

**T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

GRAFEN SENTEZİ VE ELEKTROT MALZEMESİ OLARAK GELİŞTİRİLMESİ



UTKAN ŞAHİNTÜRK

**DOKTORA TEZİ
METALURJİ VE MALZEME MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI
ÜRETİM PROGRAMI**

**DANIŞMAN
PROF. DR. AHMET EKERİM**

İSTANBUL, 2016

T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

GRAFEN SENTEZİ VE ELEKTROT MALZEMESİ OLARAK GELİŞTİRİLMESİ

Utkan ŞAHİNTÜRK tarafından hazırlanan tez çalışması 22/11/2016 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı'nda **DOKTORA TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Tez Danışmanı

Prof. Dr. Ahmet EKERİM
Yıldız Teknik Üniversitesi

Jüri Üyeleri

Prof. Dr. Ahmet EKERİM
Yıldız Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Onuralp YÜCEL
İstanbul Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Özgen Ü. ÇOLAK ÇAKIR
Yıldız Teknik Üniversitesi

Doç. Dr. Ergün KELEŞOĞLU
Yıldız Teknik Üniveritesi

Prof. Dr. Filiz Çınar ŞAHİN
İstanbul Teknik Üniversitesi



Bu çalışma, Yıldız Teknik Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü'nün 2014-07-02-DOP01 ve 2014-07-02-KAP01 projeleri ile desteklenmiştir.

ÖNSÖZ

Enerji depolama cihazlarının yüksek enerji ihtiyaçlarına cevap verebilmeleri, uzun süreli şarj-deşarj çevrimleri sonrasında kararlılıklarını yüksek oranlarda koruyabilmeleri ve kısa sürelerde şarj-deşarj olabilmeleri için enerji yoğunluklarının artırılması gerekmektedir. Bu ihtiyaca cevap verebilecek düşük maliyetli yeni nesil elektrot malzemelerine yönelik araştırmalar hızla devam etmektedir. Elektrot malzemelerinde yüksek enerji yoğunluğuna ulaşılmasında kapasitansın artırılması önemlidir. Grafen esaslı elektroaktif malzemeler ile yüksek kapasitans değerlerine ulaşılabilir. Bu nedenle tez çalışmasında; grafen esaslı malzemelerin elektrot malzemesi olarak geliştirilmesi amaçlanmıştır.

Tez ve proje çalışmalarındaki destekleri başta olmak üzere; akademik hayatımın ve çalışma disiplininin şekillenmesindeki katkıları nedeniyle Sayın Prof. Dr. Ahmet EKERİM hocama teşekkürlerimi sunarım. YTÜ Bilimsel Araştırmalar Proje Koordinatörlüğü' ne desteklerinden dolayı teşekkür ederim. Araş. Gör. Dr. Bahadır KESKİN' e kobalt metalli bileşikler ile FT-IR ve UV-Vis karakterizasyonlardaki katkılarından dolayı teşekkür ederim.

Bu çalışmanın grafen esaslı malzemeler ile enerjinin depolanması süreçlerinde elektrot malzemesi geliştirecek araştırmacılara faydalı olmasını temenni ederim.

Saygılarımla,

Kasım, 2016

Utkan ŞAHİNTÜRK

İÇİNDEKİLER

Sayfa	
SİMGE LİSTESİ.....	viii
KISALTMA LİSTESİ.....	ix
ŞEKİL LİSTESİ.....	x
ÇİZELGE LİSTESİ.....	xiii
ÖZET.....	xiv
ABSTRACT.....	xvi
BÖLÜM 1.....	1
GİRİŞ.....	1
1.1 Literatür Özeti.....	1
1.2 Tezin Amacı.....	1
1.3 Hipotez.....	2
1.4 Özgün Değer.....	5
BÖLÜM 2.....	6
GENEL BİLGİLER.....	6
2.1 Karbon Nanoyapılar.....	6
2.2 Grafen.....	9
2.2.1 Grafenin Üretim Yöntemleri.....	13
2.3 Grafenoksit.....	19
2.3.1 Grafenoksitin İndirgenmesi.....	22
2.3.2 Azid Fonksiyonlandırılmış Grafenoksit.....	26
2.3.3 İndirgenmiş Grafenoksit/Metal Oksit Kompozitler.....	27
BÖLÜM 3.....	30
MALZEME, GEREÇ ve YÖNTEM.....	30
3.1 Sarf Malzemeler.....	30

3.2	Elektrokimyasal Hücre Ekipmanları	30
3.2.1	Potansiyostat	32
3.2.2	Elektrotlar	33
3.3	Karakterizasyon Yöntemleri.....	36
3.3.1	Elektrokimyasal Karakterizasyon.....	37
3.3.1.1	Voltametri	37
3.3.2	Morfolojik Karakterizasyon Yöntemleri.....	40
3.3.2.1	Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)	40
3.3.3	Termal Analiz Yöntemleri	42
3.3.3.1	Diferansiyel Taramalı Kalorimetre ve Termogravimetrik Analiz..	42
3.3.4	Spektroskopik Karakterizasyon Yöntemleri.....	44
3.3.4.1	Ultraviyole-Görünür Bölge Spektroskopisi (UV-Vis)	44
3.3.4.2	Fourier Dönüşümlü Kızıl Ötesi Spektroskopisi (FT-IR).....	47
3.3.4.3	Raman Spektroskopisi	50
3.3.4.4	Enerji Dağılımlı X-Işınları Spektroskopisi (EDX).....	53
3.3.4.5	X-Işınları Kırınım Spektroskopisi (XRD).....	54
3.4	Elektrot Malzemesi Üretimleri.....	58
3.4.1	(GO) Sentezi	59
3.4.2	(rGO) Üretimi	63
3.4.3	(rGO-Co ₃ O ₄) Üretimi	65
3.4.4	(GO-N ₃) Üretimi	67
3.4.5	(ERGO-CoPc) Üretimi	69
3.5	Elektrot Üretimleri	70
3.5.1	(rGO)/NF Elektrot Üretimi	73
3.5.2	(GO)/NF ve (ERGO)/NF Elektrotların Üretimi	74
3.5.3	(GO-N ₃)/NF ve (ERGO-N ₃)/NF Elektrotların Üretimi.....	74
3.5.4	(ERGO-CoPc)/NF Elektrot Üretimi	75
3.5.5	(rGO-Co ₃ O ₄)/NF Elektrot Üretimi	76
BÖLÜM 4	78
BULGULAR VE TARTIŞMA	78
4.1	GO ve rGO Karakterizasyonları	78
4.1.1	pH Ölçümleri	78
4.1.2	FT-IR	80
4.1.3	UV-Vis	84
4.1.4	DSC-TGA.....	90
4.1.5	XRD	94
4.1.6	SEM-EDX	100
4.1.7	Raman.....	122
4.1.8	Elektrokimyasal Karakterizasyonlar.....	125
BÖLÜM 5	133
SONUÇ ve ÖNERİLER	133
KAYNAKLAR	137
EK-A	142

KOBALT METALLİ BİLEŞİKLER	142
ÖZGEÇMİŞ	147



SİMGE LİSTESİ

°C	Santigrad derece
Å	Angstrom
Δ	Delta
eV	Elektrovolt
cm	Santimetre
mm	Milimetre
nm	Nanometre
nN	Nanonewton
µm	Mikrometre
µL	Mikrolitre
g	Gram
Si	Silisyum
Ni	Nikel
Cu	Bakır
Ru	Rutenyum
vs	Karşı
yy	Yüzyıl
ppm	Milyonda bir
mAh	Miliamper saat
¹³ C	Karbon-13
Tg	Camsı geçiş sıcaklığı
Dak	Dakika
P ₂ O ₅	Fosfor pentoksit
H ₂ SO ₄	Sülfürik asit
KMnO ₄	Potasyum permanganat
NaN ₃	Sodyum azid
NaNO ₃	Sodyum nitrat
H ₂ O ₂	Hidrojen peroksit
CH ₃ OH	Metil alkol
KClO ₃	Potasyum klorat
HNO ₃	Nitrik asit
CuBr	Bakır bromür

KISALTMA LİSTESİ

A	Amper
AFM	Atomik Kuvvet Mikroskobu
BSE	Geri Saçılan Elektronlar
CP/MAS	Çapraz Polarizasyon/Sihirli Açıda Döndürme
CV	Dönüşümlü Voltametri
CVD	Kimyasal Buhar Bitiktirme
DCM	Diklorometan
DEEM	Çift Emisyonlu Elektron Spektromikroskobu
DMF	Dimetil Formamit
DMSO	Dimetil Sülfoksit
DSC	Diferansiyel Taramalı Kalorimetre
EDX	Enerji Dağılım Spektroskopisi
FT-IR	Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopi
GO	Grafenoksit
HOPG	Yüksek Düzenli Pirolitik Grafit
IR	Kızılötesi
NF	Nikel Köpük
NMR	Nükleer Manyetik Rezonans
M	Milyon
PTFE	Politetrafloroetilen
SE	İkincil Elektronlar
SEM	Taramalı Elektron Mikroskopisi
SSNMR	Katıhal Nükleer Manyetik Rezonans
TEM	Geçirimli Elektron Mikroskobu
TGA	Termal Gravimetrik Analizi
UV-Vis	Ultraviyole-Görünür Bölge
V	Volt

ŞEKİL LİSTESİ

	Sayfa
Şekil 2.1	Karbon allotropları 7
Şekil 2.2	AB düzenlenmesi ve grafen tek tabaka..... 8
Şekil 2.3	AB düzenlenmesinde boyutlar 9
Şekil 2.4	Grafende sp^2 hibritleşmesi 10
Şekil 2.5	Grafen tek tabaka 11
Şekil 2.6	Grafen tabakada sonlanma ve kapanma şekilleri..... 11
Şekil 2.7	Grafenden ve diğer nanokarbon yapılar arası ilişki 12
Şekil 2.8	Tek kristal metal üzerinde büyüyen grafen tabaka 15
Şekil 2.9	CVD ile grafen büyüme mekanizması 15
Şekil 2.10	Grafitin oksidasyonu 18
Şekil 2.11	Grafenoksit için yapısal bir model 20
Şekil 2.12	Lerf-Klinowski modeline göre GO moleküler yapısı 21
Şekil 2.13	GO ve H_2O arasındaki hidrojen bağı 22
Şekil 2.14	GO'nun indirgenmesi ile rGO oluşumu..... 23
Şekil 2.15	GO'nun hidrazin ile indirgenmesi 23
Şekil 2.16	GO'nun redüksiyonunda yapısal model..... 24
Şekil 2.17	Huisgen 1,3-Dipolar halkalı katılma yoluyla 1, 2, 3-triazol oluşumu. 27
Şekil 3.1	Üç elektrotlu elektrokimyasal hücre ve potansiyostat..... 31
Şekil 3.2	Potansiyostat Şeması 32
Şekil 3.3	Yassı elektrokimyasal çalışma hücresi 35
Şekil 3.4	Dairesel kesitli özel tasarım çalışma elektrotu 35
Şekil 3.5	Dönüşümlü Voltamogram..... 38
Şekil 3.6	Dönüşümlü Voltametri eğrileri 39
Şekil 3.7	Elektron demeti-numune etkileşimiyle karakterizasyon teknikleri..... 40
Şekil 3.8	Şematik Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) 41
Şekil 3.9	GO ve rGO için DSC eğrileri. 43
Şekil 3.10	GO ve rGO dispersiyonların UV-Vis absorbanları..... 47
Şekil 3.11	GO moleküler yapısı ve FT-IR spektrumları 49
Şekil 3.12	Grafit, GO ve rGO FT-IR spektrumları. 50
Şekil 3.13	a) E_{2g} bağ-gerilmesi G modu b) A_{1g} düzlem dışı gerilmesi D modu..... 52
Şekil 3.14	Grafit, GO ve rGO için Raman spektrumları 53
Şekil 3.15	X-Işını Tüpü 55
Şekil 3.16	Kristal düzleminde X-Işını kırınımı ve yolları..... 56
Şekil 3.17	Grafit ve GO'nun XRD spektrumları..... 57
Şekil 3.18	Grafit, GO ve rGO'nun XRD spektrumları 58

Şekil 3.19	Grafit- $\text{NaNO}_3\text{-H}_2\text{SO}_4$ karışımı	59
Şekil 3.20	KMnO_4 ilavesi	60
Şekil 3.21	Sıcaklık ve su kontrolü	60
Şekil 3.22	KMnO_4 ilavesi sonrası karışım.....	61
Şekil 3.23	Grafitoksit	61
Şekil 3.24	Grafenoksit	62
Şekil 3.25	Süzme.....	63
Şekil 3.26	Pasta, talaş ve toz GO	63
Şekil 3.27	Reflaks düzeneği	64
Şekil 3.28	Filtrasyon, süzölmüş ve toz rGO'lar	65
Şekil 3.29	Mikrodalga destekli reaksiyon cihazı.....	66
Şekil 3.30	Sinter fırını	66
Şekil 3.31	rGO- Co_3O_4 ' ün eşzamanlı oluşumu	67
Şekil 3.32	Liyofilizatör	68
Şekil 3.33	Organosülfat ve azidlemede organosülfat-azid yerdeğiştirmeleri	69
Şekil 3.34	Elektrot pastasının tatbiki ve pres	71
Şekil 3.35	Elektrokimyasal çalışma yüzey alanı	72
Şekil 3.36	Farklı boyutlardaki nano yapılarında olası elektron hareketi yolları.....	73
Şekil 3.37	NF, (GO)/NF ve (ERGO)/NF elektrotlar	74
Şekil 3.38	(ERGO- N_3)/NF Elektrot Üretimi	75
Şekil 3.39	(ERGO-CoPc)/NF üretimi.....	76
Şekil 3.40	(ERGO-CoPc)/NF elektrot.....	76
Şekil 3.41	(rGO- Co_3O_4)/NF Elektrot.....	77
Şekil 4.1	pH ölçümleri.....	78
Şekil 4.2	Farklı pH' daki rGO/su dispersiyonlar	80
Şekil 4.3	Grafenoksitin FT-IR Spektrumları.....	81
Şekil 4.4	Kimyasal İndirgenmiş Grafenoksite ait FT-IR Spektrumları	82
Şekil 4.5	Azid FT-IR Spektrumları.....	83
Şekil 4.6	(rGO- Co_3O_4) _b malzeme IR Spektrumları.....	83
Şekil 4.7	GO ve ve (rGO- Co_3O_4) _b malzeme IR spektrumları	84
Şekil 4.8	GO UV-Vis Spektrumları.....	85
Şekil 4.9	GO UV-Vis spektrumları (düşük konsantrasyon)	86
Şekil 4.10	1 nolu rGO UV-Vis Spektrumları	87
Şekil 4.11	2 nolu rGO UV-Vis Spektrumları	87
Şekil 4.12	3 nolu rGO UV-Vis Spektrumları	88
Şekil 4.13	4 nolu rGO UV-vis spektrumları.....	88
Şekil 4.14	ERGO-CoPc UV-Vis Spektrumları	89
Şekil 4.15	GO'nun DSC eğrisi.....	90
Şekil 4.16	rGO'nun DSC eğrisi	91
Şekil 4.17	GO' nun TGA-DSC eğrileri	92
Şekil 4.18	(rGO- Co_3O_4) malzemenin TGA-DSC eğrileri	93
Şekil 4.19	GO' nun XRD Spektrumları	94
Şekil 4.20	rGO' nun XRD spektrumları	95
Şekil 4.21	GO ve rGO' nun XRD spektrumları.....	95
Şekil 4.22	Gaussian modelleme ile FWHM Hesaplamaları	97
Şekil 4.23	GO ve GO- N_3 ' ün XRD Spektrumları.....	98
Şekil 4.24	(rGO- Co_3O_4) _a XRD kırınım deseni.....	99

Şekil 4.25	GO'nun SEM görüntüsü	100
Şekil 4.26	GO' nun EDX Spektrumları.....	100
Şekil 4.27	(GO-N ₃)' ün SEM görüntüleri	101
Şekil 4.28	(GO-N ₃)' ün EDX yapılan alan görüntüsü	102
Şekil 4.29	(GO-N ₃) toz malzeme EDX Spektrumları	102
Şekil 4.30	(rGO-Co ₃ O ₄) _a SEM görüntüleri	104
Şekil 4.31	(rGO-Co ₃ O ₄) _b SEM Görüntüleri	106
Şekil 4.32	(rGO-Co ₃ O ₄) _b EDX spektrumları	107
Şekil 4.33	EDX Haritalama	109
Şekil 4.34	1 nolu faz EDX spektumları.....	110
Şekil 4.35	2 nolu faz EDX spektumları	111
Şekil 4.36	3 nolu faz EDX spektumları	112
Şekil 4.37	4 nolu faz EDX spektrumları.....	113
Şekil 4.38	5 nolu faz EDX spektrumları.....	114
Şekil 4.39	Üst üste(overlay) elementel yoğunluk	115
Şekil 4.40	Boş NF' nin SEM görüntüleri.....	116
Şekil 4.41	Boş NF' nin EDX Spektrumları.....	116
Şekil 4.42	(ERGO)/NF Elektrot SEM görüntüleri.....	119
Şekil 4.43	(ERGO)/NF Elektrot EDX Alanları	120
Şekil 4.44	(ERGO)/NF elektrot 1 nolu Alan EDX Spektrumları	120
Şekil 4.45	ERGO/NF elektrot 2 nolu Alan EDX Spektrumları.....	121
Şekil 4.46	GO' nun Raman Spektrumları.....	122
Şekil 4.47	rGO Raman spektrumu	123
Şekil 4.48	GO ve GO-N ₃ Raman Spektrumları	123
Şekil 4.49	(rGO-Co ₃ O ₄) _b grafen kısmı Raman spektrumları.....	124
Şekil 4.50	(rGO-Co ₃ O ₄) _b Co ₃ O ₄ kısmı Raman spektrumları	125
Şekil 4.51	(rGO)/NF elektrotun CV eğrisi	126
Şekil 4.52	Boş NF ve GO/NF Elektrotların Akım Yoğunluğu-Voltaj Eğrileri	127
Şekil 4.53	GO'nun CV ile elektrokimyasal indirgenmesi	128
Şekil 4.54	Boş NF'ye ait CV ölçümleri.....	130
Şekil 4.55	(rGO-Co ₃ O ₄) _b anodik ve katodik şarj miktarları.....	131
Şekil 4.56	(ERGO-CoPc)/NF elektrotun CV ölçümü	132
Şekil A.1	3 bileşiğinin sentezi.....	143
Şekil A.2	3 Bileşiğinin FT-IR spektrumu.....	143
Şekil A.3	3 Bileşiğinin kütle spektrumu.....	144
Şekil A.4	3 bileşiğinin UV-Vis spektrumları.....	145
Şekil A.5	3 Bileşiğinin dönüşümlü voltametri.....	146

ÇİZELGE LİSTESİ

	Sayfa
Çizelge 3.1	CoO _x bileşiklerin indirgenme-yükseltgenme tepkimeleri.....67
Çizelge 4.1	(rGO-Co ₃ O ₄) _a XRD spektrum değerleri 99
Çizelge 4.2	GO' nun elementel dağılımı101
Çizelge 4.3	(rGO-Co ₃ O ₄) _b ' nin elementel dağılımı108
Çizelge 4.4	(rGO-Co ₃ O ₄) _b ' nin 5000 büyütmede SEM-Alan EDX analizi.....108
Çizelge 4.5	(rGO-Co ₃ O ₄) _b ' nin 10000 büyütmedeki SEM-Alan EDX analizi.....108
Çizelge 4.6	1 nolu fazın elementel dağılımı..... 111
Çizelge 4.7	2 nolu fazın elementel dağılımı.....112
Çizelge 4.8	3 nolu fazın elementel dağılımı.....112
Çizelge 4.9	4 nolu faz EDX spektrumları..... 114
Çizelge 4.10	5 nolu faz EDX spektrumları.....114
Çizelge 4.11	Boş NF' nin elementel analizi..... 117
Çizelge 4.12	(ERGO)/NF elektrot 1 nolu Alan EDX analizi..... 120
Çizelge 4.13	(ERGO)/NF elektrot 2 nolu Alan EDX analizi..... 121
Çizelge 4.14	(ERGO-N ₃)/NF elektrot kapasitansı..... 129
Çizelge 4.15	(rGO-Co ₃ O ₄)/NF elektrot kapasitansı..... 131
Çizelge 4.16	(ERGO-CoPc)/NF elektrot kapasitansı.....132

GRAFEN SENTEZİ VE ELEKTROT MALZEMESİ

Utkan ŞAHİNTÜRK

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

Doktora Tezi

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Ahmet EKERİM

Karbon nanoyapılar hegzagonal balpeteği kafes içerisinde kovalent olarak fonksiyonelleşmiş sp^2 hibrit bağlı karbon atomlarından oluşan tabakalardan meydana gelen yapılar olup, bu tek tabakalar zayıf van der Waals kuvvetleri ile birbirleri üzerinde yığıldıklarında üç boyutlu hacimsel yapıda grafiti oluşturmaktadırlar. Birkaç tabakaya kadar yığılmış iki boyutlu düzlemsel yapılar grafen olarak adlandırılırlar. Grafitik tek tabaka; tek atom kalınlığında veya tek tabaka grafen olarak bilinmektedir. Olağandışı elektrik ve ısı iletkenliği, yüksek yük taşıyıcılığı ve yoğunluğuyla optik geçirgenlik ve mekanik özellikleri nedeniyle grafen iyi bir malzemedir. Dolayısıyla yeni nesil elektrot malzemesi olarak araştırmalar ve ticari faaliyetler için ilgi uyandırmaktadır.

Bugüne kadar grafen sentezi için birbirinden farklı teknikler belirlenmiş olup sıklıkla kullanılan yöntemler: mekanik veya kimyasal etkiyle soyma (eksfolasyon, tabakaların birbirinden ayrılması), kimyasal sentez ve kimyasal buhar biriktirme olmakla birlikte farklı yöntemler de rapor edilmiştir. Ancak her üretim yöntemi kendi içinde avantajlara sahip olmakla birlikte nihai uygulamaları için dezavantajlar da içermektedir. Kimyasal sentez; düşük sıcaklıklarda grafen üretimine imkan sağlayan kolay bir yöntemdir. Üretim; grafitin oksitlenmesiyle sentezlenen grafenokoksitin disperse edilmesini takiben kimyasal olarak indirgenmesinden oluşmaktadır. Bu yöntem ile; elektrokimyasal uygulamalarda elektrot malzemesi olarak kullanılması amacıyla fonksiyonel gruplara sahip grafen oluşturmak mümkündür. Ayrıca başlangıç malzemesi doğal grafitin doğada 800 M ton rezerve sahip olduğu düşünüldüğünde maliyet düşüktür.

Grafenoksitin indirgenmesinde yetersiz indirgenmeden veya arızalı grafen

gelişimlerinden kaynaklı sorunlarla karşılaşmaktadır. Bu sorunların yük yoğunluğu, hareketliliği ve iletkenliği etkileyerek elektriksel özellikler üzerinde olumsuz etkileri olduğu düşünülmektedir. Bu nedenlerle grafen tabakaların yüzey alanlarından iyi faydalanılabilecek indirgenme parametrelerinin belirlenmesi elektriksel özellikler üzerinde etkili olmaktadır. Karbon esaslı elektrot malzemesi yüzeyinde şarjın depolanmasıyla kapasitansın arttığı görülmüştür. Ancak düşük enerji yoğunlukları ve yüksek üretim maliyetleri gelişmelerini sınırlandırmaktadır. Bu nedenle araştırmacılar elektrot malzemelerin geliştirilmesi üzerinde yoğunlaşmış olup; elektroaktif malzeme bağlanma tipleri üzerinde de durmaktadır. Bu çalışmada nikel köpük elektrot altlığı üzerinde grafen esaslı elektroaktif malzemelerin kapasitif özellikleri araştırılmış ve nikel köpüğün kapasitans değeri artırılmıştır. Nikel köpük bazik ortamda elektrokimyasal kararlılığı ile iyi bir akım kollektörüdür.

Grafenoksit (GO) geliştirilmiş Hummers Metot ile hazırlandıktan sonra yüzeyleri azid gruplar ile fonksiyonlandırılmıştır (GO-N₃). (GO) kimyasal olarak indirgenerek indirgenmiş grafenoksit (rGO) üretilmiştir. (GO) ve (GO-N₃) nikel köpük üzerinde hazırlandıktan sonra elektrokimyasal olarak indirgenmiştir. (rGO), (GO) ve (GO-N₃) elektroaktif malzemelerden aynı koşullarda nikel köpük üzerinde elektrotlar hazırlanmıştır. (ERGO)/NF ve (ERGO-N₃)/NF elektrotlar nikel köpük üzerindeki GO ve GO-N₃ malzemelerin elektrokimyasal indirgenmesi ile oluşturulmuştur. Elektrokimyasal indirgenme hızlı ve kolay şekilde kaliteli grafen üretimine imkan sağlayan çevreci, ekonomik ve elverişli bir metottur. İndirgenmiş grafenoksit/kobaltoksit (rGO-Co₃O₄) mikrodalga destekli hidrotermal reaksiyonlarla GO ve kobalt kaynağından üretilmiştir. (ERGO-N₃)/NF elektrotlar kobalt metali bileşiklerin kovalent bağlanma için klik tepkimeleri vermeleriyle oluşturulmuştur. Ulaşılan kapasitans değerlerin karşılaştırılmasıyla kobaltın farklı bağlanma etkisi hakkında bilgi edinilebilir. Bu bilgiler elektrokimyasal iyon taşınması, yerleşmesi hakkındaki soruların cevaplandırılmasında kullanılabilir.

Düşük maliyetli ve yanıcı olmayan 6 M KOH sulu elektrolit içerisinde 100 mVs⁻¹ tarama hızında -1,00 V tan 0,40 V a kadar çalışabilecek bir elektrotun geliştirilmesinde grafen esaslı farklı malzemeler birleştirilmiştir. Elektroaktif malzemeler birbirlerine kovalent bağlandıkları takdirde 1,4 V potansiyel aralıkta 253,2 F/g özgül kütle kapasitansa sahip elektrotlar üretilmiştir. Bu sonuç için nikel köpük ve kovalent bağlı grafen esaslı bileşikler birbirleriyle kullanılarak yüksek kapasiteli elektrotlar için yeni bir yaklaşım sunulmuştur. Grafenoksitin farklı koşullarda indirgenmesiyle grafen esaslı malzemelerin sentezlenmesi gerçekleştirilmiştir. Bu malzemeler kapasitansın değerlerinin artırılması için nikel köpüğün modifiye edilmesinde kullanılmıştır.

Üretilen elektroaktif malzemelerin moleküler yapıları Raman, FTIR, UV-Vis, EDX, XRD gibi farklı spektroskopik tekniklerle karakterize edilmiştir. Yüzey morfolojisinin karakterizasyonunda SEM kullanılmıştır. Dönüşümlü voltametri ölçümleri elektroaktif malzemelerin bazik çalışma ortamındaki redoks çiftlerinin ve kapasitanslarının ortaya konulmasında kullanılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Grafenoksit, grafen, elektroaktif malzeme, elektrot, kapasitans

GRAPHENE SYNTHESIS AND ITS DEVELOPMENT AS ELECTRODE MATERIALS

Utkan ŞAHİNTÜRK

Department of Metallurgical and Materials Engineering

PhD. Thesis

Adviser: Prof. Dr. Ahmet EKERİM

The basic building blocks of all the carbon nanostructures are a single graphitic layer that is covalently functionalized sp^2 bonded carbon atoms in a hexagonal honeycomb lattice which forms 3D bulk graphite, when the layers of single honeycomb graphitic lattices are stacked and bound by a weak van der Waals force. When it exhibits the planar 2D structure from one to a few layers stacked, it is called graphene. Since its invention, graphene, has become a unique material due to its extraordinary properties like electrical and thermal conductivity, high charge carrier density, carrier mobility, optical conductivity, and mechanical property. Hence it created unprecedented interest in research and industry to be used as next-generation electrode materials.

To date, several techniques have been established for graphene synthesis. However, mechanical cleaving (exfoliation), chemical exfoliation, chemical synthesis and thermal chemical vapor deposition (CVD) synthesis are the most commonly used methods today. Some other techniques are also reported. However, all synthesis methods have their own advantages as well as disadvantages depending upon the final application of graphene. Chemical synthesis is the first method that demonstrated graphene synthesis by a chemical route. Chemical synthesis processes are low temperature processes that make it easier to fabricate graphene. It consists of the synthesis of graphite oxide, dispersion in a solution, followed by reduction with hydrazine. Functionalized graphene with different functional groups can be easily synthesized via this route for electrode materials as electrochemical applications. Further, the process is low in cost as graphite is abundant in nature estimated at 800M tons.

However, homogeneity and uniformity of large-area graphene synthesized by this method is not satisfactory. On the other hand, graphene synthesized from reduced graphene oxides (RGOs) often causes incomplete reduction of graphite oxide and results in the successive degradation of electrical properties depending on its degree of reduction. Incomplete reduction dictates the possible deterioration of conductivity, charge carrier concentration, carrier mobility, and so on. Reduction parameters are important for restore graphene structure and conductivity, where the state of individual graphene oxide sheets is kept at maximum level for high effective and accessible surface area for electrolyte. As a result of the reduction parameters are determined in order to benefit from the graphene layer surface area is developing electrical properties. It has been shown to increase the capacitance by storing charge in the carbon-based electrode material surface.

Graphene oxide (GO) will be prepared by improved Hummers Method, functionalized with azide groups (GO-N₃). (GO) was reduced chemically to product reduced grapheneoxide (rGO). (rGO), (GO) and (GO-N₃) were prepared on NF as electroactive materials with same conditions. (ERGO)/NF and (ERGO-N₃)/NF electrodes were constructed with the electrochemical reduction of (GO) and (GO-N₃) coated on NF. Electrochemical method provides a facile, fast, scalable, economic and environmentally benign pathway to the production of desirable quality graphene materials. Reduced graphene oxide/cobaltoxide (rGO-Co₃O₄) will be synthesized by microwave assisted hydrothermal synthesis from (GO) and cobalt precursor. (ERGO-N₃)/NF decorated with cobaltphthalocyanine (CoPc) by using click chemistry for covalently boundings. Comparing of capacitance values provides information on different bonding types of cobalt. This information can be used to answer question about electrochemical ion-transporting mechanisms by composite or covalently bounded cobalt. It will be matched different graphene based electroactive materials to afford a high performance electrode with high spesific gravimetric capacitance which operating in low-cost and non-inflammable 6M KOH aqueous solutions with a potential window of -1.00 V to 0.40 V at different scan rates. If the electroactive materials are covalently bounded, they exhibit significantly higher capacitances. The electrodes will be fabricated at a potential window of 1.4 V with a gravimetric capacitance of 250 F/g. For this purpose, pairing up nickel foam and covalently bounded graphene based compounds presents a new approach to high capacitive electrodes. It was synthesized of graphene based electro-active material from reduced graphene oxide in different conditions. This electroactive materials were used in the modification of the nickel foams for increasing the capacitance values.

Molecular structures of all produce materials was characterized by different spectroscopic techniques, such as Raman, Fourier Transform Infrared (FTIR), Ultraviolet–Visible (UV-Vis), Energy Dispersive X-Ray (EDX) and X-Ray Diffraction (XRD). Scanning Electron Microscopy (SEM) was used to characterize the surface morphologies. Cyclic Voltammetry (CV) measurements was used to investigate redox couple of electroactive materials in alkaline electrolyte and calculate theri capacitance.

Keywords: Graphene oxide, graphene, electroactive materials, electrode, capacitance

1.1 Literatür Özeti

İngilizce'de "Graphite" ve "ene" kelimelerinden türetilen "graphene" terimi Türkçede grafen olarak isimlendirilmiştir. 2010 Nobel Fizik Ödülü, "iki-boyutlu grafen malzemesi üzerindeki çığır açan deneyleri nedeniyle Andre Geim ve Konstantin Novoselov'un çalışmalarına layık görülmüştür [1].

1.2 Tezin Amacı

Bu tez çalışmasında; grafen sentezi ve grafen esaslı elektrot malzemesi geliştirilmesi amaçlanmıştır. Bu amaç doğrultusunda üretilen grafen esaslı malzemelerin elektroaktif malzeme olarak kullanılmasıyla hazırlanacak elektrotların kapasitans değerlerinin artırılması hedeflenmiştir. Bu hedefin belirlenmesindeki neden; enerji dönüştürebilen sensörlerde, çip üstü çalışan ileri mikroelektronik sistemlerde enerjinin depolamasına ve anlık güç desteğine olan ihtiyacın karşılanmasında kullanılacak enerji depolama cihazlarında elektrot malzemesi ihtiyacıdır.

Grafen esaslı malzemelerin nikel köpük akım toplayıcısı elektrot altlıkları üzerinde biriktirilmesiyle hazırlanan elektrotların çalışma elektrotu olarak kullanıldığı üç elektrotlu elektrokimyasal hücrede sulu bazik elektrolit ortamda kapasitans ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Nikel köpük; sulu bazik elektrolitik ortamda çalışan elektrotlar için elektrokimyasal kararlılık sergileyen iyi bir akım toplayıcısı olması nedeniyle seçilmiştir. Nanogözenekli nikel köpük; yüksek gözeneklilik ve yüzey/hacim oranı ile iyon taşınımı için difüzyon mesafelerinin kısılmasını sağlayan geçirgen bir malzeme olarak

bilinmektedir ve enerji depolama cihazlarında katot elektrot altlığı olarak da kullanılmaktadır.

Kapasitansın hesaplanması amacıyla yapılan dönüşümlü voltametri ölçümlerinde elektrolit hazırlanmasında su veya organik çözücüler kullanılabilir. Sulu elektrolitler düşük özdirenç gösterirken çalışma potansiyel aralıkları yaklaşık 1 V ile sınırlıdır. Buna karşın organik elektrolitler 2,5 V çalışma potansiyel aralığı sağlarlar ancak daha yüksek özdirenç gösterirler. Bu nedenle hazırlanan elektrotların dönüşümlü voltametri ölçümlerinde potasyum hidroksitinin sulu çözeltisinin elektrolit olarak kullanılması belirlenmiştir. 100 mVs⁻¹ tarama hızında -1,0 V ile +0,4 V potansiyel aralıkta çalışabilen en az 250 F/g özgül kütleli kapasitans değerine sahip elektrot üretilmesi hedeflenmiştir. Bu elektrotlar daha sonra anot veya katot olarak asimetrik süperkapasitörlerde veya tek tip elektrot olarak simetrik süperkapasitörlerde enerji depolama uygulamalarında kullanılabilirler.

1.3 Hipotez

Grafenin üstün elektronik özellikleri ve yüksek yüzey alanı; enerji depolama uygulamalarında elektrot malzemesi olarak geliştirilmesi gerektiği potansiyelini barındırmaktadır. Elektrot malzemesi bileşeni olarak kullanılması durumunda elektroaktif yüzey alanının genişlemesiyle daha fazla elektrokimyasal reaksiyonun gerçekleşeceği bir platform olarak kullanılabilir. Yüksek elektriksel iletkenlik, yük taşıyıcılığındaki benzersiz mekanizmalar gibi üstün elektronik özellikleriyle bu beklenti daha da güçlenmektedir.

Yüksek yüzey alanı üzerinde oluşturulacak fonksiyonel gruplardan daha fazla elektrokimyasal reaksiyonun gerçekleşmesi şeklinde faydalandığında daha geniş bir elektroaktif bölge sağlanabilir. Farklı bileşiklerin fonksiyonel grupları fonksiyonlandırılmış grafen malzemelere kovalent olarak bağlanabilirler. Bu nedenle grafen azid fonksiyonel gruplara sahip olacak şekilde modifiye edildiğinde bu gruplardan sonraki kimyasal reaksiyonlarda faydalanılabilir. Fonksiyonlandırılmış grafen esaslı malzemelerde elektrokimyasal performans gelişerek kapasitansta artış sağlanabilir. Grafenoksit azid fonksiyonlandırılmaktadır. Ancak azid fonksiyonlandırılmış grafenoksit henüz indirgenerek azid fonksiyonlu grupları kalacak

şekilde azid uçlu grafenler elde edilmiş ve şarj depolama kabiliyetleri araştırılmış değildir. Bu azid uçlara sahip grafen malzemeden nikel köpük üzerinde hazırlanan elektrotların kapasitansı artırması beklenmiştir. Daha sonra fonksiyonlandırılmış bu gruplara kobalt metali bileşikler kovalent olarak bağlanabilirler. Grafen esaslı malzemelerin birbirleriyle kompozit şeklinde oluşturulması da daha basit ama özellikle metaloksit fazlar ile yapıldığında etkin bir yöntemdir. Metaloksit partiküllerin grafen tabakaların yüzeyine sabitlenmesi suretiyle tabakalararası bir görev üstlenmeleri ve tabakaların tekrardan üstüste yığılması, topaklanması gibi sorunların aşılması elektronik özelliklerin geliştirildiği gösterilmiştir. Bu yöntem ile indirgenmiş grafenoksitten oluşturulan grafen levhaların iki boyutlu yapıların köşe ve yüzeylerinin metaloksit partiküllerin çekirdeklenerek sabitlenebilecekleri mükemmel destek görevi gördükleri daha önce rapor edilmiştir. Bu doğrultuda metaloksit fazı ile grafen kompozit şeklinde oluşturulmuş ve nikel köpük üzerinde hazırlanmıştır. Böylelikle kobalt metali bir bileşik ile kovalent bağlanmış grafenyapıyla kobalt metaloksitli kompozit bu yapı birbirleriyle bağlanma biçimleri üzerinden karşılaştırılabilir olmuştur. Kovalent bağlanma mekanizmasının şarjın depolanması süreçlerinde daha etkin olabileceği düşünülmektedir.

Grafenoksit, azid fonksiyonlandırılmış grafenoksit ve elektrokimyasal olarak indirgenmiş azid uçlu grafenoksit malzemelerden nikel köpük üzerinde hazırlanan elektrotların kapasitans değerleri ölçülerek grafenin fonksiyonlandırılmasının etkisi araştırılabilir. Fonksiyonlandırılmış grafen esaslı malzemeye fonksiyonel gruplara sahip metal bileşikler kovalent olarak bağlanabileceklerinden kompozit olarak hazırlamaya kapasitandaki artışlar karşılaştırılabilirler.

Kobalt içerikli kompozit malzemelerden hazırlanan elektrotlarda ise metaloksit fazın kapasitans özellikleri geliştirdiği önceki çalışmalarda belirlenmiştir. Kobalt içerikli metal tuzlarının suda çözündürülmesiyle metal katyonların iyi disperse edilmiş GO tabakaların epoksi gruplarına tutundurulmasıyla bu grupların indirgenmesiyle grafen oluşurken, metal katyonların elektron vererek yükseltgenmesiyle de metaloksit faz oluşmaktadır. Aynı anda ve birbirleri yerine gerçekleşen(in-situ) tepkimeler ile metaloksit-grafen kompozit malzemelerin üretimi sıklıkla rapor edilmektedir. Elektrot hazırlanması sürecinde ise üretilen bu elektroaktif malzemeler polimer esaslı bağlayıcılar ile karıştırılarak iletken

altlıklar üzerinde presleme, emdirme, daldırma, ultrasonikasyon gibi fiziksel yöntemler ile sabitlenmektedir. Dolayısıyla elektroaktif malzemelerin homojen dağılımı, özellikle elektroaktif yüzeylerdeki birbirlerine oranları belirsiz kalabildiğinden tekrarabilirlik zayıflamaktadır. Bağlayıcı kullanımı iletkenliği düşürdüğü gibi elektroaktif yüzey alanı da daraltmaktadır. Elektroaktif malzeme ile akım toplayıcı arasında kesintisiz elektriksel iletimi sağlamak için karbon siyahı vb. katışımlar kullanılsa da bu katışımların homojen dağıtılması veya altlık üzerinde fiziksel yöntemlerle sabitlerken dağıtılmaları güçleşmektedir. Bu nedenle bağlayıcı gerektirmeksizin yöntemlerin geliştirilmesi zarurudur.

Hazırlanan elektroaktif malzemelerin nikel köpük akım toplayıcısı altlıklar üzerinde kullanılmasıyla nikel köpüğün elektrot olarak geliştirilmesinde farklı grafen esaslı malzemelerin etkisi de ortaya konulabilir. Bu karşılaştırmalarda elektroaktif yüzey alanların eşit tutulabilmesi amacıyla yeni çalışma elektrotları da tasarlanmış olacaktır.

KOH elektrolitik ortamda farklı tarama hızlarında Co metali faz $-0,2$ V ile $+0,5$ V aralığında indirgenme-yükseltgenme tepkimeleriyle kapasitif özellik sergilerken; farklı yöntemlerle indirgenmiş GO' nun ise $-1,0$ V ile $-0,2$ V potansiyel aralığında elektriksel çift tabaka (EDL) oluşumu ile kapasitif özellikler sergilediği daha önce rapor edilmiştir. Dolayısıyla farklı potansiyel aralıklarda kapasitif özelliklerin birbirleriyle uyumlu kullanılması hedeflenirken kobalt metali bileşiklerin yeni fonksiyonel gruplar üzerinden grafen yapıya bağlanması koşullarında elektrot çalışma potansiyel aralığı genişleyebileceği gibi mevcut aralıklardaki akım yoğunluğu da artabilir. Böylelikle kapasitans ve enerji yoğunlukları geliştirilebilir.

Grafenoksitin elektrot altlık üzerinde elektrokimyasal indirgenmesiyle grafen esaslı elektroaktif malzemelerin bağlayıcısız şekilde ve oda sıcaklığında basit ekipmanlarla hazırlanabilecek olmasının ve kobalt metali bileşiklerin kovalent bağlanması ile kobaltoksit fazın kompozit hazırlanmasının kapasitans değerleri üzerinden araştırılmasının elektrot malzemesi geliştirilmesi üzerinde bağlanma mekanizmaları üzerinden önemli olacağı düşünülmektedir. Dolayısıyla kovalent bağlanmalar neticesinde metali bileşiklerin grafen nikel köpük elektrot altlığı üzerinde buluşturulmasıyla metalioksitlerin grafen ile kompozit hazırlanmalarıyla ulaşılan

kapasitans değerlerin karşılaştırılmış kapasitanstaki kararlılık çalışmalarında değerlendirilebileceğinden önemlidir.

GO' nun elektrokimyasal indirgenmesi, indirgenmiş grafenoksite ilave yeni malzemelerin kovalent bağlanmalarla gerçekleştirilmesi her aşamada ihtiyaç duyulan bağlayıcı vd. katışkı miktarlarını azaltabilir. Bu aşamaların farklı zmler ile tamamlanmasıyla; kapasitansta artış görülmesi elektrot malzemesi geliştirilmesindeki bu hipotezi güçlendirmektedir. Dolayısıyla tüm bu işlem basamaklarının elektrokimyasal olarak zelti içerisinden mümkün olabilecek en az aşamada gerçekleştirilmesiyle kapasitans dolayısıyla enerji yoğunlu artacaktır.

1.4 zgn Değer

rGO malzemenin hidrazin ile indirgenmesinde rGO dispersiyonlardan verim alabilmek için pH ilişkisinin kurulmuş olması önemlidir. rGO' nun özellikle sulu zeltisinde dispersiyon kabiliyeti düşük olduğundan herhangi bir yüzey aktifleştirme işlemi gerektirmeksizin znrlğn verimlileştirilmesi önemlidir.

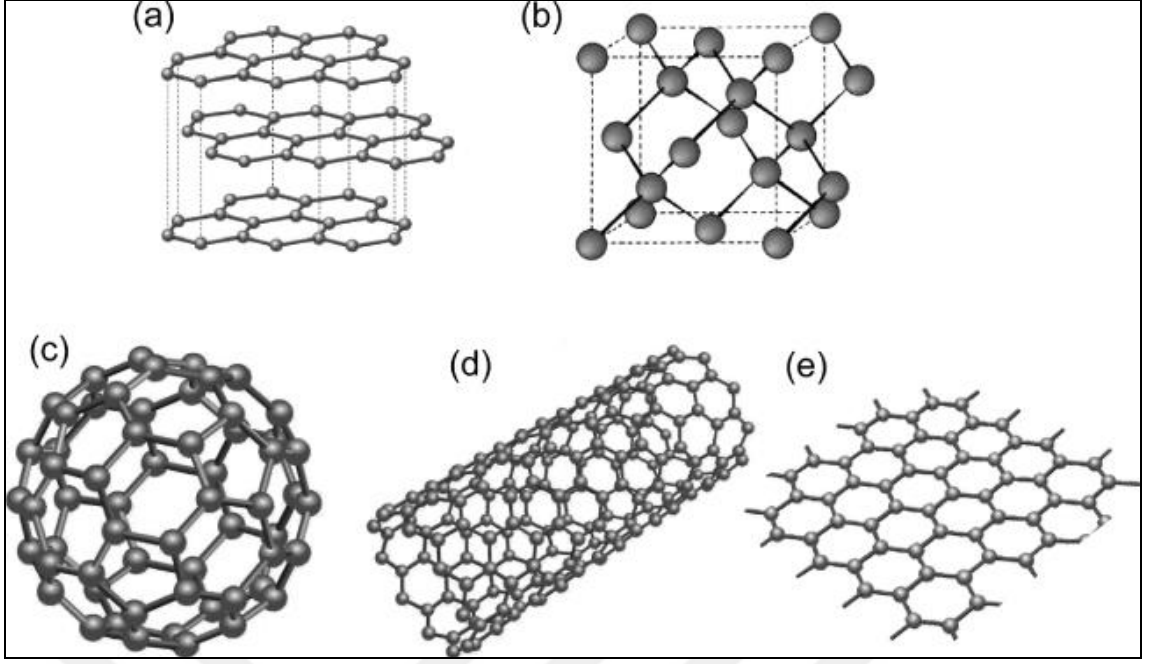
GO-N₃ elektrokimyasal olarak indirgenmesi ve nikel köpük üzerinde ERGO-N₃ olarak biriktirilmif olması yenidir. ERGO-N₃ ve alkin fonksiyonel kobaltlı bileşikler birbirleriyle Cu(I) katalize azid-alkin siklokatalizasyon tepkimeleri vererek kovalent bağlanmaları yenidir. Nikel köpük akım toplayıcı üzerinde kovalent bağlı grafen-kobalt bileşikli elektroaktif malzeden elektrot hazırlanmış olması yenidir. Grafen esaslı elektroaktif malzeme çalışmalarının büyük çoğunluğunda malzemeler kompozit karıştırılırken artan bağlayıcı miktarı elektroaktif yüzey alanı daraltmaktadır. Elektroaktif malzeme ile akım toplayıcı arasında kesintisiz elektriksel kontaktı sağlamak için iletken karbon siyahı vb. katışkılar kullanılmakla birlikte bu katışkıların homojen dağıtılması gerekmektedir. Bu sorunları aşmak için plazma destekli kimyasal buhar biriktirme (PECVD) ve elektrik ile biriktirme yöntemleri kullanılarak altlık üzerinde direkt olarak elektroaktif malzemenin bağlayıcı ve ilave iletkenlik artırııcıların miktarını azaltacak şekilde hazırlanması önemlidir. Ancak PECVD sistemler kompleksdir. Elektrik ile biriktirme basit ekipmanlarla oda sıcaklığında gerçekleştirilebilmektedir. Dolayısıyla elektroaktif malzeme kütlesine karşılık ihtiyaç duyulacak bağlayıcı ve ilave katışkı miktarlarını azaltacak olması nedeniyle elektrokimyasal yöntemler önem arz etmektedir.

GENEL BİLGİLER

Karbon, doğada en çok bulunan dördüncü element olup; doğal ve sentezlenmiş allotropları ile çok farklı fiziksel özellikler sergileyen malzemelerin yapı taşıdır. Karbon yapılar moleküler düzeyde merkez atomunun hibritleşme tipine göre birbirlerine bağlanmaktadır. Dolayısıyla farklı molekül geometrileri neticesinde farklı malzeme özellikleri ortaya çıkmaktadır.

2.1 Karbon Nanoyapılar

Doğal karbon allotropları arasında grafit ve elmas yer alırken; fulleren, karbon nanotüpler ve grafen gibi sentezlenmiş formlar da mevcuttur. Fulleren ve nanoelmas gibi 0 boyutlu (0D); karbon nanotüpler gibi 1 boyutlu (1D); grafen gibi 2 boyutlu (2D); grafit ve elmas gibi 3 boyutlu (3D) nanokarbon yapılar bu aile içerisinde yer almaktadır. Böylelikle 0D'den 3D'ye kadar allotrop yapıları bulunan karbon, bu özelliği ile bilinen elementler arasında tektir. Şekil 2. 1'de sırasıyla a) grafit b) elmas c) fulleren d) karbon nanotüp ve e) grafen görülmektedir.



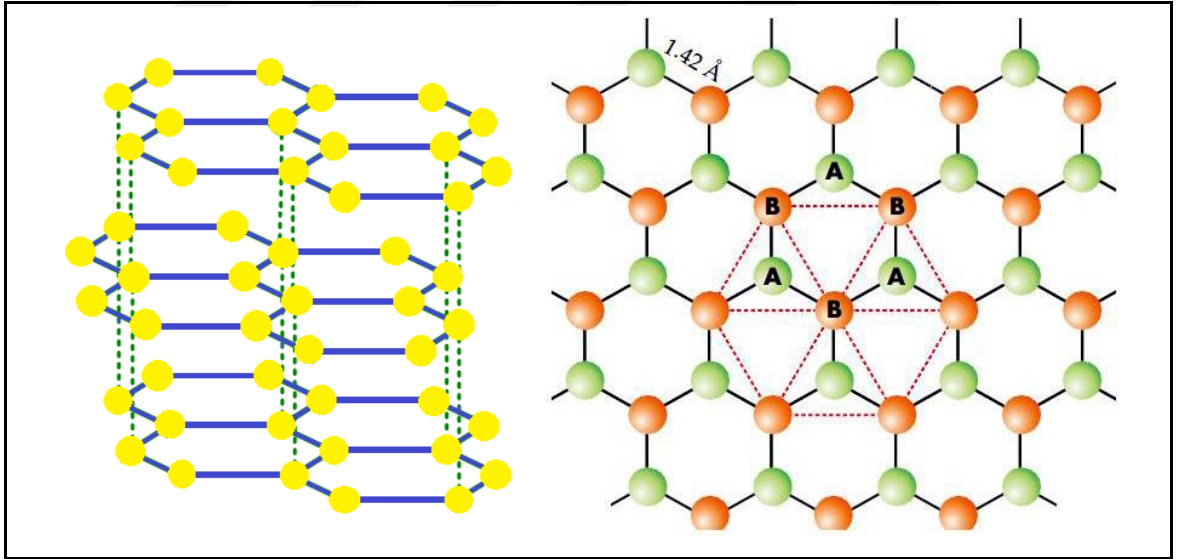
Şekil 2.1 Karbon allotropları

Karbon atomu için s ve p orbitalleri arasında bağlanmaya karışan elektronların sayısına göre sp , sp^2 ve sp^3 olarak adlandırılan üç farklı hibritleşme mekanizması gerçekleşebilmektedir. Karbon atomunun değerlik elektron (en dış elektron kabuğundaki elektronlar) sayısı dördür (2 tane 2s ve 2 tane 2p orbitalindeki elektronlar). Burada 1s orbitali çekirdeğe yakın olan iç kısımda kaldığından, bu orbitaldeki elektronlar bağ oluşumunda yer almazlar. 2p orbitalindeki elektronlar eşlenmemiş şekilde yarı dolu durumdadır. İşte bu orbitaldeki elektronlar hibritleşerek karbonun farklı yapılarının ortaya çıkmasını sağlamaktadır. Bağlanma geometrisine göre fiziksel ve kimyasal özellikler değişim gösterebilir. Karbon elementi, her üç bağlanma geometrisine sahip bir elementtir. Karbon atomunun atomik orbitallerinin sp^3 şekilde hibritleşmesiyle tetrahedral geometri ortaya çıkar ve oluşturduğu bu geometrik yapıya örnek olarak elmas verilebilir. Bir tane s orbitalinin 3 tane p orbitaliyle örtüşmesi sonucu tetrahedral geometriye sahip hibritleşmiş 4 sp^3 orbitali oluşur ($C^*: 1s^2, 2s^1, 2p_x^1, 2p_y^1, 2p_z^1$).

Karbonun atomunun bir diğer hibritleşme mekanizması ise 2s ve 2p orbitallerinin, oluşturduğu sp^2 düzenidir. Hibritleşmiş bu orbital trigonal planar bir geometriye sahiptir. Bu geometrik yapı, grafitteki bir karbon atomunun neden 3 komşuya sahip olduğunu da açıklamaktadır. Bu mekanizmada bir tane s orbitali, 2 tane p orbitaliyle birleşerek 3

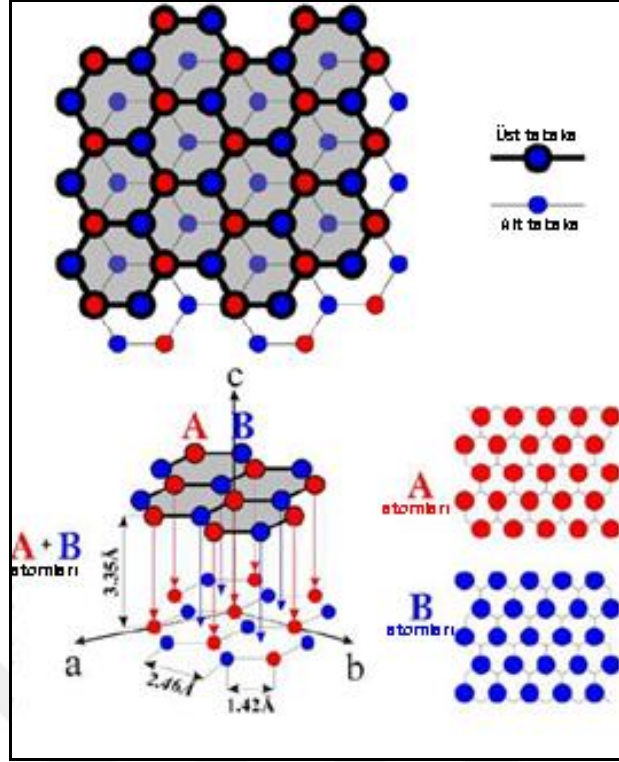
tane sp^2 orbitali oluşmaktadır. Böylelikle bir tane değişmemiş p orbitali ile beraber trigonal planar geometriye sahip yapı oluşur (C^* : $1s^2$, $2s^1$, $2p_x^1$, $2p_y^1$, $2p_z^1$).

sp^2 yapısına sahip karbon yapılarına örnek olarak grafit, nanotüpler ve fullerenler verilebilir. Grafit, sıcaklığın artırılması sonucunda mekanik özelliklerinin geliştiği bilinen tek maddedir. Grafitte karbon atomları iki boyutlu düzlemsel yapıda dizilmiş olup kendi düzlemleri içerisindeki bağlar oldukça kuvvetli olup; düzlemler arasında Van der Waals etkileşimleri kaynaklı kuvvetler etkili ve bağlar zayıftır. Grafiti oluşturan iki boyutlu düzlemler içerisinde C-C bağ uzunluğu 0,134 nm'dir. Grafitin yapısında, iki tip elektron bulunmakta olup bunlar σ (sigma) ve π (pi) dir. Sigma elektronlar yerel bağları meydana getirirken, pi elektronları ise balpeteği dizilimindeki C_6 altıgen halkalarından meydana gelen düzlemler arasında serbestçe hareket ederler. Bunun sonucu olarak grafit elektriği iyi iletmektedir. Grafitteki sp^2 hibritleşmiş karbon atomlarının oluşturduğu düzgün altıgen balpeteği levhalar üst üste yığılarak tabakalı bir yapıyı oluşturacak şekilde dizilir. Birbirine Van der Waals kuvvetleriyle bağlı olan bu katmanlar, AB düzenlenmesi ile yığılırlar (Şekil 2. 2).



Şekil 2.2 AB düzenlenmesi ve grafen tek tabaka

AB düzenlenmesi; altıgen şeklindeki üst levhadaki yapının tam ortasından geçirecek bir çizgi izdüşümünün alt levhadaki bir karbon atomunun üstüne denk gelmesi şeklindedir (Şekil 2.3).



Şekil 2.3 AB düzenlenmesinde boyutlar

sp hibrit yapısına sahip olan karbon zincirlerine karbin ismi verilmektedir. $-(C\equiv C)_n-$ şeklindeki moleküler yapıyla alternatif bir polimerdir. Bu mekanizmayla hibritleşmede; bir s orbitaliyle bir p orbitalinin hibritleşmesiyle oluşan iki tane sp orbitali ve iki tane değişmemiş p orbitaliyle lineer bir geometriyi oluştur (C^* : $1s^2$, $2s^1$, $2p_x^1$, $2p_y^1$, $2p_z^1$).

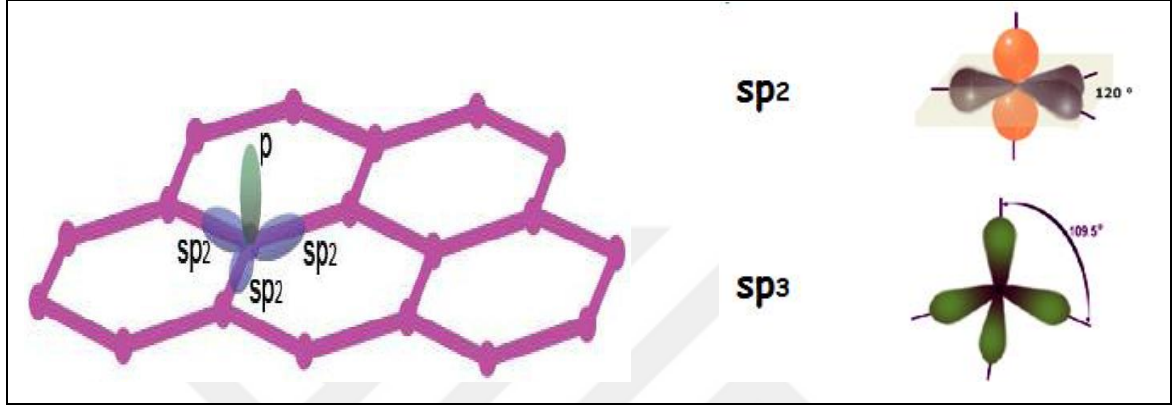
Amorf karbon ise, karbon atomunun herhangi bir kristalin yapıya sahip olmayan, elmas, grafit veya fulleren gibi kategorize edilemeyen, kurum, kömür, is vb. karbon malzemeleri tanımlamak için kullanılan bir terimdir.

