

**SIVI FAZDA GRAFEN ÜRETİMİNDE
ÇALIŞMA KOŞULLARININ GRAFEN
VERİMİNE ETKİSİNİN
İNCELENMESİ**
Yüksek Lisans Tezi
Mustafa EROĞLU
Eskişehir 2019

**SIVI FAZDA GRAFEN ÜRETİMİNDE
ÇALIŞMA KOŞULLARININ GRAFEN VERİMİNE ETKİSİNİN
İNCELENMESİ**

Mustafa EROĞLU

YÜKSEK LİSANS TEZİ
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı
Danışman: Doç. Dr. Esin APAYDIN VAROL

Eskişehir
Eskişehir Teknik Üniversitesi
Lisansüstü Eğitim Enstitüsü
Temmuz 2019

Bu tez çalışması BAP Komisyonunca kabul edilen 1709F517 no.lu proje kapsamında desteklenmiştir.

JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI

Mustafa EROĞLU'nun "Sıvı Fazda Grafen Üretiminde Çalışma Koşullarının Grafen Verimine Etkisinin İncelenmesi" başlıklı tezi 17/07/2019 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından değerlendirilerek "Eskişehir Teknik Üniversitesi Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliği"nin ilgili maddeleri uyarınca, Kimya Mühendisliği Anabilim dalında Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri

Unvanı Adı Soyadı

Üye (Tez Danışmanı)

: Doç. Dr. Esin VAROL

Üye

: Prof. Dr. Nurgül ÖZBAY

Üye

: Doç. Dr. Erhan AYAS

İmza



Prof. Dr. Murat TANIŞLI
Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Müdürü

ÖZET

SIVI FAZDA GRAFEN ÜRETİMİNDE ÇALIŞMA KOŞULLARININ GRAFEN VERİMİNE ETKİSİNİN İNCELENMESİ

Mustafa EROĞLU

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Eskişehir Teknik Üniversitesi, Lisansüstü Eğitim Enstitüsü, Temmuz 2019

Danışman: Doç. Dr. Esin VAROL

Son yıllarda grafen ve grafen bazlı malzemeler nanoteknoloji alanında büyük ilgi çekmektedir. Ancak, grafenin yığın üretiminde basit ve uygun maliyetli yöntemlerin sınırlı olması, birçok teknolojik uygulamada yaygın kullanımını kısıtlamaktadır.

Bu çalışmada, grafitin elektrokimyasal ayrıştırılması ile çok katmanlı grafen tabakaların üretimi için basit ve etkili bir yaklaşım ortaya konmuştur. Elektrolit çözelti tipi ve derişiminin elektrokimyasal eksfoliasyon ve sonikasyon ile yüksek verimde çok tabakalı grafen sentezi üzerindeki etkisi incelenmiştir. Elektrokimyasal eksfoliasyonda 0,05, 0,1, 0,5 ve 1 M olmak üzere dört farklı derişimde hazırlanan HCl, H₂SO₄ ve NaOH çözeltileri kullanılmış olup, 1M H₂SO₄ çözeltisi varlığında 0,011 mg/ml ile en yüksek grafen derişimine ulaşılmıştır. Karakterizasyon için parçacık boyut dağılımı, FT-IR, XRD, Raman, TEM, SEM ve TGA analizleri yapılmıştır. Elde edilen çok katmanlı grafen epoksi bazlı yaş boyaya farklı oranlarda karıştırılarak, grafenin kaplamada korozyon direncine olan etkileri ASTM B117 standartlarına göre değerlendirilmiştir.

Sonuç olarak; sıvı fazda grafen eldesinde kısa süreli elektrokimyasal eksfoliasyon sonrasında uygulanan sonikasyon yöntemiyle uygun koşullarda çalışıldığında, göreceli olarak yüksek dönüşümde birkaç ya da çok katmanlı grafen elde edilebileceği belirlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Grafit, Elektrokimyasal eksfoliasyon, Elektrolit derişimi, Çok katmanlı grafen, Karakterizasyon

ABSTRACT

INVESTIGATION OF THE EFFECTS OF OPERATING CONDITIONS ON LIQUID PHASE GRAPHENE PRODUCTION

Mustafa EROĞLU

Programme in Chemical Engineering

Eskisehir Technical University, Institute of Graduate Programs, July 2019

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Esin VAROL

In recent years, graphene and graphene-based materials have shown great promise in the field of nanotechnology. However, the limited use of simple and cost-effective methods in mass production of graphene limits its widespread use in many technological applications.

In this study, a simple and effective approach for the production of multilayer graphene sheets by electrochemical exfoliation of graphite has been demonstrated. The effect of electrolyte solution type and concentration on electrochemical exfoliation and sonication, and high yield multilayer graphene synthesis was investigated. In electrochemical exfoliation, HCl, H₂SO₄ and NaOH solutions prepared in four different concentrations as 0,05, 0,1, 0,5 and 1 M and the highest graphene concentration of 0,011 mg/ml was obtained when 1 M H₂SO₄ used. Particle size distribution, FT-IR, XRD, Raman, TEM, SEM and TGA analyzes were performed for characterization. The multilayer graphene flake was mixed with epoxy paints in different ratios, and the effect of graphene on corrosion resistance was evaluated according to ASTM B117 standards.

As a result, for liquid-phase graphene production via electrochemical exfoliation followed by sonication, it is determined that a few-layer or multilayer graphene can be obtained in a relatively high conversion under proper conditions.

Keywords: Graphite, Electrochemical exfoliation, Electrolyte concentration, Multilayer graphene, Characterization

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans tezimin en başından en sonuna kadar beni yönlendiren, her konuda ilgisini ve desteğini gördüğüm, bilgi ve tecrübelerini benimle paylaşan çok değerli danışmanım ve hocam Doç. Dr. Esin VAROL' a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Laboratuvar çalışmalarımnda yardımlarını benden esirgemeyen ve fikirlerinden yararlandığım, deneyimleri ile bana destek olan sayın hocalarım Dr. Öğr. Üyesi Murat KILIÇ ve Dr. Öğr. Üyesi Gamzenur ÖZSİN'e teşekkürlerimi sunarım.

Yüksek lisansım boyunca bana her zaman moral veren, motivasyonumu yükselten sevgili arkadaşlarım Sena AĞCA, Özge Lale ŞAR ve Ahmet BİÇER'e laboratuvar çalışma arkadaşlarım, Aygül YURTAY, Emine Gözde VURAL, Nilperi UYSAL, Büşra AYGÜN ve Atakan KOÇANALI'na teşekkürlerimi sunarım.

Yüksek lisans tezimin farklı noktalarında yardımlarını benden esirgemedikleri ve çalışmalarına destek oldukları için Eskişehir Teknik Üniversitesi'nde Elektrik-Elektronik Mühendisliği bölümünde çalışma laboratuvarı sorumlusu Metin ÇAM'a, firmalarında çalışma yapmama izin veren ESKİM Eskişehir Kimya Sanayi ve Ticaret Anonim Şirketi'nden İrem Ünver'e, Uzman Kaplama San. ve Tic. Ltd. Şti.'nden Ahmet CAN ve Muhammed KILIÇ'a teşekkürlerimi sunarım.

Yaşamım boyunca maddi manevi her konuda arkamda olan, özveri ve anlayışları ile büyük emeklerinin geçtiği, çocukları olmaktan gurur duyduğum, hayattaki en büyük şanslarım annem, babam, kardeşim ve babaanneme teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarım süresince katkıda bulunan herkese sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Mustafa EROĞLU

Temmuz-2019

17/07/2019

ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANNAMESİ

Bu tezin bana ait, özgün bir çalışma olduğunu; çalışmamın hazırlık, veri toplama, analiz ve bilgilerin sunumu olmak üzere tüm aşamalarında bilimsel etik ilke ve kurallara uygun davrandığımı; bu çalışma kapsamında elde edilen tüm veri ve bilgiler için kaynak gösterdiğimi ve bu kaynaklara kaynakçada yer verdiğimi; bu çalışmanın Anadolu Üniversitesi tarafından kullanılan “bilimsel intihal tespit programı”yla tarandığını ve hiçbir şekilde “intihal içermediğini” beyan ederim. Herhangi bir zamanda, çalışmamla ilgili yaptığım bu beyana aykırı bir durumun saptanması durumunda, ortaya çıkacak tüm ahlaki ve hukuki sonuçları kabul ettiğimi bildiririm.

Mustafa EROĞLU



İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	iii
ABSTRACT	iv
TEŞEKKÜR	v
ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANNAMESİ.....	vi
İÇİNDEKİLER.....	vii
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	x
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	xi
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ.....	xiii
1. GİRİŞ.....	1
2. GRAFEN	3
2.1. Grafenin Özellikleri	5
2.1.1. Mekanik özellikleri.....	5
2.1.2. Elektriksel özellikleri	6
2.1.3. Optik özellikleri	7
2.1.4. Termal özellikleri	7
2.2. Grafen Üretim Yöntemleri	9
2.2.1. Aşağıdan yukarı yöntemi.....	13
2.2.1.1. Grafenin silisyum karbür (SiC) üzerinde büyütülmesi.....	13
2.2.1.2. Grafenin kimyasal buhar biriktirme (CVD) yöntemi ile üretilmesi....	14
2.2.2. Yukarıdan aşağıya yöntemi.....	15
2.2.2.1. Mikro mekanik ayrıştırma ile grafen eldesi.....	15
2.2.2.2. Grafitin interkalasyonu ile grafen eldesi.....	16
2.2.2.3. Grafite oksitlenmiş grafitin oksitlenmesi ile grafen eldesi.....	17
2.2.2.4. Elektrokimyasal yöntem ile grafen eldesi.....	19
2.3. Grafen Kullanım Alanları	22
3. LİTERATÜR ÇALIŞMASI.....	25

4. GRAFEN KARAKTERİZASYONUNDA KULLANILAN YÖNTEMLER	31
4.1. Ultraviyole ve Görünür Bölge (UV-VIS) Spektrofotometresi.....	31
4.2. Parçacık Boyut Dağılımı.....	31
4.3. Fourier Dönüşümlü Kızıl Ötesi Spektroskopisi (FT-IR).....	32
4.4. Raman Spektroskopisi.....	33
4.5. X-Işını Difraktometresi (XRD)	33
4.6. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)	34
4.7. Geçirimli Elektron Mikroskobu (TEM).....	35
4.8. Termogravimetrik Analiz (TGA)	35
4.9. Yüzey Alanı Belirlenmesi	36
5. DENEYSEL YÖNTEMLER	37
5.1. Çalışmada Kullanılan Malzemeler	37
5.2. Elektrokimyasal Eksfoliasyon ve Ultrasonikasyon ile Çok Tabakalı Grafen Eldesi	37
5.3. Elektrokimyasal Eksfoliasyon.....	41
5.4. Sonikasyon İşlemi.....	42
5.5. Elde Edilen Çok Katmanlı Grafenlerin Boyada Kullanımı	42
5.5.1. Grafen/boya karışımının hazırlanması, kaplanması ve kürlenmesi.....	42
5.6. Elde Edilen Ürünlerin Karakterizasyonları	44
5.6.1. Ultraviyole - görünür bölge (UV-VIS) spektrofotometresi.....	44
5.6.2. Parçacık boyut dağılımı	44
5.6.3. Fourier dönüşümlü kızılötesi ışın (FT-IR) spektroskopisi	44
5.6.4. Raman spektroskopisi.....	44
5.6.5. X-ışını difraksiyonu (XRD)	44
5.6.6. Taramalı elektron mikroskobu (SEM).....	45
5.6.7. Geçirimli elektron mikroskobu (TEM).....	45

5.6.8. Termogravimetrik analiz (TGA)	45
5.6.9. Yüzey alanı belirlenmesi	45
5.7. Boya/Grafen Kaplı Alüminyum Plakalara Uygulanan Testler	46
5.7.1. Tuz testi	46
5.7.2. Nem direnci testi.....	46
5.7.3. Bakırla hızlandırılmış tuz püskürtme (CASS) testi.....	47
6. BULGULAR VE TARTIŞMA	48
6.1. Ultraviyole ve Görünür Bölge (UV-VIS) Spektrofotometresi.....	48
6.2. Karakterizasyon	51
6.2.1. Parçacık boyut dağılımı	51
6.2.2. Fourier dönüşümlü kızıl ötesi spektroskopisi (FT-IR)	53
6.2.3. Raman spektroskopisi.....	55
6.2.4. X-ışını difraksiyonu (XRD)	57
6.2.5. Taramalı elektron mikroskobu (SEM).....	58
6.2.6. Geçirimli elektron mikroskobu (TEM)	59
6.2.7 Termogravimetrik analiz (TGA)	61
6.2.8. Yüzey alanı belirlenmesi	62
6.3. Grafen Katkılı Boya Kaplama Testleri	63
6.3.1. Tuz testi	65
6.3.2. Nem direnci testi.....	66
6.3.3. Bakırla hızlandırılmış tuz püskürtme (CASS) testi	67
7. SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	69
KAYNAKÇA.....	71
EKLER	
EK-1. Çok katmanlı grafen parçacık boyut dağılımı analiz sonuçları	
ÖZGEÇMİŞ	

ÇİZELGELER DİZİNİ

Sayfa

Çizelge 2.1. Çeşitli dolgu maddeleri ile geliştirilmiş malzemelerin ısı iletim özellikleri.	8
Çizelge 2.2. Bazı grafen üreticilerinin grafen üretim yöntemleri ve grafen kullanım alanları.....	11
Çizelge 3.1. Elektrokimyasal eksfoliasyon yöntemi ile grafen elde edilmesi konusunda yapılan çalışmaların karşılaştırılması.....	30
Çizelge 5.1. Elektrokimyasal eksfoliasyon çalışma koşulları.....	41
Çizelge 6.1. FT-IR spektrumlarında görülen titreşim bantları.....	53
Çizelge 6.2. Grafit ve grafen örnekleri için olası FT-IR titreşim bantları.....	53
Çizelge 6.3. Çeşitli işlenmiş alüminyum alaşımların mukavemet aralıkları.....	64
Çizelge 6.4. Yaş boya/ grafen katkılı plakalar test sonuçları.....	68
Çizelge 6.5. Toz boya/ grafen katkılı plakalar test sonuçları.....	68

ŞEKİLLER DİZİNİ

	<u>Sayfa</u>
Şekil 1.1. Farklı karbon allotroplarının kristal yapıları.....	3
Şekil 2.1. Grafen konusunda yapılmış çalışmalar.....	4
Şekil 2.2. Farklı disiplinlerde grafen konusunda yapılan araştırmaların dağılımı.....	4
Şekil 2.3. Grafen simülasyon modelleri.....	6
Şekil 2.4. Grafenin örgü yapısı.....	6
Şekil 2.5. Grafen üretim yöntemlerinin kalite ve maliyet ilişkisi.....	9
Şekil 2.6. Grafen sentezi için aşağıdan yukarıya ve yukarıdan aşağıya yaklaşımların şematik gösterimi.....	13
Şekil 2.7. Enerji yüklü ışın demeti altında SiC (0001) yüzeyindeki yüksek kaliteli grafen büyümesi.....	14
Şekil 2.8. Metandan grafen sentezi için CVD yönteminin şematik gösterimi.....	15
Şekil 2.9. Grafitten ‘Scotch-tape’ yöntemi ile grafen sentezi.....	16
Şekil 2.10. Grafitten interkalasyon ile grafen eldesi.....	17
Şekil 2.11. Grafitten oksidasyon ve indirgeme basamakları ile grafen eldesi.....	18
Şekil 2.12. Elektrokimyasal eksfoliasyonda kullanılan deney düzeneği.....	20
Şekil 2.13. Elektrokimyasal eksfoliasyon mekanizması.....	20
Şekil 5.1. Elektrokimyasal eksfoliasyon ve ultrasonikasyon ile çok katmanlı grafen eldesi.....	39
Şekil 5.2. Elektroliz işlemlerinde kullanılan güç kaynağı.....	40
Şekil 5.3. Pt ve karbon çubuğun deney düzeneğine yerleştirilmesi.....	41
Şekil 5.4. Grafen/Boya karışımının hazırlanma basamakları.....	43
Şekil 5.5. Grafen/boya kaplı plakaların tuz testi kabini için hazırlanması.....	46
Şekil 6.1. Elektrolit çözelti derişiminin elektrokimyasal eksfoliasyona etkisi.....	48
Şekil 6.2. Elektrolit çözelti derişiminin elektrokimyasal eksfoliasyonda dönüşüme etkisi.....	49
Şekil 6.3. Yıkama işlemi ve sonikasyon sonrasında hesaplanan derişim değerleri.....	50
Şekil 6.4. Elektrokimyasal eksfoliasyon sonrası ayrılmış grafit tabakalarının ortalama parçacık boyutu.....	51
Şekil 6.5. Ortalama parçacık boyutunun değişimi.....	52
Şekil 6.6. Saf grafit çubuk FT-IR spektrumu.....	54
Şekil 6.7. Çok katmanlı grafen FT-IR spektrumu.....	54

Sayfa

Şekil 6.8. Saf grafit çubuk ve çok katmanlı grafen FT-IR spektrumları.....	54
Şekil 6.9. Saf grafit çubuk Raman spektrumu.....	56
Şekil 6.10. Çok katmanlı grafen Raman spektrumu.....	56
Şekil 6.11. Saf grafit çubuk ve çok katmanlı grafen Raman spektrumları.....	56
Şekil 6.12. Saf grafit çubuk XRD profili.....	57
Şekil 6.13. Çok katmanlı grafen XRD profili.....	57
Şekil 6.14. Saf grafit çubuk ve çok katmanlı grafen XRD profilleri.....	58
Şekil 6.15. Saf grafit çubuk SEM görüntüleri.....	58
Şekil 6.16. Çok katmanlı grafen SEM görüntüleri.....	59
Şekil 6.17. Çok katmanlı grafen TEM görüntüleri.....	60
Şekil 6.18. Saf grafit çubuk termogramı.....	61
Şekil 6.19. Çok katmanlı grafen termogramı.....	61
Şekil 6.20. Saf grafit çubuk ve çok katmanlı grafen termogramları.....	62
Şekil 6.21. Grafen katkılı boya kaplamalı Al plakaların tuz testi sonuçları.....	65
Şekil 6.22. Grafen katkılı boya kaplamalı Al plakaların nem direnci testi sonuçları.....	66
Şekil 6.23. Boya/grafen karışımli kaplamaların CASS testi sonuçları.....	67

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

INTEL	: Entegre Elektronik
IBM	: Uluslararası İş Makinaları
0D	: Sıfır Boyutlu
1D	: Bir Boyutlu
2D	: İki Boyutlu
3D	: Üç Boyutlu
AFM	: Atomik Kuvvet Mikroskobu
ASTM	: Amerikan Standart Test Yöntemleri
BET	: Brunauer-Emmett-Teller
CNT	: Karbon Nanotüp
CVD	: Kimyasal Buhar Biriktirme
DC	: Doğru Akım
DMF	: Dimetil Formamid
FMN	: Flavin Mononükleotid
FT-IR	: Fourier Dönüşümlü Kızıl Ötesi Spektroskopisi
GİB	: Grafit İnterkalasyon Bileşikleri
GO	: Grafen Oksit
GON	: Grafen Oksit Nanokatmanlar
GrO	: Grafit Oksit
H ₂ SO ₄	: Sülfürik Asit
IPA	: İzo Propil Alkol
ISO	: Uluslararası Standardizasyon Örgütü
iGO	: İndirgenmiş Grafen Oksit
İS	: İyonik Sıvılar
İTO	: İndiyum Kalay Oksit
k	: Isıl İletkenlik Katsayısı
K	: Kelvin
M	: Molarite
MPa	: Mega Paskal
MWNT	: Çok Duvarlı karbon Nanotüp
N-GP	: Azot Katkılı Grafen
NMP	: 1-metil-2-pirolidin

OLED	: Organik Işık Yayan Diyot
OSİS	: Oda Sıcaklığında İyonik Sıvı
PC	: Propilen Karbonat
PSS	: Poli Sodyum-4-stirensülfonat
p-SWNT	: Saflaştırılmış Tek Duvarlı Karbon Nanotüp
PTFE	: Poli Tetra Floro Etilen
Q	: Birim Alan Başına Isı Akışı
RNA	: Ribo Nükleik asit
S	: Siemens
SDS	: Sodyum Dodecil Sülfat
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu
SWNT	: Tek Duvarlı Karbon Nanotüp
TA	: Termal Analiz
TEM	: Geçirimli Elektron Mikroskobu
TEMPO	: 2,6,6-Tetramethyl-1-piperidinyloxy
TGA	: Termogravimetrik Analiz
TİA	: Termal İletkenlik Arttırma
TPa	: Tera Paskal
UV-VIS	: Ultraviyole ve Görünür Bölge Spektrofotometresi
v	: Ortalama Fonon Grup Hızı
W	: Watt
XRD	: X-ışını Difraktometresi
YOPG	: Yüksek Düzenlilikte Pirolitik Grafit
λ	: Ortalama Serbest Yol

1. GİRİŞ

Karbon (C) yeryüzündeki yaşamın temelini oluşturan elementlerdendir. Bu, karbonun kendisine ve neredeyse tüm elementlere sınırsız çeşitlilikte bağlanma yeteneğinin bir sonucudur [1]. Karbon, dünyada en bol bulunan dördüncü elementtir [2].

Periyodik tablonun 2. periyodunda IVA grubunda yer alan karbon tüm elementler arasında benzersizdir. Karbon, yalnızca kendisiyle değil aynı zamanda hidrojen, oksijen, azot ve kükürt gibi diğer çeşitli elementlerle de farklı bağlar oluşturma yeteneğine sahiptir. Karbon, sp , sp^2 ve sp^3 hibritleşmesi sonucunda tek, çift veya üçlü bağlar ile çeşitli zincirler, halkalar ve birbirine bağlı üç boyutlu (3D) ağlar ve neredeyse sonsuz bir yapı oluşturabilir [3, 4].

Karbon farklı atomik dizilişlere sahiptir. Kristal yapıda olan elmas ve grafit formlarının yanı sıra, fulleren halinde kafes yapısına, uzun karbon nano tüp yapılarına ve iki boyutlu grafen tabakası şeklinde farklı formlara sahiptir. Bu yapıların bilinmesi bilimsel alanda keşiflerin zenginliğine ve uygulama alanlarının artmasına neden olmuştur [5]. 1996'da Nobel Kimya Ödülü (fulleren) ve 2008 Nanoscience Kavli Ödülü (karbon nanotüp) ve 2010 yılında Nobel Fizik ödülünün (grafen) karbon malzemelere verilmesi konunun önemini göstermektedir [6].

Karbon sıfır (0) boyuttan üç (3) boyuta kadar sahip olduğu nano yapılar içerisinde farklı özelliklere sahiptir. Karbonun yarı-0D, yarı 1D ve 3D kristal yapıları iyi özellikler göstermesine rağmen, iki boyutlu olanı üstün özellikleri ile dikkat çekmektedir [7]. 2D yapısında, nano boyutta olan grafen, diğer karbon allotropları arasında sergilediği üstün özelliklerle ön plana çıkmaktadır. Altıgen kafes matrisine kovalent olarak bağlanmış iki boyutlu karbon atomu tabakası olan grafen, geniş yüzey alanı, yüksek elektrik iletkenlik ve mükemmel kimyasal stabilite gibi benzersiz fizikokimyasal özellikler gösterir [8]. Bu nedenle grafen endüstriyel alanda özellikle, güneş pilleri, lityum iyon pilleri, süper kapasitörler, enerji depolama cihazları, sensörler ve foto algılayıcılar gibi çeşitli cihazlardaki uygulamaları büyük ilgi görmüştür. Grafen laboratuvar ölçekli yöntemler ile başarılı bir şekilde üretilmektedir. Ancak hala yığın üretimi konusunda araştırmalar devam etmektedir. Büyük ölçekli üretimi ölçeklendirilebilir yöntemlerin bulunmasına bağlıdır. Grafitin mekanik ve kimyasal olarak ayrıştırılması ve sentezlemesi iki ana başlık altında i) aşağıdan yukarıya ve ii) yukarıdan aşağıya grafen üretimi olarak tanımlanmaktadır. Grafenin silisyum karbür ya da farklı metal yüzeyler üzerinde epitaksiyel büyümesi, karbon nanotüplerin açılması, kimyasal buhar biriktirme yöntemi

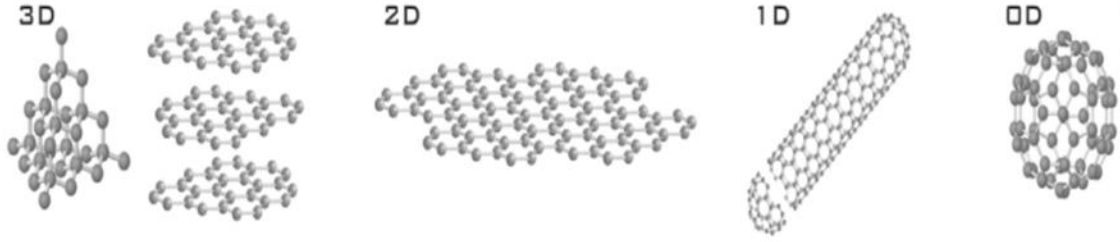
(CVD) ve grafitin oksidasyonu yoluyla grafit oksitten sentezi grafen sentez yöntemlerinden bazılarıdır. Grafitin sıvı fazda tabakalarına ayrıştırılması ise son yıllarda dikkat çeken ölçeklendirilebilir üretim yöntemleri arasındadır [9-11].

Bu çalışmada çok katmanlı grafenin sıvı fazda ölçeklendirebilir olarak elde edilmesi amaçlanmıştır. Bu amaçla elektrokimyasal eksfoliasyon koşullarının etkisi incelenmiş ve uygulanan sonikasyon ile çok katmanlı grafen eldesi hedeflenmiştir. Saflaştırılan çok katmanlı grafen örneklerinin karakterizasyonları yapılmıştır. Ayrıca, metal kaplama endüstrisinde kullanılmak üzere epoksi bazlı boyalarda grafenin katkı malzemesi olarak değerlendirilmesi araştırılmıştır.



2. GRAFEN

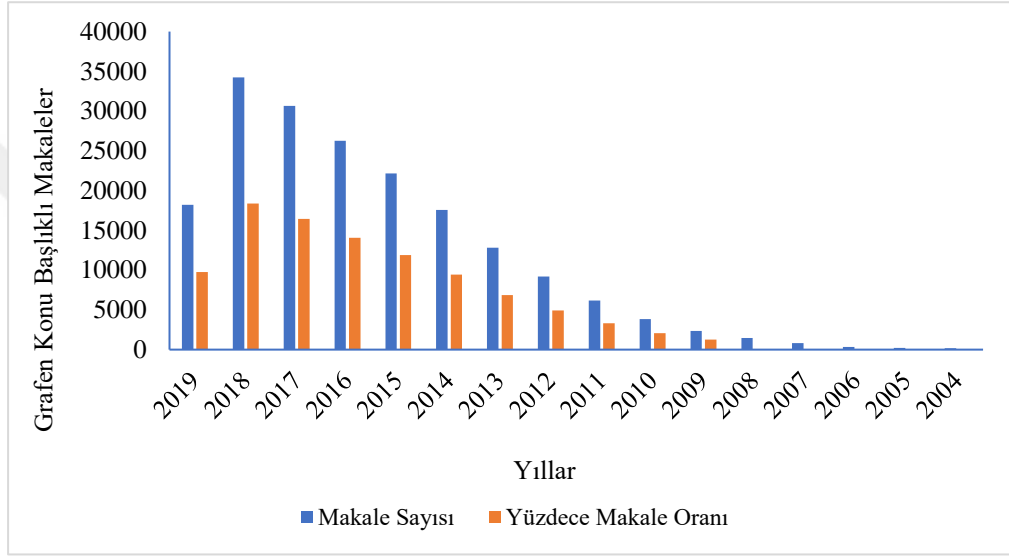
Karbonun, iki boyutlu atomik yapısına grafen adı 1960'da Hanns-Peter Boehm tarafından verilmiştir [12]. Grafen, iki boyutlu (2D) bal peteği kafesine sıkıca paketlenmiş tek atomlu karbon tabakasına verilen isimdir ve diğer tüm boyutlardaki grafit malzemeler için temel yapı taşıdır [13]. Şekil 1.1'de grafen ve diğer karbon allotropları gösterilmiştir.



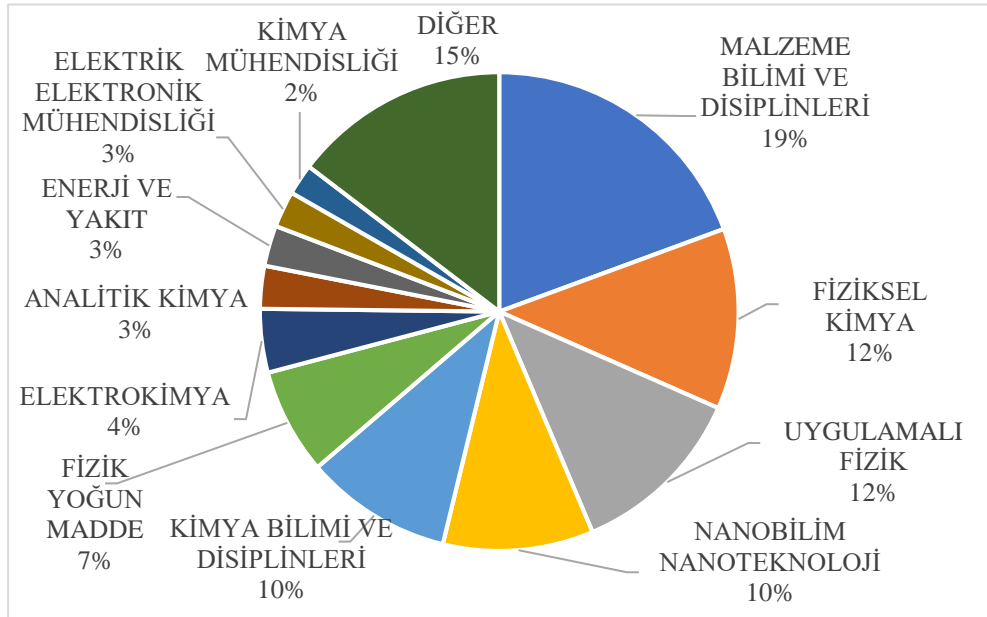
Şekil 1.1. Farklı karbon allotroplarının kristal yapıları. (Soldan sağa) Üç boyutlu elmas ve grafit (3D); iki boyutlu grafen (2D); dikey boyutlu nanotüpler (1D); ve sıfır boyutlu fullerenler (buckyball) (0D) [14]

Grafenin bilimsel araştırmalarda güncel popülaritesi 2004 yılında Andre Geim ve Konstantin Novoselov tarafından keşfedilmesi ve 2010 yılında Nobel ödülünün verilmesinin ardından olmuştur. Ancak, tek katmanlı grafenin deneysel olarak elde edilmesi 1962 yılına uzanmakta ve çok katmanlı karbonun ise bilimsel olarak sentezinin çalışması daha da eskiye dayanmaktadır [15]. İlk grafen oksit örneği ise 1919 yılında yapılan çalışmada ortaya konmuştur [16]. Bundan önce, Braggs grafitin yarılmaya düzlemleri arasındaki boşluğu ölçmek için X-ışını toz kırınımını kullanmış ve ardından Bernal, 1924'te grafitin altıgen katmanlı tam yapısını çözmüştür [17]. Grafen teorik olarak 1947'de Wallace tarafından değerlendirilmiş, bu da bir kafes bölgesinden diğerine sıçrayan elektronlar açısından iletkenliği tanımlamak için sıkı bir bağlama modeli kullanılarak yapılmıştır [18, 19]. Grafenin yaygın popülaritesinin bir başka kaynağı, farklı çalışma alanlarına sahip araştırmacılara hitap etmesi ve üç boyutlu (3D) nesnelere termodinamik özelliklerinden önemli ölçüde farklı olan ilk iki boyutlu (2D) atomik kristal örneği olmasıdır. Grafen 2004 yılında Andre Geim ve Konstantin Novoselov tarafından bant yardımı ile grafitten mekanik olarak ayrıştırılmıştır. Orijinal bir yöntem olan "Scotch-tape yöntemi" basit ve etkili olması nedeniyle, bilim alanında son derece hızlı bir şekilde büyümüş, dünyadaki yüzlerce laboratuvarında araştırmacılar grafenin farklı yönleriyle ilgilenmeye başlamıştır [20]. Bu yöntemle elde edilen grafen, araştırmacılar için özellikle yeni elektronik cihazların geliştirilmesinde faydalı olabilecek, umut verici elektriksel özellikler göstermiştir [21]. Son yirmi yılda grafen takviyeli polimer

kompozitler üzerinde kapsamlı araştırma ve geliştirme çalışmaları yapılmıştır. Polimer matrisinde takviye maddesi olarak grafen eklenmesi, bu tür kompozitlerin genel performansını ve özelliklerini geliştirmiştir [22]. Grafenin keşfi olan 2004 yılından itibaren grafen hakkında yapılan çalışma sayısı ve çalışma alanları Şekil 2.1 ve Şekil 2.2’de verilmiştir. Son on yılda grafen konusunda yapılan araştırmaların büyük oranda artmış olduğu görülmektedir. Ayrıca farklı uygulama alanları nedeniyle grafen konu başlığı farklı disiplinleri bir araya getirmiştir.



Şekil 2.1. Grafen konusunda yapılmış çalışmalar (Web of Science verileri kullanılmıştır.)



Şekil 2.2. Farklı disiplinlerde grafen konusunda yapılan araştırmaların dağılımı (Web of Science verileri kullanılmıştır)

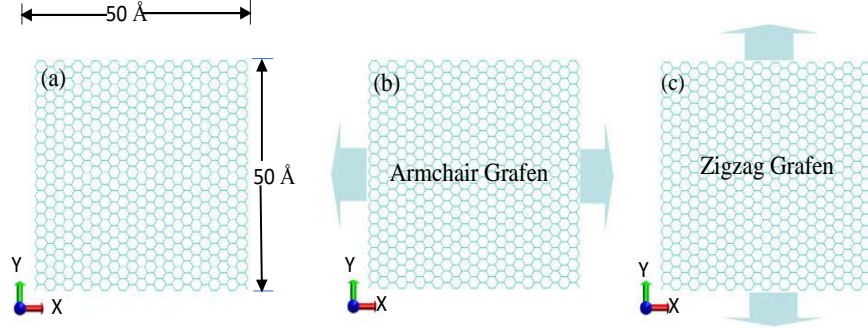
Grafenin birçok üstün özelliği mucize materyal olarak adlandırılmasını haklı çıkarmaktadır. Bununla birlikte, bu özelliklerin bazıları sadece en yüksek kalitede elde edilen grafen örnekleri için; ya mekanik olarak eksfoliyeye edilmiş grafen ya da altıgen bor nitrür gibi özel substratlarda biriken grafen için geçerlidir. Halen, diğer yöntemler kullanılarak hazırlanan grafen üzerinde eşdeğer özellikler görülmemiştir, ancak bu yöntemler de hızla iyileşmektedir. Seri üretilen grafenin araştırma laboratuvarlarında elde edilen en iyi örneklerle aynı üstün performansa sahip olması durumunda, endüstriyel uygulamalar için grafen daha da ilgi çekici olacaktır [23].

