitin L929 fibroblastı hücresinin içerisinde (derişim=100 µg/ml ve 3,125 µg/ml) için; R: İkili boyama sonrası elde edilen apoptoza uğramış hücreler, S: İkili boyama sonrası elde edilen nekroza uğramış hücreler. Fotoğraf Leic inverted Floresans mikroskobu ile 200X büyütmede çekilmiştir. Ölçek 100 µg/ml mesafeyi göstermektedir.



Şekil 3.15. Modifiye Hummers metoduyla elde edilen grafen oksitin L929 fibroblastı hücrelerinin içerisinde (derişim=100 µg/ml ve 3,125 µg/ml) için; R: İkili boyama sonrası elde edilen apoptoza uğramış hücreler, S: İkili boyama sonrası elde edilen nekroza uğramış hücreler. Fotoğraf Leica inverted Floresans mikroskobu ile 200X büyütmede çekilmiştir. Ölçek 100 µg/ml mesafeyi göstermektedir.

4. SONUÇ VE ÖNERİLER

4.1. Sonuçlar

Bu tez kapsamında Hummers ve Modifiye Hummers yöntemleriyle grafen oksit sentezi gerçekleştirildi ve sonrasında Hidrazin ve C vitamini kullanarak grafen oksit indirgenerek incelendi. Ayrıca, iki farklı metotla elde edilen grafen oksit ve indirgenmiş grafen oksit yapılar geçirmeli elektron mikroskopisi (TEM), Raman spektroskopisi, FTIR spektroskopisi, X kırınım (XRD) analizi, Elementel analiz ve biyoyuymuluk testleri ile karakterize edildi.

Hummers metoduyla ve Modifiye Hummers yöntemi ile sentezlenen grafen oksite ait CTEM görüntülerde buruşuk ve dalgalı yüzey ve saydam bir yapı sergilediği tespit edilmiştir. Bunun yanı sıra Modifiye Hummers metoduyla elde edilen grafen oksitin CTEM görüntüsünde küçük koyu renkli noktalar yapıdaki kirliliklerin ve safsızlıkların varlığına işaret etmektedir. Diğer yandan seçilmiş alan elektron kırınım (SAED) görüntüsünün çok keskin ve net olmaması hem parlak hem de halkalardan oluşmuş olması numunelerin polikristal bir yapıya sahip olduğu şeklinde yorumlanmıştır. Ayrıca kırınım deseninde tek ve çoklu kristal yapılar ile karşılaşmış ve bunun sonucunda tabaka sayısının belirlenmesi zorlaşmıştır. Hidrazinle ve C vitaminiyle indirgenmiş grafen oksite ait CTEM analizindeki görüntülerinde, buruşuk yüzeyler, birbirine benzeyen yapılar ve rastgele dağılmış ince katmanlar tespit edildi. Kimyasal olarak indirgenmiş grafen oksitin güçlü ve iyi tanımlanmış kırınım noktalarına sahip olmasının yanı sıra altıgen şeklinde kırınım deseni elde edildi. Böylelikle indirgenmiş grafen oksit sentezinin başarılı bir şekilde gerçekleştirildiği söylenebilir. Bu anlamda elde ettiğimiz en iyi CTEM sonuçlarının VIGO numuneleri için elde edildiği ve bunun sonucunda grafen oksit indirgenmesinde C vitaminin hidrazine göre daha üstün olduğu saptanmıştır.

Raman spektroskopisi karbon malzemelerin yapısal ve elektronik özelliklerini incelemek için yaygın olarak kullanılmaktadır. Kusursuz örgü yapısına sahip olan grafitte oldukça keskin olan G bandı 1581 cm^{-1} 'de ve 2720 cm^{-1} şiddetinde 2D bandı

görülmektedir. Hummers ve Modifiye hummers metoduyla elde edilen grafen oksitte ait Raman spektrumu değeri incelendiğinde, yaklaşık 1580 cm^{-1} 'de G bandı, 1350 cm^{-1} 'de D bandı ve 2860 cm^{-1} 'de 2D bandı olduğu tespit edildi. Bunun yanı sıra grafit için inaktif olan yapıdaki kusurları ve safsızlıklar ilişkilendirilen D bandı, Hummers ve Modifiye hummers metoduyla elde edilen grafen oksit için aktif hale geldiği gözlemlendi ve bunun sonucunda elde edilen grafen oksit numuneleri literatür ile uyumlu olarak bulundu. İndirgenmiş grafen oksit sonuçları incelendiğinde düzenli yapı miktarının arttığı fark edildi. İndirgenmiş grafen oksit numunelerinde, G bandının şiddeti azalmış ve 2D bandının keskin haline gelmiş bunun sonucunda az tabakalı veya tek tabakalı bir yapıya sahip olduğunu söylebiliriz. Bunun sonucunda indirgenmiş grafen oksit sonuçları incelendiğinde düzenli yapı miktarının arttığı görülmektedir.

D pikinin şiddeti (I_D) düzensiz yapıları, G pikinin şiddeti (I_G) ise düzenli yapıları ifade etmektedir. İki farklı metotla elde edilen grafen oksit I_D/I_G oranı sırasıyla 0,80 ve 0,79 olarak tespit edildi ve indirgenmiş grafen oksit için bu oran sırasıyla 1,37 ve 0,90 olarak bulundu. Bu sonucunda indirgeme reaksiyonu sonucunda uzaklaşan fonksiyonel grupların yerine yeni (sp^2) yapıların oluştuğunu söyleyebiliriz. Ayrıca kinghts deneysel denkleminde göre sp^2 çapının değerin grafen oksitin indirgenmiş grafen oksite göre daha yüksek olduğu hesaplandı. Bunun sonucunda sp^3 göre daha küçük çaplı olan sp^2 çekirdeğin yoğunluğun artırdığı sonucuna tespit edildi.

