

**YÜKSEK SAFLIKTA BİRKAÇ TABAKALI GRAFENİN  
ELEKTRİK ARK YÖNTEMİYLE SENTEZLENMESİ ve  
KARAKTERİZASYONU**

**Uğur ÇOTUL**

**Yüksek Lisans Tezi**

**İleri Teknolojiler Anabilim Dalı**

**Prof. Dr. Deniz UZUNSOY**

**2017**



**T.C**

**BURSA TEKNİK ÜNİVERSİTESİ**

**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**YÜKSEK SAFLIKTA BİRKAÇ TABAKALI GRAFENİN  
ELEKTRİK ARK YÖNTEMİYLE SENTEZLENMESİ ve  
KARAKTERİZASYONU**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Uğur ÇOTUL**

**Fen Bilimleri Enstitüsü**

**İleri Teknolojiler Anabilim Dalı**

**BURSA**

**Mayıs 2017**

## YÜKSEK LİSANS TEZİ ONAY FORMU

“ UĞUR ÇOTUL” tarafından “ PROF. DR. DENİZ UZUNSOY” yönetiminde hazırlanan “YÜKSEK SAFLIKTA BİRKAÇ TABAKALI GRAFENİN ELEKTRİK ARK YÖNTEMİYLE SENTEZLENMESİ VE KARAKTERİZASYONU” başlıklı tez , kapsamı ve niteliği açısından incelenmiş ve **Yüksek Lisans Tezi** olarak Kabul edilmiştir.

### Sınav Jüri Üyeleri

Prof. Dr. Deniz UZUNSOY

Bursa Teknik Üniversitesi / Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü

Yrd. Doç. Dr. Nazlı AKÇAMLI

Bursa Teknik Üniversitesi / Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü


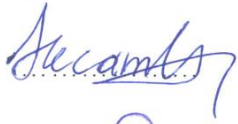

Prof. Dr. Aygül YEPREM

Yıldız Teknik Üniversitesi / Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü

Tez Savunma Tarihi: 19/06/2017

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

Doç. Dr. Murat ERTAŞ

  
.....  
  
.....  
  
.....

...../.....

## İNTİHAL BEYANI

Bu tezde görsel, işitsel ve yazılı biçimde sunulan tüm bilgi ve sonuçların akademik ve etik kurallara uyularak tarafımdan elde edildiğini, tez içinde yer alan ancak bu çalışmaya özgü olmayan tüm sonuç ve bilgileri tezde kaynak göstererek belgelediğimi, aksinin ortaya çıkması durumunda her türlü yasal sonucu kabul ettiğimi beyan ederim.

Uğur ÇOTUL

## TEŞEKKÜR

Tez çalışmamın danışmanlığını yapan; bu çalışmamda beni yönlendiren, yardımcı olan Prof. Dr. Deniz UZUNSOY'a teşekkür ederim.

Deneysel çalışmalarımda bilgi ve desteğini esirgemeyen Yrd. Doç. Dr. Ebru Devrim ŞAM PARMAK'a katkılarından dolayı teşekkür ederim. Cihazın tasarım aşamasında bilgi ve desteğini esirgemeyen Yrd. Doç. Dr. Onur SARAY'a katkılarından dolayı teşekkür ederim.

Desteklerini esirgemeyen Arş. Gör. Cantekin KAYKILARLI ve Arş. Gör. Burak KÜÇÜKELYAS'a teşekkür ederim.

Bursa Teknik Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü Laboratuvarındaki çalışma arkadaşlarım Metalurji ve Malzeme Mühendisi Okan BİLGİÇ'e, Fizik Mühendisi Nigar ÖZEY'e, desteklerinden dolayı teşekkür ederim.

Deneysel çalışmamda kullanılan cihazın yapımında tüm emeği geçen Orkimsan firması çalışanlarına en içten dileklerle teşekkürlerimi sunarım.

Tezin her aşamasında maddi ve manevi desteğini benden esirgemeyen aileme teşekkür eder, şükranlarımı sunarım.

Son olarak, hiçbir zaman desteğini ve sonsuz sevgisini esirgemeyen, varlığıyla bana güç katan sevgili eşim Eylem KÜLKÖYLÜOĞLU ÇOTUL'a teşekkür eder, şükranlarımı sunarım.

Bu proje TÜBİTAK'a sunulmuş ve desteklenmiştir. TÜBİTAK ve çalışanlarına yaptıkları katkılardan dolayı teşekkür ederim.

Mayıs, 2017

Uğur ÇOTUL

# İÇİNDEKİLER

	<u>sayfa no</u>
İÇİNDEKİLER.....	iv
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	vi
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	viii
SEMBOLLER VE KISALTMALAR DİZİNİ.....	ix
ÖZET.....	x
ABSTRACT.....	xii
1. GİRİŞ .....	1
1.1 Grafen Sentez Yöntemleri .....	2
1.1.1 Mikromekanik çatlak yöntemi .....	3
1.1.2 Elektrokimyasal çöktürme yöntemi .....	4
1.1.3 Grafen ilaveli bileşiklerin çöktürülmesi yöntemi (GICs) .....	4
1.1.4 Solvent esaslı çöktürme yöntemi .....	4
1.1.5 Grafit oksitin çöktürülmesi yöntemi .....	4
1.1.6 Lazer buharlaştırma yöntemi .....	5
1.1.7 Yüksek vakumda tek kristal üzerinde epitaksiyel büyütme yöntemi.....	5
1.1.8 Silisyum karbür bileşiğinin yüksek sıcaklıkta bozunması .....	6
1.1.9 Kimyasal buhar biriktirme(K.B.B.) yöntemi .....	7
1.2 Elektrik arklama yönteminin teorisi .....	7
2. LİTERATÜR ÖZETİ .....	14
3. MATERYAL ve YÖNTEM.....	23
3.1 Malzemeler .....	23
3.2 Grafen Sentez Reaktörü ve Tasarımı .....	23
3.2.1 Reaktörün genel özellikleri .....	23
3.2.2 Reaktörün tasarım kriterleri .....	24
3.3 Deney Düzeneği .....	24
3.3.1 Kullanılan ekipmanlar.....	24
3.4 EAO Sisteminde Yapılan Sentez Çalışmaları .....	26
3.5 E.A.O. Sisteminde Üretimi Gerçekleştirilen Grafene Bor Katkılanması .....	27
3.6 Üretilen Grafenin Karakterizasyonunda Kullanılan Teknikler .....	28

3.6.1 Raman analizleri .....	28
3.6.2 SEM analizleri .....	28
3.6.3 TEM analizleri .....	29
4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA .....	30
4.1 Ticari Grafen Raman Spektrumu ve Hesaplamaları .....	30
4.2 8 mm Elektrot Çapında Yapılan Deneylerde Elde Edilen Sonuçlar .....	31
4.2.1 8 mm Elektrottan elde edilen numunelerin Raman incelemeleri .....	31
4.3 10 mm Elektrot Çapında Yapılan Deneylerde Elde Edilen Sonuçlar .....	32
4.3.1 10 mm Elektrottan elde edilen numunelerin Raman incelemeleri .....	33
4.3.2 10 mm Elektrottan elde edilen numunelerin SEM analizleri .....	35
4.3.3 10 mm Elektrottan elde edilen numunelerin TEM analizleri .....	37
4.4 12 mm Elektrot Çapında Yapılan Deneylerde Elde Edilen Sonuçlar .....	39
4.4.1 12 mm Elektrottan elde edilen numunelerin Raman incelemeleri .....	40
4.4.2 Raman ölçümlerine göre katman analizi .....	43
4.4.3 12 mm Elektrottan elde edilen numunelerin SEM incelemeleri .....	45
4.4.4 12 mm Elektrottan elde edilen numunelerin TEM incelemeleri .....	45
5. SONUÇ ve ÖNERİLER .....	47
6.KAYNAKLAR .....	49

## ŞEKİLLER DİZİNİ

	<u>sayfa no</u>
Şekil 1. Grafenin yapısı ve bazı özellikleri .....	1
Şekil 2. Karbon nanotüp ve grafen ile ilgili çalışmalar .....	2
Şekil 3. Yukarıdan aşağıya ve aşağıdan yukarıya yaklaşımların gösterimi .....	3
Şekil 4. Lazer buharlaştırma yönteminin gösterimi .....	5
Şekil 5. Ru(0001) tek kristal metalinin üzerinde büyüyen grafen tabakasının şematik görüntüsü .....	6
Şekil 6. SiC katmanları üzerinde ısıl işlem uygulanarak gerçekleştirilen grafen sentezi mekanizmasını gösteren şematik görüntü .....	6
Şekil 7. K.B.B. yönteminin şematik gösterimi .....	7
Şekil 8. Kayan ark oluşumunun yüksek hızlı kamerayla çekilmiş görüntüsü .....	8
Şekil 9. Ark oluşumu için tasarlanmış deney düzeneği .....	9
Şekil 11. Hava ortamında oluşturulmuş arkin görüntüsü .....	10
Şekil 12. Quasi-denge plasma kolonunun oluşumu .....	10
Şekil 13. İp şeklinde dengesiz ark oluşumu .....	10
Şekil 14. Karbon nanaotüp sentezinde plazma oluşumunun şematik gösterimi .....	11
Şekil 15. Elektrik ark yöntemiyle grafen sentezinin şematik gösterimi .....	12
Şekil 16. Arklama yoluyla üretilmiş çok katmanlı grafen tabakalarının TEM görüntüsü .....	14
Şekil 17. İki(a), üç(b) ve dört(c) tabakalı grafenin her biri için ayrı ayrı HRTEM görüntüleri .....	15
Şekil 18. Deney düzeneğinin şematik gösterimi .....	15
Şekil 19. Grafen tabakalarının SEM, TEM ve HRTEM görüntüleri .....	16
Şekil 20. Saf grafen(a), B katkılı grafen(b), N katkılı grafen(c) TEM görüntüleri .....	16
Şekil 21. Farklı ortamlarda sentezlenen grafenlerin SEM görüntüleri .....	17
Şekil 22. H <sub>2</sub> inert gaz ortamında sentezlenmiş grafenin, iki farklı büyütme altındaki TEM görüntüsü .....	18
Şekil 23. Arklama yoluyla F katkılı grafen eldesinin şematik gösterimi .....	19
Şekil 24. F katkılı grafenin ve saf grafenin TEM ve FESEM görüntüleri .....	19
Şekil 25. B/N katkılı grafenin arklama ile sentezlenmesi ve deoksidasyonlarının gösterimi ..	20
Şekil 26. B katkılı grafenin TEM görüntüsü .....	20
Şekil 27. Bor katkılı grafenin Raman spektroskopisi .....	21
Şekil 28. Bor katkılı grafenin SEM görüntüsü .....	22
Şekil 29. Grafen sentez reaktörü .....	23
Şekil 30. Kaynak makinesi.....	24
Şekil 31. Vakum pompası .....	25
Şekil 32. Kullanılan gazlar .....	25
Şekil 33. Deney düzeneği.....	25
Şekil 34. Deney sonrası harcanan elektrot ve cüruf oluşumu .....	26
Şekil 35. Deney sonrası reaktör iç yüzeyi.....	27
Şekil 36. Toplanan numune .....	27



<b>Şekil 37.</b> Analizin yapıldığı Raman mikroskobu .....	28
<b>Şekil 38.</b> İncelemenin yapıldığı JEOL JSM 6335F model SEM cihazının görüntüsü.....	29
<b>Şekil 39.</b> İncelemenin yapıldığı JEOL JEM 2100 model HRTEM cihazının görüntüsü .....	29
<b>Şekil 40.</b> Ticari grafen Raman spektrumu .....	31
<b>Şekil 41.</b> 130 A Akım değerinde 8 mm elektrot çapında helyum ortamında elde edilen numunenin Raman spektrumu.....	32
<b>Şekil 42.</b> 10 mm elektrot kullanılarak farklı gaz ortamlarında sentezlenen numunelerin görüntüleri .....	33
<b>Şekil 43.</b> 130 A akım değerinde 10 mm elektrot çapında helyum ortamında elde edilen numunenin Raman spektrumu.....	33
<b>Şekil 44.</b> 150 A akım değerinde 10 mm elektrot çapında helyum ortamında elde edilen numunenin Raman spektrumu.....	34
<b>Şekil 45.</b> 150 A akım değerinde 10 mm elektrot çapında azot ortamında elde edilen numunenin Raman spektrumu.....	35
<b>Şekil 46.</b> 10 mm elektrottan gazsız ortamda elde edilen numunenin SEM görüntüleri.....	36
<b>Şekil 47.</b> 10 mm elektrottan farklı proses gazları altında elde edilen numunelerin SEM görüntüleri .....	37
<b>Şekil 48.</b> 10 mm elektrottan gazsız ortamda elde edilen numunelerin farklı büyütmelelerdeki Aydınlik Alan Görüntüsü (Bright Field-BF) TEM görüntüleri .....	38
<b>Şekil 49.</b> 10 mm elektrottan farklı proses gazları altında elde edilen numunelerin farklı büyütmelelerdeki Aydınlik Alan Görüntüsü (Bright Field-BF) TEM görüntüleri .....	39
<b>Şekil 50.</b> 12 mm elektrot kullanılarak farklı gaz ortamlarında sentezlenen numunelerin görüntüleri .....	40
<b>Şekil 51.</b> 150 A değerinde 12 mm elektrot çapında elde edilen numunenin Raman spektrumu .....	41
<b>Şekil 52.</b> Ticari grafenle 150 A akım değerinde 12mm elektrot çapında elde edilen grafenin Raman spektrumlarının karşılaştırılması.....	42
<b>Şekil 53.</b> 150 A değerinde 12 mm elektrot çapında elde edilen bor katkılı grafenin Raman spektrumu .....	43
<b>Şekil 54.</b> Grafenin katman sayısı ile Raman spektroskopisi arasındaki ilişki .....	43
<b>Şekil 55.</b> 12 mm elektrottan gazsız ve farklı proses gazları altında elde edilen numunelerin SEM görüntüleri.....	45
<b>Şekil 56.</b> 12 mm elektrottan gazsız ve farklı proses gazları altında elde edilen numunelerin farklı büyütmelelerdeki Aydınlik Alan Görüntüsü (Bright Field-BF) TEM görüntüleri.....	46

## ÇİZELGELER DİZİNİ

**sayfa no**

<b>Çizelge 1.</b> Deney parametreleri.....	26
<b>Çizelge 2.</b> 8 mm elektrot kullanılarak gerçekleştirilen sentez deney verileri.....	31
<b>Çizelge 3.</b> 10 mm elektrot kullanılarak gerçekleştirilen sentez deney verileri.....	33
<b>Çizelge 4.</b> 12 mm elektrot kullanılarak gerçekleştirilen sentez deney verileri.....	40
<b>Çizelge 5.</b> Ticari grafen ve EAO sisteminde gerçekleştirilen deneyler sonucu elde edilen grafen numunelerinin pik oranları .....	44



## SEMBOLLER VE KISALTMALAR DİZİNİ

A	Amper
atm	Atmosfer
BF	Aydınlık Alan
°C	Santigrat derece
cm	Santimetre
cm <sup>2</sup>	Santimetre kare
DC	Doğru Akım
dak	Dakika
EAO	Elektrik Ark Oluşturma
gr	Gram
GICs	Grafen İlaveli Bileşiklerin Çöktürülmesi Yöntemi
HRTEM	Yüksek Çözünürlüklü Geçirimli Elektron Mikroskobu
K	Kelvin
KBB	Kimyasal Buhar Biriktirme
m	Metre
mg	Miligram
ml	Mililitre
mm	Milimetre
nm	Nanometre
Pa	Pascal
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
sn	Saniye
µm	Mikrometre
TEM	Geçirimli Elektron Mikroskobu
Torr	mmHg (milimetre civa)
W	Watt
V	Volt

## ÖZET

# YÜKSEK SAFLIKTA BİRKAÇ TABAKALI GRAFENİN ELEKTRİK ARK YÖNTEMİYLE SENTEZLENMESİ ve KARAKTERİZASYONU

Uğur ÇOTUL

Bursa Teknik Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

İleri Teknolojiler Anabilim Dalı

Yüksek Lisans Tezi

Prof. Dr. Deniz UZUNSOY

26 / 05 / 2017, 69 Sayfa

Bu çalışmada, elektrik ark oluşturma (E.A.O.) yöntemi ile saflığı yüksek birkaç tabakalı grafenin üretimi gerçekleştirilmiştir. E.A.O. yönteminin diğer yöntemlere kıyasla; daha az kusura sahip ve kaliteli grafen üretimine olanak sağlaması yazılabilecek önemli avantajlarındandır. Ayrıca E.A.O. yöntemi toksit gazlar ya da zararlı kimyasal bileşenler içermediği için çevre dostu bir yöntemdir. Yöntemin basit ve ucuz olmasının yanısıra daha kaliteli ürüne de olanak sağlaması E.A.O.'yu diğer yöntemlerin içerisinde bir adım öne çıkartmaktadır.

E.A.O. yöntemi temel olarak elektrotlar arasında sağlanan sabit bir akım ve bu akımın yüksek saflıktaki grafit elektrotları buharlaştırması prensibine dayanmaktadır. Arklama sonucu oluşan nano tozlar reaktörün iç yüzeyinde birikmektedir. Akım için gerilim dengeleyicili doğru akım (DC) güç sağlayıcı kullanılmaktadır ve boşalım genellikle 20-60 V aralığında gerçekleşmektedir. Akım ise çubukların çaplarına, aralarındaki mesafeye, gaz basıncına göre değişebilmektedir ancak genellikle 100-150A aralığında gerçekleşmektedir. Grafene yapılan bor katkısı, onun enerji depolayabilme kapasitesini artırmaktadır. Bu kapasite artışıyla grafen süperkapasitör olarak kullanılabilir. Bu sebeple optimum deney koşullarında üretimi gerçekleştirilen grafen numunelerine kimyasal yöntemle bor doplaması yapılmıştır. E.A.O. yöntemi ile sentezi gerçekleştirilen grafen partiküllerinin incelenmesi ve karakterize edilebilmesi için Raman spektroskopisi, Taramalı Elektron Mikroskopu (SEM) ve Geçirimli Elektron Mikroskopu (TEM) teknikleri kullanılmıştır.

**Anahtar Kelimeler:** Elektrik Ark Yöntemi, Grafen, Grafen Sentezi, Karakterizasyon, Nano Partikül Üretimi, Nanoteknoloji



## ABSTRACT

### HIGH PURITY GRAPHENE SYNTHESIS and CHARACTERISATION by ARC-DISCHARGE METHOD

Uğur ÇOTUL

Bursa Technical University

Graduate School of Natural and Applied Science

Advanced Technologies Program

Master of Science Thesis

Prof. Dr. Deniz UZUNSOY

26 / 05 / 2017, 69 Pages

In this study, high purity graphene was synthesized by electric arc discharge method. The arc discharge method is more advantageous than other graphene synthesis methods for producing cheap and good-quality graphene with minimum defects and not including dangerous chemicals. Because of this advantages, the arc discharge method is one step ahead of all graphene synthesis methods.

Electric arc discharge method based on a principle that provides a constant current between two high purity graphite electrodes to make them vaporized. After the arc discharge, nanoparticles accumulate on the inner surface of a chamber. The voltage stabilizer DC power source is used to create a current in the environment and the discharge usually occurs in a range between 20-60V. This current can be adjusted depending on the diameter of electrodes, the distance between electrodes and the gas pressure that changes between 100-150A. Energy storage capacity of graphene increase with boron dope. Graphene can use as supercapasitor with this process. So, the boron was doped in graphene layers by chemical method. In order to analyze and characterize these graphene layers which are synthesized by the arc discharge method, we used Raman spectroscopy, Scanning Electron Microscope (SEM) and Transmission Electron Microscope (TEM).

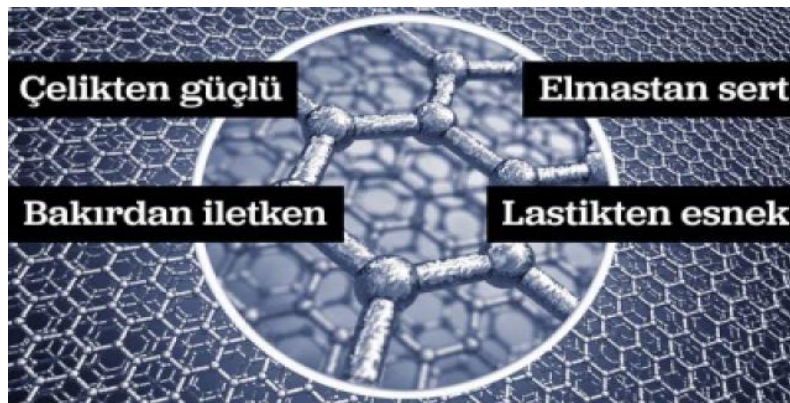
**Key Words:** Characterization, Electric Arc-Discharge Method, Graphene, Graphene Synthesis, Nanotechnology, Production of Nano-Particle

## 1.GİRİŞ

Grafen, karbon atomunun bal peteği örgülü yapılarından birine verilen isimdir. Karbonun grafit ve elmas gibi allotroplarının yanında nanotüp ve fulleren gibi yeni sentezlenen formları da mevcuttur. Özellikle karbon nanotüp ve C<sub>60</sub> (fulleren) molekülleri ilk sentezlendikleri yıllardan günümüze kadar katı hal fiziğinin önemli araştırma alanları arasında yer almıştır. Bal peteği kristal yapısında, sp<sup>2</sup> melezleşmesi yapan; grafit ve nanotüpün ana yapısını oluşturan grafen ile ilgili çalışmalar ise ancak 2004 yılında yoğunlaşmıştır [1-2].

Karbon atomlarının iki boyutlu altıgen dizilimde olması grafene olağanüstü özelliklerini kazandırmaktadır. Elektronlar bu tek atom kalınlığındaki karbon tabakası içerisinde oldukça hızlı hareket etmektedirler. Grafenin elektriksel özelliklerinin yanında bilinen en ince ve en güçlü malzeme olması da onun diğer olağanüstü özelliklerindedir. Ayrıca grafen şu anda en iyi ısı iletkeni durumundadır. Atomları çok sıkı bir şekilde dizilmiş olan grafenin içerisinden en küçük atomun dahi geçememesine rağmen grafen kolayca esneyebilmekte ve değişik formlardaki bir çok malzemenin yüzeyine kolaylıkla kaplanabilmektedir [2-3].