2.2 Grafen

Karbonun doğada bulunan allotroplarından grafit ve elmadır. Grafit elektriksel iletkenliğe sahiptir ve düzenli bir yapısı vardır. Karbon atomları iki boyutlu düzlemde üst üste yığılmış levhalar şeklindedir. Grafen iki boyutlu bu levhalardan sadece tek bir tabakasına verilen isimdir. Grafen, 2004 yılında izole edilerek sonrasında yapılan çalışmalarda üstün elektriksel, mekanik, termal ve optik özelliklerinden dolayı pek çok bilimsel araştırmada çalışılarak büyük ilgi görmeye başlamış ve bu ilgi teknolojik gelişmeleriyle halen artarak devam etmektedir.

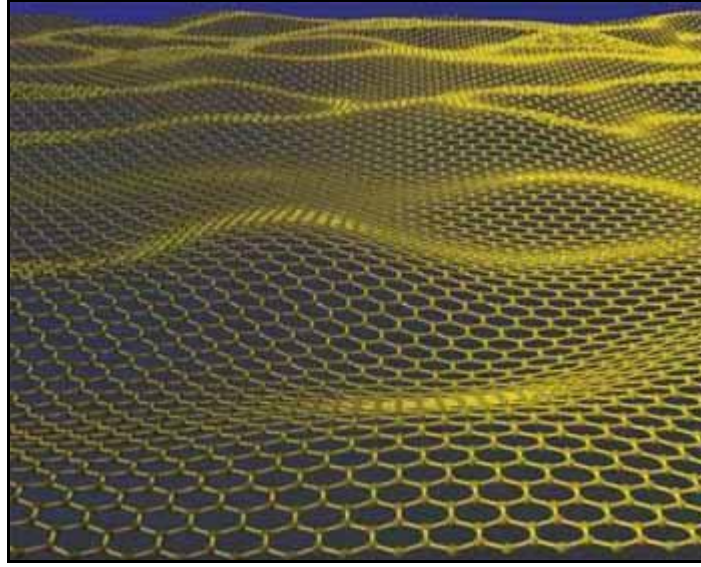
Geniş yüzey alanına ($\sim 2600 \text{ m}^2/\text{g}$) sahip olup Yüksek şeffaflığa sahip olup yaklaşık %97,7 optiksel geçirgendir ve beyaz ışığın % 2,3 ünü soğurmakta ve tabaka sayısı arttıkça rengi değişim göstermektedir.

Grafen, sp^2 hibriteşmiş karbon atomlarının altıgen balpeteği şeklinde dizilerek sıkı paketlenmesi ile oluşan tek atom kalınlığında iki boyutlu levhalar şeklinde üst üste yığılmasıyla oluşturduğu katmanlı grafit yapının tek bir katmanıdır (Şekil 2. 4).



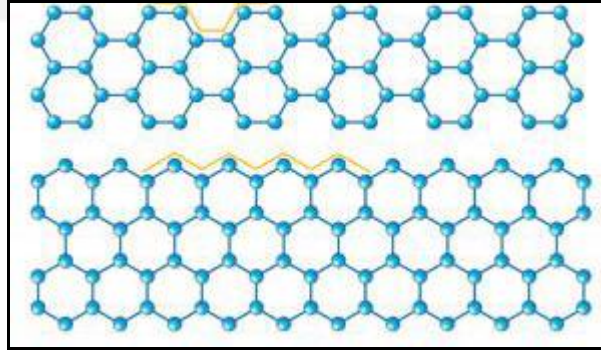
Şekil 2.4 Grafende sp^2 hibritleşmesi

2 boyutlu kristalin yapı özelliği gösterir. Oda sıcaklığında sergilediği Kuantum Hall etkisi, ambipolar elektrik alanı ve balistik iletim özelliği saçılmadan etkilenmeyen yük taşıyıcıların mevcudiyetini göstermektedir. Böylelikle mükemmel yük taşıyıcı hareketliliği sayesinde üstün elektriksel ve termal iletkenlik ile elektronik özellikler ve kimyasal kararlılık sergilemektedir. Sıcaklıktan bağımsız olarak yüksek yük taşıyıcılığı kabiliyetine sahiptir ($15000 \text{ cm}^2/\text{Vs}$). Grafen, yarı iletken özelliği gösterir ve elektriksel iletkenliği $\sim 2,5 \times 10^6 \text{ S/m}$ 'dir. Grafende, her karbon atomu 3 tane komşu karbon atomuyla σ (sigma) bağı yaparken, $2p_z$ orbitaliyle de π bağı yapar. p_z (π) orbitali düzeyinde bulunan elektronlar (sistemin hem altında hem üstünde) sistemde bağımsız hareket ederek düzlem üzerinde iletkenlik özelliği sağlarlar. Benzer şekilde yüksek termal iletkenlik sergilemektedir ($4840\text{-}5300 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$). Elmas kadar sert bir malzeme olup, yüksek elastisite modülüne sahiptir ve tek bir tabaka grafen için 34 GPa 'dır. İki boyutlu düzlemsel levha yapısı kendi içerisinde dalgalıdır (Şekil 2. 5). Bu biçim grafenin daha esnek olmasını sağlayarak mekanik özelliklerine katkıda bulunmaktadır. Mekanik özellikler açısından elastik esnek ve aynı zamanda yüksek sertliğe sahip olması elektronik uygulamalarda konstrüksiyon açısından elverişlilik sağlamaktadır.



Şekil 2.5 Grafen tek tabaka

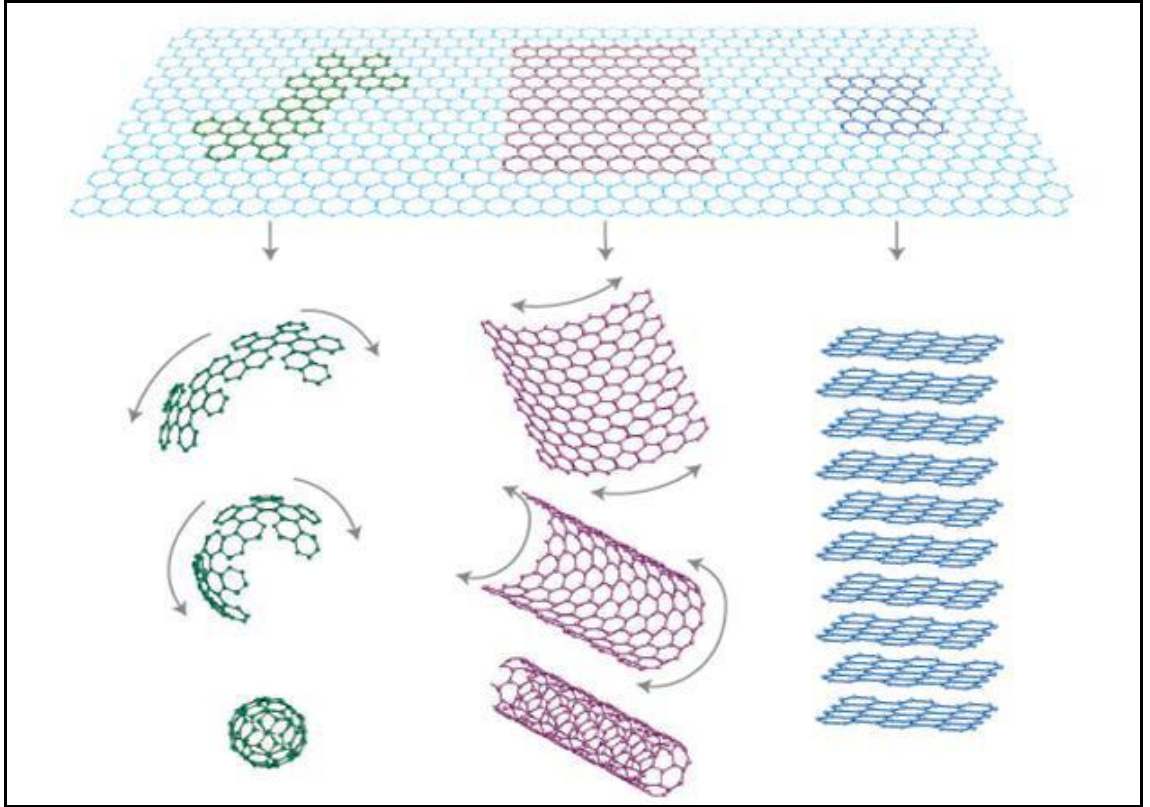
Grafen tabakası üzerinde bulunan tüm komşu karbon atomları arasındaki uzaklık $1,42\text{Å}$ ' dir. Bu da C—C tek bağından ($1,54\text{Å}$) biraz kısa olup, C=C çift bağından ($1,33\text{Å}$) ise biraz daha uzundur. Grafen büyüme şekline göre “armchair” veya “zig zag” ismi verilen farklı kapanmayla sonlanmış şekilleri içerir (Şekil 2.6). Dolayısıyla armchair ve zigzag durumda bağ yapacak karbon atomu sayıları farklı olacaktır.



Şekil 2.6 Grafen tabakada sonlanma ve kapanma şekilleri

Karbon nanoyapılar içerisinde iki boyutlu olan grafen, diğer boyutlardaki karbon yapılar için yapıtaşı olarak da düşünülebilir. Dolayısıyla tabandan yukarıya doğru bir yaklaşımla iki boyutlu grafen bir levha kullanılarak diğer boyutlar geliştirilebilir (Şekil 2.7). Grafen bir levha kendi içerisinde küp oluşturacak şekilde katlandığında karbon atomu sayısına göre küre, silindir veya elipsoit geometrilerdeki fulleren yapı elde edilecektir. Fullerenler sıfır boyutludur. Fulleren veya Buckminster (Buckyballs), 60 Karbon atomuyla meydana gelmiş bir tür moleküldür. Karbon atomlarının birbirlerine altıgen oluşturacak şekilde bağlı olduğu grafen levha kendi eksenini etrafında sarıldığında ise tüp

şeklini alır ve boyutsal olarak nanotüp oluşacaktır. Oluşacak silindir geometrideki nanotüpün yüksekliğine çapı ihmal edilebilir kalacağından tek boyutlu olarak nitelendirilmiştir. Bu esnada altıgenler tüp eksenine paralel veya spiral şekilde desenler oluşturabilir. Böylelikle karbon nanotüpler tek duvarlı veya çok duvarlı (iç içe geçmiş tüpler) olarak adlandırılacaklardır. İki boyutlu grafen levhalar uygun mesafelerde üst üste yığıldığında grafit yapı elde edilecektir. Böylelikle grafitte karbon atomları iki boyutlu düzlemde birbirlerine bağlanmış olacaklardır. İki boyutlu grafen levhadan gelen uzunluk ve genişliğin yanında üçüncü bir boyut olarak levhalararası mesafe de yapıya eklenmiş olacaktır. Bu levhalar birbirlerinin üzerinden kolayca kayar; grafitin iyi bir yağlayıcı olma özelliği de bundan kaynaklanır. Grafitin kağıt üzerinde iz bırakmasının nedeni de, bu tek atom kalınlığındaki ince levhaların grafitten ayrılarak kâğıt üzerinde birikmesidir. Elmasta ise Her karbon atomu kendisini çevreleyen dört karbon atomuyla düzgün dörtyüzlü meydana getirecek şekilde bağlanarak katı bir yapı oluşturur. Daha doğrusu iki tâne kare tabanlı piramidin taban tabana gelmiş şekli görünümündedir. Bu yapı, sayesinde kristal büyük bir sertliğe sahiptir. 12 yüzlü ve kübik kristal yapıları da vardır. Bu yapılar içerisinde elektronik özellikleri açısından grafen dikkat çekmektedir.



Şekil 2. 7 Grafenden ve diğer nanokarbon yapılar arası ilişki

2.2.1 Grafenin Üretim Yöntemleri

Üretim yöntemleri sınıflandırmasını yukarıdan aşağıya ve aşağıdan yukarıya olarak iki ana başlık üzerinden tanımlayabiliriz. Yukarıdan aşağıya tanımlaması bir bakıma tündengelim olacaktır. Yani grafen tabakaların birbirleri üzerinde eşit mesafelerde yığılarak grafiti teşkil ettikleri yapıdan başlayacaktır. Aşağıdan yukarıya tanımlaması ise bir bakıma tümevarım şeklinde gerçekleşecektir. Yukarıdan aşağıya yöntemlerin en bilinenleri tabakaların soyundurulması yani birbirlerinden ayrıştırılması üzerinden geliştirilmiş olan yöntemlerdir. Bunlar mekanik olarak tabakaların birbirlerinden ayrıştırılması olabileceği gibi bu ayrıştırma işlemi kimyasal olarak da gerçekleştirilmektedir. Ark deşarjı ve nanotüpten üretimlerde benzer yaklaşımlardır. Grafitin oksidasyonu ile tabakaların birbirlerinden uzaklaştırılmasını müteakiben indirgenmesiyle grafen tabakaların elde edilmesi de yine farklı bir yukarıdan aşağıya üretim tekniğidir.

Aşağıdan yukarıya yöntemler arasında ise kimyasal olarak buhar biriktirme (CVD) ve SiC bileşiğinin yüksek sıcaklıkta bozundurulması gibi diğer epitaksiyel büyütmeler başlıcalarıdır.

Kimyasal buhar biriktirme ile üretim:

Kimyasal buhar biriktirme (CVD); yüksek saflıkta katı malzemeleri üretmek için kullanılan bir yöntemdir. 1900 lü yılların başından beri geliştirilen bu teknoloji, ince filmler üretmek amacıyla yarı iletken endüstrisinde yüzeylerin katı ince film kaplanma süreçlerinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Periyodik cetveldeki birçok elementten yüksek saflıkta ince film kaplamaların oluşturulması CVD ile mümkündür.

Geleneksel CVD sürecinde vakum sızdırmaz reaktör haznesi içinde yer alan ısıtılmış alttaş; üzerinde kimyasal buharın çökmesi veya birikmesi için bir veya birden fazla gaz halindeki karışıma maruz bırakılır. Yüzeyin ince film kaplanması başlangıcında kimyasal reaksiyonlar, sıcak yüzeyin üzerinde veya hemen yakınında olur. Bu süreçlere, hazneden atılan ve reaksiyona girmemiş öncü gazdan oluşan yan ürünler de eşlik ederler. CVD süreçleri genel olarak reaksiyon kinetiği, aktivasyon enerjisi, katı-gaz kütle transferi süreçleri sınır koşullarına bağlı olarak değiştirilebilir. Reaktörlerin sıcak veya soğuk duvarlı olabileceği; hazne basıncının, vakum ve atmosfer basıncından büyük

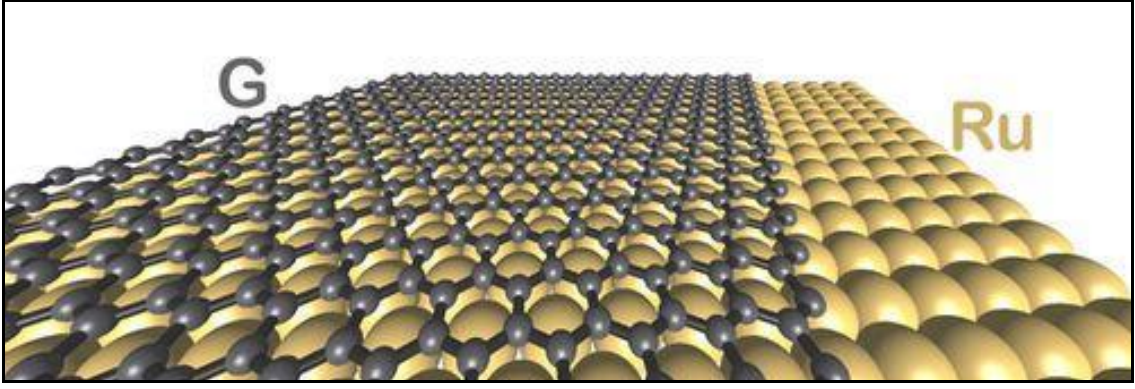
değerler alabildiği; taşıyıcı gazın kullanıldığı veya kullanılmadığı; 200 °C ila 1600 °C sıcaklık aralığında gerçekleşen sentez koşullarına sahiptir. Bu koşullardan farklı olarak, plazma, iyon, foton, lazer, sıcak filamanlar veya yanma reaksiyonlarıyla çökme hızını artırmak için ve/veya çökme sıcaklığının düşürülmesi gibi hedeflerle geliştirilmiş amaca uygun başka CVD süreçlerini içeren teknolojiler de mevcuttur.

Ni, Cu gibi çok kristalli folyolar üzerinde veya Si/SiO₂ alttaş üzerine buharlaştırılıp püskürtüldükten sonra çökeltmiş Cu veya Ni katı çözeltisine taşıyıcı gaz eklenerek (Ar veya He gibi) veya eklenmeyerek grafen büyümesi sağlanmıştır. Bu sayede düşük maliyetli ve yüksek düzenli pirolitik grafitin (HOPG) mikromekanik olarak tabakalarının ayrıştırılması yoluyla elde edilmiş grafen tabakaları ile benzer kalitede özellikler gösteren fakat onun gibi küçük ölçeklerle sınırlı kalmayan tek tabakalı ve büyük boyutlu grafen filmlerin sentezinin yapılabileceği rapor edilmiştir.

Bu sentez esnasında grafenin büyümesini etkileyen; sıcaklık, ısıtma hızı, tavlama süresi, ısıtma, tavlama ve büyüme işlemleri sırasında sisteme gönderilen gazlar, büyüme süresi, vakum değeri, alttaşın özellikleri (pürüzlülük, kalınlık, üzerinde karbon çözünürlük değeri), soğutma hızı ve metan akış yoğunluğu gibi birçok parametre bulunmaktadır.

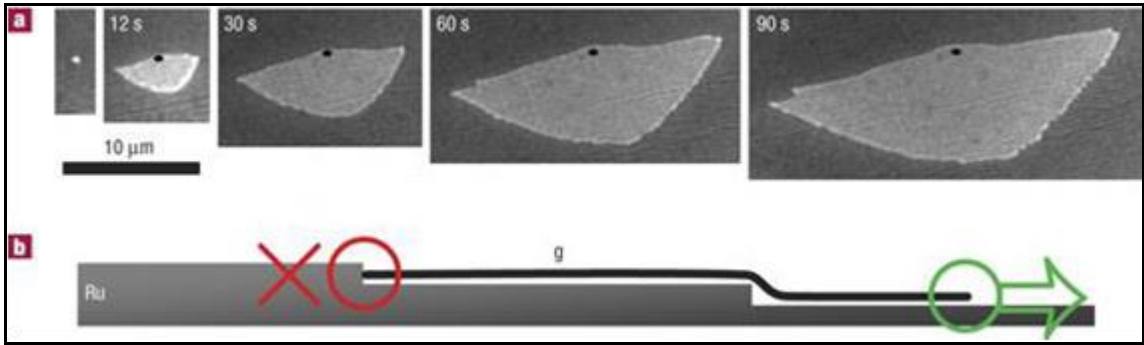
Yüksek vakumda tek kristal üzerinde epitaksiyel büyütme:

Ir (111), Co (0001), Ni (111), Pt (111), Pd (111), Cu (111) ve Ru (0001) gibi belirli yönlere sahip metal alttaşlar üzerinde hidrokarbon cinsi bir gazın ayrıştırılarak karbon çekirdeklenmesi temelinde grafen oluşturulmasına dayanan bu yöntemde, yüksek kalitede malzeme sentezlenmesi mümkündür [2]. Co(0001), Cu(111) ve Ni(111) gibi metal yüzeylerin örgü kafesi içinde uyumsuzluklar % 1'in altında olduğundan; orantılı süper bir yapı oluşmaktadır. Buna karşılık Pt(111), Ru(0001), Ir(111) metal alttaşları üzerinde bulunan büyük orandaki örgü uyumsuzlukları, daha çok dalgalı yapıya sahip grafen levhalar ile sonlanmaktadır (Şekil 2.8).



Şekil 2.8 Tek kristal metal üzerinde büyüyen grafen tabaka

Genel olarak denilebilir ki; bu yöntemde, alttaş olarak kullanılacak metalin örgü parametresi ile üzerinde eşleşeceği karbon altıgenlerinin uyumu grafenin kalitesini belirlemede önemli bir rol oynar. Bu yöntemde sentez mekanizması, yüksek sıcaklıkla ayrışan etilen, asetilen gibi karbon içeren gazların, yüksek vakum altında ayrışmasıyla, metal alttaşlar üzerinde çökerek belirli çekirdeklenme noktalarından büyümeye başlayan grafen levha oluşumu esasına dayanır. Yüksek vakum altında birbirleri üzerinde ve yerinde gerçekleştirilen bu vb. sentez yöntemlerinde, örnek dışarı çıkartılmadığı için sentezlenen malzeme karakterize edilmeden önce atmosfer koşullarına maruz kalmaz ve oksitlenmez, böylelikle karakterizasyon süreçleri oldukça verimli geçmektedir (Şekil 2.9).



Şekil 2.9 CVD ile grafen büyüme mekanizması

850 °C'de Ru(0001) üzerinde büyümeye başlayan grafenin 12. sn., 30. sn., 60. sn. ve 90. saniyelerdeki DEEM (dual-emission electron spectromicroscope) görüntüleri Şekil 2.9'da gösterilmiştir. Siyah noktalar ile grafen levhanın büyümeye başladığı çekirdeklenme yerini işaretlenmiştir. Yüzeyden büyüyen grafen levhanın karşısına atomik mertebede alttaş ile uyumsuz örgü basamakları çıktığında, yukarı doğru bir yönelime devam etmeyerek aşağı doğru büyümeyi tercih ettiği görülmüştür [2].

SiC bileşiminin yüksek sıcaklıkta bozundurulması:

Epitaksiyel büyümeye bir başka örnek de, yine ısısal bir işlemle gerçekleştirilen ve büyük alanlara sahip grafen üretimine olanak sağlayan SiC bileşiminin bozundurulması reaksiyonudur. Bu yöntem, ayrıca Si alttaşı üzerinde tekrar bir biriktirme işlemi gerektirmediği için, Si esaslı teknolojik uygulamaların üretim teknikleri için avantajlıdır. Fakat işlemler esnasında yüksek sıcaklıklar kullanıldığı için reaksiyon kontrolü zorlaştığından bu esnada kusurlar oluşabilmektedir [3]. Bu yöntem kullanılarak yüksek kalitede malzeme üretimini ancak üretim sürecinden kaynaklanan bu kusurların önlenilecek olduğu bir teknoloji sağlayabilir.

Tabakaların mekanik olarak birbirlerinden ayrıştırılması:

Grafiti teşkil eden birbirine zayıf Van der Waals bağlarıyla bağlı grafen tabakaların mekanik olarak birbirlerinden ayrıştırılması grafen sentezi için tanımlanan ilk yöntemdir. Tabakalı yapıya sahip malzemenin yüzeyinden, yapışkan bant veya Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM) ucu yardımıyla boyuna veya enine gerilmeler oluşturularak iki boyutlu grafen tabakalardan bir ya da birkaçının bir altlık üzerine aktarılması sağlanmıştır. Grafiti teşkil eden grafen tabakaları arası mesafe 3,34 Å; bağ enerjisi, 2eV/nm²'dir. Yapışkan bir bant ile 1 mm kalınlığındaki yüksek düzenli pirolitik grafitten tek tabakalı grafen elde etmiştir. Oksijen plazma ile kuru olarak dağlanarak elde edilen birkaç mm kalınlığındaki grafitler, cam altlık yüzey üzerindeki 1 mm kalınlıktaki fotodirencin üzerine bastırılıp ısıtılarak transfer edilmiştir. Akabinde yapışkan bant kullanılarak tabakalara ayrılan grafit pullar aseton içerisinde çözeltiye alınmış ve üzerinde ince bir SiO₂ katmanı bulunan Si altlık üzerine aktarılmıştır. Temizleme işlemi su-propanol karışımı ile yapılmıştır. Bu yeni üretim yaklaşımı 2010 yılında Nobel Fizik ödülüne layık görülmüştür. Bu verilerden de yararlanılarak, yüzeyden bir tabakanın komşu diğer tabakadan ayrıştırılması için uygulanması gereken gerilme 300 nN/μm² olarak tespit edilmiştir. Bu yöntem ile üretilen grafen, alan etkili transistörlerin yapımında kullanılmaya başlanmıştır [4].

Tabakaların kimyasal olarak birbirlerinden ayrıştırılması:

Alkali metal iyonlarının grafit tabakalar arasına yerleştirilmesi ile çözelti içerisinde birkaç tabakalı grafen yapıların elde edilmesidir. Grafit yapı içerisindeki iki grafen tabaka arası mesafenin yaklaşık 3,4 Å olduğu göz önünde bulundurulduğunda alkali metal iyonları; yarıçaplarının bu aralıktan küçük olması nedeniyle bu uygulamada avantajlıdır ve iki tabaka arasına girebilmektedirler. İyonik potasyum ile bu üretim yöntemi başarılıdır [5]. Potasyumun 200°C koruyucu helyum atmosferi altında grafit ile reaksiyonunda grafen tabakalar ile KC₈ tabakalararası bileşimini oluşturması neticesinde bu bileşik su-etanol karışımında çözeltiye alınarak ekzotermik reaksiyon vermesi sağlanmış ve hidrojen gazı açığa çıkartılmıştır. Çıkan bu hidrojen gazı tabakaların tamamen ayrılmasına da yardımcı olmuştur. Geçirimli elektron mikroskobu (TEM) ile elde edilen görüntüler neticesinde bu yöntem ile 40±15 tabakadan oluşan grafen tabakaların elde edildiği görülmüştür. Sodyum, sezyum ve başka alkali metal iyonları ile de benzer üretim yöntemi denenmiştir. Potasyumun iyonlaşma potansiyelinin grafitin elektrona ilgisinden düşük olması nedeniyle potasyumun grafit ile doğrudan reaksiyona girerek tabakalararası bileşimi oluşturmasıdır. Sezyumun iyonlaşma potansiyeli potasyumunkinden düşük olduğundan aynı şekilde grafit ile daha şiddetli reaksiyon vererek tabakalararası bileşik oluşturur. Bu durum, daha düşük sıcaklık ve basınç ihtiyacında tabakalararası yerleşimi mümkün kılmaktadır. Yöntem büyük ölçekli üretimler için uygun olarak düşünülebilir ancak tek veya çift tabakalı grafen üretimi halen araştırma konusudur. Ayrıca safsızlık nedeniyle önüne geçilmesi gereken potansiyel sorunlar barındırmakta iken potasyum gibi aktif bir metalle çalışılması da ayrı bir zorluktur.

Organik çözücülerdeki tuz çözeltilerinden kaynaklı sıvı faz içerisinde grafit tabakaların ayrıştırılması için bazı tuzların organik çözücüler içerisindeki iyonlarından benzer mantıkla faydalanılmıştır. Bu amaçla grafit; tuz çözündürülmüş organik çözelti içerisinde ultrasonik titreşime tabi tutularak tabakaların birbirlerinden ayrılması iyonların da aralaştırmasından faydalanarak güçlendirilmiştir [6]. Bu yöntem kullanılarak gerçekleştirilen üretimlerde verimliliğinin % 1 civarlarında kalırken üretilen grafenin yüksek kalitede yani daha az kusurlu ve özellikle de tek tabakalı olduğu belirtilmektedir. Verimin vakum altında döner buharlaştırıcı ile çökeltilinin tekrar

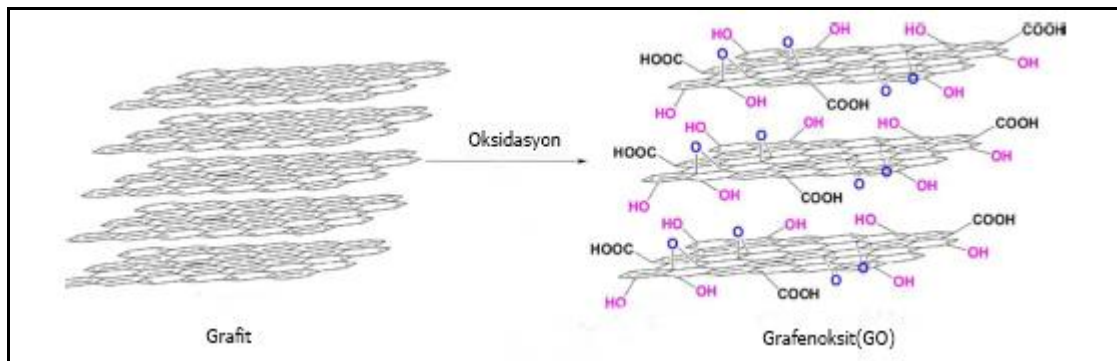
kazanımı ve sonrasında grafen tabakaların yüzdürülmesi suretiyle % 10' lara kadar artırılabilceği önerilmektedir.

Ark deşari ile retim:

Hidrojen atmosferi altında ark buharlaştırması ile grafitten grafen üretimi gerçekleştirilmektedir. Bu retim yöntemi ile 2-3 tabaka kalınlığında grafen elde edilebilmektedir. Hidrojenin varlığı karbon bağlarını kırmakta ve oksitlenmeksizin grafen levhalar şeklinde yeniden oluşumlarını kolaylaştırmaktadır. Bu oluşumun gerçekleşmesi için sınır şartlar 100 Amper zeri akıma karşılık 50 Voltun üzerinde gerilim ve 200 Torr' dan yüksek hidrojen basıncıdır [7]. Koruyucu atmosferde hidrojen gazının yanında diboran, piridin veya amonyak gazları da kullanılmaktadır. Helyum atmosferinde de denenmiş, farklı gaz basıncı ve akım-gerilim değerleri kullanımının üretilen grafen tabaka sayısına nasıl etkiğiği araştırılmıştır [8].

Grafitin kimyasal oksidasyonu ile tabakaların birbirlerinden uzaklaştırılması:

Grafitin kimyasal yoldan hazırlanması diğer yöntemlere göre daha fazla miktarlı üretim imknı sunmaktadır. Kimyasal olarak grafenoksit eldesinde başlangıç malzemesi doğal grafit olup sentetik grafit daha tekdüze ve yapısının kontrollü üretilmiş olması nedeniyle tercih edilebilir. Doğal grafit ucuz ve 800 M ton rezerve sahip olup kolay bulunmaktadır. Grafitin güçlü oksitlerle muamele edilmesi sonucu grafen oksit ya da grafitik oksit (GO) değişik oranlarda hidrojen, oksijen ve karbondan oluşan bir bileşiktir olarak elde edilir (şekil 2.10).



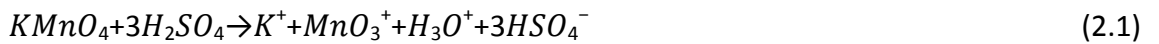
şekil 2.10 Grafitin oksidasyonu

2.3 Grafenoksit

Grafit ilk olarak kuvvetli asit ve yükseltgeyicilerin varlığında grafenoksite (GO) yükseltgenir. İlk olarak Brodie tarafından 19. yy.da hazırlanan grafen oksit [9] daha sonraları Staudenmaier [10] ve Hummers ve Offeman [11] tarafından farklı yöntemlerle hazırlanmıştır. Brodie'nin grafitin oksitlenebilirliği ufuk açıcı keşfinden yaklaşık 40 yıl sonra L. Staudenmaier; Brodie'nin potasyum klorat (KClO₃) ve derişik nitrik asit (HNO₃) karışımını onun yaptığı gibi tek seferde eklemektense potasyum kloratı reaksiyon adımlarında tam katlar şeklinde ve aynı zamanda karışımın asitliğini artırmak için derişik H₂SO₄ ekleyerek geliştirmiştir. İşlemdeki bu küçük değişiklik Brodie'nin çoklu yaklaşımındaki benzer biçimde oksitlenmede genel bir artışla neticelenmiş ve C:O oranı yaklaşık 2:1 olarak elde edilmiştir. Staudenmaier'den yaklaşık 60 yıl sonra ise Hummers ve Offeman grafitin potasyum permanganat (KMnO₄) ve derişik sülfürik asit (H₂SO₄) karışımıyla reaksiyonuna dayanan ve benzer oksitlenme seviyelerine ulaşan bir yöntem geliştirdiler.

Literatürde en çok yer alan Hummers yönteminde; derişik H₂SO₄, potasyum permanganat (KMnO₄) ve sodyum nitrat(NaNO₃) kullanılır. Hummers Yöntem literatürde onlarca kez geliştirilmiştir. Bu modifikasyonlar genellikle yükseltgeyici oranlarının ve reaksiyon sürelerinin değiştirilmesi üzerinden yapılmıştır. Geliştirilmiş bir yöntem olarak ise ilave olarak fosforik asitin kullanılarak (H₃PO₄) daha kısa sürede veya daha etkin yükseltgenme yapılabildiği rapor edilmiştir [12].

Hummers yöntemde gerçekleşen; KMnO₄' ün H₂SO₄ ile reaksiyon basamakları (2.1) ve (2.2) tepkimelerde verilmiş ve aktif kırmızı yağ görünümündeki diamanganez heptoksit (Mn₂O₇) bileşiğin oluşum reaksiyonları gösterilmiştir [13].



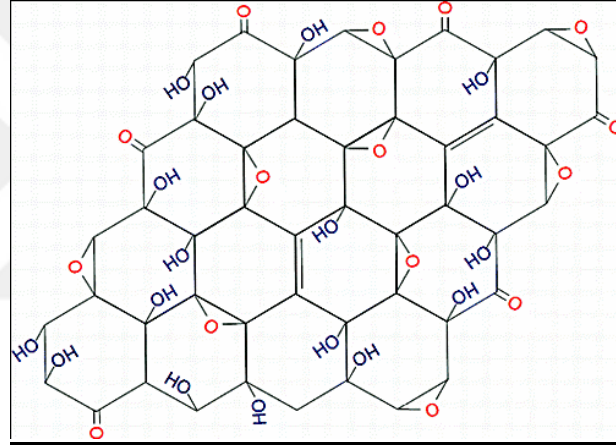
Burada oluşan bimetalik heptoksit monometalik benzerinden daha reaktif olup ve 55°C üzerindeki sıcaklıklarda ya da organik bileşiklerle temas ettiğinde bozunmaktadır. Mn₂O₇ 'nin doymamış alifatik çift bağları seçimli olarak oksitlediğini göstermişlerdir [14]. Dolayısıyla doğal grafitteki C=C bağların bu aşamada oksitlenmesi beklenmektedir. Doğal grafit; π yapısındaki bölgesel hatalar başta olmak üzere

oksitlenme reaksiyonu için çekirdekleyici işlevi gören çok sayıda kusurlar içermektedir. Aynı zamanda yapısında bulunan doğal kusurlar, oksitlenme mekanizmasını aydınlatmayı zorlayıcı hale getirmektedir.

Grafitin oksitlenmesiyle yüzeyinde oluşturan oksijen içerikli gruplar GO yapının oldukça hidrofilik olmasını sağlayarak sonraki kimyasal işlemlerde kolaylık da sağlamaktadır. Yöntem sonrasında grafen oksit kahverengi bir katı çökelti olarak elde edilmekte ve sulu dispersiyonu ultrasonikasyona tabi tutulduğunda veya karıştırıldığında grafen oksit tabakalar birbirlerinden olması gerektiği kadar uzaklaşarak ayrılmaktadır.

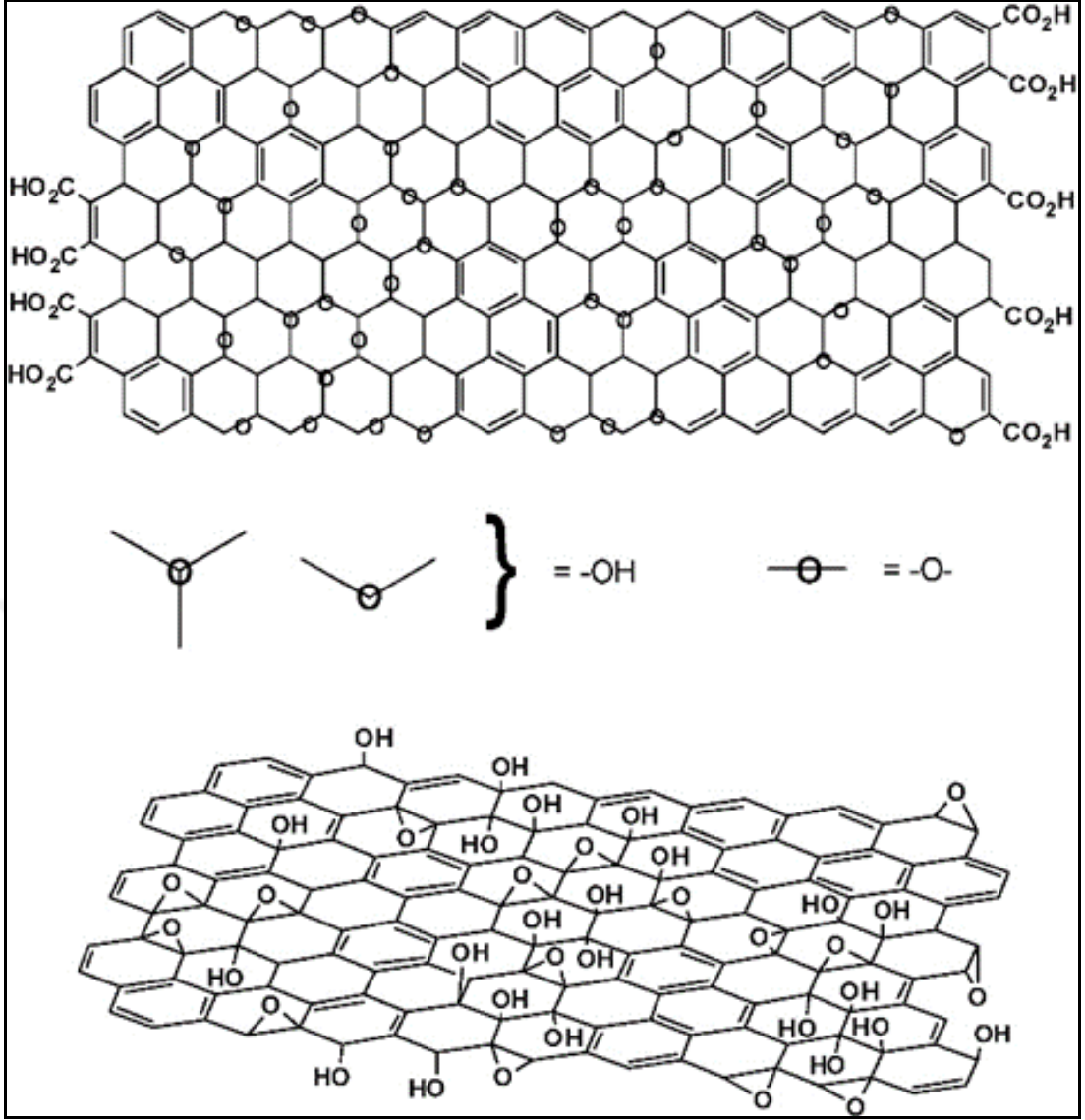
Grafenoksitin Moleküler Yapısı:

Grafenoksit için önerilen bir yapısal model Şekil 2.11' de görülmektedir.



Şekil 2.11 Grafenoksit için yapısal bir model

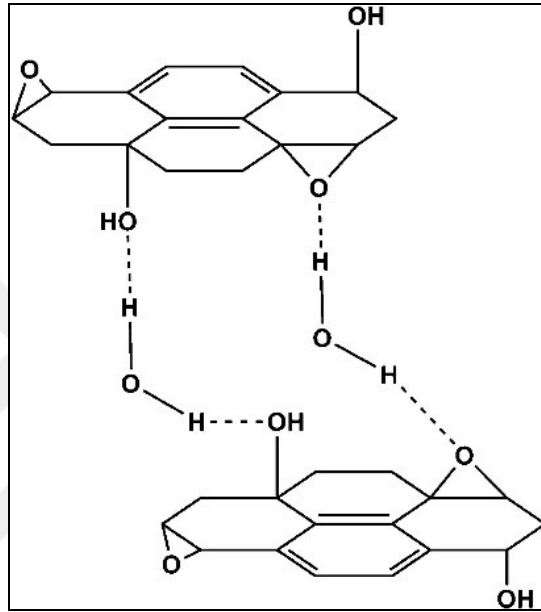
Grafit oksidin kabul edilen yapısı; kafes temelli yapının reddedilerek stokiyometrik olmayan amorf bir alternatif üzerinde odaklanmış olan Lerf ve Klinowski modelidir. (Şekil 2.12).



Şekil 2.12 Lerf-Klinowski modeline göre GO moleküler yapısı [15].

Lerf-Klinowski modelinin karboksilik asitlerin grafenoksitin grafitik düzlemlerinin çevresinde varlığı ve yokluğuyla belirsizliğe işaret eden değişimi. Bu modele GO'nun katı hal nükleer manyetik rezonans (SSNMR) spektroskopisi ve hidrasyon davranışı üzerinden ulaşılmıştır. Bu; elementel bileşim, reaktivite ve X-ışınları kırınımına dayanan ilk çalışmadır. CP/MAS (Cross Polarization / Magic Angle Spinning) analizinde grafit oksidin ^{13}C NMR spektrumları 60, 70 ve 130 ppm de üç geniş salınım göstermiştir. Kısa temas süreli spektrum yalnızca $\delta = 60$ ve 70 ppm de sinyal göstermektedir. 60 ppm deki pik tersiyer alkollere, 70 ppm deki pik epoksi (1,2-eter) gruplarına ve 130 ppm deki pik alkenlerin karışımına işaret etmektedir. Kısa temas süreli deneyler aynı zamanda alkoller ve epoksi grupları boyunca grafenoksitin tabakalı yapısına da katkıda bulunan dikkate değer miktarda tabakalar arası hidrojen bağı göstermiştir. Bu sonuçlar eski

modellerin fonksiyonel grup tanımlamaları ile (1,3-eterler yerine 1,2-eterleri önermesi hariç) uyum içindedir. Bu veriler GO yüzeyinde bulunan baskın yapısal özelliklerin tersiyer alkoller ve eterler çoğunlukla da 1,2-eterler (epoksiler vb.) olduğuna işaret etmektedir. Zaten suyun grafenoksit tabakalar arasındaki davranışı nötron saçılımı ile karakterize edildiğinde suyun grafenoksitin tabaka düzleminde mevcut epoksi gruplardaki oksijenle hidrojen bağı etkileşimleri üzerinden kuvvetli bir şekilde bağlandığı da onaylanmıştır (Şekil 2.13).

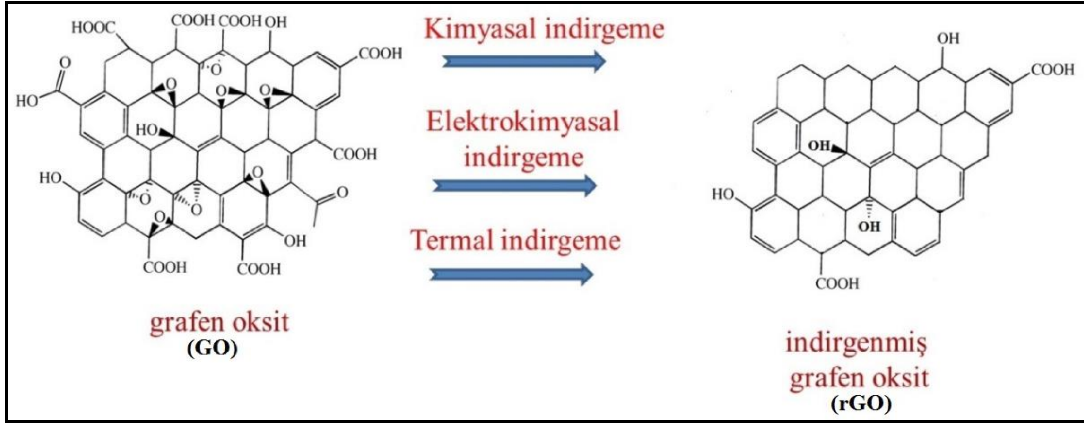


Şekil 2.13 GO ve H₂O arasındaki hidrojen bağı [16].

GO süspansiyonlar su ortamında, etilen glikol, THF ve DMF gibi organik çözücülerde kararlıdır.

2.3.1 Grafenoksitin İndirgenmesi

GO'yu iletken hale getirmek için çeşitli indirgeme yöntemleri uygulanmakta ve böylece iletken bir yapı oluşmaktadır. Bu yapı indirgenmiş grafen oksit (Reduced Graphene Oxide, rGO) olarak adlandırılmaktadır. rGO'daki tabaka sayısı 1'e yaklaştıkça elde edilecek malzeme grafendir. GO'dan rGO hazırlamak için kimyasal, termal ve elektrokimyasal yöntemler kullanılmaktadır (Şekil 2. 14).

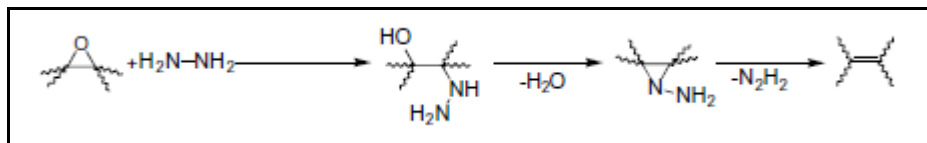


Şekil 2.14 GO'nun indirgenmesi ile rGO oluşumu

GO'nun indirgenmesi suretiyle yüksek kalitede rGO üretilebilmektedir ancak bu yöntemler genellikle karmaşık ve zaman alıcıdır. GO'dan rGO elde etmek için uygulanan yöntemlere ilişkin bazı örnekler aşağıda sunulmuştur.

GO'nun hidrazin, hidrokinon, alkol, sodyumborhidrür, hidriodik asit ile asetik asit, sodyum/potasyum hidroksit, demir/alüminyum tozları, amonyak, , heksilamin, sülfür içeren bileşikler (NaHSO_3 , Na_2SO_3 , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, $\text{Na}_2\text{S}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$, SOCl_2 ve SO_2), üre ve C vitamini gibi kimyasallarla etkileşmesi sonucu kimyasal olarak indirgenmesi ile. Hidrokinon hem monofenolat iyonu oluşturmak için hidroksillerinden bir H^+ kaybeder hem de difenolat iyonu (kinon) oluşturmak için her iki hidroksilinden iki H^+ kaybederek indirgeyici ajan olarak davranır. Hidrazinin toksik özelliklerinin bulunmasından dolayı çalışırken oldukça dikkatli olunması ve mikron mertebesinde kullanılması gerekmektedir.

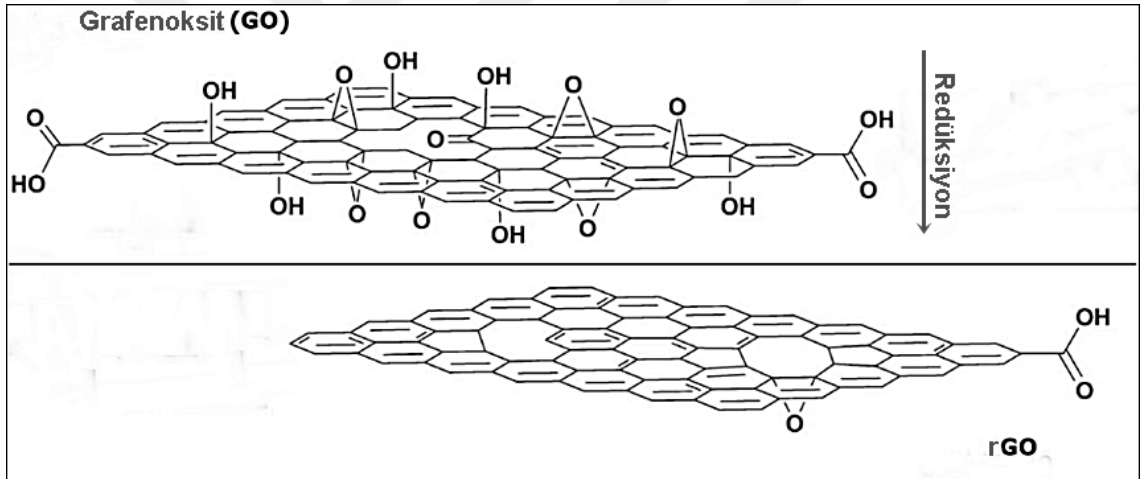
Genellikle kimyasal indirgeme metodlarının kendine göre avantajları vardır. Kimyasal indirgeme metodlarında grafit oksit sulu ortamda indirgenebilir, elde edilen indirgenmiş grafen oksitler yapısında birçok organik fonksiyonel gruplar ya da nano yapılar barındırır. Üzerinde bulunan bu yapılar ile indirgenmiş grafen oksitin özelliklerini değiştirmekte kullanılabilir. Kimyasal indirgemedede en çok ve yaygın olarak kullanılan indirgeme ajanı hidrazindir. Stankovich ve Ruoff grafit oksitin hidrazin ile indirgenmesi olayı için bir önerdikleri mekanizma Şekil 2.15' de gösterilmiştir [17].



Şekil 2.15 GO'nun hidrazin ile indirgenmesi

İlk olarak, hidrazinin (N_2H_4) hidrojeni vasıtasıyla epoksi grubu açılması sonucu oluşan hidrazino (N_2H_3), indüklenmiş epoksi ile bir hidrojen daha transfer ederek hidrazino alkol (N_2H_3-OH) ve bir molekül su verir. Geriye kalan $-NNH_2$ karbon atomları arasında bir köprü oluşturur ve ısıtmanın etkisiyle termal desorpsiyon sonucu N_2H_2 salınır. Oksijen içerikli fonksiyonel gruplar grafenoksit levhanın yüzey ve köşelerinden moleküler düzeyde silinmektedir.

GO'nun indirgenmesi ile grafenoksitten grafen elde edilmesi mümkündür. Bu amaçla grafen oksitin sulu çözeltisine sodyum borhidrür, hidrazin, ve hidrokinon, askorbik asit, C vitamini vd. indirgeyiciler ilave edilerek belirli bir süre ve sıcaklıkta reaksiyona sokulmuşlardır. Gerçekleşen indirgenme reaksiyonları neticesinde grafen oksit üzerindeki oksitlenme ürünü olarak meydana gelmiş olan $-OH$, $=O$, $-COOH$ gibi oksijen içerikli fonksiyonel gruplar uzaklaştırılmış olur (2.16).



Şekil 2.16 GO'nun redüksiyonunda yapısal model

Farklı indirgeyicilerin kullanıldığı indirgenme reaksiyonlarında indirgenme düzeyleri ve yeniden dizayn edilen grafen düzlemin kusursuzlukları gibi nedenlerle üretilen grafenin elektronik özelliklerinde farklılıklar gözlenmiştir. Sonrasında hazırlanan grafen dispersiyonların ömrünü belirleyen en önemli etki $\pi-\pi$ etkileşimler nedeniyle grafen tabakaların tekrardan birbirlerine bağlanarak grafen özelliklerinden uzaklaşmaları olacağından bu yöntem kullanılarak yapılacak üretim uygulamalarında ihtiyaca yönelik teknolojiler geliştirilmelidir.

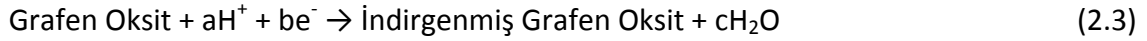
Termal indirgeme metotları genellikle farklı atmosferlerde (ultra yüksek vakum, Ar, H_2 , NH_3), grafitin ısıtılmasına ya da mikrodalga, lazer, plazma gibi farklı ısı kaynaklarının

kullanılmasına dayanmaktadır. Termal indirgemedede indirgeme düzeyi uygulama sıcaklığı, bekleme süresi gibi parametreler ile kontrol edilebilmektedir.

Xenon flaş tüpleri gibi güçlü puls ışıkları altında GO yapı bozunarak indirgenmektedir. Su içinde iyi disperse edilmiş GO farklı sıcaklık ve sürelerde ısıtılarak da indirgenmektedir. GO ile TiO₂ gibi fotokatalitik yarı iletkenler de indirgenmektedir. Reaksiyonun pH'a oldukça güçlü bir şekilde bağlı olduğu ve sadece bazik pH'larda reaksiyonun olabirliğinin mümkün olduğu görülmüştür. Asidik ortamda GO tabakaların topaklanmaları indirgenmeyi zor kılarlar, daha yüksek sıcaklıkta reaksiyon hızlı iken daha düşük sıcaklıkta reaksiyonun daha yavaş geliştiği de düşünülebilir. Bu yöntemde indirgenme reaksiyonunun başlatılması için UV-ışını gönderilmeli ve ilerleyen basamaklarda çözücünün buharlaştırılması gerekmektedir. Bunun sonucu olarak elde edilmesi planlanan TiO₂-grafen yapısı toz halinde olmaktadır ve tekrar bir çözücü ortamında saflaştırılması gerekmektedir.

Elektrokimyasal olarak indirgenmede ise üretilen malzeme elektrokimyasal olarak indirgenmiş grafenoksit (Electrochemically Reduced Graphene Oxide, ERGO) olarak adlandırılmaktadır. Elektrokimyasal indirgenme bu yöntemler arasında uygulama açısından en uygun olan yöntemdir. Kimyasal, fotokatalitik ve termal indirgenme tekniklerine alternatif olarak ERGO üretmek için GO'nun elektrokimyasal indirgenmesi basit, ekonomik ve çevre dostu bir yöntemdir. Oda sıcaklığında ve atmosfer basıncı koşullarında çalışılabilmesinin yanı sıra uygulanan elektrot potansiyeli ile oksijen içeren fonksiyonel grupların indirgenmesinin kontrolünün potansiyometre cihazındaki uygun yazılımlar vasıtasıyla anlık olarak izlenebilir olmasını da sağlamaktadır. Grafen film sonraki elektrokimyasal analitik incelemeler için herhangi bir ek işlem gerektirmeksizin elektrot yüzeyinde doğrudan elektrik ile biriktirilmektedir.

Negatif yüklü GO tabakalar elektrostatik etkileşimler ile pozitif yüklü elektrot yüzeyine eklenirler. Daha sonra, GO'in sulu elektrolitte 0 ile -1 V (vs. SCE, doygun kalomel elektrot) arasında potansiyel taraması yapılarak elektrokimyasal olarak indirgenebilir. İlk çevrimde -0,75 V'ta pik oluşumu gözlenmiş, ikinci çevrimde bu pik oluşmamıştır. İndirgenmiş GO çalışılan bu potansiyel aralığında tekrar oksitlenmeyeceği için, GO'nun RGO'ya indirgenmesi elektrokimyasal olarak geri dönüşümsüz bir süreçtir. GO'nun elektrokimyasal indirgenmesine yönelik genel reaksiyon (2.3) deki gibidir [18].



Cam, ITO, plastik vb. gibi yüzeylerde grafen oksit yüzeyde biriktirildikten sonra dönüşümlü voltametri (CV) tekniğinde kullanılabilmişlerdir. İndirgenme -0,6 V'ta başlamış ve -0,87 V'ta bir maksimum gözlenmiştir. İlk 300 saniye süresinde indirgenme oldukça hızlıdır, 2000 saniyeye kadar bu indirgenme oranı takip eder, 5000 saniyede background akım seviyesine kadar bir azalışla sonlanır [19].

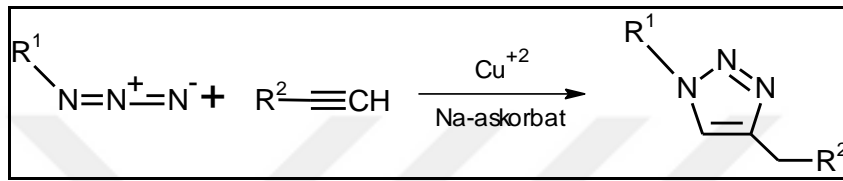
Gerçekleştirilen çalışmaların hemen hemen hiç birinde yüzde yüz yakın indirgenme gerçekleşmemektedir. Diğer taraftan kimyasal olarak indirgenme esnasında GO tabakaya bağlanmış vaziyetteki fonksiyonel gruplar veya grafenin bal peteği yapısında kusurlar (boşluklar, yabancı atomlar) oluşmaktadır. Dolayısıyla ihtiyaca göre bu gruplar tercih edilmektedir.

2.3.2 Azid Fonksiyonlandırılmış Grafenoksit

Grafenoksitin fonksiyonlandırılması yüzey aktif grupların oluşturulması amacıyla olup daha önce dondurmalı kurutma yöntem ile -55 °C' de 10^{-3} mbar vakumda sodyum azid kullanılarak rapor edilmiştir. GO yapıdaki kükürt içerikli organosülfat grupların azot içerikli azid gruplarıyla yerdeğiştirme reaksiyonları vermesi sonucunda elde edilirler. Dondurarak kurutma yöntemi basit ve verimli olup grafen, karbon aerojel ve polimer vd. nanopartiküllerde uygulanmıştır [20, 21]. Tepkimenin katı halde gerçekleşmesi için tepkime sırasında sıcaklığın düşük olması (-50 °C) gerekmektedir [22]. GO' daki organosülfatların sıvı içermeyen olmayan katı ortam koşullarında yerlerini azid gruplara bıraktıkları, elde edilen (GO-N₃) malzemenin oda sıcaklığından 60 °C ye kadar hidrolizinin kararlı olup, azid uçlarından "click" (klik) tepkimelerinde faydalanılabileceği rapor edilmiştir. Bu değişikliğin GO yapının yüzeyinden değil köşelerinden gerçekleştiği de belirtilmiştir. GO üzerinden gelişecek klik tepkimelerin yüzeyden çok köşelerdeki gruplar üzerinden geliştiği belirtilmiştir. Birçok kimyasal yöntem GO malzemelerin arızalı yapılar ile geliştirilmesine neden olurken, katıhal tepkimelerde böyle gerçekleşmemiştir. Zaten azid güçlü bir anyonik nükleofildir ve anyonik organosulfatlar ile etkin bir şekilde nükleofilik yer değiştirme tepkimesi vermişlerdir. Katı hal koşullarında nükleofilik yer değiştirme sonrası bölgesel olarak yüksek azid

konsantrasyonu elde edilirken, ayrılan grup olan organosulfatların ise tepkime vermediği tespit edilmiştir.

Bu azid gruplardan uygulamada ihtiyaç duyulan birçok başka bileşik kovalent olarak GO yapıya bağlanabilir. Terminal alkin ve azidür uçları arasındaki Huisgen 1,3-dipolar halkalı katılma reaksiyonları popüler klik tepkimeleri haline gelmiştir [23]. Bunlara örnek olarak 1-3 Huisgen siklokatılma reaksiyonları sonucunda gerçekleşen klik tepkimeleri vasıtasıyla 1, 2, 3-triazol halkası meydana gelerek kovalent bağlanmaları verilebilir (Şekil 2.17).



Şekil 2.17 Huisgen 1,3-Dipolar halkalı katılma yoluyla 1, 2, 3-triazol oluşumu.