Grafit oksitlenmesine bağlı olarak yapıya dahil olan karbonil, hidroksil, epoksi ve alkoksi gibi fonksiyonel grupların tespiti için FT-IR spektroskopisi tekniği ile karakterize edildi. Hummers ve Modifiye Hummers metoduyla elde edilen grafen oksit numunelerine ait FT-IR spektrumunda literatürle uyumlu olan geniş yayvan olan $3300\text{--}3500\text{ cm}^{-1}$ arasında hidroksil bağı ($-OH$), $1700\text{--}1720\text{ cm}^{-1}$ arasında karbonil bağı ($C=O$), $1040\text{--}1170\text{ cm}^{-1}$ arasında alkoksi bağı ($C-O$), $1600\text{--}1650\text{ cm}^{-1}$ arasında oksitlenmemiş karbon-karbon sp^2 bağı $C=C$ bandı ve $1000\text{--}1280\text{ cm}^{-1}$ arasında epoksi ($C-O$) gerilme bandı olduğu doğrulamaktır. Bu spektrumlar incelendiğinde grafitte sadece aromatik $C=C$ bağı bulunurken, grafen oksitte bu fonksiyonların bulunması (epoksi bağı olan $C-O$, alkoksi bağı olan $C-O$ ve karbonil bağı olan $C=O$) grafenin başarılı bir şekilde oksitlendiğinin ifade eder. Hidrazin hem de C vitamini ile indirgenmiş grafen oksitin FT-IR spektrumlarında özellikle grafitik bölgeyi temsil eden $C=C$ fonksiyonel

grubunun titreşimlerinin hidroksil bağına ait olan titreşime kıyasla çok fazla azaldığı tespit edildi. Ayrıca grafen oksitte oksijen içeren fonksiyonel grupların (epoksi bağı, alkoksi bağı) kaybolduğu görülmektedir. Bunun bir sebebi olarak indirgenmiş grafen oksitin yapısındaki bağ yapılarını koptuğu veya uzaklaştığı düşünülmektedir. Hidrazin ve C vitaminiyle indirgenmiş grafen oksit/grafen'e ait FT-IR spektrumunu incelendiğinde, hidroksil bağına ait olan (-OH) bandını 3400 cm^{-1} de ve aromatik bağ olan C=C bandına ait olan 1600 cm^{-1} civarında açığa çıktığı gözlemlendi ve bu sonuçların literatürle uyumlu olduğu görülmektedir.

İki farklı kimyasal yöntemi ile 0,5 gr GO tozundan sırasıyla 0,2 ve 0.3 gr indirgenmiş grafen oksit elde edilmiştir. Burada oluşan grafen oksitten indirgenmiş grafen oksitte ağırlığının kaybının yapıdan uzaklaşan fonksiyonel gruplardan kaynaklandığını söyleyebiliriz. Bunun yanı sıra RGO'da C/O oranının artması indirgeme reaksiyonun başarılı bir şekilde gerçekleştiği göstermektedir.

İki farklı yöntemle elde edilen grafen oksitin sitotoksite testleri ile biyoyumluğuna bakılmıştır. Yaptığımız çalışmada grafen oksitin hücreler üzerinde herhangi bir sitotoksik etkisi olmadığı saptanmıştır. Bununla beraber nekrotik etkiye bakıldığında sitotoksik oranlarına paralel olduğu ve konsantrasyona bağlı olarak nekrotik etkinin azaldığı tespit edilmiştir.

C vitaminle indirgenmiş grafen oksite sp^2 yapıların oluştuğu ve hidrazin ile indirgenmiş grafen oksitte kıyasla daha düzenli yapıların miktarında bir artış olduğu görülmüştür. Toksik ajan kullanımı engelleyen C vitaminiyle elde edilen indirgenmiş grafen oksit hem çevre dostu hem de diğer bilinen teknikler ile aynı yüksek kalitede toksik olmayan grafen bazlı malzemelerin üretimine olanak sağladığı belirlendi.

KAYNAKLAR

1. Novoselov, K. S., Geim, A. K., Morozov, S. V., Jiang, D., Zhang, Y., Dubonos, S. V., Firsov, A. A., Electric field effect in atomically thin carbon films. *science*, 306(5696), 666-669, 2004.
2. Wallace, P. R., The band theory of graphite. *Physical Review*, 71(9), 622, 1947.
3. Nika, D. L., Pokatilov, E. P., Askerov, A. S., & Balandin, A. A., Phonon thermal conduction in graphene: Role of Umklapp and edge roughness scattering. *Physical Review B*, 79(15), 155413, 2009.
4. Balandin, A. A., Ghosh, S., Bao, W., Calizo, I., Teweldebrhan, D., Miao, F., & Lau, C. N., Superior thermal conductivity of single-layer graphene. *Nano letters*, 8(3), 902-907, 2008.
5. Yin, Z., Zhu, J., He, Q., Cao, X., Tan, C., Chen, H., & Zhang, H., Graphene-Based Materials for Solar Cell Applications. *Advanced energy materials*, 4(1), 2014.
6. Low, T., & Avouris, P., Graphene plasmonics for terahertz to mid-infrared applications. *ACS nano*, 8(2), 1086-1101, 2014.
7. Mueller, T., Xia, F., & Avouris, P., Graphene photodetectors for high-speed optical communications. *Nature Photonics*, 4(5), 297-301, 2010.
8. Li, W., Chen, B., Meng, C., Fang, W., Xiao, Y., Li, X., ... & Liu, W., Ultrafast all-optical graphene modulator. *Nano letters*, 14(2), 955-959, 2014.
9. Liu, Z., You, P., Xie, C., Tang, G., & Yan, F., Ultrathin and flexible perovskite solar cells with graphene transparent electrodes. *Nano Energy*, 28, 151-157, 2016.
10. Kim, B. J., Mastro, M. A., Hite, J., Eddy, C. R., & Kim, J., Transparent conductive graphene electrode in GaN-based ultra-violet light emitting diodes. *Optics express*, 18(22), 23030-23034, 2010.
11. Bae, S., Kim, H., Lee, Y., Xu, X., Park, J. S., Zheng, Y., ... & Kim, Y. J., Roll-to-roll production of 30-inch graphene films for transparent electrodes. *Nature nanotechnology*, 5(8), 574-578, 2010.