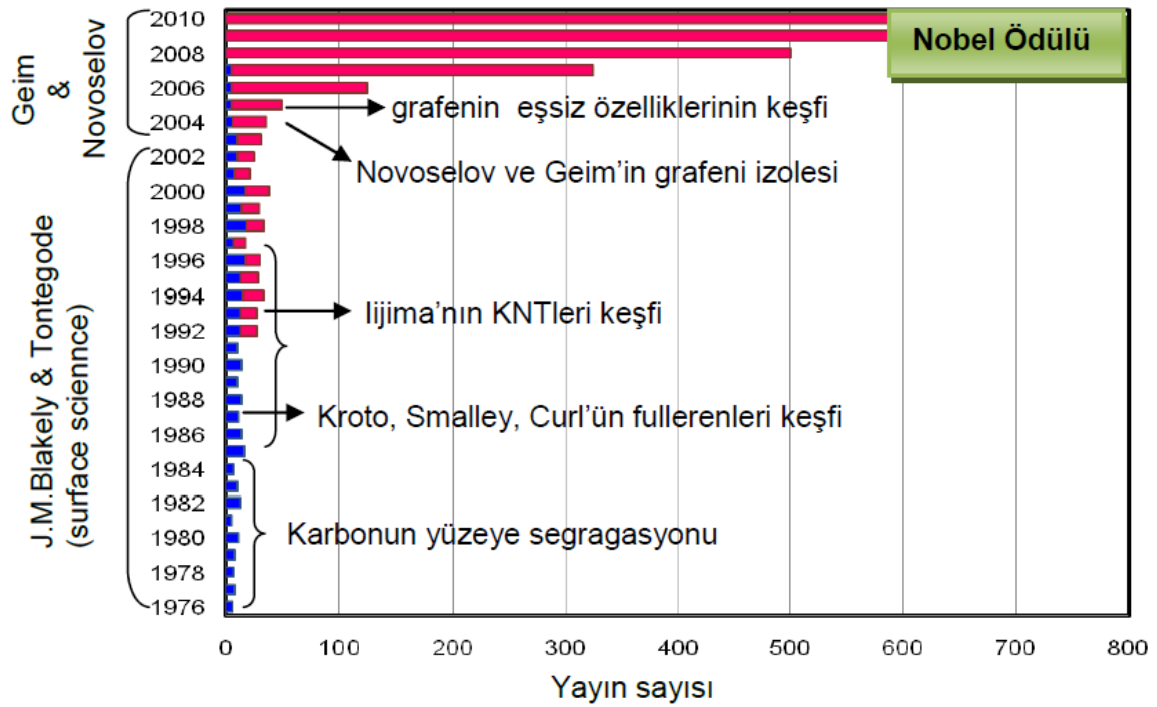
Termodinamiksel hesaplamalara göre karbonun grafit fazı elmastan dahi daha karardır. Fakat bunlara rağmen grafitin tek katmanlı hali olan grafen malzemesinin sentezlenmesi 2004 yılına kadar gerçekleşmemiştir. 2004 yılında bilim adamları şaşırtıcı bir şekilde iki boyutlu grafen kristallerini ayırmayı başardılar. Andre Geim, Kostya Novoselov ve proje arkadaşları sıradan bir yapışkan selobantı grafit üzerine tekrar tekrar yapıştırıp kaldırarak tekil grafen katmanını ayırmayı başardılar ve izole ettikleri grafen katmanını basit bir optik mikroskop ile gözlemlədiler. 2010 Nobel Fizik Ödülü de bu çığır açan çalışmalarından dolayı Andre Geim ve Kostya Novoselov'a verilmiştir [1]. Grafenin dikkat çekici özellikleri bir arada gösterilmektedir (şekil 1).



Şekil 1. Grafenin yapısı ve bazı özellikleri [1]

Novoselov ve ekibi grafen elektronlarında yeni görülen kesirli büyüklükte bir kuantum hal etkisi gözlemlemişlerdir. Ayrıca, grafen zar içinde hareketli elektron bulunmadığı durumlarda bile grafenin elektrik iletkenliğinin belli bir alt sınırdan daha aşağı inmediğini belirlemişlerdir. Bu, şimdiye kadar kabul görmüş bilgilerle çelişmektedir. Tüm bilinen sistemlerde yük taşıyıcılar ortadan kalktığında iletkenlik kaybolmaktadır. Bununla birlikte grafende sistem iletkenlik göstermeye devam etmektedir [3].

Karbon esaslı malzemelerin keşifler ve tarihsel süreçlerini de içeren, yıllara göre oluşturulan yayın sayısına ait grafik verilmektedir (şekil 2).



**Şekil 2.** Karbon nanotüp ve grafen ile ilgili çalışmalar [4]

Bu proje kapsamında :

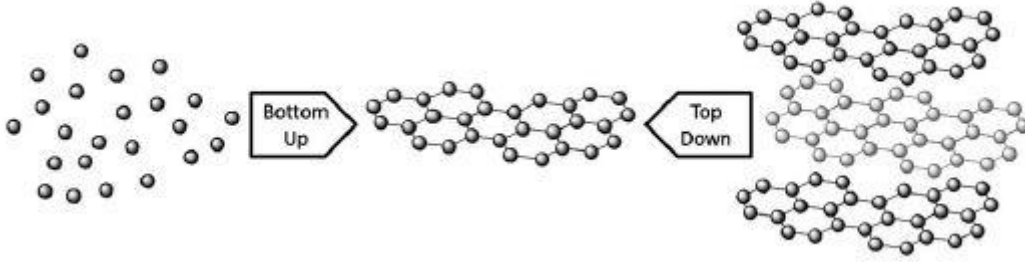
- grafen üretiminin gerçekleştirileceği E.A.O. sisteminin tasarımı ve imalatı
- E.A.O. sistemi ile grafen üretimi
- yüksek saflıkta ve birkaç tabakalı grafen üretimi için üretim parametrelerinin optimizasyonu ve malzeme karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir.

### 1.1 Grafen Sentez Yöntemleri

Grafen sentezi yukarıdan aşağıya (top-down) ve aşağıdan yukarıya (bottom-up) olmak üzere iki temel yaklaşım altında incelenebilir. Yukarıdan aşağıya yaklaşım çoklu grafen katmanlarından tekli grafen tabakasını elde etmeyi içerirken, aşağıdan yukarıya yaklaşım



karbondan elde edilen alternatif üretimleri kapsamaktadır. Yukarıdan aşağıya ve aşağıdan yukarıya yaklaşımlar gösterilmektedir (şekil 3).



**Şekil 3.** Yukarıdan aşağıya ve aşağıdan yukarıya yaklaşımların gösterimi [5]

Yukarıdan aşağıya metod için katmanların ayrıştırılması diğer bağlara nispeten daha zayıf olan Van der Waals bağlarının birbirinden kopartılmasıyla mümkün olmaktadır. Burada en büyük zorluk katmanları birbirinden zarar vermeden ayırmaktır ve ayrışma gerçekleşirken yeniden katmanlaşmayı önlemektir. Yukarıdan aşağıya yaklaşımlar genellikle düşük verime sahip oldukları için, birden çok üretim adımı gerektirdiği ve grafit Avrupa’da rezervi tükenen malzemeler listesinde bulunduğu için fazla tercih edilmemektedirler. Grafit yüksek sıcaklık koşulları altında üretilebilir ancak düzensiz morfolojisinden dolayı genellikle grafen üretimi için uygun değildir. Aşağıdan yukarıya yaklaşımlar ise yüksek sıcaklık gereksinimiyle birlikte zengin grafitizasyon ve kaliteli üretime olanak sağlamaktadır. Bu yaklaşımlarda, üretim genellikle basit aşamalardan oluşur ve aşağıdan yukarıya yaklaşımlara göre hataların gözlemlenebilmesi daha kolaydır. Ayrıca grafen nano tabakaların biçimlendirilmesi aşağıdan yukarıya metotlar kullanılarak daha kolay gerçekleşir, geniş alanlarda yüzeyde biriktirilebilir ve bu sayede grafen film formunda elde edilebilir.

### 1.1.1 Mikromekanik çatlak yöntemi

Grafen ilk olarak bu yöntemle, yüzeyden grafen tabakaları kopararak elde edilmiştir. Bu yöntem ile elde edilen grafen malzemeleri daha sonraki uygulamalarda kullanılmak üzere  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  alttaş üzerine alınmıştır. Basit ve ucuz bir yöntem olan mikromekanik çatlak yönteminin bir diğer adı da ‘peeling’ yöntemidir. Yüksek kalitede düzenlenmiş grafit tabakalarından ayrıştırılarak elde edilen tabakalar, grafenin bilimsel açıdan incelenmesi için oldukça uygundur. Elde edilen grafen tabakalarının Raman spektroskopisi ölçümleri diğer yöntemlerin kalitesini karşılaştırmak için referans olarak kullanılmaktadır.

‘Şeritleme’ ya da ‘kabuk soyma’ olarak da bilinen metot, şerit bant yardımıyla grafitin katmanlarının soyulmasını içerir ve bu yöntem özellikle izole grafen eldesinde kullanılır.

Tekrar edilen kabuk soyma ile bir veya birden çok katmanlar halinde grafen elde edilir. Ürün özel olarak hazırlanmış 300nm kalınlığındaki SiO<sub>2</sub> ya da Si yüzeylerde optik mikroskop ile gözlemlenebilir. İşlem sonucunda elde edilen tabakalar yüksek kalitelidir, ancak metodun yavaşlığı, üzerinde çalışabilme zorluğu sebebiyle çok tercih edilmez. Bununla birlikte, bu yöntemle izole edilen grafen malzemeler, çok sayıda tabaka içermeleri ve düşük alana sahip olmaları nedeni ile fabrikasyon ve uygulama alanları için uygun değildir [3-10].

### **1.1.2 Elektrokimyasal çöktürme yöntemi**

Çalışmalarda elektrokimyasal çöktürme yapılırken grafit sarf elektrotu olarak kullanılır ve solüsyon içerisinde çökelmiş malzeme toplanır. Elektrolit için yüzey etkin madde ve H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-KOH solüsyonu kullanılır. Yüzey etkin maddeler içerisindeki suyu sevmeyen gruplar ile grafenin orbitallerini etkileşime sokarak yeniden katmanlaşmayı önler [11-12].

### **1.1.3 Grafen ilaveli bileşiklerin çöktürülmesi yöntemi (GICs)**

GICs ile grafen sentezi için solvent destekli ve termal çöktürmeli birçok yöntem denenmiştir. Solvent destekli çöktürmede, çöktürmeye yardımcı olmak için GICs genellikle ultraviyole banyosunda tutulur. Ayrıca solvent moleküllerine yapılan katkı tabakaları genişletir, solvent ile oluşan etkileşim gaz çıkışına sebep olabilir ve bu da çökelmeye yardımcı olur [13-14].

### **1.1.4 Solvent esash çöktürme yöntemi**

Doğal grafitin sonikasyon aracılığıyla solvent çözelti içerisinde çöktürülmesi iki ayrı grup tarafından 2008 yılında rapor edilmiştir. Sayısız makaleler ve yayınlardan sonra hangi solventin grafit çöktürmesi için uygulanabilir olduğu, denge oluşturabilmek için sistemin gereksinimleri ve yüksek konsantrasyonlu grafen eldesi için gereklilikler yanıt bulmuştur. Uygun olan solventlerin kaynama noktaları genel olarak çok yüksektir [15-16].

### **1.1.5 Grafit oksitin çöktürülmesi yöntemi**

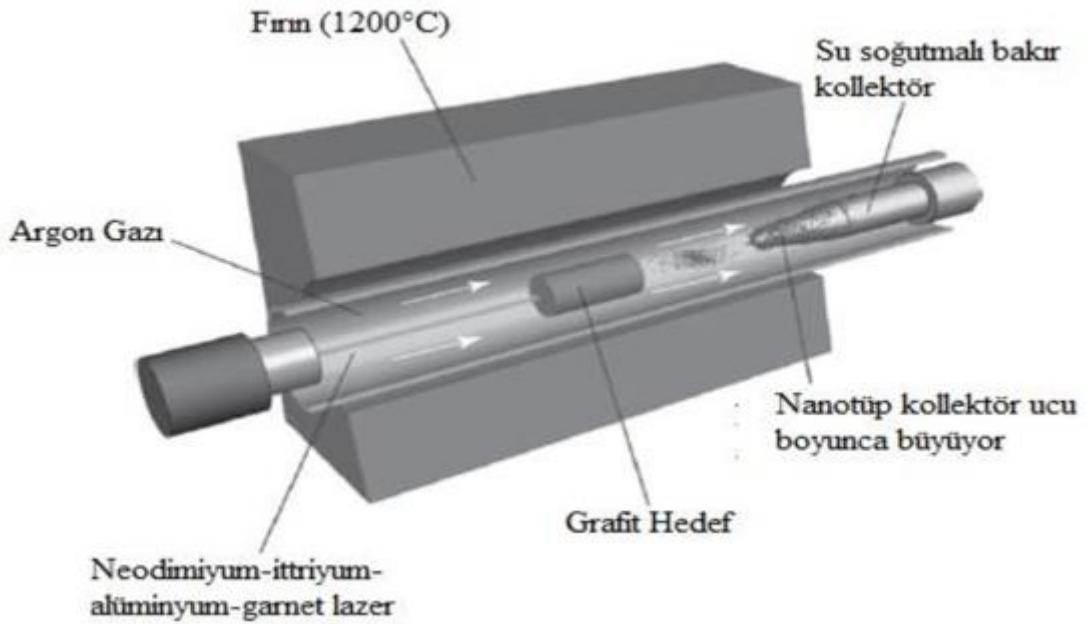
Grafen elde etme yöntemlerinden en çok ilgi gösterilene grafit oksitin çöktürülmesi yöntemidir. Tarihsel olarak grafit oksit grafitin kuvvetli asitlerle oksidasyonu aracılığıyla elde edilmiştir. Grafen, grafit oksitin çöktürülmesiyle elde edilir ve takip eden reaksiyonlarda ürün oluşur. Elde edilen ürün reaksiyon tamamlanana kadar genellikle 'indirgenmiş grafen oksit' olarak adlandırılır. Grafit oksit termal yöntemler kullanılarak çöktürülür ve kimyasal ya da elektriksel yöntemlerle ürün olarak grafen oluşur [10-17].

### 1.1.6 Lazer buharlaştırma yöntemi

Bu yöntemde Şekil'4 de gösterilen fırın 1200 °C'ye ısıtılır. İnert gaz geçişi 5 santimetre çapındaki tüp içerisinde gerçekleşir. Gaz basıncı 500 Torr değerinde sabit tutularak silindirik grafit fırının ortasına yerleştirilir. Hedef malzeme lazer ile buharlaştırılır. Buharlaşma miktarının eşitlenmesi için çift lazer kullanılabilir [18-19].

Bu teknik genellikle bakır uç üzerindeki birikimle birlikte karbon nanotüp sentezinde tercih edilmektedir. Üretimi etkileyen parametreler; katalizör derişimi, fırın sıcaklığı, gaz debisi ve basınçtır. Fırın sıcaklığı, gaz debisi ve gaz basıncı özellikle karbon nanotüp çap dağılımını etkilemektedir. Lazer şiddetinin artması da daha büyük çaplı nanotüp oluşumunu sağlamaktadır [15].

Güçlü lazer gereksinimi ve bu gereksinimin pahalı olmasından dolayı Lazer buharlaştırma yöntemi çok fazla tercih edilmemektedir. Şekil 4'de lazer buharlaştırma sistemi gösterilmiştir.



Şekil 4. Lazer buharlaştırma yönteminin gösterimi [16]

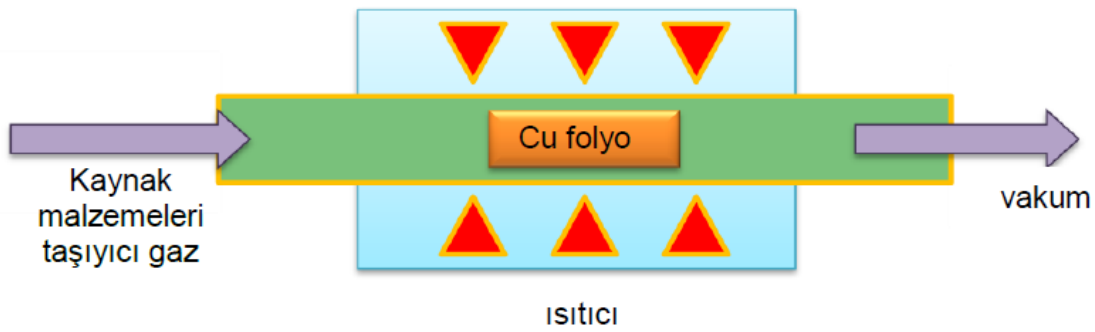
### 1.1.7 Yüksek vakumda tek kristal üzerinde epitaksiyel büyütme yöntemi

Belirli yönelimlere sahip metaller üzerinde hidrokarbon türevi bir gazın ayrıştırılarak karbon çekirdeklenmesi türevinde grafen oluşumuna dayanan bu yöntem ile yüksek kalitede malzeme sentezlenmesi mümkündür.



### 1.1.9 Kimyasal buhar biriktirme (K.B.B.) yöntemi

Kimyasal buhar biriktirme yöntemi (K.B.B.), yüksek saflıkta katı malzemeleri üretmek için kullanılan bir yöntemdir. K.B.B. yöntemi oda içerisinde yer alan gazların, ısıtılmış alttaş üzerine nüfuz etmesinden oluşur. Kimyasal reaksiyonlar sıcak yüzeyin üzerinde veya yakınında olmaktadır. Bu süreçlere ilave olarak, odadan atılan veya reaksiyona girmemiş atık gazlar da dahil olur. K.B.B. yönteminin aşamaları genel olarak aktivasyon süreçlerine ve koşullara göre farklılaşmaktadır. Reaktörlerin soğuk ya da sıcak duvarlı olabildiği, basıncın vakum ve atmosfer basıncından büyük değerler alabildiği, taşıyıcı gazın kullanıldığı veya kullanılmadığı birçok yöntem mevcuttur. Bu koşullardan farklı olarak plazma, iyon, foton, lazer, sıcak filamanlar veya yanma reaksiyonlarıyla çökme hızını arttırmak için geliştirilmiş K.B.B. yöntemleri de mevcuttur [24-25]. Bakır folyo üzerinde birikimin yapıldığı K.B.B. yöntemi şematik olarak gösterilmektedir (şekil 7).



Şekil 7. K.B.B. yönteminin şematik gösterimi [4]

Arklama yöntemi diğer yöntemlerle kıyaslandığında en kullanışlı olanıdır. Daha az kusur ve kaliteli grafen üretimi diğer tekniklere kıyasla yazılabilecek birkaç avantajıdır. Ayrıca arklama yöntemi toksit gazlar ya da zararlı kimyasal bileşenler içermediği için çevre dostu bir yöntemdir. Yöntemin basit, ucuz ve daha kaliteli ürün vermesi arklamayı diğer metodlar içerisinde bir adım öne çıkarmaktadır. Bunun yanı sıra, elektrotlar arasındaki mesafenin korunmasının gerekliliği ve bunun kontrol edilebilmesinin getirdiği zorluklar yöntemin dezavantajları olarak sayılabilir [21].

### 1.2 Elektrik arklama yönteminin teorisi

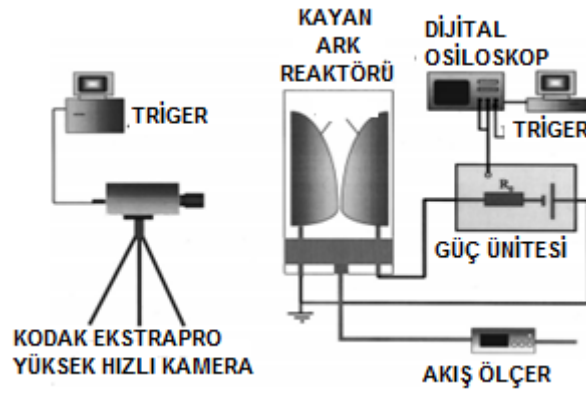
Elektrik arklama yönteminin temelinde hareketli deşarj kavramı yer almaktadır. Hareketli deşarj, herhangi bir laminar ya da türbülanslı gaz akış ortamında karşılıklı artı ve eksi kutuplar arasında oto-salınım ile periyodik olarak gerçekleşen bir olaydır. Bu salınım ile iki kutup arasında elektrik arkı oluşmaktadır. Oluşan arkın uzunluğu, iki kutubun birbirleriyle olan

mesafesi ile doğru orantılıdır. İki kutup arasında oluşan bu arkın madde hali plazma olarak nitelendirilmektedir. Plazma halin termal ve termal olmayan deşarjları, sistemdeki güç ve gazların akış hızıyla doğrudan bağlantılıdır. Plazma hal çoğunlukla termal ve termal olmayan akışlar arasında geçiş rejimi göstermektedir [22]. Yüksek enerjili plazma haline sahip bir ark oluşumu için denge halindeki ve denge halinde olmayan bütün deşarjlar tek bir yapı üzerinde efektif şekilde toplanmalıdır. Ark oluşumunun yüksek hızlı kamera ile alınmış görüntüsü gösterilmektedir (şekil 8).



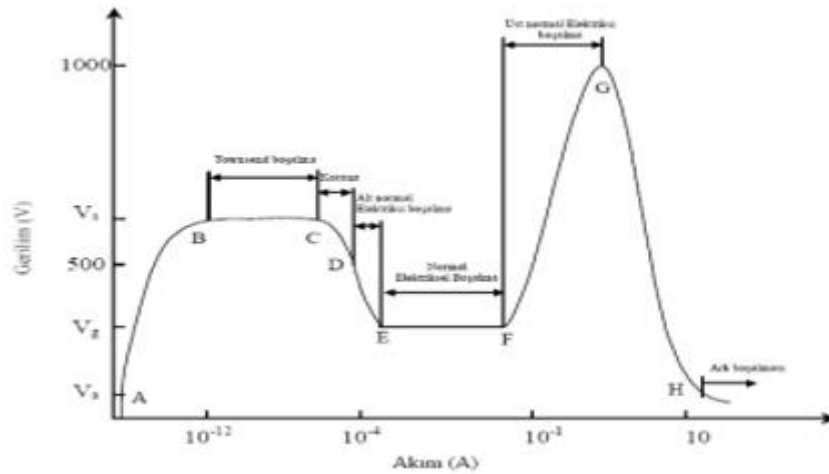
**Şekil 8.** Kayan ark oluşumunun yüksek hızlı kamerayla çekilmiş görüntüsü [22]

Kayan ark oluşumu hareketli deşarja verilebilecek en iyi örneklerden biridir. Kayan ark oluşumu ilk kez gübre üretim proseslerinde kullanılmaya başlanmıştır. Gübre üretim proseslerindeki enerji ihtiyacını karşılamada önemli bir kaynak olduğu görüldükten sonra özellikle sterilizasyon tabanlı birçok kimyasal üretiminde kullanılmaya başlanmıştır [23]. Günümüzde syngas üretimi dahil olmak üzere birçok kimya mühendisliği uygulamasında aktif enerji kaynağı olarak yer almaktadır [24]. Bugün oluşum koşulları hakkında daha fazla bilgi sahibi olduğumuz bu plazma halinin elde edilebilmesi için zaman içerisinde, proses üzerinde birçok optimizasyon gerçekleştirilmiştir. Örneğin, Cadek ve arkadaşları [25], proses üzerinde yaptıkları optimizasyon çalışmalarlarıyla %48 daha fazla grafen üretmeyi başarmışlardır. Şekil 9’da ilgili deneyin yapıldığı düzenek gösterilmiştir.