2.1. Grafenin Özellikleri

2.1.1. Mekanik özellikleri

Grafenin mekanik özellikleri içerisinde en belirgin olanı oldukça yüksek olan Young modülüdür. Mekanik özellikleri sayesinde, grafen nanomekanik sistemlerdeki uygulamalar için umut verici bir adaydır [24]. Young modülü, nihai gerilme direnci, kırılma tokluğu, kırılma enerjisi ve malzemenin yorulma çatlak yayılmasına karşı gösterdiği direnç malzemenin mekanik olarak ne kadar dayanıklı olduğu hakkında bilgi sahibi olmamamızı sağlar. 1921 yılında Griffith, kırılma bir sistemin potansiyel enerjisinin çatlak büyümesi ve yeni oluşturulan bir yüzeyin serbest enerjisi ile değişimi arasındaki ilişkiyi açıklayan kırılma malzemelerin kırılması üzerine çığır açan bir çalışma yayınladı [25]. Bu çalışmanın bir sonucu olarak, Griffith kırılma malzemenin gerçek kırılma mukavemetinin malzemenin sahip olduğu kusurlarının yerine atomik bağların içsel güçlerine bağlı olduğunu açıkladı [26]. Bu bağlamda grafenin istisnai mekanik özelliklerinin nedeni, altıgen kafesi oluşturan ve çeşitli düzlemsel deformasyonlara karşı çıkan sp^2 bağlarının kararlılığına dayanmaktadır [27]. Frank ve Tanenbaum, atomik kuvvet mikroskobu (AFM) kullanarak grafen yaprak katmanlarının (5 kattan az) etkili yay sabitlerini ölçtüler ve Young modülünü 0.5 TPa olarak hesapladılar [28]. Gomez-Navarro ve arkadaşları grafen tek tabakanın elastik modülünü belirledi ve Young modülünü 0.25 TPa olarak hesapladı [29]. Lee ve arkadaşları serbest duran tek tabakalı grafen membranların elastik özelliklerini ve yapısal kırılma kuvvetlerini, atomik kuvvet mikroskobunda nano tanımlama ile ölçtüler ve elde ettikleri sonuçlar, bugüne kadar ölçülen en güçlü materyal olarak grafenin belirlenmesini sağladı [30, 31]. Grafen yapısında bulunan C-C bağları arasındaki güçlü bağlanma kuvveti grafenin yapısının

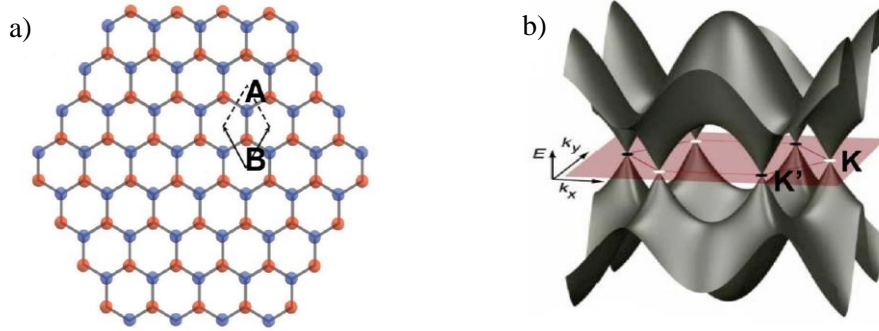
gerilimler altında korunmasını sağlamıştır. Grafenin sahip olduğu bu yapı Şekil 2.3'te gösterilmiştir.



Şekil 2.3. Grafen simülasyon modelleri (a) Grafen yaprağının boyutu; (b) gerilim altında armchair grafen (c) gerilim altında zikzag grafen [32]

2.1.2. Elektriksel özellikleri

Nanokarbonların elektronik özellikleri, sahip oldukları armchair ve zikzag atom geometrisi ile ilgilidir [33]. Grafenin Şekil 2.3'te verilen yapısı bu durumun açıklarken, örgüsü ve 3 boyutlu bant görünümü Şekil 2.4'te verilmiştir.



Şekil 2.4. Grafenin örgü yapısı (a) Birim hücre başına iki atoma (A ve B) sahip grafenin altıgen bal peteği kafesi. (b) Grafenin 3D bant yapısı [34]

Karbonun sp^2 hibritleşmesi ile bağlı olması nedeniyle (dökme grafit, grafen şeritler, karbon nanotüpler ve aromatik moleküller dahil) elektronik özellikleri, komşu karbon atomları üzerindeki pz atomik orbitallerin üst üste binmesinden kaynaklanmaktadır [35]. 10 nm boyutundaki grafen örneğinin elektrik iletkenliği yaklaşık olarak 550 S/cm olarak bildirilmiştir [36]. Ayrıca grafenin elektrik iletkenliğinin tek duvarlı karbon nanotüplerin elektrik iletkenliğinden yaklaşık olarak 60 kat fazla ve çok

geniş sıcaklık aralıklarına kadar sabit kaldığı bildirilmiştir. Bununla birlikte oda sıcaklığında bile grafen, Fermi hızı kadar etkili ışık hızı ile yarı-tamsayılı Kuantum Hall etkisi de göstermektedir [37]. Fermi hızı, bir parçanın Fermi enerjisine karşılık gelen hızıdır. Fermi enerjisi, bir parçanın mutlak sıfır sıcaklığa yakın bir sistemdeki en yüksek enerji durumudur.

2.1.3. Optik özellikleri

Grafen sahip olduğu mekanik ve elektrik özelliklerinin yanı sıra optik özellikleri ile de dikkat çekmektedir. Grafen, çıplak gözle optik mikroskop altında tek tabakalı grafenin gözlenmesini mümkün kılan ışığa kuvvetlice bağlanır. Bozulmamış tek tabakalı grafen, kızılötesi ve görünür aralık boyunca $\pi\alpha \approx 2,3$ sabit absorpsiyona sahiptir (α burada ince yapı sabitidir) [38]. Grafenin optik geçirgenlik değeri yaklaşık %97,7 olarak belirtilmiş ve bu geçirgenlik değerinin grafen katman sayısına bağlı olarak azalma gösterdiği bildirilmiştir [39, 40].

2.1.4. Termal özellikleri

Grafenin sahip olduğu eşsiz özelliklerinden bir diğeri ise termal özellikleridir. Grafenin ısı iletim özelliği ile ön plana çıkan tek duvarlı karbon nanotüpten daha iyi özelliklere sahip olması beklenmektedir.

Son yıllarda, bilimsel alanda ve mühendislik çalışmalarında malzemelerin termal özelliklerine hızlı bir ilgi artışı görülmüştür. Isı giderimi, artan güç seviyeleri nedeniyle elektronik endüstrisindeki ilerlemenin devam etmesi için çok önemli bir konu haline gelmiştir. Isıyı iyi ileten malzemelerin arayışı, yeni nesil entegre devrelerin ve üç boyutlu (3D) elektroniklerin tasarımı için önemli hale gelmiştir [41].

Sahip olduğu yüksek ısı iletkenlik değerleri ile grafenin ısı iletimi sırasında karbon nanotüpleri geride bırakabileceği belirlenmiştir [42].

Bir malzemenin ısı iletkenliği (k), birim alan başına ısı akışını Q (W/m^2), $Q = -k\nabla T$ sıcaklık gradyanıyla ilişkilendirir. Bu ilişkiye negatif işaret ısının yüksek sıcaklıktan düşük sıcaklığa aktarıldığını gösterir. Isı iletkenliği, v ve λ 'nın uygun olduğu $\kappa \approx \sum C v \lambda$ eşitliği kullanılarak spesifik ısı (C) ile ilişkilendirilebilir. Burada v ve λ , sırasıyla ortalama fonon grup hızı ve ortalama serbest yoldur. Bu ifade genel olarak, örnek boyutları fonon ortalama serbest yolundan ($L > \lambda$) çok daha büyük olduğu koşullarda kullanılır. Isı taşınımı amacıyla, grafen tek tabakasının “kalınlığı” tipik olarak grafit ara tabaka boşluğu olan $h \approx 3,35 \text{ \AA}$ olduğu varsayılır. Grafenin oda sıcaklığında düzlemsel

termal iletkenliği bilinen herhangi bir malzemenin ısı iletkenliğinden oldukça yüksek olup yaklaşık 2000–4000 W/mK'dir [43]. Grafenin çeşitli dolgu maddelerine eklediğinde ısıl özelliklerini nasıl değiştirdiği Çizelge 2.1’de belirtilmiştir.

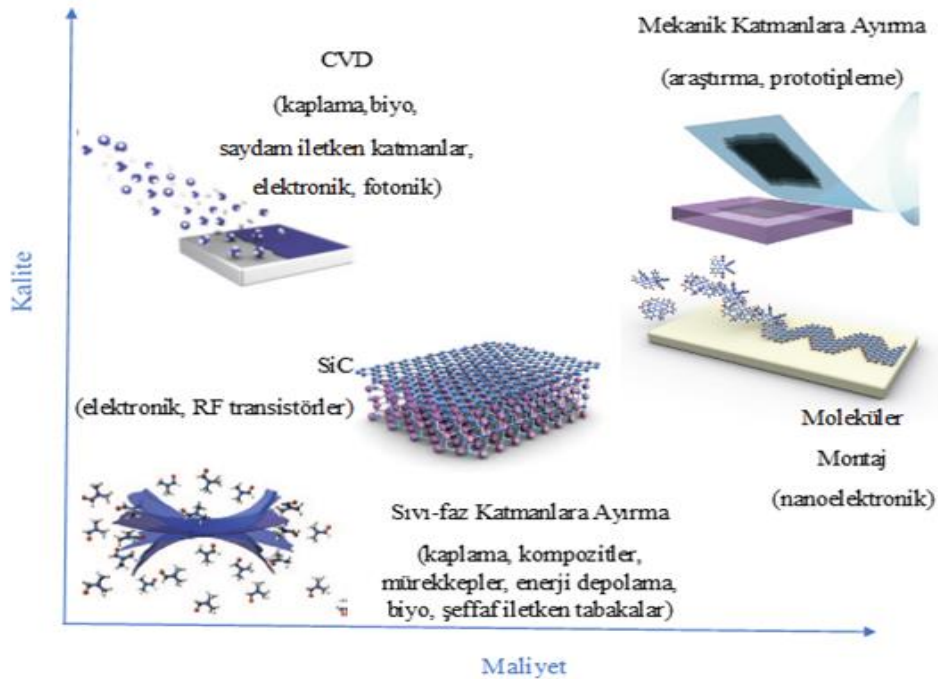
Çizelge 2.1. Çeşitli dolgu maddeleri ile geliştirilmiş malzemelerin ısı iletim özellikleri [44]

Dolgu Malzemesi	Özellikler		Yükleme Miktarı	Ana Malzeme
	TİA (%)	k (W/m*K)		
<i>Karbon Dışı Dolgu Maddeleri</i>				
Ni	566		<30%	Epoksi
Al ₂ O ₃	–	0.35–0.65	Ağırlıkça% 50	Epoksi
AlN	1900		60%	Epoksi
BN	650		Ağırlıkça % 30	Epoksi
Al ₂ O ₃	–	0.18	Ağırlıkça % 10	PS
BN	–	0.8–1.2	Hacmen % 0–35	Polietilne
AlN	–	1,30	Hacmen % 40	Epoksi
Ag	–	3.0	Hacmen % 28	Epoksi
<i>Termal ara yüzli Karbon Nanotüplü Dolgu Maddeleri</i>				
MWNT	150	–	Hacmen % 1.0	Yağ
SWNT	125	–	Ağırlıkça % 1.0	Epoksi
P-SWNT	350		Ağırlıkça % 9.0	Epoksi
CNT	65		Ağırlıkça % 3.8	Silikon
SWNT	50		Ağırlıkça % 1	Polistiren
SWNT	55	–	Ağırlıkça %7.0	PMMA
SWNT	–	4,80	–	–
MWNT	–	0.5	–	Epoksi
SWNT	–	0.61	Ağırlıkça % 2.3	Epoksi
MWNT	–	0.43	–	–
MWNT		1,21	–	–
<i>Termal ara yüzli Grafen, Grafit ve Elmas Dolgu Maddeleri</i>				
Elmas	~406	1,20	Ağırlıkça % 60	Epoksi
Karbon Nanofiber	~945	1,85	Ağırlıkça % 40	Lastik Epoksi
Grafit Nano Tabakalar	3000	–	Hacmen % 25.0	Epoksi
GON	30–80	–	Hacmen % 5.0	Glikol ve parafin
Grafit Nano Tabakalar	10	0.23	Hacmen % 1.0	Epoksi
Grafit Nano Tabakalar	700	1,40	Ağırlıkça % 20	Silikon
Grafit	1800	–	Ağırlıkça % 20	Epoksi
Grafit Nano Tabakalar	990	1,91	Ağırlıkça % 20	Silikon
Grafen-Çok Tabakalı Grafen	2300	5,10	Hacimce % 10	Epoksi

2.2. Grafen Üretim Yöntemleri

Grafen, 1940'lardan bu yana teorik olarak tartışılmış ancak, deneysel olarak pikogram ağırlığında birkaç mikrometre büyüklüğünde yüksek kaliteli tabakalar elde etmek 60 yıl sürmüştür. Geim ve Novoselov'un grafeni grafitten izole etmek için ilk olarak yapıştırıcı bant kullanmasından sadece 10 yıl sonra daha geniş alanda ve daha fazla miktarda grafen tabakaları üretimi sağlanmaya başlanmıştır [45].

Grafen üretimi, farklı alanlarda duyulan malzeme ihtiyacını giderebilmek üzere farklı şekillerde yapılabilmektedir. Elde edilecek ürünün miktarı ve seri üretim için ölçeklendirilebilir olması son derece önemli rol oynamaktadır. Grafen oksit / indirgenmiş grafen oksit / grafen sentezlemek için kullanılan farklı yöntemler vardır [22]. Bunlar elde edilen grafenin kalitesine (ve dolayısıyla olası uygulamalara) göre sınıflandırılabilir (1) kompozit malzemeler, iletken boyalar ve benzeri için grafen veya indirgenmiş grafen oksit (2) düşük performanslı aktif ve aktif olmayan cihazlar için düzlemsel grafen ve (3) yüksek performanslı elektronik cihazlar için düzlemsel grafen [23]. Grafen üretim yöntemi, uygun ürün ve kullanım alanına göre farklı seçimlerde yapılabilir. Şekil 2.5'te grafenin ticari üretiminde kullanılacak yöntemlerin ürün kalitesi- maliyet ilişkisi verilmiştir. Buna göre sıvı fazda katmanlara ayırma yönteminin düşük maliyetli ve düşük kalitede ürün veren yöntem olduğu görülmektedir.



Şekil 2.5. Grafen üretim yöntemlerinin kalite ve maliyet ilişkisi [23]

Grafen üretimi 2009 yılında Angstrom Materials, Vorbeck Materials ve XG Sciences gibi yalnızca birkaç ABD merkezli küçük girişim şirketi ile başlamıştır. İlerleyen zamanlarda, grafen üretim şirketleri, yalnızca küçük ölçekte grafen tabakaları değil, aynı zamanda endüstriyel ölçekte geniş alanlı, yüksek kaliteli grafen filmler üreterek dünyanın dört bir yanında çoğalmıştır. Özellikle, Asya- Pasifik ülkelerinde grafen malzemelerinin üretim endüstrisi çok hızlı bir şekilde gelişmektedir ve küçük grafen levha ve grafen filmlerin yıllık toplam üretim kapasitesi sırasıyla 400 ton ve 110.000 m² gibi bir alanı aşmaktadır [45]. Grafen üreticilerin üretim yöntemleri ve üretim kapasiteleri ve grafen kullanım alanları Çizelge 2.2’de belirtilmiştir.



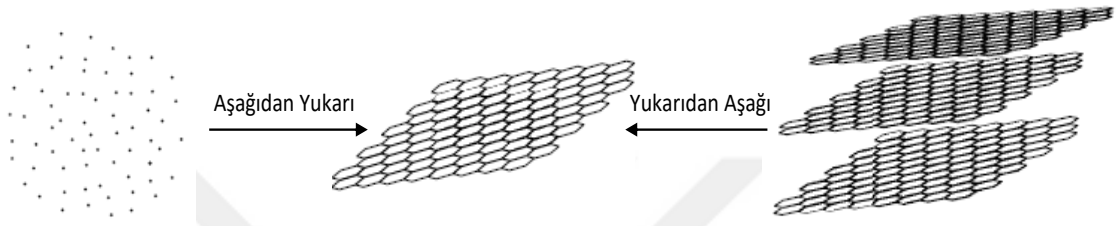
Çizelge 2.2. Bazı grafen üreticilerinin grafen üretim yöntemleri ve grafen kullanım alanları [45]

Grafen Üreticileri	Temel Üretim Yöntemi	Temel Üretim	Üretim Kapasitesi	Ana Uygulama Ürünü
Angstrom Materials (ABD)	Sıvı Faz Eksfoliasyon	Bozulmamış nano grafen yapıları	300 ton/yıl	Grafen/ Silikon Anot
		Kalınlık: <100 nm		
		Karbon içeriği: $\geq 95\%$ (ortalama kalınlık üç katman altındaki ürünler için)		
Thomas Swan (Birleşik Krallık)	Sıvı Faz Eksfoliasyon	Bozulmamış nano grafen yapıları	20 ton/yıl (Temmuz 2019)	Kompozitler, Mürekkepler, Kaplamalar
		Kalınlık: 5–7 katman (ortalama)		
		Boyut: 0.5–2 μm		
		Katman direnci: $10 \pm 5 \Omega$ kare başına (25- μm film, yaklaşık 27–80 S/cm)		
		Safsızlık: ~ 8 wt%		
Vorbeck Materials (ABD)	Oksidasyon-Termal Eksfoliasyon	İşlevselleştirilmiş grafen	40 ton/yıl (Ekim/2012)	İletken mürekkepler ve kaplamalar, grafen lastikler, esnek batarya kayışları
		Kalınlık: genellikle 1–3 katmanlı		
		Morfoloji: buruşuk		
Sixth Element Materials (Çin Halk Cumhuriyeti)	Oksidasyon–Eksfoliasyon–İndirgeme	Grafen oksit	100 ton/yıl (Kasım/2013)	Mekanik / termal olarak geliştirilmiş kompozitler, korozyon önleyici kaplamalar
		İndirgenmiş Grafen Oksit		
		Kalınlık: ≤ 10 nm		
		Karbon İçeriği: $\geq 95\%$		
XG Sciences (ABD)	İnterkalasyon–Eksfoliasyon	Grafen nano yapılar	80 ton/yıl (Ağustos/2012)	Grafen / silikon anot kompozit, süper kapasitör elektrot malzemeleri, iletken mürekkepler ve kaplamalar, grafen kâğıt (termal yayılma için ve elektriksel olarak iletken uygulamalar vb.)
		Kalınlık: 2–15 nm (ortalama)		
		Elektrik ve termal iletkenlik: 3,800 S/cm ve 500 W/mK, sırasıyla (30- μm -kalınlıkta grafen)		
Ningbo Morsh (Çin Halk Cumhuriyeti)	İnterkalasyon–Eksfoliasyon–Patlatma	Grafen nano yapılar	300 ton/yıl (Aralık / 2013)	Lityum-iyon bataryalar, iletken mürekkepler, ısı yayan kaplamalar, korozyon önleyici kaplamalar, termal / elektriksel olarak iletken ana seri için grafen
		Ortalama Kalınlık: 3 nm		

				iletken katkı maddeleri ve grafen kaplı akım toplayıcı
Deyang Carbonene Tech (Çin Halk Cumhuriyeti)	İnterkalasyon- Eksfoliasyon- Patlatma	Grafen katmanları (birkaç katman)	1.5 ton/yıl (Ekim/2012)	Akü malzemeleri, termal yönetim malzemeleri, iletken mürekkepler, iletken korozyon önleyici kaplamalar
		Kalınlık: ≤ 10 katman	300 ton/yıl (2017–2019)	
		Elektrik iletkenlik: $\sim 1,000$ S/cm (için ~ 15 - μm -kalınlıkta membran)		
Bluestone Global Tech (ABD)	CVD	Grafen filmleri Cu, SiO ₂ /Si, PET üzerinde	-	Alan etkili transistörler, dokunmatik paneller
		Film PET üzerinde: mevcut maksimum boyut 8×10 inç ² , < 30 Ω birim kare başına $> 85\%$ geçirgenlik (substrat hariç), < 800 Ω birim kare başına 95% geçirgenlik (substrat hariç)		
		Film on SiO ₂ /Si: kullanılabilir maksimum boyut 4-inch gofret, tek tabaka $> 95\%$, ortalama Hall mobilitesi: $2,000$ – $4,000$ cm ² /V*s		
2D Carbon Tech (Çin Halk Cumhuriyeti)	CVD	Cu, SiO ₂ /Si, cam, PET üzerinde grafen filmler	30,000 m ² (Mayıs/2013)	Dokunmatik paneller
		Film on PET: available maximum size 450×550 mm ² , tek tabakalı $> 90\%$, 200 – 400 Ω birim kare başına $> 85\%$ geçirgenlik (substrat hariç)	200,000 m ² (Aralık/2014)	
Wuxi Graphene Film (Çin Halk Cumhuriyeti)	CVD	Cu,PET üzerindeki grafen filmler	80,000 m ² (Aralık/ 2013)	Dokunmatik paneller, dokunmatik sensörler (5 milyon adet, Aralık 2013)
		PET üzerindeki film: ~ 600 Ω birim kare başına $> 97\%$ geçirgenlik (substrat hariç)		
PowerBooster (Çin Halk Cumhuriyeti)	CVD	Cu, PET üzerindeki grafen filmler	-	Dokunmatik Filmler
		Cu üzerinde grafen film: mevcut maksimum boyut 7.5 m ² (2013)		
		Film on PET: 50 – 140 Ω birim kare başına 95.5% geçirgenlik		

[Çizelge 2.2. (Devam) Birkaç grafen üreticisinin grafen üretim yöntemleri ve grafen kullanım alanları [45]]

Grafen üretim yöntemleri genel olarak iki ana kategoriye ayrılabilir; aşağıdan yukarıya yöntemi ve yukarıdan aşağıya yöntemi. İlk yöntem olan aşağıdan yukarıya yönteminde, üretim kimyasal reaksiyona bağlıdır ve kovalent bağlı 2D ağları oluşturmak için moleküler yapı taşlarının değişimi söz konusudur. İkinci yöntem olan yukarıdan aşağıya yöntemi ise grafitin tabakalarına ayrışmasına dayanır [46]. Grafen üretim yöntemlerinin yaklaşımlarının özeti Şekil 2.6' da belirtilmiştir.



Şekil 2.6. Grafen sentezi için aşağıdan yukarıya ve yukarıdan aşağıya yaklaşımların şematik gösterimi [47]

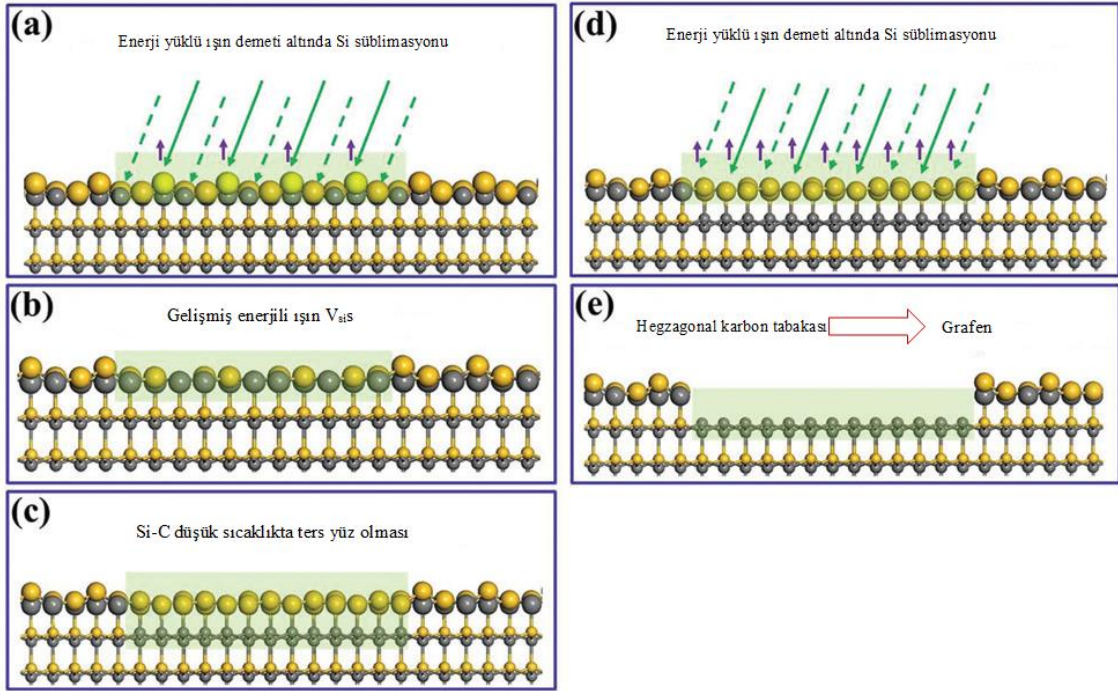
2.2.1. Aşağıdan yukarı yöntemi

Grafenin küçük moleküllerden aşağıdan yukarıya doğru büyümesi, sadece grafen oluşumu için değil, aynı zamanda morfolojisi ve yapısının kontrollü ayarlanması için de alternatif yöntem olmaktadır [10]. Grafen tabakaları için en yaygın aşağıdan yukarıya sentez yöntemleri, Silisyum Karbür (SiC) üzerinde epitaksiyel büyüme ile kimyasal buhar biriktirme (CVD) olarak bilinmektedir [48].

2.2.1.1. Grafenin silisyum karbür (SiC) üzerinde büyütülmesi

Grafenin silisyum karbür (SiC) üzerine büyütülmesi epitaksiyel büyüme olarak kabul edilmektedir [49]. SiC'de kristal grafit katmanlarının oluşumu ilk olarak 1975'te van Bommel ve arkadaşları tarafından yüksek vakumlu basınç altında ve yüksek sıcaklıkta ısıtma yoluyla gözlenmiştir [50]. Bu yöntemde büyütme şartlarına bağlı olarak SiC tabakası 1150 ile 2000 °C arasında bir sıcaklığa ısıtılır. Bu ısıtma sonucu silisyum desorpsiyonu görülür ve geride kalan karbonlar epitaksiyel olarak bir araya gelerek grafeni oluştururlar. Karbon kaynağı SiC tabakası olduğundan dolayı yeni katmanlar oluşan ilk katmanın altında oluşur ve çok katmanlı grafenler elde edilir. Üretilen grafenin katman sayısı SiC tabakasının kalınlığına bağlıdır [49]. Epitaksiyel grafenin büyümesi, SiC kütlesinin termal ayrışmasıyla sağlanabilir. Yüksek sıcaklıklarda, Si atomları yüzeyden buharlaşmaya başlar. C atomları, ara yüzey grafen katmanından, tek katmanlı

epitaksiyel grafene, iki katmanlı epitaksiyel grafene ve az katmanlı epitaksiyel grafene kadar değişen, karbon bakımından zengin yüzey katmanları oluşturmak üzere yüzeyde birikir. Fakat SiC üzerinde elde edilen epitaksiyel grafen homojen değildir. Aynı örnekte çeşitli katmanlar bir arada bulunur. Bunun nedeni, büyüme sıcaklığının silisyum desorpsiyonu için yeterli olması, ancak grafen filmlerin homojen büyümesi için yeterli olmamasıdır [50]. Grafenin SiC üzerinde büyütülmesi Şekil 2.7’de gösterilmiştir.



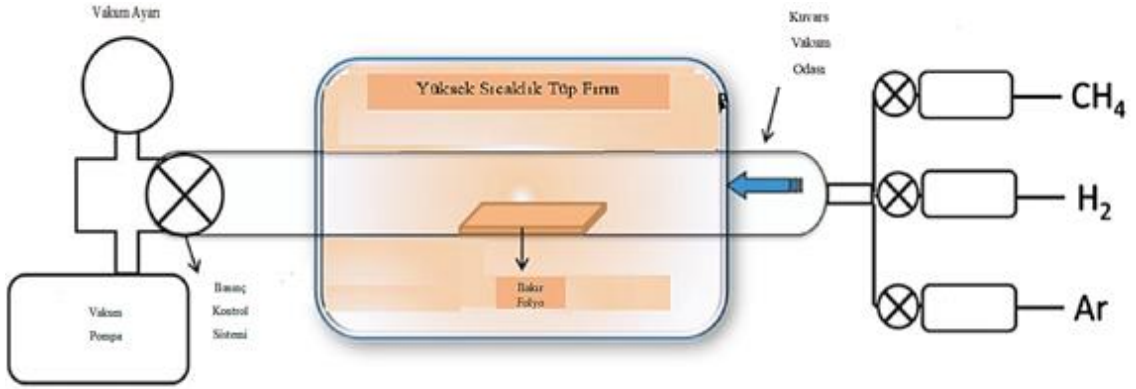
Şekil 2.7. Enerji yüklü ışın demeti altında SiC (0001) yüzeyindeki yüksek kaliteli grafen büyümesi (a) Si_3 tipi Si atomlarının yüzey üzerinde gelen enerji yüklü ışın ile destabilizasyonu (b) Si_3 tipi atomların süblimasyonundan sonra Si boşluklarıyla yüzey yapısı (c) Si boşluğuna bağlı Si – C bağ çevirme işlemi (d) Değiştirilen Si atomlarının ve artık Si atomlarının üst katmandan çıkarılması (e) Gerilmiş karbon tabakasının oluşumu. Karbon tabakasının alt tabakaya göre dönmesi ve bağ kasılması, grafen tabakasının oluşumuna yol açmıştır. Sarı ve gri toplar sırasıyla Si ve C atomlarını temsil eder [51]

2.2.1.2. Grafenin kimyasal buhar biriktirme (CVD) yöntemi ile üretilmesi

Kimyasal buhar biriktirme (CVD), grafeni geniş alanda bakır (Cu) ve nikel (Ni) gibi geçiş metalleri üzerinde üretmek için güvenilir bir teknolojik işlem olarak ortaya çıkmıştır [52].

Grafenin geniş alanlı, tek katmanlı ve ince film olarak elde edilmesi CVD yöntemi ile gerçekleştirilebilmektedir. Bu yöntem ile grafen sentezinin kolay, hızlı, görece düşük maliyetli ve yaygın kullanım alanlarına sahip olması gibi birçok avantajı olmasına karşın; sentez sürecinde her üretim parametresinin optimizasyonunun sağlanması ve kullanılan gaz ve substratların yüksek saflıkta olması gerekliliği dezavantajları arasında söylenebilir

[53]. Grafen tabakaları CVD tekniği ile ilk olarak Nikel üzerine biriktirilmiştir. Günümüzde bu yöntemde biriktirme işlemi nikel, paladyum, iridyum ve bakır gibi geçiş metalleri üzerine gerçekleştirilmektedir [49]. Grafen sentezi için farklı katalitik metallere bakır (Cu) iyi bir seçimdir. Esnek bakır folyoları düşük maliyetle temin edilebilir. Ayrıca, standart grafen büyüme sıcaklığında (yaklaşık 1000-1060 °C) bakırdaki karbon çözünürlüğü çok düşüktür (%0.03). Bu nedenle, baskın olarak tek katmanlı grafen büyümesi bakırda gerçekleşir [54]. Karbon kaynağı olarak metan, etan ve propan gibi gazlar kullanılabilir [55]. Grafenin CVD yöntemi ile üretimine dair şematik gösterim Şekil 2.8’de verilmiştir.



Şekil 2.8. Metandan grafen sentezi için CVD yönteminin şematik gösterimi [55]

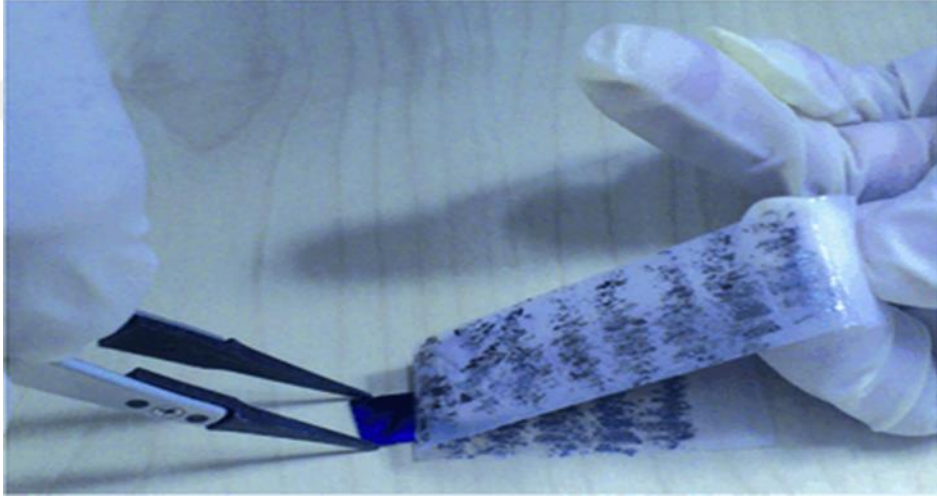
2.2.2. Yukarıdan aşağıya yöntemi

Yukarıdan aşağıya doğru üretim yöntemlerinde, istiflenmiş grafit tabakaların ayrılması, bu tabakaları bir arada tutan düşük enerjili van der Waals bağlarının kırılması sonucu oluşur. Bu yöntemdeki ana zorluklar, tabakalara zarar vermeden etkili bir şekilde ayrılması ve tabakalar ayrıştırıldıktan sonra yeniden bir araya toplanmalarını önlemektir. Yukarıdan aşağıya yaklaşımların dezavantajları ise genellikle düşük verimleri, sayısız adımlardan oluşması, hammadde olarak kullanılan doğal grafitin Avrupa’da az bulunan, kullanımdan önce madencilik ve işleme gerektiren doğal bir kaynak olması olarak sıralanabilir [56]. Grafenin yukarıdan aşağıya üretim süreci, grafitin fiziksel, kimyasal ve elektrokimyasal yöntemler ile tabakalarına ayrıştırılması prosedürlerine dayanır [55].

2.2.2.1. Mikro mekanik ayrıştırma ile grafen eldesi

Grafen ilk olarak, 2004 yılında yüksek düzenlilikte pirolitik girafitten (YOPG) ‘scotch-tape’ yöntemi aracılığıyla mikro mekanik ayrıştırma ile elde edilmiştir. Andre Geim

ve Kostantin Novoselov grafitin elektriksel özelliklerini incelemek için yaptıkları çalışmada yapışkan bantı YOPG üzerine tekrar tekrar yapıştırıp çekerek grafit tabakasından grafen izole etmeyi başarmışlardır [57]. Mikro mekanik yöntemin kendisi basittir ve özel bir ekipman olmadan da uygulanabilir. Şekil 2.9’da bir bant yardımı ile grafit tabakasından grafen üretimi gösterilmiştir. Bu yöntem ile elde edilen levhalar, yüksek kalitededir, ancak yöntem yavaş ve harcanan iş gücü fazladır. Bu nedenle üretilen malzeme, ticari uygulamalarda kullanmak yerine grafenin temel özelliklerinin incelenmesi için daha uygundur [56].



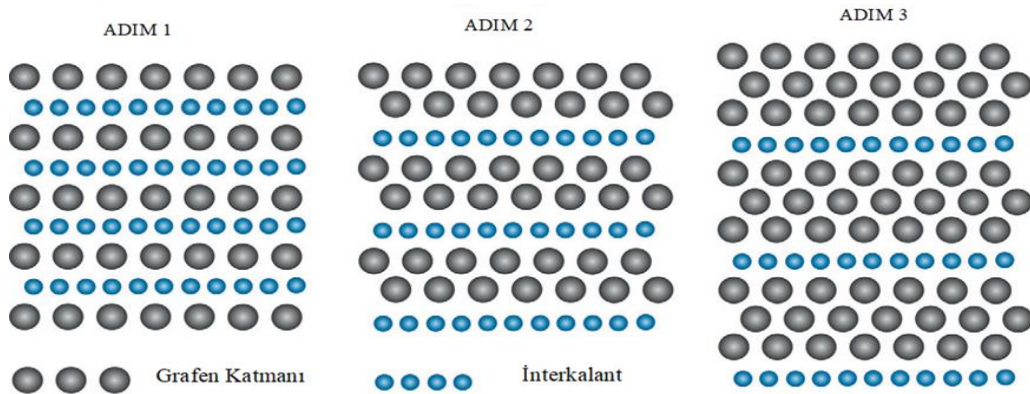
Şekil 2.9. Grafitin 'Scotch-tape' yöntemi ile grafen sentezi[58]

2.2.2.2. Grafitin interkalasyonu ile grafen eldesi

Grafit, bir indirgeyici madde (elektron donörü) veya bir oksitleyici madde (elektron alıcısı) olarak reaksiyonlara katılabileceği zengin bir kimyaya sahiptir [59]. Grafit interkalasyon bileşikler (GİB'ler), bitişik interkalantlar arasındaki grafit katmanlarının sayısının kontrollü bir şekilde değiştirilebildiği “evreleme” sergiler. GİB'ler iki ara tabaka arasındaki grafit katmanlarının sayısı ile sınıflandırılır [56, 60]. GİB'lerde tabaka aralığının artması bitişik tabakalar arasındaki van der Waals kuvvetlerinin azalması anlamına gelir. Bu da grafitin, tabakalara ayrıştırılmasını kolaylaştırır [59]. GİB'ler, grafit katmanları arasına periyodik olarak atomik veya moleküler yapıların (interkalasyon) eklenmesiyle oluşturulur [60]. Çözücü destekli ve termal tabakalara ayrılma olmak üzere, GİB'lerden grafen üretimi için çok sayıda yöntem kullanılmaktadır. Çözücü destekli ekfoliyasyonda GİB'ler ekfoliyasyona yardımcı olmak için solüsyonda sonikasyona tabi tutulur [56]. Grafitin, genellikle ultrason

dalgaları tarafından tetiklenen sıvı fazda doğrudan ayrıştırılması, basit ve etkili bir alternatif olarak önerilmektedir. Grafenin dağıtılması için uygun çözücüler N, N-dimetilformamit (DMF), N-metil-2-pirolidon (NMP) veya siklopentanonu (C₅H₈O) içerir. Bunlar genellikle yüksek kaynama noktalı ve zararsız çözücülerdir. Son yıllarda, grafen yapraklarının sulu süspansiyonlarını elde etmek için grafitin tabakalarına ayrıştırılmasına ve dengelenmesine yönelik bir dizi dağıtıcı kullanılmıştır. Bunlar arasında iyonik yüzey aktif maddeler (sodyum dodesilbenzen sülfonat, sodyum kolat, vb.), iyonik olmayan / polimerik yüzey aktif maddeler (polivinilpirrolidon ve pluronik kopolimerler vb.) veya iyonik / hidrofilik çekirdekli (genellikle piren) floresan moleküller bulunur. Bunların yanı sıra büyük biyo moleküller (RNA ve bazı proteinler ve enzimler) de son yıllarda çevre dostu olmaları nedeniyle tercih edilmektedir [61].