12. Chung, C., Kim, Y. K., Shin, D., Ryoo, S. R., Hong, B. H., & Min, D. H., Biomedical applications of graphene and graphene oxide. *Accounts of chemical research*, 46(10), 2211-2224, 2013.
13. Wei, X. L., & Ge, Z. Q., Effect of graphene oxide on conformation and activity of catalase. *Carbon*, 60, 401-409, 2013.
14. Liu, Y., Li, Q., Feng, Y. Y., Ji, G. S., Li, T. C., Tu, J., & Gu, X. D., Immobilisation of acid pectinase on graphene oxide nanosheets. *Chemical Papers*, 68(6), 732-738, 2014.
15. Zhang, J., Zhang, F., Yang, H., Huang, X., Liu, H., Zhang, J., & Guo, S., Graphene oxide as a matrix for enzyme immobilization. *Langmuir*, 26(9), 6083-6085, 2010.
16. Britannica, E., & King, T., *Encyclopaedia Britannica Almanac 2009*. Encyclopaedia Britannica, 2009.
17. Li, X., Cai, W., An, J., Kim, S., Nah, J., Yang, D., ... & Banerjee, S. K., Large-area synthesis of high-quality and uniform graphene films on copper foils. *Science*, 324(5932), 1312-1314, 2009.
18. Berger, C., Song, Z., Li, X., Wu, X., Brown, N., Naud, C., ... & Conrad, E. H., Electronic confinement and coherence in patterned epitaxial graphene. *Science*, 312(5777), 1191-1196, 2006.
19. Eda, G., Fanchini, G., & Chhowalla, M., Large-area ultrathin films of reduced graphene oxide as a transparent and flexible electronic material. *Nature nanotechnology*, 3(5), 270-274, 2008.
20. Harris, Peter JF. Carbon nanotubes and related structures: new materials for the twenty-first century, 2004.
21. Pierson, Hugh O. *Handbook of carbon, graphite, diamonds and fullerenes: processing, properties and applications*. William Andrew, 2012.
22. Nasibulin, A. G., Pikhitsa, P. V., Jiang, H., Brown, D. P., Krasheninnikov, A. V., Anisimov, A. S., ... & Hassanien, A., A novel hybrid carbon material. *Nature Nanotechnology*, 2(3), 156-161, 2007.
23. Al-Qasir, I.I., Thermal neutron scattering in graphite. 2008.
24. Callister, William D., and David G. Rethwisch., *Materials science and engineering*. Vol. 5. NY: John Wiley & Sons, 2011.

25. Wilder, J. W., Venema, L. C., Rinzler, A. G., Smalley, R. E., & Dekker, C., Electronic structure of atomically resolved carbon nanotubes. *Nature*, 391(6662), 59-62, 1998.
26. Endo, M., Kim, Y. A., Hayashi, T., Terrones, M., & Dresselhaus, M. S., Carbon Nanotubes and Other Carbon Materials. *Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology*, Marcel Dekker., 2004.
27. Iijima, S., Helical microtubules of graphitic carbon. *nature*, 354(6348), 56., 1991.
28. Gogotsi, Y. (Ed.), *Nanotubes and nanofibers*. CRC press., 2006.
29. Hong, S., & Myung, S., Nanotube Electronics: A flexible approach to mobility. *Nature Nanotechnology*, 2(4), 207., 2007.
30. Aisenberg, S., & Chabot, R., Ion-beam deposition of thin films of diamondlike carbon. *Journal of applied physics*, 42(7), 2953-2958, 1971.
31. Robertson, J., Amorphous carbon. *Advances in Physics*, 35(4), 317-374, 1986.
32. Yan, K., Peng, H., Zhou, Y., Li, H., & Liu, Z., Formation of bilayer bernal graphene: layer-by-layer epitaxy via chemical vapor deposition. *Nano letters*, 11(3), 1106-1110, 2011.
33. Wassei, J. K., & Kaner, R. B., Oh, the places you'll go with graphene. *Accounts of chemical research*, 46(10), 2244-2253, 2013.
34. Geng, J., NEMO5 Tutorial: Graphene Nanostructures., 2012.
35. Wolf, E. L., *Applications of graphene: an overview*. Springer Science & Business Media, 2014.
36. Proctor, J. E., Armada, D. M., & Vijayaraghavan, A., *An introduction to graphene and carbon nanotubes*. CRC Press, 2017.
37. Soldano, C., Mahmood, A., & Dujardin, E., Production, properties and potential of graphene. *Carbon*, 48(8), 2127-2150, 2010.
38. Yakovlev, D. G., Haensel, P., Baym, G., & Pethick, C., Lev Landau and the concept of neutron stars. *Physics-Uspekhi*, 56(3), 289., 2013.
39. Pauling, L., *The nature of the chemical bond and the structure of molecules and crystals: an introduction to modern structural chemistry* (Vol. 18). Cornell university press, 1960.