2.3.3 İndirgenmiş Grafenoksit/Metal Oksit Kompozitler

Yüksek yüzey-hacim oranına sahip grafen veya GO yapıya; metal, metal oksit, nanopartiküllerin dahil edilmesiyle iyileştirilmiş özelliklere sahip kompozitler sentezlenebilir. Grafen; yüksek mobilitesi, sıra dışı elektronik, termal ve mekaniksel özellikleri ile grafen tabanlı metal oksit kompozit yapılarda destek malzeme olarak yaygın bir şekilde kullanılmaktadır.

Metaloksit nanoparçacıklar ile dekore edilen grafen tabakaların üzerinde son yıllarda çalışılmaktadır. Metaloksit nanoparçacıkların grafen tabakalar arasında, üzerinde tesis edilmeyse oluşturulan kompozit yapıların veya grafen tabakalardaki belirli fonksiyonel gruplar ile kovalent bağlanmaların sağlanacağı tepkimeler ile oluşturulan yeni bileşiklerin spesifik özellikler kazanması sağlanmaktadır. Grafen eldesi genellikle GO'ın kimyasal indirgenmesi sonucu elde edilir. Ancak van der Waals etkileşimleri sebebiyle indirgenmiş grafen tabakaları dönüşümsüz olarak bir araya toplanmaya meyillidir ve tekrardan grafit yapısına gidebilir. Grafen tabakalar üzerine, arasına metal oksit nanopartiküller dahil edilerek bu topaklanmaların oluşması engellenebilir. Hummers kökenli metotlar ile sentezlenen GO, su içerisinde disperse edilerek durağan grafen oksit kolloidal çözeltisi elde edilir. Daha sonra bu çözeltiye metal tuzları eklenmesi suretiyle eş zamanlı ve birbirleri yerinde (in-situ) gerçekleşen redoks tepkimelerin

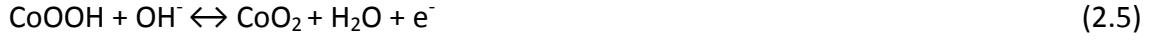
gerçekleşmesi sağlanır. Dolayısıyla metal anyonları oksitlenirken grafenoksit de eş zamanlı olarak indirgenir. Böylelikle grafen yüzeyine metaloksit nanopartiküllerin tutunması sağlanır. GO'nun bu şekilde indirgenmesi hem grafen tabakaların tekrardan topaklanmalarının önlemesiyle hem de güçlü kimyasal indirgeyicilerin kullanılmaması nedeniyle çevre ve insan sağlığına daha az zararlı olmasıyla önemlidir.

Grafen/metal oksit nanokompozitler, enerji dönüşümü (yakıt hücreleri, güneş pilleri vb.), ve enerji depolama (Li-iyon piller, süperkapasitörler) sistemlerinde; sensörler, alan etkili transistör ve transparan elektrot gibi alanlardaki araştırmalarda yaygın olarak kullanılmaktadırlar.

Tek bir gaz molekülünü bile algılayabilecek gaz sensörleri, yüksek seçicilik, farklı basınçlar altında çalışabilme olanakları sensör teknolojisini grafen/GO kompozitlere doğru yöneltmiştir. Grafen, iyi bir elektrik yükü depolayıcıdır ve bu özelliğinin şarj ömrünü uzatabileceği düşünülmektedir. Grafenin bu özelliğinin metaloksit katkılı kompozit içerisinde artması ile grafen temelli metal oksit kompozitler Li-iyon pillerde elektrot malzemesi olarak kullanıldığında yüksek kapasitans ve çevrim kararlılığı sergilemektedirler. Grafen/GO, Li iyon pillerin elektrot/elektrolit arayüzeyinde hem Li iyonları için ve hem de elektronlar için geniş yüzey alanı sağlayarak difüzyon tabakası ve dolayısıyla yükün izlediği yolun kısalmasına neden olmaktadır. Bu özellikler, mikro boyutlu yapılara kıyasla pek çok avantaj sağlamaktadır. SnO₂ nano parçacıkların etilen glikol içerisinde grafen tabakalarına entegrasyonu sağlanmıştır. Elde edilen SnO₂/grafen nanotabakaların yapısının geniş yüzeyli ve nanogözenekli şekilde olduğu TEM görüntüleriyle kanıtlanmıştır. Li-iyon batarya elektrot malzemesi olarak kullanıldığında 810 mAh/g tersinir enerji depolama kapasitesi sergilemiş ve SnO₂ nanoparçacıklara kıyasla önemli bir artıştır. Grafen tabakalarıyla sarılmış oksit parçacıkların hapsolmaları, lityum iyon girişi üzerine hacimsel genişlemelerini ve dolayısıyla değişimlerini sınırlandırmaktadır ve SnO₂ ile grafen arayüzeyindeki nanogözenekler şarj/deşarj sırasında üstün çevrimsel performans sergilemiştir [24]. Bu nedenlerle grafen/GO ile birlikte SnO₂, Co₃O₄, MnO₂, TiO₂, Fe₃O₄ ve Cu₂O gibi metal oksit nano yapıları Li iyon pillerinde kullanılmaktadır [25].

Geniş bir potansiyel aralıkta çalışabilen, elektrokimyasal olarak inert olan bu kompozitler birçok redoks reaksiyon için iyi elektrokatalitik akviteye sahip olup yüksek

elektriksel iletkenlik ve geniş yüzey alanı sayesinde elektrot malzemesi olarak kullanılabilirler. Redoks reaksiyonlarından kaynaklı kapasitif etkileriyle metaloksitler grafinin elektrokimyasal özelliklerini geliştirmektedirler. Örneğin kobaltoksitin redoks reaksiyonları birbirini takip eden (2.4) ve (2.5)' de gösterilen iki reaksiyondan oluşmaktadır [26].



Her bir reaksiyonda akım-voltaj eğrisi elektron hareketliliğinden dolayı akım yoğunluğundaki sıçramalar nedeniyle genişlediğinden şarjın depolanması kabiliyeti artarak kapasitif alan genişlemektedir. Bu mekanizma karbon esaslı malzemelerde şarjın depolanmasının elektriksel çift tabaka oluşumuyla gerçekleşmesinden farklıdır.

MALZEME, GEREÇ ve YÖNTEM

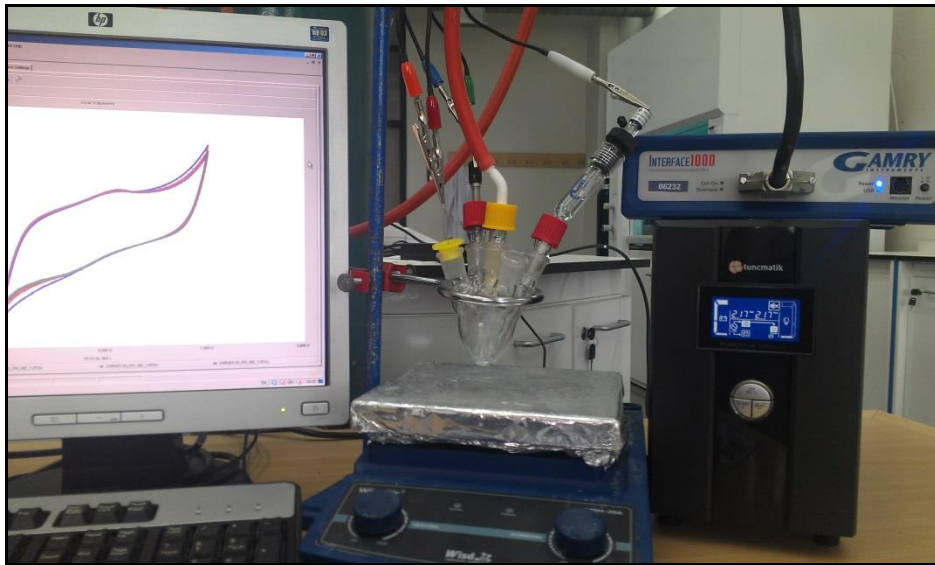
3.1 Sarf Malzemeler

Grafen esaslı malzemelerin üretiminde kullanılan; grafit tozu Alfa Aesar marka doğal grafit tozu biçiminde -325 mesh tane boyutundan küçük olacak şekilde ve 99,8 % saflıkta; sodyum nitrat (NaNO_3) Merck marka ekstra saflıkta kristal yapıda; 95-98 % saflıkta Merck marka derişik sülfürik asit (H_2SO_4) çözeltisi; potasyum permanganat (KMnO_4) Merck marka ekstra saflıkta kristal yapıda; sodyum azid (NaN_3) Sigma Aldrich marka % 99,5 saflıkta; Sigma Aldrich marka ağırlıkça % 30 oranında su içerisindeki hidrojen peroksit(H_2O_2) çözeltisi, % 64-65 konsantrasyonda % 98 saflıkta Sigma Aldrich marka hidrazin monohidrat($\text{NH}_2\text{NH}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$); 18,2 MOhm-cm direnç kalitesinde saf su; Sigma Aldrich marka fosfor pentaoksit (P_2O_5) desikant nem alıcı olarak, Sigma Aldrich marka % 99,8 saflıkta anhidrit metanol(CH_3OH) yıkama işlemlerinde kullanılmıştır. Grafen/metaloksit kompozit malzemelerin üretilmesinde; Merck marka yüksek saflıkta Kobaltnitrat heksahidrat ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$) ve Merck marka analitik saflıkta üre ($\text{CO}(\text{NH}_2)_2$) kullanıldı. Kobalt metalli ftalosiyenin bileşikleri sentezlenmiş halde kullanılmış, sentezi ve karakterizasyonları Ek-A' verilmiştir. Elektroaktif pastanın hazırlanmasında Sigma Aldrich marka ağırlıkça % 60 PTFE içeren sulu çözelti, iletkenlik için MTI marka süperkapasitör elektrotları için üretilmiş olan $2000 \pm 100 \text{ m}^2/\text{g}$ yüzey alanlı en az % 95 saflıktaki içeren aktif karbon kullanıldı.

3.2 Elektrokimyasal Hücre Ekipmanları

Elektrokimya, maddenin elektrik ile etkileşimi sonucu ortaya çıkan kimyasal ve fiziksel değişimleri ile kimyasal enerjinin elektrik enerjisine çevrilmesini inceler.

Elektrokimyasal bir reaksiyon iki veya üç elektrotlu hücrelerde yapılabilir. Elektrokimyasal hücre; elektroaktif bileşen ve elektrolit içeren çözelti ile çalışma elektrotu, karşıt elektrot ve referans elektrot olmak üzere üç ayrı elektrottan oluşan bir sistem olabilir. Potansiyel ölçümü sadece potansiyeldeki farkları ölçtüğünden tek bir elektrotla mutlak potansiyelin ölçümü mümkün değildir bu nedenle iki elektrotlu hücrelerde elektrot potansiyeli ve elektroaktif maddelerin indirgenme ve yükseltgenme potansiyeli belirlenemez. Bu nedenle potansiyel kontrollü elektrokimyasal çalışmalarda genellikle üç elektrotlu sistemler tercih edilir. Elektrokimyasal reaksiyonun türüne bağlı olarak hücre yapısı basit veya karmaşık olabilir. Hücre seçiminde atmosferik oksijenin indirgeyici etkisinden korunmak amacıyla kapalı tip hücreler tercih edilmektedir. Bu çalışmada referans, çalışma ve karşıt elektrodun tek bölme yerleştirildiği kapalı, bölünmemiş hücre kullanılmış ve çözünmüş oksijeni uzaklaştırmak için indirgenme yüksek saflıktaki koruyucu azot gazı ortamında potansiyostat cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir (Şekil 3.1). Referans elektrot olarak kullanılan SCE (Doymuş Kalomel Elektrot) BASi marka olup, karşıt elektrot olarak kullanılan Pt tel ALS marka 0,5 mm. çapında 23 cm. uzunluğunda ve yüksek saflıktadır. Çalışma elektrotu olarak MTI marka % 99,99 saflıkta % 20 gözenekli 80 µm kalınlığındaki nikel köpük kullanılmış olup, bu malzeme süperkapasitör katot elektrot altlığı olarak sıklıkla kullanılmaktadır.

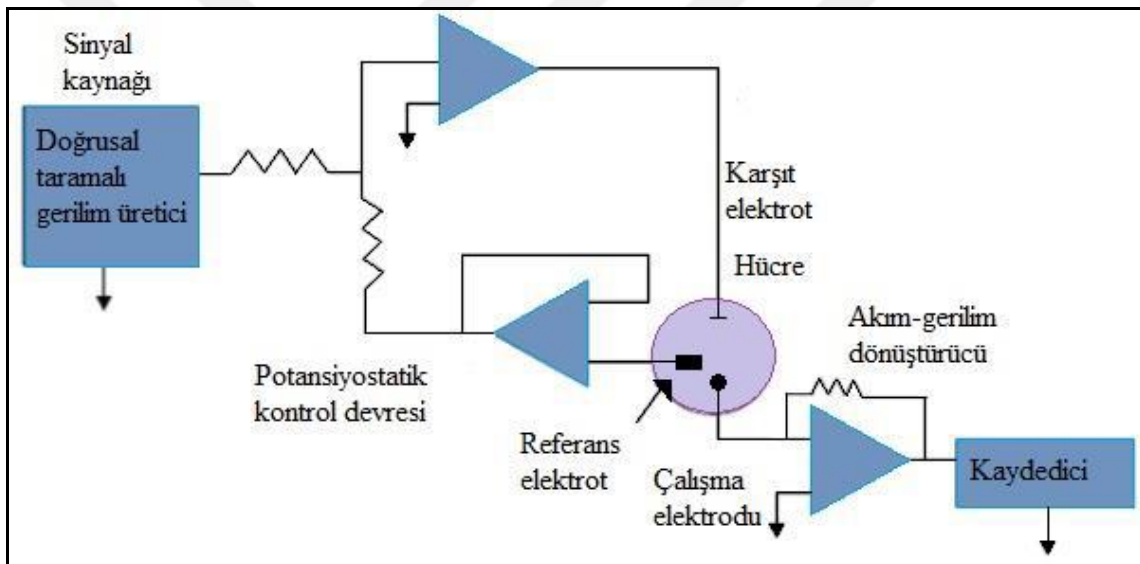


Şekil 3.1 Üç elektrotlu elektrokimyasal hücre ve potansiyostat

Bu çalışmada referans, çalışma ve karşıt elektrodun tek bölmeye yerleştirildiği kapalı, bölünmemiş hücre kullanılmış ve çözünmüş oksijeni uzaklaştırmak için elektrokimyasal indirgenme reaksiyonları yüksek saflıktaki azot gazı ortamında inert atmosfer oluşturularak gerçekleştirilmiştir.

3.2.1 Potansiyostat

Potansiyostat, referans elektrotu karşın çalışma elektrotunun potansiyelini ayarlayan ve özellikle potansiyel kontrollü elektrokimyasal analizler için kullanılan elektronik bir ayardır. Temel bileşenleri voltmetre, çalışma elektrodu, karşıt elektrot ve referans elektrot olan dört ana bölümden oluşan bir potansiyostat şematik olarak gösterilmektedir (Şekil 3.2).



Şekil 3.2 Potansiyostat Şeması

Sinyal kaynağı, doğrusal taramalı gerilim üretici olup, integrasyon devrelerine benzer. Kaynaktan gelen çıkış sinyali bir potansiyostatik devreye beslenir, yani sinyal ilk olarak potansiyel kontrol devresine gelmektedir. Elektrotlar; elektrokimyasal hücre adı verilen elektrolit içerisine temas ederler. Gerilim denetleme işlemi elektrolit içerisine yerleştirilen karşıt elektrot yardımıyla yapılır. Potansiyostatta reosta hareket ettirilerek istenen potansiyel sağlanır. Böylelikle oluşan akım; çalışma elektrodu ile referans elektrot arasındaki potansiyelin bir fonksiyonudur ve kaydedilerek voltamogram elde edilir.

Potansiyostat cihazıyla dönüşümlü voltametri, doğrusal taramalı voltametri, kronoamperometri, kronopotansiyometri vd. teknikler kullanılarak kalitatif ve kantitatif analizler yapılabilir. Bu çalışmada, Gamry marka Interface 1000 model bir potansiyostat ve PHE220 Fiziksel Elektrokimya Teknikleri paketindeki Dönüşümlü Voltametri yazılımı kullanılmıştır.

3.2.2 Elektrotlar

Voltametri deneyleri üç elektrot sisteminde gerçekleştirilmektedir. Üç elektrottan birisi zamanla potansiyeli değiştirilen çalışma elektrotudur. Çalışma elektrodu olarak; civa, platin, altın, palladyum, karbon (grafit, karbon pasta, camı karbon, kalem ucu) gibi elektrotlar yaygın olarak kullanılmaktadır. Elektrot sistemindeki ikinci elektrot; potansiyeli deney süresince sabit kalan referans elektrottur. Referans elektrot genellikle doymuş kalomel elektrot (SCE) veya Ag/AgCl elektrottur. Elektrot sistemindeki üçüncü elektrot ise karşıt elektrottur. Karşıt elektrot olarak genellikle Pt tel kullanılmaktadır.

Elektrokimyasal işlemlerde; değeri bilinen, sabit bir potansiyele sahip ve çalışılan çözeltinin bileşenlerinden bağımsız olan bir elektrot referans elektrot olarak kullanılabilir. Referans elektrot; çalışma elektrodunun potansiyelini ölçer ve herhangi bir reaksiyona girmez. Yükseltgenme ve indirgenme potansiyellerinin tam olarak belirlenebilmesi, çözelti içerisindeki potansiyel kayıplarının önlenmesi ve çözelti direncinin giderilmesi amacıyla referans elektrot kullanılmalıdır. Referans elektrotlar tüm voltametrik ölçümler için gerekli olup potansiyel kontrolü sağlarken potansiyeli küçük akımların bulunmasında sabit ve tekrarlanabilir. Çalışmalarda referans elektrot olarak SCE kullanılmıştır. İdeal bir referans elektrot tersinirdir ve Nernst eşitliğine uyar. Küçük bir akıma maruz kaldıktan sonra orijinal potansiyeline döner. Sıcaklık değişimiyle potansiyelde görülen histerisiz çok küçüktür.

Standart hidrojen referans elektrotu (SHE) bilinen temel referans elektrottur. SHE'nin potansiyeli tüm sıcaklıklarda sıfır volt olarak kabul edilir. SHE önemli olmasına rağmen; elektrot yüzeyinin hazırlanmasında pek kullanışlı değildir. SHE'nin yerini Ag, Hg gibi bir metal ve o metalin az çözündüğü tuzundan yapılan, hazırlanışı ve kullanımı daha kolay referans elektrotlar almıştır. Günümüzde yaygın olarak kullanılan referans elektrotlar;

doygun kalomel elektrot (SCE) ve gümüş-gümüş klorür (Ag/AgCl) elektrotlardır. SCE, Hg_2Cl_2 ve metalik civadan oluşturulmuş bir karışım ve doygun KCl çözeltisinden oluşur. SCE'nin potansiyeli standart hidrojen elektrotuna karşı, $25^\circ C$ ' de $0,244 V$ ' tur.

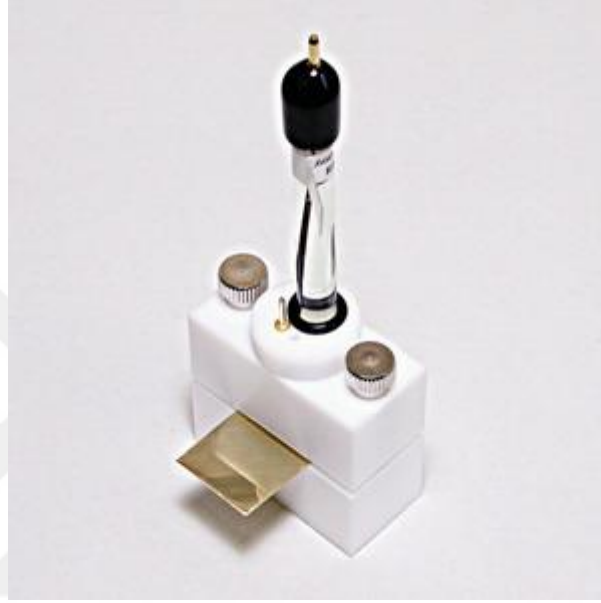
Karşıt elektrodun görevi ise devreyi tamamlamak olup çalışmalarda platin tel karşıt elektrot olarak kullanılmıştır.

Çalışma elektrotları ise üzerinde elektrokimyasal reaksiyonların meydana geldiği elektrottur. Elektrokimyasal deneylerin çoğunda çalışma elektrodu olarak altın, platin gibi soy metaller veya camsı karbon elektrotlar kullanılır. Çalışma elektrodu, elektrokimyasal reaksiyonların gerçekleştiği bir yüzey görevi görür. Çalışma elektrotları civa kökenli, katı, modifiye veya dönen elektrotlar olarak sınıflandırılabilir. Her bir çalışma elektrodunun potansiyel çalışma aralığı farklı olup bu farklı çalışma aralığı; elektrodun türüne, pH'a, elektrolit ve çözücüye bağlıdır. Çalışma elektrotlarının kullanılacağı potansiyel aralık belirlenirken; sulu çözeltilerde pozitif potansiyel, suyun oksijen vererek yükseltgenmesi sonucu oluşan akım ile negatif potansiyel ise suyun hidrojen vererek indirgenmesi sonucu oluşan akım ile sınırlanarak belirlenir. Çalışma potansiyel aralığı, suya göre daha zor indirgenen ya da yükseltgenen çözücülerin, değişik elektrot ve elektrolitlerin kullanılmasıyla genişletilebilir. Ayrıca platin, altın gibi soy metaller ve karbonlu malzemelerin anodik çözünmesi pozitif potansiyelerde olduğundan çalışma elektrot malzemesi olarak kullanılırlar.

Çalışmalarda nikel köpük (Nickel Foam, NF) çalışma elektrot altlığı olarak kullanılmıştır. Nikel köpük bazik sulu elektrolitte çalışan süperkapasitörlerde yüksek elektrokimyasal kararlılık sergileyen iyi bir akım toplayıcıdır. Zaten metal elektrot yüzeylerin ince bir nikel film ile kaplanmasının da korozyon dayanımını arttırdığı belirlenmiştir [27]. Yüksek gözeneklilik ve yüzey/hacim oranı ile iyon taşınımı için difüzyon yollarının kılmasını sağlayan geçirgen bir malzemedir. Elektroaktif malzemeler altlık iskelet üzerinde 3D şeklinde oluşturularak artan gözenek ve yüzey alanı ile üstün elektrokimyasal özelliklere ulaşabilmektedir [28]. Nikel köpükler üretimlerinden 3D olup enerji depolama uygulamalarında anot ve katot elektrotlar için akım toplayıcısı olarak kullanılmaktadır. Yüksek gözenek yoğunluğu (% 50–90), mükemmel iletkenliği ($350 Scm^{-1}$), ısı kararlılığı, ve geniş yüzey alanlarıyla bu uygulamalarda öne çıkmaktadırlar [29]. Nikel köpük malzeme ticari olarak temin edilmiş olup; $80 \mu m$

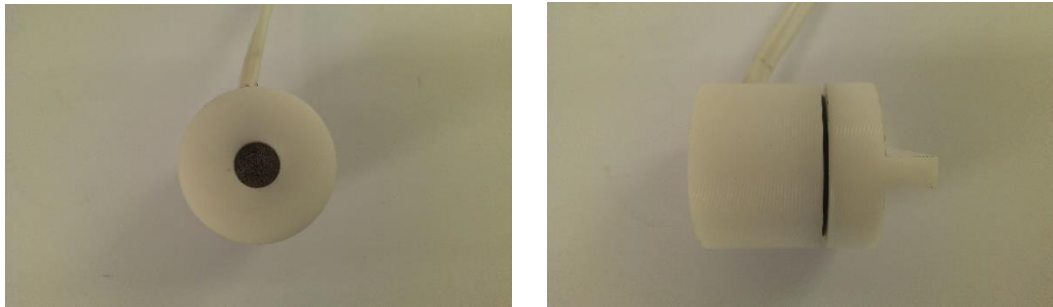
kalınlıkta, % 70-80 gözeneklilik, haddelenme öncesi 346 g/m² yüzey yoğunluğuna sahip ve >% 99,99 saflıkta, mükemmel anti-korozif özellik göstermektedir. Dolayısıyla NF üzerindeki grafen esaslı kaplamalardan beklenti özgül kapasitansın daha da artırılmasıdır.

Hazırlanan dikdörtgen kesitli nikel köpük altlıkların kullanıldığı yassı elektrokimyasal çalışma hücresi Şekil 3. 3' de gösterilmiştir.



Şekil 3.3 Yassı elektrokimyasal çalışma hücresi

Ayrıca hazırlanan dairesel kesitli nikel köpük altlıkların kullanıldığı ve özel tasarım olarak imal ettirilen dairesel kesitli çalışma elektrotu Şekil 3. 4' de görülmektedir. Her iki durumda da çalışma elektrotunun elektrolitle temas eden yüzey alanı 1 cm²' dir. Ayrıca elektroaktif malzemelerin eşit kütlelerde olacak biçimde yaklaşık 3 mg olmasına dikkat edildi.



Şekil 3.4 Dairesel kesitli özel tasarım çalışma elektrotu

3.3 Karakterizasyon Yöntemleri

Sentezlenen grafen esaslı malzemelerin karakterizasyonlarında pH tayini; FT-IR, XRD, Raman, EDX, UV-Vis Spektroskopi teknikleri ve mikroyapı incelemelerinde SEM kullanılmıştır.

rGO malzemelerin reflaks çıkışında su içerisindeki dispersiyonların pH ölçümleri Thermo Fisher Scientific marka Orion Star A211 model pH metre-gerilim ölçer cihazında sıcaklığın 25 °C olması sağlanarak ultrasonik banyo etkisi altında gerçekleştirilmiştir. Agilent marka Ultraviyole-Görünür Bölge Spektrometresi (UV-Vis) cihazında GO ve rGO malzemelerin saf su içerisindeki dispersiyonları analiz edildi. GO ve rGO malzemelerin DSC Analizleri Perkin Elmer marka Pyris 6 model cihazda, N₂ gazı ortamında, oda sıcaklığından 300-400°C sıcaklıklara kadar ve 100 °C/dak ısıtma hızı ile ölçülmüştür. GO ve kobaltoksitli kompozit malzemelerin termal gravimetrik analizleri Perkin Elmer Pyris 1 Marka TGA cihazı kullanılarak N₂ gazı ortamında, oda sıcaklığından 800 °C sıcaklığa kadar 100 °C/dak ısıtma hızı ile ölçülmüştür.

Bruker Optiks marka ATR-FTIR cihazında GO ve rGO malzemelerin 2 cm⁻¹ çözünürlükte 68 taramada IR analizleri gerçekleştirildi. Rigaku's D/MAX-Ultima+/PC X-Işınları Kırınımı (XRD) cihazında Cu K_{alfa} dalgaboyu $\lambda = 0,15406$ nm GO ve rGO malzemelerin kristalografik toz kırınım desenleri analiz edildi. PerkinElmer Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC) cihazında GO ve rGO malzemeler ve TA Instruments marka Termogravimetrik Analiz (TGA)-DSC cihazında GO ve nanokompozitlerin TG-DSC eğrileri alındı. JEM-5410 LV (Jeol. Co. Japan) marka Taramalı Elektron Mikroskopu (SEM) cihazında GO, rGO ve nanokompozit malzemelerin mikrofotografı alındı ve Enerji Dağılım Spektrometresi (EDX) spektrumları ölçüldü. Raman spektroskopisi ile (GO), (rGO) ve (rGO-Co₃O₄) toz malzemelerin Raman spektrumları ölçülmüştür.

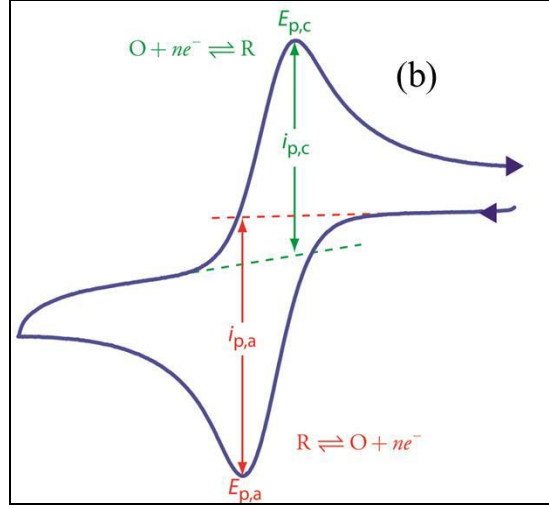
Nikel köpük üzerinde hazırlanan elektrotların Gamry marka Interface 1000 model potansiyostat cihazında çalışma elektrotu olarak kullanılması suretiyle 3 elektrotlu elektrokimyasal hücre oluşturulmuştur. Pt tel karşıt elektrot, SCE referans elektrot olarak kullanılmıştır. CV teknikleri kullanılarak elektrokimyasal indirgeme yapılmış ve akım-voltaj eğrileri ölçülmüştür.

3.3.1 Elektrokimyasal Karakterizasyon

Kapasitans hesaplamaları için fiziksel elektrokimya yöntemlerinden dönüşümlü voltametri tekniği kullanılmıştır. Dönüşümlü olarak gerçekleştirilen voltametri ölçümlerinden elde edilen akım-voltaj eğrilerinin ilgili potansiyel aralığı ve tarama hızına göre integre edilmesiyle Coulomb cinsinden toplam şarj tespit edilerek ilgili eşitlikten kapasitanslar Farad cinsinden hesaplanmıştır. Hesaplanan kapasitans değerinin elektroaktif malzeme kütlesine bölünmesiyle ise geliştirilen malzemelerin özgül kütleli kapasitansları F/g cinsinden ortaya konulmuştur.

3.3.1.1 Voltametri

Nobel ödüllü Jaroslav Heyrovsky tarafından geliştirilen voltametri, bir çalışma elektrotunun polarize olduğu şartlar altında uygulanan potansiyelin bir fonksiyonu olarak akımın ölçülmesiyle ilgili elektroanalitik teknikleri kapsar. Voltametricde elektrokimyasal hücreye değiştirilebilen potansiyel uyarma sinyalleri uygulanır ve üç elektrotlu hücrelerde çalışma elektrotu ile karşıt elektrot arasındaki akımın ölçülmesi sağlanır. Voltametri yöntemi uyarma sinyaline bağlı olarak doğrusal taramalı voltametri, dönüşümlü voltametri, diferansiyel puls voltametricisi ve kare dalga voltametricisi olmak üzere dört grup altında incelenir. Ancak, pratikte yaygın olarak üçgen dalga fonksiyonlu uyarma sinyali uygulanarak sigmoidal (S şeklinde) akım-potansiyel eğrilerinin elde edildiği dönüşümlü voltametri (cyclic voltammetry, CV) tekniği kullanılmaktadır. Dönüşümlü voltametri tekniğinde, çalışma elektrodunun potansiyeli zamanın fonksiyonu olarak, E_1 potansiyelinden E_2 potansiyeline doğru sabit tarama hızında değiştirilir. E_2 potansiyeline erişildikten sonra tarama yönü değiştirilerek aynı tarama hızında, E_2 potansiyelinden E_1 potansiyeline doğru potansiyel taraması yapılır. Bu şekilde tarama istenildiği kadar farklı tarama hızlarında (0,01 mV/s'den 100000 V/s'e kadar) tekrarlanabilir. Gerçekleşen elektrokimyasal reaksiyonlar sonucunda çalışma elektrotunda elde edilen akıma karşı çizdirilen potansiyel grafiğine voltamogram adı verilir. Şekil 3.5' de dönüşümlü bir voltamogram gösterilmiştir.



Şekil 3.5 Dönüşümlü Voltamogram

Genel olarak elektron ve kütle transfer hızları, elektrot-elektrolit arayüzeyinde meydana gelen reaksiyonlar ve reaksiyon kinetikleri gibi unsurlar voltamogramın şeklini belirler. Dönüşümlü bir voltamogram için temsili reaksiyon (3.1)' de verildiği gibidir.



Dönüşümlü bir reaksiyonda ileri yöndeki taramada bir elektroindirgenme meydana gelmişse, tarama tersine çevrildiği zaman oluşan pik indirgenme sırasında oluşan ürünün elektrot yüzeyinde yeniden yükseltgenmesi ile oluşmuştur. Dönüşümlü bir elektrot tepkimesi için anodik pik potansiyeli ($E_{p,a}$) ile katodik pik potansiyeli ($E_{p,c}$) arasında $(0,059/n)$ V değerinde bir gerilim farkı olmalıdır ve bu iki pik potansiyelinin orta noktası, incelenen redoks çiftinin teorik potansiyeline eşittir. Yarı-dalga potansiyeli ($E_{1/2}$) formal potansiyele eşittir. Ayrıca katodik ve anodik pik potansiyelinin orta noktası formal potansiyele karşılık gelir:

$$E_{1/2} = E^{\circ} = (E_{p,c} + E_{p,a})/2 \quad (3.2)$$

Katodik ve anodik pik potansiyelleri arasındaki fark:

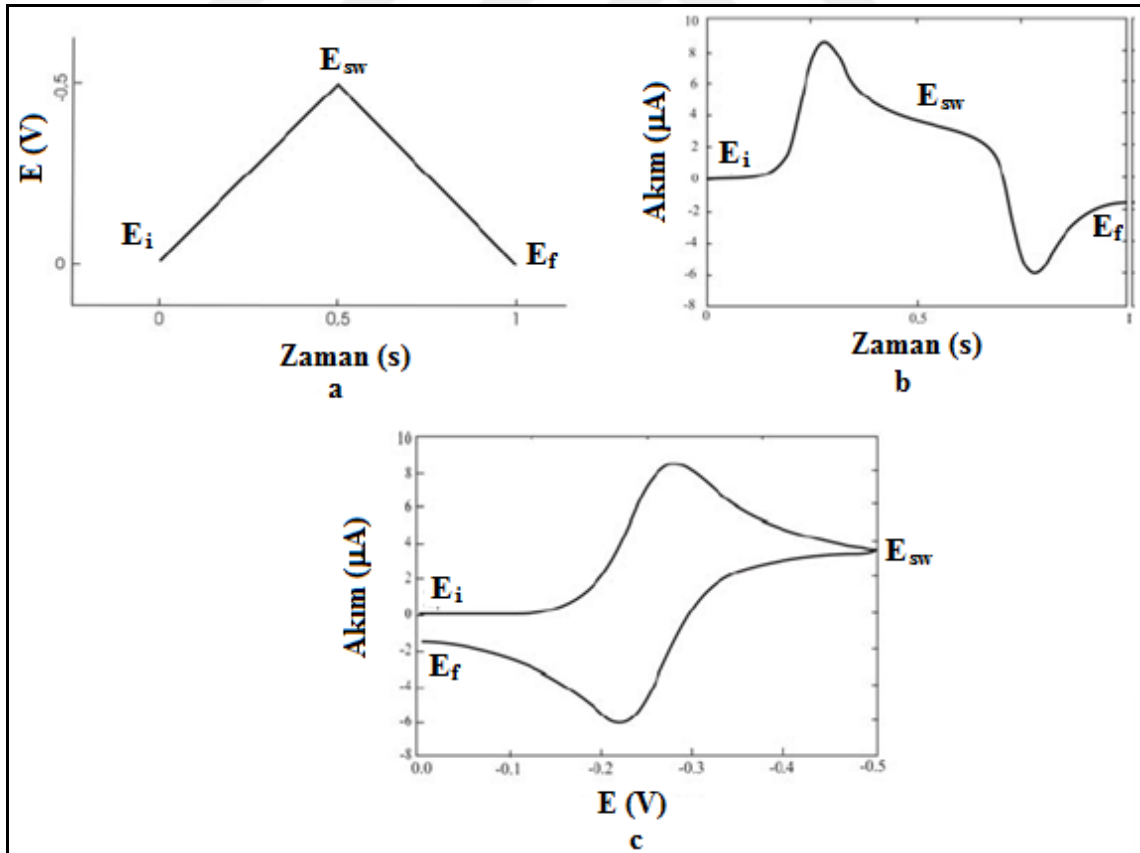
$$\Delta E_p = |E_{p,c} - E_{p,a}| = 2,218 RT/nF \text{ veya } \Delta E_p = (59,2/n) \text{ mV}, (25^{\circ}\text{C}) \quad (3.3)$$

eşitlikleri ile ifade edilir. Bu değer 57 mV ile 59 mV aralığında verilmektedir. Pratikte, bazı etkilerden dolayı (çözelti direnci, matematiksel düzenleme vd.) bu değer 60 mV ile 70 mV civarında olabilmektedir.

ileri yöndeki tarama sırasında oluşan ürün kararlı ise anodik pik akımı (I_{p_a}) ile katodik pik akımı (I_{p_c}) eşit olur. Dönüşümlü bir voltamogram için anodik pik akımının katodik pik akımına oranı yaklaşık olarak bir ($I_{p_a}/I_{p_c}=1$) olup, tarama hızının artırıldığı durumlarda bile değişmemektedir.

Dönüşümlü reaksiyonlarda en önemli parametrelerden bir tanesi de anodik ve katodik pik potansiyellerinin tarama hızından bağımsız olmasıdır. Yani, tarama hızının artışıyla yarı-dalga potansiyelinde herhangi bir değişiklik meydana gelmez.

Dönüşümlü voltamogram incelenmesiyle bir maddenin kaç adımda yükseltgenip indirgeniği, incelenen elektrot tepkimesinin tersinir olup olmadığı, elektrot tepkimesiyle beraber giden yan kimyasal reaksiyon olup olmadığı, elektrot yüzeyine adsorpsiyon olup olmadığı anlaşılabilir. Şekil 3.6' da dönüşümlü voltametrde elektroda uygulanan gerilim programı ile elde edilen dönüşümlü voltamogram eğrileri a) üçgen dalga uyarma sinyali sonucu elde edilen potansiyel-zaman değişimi, b) akım-zaman değişimi, c) akım-potansiyel değişimi şeklinde gösterilmiştir.



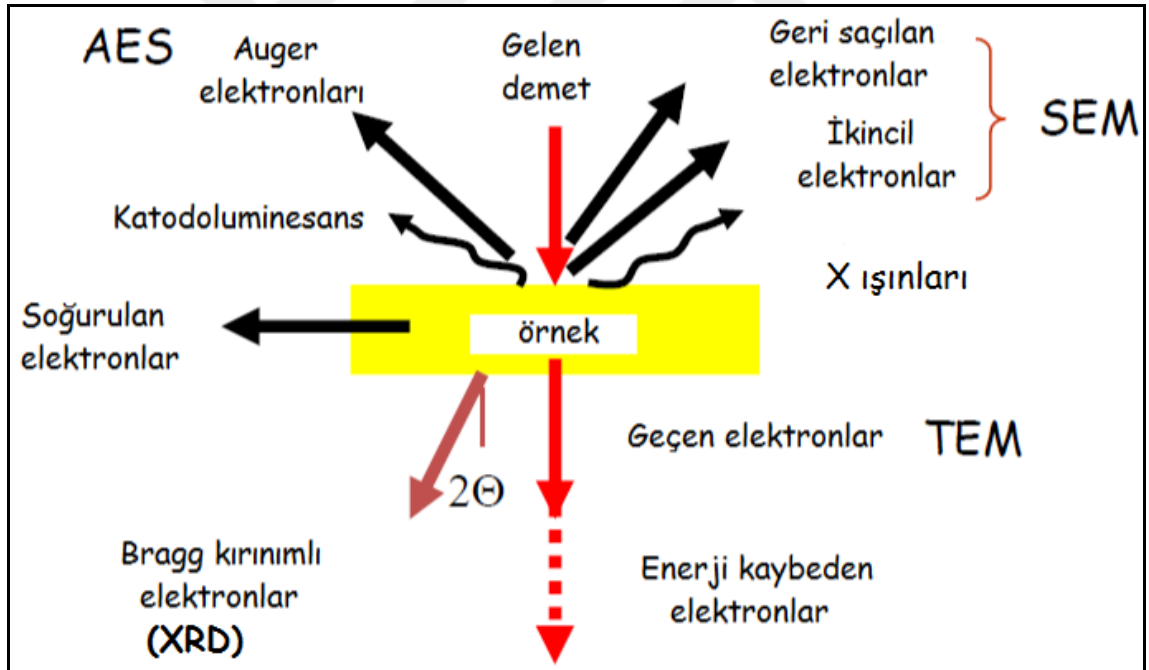
Şekil 3.6 Dönüşümlü Voltametri eğrileri

3.3.2 Morfolojik Karakterizasyon Yöntemleri

Üretilen grafen esaslı malzemelerin Taramalı Elektron Mikroskopunda SE (Secondary Electrons, İkincil Elektronlar) dedektörleri kullanılarak farklı büyütmelerde yüzey görüntüleri alınmıştır. Bu görüntülerden EDX sonuçları başta olmak üzere diğer spektroskopik karakterizasyonlar ile birlikte değerlendirilerek malzeme yapısına yönelik değerlendirme ve sonuçlara ulaşılmasında faydalanılmıştır.

3.3.2.1 Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)

Katı bir örnek düşük enerjili X-ışınları ile bombardıman edildiğinde çok sayıda değişik elektron oluşur. Bütün bu elektron ve ilgili mekanizmaların çözümlenmesi ile elde edilecek sonuçlar farklı mikroskopi ve spektroskopi tekniklerinde kullanılabilir. Şekil 3.7' de oluşan bu elektronlar ve bunların kullanıldığı karakterizasyon teknikleri verilmiştir.

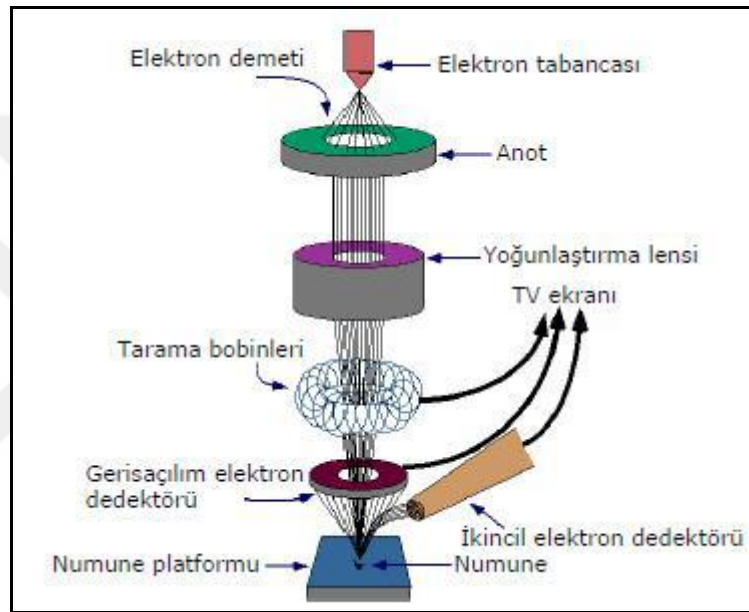


Şekil 3.7 Elektron demeti-numune etkileşimiyle karakterizasyon teknikleri

Buna göre taramalı elektron mikroskopunda (SEM); çekirdeğin elektromanyetik alanı tarafından yavaşlatılarak yönleri değiştirilip 180° lik açı ile geldikleri yönde numuneden geri saçılan elektronlar (Back Scattered Electrons, BSE) ve enerjileri 2-10 eV arasında olan ikincil elektronlar (Secondary Electrons, SE) kullanılmaktadır. Grafen esaslı

malzemelerin SEM görüntülerinde SE dedektörde toplanan elektronlardan alınan sinyallerden faydalanılmıştır.

BSE; yüzey topografisine, numuneyi oluşturan atomların numarasına ve dedektör-
numune açısına bağlıdır. SE; elektron demeti ile iletkenlik veya değerlik bandında
bulunan elektronların etkileşimi sonucunda oluşurak SEM’de kullanılan temel sinyali
sağlarlar. Numunelerin topografik yapısının çok yüksek büyütme oranlarında yüksek
çözünürlük ile incelenebilmesini sağlayan SEM cihazı; optik kolon, numune hücresi ve
görüntüleme sistemi olmak üzere üç temel kısımdan oluşur (Şekil 3.8).



Şekil 3.8 Şematik Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)

Optik kolon kısmında; elektron demetini sağlayan elektron tabancası, elektronları
numuneye doğru hızlandıran yüksek gerilimin uygulandığı anot plakası, ince elektron
demeti elde etmek için kondenser mercekler, demeti numune üzerinde odaklamak için
objektif mercek, bu merceğe bağlı farklı çapta apartürler ve elektron demetinin
numune yüzeyini taramasında kullanılan tarama bobinleri yer almaktadır. Elektron
demetinin numune yüzeyinden girişimi sonucunda oluşan farklı elektronları ve ışınları
toplayan dedektörler, bunların sinyal çoğaltıcıları ve numune yüzeyinde elektron
demetini görüntü ekranıyla senkronize tarayan manyetik bobinler ise görüntü
sisteminde bulunmaktadır.

Mercekler elektron demetini elektromanyetik alan yardımıyla incelterek numune yüzeyine odaklar. Tüm optik kolon ve numune 10^{-4} Pa civarı bir vakumda olmalıdır ki basınç elektron tabancasının çalışmasını engellemeyecek kadar düşük olmalıdır.

SEM'de yüksek voltaj ile hızlandırılmış elektronlar numune üzerine odaklanır ve elektron demetinin numune yüzeyini taraması sırasında elektronlar ile numune atomları arasında oluşan çeşitli girişimler sonucunda saçılan elektronlar uygun detektörler ile toplanır. Daha sonra bunlar sinyal güçlendiricilerden geçirilerek bir katot ışın tüpünün ekranına aktarılır ve görüntü elde edilir.

Taramalı Elektron Mikroskopunda; tungsten tel, LaB₆ kristali gibi ısıtıldığında elektron yayan geleneksel katı termoiyonik elektron kaynakları ya da Alan Emisyonlu Tabanca (Field Emission Gun, FEG) kullanılabilir. Termoiyonik elektron kaynaklarına kıyasla FEG yüksek akım yoğunluğu sağlamaktadır. Grafen esaslı malzemelerin SEM görüntüleri FEG ile alınmıştır.

Taramalı elektron mikroskobu; metal, seramik, kompozit veya polimerden mamul, kaplama ya da ince film malzemelerin yüzey ve kesit görüntülerinin incelenmesinde; toz numunelerin parçacık boyut ve şekillerinin karakterize edilmesinde kullanılmaktadır. Ayrıca mikroskop üzerine monte edilmiş olan EDAX dedektörü ile hem toz hem de ince film üzerinden hassas bir şekilde nokta, alan, çizgi, haritala biçimlerinde atomik ve kütleli elementel analiz yapılabilmektedir. Bu teknik Elementel Dağılımlı X-Işınları Spektroskopisi (Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy, EDX) olarak adlandırılmaktadır.

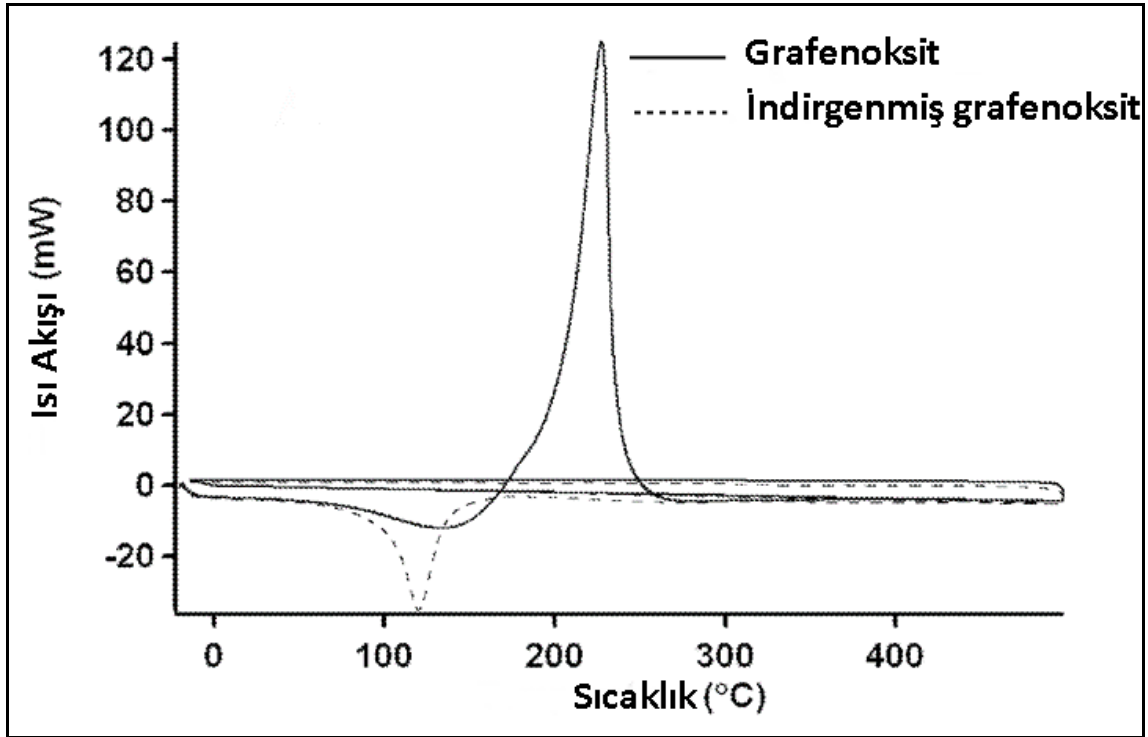
3.3.3 Termal Analiz Yöntemleri

Diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) yaygın kullanılan bir termo analitik tekniktir. Grafenoksit, indirgenmiş grafenoksit ve indirgenmiş grafenoksit/metaloksit kompozit malzemeler DSC ve TGA ile karakterize edilmiştir. Isı akışı ve kütledeki değişimler takip edilmiştir.

3.3.3.1 Diferansiyel Taramalı Kalorimetre ve Termogravimetrik Analiz (DSC ve TGA)

DSC analizi referansın ve örneğin sıcaklıklarını yükseltmek için gereken ısı miktarları farklarının sıcaklığın fonksiyonu olarak ölçülmesi esasına dayanır. Analiz için birkaç

miligram örnek yeterlidir. Genellikle DSC yöntemi ile oluşturulan grafikte zamanla ısı doğrusal olarak artmaktadır. DCS analiz yöntemi kullanarak malzemenin cam geçiş sıcaklığı (T_g), faz değişimi (erime, kristalleşme), erime ısı gibi birçok özelliklerini belirlemek mümkündür[30]. Termogravimetrik Analiz (TGA) numune kütlesinin değişim miktarının veya kütlenin türevi olarak hızının zaman veya sıcaklığa karşı fonksiyonunu ölçer. İnert ortamlardaki (helyum, azot) ölçümler esnasında sıcaklık arttıkça ağırlığın değişimi kaydedilir. Kütle kaybı genellikle uçucu madde içeren termal olaylarda gerçekleşmektedir. Örnek olarak yanma gibi kimyasal reaksiyonlar kütle kayıplarına neden olur. Termogravimetrik analiz sayesinde analiz edilen malzemenin bozunma sıcaklığını belirlemek mümkündür. Şekil 3.9’ da GO ve rGO için DSC eğrileri verilmiştir.



Şekil 3.9 GO ve rGO için DSC eğrileri [33].

DSC eğrileri incelendiğinde 230 °C’ de ekzotermik görülen pikin H_2O buharı açığa çıkması esnasında oksijen içerikli fonksiyonel grupların ortadan kalkması nedeniyle oluştuğu ve bu grupların özellikle iki boyutlu düzlemsel yapıya yanlardan bağlanan epoksi ve hidroksil grupları olduğu belirtilmiştir. 200 °C ile 300 °C aralığında ise kükürt içerikli organosülfat grupların büyük ölçüde yapıdan ayrılmasıyla SO_2 açığa çıkan ekzotermik reaksiyonlar nedeniyle ısı akışı artmaktadır. Bu durum azalarak sürmekle

500 ° C itibariyle mevcudiyetini kaybetmektedir. 700 °C ile 800 °C arasında ise inorganik sülfatların pirolizi söz konusu olmaktadır.

Hidrazin hidrat ile indirgenmiş grafenoksitte ise endotermik pik 118° C görülürken bunun yüzeyde absorblanan suyun uzaklaşması nedeniyle olduğu belirtilmiş ve hidrazinin oksijen grupları üzerindeki indirgeyici etkisi kaynaklı olduğu açıklanmıştır.

3.3.4 Spektroskopik Karakterizasyon Yöntemleri

Grafen esaslı malzemelerde UV-vis, FT-IR, XRD ve Raman Spektroskopi teknikleri sıklıkla kullanılmaktadır. UV-Vis spektroskopi ile dispersiyonları üzerinden GO ve rGO karakterizasyonları karşılaştırmalı yapılabilmektedir. FT-IR spektroskopi tekniği ile grafen esaslı malzemeler toz halleri üzerinden karşılaştırılabilmekte ve grafendeki sp² hibritleşmiş karbon atomların moleküler düzeydeki bağları tanımlanabilmektedir. XRD spektroskopi ile tabakalararası mesafe ve tabaka sayısı hesaplatılabilmektedir. Raman Spektroskopisinden elde edilen G, D, 2D bantlarının şiddetlerinden grafen oluşumu netleştirilmektedir.

3.3.4.1 Ultraviyole-Görünür Bölge Spektroskopisi (UV-Vis)

Moleküler absorpsiyon spektroskopisi, elektromanyetik radyasyonun 160-780 nm dalga boyları arasındaki ışığın "b" ışın yoluna sahip bir hücredeki çözeltinin geçirgenliğinin (Transmittance) veya absorpsiyonunun (Absorbance) ölçümüne dayanır. Bu absorpsiyon daha çok moleküllerdeki bağ elektronlarının uyarılmasından kaynaklanır ve bunun sonucu olarak moleküler absorpsiyon spektroskopisi, bir moleküldeki fonksiyonel grupların tanımlanmasında ve aynı zamanda fonksiyonel grupları taşıyan bileşiklerin sayısal tayininde kullanılır.

UV-görünür bölge spektroskopisi çok sayıda organik ve inorganik bileşiğin analizinde kullanılmaktadır. Absorpsiyon, elektromanyetik radyasyonun katı, sıvı veya gaz ortamdan geçerken, bazı frekanslarının ortam tarafından seçici olarak tutulması olup Lambert-Beer kanunu ile açıklanmaktadır. Eşitlik (3.4)' de verilen Lambert-Beer kanununa göre;

$$A = -\log T = \log (P_0/p) = \epsilon bc \quad (3.4)$$

A; Absorbans, T; geçirgenlik, P_0 ; gelen ışının gücü, P; çıkan ışının gücü, ϵ ; molar absorbtivite katsayısı ($L \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$), b; ışının madde içinde aldığı yol uzunluğu (cm) ve c; numune konsantrasyonu (mol L^{-1}) olup UV ve görünür bölgede meydana gelen absorpsiyonlar genellikle olarak bağ elektronlarının uyarılmasından kaynaklanır. Radyasyonu absorblayan türler bir üst enerji seviyelerine uyarılır.

UV ve görünür absorpsiyon spektroskopisinde molar absorbtiviteler 0 ile $1,0 \times 10^5$ aralığında değişmektedir. Herhangi bir pikin ϵ değerinin büyüklüğü, taneciklerin yakalama kesiti ve bir enerji absorpsiyon geçişi olasılığına dayanır. ϵ ve bu parametreler arasındaki bağıntı (3.5)' de verilmiştir.

$$\epsilon = 8,7 \times 10^{19} \text{ PA} \quad (3.5)$$

P; elektronik geçiş olasılığını, A; kesit hedef alanını (cm^2) gösterir. Geçiş olasılığı değeri ise sıfırdan bire kadar değişir. Kuantum mekaniğinin izin verdiği geçişlerde P değeri 0,1 ile 1 arasında olup kuvvetli absorpsiyon bandları elde edilir. Molar absorbtiviteleri 10^{-15} 'den küçük olan pikler ise düşük şiddetli pikler olarak sınıflandırılırlar ve oluşum olasılıkları 0,01'den daha küçük olan yasaklanmış geçişlerden meydana gelir. UV ve görünür ışının atomik veya moleküler tanecikler olan M maddesi tarafından absorblanması iki aşamalı bir işlem olarak düşünülebilir; birinci aşamada M maddesi hu enerjisi olarak (3.6)' daki gibi M^* haline uyarılır.



Uyarılmış durum çok kısa sürer (10^{-8} - 10^{-9} saniye) ve herhangi bir geri dönüş olayı (relaksasyon) ile son bulur. Uyarılmış halden geri dönüş, absorpsiyon olayının ikinci aşaması olup en çok karşılaşılanı da uyarılma enerjisinin (3.7)' deki gibi ısıya dönüşümü şeklindedir.



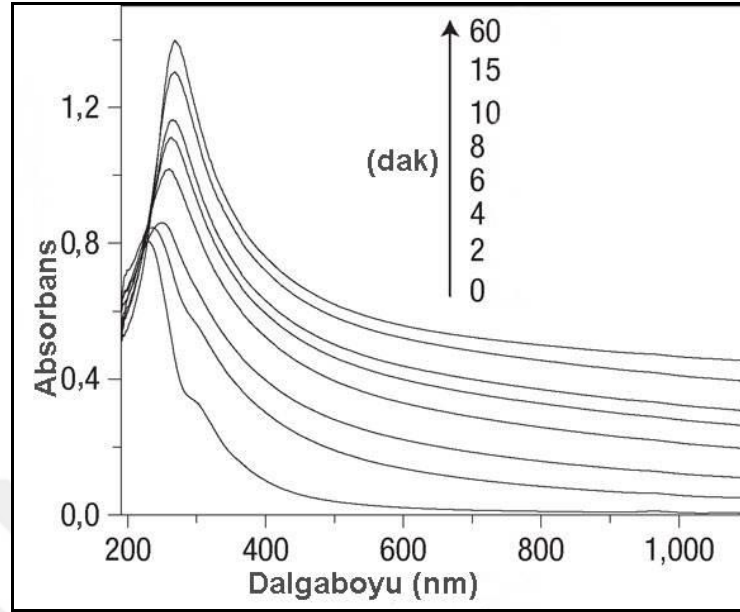
Geri dönüş, M^* 'in yeni taneciklere parçalanması şeklinde de olabilir; bu tür işlemler "fotokimyasal reaksiyonlar" olarak tanımlanır veya geri dönüş, ışının floresans veya fosforesans şeklinde de oluşabilir. M^* 'in uyarılmış durumunun çok kısa sürmesi, herhangi bir andaki konsantrasyonunun ihmal edilebilir düzeyde olmasına neden olur. Hatta açığa çıkan ısı enerjisini ölçmek bile mümkün olmayabilir. Bu nedenle

fotokimyasal parçalanmanın olduğu haller dışında kalan absorpsiyon ölçümlerinde absorblayan sistemde hemen hemen hiç bir bozulma gerçekleşmez.