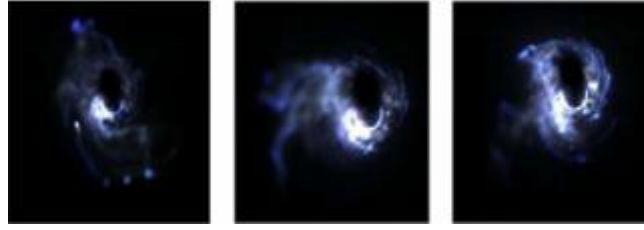


Şekil 9. Ark oluşumu için tasarlanmış deney düzeneği [22]

Kayan ark sonucunda oluşan plazma hali genellikle termal olmayan tipteki hareketli deşarj olaylarından ve bu hal 40 kW düzeylerindeki bir enerji beslemesi ile gözlemlenebilmektedir [26]. Reaksiyon başlarken, kısa mesafelerde gerçekleşen (2-5 mm) enerji deşarjları, atmosferik basınç altında kırılma voltaj değerine (3 kV/mm) ulaşır. Li ve arkadaşlarının 2012 yılında yaptığı çalışmada [27] bu kırılma voltajı nitrojen ve oksijen ortamında 3,2 kV ve 5,5 kV arasında değişirken, havada 3,3 ve 7,5 kV arasında değerler almaktadır. Ark boşalımı sırasında farklı voltaj değerlerinde, farklı akım karakteristikleri ortaya çıkmaktadır. Şekil 10’da bu farklılıkların gösterildiği grafik yer almaktadır. Şekil 11’de ise hava ortamında oluşturulmuş arkın görüntüsü gösterilmektedir.

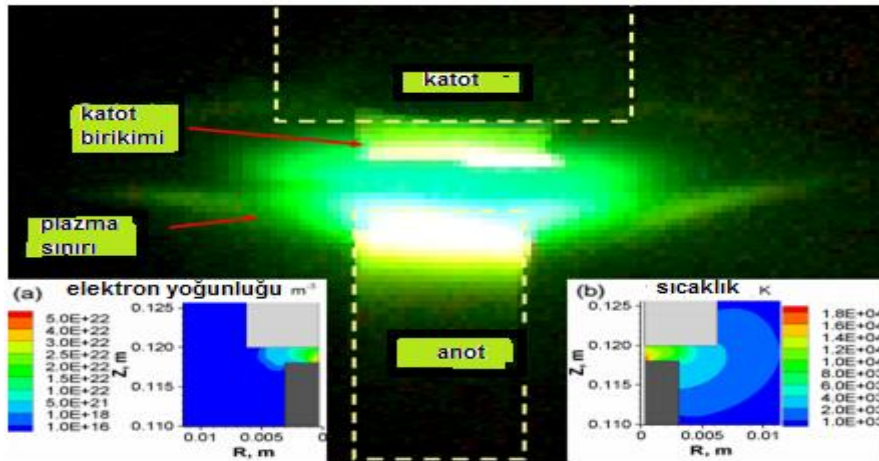


Şekil 10. Farklı elektrik boşalma tiplerinin voltaj-akım karakteristiği [28]



**Şekil 11.** Hava ortamında oluşturulmuş ark görüntüsü [27]

Kırılım voltajını geçtikten sonra, eğer akım sınırlı ise, deşarj dengede kalmaz ve gaz akımı içerisinde ip şeklinde, mavi bir kıvılcım gözlemlenir. İp şeklindeki dengesiz ark oluşumu gösterilmektedir (şekil13). Buna karşılık, eğer enerji beslemesi yeterli ise quasi-denge plasma kolonu oluşur [29]. Şekil 12’de quasi-denge plasma kolonu gösterilmektedir. Denge gaz sıcaklığının oluşturulabilmesi için sıcaklığın 7000 ile 10000 K arasında olması gerekmektedir [20].



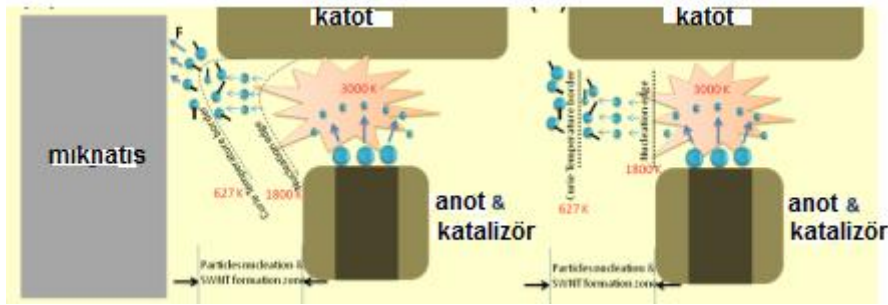
**Şekil 12.** Quasi-denge plasma kolonun oluşumu [30]



**Şekil 13.** İp şeklinde dengesiz ark oluşumu [31]



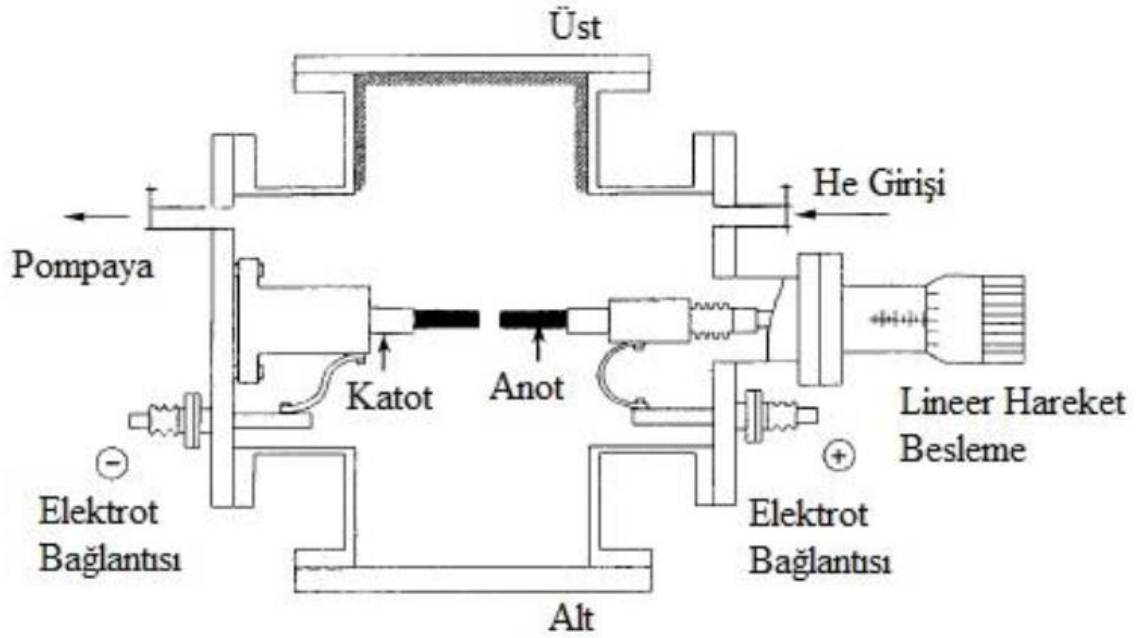
Diğer birçok endüstrideki uygulamalarının yanında, ark deşarj metodu karbon nanotüplerin oluşturulmasında ilk kez 1991 yılında kullanılmıştır [32]. Şekil 14’de plazmanın karbon nanotüp sentezindeki oluşumu gösterilmektedir. Grafen eldesi amacıyla da birçok çalışmada yer almıştır. Arora ve Sharma’nın [33] 2014 yılındaki derlemelerine göre, iki kutup arasında doğru ya da alternatif akım kullanılarak yaklaşık 4000-6000 K gibi yüksek sıcaklıklar yaratılır. Bu yüksek sıcaklık anoda yerleştirilen karbon öncüsü materyalin katı halden direkt plazma haline geçmesine neden olur ve sıcaklık gradientine bağlı olarak 1-2 mm uzaklıktaki katot ucunda karbon yapıları katı hale geçerek birikmeye başlar. Hirata ve arkadaşlarının [34] yaptığı çalışmalar bu uzaklığın kırılma sıcaklığını belirlemede en önemli etmen olduğu sonucuna varmışlardır.



**Şekil 14.** Karbon nanotüp sentezinde plazma oluşumunun şematik gösterimi [30]

Bu süreç içerisinde iyonlar ve elektronlar arasındaki çarpışmalar fotonların emilmesi nedeniyle kıvılcım çıkışlarının görülmesini sağlar. Bu aşamalar ana hatlarıyla üç temel modelleme teorileriyle açıklanmaktadır. Bunlar gaz faz, sıvı faz ve katı faz gelişim modelleridir. Gaz fazdaki karbon öncülerinin fiziksel kimyaları Gamaly ve Ebbesen tarafından aydınlatılmıştır [35]. Oluşturulan modele göre, gaz fazda iki farklı karakterde karbon gazı bulunur. Bunlardan biri izotopik (Maxwellian) hız dağılıma sahiptir, diğer grup ise çok daha yüksek hızlara sahiptir. Modelde, karbon gazı öncelikle izotopik hız dağılımına göre hareket eder, daha sonra elektrik akımının artışıyla beraber bu yüksek hızlı hale gelirler ve bu durum karbon nanotüp çekirdeğinin oluşumunu sağlar. Akım belli bir sabit değere ulaştığında karbon gazları katoda dik şekilde uzama eğilimine girerler ve en sonunda da plazma haldeki instabiliteler nedeniyle nanotüp gelişimi durur [26]. Sıvı fazdaki gelişim 2005 yılında Heer [36] tarafından modellenmiştir. Heer’e göre karbon öncüsünün yüzeyi, elektrik arkta kaynaklı elektronlar tarafından hedeflenir ve bu da yüzeyi sıvı hale getirir, sonrasında da sıcaklık gradienti nedeniyle karbon damlaları katot ucunda damlalar halinde birikme gösterir. Son olarak da katı hal modellemesi de Harris ve arkadaşlarının [37] 1994 yılındaki karbon

küre (fulorin) sentezi çalışmalarına dayanmaktadır. Bu çalışmalarda başlangıçta, ark-buharlaşması yöntemiyle fulorin sentezleme amacı güdülse de, daha sonra hızlı şekilde sıcaklık artırıldığında fulorinden kaynaklanan ışının nanopartiküller meydana getirdiği gözlemlenmiştir. Bütün bu farklı modeller, karbon nanotüp ve grafenin ark deşarjı ile oluşturulmasının fiziksel kimyasını açıklamada önemli yapıtaşları olmuşlardır. Ark boşalım yöntemiyle grafen sentezinde birçok farklı reaktör kullanılmaktadır. Ancak içlerinde en sık kullanılanı paslanmaz çelikten imal edilmiş ve içeriği görebilmek için gözlem kısmı bulunan reaktördür. Şekil 15’de reaktörün ve kısımlarının şematik görüntüsü yer almaktadır. Reaktör hem He, NH<sub>3</sub> gibi kullanılacak olan gazların girişine hem de vakum girişine uygun olmalıdır. Ayrıca reaktörde su soğutması da kullanılmaktadır. Kullanılan elektrotlar yüksek saflıkta grafit çubuklardır.



**Şekil 15.** Elektrik ark yöntemiyle grafen sentezinin şematik gösterimi[16]

Kaliteli grafen üretimi için katotun düzenli bir şekilde su ile soğutulması gerekmektedir. Ark boşalımı sırasında sabit bir aralık elde edebilmek amacıyla, anotun pozisyonu dışarıdan ayarlanabilir biçimde hareketli olarak tasarlanır. Güç kaynağı olarak gerilim dengeleyicili DC güç sağlayıcı kullanılmaktadır ve boşalım genellikle 20-60 V aralığında gerçekleşmektedir. Akım ise çubukların çaplarına, aralarındaki mesafeye, gaz basıncına göre değişebilmektedir ancak genellikle 100-150 A aralığında gerçekleşmektedir [38].

Sistem bir süre vakuma alındıktan sonra güç kaynağı açılır. Deneyin başlangıcında elektrotlar birbirine değmeyecek ve böylece bir akım geçmeyecektir. Daha sonra hareket ettirilebilen

elektrot, ark başlayınca kadar sabit haldeki elektrota yavaş bir şekilde yaklaştırılır. İlk kıvılcım oluşup dengeli bir ark elde edildikten sonra, çubuklar arasındaki mesafe 1-2 mm aralığında tutulmalıdır. Genellikle çubuğun tükenme hızı dakikada birkaç milimetredir. Çubuk tamamen tükendiğinde güç kaynağı kapatılır ve reaktör soğumaya bırakılır.

Verimli ve yüksek kalitede grafen eldesini etkileyen birçok parametre vardır. Bu parametrelerden en önemlisi, reaktör içerisindeki helyum gazı basıncıdır. 20 Torr, 100 Torr ve 500 Torr da deneyler yapan Li ve Zhao [39] basınç artışına bağlı olarak ürün veriminin arttığını gözlemlemiştir. 500 Torr'un üzerindeki basınçlarda kalitede önemli bir değişim olmasa da toplam verimde düşüş olduğu tespit edilmiştir. Grafen üretimi için 500 Torr He basıncının optimum değer olduğu belirlenmiştir[5-6].

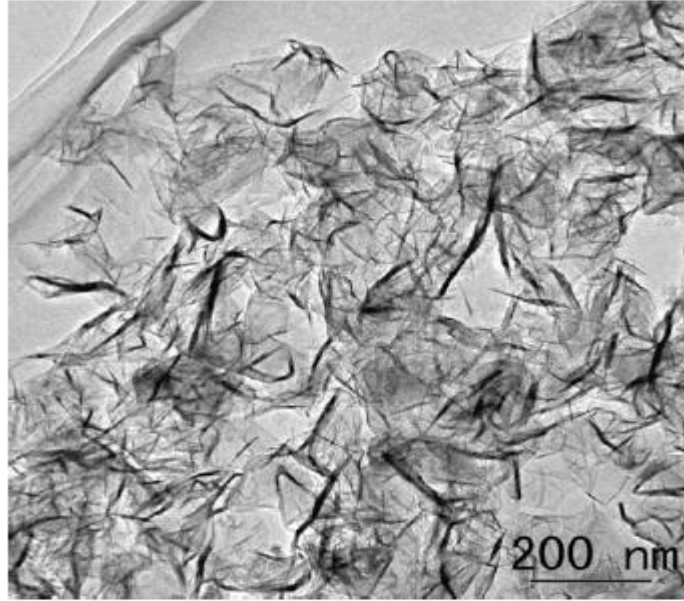
Elektrik ark yöntemi için bir diğer önemli faktör ise akımdır. Çok yüksek akımlarda sert, verimsiz bir malzeme üretimi gerçekleştirilebilir. Bu nedenle akım iyi ayarlanmalı ve plazmayı sağlayacak şekilde uyumlu olmalıdır. Ayrıca elektrotların ve reaktörün verimli bir şekilde soğutulması da kaliteli ürün eldesi için önemlidir. Ark boşalımının tamamen doğru bir şekilde gerçekleşmesi durumunda, katotun üzerinde homojen ve silindirik bir şekilde çökme oluşması gerekmektedir [43-44].

Oluşan ürün He gazının da etkisiyle reaktör tavanında birikecektir. Artık gazlar ve oluşan bazı istenmeyen partiküller ise tabanda çökelecektir. Çalışmalarımızda, grafenin kolay olarak toplanabilmesi ve reaktör içerisine yapışmaması için, iç yüzeyi saran bakır tabaka kullanımı uygun görülmüştür.

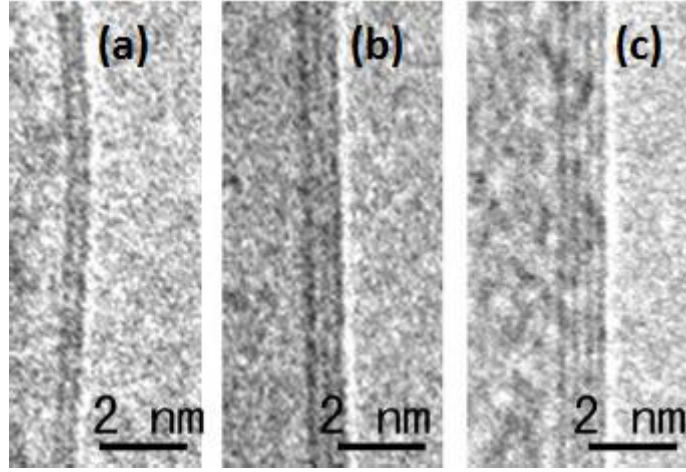
## 2. LİTERATÜR ÖZETİ

Grafenin elektrik arklamayla üretimi yönündeki çalışmalar son yıllarda artış göstermiştir. Diğer metotlardan farklı olarak elektrik ark yöntemi daha az maliyet gerektirmektedir. Ancak sistemin kontrolü diğer yöntemlere göre daha zordur. Ortama gönderilen soygaza göre elde etmek istediğimiz grafen özellikleri şekillenmektedir.

Li ve arkadaşları [39] gaz karışımı olarak 760 Torr basınçtaki  $\text{NH}_3$  (%50) ve He (%50) oranlarında tercih edilmişlerdir. Reaktör su soğutmalı olup, malzemesi paslanmaz çeliktir. Elektrot olarak 8 mm çapındaki saf grafit çubuklar tercih edilmiştir. Kaynak makinesi sisteme 120 A değerinde bir akım sağladığında ve elektrotlar arasındaki mesafe 1 mm iken ark oluşmuştur. Deney sırasında bu mesafe korunmaya çalışılmıştır. Arklama gerçekleştiğinde reaktör içerisinde sıcaklık  $500\text{ }^\circ\text{C}$  dolaylarında ölçülmüştür. Sonuç olarak 100-200 nm büyüklüğünde azot katkılı grafen tabakaları elde edilmiştir. 30 cm büyüklüğünde elektrot 25 dakikada tükenmiş ve yaklaşık olarak 4 g grafen elde edilmiştir. Bu istatistiklere göre her saat için 9,6 g grafen eldesi öngörülmektedir [39]. Şekil 16'da numunelerin TEM görüntüsü, şekil 17'de ise HRTEM görüntüsü gösterilmektedir.

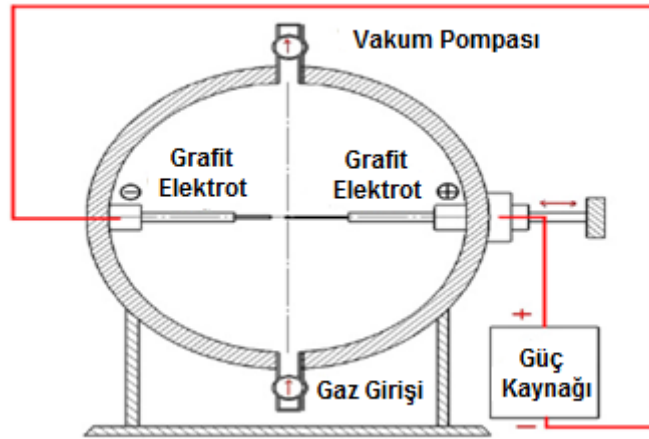


**Şekil 16.** Arklama yoluyla üretilmiş çok katmanlı grafen tabakalarının TEM görüntüsü [39]



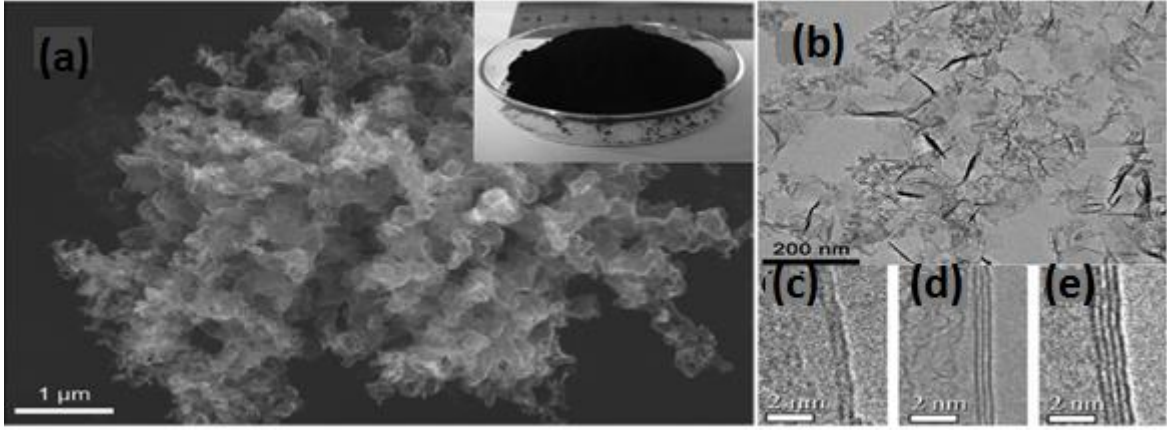
**Şekil 17.** İki (a), üç (b) ve dört (c) tabakalı grafenin her biri için ayrı ayrı HRTEM görüntüleri [39]

Chen ve arkadaşları [38] yaptıkları çalışmada 400 Torr basınçta  $H_2-He + N_2 + Ar$  gaz karışımını 1:1 oranında tercih etmişlerdir. Reaktör su soğutmalı olup, malzemesi paslanmaz çeliktir. Elektrotlar 10 mm çapında saf grafit çubuklardan seçilmiştir. Kaynak makinesi sistemde 150 A değerinde bir akım sağladığında ve elektrotlar arasındaki mesafe 2 mm iken ark oluşmuştur. Deney sırasında bu mesafe korunmaya çalışılmıştır. Elektronun tükenmesi yani ark süresi ise 20 dakika olarak ölçülmüştür [38]. Şekil 18’de deney düzeneği şematik olarak gösterilmiştir.