40. Boehm, H. P., Clauss, A., Fischer, G. O., & Hofmann, U., Das adsorptionsverhalten sehr dünner kohlenstoff-folien. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, 316(3-4), 119-127, 1962.
41. Kroto, H. W., Heath, J. R., O'Brien, S. C., Curl, R. F., & Smalley, R. E. , C 60: buckminsterfullerene. *Nature*, 318(6042), 162-163, 1985.
42. Stankovich, S., Piner, R. D., Chen, X., Wu, N., Nguyen, S. T., & Ruoff, R. S., Stable aqueous dispersions of graphitic nanoplatelets via the reduction of exfoliated graphite oxide in the presence of poly (sodium 4-styrenesulfonate). *Journal of Materials Chemistry*, 16(2), 155-158, 2006.
43. Novoselov, K. S., Jiang, D., Schedin, F., Booth, T. J., Khotkevich, V. V., Morozov, S. V., & Geim, A. K., Two-dimensional atomic crystals. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 102(30), 10451-10453, 2005.
44. Katsnelson, M. I., Graphene: carbon in two dimensions. *Materials today*, 10(1), 20-27, 2007.
45. Boehm, H. P., Graphene—how a laboratory curiosity suddenly became extremely interesting. *Angewandte Chemie International Edition*, 49(49), 9332-9335, 2010.
46. Allen, M. J., Tung, V. C., & Kaner, R. B., Honeycomb carbon: a review of graphene. *Chemical reviews*, 110(1), 132-145, 2009.
47. Dresselhaus, M. S., & Araujo, P. T., Perspectives on the 2010 Nobel Prize in physics for graphene., 2010.
48. Rao, C. E. E., Sood, A. E., Subrahmanyam, K. E., & Govindaraj, A., Graphene: the new two-dimensional nanomaterial. *Angewandte Chemie International Edition*, 48(42), 7752-7777, 2009.
49. Lee, C., Wei, X., Kysar, J. W., & Hone, J., Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene. *science*, 321(5887), 385-388, 2008.
50. Singh, V., Joung, D., Zhai, L., Das, S., Khondaker, S. I., & Seal, S., Graphene based materials: past, present and future. *Progress in materials science*, 56(8), 1178-1271, 2011.
51. Guinea, F., Neto, A. C., & Peres, N. M. R. ,Electronic states and Landau levels in graphene stacks. *Physical Review B*, 73(24), 245426, 2006.

52. Meyer, J. C., Geim, A. K., Katsnelson, M. I., Novoselov, K. S., Booth, T. J., & Roth, S., The structure of suspended graphene sheets. *Nature*, 446(7131), 60-63, 2007.
53. Katsnelson, M., K. Novoselov, and A. Geim, Chiral tunnelling and the Klein paradox in graphene. *Nature physics*, 2(9): p. 620-625, 2006.
54. Novikov, D., Elastic scattering theory and transport in graphene. *Physical Review B*, 76(24): p. 245435, 2007.
55. Neto, A. C., Guinea, F., Peres, N. M., Novoselov, K. S., & Geim, A. K., The electronic properties of graphene. *Reviews of modern physics*, 81(1), 109, 2009.
56. Tien, H.M., N.H. Chau, and P.T.K. Loan., Tight-binding calculations of band structure and conductance in graphene nano-ribbons., *Communications in Physics*, 2009. 19(1): p. 1-8.
57. Alwarappan, S., Boyapalle, S., Kumar, A., Li, C. Z., & Mohapatra, S. Comparative study of single-, few-, and multilayered graphene toward enzyme conjugation and electrochemical response. *The Journal of Physical Chemistry C*, 116(11), 6556-6559, 2012.
58. Greshnov, A. A., Room-temperature quantum Hall effect in graphene: the role of the two-dimensional nature of phonons. In *Journal of Physics: Conference Series* (Vol. 568, No. 5, p. 052010). IOP Publishing, 2014.
59. Novoselov, K. S., Jiang, Z., Zhang, Y., Morozov, S. V., Stormer, H. L., Zeitler, U., & Geim, A. K., Room-temperature quantum Hall effect in graphene. *Science*, 315(5817), 1379-1379, 2007.
60. Novoselov, K. S., Geim, A. K., Morozov, S., Jiang, D., Katsnelson, M., Grigorieva, I., & Firsov, A., Two-dimensional gas of massless Dirac fermions in graphene. *nature*, 438(7065), 197-200, 2005.
61. Choi, H. J., Jung, S. M., Seo, J. M., Chang, D. W., Dai, L., & Baek, J. B., Graphene for energy conversion and storage in fuel cells and supercapacitors. *Nano Energy*, 1(4), 534-551., 2012.
62. Li, X., *Synthesis, Properties and Application of Graphene Woven Fabrics*, Springer, 2015.

63. Rao, C. N. R., Sood, A. K., Voggu, R., & Subrahmanyam, K. S., Some novel attributes of graphene. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 1(2), 572-580., 2010.
64. Bianco, A., Cheng, H. M., Enoki, T., Gogotsi, Y., Hurt, R. H., Koratkar, N., ... & Zhang, J., All in the graphene family—A recommended nomenclature for two-dimensional carbon materials, 2013.
65. Choi, W., Lahiri, I., Seelaboyina, R., & Kang, Y. S., Synthesis of graphene and its applications: a review. *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*, 35(1), 52-71, 2010.
66. Obraztsov, A. N., Chemical vapour deposition: making graphene on a large scale. *Nature nanotechnology*, 4(4), 212-213, 2009.
67. Zhu, Y., Murali, S., Cai, W., Li, X., Suk, J. W., Potts, J. R., & Ruoff, R. S., Graphene and graphene oxide: synthesis, properties, and applications. *Advanced materials*, 22(35), 3906-3924. ,2010.
68. Mattevi, C., H. Kim, and M. Chhowalla, A review of chemical vapour deposition of graphene on copper. *Journal of Materials Chemistry*, 2011. 21(10): p. 3324-3334.
69. Hibino, H., H. Kageshima, and M. Nagase, Epitaxial few-layer graphene: towards single crystal growth. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2010. 43(37): p. 374005.
70. Brodie, B.C., On the atomic weight of graphite. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, 1859. 149: p. 249-259.
71. Staudenmaier, L., Verfahren zur darstellung der graphitsäure. *European Journal of Inorganic Chemistry*, 1898. 31(2): p. 1481-1487.
72. Staudenmaier, L., Verfahren zur darstellung der graphitsäure. *European Journal of Inorganic Chemistry*, 1899. 32(2): p. 1394-1399.
73. Hummers Jr, W.S. and R.E. Offeman, Preparation of graphitic oxide. *Journal of the American Chemical Society*, 1958. 80(6): p. 1339-1339.
74. Compton, O.C. and S.T. Nguyen, Graphene oxide, highly reduced graphene oxide, and graphene: versatile building blocks for carbon-based materials. *small*, 2010. 6(6): p. 711-723.
75. Dreyer, D. R., Park, S., Bielawski, C. W., & Ruoff, R. S.,The chemistry of graphene oxide. *Chemical Society Reviews*, 39(1), 228-240, 2010.