UV veya görünür ışının absorpsiyonu, çoğunlukla bağlı elektronların uyarılmasıyla sonuçlanır; bunun sonucu olarak da, test edilen maddede bulunan bağların tipleri ile ilişkili dalga boylarında absorpsiyon pikleri elde edilir. Absorpsiyon spektroskopisi bu nedenle bir moleküldeki fonksiyonel grupların tayininde ayrıca tipik absorpsiyon bantları veren bileşiklerin miktarsal analizlerinde de uygulanabilir. Her bir molekül için absorpsiyon piklerinin dalga boyları (enerjileri) farklıdır ve bu yüzden uyarılma dalga boyları incelenen türlerdeki bağların tipleriyle ilişkilendirilebilir. Uyarılmış hal süreleri kısa olup (10^{-15} - 10^{-13} s) çeşitli ışımali ve ışımaz durumlara ile absorblanan enerjiler dışarı verilir. Moleküller absorpsiyon ölçümleri için kullanılan çift ışın yollu spektrofotometre bir dış radyasyon kaynağı (tungsten, hidrojen, döteryum veya ksenon lamba) ve ondan bağımsız bir numune kısmı (sıvılar için küvet içindeki sıvı çözelti, katılar için optikçe geçirgen elektrot üzerine adsorblanmış katı materyal) vardır. Bazı cihazlarda ışın, dalga boyu seçiciden geçtikten sonra numuneye ulaşırken bazılarında ise, önce numuneden geçen ışın daha sonra dalga boyu seçiciye ulaşır. Numune ve dalga boyu seçiciden geçen ışın fotoelektrik transduser (foton çoğaltıcı tüp veya fotodiyot serileri) vasıtasıyla tespit edildikten sonra, sinyal işlemci vasıtasıyla anlaşılır hale dönüştürülür.

Şekil 3.10' da hidrazinle redüklenen GO' lardan elde edilen grafen dispersiyonların saf su içerisinde UV-Vis bölgedeki absorpsiyon spektrumları görülmektedir. UV-vis spektrumları incelendiğinde = dakika reaksiyon süresi için yani GO' ya ait 230 nm ve 310 nm civarında iki farklı spektruma ait karakteristik pikler rahatlıkla görülmektedir. 230 nm de görülen karakteristik π - π^* dönüşümüne ait plazmon pikidir ve aromatik C-C bağları ile ilişkilendirilmektedir. ~310 nm de görülen n- π^* dönüşüme ait plazmon piktir ve C=O bağları ile ilişkilendirilmektedir [32]. Bu piklerin şiddetleri ve pozisyonları farklı oksidasyon koşullarıyla ilişkilendirilmiştir. π - π^* dönüşüme ait plazmon pik iki etkiye bağlı olup; bunlardan biri nanometre mertebesindeki sp^2 dizilimlerine diğeri ise C=C, C=O ve C-O bağları gibi kromoforlardan kaynaklanmaktadır [33]. Farklı oksidasyon koşullarında tüm sp^2 dizilimleri tek bir fenil halkası olarak kabul edildiğinde GO daki spektral değişiklikler kromofor kümelerin etkisine bağlanabilir. Dolayısıyla farklı $KMnO_4$

miktarına bağı olarak 226-232 nm aralığında değişik Őidetlerde pikler elde edilmiş olup, kütlece $KMnO_4$ /grafit oranı 4,5' dan 1,0' e kadar çalıŐılmıŐtır [34].



Şekil 3.10 GO ve rGO dispersiyonların UV-Vis absorbanları

3.3.4.2 Fourier Dönüşümlü Kızıl Ötesi Spektroskopisi (FT-IR)

Önemli spektroskopik tekniklerden biri de Fourier dönüşümlü kızıl ötesi (FT-IR) spektroskopidir. Elektromanyetik spektrumun infrared bölgesi, ışının 12800 cm^{-1} ile 10 cm^{-1} dalga sayılı veya 0,78 nm ile 1000 nm dalga boylu kısmını kapsamaktadır. Infrared spektrumlar yakın, orta ve uzak infrared ışınlar olmak üzere üç bölgeye ayrılır. Moleküllerdeki fonksiyonel grupların, IR ışınları soğurmasıyla titreşim ve dönme enerji seviyelerine uyarılmalarının ölçümüne dayanır. Bu hareketler nedeniyle dipol momentinde net bir değişim meydana gelen grupların IR spektrumları ölçülebilirken IR' ye duyarlı her molekülün spektrumu ölçülemeyebilir. Yüzeyde elde edilen ince filmin hatta çok tabakalı yüzeylerin IR spektrumları ölçülememesinin nedeni yüzeye yansıtılan IR ışınların çok ince tabakadaki fonksiyonel gruplarla etkileŐtięi halde bu titreşim enerjilerinin tespit edilmesinin zorluğudur. Polimer kaplı yüzeylerin birçoğunda yüzey IR spektrumu açı ayarlamalı FTIR sistemleriyle belirlenebilmektedir. Ancak daha ince filmlerin IR spektrumlarını ölçmek bu Şekilde de mümkün olmamaktadır. Bu tür yüzeylerin IR spektrumlarını ölçebilmek için geliştirilen yeni sistemler olan Yansıtımlı Absorpsiyon Infrared Spektroskopisi (RAIRS) ve Yansıması Azaltılmış (Attenuated Total Reflection, ATR) sistemi ile oldukça ince filmlerin IR spektrumları alınabilir hale

gelmiştir. ATR sistemlerinde yüzeye gönderilen IR ışınların yüzey ile birçok defa temas ettirilmesi sağlanarak, spektrumlar daha şiddetli alınabilmektedir.

Bir molekülün IR ışınlarını soğurabilmesi için öncelikle titreşim veya dönme hareketleri nedeniyle molekülün dipol momentinde net bir değişim meydana gelmelidir. Böylelikle ışının değişen elektrik alanı ile molekül etkileşebilir ve moleküldeki hareketlerin genliğinde bir değişim meydana gelir. O₂, N₂, Cl₂ gibi tek tip atomlu moleküllerde dönme veya titreşim hareketleri sırasında, dipol momentte net bir değişim olmaz; bu nedenle böyle bileşikler kızılötesi bölgede soğurma göstermeyerek tespit edilemezler.

Bir molekülde bulunan atomlardan herhangi birinin diğerlerine göre durumu sabit olmayıp çok sayıda ve değişik tipteki titreşimler nedeniyle sürekli bir dalgalanma halindedir. Bir, iki veya üç atomlu bir moleküldeki titreşimlerin türü ve sayısını hesaplamak, bunların absorblanan enerjiyle ilişkilerini çıkarmak oldukça kolaydır. Çok atomlu moleküllerde ise; çok sayıda titreşim merkezi bulunduğu ve bazı merkezler arasında çeşitli etkileşimler de olduğundan bu hesaplamalar zordur. Hesaplamalarda tüm etkilerin dikkate alınması gerekmektedir.

Titreşimler iki temel sınıfta toplanabilir:

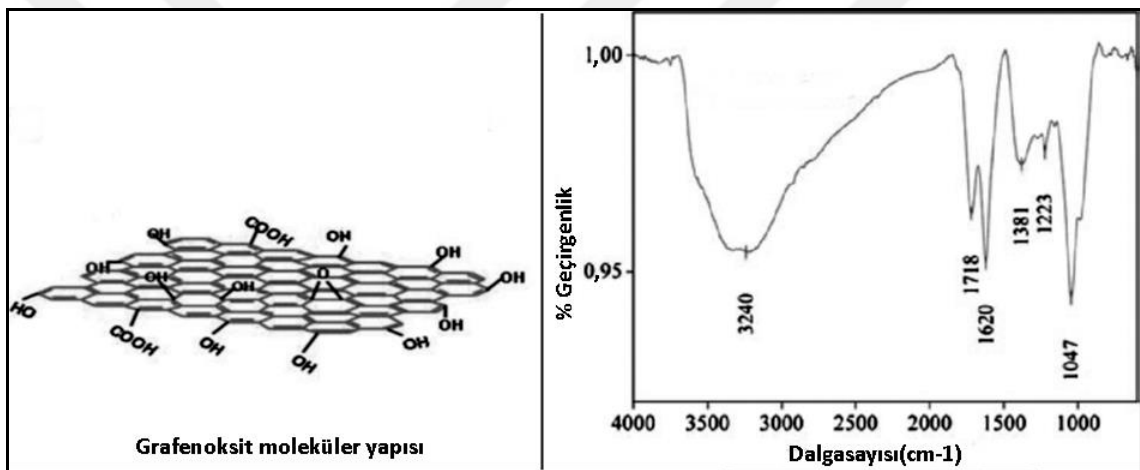
1. Gerilme (stretching) titreşimleri: İki atom arasındaki uzaklığın atomların bağ eksenine boyunca sürekli olarak değişmesiyle ilişkilidir. Asimetrik ve simetrik gerilme olmak üzere iki tip titreşim mevcuttur.
2. Eğilme (bending) titreşimleri: İki bağ arasındaki açının değişmesi ile tanımlanır ve kesilme (scissoring), bükülme (rocking), sallanma (wagging), burulma (twisting) olmak üzere dört tipi mevcuttur.

IR absorpsiyon cihazlarının en çok kullanılan çeşidi interferometrik çoklu cihazlar olarak bilinen Fourier dönüşümü sistemiyle çalışır. Fransız matematikçisi Sean Fourier'in (1786-1830) geliştirdiği bir matematiksel işleme göre bir dalga hareketi; sinüs veya kosinüslü ifadelerin toplamı ile tanımlanabilir. Fourier dönüşümleri modern bilgisayarlar ile kolaylıkla çözülebilen işlemler haline getirilmiştir. Çoklu cihazların çoğunda sinyal çözme işlemi Fourier dönüşüme dayandığından Fourier Transform cihazlar denir. Fourier transform cihazlar optik spektroskopi dışında Nükleer manyetik

rezonans (NMR), kütle ve mikrodalga spektroskopileri ile bazı elektroanalitik ölçmeler için de kullanılmaktadır.

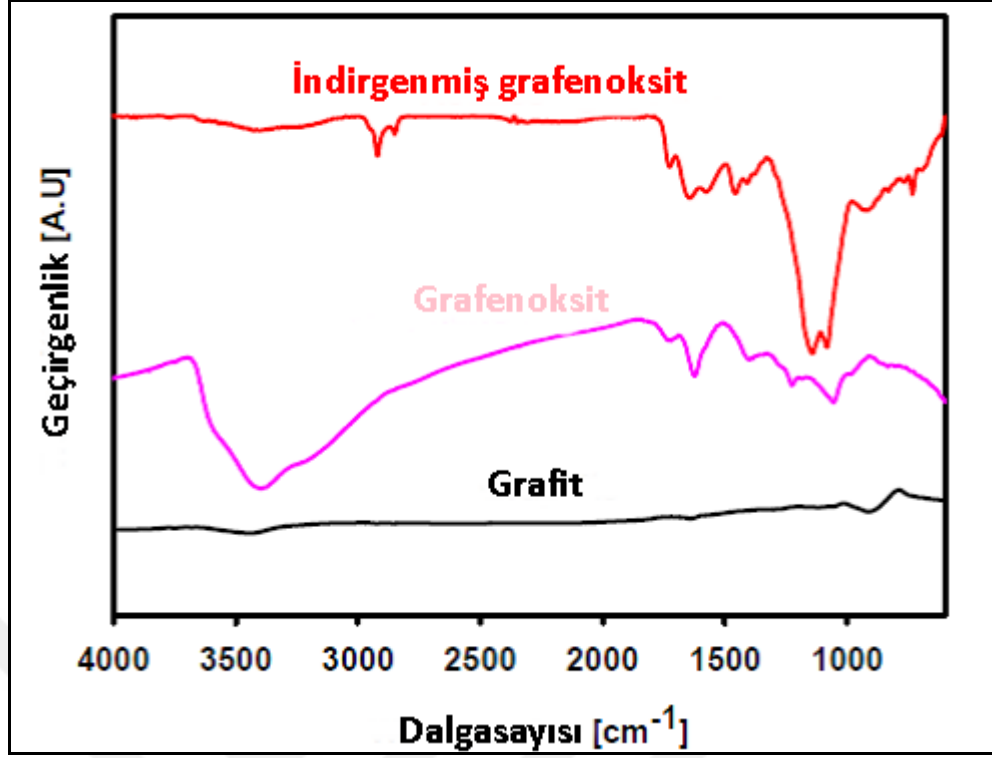
Fourier transform spektroskopi ilk olarak 1950'li yılların başında uzak yıldızların infrared ışınları üzerindeki çalışmaları yapan astronomlar tarafından araştırılmıştır. Bu kaynaklardan alınan çok zayıf sinyallerin çevresel gürültülerden ayrılması sadece Fourier tekniği ile sağlanmıştır. Fourier dönüşümlü infrared spektroskopinin ilk kimyasal uygulamaları ise on yıl kadar sonra uzak infrared bölgede yapılmıştır. 1960'lı yılların sonunda uzak infrared ($10-400\text{ cm}^{-1}$) ve orta-infrared bölgelerde çalışabilen cihazlar üretilmiştir [35].

Şekil 3.11' de grafenoksite ait moleküler yapı ve FT-IR spektrumları verilmiştir



Şekil 3.11 GO moleküler yapısı ve FT-IR spektrumları [36].

Grafenoksitte farklı tipteki oksijen içerikli fonksiyonel grupların varlığı nedeniyle belirgin pikler 3400 cm^{-1} ve 1400 cm^{-1} (O-H gruplarının gerilme titreşimleri ve deformasyonu kaynaklı); 1720 cm^{-1} de (C=O gerilme titreşimlerinden kaynaklı), $1680-1620\text{ cm}^{-1}$ de (Alkenyl, C=C oksitlenmemiş grafit bölgeden kaynaklı iskelet titreşimleri) 1220 cm^{-1} de (C-OH gerilme titreşimleri) ve 1060 cm^{-1} 'de (Alkoxy, C-O gerilme titreşimleri)dir [37]. Şekil 3.12' de ise indirgenmiş grafenoksite ait FT-IR spektrumlarındanın geçirgenlik şiddetlerinden elde edilen eğri görülmektedir.



Şekil 3.12 Grafite, GO ve rGO FT-IR spektrumları [38].

İndirgenmiş grafenoksitte oksijensizleşmeden dolayı 3400 cm^{-1} deki O-H gerilme titreşimlerinin görüldüğü FT-IR pikinin varlığı önemli düzeyde azalmaktadır. Buna rağmen C=O varlığından kaynaklı gerilme titreşimleri 1720 cm^{-1} de hala görülmektedir ve hidrazin ile redüksiyondan sonra halen varlığını devam ettiren karboksil gruplar nedeniyle 1060 cm^{-1} deki gerilme titreşimlere ait pik daha derinleşebilir [38].

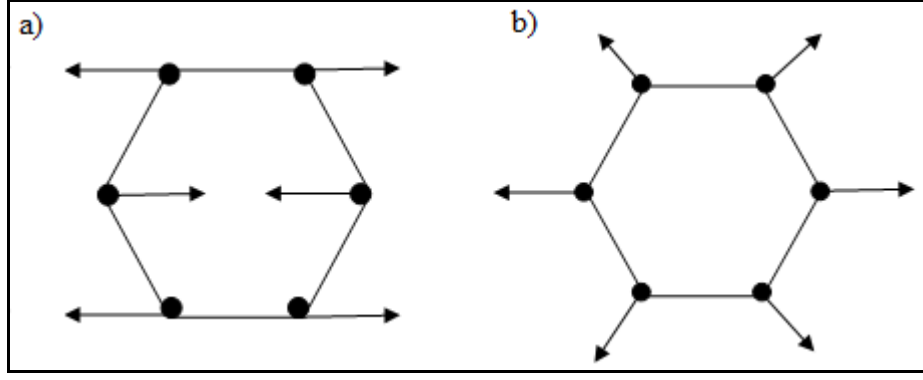
3.3.4.3 Raman Spektroskopisi

1928 yılında Hintli bilim adamı C.V.Raman tarafından temelleri atılan Raman spektroskopisi tekniği 1931' de Nobel Fizik ödülüne layık görülmüştür. Moleküllerin şiddetli bir monokromatik ışın demetiyle etkileşmesi sırasında ışık absorpsiyonu gerçekleşmiyorsa ışık saçılması meydana gelir. Saçılan ışığın büyük kısmının enerjisinin madde ile etkileşen ışığın enerjisine eşit olduğu elastik saçılma olayına Rayleigh saçılması denir. Saçılan ışığın çok az bir kısmının molekül ile etkileşmeye giren ışığın enerjisinden daha farklı enerjilerle saçıldığı elastik olmayan saçılma olayına ise Raman saçılması denilir. Rayleigh saçılmalarında Raman saçılmalarına göre 10^4 - 10^5 kez daha şiddetli ışık saçılması olur. Ramanda saçılan ışığın enerjisinde molekül ile etkileşen ışığına göre oluşan fazlalık veya azlık, ışıkla etkileşen molekülün titreşim enerjisi

düzeyleleri arasındaki enerji farkları kadardır. Raman saçılmasının spektroskopik incelenmesi ile de moleküllerin titreşim enerji düzeyleri hakkında bilgi edinilebilir. Bu yöntemde, molekül ile etkileşen ışığın dalga boyuna göre saçılan ışığın dalga boyunda oluşan farklar ölçülür. Bu farklar Raman kayması olarak adlandırılır. Raman spektrumlarının IR spektrumlarına önemli bir avantajı suyun girişim yapmamasından dolayı Raman spektrumları sulu çözeltilerden elde edilebilir.

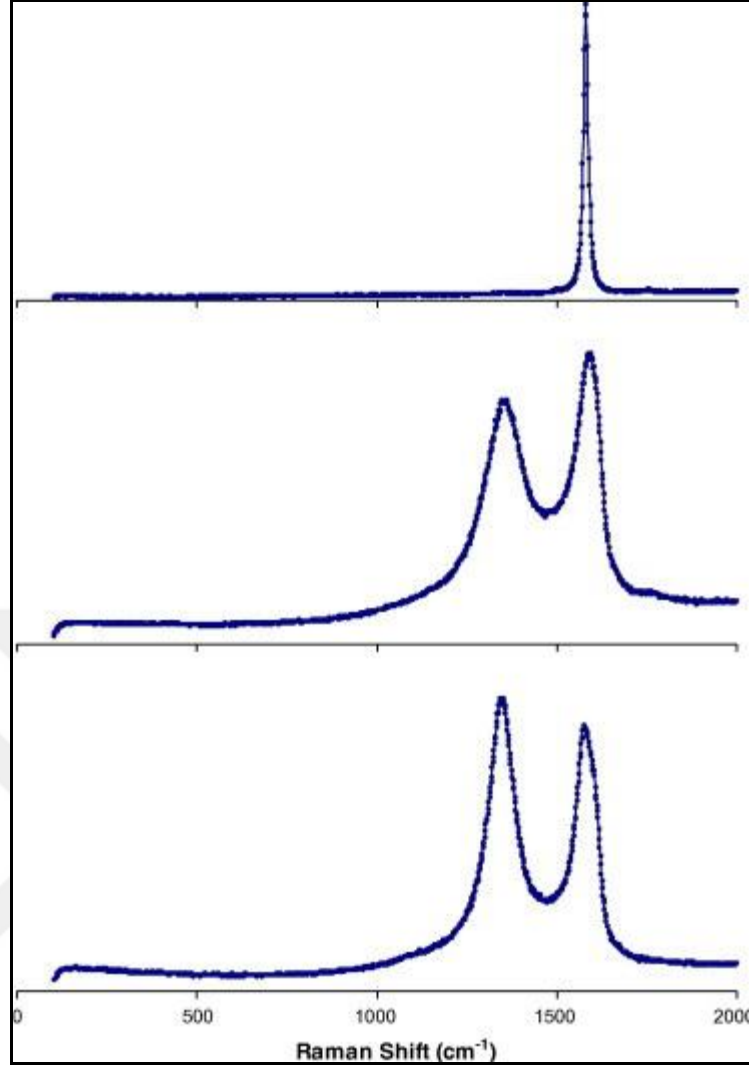
$h\nu_0$ enerjili ve molekülün soğurmadığı bir foton ile molekül etkileştiğinde, saçılmadan önce çok az sayıda foton, bir kısım enerjisini moleküllere aktarır veya moleküllerden çok az sayıda fotona bir miktar enerji aktarılır. Bu enerji aktarımları sonucunda moleküller farklı titreşim enerji düzeylerinde bulunurlar. Molekül foton etkileşimiyle enerji aktarımı öncesinde molekül temel titreşim enerji düzeyindeyken etkileşimden sonra uyarılmış bir titreşim enerji düzeyine geçiyorsa fotonun enerjisinde azalma olurken molekülün titreşim enerjisinde artma olduğundan Stokes hatları olarak adlandırılan ışın saçılmaları meydana gelir. Saçılma sonrası foton enerjisinin arttığı durumda ise molekül fotonla etkileşmeden önce uyarılmış bir titreşim düzeyindeyken, etkileşim sonrası temel titreşim düzeyine döndüğünden molekülün uyarılmış enerji düzeyi ile temel titreşim düzeyi arasındaki fark kadar bir enerji molekülden fotona doğru aktarılmış olacaktır. Bu durumda gözlenen Raman kaymalarına ise anti-Stokes hatları adı verilir. Boltzmann dağılım yasasına göre, fotonla etkileşmeden önce uyarılmış titreşim enerji düzeylerinde bulunan molekül sayısı, temel titreşim enerji düzeyinde bulunan molekül sayısından çok daha az olduğundan, anti-Stokes hatları şeklindeki Raman saçılmalarının meydana gelme olasılığı Stokes hatlarındakilere göre daha azdır. Raman spektroskopik ölçümleri Renishaw inVia Reflex Raman Mikroskop ve spektrometre kullanılarak ölçülmüştür. 532 nm diyot lazer uyarma kaynağı olarak kullanılırken Raman sinyali soğutmalı CCD kamera ile toplanmaktadır.

Karbon materyallerinin Raman spektrumları $800-2000 \text{ cm}^{-1}$ bölgesinde aynı özelliği göstermesine rağmen grafen için bu bölge özeldir. 1560 cm^{-1} 'deki G bandı Brillouin bölgesinin merkezindeki E_{2g} fononuyla ilişkilidir [39]. Yani sp^2 hibritleşmiş karbon atomlarının doğrusal olarak içeri ve dışarı hareketine karşılık gelir (Şekil 3. 13).



Şekil 3.13 a) E_{2g} bağ-gerilmesi G modu b) A_{1g} düzlem dışı gerilmesi D modu

Bütün sp^2 bölgelerinde meydana geldiği için bağ-gerilme hareketi olarak da adlandırılır. 1360 cm^{-1} 'deki D piki sp^2 atomlarının düzlem dışı hareketinden kaynaklanmaktadır ve yapıda kusurların varlığında bu pik gözlenmektedir [40]. Özetle D bandı grafen veya grafit örgü yapısındaki kusurlar hakkında bilgi veren bir banttır. Raman spektroskopisi GO'nun yapı analizi için oldukça önemli yöntemlerden birisidir. Burada bulunan iki bandın şiddetlerinin oranı (D/G) genellikle, grafen örneğindeki tabakaların sayısını ve genel istif davranışını belirlemekte kullanılmaktadır. Yüksek D/G oranı, askıda kalma/düzensizlik oranının yüksek olduğunu göstermektedir. Oksidasyon işleminden sonra alınan Raman spektrumu incelendiğinde yapıda öncelikle D bandının oluşumu grafen örgü yapısında kusur bölgelerinin oluştuğuna bir işarettir. GO'nun Raman spektrumunda; kusursuz grafit yapısında olmayan bu D bandının şiddeti ile G bandının şiddetinin oranı artmaktadır. Bu durum oksidasyon işlemi ile oksijen içeren fonksiyonel grupların yapıya katılması sonucunda kusurların oluşması kaynaklıdır. Kusursuz örgü yapısına sahip grafitte oldukça keskin olan G bandı oksitlenme ile genişlemekte ve D bandının şiddeti artmaktadır. Grafitte 1570 cm^{-1} 'de gözlenen G bandı GO yapısında daha yüksek frekans değeri olan 1587 cm^{-1} değerine kaymaktadır. İlgili spektrumlar ve şiddetleri Şekil 3.14' de gösterilmiştir [41].



Şekil 3.14 Grafit, GO ve rGO için Raman spektrumları

3.3.4.4 Enerji Dağılımlı X-Işınları Spektroskopisi (EDX)

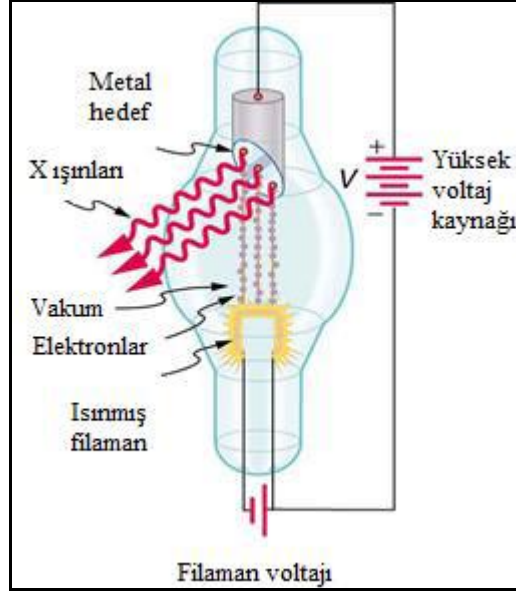
EDX tekniği ile numune yüzeyinde hangi elementlerin bulunduğu ve sayısal tayinleri yapılabilir. Taramalı elektron mikroskopunda (SEM), numune yüzeyinin yüksek enerjili elektron demeti ile taranmasıyla yüzeyden çeşitli tür sinyaller elde edilir. Bunlar Auger elektronları, geri saçılmış elektronlar, ikincil elektronlar, X-ışını emisyonu ve değişik enerjili diğer fotonlardır. Elektron bombardımanına maruz bırakılan numunedan, elektronlarla numunenin etkileşimi sonucunda salınan X-ışınların çözülmesi EDX' in temelini oluşturur. Periyodik tablodaki her bir elementin farklı elektronik dizilime sahip olmasının bir sonucu olarak her elementin elektronik dalgalara farklı tepki vermesi sonucu salınan ışınların enerjisi de farklı olur. Karakterizasyon yeteneği yüksek olan bu

teknik ile sentezlenen grafen esaslı malzemelerdeki olan C, O, S, N, P, Co elementlerine ait oranlar tespit edilebilmiştir.

3.3.4.5 X-Işınları Kırınım Spektroskopisi (XRD)

XRD; kristal yapıların tayininde oldukça yaygın olarak kullanılan bir tekniktir. Bu teknik ile kristal düzleminin birim hücre boyutları ve atom düzlemleri arasındaki uzaklık belirlenebilir. Pek çok malzemenin kristal yapısı XRD tekniğinden yararlanılarak belirlenmektedir. Kristal atomlarının geometrik düzenleri ve aralarındaki mesafeler hakkındaki bilgiler bu yöntem ile elde edilebilmektedir. Bundan dolayı XRD kristalin bileşiklerin niteliksel olarak tanınmasında pratik ve uygun bir yöntemdir.

XRD'nin çalışma prensibi; numune üzerine X-ışınları gönderilerek kırılma ve dağılma verilerinin toplanmasına dayanmaktadır. Diğer bir deyişle X-ışınları kırınımı, bir kristal düzlemine gönderilen ışınların kristal düzlemlerine çarparak yansımasıdır. Ancak buradaki yansıma ışığın bir ayna düzleminden yansıması olayından farklıdır. Kırınım olayında, gelen ışınlar kristal yüzeyinin altındaki atom düzlemlerine ulaşır, yani kırınım yüzeysel bir olay değildir. Düzensiz yapıda (amorfor) bir kristal düzlemine gelen X-ışını demeti düzlemlere herhangi bir açıyla çarparsa, kırınım gerçekleşmez. Çünkü kristal düzlemlerinden yansıyan X-ışınlarının aldıkları yolların uzunlukları farklı olduğundan, söz konusu ışınlar arasında faz farkı oluşur ve bu ışınlar birbirlerini söndürürler. Bunun sonucu olarak herhangi bir kırınım deseni elde edilemez.

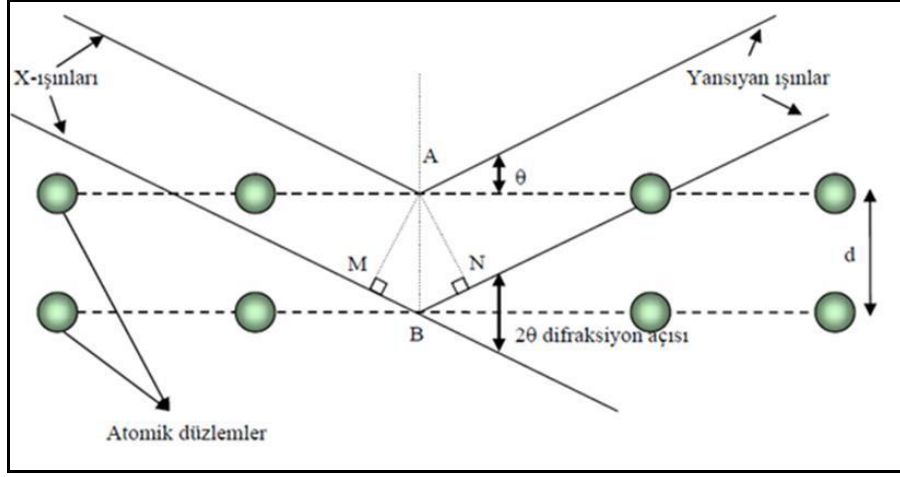


Şekil 3.15 X-Işını Tüpü

X-ışınları kaynağı olarak X-ışını tüpleri kullanılır. Tungsten bir filaman ısıtıldığında yaydığı elektronlar elektromanyetik bir alan içinde hızlandırılarak dalga boyu sabit X-ışınları elde edilir (Şekil 3. 15). Hareket eden yüklü parçacıklar aniden durdurulduğunda ise; kinetik enerji kayıpları ölçütünde foton yayarlar. Yüksek enerjili elektronlar katı bir hedefe çarptırılarak enerjilerini kaybeder ve X-ışınları bölgesinde sürekli radyasyon yayarlar. Yayılan enerji miktarı; (3. 8) eşitliği yardımıyla hesaplanır. E: Enerji(J); h:Planck sabiti ($6,62 \times 10^{-34}$ J.s); c: Işık hızı (3×10^8 m/s); λ : X-ışını dalga boyu (nm) olmak üzere;

$$E = \frac{hc}{\lambda} \quad (3.8)$$

X-ışını demetinin birbirine paralel atom düzlemlerine θ açısı ile çarpması durumunda meydana gelen kırınım incelendiğinde; kristal düzlemi, düzenli tek kristal yapısında ise, X-ışınlarının kristal düzleminde aynı fazda saçılması sonucu kırınım gözlenir. Burada farklı kristal düzlemlerinden yansıyan ışınların dedektöre ulaştığında aynı faz içinde olması gerekir. Bunun gerçekleşebilmesi için de MBN yol farkının λ dalga boyuna veya λ 'nın tam katlarına eşit olması gerekir. Yansıyan ışınlar, ancak bu durumda aynı fazda olurlar. Kırınımın meydana gelişi ve kırınım olayında ışınların aldığı yolların uzunlukları arasındaki farklar Şekil 3. 16' da ayrıntılı görülmektedir.



Şekil 3.16 Kristal düzleminde X-ışını kırınımı ve yolları

Buna göre şekildeki iki X-ışınının aldıkları yolların uzunlukları arasındaki fark (3.10) eşitliği ile hesaplanabilir.

$$IMBNI = IMBI + IMNI \quad (3.10)$$

AMB ve ANB dik üçgenlerinden; (3. 11) ve (3. 12) eşitlikleri yazılır:

$$\sin \theta = \frac{|MB|}{d} + \frac{|MN|}{d} \quad (3.11)$$

$$IMBI = IMNI = d \sin \theta \quad (3.12)$$

Buradan, X-ışınlarının aldıkları yolların uzunlukları arasındaki fark (3.13)' deki eşitlikten bulunur.

$$IMBI + IMNI = 2d \sin \theta \quad (3.13)$$

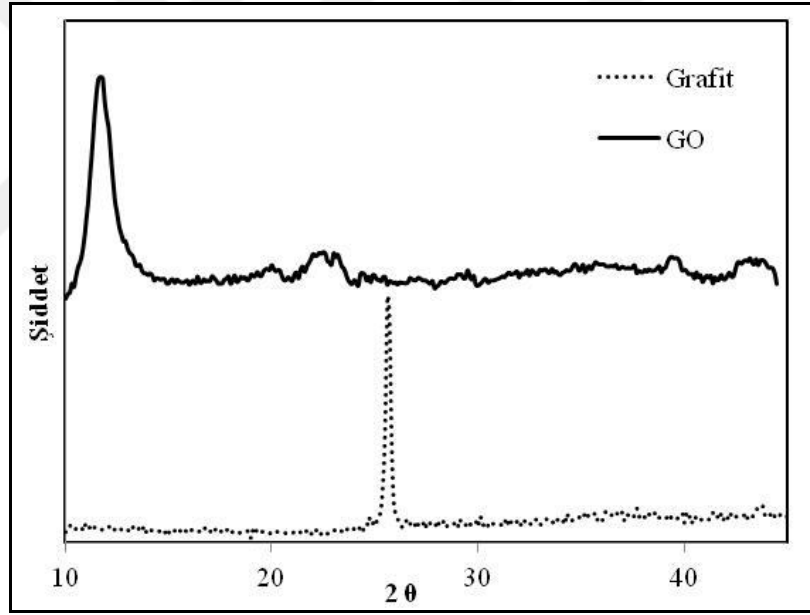
Kırınımın gerçekleşmesi için bu yol farkının λ veya λ 'nın tam katlarına eşit olması gerektiğinden (3.14) eşitliği elde edilir.

$$2d \sin \theta = n\lambda \text{ dir.} \quad (3.14)$$

Bragg kanunu olarak bilinen (3.14)'deki bu eşitlik X-ışını kırınımı için gerekli koşulu ifade eder. Bragg açısı (θ , gelen ışınlarla atom düzlemlerinin yaptığı açı) ve λ (X-ışını dalga boyu) bilinirse d (atom düzlemleri arasındaki uzaklık) hesaplanabilir. Bunun dışındaki tüm açılarda olumsuz girişim meydana gelir. Kristal yapı analiz çalışmaları, Cu-K α

($\lambda=1,5405 \text{ \AA}$) kaynaklı, Rigaku marka 2200 D/Max. Model X-ışınları difraktometresi ile yapıldı.

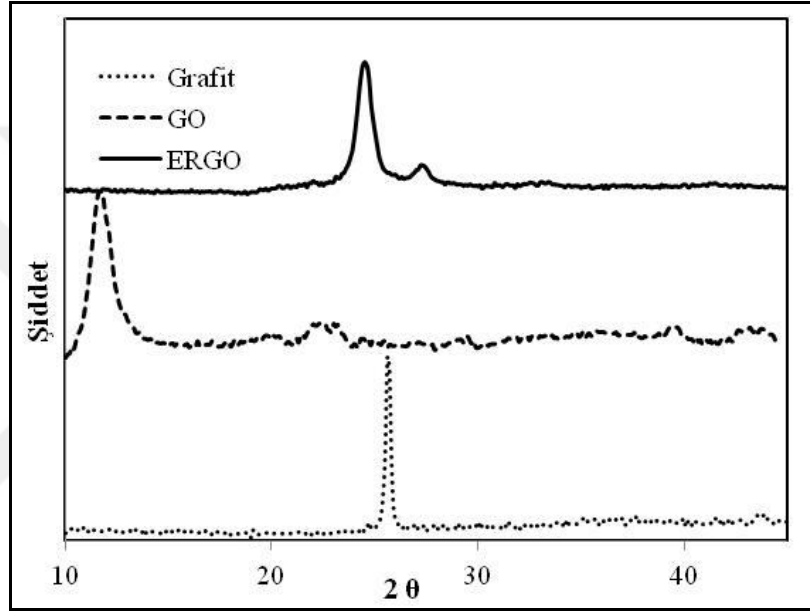
Grafit ve grafit oksitine ait XRD spektrumları Şekil 3.17’ de gösterilmiştir. İşlem yapılmamış grafitte ait XRD spektrumunda $26,6^\circ$ ’de tabakalar arası mesafesi $3,34 \text{ \AA}$ olan keskin bir pik görülmektedir. Grafit oksidasyon işlemine uğradıktan sonra, grafit tabakaları arasına oksijen içeren fonksiyonel grupların dâhil olmasından dolayı tabakalar arası mesafesi artacak ve 2θ açısı azalacaktır. Hummers metoduyla grafit oksitlendikten sonra işlem yapılmamış grafitin tabakalar arası boşluğunun $3,34 \text{ \AA}$ ’ dan $8,10 \text{ \AA}$ değerine ulaştığı ve grafitte ait karakteristik pikin gözden kaybolmasına bağlı olarak $11,0^\circ$ yeni bir pikin oluştuğu görülmektedir. Bu sonuçlar grafitin oksitlenmesi sonucu grafit tabakaları ayrılarak grafit oksit tek tabakalarına dönüştüğünü göstermektedir.



Şekil 3.17 Grafit ve GO’nun XRD spektrumları

GO’nun indirgenmesi yapısal değişikliğe sebep olacaktır. Çünkü yapısında bulunan epoksit, karboksilik asit, eter ve hidrosit gibi gruplar indirgendiği zaman bu fonksiyonel grupların yapıdan uzaklaşması ve geride kalan tabakaların birbirlerine yaklaşması sağlanmaktadır. Oksijen içeren fonksiyonel grupların yapıyı terk etmelerinden sonra geride kalan karbon atomları kendi aralarında birleşeceklerdir. Karbon örgünün tekrar meydana gelmesinden dolayı grafit yapı gözlenebilecektir. Grafit tabakalar tekrar daha kararlı yapı olan grafit yapısını oluşturmak için bir araya

geleceklerdir. Bu yeniden düzenlenme XRD tekniği ile takip edilebilir. Saf grafitin oksidasyon ve indirgenme sonrası XRD spektrumları karşılaştırmalı olarak Şekil 3.18’ de gösterilmiştir. XRD spektrumları incelendiği zaman; GO’ e ait yaklaşık 11’ de gözlenen pik indirgenmeden sonra kaybolmuş ve tekrar 25’ de ortaya çıkmaktadır. İndirgenmiş grafenoksit için gözlenen bu pik grafitin (002) kristal yapısı ile uyumlu olmakla birlikte genişler ve şiddeti azalır, bu durum grafit kristal yapısındaki karbon atomlarının yapısının bozularak düzensizliğin artması şeklinde grafen tabakaları şeklinde tekrar dizilmelerindedir [42].



Şekil 3.18 Grafit, GO ve rGO’ nun XRD spektrumları

3.4 Elektrot Malzemesi Üretimleri

Elektrot malzemesi olarak geliştirilmesi amacıyla ilk olarak grafenoksit geliştirilmiş Hummers yöntemiyle sentezlendi. GO’ nun hidrazin ile reaksiyonundan indirgenmiş grafenoksit (rGO, grafen) üretildi. GO elektroaktif malzemeden hazırlanan elektrot pastası nikel köpük üzerinde sabitlendikten sonra elektrokimyasal olarak indirgenerek elektrokimyasal indirgenmiş grafenoksit (ERGO) üretildi.

GO azid gruplarıyla fonksiyonelleştirilerek azido grafenoksit ($GO-N_3$) sentezlendi. $GO-N_3$ elektroaktif malzemeden hazırlanan elektrot pastası nikel köpük üzerinde sabitlendikten sonra elektrokimyasal olarak indirgenerek elektrokimyasal indirgenmiş grafenoksit azid fonksiyonel grafenoksit ($ERGO-N_3$) üretildi. ($ERGO-N_3$)’ deki azid

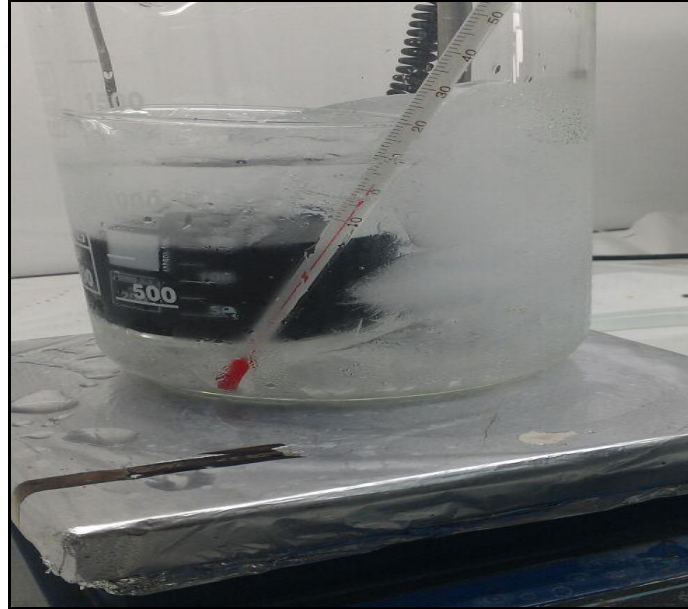
grupların alkin fonksiyonel kobalt metalli bileşikler ile klik tepkimeleri vermesi sağlanarak birbirlerine kovalent bağlı bir malzeme olarak elektrokimyasal indirgenmiş grafenoksit/kobalt ftalosiyanın (ERGO-CoPc) üretildi.

GO ve kobalt tuzun mikrodalga destekli hidrotermal reaksiyonlarından indirgenmiş grafenoksit/kobaltoksit (rGO-Co₃O₄) elektroaktif malzeme üretildi.

Tüm elektrot pastaları; elektroaktif malzeme: PTFE' nin % 60 sulu çözeltisi: aktif karbonun 75:20:5 kütlece oranlarında saf etanol içerisinde karıştırılarak toplamda kuru madde miktarı yaklaşık 3 mg olacak şekilde hazırlandı.

3.4.1 (GO) Sentezi

0,5 g grafit tozu (Alfa Aesar Graphite flake, natural, -325 mesh, 99,8 % metal basis); 0,5 g sodyum nitrat (NaNO₃), (Merck cryst. extra pure) homojen şekilde karıştırıldıktan sonra çeker ocak altında 60 °C ye ısıtılmış 23 ml sülfürik asit (H₂SO₄) (Merck, 95-98 %) içerisine aktarıldı (Şekil 3. 19). Manyetik karıştırıcıda homojen şekilde karıştırılmaya devam edildi.



Şekil 3.19 Grafit-NaNO₃-H₂SO₄ karışımı

Karıştırmanın yapıldığı cam beher 0 °C' ye soğutulmuş bir kavanozun içerisindeki buz banyosuna alınıp karıştırıldıktan sonra 3 g potasyum permanganat (KMnO₄) (Merck, cryst. extra pure) buz banyosundaki karışıma kontrollü olarak ilave edildi (Şekil 3.20). Manyetik karıştırılmaya devam edildi.



Şekil 3.20 KMnO_4 ilavesi

Sıcaklığın $20\text{ }^\circ\text{C}$ ' yi geçmemesi için eklenen KMnO_4 miktarları takip edildi ve şiddetli karıştırma hızları uygulanarak gerekli görüldükçe cam çubuk ile süspansiyon karıştırıldı. Ardından buz banyosu kaldırıldı ve süspansiyonun sıcaklığı 30 dakika boyunca $35\text{ }^\circ\text{C}$ - $40\text{ }^\circ\text{C}$ arası sıcaklıkta sirkülasyonlu su banyosu (Daihan Scientific, WCR-P8, $-20\text{ }^\circ\text{C}$, $120\text{ }^\circ\text{C}$) kullanılarak sağlandı ve karıştırma yapıldı (Şekil 3. 21).



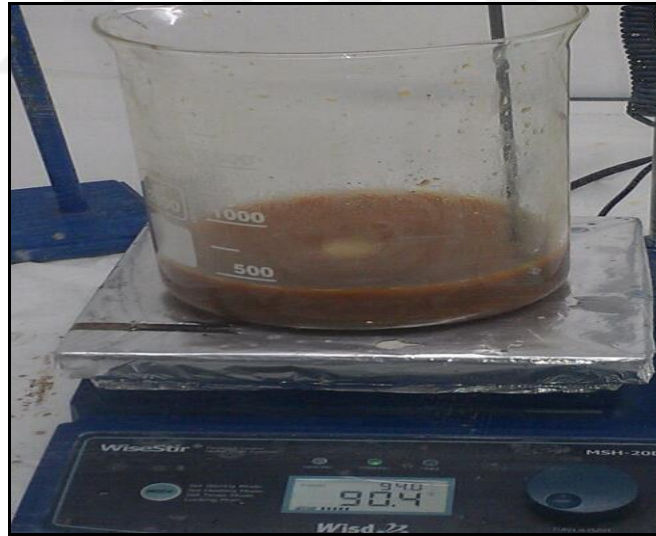
Şekil 3.21 Sıcaklık ve su kontrolü

Karışıma 40 ml saf su ilave edildi. Su ilavesinde menekşe renginde gaz çıkışları görülmektedir. H_2O ilavesiyle şiddetli ekzotermik reaksiyon gerçekleştiğinden su ilavesi mümkün olduğunca yavaş ve kontrollü yapılmıştır. Su ekleme aşamalarında sıcaklığın $98\text{ }^\circ\text{C}$ 'yi geçmemesine dikkat edildi (Şekil 3.22).



Şekil 3.22 $KMnO_4$ ilavesi sonrası karışım

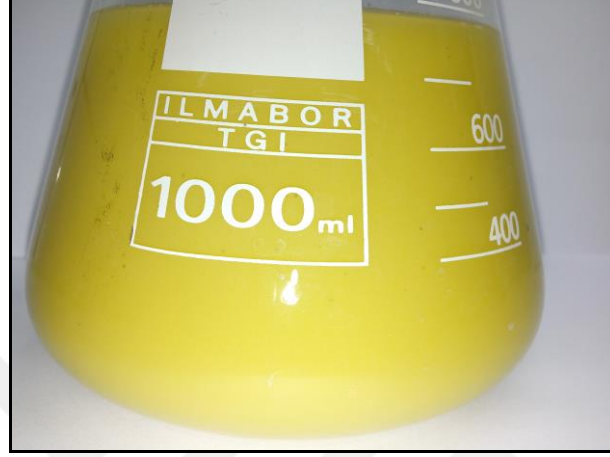
Suyun hızla buharlaşarak konsantrasyonda ani değişimlerin önüne geçilmek istendi. 20 dakikanın sonunda çıkan gaz miktarı azalarak kahverengimsi bir renge dönüştü (Şekil 3.23).



Şekil 3.23 Grafitoksit

Bu nedenle gerekli görüldükçe buz banyosuna veya sirkülasyonlu su banyosuna alınarak sıcaklık kontrol edildi. Yüzey alanda yanma gerçekleşmeden reaksiyonların tamamlanması sağlanmıştır. Bu kısımda reaksiyon devam ettikçe karışımın kıvama gelerek reaksiyon şiddetinde azalma meydana geldiği ve gaz çıkışlarının zayıfladığı gözlemlendi. Ekzotermik reaksiyonların tamamlanmasına müteakiben sıcaklıkta düşme

gerçekleşecektir bu nedenle ısıtıcı yardımıyla 90 ± 5 °C'de, 30 dk karıştırma yapıldı. Karıştırmayı müteakip 3 ml hidrojen peroksit (H_2O_2) (% 30'luk) ve 100 ml ılık saf su eklenerek kalıntı permanganat ve mangandioksitlerin renksiz mangan sülfata dönüştürülmesi amaçlandı. Bu aşamada Hidrojen peroksit çözeltisi eklendikten sonra, koyu kahverengiden parlak sarı renge bir dönüşüm gözlemlendi (Şekil 3.24).



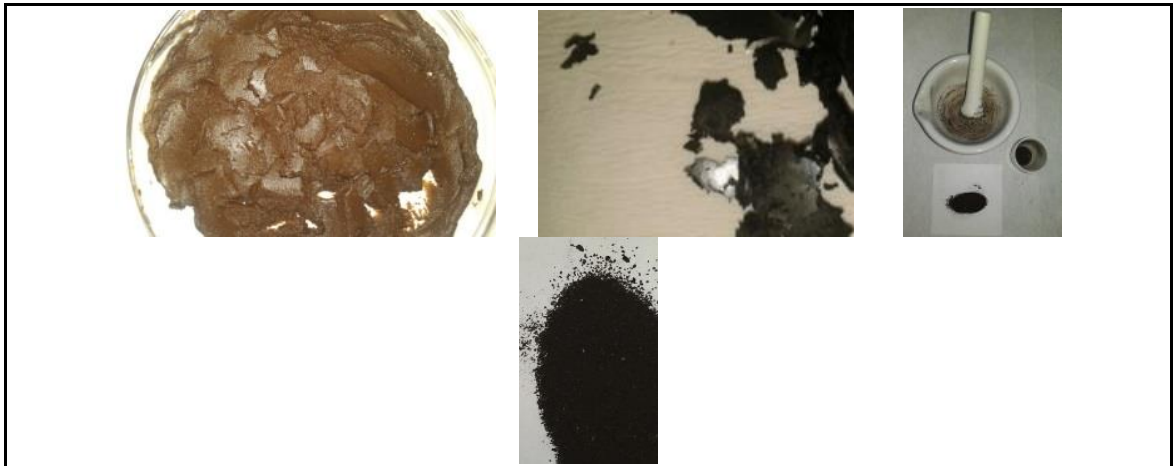
Şekil 3.24 Grafenoksit

Henüz sıcak olan süspansiyon filtreden geçirildi. Filtreden geçirme işlemi süspansiyon hala sıcakken yapıldı böylelikle melitik asitten dolayı oluşabilecek bir yan reaksiyonun çöktürmelerinden kaçınılmış olundu, geri kalan empüriteler anyon ve katyon değiştiriciler ile ortadan kaldırılabilir. 200 ml saf su ile 3 kere yıkadıktan sonra grafit oksit çökelti saf su içinde yaklaşık % 0,5 katı olacak şekilde disperse edildi ve çalkalanarak homojenleştirildikten sonra santrifüj tüplerine eşit hacimlerde dolduruldu. 5 dk süre ile 1000 rpm de 1 defa akabinde 2 dk süre ile 1000 rpm de 3-5 defa hafif santrifüj edildi. Böylece, gözle görülebilen kaba taneler elendi. Ayrılan üst faza, 15 dk süre ile 8000 rpm de 2 defa santrifüj tatbik edildi. Bu aşamada da suda çözünen yan ürünler elendi (Şekil 3.25).



Şekil 3.25 Süzme

Santrifüj işlemleri daha fazla saflaştırma için farklı tekrarlarla gerçekleştirilebilir. Böylece yan ürünlerin varlığı daha da azaltılmış olur. Ayrıca, 1:5 (su/metanol) çözeltisi içerisinde 10 dk süre ile 2500 rpm de santrifüj tatbiki ile, büyük grafen oksit yaprakları elenebilir. Elde edilen nihai pastanın vakum fırına girmeden önceki görüntüsü da verilmiştir. 10^{-1} bar Vakumda 40 °C' nin üzerinde fosfor pentoksit (P_2O_5) nem alıcı desikant varlığında 24 saat süre ile kurutma gerçekleştirildi ve agat havanda iyice ezilerek toz haline getirilen grafenoksitler hazırlandı (Şekil 3.26).



Şekil 3.26 Pasta, talaş ve toz GO

3.4.2 (rGO) Üretimi

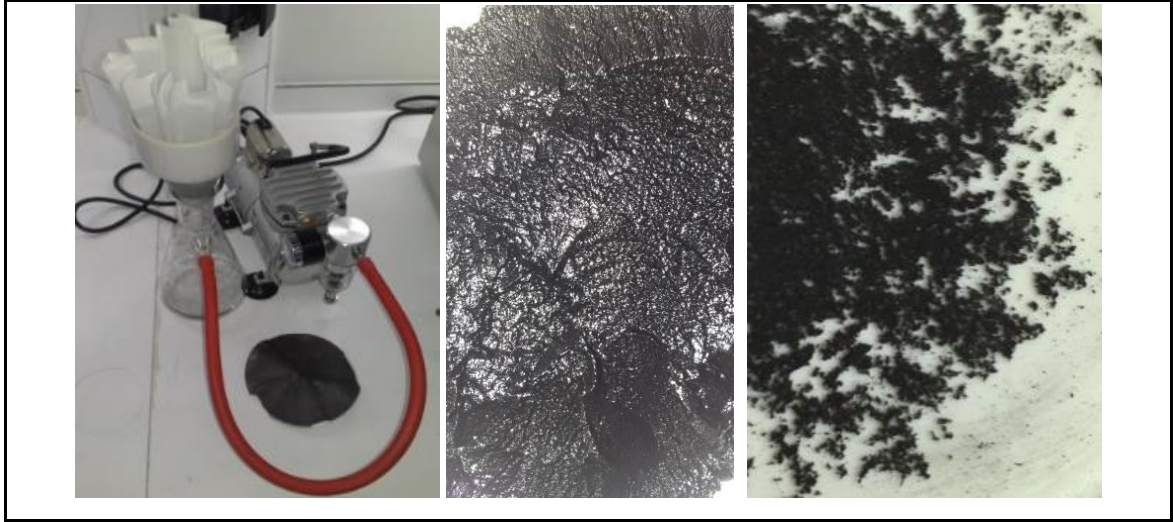
1mg/ml saf su kullanılarak grafenoksit dispersiyon hazırlandı, üç saat süren ultrasonik banyoda karıştırma sonrasında tabakaların birbirlerinden iyice ayrılması sağlanarak, mevcut topaklaşmalar giderildi. Sentezlenen grafenoksitler 1mg/ml konsantrasyon değerinde olacak şekilde saf su içerisinde ultrasonik banyoda disperse edildi. Kütlece 1

mg/ μ g; 1,5 mg/ μ g; 1,75 mg/ μ g ve 2,0 mg/ μ g oranlarında olacak şekilde GO dispersiyona $N_2H_4.H_2O$ eklendi. 100 °C sıcaklıkta yağ banyosunda manyetik karıştırma ile 24 saat süre reflaks düzeneği kuruldu ve GO' nun kimyasal olarak indirgenmesi sağlandı (Şekil 3.27).



Şekil 3.27 Reflaks düzeneği

Oda sıcaklığına soğuyan rGO-su karışımların homojenleştirilmesi amacıyla 30 dakika süre ile manyetik karıştırma ve 2 saat süre ile ultrasonik karıştırma uygulandı. Homojenleştirilen karışımlar süzme amacıyla vakum filtrasyona alındı, ancak süzme işlemi farklı gözenek boyutlarına sahip filtreler kullanıldığı halde başarı ile gerçekleştirilemedi. Bunun üzerine 8000 rpm devirde 30 dk santrifüj sonucu ayrılan katı kısımlar alındı ve 60 °C 24 saat süre ile vakum fırında kurutuldu. Daha sonra agat havanda ezilerek rGO toz haline getirildi (Şekil 3.28).



Şekil 3.28 Filtrasyon, süzölmüş ve toz rGO'lar

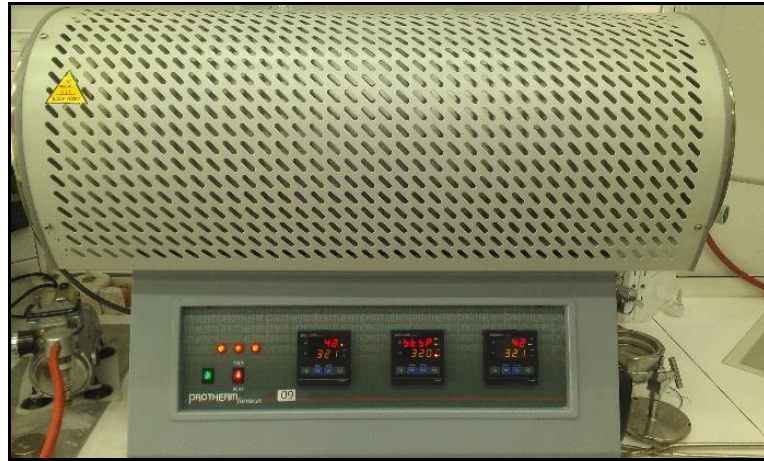
3.4.3 (rGO-Co₃O₄) Üretimi

Sentezlenen GO; 400 ml saf su içerisinde 0,5 mg ml⁻¹ konsantrasyonda olacak şekilde süspanse edildi ve kahverengi dispersiyon elde edilene kadar ultrasonik banyoda tutuldu. Önce 2,56 g Kobaltnitrat(II) heksahidrat (Co(NO₃)₂* 6 H₂O, Merck) ve 2,64 g üre (CO(NH₂)₂, Merck) hazırlanan dispersiyona ilave edilerek 10 dakika manyetik karıştırma yapıldı. Daha sonra mikrodalga reaksiyon cihazında 8 ayrı PTFE kap kullanılarak oda sıcaklığından itibaren (Mars CEM-5, 2450 MHz) 800 W enerji ile 5 dakika süre ile tekrar oda sıcaklığına soğutulması suretiyle reaksiyonlar gerçekleştirildi (Şekil 3.29). Elde edilen malzeme Vakum filtrasyon düzeneğinde süzölerek katı çökelti alındı. Alınan bu kısım vakum fırında 100 °C' de 12 saat süre ile kurutuldu. Ancak kobaltoksitli yapıların XRD analizi sonuçlarında hedeflenen Co₃O₄ faza ilişkin kırınımın eksik tespit edilmesi nedeniyle mikrodalga parametrelerinde değişiklik yapılarak tekrar üretim gerçekleştirildi. Aynı çalışma 800 W enerji ile 10 dakika süre ile de gerçekleştirildi.