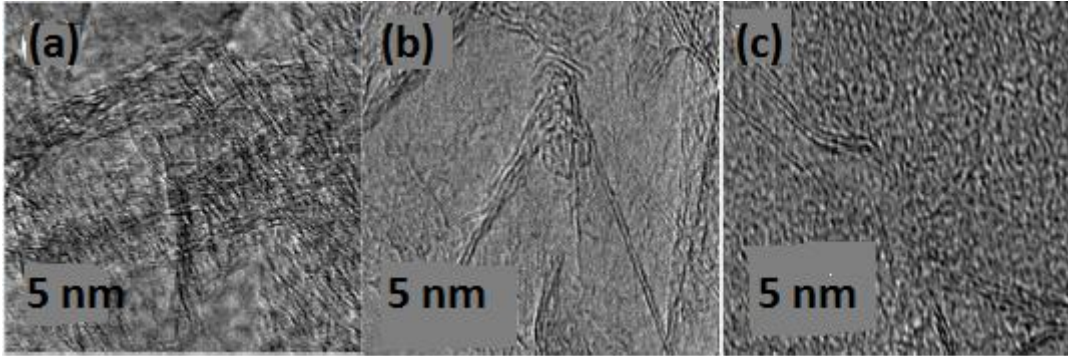
**Şekil 18.** Deney düzeneğinin şematik gösterimi [38]

Sonuç olarak kristalin yapıda birkaç tabakalı grafit elde edilmiştir. Oluşan grafenin yüksek saflıkta, termal dengede, geniş yüzeye sahip ve mükemmel derece  $Li^+$  depolama kapasitesine sahip olduğu görülmüştür. Şekil 19’da elde edilen numunelerin SEM, TEM ve HRTEM görüntüleri verilmiştir.



**Şekil 19.** Grafen tabakalarının SEM, TEM ve HRTEM görüntüleri [38]

Subrahmanyam ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada [40] gaz karışımı olarak  $H_2$  (70 Torr) + He (500 Torr) /  $H_2$  (100 Torr) + He (500 Torr) /  $H_2$  (Torr) + He (500 Torr) /  $H_2$  (400 Torr) + He (300 Torr) seçenekleri üzerinde çalışılmıştır. Reaktör su soğutmalı olup, paslanmaz çelikten imal edilmiştir. Anot için 6 mm çapında 50 mm boyunda, katot için 13 mm çapında 60 mm boyunda saf grafit çubuk kullanılmıştır. Elektrotlar arasındaki mesafe 2 mm de tutulmuştur. Akım değeri 100-150 A arasında değiştirilmiş, voltaj değeri olarak 60 V belirlenmiştir [40].



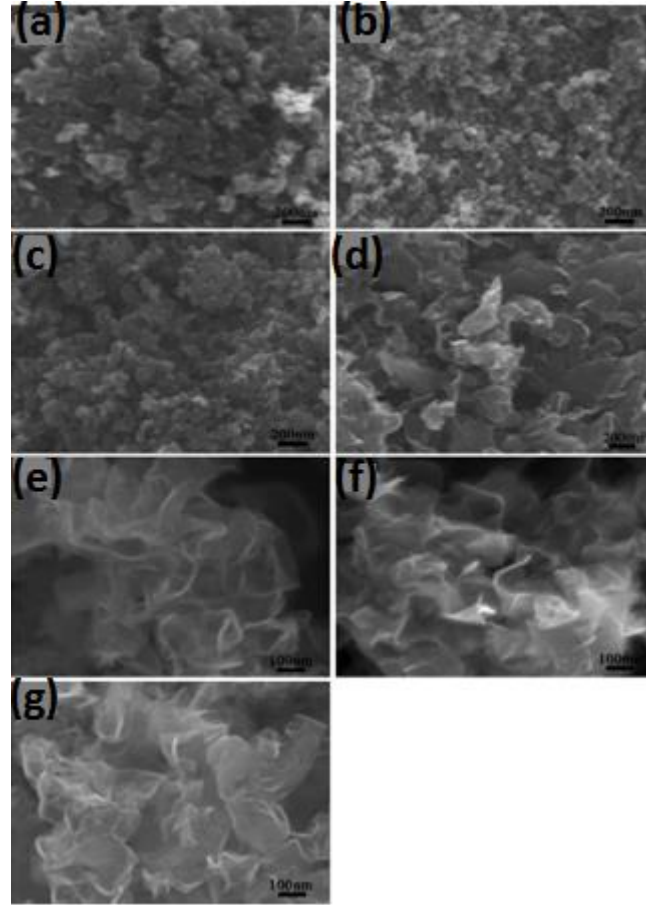
**Şekil 20.** Saf grafen (a), B katkılı grafen(b), N katkılı grafen(c) TEM görüntüleri [40]

Sonuç olarak en iyi grafenin 100 A akım, 50 V ve üstü voltaj değerinde 200 Torr basıncındaki  $H_2$  gazı ile elde edildiği görülmüştür. Daha düşük değerlerde yeterli miktarda  $H_2$  bulunmadığı için ark oluşmamıştır. Hidrojen, partiküllerin yapı içerisinde çözünmesinde de önemli rol oynamaktadır. Elde edilen grafen reaktör iç yüzeyinde toplanmıştır. Elde edilen grafenin TEM görüntüleri gösterilmiştir (şekil 20).

Shen ve arkadaşları [43] gaz karışımı olarak He (400 Torr) +  $N_2$ (400 Torr) / Hava(400 Torr) +  $H_2$ (400 Torr) / He (200 Torr) +  $H_2$ (200 Torr)+ $N_2$ (200 Torr) ve  $H_2$ (200 Torr) +  $N_2$ (100 Torr) + He (100 Torr) alternatifleri üzerinde çalışmışlardır. Elektrot olarak saf grafit çubuk kullanılmıştır. Çubuklardan katot çapı 12 mm, anot çapı 8 mm olup her ikisi de 10 cm



boyundadır. Elektrotlar arasındaki mesafe 2 mm olduğunda ark başlamıştır. Voltaj değeri 15-17 V arasında değiştirilmiştir. Kaynak makinesinden çekilen akım değeri 150 A değerinde sabit tutulmuştur. Reaktör su soğutmalı olup, malzemesi paslanmaz çeliktir. Sonuç olarak azot katkısının grafen tabakalarının yüzeyini büyüttüğü görülmüştür. Hidrojen katkısı ise SEM de daha net görüntü eldesini ve ince katmanı mümkün kılmaktadır. Bu yüzden H<sub>2</sub> kullanımının sistemde ana rolü üstlendiği görülmüştür [43]. Çeşitli ortamlarda elde edilen grafen numunelerinin SEM görüntüsü gösterilmiştir (şekil 21).

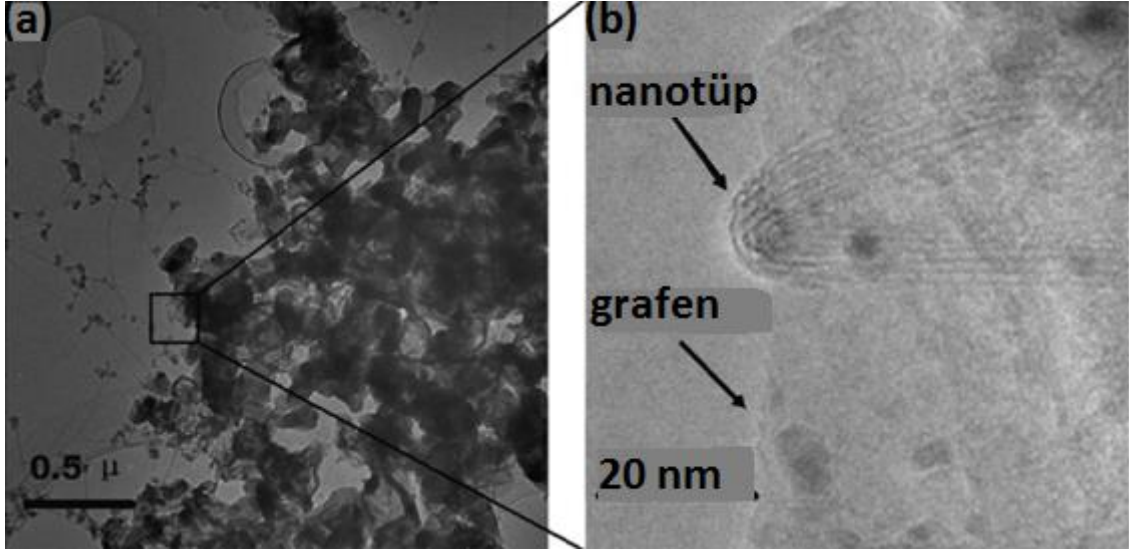


**Şekil 21.** Farklı ortamlarda sentezlenen grafenlerin SEM görüntüleri [43]

Wu ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada [44] gaz karışımı olarak 530 Torr basınçtaki H<sub>2</sub> + He seçilmiştir. Elektrotlar silindirik şekilde 120 mm boyundadır ve malzemesi yüksek saflıktaki grafitir. He hacimce %5-%50 arasında tutulurken H<sub>2</sub> farklı oranlarda eklenebilmiştir. Reaktör su soğutmalı olup, paslanmaz çelikten imal edilmiştir. Kaynak makinesinden çekilen akım değeri 90-150 A arasında değiştirilmiştir. Voltaj ise 30 V değerinde sabit tutulmuştur[44].

Katalizör olarak nikel kullanılmış, ürün karakterizasyonuna yönelik çalışmalar yapılmıştır. Elde edilen ürünün süper kapasitörlerdeki kullanımı araştırılmıştır. Depolama kapasitesi 70 F/g olan süper kapasitör, grafen ile takviye edildikten sonra depolama kapasitesi yaklaşık

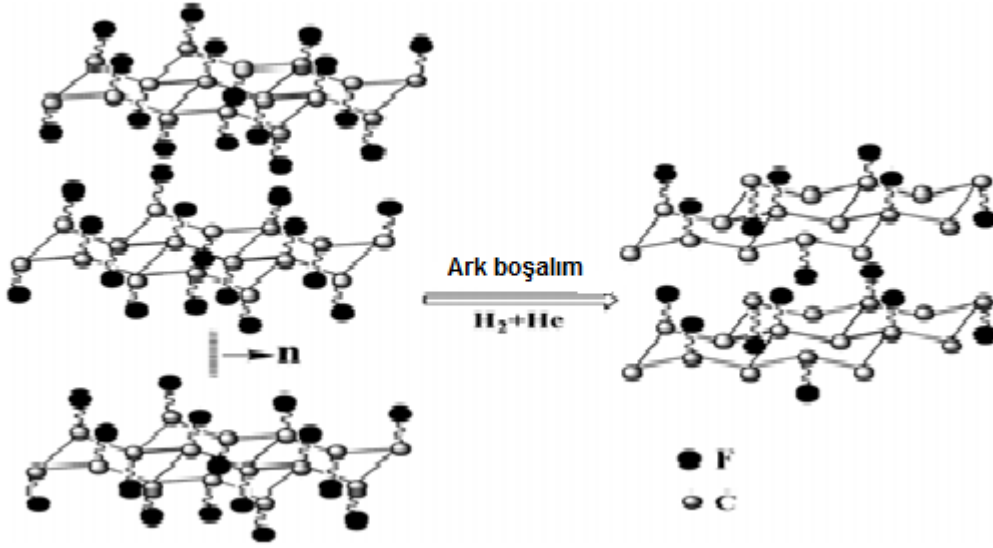
olarak 5 katına yükselmiş ve 350 F/g dolaylarında ölçülmüştür. Üstelik depolama kapasitesindeki artık kapasitör ağırlığında artışa sebep olmamış, aksine ağırlıktan tasarruf sağlanmıştır. Bu durum grafenin süper kapasitör olarak hibrid yapılarda kullanımının faydalı bir alternatif olacağını göstermektedir. Şekil 22’de grafenin TEM görüntüsü gösterilmiştir.



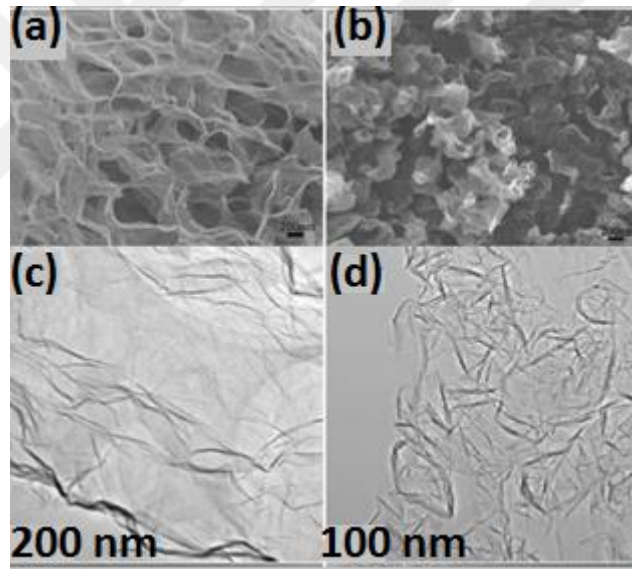
**Şekil 22.** H<sub>2</sub> inert gaz ortamında sentezlenmiş grafenin, iki farklı büyütme altındaki TEM görüntüsü [44]

Baoshou ve arkadaşları [45] gaz karışımı olarak H<sub>2</sub> (200 Torr) + He (200 Torr)’u tercih etmişlerdir. Deneyin yapıldığı reaktör su soğutmalıdır ve paslanmaz çelikten imal edilmiştir. Reaktör içerisindeki basınç 1 Pa değerine getirilmiş daha sonra sisteme gaz ilaveleri yapılmıştır. Kaynak makinesinin sağladığı akım değeri 140 A değerindedir. Kullanılan elektrotlar %60 oranında florin içermektedir. Florinli elektrot anot olarak kullanılmıştır [45]. Şekil 23’de F katkılı grafen eldesi şematik olarak gösterilmektedir. Elde edilen numunelerin TEM ve FESEM görüntüleri gösterilmektedir (şekil 24).





Şekil 23. Arklama yoluyla F katkılı grafen eldesinin şematik gösterimi [45]



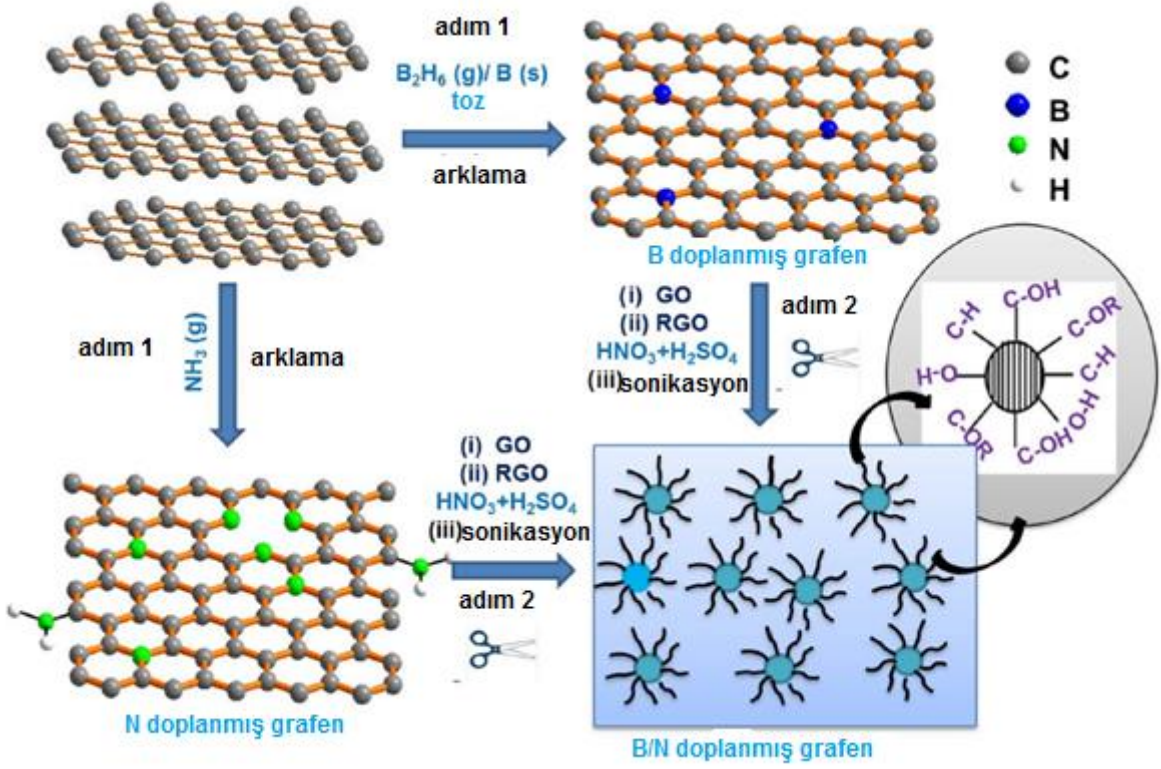
Şekil 24. F katkılı grafenin ve saf grafenin TEM ve FESEM görüntüleri [45]

Çalışmamızda literatürden farklı olarak  $H_2$  gazı kullanılmamıştır.  $H_2$  ve  $NH_3$  gibi gazların tercih edilmemesi hem deneysel çalışmaları daha güvenli kılmış, hem de maliyeti minimize etmiştir. Ayrıca Anot ve katotta aynı uzunlukta ve aynı çapta grafit çubuklar kullanılmıştır.

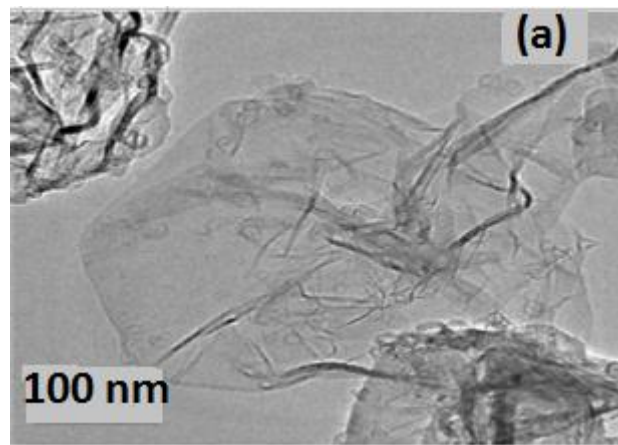
Dey ve arkadaşları [46] gaz karışımı olarak  $H_2 + He + B_2H_6$  kullanmışlardır.  $B_2H_6$  (buhar halinde)  $H_2$  (200 Torr)  $He$  (500 Torr) çalışma değerlerindedir. Sistem üzerindeki akım değeri 100-150 A aralığında değiştirilmiştir. Voltaj değeri ise maksimum 60 V olarak belirlenmiştir. Şekil 25'de grafen sentezi ve deoksidasyonu şematik olarak gösterilmiştir. Sonuç olarak B/N katkılı 2-3 tabakalı grafen tabakaları elde edilmiştir. Elde edilen tabakalar  $300^{\circ}C$  de 3 saat

boyunca azot atmosferi altında termal deoksidasyona bırakılmıştır. Çeşitli ortamlarda deneyler yapılarak ürünün karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir [46].

Şekil 26'de B katkılı grafenin TEM görüntüsü gösterilmiştir.



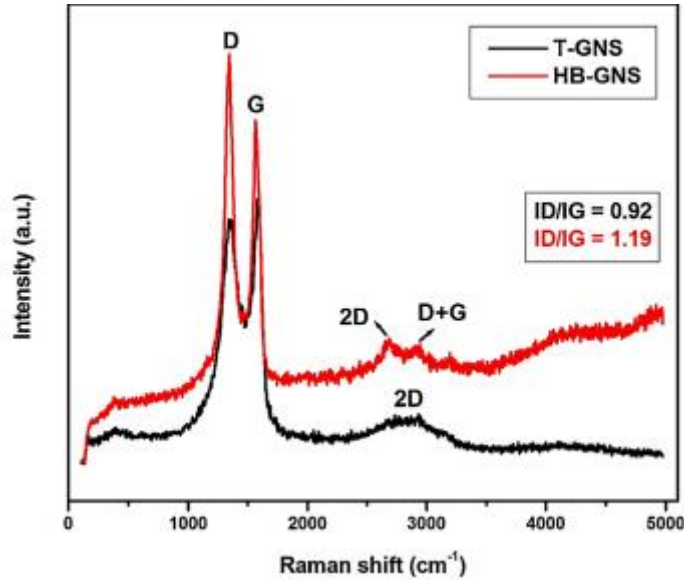
Şekil 25. B/N katkılı grafenin arklama ile sentezlenmesi ve deoksidasyonlarının gösterimi [46]



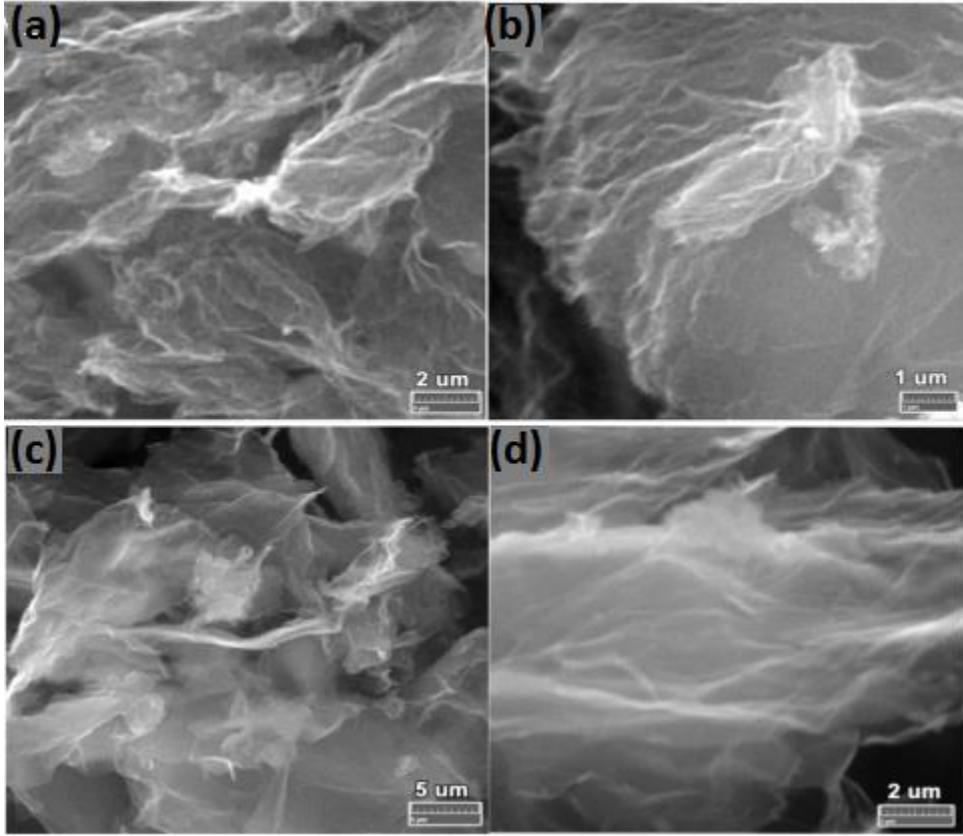
Şekil 26. B katkılı grafenin TEM görüntüsü [46]

Thirumal ve arkadaşları [47] Hummer's metoduyla elde edilen grafen oksitten termal redüksiyon yoluyla grafen elde etmişlerdir. Elde edilen bu grafene  $H_3BO_3$  ilave ederek grafen

tabakalarının arasına bor katkılamışlardır. Sülfürik asit, toz halinde grafit ve sodyum nitrat uygun koşullarda karışım haline getirilmiştir. Daha sonra  $\text{KMnO}_4$  çözelti rengi gri hale gelene kadar ilave edilmiştir. Reaksiyonlar tamamlandıktan sonra önce buz banyosuna sonra da yağ banyosuna tabi tutulmuştur. Su ilavesi ile grafen oksit partikülleri ayrıştırılmış ve kurutmaya alınmıştır. Grafen oksit,  $\text{H}_3\text{BO}_3$  ve etanol homojenize olarak karıştırılmış, otoklav içerisinde bekletilmiştir. Son olarak fırında kurutmaya bırakılmıştır. Şekil 27’de bor katkılı grafenin Raman spektroskopisi verilmektedir. Raman spektroskopisi bor doplanmasının tespitinde kullanılan önemli bir tekniktir. Termal redüksiyon sonucu elde edilen grafenin Raman spektroskopisinde G bandı  $1585\text{ cm}^{-1}$ ’de, D bandı  $1350\text{ cm}^{-1}$ ’de ve 2D bandı  $2795\text{ cm}^{-1}$ ’de görülmüştür. D bandının düzensiz hali termal redüksiyon yoluyla elde edilmiş grafendeki fonksiyonel grupların varlığını temsil eder [47]. Ancak termal redüksiyondan dolayı D bandının yoğunluğu düşük kalmıştır. Bor doplanmış grafenin Raman spektroskopisinde ise  $\text{sp}^2$  hibritleşmesine ait olan bant (G bandı)  $1567\text{ cm}^{-1}$ ’de görülmüş, ayrıca bor doplanmasından dolayı düzensiz yapıyı temsil eden D bandının yoğunluğu artmış ve  $1345\text{ cm}^{-1}$ ’de gözlenmiştir. İkincil düzensiz foton yapıyı temsil eden 2D bandı  $2689\text{ cm}^{-1}$ ’de görülmüştür. Ayrıca bor doplu grafenin Raman spektroskopisinde düzensiz ve grafitik bantlar (D+G)  $2913\text{ cm}^{-1}$ ’de oluşmuştur. 2D bandından yola çıkarak grafenin birkaç tabakalı olabileceği söylenebilir.  $L_D / L_G$  ve  $L_G / L_{2D}$  oranlarındaki artışın sebebi grafen nano yapıların arasına doplanan bordur [48]. Elde edilen numunelerin SEM görüntüleri şekil 28’de gösterilmektedir.