76. Koch, K.R., Oxidation by Mn²⁺: An impressive demonstration of the powerful oxidizing property of dimanganeseheptoxide. *J. Chem. Educ.*, 1982. 59(11): p. 973.
77. Chen, J., Yao, B., Li, C., & Shi, G., An improved Hummers method for eco-friendly synthesis of graphene oxide. *Carbon*, 64, 225-229, 2013.
78. Szabó, T., Berkesi, O., Forgó, P., Josepovits, K., Sanakis, Y., Petridis, D., & Dékány, I. (2006). Evolution of surface functional groups in a series of progressively oxidized graphite oxides. *Chemistry of materials*, 18(11), 2740-2749.
79. Hofmann, U. and R. Holst, Über die Säurenatur und die Methylierung von Graphitoxyd. *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft (A and B Series)*, 1939. 72(4): p. 754-771.
80. Ruess, G., Über das graphitoxyhydroxyd (graphitoxyd). *Monatshefte für Chemie/Chemical Monthly*, 1947. 76(3): p. 381-417.
81. Scholz, W. and H. Boehm, Untersuchungen am graphitoxid. VI. Betrachtungen zur struktur des graphitoxids. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, 1969. 369(3-6): p. 327-340.
82. Nakajima, T., A. Mabuchi, and R. Hagiwara, A new structure model of graphite oxide. *Carbon*, 1988. 26(3): p. 357-361.
83. Nakajima, T. and Y. Matsuo, Formation process and structure of graphite oxide. *Carbon*, 1994. 32(3): p. 469-475.
84. Lerf, A., He, H., Forster, M., & Klinowski, J., Structure of graphite oxide revisited. *The Journal of Physical Chemistry B*, 102(23), 4477-4482, 1998.
85. He, H., Riedl, T., Lerf, A., & Klinowski, J., Solid-state NMR studies of the structure of graphite oxide. *The Journal of physical chemistry*, 100(51), 19954-19958, 1996.
86. Mermoux, M., Y. Chabre, and A. Rousseau, FTIR and ¹³C NMR study of graphite oxide. *Carbon*, 1991. 29(3): p. 469-474.
87. Titelman, G. I., Gelman, V., Bron, S., Khalfin, R. L., Cohen, Y. B. P. H., & Bianco-Peled, H., Characteristics and microstructure of aqueous colloidal dispersions of graphite oxide. *Carbon*, 43(3), 641-649., 2005.

88. Buchsteiner, A., A. Lerf, and J. Pieper, Water dynamics in graphite oxide investigated with neutron scattering. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2006. 110(45): p. 22328-22338
89. Bai, H., C. Li, and G. Shi, Functional composite materials based on chemically converted graphene. *Advanced Materials*, 2011. 23(9): p. 1089-1115.
90. Xie, L., Sha, J., Ma, Y., & Han, J., Thermal Reduction of Graphene Oxide in Organic Solvents for Producing Colloidal Suspensions of Reduced Graphene Oxide Sheets. *Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures*, 21(10), 901-915.,2013.
91. Chua, C.K. and M. Pumera, Reduction of graphene oxide with substituted borohydrides. *Journal of Materials Chemistry A*, 2013. 1(5): p. 1892-1898.
92. Glover, A. J., Cai, M., Overdeep, K. R., Kranbuehl, D. E., & Schniepp, H. C., In situ reduction of graphene oxide in polymers. *Macromolecules*, 44(24), 9821-9829.,2011.
93. Pei, S. and H.-M. Cheng, The reduction of graphene oxide. *Carbon*, 2012. 50(9): p. 3210-3228.
94. McAllister, M. J., Li, J. L., Adamson, D. H., Schniepp, H. C., Abdala, A. A., Liu, J., ... & Aksay, I. A., Single sheet functionalized graphene by oxidation and thermal expansion of graphite. *Chemistry of materials*, 19(18), 4396-4404.,2007.
95. Cote, L.J., R. Cruz-Silva, and J. Huang, Flash reduction and patterning of graphite oxide and its polymer composite. *Journal of the American Chemical Society*, 2009. 131(31): p. 11027-11032.
96. Zhu, Y., Murali, S., Stoller, M. D., Velamakanni, A., Piner, R. D., & Ruoff, R. S., Microwave assisted exfoliation and reduction of graphite oxide for ultracapacitors. *Carbon*, 48(7), 2118-2122.,2010.
97. Park, S., An, J., Potts, J. R., Velamakanni, A., Murali, S., & Ruoff, R. S., Hydrazine-reduction of graphite-and graphene oxide. *Carbon*, 49(9), 3019-3023.,2011.
98. Ambrosi, A., Chua, C. K., Bonanni, A., & Pumera, M., Lithium aluminum hydride as reducing agent for chemically reduced graphene oxides. *Chemistry of Materials*, 24(12), 2292-2298.,2012.