GİB'lerin ısıtılması, sonucunda interkalatlar ısıl bozunmaya uğrayarak gaz ürünler açığa çıkarmaktadır. Böylelikle katmanlar arası uzaklık genişler ve "genişletilmiş grafit" elde edilir. Süper kritik CO₂'nin interkalasyonuna dayanarak grafiti eksfoliye etmek bu yöntemle mümkündür [56]. Şekil 2.10'da grafit interkalasyonunun gerçekleşme süreci gösterilmiştir.

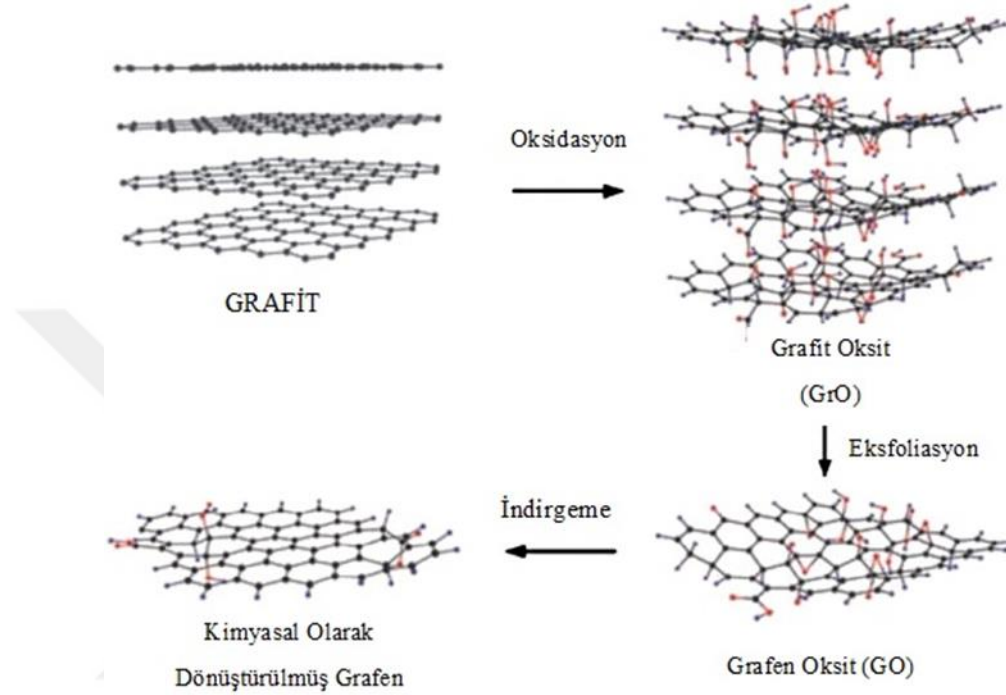


Şekil 2.10. Grafitten interkalasyon ile grafen eldesi: Adım 1'de, grafen tabakaları arasında interkalant katmanları yerleşmektedir. Adım 2 ve 3'de grafen tabakaları interkalant katmanları ile ayrılmaktadır [60]

2.2.2.3. Grafit oksitin eksfoliasyonu ile grafen eldesi

Grafit oksit (GrO), bazal düzlemlerinde ve kenarlarında oksijen fonksiyonel grupları taşıyan hidrofilik oksijenli grafen tabakalarından (grafen oksit tabakaları) oluşan katmanlı bir malzemedir. GrO sıvı faz tekniklerinin uygulanması için uygun bir başlangıç maddesidir. Grafen oksitten kimyasal indirgeme yoluyla grafen elde edilebilmektedir [62, 63]. Grafen oksit (GO), okside edilmiş grafen formu olarak kabul edilmektedir [64].

Grafit oksit sulu ortamda tek kat seviyesine kadar, grafen oksit tabakaları formunda ayrıştırılarak süspansedilebilmektedir. Böylece GO, işlenebilir grafenin büyük ölçekli üretimi için stratejik bir başlangıç maddesi haline gelmektedir [65]. Grafit tabakasından indirgenmiş grafen eldesi Şekil 2.11’ de gösterilmiştir.



Şekil 2.11. Grafitten oksidasyon ve indirgeme basamakları ile grafen eldesi [66]

Grafit oksit, grafitte benzer katmanlı yapıya sahiptir, ancak grafit oksit içindeki karbon atomlarının düzlemi, karbonil, karboksil, epoksi ve hidroksil gibi oksijen içeren gruplarla yoğun bir şekilde dekore edilmiştir. Bu gruplar sadece katmanlar arası mesafeyi genişletmekle kalmaz, aynı zamanda atomik kalınlıktaki katmanları hidrofilik hale getirmede de yardımcı olur [65]. Bu okside olmuş katmanlar, yeterli ultra sonikasyona maruz kaldıklarında su içinde ayrışır. Eksfoliyeye edilmiş tabakalar, oksijen içerikli gruplara sahip grafit gibi bir veya birkaç karbon atomu tabakası içeriyorsa, bu tabakalar GO olarak adlandırılmaktadır. GO'da çok sayıda oksijenli grup bulunduğu için, özellikleri (örneğin, elektriksel iletkenlik) grafitten önemli ölçüde farklıdır. Bununla birlikte, GO'dan oksijen içeren gruplar kaldırılarak, grafit benzeri tabakalar elde edilebilir. Bu, GO'nun en çekici özelliğidir. GO'nun oksijeni, grafit-eşlenik yapının kısmen geri kazanılmasını sağlar; bu şekilde orijinal özellikleri kazanmasının yanı sıra, grafitte benzeyen bir materyal elde edilir [65].

Grafen oksit (GO), geleneksel olarak Brodie, Staudenmaier veya Hummers yöntemleri ile kimyasal oksidasyon ve indirgeme basamakları içeren bir dizi çalışmaların uygulanması ile elde edilir. Bilinen ilk örnek 1859'da İngiliz kimyager B. C. Brodie'nin grafitin reaktivitesini araştırmak amacıyla başladığı çalışmasında ortaya konmuştur. Brodie ise, grafitten potasyum klorat ($KClO_3$) ve konsantre nitrik asit (HNO_3) karışımı ile grafit oksit üretilbileceğini göstermiştir [64, 67]. Daha sonra 1898'de Staudenmaier grafit, sülfürik asit, nitrik asit ve potasyum perklorat karışımını ısıtarak GrO hazırlamıştır [64]. 1958'de, Hummers ve Offeman tarafından konsantre sülfürik asit (H_2SO_4), sodyum nitrat ($NaNO_3$) ve potasyum permanganat ($KMnO_4$) içeren ve sonuçta GrO'yu sentezleyebilmek için halen kullanılan uygun bir yöntem önermiştir [68].

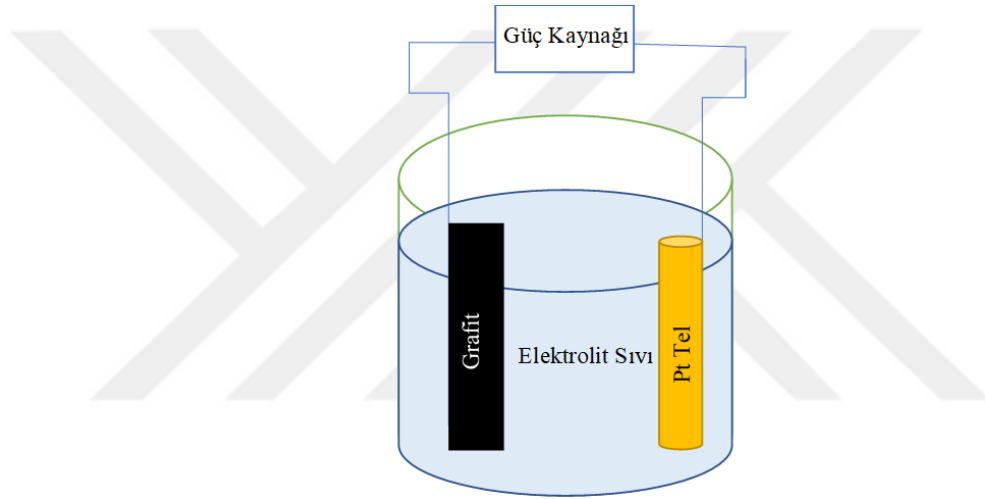
Günümüzde temel olarak bu üç yöntem uygulanmaktadır. Her geçen gün daha çevre dostu yöntemler geliştirilmek için modifikasyonlar yapılmaktadır. Burada önemli olan, bu reaksiyonların ürünlerinin yalnızca kullanılan oksidantlara değil, aynı zamanda grafit kaynağı ve reaksiyon koşullarına bağlı olarak güçlü bir farklılık gösterdiğidir [67]. Bu yöntemlerde grafit kimyasal olarak oksitlenmiş ve GrO'nun katlar arası uzaklığı, oksijenli fonksiyonel grupların birleşmesinden dolayı 0.34 nm'den 0.8-1.0 nm'ye kadar yükselmiştir. Ara katman mesafesinin artması, van der Waals kuvvetlerinin bitişik grafit katmanları arasındaki kuvvetin zayıflatılmasında ve ultrasonik yöntem ya da mekanik karıştırma yoluyla GO elde etmek için GrO'nun tabakalarına ayrılmasında faydalı olmuştur [64].

2.2.2.4. Elektrokimyasal yöntem ile grafen eldesi

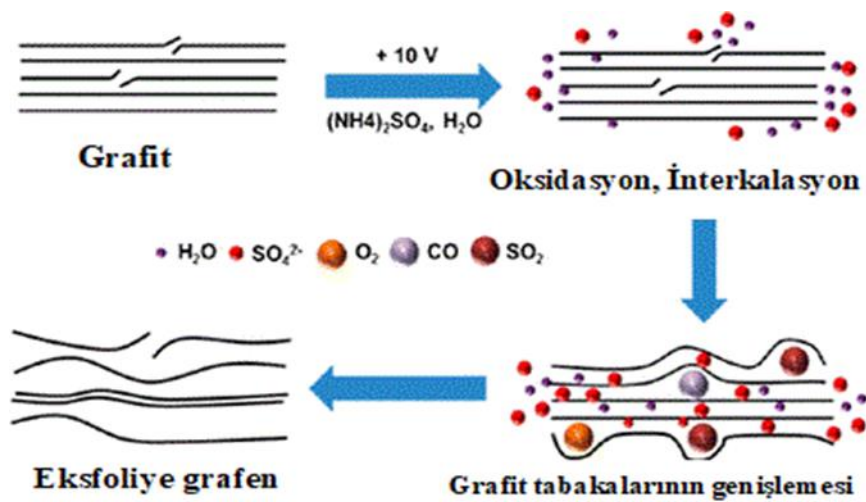
Elektrokimyasal eksfoliasyon yöntemi; karbon kaynağına (grafit) uygulanan akımın değiştirilerek tabakalara ayrışmasını sağlayan, çevre dostu (yeşil) bir yöntem olarak kabul edilmektedir [69]. Çok katmanlı grafen hazırlanmasında kullanılan elektrokimyasal yöntem, belirlenen elektrolitik sıvı içerisinde elektrik akımı ile grafit elektrodun yapısal deformasyonunu içermektedir [70]. Yeterince yüksek akım yoğunluğunun grafit elektroduna uygulanması sonucunda birkaç katmanlı grafen tabakaları grafitten ayrıştırılabilir. Çalışma elektrodu tipik olarak grafit çubuk, grafit film ya da pirolitik grafit örneğidir ve anodik veya katodik olarak yüklenmiştir. Örnek sistem Şekil 2.12'de verilmiştir [70, 71].

Elektrokimyasal eksfoliasyonda kullanılan iyonik sıvılar, ihmal edilebilir buhar basıncı, ısıl stabilitesi, geniş elektrokimyasal potansiyeli, düşük viskozitesi, yüksek iyon iletkenliği ve geri dönüştürülebilirlik gibi benzersiz özelliklerinden dolayı geleneksel

çözücülere "yeşil" alternatifler olarak önerilmiştir. İyonik sıvıların yüksek dielektrik sabiti, van der Waals etkileşiminin neden olduğu bir araya gelme (aglomere olma) durumları için koruma sağlar ve böylelikle nano malzemelerin etkili bir şekilde dağılmasına yardımcı olur [72]. Şekil 2.13'ten de görüldüğü gibi elektrokimyasal grafen eldesi sırasında gerçekleşen basamaklar şu şekildedir: (1) elektrolitik sıvıda elektroliz ile hidroksil ve oksijen radikalleri üretilir; (2) oksijen radikalleri, grafit anodunu kenar bölgelerinde, tane sınırlarında ve kusur bölgelerinde aşındırmaya başlar; bu, kenar tabakalarının açılmasına neden olur; (3) anyonlar kenar tabakaları içinde birleşir ve elektrot genişlemesini başlatır; (4) kopan tabakalar çözelti içinde dağılır [69].



Şekil 2.12. Elektrokimyasal eksfoliasyonda kullanılan deney düzeneği



Şekil 2.13. Elektrokimyasal eksfoliasyon mekanizması [73]

Elektrokimyasal yöntem, tek adımda meydana gelmesi, göreceli olarak kullanımı kolay ve atmosfer basıncında oda sıcaklığında gerçekleşmesi nedeniyle diğer yöntemlere göre avantajlıdır ve endüstriyel olarak tercih edilir. Ayrıca elektrokimyasal yöntem, uzun çalışma süresi gerektiren geleneksel yöntemlere (sonikasyon, kimyasal süreçler) göre daha kısa sürede gerçekleşmektedir. Bu yöntem, kullanılan koşullara bağlı olarak, değişen kalite ve saflıkta birkaç katmanlı grafen malzemelerinin farklı ölçeklerde üretilmesini sağlar [70].

Elektrolit sıvısında bulunan iyonların yüklerine bağlı olarak, grafenin elektrokimyasal üretimine yönelik iki yaklaşım vardır. Bu yaklaşımlar grafit elektrodunun bir anot veya bir katot gibi çalışmasına bağlı olarak oksidasyon veya redüksiyon tepkimelerini sağlar [74].

Grafit elektrotun anot olarak oksidasyona uğramasında sisteme uygulanan pozitif gerilim altında elektrolit çözeltisinde bulunan anyonlar veya elektroliz sırasında üretilen anyonlar, elektriksel alanın etkisine bağlı olarak katmanlar halinde bulunan anotta grafit tabakaları arasına girecektir. Anyonların bağ yapıları, elektrolit çözeltisinin derişimine ve pH değerlerine, gerilim voltajına veya akım yoğunluğu gibi birçok faktöre bağlı olup, sentezlenen nano tabakaların kalitesini olduğu kadar nano tabakaların katmanlara ayrılmasını da büyük ölçüde etkilemektedir [75].

Grafit elektrotun katot olarak kullanıldığında katmanlı yapıya sahip olması nedeniyle negatif elektrik gerilimi altında katman yapıları bazı katyonlarla da birleşebilmektedir. Birleşme sonunda bitişik ara tabakaların alanını genişletebilmekte ve katodun genişlemesi ve / veya ayrılması ile sonuçlanacaktır. Anodik birleşme işleminden farklı olarak, katodik birleşme için kullanılan elektrolitlerin çoğu, bir miktar çözünen içeren propilen karbonat (PC), DMF, NMP organik çözeltilerdir [75].

Anodik eksfoliyasyon yöntemleri, daha yeşil ve çevreci olmaları, genellikle daha yüksek ve daha hızlı üretim hızlarından dolayı özellikle çekicidir. Bununla birlikte, katodik eksfoliyasyon durumunun aksine, elde edilen grafen yapısal kalitelerini tehlikeye atan önemli miktarda oksijenli fonksiyonel grup içermektedir. Bu tür bir işlevselleşmenin, anodik potansiyellerin grafit elektroduna uygulanmasına özgü oksidasyon işlemlerinin sonucu olduğu düşünülmektedir. Bu sorunu hafifletmek için, bazı araştırmacılar elektrolit olarak asitler yerine sulu inorganik tuz çözeltileri kullanmayı önermişlerdir, ancak literatürde mevcut olan verilere göre oksijen içeriğinde geniş bir değişkenlik segilenmemektedir [76].

2.3. Grafen Kullanım Alanları

Grafen, sahip olduğu özelliklerden dolayı geniş bir kullanım alanına sahiptir. Grafen, mekanik, elektrik, optik ve termal özellikleri nedeniyle endüstriyel anlamda hemen hemen her alanda kullanılmaya çalışılmaktadır. Farklı grafen elde etme yöntemlerine bağı olarak oluşan grafenin özellikleri ve kullanım alanları değışmektedir.

Günümüzde silisyum tabanlı elektronik teknolojisi gün geçtikçe sınırlarına yaklaşmaktadır. Çünkü silisyumun çok küçük ölçeklerde boyutlandırma problemi olmaktadır. Yarıiletken endüstrisinin elektronik bileşenlerin küçültülmesi konusunda gelecek yirmi yıl içinde karşı karşıya kalması beklenen en büyük sorunlardan biri olan alt sınıra ulaşılması, grafen sayesinde aşılabilecek gibi durmaktadır. Silisyum tabanlı teknoloji alt sınıra ulaştığı zaman, sadece tek bir atom kalınlığındaki grafen, bu soruna bir alternatif oluşturabilecek gibi görünmektedir. Bu sebepten INTEL ve IBM gibi dev teknoloji şirketleri grafen ile ilgili araştırmaları etkin bir biçimde desteklemektedirler. Grafenden yapılmış frekans çoklayıcı mikro devre işlemcide kullanıldığı zaman, işlemci hızında artış sağlamaktadır. Bu yonganın kullanıldığı işlemcilerin hızının, 500 ile 1000 Gigahertz gibi rakamlara çıkabileceği öngörülmektedir. Şu ana kadarki en hızlı bilgisayar 8 GHz'e çıkabildiği düşünülürse bu durum geliştirilmesi gereken konuların tabanını oluşturmaktadır [77].

Grafen son zamanlarda bilgisayar teknolojisinde dokunmatik ekranlarda da kullanılmaya başlanmıştır. Şimdiye kadar üretilen ekran yalnızca bir piksel çözünürlüğünde ve metrenin milyonda biri ölçülerindedir. Şu an için dokunmatik ekranların yüzeyinde indiyum kalay oksit (İTO) kullanılmaktadır. İndiyum, doğada az bulunan bir element olduğu için, dokunmatik ekranların geleceği bu elementin yerine kullanılacak başka maddelerin bulunmasına bağlıdır ve bu konudaki araştırmalar devam etmektedir [77]. Grafenin, güneş pilleri ve LCD ekranlar için şeffaf elektrotlar dahil olmak üzere gelecekteki optoelektronik cihazlar için en çok aranan malzemelerden biri olması beklendiği ve grafenin olağanüstü termal, kimyasal ve mekanik stabilitesi, yüksek şeffaflığı ve atomik tabaka kalınlığı ile birlikte şeffaf iletken elektrot uygulamaları için ideal bir aday olmasını sağladığı belirtilmiştir [78].Grafenin ümit verici bir uygulama alanı, dokunmatik ekranlar ve yüksek geçirgenliğe sahip (>90%), düşük tabaka direnci (<90 Ω/\square) gerektiren organik ışık yayan diyotlar (OLED'ler) gibi esnek elektroniklerdir [79]. Günümüzde grafen temelli esnek ekranlı cep telefonları üretilmiştir [77].

Grafenin mükemmel ısı iletkenlik özellikleri, termal dağıtım için önerilen tüm elektronik cihazlar için yararlıdır. Şeffaf, birkaç katmanlı grafen elektrotları, aydınlatma altında sıcaklığının azaltılması yoluyla ısıyı giderme ve fotovoltaik güneş pillerinin verimliliğini artırma işlevini yerine getirebilir [79]. Benzer şekilde, 3D elektroniklerde ara bağlantı olarak görev yapan az katmanlı grafen, aynı anda yanal ısı yayıcılar olarak görev yapabilir [79].

Sıvı fazda katmanlarına ayrılmış grafenin küçük hacimli fraksiyonlarının eklenmesiyle kompozitlerin termal iletkenlik gelişimi, termal arayüz malzemesi uygulamaları için umut vericidir [79].

Grafen uygulamalarından bir diğeri de, sıvı ve gaz molekülleri için bir sensör malzemesi olarak kullanılmasıdır [80]. Grafen bazlı nano malzemeler, alıcı ve hedef moleküller arasındaki etkileşimlerin tespit edilebilir ölçümlere dönüştürülmesinde yer alan biyosensörlerin transdüserleri olarak kullanılır [81]. Etrafı çevreleyen gaz molekülleri grafen yüzeyine absorblandığında grafenin elektriksel özelliklerinin değiştiği, gazın yapısına bağlı olarak grafenin elektronlarla veya boşluklarla doping etkisi gösterdiği belirtilmiştir. Bu nedenle, ortamdaki bazı gazlar, grafenin elektriksel direncindeki değişiklikler ölçülerek çok hassas bir şekilde belirlenebilir [79].

Son yıllarda, grafen, yüksek elektriksel elektronik özellikler, yüksek yüzey alanı ve mükemmel mekanik esneklik gibi etkileyici özellikleri nedeniyle, lityum iyon pillerde potansiyel bir anot malzemesi olarak büyük ilgi görmüştür [82]. Grafen, grafitte göre yüksek yüzey alanına ve kimyasal toleransa, daha üstün elektriksel iletkenliğe sahip olduğundan, lityum iyon pillerde umut vaat eden alternatiflerden biri olarak önerilmiştir. Grafen levhalar, yüksek yüzey alanına, hacim oranına ve olağanüstü elektron taşıma özelliklerine sahiptir [83].

Pil teknolojisinde olduğu gibi hidrojen depolamada da grafen malzemesi oldukça önemli roller üstlenmektedir. Artan küresel ısınma ve fosil yakıtların gün geçtikçe azalması araştırmacıları yeni arayışlara itmektedir. Hidrojenin verimli bir şekilde depolanıp elektrik enerjisi gereken yerlerde kullanılması için oldukça yoğun araştırmalar yürütülmektedir [77]. Yüksek spesifik yüzey alanına ve iyi elektrik iletkenliğine sahip kimyasal olarak modifiye edilmiş grafenin, yüksek performanslı, elektrokimyasal çift katmanlı süper kapasitörler için büyük bir potansiyele sahip olduğu gösterilmiştir [79].

Grafen vücut içerisinde bulunan iyonik sıvılarda yapısı bozulmadan kalabildiğinden, biyolojik uygulamalar için de umut vaat eden bir malzeme niteliğindedir.

Biyonik kulaklar, biyonik gözler grafen teknolojilerinin geliştirilmesi ile mümkün olabilecek gibi görünmektedir. Henüz biyoelektronik ve biyomalzeme olarak kullanımı için yapılan araştırmalar çok başlarda olsa da, araştırmacılar gelecek için oldukça umut verici olduğunu düşünmektedirler [77].



3. LİTERATÜR ÇALIŞMASI

Grafenin üretim yolları ve bu üretimlerin ölçeklendirebilir olarak endüstriyel alanda uygulanması günümüzde araştırmacıların çalışmalarına konu olmakta ve hala geliştirilmeye devam etmektedir. Bu çalışmada, sıvı fazda elektrokimyasal yöntemle grafen üretimi üzerinde verimi etkileyen parametrelerin incelenmesi amaçlanarak farklı elektrolit çözeltilerinin grafen üretimine etkisi araştırılmıştır. Elektrokimyasal grafen üretimi yöntemi ile daha kısa sürede daha fazla grafen üretimi hedeflenmektedir. Bu konuda yapılmış olan çalışmalardan bir kısmı bu bölümde verilecektir.

Ambrosi ve Pumera tarafından yapılan çalışmada, iki elektrotlu bir sistemde, negatif elektrot olarak Pt folyo ve çalışma elektrotu olarak grafit folyo kullanılarak elektrokimyasal eksfoliasyon gerçekleştirilmiştir. Üç farklı elektrolit çözeltisi (H_2SO_4 , Na_2SO_4 ve $LiClO_4$) kullanılan çalışmada, 2 dakika boyunca +2 V'luk DC voltajı uygulanmasından sonra grafitin eksfoliasyonu tamamlanıncaya kadar +10 V uygulanmıştır. Yapılan çalışmada grafit folyoya +10 V önce 5 dakika daha sonra 20 dakika uygulanmıştır. Eksfoliasyon işlemi tamamlandıktan sonra çözelti içinde serbest halde bulunan grafen, yıkanmış ve vakumla süzülerek toplanmıştır. Elde edilen grafen DMF çözeltisi içerisinde stabilize edilmiştir. Yapılan deneyler sonucunda H_2SO_4 , Na_2SO_4 çözeltilerinin daha verimli olduğu ve voltaj uygulama süresinin yaklaşık 30 dakikada tamamlandığı belirtilmiştir. Kullanılan diğer çözelti olan $LiClO_4$ çözeltisinin ise daha düşük verimde olduğu ve yaklaşık olarak 1 saatte tamamlandığı belirtilmiştir. Elde edilen ürünler karakterize edilip sonuçlar değerlendirildiğinde, eksfoliasyon işlemleri sonrası 3-10 μm boyutlarında, 6-8 katmanlı grafen gözlemlendiği belirtilmiştir [84].

Komba ve ark. tarafından yapılan çalışmada, iki elektrotlu sistemde, pozitif elektrot olarak grafit kaynağı, karşı elektrot olarak Pt tel kullanılmıştır. Elektrolit çözeltisi olarak $(NH_4)_2SO_4$ (0.1 M) sulu çözeltisi ile doldurulmuş bir elektrokimyasal hücrede deney gerçekleştirilmiştir. İki elektrot arasında ± 10 V sabit taraflı potansiyel uygulanmıştır. Grafenin eksfoliasyonu, oda sıcaklığında (22 ° C) ve farklı sıcaklıklarda (22, 40, 60 ve 80 ° C) gerçekleştirilmiştir. Elde edilen ürün saf su ve reaktif alkol ile yıkayıp vakumla süzümüştür. Sentezlenen grafenlerin çözelti içerisinde stabil olarak kalması için 2,2,6,6-Tetramethyl-1-piperidinyloxy (TEMPO) kullanılmıştır. Süzülen örnekler daha sonra 15 dakika boyunca sonikasyonla su içinde dağıtılmıştır. Tabakalarına ayrılmamış olan grafitik parçacıklar, dispersiyonun 1000 rpm'de 10 dakika santrifüj edilmesiyle grafenden ayrılmıştır. Buradan alınan süspansiyon, santrifüjleme hızını 2500 rpm'de (çok katmanlı

tabakaları elde etmek için), 5000 rpm'de (ince tabakaları elde etmek için) ve 14.000 rpm'de (az katmanlı tabakaları etmek için) kontrol etmek suretiyle farklı grafen katmanlarına sahip bileşenlere bölünmüştür. Elde edilen grafen, dondurularak kurutma yoluyla elde edilmiştir. Ardından azot katkılı grafen (N-GP) elde etmek üzere nitrojen atomları ile işlevselleştirilmiştir. Kullanılan grafit kaynağının grafit folyo veya grafit levha olarak değişmesinde farklı sonuçlar alındığı belirtilmiştir. Elde edilen ürünlerin karakterizasyon işlemleri yapılmıştır. Grafit folyo kullanıldığında çok düzgün, 0,5 µm yanal boyuta sahip 1 nm kalınlığında 1-2 katmanlı grafen elde edilirken, grafit levha kullanıldığında homojen olmayan kalınlıkta grafen tabakalara sahip daha küçük parçalar elde edildiği belirtilmiştir. Grafen üretiminde grafit plaka kullanıldığında yaklaşık bir saat veya daha uzun süreye gereksinim olduğu, grafit folyo kullanıldığında ise işlemin tamamlanmasının sadece 3-5 dakika sürdüğü belirtilmiştir [8].

Munuera ve ark. tarafından yapılan çalışmada, anodik eksfoliyasyon işlemi gerçekleştirilmiştir. Yapılan çalışmada anot olarak grafit folyo ve katot olarak platin folyo kullanılmıştır. YOPG parçaları ve grafit peletleri de anot olarak kullanılmıştır. Her iki elektrot, belirli konsantrasyonda sulu (20 mL) sodyum halojenür çözeltisi (NaCl, NaBr veya NaI) içerisine yerleştirilmiştir. Daha sonra DC güç kaynağı kullanılarak grafit anotuna 60 dakika boyunca pozitif voltaj (10 V) uygulanmıştır. Platin folyo katodu, yaklaşık 2 cm'lik mesafede grafit folyo yüzeyine paralel olarak yerleştirilmiştir. Bu işlem sırasında, her iki elektrotta oluşan gaz kabarcıkları ile grafit anodun yüzeyinden tabakaların ayrıldığı görülmüştür. 60 dakikalık elektroliz süresinden sonra ortaya çıkan genişletilmiş grafit ürünü, bir spatula kullanılarak grafit anottan hafifçe ovalanmış, elektrokimyasal reaksiyonun diğer ürünlerinin yanı sıra artık tuzları uzaklaştırmak için bol miktarda saf su ve etanol ile iyice durulanmış ve daha sonra gece boyunca oda sıcaklığında, indirgenmiş basınç altında kurutulmuştur. Daha sonra, bu malzeme, 3 saat için belirli hacimde (20 mL) DMF veya sulu FMN çözeltisi ile stabilize edilmiştir ve elde edilen dispersiyon, 200 g kuvvetinde santrifüj cihazında 20 dakika santrifüjlenmiştir. Süspansiyon alınmış ve daha sonra karakterize edilmiştir 10 nm'den küçük boyutta tek ve birkaç katmanlı grafen elde edildiği bildirilmiştir [85].

Aawani ve ark. tarafından gerçekleştirilen çalışmada, eksfoliyasyon, iki elektrotlu sistemde, grafit levha ve karşı elektrot olarak kullanılan Pt plakanın farklı sulu çözeltilere sırasıyla batırılmasıyla gerçekleştirilmiştir. Pt plaka ile grafit arası 2 cm olarak ayarlanmış ve elektrokimyasal işlem boyunca sabit tutulmuştur. Elektrokimyasal işlem, grafit

elektrot üzerine 5 ve 10 V gerilim uygulanarak gerçekleştirilmiştir. Elektrokimyasal eksfoliyasyon için $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, H_2SO_4 , MgSO_4 , Na_2SO_4 , K_2SO_4 , NaNO_3 , NaClO_4 , H_3PO_4 , NH_4Cl , HClO_4 ve KOH dahil olmak üzere birçok farklı elektrolit incelenmiştir. Elektrolitlerin konsantrasyonu 0,05, 0,1 ve 1 M olarak belirlenmiş ve eksfoliyasyon süreleri 60 ve 120 dakika arasında değiştirilmiştir. Grafitin tabakalarına ayrılması tamamlandıktan sonra, grafen tabakaları önce saf su ile yıkanmış ve daha sonra politetrafloroetilen (PTFE) membranlı filtre kullanılarak vakumlu filtrasyon uygulanmıştır. Grafen tabakaları 24 saat oda sıcaklığında kurutulduktan sonra, 30 dakika boyunca düşük güçte sonikasyonla N, N-dimetilformamid (DMF) içinde dağıtılmıştır. Dağılmamış grafit ve/veya parçacıkların çökeltilmesi için dispersiyon 24 saat tutulmuştur. Buna ek olarak, süspansiyon 20 dakika boyunca 2500 rpm'de santrifüjlenmiştir. Süspansiyonun daha sonra karakterizasyonu yapılmıştır. Yapılan karakterizasyon işlemleri sonucunda grafitin ayrışması için farklı çözeltiler arasında, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ gibi sülfat içeren tuzların en iyi verimi verdiği görülmüştür. Grafen tabakalarının sahip olduğu yanal boyut maksimum 2 μm olarak belirlenmiş ve birkaç katmanlı grafen elde edildiği bildirilmiştir [11].

Ossonon ve Belanger tarafından yapılan çalışmada, elektrokimyasal eksfoliyasyon için, katot olarak Pt levha (4 cm^2) ile anot olarak kullanılan grafit folyo, 0,1 M H_2SO_4 elektrolitine daldırılmıştır. Grafit folyo ve Pt elektrotu arasındaki mesafe sabit tutulmuştur (yaklaşık 4 cm). Negatif ve pozitif elektrot bölmelerini izole etmek için Nafion membran kullanılarak elektrokimyasal işlem uygulanmıştır. Elektrokimyasal eksfoliyasyon, 10 V DC gerilim uygulandıktan hemen sonra başlamıştır. 1 saatlik elektrolizden sonra, grafen tabakalar, 0,47 mm gözenek boyutunda PTFE membran filtre ile süzülerek toplanmış ve birkaç kez saf su ile yıkanmıştır. Elektrokimyasal olarak eksfoliyeye edilmiş grafen tozları daha sonra 10 dakika boyunca ultrasonikasyon yoluyla DMF içinde dağıtılmıştır. Dispersiyon, çok katmanlı grafenin çökeltilmesi için 24 saat bekletilmiş ve bundan sonra tüm karakterizasyon için dispersiyonun sadece üst kısmı kullanılmıştır. Yapılan karakterizasyon çalışmaları sonrasında grafen tabakalarının tek bir grafen katmanından biraz daha yüksek bir değere karşılık gelen, 1 nm'lik kalınlıkları gösterdiği belirtilmiştir. Antrakınon ile modifiye edilmiş grafen tabakalarının kalınlığı, yaklaşık 2.5 nm olarak ölçülmüştür. Elde edilen grafen katmanlarının birkaç ve iki katmanlı yapılar olduğu belirtilmiştir [86].

Wang ve ark. tarafından yapılan çalışmada, elektrot olarak yüksek saflıkta grafit çubuklar kullanılmıştır. Elektrolit çözeltisi olarak poli sodyum-4-stirensülfonat (PSS) 0,001 M çözelti oluşturmak için saf su içinde çözülmüştür. İki elektrotlu sentez düzeneğinde iki grafit çubuk, elektrolitle doldurulmuş elektroliz hücresine yerleştirilmiştir. İki elektrotta sabit 5 V (DC voltaj) potansiyeli uygulanmıştır. 20 dakikalık elektrolizin ardından pozitif elektrotta (anot) yavaş yavaş ürün ortaya çıkmıştır. Eksfoliasyon 4 saat devam etmiştir. Daha sonra ürün, elektroliz hücresinden alınmıştır. Dispersiyon, büyük aglomeraların çöktürülerek uzaklaştırılması için düşük hızda 1000 rpm'de santrifüjlenmiştir. Geride kalan grafen örneklerinin kuru toz haline gelmesi için örnekler saf su ve etanol ile yıkanmış ve 80 °C'de vakumlu fırında kurutulmuştur. Eksfoliasyon yöntemi ile ağırlıkça yaklaşık %15 verimle grafen üretilmiştir. Karakterizasyon sonucu elde edilen grafenlerin yaklaşık 0,8 nm boyutunda tek katmanlı ve birkaç katmanlı olduğu belirtilmiştir [87].