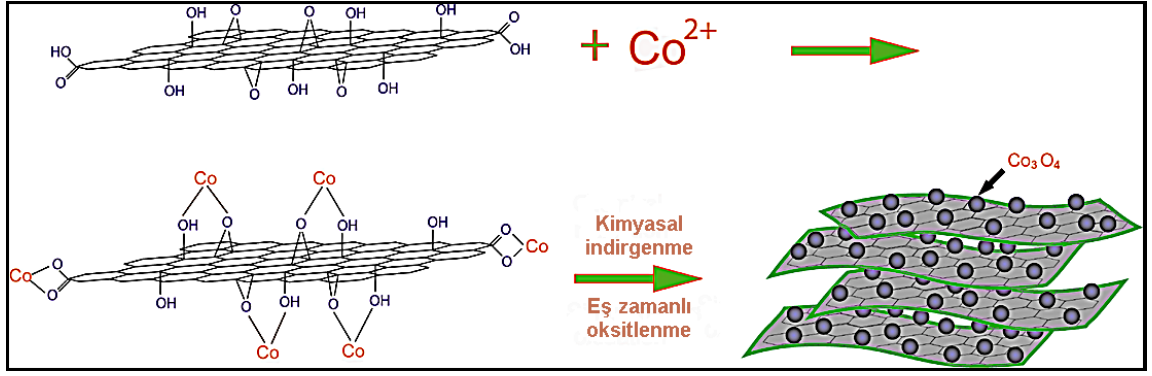
Şekil 3.29 Mikrodalga destekli reaksiyon cihazı

Elde edilen malzeme vakum filtrasyon düzeneğinde süzülerek aynı şekilde katı çökelti alındı. Alınan bu kısım vakum fırında 100 °C' de 12 saat süre ile aynı şekilde kurutuldu. Farklı olarak Protherm marka PZF 12/75/750 model yatay tüp fırında 320 °C' de atmosfer koşullarında 1 saat süre ile sinterlemeye tabi tutuldu (Şekil 3.30). Elde edilen kuru malzeme agat havanda dövülerek toz haline getirildi. Sinterleme sonrası elde edilen malzemenin kolaylıkla toz haline geldiği görüldü.



Şekil 3.30 Sinter fırını

Bu malzeme; rGO ile kovalent bağlanan kobalt merkez atomlu bileşik (ERGO-CoPc) ile bağlanma mekanizmaları üzerinden şarjın depolanabilirliğinin karşılaştırılması amacıyla üretilmiştir. (rGO-Co₃O₄) malzemenin birbirleri yerine gerçekleşen indirgenme ve oksitlenme reaksiyonları ile eşzamanlı oluşumu Şekil 3.31' de gösterilmektedir.



Şekil 3.31 rGO-Co₃O₄' ün eşzamanlı oluşumu

Pozitif potansiyele göre anodik taramada ve negatif potansiyele doğru katodik taramada KOH içerisinde görülen tepkimeler Çizelge 3.1' de verilmiştir. Dolayısıyla Co₃O₄ bazik elektrolitik ortamda (3.15)' deki şekilde elektrokimyasal yük transferi gerçekleştirerek farklı yükseltgenme basamaklarıyla kapasitif uygulamalarda önemli bir aday olduğundan [43, 44] üretilmiştir.

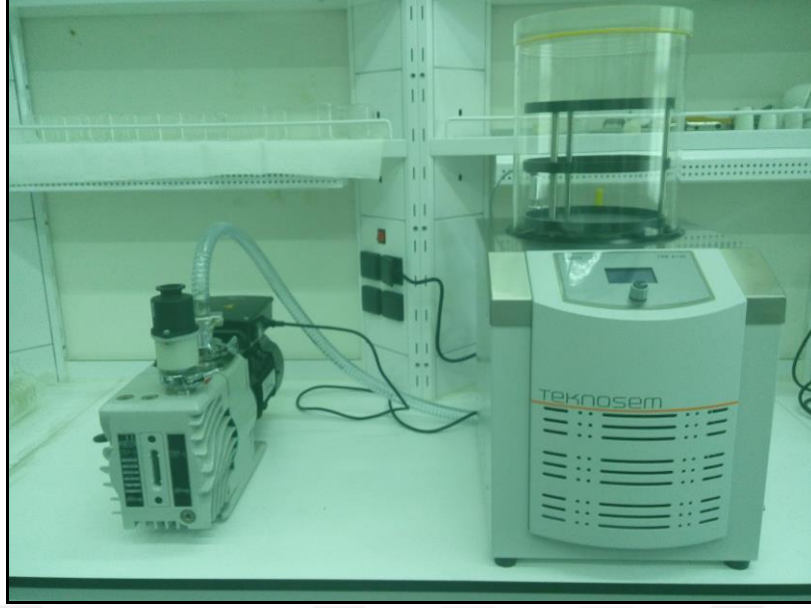


Çizelge 3.1 CoO_x bileşiklerin indirgenme-yükseltgenme tepkimeleri

Anodik Tarama	Katodik Tarama
$3\text{Co(OH)}_2 + 2\text{OH}^- \rightarrow \text{Co}_3\text{O}_4 + 4\text{H}_2\text{O} + \text{e}^-$	$\text{CoO}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{e}^- \rightarrow \text{CoOOH} + \text{OH}^-$
$\text{Co}_3\text{O}_4 + \text{OH}^- + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 3\text{CoOOH} + \text{e}^-$	$3\text{CoOOH} + \text{e}^- \rightarrow \text{Co}_3\text{O}_4 + \text{OH}^- + \text{H}_2\text{O}$
$\text{CoOOH} + \text{OH}^- \rightarrow \text{CoO}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{e}^-$	$\text{Co}_3\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow 3\text{Co(OH)}_2 + 2\text{OH}^-$
$4\text{OH}^- \rightarrow \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^-$	

3.4.4 (GO-N₃) Üretimi

Grafenoksit malzeme agat havanda iyice ezildikten sonra saf su içerisinde 1 mg/ml konsantrasyona sahip olacak şekilde disperse edildi. Başarılı bir dispersiyonun hazırlanması için ultrasonik banyo ve manyetik karıştırıcı kullanıldı. 100 ml GO dispersiyona 80 mg (1,23 mmol) sodyum azid (NaN₃) ilave edildi ve manyetik karıştırıcıda karıştırılarak çözündürüldü. Bu karıştırma işlemi 10 °C' de 1 saat süre ile yapıldı. Hazırlanan bu karışım liyofilizatöre (dondurmalı kurutma cihazı, freeze dryer), (Teknosem Toros 2/4) alındı ve 16 saat süre ile -55 °C sıcaklıkta ve 2x10⁻² mbar vakum altında kurutuldu (Şekil 3.32).

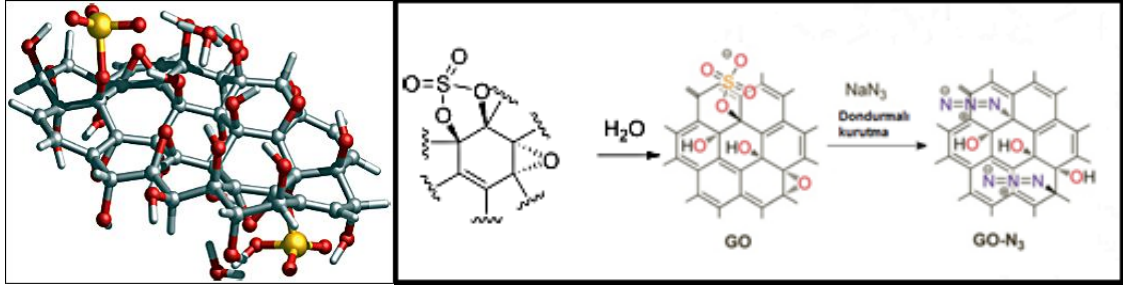


Şekil 3.32 Liyofilizatör

Kurutulmuş katı haldeki köpük reaksiyon ürünü yine 10 °C' deki 100 ml saf suda disperse edildi. Hazırlanan dispersiyon santrifüj edilerek dekante edilen katı kısım 5 defa saf su ile yıkandı, bu işlemlerde hep 10 °C' deki saf su kullanıldı. Yıkanmış ürün tekrar dondurmalı kurutma tekniği ile kurutularak azid fonksiyonelleştirilmiş grafenoksit (GO-N₃) elde edilmiştir [45]. Üretilen bu malzeme nikel köpük üzerinde ultrasonikasyon ile elektrot hazırlanılmasında kullanılmıştır.

Grafitin sulu çalışma koşulları içerisinde oksidasyonu neticesinde grafenoksit yapı organosulfat gruplar ihtiva etmektedir. Dolayısıyla oksidasyon esnasında organik kimya tepkimeleri gerçekleşmiştir. Bu esnada alkenlerin permanganat ile oksitlenmesi reaksiyonları neticesinde diol oluşumları gerçekleşmektedir. Bununla birlikte fenil ikame etmiş alkenlerin oksidasyonu için epoksitlerin oluşumu tercih edilmektedir. Ayrıca epoksitler reaksiyon koşullarına bağlı olarak sulandırılarak seyreltilmiş sülfürik asit ile reaksiyona girerek; diol, hidroksi sülfat ve disülfatları oluşturmaktadırlar [46]. Şekil 3.33' de görüldüğü üzere kükürt, oksijen ve hidrojen atomları sırasıyla sarı, kırmızı ve beyaz renklendirilerek organosülfat grupları temsil edilmiştir.

GO' nun azid fonksiyonelleştirilmesinde bu gruplardan faydalanılmıştır. Oksijen ve kükürt içerikli bu gruplar azot içerikli azid gruplarıyla yer değiştirme reaksiyonlarına uğramaktadırlar [47]. Dolayısıyla GO' nun fonksiyonlandırılmasında faydalanılabilir olmasından yararlanılmıştır.



Şekil 3.33 Organosülfat ve GO'nun azidlenmesinde organosulfat-azid yerdeğişimleri

3.4.5 (ERGO-CoPc) Üretimi

Kovalent bağlanmalar içinde klik tepkimeleri önemli olup, hızlı gerçekleşmekte ve yüksek verimde yan ürün oluşturmadan sonuçlanmaktadır. Klik tepkimelerden biri de Cu(I)-azid-alkin-siklokatılmalarıdır. Bu kapsamda alkin fonksiyonelleştirilmiş kobalt metalli bileşikler kullanılmıştır. Bu bileşiklerin sentezi ve karakterizasyonlar Ek-A' da verilmiştir. Enerji depolama uygulamalarında birçok farklı metal bileşiğin grafen ile kompoziti oluşturulmuş; kobalt metallilerde yüksek kapasitans değerlerine ulaşılmıştır. Ancak kovalent bağlanmış grafen esaslı malzemeler ile metalli bileşiklerin enerji depolama uygulamalarında kullanılmasına rastlanmamıştır. Kobalt merkez atomlu ftalosiyanın bileşikleri grafenoksit ile kovalent bağlanarak kompozit kullanımdan daha etkin kapasitif özellik hedeflenmiştir. Co iyon yüzeylerindeki aktif bölgeler ile elektrolit iyonları arasında meydana gelecek tersinir indirgenme-yükseltgenme tepkimeleriyle faradaik akım oluşarak yükün depolanması amaçlanmıştır. Co merkez atomlu bileşik ile ve GO malzemenin kovalent bağlanabilmeleri için kendi aralarında klik tepkimeleri verebilecek fonksiyonel gruplara sahip olmaları gerekmektedir. Kobalt merkez atomlu ftalosiyanın bileşiği ise zaten alkin fonksiyonelleştirilmiş olarak sentezlenmiştir. Bu nedenle GO, elektrokimyasal indirgenmeden önce azid fonksiyonelleştirilmiştir. (GO-N₃)' ün nikel köpük üzerinde bazik sulu elektrolitte -1,0 ila 0,0 V potansiyel aralığında elektrokimyasal olarak indirgenmesiyle yapıdaki oksijen fonksiyonelleri yapıdan silinerek (ERGO-N₃)/NF elektrot elde edildi. Alkin fonksiyonelleştirilmiş kobalt metalli bileşiğin çözeltisinde CuBr katalizör varlığında hazırlanan bu elektrotun daldırılmasıyla klik tepkimeleri vermesi sağlanarak (ERGO-CoPc) malzeme üretilmiştir. Bu malzeme; Co⁺² ve Co⁺³ katyonların bazik elektrolit içerisindeki çoklu indirgenme-yükseltgenme tepkimeleri ile grafen özgül kapasitansının özel olarak geliştirilmesi amacıyla üretilmiştir. Azid fonksiyonelleştirilmiş grafenoksit ile kobalt metalli ftalosiyanın

bileşikleri birbirlerine kovalent olarak bağlanması geleneksel klik kimyası tepkimeleri ile gerçekleştirilmiştir. CuBr çözeltiye alınarak Cu iyonların katalizör etkisinden yararlanılmıştır. Katalizör eşliğinde oda sıcaklığında kendiliğinden gerçekleşen 1-3 siklokatalizör klik tepkimeleri ile azid ile alkin gruplar arasında kovalent bağlanma gerçekleştirilmiştir.

Bu malzemenin üretilmesindeki amaç; grafenoksit ile kobaltmetaloksitli kompozit malzemedan hazırlanmış ve yine nikel köpük üzerinde elektrokimyasal olarak indirgendikten sonra çalışma elektrotu malzemesi olarak kullanılacak malzemeyle kıyaslamak amaçlıdır. Bu kıyaslama kobalt atomlu bileşiklerin kovalent veya kompozit bağlanması durumundaki karşılaştırmadır.

3.5 Elektrot Üretimleri

Hazırlanan elektroaktif malzemeler Nikel köpükler üzerinde uygun yöntemler ile hazırlanarak çalışma elektrotları hazırlanmıştır. Bu kapsamda (rGO)/NF; (GO)/NF ve (ERGO)/NF; (GO-N₃)/NF ve (ERGO-N₃)/NF; (rGO-Co₃O₄)/NF ve (ERGO-CoPc)/NF elektrotlar hazırlanmıştır. Bu elektrotlardan spesifik kapasitansların karşılaştırılması amacıyla üretilmişlerdir. (rGO)/NF ve (ERGO)/NF kimyasal ve elektrokimyasal indirgenmiş GO' ların karşılaştırılmasında; (GO)/NF ; (ERGO)/NF üretiminde kullanılmak amacıyla; (GO-N₃)/NF; (ERGO-N₃)/NF üretiminde kullanılmak ve azido grupların kapasitans üzerindeki etkisini araştırmak amacıyla; (rGO-Co₃O₄)/NF ve (ERGO-CoPc)/NF elektrotlar ise kobaltın iyonik etkisinin grafen esaslı malzemeye kobaltın kovalent bağlanması ve kompozit olarak karıştırılması üzerinden karşılaştırılması amacıyla üretilmiştir. Tüm elektrotlardaki elektroaktif malzeme kütleleri birbirlerine yakın olacak şekilde hazırlanmışlardır. Kapasitans değerleri F/g cinsinden verildiği ve sürekli olarak 1cm²lik nikel köpük üzerinde çalıştıkları için eşdeğerlilik sağlanmıştır. Elektrotların hazırlanmasında dönüşümlü voltametri tekniği kullanılmıştır. Hazırlanan elektrotların şarj depolama kabiliyetleri üç elektrotlu hücrede çalışma elektrotu olarak kullanılmaları suretiyle dönüşümlü voltametri tekniği ile ölçülmüştür. Elektrolit olarak tüm çalışmalarda 6 M KOH kullanılmıştır. Yassı elektrokimyasal hücrede çalışma elektrotu kullanılacak nikel köpükler 1,2X1 cm şeklinde kesilmiştir. Tüm nikel köpükler yüzeylerindeki oksit film tabakasının giderilmesi amacıyla önce % 37 lik HCl çözeltisinde

5 dakika süre ile ultrasonikasyona tutulmuşlardır ardından yine 5'er dakika olmak üzere saf su ve saf etanol ile ultrasonik yıkama işlemi tamamlanmıştır.

Dairesel kesitli özel tasarım elektrokimyasal hücrede çalışma elektrotu olarak kullanılacak nikel köpükler 1,2 cm çapında kesilmişlerdir. Ancak her iki elektrokimyasal hücrenin çalışma elektrotu olarak elektrolitle temas eden nikel köpük elektrot altlığı yüzey alanı 1 cm^2 dir.

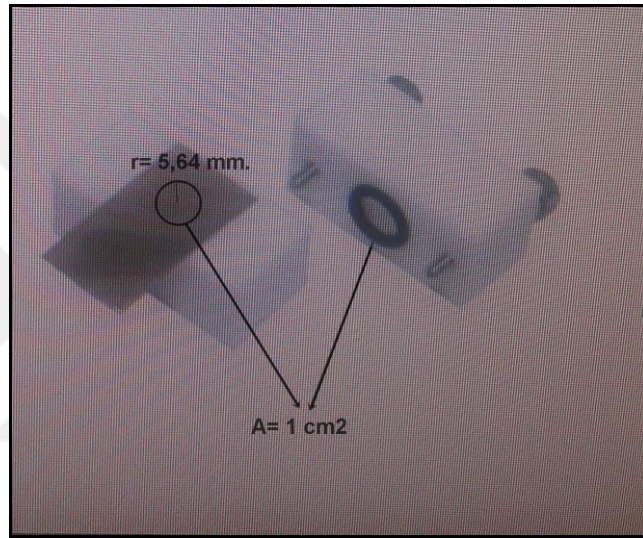
Sentezlenen grafen esaslı malzemeler pasta elektrot malzemesi bileşeni olarak kullanılarak nikel köpük üzerinde çalışma elektrotları hazırlanmıştır. Elektrotların hazırlanması amacıyla öncelikle GO, aktif karbon ve politetrafluoroetilen çözeltisi katı madde oranları kütlece 75:20:5 oranlarında olacak şekilde saf etanol içerisinde karıştırılarak elektrot pastası hazırlanmıştır. Hazırlanan elektrot pastası nikel köpüğün üzerine emdirilmiştir. Emdirme işlemi pastaya daldırma, mikrospatül ile sürme, mikropipet ile damlatma, ultrasonikasyonda pasta içerisinde bekletme gibi yöntemler ile köpük yüzeyin tamamen doldurulmasına yönelik yapılmıştır. Hazırlanan pastalar mikropipet ile temizlikleri tamamlanan Ni köpüklerin üzerine damlatılmış, mikrospatül yardımıyla sürülmüş, elektrot pastasına emdirme veya içerisinde nikel köpüğün ultrasonikasyonu ile yüzeyden emdirilmiştir. İkinci aşamada hidrolik preste (MSE Teknoloji) 0,3 ton kuvvet ile basılmıştır (Şekil 3.34).



Şekil 3.34 Elektrot pastasının tatbiki ve pres

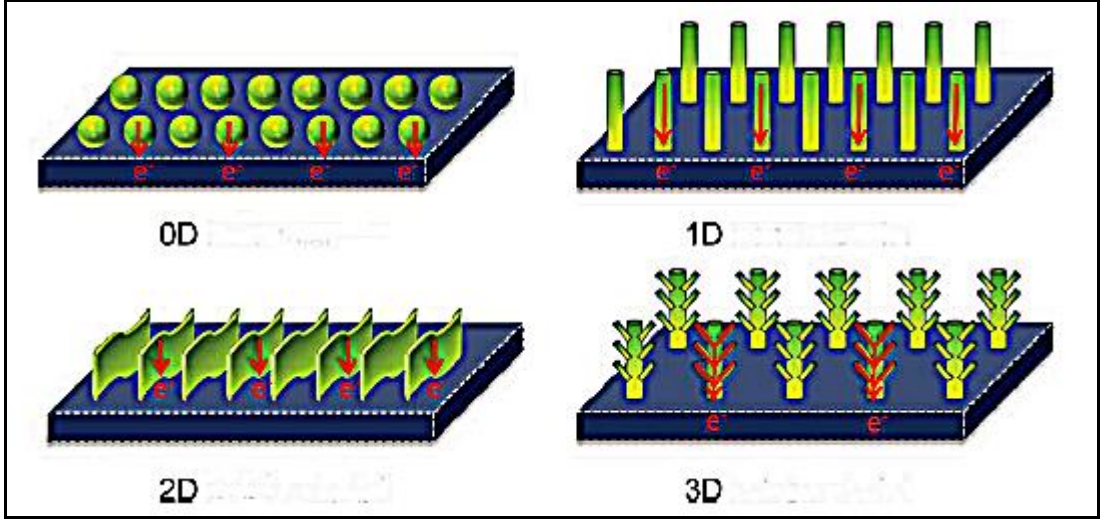
Üretilen tüm NF elektrtolar; $100 \text{ }^\circ\text{C}$ sıcaklıkta 12 saat vakum etüvde kurularak su ve etanol çözücüler uzaklaştırılmıştır. Daha sonra elektrotlar tartılmıştır. Toplam elektrot

alanı ölçüldükten sonra toplam elektroaktif malzeme kütlesi çıkartılmıştır. Nikel toplam yüzey alanına homojen dağıtıldığı kabulü ile ki preste bu işlem yeterli kuvvet ile tamamlanmıştır. Bu kuvvet değeri de köpükler üzerinde çalışılarak köpüklerin emniyetli olarak bütünlüğünü korudukları basınç değeri tespit edildikten sonra 0,3 ton olarak bulunmuştur. Kuvvetin tatbik süresi en fazla 1 dakikadır. Dolayısıyla toplam elektroaktif malzeme kütlesi toplam yüzey alanına bölünüp 1 cm^2 'ye doğru orantılanmıştır. 1 cm^2 'de 3 mg olarak şekilde mikropipetle damlatılacak elektrot pastası hacimleri bulunmuştur. Çünkü elektrokimyasal çalışma hücresinin elektrolit ile temas eden yüzey alanı 1 cm^2 dir (Şekil 3.35).



Şekil 3.35 Elektrokimyasal çalışma yüzey alanı

GO malzemeler elektrolitik çözelti içerisinde dönüşümlü voltametri tekniği kullanılarak nikel köpük üzerinde elektrokimyasal olarak indirgenmiştir. Böylelikle hazırlanan elektrokimyasal indirgenmiş GO esaslı elektrotlar 3 boyutlu (3D) olacak şekilde hazırlanmışlardır. Nanoyapılar; 0D (sıfır boyut), 1D (bir boyutlu), 2D (iki boyutlu) ve 3D (üç boyutlu) olarak sınıflandırılığında; nanopartikül ve nanoküreler 0D, nanotel ve nanoçubuklar 1D, nanolevhalar 2D olup 3D elektrotlar dikkat çekmektedir. 3D elektrotlar; 0D, 1D ve 2D yapılardan bir veya birkaçını içerdiklerinden onların yapısal özelliklerini de sergilemektedirler. Birden çok seçenekli elektron transferi yolları üzerinden hızlı ve verimli elektron, iyon transferlerine olanak sağlayarak üstün elektronik özellikler sergileyebilirler (Şekil 3.36).



Şekil 3.36 Farklı boyutlardaki nanoyapılarda olası elektron hareketi yolları

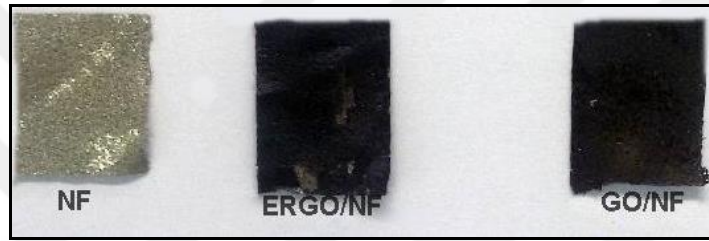
Ayrıca 3D oluşumlar mevcut hacmin verimli kullanılmasını da sağlarlar. Kullanılmayan yüzey/hacim oranı gözenekli bölgelerden daha az taviz verilerek azaltılmış olur. Dolayısıyla akım toplayıcı üzerinde daha fazla elektroaktif malzeme biriktirilmesine imkan tanınmış olur. Elektrot boyutları ve yüzey/hacim oranı artmış olur. Altlık üzerindeki sentezler ile altlığın orijinal şekli üzerinde biriktirilen homojen, kontrol edilebilir gözenek büyüklüğü ve morfolojilere sahip 3D yapıların elde edilmesi en basit yöntem olarak kabul edilmiştir. Kimyasal buhar biriktirme (CVD), hidrotermal tepkime ve elektrik ile biriktirme gibi çeşitli yöntemlerle birden çok malzeme altlık üzerinde farklı morfolojilerde hazırlanabilir. Bu nedenle elektroaktif malzemeler altlık iskelet üzerinde 3D şeklinde oluşturularak artan gözenek ve yüzey alanı ile üstün elektrokimyasal özelliklere ulaşılabilir[43, 48, 49]. Nikel köpükler 3D olup süperkapasitör uygulamalarında anot ve katot akım toplayıcı olarak kullanılmaktadır.

3.5.1 (rGO)/NF Elektrot Üretimi

Hidrazin ile kimyasal olarak 2 nolu koşullarda indirgenen GO' nun malzeme karakterizasyonları neticesinde rGO malzeme olarak belirlenmesi nedeniyle rGO/NF elektrot üretiminde bu malzeme elektrot pastasında elektroaktif malzeme olarak kullanılmıştır. Elektrot üretiminde belirtildiği şekilde oranlarda PTFE ve aktif karbonla karıştırılıp hazırlandıktan sonra nikel köpük üzerinde tatbik edilmiş ve kurutulmuştur. Tatbik edilen pastadaki rGO miktarı 2,1 mg olarak ölçülmüştür.

3.5.2 (GO)/NF ve (ERGO)/NF Elektrotların Üretimi

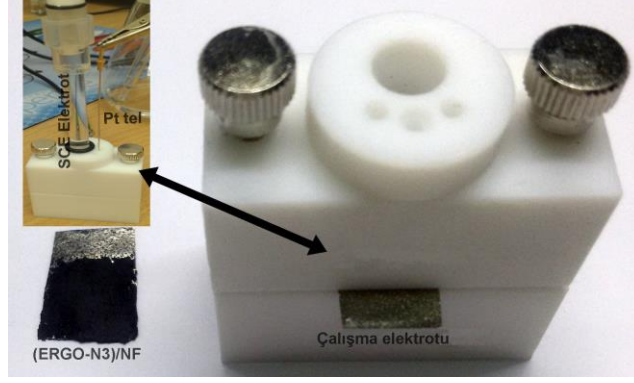
GO elektroaktif malzeme saf etanol içerisinde 1 mg/ml konsantrasyona sahip olacak şekilde ultrasonik banyoda disperse edildikten sonra elektrot üretiminde bahsedildiği şekliyle aktif karbon ve PTFE ile karıştırılmış ve nikel köpükler hazırlanan bu dispersiyonların içerisinde bırakılarak ultrasonikasyon ile elektrot pastası emdirilmiştir. 1 cm² alandaki kuru elektroaktif madde miktarı yaklaşık 3 mg olarak şekildeki hazırlandıktan sonra üretilen GO/NF elektrotun elektrokimyasal olarak indirgenmesiyle (ERGO)/NF elektrot üretilmiştir (Şekil 3.37). Her iki elektrotun da CV tekniği ile akım-voltaj eğrileri ölçülmüş ve spesifik kütleli kapasitans değerleri CV eğrisinden ilgili eşitlik yardımıyla hesaplanmıştır.



Şekil 3.37 NF, (GO)/NF ve (ERGO)/NF elektrotlar

3.5.3 (GO-N₃)/NF ve (ERGO-N₃)/NF Elektrotların Üretimi:

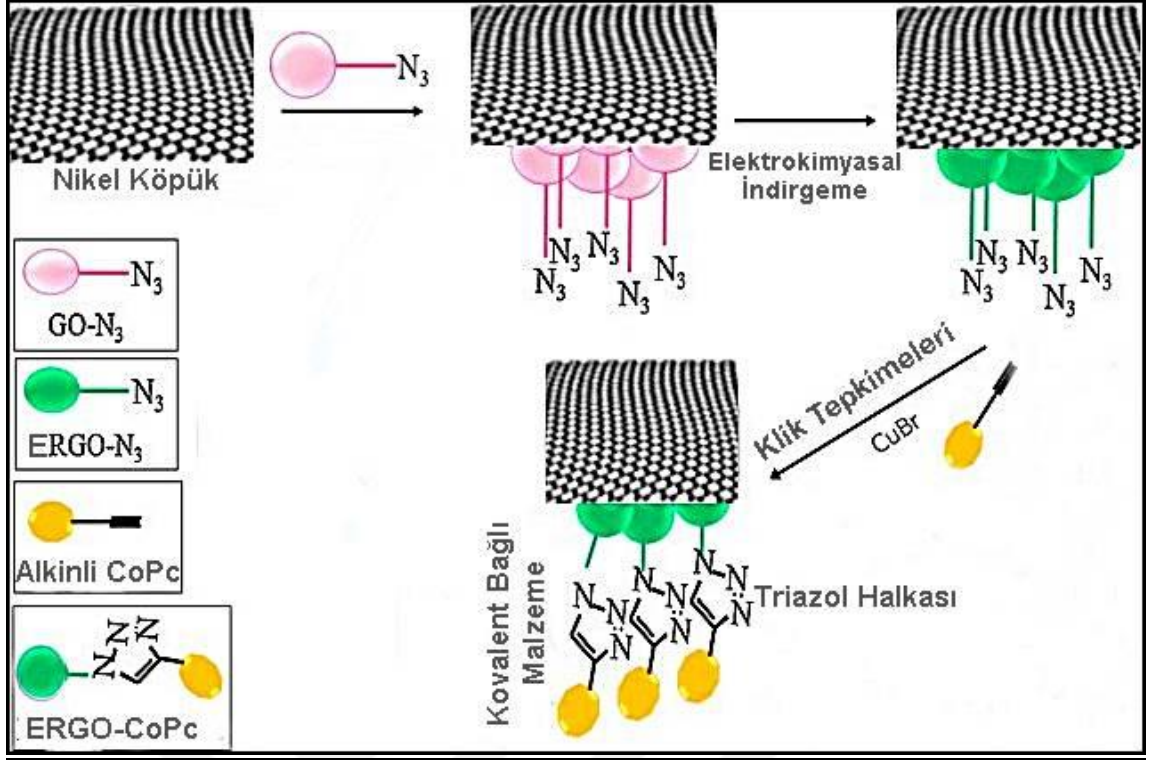
Elektrot üretiminde bahsedildiği şekliye NF köpük altlık üzerinde hazırlanan elektroaktif malzeme preslenme işleminden sonra bu aşamadaki elektrotlar diğerlerinden farklı olarak 50 °C nin altında kurutulmuştur. Bu malzemeler için kurutma sıcaklığının düşük seçilmesindeki neden azid bağ yapılarının 60 °C' nin üzerinde bozulma riski taşımalarıdır. (GO/N₃)/NF elektrotlar da (GO)/NF elektrotlar ile aynı koşullarda CV tekniği ile elektrokimyasal olarak indirgenerek (ERGO-N₃)/NF elektrot üretilmiştir (Şekil 3.38).



Şekil 3.38 (ERGO-N₃)/NF Elektrot Üretimi

3.5.4 (ERGO-CoPc)/NF Elektrot Üretimi

NF elektrot altlığın temizliği elektrot üretimlerinde bahsedildiği şekliye yapıldıktan sonra hazırlanan (GO-N₃) elektroaktif malzemeli elektrot pastası diğer elektrot üretimlerinde olduğu aynı şekilde NF üzerine tatbik edildi. Preste aynı koşullarda basıldıktan sonra azidli malzemelere özgü şekilde 50 °C nin altında kurutuldu. 1 mg/ml konsanstrasyona sahip olacak şekilde DMSO içerisinde alkinli CoPc çözeltiye bırakılan (GO-N₃)/NF elektrot CuBr katalizör varlığında Cu iyonları ile klik tepkimeleri vermeleri sağlanarak azido ve alkin gruplar arasında kovalent bağlanma sağlanarak (GO-CoPc)/NF elektrot üretildi (Şekil 3.39).



Şekil 3.39 (ERGO-CoPc)/NF üretimi

Dönüşümlü voltametri tekniği ile GO indirgenerek (ERGO-CoPc)/NF elektrot hazırlandı (Şekil 3.40).

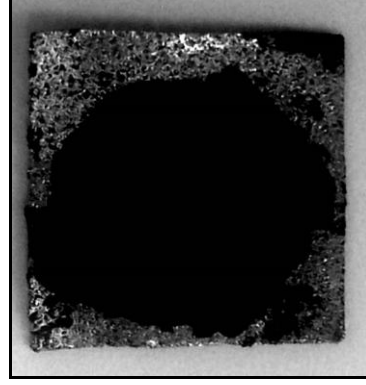


Şekil 3.40 (ERGO-CoPc)/NF elektrot

3.5.5 (rGO-Co₃O₄)/NF Elektrot Üretimi

(rGO-Co₃O₄)_b elektroaktif malzeme elektrot üretiminde bahsedildiği şekliyle su içerisindeki % 60 lık Politetrafluoroetilen dispersiyon ve karbon siyahı ile kütlece 75:20:5 oranlarında saf etanol içerisinde karıştırılıp ultrasonikasyonla homojenleştirildikten sonra nikel köpük üzerine mikropipet ve spatül yardımıyla tatbik edilip preste basıldıktan sonra vakum etüvde 100 °C sıcaklıkta 12 saat süre ile

kurutuldu. Elektrokimyasal çalışma hücresinin 1 cm²'lik alanına yaklaşık 3 mg kütle gelecek şekilde hazırlanmıştır (Şekil 3.41).



Şekil 3.41 (rGO-Co₃O₄)/NF Elektrot

BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1 GO ve rGO Karakterizasyonları

Sentezlenen GO ve rGO malzemeler; pH ölçümleri; FT-IR, UV-Vis, EDX, XRD ve Raman spektroskopisi; SEM görüntüleri ve CV ölçümleriyle karakterize edilerek moleküler, elementel ve elektrokimyasal özellikleri açıklanmıştır.

4.1.1 pH Ölçümleri

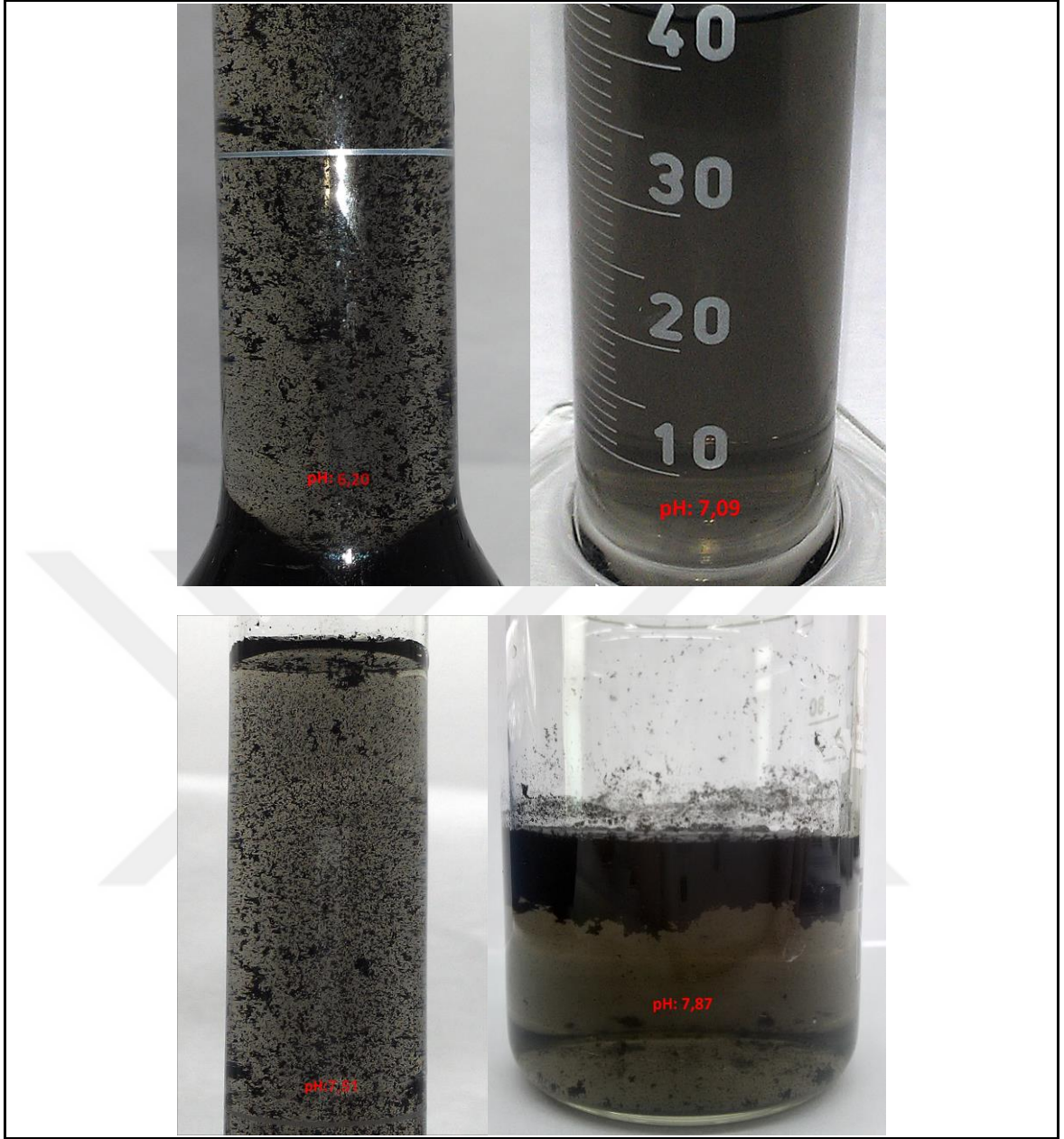
rGO malzemelerin ölçümleri reflaks sisteminden çıkışlarında kurutulmadan yapılmıştır. Tüm ölçümler 25 °C sıcaklıkta ultrasonik banyo içerisinde yapılmıştır (Şekil 4.1). Ölçüm yapılan dispersiyon sıcaklıkların sabit tutulması için ısınmaya karşı buz kullanılmıştır. Ultrasonik karıştırma ise olası çökme ve topaklanmalara karşıdır.



Şekil 4.1 pH ölçümleri

Kurutulma sonrasında rGO' ların topaklanarak su içerisinde disperse edilmeleri zorlaştığından ve suda çözünürlüğün sağlanması için farklı fonksiyonel grupların oluşturulması gerekmektedir [50]. Katı malzemenin su içerisindeki konsantrasyonları

1mg/ml olarak belirlenmiştir. Sentezlenen grafenoksitin saf su içerisindeki pH' sı 2,78 olarak ölçülmüştür. 1 mg/ μ g; 1,5 mg/ μ g; 1,75 mg/ μ g ve 2,0 mg/ μ g GO/hidrazin kütlece oranlarında kimyasal olarak indirgenmiş grafenoksitler (rGO); 1, 2, 3 ve 4 olarak numaralandırılmış idi. Ölçülen pH değerleri ise sırasıyla 6,20; 7,09; 7,51 ve 7,87' dir. Dolayısıyla pH'sı 2,78 olan asidik GO dispersiyonlardan pH 7,0'a olan yaklaşımlar hidrazinin kullanıldığı indirgenme reaksiyonlarının tamamlandığını da göstermektedir. 2 nolu indirgenme koşulu sonrası ölçülen pH 7,09 olup; en iyi dispersiyon da bu koşulda gözlenmiş ve Şekil 4.2' de verilmiştir. Bu malzemenin pH' sınırın 7'ye en yakın olması ve dispersiyon koşullarının iyi olması, tabakaların asıltı şeklinde topaklanmasızın kalması ve siyah renkli bir çözeltiyi andırması nedeniyle de kullanılan hidrazinin oranının indirgenme reaksiyonlarında ihtiyaç duyulan oran olduğunu göstermektedir. Nikel köpük üzerinde rGO elektroaktif malzemeli elektrot pastası hazırlanmasında bu malzeme kullanılmıştır.

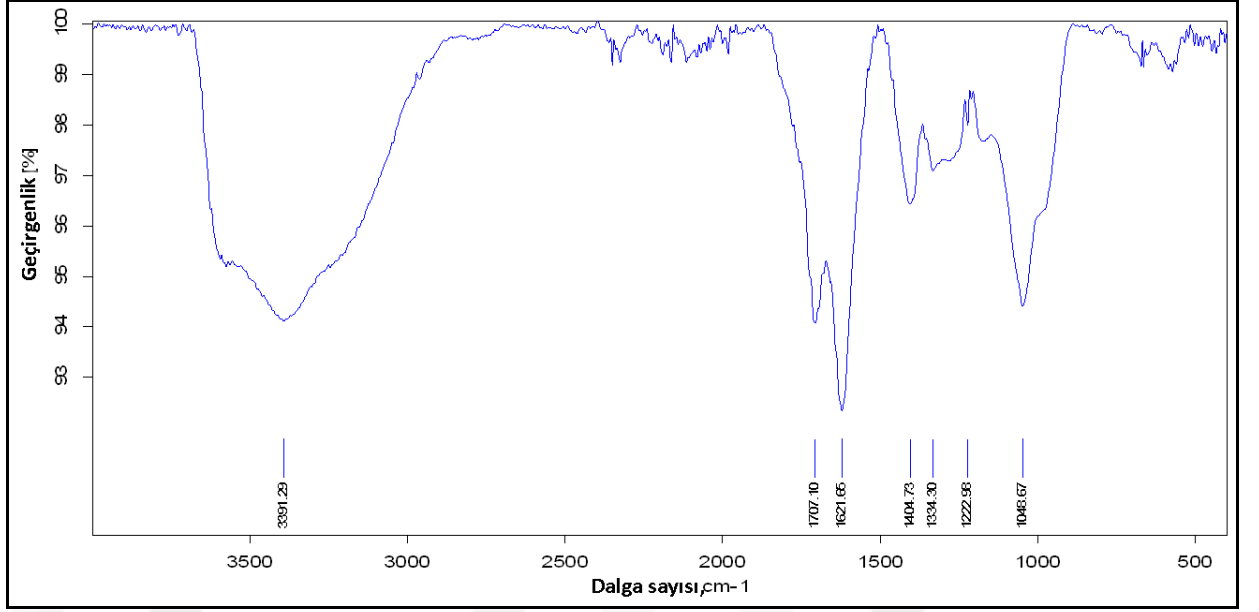


Şekil 4.2 Farklı pH' daki rGO/su dispersiyonlar

4.1.2 FT-IR

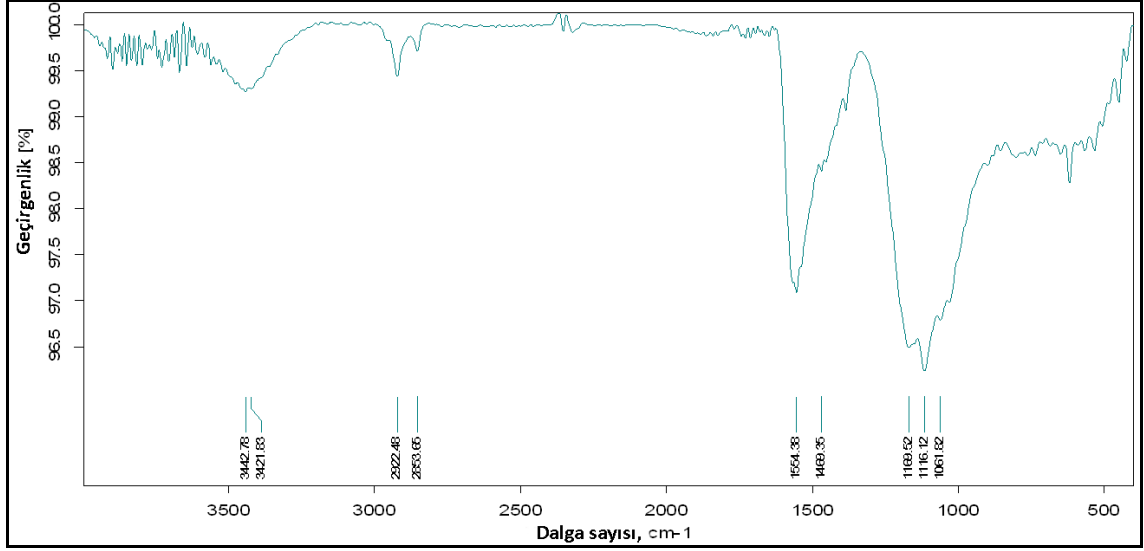
GO ve rGO:

GO ve RGO malzemeler toz haline getirildikten sonra FT-IR spektrumları $4000-400\text{ cm}^{-1}$ dalgasayısı aralığında alınmıştır. Her bir spektrum 4 cm^{-1} spektral çözünürlükte alınan 32 taramanın ortalamasını göstermektedir. Spektrumlara karşılık gelen % geçirgenlik şiddetleri ile çizdirilmiş grafikler GO için Şekil 4.3' de; 2 nolu koşullarda hidrazin ile indirgenen rGO için ise Şekil 4.4' de verilmiştir.



Şekil 4.3 Grafenoksitin FT-IR Spektrumları

FT-IR spektrumlarından elde edilen sonuçlara göre; C=O titreşim piki 1707 cm^{-1} de, O-H gruplarının titreşim ve deformasyon pikleri 3391 cm^{-1} ve 1404 cm^{-1} de, C-O gerilme titreşim piki 1222 cm^{-1} de, alkoksi C-O gerilim piki 1048 cm^{-1} de, alkinil C=C gerilim piki 1621 cm^{-1} de görülmektedir (Şekil 4.3). Dolayısıyla 3391 cm^{-1} , 1707 cm^{-1} , 1621 cm^{-1} , 1222 cm^{-1} ve 1048 cm^{-1} dalga boylarında görülen spektrumlar örtüşmektedir. 1600 cm^{-1} deki spektrum ile görülen oksitlenmemiş grafitik bölgelerin azaltılması amacıyla KMnO_4 miktarı artırılarak grafit/ KMnO_4 kütle oranı 6,0 olarak revize edilmiş sonuçlardır. Grafenoksit oksijen atomu içeren fonksiyonel gruplar epoksi ve hidroksillerdir. Epoksi ve hidroksil dışında lakton, anhidrit ve kinon gibi karbonil fonksiyonellerde bulunmaktadır. Hidrazin; anhidrit ve laktonlar ile reaksiyon vererek hidrazitleri ve kinon ile hidrazonlara dönüşür. Hidrazon oluşumu sonucunda oksijen atomları yapıdan silinmektedir. pH ve dispersiyon özelliklerin en iyi olduğu görülen hidrazin ile 2 nolu koşulda indirgenen grafenoksitin FT-IR spektrumları Şekil 4.4' de verilmiştir.

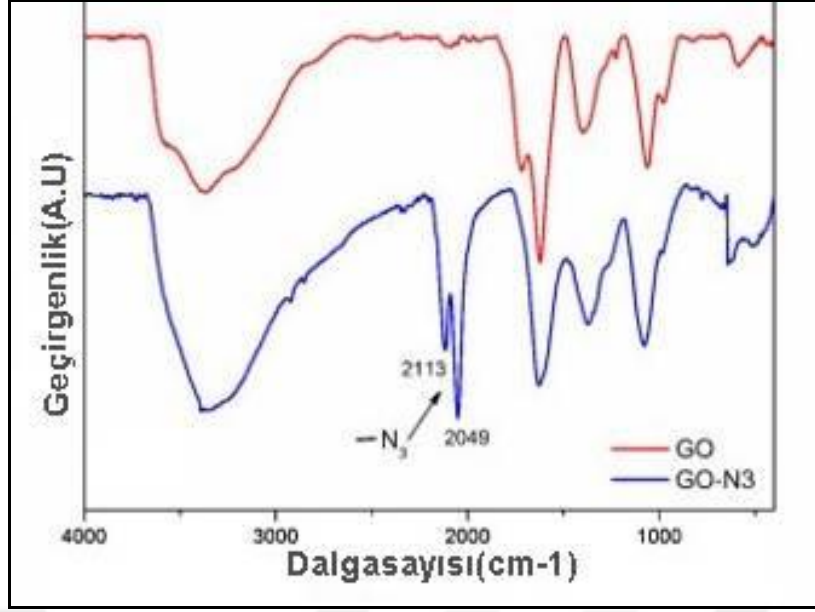


Şekil 4.4 Kimyasal İndirgenmiş Grafenoksite ait FT-IR Spektrumları

Redüklenmiş grafene ait FT-IR analizinde 3391 cm^{-1} de görülen hidroksil pikinde önemli ölçüde daralma görülmesi; 1707 cm^{-1} deki C=O ve 1222 cm^{-1} deki C-OH'nin kaybolması, 1048 cm^{-1} deki C-O'nun varlığını devam ettirmesi önemlidir. Dolayısıyla indirgenme gerçekleşmiştir. Grafenoksite ait 1621 cm^{-1} dalga boyunda görülen spektrum oksitlenmemiş grafitik bölgelerin varlığını devam ettirdiğini göstermektedir; redüklenmiş grafende 1554 cm^{-1} dalga boyunda görülen spektruma ait pikle ilişkilidir.

(GO-N₃):

Azid fonksiyonelleştirme sonrasında grafenoksit yapıdaki organosülfat yapıların yer değiştirme reaksiyonları sonucunda azot atomlarıyla yer değiştirerek grafenoksit yapı üzerinde fonksiyonel azid (N₃) grupların oluştuğu FT-IR ve ¹⁵NSSNMR teknikleri ile daha önce ortaya konulmuştur [45]. İlgili prosedüre göre sentezlenen azid fonksiyonelleştirilmiş grafenoksit ve fonksiyonelleştirme öncesindeki grafenoksit olmak üzere FT-IR spektrumları aynı grafik üzerinde Şekil 4.5' de verilmiştir.

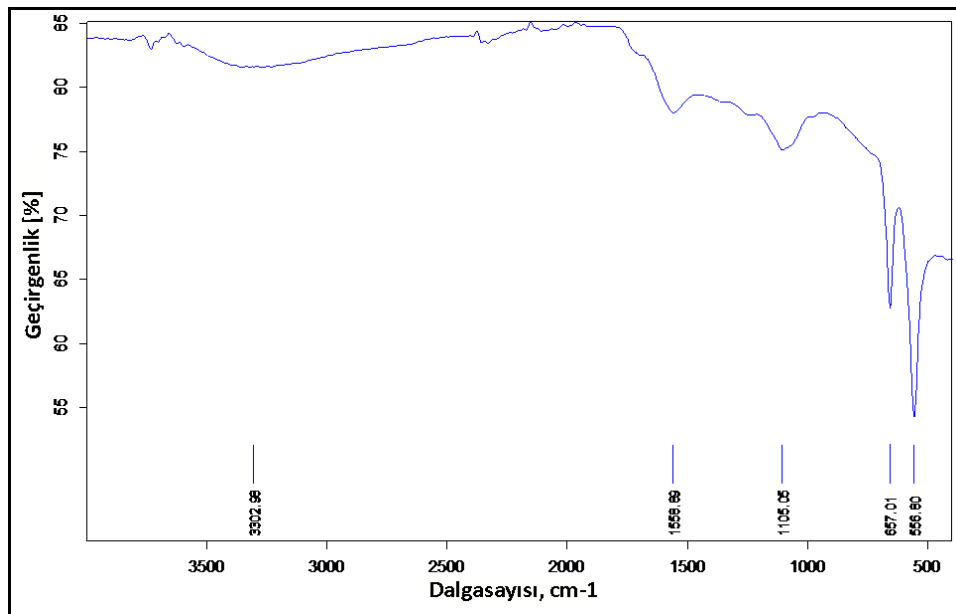


Şekil 4.5 Azid FT-IR Spektrumları

Mavi eğri ile gösterilen GO-N₃ malzemeye ilişkin spektrumlar incelendiğinde 2113 cm⁻¹ ve 2049 cm⁻¹ de görülen iki derin pik azid gruplara aittir. 2113 cm⁻¹ de görülen azid grubuna GO yapıya kimyasal olarak bağlanmış azid grupların gerilme titreşimlerinden kaynaklanmaktadır. 2049 cm⁻¹ de görülen yarılmış pik görüntüsü kullanılan sodyum azid fazlası nedeniyledir.

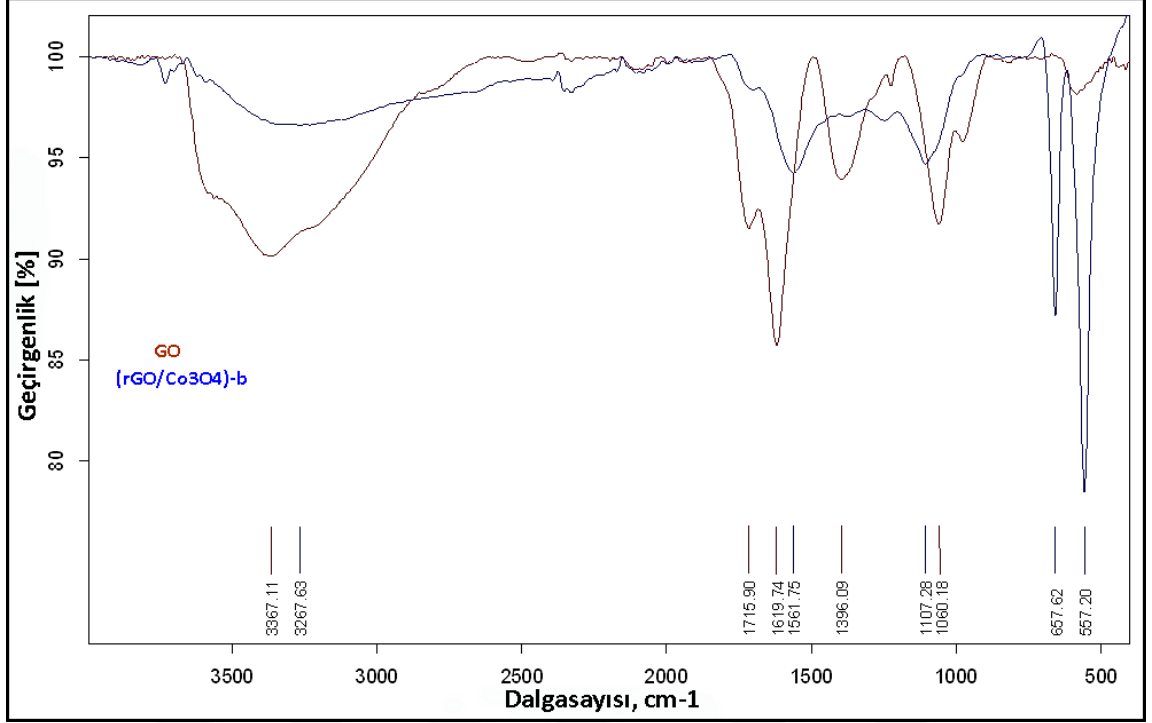
(rGO-Co₃O₄):

(rGO-Co₃O₄)_b malzemenin FT-IR spektrumları Şekil 4.6’da gösterilmiştir.



Şekil 4.6 (rGO-Co₃O₄)_b malzeme IR Spektrumları

Co₃O₄ faza sahip kompozit malzemeye ait titreşimler 1561 cm⁻¹, 1107 cm⁻¹ ve özellikle de 657 cm⁻¹ ve 557 cm⁻¹ de Şekil 4.6' da görülmektedir. Şekil 4. 7' de ise GO ve (rGO-Co₃O₄)_b malzeme IR spektrumları birlikte verilmiştir.



Şekil 4.7 GO ve (rGO-Co₃O₄)_b malzeme IR spektrumları

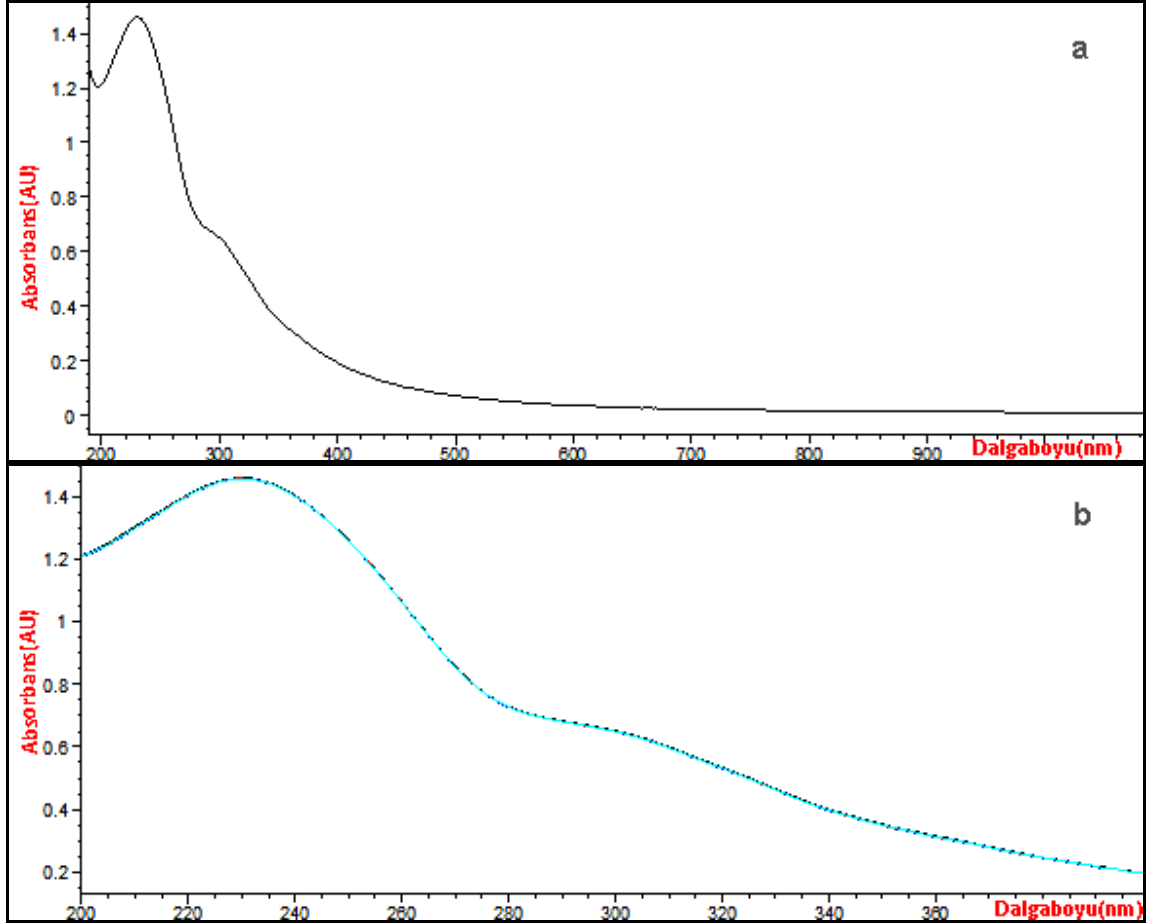
Şekil 4. 7' deki spektrumlar incelendiğinde; kırmızı renk ile gösterilen IR eğrisi başlangıç malzemesi grafenoksiti göstermektedir. Grafenoksite ilişkin spektrumlar daha önceki bölümde açıklanmış olup; 1715 cm⁻¹ de görülen C=O gerilme titreşimlerinden kaynaklanan pik rGO-Co₃O₄ kompozit malzemede GO nun indirgenerek rGO'ya dönüşümü nedeniyle azalarak kaybolma noktasına gelmiştir. Ayrıca GO malzemede 1619 cm⁻¹ de gözükten C=C aromatik halkaların iskelet yapısına bağlı etkileşimler sonucu oluşan geçirgenlik bantları rGO' da 1561 cm⁻¹ e kaymıştır. 657 cm⁻¹ ve 557 cm⁻¹ deki pikler Co-O gerilme titreşimleri ile ilişkilendirilmektedir [51].