99. Chen, W., L. Yan, and P. Bangal, Chemical reduction of graphene oxide to graphene by sulfur-containing compounds. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2010. 114(47): p. 19885-19890
100. Fernández-Merino, M. J., Guardia, L., Paredes, J. I., Villar-Rodil, S., Solís-Fernández, P., Martínez-Alonso, A., & Tascón, J. M. D., Vitamin C is an ideal substitute for hydrazine in the reduction of graphene oxide suspensions. *The Journal of Physical Chemistry C*, 114(14), 6426-6432, 2010.
101. Gao, J., Liu, F., Liu, Y., Ma, N., Wang, Z., & Zhang, X., Environment-friendly method to produce graphene that employs vitamin C and amino acid. *Chemistry of Materials*, 22(7), 2213-2218., 2010.
102. Kotov, N.A., I. Dékány, and J.H. Fendler, Ultrathin graphite oxide– polyelectrolyte composites prepared by self-assembly: Transition between conductive and non-conductive states. *Advanced Materials*, 1996. 8(8): p. 637-641.
103. Zhu, Y., Cai, W., Piner, R. D., Velamakanni, A., & Ruoff, R. S., Transparent self-assembled films of reduced graphene oxide platelets. *Applied Physics Letters*, 95(10), 103104., 2009.
104. Rabenau, A., The role of hydrothermal synthesis in preparative chemistry. *Angewandte Chemie International Edition in English*, 24(12), 1026-1040, 1985.
105. Stankovich, S., Dikin, D. A., Piner, R. D., Kohlhaas, K. A., Kleinhammes, A., Jia, Y., ... & Ruoff, R. S., Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide. *carbon*, 45(7), 1558-1565, 2007.
106. Chua, C.K. and M. Pumera, Chemical reduction of graphene oxide: a synthetic chemistry viewpoint. *Chemical Society Reviews*, 2014. 43(1): p. 291-312.
107. Shin, H. J., Kim, K. K., Benayad, A., Yoon, S. M., Park, H. K., Jung, I. S., ... & Lee, Y. H., Efficient reduction of graphite oxide by sodium borohydride and its effect on electrical conductance. *Advanced Functional Materials*, 19(12), 1987-1992, 2009.
108. Si, Y. and E.T. Samulski, Synthesis of water soluble graphene. *Nano letters*, 2008. 8(6): p. 1679-1682.

109. Wang, G., Yang, J., Park, J., Gou, X., Wang, B., Liu, H., & Yao, J. , Facile synthesis and characterization of graphene nanosheets. *The Journal of Physical Chemistry C*, 112(22), 8192-8195,2008.
110. Williams, G., B. Seger, and P.V. Kamat, TiO₂-graphene nanocomposites. UV-assisted photocatalytic reduction of graphene oxide. *ACS nano*, 2008. 2(7): p. 1487-1491.
111. Zhang, X., Zhang, D., Chen, Y., Sun, X., & Ma, Y., Electrochemical reduction of graphene oxide films: preparation, characterization and their electrochemical properties. *Chinese Science Bulletin*, 1-6.,2012.
112. Gao, W., Alemany, L. B., Ci, L., & Ajayan, P. M., New insights into the structure and reduction of graphite oxide. *Nature chemistry*, 1(5), 403-408.,2009.
113. Novoselov, K. S., Fal, V. I., Colombo, L., Gellert, P. R., Schwab, M. G., & Kim, K., A roadmap for graphene. *Nature*, 490(7419), 192-200,2012.
114. Taghioskoui, M., Trends in graphene research. *Materials today*, 2009. 12(10): p. 34-37.
115. Zhong, Y. L., Tian, Z., Simon, G. P., & Li, D., Scalable production of graphene via wet chemistry: progress and challenges. *Materials Today*, 18(2), 73-78.,2015.
116. Meyer, J. C., Geim, A. K., Katsnelson, M. I., Novoselov, K. S., Obergfell, D., Roth, S., Zettl, A. On the roughness of single-and bi-layer graphene membranes. *Solid State Communications*, 143(1), 101-109,2007.
117. Krivanek, O. L., Dellby, N., Murfitt, M. F., Chisholm, M. F., Pennycook, T. J., Suenaga, K., & Nicolosi, V., Gentle STEM: ADF imaging and EELS at low primary energies. *Ultramicroscopy*, 110(8), 935-945,2010.
118. Bangert, U., Gass, M. H., Bleloch, A. L., Nair, R. R., & Eccles, J., Nanotopography of graphene. *physica status solidi (a)*, 206(9), 2115-2119,2009.
119. Suenaga, K. and M. Koshino, Atom-by-atom spectroscopy at graphene edge. *Nature*, 2010. 468(7327): p. 1088-1090.
120. Girit, Ç. Ö., Meyer, J. C., Erni, R., Rossell, M. D., Kisielowski, C., Yang, L., Zettl, A., Graphene at the edge: stability and dynamics. *science*, 323(5922), 1705-1708,2009.

121. Banhart, F., Kotakoski, J., & Krasheninnikov, A. V., Structural defects in graphene. *ACS nano*, 5(1), 26-41,2010.
122. Hashimoto, A., Suenaga, K., Gloter, A., Urita, K., & Iijima, S., Direct evidence for atomic defects in graphene layers. *Nature*, 430(7002), 870-873, 2004.
123. Warner, J. H., Rummeli, M. H., Gemming, T., Buchner, B., & Briggs, G. A. D., Direct imaging of rotational stacking faults in few layer graphene. *Nano letters*, 9(1), 102-106, 2008.
124. Zan, R., Bangert, U., Ramasse, Q., & Novoselov, K. S., Imaging of Bernal stacked and misoriented graphene and boron nitride: experiment and simulation. *Journal of microscopy*, 244(2), 152-158,2011.
125. Pantelic, R. S., Meyer, J. C., Kaiser, U., & Stahlberg, H., The application of graphene as a sample support in transmission electron microscopy. *Solid State Communications*, 152(15), 1375-1382,2012.
126. Meyer, J. C., Kisielowski, C., Erni, R., Rossell, M. D., Crommie, M. F., & Zettl, A., Direct imaging of lattice atoms and topological defects in graphene membranes. *Nano letters*, 8(11), 3582-3586,2008.
127. Warner, J. H., Rummeli, M. H., Ge, L., Gemming, T., Montanari, B., Harrison, N. M., & Briggs, G. A. D., Structural transformations in graphene studied with high spatial and temporal resolution. *Nature nanotechnology*, 4(8), 500-504,2009.
128. Chuvilin, A., Meyer, J. C., Algara-Siller, G., & Kaiser, U., From graphene constrictions to single carbon chains. *New Journal of Physics*, 11(8), 083019,2009.
129. Haigh, S. J., Gholinia, A., Jalil, R., Romani, S., Britnell, L., Elias, D. C., ... & Gorbachev, R., Cross-sectional imaging of individual layers and buried interfaces of graphene-based heterostructures and superlattices. *Nature materials*, 11(9), 764-767,2012.
130. Tai, F. C., Wei, C., Chang, S. H., & Chen, W. S. , Raman and X-ray diffraction analysis on unburned carbon powder refined from fly ash. *Journal of Raman Spectroscopy*, 41(9), 933-937,2010.
131. Van Khai, T., Kwak, D. S., Kwon, Y. J., Cho, H. Y., Huan, T. N., Chung, H., & Kim, H. W., Direct production of highly conductive graphene with a low