Şekil 27. Bor katkılı grafenin Raman spektroskopisi [47]



**Şekil 28.** Bor katkılı grafenin SEM görüntüsü [47]

Bor ilavesi yapılan numunelerin yapısal karakterizasyonu Raman spektroskopisi ile gerçekleştirilmiştir.

### 3. MATERYAL ve YÖNTEM

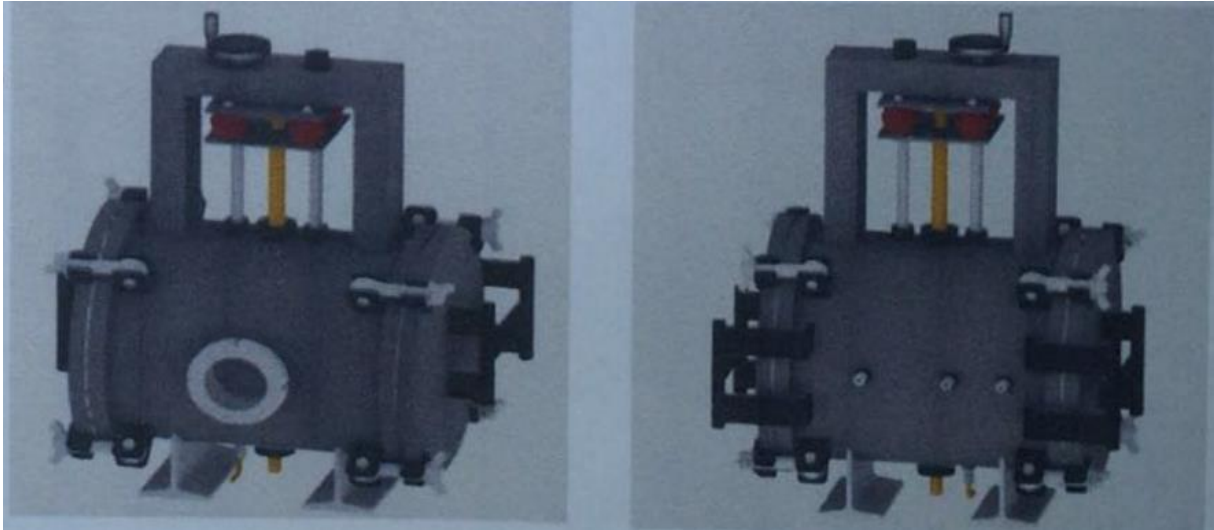
#### 3.1 Malzemeler

Grafen sentezinde kullanılmak üzere azot ve helyum gazları ve grafit çubuklar temin edilmiştir. Gazlar yüksek saflıkta (%99,9) olup Linde Gaz A.Ş.'den satın alınmıştır. Grafit çubuklar da yüksek saflıkta (%99,9) olup istenilen ebatlarda Kent Kimya San. Tic. Ltd. Şti. firmasına hazırlanmıştır.

#### 3.2 Grafen Sentez Reaktörü ve Tasarımı

##### 3.2.1 Reaktörün genel özellikleri

Reaktörün istenen çalışma şartlarına sahip olması ve üretimi kolaylaştırıcı bir yapıda olması gerekmektedir. Bu sebeple sistemin kullanılan gazlardan ve sıcaklıktan etkilenmemesi için reaktör paslanmaz çelikten imal edilmiştir. Şekil 29'da tasarımı gerçekleştirilen reaktörün gözlem camı tarafından ve gaz girişleri tarafından görünüşü yer almaktadır.



**Şekil 29.** Grafen sentez reaktörü

Grafen reaktörü tasarlanırken ürünü elde edebilmek için gerekli olan sistem ve reaktör içerisinde kullanılacak teçhizat bir bütün olarak düşünülmüştür. Reaktörde 4 adet giriş nozulu bulunmaktadır. Bunlardan iki tanesi gaz girişi içindir. Sistem içerisinde uygun vakum basıncını sağlayabilmek için bir adet vakum girişi ve emniyet amaçlı bir adet tahliye çıkışı bulunmaktadır. Üst kısımda, elektrotun düşey hareketini sağlamak için, dönme hareketini lineer harekete çeviren parça; onun hemen alt kısmında ise kaynak makinesi maşasının tutunması için elektrot tutucu düşünülmüştür. Elektrot tutucu, plakalar arasında yer almaktadır. Plakalar ile reaktör arasındaki elektrik yalıtımı seramik burçlarla sağlanmıştır. Kapaklardaki ısı ve hava yalıtımı da düşünülmüş, kapak iç kısmı ısıya dayanıklı malzeme ile



izole edilmiştir. Reaktör içerisine ürün toplayabilmek için bakır ceket giydirilmiştir. Reaktörün her iki tarafındaki kapak da açılabilir. Ayrıca gövde kısmında, oluşan arkı gözlemleyebilmek için, ısıya dayanıklı gözetleme camı bulunmaktadır.

### 3.2.2 Reaktörün tasarım kriterleri

Reaktör tasarımında aşağıdaki parametreler göz önünde bulundurulmuştur:

- a) 1000 Torr'luk gaz basıncı altında güvenli ve sızdırmaz olmalıdır.
- b) Üzerinde 4 adet sızdırmaz vana bulunmalıdır. Bunlardan biri vakum yapmak için, ikisi ortama inert gaz göndermek için ve biri tahliye amaçlı kullanılacaktır.
- c) Elektrotlar arası mesafeyi korumak için, anodu lineer düzlemde hareket ettirebilecek tertibat gereklidir.
- d) Oluşan plazma yoğunluğunu ve arkı gözlemleyebilmek için ısıya dayanıklı gözetleme camı bulunmalıdır.
- e) Elektrotların lineer hareketine rağmen gaz sızdırmazlığı sağlanmalıdır.

## 3.3 Deney Düzenegi

### 3.3.1 Kullanılan ekipmanlar

Sistem, deney öncesinde havadan arındırılmak için vakum altına alınmaktadır. Kullanılan vakum pompası gösterilmektedir (şekil 31). Elektrotlardan geçirilen akımı ayarlayabilmek ve farkı akım şartlarında deneyler yapabilmek için akım ayarlanabilir, kaçak akıma kapalı kaynak makinesi tercih edilmiştir. Doğru akım ile çalışan ve maksimum 200 A akım değerine ulaşabilen kaynak makinesi Şekil 30'da görülmektedir. Reaktör içerisine azot ve helyum gazları ilave edilerek deneyler yapılmıştır. Şekil 32'de gazların muhafaza edildiği tüpler görülmektedir. Deney düzeneginin görüntüsü ise şekil 33'de yer almaktadır.



**Şekil 30.** Kaynak makinesi



Şekil 31. Vakum pompası



Şekil 32. Kullanılan gazlar



Şekil 33. Deney düzeneği

### 3.4 EAO Sisteminde Yapılan Sentez Çalışmaları

Elektrot olarak kullanılan yüksek saflıkta grafit çubuklar, reaktör içerisine tutturularak deney hazırlığı başlatılmıştır. Elektrotlar takıldıktan sonra kapaklar sıkıca kapatılmıştır. Sistem yaklaşık 5 dakika boyunca vakum altında tutularak havadan arındırılmıştır. Deney türüne göre; gazsız ortamda ya da gazlı ortamda deney yapılmıştır. Eğer gazlı ortamda deney yapılacaksa, vakumlama işleminden sonra içeriye 0,1 bar basınçta soygaz beslenir. Deney parametreleri çizelge 1’de verilmiştir.

**Çizelge 1.** Deney parametreleri

<b>Stoktaki Gazlar</b>	Ar / He / N <sub>2</sub> / NH <sub>3</sub>
<b>Sisteme Bağlı Olan Gazlar</b>	N <sub>2</sub> + He
<b>Gaz Besleme Basınçları</b>	0.1 bar
<b>Elektrot Çapları</b>	8 mm / 10 mm / 12 mm
<b>Akım Aralığı</b>	100-150A
<b>Vakum Süresi</b>	5 dakika

Tüm bu hazırlıklardan sonra kaynak makinesi istenen akım değerine ayarlanmış ve bu akım değeri altında elektrotlar birbirlerine yaklaştırılmıştır. 1-2 mm mesafeye gelindiğinde elektrotlar arasında kıvılcım oluşmuş ve ark başlamıştır. (+) ucun bağlı olduğu hareketli elektrot tükenmeye başlarken, (-) ucun bulunduğu sabit elektrot üzerinde reaksiyona bağlı olarak cüruf birikmeye başlamıştır. Cüruf oluşumu ve harcanan elektrot görülmektedir (şekil34).



**Şekil 34.** Deney sonrası harcanan elektrot ve cüruf oluşumu



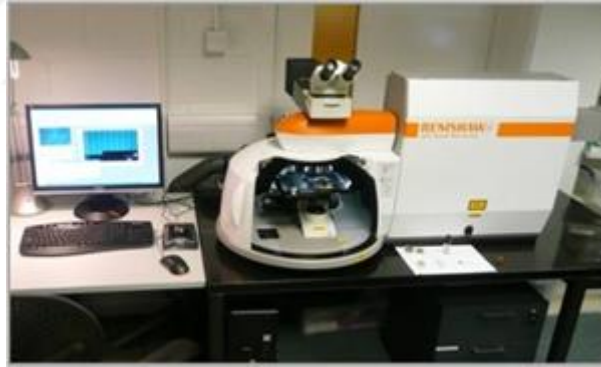


### 3.6 Üretilen Grafenin Karakterizasyonunda Kullanılan Teknikler

Genel olarak Raman spektroskopisi ve SEM inceleme sonuçları üretilen malzemenin doğru karakterizasyonunu gerçekleştirmek için bir arada kullanılmaktadır. Üretim sonrası numuneler spektrumda 2D pikini gözlemlemek için Raman spektrometresinde incelemeye tabii tutulmuştur. Ayrıca SEM’de grafen yapısının yüzeyi incelenmiştir. Bu çalışmada E.A.O. sistemi ile üretilen grafen numune ticari olarak sağlanan grafen numune ile karşılaştırılmıştır. Aşağıda üretilen numunelerin karakterizasyonunda kullanılan tekniklere yönelik detaylı bilgi verilmektedir.

#### 3.6.1 Raman analizleri

Üretimi E.A.O. sisteminde gerçekleştirilen grafene ait Raman analizleri Koç Üniversitesi – Yüzey Teknolojileri Araştırma Merkezinde (KUYTAM), Renishaw in via reflex model Raman cihazında, 532 nm çıkış dalgaboyu değerinde katı hal lazeri ile gerçekleştirilmiştir. Numune 50X büyütmede 10 saniye süreyle lazere maruz bırakılmıştır. Üretilen grafen numunelerin incelemesinde kullanılan Raman cihazının genel görünümü verilmektedir (şekil 37).



Şekil 37. Analizin yapıldığı Raman mikroskobu

#### 3.6.2 SEM analizleri

Üretimi E.A.O. sisteminde gerçekleştirilen grafen yapının yüzey incelemesi SEM ölçümleri Tübitak Marmara Araştırma Merkezinde (TÜBİTAK–MAM), JEOL JSM 6335F model SEM cihazında 14.7 mm çalışma mesafesinde gerçekleştirilmiştir. Numune 5000 ve 20000 büyütmede 15 keV enerjiye sahip ışınlarla maruz bırakılmıştır. Şekil 38’de üretilen grafen numunelerinin incelenmesinde kullanılan SEM cihazının genel görünümü verilmektedir.



**Şekil 38.** İncelemenin yapıldığı JEOL JSM 6335F model SEM cihazının görüntüsü

### 3.6.3 TEM analizleri

Üretimi E.A.O. sisteminde gerçekleştirilen grafen yapının detaylı yapısal incelemesi Tübitak Marmara Araştırma Merkezinde (TÜBİTAK–MAM), JEOL JEM 2100 model yüksek çözünürlüklü HRTEM cihazında, bright field modunda gerçekleştirilmiştir. Numuneden 1  $\mu\text{m}$ –500 nm ve 200 nm büyüklüğünde görüntüler alınmıştır. İncelemenin yapıldığı HRTEM cihazının genel görünümü verilmektedir (şekil 39).



**Şekil 39.** İncelemenin yapıldığı JEOL JEM 2100 model HRTEM cihazının görüntüsü

#### 4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA

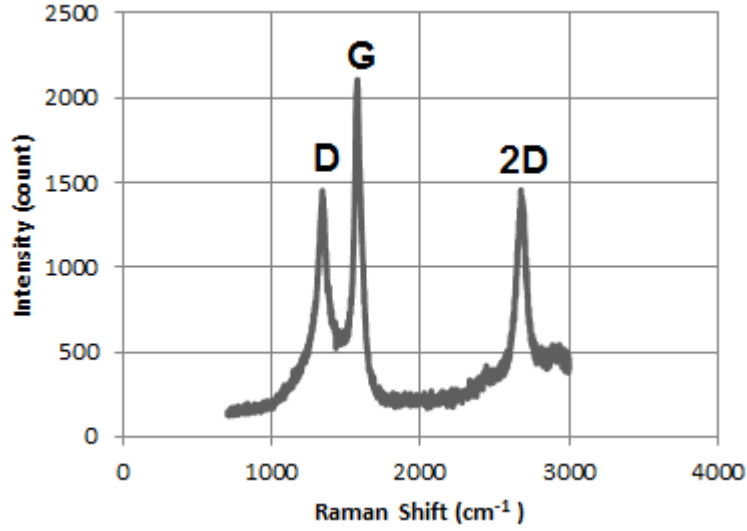
Genel olarak Raman spektrometre, SEM ve TEM sonuçları sentezlenen malzemenin grafen olup olmadığını anlamak için kullanılmış karakterizasyon teknikleridir. Sentezleme sonrası numuneler Raman spektrometre tekniğinde incelenmiş ve spektrumdaki 2D pikinin olup olmadığı araştırılmıştır. SEM tekniği kullanılarak grafen yapısının görüntülenmesi sağlanmıştır.

Numuneler 8 mm, 10 mm ve 12 mm elektrotlardan elde edilmiş, bu çaplara göre sınıflandırılarak incelenmiştir. Sentezlenen numunelerin Raman ve SEM sonuçları O.O.O. Holding Zolotaya Formula-Russia firmasından satın alınan ticari grafenin sonuçlarıyla karşılaştırılmıştır.

Raman spektroskopisinde 1000-2000  $\text{cm}^{-1}$  aralığındaki ilk pik D bandı; ikinci pik ise G bandını göstermektedir. 2000-3000  $\text{cm}^{-1}$  aralığındaki pik ise 2D bandını göstermektedir. Raman spektroskopisinde G bandı  $\text{sp}^2$  melezleşmesi yapan tüm karbon esaslı malzemelerde görülmektedir. 2D bandı ise grafene özgüdür ve karakterizasyonunda kritik rol oynamaktadır.  $L_D/L_G$  oranı grafenin saflığı konusunda bilgi vermektedir [49]. Bu değer 0-1 aralığında olmalıdır ve oran ne kadar azalırse saflık o kadar iyileştirilmiş demektir.  $L_G/L_{2D}$  oranı ise grafenin tek katmanlı mı yoksa birkaç katmanlı mı olduğunu belirtmektedir [50]. Wu ve arkadaşları [51] kendi çalışmalarında  $L_G/L_{2D}$  oranını 1,03 olarak hesaplamışlar ve elde edilen grafenin 4-5 katmanlı olduğunu tespit etmişlerdir. Bu oranın yaklaşık 0,25 olduğu durumda grafen tek katmanlıdır ve orandaki artış, katman sayısında ki artışa tekabül etmektedir [50].

##### 4.1 Ticari Grafen Raman Spektrumu ve Hesaplamaları

Sonuçlarımızın kıyaslanabilmesi ve elde edilen grafenin saflık derecesinin bilinebilmesi için OOO Holding Zolotaya Formula-Russia firmasından satın alınan grafenin de Raman ölçümleri yapılmış ve bulunan değerler ile kıyaslanmak üzere referans alınmıştır. Şekil 40'da ticari grafenin Raman spektroskopisi verilmiştir.



Şekil 40. Ticari grafen Raman spektrumu

$$L_D / L_G = 0.55 \quad (4.1)$$

$$L_G / L_{2D} = 1.4 \quad (4.2)$$

Bu değerler referans olarak alınmıştır.

#### 4.2 8 mm Elektrot Çapında Yapılan Deneylerde Elde Edilen Sonuçlar

DeneySEL çalışmalarına 8 mm çapında elektrotlar ile başlanmıştır. Çizelge 2’de 8 mm çapında grafit elektrot ile yapılan deney sonrası elektrot ağırlığındaki değişim değerleri, sentezlenen numune miktarı ve deneyin süresi verilmektedir. Yapılan Raman spektroskopisi analizi sonucunda elde edilen spektrumun, grafenin karakteristik pikleri ile uyuşmadığı görülmüştür. Bunun üzerine mevcut numunede SEM ve TEM analizleri gerçekleştirilmemiştir. Deneylere akım değeri ve elektrot çapı artırılarak devam edilmiştir. 8 mm grafit elektrota ait Raman spektroskopisi verilmektedir (şekil 41).

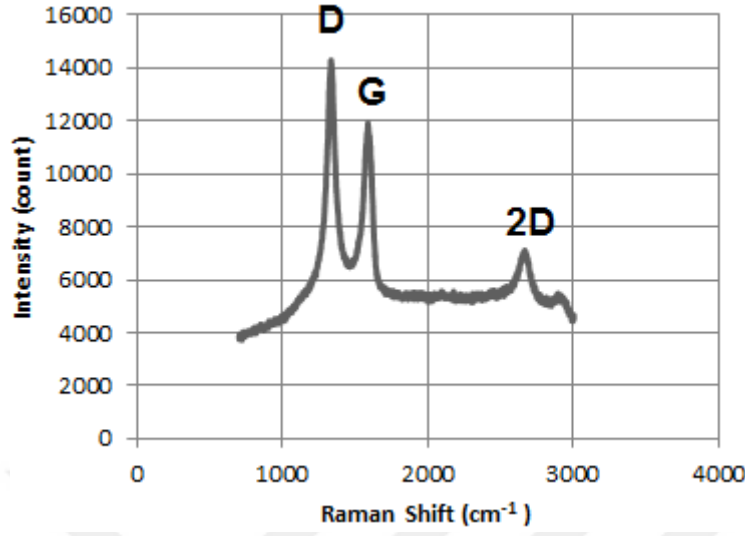
Çizelge 2. 8 mm elektrot kullanılarak gerçekleştirilen sentez deney verileri

Deney Verileri	130 A - 8 mm - Helyum	130 A - 8 mm - Azot	130 A - 8 mm - Azot + Helyum	130 A - 8 mm - Gaz Yok
Elektrot Başlangıç Ağırlığı	9,67 gram	9,67 gram	9,67 gram	9,67 gram
Elektrot Son Ağırlığı	5,81 gram	6,35 gram	6,26 gram	6,92 gram
Reaktör Üst Çeperinden Elde Edilen Numune Miktarı	0,0280 gram	0,0120 gram	0,0285 gram	0,010 gram
Deney Süresi	03:30 dakika	03:21 dakika	03:38 dakika	03:12 dakika

##### 4.2.1 8 mm Elektrottan elde edilen numunelerin Raman incelemeleri

Şekil 41’de 8 mm elektrot çapından 130 A akım değerinde elde edilen numunenin Raman spektrumu verilmektedir. 2000-3000 cm<sup>-1</sup> aralığında bulunan 2D piki grafene özgüdür. 8 mm

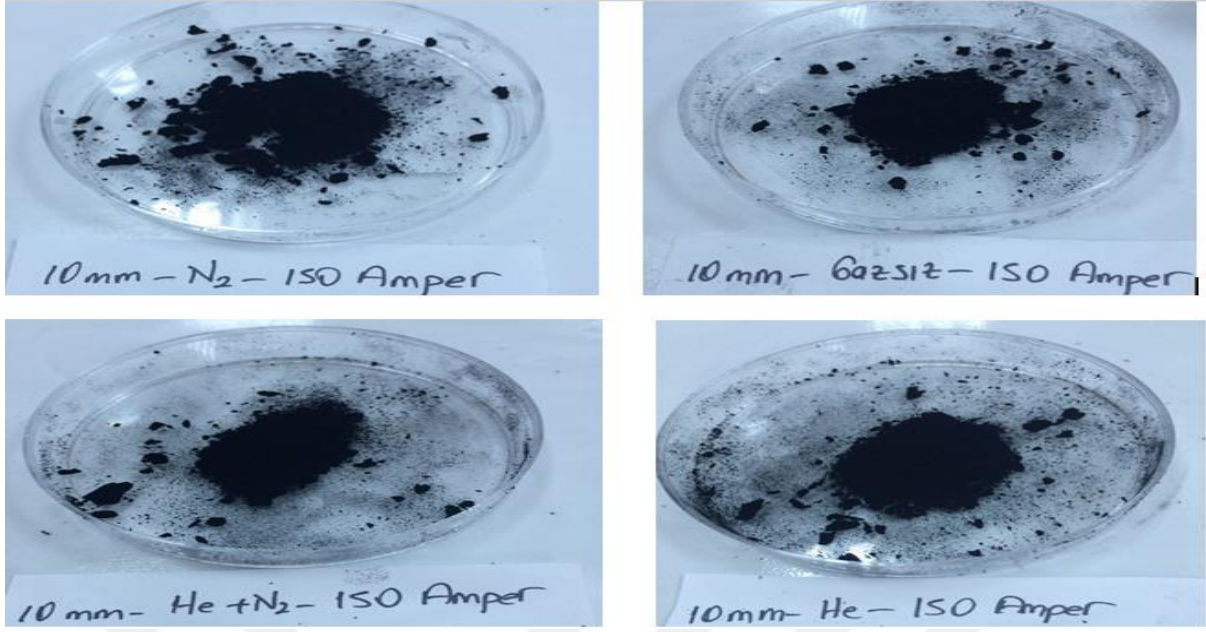
elektrot çapından elde ettiğimiz numunede yapılan Raman analizinde bu pik zayıf olarak görülmüştür. Bundan dolayı elektrot çapı artırılarak analizlere devam edilmiştir.