4.1.3 UV-Vis

GO ve rGO:

Saf su içerisinde 0,05 mg/ml konsantrasyonu sağlayacak şekilde grafenoksit ultrasonik ve manyetik karıştırma yardımıyla disperse edilerek UV küvetine alındı. 200-900 nm dalga boyu aralığına karşılık gelen absorbans değerleri ölçüldü. Grafenoksit/saf su

dispersiyonların UV-vis spektrumlarından elde edilen eğriler Şekil 4.8' de görülmektedir. Şekil 4.8 a ve b' deki eğriler aynı konsantrasyondaki GO/saf su dispersiyonlara ait olup b' deki eğri daha dar dalga boyu aralığını göstermesi nedeniyle a'daki eğrinin büyütülmüş görünümüdür.

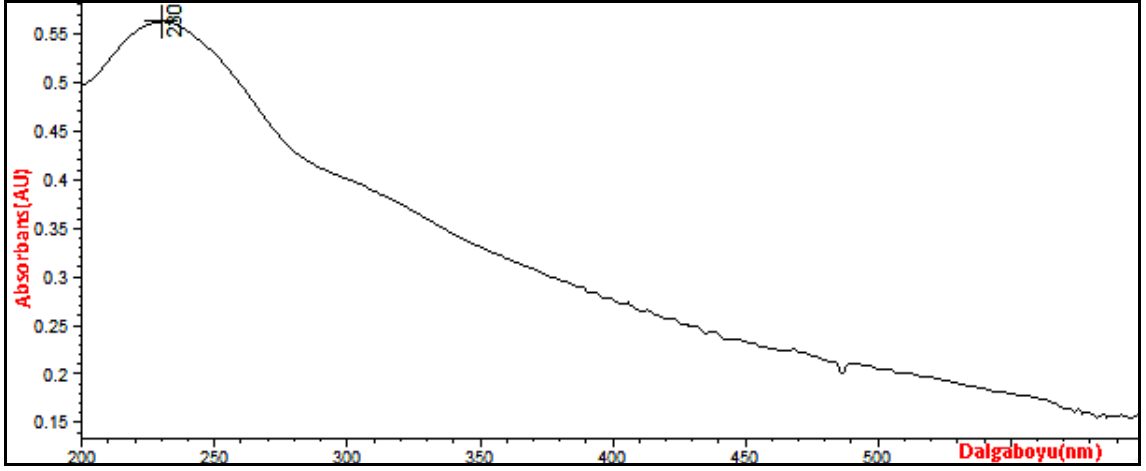


Şekil 4.8 GO UV-Vis Spektrumları

230 nm civarındaki absorbans piki rahatlıkla görülmektedir. $KMnO_4$ /grafit kütle oranı arttıkça C–O and C=O kromofor kümelerin bağlanma sayıları farklılaştığından 230 nm deki pikin şiddeti yani omuz verme aralığı dikleşmektedir. Bu çalışmadaki oksidasyon koşullarında bu oran 6,0 dir. Dolayısıyla literatürle karşılaştırıldığında sonuç benzerdir ve 6,0 oranında sentezlenen grafenoksitin UV-vis spektrumdaki 230 nm pikine ait omuz diktir. Dolayısıyla UV-görünür bölgede renk veren oksijen içerikli fonksiyonel grupların kümelenme sayısının artarak π - π^* plazmon pikin absorpsiyon şiddetini etkilediği ancak sp^2 hibritleşmenin de olumsuz etkilenmediği söylenebilir.

Katı malzeme (GO) konsantrasyonu $\frac{1}{2}$ oranında azaltılarak 0,025 mg/ml konsantrasyona sahip GO/saf su dispersiyon hazırlandı. Düşük konsantrasyondaki aynı

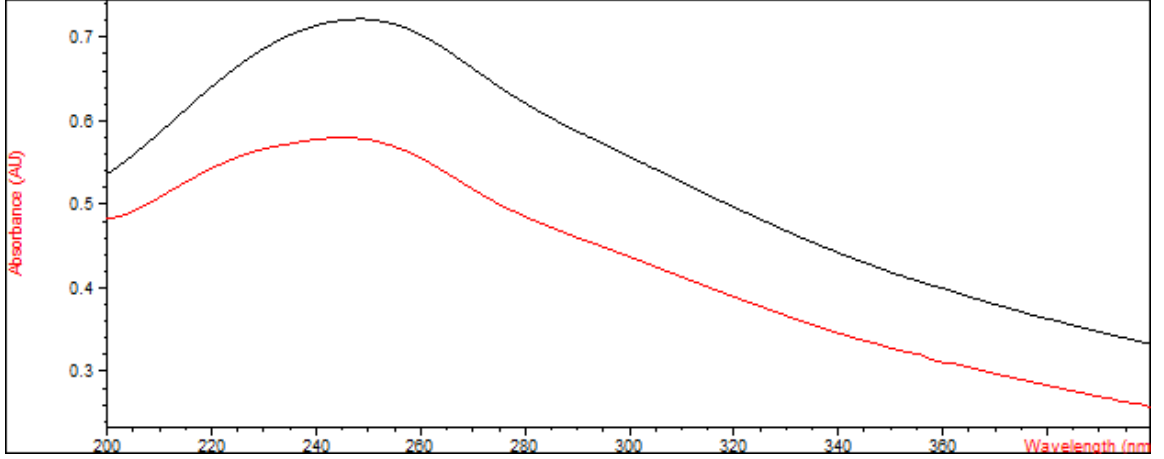
malzemeye ait UV-vis bölge absorbans değerlerinin elde edilen eğri ise 4.9' da verilmiştir.



Şekil 4.9 GO UV-Vis spektrumları (düşük konsantrasyon)

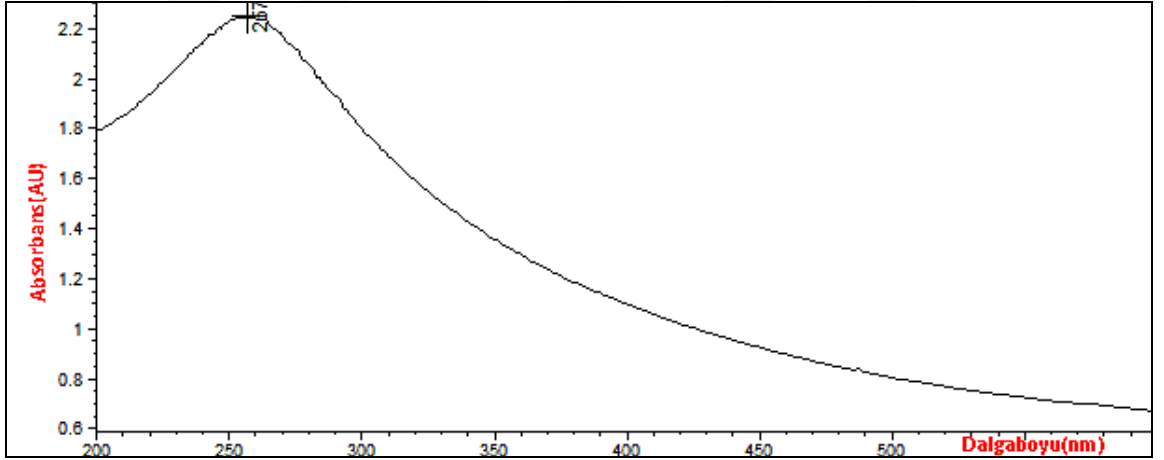
Şekil 4.9' daki eğri incelendiğinde; 230 nm dalga boyundaki absorbansa ait spektrum görülmekle birlikte pik genişliği artmış, absorbansın zayıfladığı görülmüştür, dolayısıyla bu konsantrasyondaki GO dispersiyonlar elverişli olmayabilir.

1 mg/µg; 1,5 mg/µg; 1,75 mg/µg ve 2,0 mg/µg GO/hidrazin kütlece oranlarında kimyasal olarak indirgenmiş grafenoksitler 1, 2, 3 ve 4 nolu koşullar olarak isimlendirilmiştir. UV-vis bölgedeki spektrumlarından elde edilen absorbans şiddeti eğrileri sırasıyla Şekil 4.10, 4.11, 4.12 ve 4.13' de görülmektedir. Eşit konsantrasyonlardaki (1mg/ml) GO/saf su dispersiyonların indirgenmesiyle elde edilen rGO' ların su içerisinde çözülmediğinden tabakaların askıda kalması için ultrasonik karıştırmaya tabi tutularak tabakaların birbirlerinden bağımsız hareket etmeleri amaçlanmıştır.



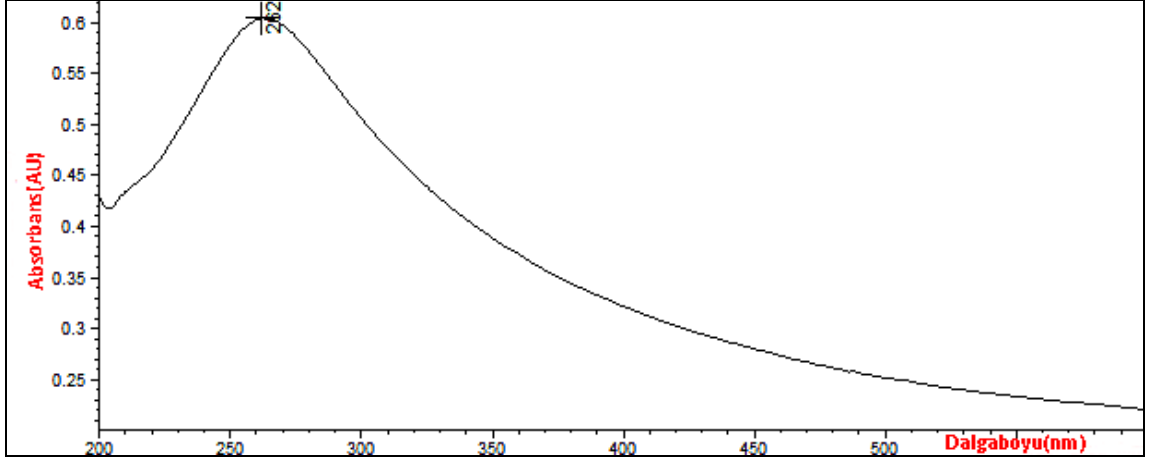
Şekil 4.10 1 nolu rGO UV-Vis Spektrumları

Şekil 4.10’ daki eğrileri incelendiğinde; 1 nolu redüksiyon koşullarında 250 nm civarında görülen absorban piki indirgenmenin tamamlanmadığını göstermektedir. Kırmızı renk ile gösterilen eğri ise $\frac{1}{2}$ oranında saf su ile seyreltilmiş düşük konsantrasyondaki dispersiyondan elde edilmiştir. Dolayısıyla konsantrasyondaki azalmayla birlikte mevcut spektruma ait absorban şiddeti büyük ölçüde genişleyerek belirginliğini kaybetmektedir.



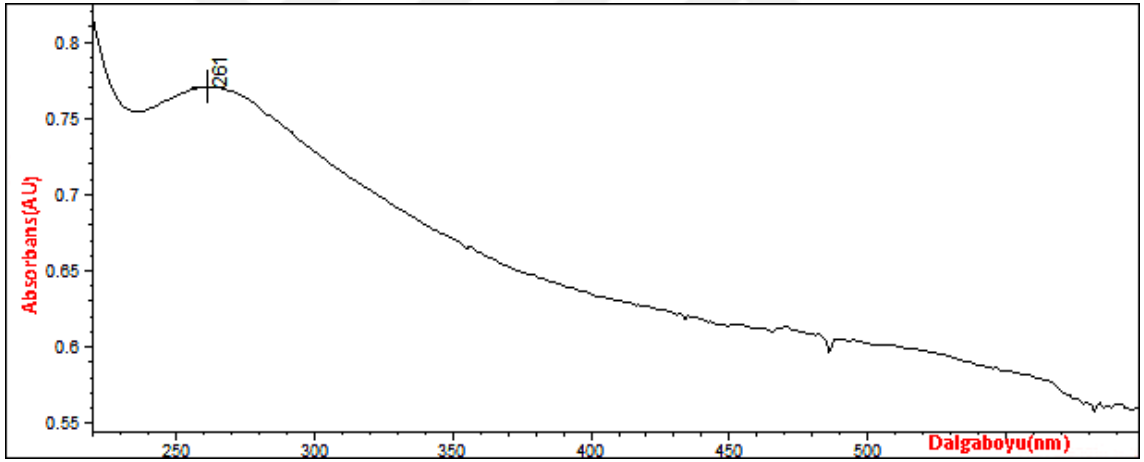
Şekil 4.11 2 nolu rGO UV-Vis Spektrumları

Şekil 4.11’ deki 2 nolu redüksiyon koşullarında dikkat çeken aynı katı madde miktarına rağmen 267 nm’ de görülen absorban pikinin yüksekliği artarken yani keskinleşirken şiddetinin de artmasıdır. Dolayısıyla pH sonuçlarıyla ve rGO dispersiyon homojenliğindeki artışla birlikte değerlendirildiğinde aynı başlangıç maddesi konsantrasyonuna rağmen yeni oluşan ve birbirlerinden bağımsız davranan rGO tabakaların sayısındaki artışın nedeniyle olduğu söylenebilir.



Şekil 4.12 3 nolu rGO UV-Vis Spektrumları

Şekil 4.12’deki 3 nolu indirgenme koşullarında 262 nm dalga boyunda görülen absorban spektrum şiddetinin daha düşük olması rGO dispersiyon pH’ının bazikleşmesiyle bağımsız hareket eden rGO tabakaların sayısının azalması nedeniyle.



Şekil 4.13 4 nolu rGO UV-vis spektrumları

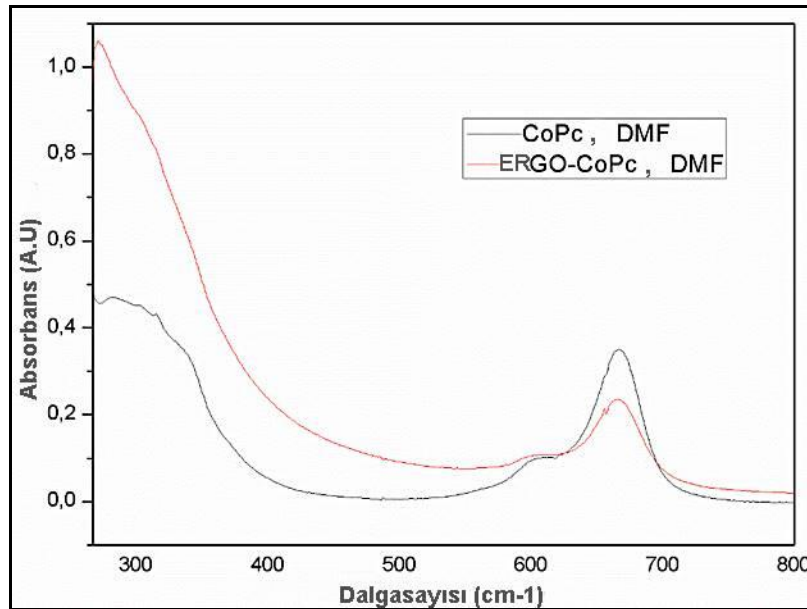
Şekil 4.13’deki 4 nolu indirgenme koşullarında artan hidrazin fazlasına bağlı olarak bağımsız hareket eden rGO tabakaların sayısının azalmasıyla topaklanmaların artmasına bağlı olarak 261 nm dalga boyunda görülen spektrumun absorban pikinin keskinliği azalıp genişliği artarak düzleşme eğiliminde olduğundan şiddetindeki artış etkisizdir.

Farklı hidrazin oranlarında redüklenmiş grafenoksite ilişkin UV-vis spektrumlarını gösterir eğriler incelendiğinde; indirgenme öncesi grafenoksite ait olan 230 nm dalgaboyundaki absorban piki sırasıyla 250, 262, 267 nm ve 261 nm ye kaymıştır. İndirgenme koşullarına 270 nm de görülmesi beklenen absorpsiyona ait spektral

bölgenin şekli farklılık gösterebilir. 310 nm de görülen pik kaybolmuştur. Böylelikle C-C halkarındaki $\pi-\pi^*$ dönüşüm kaynaklı plazmon pikinin ve C-O bağlarındaki $n-\pi^*$ dönüşümlere ait plazmon pikinin redüklenmiş grafenoksit tabakaların birbirlerinden bağımsızlaşmalarıyla birlikte belirsizleştiği söylenebilir. 3 numaralı çalışmada 270 nm kıvıla yaklaşırken absorbanstaki artışa bağılı olarak spektral bölgedeki gelişme yeni oluşan grafen tabakaların yarattığı elektronik etkileşimleri desteklemektedir [36]. 4 numaralı çalışmada ise 261 nm dalga boyundaki absorban spektrumuna ait pik şiddetinin aynı katı madde konsantrasyon değerine rağmen azalmasının; artan hidrazin miktarı nedeniyle pH' daki bazikleşme sonucu grafen tabakaların birlikte hareket etmesi nedeniyle açıklanabilir.

(ERGO-CoPc):

Grafenoksit azid fonksiyonelleştirildikten sonra alkin fonksiyonel Co merkez metal atomlu bileşik ile klik tepkimeleri vermeleri sağlanarak kovalent olarak birbirlerine bağlanmıştır. Eelektrot malzemesi olarak geliştirilmesi amacıyla hazırlanan bu kovalent bağılı yeni malzemenin ve başlangıç malzemelerinin DMF içerisinde 1 mg/ml eşit konsantrasyondaki UV-Vis bölgedeki spektrumlarından elde edilen absorpsans siddeti eğrileri aynı grafik üzerinde Şekil 4.14' de verilmiştir.

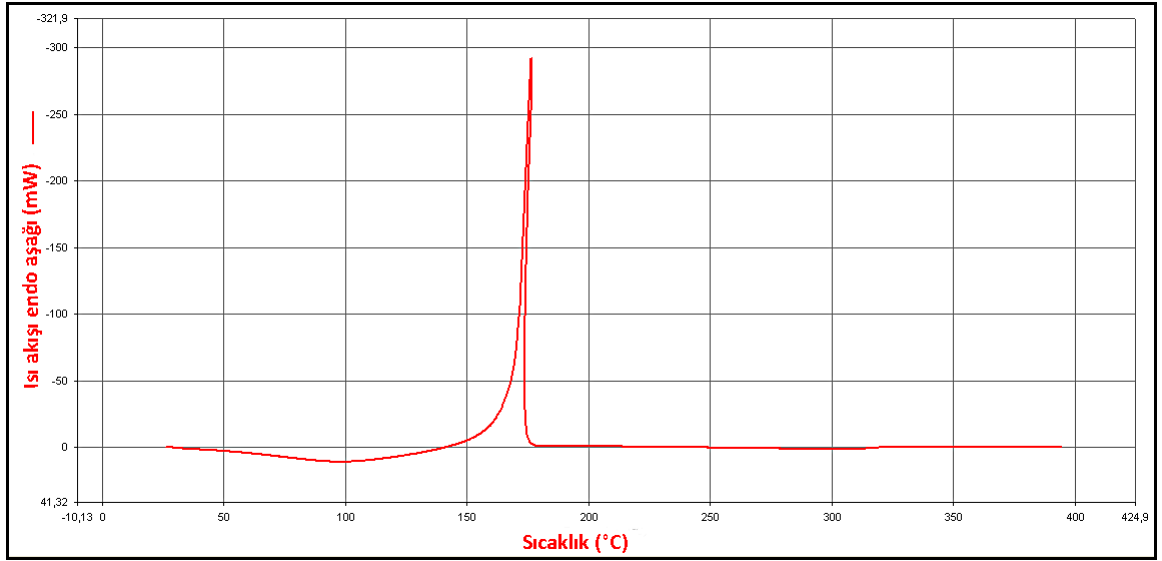


Şekil 4.14 ERGO-CoPc UV-Vis Spektrumları

4.1.4 DSC-TGA

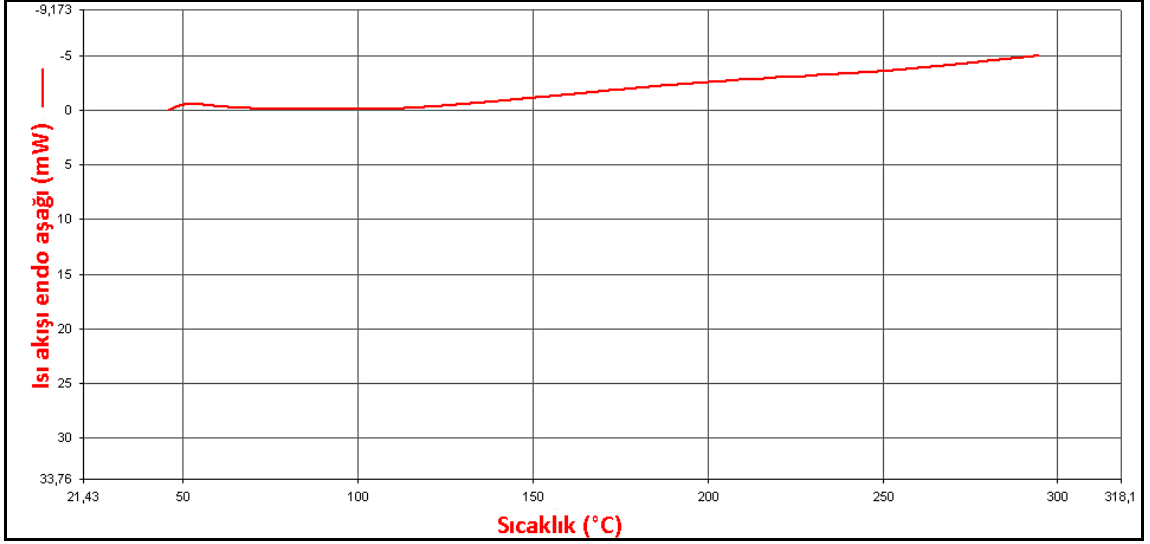
GO ve rGO:

Grafenoksit ve 2 nolu koşullarda indirgenmiş grafenoksit malzemeye ilişkin DSC analizleri 2,80 mg malzeme ¼zerinden oda sıcaklığından itibaren dakikada 20°C ısıtma hızıyla yapılmıştır. Dakikada 20 ml gaz akışı sağlanarak 2,2 bar N₂ gaz basıncı altında yapılan ¼lç¼mlerde elde edilen GO i¼in DSC eğrisi Şekil 4.15' de verilmiştir.



Şekil 4.15 GO'nun DSC eğrisi

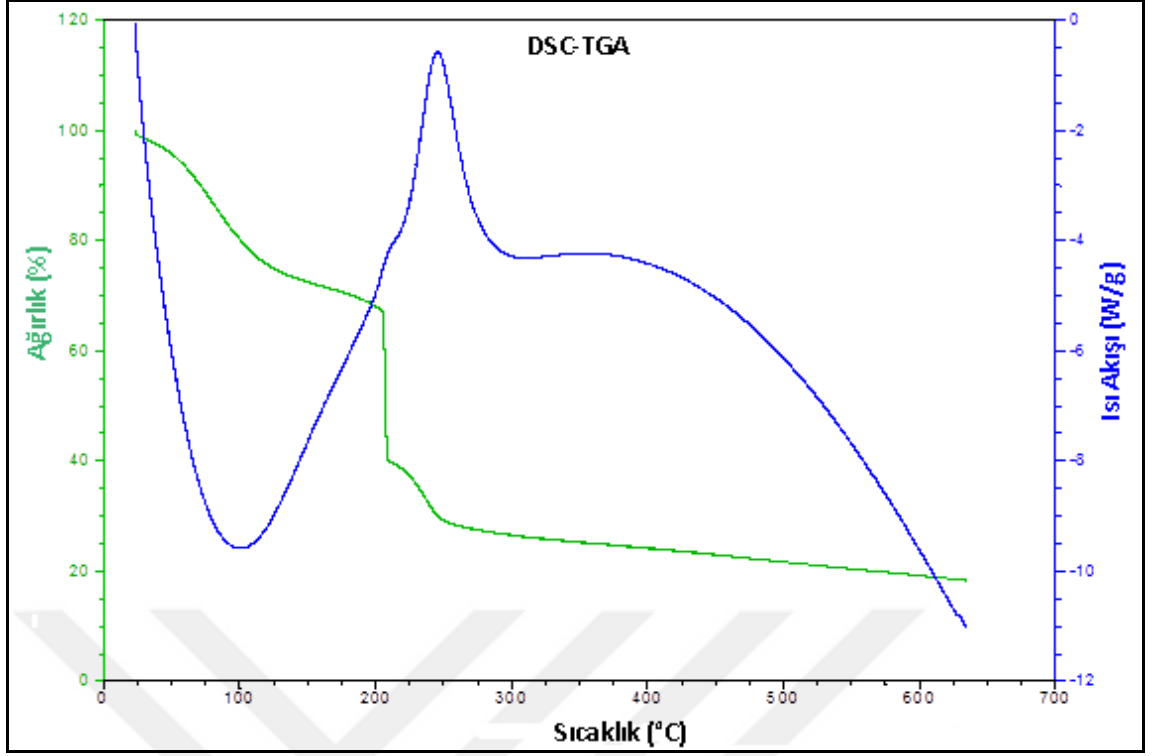
2 nolu koşullarda hidrazin ile red¼klenen rGO i¼in ise Şekil 4.16' da g¼r¼lmektedir. DSC eğrilerindeki endotermik reaksiyonlardaki ısı akışı aşağı y¼nl¼ olarak verilmiştir. Hummers Metot ile ¼retilen grafenoksite ait DSC eğrisi incelendiğinde oda sıcaklığından 150 °C ye kadar suyun buharlaşmasına ilişkin endotermik reaksiyon g¼r¼l¼rken 150 °C- 200 °C aralığında belirgin ısı akışı g¼r¼lm¼řt¼r. Bu araşıkta oksijen i¼erikli fonksiyonel grupların pirolizi ile ekzotermik reaksiyonların ger¼ekleřtięi belirgindir. Bu reaksiyonlar sonucunda ¼ıkan ¼r¼nler CO, CO₂ olduğu literat¼rdeki TGA sonu¼larıyla da uyumludur [52].



Şekil 4.16 rGO'nun DSC eğrisi

Öte yandan redüklenmiş grafene ilişkin DSC eğrisi termal kararlık sergilemiş olup, hidrazin indirgenmesi sonrası oksijen içerikli fonksiyonel grupların varlıklarının yok olması nedeniyle belirgin bir ısı akışı görülmemektedir. Sadece 100 °C'den itibaren yüzeydeki fiziksel bağlı suyun uzaklaşması nedeniyle bir ısı akışının olduğu söylenebilir. Dolayısıyla DSC sonuçları FT-IR ile edilen sonuçları desteklemiştir.

GO' nun TGA-DSC ölçümleri 4,738 mg malzeme kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.17' de GO malzemenin TGA-DSC eğrileri kütleyle bölünmüş olarak gösterilmiştir. TGA-DSC diyagramlarında ekzotermik reaksiyonlardaki ısı akışı yukarı yönlü olarak verilmiştir.

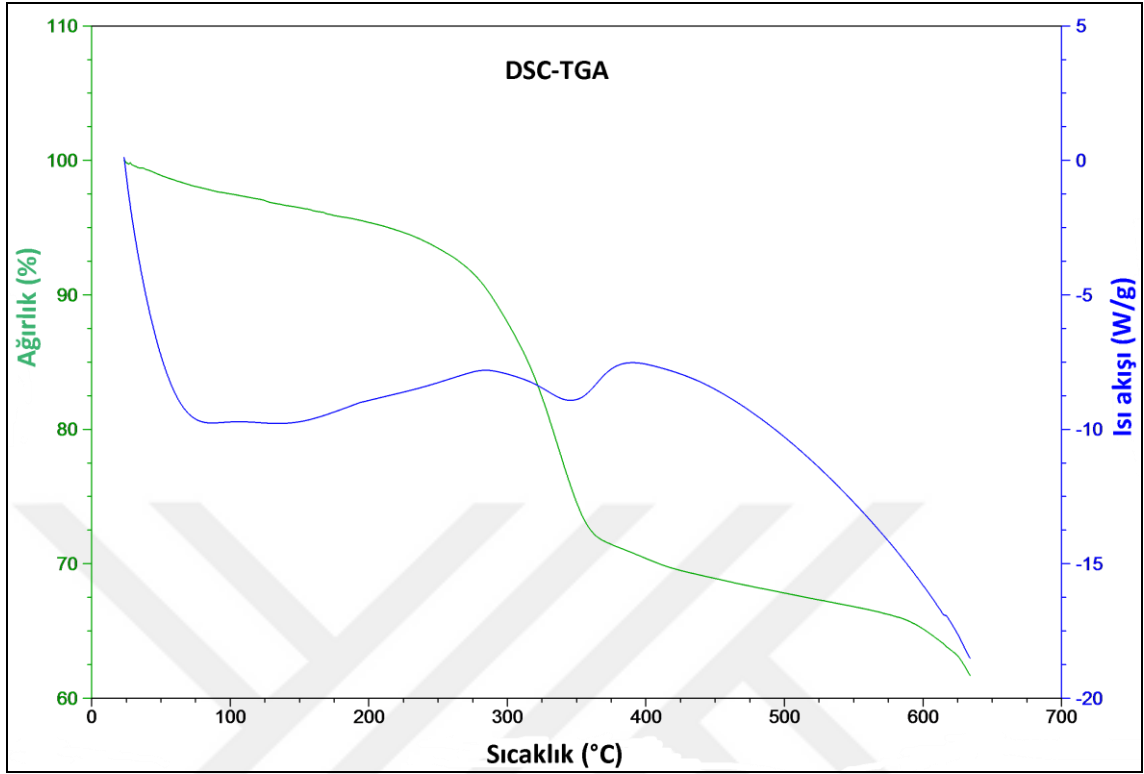


Şekil 4.17 GO' nun TGA-DSC eğrileri

GO' nun TGA eğrisi incelendiğinde 100 °C 'ye yaklaşırken ve geçtikten sonra fiziksel bağlı suyun uzaklaşması neticesinde % 30' a varan kütle kaybı gözükmektedir. GO malzemenin TGA çalışması öncesinde herhangi bir kurutma işlemi yapılmamıştır. Dolayısıyla üretilen GO malzemenin hidrofilik karakteri gözükmektedir. Oda sıcaklığı ve atmosfer koşullarında saklanılan malzeme yüksek miktarda su molekülünü yüzeyinde absorblamıştır. EDX yüzey analizi sonucunda elde edilen karbon, oksijen ve kükürt bileşimiyle birlikte literatürdeki DSC, TGA sonuçları birlikte yorumlandığında; ısıtmanın devam etmesiyle birlikte 200 °C' de dramatik olarak görülen kütle kaybı ve ekzotermik reaksiyon kaynaklı ısı akışı karbon bileşenli CO ve CO₂ gazları çıkışıdır. 200 °C ile 250 °C aralığında ise kükürt bileşenli organosülfat gruplar bozunarak SO₂ açığa çıktığından tekrar bir kütle kaybı ve ısı açığa çıkışı görülmekte olup 650 °C' ye kadar belirgin bir kayıp söz konusu olmayıp, kimyasal bağlı suyun uzaklaşması nedeniyle cüzi kütle kaybı görülerek toplam kütle % 20 si ile devam etmektedir.

(rGO-Co₃O₄):

(rGO/Co₃O₄)-b kodlu malzemenin TGA-DSC ölçümleri; 3,428 mg üzerinden yapılmış olup elde edilen eğriler Şekil 4. 18' de kütleyle bölünmüş olarak verilmiştir.



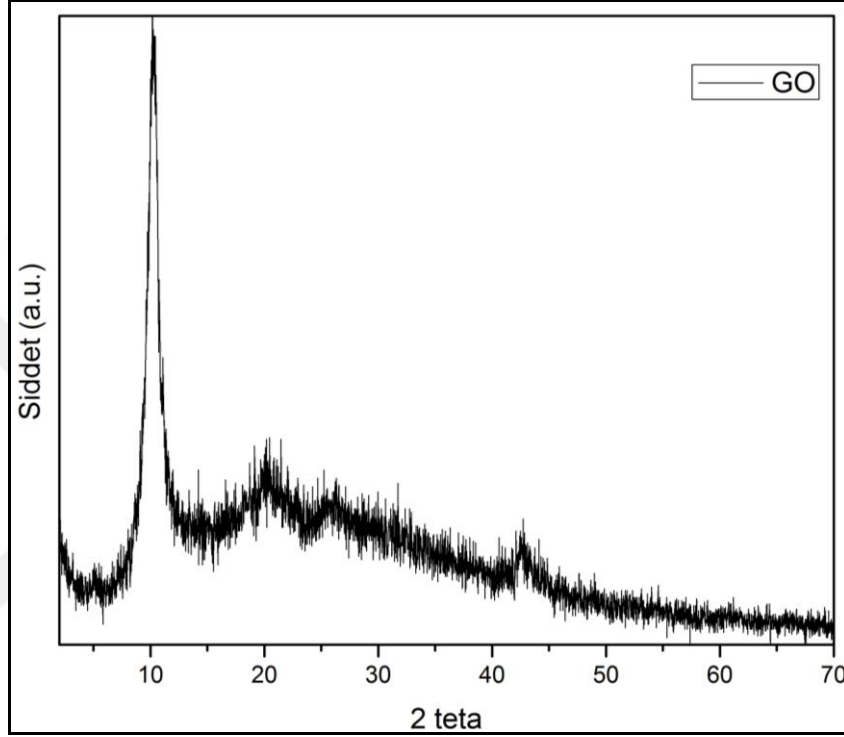
Şekil 4.18 (rGO-Co₃O₄) malzemenin TGA-DSC eğrileri

GO ve (rGO-Co₃O₄) malzemelerin TGA-DSC analizleri eşit kütlelerden yapılmıştır. Isı akışları kütlelere bölünmüş olarak verilmiştir. Dolayısıyla (rGO-Co₃O₄) ile GO karşılaştırıldığında fiziksel bağlanmış suyun kobalt metal oksit ile kompozit oluşturmuş redüklenmiş grafenoksit yüzeyde daha az olduğu söylenebilir. 100 °C ye yaklaşırken kütlede görülen dramatik ve % 30 a yakın kayıpa rastlanmamaktadır. Zaten indirgenmiş grafenoksit yüzeylerin hidrofobik oldukları ve su içerisinde kolay disperse olmadıkları da bilinmektedir. Bu nedenle pH ölçümleri indirgenme çıkışında herhangi bir kurutmaya tabi tutulup tekrar su içerisinde disperse etme yoluna gitmeden direkt olarak gerçekleştirilmiş idi. Benzer şekilde 250 °C ile 350 °C aralığında CO, CO₂ ve SO₂ çıkışları görülse de kalan toplam kütle miktarı belirgin ölçüde fazla olup GO' ya kıyasla iki katıdır. Dolayısıyla grafen esaslı malzeme grafenoksite göre termal olarak daha dayanıklı ve elektroaktif kısmı birim kütlede daha yoğundur. 650 °C ye kadar yaşanan kütle kayıpları kimyasal bağlı suyun uzaklaşması ve kobaltoksitin sinterlenmesi nedeniyle olabilir.

4.1.5 XRD

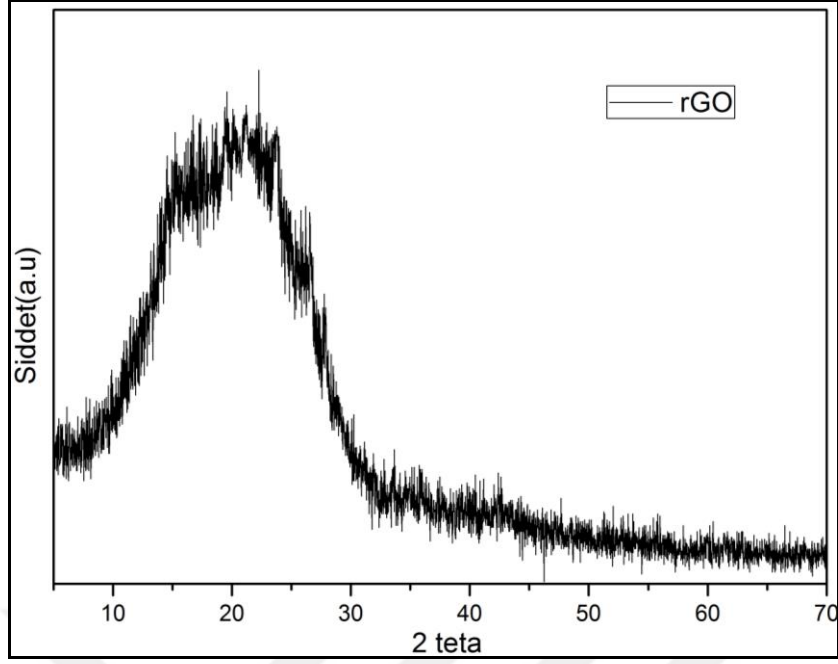
GO ve rGO:

$2\theta = 0^\circ - 70^\circ$ tarama aralığındaki XRD spektrumlarından çizdirilen eğrilerden Şekil 4.19' da gösterilen grafenoksite, Şekil 4.20' de gösterilen rGO' ya ait olup Şekil 4.21' de ise aynı grafik içerisinde GO ve rGO için birlikte gösterilmiştir.



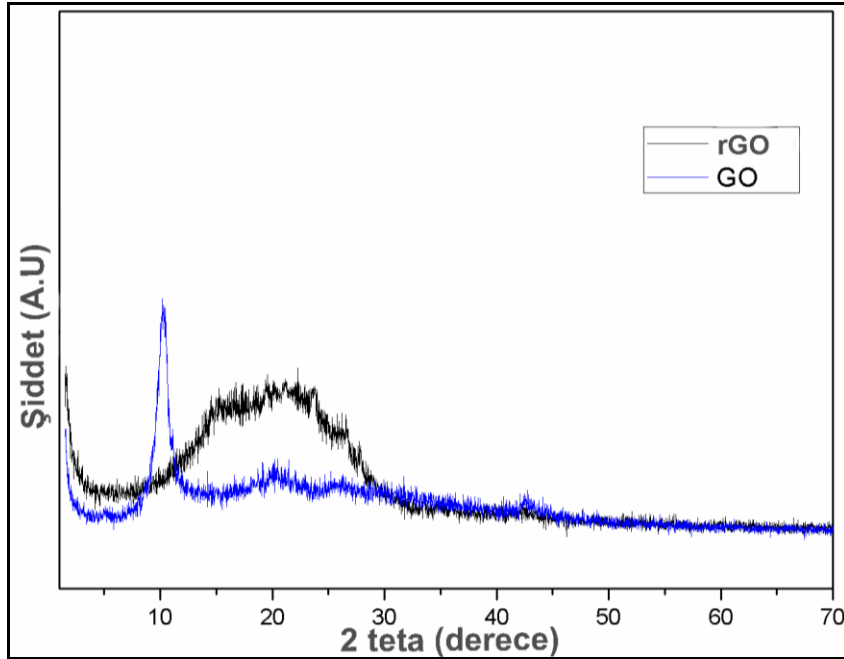
Şekil 4.19 GO' nun XRD Spektrumları

XRD sonuçları incelendiğinde $10,3^\circ$ deki keskin pik grafenoksiteki görülen karbon atomu (002) düzlemine aittir.



Şekil 4.20 rGO' nun XRD spektrumları

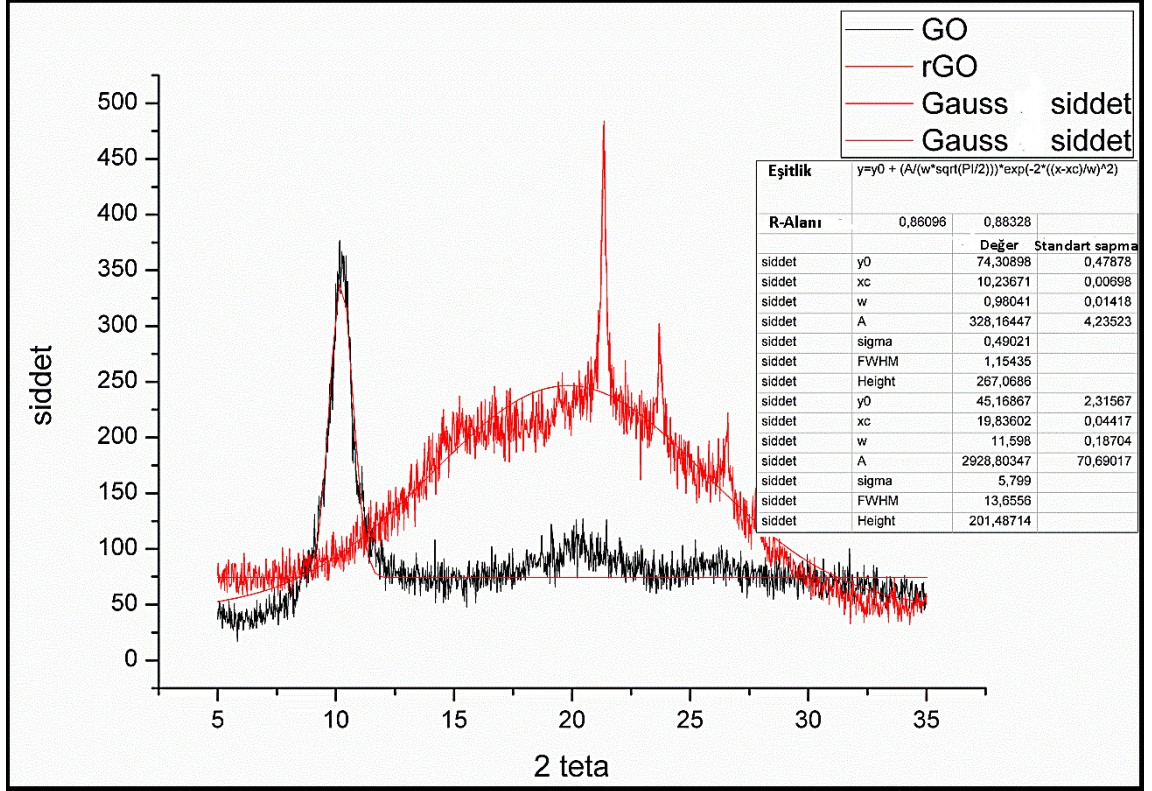
Şekil 4.20' de 2 nolu koşullarda indirgenmiş grafitoksitin XRD spektrumlarında GO' da görülen $2\theta=10,3^\circ$ deki keskin pik tamamen kaybolmuş ve tepe noktası $2\theta= 21,4^\circ$ de geniş bir pik görülmektedir. Kaybolan pik tabakalı yapılar halinde bulunan grafitoksitlerin birbirlerinden ayrılmaları sonucudur. Bu durum grafit kristal yapısındaki karbon atomlarının düzenliliklerini terkederek grafen tabakaları oluşturmaları kaynaklıdır [42].



Şekil 4.21 GO ve rGO' nun XRD spektrumları

Bragg's kanuna göre $n \lambda = 2 d_{(hkl)} \sin\theta$ dir. λ ; X-ray ışınımın dalga boyu olup Cu K_{α} için 0,15056 nm. dir. θ saçılma açısı olup (002) grafenoksit için 10,3 ° elde edilmiştir. n; 2 difraksiyon arası tabaka sayısıdır. d_{002} latis mesafesidir ve 002 Miller indisidir. Dolayısıyla Bragg kanuna göre yapılan hesaplamada d_{002} mesafesi 0,84 nm olarak hesaplanmıştır. Grafit için tabakalar arası mesafe $\sim 3,4 \text{ \AA}$ ve 3,348–3,360 \AA olup, oksidasyon sonrası tabakalararası mesafenin 0,92 nm ye kadar aralandığı rapor edilmiştir [17, 66]. Ayrıca yüksek oksidasyon koşullarında GO tabakaları arası mesafenin daha da artması beklenmektedir. Komşu GO tabakaları arasında su moleküllerinin girmesiyle kuru GO da yaklaşık 0,6 nm olan mesafe hidratlı GO lar için yaklaşık 1,2 nm ye kadar aralanabilmektedir [53, 54]. Bu durumda üretilen GO tabakalar kurudur.

Sherrer's eşitliğine [37] göre ise; $D(hkl) = K \lambda / B \cos\theta$ dir. D_{hkl} tabaka kalınlığıdır. D_{002} grafenoksit kristal yapının kalınlığı olup; B spektruma ait 2θ genişliğinin tepe noktasıdır [full width at half maximum (FWHM)], K kristal şekline bağlı sabit olup 0,89'dur ve θ saçılma açısıdır. D_{002} hesaplanıldığında; 3,28 nm bulunmaktadır. FWHM değerleri XRD analiz sonuçlarının Origin 8.0 programında Gaussian Dağılım Modelleme Algoritması ile hesaplanmış ve elde edilen değerler Şekil 4. 22' de verilmiştir.



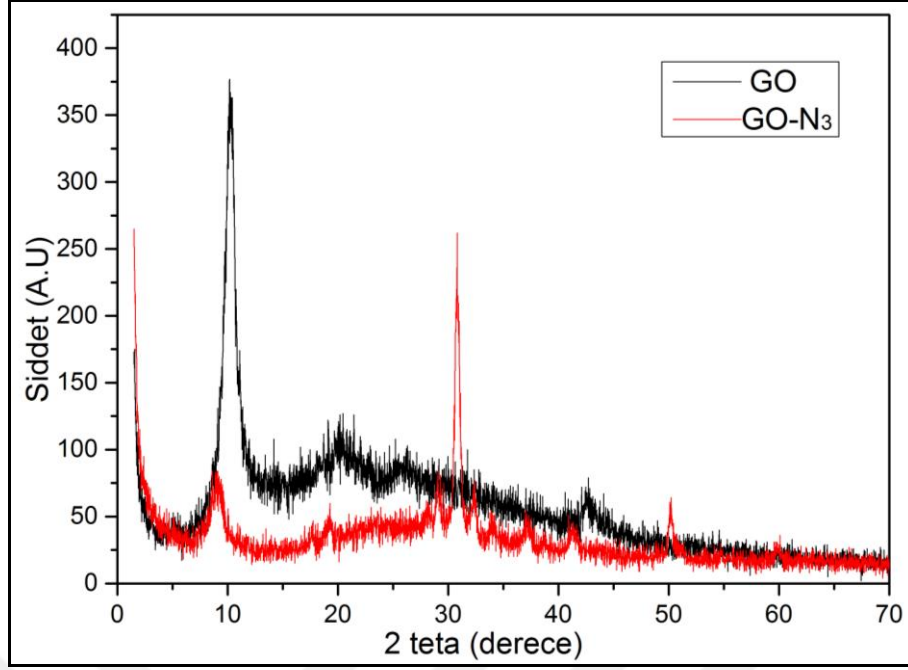
Şekil 4.22 Gaussian modelleme ile FWHM Hesaplamaları

Tablodaki ilk 7 satırdaki değerler GO için sonraki 7 satırdaki değerler rGO içindir. w değerleri Gaussian modellemeye ait FWHM sonuçlarıdır. Tabloda FWHM olarak görülenler ise Gauss modellemeye aittir.

$N_{GO} = D_{002}/d_{002}$ eşitliğinden ise grafenoksit tabakaların sayısı (N_{GO}) bulunabilir [55]. Böylelikle D_{002} değeri eşitlikte kullanılarak grafenoksit tabakaların sayısı; 5,66 yaklaşık 6 tabaka olarak hesaplanmıştır.

(GO-N₃):

GO-N₃ toz malzemeye ait $2\theta = 0^\circ - 70^\circ$ tarama aralığında XRD spektrumlarından elde edilen eğri Şekil 4.23'de verilmiştir.

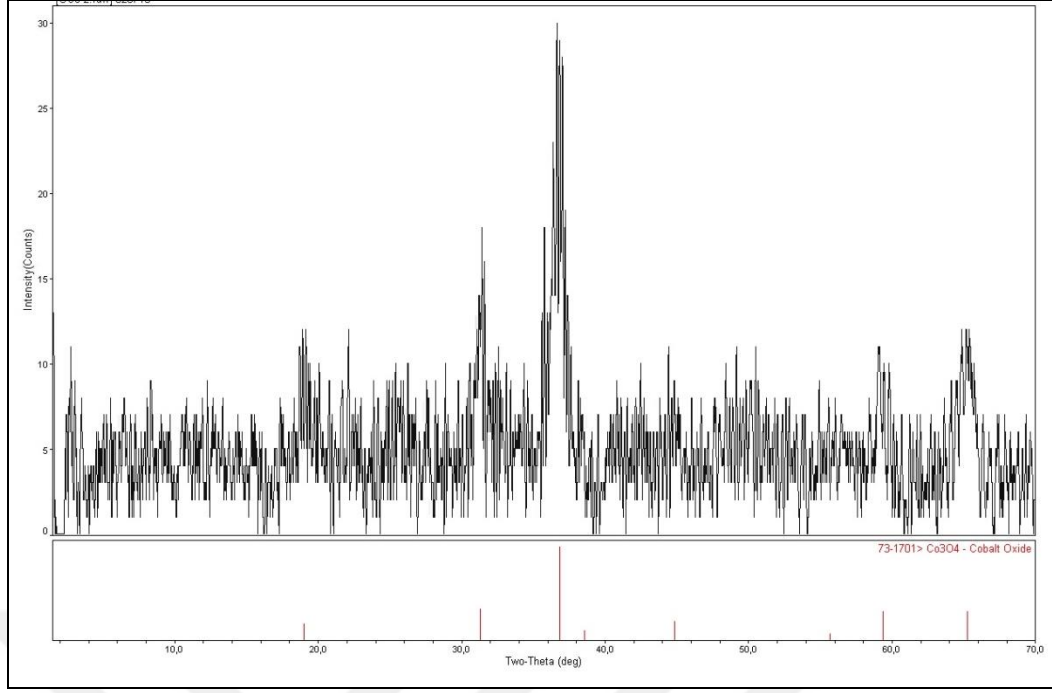


Şekil 4.23 GO ve GO-N₃' ün XRD Spektrumları

GO ve (GO-N₃) malzemelerin XRD spektrumları birlikte incelendiğinde $2\theta = 30,8^\circ$ de ve $2\theta = 50,2^\circ$ de belirgin iki pik görülmektedir. Dolayısıyla bu farklılık azid gruplarıyla ilişkilidir. $2\theta = 10,3^\circ$ de görülen C(002) kristal düzlemine ilişkin spektruma ait pik ise $2\theta = 9,3^\circ$ ye kaymıştır. Bragg kanuna göre hesaplanılan GO $d_{(002)}$ düzlemine ait tabakaları arası mesafe 0,93 nm. dir. Azid fonksiyonelleşmesiyle birlikte tabakalararası mesafe daha da genişlemiştir. Dolayısıyla oksijen fonksiyonellerin yapıdan silinerek tabakalararası mesafenin tekrardan daraldığı bir indirgenme olmadığı gibi N-grup fonksiyonellerinin de eklenerek tabakalar arası mesafenin daha da aralandığı görülmektedir. Söz konusu bu durum eşit kütledeki toz malzemelerin hacimsel kıyaslanmasında da görüldüğü üzere yüzey alanında genişlemiş olması beklentisi ile de uyumludur.

(rGO-Co₃O₄):

(rGO-Co₃O₄)_a malzeme XRD kırınım deseni 4.24' de spektrum özellikleri ve eşleştirilmiş fazlar Çizelge 4.1'de verilmiştir.



Şekil 4.24 (rGO-Co₃O₄)_a XRD kırınım deseni

Ancak grafenden beklenen C(002) 2θ= 24,8 ° deki geniş pik zayıftır. Dolayısıyla Co₃O₄ nanopartiküllerin grafen tabakanın her iki yüzeyinde çekirdeklenerek grafen tabakalardan difraksiyon kırınım paterni alınmasını engelleyebilirler [56].

Çizelge 4.1 (rGO-Co₃O₄)_a XRD spektrum değerleri

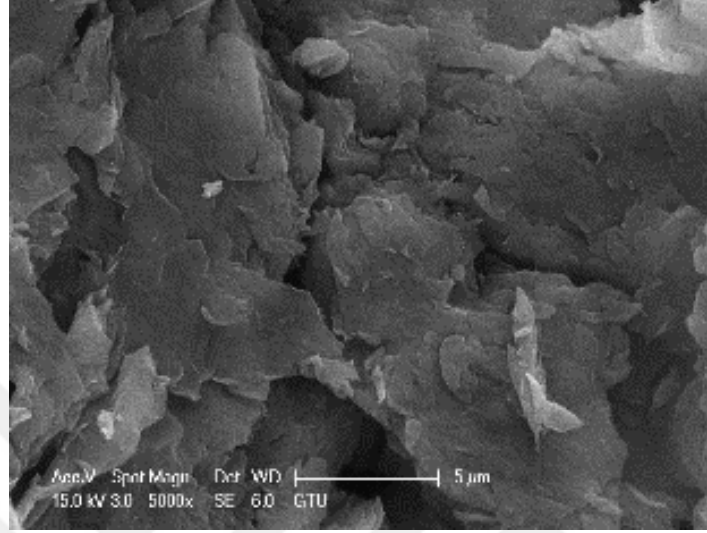
2-Teta	d(Å)	Yükseklik	% Yükseklik	Faz	d(Å)	% I	(h k l)	2-Teta	Delta
18,941	4,6815	8	34,8	Co ₃ O ₄	4,6670	18,1	(1 1 1)	19,000	0,059
31,277	2,8574	8	34,8	Co ₃ O ₄	2,8579	32,4	(2 2 0)	31,272	-0,006
36,860	2,4365	23	100,0	Co ₃ O ₄	2,4373	100,0	(3 1 1)	36,847	-0,012
44,841	2,0196	6	26,1	Co ₃ O ₄	2,0209	19,4	(4 0 0)	44,811	-0,029
59,157	1,5605	7	30,4	Co ₃ O ₄	1,5557	28,8	(5 1 1)	59,358	0,201
65,360	1,4266	8	34,8	Co ₃ O ₄	1,4290	31,4	(4 4 0)	65,237	-0,123

Genişletilmiş XRD pik raporu incelendiğinde JCPDS Kart No 73-1701 kübik Co₃O₄ ile uyumludur. Mikrodalga destekli reaksiyonların süresi iki katına çıkartılarak ve akabinde sinterleme yapılarak (rGO/Co₃O₄)_b malzeme üretilmiştir. (rGO/Co₃O₄)_b malzemelerin XRD analizlerine ek olarak EDX analizlerinde karbon araştırması ve Raman analizleriyle de grafen varlığı netleştirilmiştir.

4.1.6 SEM-EDX

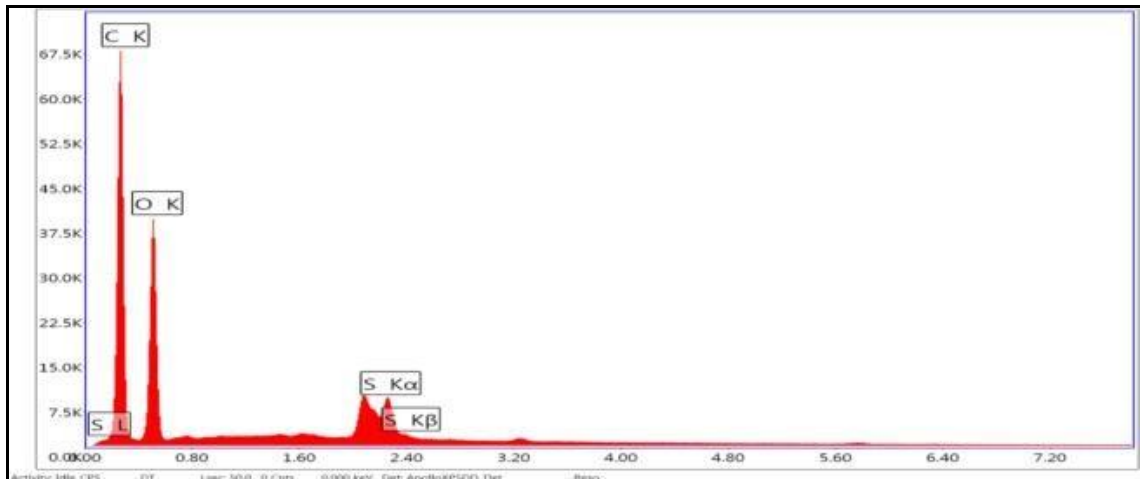
GO:

GO malzemeye ait SEM görüntüleri Şekil 4.25' de görülmektedir.



Şekil 4.25 GO'nun SEM görüntüsü

5000 büyütmedeki SEM görüntüsü incelendiğinde birbirleri üzerinde yığılarak istif olmuş tabakaların oluşturduğu katmanlı yapı ve bu tabakaların yer yer kıvrıldıkları görülmektedir. Grafenoksit tabakalardan oluşan katmanlı yapının görüntüsüne toz malzeme yüzeyinden ulaşılmıştır.



Şekil 4.26 GO' nun EDX Spektrumları

GO için EDX spektrumları Şekil 4.26' da verilmiştir. C, O ve S elementlerine ait spektrumlar görülmektedir. Hummers metodu ile grafenoksit sentezinden beklenildiği gibi bir elementel çeşitlilik söz konusudur. GO için yaklaşık 20 karbon atomuna karşılık

bir organosülfat grubun düştüğü rapor edilmiştir. Keza kükürt içeriği GO için bir safsızlık olmamakla birlikte yapının önemli bir kısmını teşkil ettiği gibi daha sonra GO' nun fonksiyonelleştirilmesinde kullanılmaktadır. Zaten kükürt ve oksijen içerikli organosülfat gruplardan daha sonra azid fonksiyonelleştirilmesinde faydalanılmış ve EDX sonuçlarından kükürt-azot atomları arasında yer değiştirme reaksiyonlarının tamamlandığına elementel analiz sonuçlarından da ulaşılmıştır.

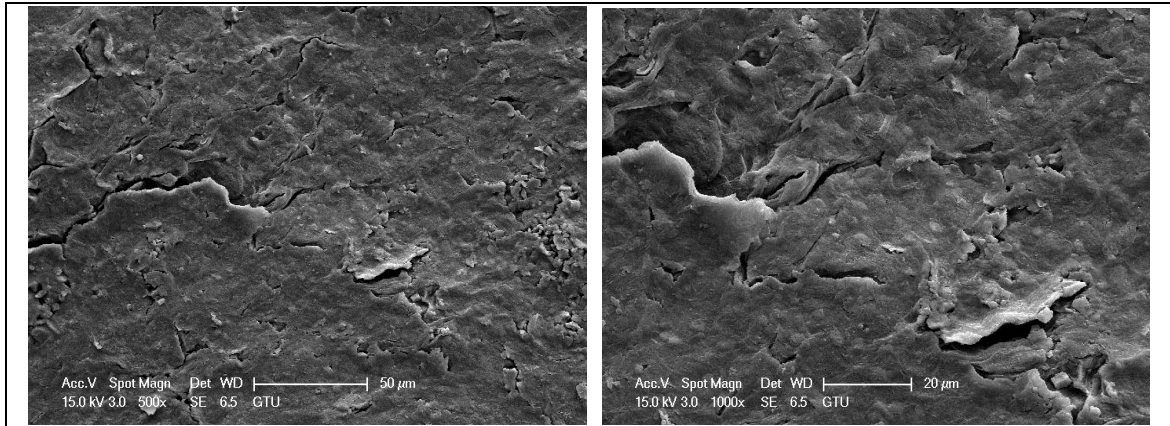
Çizelge 4.2 GO' nun elementel dağılımı

Element	% Ağırlık	% Atomik	Net Şiddet
C K	57,25	65,47	7212,31
O K	37,71	32,37	4648,25
S K	5,05	2,16	2665,31

GO için EDX Spektrumlarından elde edilen elementel dağılımlar % ağırlık ve % atomik olarak spektrum şiddetleriyle birlikte Çizelge 4.2' de verilmiştir.