Su ve ark. oda sıcaklığında yaptıkları çalışmada, elektrokimyasal eksfoliasyon işlemlerinde elektrot ve grafen kaynağı olarak doğal grafit yaprağı ve YOPG kullanmıştır. Grafit yaprak gümüş bir ped ile tungsten teline yapıştırılmış ve sonra iyonik çözeltiye anot olarak yerleştirilmiştir. Grafite karşı elektrot olarak Pt teli 5 cm'lik mesafede paralel olarak yerleştirilmiştir. Elektrolit çözeltisi olarak, saf su ile seyreltilmiş H₂SO₄ kullanılmıştır. Elektrokimyasal eksfoliasyon işlemi, grafit elektrot üzerine DC voltaj uygulanarak (-10 ila -10 V arası) yapılmıştır. Grafen tabaka süspansiyonunu hazırlamak için eksfoliye olmuş grafen tabakalar, 100 nm'lik gözenekli filtre ile toplanmış ve vakumla süzülerek saf su ile yıkanmıştır. Elde edilen örnekler kurutulduktan sonra, 5 dakika boyunca su banyosu sonikasyonu ile DMF çözeltisi içinde dağıtılmıştır. Eksfoliasyonda üretilen istenmeyen büyük partiküllerinin çıkarılması için süspansiyon 2500 rpm'de santrifüjlemeye tabi tutulmuştur. Bu işlemlerin ardından elde edilen örneklerin karakterizasyonu yapılmış ve 1-40 µm uzunluk ve 2-3 nm arasında kalınlığa sahip 1-4 arasında değişen katmanlı grafen tabakalarının elde edildiği bildirilmiştir [88].

Liu ve ark. yaptığı çalışmada, iki elektrotlu klasik hücre yerine çoklu elektrokimyasal eksfoliasyonu denemişler ve bu denemede kuru hücrelerden sağladıkları harcanan çinko-karbon grafit çubuk pozitif elektrot olarak kullanmışlardır. Çoklu elektrokimyasal eksfoliasyon işleminde grafit çubuk grafen için karbon kaynağı olarak kullanılmıştır. Grafit çubuk (anot) karşı elektrotu olarak platin tel (katot), elektrokimyasal hücrenin altına ve üstüne dikey olarak yerleştirilmiştir. Elektrolit olarak 1 M H₂SO₄,

H₃P₀₄ ve H₂C₂O₄ sulu çözelti karışımları kullanılmıştır. Deney düzeneğine sabit 0,1 A akım uygulamıştır. Elektrolit çözeltisinin reaksiyon süresinin artmasıyla renksizden siyaha dönüştüğünü belirtmişlerdir. Elektrokimyasal eksfoliasyon ardından 0,5 saat ultrasonikasyon uygulanmıştır. Ardından grafen, etanol ve saf su ile yıkanmıştır ve vakumla süzülerek toplanmıştır. Grafen kalınlığı, 10 ila 15 katmana karşılık gelen 4,84 mm boyuntunda ve yanal boyut yaklaşık 1-5 µm olarak belirlenmiştir [89].

Huang ve ark. yaptığı çalışmada, elektrokimyasal eksfoliasyon deneylerini iki elektrotlu bir sistem ile gerçekleştirilmiştir. Grafen kaynağı olarak grafit folyo kullanılmış ve karşı elektrot olarak Pt tabaka kullanılmıştır. İki elektrot, 3,0 cm'lik bir mesafe ile sistemde paralel olarak yerleştirilmiştir. Deneyler oda sıcaklığında yapılmış ve elektrotlara sabit voltaj uygulanmıştır. İlk adımda, elektrotlar 10 dakika boyunca +10 V pozitif potansiyele sahip 1 M NaOH çözeltisine yerleştirilmiş daha sonra elektrotlar, daha fazla eksfoliasyon için 0.5 M H₂SO₄ elektrolitine aktarılmıştır. Sülfirik asit içerisindeki bu işlem 50 dakika sürdürülmüştür. Çökelti daha sonra toplanmış ve artık iyonik safsızlıkları gidermek için tekrar tekrar saf su ve etanol ile vakumla süzülerek yıkanmıştır. Son olarak elde edilen toz, vakumlu bir kurutma fırınında 60 ° C'de 12 saat kurutulmuştur. Elde edilen sonuçlar karakterize edilmiştir. Yanal boyutu yaklaşık 2.2 µm ve ortalama kalınlığın yaklaşık 1,8 nm olan, ağırlıklı olarak 2-4 katmana sahip birkaç katmanlı grafen tabakalar elde edilmiştir[90].

Alanyalıoğlu ve ark. tarafından yapılan çalışmada, potansiyodinamik (dönüşümlü voltametri) ve potansiyostatik (sabit potansiyel) teknikler ile üç elektrotlu hücre kullanılarak elektrokimyasal çalışmalar yapılmıştır. Elektrolit olarak sodium dodesil sülfat (SDS), çalışma elektrotu olarak grafit çubuk, karşı elektrot olarak Pt tel ya da Pt folyo kullanılarak deney gerçekleştirilmiştir. SDS çözeltisi ultra saf su kullanılarak hazırlanmıştır. Hazırlanan çözeltiden 1,6 V değerinde devirli bir gerilim geçişi uygulanmıştır. Elektrokimyasal olarak gerçekleştirilen deney ile stabil grafen / SDS süspansiyonu elde edildiği bildirilmiştir. Grafen / SDS süspansiyonları, büyük aglomeraların çıkarılması için düşük devir hızında 1000 rpm'de 10 dakika boyunca santrifüjlenmiştir. Üst süspansiyon dekantasyon ile ayrılmıştır. Grafen tozu elde etmek için, grafen / SDS süspansiyonu, 20.000 rpm yüksek dönüş hızında 3 saat boyunca santrifüjlenmiştir. Grafen tabakaları sırasıyla ultra saf su ve etanol kullanılarak temizlenmiş ve daha sonra oda koşullarında kurutulmuştur. Elde edilen bu örneklerin

karakterizasyonu yapılmış ve karakterizasyon sonuçlarına göre yanal boyunu 1,3 µm olan, 1 nm'ye kadar kalınlığa sahip çok katmanlı grafen eldesi bildirilmiştir [91].

Elektrokimyasal eksfoliasyon konusunda yapılan çalışmalara ait örnekler Çizelge 3.1'de karşılaştırılmalı olarak verilmiştir.

Çizelge 3.1. Elektrokimyasal eksfoliasyon yöntemi ile grafen elde edilmesi konusunda yapılan çalışmaların karşılaştırılması

Anot	Katot	Elektrolit Sıvısı	Uygulanan Gerilim	Üretilen Grafenin Özellikleri	Kaynak
Grafit Folyo	Pt Folyo	H ₂ SO ₄ , Na ₂ SO ₄ ve LiClO ₄	+10 V	3-10 µm boyutlarında 6-8 katmanlı grafen	[84]
Grafit Kaynağı	Pt tel	(NH ₄) ₂ SO ₄	± 10 V	0,5 µm yanal boyuta sahip 1 nm kalınlığında 1-2 katmanlı grafen	[8]
Grafit Folyo	Pt Folyo	NaCl, NaBr veya NaI	10 V	10 nm'den küçük tek ve birkaç katmanlı grafen	[85]
Grafit pul	Pt plaka	(NH ₄) ₂ SO ₄ , H ₂ SO ₄ , MgSO ₄ , Na ₂ SO ₄ , K ₂ SO ₄ , NaNO ₃ , NaClO ₄ , H ₃ PO ₄ , NH ₄ Cl, HClO ₄ ve KOH	5-10 V	2 µm ve birkaç katmanlı grafen	[11]
Grafit Folyo	Pt yaprak	H ₂ SO ₄	10 V	1-2,5 nm boyutlarında bir ve iki tabakalı grafen	[86]
Grafit Çubuk	Grafit Çubuk	Poli sodyum-4-stirensülfonat (PSS)	5 V	0,8 nm boyutunda tek ve birkaç katmanlı grafen	[87]
Doğal grafit yaprağı ve YOPG	Pt tel	H ₂ SO ₄	± 10 V	1-40 µm yanal alana ve 2-3 nm kalınlığa sahip 1-4 katmanlı grafen	[88]
Grafit çubuk	Pt Tel	H ₂ SO ₄ , H ₃ PO ₄ ve H ₂ C ₂ O ₄	0,1 A	4.84 nm kalınlığında ve yanal boyut yaklaşık 1-5 µm 10 ila 15 katmanlı grafen	[89]
Grafit folyo	Pt tabaka	NaOH ve H ₂ SO ₄	+10 V	2.2 µm ve 1.8 nm 2-4 katmana sahip birkaç katmanlı grafen	[90]
Grafit çubuk	Pt tel ve Pt folyo	Sodium Dodecil Sülfat (SDS)	1,6 V	1.3 µm olan 1 nm'ye kadar kalınlığa sahip çok katmanlı grafen	[91]

4. GRAFEN KARAKTERİZASYONUNDA KULLANILAN YÖNTEMLER

Bu bölümde, yapılan çalışmada gerçekleştirilen karakterizasyon tekniklerinin temel çalışma prensipleri, kullanım teknikleri ve kullanım amaçları kısaca anlatılacaktır.

4.1. Ultraviyole ve Görünür Bölge (UV-VIS) Spektrofotometresi

UV-Vis spektrofotometri, laboratuvar analizlerinde en sık kullanılan tekniklerden biridir. Ultraviyole görünür bölgedeki iki ışık huzmesinin yoğunluğunun oranını veya işlevini ölçen alet Ultraviyole Görünür spektrofotometresi olarak adlandırılır. Cihaz, içerisinde bulunan solüsyondaki bir madde tarafından absorbe edilen, ultraviyole veya görünür radyasyon miktarının ölçülmesini içerir [92].

Spektrofotometrik teknik, basit, hızlı, orta derecede spesifik ve az miktarda bileşik için uygulanabilir. Kantitatif spektrofotometrik analizleri düzenleyen temel yasa Lambert-Beer yasasıdır. Ayrıca yöntem ile malzemede absorbe olan madde miktarı, oluşturulan kalibrasyon eğrileri kullanılarak belirlenebilir [92, 93]. Lambert-Beer yasasına göre tüm konsantrasyon ölçümleri, ışığın birkaç molekül içeren bir hücreden geçirilmesinin, ışık huzmesindeki molekül sayısının bir fonksiyonu olduğu gerçeğine dayanmaktadır. Işık ışını emici bir madde çözeltisi içeren şeffaf bir hücreden geçirildiğinde, ışığın yoğunluğunda bir azalma meydana gelir [92, 94].

Örnek derişimi, absorbans değerleri kullanılarak Eşitlik 1.1'den hesaplanır [92, 95].

$$A = \alpha \times L \times C \quad (\text{Eşitlik 1.1.})$$

Burada, A: Absorbans

C: Örneğin Derişimi (mol/litre)

L: Işığın kuvvet içinden geçme yolu (m)

α = Soğurma katsayısı (L/gm) olarak değerlendirilir.

4.2. Parçacık Boyut Dağılımı

Parçacık büyüklüğü suda çözünübilirlik ve moleküler büyüklük ile ilgili temel ve önemli fizikokimyasal özelliktir [96]. Parçacık büyüklüğünün bilinmesi, nanoakışkanların reolojik davranışlarının incelenmesi daha verimli süreç tasarımlarının gerçekleştirilmesine ve nanoparçacıkların akışkan ortamda maruz kalacağı farklı koşullardaki davranışlarının bilinmesine yardımcı olacaktır. Özellikle parçacıkların süspansiyon içerisindeki fraksiyonu, parçacık boyut dağılımı ve şekli parçacıkların süspansiyon içerisindeki davranışını etkilemektedir.

Parçacık boyu dağılımının belirlenmesinde son yıllarda kullanımı artan ve giderek kullanım alanı genişleyen lazer kırınım yöntemleri kullanılmaktadır. İlk lazer kırınım cihazları 1970'li yılların sonlarında geliştirilmiş olup, günümüzde ileri teknolojiye ulaşmış ve aşındırma, seramik, çimento, kum, kil, gıda, ilaç sanayi, kozmetik vb. gibi birçok mühendislik ve endüstri alanında kullanılır olmuştur. Lazer kırınım yöntemi ile parçacık boyut dağılımının belirlenmesi kullanılan diğer pek çok yöntemle göre daha avantajlıdır [97].

4.3. Fourier Dönüşümlü Kızıl Ötesi Spektroskopisi (FT-IR)

FT-IR yöntemi, organik ve bazı durumlarda inorganik materyalleri tanımlamak için kullanılan analitik bir tekniktir. Bu teknik, dalga boyuna karşı örnek tarafından absorblanan kızılötesi radyasyonu ölçmeye yarar. Kızılötesi absorpsiyon bantları ise molekülün bileşenleri ve yapıları hakkında bilgi verir [98]. Kızılötesi spektroskopisine titreşim spektroskopisi de denilir. Bunun nedeni kızılötesi ışınların molekülün titreşim hareketleri tarafından absorblanmasıdır. Kızılötesi radyasyon, onu emen örnek içindeki moleküllerin bağlarının titreşimine neden olur. Absorbe edilen kızılötesi radyasyonunun dalga boyu, bağda bulunan atomlara ve moleküller arası etkileşimlerin gücüne bağlıdır. Bu nedenle, her molekül özünde, farklı bir spektruma sahip olabilir; kızılötesi spektrumu bir parmak izidir [98, 99]. Kızılötesi spektroskopisi orta kızılötesi spektral bölgesinde bulunan moleküllerin titreşim modlarını $4000-400 \text{ cm}^{-1}$ ($\approx 2,5-25 \text{ }\mu\text{m}$, $2500-25000 \text{ nm}$) doğrudan araştırır.

FT-IR spektroskopisi ölçümlerinde yapılmak istenen katı örneklerin ölçümleri iki türlü yapılabilir. Toz halindeki katı maddelerin FT-IR spektrumu, potasyum bromür (KBr) diskleri veya uygun bir çözücü madde içinde çözelti halinde alınabilir [100]. KBr, örneklerin analizinde absorban bantlarının Lambert-Beer yasasının lineer bölgesinde olmasını sağlar [101]. Belirtilen bu yöntemler geleneksel yöntemler olarak adlandırılmaktadır. Geleneksel yöntemlere ek olarak, günümüzde yaygın yansıtma, zayıflatılmış toplam yansıma veya spesifik yansıtma gibi modern yansıtma teknikleri yaygın olarak kullanılmaktadır. Yöntem seçimi örneğin fiziksel formuna, ihtiyaç duyulan bilgiye (kütleye karşı yüzey analizi) veya örnek hazırlama için gereken efor ve zaman gibi faktörlere bağlıdır [102]. Geleneksel yöntemle göre günümüzde hala yaygın bir şekilde KBr pelet hazırlanması tekniği kullanılmaktadır. KBr peletlerinin hazırlanması, tekrar üretilebilirliği arttırmak için standart bir prosedüre (yani sabit örnek / KBr ağırlık oranı, öğütme süresi, basınç ve pelet ağırlığına) dayanmaktadır [101, 103, 104].

FT-IR birçok organik ve inorganik maddenin analizini yapmasının yanında kısa sürede sonuç vermesi, ucuz ve tekrarlanabilir sonuçlar alınması sağlamasından dolayı karakterizasyon teknikleri arasında sıklıkla kullanılan bir tekniktir.

4.4. Raman Spektroskopisi

Karbon yapıları malzemelerin kristal yapı ve elektronik özelliklerinin incelenmesinde Raman spektroskopisi kullanılmaktadır [105]. Yöntemin prensibi örneğe uygulanan güçlü bir lazer kaynağı ile saçılan ışının yoğunluk ölçümüne dayanır. Bu olgu "Raman Saçılımı" olarak tanımlanır. Bu saçılmanın temel nedeni moleküllerin kimyasal yapısıdır [106]. Raman spektroskopisi, grafenin kendine özgü özelliklerini araştırmak için çok güçlü bir araçtır [24]. Bir grafen örneğindeki katman sayısını öğrenmek için grafenin Raman spektrumları kullanılır [107]. Grafenin elektronik yapısı Raman spektrumunda benzersiz şekilde yakalanabilir. Tek katmanlı grafen yapısı, iki katmanlı grafen yapısı ve az sayıda katman için Raman katmanların parmak izleri gibidir, elektron bantlarındaki değişiklikleri yansıtır ve kritik olarak, grafen katmanlarının belirgin olmayan, yüksek verimli, tahribatsız tanımlanmasına izin verir. Bir veya iki katmanın kenarları ve katlanmaları, sırasıyla bir veya iki koyu çizgi tarafından belirlenir. Raman ölçümlerinde en yoğun iki özellik, 1580 cm^{-1} 'deki G tepe noktası ve G' olarak adlandırılan 2700 cm^{-1} 'deki banttır çünkü her zaman grafit örneklerinde gözlenen en belirgin nokta ikinci tepe noktasıdır. G tepe noktası, iki kat dejenere alan merkezi E_{2g} modundan kaynaklanmaktadır. Aksine, G' bandının G zirvesiyle hiçbir ilgisi yoktur, ancak ikinci bölge-sınır fononlarının sırasındadır. Bölge (zone) sınırı fononları Raman temel seçim kuralını karşılamadığından, birinci dereceden kusursuz grafit Raman spektrumunda görülmezler. Bu tür fononlar, D pik olarak adlandırılan hatalı grafitte 1350 cm^{-1} 'de bir zirveye yol açarlar. Grafen katmanlarının merkezinde D zirvesi gözlenmez. Bu, önemli sayıda kusurun olmadığını kanıtlar [108].

Raman spektroskopisi için ayrıca herhangi büyük bir örnek hazırlama gereksinimi olmadan az miktarda örnekler ile detaylı sonuçlar alınabilmektedir.

4.5. X-Işını Difraktometresi (XRD)

X-Işını Difraktometresi (XRD) nano yapılara tutulan ışının kırınımında analizinin tepe noktalarının belirlenmesi ve kristalleşmeyi değerlendirme imkanı sunar [109]. XRD yöntemleri, kristallerin X-ışınlarını karakteristik bir şekilde dağıtma kabiliyetine dayanır ve kristal fazların yapısının hassas bir şekilde incelenmesini sağlar. Kaydedilen kırınım

desenleri, bir örneğin çeşitli mikro ve makro yapı özelliklerinin ek katkılarını içerir. Zirve konumu ile kafes parametreleri, uzay grubu, kimyasal bileşim, makro baskılar veya kalitatif faz analizi incelenebilir. Tepe yoğunluğuna bağlı olarak, kristal yapı (atomik konumlar, sıcaklık faktörü veya doluluk) yanı sıra doku ve niceliksel faz analizleri hakkında bilgi elde edilebilir. Yöntemlerin prensibi, X ışınlarının periyodik atom düzlemleri tarafından kırınımı ve kırınımın sinyalin açısına veya enerjiyle çözülen tespitine dayanır [110]. Farklı kafes düzlemleri kırılma koşullarındadır ve kırılan sinyalin değişen yoğunlukları, mevcut fazların kristal yapısına ve boşluk grubuna göre meydana gelir. Sonuç olarak, her faz tanımlanmasına izin veren karakteristik bir kırınım modeli üretir. Ayrıca, bir sistemde birkaç faz mevcut olduğunda, tüm fazların karakteristik desenleri üst üste getirilir ve fazların kırınım tepe noktalarının yoğunluğu sırasıyla miktarlarıyla orantılıdır. Bu nedenle, XRD yöntemleri, mevcut aşamaların tanımlanması (kalitatif analiz) ve ilgili miktarlarının belirlenmesi için (kantitatif analiz) yaygın olarak kullanılır [110].

XRD hem toz örnekler, hem de kullanılan cihazın kabul ettiği standartlar dahilinde belirli bir yüksekliğe kadar katı örneklerin ölçümüne olanak sağlar. XRD örnek hazırlama kolaylığı ve kristal yapının her madde için bir detay vermesi nedeniyle sık kullanılan bir karakterizasyon tekniğidir.

4.6. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)

1950'lerde ortaya çıkmasından ve 1960'larda ticari bir ürün olarak kullanılmasından bu yana, taramalı elektron mikroskobu (SEM) birçok ve çeşitli uygulamalar için vazgeçilmez bir araç haline gelmiştir [111].

Taramalı elektron mikroskobu , örneklerin bir mikrometre veya alt mikrometre bölgesi için yüzey morfolojisi hakkında bilgi sağlar [112].

SEM'de elektron ışını bir noktaya odaklanır ve örnek boyunca sırayla taranır. Örnekteki sinyaller yayılır ve detektörler tarafından toplanır. Detektör sinyali, örnekteki kirişin bilinen konumu ile senkronize edilir ve sinyal yoğunluğu, karşılık gelen görüntü pikselini modüle etmek için kullanılır. Seri olarak toplanan sinyaller, boyutları / piksel dağılımı seçilen tarama düzenine bağlı olan bir görüntü oluşturmak için birleştirilir. Tipik elektron enerjileri 1-30 keV'dur. Elektronların madde ile etkileşime girdiği, elektron mikroskobunda kullanılan, örneğin bir görüntüsünü oluşturmak için toplanan ve kullanılan bir dizi sinyal mekanizması vardır. Örneği etkileyen elektronlar birincil elektronlar, örneğin içinden kaynaklanan elektronlar ikincil elektronlar olarak ayrılır.

Birincil elektronlar, örneği hedef alan elektronlardır. İkincil elektronlar ise birincil elektronların madde etkileşimleri tarafından üretilen kinetik enerjili elektronlardır [113].

SEM'de, nispeten düşük voltajdaki (<10 kV) hızlandırılmış elektronlar, konumu iki boyutlu olarak tarayarak örneğe ışınlanır. Daha sonra, örneğin içinden yayılan her iki elektron (ikincil elektronlar) ve örnek içindeki elektronlar tarafından Compton saçılması (geri tepme elektronları) görüntü oluşturmaya katkıda bulunur. Burada, ikincil elektronlar, onlarca eV enerjiye sahiptir ve üretim derinliği yaklaşık 10 nm'dir. Emisyon verimliliği, örneğin eğim açısına bağlıdır; yüksek kontrastlı bir görüntü sağlayarak daha büyük eğim açısında daha yüksek emisyon verimliliği elde edilebilir. Öte yandan, geri tepme elektronlarının enerjisi ve üretim derinliği, gönderilen elektronlarının enerjisine bağlıdır. Daha yüksek hızlanma enerjisinde elde edilen bir görüntü, daha büyük bir derinlikteki örnek bileşimi hakkında bilgi içerir [112]. SEM'de etkili sonuç alabilmek için sistemin kritik 4 anahtar noktası vardır. Bu noktalar; elektron demetinin kontrolü, sistem üzerine gönderilen elektronlar, vakum ve hazırlanan örnekler [113].

4.7. Geçirimli Elektron Mikroskobu (TEM)

Geçirimli Elektron Mikroskobu (TEM), elektronların özelliklerini manipüle etmek için ışık yerine aydınlatma kaynağı olarak elektron kışırlarını kullanır. Bir elektron demeti numuneye gönderildiğinde birçok elektron numuneden yansır veya absorbe olur. TEM, numune üzerinde absorbe olan elektronları analiz ederek nesnelerin yapısını inceler [114].

TEM, SEM cihazı gibi birçok alanda malzeme karakterizasyonu için kullanılır. TEM, örneklerin yüzeylerinin incelenmesi ve incelenen yüzeyin element analizinin yapılmasını sağlar. Özellikle son yıllarda iki boyutlu malzemelerin mikro yapısal karakterlerinin belirlenmesinde TEM birincil araç olmuştur [115].

4.8. Termogravimetrik Analiz (TGA)

Bir maddenin belli bir sıcaklık programı altında meydana gelen değişikliklerin incelenmesi, tepkimede absorplanan veya açığa çıkan ısının ölçülmesi için kullanılan yöntemlerin tümüne termal analiz yöntemleri (TA) denir [116].

Termogravimetrik analiz termal analiz yöntemlerinden biridir. Bu yöntemde programlı olarak arttırılan veya azaltılan sıcaklık sonucunda analiz edilecek maddenin kütlede meydana gelen olası azalmalar, sıcaklığın veya zamanın fonksiyonu olarak incelenir. Sonuçta elde edilen sıcaklık kütle eğrilerine termogram veya termal bozunma

eğrileri denir. Sıcaklık artışı sonucunda oluşan kütle kayıpları, genel olarak su gibi uçucu bileşiklerin yapıdan ayrılması veya maddenin bozunmasıyla oluşur [116, 117].

Termogravimetri cihazı hassas terazi, fırın, kütle ve sıcaklık değişimini otomatik olarak kaydeden sistem, inert gazlı temizleyici ve analiz sırasında gaz kesebilen veya değiştirebilen parçalardan oluşmuştur. Örneğin oksijenle teması sonucunda oluşacak olan yanma olayını engellemek için sistemden azot veya argon gazı geçirilmektedir. Ayrıca, fırında oluşan parçalanma ürünlerinin fırın içerisinde kalması, parçalanmanın daha yüksek sıcaklıklarda oluşmasına neden olur. Bu nedenle de sistemden sürekli inert geçirilerek fırının içi temizlenmelidir. Böylece parçalanma daha düşük sıcaklıklarda başlar ve biter [116].

4.9. Yüzey Alanı Belirlenmesi

Yüzey özelliklerinin ölçümü, geniş malzeme yelpazesinde artan bir öneme sahiptir. Yüzey alanı, bir katının çevresiyle, özellikle de sıvılar ve gazlarla etkileşime girdiği alandır. Yüzey alanı, parçacıkların küçültülmesiyle ya da malzemelerin gözenekli hale getirilmesiyle arttırılabilir. Katı bir malzemenin yüzey alanı, tipik olarak, katı yüzeyinde bir gazın fiziksel adsorpsiyonu ve yüzeydeki mono moleküler tabakaya karşılık gelen adsorban gaz miktarının hesaplanmasıyla belirlenir [118].

Genel olarak adsorplanan madde miktarı, sabit sıcaklıkta derişimin bir fonksiyonu olarak tayin edilir ve ortaya çıkan fonksiyona adsorpsiyon izotermi denir. Adsorpsiyon işlemlerinde deneysel izoterm verilerini değerlendirmek için Freundlich, Langmuir, Brunauer-Emmet-Teller (BET) eşitlikleri yaygın olarak kullanılır. (BET) yönteminin temeli toz halindeki malzemelerin yüzey alanını gaz adsorpsiyonu yöntemi ile belirlemektir [93, 116, 118].

5. DENEYSSEL YÖNTEMLER

Bu kısımda, tez çalışması sırasında yapılan uygulamalara yer verilecektir. Yapılan bu tez çalışması kapsamında, elektrokimyasal eksfoliasyon ile grafitin tabakalarına ayrıştırılması ve sonikasyon ile çok tabakalı grafen elde edilmesi amaçlanmıştır. Elde edilen sonuçlara göre uygun üretim koşulları belirlenerek, sıvı fazda grafen verimine etki eden parametreler incelenmiştir.

5.1. Çalışmada Kullanılan Malzemeler

Yapılan çalışmada, karbon kaynağı olarak grafit kullanılmıştır. Grafit, grafen tabakalarının oluşturduğu ve zayıf van der Waals kuvvetleri ile bir arada bulunan ve grafen üretimi için en çok kullanılan karbon allotropudur. Grafen üretimi esnasında da temel amaç bu zayıf bağların kırılarak grafitin, grafen katmanlarına ayrılmasını sağlamaktır.

Bu amaçla gerçekleştirilen çalışmada başlangıç malzemesi olarak 100*100 mm boyutunda 0,5 mm kalınlığında %99,997 saflığında (Sigma Aldrich CAS NO:7440-44-0) sert grafit kullanılmıştır. Grafitin sıvı faz içerisinde elektrokimyasal yöntem ile ayrılabilmesi için katot olarak kullanılmak üzere 2,00 mm çapında 8 cm uzunluğunda Platinyum (Pt) tel kullanılmıştır.

Elektrokimyasal yöntemde 3 farklı elektrolit çözeltisinin etkisi araştırılmıştır. Elektrolit çözeltisi hazırlanmasında %95'lik H₂SO₄ (Fisher Scientific CAS NO: 7664-93-9), %37'lik HCl (Fisher Scientific CAS NO: 7647-01-0), NaOH (J.T. Baker CAS NO:1310-73-2) kullanılmıştır.

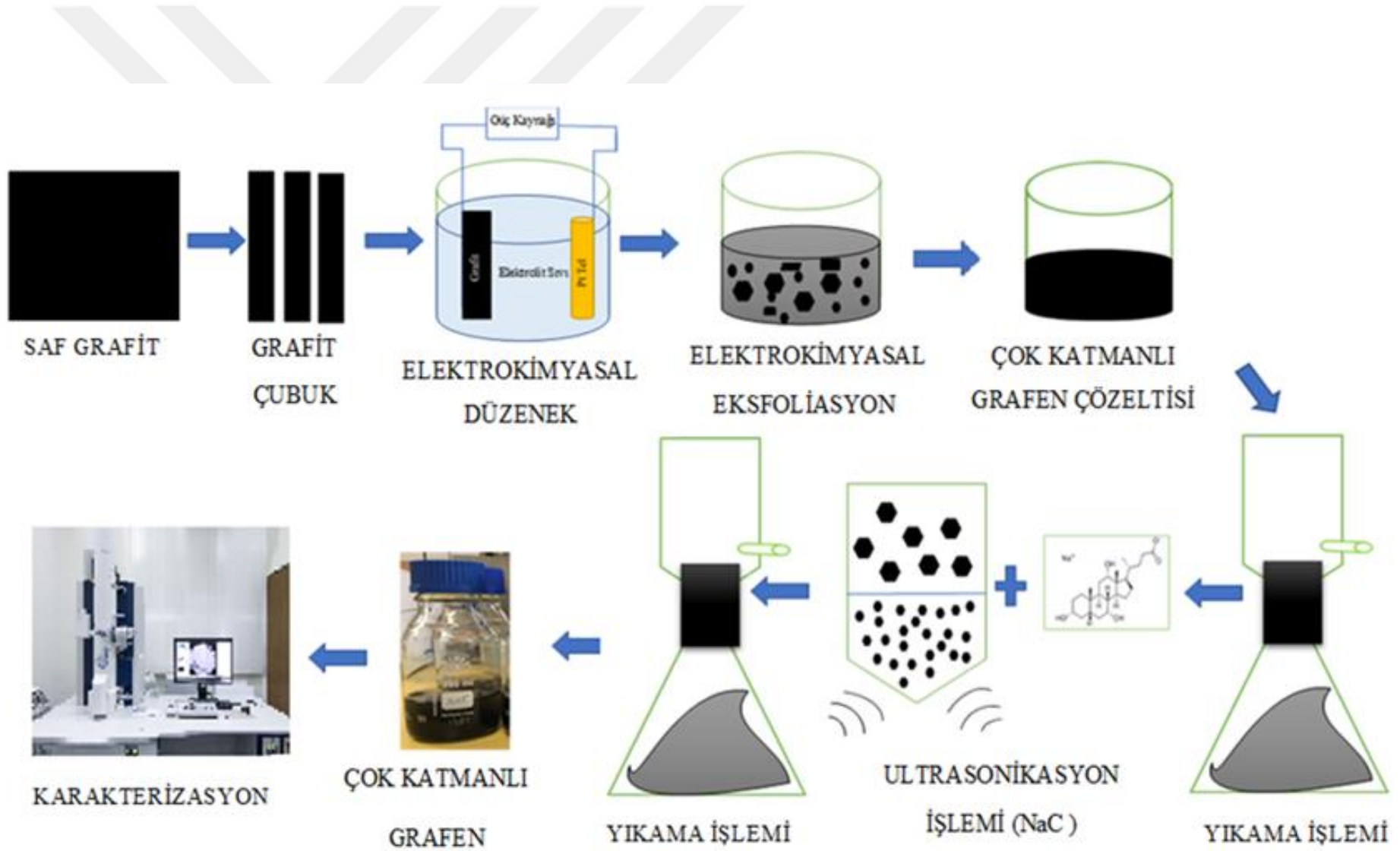
Elektrokimyasal işlem sonrası elde edilen grafen tabakalarının sıvı fazda sonike edilmesi ve sıvı içerisinde dağılımının sağlanması için Sodyum Kolat (NaC) (Sigma Aldrich CAS NO:20698-87-0) kullanılmıştır. Sürfaktanlar rutin olarak grafen üretiminde ve ayrıca grafenlerin tekrar birleşme olasılığını azaltmak amacıyla çözüdüremelerinde kullanılırlar [119]. NaC'nin grafen ayrıştırılması ve stabilizasyonu için son derece etkili olduğu bilinmektedir [120].

5.2. Elektrokimyasal Eksfoliasyon ve Ultrasonikasyon ile Çok Tabakalı Grafen Eldesi

Elektrokimyasal yöntem ile sıvı fazda grafitin tabakalarının ayrıştırılması işleminde, grafen verimini etkileyen faktörler incelenmiştir. Bu faktörlerin incelendiği

deneysel çalışma düzeneği ve deney basamakları Şematik olarak Şekil 5.1'de gösterilmiştir.





Şekil 5.1. Elektrokimyasal eksfoliasyon ve ultrasonikasyon ile çok katmanlı grafen eldesi

Yapılan çalışmada güçlü iyonlaşma özelliklerine sahip 3 (H_2SO_4 , HCl , $NaOH$) farklı elektrolit çözeltisinin grafit üretimine etkisi incelenmiştir. Her bir çözelti farklı derişimlerde (0,05, 0,1, 0,5 ve 1,0 M) hazırlanarak elektrolit çözelti derişiminin dönüşüme olan etkisi araştırılmıştır.

Elektrokimyasal yöntemde anot kutbunda kullanılmak üzere saf grafit folyodan (8 cm*2 cm) grafit çubuklar kesilmiş ve karşı kutup olarak Pt tel (8 cm) kullanılmıştır. Kurulan bu anodik deney düzeneğine kademeli olarak her 5 dakikada bir 4 V arttırılarak 15 V'a kadar gerilim uygulanmıştır. Deneşler Eskişehir Teknik Üniversitesi Elektrik-Elektronik Mühendisliği Bölümü Araştırma Laboratuvarları'nda bulunan GW-Instek GPC-30600D cihazı ile gerçekleştirilmiştir. Elektrotlara uygulanan voltaj düzenli olarak kontrol edilerek grafit elektrotunda yanma işleminin olmadan 4, 8, 12 ve 15 V olacak şekilde deney düzeneğine uygulanmıştır. Kullanılan güç kaynağı Şekil 5.2'de görölmektedir.



Şekil 5.2. Elektroliz işlemlerinde kullanılan güç kaynağı

5.3. Elektrokimyasal Eksfoliasyon

Elektrokimyasal eksfoliasyon deney düzeneğinde grafit çubuk anot, Pt tel katot kutuplarına yerleştirilmiş ve 50 ml elektrolit çözeltisi eklenmiştir. Deney düzeneği Şekil 5.3'te gösterilmiştir.



Şekil 5.3. Pt ve karbon çubuğun deney düzeneğine yerleştirilmesi

Elektrokimyasal eksfoliasyon işleminden önce ve sonra karbon çubuk tartılarak sıvı içerisinde mikro ve nano boyutta dağılan karbon parçacıkların verim hesaplamaları yapılmıştır. Elektrokimyasal eksfoliasyon deney düzeneğinde uygulanan koşullar Çizelge 5.1'de gösterilmiştir.

Çizelge 5.1. Elektrokimyasal eksfoliasyon çalışma koşulları

Kullanılan Elektrolit Sıvısı	Kullanılan Elektrolit Sıvısı Derişimi (M)	Maksimum Voltaj Değerleri (V)
H ₂ SO ₄	0,05	15
	0,1	15
	0,5	12 - 15
	1,0	12
HCl	0,05	15
	0,1	15
	0,5	12
	1,0	8 - 12
NaOH	0,05	15
	0,1	15
	0,5	15
	1,0	15

Elektrokimyasal eksfoliasyon ardından uygulanan yıkama işlemi öncesi ve sonrasında derişim belirlenmiştir. En yüksek verimin elde edildiği koşullarda elektrokimyasal eksfoliasyon işlemi uygulanarak, sonraki adımlarda gerekli olacak örnekler hazırlanmıştır.