- oxygen content by a microwave-assisted solvothermal method. *Chemical engineering journal*, 232, 346-355,2013.
- 132.Li, C., Wang, X., Liu, Y., Wang, W., Wynn, J., & Gao, J., Using glucosamine as a reductant to prepare reduced graphene oxide and its nanocomposites with metal nanoparticles. *Journal of Nanoparticle Research*, 14(6), 875,2012.
 133. Stoller, M. D., Park, S., Zhu, Y., An, J., & Ruoff, R. S., Graphene-based ultracapacitors. *Nano letters*, 8(10), 3498-3502, 2008.
 - 134.Zhou, K., Zhu, Y., Yang, X., Jiang, X., & Li, C. (2011). Preparation of graphene–TiO₂ composites with enhanced photocatalytic activity. *New Journal of Chemistry*, 35(2), 353-359,2011.
 - 135.Shen, J., Shi, M., Yan, B., Ma, H., Li, N., & Ye, M., Ionic liquid-assisted one-step hydrothermal synthesis of TiO₂-reduced graphene oxide composites. *Nano Research*, 4(8), 795,2011.
 136. Ryu, S.H. and A. Shanmugharaj, Influence of long-chain alkylamine-modified graphene oxide on the crystallization, mechanical and electrical properties of isotactic polypropylene nanocomposites. *Chemical Engineering Journal*, 2014. 244: p. 552-560.
 137. Karteri, I., Ş. Karataş, and F. Yakuphanoglu, Electrical characterization of graphene oxide and organic dielectric layers based on thin film transistor. *Applied Surface Science*, 2014. 318: p. 74-78.
 - 138.Zhou, Y., Bao, Q., Tang, L. A. L., Zhong, Y., & Loh, K. P.,Hydrothermal dehydration for the “green” reduction of exfoliated graphene oxide to graphene and demonstration of tunable optical limiting properties. *Chemistry of Materials*, 21(13), 2950-2956,2009.
 - 139.Song, J., Wang, X., & Chang, C. T.,Preparation and characterization of graphene oxide. *Journal of Nanomaterials*, 2014.
 - 140.Chua, C.K., A. Ambrosi, and M. Pumera, Graphene oxide reduction by standard industrial reducing agent: thiourea dioxide. *Journal of materials chemistry*, 2012. 22(22): p. 11054-11061.
 141. Zhang, X., Li, K., Li, H., Lu, J., Fu, Q., & Chu, Y., Graphene nanosheets synthesis via chemical reduction of graphene oxide using sodium acetate trihydrate solution. *Synthetic Metals*, 193, 132-138,2014.

142. Topçu, A., 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, 2012. 15.
143. Arbuzov, A., B. Tarasov, and V. Muradyan. Synthesis of few-layer graphene sheets via chemical and thermal reduction of graphite oxide. in Proceedings of the International Conference Nanomaterials: Applications and Properties. 2012. Sumy State University Publishing.
144. Zhang, J., Yang, H., Shen, G., Cheng, P., Zhang, J., & Guo, S., Reduction of graphene oxide via L-ascorbic acid. *Chemical Communications*, 46(7), 1112-1114, 2010.
145. Li, D., Müller, M. B., Gilje, S., Kaner, R. B., & Wallace, G. G., Processable aqueous dispersions of graphene nanosheets. *Nature nanotechnology*, 3(2), 101-105, 2008.
146. Liao, R., Tang, Z., Lei, Y., & Guo, B., Polyphenol-reduced graphene oxide: mechanism and derivatization. *The Journal of Physical Chemistry C*, 115(42), 20740-20746, 2011.
147. Bo, Z., Shuai, X., Mao, S., Yang, H., Qian, J., Chen, J., ... & Cen, K., Green preparation of reduced graphene oxide for sensing and energy storage applications. *Scientific reports*, 4, 4684, 2014.
148. Yu, W., Xie, H., Wang, X., & Wang, X., Significant thermal conductivity enhancement for nanofluids containing graphene nanosheets. *Physics Letters A*, 375(10), 1323-1328, 2011.
149. Syama, S., Reshma, S., Cherian, R. S., Poullose, A. C., Maekawa, T. D., Sakthikumar, D., & Mohanan, P. V., Synthesis And Characterization of Pegylated Reduced Graphene Oxide: Determination of Toxicity Using Bone Marrow Mesenchymal Stem Cells, 2015.
150. Aunkor, M. T. H., Mahbubul, I. M., Saidur, R., & Metselaar, H. S. C., The green reduction of graphene oxide. *Rsc Advances*, 6(33), 27807-27828, 2016.
151. Seo, M., Yoon, D., Hwang, K. S., Kang, J. W., & Kim, J., Supercritical alcohols as solvents and reducing agents for the synthesis of reduced graphene oxide. *Carbon*, 64, 207-218, 2013.
152. Bose, S., Kuila, T., Mishra, A. K., Kim, N. H., & Lee, J. H., Dual role of glycine as a chemical functionalizer and a reducing agent in the preparation of