**Şekil 41.** 130 A Akım değerinde 8 mm elektrot çapında helyum ortamında elde edilen numunenin Raman spektrumu

#### 4.3 10 mm Elektrot apında Yapılan Deneylerde Elde Edilen Sonuçlar

Şekil 42’de 10 mm elektrot kullanılarak farklı gaz ortamlarında sentezlenen numunelerin görüntüleri gösterilmektedir. Deneysel çalışmalara 10 mm çapında elektrotlar ile devam edilmiştir. Deney ncesi ve deney sonrası elektrot ağırlıkları ölçülmüŐ ve deney zamanlaması yapılmıştır. İlgili deney verileri izelge 3’de verilmektedir. Çizelge 3’deki veriler incelendiğinde genel olarak, elektrot başlangıç ağırlığı ile elektrot son ağırlığı arasında kayda değer bir fark olduğu gözlemlenmiştir. Literatürden elde edilen bilgiler ışığında proses sırasında grafenin reaktörün st çeperinde yoğun olarak biriktiği öngörülmektedir [39]. Bu nedenle sadece reaktörün st çeperinde elde edilen numune miktarı esas alınmıştır. Tablodaki deney verileri bu miktarı içerecek Şekilde düzenlenmiŐtir.



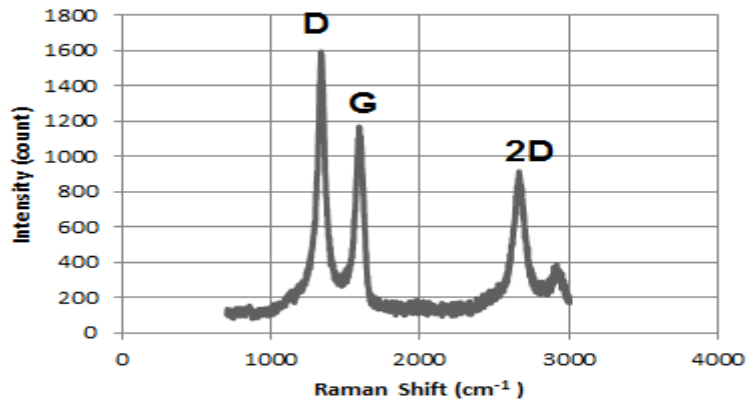
**Şekil 42.** 10 mm elektrot kullanılarak farklı gaz ortamlarında sentezlenen numunelerin görüntüleri

**Çizelge 3.** 10 mm elektrot kullanılarak gerçekleştirilen sentez deney verileri

Deney Verileri	150 A - 10 mm - Helyum	150 A - 10 mm - Azot	150 A - 10 mm - Azot + Helyum	150 A - 10 mm - Gaz Yok
Elektrot Başlangıç Ağırlığı	14,48 gram	14,48 gram	14,48 gram	14,48 gram
Elektrot Son Ağırlığı	9,54 gram	7,85 gram	8,42 gram	7,85 gram
Reaktör Üst Çeperinden Elde Edilen Numune Miktarı	0,0405 gram	0,0530 gram	0,0395 gram	0,0430 gram
Deney Süresi	04:22 dakika	04:20 dakika	04:28 dakika	04:10 dakika

#### 4.3.1 10 mm Elektrottan elde edilen numunelerin Raman incelemeleri

Helyum ortamında 130 A değerinde başlatılan deney sonrası numune elde edilmiş ve Raman yöntemi ile analiz edilmiştir. Pikler arasında oranlama yapılarak, bulunan sonuçlar ticari grafenle kıyaslanmıştır. Numunenin Raman spektrumu görülmektedir (şekil 43).



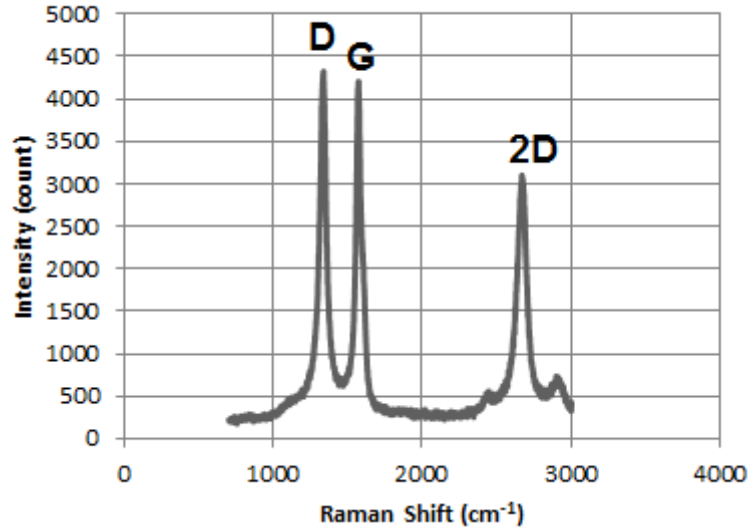
**Şekil 43.** 130 A akım değerinde 10 mm elektrot çapında helyum ortamında elde edilen numunenin Raman spektrumu

$$L_D / L_G = 1.4 \quad (4.3)$$

$$L_G / L_{2D} = 1.38 \quad (4.4)$$

130 A değerinde elde ettiğimiz numune sonucunda oran 1.4 olarak bulunmuştur. Bu oran 0-1 aralığına ne kadar çok yaklaşırsa ürünün saflığı o kadar artmış demektir. Bu yorumu daha yüksek akımdaki numuneler için de yapabiliriz.

Akım artışının ürün saflığına olan etkisinin incelenebilmesi için yine He ortamında deney yapılmıştır. Akım 150 A değerine getirilmiş ve elde edilen ürün Raman analizi yapılmıştır. Şekil 44'de numunenin Raman spektrumu görülmektedir.



**Şekil 44.** 150 A akım değerinde 10 mm elektrot çapında helyum ortamında elde edilen numunenin Raman spektrumu

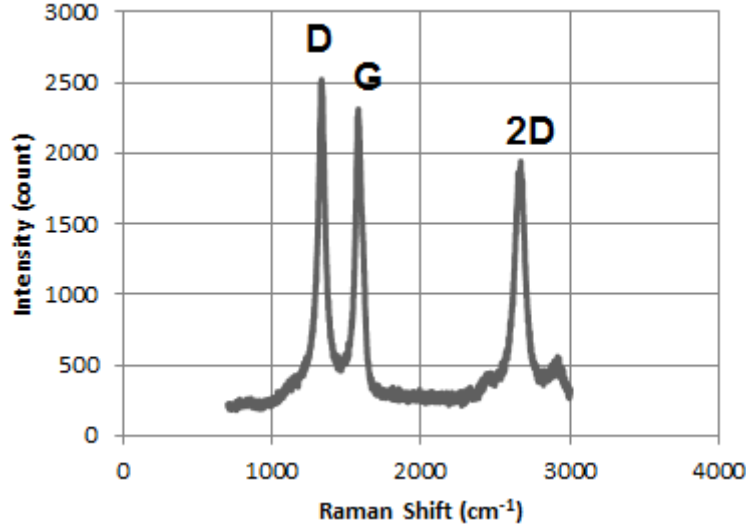
$$L_D / L_G = 1.02 \quad (4.5)$$

$$L_G / L_{2D} = 1.32 \quad (4.6)$$

Akım artışı saflık yönünde olumlu etki göstermiştir.  $L_D/L_G$  oranı 1,4 değerinden 1,02 değerine indirilmiştir.

Gaz ortamının ürün üzerindeki etkisinin görebilmek amacıyla 10 mm 150 A değerindeki deney azot ortamında da gerçekleştirilmiştir. Numunenin Raman spektrumu şekil 45'de gösterilmektedir.





**Şekil 45.** 150 A akım değerinde 10 mm elektrot çapında azot ortamında elde edilen numunenin Raman spektrumu

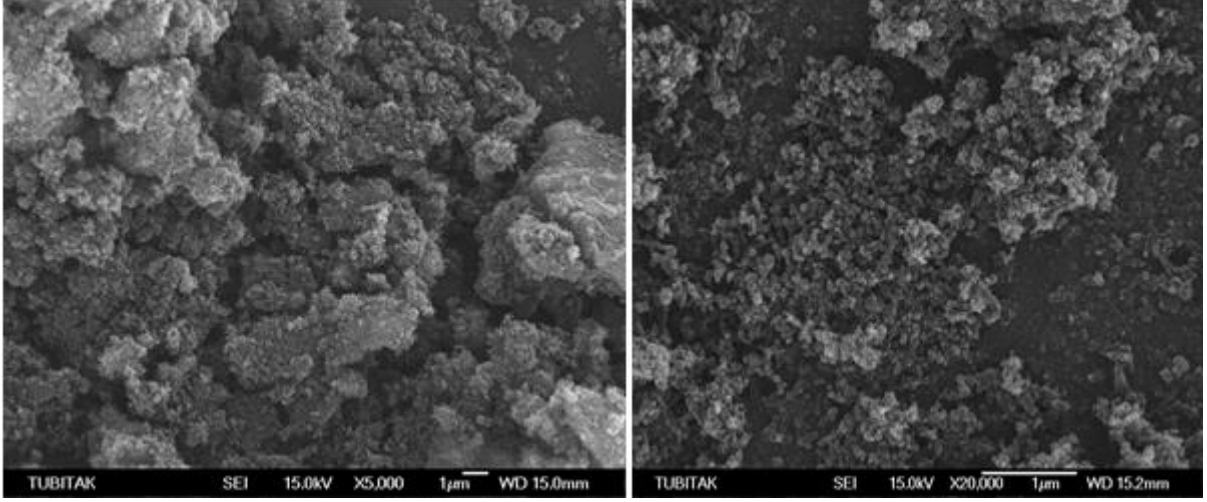
$$L_D / L_G = 1.11 \quad (4.7)$$

$$L_G / L_{2D} = 1.2 \quad (4.8)$$

Tüm bu grafikler ve hesaplamalar sonucunda akım değerindeki ve elektrot çapındaki artışın elde edilen ürünün daha yüksek saflıkta oluşmasını sağlamıştır. Ayrıca sistem içerisinde He gazının varlığı ürünün yoğunluğunu artırmıştır.

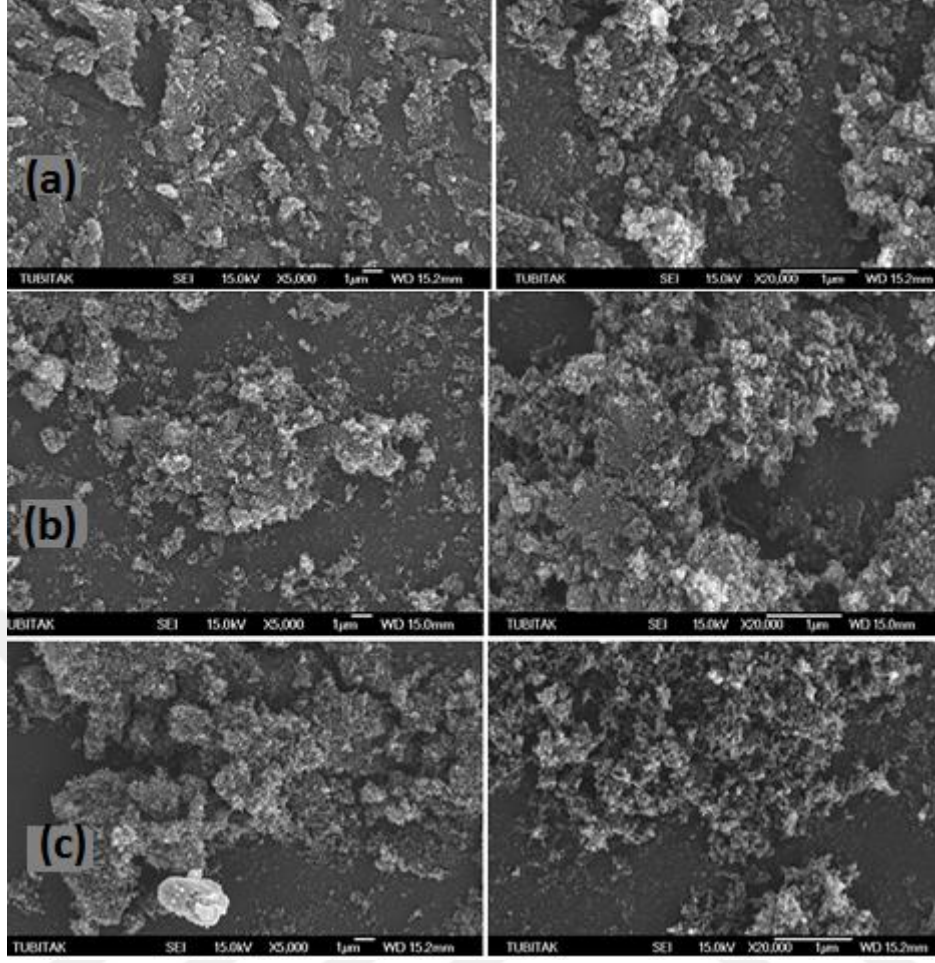
#### 4.3.2 10 mm Elektrottan elde edilen numunelerin SEM analizleri

10 mm çaplı elektrot ile gazsız ortamda üretimi gerçekleştirilen grafen numunelerinin düşük ve yüksek büyütmede SEM görüntüleri görülmektedir (şekil 46). Şekle göre uygulanan bu proses koşulları altında sentezlenen partiküllerde aglomerasyon olduğundan dolayı grafenin varlığı gözlemlenememiştir. EAO'da karbon esaslı nanomalzemelerin sentezlenmesinde asal gazların varlığının karbon buharı için ani soğutucu (quencher) etki gösterdiği ve karbon nanomalzemelerin çekirdeklenmesini ve büyümesini teşvik ettiği bilinmektedir [52]. Bu bilgiler ışığında karbon nano yapıların sentezinde reaktörde taşıyıcı gaz olarak farklı gaz ortamları kullanılmıştır. Bu gazlar: N<sub>2</sub>, He, Ar, H<sub>2</sub> ve karışım gazlarıdır. Aşağıda farklı gaz ortamlarında sentezi gerçekleştirilen numunelerin SEM, TEM inceleme görüntüleri yer almaktadır.



**Şekil 46.** 10 mm elektrottan gazsız ortamda elde edilen numunenin SEM görüntüleri

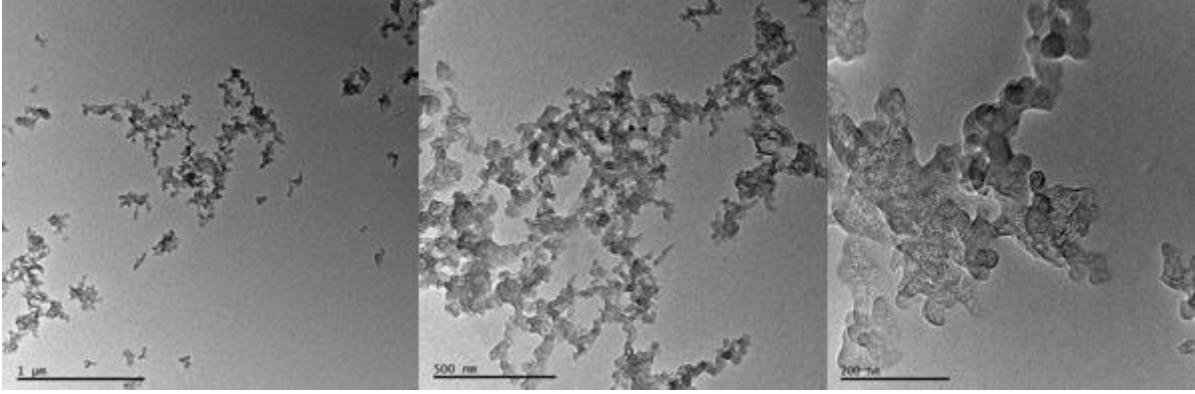
10 mm çaplı grafit elektrotun farklı proses gazları (He, N<sub>2</sub>, He-N<sub>2</sub>) kullanılarak gerçekleştirilen deneyleri sonucunda elde edilen numunelerin SEM inceleme görüntüleri sırası ile gösterilmektedir (şekil 47 a, b, c). Numune yüzey morfolojileri incelendiğinde düz levha formundaki grafen plakaları gözlemlemek topaklanma dolayısıyla mümkün olamamıştır. Transparan, düz grafen levhaların gözlenmesi TEM analizi ile gerçekleştirilmiştir. TEM incelemeleri grafen kıvrımlarının detaylı bir şekilde gözlemlenmesine olanak sağlamıştır.



Şekil 47. 10 mm elektrottan farklı proses gazları altında elde edilen numunelerin SEM görüntüleri

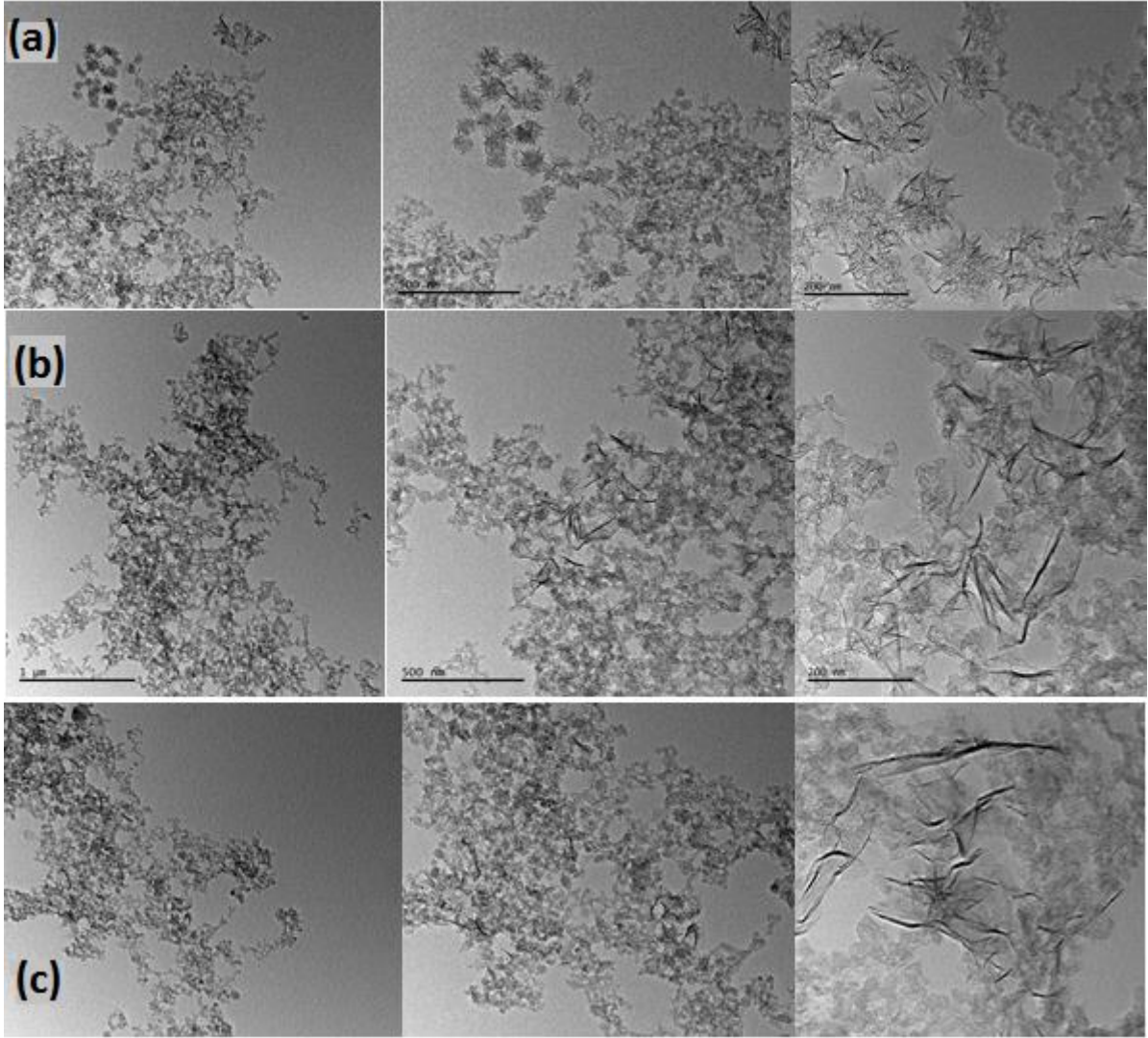
#### 4.3.3 10 mm Elektrottan elde edilen numunelerin TEM analizleri

Gazsız ortamda üretimi gerçekleştirilen grafen numunelerin düşük büyütmeden yüksek büyütmeye doğru Aydınlık Alan Görüntüsü ( Bright Field- BF) TEM incelemesi görüntüleri görülmektedir (şekil 48). Görüntüler incelendiğinde gazsız ortamda gerçekleştirilen üretimin grafen oluşumunu teşvik edici olmadığı belirlenmiştir. Elde edilen yapılar amorf karbon görüntüleriyle uyumludur.