5.4. Sonikasyon İşlemi

Elektrokimyasal yöntemle elde edilen çok katmanlı grafen örneklerinin ultrasonikasyon işlemi ile katman sayısının azaltılması hedeflenmiştir. Sonikasyon yöntemi, grafit tabakalarının birbirleri üzerinden titreşim dalgaları yardımı ile kaydırılmasını ve bu yöntemle sürfaktan eklenmesi ile aynı zamanda hem mekanik hem de kimyasal olarak grafit ve grafen tabakalarının topaklanmadan ayrılmasını sağlayan sıvı fazda uygulanan mekanik yöntemlerdendir.

Bu çalışmada elektrokimyasal eksfoliasyon yöntemi ile elde edilen tabakalarına ayrılmış grafitte 5:1 oranında NaC sürfaktanı ile 4 saat boyunca ultrasonikasyon uygulanmıştır.

Sonikasyon işlemleri sırasında 50 Hz'lik frekansa ve 230 W'lık maksimum güce sahip Bandalin SONOREX ultrasonikatör cihazı kullanılmıştır.

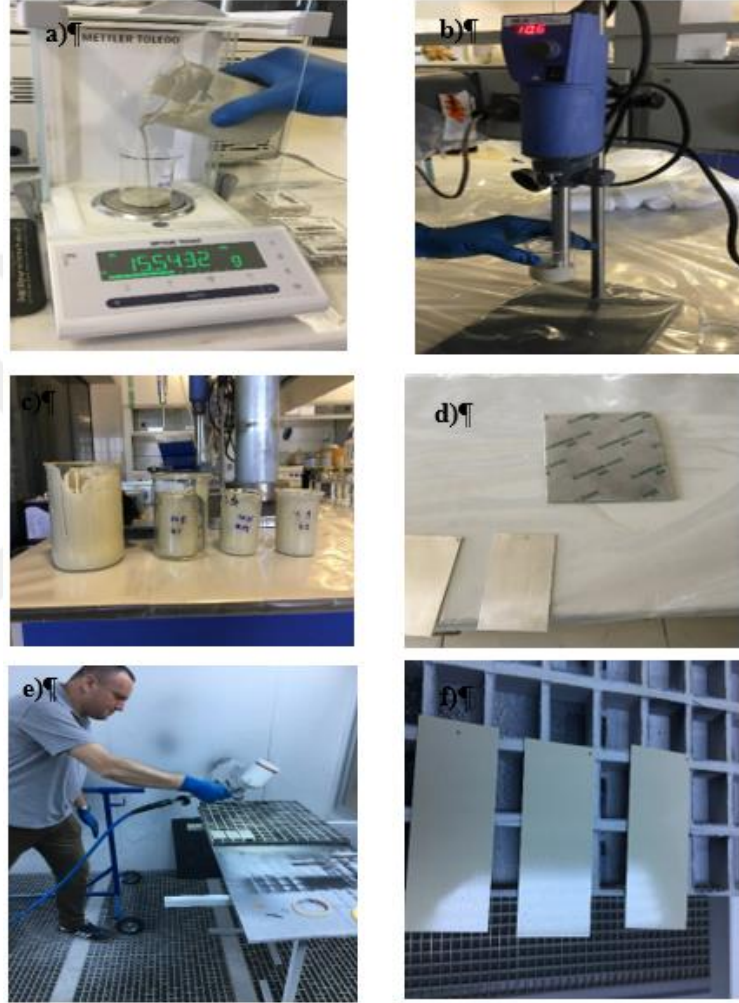
5.5. Elde Edilen Çok Katmanlı Grafenlerin Boyada Kullanımı

Sentezlenen çok katmanlı grafen boyanın yapısal özelliklerini arttırmak için kullanılmıştır. CAPITAL marka epoksi reçineli son kat yaş boya içerisine farklı oranlarda grafen katkısı yapılmış ve alüminyum 7075 T6 malzeme üzerinde son kat boya olarak uygulanmıştır. Çalışmalar sırasında ayrıca epoksi poliester reçineli IBA marka FF35 serisi toz boya ve %1 oranında çok katmanlı grafen katkılı toz boya kullanılmıştır.

5.5.1. Grafen/boya karışımının hazırlanması, kaplanması ve kürlenmesi

Bu çalışmada grafen boya karışımının hazırlanması işlemi boya, sertleştirici ve solvent karışımına doğrudan grafen nanoparçacıklarının ağırlıkça belirli oranlarda karıştırılması ile gerçekleştirilmiştir. Bu yöntemde izlenen adımlar Şekil 5.4'te gösterilmiş olup, kullanılan ekipmanların açıklaması yapılmıştır. Grafen parçacıkların kümelenmesini önlemek ve boya içerisinde dağılımlarını sağlayabilmek için 20 °C oda sıcaklığında IKA T18 digital ULTRA-TURRAX homojenizatör cihazı ile 10000 rpm'de 10 dk boyunca karıştırılmıştır. Elde edilen grafen/boya karışımının oda sıcaklığında viskozitesi DIN CUP 4 ile hesaplanmış ve 20 sn olarak ölçülmüştür. Kütlece %0,25, %0,50 ve %1 oranında karışımı sağlanan grafen/boya karışımında ana boya bileşeni baz

alınmıştır. Hazırlanan karışımlar Satajet 5000 HVLP WSB 1.3 mm boya tabancası ile 2 atm basınçta, alüminyum oksit 400 mesh zımparası ile zımparalanmış ve izo propil alkol (IPA) ile temizlenmiş alüminyum (10*5*0,1 mm) plakalara püskürtülerek atılmıştır. Boyanan plakalar daha sonra dokunma yüzeyinin oluşmasını sağlamak amacıyla 80 °C etüvde 6 saat kürlenmeye bırakılmıştır.



Şekil 5.4. Grafen/Boya karışımın hazırlanma basamakları: a) boya, sertleştirici ve grafenin hazırlanması, b) karışımın homojenizatör ile karıştırılması, c) ağırlıkça farklı oranlardaki boya/grafen karışımları d) alüminyum plakaların zımparalanması ve temizlenmesi e) plakaların püskürtme yöntemi ile boyanması f) boyama işlemi tamamlanan levhaların görünümü

5.6. Elde Edilen Ürünlerin Karakterizasyonları

Bu bölümde, elde edilen ürünlerin karakterizasyonları için kullanılan cihazlar ve cihazların çalışma koşulları belirtilmiştir.

5.6.1. Ultraviyole - görünür bölge (UV-VIS) spektrofotometresi

Elde edilen çok katmanlı grafen derişiminin belirlenmesinde UV spektrofotometresi kullanılmıştır. Çözeltilerin absorbans değerleri Varian Carry 100 Bio Spektrofotometresinde 660 nm dalga boyunda okunmuştur. Kullanılan UV küvetlerinin genişliği 10 mm'dir. Lambert-Beer Yasası gereğince Eşitlik 1.1 kullanılarak okunan absorbans (A) değeri ile derişim hesaplanmıştır.

Grafen için soğurma katsayısı (α), 660 nm dalga boyunda Buzaglo ve ark. tarafından hesaplanmış değer olan 2960 L/g m olarak alınmıştır [121].

5.6.2. Parçacık boyut dağılımı

Elde edilen çözeltilerin içerisinde bulunan nano parçacıkların boyut dağılımı lazer kırınım yöntemi kullanılarak Malvern Nano-Sizer ZS cihazı ve yüzey alanı dağılımı Malvern Master-Sizer 3000 ile ölçülmüştür.

5.6.3. Fourier dönüşümlü kızılötesi ışın (FT-IR) spektroskopisi

Saf grafit çubuk ve elde edilen çok katmanlı grafen örneklerinin fonksiyonel gruplarını inceleyebilmek için FT-IR analizleri yapılmıştır. Analizler Eskişehir Teknik Üniversitesi, Kimya Mühendisliği Bölümü Araştırma Laboratuvarı'nda bulunan Thermo Fisher Scientific-Nicolet İS 10 cihazı kullanılarak 4000-400 cm^{-1} dalga sayısı aralığında yapılmıştır.

5.6.4. Raman spektroskopisi

Saf grafit çubuk ve çok katmanlı grafenin katman yapıların belirlenmesi için Raman analizi yapılmıştır. Analizler Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarı Uygulama ve Araştırma Merkezi'nde bulunan Renishaw inVia Raman Microscope cihazında 532 nm dalga boyunda yapılmıştır.

5.6.5. X-ışını difraksiyonu (XRD)

Saf grafit çubuk ve çok katmanlı grafenin yapılarının arasındaki incelemesi amacıyla XRD kullanılmıştır. Analizler Eskişehir Teknik Üniversitesi, Malzeme Bilimi ve Metalurji Bölümü Araştırma Laboratuvarı'nda bulunan Rikagu Miniflex 600

difraktometre cihazı ile dalga boyu $\lambda=0,154$ nm, $\text{CuK}\alpha$ radyasyonu ile 40kV ve 15 mA altında yapılmıştır. Ölçüm $3-55$ 2θ aralığında $1^\circ/\text{dk}$ tarama hızıyla gerçekleştirilmiştir.

5.6.6. Taramalı elektron mikroskobu (SEM)

Örneklerin yüzey morfolojisi Eskişehir Teknik Üniversitesi, Malzeme Bilimi ve Metalurji Bölümü Araştırma Laboratuvarı'nda bulunan Zeiss Evo 50 EP marka taramalı elektron mikroskobu ile incelenmiştir. Yüzey morfolojisi incelenmeden önce örnek AGAR sputter kaplama cihazında 6 saniye paladyumla kaplanmıştır. Örneklerden 1 kX, 20 kX, 25 kX ve 50 kX büyütme oranlarında, 10 kV'da görüntüler alınmıştır.

5.6.7. Geçirimli elektron mikroskobu (TEM)

Hazırlanan çok katmanlı grafen örneklerin yüzey morfolojisinin daha detaylı belirlenebilmesi için TEM analizleri yapılmıştır. Analizler Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarı Uygulama ve Araştırma Merkezi'nde bulunan Hitachi HT7800 TEM marka Geçirimli Elektron Mikroskobu ile gerçekleştirilmiştir. CF200-CU Carbon Film 200 mesh büyüklüğünde bakır altlıklar kullanılmıştır. Örneklerden farklı büyütme oranlarında 100 kV'da görüntüler alınmıştır.

5.6.8. Termogravimetrik analiz (TGA)

Saf grafit çubuk ve çok katmanlı grafenin ısıl bozunma davranışları Labsys Evo Sta TGA marka ve model analiz cihazında gerçekleştirilmiştir. 5-15 mg arasında tartımı yapılan örnekler 100 μl alümina krozeeye yerleştirilmiş ve 25°C 'den 1000°C 'ye kadar $10^\circ\text{C}/\text{dk}$ ısıtma hızında, 20 ml/dk azot atmosferinde ısıtılmıştır.

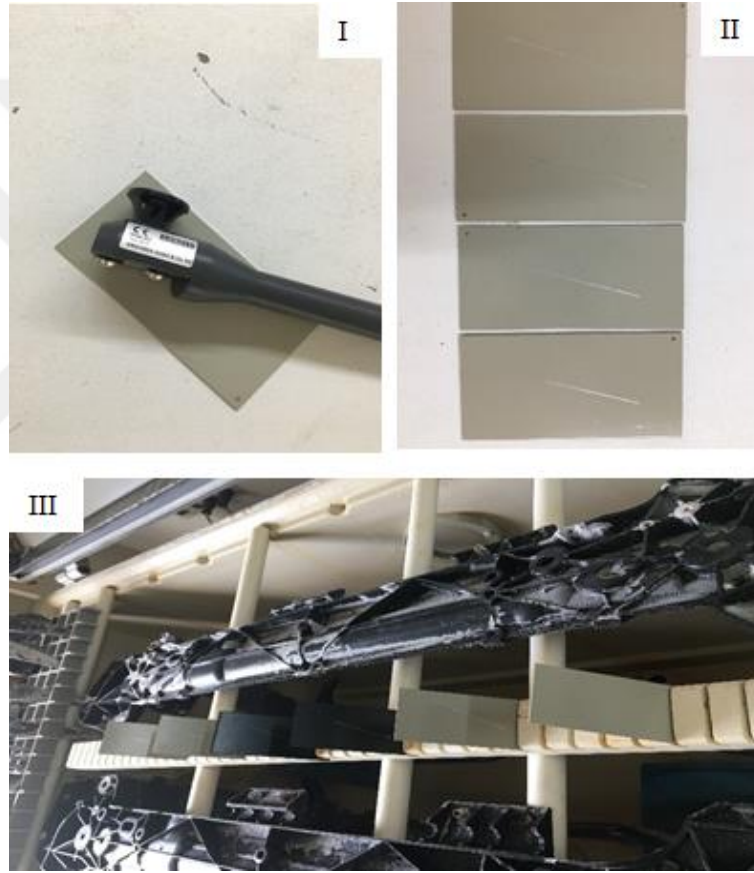
5.6.9. Yüzey alanı belirlenmesi

Çok katmanlı grafenin yüzey alanı 77 K 'de azot adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi ile belirlenmiştir. Analizler, Quantachrome marka Autosorb cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. 17-20 mg olarak tartılan örneğe 3 saat boyunca 250°C gaz giderme işlemi uygulanmış, 77 K 'de azot adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi alınmıştır. Brauner-Emmet-Teller (BET) eşitliği ile yüzey alanı hesaplanmıştır.

5.7. Boya/Grafen Kaplı Alüminyum Plakalara Uygulanan Testler

5.7.1. Tuz testi

Hazırlanan plakaların tuz testleri ASTM B117 standartlarına göre 240 saat süresince yapılmıştır. Plakaların testleri için Vötsch marka SC1000 tuz testi cihazı kullanılmıştır. Plakalar cihaza konulmadan önce ERICHSEN marka 463 model 1 mm bıçakla yüzeyleri tek çizgi halinde çizilmiştir. Testler ± 23 °C’de maksimum %75 bağıl nem ortamında gerçekleştirilmiştir. Hazırlanan plaka tuz testi cihazına Şekil 5.5’te gösterildiği gibi yerleştirilmiştir [122].



Şekil 5.5. Grafen/boya kaplı plakaların tuz testi kabini için hazırlanması I. Plakaların yüzeyinin testler için çizilmesi II. Plakaların yüzey görüntüsü III. Plakaların cihaz içerisine yerleştirilmesi

5.7.2. Nem direnci testi

Hazırlanan plakaların nem direnci testleri ISO 6270-2:2017 standartlarına göre 240 saat süresince yapılmıştır. Plakalar cihaza konulmadan önce ERICHSEN marka 463 model 1 mm bıçakla yüzeyleri tek çizgi halinde çizilmiştir. Plakaların testleri için ASCOTT marka CC450ip nem testi cihazı kullanılmıştır. Testler 18-23 °C’de maksimum %85 bağıl nem ortamında gerçekleştirilmiştir [123].

5.7.3. Bakırla hızlandırılmış tuz püskürtme (CASS) testi

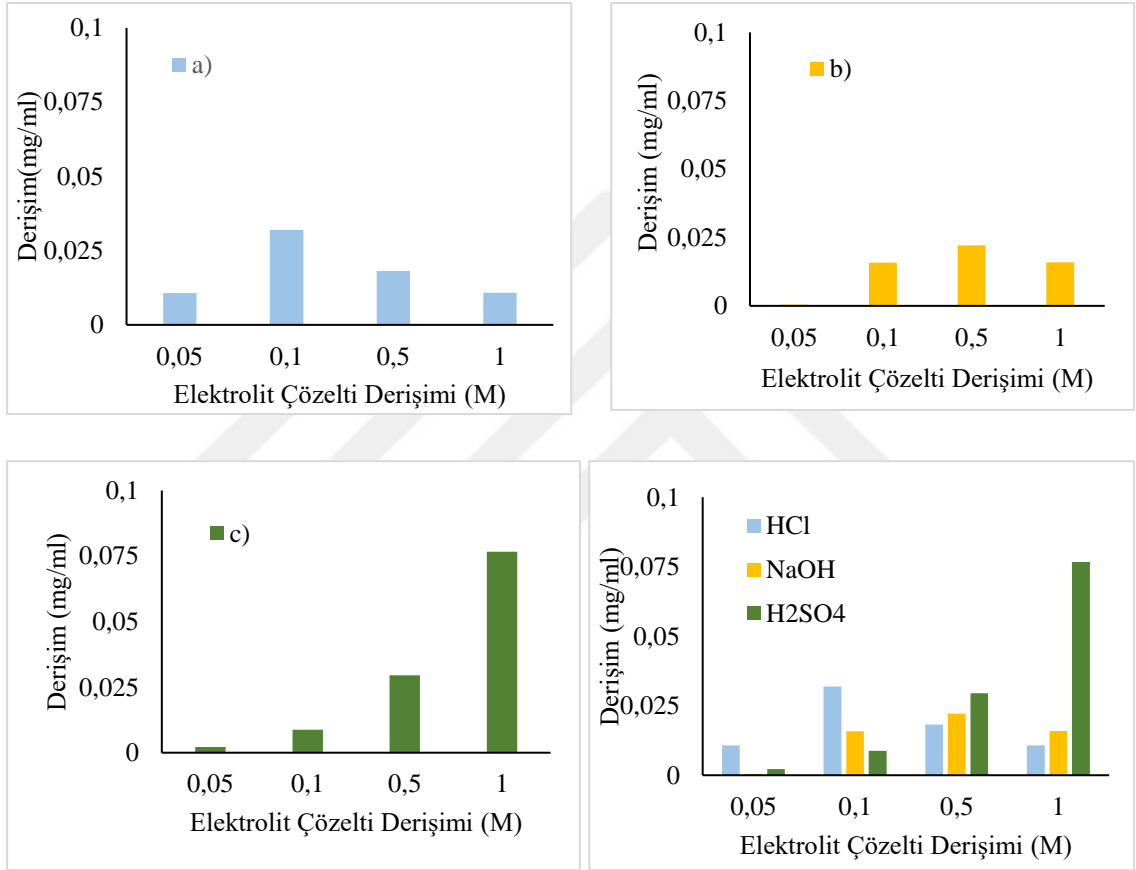
Hazırlanan plakaların CASS testleri ASTM B117 standartlarına göre 48 saat süresince yapılmıştır. Plakalar cihaza konulmadan önce ERICHSEN marka 463 model 1 mm bıçakla yüzeyleri tek çizgi halinde çizilmiştir. Plakaların testleri için Vötsch marka SC1000 tuz testi cihazı kullanılmıştır. Testler ± 23 °C'de maksimum %75 bağıl nem ortamında gerçekleştirilmiştir [122].



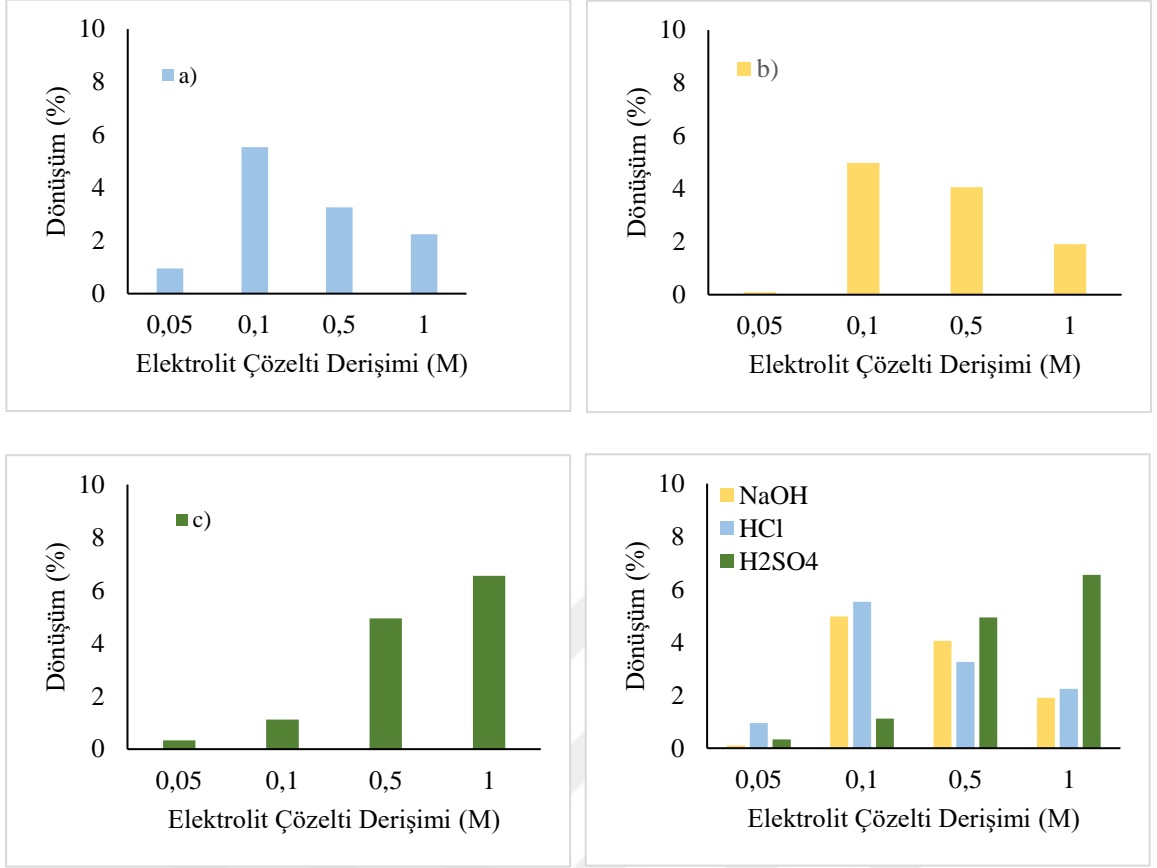
6. BULGULAR VE TARTIŞMA

6.1. Ultraviyole ve Görünür Bölge (UV-VIS) Spektrofotometresi

Elektrokimyasal eksfoliasyon sonrası elde edilen tabakalarına ayrılmış grafit katmanlarını içeren çözeltiler UV-Vis spektrofotometresinde incelenmiştir. Elde edilen absorbans değerlerine bağlı olarak hesaplanan derişim ve dönüşümler Şekil 6.1 ve Şekil 6.2’de verilmiştir.



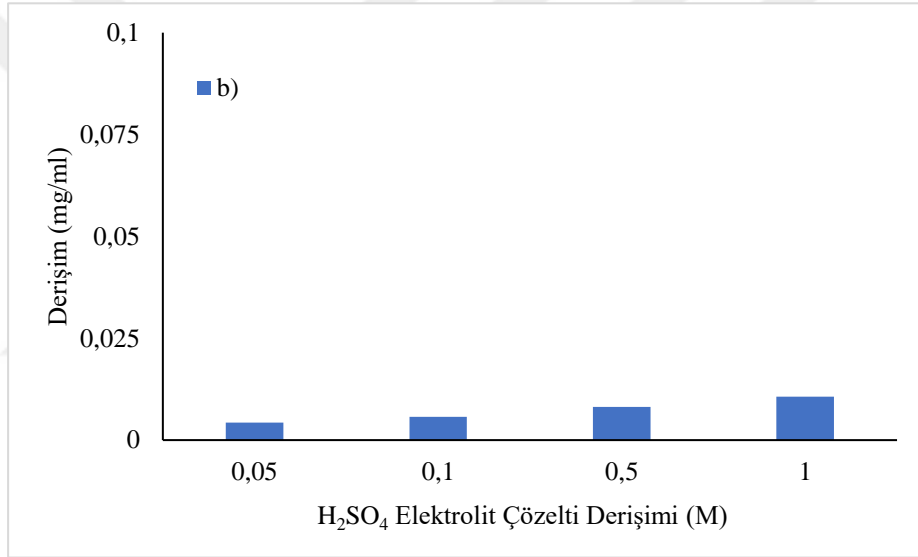
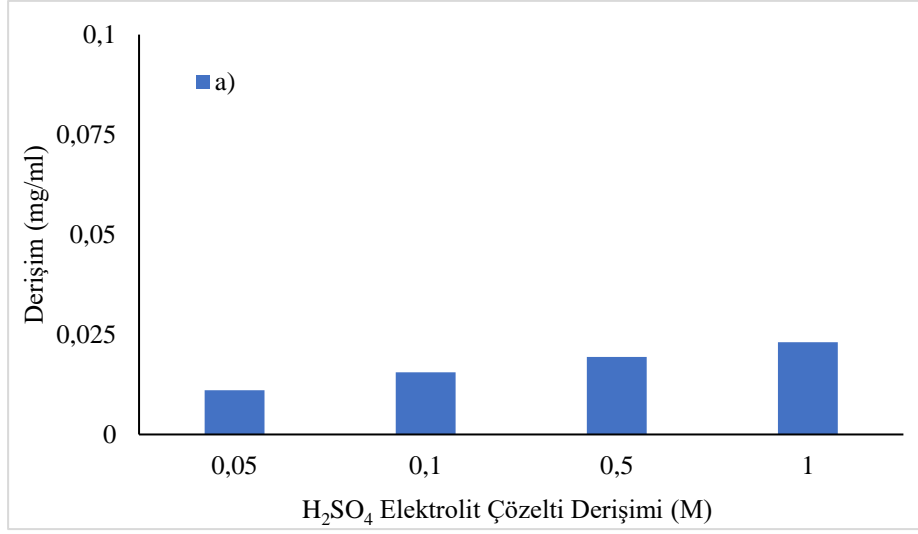
Şekil 6.1. Elektrolit çözelti derişiminin elektrokimyasal eksfoliasyona etkisi a) HCl çözeltisi, b) NaOH çözeltisi ve c) H₂SO₄ çözeltisi d) derişimlerin karşılaştırılması



Şekil 6.2. Elektrolit çözelti derişiminin elektrokimyasal eksfoliasyonda dönüşüme etkisi a) HCl çözeltisi, b) NaOH çözeltisi ve c) H₂SO₄ çözeltisi d) dönüşümlerin karşılaştırılması

Elektrokimyasal eksfoliasyon yöntemi ile elde edilen tabakalarına ayrılmış grafitin absorbans değerleri kullanılarak hesaplanan derişim değerleri incelendiğinde 1 M H₂SO₄ çözeltisinin daha uygun olduğu belirlenmiştir. HCl ve NaOH kullanıldığında 0,1 M ve 0,5 M derişimlerinde tabakalara ayırma işleminin başarılı olduğu gözlemlenmiştir.

1 M H₂SO₄ çözeltisi kullanılarak elektrokimyasal eksfoliasyon işleminde elde edilen örneklerde bulunan büyük parçacıklar yıkama işleminde çöktürülerek çözeltilerden uzaklaştırılmış ve ardından NaC sürfaktanı ile sonikasyon uygulanmıştır. Yıkama ve sonikasyon sonrası örneklerin derişimleri Şekil 6.3'te verilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre yapılan yıkama işlemlerinin derişim üzerinde etkisi olduğu ve büyük parçacık boyutuna sahip örneklerin çözeltilerden uzaklaştırıldıkça derişimin azaldığı gözlemlenmiştir.

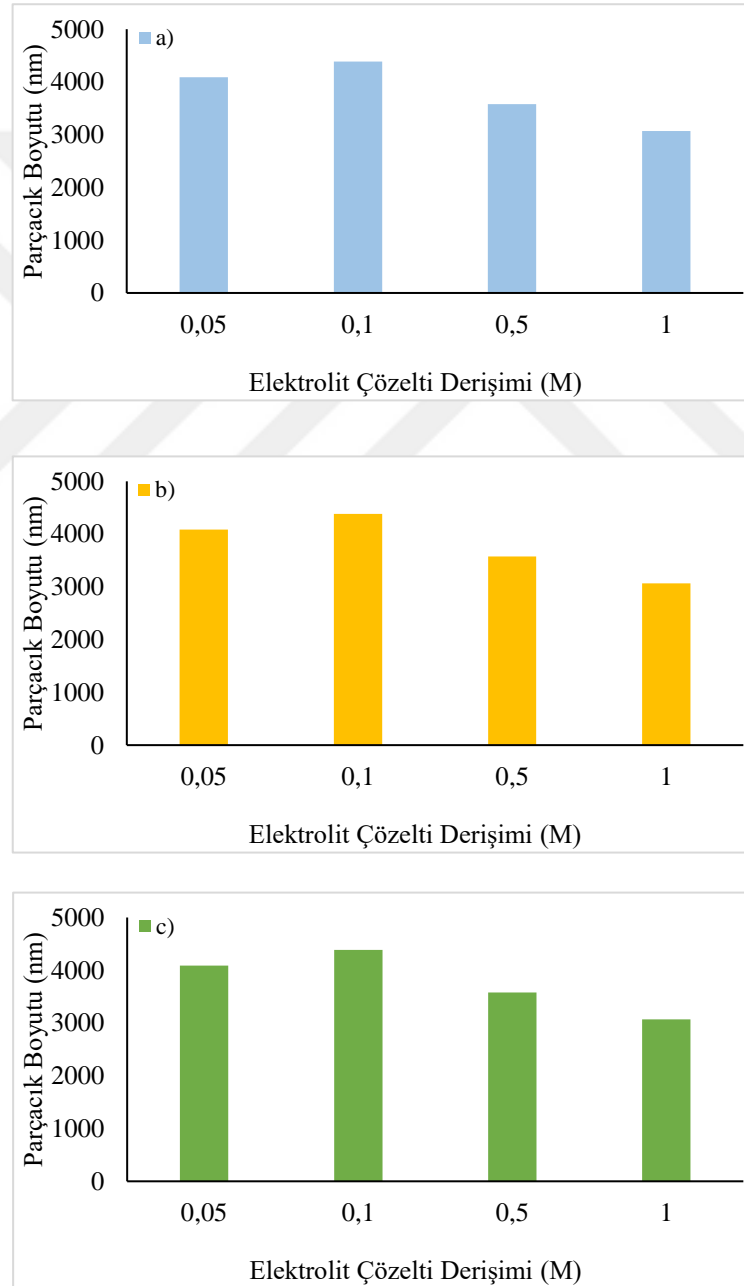


Şekil 6.3. Yıkama işlemi ve sonikasyon sonrasında hesaplanan derişim değerleri. a) Elektrokimyasal eksfoliasyon çözeltisinin saf su ile yıkanması sonrası b) 4 saat sonikasyon uygulanması sonrası (5:1 oranında NaC)

6.2. Karakterizasyon

6.2.1. Parçacık boyut dağılımı

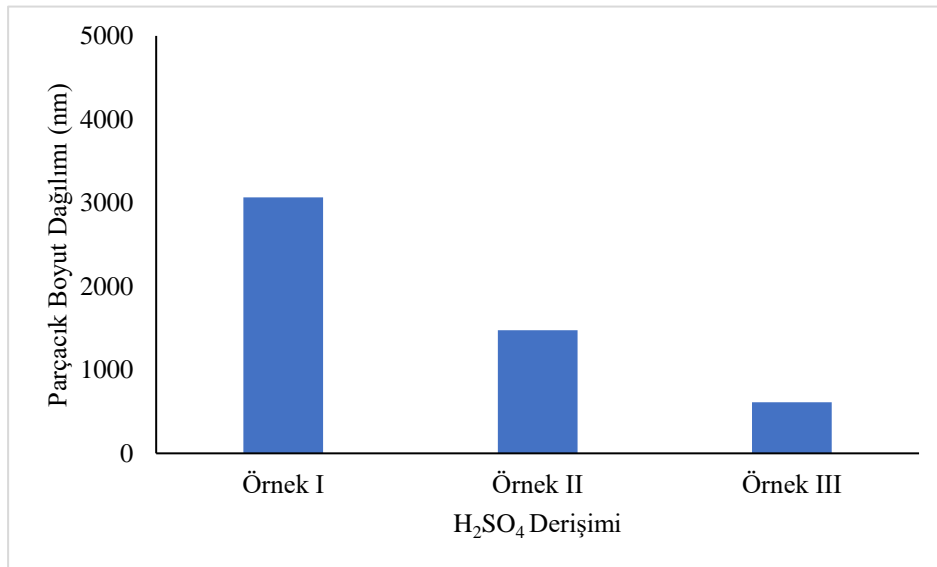
Elektrokimyasal eksfoliasyon ile elde edilen parçacıkların boyut dağılımları incelenmiş olup, ortalama parçacık boyutları Şekil 6.4'te verilmiştir. Farklı elektrolit çözelti kullanıldığında elektrolit çözelti derişiminin artması ile eksfoliasyon sırasında parçalanmanın fazla olduğu ve bu nedenle daha küçük ortalama parçacık boyutunda örnekler elde edildiği görülmektedir.



Şekil 6.4. Elektrokimyasal eksfoliasyon sonrası ayrılmış grafit tabakalarının ortalama parçacık boyutu: a) HCl çözeltisi, b) NaOH çözeltisi ve c) H₂SO₄ çözeltisi

Elektrokimyasal eksfoliasyon ardından uygulanan yıkama ve sonikasyon işlemlerinin ardından çok katmanlı grafen parçacıkların boyut dağılımları incelenmiş ve karşılaştırılmıştır. Elektrokimyasal eksfoliasyon işleminde elde edilen parçacık boyut dağılımı sonuçlarının yıkama ve sonikasyon uygulanmış olan örnekler göre oldukça yüksek olduğu Şekil 6.5'te görülmüştür. Bu durum yıkama işlemi sırasında uygulanan santrifüj ile büyük parçacıkların ortamdaki uzaklaştığını, sonikasyon işlemi ile daha da küçük boyutlara düştüğünü göstermektedir. Şekli 6.5'den de görülebileceği gibi, 1M H₂SO₄ ortamında elde edilen örneklerin ortalama parçacık boyutu 3100 nm iken yıkama sonrası bu değer 1600 nm'ye düşmüştür. Ayrıca 5:1 oranında NaC varlığında 4 saat süresince uygulanan sonikasyon sonrasında alınan örneklerde parçacık boyut dağılımı incelenmiştir. Sonikasyon sonucunda elde edilen çok katmanlı grafen örneğinin ortalama parçacık boyutu 650 nm olarak bulunmuş olup, sonikasyonun tabakaların ayrışmasında etkili olduğu sonucuna varılmıştır. EK 1'de örnekler için parçacık boyut dağılımları verilmiştir.

Uygun koşullarda elde edilen saflaştırılmış çok katmanlı grafenin hacim ve yüzey alanına karşılık boyut dağılımları ayrıca incelenmiş olup, sonuçlar EK 1'de verilmiştir. Buna göre, sıvı fazda elde edilen grafenin parçacık yüzey alanının D10, D50 ve D90 değerleri sırasıyla 2,48 µm, 13,0 µm ve 34,2 µm olarak belirlenmiştir.



Şekil 6.5. Ortalama parçacık boyutunun değişimi Örnek I) Elektrokimyasal eksfoliasyon sonrası Örnek II) yıkama işlemi sonrası Örnek III) NaC ve 4 saat sonikasyon işlemi sonrası

6.2.2. Fourier dönüşümlü kızıl ötesi spektroskopisi (FT-IR)

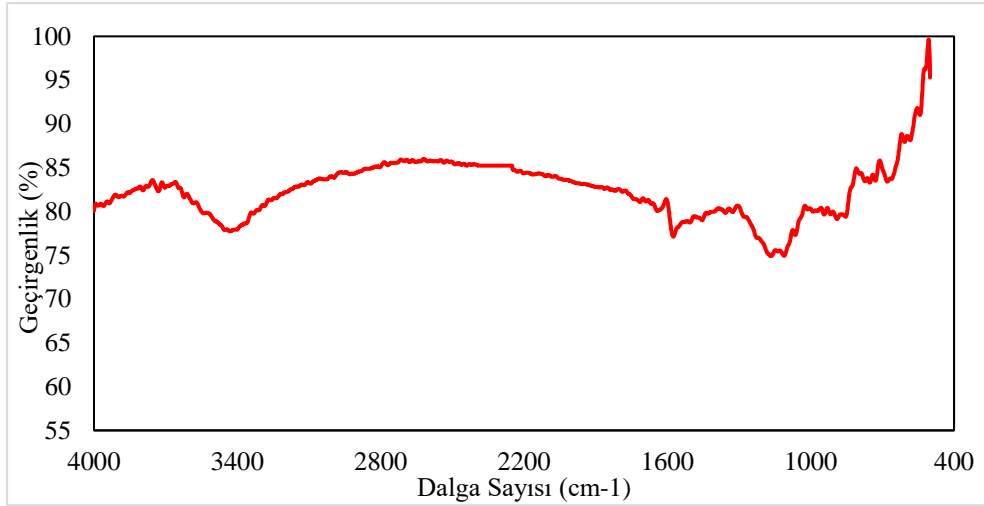
Yapılan çalışmada öncelikle ham madde olarak kullanılan saf grafit çubuğun spektrumu incelenmiş ve elde edilen çok katmanlı grafen spektrumu ile karşılaştırılmıştır. Elde edilen spektrumlar Şekil 6.6, Şekil 6.7 ve Şekil 6.8’de verilmiştir. FT-IR spektrumlarında görülen titreşim bantları Çizelge 6.1 ve Çizelge 6.2’de verilen literatür verilerine göre yorumlanmıştır.