- graphene: an environmentally friendly method. *Journal of Materials Chemistry*, 22(19), 9696-9703, 2012.
153. Wan, D., Yang, C., Lin, T., Tang, Y., Zhou, M., Zhong, Y., Lin, J., Low-temperature aluminum reduction of graphene oxide, electrical properties, surface wettability, and energy storage applications. *ACS nano*, 6(10), 9068-9078, 2012.
 154. Khanra, P., Kuila, T., Kim, N. H., Bae, S. H., Yu, D. S., & Lee, J. H., Simultaneous bio-functionalization and reduction of graphene oxide by baker's yeast. *Chemical Engineering Journal*, 183, 526-533, 2012
 155. Some, S., Kim, Y., Yoon, Y., Yoo, H., Lee, S., Park, Y., & Lee, H., High-quality reduced graphene oxide by a dual-function chemical reduction and healing process. *Scientific reports*, 3, 1929, 2013.
 156. Vidano, R. P., Fischbach, D. B., Willis, L. J., & Loehr, T. M., Observation of Raman band shifting with excitation wavelength for carbons and graphites. *Solid State Communications*, 39(2), 341-344, 1981.
 157. Graf, D., Molitor, F., Ensslin, K., Stampfer, C., Jungen, A., Hierold, C., & Wirtz, L., Spatially resolved Raman spectroscopy of single- and few-layer graphene. *Nano letters*, 7(2), 238-242, 2007.
 158. Liu, S., Zeng, T. H., Hofmann, M., Burcombe, E., Wei, J., Jiang, R., ... & Chen, Y., Antibacterial activity of graphite, graphite oxide, graphene oxide, and reduced graphene oxide: membrane and oxidative stress. *ACS nano*, 5(9), 6971-6980, 2011.
 159. Malard, L. M., Pimenta, M. A. A., Dresselhaus, G., & Dresselhaus, M. S., Raman spectroscopy in graphene. *Physics Reports*, 473(5), 51-87, 2009.
 160. Akhavan, O. and E. Ghaderi, Escherichia coli bacteria reduce graphene oxide to bactericidal graphene in a self-limiting manner. *Carbon*, 2012. 50(5): p. 1853-1860.
 161. Obata, S., H. Tanaka, and K. Saiki, Electrical and spectroscopic investigations on the reduction mechanism of graphene oxide. *Carbon*, 2013. 55: p. 126-132.
 162. Ferrari, A. C., Meyer, J. C., Scardaci, V., Casiraghi, C., Lazzeri, M., Mauri, F., & Geim, A. K., Raman spectrum of graphene and graphene layers. *Physical review letters*, 97(18), 187401, 2006.

163. Akhavan, O., Bacteriorhodopsin as a superior substitute for hydrazine in chemical reduction of single-layer graphene oxide sheets. *Carbon*, 2015. 81: p. 158-166.
164. Mattia, D., Rossi, M. P., Kim, B. M., Korneva, G., Bau, H. H., & Gogotsi, Y. (2006). Effect of graphitization on the wettability and electrical conductivity of CVD-carbon nanotubes and films. *The Journal of Physical Chemistry B*, 110(20), 9850-9855.
165. Oh, J., Lee, J. H., Koo, J. C., Choi, H. R., Lee, Y., Kim, T., ... & Nam, J. D. (2010). Graphene oxide porous paper from amine-functionalized poly (glycidyl methacrylate)/graphene oxide core-shell microspheres. *Journal of Materials Chemistry*, 20(41), 9200-9204.
166. Stankovich, S., Piner, R. D., Nguyen, S. T., & Ruoff, R. S., Synthesis and exfoliation of isocyanate-treated graphene oxide nanoplatelets. *Carbon*, 44(15), 3342-3347, 2006.
167. Sahoo, S. K., & Mallik, A., Simple, fast and cost-effective electrochemical synthesis of few layer graphene nanosheets. *Nano*, 10(02), 1550019, 2015.
168. Hontoria-Lucas, C., Lopez-Peinado, A. J., López-González, J. D. D., Rojas-Cervantes, M. L., & Martin-Aranda, R. M., Study of oxygen-containing groups in a series of graphite oxides: physical and chemical characterization. *Carbon*, 33(11), 1585-1592, 1995.
169. Jeong, H. K., Lee, Y. P., Lahaye, R. J., Park, M. H., An, K. H., Kim, I. J., & Lee, Y. H., Evidence of graphitic AB stacking order of graphite oxides. *Journal of the American Chemical Society*, 130(4), 1362-1366, 2008.
170. Schniepp, H. C., Li, J. L., McAllister, M. J., Sai, H., Herrera-Alonso, M., Adamson, D. H., & Aksay, I. A., Functionalized single graphene sheets derived from splitting graphite oxide. *The Journal of Physical Chemistry B*, 110(17), 8535-8539, 2006.
171. Mattevi, C., Eda, G., Agnoli, S., Miller, S., Mkhoyan, K. A., Celik, O., ... & Chhowalla, M., Evolution of electrical, chemical, and structural properties of transparent and conducting chemically derived graphene thin films. *Advanced Functional Materials*, 19(16), 2577-2583, 2009.

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı: Dilara İÇKECAN

Doğum Tarihi: 15.03.1992

Yabancı Dil: İngilizce

Email: dilaraickecan_71@windowslive.com

Eğitim Durumu:

Lisans: Karadeniz Teknik Üniversitesi, Fizik Öğretmenliği, 2014

Yüksek Lisans: Kırıkkale Üniversitesi, Fizik, 2017

Çalıştığı Kurum/Kurumlar ve Yıl/Yıllar:

Chemnitz Technical University, Erasmus İntership, 2013 (3 ay)

Alınan ödüller/Başarılar:

‘Cumhuriyet’ adlı şiir yarışmasında Kırıkkale il üçüncüsü, 2005

Karadeniz teknik üniversitesi, Fizik öğretmenliği bölüm birincisi, 2014