(GO-N₃):

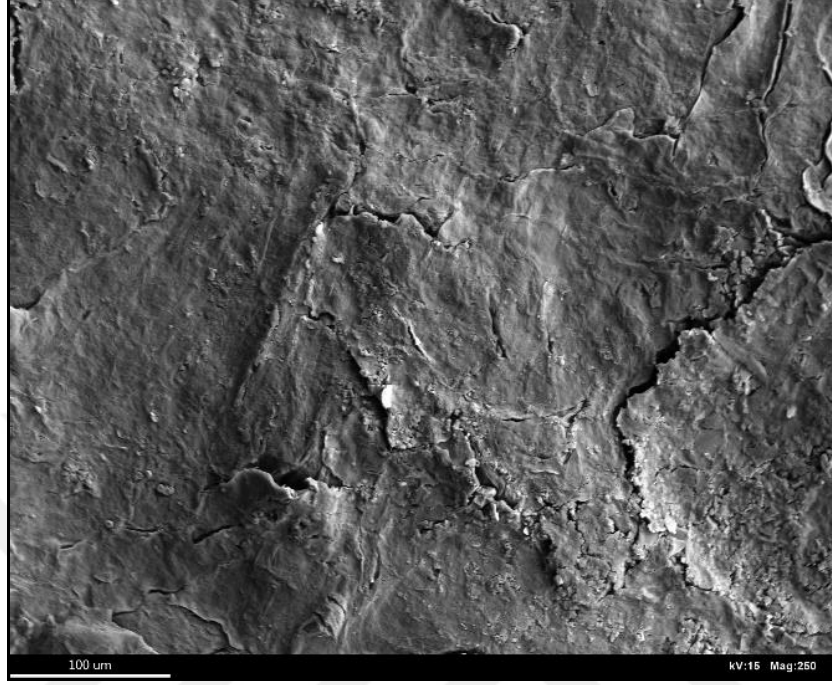
Azid fonksiyonelleştirilmiş Grafenoksit (GO-N₃) toz malzemeye ait 500 ve 1000 büyütmedeki SEM görüntüleri Şekil 4.27' de verilmiştir.



Şekil 4.27 (GO-N₃)' ün SEM görüntüleri

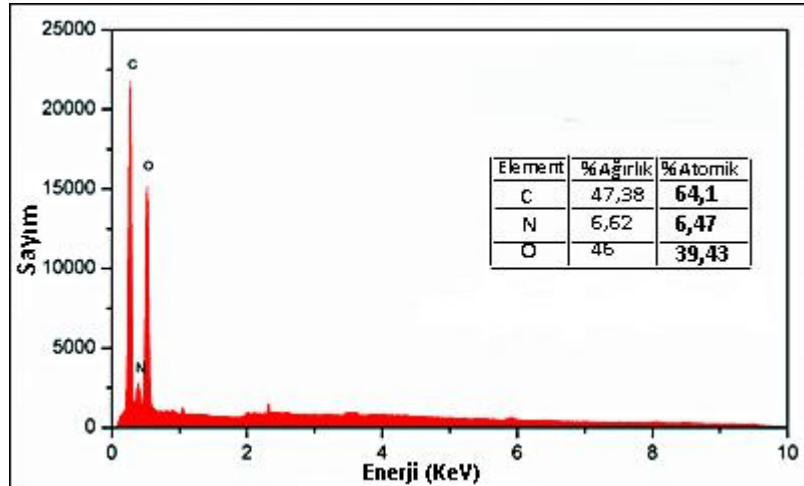
(GO-N₃) malzemedeki azid bağları oda sıcaklığından 60 °C' ye kadar kararlı olduğundan ve daha sonra bozunmaya başladığından kurutma işlemi tam olarak gerçekleştirilememiştir. Her ne kadar dondurmaya kurutma yapılsa da suyun tamamen uzaklaştırılması için uzun süreler uygulama yapmak gerekmektedir. Dolayısıyla SEM

görüntüleri incelendiğinde GO anayapısının tabakalı karakteri gözükmele birlikte genel görüntü fiziksel bağlı su nedeniyle daha pastamsı, yapışık şekilde olup tabakalar kurutulmuş toz GO kadar net görülmemektedir.



Şekil 4.28 GO-N₃'ün EDX yapılan alan görüntüsü

EDX analizi Şekil 4.28' de görülen 250 büyütülmüş yüzey üzerinden gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.29' daki EDX spektrumları ile elementel dağılımlar % ağırlıkça ve % atomik olarak verilmiştir.



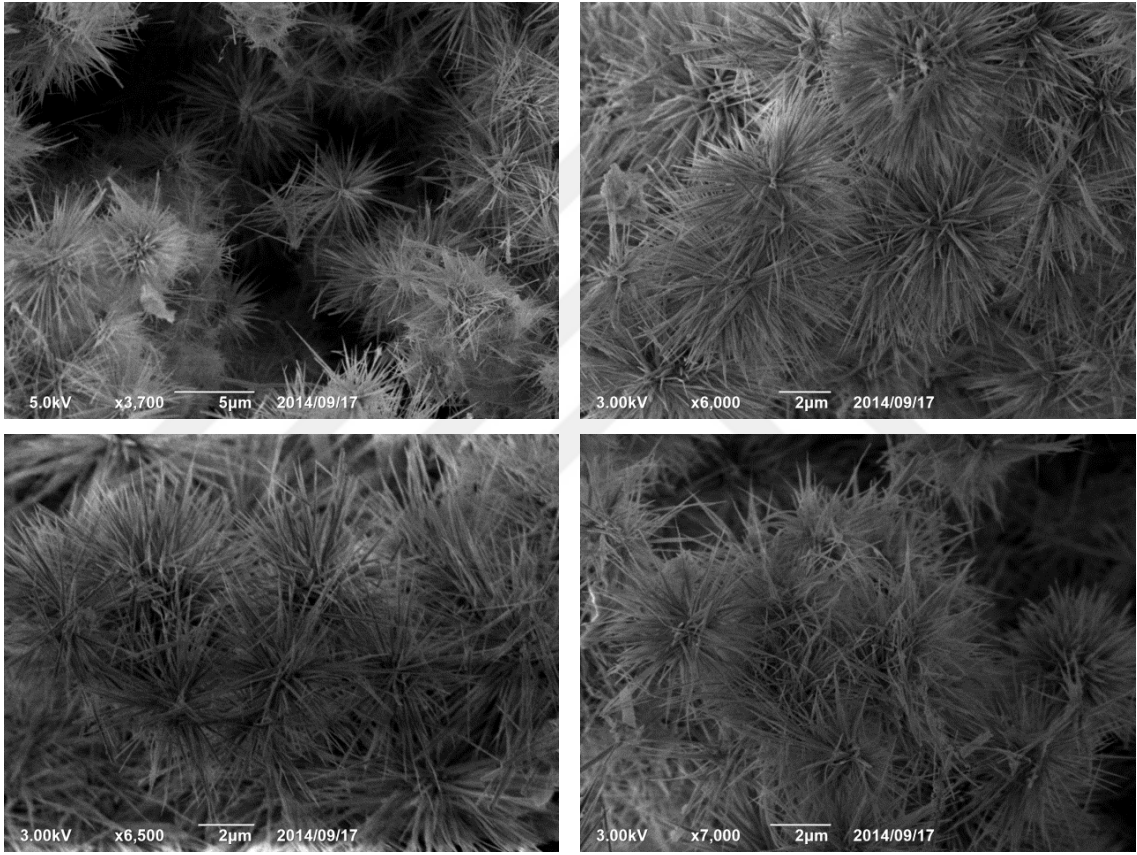
Şekil 4.29 (GO-N₃) toz malzeme EDX Spektrumları

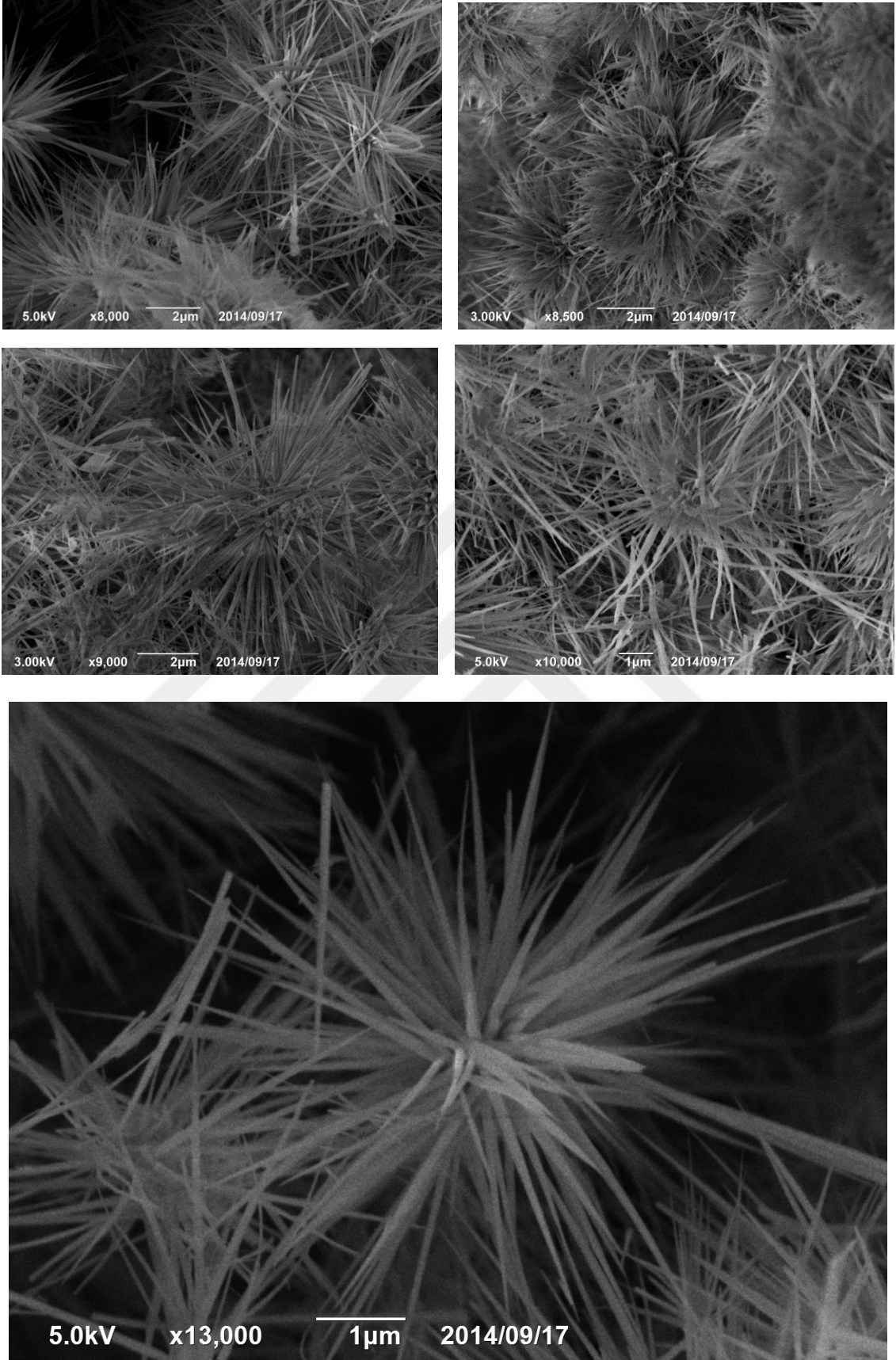
EDX spektrumları incelendiğinde karbon(C) ve oksijen(O) atomları boyunca devam eden azot(N) varlığı görülmektedir. Üretilen azid fonksiyonelleştirilmiş grafenoksit

malzeme ağırlıkça % 47,38 karbon; % 6,62 azot; % 46 oksijen içermektedir. Dolayısıyla daha önce başarıyla sentezlenen GO malzeme azid fonksiyonelleştirilmiştir.

(rGO-Co₃O₄):

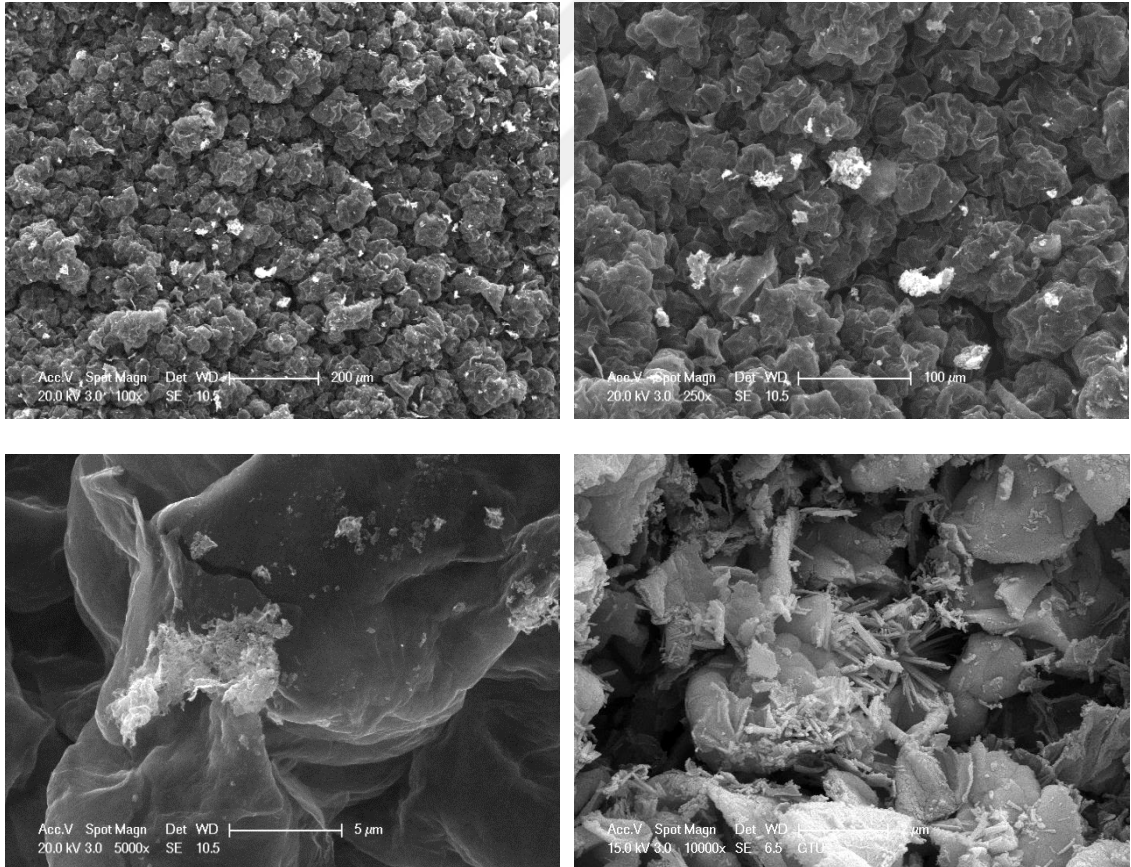
Daha düşük mikrodalga destekli reaksiyon süresinde üretilen ve sinterleme yapılmayan malzemeler (rGO/Co₃O₄)_a olarak isimlendirilmiştir. Yüksek süreli mikrodalga reaksiyon ve müteakiben sinterleme yapılan koşullarda üretilen malzemeler ise (rGO/Co₃O₄)_b olarak isimlendirilmiştir.

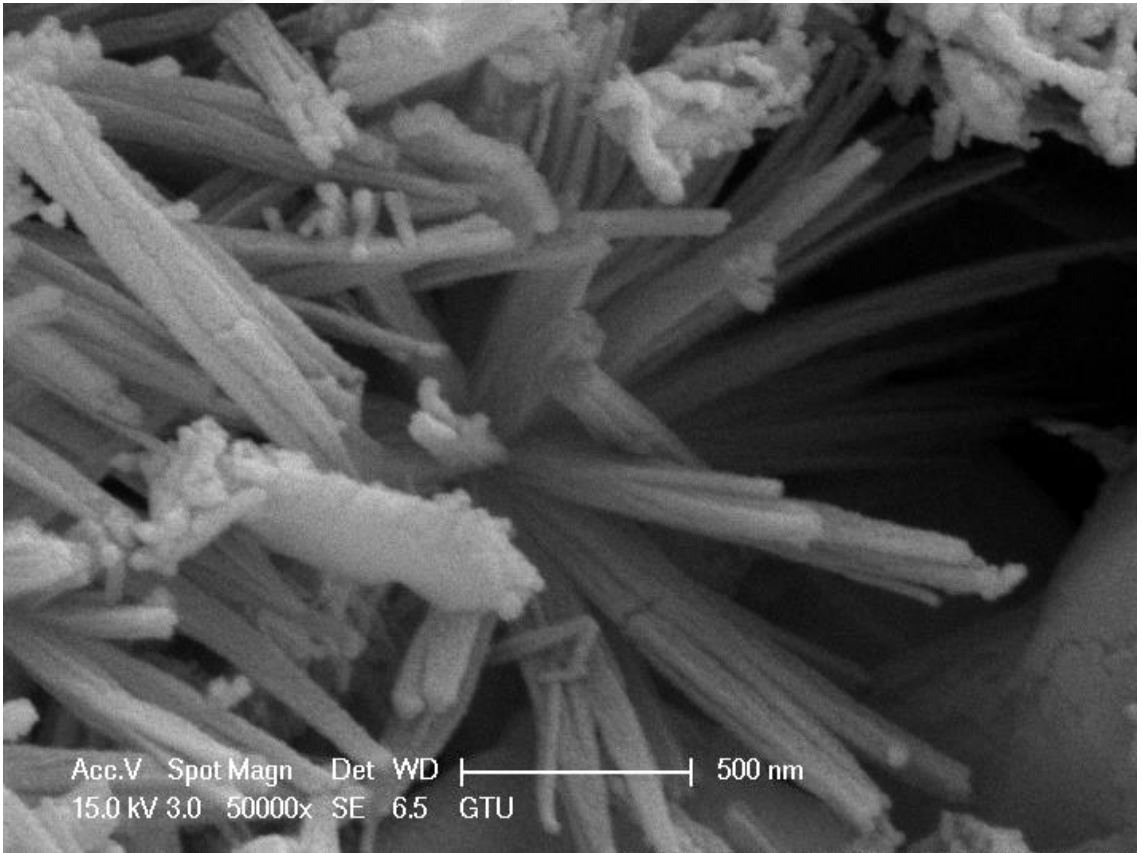
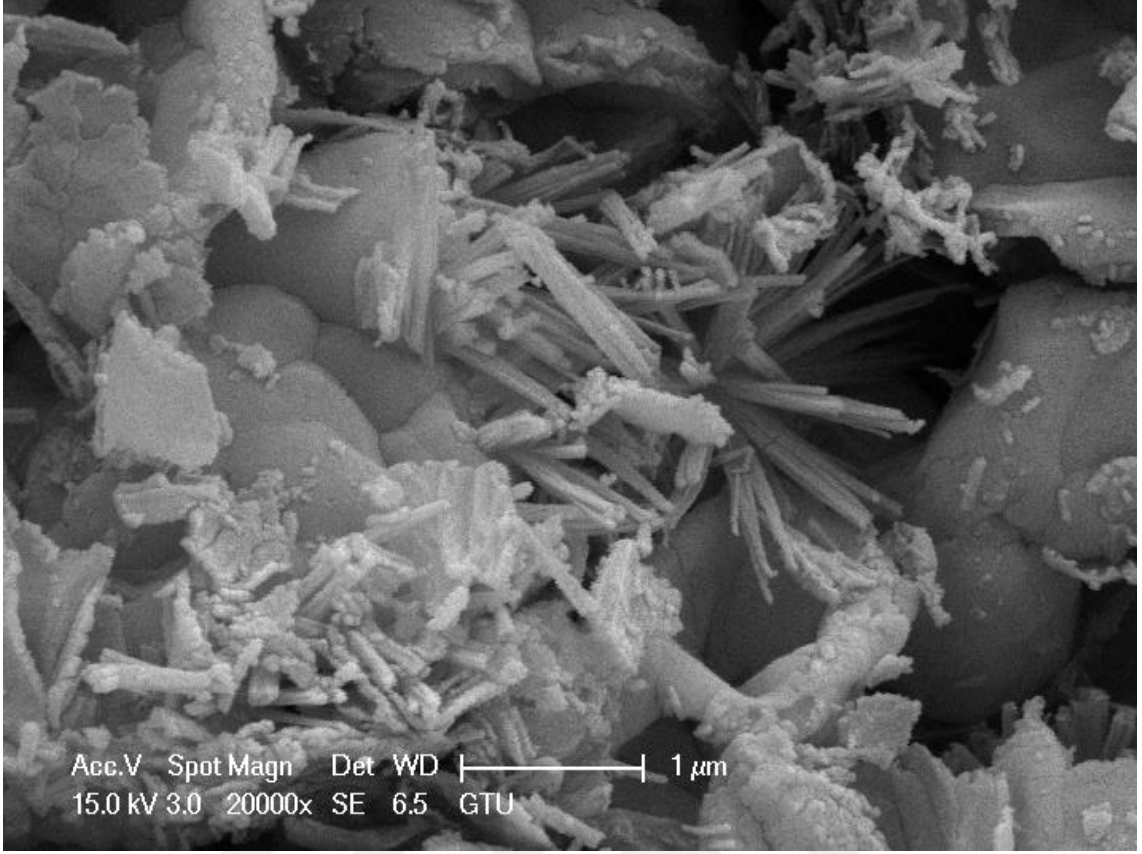




Şekil 4.30 (rGO-Co₃O₄)_a SEM görüntüleri

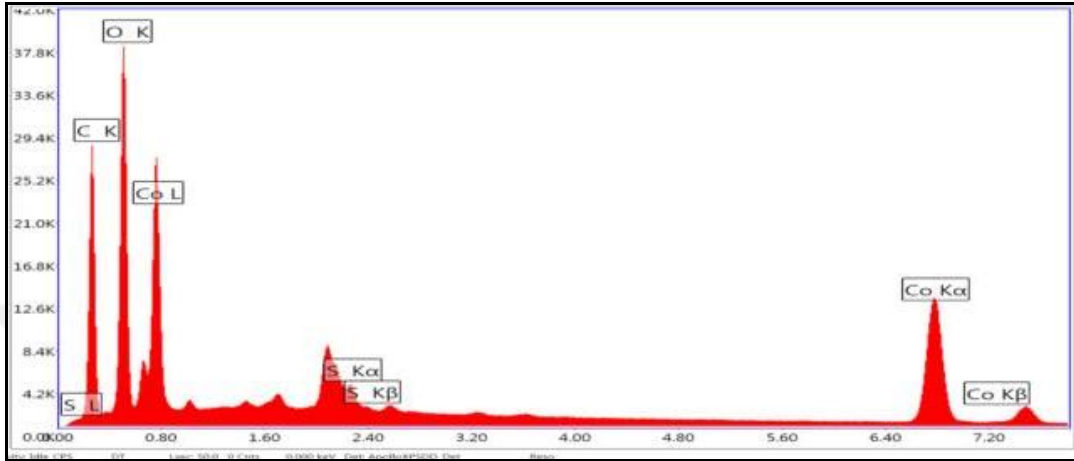
(rGO-Co₃O₄)_a malzemeye ilişkin SEM görüntüleri Şekil 4.30' da verilmiştir. Görüntüler incelendiğinde kobaltoksit fazın merkez nanoküre yüzeylerden pıtrak şeklinde büyüyen nanoteller biçiminde uzadığı görülmektedir. Ancak bu malzemenin XRD analizleri sonrasında Co₃O₄ faza ait kırınım desenlerinde kristal kafesin tüm düzlemlerine ait spektrumların görülemediği olması sinterleme uygulanmıştı. Ayrıca aynı malzemenin Raman Spektrumu analizlerinde sp² hibritleşmiş karbon atomlarının mevcudiyetini dolayısıyla grafen varlığını gösteren 1580 cm⁻¹ deki G bandı şiddetinin 1350 cm⁻¹ deki D bandı şiddetine oranının düşük olması nedeniyle indirgenme koşullarında da değişikliğe gidilerek mikrodalga reaksiyon süresi artırılmıştı. Dolayısıyla bu malzemede tatmin edici düzeyde grafen varlığına ulaşılamadığından dolayı tekrardan üretilen ve (rGO-Co₃O₄)_b olarak isimlendirilen malzemeye ilişkin XRD ve Raman Spektroskopisi sonuçlarından Co₃O₄ ve grafen varlığı desteklenmiştir. (rGO-Co₃O₄)_b SEM görüntüleri Şekil 4.31' de verilmiştir.





Şekil 4.31 (rGO-Co₃O₄)_b SEM Görüntüleri

SEM görüntüleri incelendiğinde Co_3O_4 nanoteller ve grafen levhalar görülmektedir. Kobaltoksit nanotellerin partikül biçimindeki metaloksit bölgeler üzerinden uzayarak büyüdükleri anlaşılmaktadır. Grafen levhaların metaloksit nanopartiküller için çekirdeklenme merkezi görevi gördükleri ve nanotellerin bu merkezlerden uzadıkları görülmektedir.



Şekil 4.32 (rGO- Co_3O_4)_b EDX spektrumları

250 büyütmedeki görüntü bölgesinden yapılan alan-EDX spektrumlarından yapılan sayısal analiz sonucunda elde edilen elementel değerler ve spektrum şiddetleri Şekil 4.32 ve Çizelge 4.3' de verilmiştir. Çizelge 4.3 incelendiğinde karbon(C), oksijen(O), kobalt(C) ve S(kükürt) oranları ağırlıkça ve atomik olarak görülmektedir.

Çizelge 4. 3 (rGO- Co_3O_4)_b' nin elementel dağılımı

Element	% Ağ.	% At
C K	60,72	80,37
O K	11,73	11,66
S K	2,40	1,19
CoK	25,14	6,78
Total	100,000	100,000

Benzer şekilde 5000 büyütmede görüntü bölgesinden yapılan alan-EDX analiz sonuçları da Çizelge 4. 4' de verilmiştir.

Çizelge 4.4 (rGO-Co₃O₄)_b' nin 5000 büyütmede SEM-Alan EDX analizi

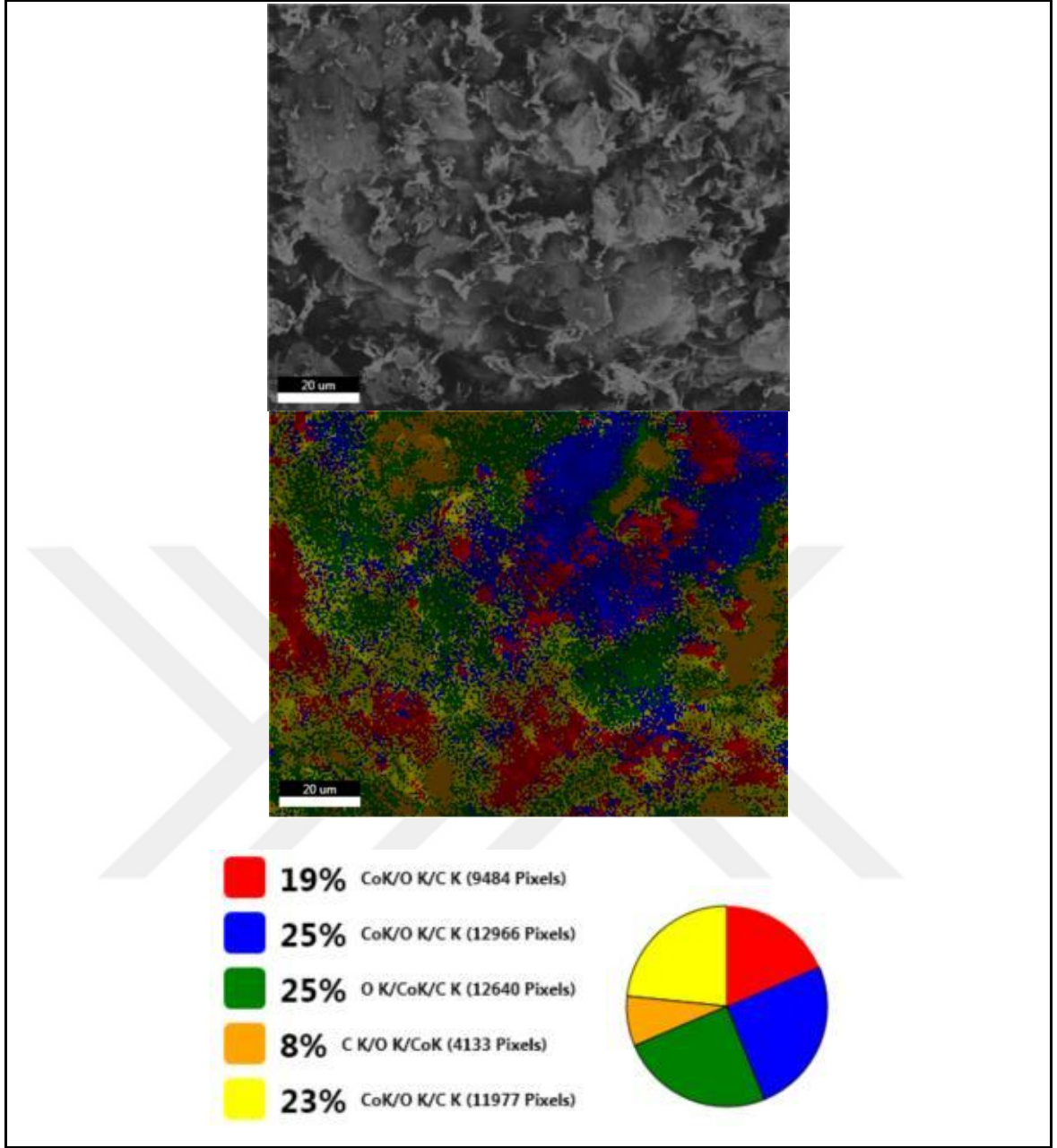
Element	% Ağ.	% At
C K	49,21	76,18
O K	8,40	9,76
S K	2,56	1,49
CoK	39,83	12,57
Total	100,000	100,000

Benzer şekilde 10000 büyütmedeki görüntü bölgesinden yapılan alan-EDX analizi sonuçları da Çizelge 4. 5' de verilmiştir.

Çizelge 4.5 (rGO-Co₃O₄)_b' nin 10000 büyütmedeki SEM-Alan EDX analizi

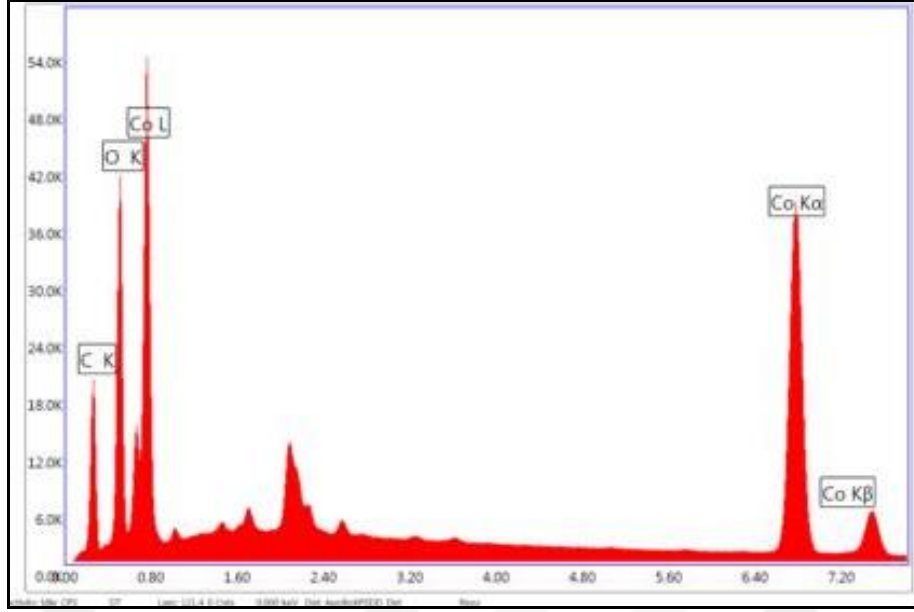
Element	% Ağ.	% At
C K	53,68	75,13
O K	14,32	15,05
S K	2,92	1,53
CoK	29,07	8,29
Total	100,000	100,000

Daha detaylı bir inceleme için homojen bir örgüntü olması itibariyle Şekil 4.33' deki elementel dağılım haritalaması (mapping mod) yapılan SEM alanı, faz haritaları ve alansal yoğunlukları görülmektedir.



Şekil 4.33 EDX Haritalama

Haritalama sonuçlarına ait spektrumlar sırasıyla $Co_K/O_K/C_K$, $Co_K/O_K/C_K$, $O_K/Co_K/C_K$, $C_K/O_K/Co_K$ ve $Co_K/O_K/C_K$ fazları için sırasıyla 1 nolu, 2 nolu, 3 nolu, 4 nolu ve 5 nolu olarak verilmiştir.



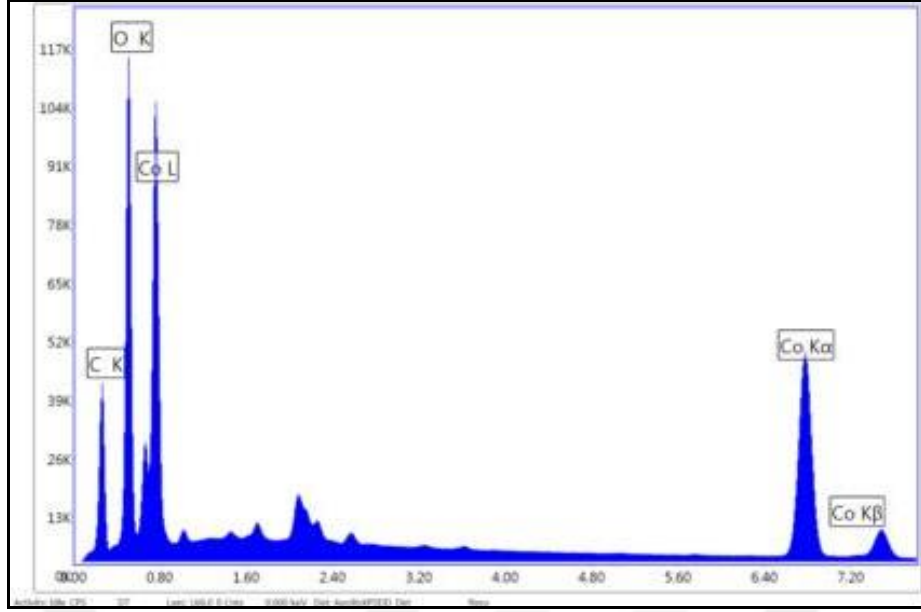
Şekil 4.34 1 nolu faz EDX spektumları

Kırmızıyla gösterilen ve % 19 alansal yoğunluğa sahip 1 nolu faz için EDX spektumları Şekil 4.34' de, elementel analiz değerleri ise Çizelge 4.6' da verilmiştir.

Çizelge 4.6 1 nolu fazın elementel dağılımı

Element	% Ağırlıkça	% Atomik	Net Şiddetler
C _K	16,51	41,18	961,9
O _K	12	22,47	2027,3
Co _K	71,5	36,35	4562,7
Toplam	100,000	100,000	

Maviyle gösterilen ve % 25 alansal yoğunluğa sahip 2 nolu faz için spektrumlar Şekil 4.35' de ve elementel analiz sonuçları Çizelge 4.7' de görülmektedir.

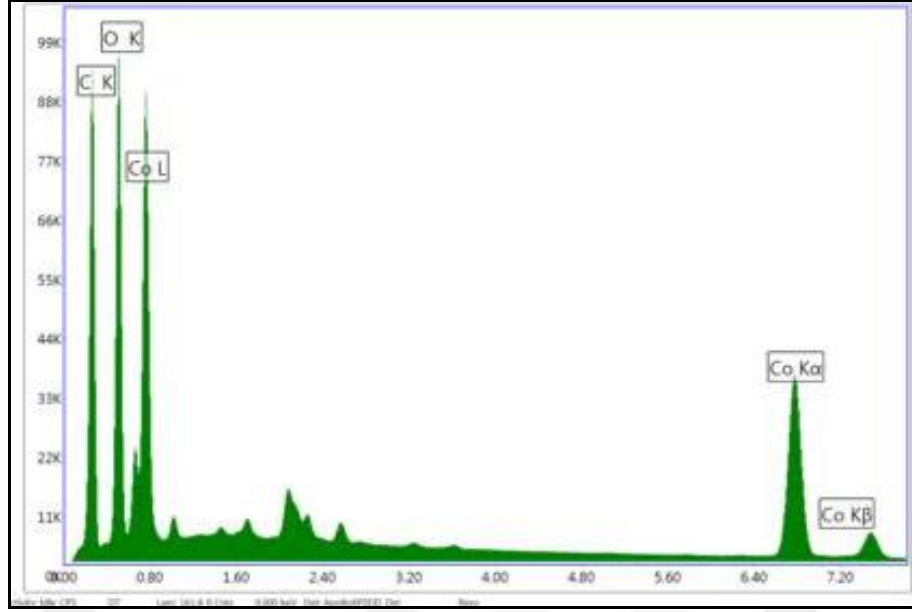


Şekil 4.35 2 nolu faz EDX spektumları

Çizelge 4.7 2 nolu fazın elementel dağılımı

Element	% Ağırlıkça	% Atomik	Net Şiddetler
C _K	20,16	41,62	1473,1
O _K	21,95	34,02	4096
Co _K	57,9	24,36	4134
Toplam	100,000	100,000	

Yeşil ile gösterilen ve % 25 alansal yoğunluğa sahip 3 nolu faza ait spektrumlar Şekil 4.36' da ve elementel analiz sonuçları Çizelge 4.8' de görülmektedir.

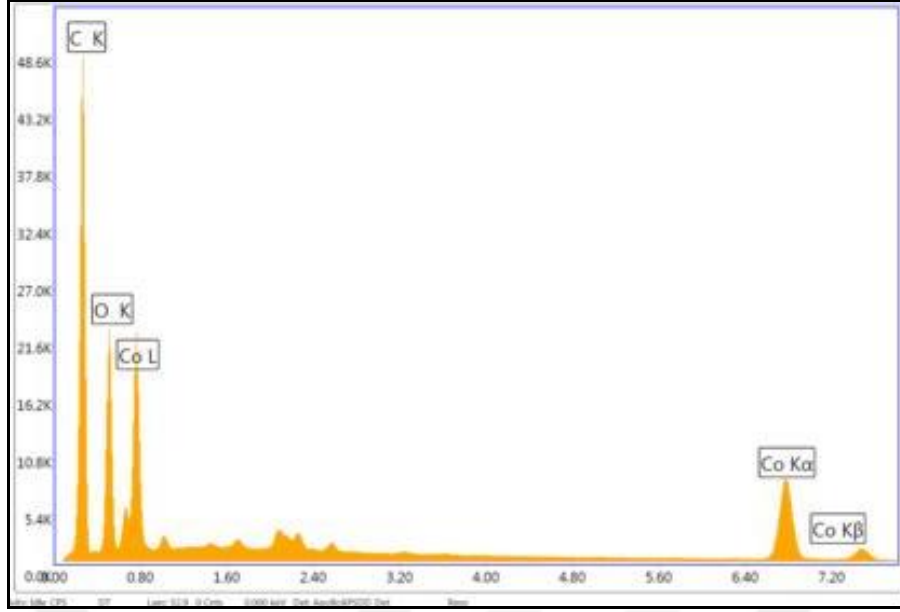


Şekil 4.36 3 nolu faz EDX spektumları

Çizelge 4.8 3 nolu fazın elementel dağılımı

Element	% Ağırlıkça	% Atomik	Net Şiddetler
C _K	35,3	58,01	3296,2
O _K	22,59	27,88	3513,1
Co _K	42,11	14,11	3161,6
Toplam	100,000	100,000	

Kavuniçi renk ile gösterilen ve % 8 alansal yoğunluğa sahip olduğu görülen 4 nolu faza ait spektrumlar Şekil 4.37' de ve elementel analiz sonuçları Çizelge 4.9' da görülmektedir.

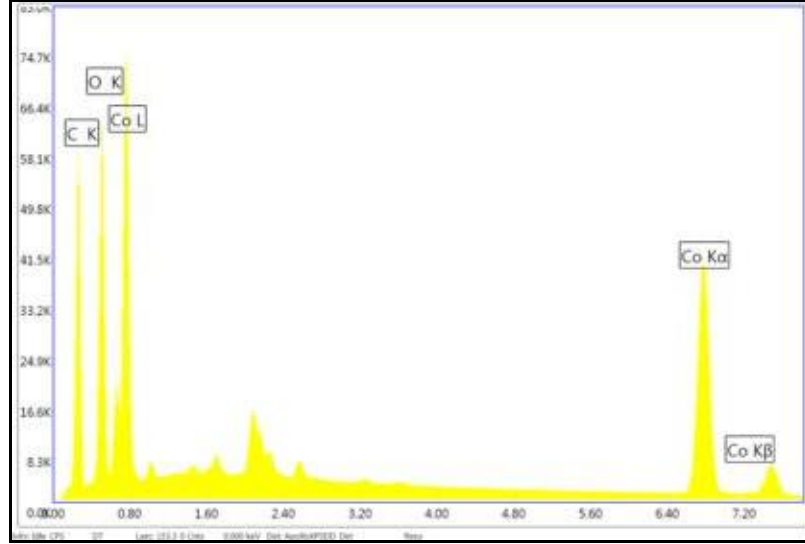


Şekil 4.37 4 nolu faz EDX spektrumları

Çizelge 4.9 4 nolu fazın elementel dağılımı

Element	% Ağırlıkça	% Atomik	Net Şiddetler
C _K	48,72	69,02	5208,8
O _K	20,87	22,19	2547,6
Co _K	30,42	8,78	2182,3
Toplam	100,000	100,00	

Sarı ile gösterilen ve % 23 alansal yoğunluğa sahip 5 nolu faza ait spektrumlar Şekil 4.38' de ve elementel analiz sonuçları Çizelge 4. 10' da görülmektedir.

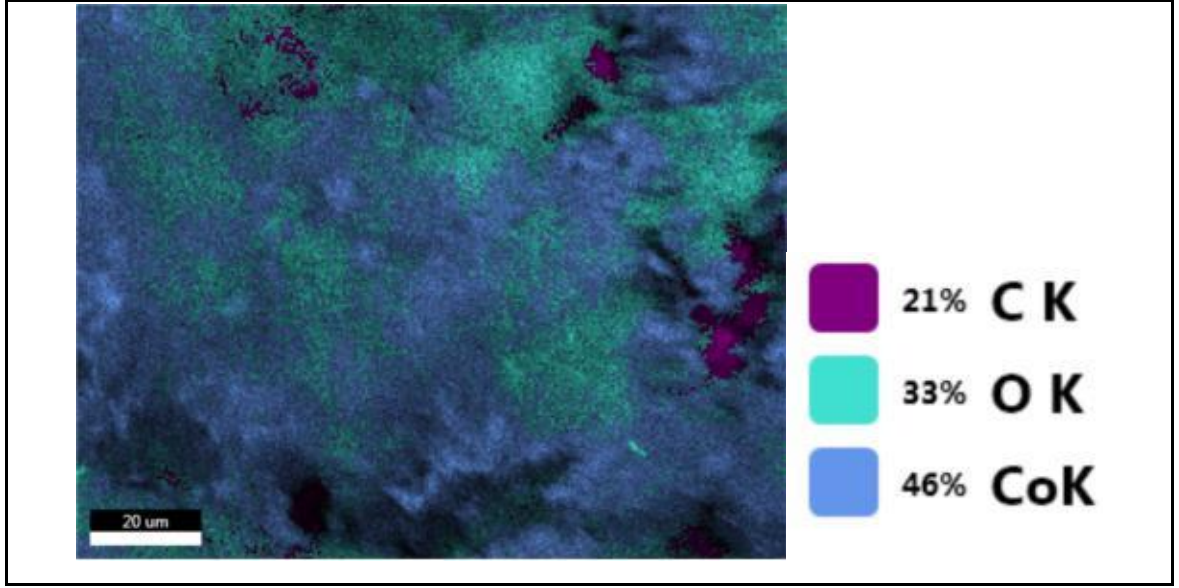


Şekil 4.38 5 nolu faz EDX spektrumları

Çizelge 4.10 5 nolu faz EDX spektrumları

Element	% Ağırlıkça	% Atomik	Net Şiddetler
C _K	29,13	55,63	2179
O _K	16,07	23,04	2450,9
Co _K	54,8	21,33	3769,6
Toplam	100,000	100,00	

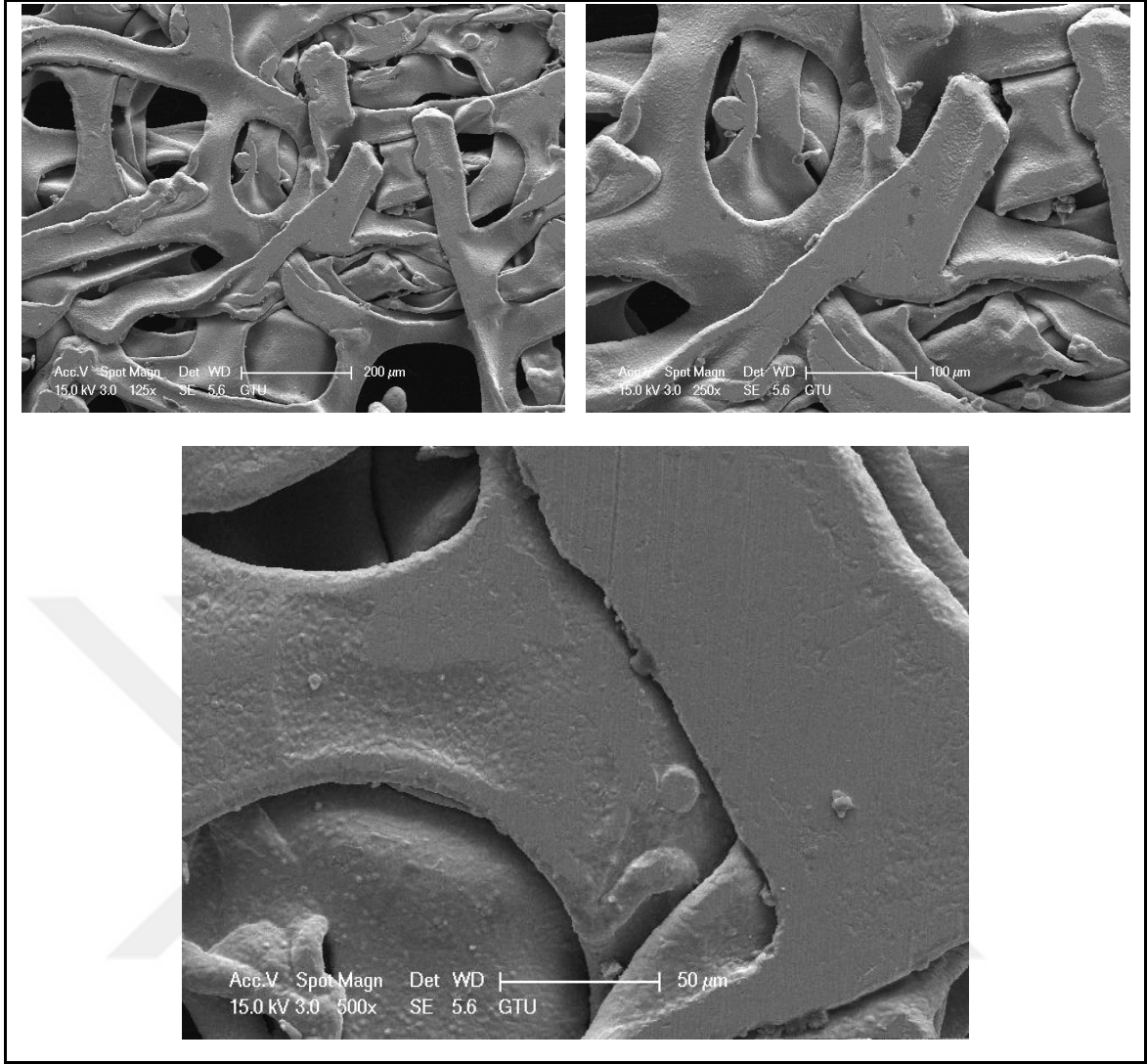
Elementel dağılım overlay şeklinde üst üste haritalandırıldığında ise Şekil 4.39' daki görüntü elde edilmektedir. Kobalt ve oksijen atomlarının birbirlerine komşu bölgelerde görülmesi XRD kristal deseni eşleştirme sonuçlarından çıkan Co_3O_4 metaloksit yapıyı vermektedir. Karbon atomların altlık olarak yer aldığı görülmektedir. Mapping (haritalama) şeklinde alınan spektrumlarda farklı atomik oranlarda üç elementinde birlikteliği oluşan rGO/metaloksit yapının birbirinden keskin sınırlarla ayrılmadığını dolayısıyla metaloksit nanoyapının grafen levhaların üzerinde birbirleriyle birlikte yer aldıkları görülmektedir. Dolayısıyla grafen levhalar üzerinde kobaltoksit yapının oluştuğu söylenebilir.



Şekil 4.39 Üst üste(overlay) elementel yoğunluk

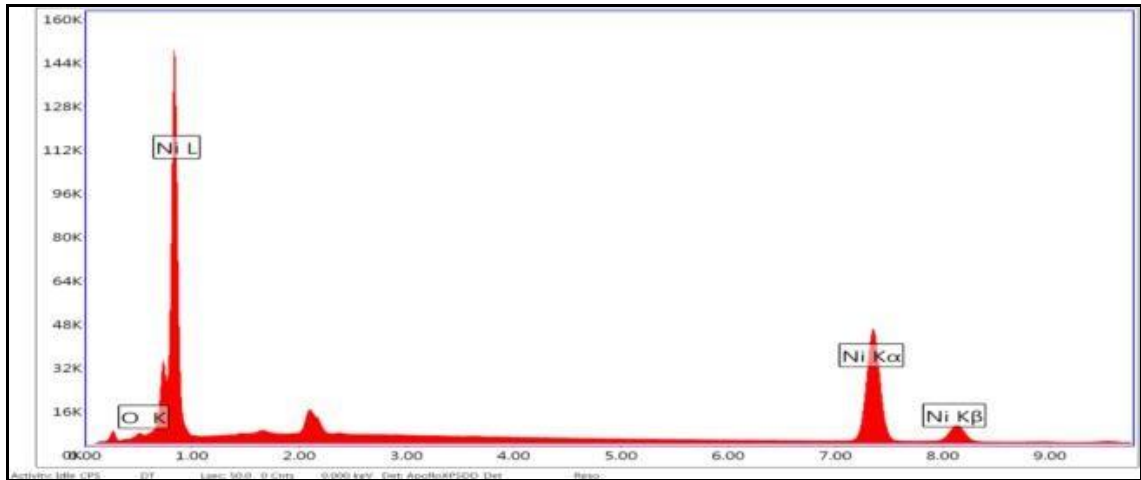
(ERGO)/NF:

Elektrolitik banyo içerisindeki grafenoksit dispersiyondan nikel köpük üzerinde dönüşümlü voltametri tekniği kullanılarak elektrokimyasal olarak indirgenen ERGO malzeme biriktirilmiş idi. İndirgeme öncesinde nikel köpüğün farklı büyütmelelerdeki SEM görüntüleri Şekil 4.40' da verilmiştir.



Şekil 4.40 Boş NF' nin SEM görüntüleri

Boş nikel köpüğün EDX Spektrumları ve elementel analiz sonuçları Şekil 4.41' de ve Çizelge 4.11' de verilmiştir.

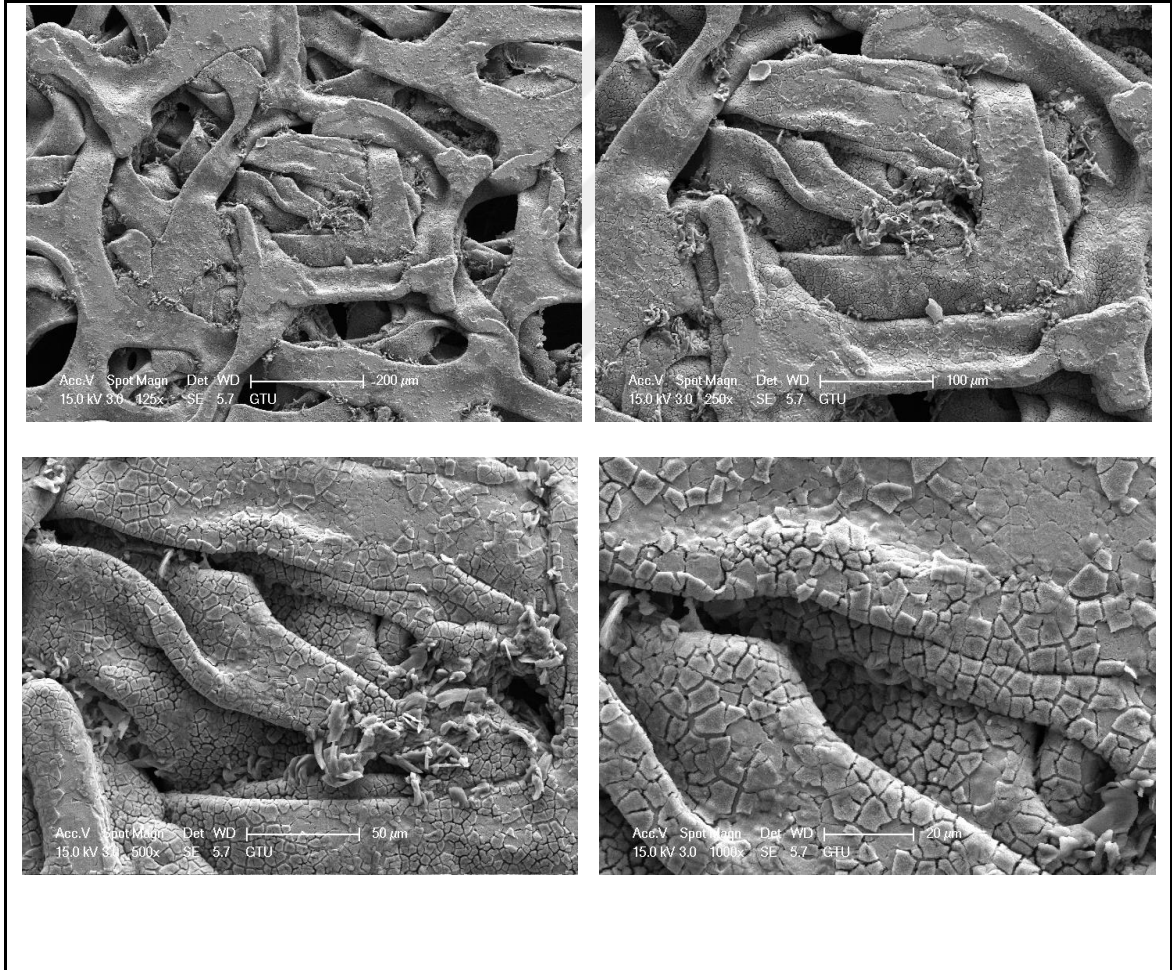


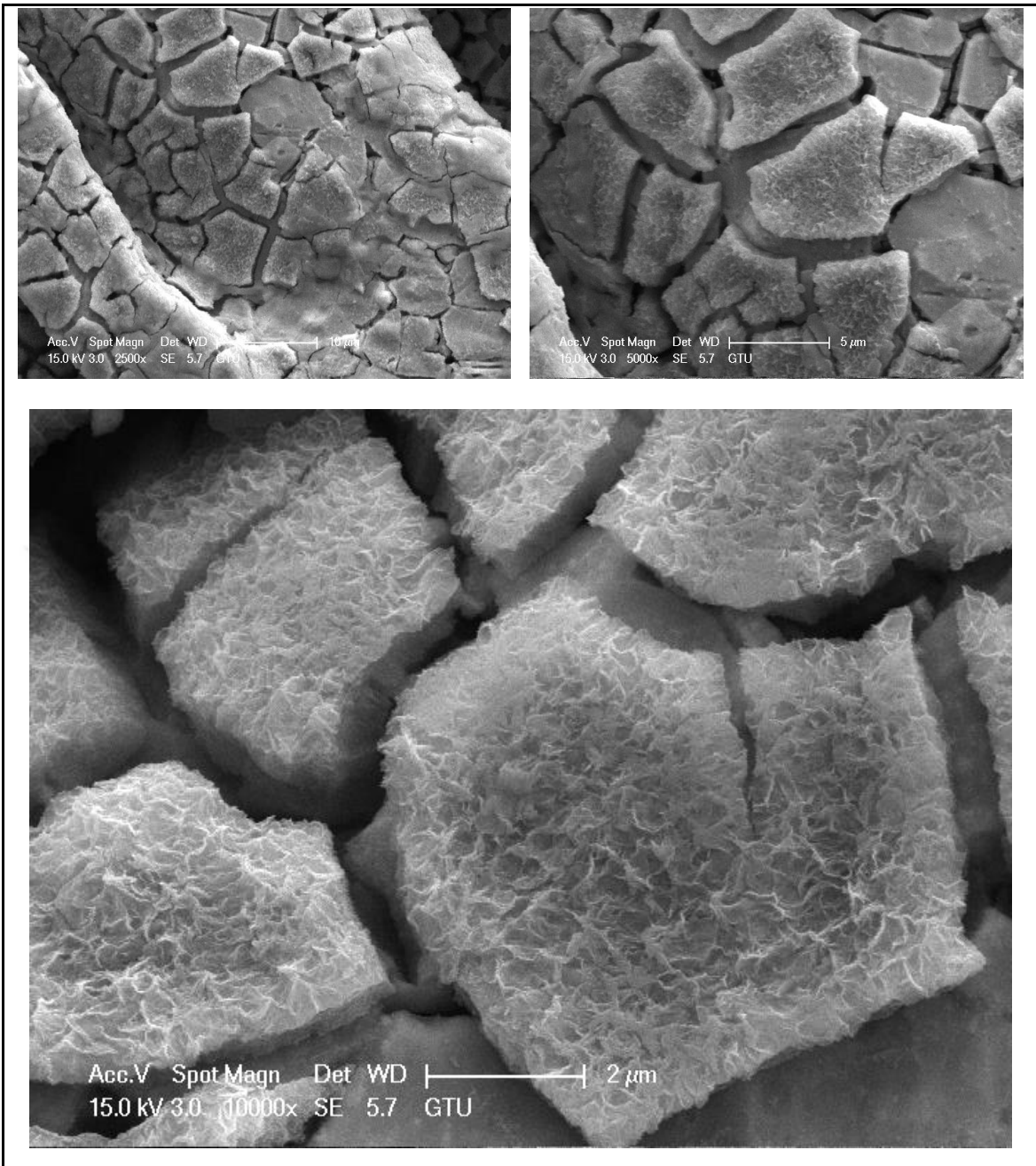
Şekil 4.41 Boş NF' nin EDX Spektrumları

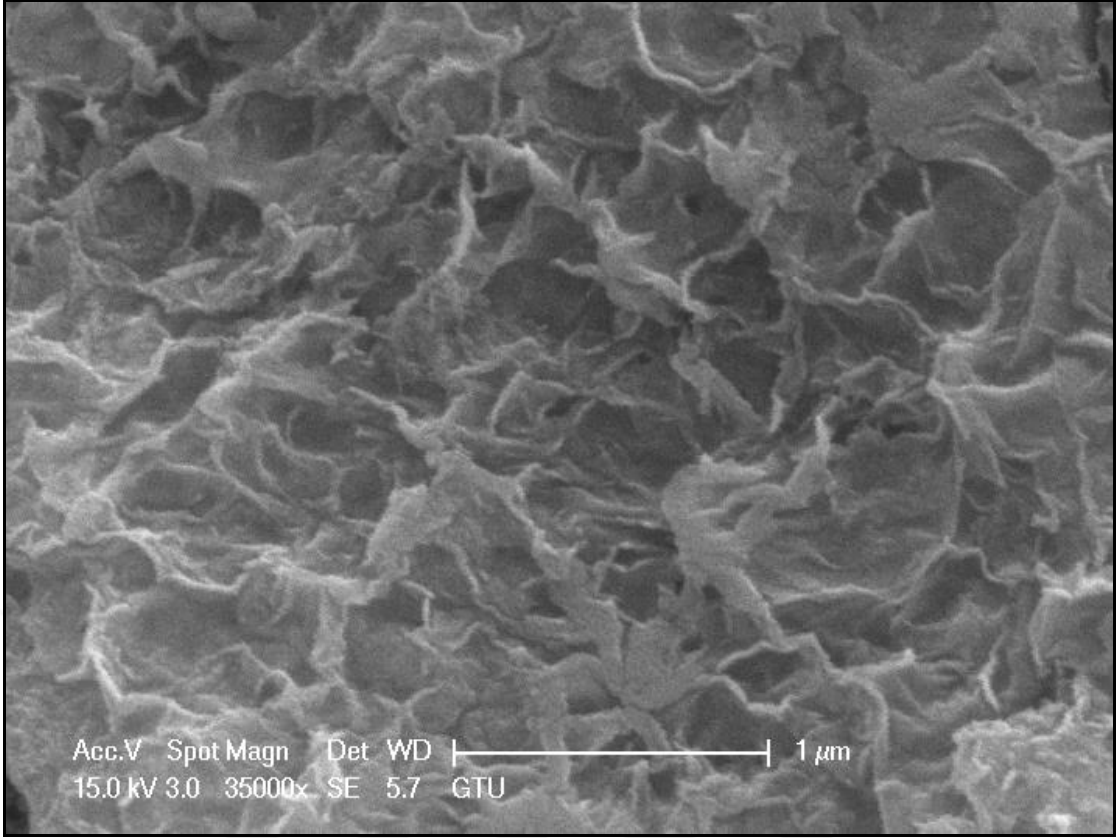
Çizelge 4.11 Boş NF' nin elementel analizi

Element	% Ağırlık	% Atomik	Net Şiddet
O	1,22	4,33	548,29
Ni	98,78	95,67	13038,26

Çizelge 4.11' deki elementel analiz sonuçlarına bakıldığında yüzeyde bir miktar nikel oksit filmin oluştuğu görülmektedir. Nikel köpükler % 37 lik HCl çözeltisinde 5 dakika süre ile yüzey oksit filmlerin giderilmesi amacıyla ultrasonikasyona ve akabinde yıkamaya tabi tutulup vakum fırında 100 °C' de kurutularak ağırlıkları ölçülmüştür.