Çizelge 6.1. FT-IR spektrumlarında görülen titreşim bantları [104]

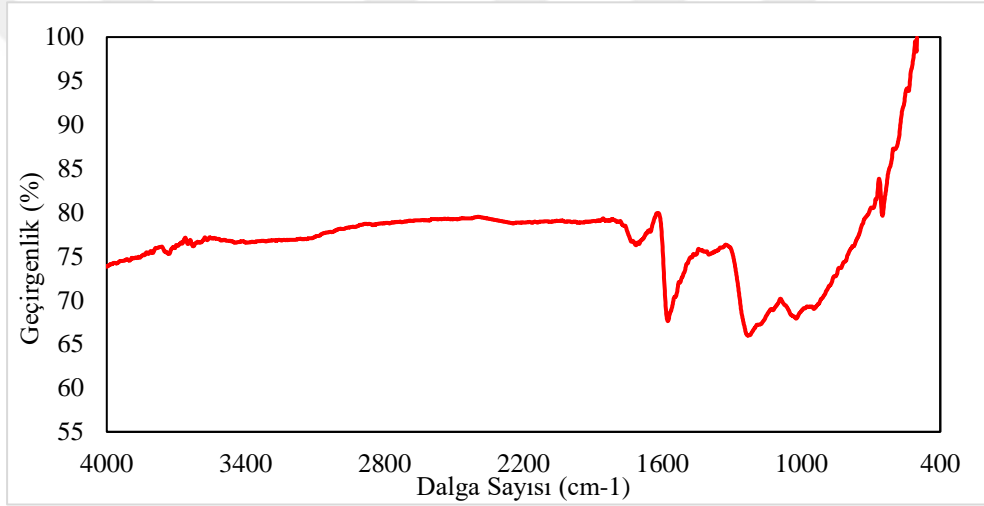
Titreşim Tipi ve Semboller								
1	Gerilme	ν	Simetrik	ν_s	-	-	Faz içi Esneme	ν_s
2	Gerilme	ν	Asimetrik	ν_{as}	-	-	Faz dışı Esneme	ν_{as}
3	Bükme veya Deformasyon	δ	Simetrik	δ_s	Makaslama	sr veya ρ	Düzlemde Deformasyon	β
4	Bükme veya Deformasyon	δ	Asimetrik	δ_{as}	Sallama	P	Düzlemde Deformasyon	β
5	Bükme veya Deformasyon	δ	Simetrik	δ_s	Sallama	W	Düzlem dışında Deformasyon	\square
6	Bükme veya Deformasyon	δ	Asimetrik	δ_{as}	Kıvrırma	\square	Düzlem dışında Deformasyon	\square

Çizelge 6.2. Grafit ve grafen örnekleri için olası FT-IR titreşim bantları [104]

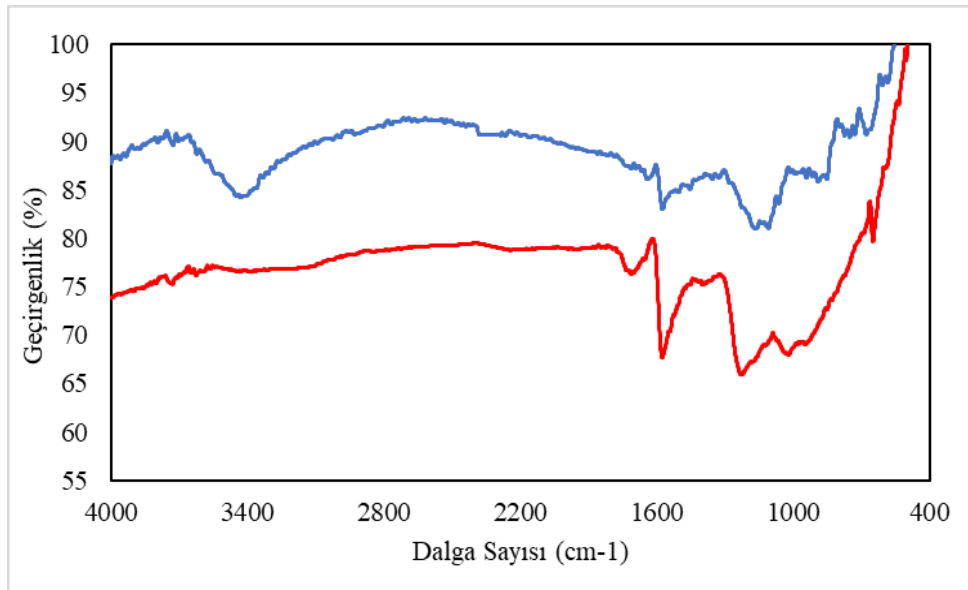
Dalga Boyu (cm ⁻¹)	Titreşim	Karakteristik fonksiyonel grup:
4000-400	-	Grafit yapı için tepe noktası yok
4000-3000	ν (O-H)	Hidroksil (OH)
3100-3000	ν (=C-H)	Aromatik halkaya ait CH sp ²
2960-2850	ν (C-H)	CH ₂ veya CH ₃ grupları
2930	ν_{as} (C-H)	CH ₂ grubu
2850	ν_s (C-H)	CH ₂ grubu
1760-1665	ν (C=O)	Karboniller grubu (C = O), -COOH
1750-1735	ν (C=O)	Esterler (-COO) grubu
1680-1630	ν (C=C)	Aromatik halka
1640-1600	ν (O-H)	Su molekülünden kaynaklanan (H ₂ O)
1680-1575	ν (C=C)	Aromatik halka
1435-1385	ν (C-O)	-COOH grubu
1412-1405	δ/β (O-H / C-OH)	OH grubu
1380-1365	δ/β (O-H / C-OH)	OH üçüncül alkol grubundan
1280	ν (C-O)	Epoksi (-C-O-C-) grubu
1235	ν (C-O)	HCOOH
1230-1220	ν (C-OH)	OH grup
1230-1215	ν_{as} (C-O-C)	Epoksi (-C-O-C-) grubu
1160- 1080	ν (SO ₄ ²⁻)	Eksfoliasyonundan gelen sülfürik asit (H ₂ SO ₄)
1150-1115	ν (C-O-C)	Epoksi (-C-O-C-) grup
1060-1040	ν (C-O)	Karboksil (-COOH) veya alkoksi (-O-) grubu
975	ν (C-O)	Eksfoliasyonundan gelen HCOOH
850	δ (C-O-C)	Epoksi (-C-O-C-) grubu
740	ν (C=O)	Karboksil (-COOH)



Şekil 6.6. Saf grafit çubuk FT-IR spektrumu



Şekil 6.7. Çok katmanlı grafen FT-IR spektrumu



Şekil 6.8. Saf grafit çubuk ve çok katmanlı grafen FT-IR spektrumları

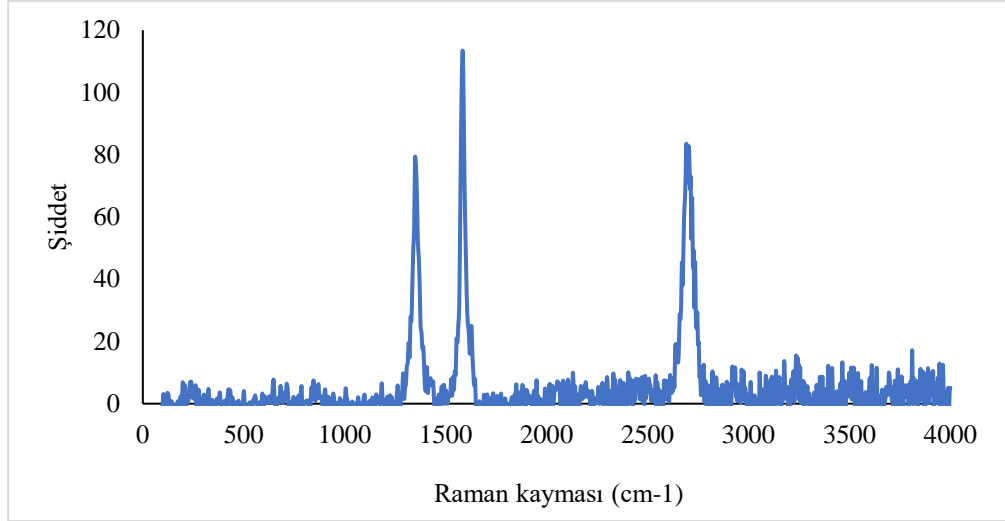
Saf grafit çubuğun sahip olduğu 3730 cm^{-1} ve 3430 cm^{-1} 'de görülen OH piklerinin grafit bünyesinde absorplanan nemden kaynaklanabileceği, 1642 cm^{-1} , 1575 cm^{-1} 'de görülen titreşim bantlarının ise C=C grubuna ait olduğu görülmektedir. Elde edilen grafen spektrumunda ise 1714 cm^{-1} 'de görülen titreşim bandı güçlü bir C=O bağınının, 1576 cm^{-1} pikinde C=C bağının, 1232 cm^{-1} 'de piki C-O-C bağının ve 1022 cm^{-1} 'de C-O bağının varlığını göstermektedir. FTIR verileri literatüre uygun olarak elektrokimyasal yöntemle üretilmiş grafen yüzeyinde, elektrotlara uygulanan pozitif voltaj tarafından tetiklenen anot oksidasyonu, hidroksilasyonu ve grafit elektrotun karboksilasyonundan kaynaklanan oksijen fonksiyonel gruplarının bulunduğunu göstermektedir.

6.2.3. Raman spektroskopisi

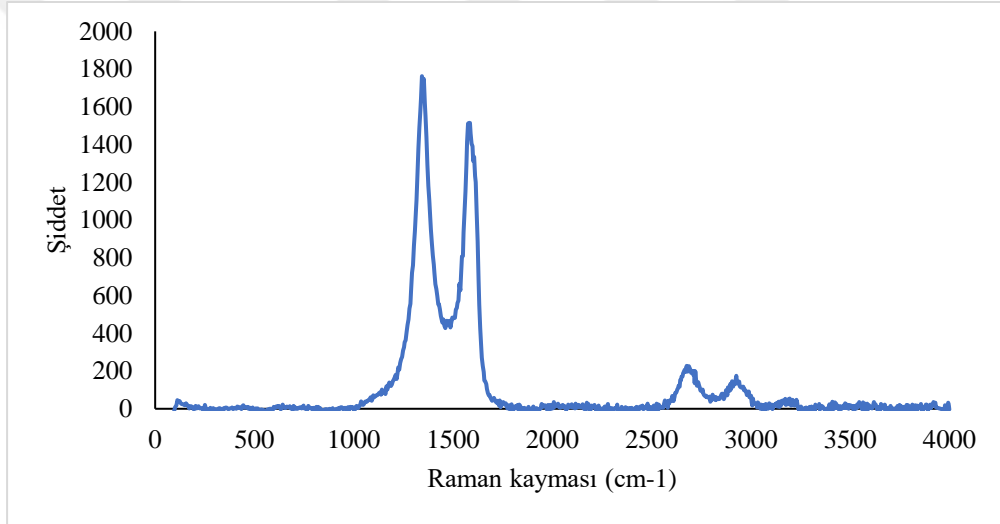
Ham madde olarak kullanılan saf grafit çubuğun Raman spektrumu alınmış ve elde edilen çok katmanlı grafen spektrumu ile karşılaştırılmıştır. Spektrumlar Şekil 6.9, Şekil 6.10 ve Şekil 6.11' de gösterilmiştir.

Raman spektrumunda G (sp^2) bandı düzenli/aromatik yapıları ifade ederken, D (sp^3) bandı ise karbondaki düzensizlikleri, amorf yapıları ve oksidasyon sonucunda bozulan yapıları göstermektedir [105].

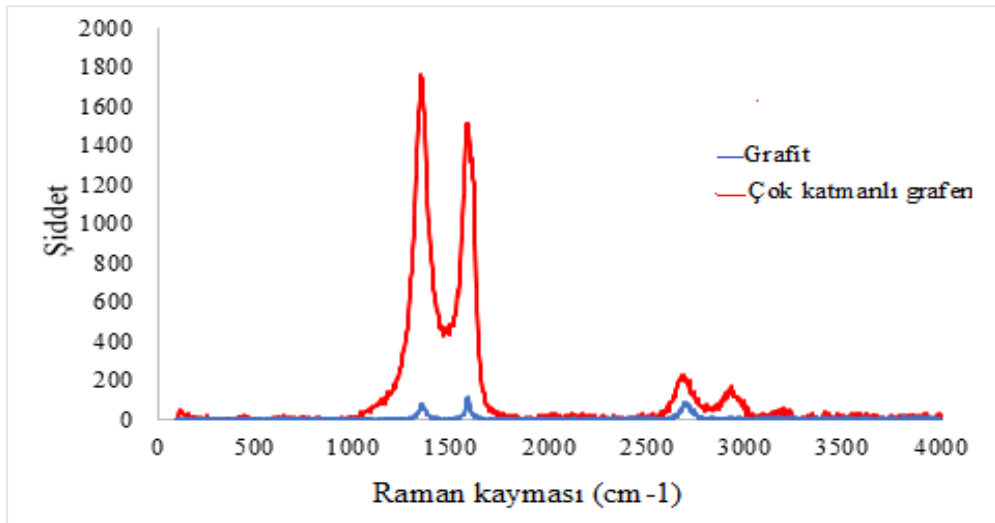
Raman spektrumunda çok katmanlı grafene ait D piki 1348 cm^{-1} ve G piki 1584 cm^{-1} 'de görülmektedir [91, 124]. D pikinin şiddeti (I_D) düzensiz yapıları, G pikinin şiddeti (I_G) ise düzenli yapıları ifade etmektedir. Bu çalışmada kullanılan saf grafit çubuğun sahip olduğu D pikinin şiddeti elde edilen çok katmanlı grafenin D piki şiddetinden daha yüksek bulunmuştur. Saf grafit çubuğun I_D/ I_G oranı 1,15, çok katmanlı grafenin I_D/ I_G oranı ise 1,01 olarak hesaplanmıştır. Bu durum saf grafit çubuktan elektrokimyasal eksfoliasyon ve ardından sonikasyon işlemi ile grafen eldesinde uzaklaşan fonksiyonel grupların yerine yeni sp^2 yapılarının oluştuğunu ve düzenli yapının arttığını göstermektedir [91, 105, 125, 126].



Şekil 6.9. Saf grafit çubuk Raman spektrumu



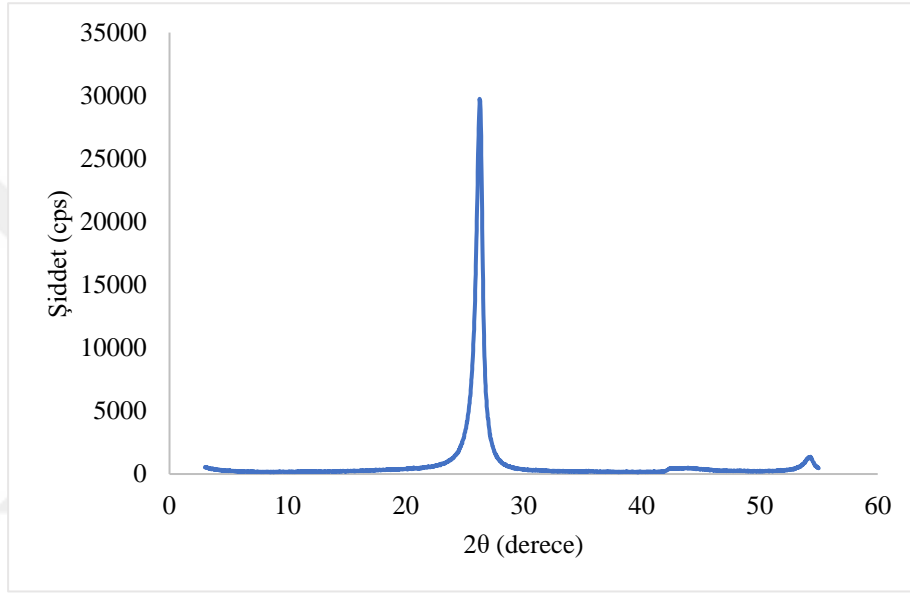
Şekil 6.10. Çok katmanlı grafen Raman spektrumu



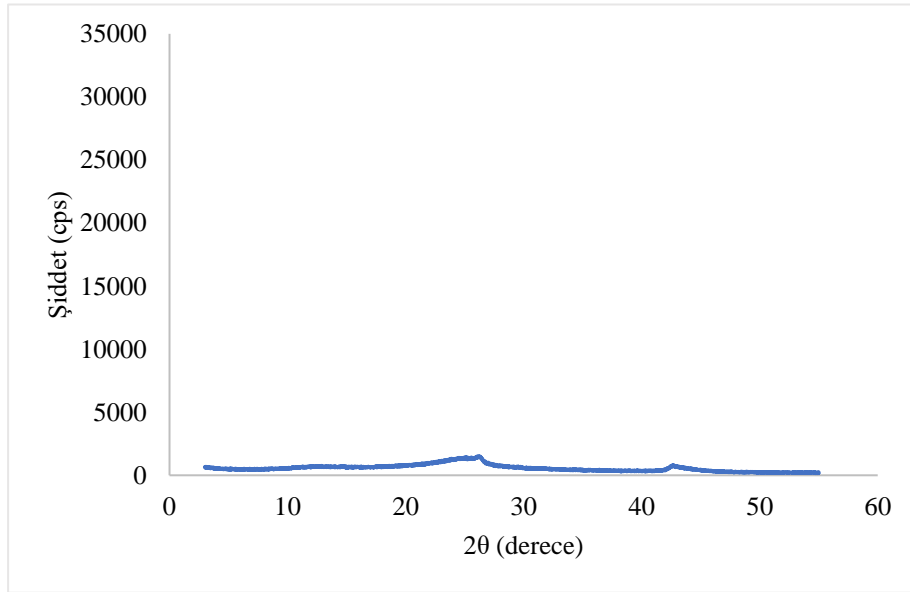
Şekil 6.11. Saf grafit çubuk ve çok katmanlı grafen Raman spektrumları

6.2.4. X-ışını difraksiyonu (XRD)

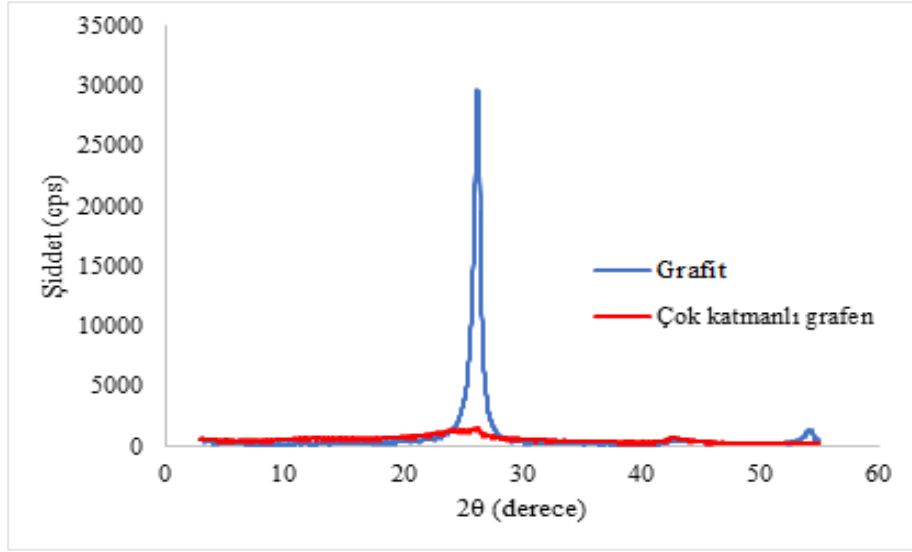
XRD analizi saf grafit çubuk ve elde edilen çok katmanlı grafen tabakaları arasındaki değişikliği ve kristal özelliklerini inceleme amacıyla kullanılmıştır. XRD profilleri Şekil 6.12, Şekil 6.13 ve Şekil 6.14'te görülmektedir. Saf grafit çubuk için $2\theta=26.4^\circ$, çok katmanlı grafen için $2\theta=26,2^\circ$ de güçlü pikler görülmektedir. Analizler sonucu elde edilen spektrumlar literatüre uygun olarak grafit katmanlarının grafen yapılarına dönüştüğünü göstermektedir [126-129].



Şekil 6.12. Saf grafit çubuk XRD profili



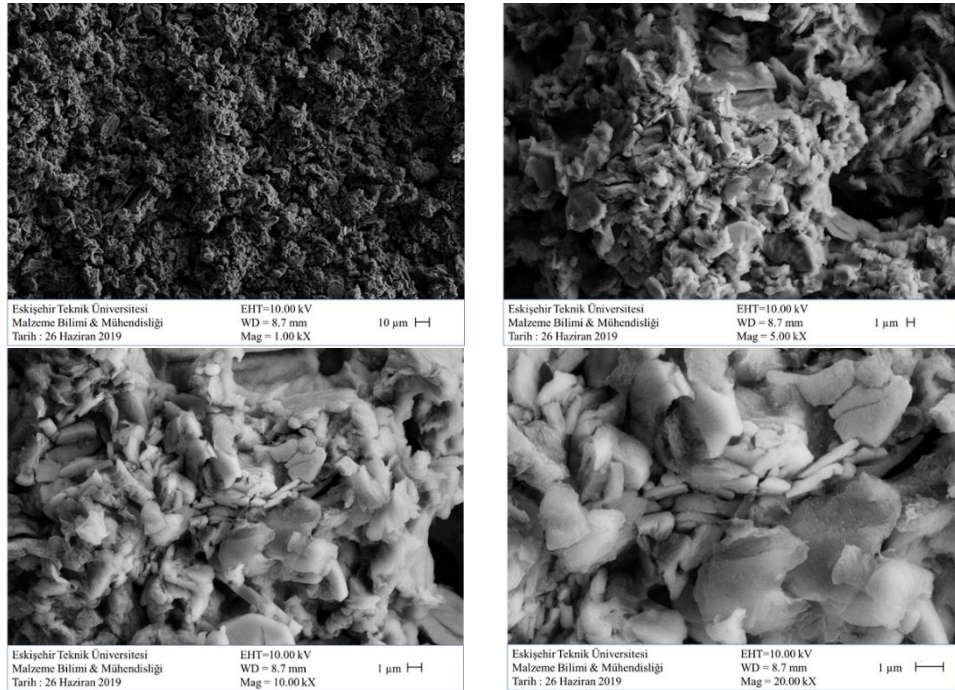
Şekil 6.13. Çok katmanlı grafen XRD profili



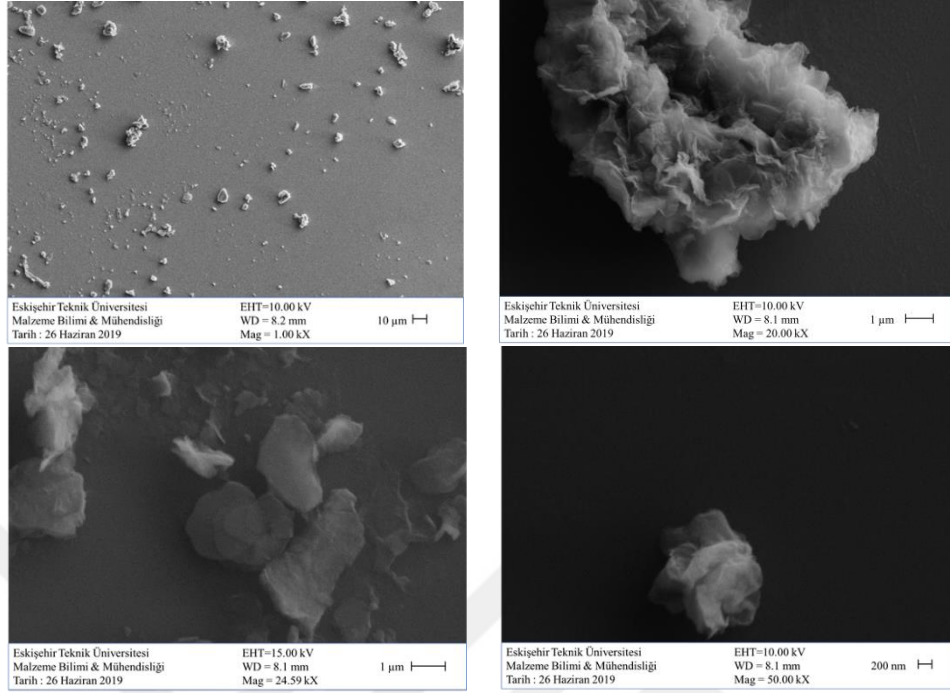
Şekil 6.14. Saf grafit çubuk ve çok katmanlı grafen XRD profilleri

6.2.5. Taramalı elektron mikroskobu (SEM)

Saf grafit çubuk ve sentezlenen çok katmanlı grafen örneklerinin morfolojik yapılarının SEM görüntüleri Şekil 6.15 ve Şekil 6.16'da verilmiştir. Çok katmanlı grafen tabakaları bazı noktalarda dağınık halde üst üste binmiş durumda görülmektedir. Farklı büyütme oranlarında elde edilen görüntülerden grafen katmanlarında aglomerik yapıların olduğu ve eksfoliasyon sonucu oluşan deformasyonlardan kaynaklı farklı yükseklikler ve büyüklüklerde buruşuk ve dalgalı bir yapının ortaya çıktığı görülmüştür [127, 130].



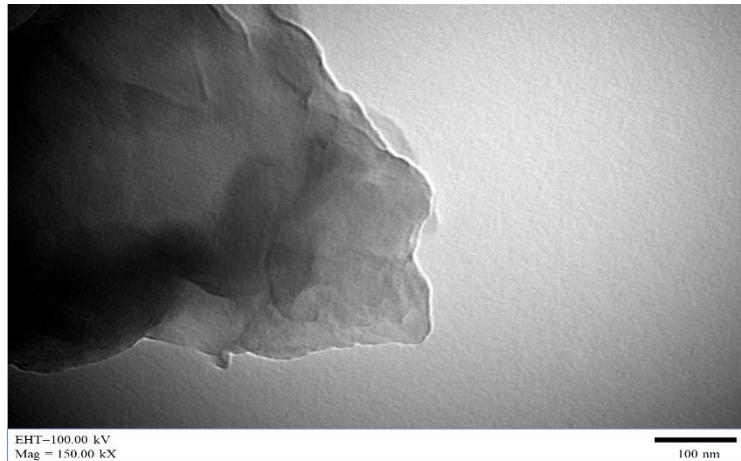
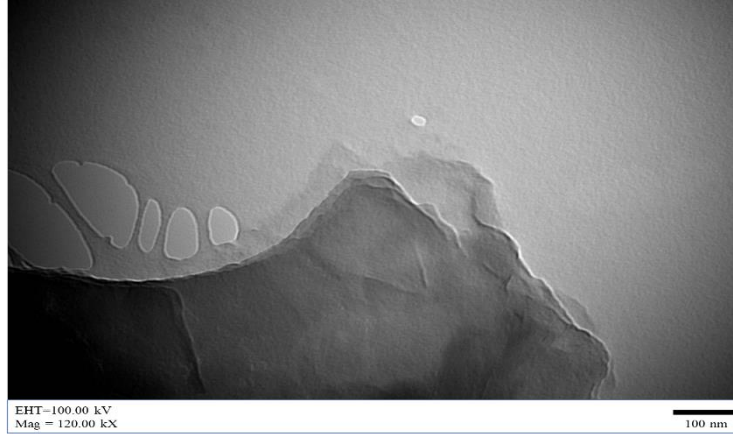
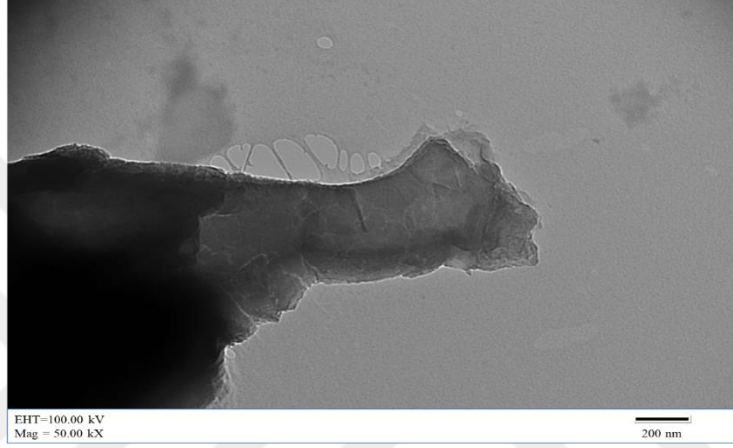
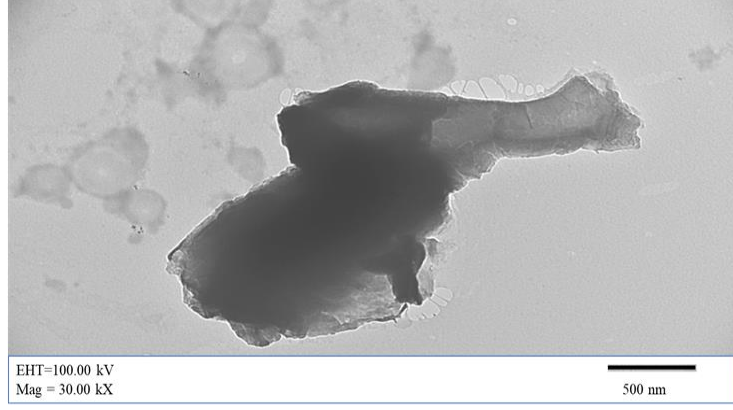
Şekil 6.15. Saf grafit çubuk SEM görüntüleri a) 1k X b) 5kX c) 10 kX ve d) 20 kX görüntüleri



Şekil 6.16. Çok katmanlı grafen SEM görüntüleri a) 1kX, b) 20kX, c) 25 kX ve d)50 kX

6.2.6. Geçirimli elektron mikroskobu (TEM)

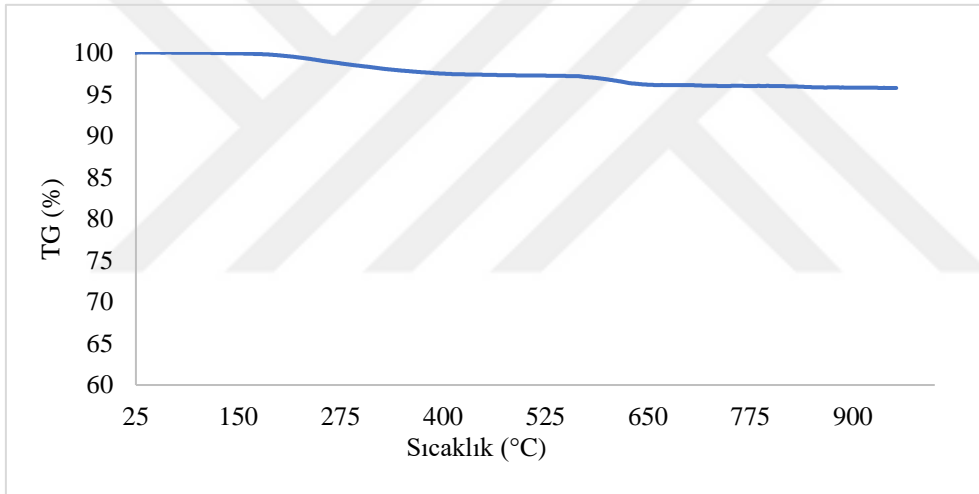
Sentezlenen çok katmanlı grafen örneklerinin morfolojik yapılarının TEM görüntüleri 30 kX, 50kX, 100 kX ve 120kX'te Şekil 6.17'de verilmiştir. Örneklerin yüksek çözünürlük ile rastgele gözlenmesiyle elde edilen görüntülerde çok ve birkaç katmanlı grafen tabakaları gözlenmiştir. Bu durum literatüre uygun olarak çok katmanlı grafen eldesinde yapılan işlemlerin grafitin ara tabaka aralığını arttırdığını ve grafen katmanlarının belirginleşmeye başladığını göstermiştir [130, 131].



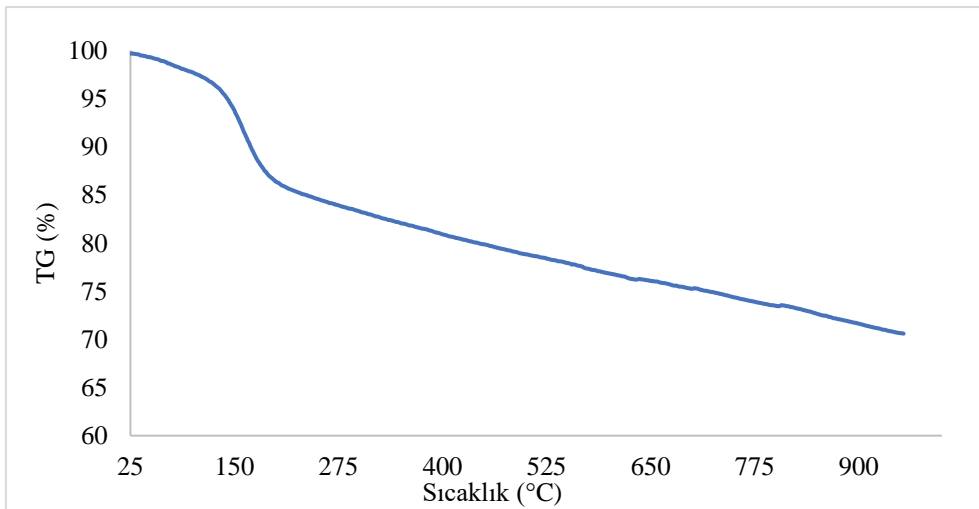
Şekil 6.17. Çok katmanlı grafen TEM görüntüleri a) 30 kX, b) 50 kX, c) 120 kX ve d) 150 kX görüntüleri

6.2.7 Termogravimetrik analiz (TGA)

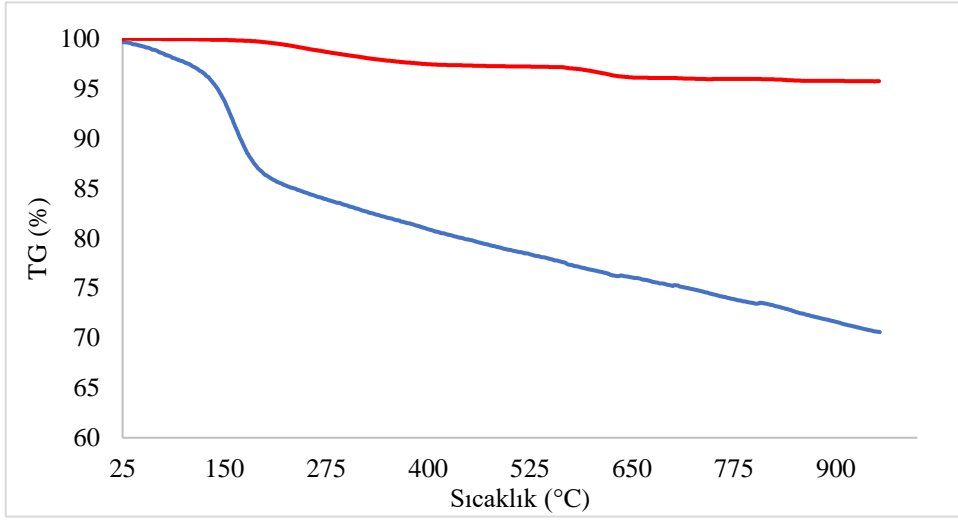
Saf grafit çubuk ve çok katmanlı grafen örneklerinin termal kararlılığını ölçmek için TGA kullanılmıştır. TGA sonuçları Şekil 6.18, Şekil 6.19 ve Şekil 6.20’de verilmiştir. Saf grafit 1000°C’ye kadar kararlılığını korurken, çok katmanlı grafenin termal bozunması iki aşamada gerçekleşmiştir. İlk aşamada 170 °C’ye kadar çok katmanlı grafen içinde bulunan su kaybı gözlenirken, ikinci aşamada 220 °C’de kararlı olmayan oksijen içeren fonksiyonel grupların yanması sonunda kütle kaybı gerçekleşmiştir. Yapılan analizde saf grafit çubuk için kütle kaybı yaklaşık olarak %4 olurken, elde edilen çok katmanlı grafenin %29 kütle kaybı yaşadığını gözlemlenmiştir. Bu değerler çok katmanlı grafenin kararlı bir yapıya sahip olduğunu ve analiz sonuçlarının literatür ile uyumlu olduğunu göstermiştir [89, 132].