**Şekil 48.** 10 mm elektrottan gazsız ortamda elde edilen numunelerin farklı büyütmelerdeki Aydınlık Alan Görüntüsü (Bright Field-BF) TEM görüntüleri

10 mm çaplı grafit elektrotun farklı proses gazları (He, N<sub>2</sub>, He-N<sub>2</sub>) altında sentezlenen numunelerin farklı büyütmelerdeki Aydınlık Alan Görüntüsü (Bright Field-BF) TEM görüntüleri görülmektedir (şekil 49 a, b, c). Görüntüler incelendiğinde her üç gaz ortamında da grafenin başarıyla sentezlendiği görülmüştür. Elde edilen görüntüler literatürde yapılan çalışmalar ile uyumludur [5-6]. Grafen levhaların yüzeyi düz olmayıp buruşuktur. Bu da grafenin optik kalınlığı değiştiği için grafene farklı seviyelerde transparanlık kazandırmaktadır. Genel olarak Yüksek Çözünürlüklü Geçirimli Elektron Mikroskobu (HRTEM) tekniği ile grafenin kenarı kıvrıldığı zaman kıvrılmış kenar üzerinden katman sayısını belirlemek mümkün olmaktadır [51]. Numunelerimizin görüntüleri TÜBİTAK MAM'da bulunan JEOL JEM 2100 model HRTEM cihazında gerçekleştirmiştir. Kullanılan cihaz grafen kıvrımlarına odaklanamadığından dolayı grafenin katman sayıları belirlenememiştir.



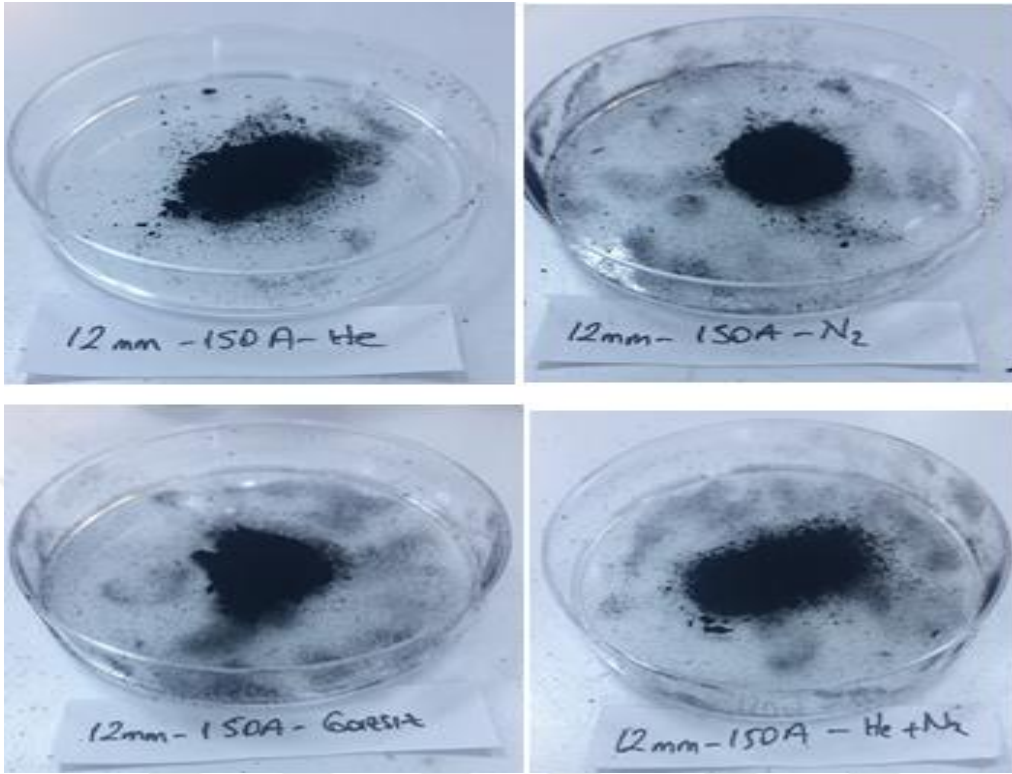
**Şekil 49.** 10 mm elektrottan farklı proses gazları altında elde edilen numunelerin farklı büyütmelelerdeki Aydınlık Alan Görüntüsü (Bright Field-BF) TEM görüntüleri

#### **4.4 12 mm Elektrot Çapında Yapılan Deneylerde Elde Edilen Sonuçlar**

EAO sisteminde gerçekleştirdiğimiz çalışmalarda önemli proses parametrelerinden biri de kullanılan elektrotun çapıdır. Elektrot çapı 12 mm'ye çıkarılarak sentezlenen grafenin yapısal özellikleri üzerine etkisini incelemek üzere deneysel çalışmalara devam edilmiştir. Şekil 50'de 12 mm grafit elektrot kullanılarak EAO sisteminde elde edilen numune görüntüleri gösterilmektedir. Çizelge 4'te 12 mm elektrot ile gerçekleştirilen ilgili deney verileri verilmektedir. 10 mm'lik elektrot ile gerçekleştirilen sentezde sentezlenen numune miktarı ile 12 mm elektrot kullanılarak gerçekleştirilen sentezden elde edilen numune miktarları arasında kayda değer bir fark gözlenmiştir. Bu durum deney sürelerinin farklılığından kaynaklanmaktadır. Elektrot çapı 12 mm'ye çıkarıldığında sistemde aşırı ısınma olduğu için deney süreleri uzun tutulamamıştır. Buna bağlı olarak elde edilen numune miktarı azalmıştır.



Sistemde bu sorunun çözümüne yönelik gelecek çalışmalar için reaktöre bir soğutma sisteminin eklenmesi planlanmaktadır.



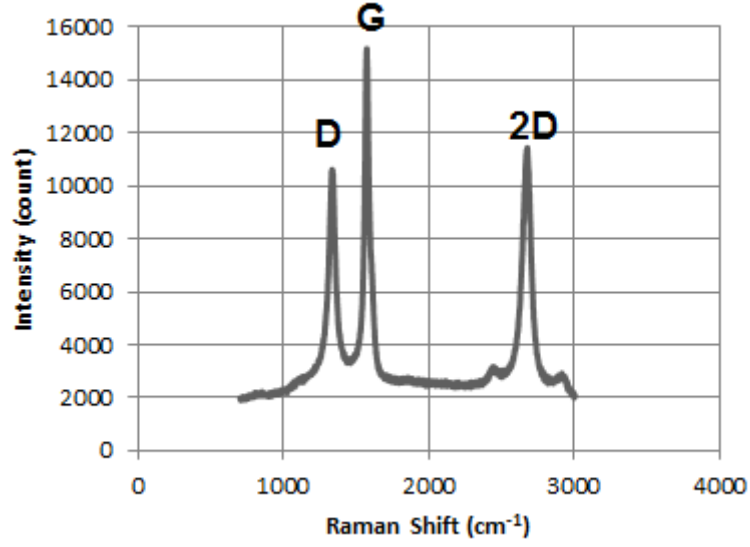
Şekil 50. 12 mm elektrot kullanılarak farklı gaz ortamlarında sentezlenen numunelerin görüntüleri

Çizelge 4. 12 mm elektrot kullanılarak gerçekleştirilen sentez deney verileri

Deney Verileri	150 Amper - 12 mm - Helyum	150 Amper - 12 mm - Azot	150 Amper - 12 mm - Azot + Helyum	150 Amper - 12 mm - Gaz Yok
Elektrot Başlangıç Ağırlığı	20,13 gram	20,13 gram	20,13 gram	20,13 gram
Elektrot Son Ağırlığı	16,57 gram	16,83 gram	18,11 gram	13,23 gram
Reaktör Üst Çeperinden Elde Edilen Numune Miktarı	0,0170 gram	0,0170 gram	0,0250 gram	0,0240 gram
Deney Süresi	02:48 dakika	02:55 dakika	02:36 dakika	03:13 dakika

#### 4.4.1 12 mm Elektrottan elde edilen numunelerin Raman incelemeleri

10 mm elektrot kullanılarak EAO sisteminde sentezi gerçekleştirilen numunelerde akım artışının (130 A değerinden 150 A değerine) elde edilen grafenin saflığına olumlu etkisi saptanmıştır. Ayrıca minimum  $L_D / L_G$  oranı (1,02) kullanılan gaz atmosferler içerisinde He atmosferinde elde edilmiş olup bu oran aynı zamanda yapı içerisinde minimum kusura işaret etmektedir. Takip eden denemelerde akım artışının yanında elektrot çapı artışının ve gaz ortamının bir arada etkisi de görülmek istenmiştir. Bu sebeple 12 mm çapta 150 A değerinde He + N<sub>2</sub> ortamında deneyler yapılmış ve sonuçları değerlendirilmiştir. Şekil 51’te ilgili deneyin Raman spektroskopisi yer almaktadır.



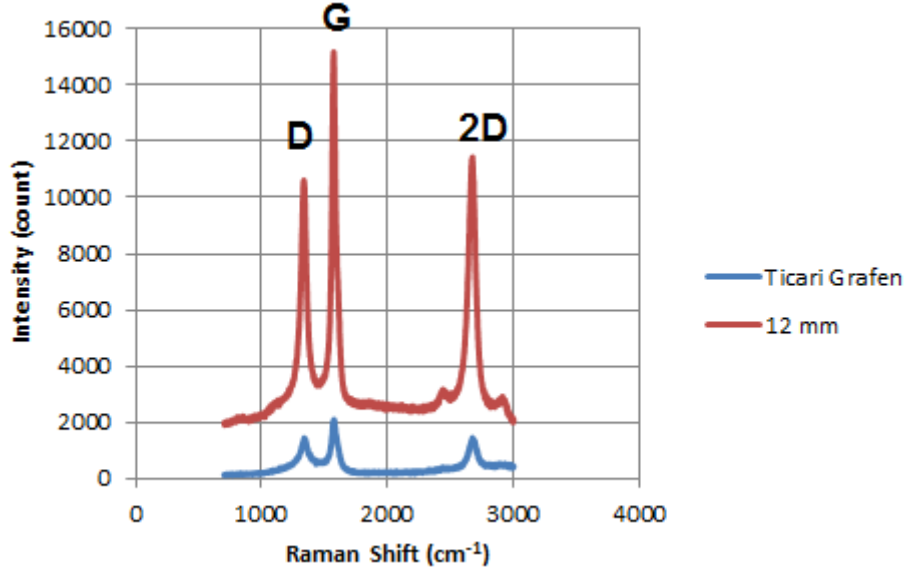
**Şekil 51.** 150 A değerinde 12 mm elektrot çapında elde edilen numunenin Raman spektrumu 12mm-150A-Helyum+Azot ortamında elde edilen grafenin saflık derecesini hesaplayacak olursak ;

$$L_D / L_G = 0,66 \quad (4.9)$$

$$L_G / L_{2D} = 1,31 \quad (4.10)$$

Katman sayısı ile Raman spektroskopisi arasındaki ilişkiyi incelediğimizde 2D bandının G bandından daha düşük şiddette olduğunu görmekteyiz. 12mm elektrot ile sentezi gerçekleştirilen numunenin ticari grafen ile kıyaslandığında ticari grafenin saflığına yakın olduğu görülmektedir. Bununla birlikte grafenin katman sayısını gösteren  $L_G / L_{2D}$  oranının 1,4 değerinden 1,31 değerine düştüğü görülmektedir. Bu değer katman sayısının sentezlediğimiz grafenin ticari grafene kıyas ile daha az katmanlı olduğunu göstermektedir.

Hesaplamalar sonucunda saflık derecesinin ticari grafene yaklaştığı görülmüştür. Ticari grafen ile en iyi sonuçların elde edildiği 12 mm elektrot deneyinin Raman spektroskopisi karşılaştırmalı olarak gösterilmektedir (şekil 52).



**Şekil 52.** Ticari grafenle 150 A akım değerinde 12mm elektrot çapında elde edilen grafenin Raman spektrumlarının karşılaştırılması

Grafikte de görüldüğü gibi sonuçlar ticari grafen ile örtüşmektedir.

Helyum + Azot ortamında yapılan sentez çalışmasında yüksek saflıkta, birkaç tabakalı grafen elde edildiği için yalnızca bu proses koşullarında sentezlenen grafen bor ile katkılanmıştır. Katkılama işlemi sonrasında Raman spektrumunda D bandının şiddetinin arttığı gözlemlenmiştir ve bu bulgu literatür ile uyumludur [47]. Grafen atomlarının arasına bağlanan bor atomları, D bandının G bandından daha yüksek şiddete sahip olmasını sağlamıştır. Yapılan hesaplamalar sonucunda;

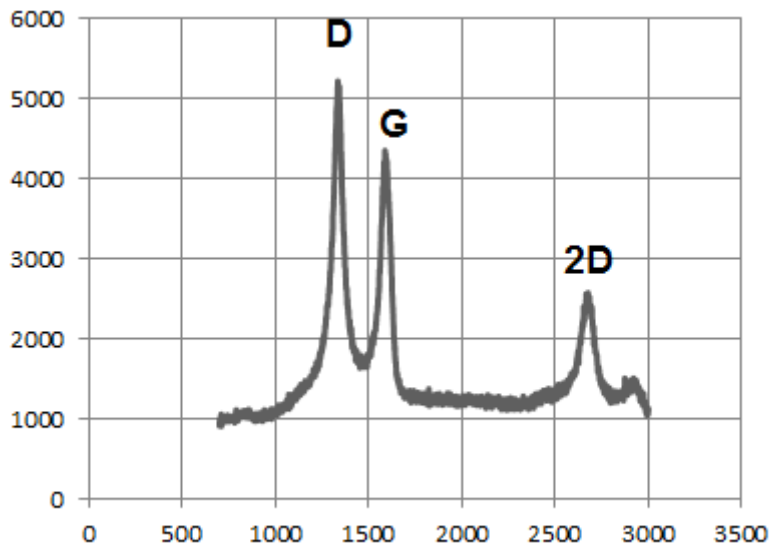
$$L_D / L_G = 1,18 \quad (4.11)$$

$$L_G / L_{2D} = 1,76 \quad (4.12)$$

Buradan grafenin saflık derecesinin bor doplanmasıyla birlikte azaldığı görülmektedir. Thirumal ve arkadaşları tarafından gerçekleştirilen çalışmada termal redüksiyon ile sentezlenen grafenin  $L_D / L_G$  oranı 0,92 iken bor doplanmış grafende bu oran 1,19 olarak raporlanmıştır. EAO sistemini kullanarak sentezlemiş olduğumuz grafenin  $L_D / L_G$  oranı 0,66 iken bor doplandıktan sonra bu oran 1,18 olarak hesaplanmıştır. Bor ve karbon atomlarının atomik yarıçapları birbirlerine yakın olup, bor atomunun latis içerisinde yer alan atomu gibi davrandığı düşünülmektedir. Atomik yarıçaplar arasındaki fark her ne kadar düşük olsa da, yer alan olarak yapıya giren bor latis içerisinde bir düzensizlik yaratmıştır. Bu düzensizlik

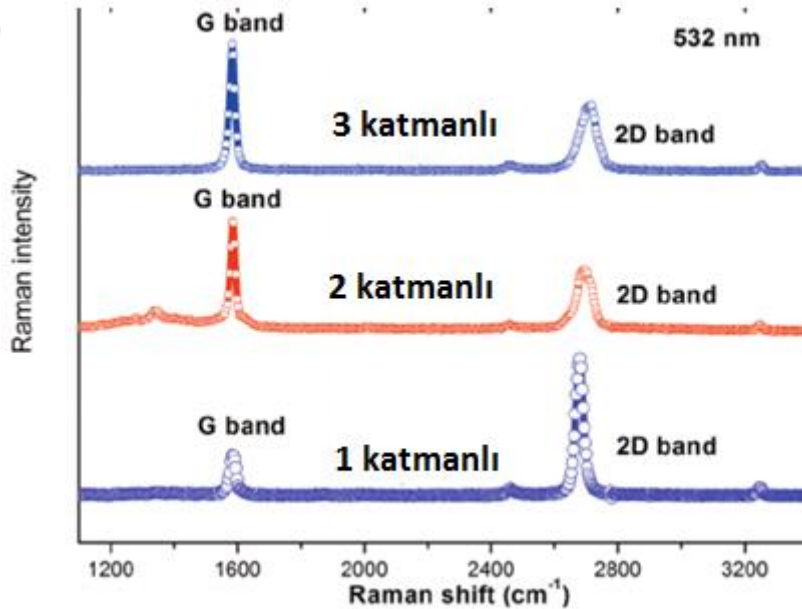


Raman spektroskopisinde D bandının şiddetinin artışına sebep olmuştur. Bor doplu grafenin Raman spektroskopisi verilmektedir (şekil 53).



Şekil 53. 150 A değerinde 12 mm elektrot çapında elde edilen bor katkılı grafenin Raman spektrumu

#### 4.4.2 Raman ölçümlerine göre katman analizi



Şekil 54. Grafenin katman sayısı ile Raman spektroskopisi arasındaki ilişki [50]

Literatürden elde edilen bilgiler ışığında 2D bandının G bandından yüksek pik vermesi grafenin tek katmanlı olduğunu göstermektedir (şekil 54). 2D bandının G bandından düşük kalması durumunda katman sayısı artmaya başlayacaktır. Çizelge 5'te Raman spektrum

analizi yapılan farklı deney gruplarına ait numunelerin saflık ( $L_D/L_G$ ) ve katman sayısı ( $L_G/L_{2D}$ ) analiz sonuçları verilmiştir.

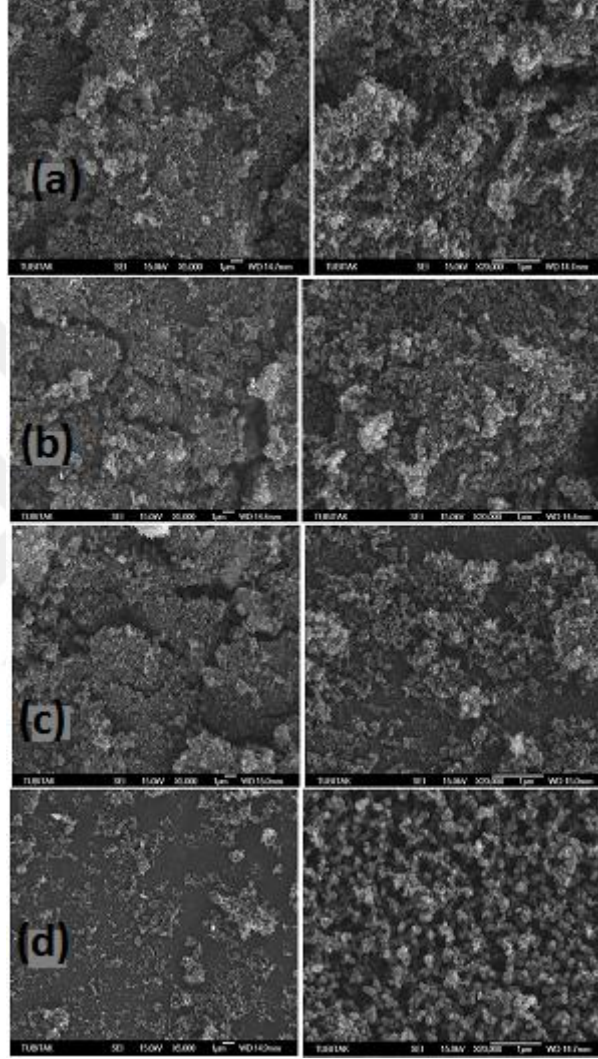
**Çizelge 5.** Ticari grafen ve EAO sisteminde gerçekleştirilen deneyler sonucu elde edilen grafen numunelerinin pik oranları

Deney grubu	$L_D / L_G$ oranı	$L_G / L_{2D}$ oranı
Ticari grafen	0,55	1,4
10 mm – 130 A - He	1,4	1,38
10 mm – 150 A - He	1,02	1,32
10 mm – 150 A – N <sub>2</sub>	1,11	1,2
12 mm – 150 A – N <sub>2</sub> + He	0,66	1,31
Bor katkılı grafen	1,18	1,76

Çizelge 5 incelendiğinde 10 mm elektrot çapı ile 130 A ve 150 A akım değerlerinde He ortamlarında gerçekleştirilen deneylerde grafenin saflığının iyileştirildiği ve katman sayısının da azaldığı gözlemlenmiştir. 10 mm elektrot çapı ve farklı atmosfer kullanılarak gerçekleştirilen sentezde numunenin saflığının kayda değer bir değişim göstermediği bununla birlikte katman sayısının azaldığı gözlenmektedir. 12 mm elektrot çapı ile gerçekleştirilen deneylerde kullanılan reaktörün yüksek akım değerinde (150 A) ısınma problemlerinden ve deney süresinin kısa tutulması durumunda kalınması sebepleri ile bu elektrot çapında farklı gaz ortamlarında deneyler gerçekleştirilememiştir. Literatürde  $L_G / L_{2D}$  oranının 0,25 değeri olması durumunda grafenin tek katmanlı olduğu ileri sürülmektedir. Bu oranının her 0,25'lik değerine karşılık bir katman sayısının arttığı ön görülmektedir [53]. Çalışmamızda  $L_G/L_{2D}$  oranı 1,2- 1,38 arasında değişmektedir. Ticari grafenin ise  $L_G/L_{2D}$  oranı 1,4'tür. Bu oranlar göz önüne alındığında hem ticari grafenin hem de sentezlemiş olduğumuz grafenlerin birkaç katmandan oluştuğu anlaşılmaktadır. Literatürdeki farklı çalışmalar ile kıyasladığımızda ise EAO sisteminde farklı elektrot çapları ve farklı ortamlarda gerçekleştirilen numune sentezlerinin  $L_G / L_{2D}$  oranları literatürde raporlanan 1,03 (3 katmanlı) değeri ile karşılaştırılabilir niteliktedir [51]. Saflığına yaklaştırmaya çalıştığımız ticari grafeni referans olarak aldığımızda ise, ticari grafene nazaran daha az katmanlı grafen elde ettiğimiz görülmektedir. 12 mm elektrot çapından elde edilen grafen partiküllerine bor doplanmıştır. Bor atomları karbon diziliminin arasına başarıyla yerleşmiş, D bandının şiddeti artmış,  $L_D / L_G$  oranı 0,66 değerinden 1,18 e yükselmiştir. Buradan doplanan borun grafenin saflık derecesini azalttığı görülmektedir.