Şekil 6.18. Saf grafit çubuk termogramı



Şekil 6.19. Çok katmanlı grafen termogramı



Şekil 6.20. Saf grafit çubuk ve çok katmanlı grafen termogramları

6.2.8. Yüzey alanı belirlenmesi

Elde edilen çok katmanlı grafen örneğinin yüzey alanı 7 noktalı yapılan analiz sonucunda BET eşitliğinden yararlanılarak belirlenmiştir. Buna göre hesaplanan değer yaklaşık olarak $78 \text{ m}^2/\text{g}$ bulunmuştur.

6.3. Grafen Katkılı Boya Kaplama Testleri

Çalışmada elde edilen çok katmanlı grafenin metal (alüminyum) boyalarında katkı malzemesi olarak kullanılması araştırılmıştır. Boya içerisinde grafenin homojen dağılımı sağlandığında korozyon direncine olan etkisi incelenmiştir. Bu amaçla toz boya ve yağ boya olmak üzere iki farklı boya kullanılmıştır.

Boyalar; dekoratif görünüm elde etme, yüzeyleri korozyon veya kimyasallardan koruma ve uygulandığı yüzeye özel nitelikler kazandırmak amacıyla üretilip; sıvı, macun veya toz formunda bulunmaktadır. Boyaların birçok farklı türü ve özelliği vardır. Kullanım nitelikleri ve amaçlarına göre, çeşitli uygulama alanları bulunmaktadır. İçeriklerinde bulunan bağlayıcı türlerine göre de; çözücü bazlı boyalar, su bazlı boyalar, akrilik boya, epoksi boya, silikon boya vd. olarak sınıflandırılırlar [133].

Epoksi reçineleri güçlü kimyasal ve mekanik özellikleri nedeni ile sanayide en yaygın kullanılan ürünlerdir. Dünyada her yıl 500.000 tondan fazla epoksi reçinesi kullanılmaktadır ve bunun %40'ını kaplama amaçlı kullanım oluşturmaktadır. Kimyasal yapıları oldukça sert olup, ısıya, soğuğa, suya ve kimyasallara dayanıklı moleküllerdir. Ayrıca metal, plastik, lastik, tahta, cam, seramik, beton yüzeylere ve elektrik yalıtım ekipmanlarına güçlü yapışma özelliği gösterirler. Bu özellikleri nedeniyle sanayide yaygın olarak kullanılmaktadırlar [134]. Bu nedenle bu çalışmada epoksi boya seçilerek, grafen katkısı ile boyanın özelliklerinde olacak değişimler incelenmiştir.

Çalışmada kullanılacak olan epoksi reçineli boya ve elde edilmiş çok katmanlı grafen ağırlıkça % 0,25, % 0,50 ve % 1 oranında karıştırılıp alüminyum yüzey üzerinde uygulanmıştır. Boya ve grafen nanoparçacıkların karıştırılması işlemi önce epoksi içeren boya bileşeni, sertleştirici ve solvent içerisine istenilen miktarda grafenin doğrudan eklenmesi ve daha sonra belli bir süre karıştırılması ile gerçekleştirilmiştir [135, 136].

Epoksi reçineli grafen katkılı boyaların uygulanma yüzeyi olarak bu çalışmada alüminyum 7075-T6 alaşımı plakalar kullanılmıştır. Yağ boyaya ek olarak, karşılaştırma yapılabilmesi amacıyla epoksi toz boya da çalışmada kullanılmıştır. Toz boya denemesinde ağırlıkça % 1 oranında grafen eklenmiştir.

Günümüz endüstrisinde demir ve çelikten sonra en çok alüminyum ve alüminyum alaşımları kullanılmaktadır. Alüminyum ağırlıkça hafif olup, alaşımları yapı çeliklerinden çok daha fazla mukavemet özelliklerine sahiptir. Alüminyum iyi elektriksel ve ısı iletkenliğinin yanı sıra yüksek ısı ve ışık yansıtma özelliğine de sahiptir. Ayrıca,

korozyon direncinin oldukça iyi olması, döküm ve şekillendirilmesinin kolaylığı birçok hizmet alanlarında kullanılmasını sağlamaktadır [137].

Alüminyumun diğer metallere göre neredeyse % 100 geri dönüşümünün sağlanabilmesi, bu malzemeyi geleceğin metali olarak ön plana çıkarmaktadır. ABD'nin her yıl yayımladığı stratejik metaller listesinde alüminyum ilk sıralarda yer almaktadır [138].

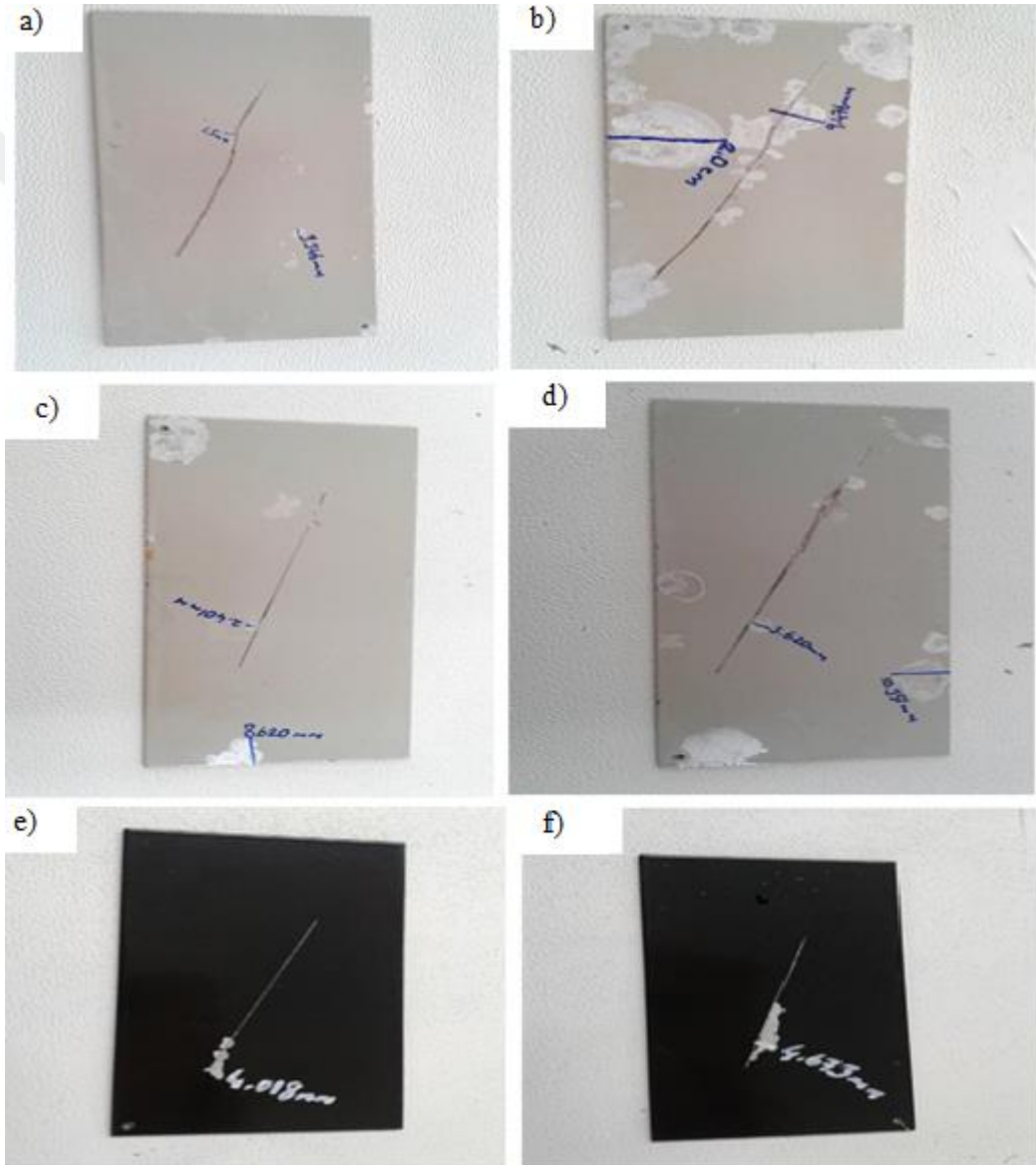
7xxx serisi, ≥ 500 MPa (≥ 73 ksi) akma dayanımına sahip en güçlü alüminyum alaşımlardır [139]. Bu çalışmada seçilen 7000 serisi olan alüminyum 7075'in diğer alüminyum alaşımlarına göre karşılaştırılması Çizelge 6.3' de verilmiştir.

Çizelge 6.3. Çeşitli işlenmiş alüminyum alaşımların mukavemet aralıkları [139]

Alüminyum Serisi	Alaşımların Bileşimi	Güçlendirme Yöntemi	Çekme dayanımı aralığı	
			MPa	ksi
1xxx	Al	Soğuk İşçilik	70-175	10-25
2xxx	Al-Cu-Mg (1-2,5 % Cu)	Isıl İşlem	170-310	25-45
2xxx	Al-Cu-Mg-Si (3-6 % Cu)	Isıl İşlem	380-520	55-75
3xxx	Al-Mn-Mg	Soğuk İşçilik	140-280	20-40
4xxx	Al-Si	Soğuk İşçilik (Bazı durumlarda ısıl işlem)	105-350	15-50
5xxx	Al-Mg (1-2,5 % Mg)	Soğuk İşçilik	140-280	20-40
5xxx	Al-Mg-Mn (3-6 % Mg)	Soğuk İşçilik	280-380	40-55
6xxx	Al-Mg-Si	Isıl İşlem	150-380	22-55
7xxx	Al-Zn-Mg	Isıl İşlem	380-520	55-75
7xxx	Al-Zn-Mg-Cu	Isıl İşlem	520-620	75-90
8xxx	Al-Li-Cu-Mg	Isıl İşlem	280-560	40-80

6.3.1. Tuz testi

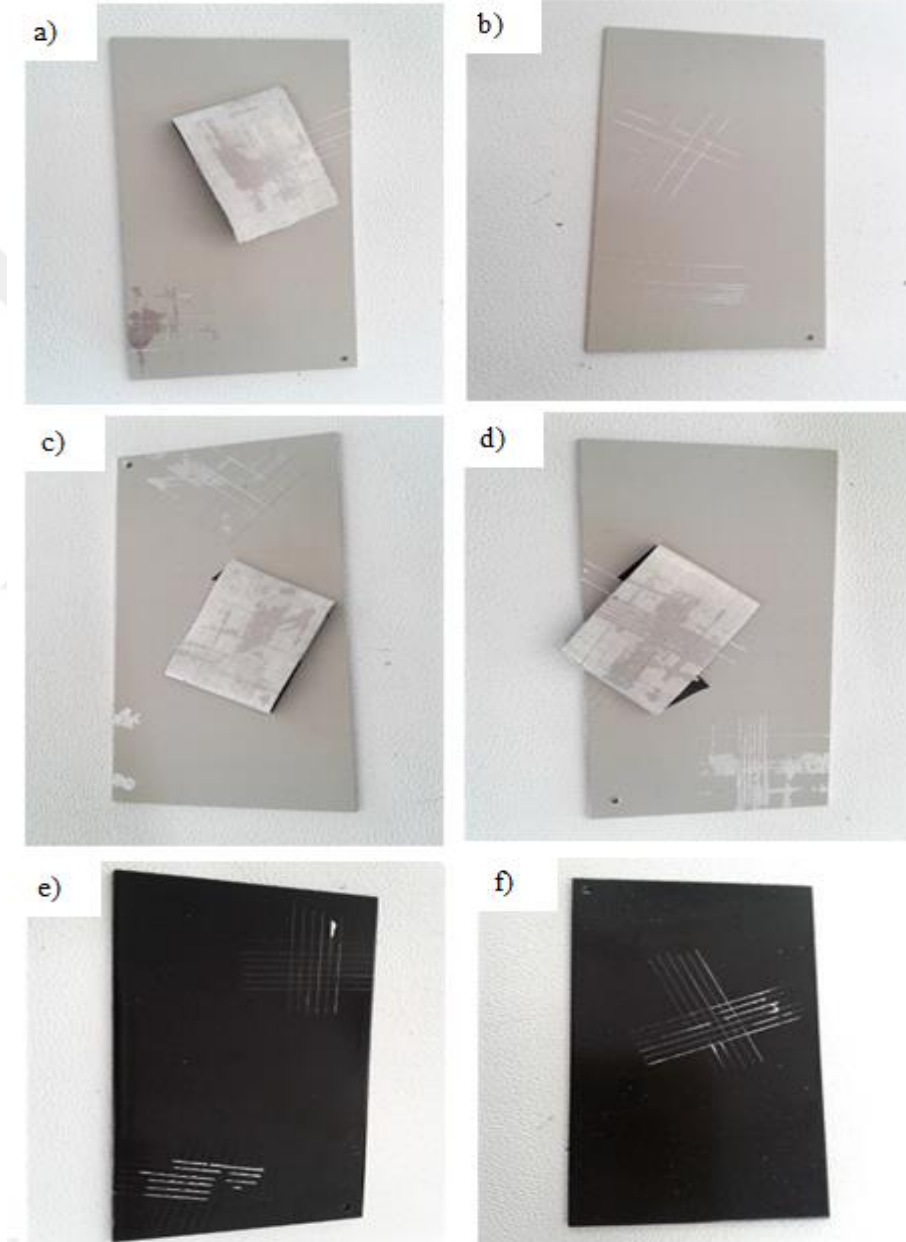
240 saat boyunca tuz püskürtmeye maruz bırakılan kaplanmış plakaların test sonrası görünüşleri Şekil 6.21’de verilmiştir. Kontrol amacıyla katkısız boya ile kaplanan plakalar kullanılmıştır. Farklı oranlarda karıştırılan çok katmanlı grafenin boya içinde dağılımı homojenizatör aracılığıyla sağlanmıştır. Test sonuçlarına göre, homojen dağılmayan ve boya içinde topaklaşarak biriken çok katmanlı grafen olumsuz sonuçlar vermiştir.



Şekil 6.21. Grafen katkılı boya kaplamalı Al plakaların tuz testi sonuçları: a) Yaş boya (kontrol), b) %0,25 katkılı grafen yaş boya, c) %0,5 katkılı grafen yaş boya, d) %1 katkılı grafen yaş boya e) Toz boya (kontrol), f) %1 grafen katkılı toz boya

6.3.2. Nem direnci testi

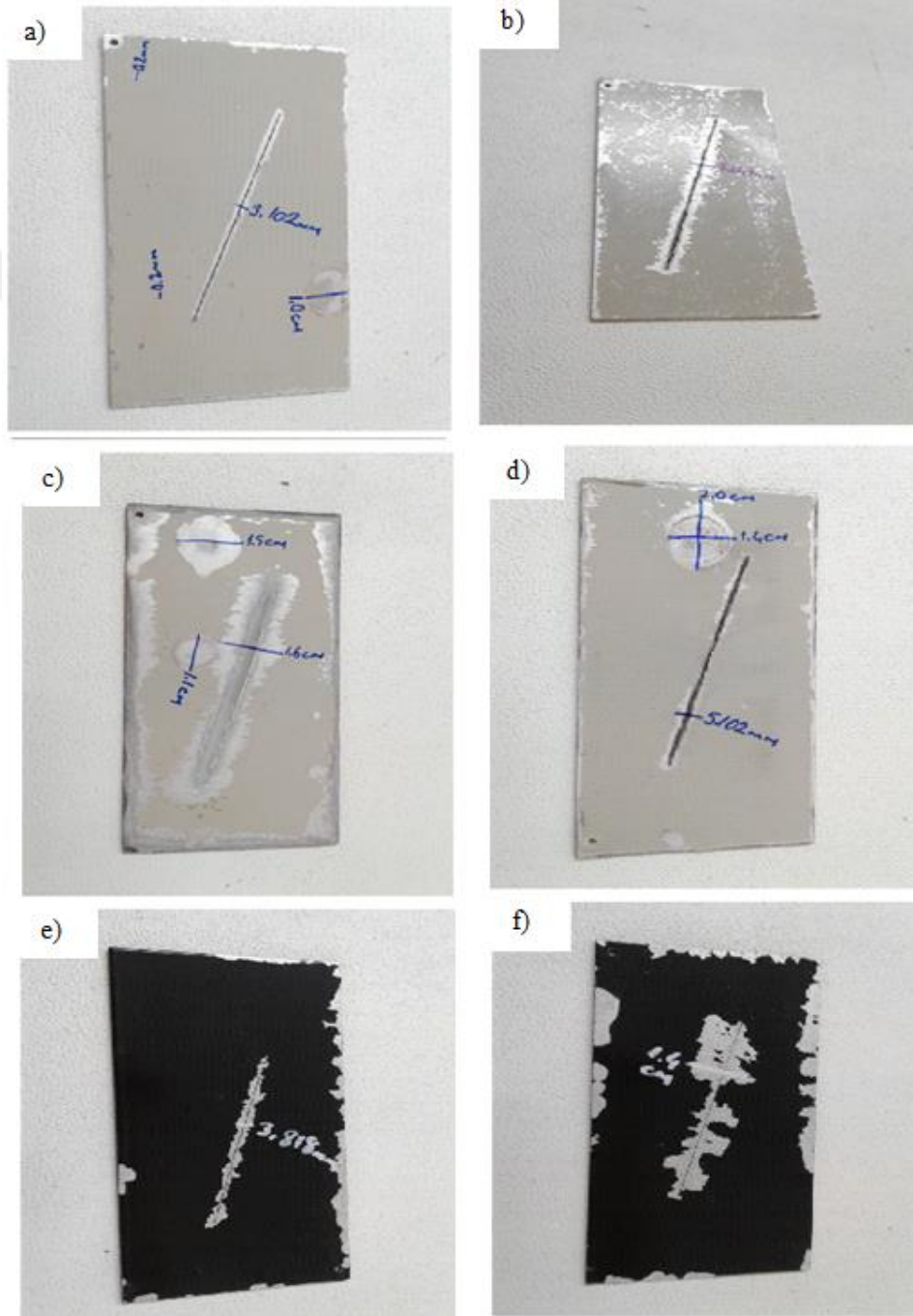
240 saat boyunca nem testi yapılan kaplamaların görselleri Şekil 6.22'de verilmiştir. Nem testine maruz bırakılan plakalarda % 0,25 çok katmanlı grafen katkıli yaş boya ve %1 katkıli toz boya nem direncini arttırmış ve yapılan cross-cut testlerinde boyanın plaka yüzeyinden sıyrılmaları diğer plakalara göre daha az olmuştur.



Şekil 6.22. Grafen katkıli boya kaplamalı Al plakalarının nem direnci testi sonuçları: a) Yaş boya (kontrol), b) %0,25 katkıli grafen yaş boya, c) %0,5 katkıli grafen yaş boya, d) %1 katkıli grafen yaş boya e) Toz boya (kontrol), f) %1 grafen katkıli toz boya

6.3.3. Bakırla hızlandırılmış tuz püskürtme (CASS) testi

48 saat boyunca bakırla hızlandırılmış tuz püskürtmesine maruz kalan kaplamaların görselleri Şekil 6.23'te verilmiştir. Kontrol amacıyla grafen katkı olmayan boya ile kaplanan plakaların CASS testinde olumlu sonuçlar verdiği, grafen katkısının cross ve kenar ilerlemelerini değiştirdiği gözlemlenmiştir.



Şekil 6.23. Boya/grafen karışımı kaplamaların CASS testi sonuçları: a) grafen katkısı olmayan toz boya, b) %1 grafen katkılı toz boya, c) %1 katkılı grafen yaş boya, d) %0,5 katkılı grafen yaş boya e) %0,25 katkılı grafen yaş boya, f) grafen katkısı olmayan yaş boya

Çok katmanlı grafen katkılı yaş boya (Capital son kat epoksi reçineli yaş boya) ve toz boya (IBA- FF35 serisi) kaplanarak plakalara uygulanan nem direnci, tuz ve CASS testleri sonuçları Çizelge 6.4 ve Çizelge 6.5’de verilmiştir. Katkısız boya ile kaplı Al plakalar da kontrol amaçlı aynı testlere tabi tutulmuştur. Tek başına üstün özelliklere sahip olması ile bilinen grafenin, epoksi bazlı yaş boya içerisinde, homojen dağılım göstermediği durumlarda korozyon testlerinde olumsuz etki ettiği görülmüştür. Nem direnci testleri sonuçlarına göre ağırlıkça %0,25 oranında grafen içeren yaş boyanın uygun olduğu belirlenmiştir. Yine aynı boyada CASS testi sonuçlarına göre blister boyut ilerlemelerinin olmadığı gözlenirken, kros ilerlemesinin kontrol plakaya göre arttığı saptanmıştır.

Toz boya denemeleri ağırlıkça %1 oranında grafen katkılı örnek için yapılmıştır. Tuz testinde kros ilerlemesi kontrol plakada 4.018 mm olarak ölçülürken, grafen katkılı boya kaplı plaka için 4,673 mm olarak belirlenmiştir.

Çizelge 6.4. Yaş boya/ grafen katkılı plakalar test sonuçları

Boya/Grafen Karışımı	Nem Direnci Testi	Tuz Testi	CASS Testi
%1 Grafen Katkılı Boya	Nem Direnci Test Sonucu = Ad5 Uygun Değil	Kros İlerlemesi= 3,620 mm	Kros İlerlemesi= 5,102 mm,
		Kenar İlerlemesi= 10,351 mm	Blister Boyutu = 2,0 cm
%0,5 Grafen Katkılı Boya	Nem Direnci Test Sonucu = Ad5 Uygun Değil	Kros İlerlemesi = 2,401 mm	Kros İlerlemesi = 1,6 cm
		Kenar İlerlemesi = 8,620 mm	Blister Boyutu = 1,5 cm
%0,25 Grafen Katkılı Boya	Nem Direnci Test Sonucu = Ad0 Uygun	Kros İlerlemesi = 9,476 mm	Kros İlerlemesi = 8,247 mm
		Kenar İlerlemesi = 2,0 cm	Blister Boyutu= İlerleme yok
Yaş Boya (Kontrol)	Nem Direnci Test Sonucu = Ad5 Uygun Değil	Kros İlerlemesi = 1,5 mm	Kros İlerlemesi = 3,102 mm
		Blister Boyutu = 3,346 mm	Blister Boyutu = 1,0 cm

Çizelge 6.5. Toz boya/ grafen katkılı plakalar test sonuçları

Boya/Grafen Karışımı	Nem Direnci Testi	Tuz Testi	CASS Testi
%1 Grafen Katkılı Boya	Nem Direnci Test Sonucu = Ad1	Kros İlerlemesi = 4,673 mm	Kros İlerlemesi = 1,4 cm
Toz Boya (Kontrol)	Nem Direnci Test Sonucu = Ad2	Kros İlerlemesi = 4,018 mm	Kros İlerlemesi = 3,818 mm

7. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu tez çalışması kapsamında grafitten sıvı fazda elektrokimyasal yöntemle katmanlarına ayırma ve sonikasyon ile çok katmanlı grafen sentezi ve çalışma koşullarının grafen dönüşümüne olan etkileri incelenmiştir.

Grafitin farklı elektrolit çözeltileri ile elektrokimyasal ayrıştırılması yoluyla yüksek verimde çok katmanlı grafen sentezlenmesi için kolay ölçeklenebilir, basit ve hızlı bir yöntem kullanılmıştır. Elektrolit çözelti tipi ve derişiminin elektrokimyasal eksfoliasyon sürecine olan etkileri araştırılmıştır. Farklı derişimlerde hazırlanan H₂SO₄, HCl ve NaOH elektrolit sıvıları içerisinde H₂SO₄'ün en iyi sonucu verdiği belirlenmiştir.

Çözelti derişiminin etkisi incelendiğinde, derişimin artırılması ile , çok katmanlı grafen dönüşümünün arttığı sonucuna varılmıştır. Bununla birlikte, elektrokimyasal eksfoliasyonda 1 M'den yüksek derişimlerde çalışıldığında ve 15 V gerilim uygulandığında eksfoliasyon işleminin yürütülemediği görülmüştür.

Elektrolit çözelti olarak H₂SO₄ seçildiğinde 0,05 M derişimde eksfoliasyon dönüşümü % 0,33 olarak bulunurken, derişim 1 M'a arttırıldığında eksfoliasyon dönüşümü % 6,55 olarak hesaplanmıştır. Bu artış SO₄²⁻ iyonlarının grafitte tabakalar arasına girerek zayıf Van der Waals bağlarını kırması ve grafiti tabakalarına ayrıştırması nedeniyle gerçekleşmektedir. Elektrokimyasal eksfoliasyon sonrasında tabakalarına ayrılan grafitin parçacık boyut dağılımı, katmanlara ayrıştırma işleminin başarı olduğunu, ancak çok katmanlı grafen eldesi amaçlandığında elektrokimyasal eksfoliasyonun tek başına yeterli olmayacağını göstermiştir. Bu nedenle, elektrokimyasal eksfoliasyon işlemine ek olarak sonikasyon basamağı da eklenmiştir. Uygulanan yıkama ve sonikasyon işlemleri ile istenmeyen çok katmanlı grafit tabakalarına ayrıştırılmış ve istenmeyen grafit parçacıkları ortamdan uzaklaştırılmıştır. Sonikasyon süresi 4 saat olarak belirlenmiştir. Sonikasyon işleminden önce elektrokimyasal eksfoliasyon uygulanmasının sonikasyon süresini kısalttığı ve göreceli olarak yüksek dönüşüm ile çok katmanlı grafen elde edildiği saptanmıştır. Yapılan çalışmada kullanılan NaC sürfaktanın grafen nano parçacıkların çözelti içerisinde dağılımında ve sonikasyona uğramasında etkin bir rol oynadığı görülmüştür.

Uygun koşullarda çalışıldığında elde edilen grafenin karakterizasyonu FT-IR, Raman, XRD, SEM, TEM ve TGA ile yapılmıştır. Karakterizasyon sonuçlarına göre, kısa süreli elektrokimyasal eksfoliasyon ön işlemi ve ardından uygulanan ultrasonikasyon ile grafitin katmanlarına ayrıldığı ve grafen oluşumunu arttığı belirlenmiştir.

Çok katmanlı grafenin FT-IR spektrumu alındığında, elektrokimyasal ön işlem nedeniyle grafen yüzeyinde bulunan oksijenli fonksiyonel grupların varlığı görülmüştür. Yapılan termogravimetrik analiz bu durumu doğrulamış ve çok katmanlı grafende bulunan oksijenli fonksiyonel gruplar nedeniyle kütle kaybı yaşanmıştır. Elde edilen Raman spektrumları saf grafit çubuğun sahip olduğu yapısal bozuklukların giderildiğini, yerine sp^2 yapılarını almaya başladığını ve katmanların ayrıldığını doğrulamıştır. Yapılan XRD analizi ise Raman sonuçlarını desteklemiştir. Örneklerin morfolojisinin incelendiği SEM ve TEM analiz sonuçları ile elde edilen grafenin çok katmanlı olduğu, kısmen birkaç katmanlı bölgeler de içerdiği gözlenmiştir. Çok katmanlı grafenin 3-7 μm boyutlarında olduğu görülmüştür.

Elde edilen çok katmanlı grafen seçilen boyalar içerisinde katkı olarak kullanılmış ve boya üzerindeki etkisi araştırılmıştır. Epoksi reçineli son kat yaş boya ve epoksi poliester reçineli toz boya içerisine farklı oranlarda çok katmanlı grafen eklenmiştir. Elde edilen grafen/boya karışımları alüminyum plaka üzerine püskürtme yöntemi ile uygulanmış ve endüstriyel anlamda uygulanan tuz, nem ve CASS testleri yapılmıştır. % 0,25 oranının altında uygulanacak grafen katkılarında göreceli olarak olumlu sonuçlar alınabileceği, ancak grafen katkı oranının artırılması ile homojen dağılımın güçleşmesi ve grafen tabakaların aglomere olarak boya içerisinde topaklaşması nedeniyle korozyon direncinin azaldığı belirlenmiştir. Boya/grafen karışımlarının hazırlanmasında ve boyanın yüzeye uygulanmasında; homojenizasyon süresinin artırılması, kullanılan alüminyum plakalar üzerine yüzey hazırlama ön işlemlerinin uygulanması ve nano boyutta püskürtme yapabilen boya tabancalarının ya da püskürtme dışında farklı tekniklerin kullanılması daha olumlu sonuçlara ulaşmakta etkili olabilecektir.

Sonuç olarak bu çalışmada önerilen kısa süreli, basit ve ölçeklendirilebilir bir yöntem olan elektrokimyasal eksfoliasyon ile birkaç ya da çok katmanlı grafen üretilbileceği belirlenmiştir.

KAYNAKÇA

- [1] Hirsch, A. (2010). The era of carbon allotropes. *Nat Mater*, 9 (11), 868-71.
- [2] Dutta, S., Pati, S. K. (2010). Novel properties of graphene nanoribbons: a review. *Journal of Materials Chemistry*, 20 (38), 8207-8223.
- [3] Mukhopadhyay, P., Gupta, R. K. (2013). Graphite, Graphene and Their Polymer Nanocomposites. London. *CRC Press*.
- [4] Jager, C., Henning, T., Schlogl, R., Spillecke, O. (1999). Spectral properties of carbon black. *J Non-Cryst Solids*, 258 (1-3), 161-179.
- [5] van Ruitenbeek, J. (2009). From Graphene, D. C. A. C. Atomic wires of carbon. *Physics*, 2, 42.
- [6] Geim, A. K., Novoselov, K. S. (2010). The rise of graphene. *In Nanoscience and Technology: A Collection of Reviews from Nature Journals* (pp. 11-19)., 755-755.
- [7] Novoselov, K. S., Jiang, D., Schedin, F., Booth, T. J., Khotkevich, V. V., Morozov, S. V., Geim, A. K. (2005). Two-dimensional atomic crystals. *P Natl Acad Sci USA*, 102 (30), 10451-10453.
- [8] Komba, N., Wei, Q., Zhang, G., Rosei, F., Sun, S. (2019). Controlled synthesis of graphene via electrochemical route and its use as efficient metal-free catalyst for oxygen reduction. *Applied Catalysis B: Environmental*, 243, 373-380.
- [9] Phiri, J., Gane, P., Maloney, T. C. (2017). General overview of graphene: Production, properties and application in polymer composites. *Materials Science and Engineering: B*, 215, 9-28.
- [10] Luo, B., Liu, S., Zhi, L. (2012). Chemical approaches toward graphene-based nanomaterials and their applications in energy-related areas. *Small*, 8 (5), 630-46.
- [11] Aawani, E., Rezagholipour Dizaji, H., Memarian, N. (2018). Exfoliation of graphite in various electrolytes and preparation of graphene films via electrochemical approach. *Optical and Quantum Electronics*, 50 (3). 129
- [12] Boehm, H. P. (2010). Graphene—how a laboratory curiosity suddenly became extremely interesting. *Angewandte Chemie International Edition*, 49(49), 9332-9335.
- [13] Geim, A. K., Novoselov, K. S. (2007). The rise of graphene. *Nature Materials*, 6 (3), 183-191.
- [14] Katsnelson, M. I. (2007). Graphene: carbon in two dimensions. *Materials Today*, 10 (1-2), 20-27.

- [15] Boehm, H.-P., Clauss, A., Fischer, G., Hofmann, U. (1962). Das Adsorptionsverhalten sehr dünner kohlenstoff-folien. *Z Anorg Allg Chem*, 316 (3-4), 119-127.
- [16] Kohlschütter, V., Haenni, P. (1919). Zur Kenntnis des graphitischen Kohlenstoffs und der Graphitsäure. *Z Anorg Allg Chem*, 105 (1), 121-144.
- [17] Bernal, J. D. (1924). The structure of graphite. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character*, 106(740), 749-773.
- [18] Whitener, K. E., Sheehan, P. E. (2014). Graphene synthesis. *Diamond and Related Materials*, 46, 25-34.
- [19] Wallace, P. R. (1947). The band theory of graphite. *Physical Review*, 71 (9), 622.
- [20] Novoselov, K. S. (2011). Nobel Lecture: Graphene: Materials in the Flatland. *Reviews of Modern Physics*, 83 (3), 837-849.
- [21] McAllister, M. J., Li, J. L., Adamson, D. H., Schniepp, H. C., Abdala, A. A., Liu, J., Herrera-Alonso, M., Milius, D. L., Car, R., Prud'homme, R. K., Aksay, I. A. (2007). Single sheet functionalized graphene by oxidation and thermal expansion of graphite. *Chemistry of Materials*, 19 (18), 4396-4404.
- [22] Mohan, V. B., Lau, K.-t., Hui, D., Bhattacharyya, D. (2018). Graphene-based materials and their composites: A review on production, applications and product limitations. *Composites Part B: Engineering*, 142, 200-220.
- [23] Novoselov, K. S., Fal'ko, V. I., Colombo, L., Gellert, P. R., Schwab, M. G., Kim, K. (2012). A roadmap for graphene. *Nature*, 490 (7419), 192-200.
- [24] Lee, J. U., Yoon, D., Cheong, H. (2012). Estimation of Young's modulus of graphene by Raman spectroscopy. *Nano Lett*, 12 (9), 4444-8.
- [25] Griffith, A. A. (1921). VI. The phenomena of rupture and flow in solids. *Philosophical transactions of the royal society of london. Series A, containing papers of a mathematical or physical character*, 221 (582-593), 163-198.
- [26] Lee, C., Wei, X. D., Kysar, J. W., Hone, J. (2008). Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene. *Science*, 321 (5887), 385-388.
- [27] Papageorgiou, D. G., Kinloch, I. A., Young, R. J. (2017). Mechanical properties of graphene and graphene-based nanocomposites. *Progress in Materials Science*, 90, 75-127.

- [28] Frank, I., Tanenbaum, D. M., van der Zande, A. M., McEuen, P. L. (2007). Mechanical properties of suspended graphene sheets. *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures Processing, Measurement, and Phenomena*, 25 (6), 2558-2561.
- [29] Gómez-Navarro, C., Burghard, M., Kern, K. (2008). Elastic properties of chemically derived single graphene sheets. *Nano letters*, 8 (7), 2045-2049.
- [30] Gao, Y., Hao, P. (2009). Mechanical properties of monolayer graphene under tensile and compressive loading. *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, 41 (8), 1561-1566.
- [31] Lee, C., Wei, X., Kysar, J. W., Hone, J. (2008). Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene. *Science*, 321 (5887), 385-388.
- [32] Rabet, S., Ovesy, H. R., Ramazani, A. (2019). Mechanical Properties and Failure Behavior of Hexagonal Boron Nitride–Graphene van der Waals Heterostructures through Molecular Dynamics Simulation. *Preprints*, 2019040090
- [33] Martins, T. B., Miwa, R. H., da Silva, A. J. R., Fazzio, A. (2007). Electronic and Transport Properties of Boron-Doped Graphene Nanoribbons. *Phys Rev Lett*, 98 (19), 196803.
- [34] Avouris, P. (2010). Graphene: electronic and photonic properties and devices. *Nano Lett*, 10 (11), 4285-94.
- [35] Berger, C., Song, Z., Li, X., Wu, X., Brown, N., Naud, C., Mayou, D., Li, T., Hass, J., Marchenkov, A. N., Conrad, E. H., First, P. N., de Heer, W. A. (2006). Electronic Confinement and Coherence in Patterned Epitaxial Graphene. *Science*, 312 (5777), 1191-1196.
- [36] Wang, X., Zhi, L., Müllen, K. (2008) .Transparent, Conductive Graphene Electrodes for Dye-Sensitized Solar Cells. *Nano Letters*, 8 (1), 323-327.
- [37] Brownson, D. A. C., Kampouris, D. K., Banks, C. E. (2011). An overview of graphene in energy production and storage applications. *J Power Sources*, 196 (11), 4873-4885.
- [38] Liu, M., Yin, X., Ulin-Avila, E., Geng, B., Zentgraf, T., Ju, L., Wang, F., Zhang, X. (2011). A graphene-based broadband optical modulator. *Nature*, 474 (7349), 64-7.

- [39] Zhu, Y., Murali, S., Cai, W., Li, X., Suk, J. W., Potts, J. R., Ruoff, R. S. (2010). Graphene and graphene oxide: synthesis, properties, and applications. *Adv Mater*, 22 (35), 3906-24.
- [40] Mak, K. F., Sfeir, M. Y., Wu, Y., Lui, C. H., Misewich, J. A., Heinz, T. F. (2008). Measurement of the optical conductivity of graphene. *Phys Rev Lett*, 101 (19), 196405.
- [41] Balandin, A. A. (2011). Thermal properties of graphene and nanostructured carbon materials. *Nat Mater*, 10 (8), 569-81.
- [42] Balandin, A. A., Ghosh, S., Bao, W. Z., Calizo, I., Teweldebrhan, D., Miao, F., Lau, C. N. (2008). Superior thermal conductivity of single-layer graphene. *Nano Letters*, 8 (3), 902-907.
- [43] Pop, E., Varshney, V., Roy, A. K. (2012). Thermal properties of graphene: Fundamentals and applications. *Mrs Bull*, 37 (12), 1273-1281.
- [44] Shahil, K. M. F., Balandin, A. A. (2012). Thermal properties of graphene and multilayer graphene: Applications in thermal interface materials. *Solid State Commun*, 152 (15), 1331-1340.
- [45] Ren, W., Cheng, H. M. (2014). The global growth of graphene. *Nat Nanotechnol*, 9 (10), 726-30.
- [46] Yi, M., Shen, Z. (2015). A review on mechanical exfoliation for the scalable production of graphene. *Journal of Materials Chemistry A*, 3 (22), 11700-11715.
- [47] Skoda, M., Dudek, I., Jarosz, A., Szukiewicz, D. (2014). Graphene: One Material, Many Possibilities—Application Difficulties in Biological Systems. *Journal of Nanomaterials*, 1-11.
- [48] Wang, X.-Y., Narita, A., Müllen, K. (2017). Precision synthesis versus bulk-scale fabrication of graphenes. *Nature Reviews Chemistry*, 2 (1).
- [49] Bedeloğlu, A., Taş, M., (2016). Graphene And Its Production Methods. *Afyon Kocatepe University Journal of Sciences and Engineering*, 16 (3), 544-554.
- [50] Huang, H., Chen, S., Wee, A. T. S., Chen, W. (2014). Epitaxial growth of graphene on silicon carbide (SiC). *In Graphene*, Woodhead Publishing, pp 3-26.
- [51] Wang, D., Liu, L., Chen, W., Chen, X., Huang, H., He, J., Feng, Y. P., Wee, A. T., Shen, D. Z. (2015). Optimized growth of graphene on SiC: from the dynamic flip mechanism. *Nanoscale*, 7 (10), 4522-8.

- [52] Losurdo, M., Giangregorio, M. M., Capezzuto, P., Bruno, G. (2011). Graphene CVD growth on copper and nickel: role of hydrogen in kinetics and structure. *Phys Chem Chem Phys*, 13 (46), 20836-43.
- [53] Zan, R., Utku, G., Altuntepe, A. (2019). Kimyasal Buhar Biriktirme Yöntemi ile Grafen Sentezine Tavlama ve Büyütme Sürelerinin Etkisi. *Selcuk University Journal of Engineering ,Science and Technology*, 7 (2), 263-271.
- [54] Deokar, G., Avila, J., Razado-Colambo, I., Codron, J. L., Boyaval, C., Galopin, E., Asensio, M. C., Vignaud, D. (2015). Towards high quality CVD graphene growth and transfer. *Carbon*, 89, 82-92.
- [55] Vashist, S. K., Luong, J. H. T. (2015). Recent advances in electrochemical biosensing schemes using graphene and graphene-based nanocomposites. *Carbon*, 84, 519-550.
- [56] Edwards, R. S., Coleman, K. S. (2013). Graphene synthesis: relationship to applications. *Nanoscale*, 5 (1), 38-51.
- [57] Novoselov, K. S., Geim, A. K., Morozov, S. V., Jiang, D., Zhang, Y., Dubonos, S. V., Grigorieva, I. V., Firsov, A. A. (2004). Electric field effect in atomically thin carbon films. *Science*, 306 (5696), 666-669.
- [58] Wei, J., Vo, T., Inam, F. (2015). Epoxy/graphene nanocomposites – processing and properties: a review. *RSC Advances*, 5 (90), 73510-73524.
- [59] Allen, M. J., Tung, V. C., Kaner, R. B. (2010). Honeycomb Carbon: A Review of Graphene. *Chem Rev*, 110 (1), 132-145.
- [60] Bonaccorso, F., Lombardo, A., Hasan, T., Sun, Z., Colombo, L., Ferrari, A. C. (2012). Production and processing of graphene and 2d crystals. *Materials Today*, 15 (12), 564-589.
- [61] Ayan-Varela, M., Paredes, J. I., Guardia, L., Villar-Rodil, S., Munuera, J. M., Diaz-Gonzalez, M., Fernandez-Sanchez, C., Martinez-Alonso, A., Tascon, J. M. (2015). Achieving extremely concentrated aqueous dispersions of graphene flakes and catalytically efficient graphene-metal nanoparticle hybrids with flavin mononucleotide as a high-performance stabilizer. *ACS Appl Mater Interfaces*, 7 (19), 10293-307.
- [62] Dikin, D. A., Stankovich, S., Zimney, E. J., Piner, R. D., Dommett, G. H., Evmenenko, G., Nguyen, S. T., Ruoff, R. S. (2007). Preparation and characterization of graphene oxide paper. *Nature*, 448 (7152), 457-60.

- [63] Paredes, J. I., Villar-Rodil, S., Martínez-Alonso, A., Tascón, J. M. D. (2008). Graphene Oxide Dispersions in Organic Solvents. *Langmuir*, 24 (19), 10560-10564.
- [64] Peng, W., Li, H., Liu, Y., Song, S. (2017). A review on heavy metal ions adsorption from water by graphene oxide and its composites. *Journal of Molecular Liquids*, 230, 496-504.
- [65] Thakur, S., Karak, N. (2015). Alternative methods and nature-based reagents for the reduction of graphene oxide: A review. *Carbon*, 94, 224-242.
- [66] Wang, H., Yuan, X., Wu, Y., Huang, H., Peng, X., Zeng, G., Zhong, H., Liang, J., Ren, M. (2013). Graphene-based materials: fabrication, characterization and application for the decontamination of wastewater and wastegas and hydrogen storage/generation. *Adv Colloid Interface Sci*, 195-196, 19-40.
- [67] Dreyer, D. R., Park, S., Bielawski, C. W., Ruoff, R. S. (2010). The chemistry of graphene oxide. *Chem Soc Rev*, 39 (1), 228-40.
- [68] Hummers, W. S., Offeman, R. E. (1958). Preparation of Graphitic Oxide. *J Am Chem Soc*, 80 (6), 1339-1339.
- [69] Wei, D., Grande, L., Chundi, V., White, R., Bower, C., Andrew, P., Ryhanen, T. (2012). Graphene from electrochemical exfoliation and its direct applications in enhanced energy storage devices. *Chem Commun (Camb)*, 48 (9), 1239-41.
- [70] Abdelkader, A. M., Cooper, A. J., Dryfe, R. A., Kinloch, I. A. (2015). How to get between the sheets: a review of recent works on the electrochemical exfoliation of graphene materials from bulk graphite. *Nanoscale*, 7 (16), 6944-56.
- [71] Wang, J., Manga, K. K., Bao, Q., Loh, K. P. (2011). High-yield synthesis of few-layer graphene flakes through electrochemical expansion of graphite in propylene carbonate electrolyte. *J Am Chem Soc*, 133 (23), 8888-91.
- [72] Lu, J., Yang, J.-x., Wang, J., Lim, A., Wang, S., Loh, K. P. (2009). One-Pot Synthesis of Fluorescent Carbon Nanoribbons, Nanoparticles, and Graphene by the Exfoliation of Graphite in Ionic Liquids. *Acs Nano*, 3 (8), 2367-2375.
- [73] Parvez, K., Wu, Z.-S., Li, R., Liu, X., Graf, R., Feng, X., Müllen, K. (2014). Exfoliation of Graphite into Graphene in Aqueous Solutions of Inorganic Salts. *J Am Chem Soc*, 136 (16), 6083-6091.

- [74] Yang, S., Lohe, M. R., Mullen, K., Feng, X. (2016). New-Generation Graphene from Electrochemical Approaches: Production and Applications. *Adv Mater*, 28 (29), 6213-21.
- [75] Wu, W., Zhang, C., Hou, S. (2017). Electrochemical exfoliation of graphene and graphene-analogous 2D nanosheets. *J Mater Sci*, 52 (18), 10649-10660.
- [76] Munuera, J. M., Paredes, J. I., Villar-Rodil, S., Ayán-Varela, M., Pagán, A., Aznar-Cervantes, S. D., Cenis, J. L., Martínez-Alonso, A., Tascón, J. M. D. (2015). High quality, low oxygen content and biocompatible graphene nanosheets obtained by anodic exfoliation of different graphite types. *Carbon*, 94, 729-739.
- [77] Doğan, H. Ö. (2014). Grafit Oksitin Elektrokimyasal İndirgenmesi ile Grafen ve Metal Grafen Kompozit Sentezi. *Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*
- [78] Choi, W., Lahiri, I., Seelaboyina, R., Kang, Y. S. (2010). Synthesis of Graphene and Its Applications: A Review. *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*, 35 (1), 52-71.
- [79] Celik, Y. (2015). Production of graphene based materials and their potential applications. *Université de Toulouse, Université Toulouse III-Paul Sabatier*
- [80] Toda, K., Furue, R., Hayami, S. (2015). Recent progress in applications of graphene oxide for gas sensing: A review. *Anal Chim Acta*, 878, 43-53.
- [81] Pena-Bahamonde, J., Nguyen, H. N., Fanourakis, S. K., Rodrigues, D. F. (2018). Recent advances in graphene-based biosensor technology with applications in life sciences. *J Nanobiotechnology*, 16 (1), 75.
- [82] Wang, H., Maiyalagan, T., Wang, X. (2012). Review on Recent Progress in Nitrogen-Doped Graphene: Synthesis, Characterization, and Its Potential Applications. *ACS Catalysis*, 2 (5), 781-794.
- [83] Wang, C., Li, D., Too, C. O., Wallace, G. G. (2009). Electrochemical Properties of Graphene Paper Electrodes Used in Lithium Batteries. *Chemistry of Materials*, 21 (13), 2604-2606.
- [84] Ambrosi, A., Pumera, M. (2016). Electrochemically Exfoliated Graphene and Graphene Oxide for Energy Storage and Electrochemistry Applications. *Chemistry*, 22 (1), 153-9.
- [85] Munuera, J. M., Paredes, J. I., Enterria, M., Pagan, A., Villar-Rodil, S., Pereira, M. F. R., Martins, J. I., Figueiredo, J. L., Cenis, J. L., Martinez-Alonso, A., Tascon, J. M. D. (2017). Electrochemical Exfoliation of Graphite in Aqueous

- Sodium Halide Electrolytes toward Low Oxygen Content Graphene for Energy and Environmental Applications. *ACS Appl Mater Interfaces*, 9 (28), 24085-24099.
- [86] Ossonon, B. D., Bélanger, D. (2017). Functionalization of graphene sheets by the diazonium chemistry during electrochemical exfoliation of graphite. *Carbon*, 111, 83-93.
- [87] Wang, G., Wang, B., Park, J., Wang, Y., Sun, B., Yao, J. (2009). Highly efficient and large-scale synthesis of graphene by electrolytic exfoliation. *Carbon*, 47 (14), 3242-3246.
- [88] Su, C.-Y., Lu, A.-Y., Xu, Y., Chen, F.-R., Khlobystov, A. N., Li, L.-J. (2011). High-Quality Thin Graphene Films from Fast Electrochemical Exfoliation. *Acs Nano*, 5 (3), 2332-2339.
- [89] Liu, J., Poh, C. K., Zhan, D., Lai, L., Lim, S. H., Wang, L., Liu, X., Gopal Sahoo, N., Li, C., Shen, Z., Lin, J. (2013). Improved synthesis of graphene flakes from the multiple electrochemical exfoliation of graphite rod. *Nano Energy*, 2 (3), 377-386.
- [90] Huang, X., Li, S., Qi, Z., Zhang, W., Ye, W., Fang, Y. (2015). Low defect concentration few-layer graphene using a two-step electrochemical exfoliation. *Nanotechnology*, 26 (10), 105602.
- [91] Alanyalıoğlu, M., Segura, J. J., Oró-Solè, J., Casañ-Pastor, N. (2012). The synthesis of graphene sheets with controlled thickness and order using surfactant-assisted electrochemical processes. *Carbon*, 50 (1), 142-152.
- [92] Behera, S. (2012). UV-Visible Spectrophotometric Method Development and Validation of Assay of Paracetamol Tablet Formulation. *Journal of Analytical & Bioanalytical Techniques*, 03 (06).
- [93] Orucoglu, E., Hacıyakupoglu, S. (2010). Organo-bentonitler ve karakterizasyonlarında kullanılan yöntemler., *Kibited*, Vol. 1, p 301-317.
- [94] Robinson, D. Z. (1952). Quantitative Analysis with Infrared Spectrophotometers. *Anal Chem*, 24 (4), 619-622.
- [95] Yi, M., Shen, Z., Zhang, X., Ma, S. (2013). Achieving concentrated graphene dispersions in water/acetone mixtures by the strategy of tailoring Hansen solubility parameters. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 46 (2).

- [96] Derman, S., Akdeste Zeynep, M. (2015). Particle size and zeta potential investigation of synthetic peptide-protein conjugates / Sentetik peptid-protein konjugatlarının parçacık boyutu ve zeta potansiyel analizi. *In Turkish Journal of Biochemistry*,; Vol. 40, p 282.
- [97] Özer, M., Orhan, M. (2007). Lazer kırınım yöntemiyle zeminlerin tane büyüklüğü dağılımının belirlenmesi: genel ilkeler ve örnek hazırlama yöntemi. *Journal of the Faculty of Engineering & Architecture of Gazi University*, 22(2).
- [98] Albayrak, M. (2018). Investigation of the Usability of Fourier Transform Infrared Spectroscopy in Diagnosis of Prostate Cancer. *Journal of the Institute of Science and Technology*, 223-227.
- [99] Baker, M. J., Gazi, E., Brown, M. D., Shanks, J. H., Gardner, P., Clarke, N. W. (2008). FTIR-based spectroscopic analysis in the identification of clinically aggressive prostate cancer. *Br J Cancer*, 99 (11), 1859-66.
- [100] Fuller, M. P., Griffiths, P. R. (1978). Diffuse reflectance measurements by infrared Fourier transform spectrometry. *Anal Chem*, 50 (13), 1906-1910.
- [101] Chen, Y., Furmann, A., Mastalerz, M., Schimmelmann, A. (2014). Quantitative analysis of shales by KBr-FTIR and micro-FTIR. *Fuel*, 116, 538-549.
- [102] Madejová, J. (2003). FTIR techniques in clay mineral studies. *Vibrational Spectroscopy*, 31 (1), 1-10.
- [103] Hu, H., Liao, B., Guo, X., Hu, D., Qiao, X., Liu, N., Liu, R., Chen, K., Bai, B., Yang, X., Dai, Q. (2017). Large-Scale Suspended Graphene Used as a Transparent Substrate for Infrared Spectroscopy. *Small*, 13 (25), 1603812.
- [104] Tucureanu, V., Matei, A., Avram, A. M. (2016). FTIR Spectroscopy for Carbon Family Study. *Crit Rev Anal Chem*, 46 (6), 502-20.
- [105] Yazici, M., Tiyek, İ., Sabri Ersoy, M., Mehmet, A., Dönmez, U., Yildirim, B., Salan, T., Karatas, S., Uruş, S., Karteri, I., Yildiz, K. (2016). Modifiye Hummers Yöntemiyle Grafen Oksit (GO) Sentezi ve Karakterizasyonu, *Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi Part C: Tasarım ve Teknoloji*, Vol. 4, p 41-48.
- [106] Yeşilören, G., Ekşi, A. (2014). Food Authenticity And Control Methods, *Gıda*, 39(5), 315-322.
- [107] Malard, L. M., Pimenta, M. A., Dresselhaus, G., Dresselhaus, M. S. (2009). Raman spectroscopy in graphene. *Physics Reports*, 473 (5-6), 51-87.

- [108] Ferrari, A. C., Meyer, J. C., Scardaci, V., Casiraghi, C., Lazzeri, M., Mauri, F., Piscanec, S., Jiang, D., Novoselov, K. S., Roth, S., Geim, A. K. (2006). Raman spectrum of graphene and graphene layers. *Phys Rev Lett*, 97 (18), 187401.
- [109] Jamshidi Rodbari, R., Wendelbo, R., Agostinho Jamshi, L. C. L., Padrón Hernández, E., Nascimento, L. (2016). Study Of Physical And Chemical Characterization Of Nanocomposite Polystyrene / Graphene Oxide High Acidity Can Be Applied In Thin Films, *Journal of the Chilean Chemical Society*, 61(3), 3120-3124.
- [110] Epp, J. (2016). X-ray diffraction (XRD) techniques for materials characterization. In *Materials Characterization Using Nondestructive Evaluation (NDE) Methods*, pp 81-124, Woodhead Publishing.
- [111] T. Postek, M., Vladár, A. (2013). Scanning electron microscope metrology: harder than you might think, *SPIE*, 102890.
- [112] Torigoe, K. (2019). Electron Microscopy Observation of Solid Particles. In *Measurement Techniques and Practices of Colloid and Interface Phenomena* (pp. 111-118). Springer, Singapore.
- [113] Inkson, B. J. (2016). Scanning electron microscopy (SEM) and transmission electron microscopy (TEM) for materials characterization. In *Materials characterization using nondestructive evaluation (NDE) methods* (pp. 17-43). Woodhead Publishing.
- [114] Güven, G., Oktay, A. B. (2018). Nanoparticle detection from TEM images with deep learning. In *2018 26th Signal Processing and Communications Applications Conference (SIU)* (pp. 1-4). IEEE.
- [115] Şahin, B., Ağan, S. PECVD Tekniği ile Büyütülmüş İnce Filmlerde Oluşan Ge ve SiGe Nanokristallerin Geçirgen Elektron Mikroskobu (TEM), Raman ve Fotoışma Spektroskopisi Teknikleri ile İncelenmesi. *Uluslararası Mühendislik Araştırma ve Geliştirme Dergisi*, 2(2), 43-47.
- [116] Varol Apaydın, E. (2007). Farklı Biyokütlelere Değişik Isıl İşlemler Uygulanması ve Elde Edilen Ürün Özelliklerinin Belirlenmesi. Doktora tezi, *Anadolu Üniversitesi*, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.
- [117] Gabbott, P. (Ed.) (2008). *Principles and applications of thermal analysis*. John Wiley & Sons.

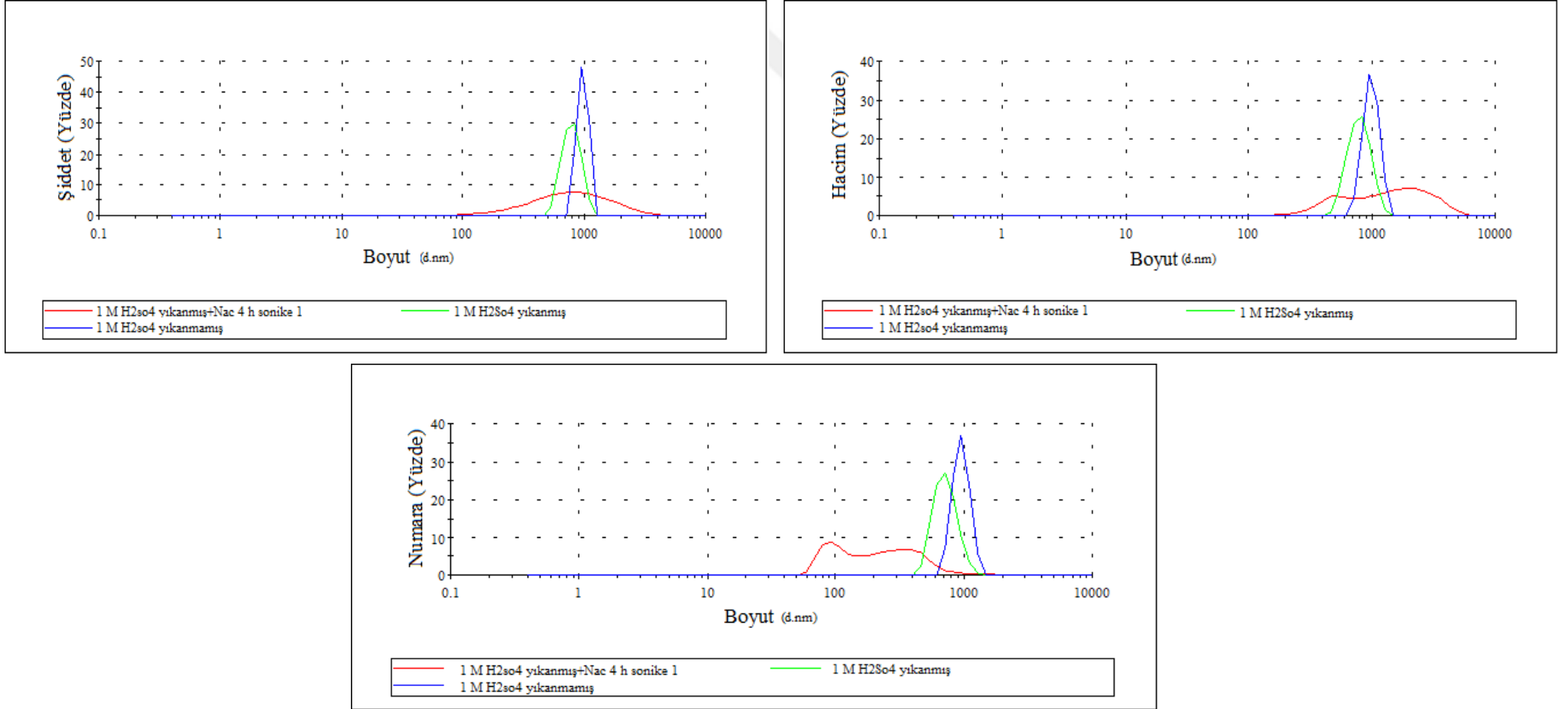
- [118] Naderi, M. (2015). Surface Area: Brunauer–Emmett–Teller (BET). In *Progress in filtration and separation*, (pp. 585-608). Academic Press.
- [119] Brownson, D. A. C., Metters, J. P., Kampouris, D. K., Banks, C. E. (2011). Graphene Electrochemistry: Surfactants Inherent to Graphene Can Dramatically Effect Electrochemical Processes. *Electroanalysis*, 23 (4), 894-899.
- [120] Paton, K. R., Varrla, E., Backes, C., Smith, R. J., Khan, U., O'Neill, A., Boland, C., Lotya, M., Istrate, O. M., King, P., Higgins, T., Barwich, S., May, P., Puczkarski, P., Ahmed, I., Moebius, M., Pettersson, H., Long, E., Coelho, J., O'Brien, S. E., McGuire, E. K., Sanchez, B. M., Duesberg, G. S., McEvoy, N., Pennycook, T. J., Downing, C., Crossley, A., Nicolosi, V., Coleman, J. N. (2014). Scalable production of large quantities of defect-free few-layer graphene by shear exfoliation in liquids. *Nat Mater*, 13 (6), 624-30.
- [121] Buzaglo, M., Shtein, M., Kober, S., Lovrincic, R., Vilan, A., Regev, O. (2013). Critical parameters in exfoliating graphite into graphene. *Phys Chem Chem Phys*, 15 (12), 4428-35.
- [122] B117, A., (2011). Standard Practice for Operating Salt Spray (Fog) Apparatus. ASTM International (1997 Edition).
- [123] ISO 6270-2:2017 Paints and varnishes- Determination of resistance to humidity- Part 2: Condensation (in-cabinet exposure with heated water reservoir), 2017
- [124] Tian, S., Yang, S., Huang, T., Sun, J., Wang, H., Pu, X., Tian, L., He, P., Ding, G., Xie, X. (2017). One-step fast electrochemical fabrication of water-dispersible graphene. *Carbon*, 111, 617-621.
- [125] Liu, J., Notarianni, M., Will, G., Tiong, V. T., Wang, H., Motta, N. (2013). Electrochemically exfoliated graphene for electrode films: effect of graphene flake thickness on the sheet resistance and capacitive properties. *Langmuir*, 29 (43), 13307-14.
- [126] Muhsan, A. A., Lafdi, K. (2019). Numerical study of the electrochemical exfoliation of graphite. *SN Applied Sciences*, 1 (3).
- [127] Jibrael, R. I., Mohammed, M. K. A. (2016). Production of graphene powder by electrochemical exfoliation of graphite electrodes immersed in aqueous solution. *Optik*, 127 (16), 6384-6389.

- [128] Coroş, M., Pogăcean, F., Roşu, M.-C., Socaci, C., Borodi, G., Mageruşan, L., Biriş, A. R., Pruneanu, S. (2016). Simple and cost-effective synthesis of graphene by electrochemical exfoliation of graphite rods. *RSC Advances*, 6 (4), 2651-2661.
- [129] Singh, R., Charu Tripathi, C. (2018). Synthesis of Colloidal Graphene by Electrochemical Exfoliation of Graphite in Lithium Sulphate. *Materials Today: Proceedings*, 5 (1), 973-979.
- [130] Zhou, Q., Lu, Y., Xu, H. (2019). High-yield production of high-quality graphene by novel electrochemical exfoliation at air-electrolyte interface. *Materials Letters*, 235, 153-156.
- [131] Shuai, H., Ge, P., Hong, W., Li, S., Hu, J., Hou, H., Zou, G., Ji, X. (2019). Electrochemically Exfoliated Phosphorene-Graphene Hybrid for Sodium-Ion Batteries. *Small Methods*, 3 (2), 1800328.
- [132] Hossain, S. T., Wang, R. (2016). Electrochemical Exfoliation of Graphite: Effect of Temperature and Hydrogen Peroxide Addition. *Electrochimica Acta*, 216, 253-260.
- [133] Acarali, N., & Çifte, T. (2018). Çinko Borat ve Mısır Püskülü İçerikli Su Bazlı Boya Özelliklerinin Geliştirilmesi. *Sakarya University Journal of Science*, 22(3), 922-927.
- [134] Aytekin, A., Toğral, A., Yılmaz, Ö. (2015). Epoksi Reçineleri ve Mesleki Dermatozlarla İlişkisi. *Ankara Medical Journal*, 15(2).
- [135] Parhizkar, N., Shahrabi, T., Ramezanzadeh, B. (2017). A new approach for enhancement of the corrosion protection properties and interfacial adhesion bonds between the epoxy coating and steel substrate through surface treatment by covalently modified amino functionalized graphene oxide film. *Corrosion Science*, 123: p. 55-75.
- [136] Mooss, V. A., Bhopale, A. A., Deshpande, P. P., & Athawale, A. A. (2017). Graphene oxide-modified polyaniline pigment for epoxy based anti-corrosion coatings. *Chemical Papers*, 71(8), 1515-1528.
- [137] Sekmen, M., Günay, M., Şeker, U. (2015). Alüminyum Alaşımlarının İşlenmesinde Kesme Hızı ve Talaş Açısının Yüzey Pürüzlülüğü, Yığıntı Talaş ve Yığıntı Katmanı Oluşumu Üzerine Etkisi. *Politeknik Dergisi*, 18(3): p. 141-148.
- [138] Şenel, M., Gurbuz, M., Koç, E. (2015). Grafen Takviyeli Alüminyum Matrisli Yeni Nesil Kompozitler, *Engineer & the Machinery Magazine*, (669).

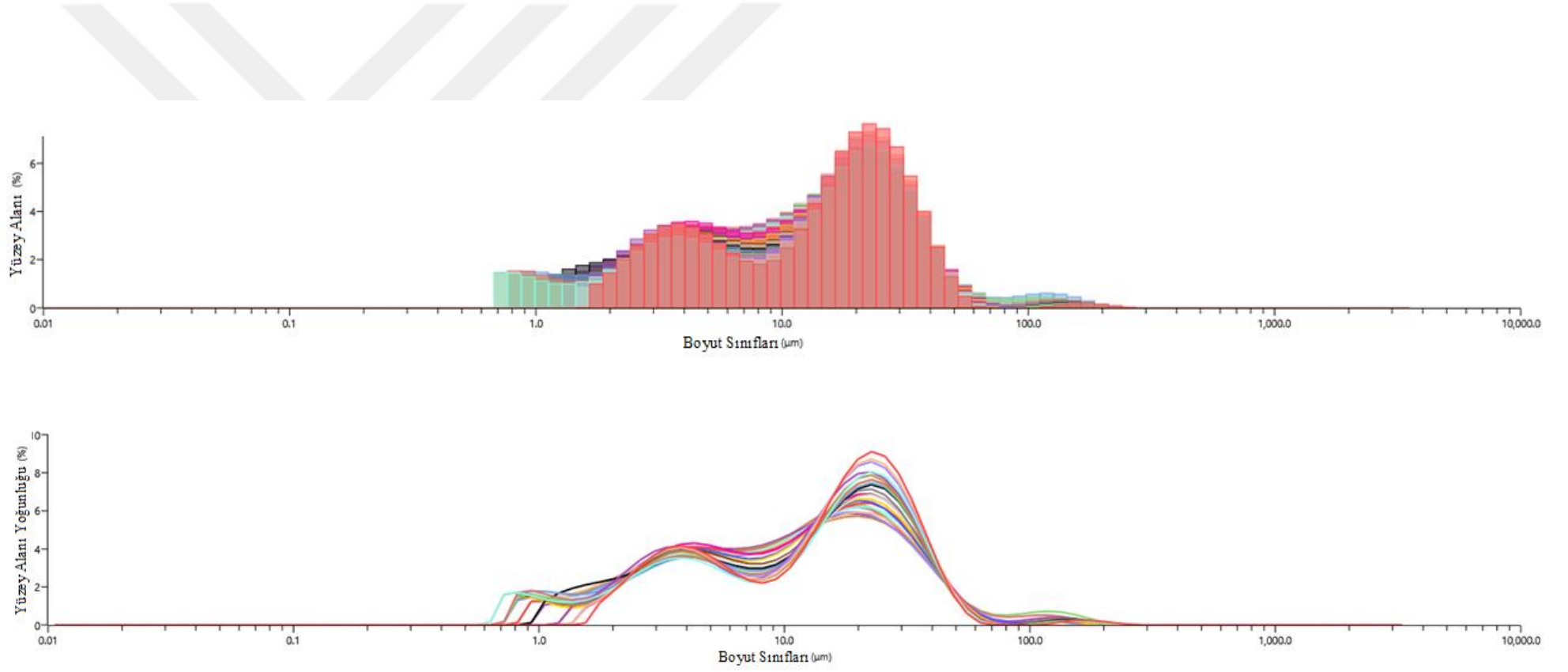
- [139] Davis, J.R., (2001). Aluminum and Aluminum Alloys, in Alloying: Understanding the Basics. p. 351-416, ASM international.



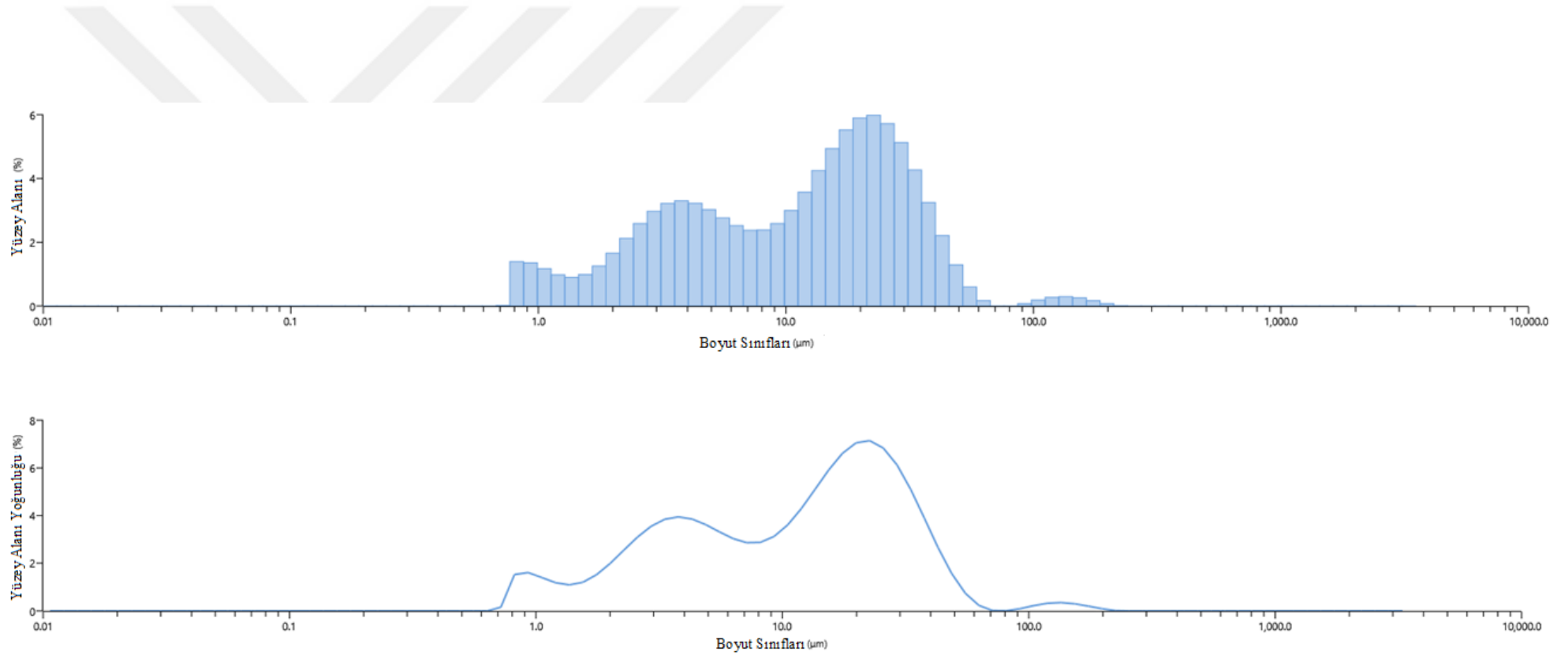
EK-1. Çok katmanlı grafen parçacık boyut dağılımı analiz sonuçları



Şekil 1. Çok katmanlı grafen parçacık boyut dağılımı (Zeta-Sizer Nano ZS)



Şekil 2. Çok katmalı grafen parçacık boyut dağılımı (Master-Sizer 3000)



Şekil 3. Çok katmalı grafen parçacık boyut dağılımı (ortalama değer Master Sizer 3000)

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Mustafa EROĞLU

Yabancı Dil : İngilizce

Doğum Yeri ve Yılı : Alaşehir-MANİSA / 1994

E-posta : mustafaero9lu@gmail.com

Eğitim ve Mesleki Geçmişi:

- 2016, Lisans , Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Mühendislik- Mimarlık Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü,
- 2019, Yüksek Lisans, Eskişehir Teknik Üniversitesi, Lisansüstü Eğitim Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı,
- 2016-2016, Kazım Taşkent Şeker Fabrikası Pancar Analiz Laboratuvarı, Vardiya Mühendisi
- 2017- 2018, Teknoklas Boya Kaplama Fabrikası, Kalite Kontrol Mühendisi
- 2018-2019, Türk Ekonomi Bankası, Müşteri Yöneticisi

Yayımlar ve Bilimsel Faaliyetleri:

- Eroğlu M., Apaydin-Varol E., “Electrochemical exfoliation of graphite to produce high-yield multilayer graphene flakes”, 4th International Mediterranean Science and Engineering Congress, Alanya, Turkey. 26/04/2019.