#### 4.4.3 12 mm Elektrottan elde edilen numunelerin SEM incelemeleri

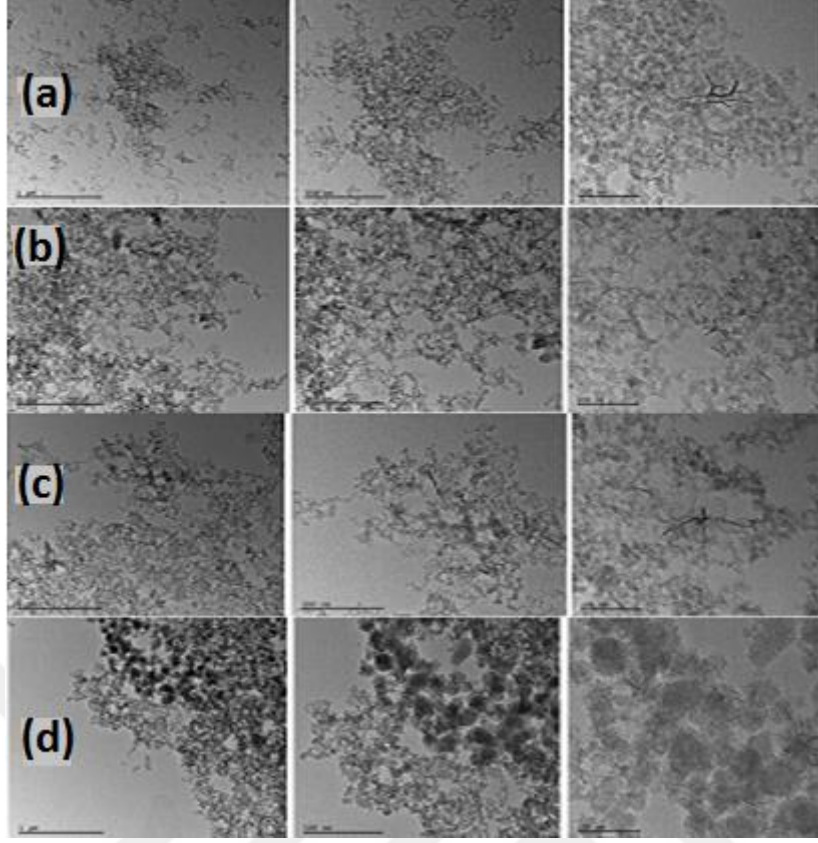
12 mm elektrottan gazsız ve farklı ortamlar (He, N<sub>2</sub>, He-N<sub>2</sub>) kullanılarak sentezlenen grafen numunelerin düşük ve yüksek büyütmedeki SEM incelemesi sonuçları sırası ile şekil 55 a,b,c ve d'de görülmektedir. 10 mm elektrot çapı ile sentezlenen numunelerin SEM görüntülerinde tartışıldığı gibi grafen plakalar topaklanma probleminden dolayı gözlemlenememiştir.



Şekil 55. 12 mm elektrottan gazsız ve farklı proses gazları altında elde edilen numunelerin SEM görüntüleri

#### 4.4.4 12 mm Elektrottan elde edilen numunelerin TEM incelemeleri

Gazsız ortam ve farklı gaz ortamlarında 12 mm elektrottan elde edilen grafen numunelerin düşük büyütmeden yüksek büyütme doğru Aydınlık Alan (Bright Field- BF) TEM incelemesi görüntüleri görülmektedir (şekil 56 a, b, c, d).



**Şekil 56.** 12 mm elektrottan gazsız ve farklı proses gazları altında elde edilen numunelerin farklı büyütmelelerdeki Aydınlık Alan Görüntüsü (Bright Field-BF) TEM görüntüleri

## 5. SONUÇ ve ÖNERİLER

Deneysel koşullar ve cihaz parametreleri (akım, elektrot boyutu, reaktörde kullanılan gaz tipi) E.A.O. sisteminde sentezlenen grafenin özelliklerini (saflık, katman sayısı, kristallik) etkilemektedir. Çalışmamızda tasarımı ve imalatı proje ekibi tarafından gerçekleştirilen EAO sisteminde farklı elektrot çapları ve gaz atmosferlerde grafen sentezi gerçekleştirilmiş ve sentezlenen grafenin özellikleri Raman spektroskopisi, SEM ve TEM teknikleri ile belirlenmeye çalışılmıştır. Aşağıda çalışma sonucu elde edilen genel sonuçlar verilmektedir.

1. Yapılan Raman, SEM ve TEM incelemeleri sonucunda, E.A.O. yöntemiyle grafen sentezinin başarılı olduğu görülmüştür. Raman spektrumunda grafene özgü olan 2D piki  $2700 \text{ cm}^{-1}$  frekansı dolaylarında görülmüştür. Ticari grafen de kıyaslama amacıyla incelemeye tabi tutulmuştur. Bu incelemeler sonucunda; grafenin saflığı konusunda bilgi veren  $L_D / L_G$  oranı 0,55 bulunmuştur. Katman sayısı konusunda fikir edindiğimiz  $L_G / L_{2D}$  oranı ise ticari grafende 1,4 olarak belirlenmiştir. Bu oran azaldıkça katman sayısı da azalmaktadır. Çalışmalarımız sonucunda 12 mm çaptaki grafit elektrottan He ve  $N_2$  gaz ortamında elde edilen grafende  $L_D / L_G$  oranı 0,66 olarak bulunurken,  $L_G / L_{2D}$  oranı ise 1,31 olarak bulunmuştur. Buradan saflık olarak ticari grafene yakın, katman olarak ise daha az katmanlı grafen elde ettiğimiz görülmektedir.
2. Hem akım hem de elektrot çapının artırılması sentezlenen numunelerin saflık derecesini arttırmıştır. Akımın artışı E.A.O. reaktöründe akımın sistem içerisindeki elektron yoğunluğunu artırarak katoda zarar vermeden sentezin gerçekleşmesini sağlamaktadır [43].
3. Reaktör içerisine gönderilen gazlar da grafenin saflığını ve katman sayısını etkilemiştir. EAO'da karbon esaslı nanomalzemelerin sentezlenmesinde asal gazların varlığı karbon buharı için ani soğutucu (quencher) etki göstererek karbon nanomalzemelerin çekirdeklenmesini ve büyümesini teşvik etmektedir [52]. Katılışmada, soğutma hızı ile nihai ürünün kristalleşme eğilimi kontrol edilebilmektedir. Benzer yaklaşım ile E.A.O. sistemine beslenen asal gazın ani soğutma etkisi ile grafen tabakalarının üst üste yığılmalarının engellendiği öngörülmektedir.
4. 10 mm elektrot çapı ile 130 A ve 150 A akım değerlerinde He ortamlarında gerçekleştirilen deneylerde grafenin saflığının iyileştirildiği ve katman sayısının da azaldığı gözlemlenmiştir. 10 mm elektrot çapı ve farklı atmosfer kullanılarak gerçekleştirilen

sentezde numunenin saflığının kayda değer bir değişim göstermediği bununla birlikte katman sayısının azaldığı tespit edilmiştir.

5. 12 mm elektrot çapı ile gerçekleştirilen deneylerde kullanılan reaktörün yüksek akım değerinde (150 A) ısınma problemlerinden ve deney süresinin kısa tutulması durumunda kalınması sebepleri ile bu elektrot çapında farklı gaz ortamlarında deneyler gerçekleştirilememiştir. 12 mm elektrot çapında He + N<sub>2</sub> ortamında gerçekleştirilen grafen sentezi saflık ve katman sayısı açısından Tablo 5'te belirtilen tüm deney grupları arasında en iyi sonucu veren grup olmuştur. 12 mm elektrot ile sentezi gerçekleştirilen numunenin ticari grafen ile kıyaslandığında ticari grafenin saflığına yakın olduğu görülmektedir. Bununla birlikte grafenin katman sayısını gösteren  $L_G / L_{2D}$  oranının 1,4 değerinden 1,31 değerine düştüğü görülmektedir. Bu değer katman sayısı açısından sentezlediğimiz grafenin ticari grafene kıyas ile daha az katmanlı olduğunu göstermektedir.
6. 12 mm elektrot çapı ile gerçekleştirilen deneyler sonucunda elde edilen grafene bor doplanmıştır. Yapılan doplama işlemi sonucunda  $L_D / L_G$  oranının 0,66 değerinden 1,18 değerine yükseldiği görülmüştür. Bu değer bor atomlarının karbon atomlarının arasına başarıyla yerleştiğini ve D bandının şiddetinin artışının literatür ile uyumlu olduğunu göstermektedir. Ayrıca  $L_G / L_{2D}$  oranı da 1,31 değerinden 1,76 değerine yükselmiştir.
7. Çalışmamızda sentezlenen tüm grafen numunelerin SEM görüntülerinde topaklanma probleminden dolayı grafen plakaları gözlemlenememiştir. Bununla birlikte sentezlenen tüm numunelerin TEM görüntülerinde grafene özgü buruşuk görüntü yüksek büyütmelelerde tespit edilmiştir.

## 6.KAYNAKLAR

- [1] Novoselov K. S., “Nobel Lecture: Graphene: Materials in the Flatland,” *Rev. Mod. Phys.*, 2011, vol. 83, no. 3, pp. 837–849.
- [2] Novoselov K. S. *et al.*, “Two-dimensional gas of massless Dirac fermions in graphene,” *Nature*, 2005, vol. 438, no. 7065, pp. 197–200.
- [3] Boehm H. P., Setton R., and Stumpp E., “Nomenclature and terminology of graphite intercalation compounds (IUPAC Recommendations 1994),” *Pure Appl. Chem.*, 1994, vol. 66, no. 9, pp. 1893–1901.
- [4] Arseven M., *Polikristalin Bakır Folyo Üzerinde Grafen Sentezi*, 2011, Ankara: Hacettepe Üniversitesi.
- [5] Edwards R. S. and Coleman K. S., “Graphene synthesis: relationship to applications,” *Nanoscale*, 2013, vol. 5, no. 1, pp. 38–51.
- [6] Wang G., Wang B., Park J., Wang Y., Sun B., and Yao J., “Highly efficient and large-scale synthesis of graphene by electrolytic exfoliation,” *Carbon N. Y.*, 2009, vol. 47, no. 14, pp. 3242–3246.
- [7] Su C. Y., Lu A. Y., Xu Y., Chen F. R., Khlobystov A. N., and Ji L. J., “High-quality thin graphene films from fast electrochemical exfoliation,” *ACS Nano*, 2011, vol. 5, no. 3, pp. 2332–2339.
- [8] Li X. *et al.*, “Highly conducting graphene sheets and Langmuir-Blodgett films,” *Nat. Nanotechnol.*, 2008, vol. 3, no. 9, pp. 538–42.
- [9] Hung M. T., Choi O., Ju Y. S., and Hahn H. T., “Heat conduction in graphite-nanoplatelet-reinforced polymer nanocomposites,” *Appl. Phys. Lett.*, 2006, vol. 89, no. 2,
- [10] Segal M., “Selling graphene by the ton,” *Nat. Nanotechnol.*, 2009, vol. 4, no. 10, pp. 612–614.
- [11] Khan U., O' Neill A., Lotya M., De S., and Coleman J. N., “High-concentration solvent exfoliation of graphene,” *Small*, 2010, vol. 6, no. 7, pp. 864–871.
- [12] Gao W., “The chemistry of graphene oxide,” in *Graphene Oxide: Reduction Recipes, Spectroscopy, and Applications*, 2015, pp. 61–95.
- [13] Guo T., Nikolaev P., Thess A., Colbert D. T., and Smalley R. E., “Catalytic growth of single-walled nanotubes by laser vaporization,” *Chem. Phys. Lett.*, 1995, vol. 243, no. 1–2, pp. 49–54.
- [14] Thess A. *et al.*, “Crystalline Ropes of Metallic Carbon Nanotubes,” *Science (80-. )*, 1996, vol. 273, no. 5274, pp. 483–487.
- [15] Koysnkin D. V. *et al.*, “Longitudinal unzipping of carbon nanotubes to form graphene nanoribbons,” *Nature*, 2009, vol. 458, no. 7240, pp. 872–876.
- [16] Gümüş F., *Farklı Destek ve Katalizör Malzemeleri ile Tek Duvarlı Karbon Nanotüp*

Sentezi, 2013, İstanbul: İstanbul Teknik Üniversitesi.

- [17] Coraux J., N' Diaye A. T., C. Busse, and T. Michely, "Structural coherency of graphene on Ir(111)," *Nano Lett.*, 2008, vol. 8, no. 2, pp. 565–570.
- [18] Aristov V. Y. *et al.*, "Graphene synthesis on cubic SiC/Si wafers. Perspectives for mass production of graphene-based electronic devices," *Nano Lett.*, 2010, vol. 10, no. 3, pp. 992–995.
- [19] Wintterlin J. and Bocquet M. L., "Graphene on metal surfaces," *Surf. Sci.*, 2009, vol. 603, no. 10–12, pp. 1841–1852.
- [20] Batzill M., "The surface science of graphene: Metal interfaces, CVD synthesis, nanoribbons, chemical modifications, and defects," *Surf. Sci. Rep.*, 2012, vol. 67, no. 3–4, pp. 83–115.
- [21] Charinpanitkul T., Tanthapanichakoon W., and Sano N., "Carbon nanostructures synthesized by arc discharge between carbon and iron electrodes in liquid nitrogen," *Curr. Appl. Phys.*, 2009, vol. 9, no. 3, pp. 629–632.
- [22] Mutaf-Yardimci O., Saveliev A. V., Fridman A. a., and Kennedy L. a., "Thermal and nonthermal regimes of gliding arc discharge in air flow," *J. Appl. Phys.*, 2000, vol. 87, no. 4, p. 1632.
- [23] Fridman A., Chirokov A., and Gutsol A., "Non-thermal atmospheric pressure discharges," *J. Phys. D. Appl. Phys.*, 2005, vol. 38, no. 2, p. R1.
- [24] Czernichowski A., "Electrically assisted conversion of natural gas to syngas," *Karbo-Energochem.-Ekol.*, 1998, vol. 43, no. Copyright (C) 2012 American Chemical Society (ACS). All Rights Reserved., pp. 359–369.
- [25] Cadek M. *et al.*, "Optimisation of the arc-discharge production of multi-walled carbon nanotubes," *Carbon N. Y.*, 2002, vol. 40, no. 6, pp. 923–928.
- [26] Louchev O. a., Kanda H., Rosén A., and Bolton K., "Thermal physics in carbon nanotube growth kinetics," *J. Chem. Phys.*, 2004, vol. 121, no. 1, pp. 446–56.
- [27] Lie L., Bin W., Chi Y., and Chengkang W., "Characteristics of Gliding Arc Discharge Plasma," *Plasma Sci. Technol.*, 2007, vol. 8, no. 6, pp. 653–655.
- [28] Yanik B., *Ark Oluşturma Yöntemiyle Alüminyum Nano Partiküllerin Sentezlenmesi ve Karakterizasyonu*, 2011, İstanbul: Yıldız Teknik Üniversitesi.
- [29] Eliasson B. and Kogelschatz U., "Nonequilibrium Volume Plasma Chemical Processing," *IEEE Trans. Plasma Sci.*, 1991, vol. 19, no. 6, pp. 1063–1077.
- [30] Keidar M., Shashurin A., Volotskova O., Raitses Y., and Beilis I. I., "Mechanism of carbon nanostructure synthesis in arc plasma," in *Physics of Plasmas*, 2010, vol. 17, no. 5.
- [31] "İp Şeklinde Dengesiz Ark Oluşumu." NOAA Photo Library, 2016.
- [32] Group N. P., "1993 Nature Publishing Group," *Group*, 1993, vol. 365, no. 6453, pp. 59–62.



- [33] Arora N. and Sharma N. N., “Arc discharge synthesis of carbon nanotubes: Comprehensive review,” *Diam. Relat. Mater.*, 2014, vol. 50, pp. 135–150.
- [34] Hirata Y., Fukushima M., Sano T., Ozaki K., and Ohji T., “Micro-arc discharge phenomena,” *Vacuum*, 2000, vol. 59, no. 1, pp. 142–151.
- [35] Gamaly E. G. and Ebbesen T. W., “Mechanism of carbon nanotube formation in the arc discharge,” *Phys. Rev. B*, 1995, vol. 52, no. 3, pp. 2083–2089.
- [36] de Heer W. a., “Liquid Carbon, Carbon-Glass Beads, and the Crystallization of Carbon Nanotubes,” *Science (80-. )*, 2005, vol. 307, no. 5711, pp. 907–910.
- [37] Harris P. J. F., Tsang S. C., Claridge J. B., and Green M. L. H., “High-resolution electron microscopy studies of a microporous carbon produced by arc-evaporation,” *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 1994, vol. 90, no. 18, p. 2799.
- [38] Chen Y. *et al.*, “Mass-production of highly-crystalline few-layer graphene sheets by arc discharge in various H<sub>2</sub>-inert gas mixtures,” *Chem. Phys. Lett.*, 2012, vol. 538, pp. 72–76.
- [39] Li N., Wang Z., Zhao K., Shi Z., Gu Z., and Xu S., “Large scale synthesis of N-doped multi-layered graphene sheets by simple arc-discharge method,” *Carbon N. Y.*, 2010, vol. 48, no. 1, pp. 255–259.
- [40] Subrahmanyam K. S., Pnachakarla L. S., Govindaraj A., and Rao C. N. R., “Simple method of preparing graphene flakes by an arc-discharge method,” *J. Phys. Chem. C*, 2009, vol. 113, no. 11, pp. 4257–4259.
- [41] Ando Y. and Iijima S., “Preparation of carbon nanotubes by arc-discharge evaporation,” *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1993, vol. 32, no. 1 A, pp. L107–L109.
- [42] Fedotov P. S., Vanifatova N. G., Shkinev V. M., and Spivakov B. Y., “Fractionation and characterization of nano- and microparticles in liquid media,” *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2011, vol. 400, no. 6, pp. 1787–1804.
- [43] Shen B., Ding J., Yan X., Feng W., Li J., and Xue Q., “Influence of different buffer gases on synthesis of few-layered graphene by arc discharge method,” *Appl. Surf. Sci.*, 2012, vol. 258, no. 10, pp. 4523–4531.
- [44] Wu Y. *et al.*, “In situ synthesis of graphene/single-walled carbon nanotube hybrid material by arc-discharge and its application in supercapacitors,” *Nano Energy*, 2012, vol. 1, no. 6, pp. 820–827.
- [45] Shen B. S., Chen J. T., Yan X. B., and Xue Q. J., “Synthesis of fluorine-doped multi-layered graphene sheets by arc-discharge,” *Rsc Adv.*, 2012, vol. 2, no. 17, pp. 6761–6764.
- [46] Dey S., Govindaraj A., Biswas K., and Rao C. N. R., “Luminescence properties of boron and nitrogen doped graphene quantum dots prepared from arc-discharge-generated doped graphene samples,” *Chem. Phys. Lett.*, 2014, vol. 595–596, pp. 203–208.
- [47] Thirumal V., Pandurangan A., Jayavel R., and Ilangovan R., “Synthesis and characterization of boron doped graphene nanosheets for supercapacitor applications,”

- Synth. Met.*, 2016, vol. 220, pp. 524–532.
- [48] Xue Y. *et al.*, “Three-dimensional B,N-doped graphene foam as a metal-free catalyst for oxygen reduction reaction,” *Phys. Chem. Chem. Phys. Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2013, vol. 15, pp. 12220–12226.
- [49] Ni Z., Wang Y., Yu T., and Shen Z., “Raman spectroscopy and imaging of graphene,” *Nano Res.*, 2008, vol. 1, no. 4, pp. 273–291.
- [50] Liu Y., Goolaup S., Murapaka C., Lew W. S., and Wong S. K., “Effect of magnetic field on the electronic transport in trilayer graphene,” *ACS Nano*, 2010, vol. 4, no. 12, pp. 7087–7092.
- [51] Wu Y. *et al.*, “Efficient and large-scale synthesis of few-layered graphene using an arc-discharge method and conductivity studies of the resulting films,” *Nano Res.*, 2010, vol. 3, no. 9, pp. 661–669.
- [52] Wang X. K. *et al.*, “The effect of hydrogen on the formation of carbon nanotubes and fullerenes,” *J. Mol. Recognit.*, 1995, vol. 10, p. 1977.
- [53] Ferrari, A. C. *et al.*, “Raman spectrum of graphene and graphene layers,” *Phys. Rev. Lett.*, 2006, vol. 97, no. 18.

## **KİŞİSEL BİLGİLER**

**Adı SOYADI** : Uğur ÇOTUL  
**Doğum Tarihi ve Yeri** : 07/05/1989 - Erzurum  
**Yabancı Dili** : İngilizce  
**E-posta** : ugurcotul89@gmail.com

## **ÖĞRENİM DURUMU**

<b><u>Derece</u></b>	<b><u>Alan</u></b>	<b><u>Üniversite adı</u></b>	<b><u>Mezuniyet yılı</u></b>
<b><u>Lisans</u></b>	Makine Mühendisliği	Cumhuriyet Üniversitesi	2012

## **İŞ TECRÜBESİ**

<b><u>Yıl</u></b>	<b><u>Firma/Kurum</u></b>	<b><u>Görevi</u></b>
2017 - ...	Türk Standardları Enstitüsü	Dış İnceleme Uzmanı
2015 – 2017	Bursa Teknik Üniversitesi	TÜBİTAK Proje Asistanı
2014 – 2015	A.S.C. Elektrik Motorları	Satış Mühendisi
2013 – 2014	Türk Silahlı Kuvvetleri	Asteğmen
2012 – 2013	R.M.K Mekatronik	Satış Mühendisi

## **BİLİMSEL ÇALIŞMALARI**

### ▪ **Makale**

1.U.Cotul, E.D.Sam Parmak, C.Kaykilarli, O.Saray, O.Colak Cakir, D.Uzunsoy, “Development of High Purity Graphene Synthesis by Electric Arc-Discharge Technique, ”*Acta Physica Polonica A*, (Bildirim Aşamasında)

### ▪ **Bildiri**

1. Processing and Characterisation of Few layer Graphene Sheets by Electric Arc Discharge (Sözlü Bildiri-13th International Conference on Nanosciences and Nano Technologies-GREECE)

### ▪ **Projede görev alma**

1.Yüksek Saflıkta Birkaç Tabakalı Grafenin Elektrik Ark Yöntemiyle Sentezlenmesi ve Karakterizasyonu – TÜBİTAK Projesi