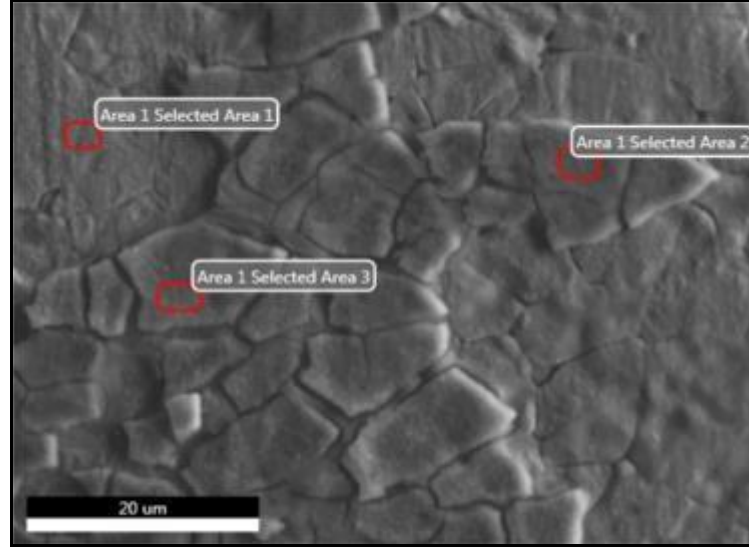






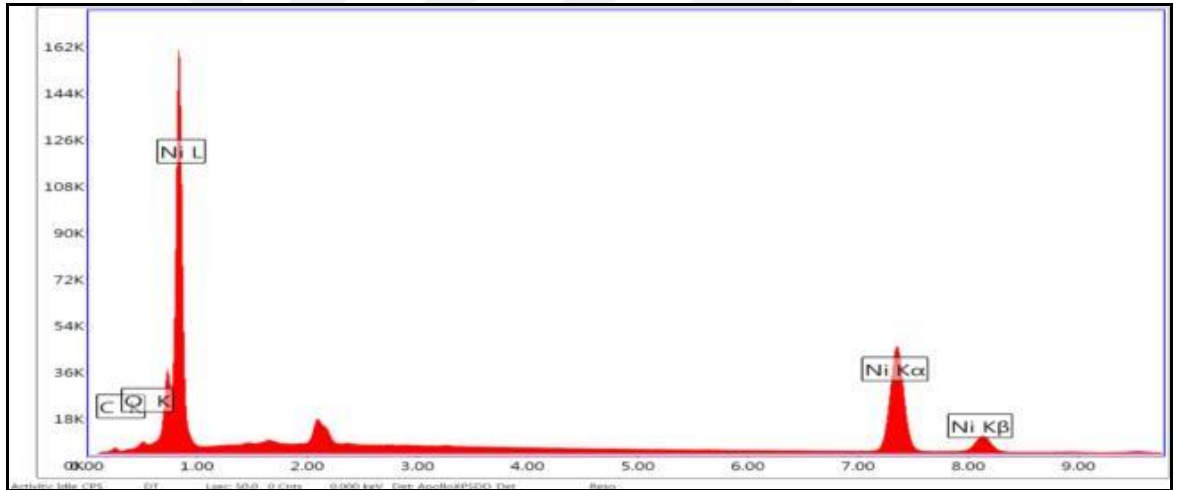
Şekil 4.42 (ERGO)/NF Elektrot SEM görüntüleri

SEM görüntüleri incelendiğinde ERGO levhaların 3 boyutlu şekilde nikel köpük örgü üzerinde bağılayıcı ve herhangi başka bir katışı olmadan biriktirildikleri görülmektedir. Nikel köpük örgünün 3 boyutlu ağ yapısı üzerinde büyüyen tabakaların da benzer şekilde gelişmesine neden olmuştur. Elektroaktif malzeme morfolojisinin elektrokimyasal performans üzerinde etkin olduğu bilinmektedir. Böylelikle elektrolit içerisindeki elektronların elektrot yüzeyine taşınmasında en kısa iyonik difüzyon mesafesini tercih etmeleri sayesinde daha fazla elektroaktif bölge oluşacağından yükün depolanabilirliği artacaktır. Böylelikle hızlı reaksiyon kinetiği ve yüksek akım yoğunlukları sayesinde yüksek şarj/deşarj kapasiteleri elde edilebilir.



Şekil 4.43 (ERGO)/NF Elektrot EDX Alanları

Şekil 4.43' de görülen 1 nolu alandan yapılan EDX analizi spektrumları Şekil 4.44' de görülmektedir. Spektrumlar C, O, Ni atomlarına ait kabuklardan alınmıştır.



Şekil 4.44 (ERGO)/NF elektrot 1 nolu Alan EDX Spektrumları

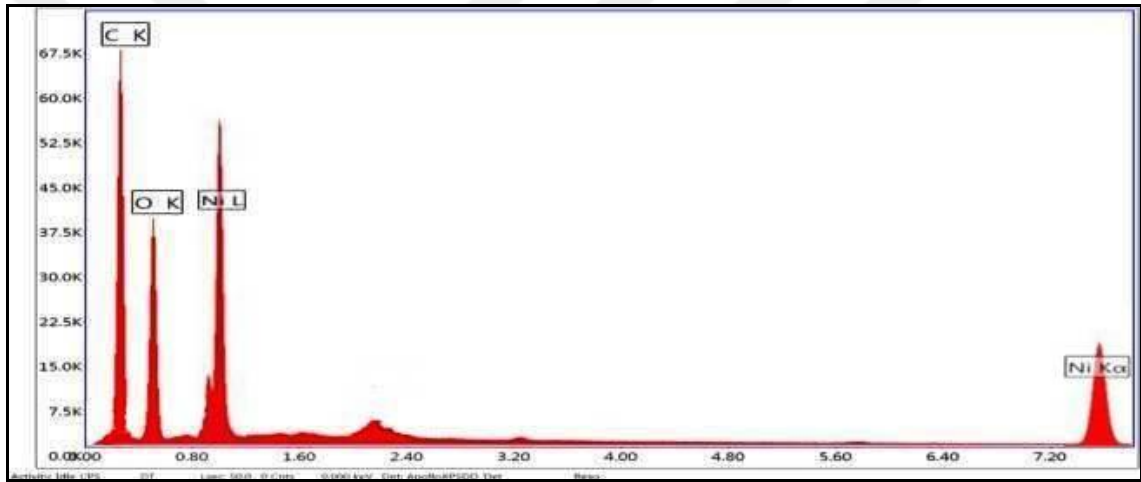
Çizelge 4.12' de 1 nolu alana ilişkin elementel analiz sonuçları % ağırlıkça, % atomik ve net şiddet olarak verilmiştir.

Çizelge 4.12 (ERGO)/NF elektrot 1 nolu Alan EDX analizi

Element	% Ağırlık	% Atomik	Net Şiddet
C K	3,13	13,16	317,73
O K	1,56	4,91	693,05
Ni K	95,31	81,93	12970,59

Kaplama sonrası nikel köpüğün 1 nolu işaretli boş kısmında karbon görülmesi diğer bölgelere görece yeni başlamış bir grafenoksit indirgenmesini gösterebileceği gibi grafenoksit çözelti içerisinde öncelikle altlık yüzey ile zayıf bağlarla etkileşime geçen grafenoksit tabakalardan kaynaklı da olabilir. Bilindiği üzere grafenoksit tabakalar yüksek sayıdaki yüzey fonksiyonel grupları üzerinden etkileşimler gerçekleştirerek altlık yüzeylere tutunmaktadır. Elektrokimyasal indirgeme prosesi ise uygun redüksiyon potansiyellerinin sağlandığı koşullarda gerçekleşmeye başlamakta ve yeterli sürelerde gerçekleşmektedir.

Şekil 4.43' de görülen 2 nolu alandan yapılan EDX analizi spektrumları Şekil 4.45' de görülmektedir. Spektrumlar C, O, Ni atomlarına ait kabuklardan alınmıştır.



Şekil 4.45 ERGO/NF elektrot 2 nolu Alan EDX Spektrumları

Çizelge 4.13' de 2 nolu alanda ilişkin elementel analiz sonuçları % ağırlıkça, % atomik ve net şiddet olarak verilmiştir.

Çizelge 4.13 (ERGO)/NF elektrot 2 nolu Alan EDX analizi

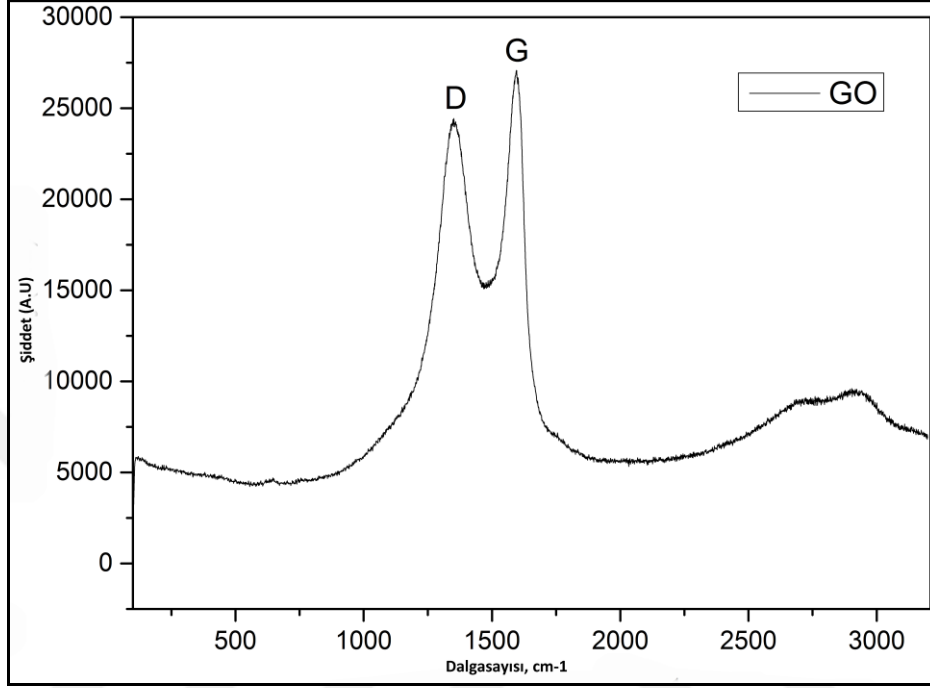
Element	% Ağırlık	% Atomik	Net Şiddet
C K	49,28	77,01	2854,90
O K	9,54	11,19	1920,89
NiK	41,18	11,8	2233,11

2 nolu alanda karbon atomu miktarının belirgin ölçüde arttığı görülmektedir.

4.1.7 Raman Spektroskopisi

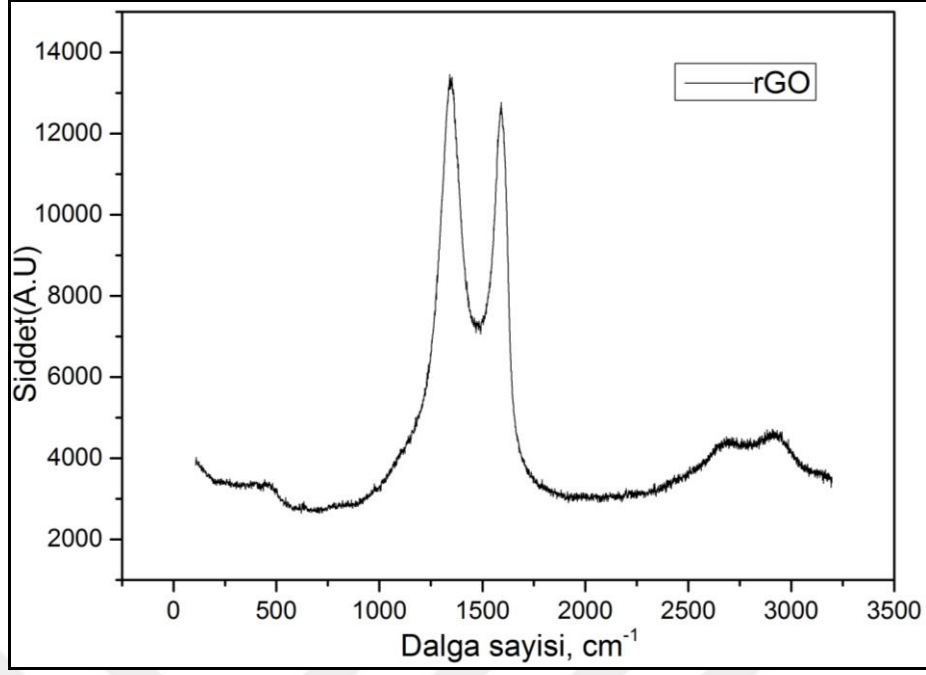
GO ve rGO:

Şekil 4.46'da grafenoksit malzemenin Raman Spektrumları görülmektedir.



Şekil 4.46 GO' nun Raman Spektrumları

2 nolu koşullarda hidrazin ile indirgenmiş grafenoksitten elde edilen redüklenmiş grafenoksite ait Raman spektrumu pikleri Şekil 4.47' de gösterilmiştir.

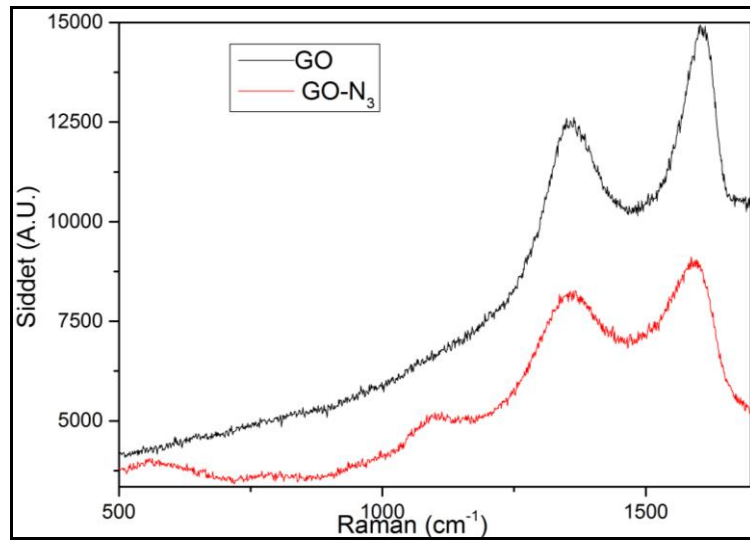


Şekil 4.47 rGO Raman spektrumu

Redükleme sonrasında I_D/I_G oranı 1'in üzerine çıkmıştır. D/G bantlarının şiddet oranı incelendiğinde D bantının G bandı şiddetini aşmasıyla birlikte sp^2 hibritleşmiş karbon atomların varlığından ve grafen yapıdan söz etmek mümkündür [57]. Ayrıca 2940 cm^{-1} de görülen D+G düzensizlik piki de daha belirgin hale gelmiştir.

GO-N₃:

GO ve GO-N₃ malzemeye ait Raman Spektrumları Şekil 4.48' de verilmiştir.



Şekil 4.48 GO ve GO-N₃ Raman Spektrumları

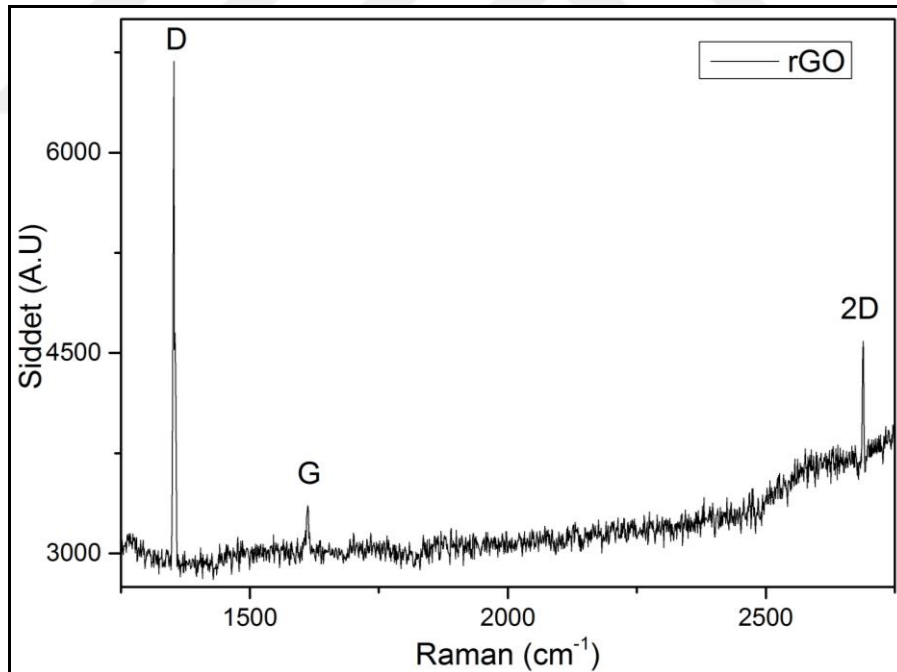
D bandı şiddetinin G bandı şiddetine oranı (I_D/I_G); GO için 0,84; GO-N₃ için 0,91 dir. Dolayısıyla belirgin bir değişim olmasa da artması kristalit boyutunun azaldığına işaretler. Raman bantları şiddetleri oranından (4.1) nolu Tuinstra–Koenig (TK) eşitliğine göre hesaplanabilmektedir[42].

$$L_a = (2.4 \times 10^{-10}) \lambda^4 (I_D/I_G)^{-1} \quad (4.1)$$

L_a , hesaplanılacak kristal boyutu olup, λ Raman uyarma dalga boyudur ve 514 nm. dir. Bu durumda kristalit boyutları GO için, 19,9 nm ; GO-N₃ için, 18,4 nm olup, azid fonksiyonelleştirilme ile azaldığı tespit edilmiştir. Ayrıca 550 cm⁻¹ ve 1100 cm⁻¹ civarlarında spektrum şiddetleri görülmeye başlanmıştır.

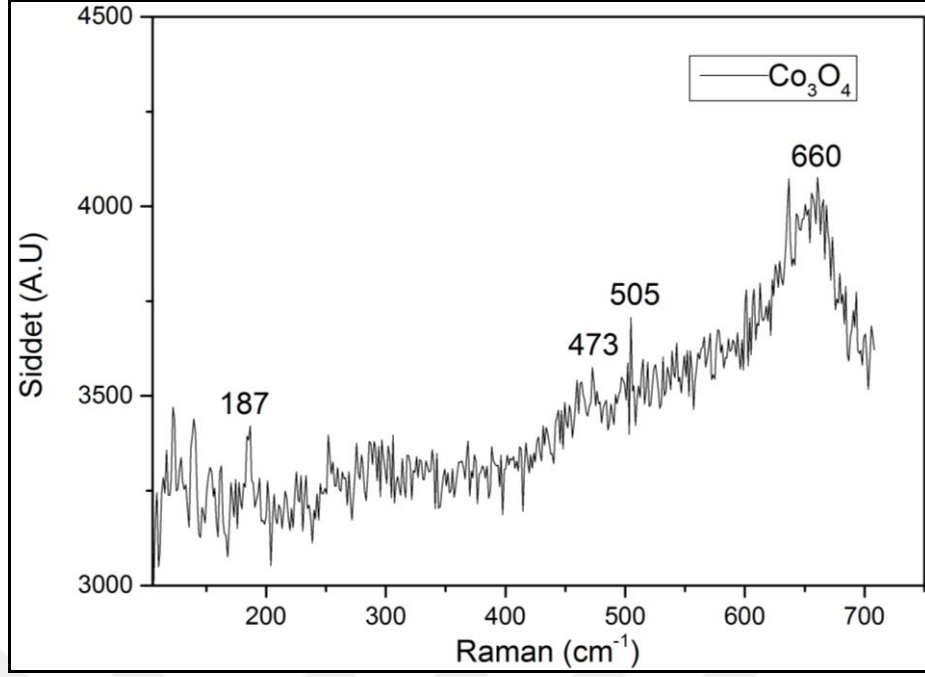
(rGO-Co₃O₄):

Şekil 4.49’da ise (rGO-Co₃O₄)_b elektroaktif malzemeye ilişkin Raman Spektrumlarına karşılık gelen şiddet değerleri üzerinden çizdirilmiş grafik görülmektedir.



Şekil 4.49 (rGO-Co₃O₄)_b grafen kısmı Raman spektrumları

Şekil 4.50’ de ise aynı malzemenin 100 cm⁻¹ ila 700 cm⁻¹ deki Raman bandı bölgesi incelenmiştir.



Şekil 4.50 (rGO-Co₃O₄)_b Co₃O₄ kısmı Raman spektrumları

187 cm⁻¹, 473 cm⁻¹, 505 cm⁻¹ ve 660 cm⁻¹ deki dört spektrum sırasıyla Co₃O₄ kristaldeki F_{2g}, E_g, F_{2g} ve A_{1g} modlarıyla ilişkilidir [58]. Böylelikle daha önce aynı malzemeye ait XRD pik analizi ile Co₃O₄ kristal yapı ve EDX sonuçlarıyla C, O atomları varlığı belirlenmişti. Raman Spektroskopisi ile de grafen ve Co₃O₄ varlığı ortaya konulmuştur.

4.1.8 Elektrokimyasal Karakterizasyonlar

Elektrokimyasal çalışmalar Dönüşümlü Voltametri (CV) tekniği ile elektrotların akım-voltaj (I-V) eğrilerinin ilgili tarama hızlarında ölçülmesi ve elde edilen CV eğrilerinden ilgili eşitlik ile kapasitansın hesaplanmasına yönelik gerçekleştirilmiştir.

Spesifik Kapasitansların Hesaplanması:

Tarama hızının, elektrot çalışma potansiyel (gerilim) aralığının belli olması vesilesiyle CV tekniğinden elde edilen I-V eğrisinin potansiyel başlangıç (E₁) ve bitiş aralığında(E₂) integre edilmesiyle toplam voltametrik şarj miktarı Coulomb cinsinden bulunabilmektedir. Bulunan bu değer anodik voltametrik şarj(q_a) ile ve katodik voltametrik şarj(q_c) toplamı olup; birisi negatif değerli birisi pozitif değerlidir. İki voltametrik şarj değerinin mutlak değerce toplamı toplam voltametrik şarjı vermektedir. Daha sonra kapasitansın hesaplanması amacıyla Toplam voltametrik şarj

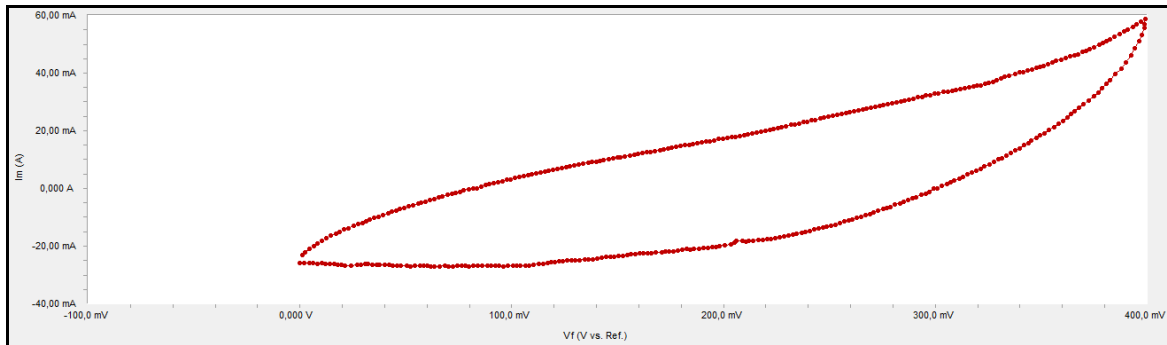
çalışma potansiyel aralığına bölünmüştür. Dolayısıyla Coulomb/Volt eşittir Farad olduğundan voltametrik elektrot kapasitansı ortaya konulmuştur. Elde edilen bu Farad cinsinden kapasitans değerinin elektroaktif malzeme kütlesine bölünmesiyle spesifik gravimetrik kapasitans denilen ilgili malzemeye ait özgül kütleli kapasitans değeri Farad/gram cinsinden bulunmuştur [59-64].

$$C = \int_{E_1}^{E_2} \frac{i(E)dE}{(E_2 - E_1)mv} \quad (4.2)$$

(4.2) eşitliği kullanılarak spesifik kapasitans Farad/gram (F/g) cinsinden hesaplanır.

Eşitlikte verilenlerde; $i(E)$; akımdır. $\int_{E_1}^{E_2} \frac{i(E)dE}{v}$; miliCoulomb cinsinden toplam voltametrik şarjdır. E_2-E_1 ; Volt cinsinden potansiyel tarama aralığıdır. v ; (miliVolt/saniye) cinsinden potansiyel tarama hızıdır. m ; miligram cinsinden elektoraktif malzeme kütlesidir.

rGO/NF Elektrot:



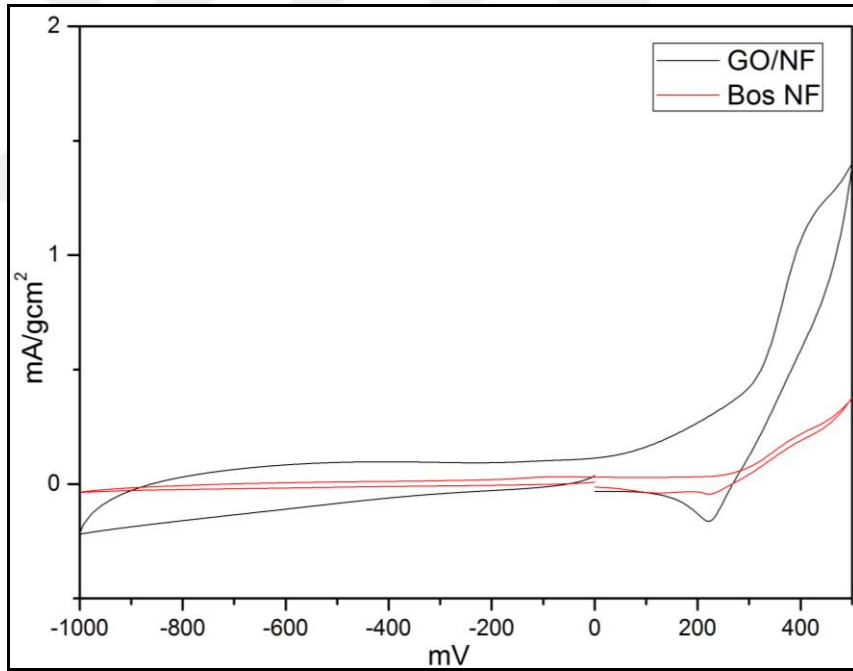
Şekil 4.51 (rGO)/NF elektrotun CV eğrisi

Malzeme karakterizasyonları sonucunda 2 nolu koşullarda hidrazin ile indirgenen rGO elektroaktif malzemeden hazırlanan elektrot pastalı (rGO)/NF elektrotun 100 mV/s tarama hızında akım-voltaj eğrisinin integre edilmesiyle anodik şarj değeri -39,19 mC , katodik şarj değeri ise 71,28 mC olarak hesaplanılmış olup toplam şarj değeri 110,47 mC' tur. Potansiyel tarama aralığı -0,00 V ile + 0,4 V olup toplam 0,4 Volttur.

Elektroaktif malzeme olarak rGO miktarı 2,1 mg olarak ölçülmüştür. CV eğrisinden kapasitans **131,51 F/g** olarak hesaplanmıştır.

(ERGO)/NF Elektrot:

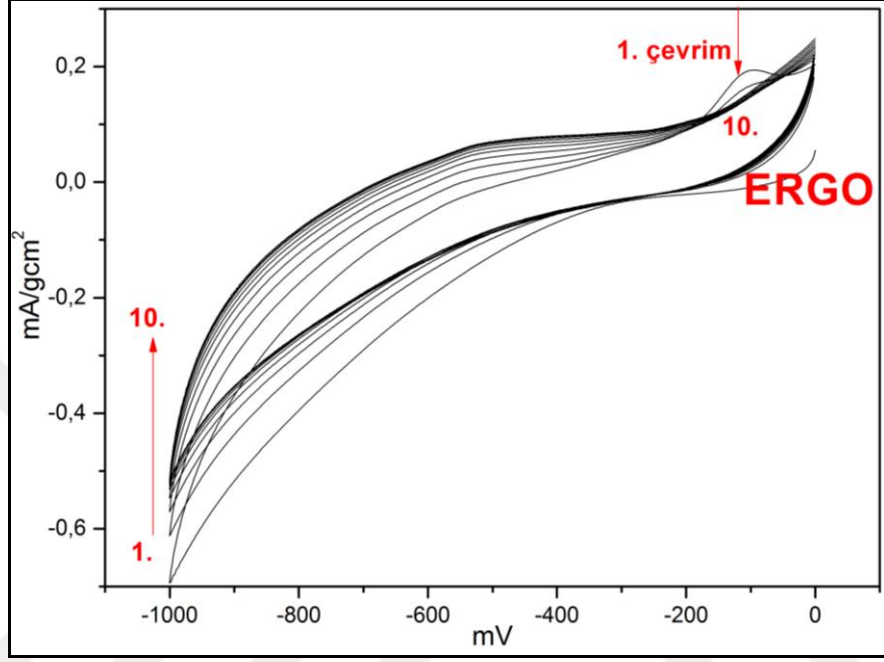
GO malzeme 1mg/ml konsantrasyona sahip olacak şekilde saf su içerisinde disperse edilmiştir. GO dispersiyon, PTFE çözeltisi ve aktif karbon daha önce belirtilen oranlarda karıştırılarak GO elektroaktif malzeme 3 mg olacak şekilde hazırlanan elektrot pastası nikel köpük üzerinde sabitlendikten sonra hazırlanan elektrot çalışma elektrodu olarak kullanılmıştır. Boş NF ve (GO)/NF elektrotun 6 M KOH elektrolit içerisinde 100 mVs^{-1} tarama hızındaki CV eğrileri Şekil 4.51' de verilmiştir. Verilen CV diyagramında y-ekseni elektroaktif malzeme kütlesi ve 1 cm^2 lik elektrot yüzey alanına karşılık gelen akım olarak verildiğinden birim alan ve kütledeki akım yoğunluğu olarak netleştirildikten sonra tekrar çizdirilmiştir.



Şekil 4.52 Boş NF ve GO/NF Elektrotların Akım Yoğunluğu-Voltaj Eğrileri

6 M KOH sulu elektrolitik ortamda (GO)/NF elektrotun çalışma elektrotu; Pt telin karşıt elektrot ve SCE' nin referans elektrot olarak kullanıldığı üç elektrotlu hücrenin 100 mVs^{-1} tarama hızında -1,00 V ile 0,00 V aralığındaki 10 dönüşümlü voltametri çevrimi sonrasında elektrokimyasal olarak indirgenmiş grafenoksit (ERGO) nikel köpük üzerinde elde edilmiştir. Şekil 4.53' de CV çevrimleri ile GO' nun indirgenmesi görülmektedir. 10

çevrim sonrasında oksijen grupların indirgenmesi gözükmemektedir. Elektrotun kurutulmasını müteakip yapılan yeni tartım ve yassı elektrot hücrelerinin 1 cm^2 lik kısmında indirgeme gerçekleştiğinden gerekli yüzey alanı orantısı da yapıldıktan sonra elektroaktif yüzey alandaki elektroaktif malzeme miktarı yaklaşık 1 mg olarak hesaplanmıştır.



Şekil 4.53 GO'nun CV ile elektrokimyasal indirgenmesi

(GO-N₃)/NF ve (ERGO-N₃)/NF Elektrotlar:

Hazırlanan elektrotların saf su ve KOH ile yıkanmasını müteakip 3 elektrotlu elektrokimyasal hücrede çalışma elektrotu olarak kullanılması suretiyle CV ölçümlerine devam edilerek dönüşümlü akım-voltaj eğrileri elde edildi. CV ölçümleri $-1,0$ ile $+1,0 \text{ V}$ aralığında 6 M potasyum hidroksit(KOH) elektrolit varlığında 50 mV/s tarama hızında tekrar eden 10 döngü ile GO ve GO-N₃ elektrotlar elektrokimyasal olarak rGO ve rGO-N₃' e indirgenmiştir. Spesifik kapasitansın hesaplanması amacıyla boş elektrot ağırlığı ve kaplama sonrası kurutulmuş ağırlıklar ölçülerek aradaki farktan elektroaktif malzemenin ağırlığı hesaplanmıştır. Ağırlıklar yaklaşık 3 mg ' dir. (4.2) nolu eşitlikten birim elektroaktif madde başına düşen kapasitans değeri Fg^{-1} cinsinden hesaplanmıştır. I akım yoğunluğudur, dolayısıyla ölçümler hep 1 cm^2 elektroaktif yüzey alanı üzerinde yapılarak netleştirilmiştir. Bu amaçla özel tasarım çalışma elektrotunun kullanımına devam edilmiştir. Dolayısıyla akım yoğunluğu; Ölçülen akım değerinin elektroaktif

malzeme kütlesine ve elektroaktif yüzey alanına bölümü olacaktır. V potansiyel tarama aralığıdır. u (mVs^{-1}) Potansiyel tarama hızıdır. m (mg) elektroaktif malzeme kütlesidir.

Hazırlanan elektrotların saf su ve KOH ile yıkanmasını müteakip 3 elektrotlu elektrokimyasal hücrede çalışma elektrotu olarak kullanılması suretiyle CV ölçümlerine devam edilerek dönüşümlü akım-voltaj eğrileri elde edildi. CV ölçümleri -1,0 ile +1,0 V aralığında 6M potasyum hidroksit(KOH) elektrolit varlığında 50 mV/s tarama hızında tekrar eden 10 döngü ile (GO)/NF ve (GO-N₃)/NF elektrotlar elektrokimyasal olarak (rGO)/NF ve (rGO-N₃)/NF' ye indirgenmiştir. Spesifik kapasitansın hesaplanması amacıyla boş elektrot ağırlığı ve kaplama sonrası kurutulmuş ağırlıklar ölçülerek aradaki farktan elektroaktif malzemenin ağırlığı hesaplanmıştır. Ağırlıklar yaklaşık 3 mg' dır. (4.2) nolu eşitlikten birim elektroaktif madde başına düşen kapasitans değeri Fg^{-1} cinsinden hesaplanmıştır. I akım yoğunluğudur, dolayısıyla ölçümler hep 1 cm² elektroaktif yüzey alanı üzerinde yapılarak netleştirilmiştir. Bu amaçla özel tasarım çalışma elektrotunun kullanımına devam edilmiştir. Dolayısıyla akım yoğunluğu; Ölçülen akım değerinin elektroaktif malzeme kütlesine ve elektroaktif yüzey alanına bölümü olacaktır. V potansiyel tarama aralığıdır. u (mVs^{-1}) Potansiyel tarama hızıdır. m (g) elektroaktif malzeme kütlesidir.

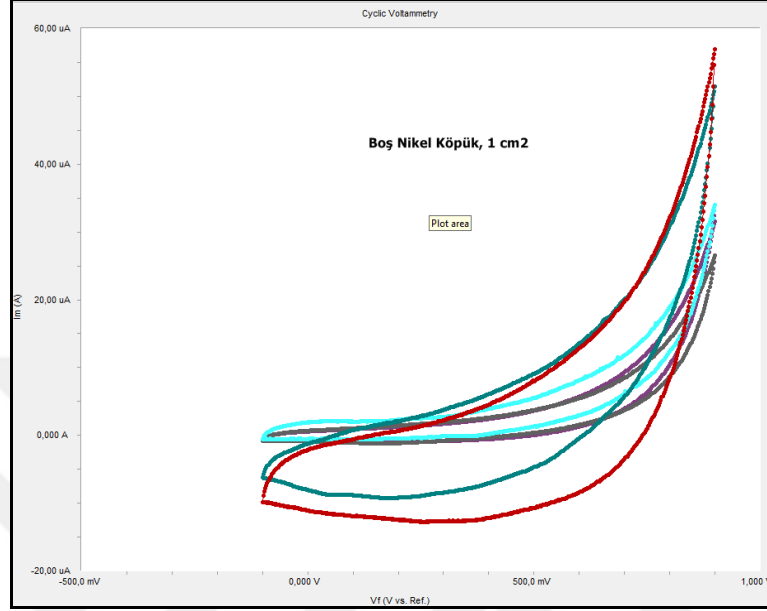
Çizelge 4.14 (ERGO-N₃)/NF elektrot kapasitansı

Çalışma Elektrotu	CV' den hesaplanan özgül kütleli kapasitans (F/g)
Boş NF	1,48
(GO-N ₃)/NF	115,35
(ERGO-N ₃)/NF	209,6

(rGO-Co₃O₄)/NF Elektrot:

(rGO/Co₃O₄)_b elektroaktif malzemenin bağlayıcı ve aktif karbon ile kütlece 75:20:5 oranlarında hazırlanan pastasının NF altlık üzerinde preslenmesiyle hazırlanan elektrotların farklı tarama hızlarında dönüşümlü voltametri ölçümleri 6 M KOH elektrolit içerisinde gerçekleştirilmiştir. Boş NF' nin çalışma elektrotu olarak kullanıldığı

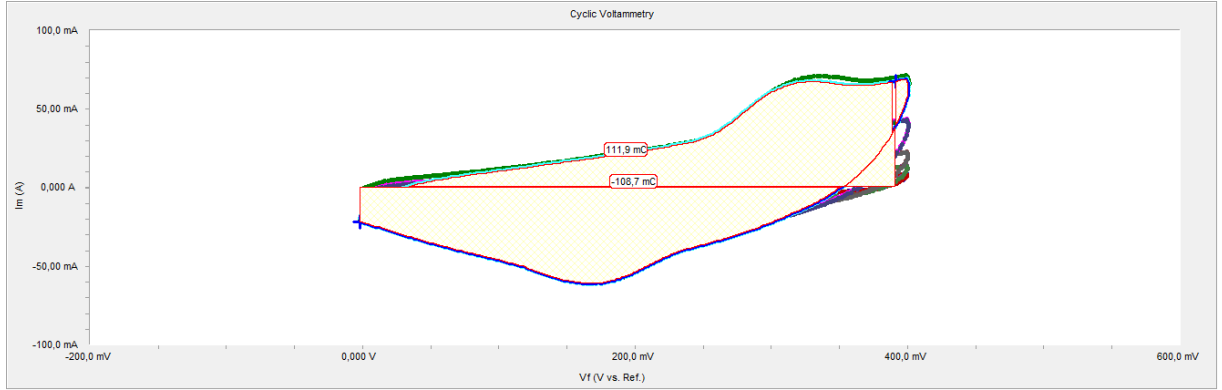
üç elektrotlu sistemde, SCE referans elektrot ve Pt tel karşıt elektrot olmak üzere, 6 M KOH elektrolitik ortamda 5, 10, 20, 50 ve 100 mVs^{-1} tarama hızlarında elde edilen CV eğrileri Şekil 4.54'de görülmektedir. Boş nikel köpük altlık 0 V ila +1,0 V aralığında taranmıştır.



Şekil 4.54 Boş NF'ye ait CV ölçümleri

(rGO-Co₃O₄)/NF elektrotun farklı potansiyel aralıklarında yapılan potansiyel taramaları sonucunda 0,00 V ile +0,4 V aralığında değerlendirilmesine karar verilmiştir. (rGO-Co₃O₄)_b elektroaktif malzemeden hazırlanan elektrotun 6M KOH elektrolitik ortamda 3 elektrotlu elektrokimyasal hücrede çalışma elektrotu olarak kullanılarak 100 mVs^{-1} tarama hızındaki CV ölçümünden elde edilen akım-voltaj (I-V) eğrisi Şekil 4.55' de verilmiştir. CV ölçümleri 1 cm^2 olacak şekildeki eşit elektrot alanları üzerinden yapılmıştır. Şekil 4.55' de 0,00 V ile 0,40 V potansiyel aralığında metaloksit faza ait redoks pik çiftlerinden katodik olanı 0,18 V anodik ise 0,24 V civarında görülmüştür. Spesifik kapasitansın hesaplanması amacıyla boş elektrot ağırlığı ve kaplama sonrası kurutulmuş ağırlıklar 0,01 mg hassasiyetli terazide ölçülerek aradaki farktan elektroaktif malzemenin kütlesi hesaplanmıştır. Toplam elektrot malzemesi ağırlığı; 2,42 mg dir. Elektrot malzemesinin ağırlıkça % 75 i elektroaktif malzemedir. Bu da 1,81 mg dir. Depolanmış şarjın kapasitesi büyüklük olarak (4.2)' deki eşitlikten Voltametrik şarj/ potansiyel aralığı x elektroaktif malzeme kütlesine göre belirlenmiştir. Şekil 4.55' de anodik voltametrik şarj (q_a) ile katodik voltametrik şarj (q_c) karşılaştırıldığında eşit

olmadıkları görülmektedir. Buna neden ayna simetrisine sahip olmayan CV eğrisidir. Bu nedenle CV eğrisi/tarama hızı alanı integre edilmiştir ve toplam voltametrik şarj bulunarak voltametrik şarj olarak alınmıştır.



Şekil 4.55 (rGO-Co₃O₄)/NF anodik ve katodik şarj miktarları

(4.2) nolu eşitlikte $\int_{E_1}^{E_2} i(E) dE$; toplam voltametrik şarjdır ve CV eğrisinin tarama aralığı ve hızına göre integre edildiğinde altında kalan alanın pozitif ve negatif bölgeleri toplamıdır. (E_2-E_1) ; V potansiyel tarama aralığı olup 0,4 Volttur. v ; potansiyel tarama hızı 100 mV/s dir. m; elektoraktif malzeme kütlesi olup 1,81 mg olduğundan (rGO-Co₃O₄)/NF elektrot aktif malzemesine ait özgül kütleli kapasitans **151,6 F/g** olarak hesaplanılmıştır.

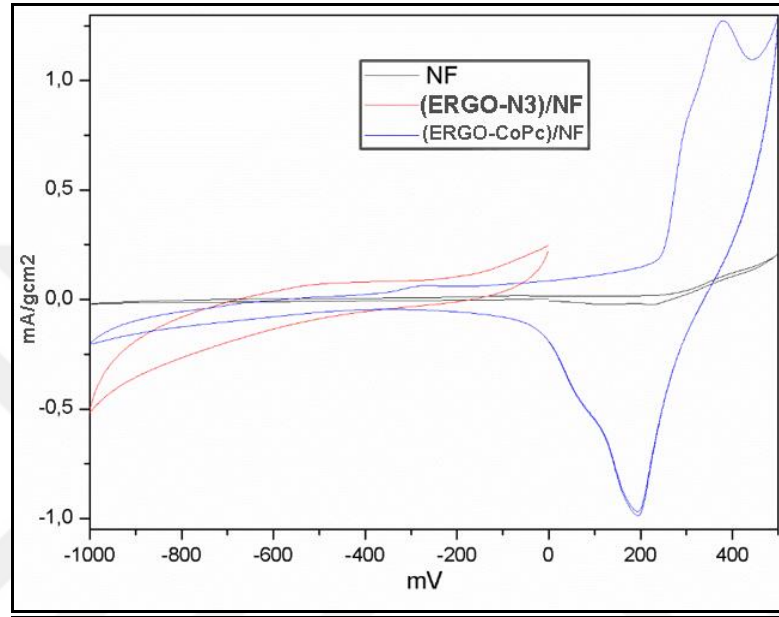
Çizelge 4.15 (rGO-Co₃O₄)/NF elektrot kapasitansı

Çalışma Elektrotu	CV' den hesaplanan özgül kütleli kapasitans (F/g)
(rGO)/NF	131,51
(rGO-Co ₃ O ₄)/NF	151,6

(ERGO-CoPc)/NF Elektrot:

Elektrot üretimlerinde bahsedildiği şekliye hazırlanan ERGO-CoPc kovalent bağlı elektroaktif malzemeden hazırlanan (ERGO-CoPc)/NF elektrotun çalışma elektrotu olduğu, SCE' nin referans elektrot olduğu ve Pt telin karşıt elektrot olarak 6 M KOH elektrolit içerisindeki üç elektrotlu elektrokimyasal hücrede dönüşümlü voltmetri

tekniki ile elektrokimyasal ölçüm yapılmıştır. Boş NF elektrotun, NF üzerinde GO-N₃ elektroaktif malzemenin elektrokimyasal indirgenmesiyle oluşturulmuş (ERGO-N₃)/NF elektrotun ve (ERGO-N₃)/NF elektrotun DMF içerisine daldırılarak DMF içerisinde çözülmüş alkin uçlu CoPc ler ile klik tepkimeleri vasıtasıyla kovalent bağlı (ERGO-CoPc) elektroaktif malzemedan üretilen (ERGO-CoPc)/NF elektrotun CV ölçümlerinden elde edilen akım yoğunluğu- voltaj eğrileri Şekil 4.56' da verilmiştir.



Şekil 4.56 (ERGO-CoPc)/NF elektrotun CV ölçümü

Şekil 4.56' daki CV eğrilerin y-ekseni olan akım yoğunluğu; voltaja karşı çekilen akımın grafen esaslı elektroaktif malzeme kütesine ve elektrotun elektrolitte temas eden yüzey alanına bölümü olarak mA/gcm² cinsinden verilerek netleştirilmiştir.

Çizelge 4.16 (ERGO-CoPc)/NF elektrot kapasitansı

Çalışma Elektrotu	CV' den hesaplanılan özgül kütlelesel kapasitans (F/g)
Boş NF	1,48
(GO-N ₃)/NF	115,35
(ERGO-N ₃)/NF	209,6
(ERGO-CoPc)/NF	253,2

SONUÇ ve ÖNERİLER

Grafenoksitin Hummer's Metot ile sentezinde; grafitin oksidasyonunda kullanılan potasyum permanganat kütlesinin grafit kütlesine oranı ($M_{KMnO_4}:M_{Grafit}$); (6:1) olarak revize edildiğinde, sentezlenen grafenoksitin moleküler düzeydeki yapısının oksijen fonksiyonel gruplarca daha zengin olduğu FT-IR spektrumlarından, elementel düzeyde ise EDX spektrumlarından belirlenmiştir. Suyun grafenoksitin tabaka düzleminde mevcut epoksi gruplardaki oksijenle hidrojen bağı etkileşimleri üzerinden kuvvetli bir şekilde bağlandığı bilinmektedir. Bunun karşılığı olarak yüzeydeki oksijen içerikli fonksiyonel gruplar grafenoksitin hidrofiliğini artırmaktadır. Revize edilen koşullarda saf su içerisinde hazırlanan dispersiyonların çözünürlükleri kolaylaşmıştır. Zira grafenoksitin sentezinden sonraki işlemler; GO katı malzemenin saf su içerisinde belirli konsantrasyonlarda hazırlanacak dispersiyonları üzerinden devam ettiğinden çözünürlüğün geliştirilmesi önemlidir. Çözünürlükteki artış grafenoksitin mevcut tabakalar arası mesafesinin en verimli şekilde kullanılmasını sağlamaktadır. Oksijen fonksiyonelleştirmenin artması benzer şekilde tabakalar arası uzaklığı da artırmaktadır. Revize edilen oksidasyon koşulları ile XRD spektrum değerlerinden hesaplanılan iki tabaka arası uzaklık 0,84 nm olarak hesaplanılarak arttığı kaydedilmiştir.

Hidrazin monohidrat güçlü bir indirgeyici olarak indirgenmiş grafenoksit dispersiyonların pH' sı üzerinde de etkin olup pH; dispersiyon koşullarını belirlemektedir. Grafenoksitin hidrazin ile indirgenmesinde indirgenecek grafenoksit ile hidrazin kütlesi arasındaki oran ($M_{Hidrazin}:M_{GO}$) 1,5 mg/ μ g olarak revize edildiğinde pH'sı 2,78 olan asidik GO- saf su dispersiyonlardan indirgenme reaksiyonu çıkışında rGO- saf su dispersiyonunun pH' sı 7,09 olarak ölçülmüştür. pH 7,0' a yaklaşırken rGO- saf su

dispersiyonların daha stabil olmalarından kaynaklı sonraki işlemler için uygun olduğu görülmüştür. rGO tabakaların birbirlerinden bağımsız hareket ederek topaklanmadan, çökmeden veya yüzeyde asıltı şeklinde birikmeden tüm bir dispersiyon içerisinde homojen görüntüde dağılılırlıkları bu tabakalardan en verimli faydalanılabilecek olmasında önemlidir. pH' nın 7'ye yaklaşmasıyla; rGO saf su dispersiyon koşullarının iyileşmesi, tabakaların asıltı şeklinde topaklanmasızın kalması ve siyah renkli bir çözeltiye yaklaşması nedeniyle de kullanılan hidrazin oranının indirgenme reaksiyonlarında ihtiyaç duyulan oran olduğu değerlendirilmektedir. Çözücü olarak saf su kullanıldığından hidrazinin kullanıldığı indirgenme reaksiyonlarının tamamlandığını da göstermektedir. rGO tabakaların tekrardan üst üste yığıldıkları ve topaklandıklarında elektriksel özelliklerinden ödün verdikleri ve tekrardan grafit yapının teşekkül ettiği de bilindiğinden dispersiyon koşulları önemlidir. Herhangi bir yüzey aktif madde kullanmaksızın saf su içerisinde rGO malzemenin dispersiyon kabiliyeti zayıf olacağından grafenoksitin hidrazin ile reaksiyonunu tamamladıktan sonra indirgenme reaksiyonu sonucundaki pH değerinin nötr değere yaklaştırılacağı kimyasal indirgenme koşulları önemlidir. İndirgeme süresinin ilk 30 dakikadan sonra etkin olmadığı görülmüştür. İndirgeme sıcaklığının artması ise ilk 30 dakikaya kadar olan etkin olan reaksiyon süresini kısaltmaktadır.

Grafenoksitin sodyum azid reaksiyonu sonucunda azid fonksiyonel grupların oluşturulmasında; vakum altında sıcaklığın olabildiğince düşürülmesinin ürün üzerinde olumlu olduğu FT-IR spektrumlarındaki azido grupların şiddetinden belirlenmiştir. Dolayısıyla azid fonksiyonelleştirme reaksiyonlarından en etkin sonuçlar mevcut liyofilizatör cihazının çalışma sınırları dahilinde $-55\text{ }^{\circ}\text{C}$ ' de $2,5 \times 10^{-3}$ mbar vakumda gerçekleştirilmesinde elde edilmiştir. -50°C ' den itibaren sıcaklığın düşmesiyle birlikte azid fonksiyonelleştirilmenin daha etkin gerçekleştiği FT-IR spektrumlarından takip edilmiştir. Ayrıca dondurmali kurutma işlemi sonucunda suyun tamamen uzaklaştırılabilmesi amacıyla reaksiyon süresi 24 saatten ileriye doğru uzatılabilir. Azid fonksiyonelleştirilmiş GO malzeme yüzey fonksiyonel gruplarının daha da artırılmış olması nedeniyle oldukça hidrofildir ve yüzey/hacim alanı da daha yüksek olduğundan köpüksü bir malzemedir. Dolayısıyla daha fazla fiziksel bağlı suyu yüzeyinde absorblamaktadır. GO-N₃' ten hazırlanacak dispersiyonlarda katı malzeme miktarının

doğru şekilde belirlenmesi bu nedenle önemlidir. Azid fonksiyonelleştirmenin GO' daki mevcut organosulfat gruplardaki kükürt atomları üzerinden gerçekleştiği bilinmektedir. Kükürt içeriği ve bu grupların oluşması ise grafitin H₂SO₄ ile muamelesinden gelmektedir. Grafenoksit sentezinde sülfürük asitin yanında fosforik asitin de kullanımıyla birlikte oksitlenmemiş karbon düzeyinin düşürüldüğu ve düzenli aromatik halkalar ile iki boyutlu düzlemsel yapının bozulmadan oluştuğu geliştirilmiş bir yöntem literatürde rapor edilmiştir. Grafitin düzlemsel yüzeyinde oluşan iki visinal diol grubu ile fosforik asit arasındaki beş üyeli halkalı fosfat grupların oluşturulması ile iki boyutlu düzlemsel yapı bozulmadan oksitlenmektedir [68]. Dolayısıyla azot atomlarıyla gerçekleştirilecek yer değiştirme reaksiyonlarında organosulfat gruplara ek olarak bu gruplar da değerlendirilebilirse azid fonksiyonelleştirmenin daha etkin gerçekleştirileceği öngörülmektedir.

Grafen esaslı elektroaktif malzemelerden fiziksel olarak elektrot pastası hazırlanmasında polimer bağlayıcı ve iletken karbon malzemeler sıklıkla kullanılmaktadır. Dolayısıyla bu malzemeler elektroaktif yüzey alanı daralttığı gibi aynı zamanda homojen dağıtılabilirliği de zorlaştırmaktadır. Elektrot pastası; akım toplayıcısı altlık üzerine fiziksel işlemler ile tatbik edildiğinde; altlık yüzeyinde homojen ince film elde etmek zordur. Dolayısıyla elektroaktif malzemenin elektrokimyasal süreçler ile elektrot altlığı olarak kullanılan akım toplayıcısı iletkenlere biriktirilmesi ihtiyacı belirlenmiştir. Bu nedenle elektrolit ve grafenoksit esaslı malzeme süspansiyonlarından GO'nun direkt olarak elektrot altlığı yüzeyinde elektrokimyasal indirgenmesiyle bağlayıcısız homojen filmler elde edilebilir. İlgili sabit indirgenme potansiyelinde ve uygun süspansiyon pH' sında biriktirme direkt olarak gerçekleştirilebilir. İndirgenme potansiyelinin uygulama süresi ise film kalınlığını belirleyecektir. Bu noktada tez çalışmasında indirgenmiş grafenoksit-kobaltmetaloksit kompozit malzemeye alternatif elektrokimyasal olarak indirgenmiş azid fonksiyonel grafenoksite kobalt metalli bileşiğin kovalent bağlanması değerlendirilmiştir. Nikel köpük elektrot altlığı üzerinde; elektrokimyasal indirgenmiş grafenoksite kobalt metalli bileşiğin kovalent bağlandığı elektroaktif malzemedan hazırlanmiş elektrotta; 6 M KOH elektrolitik ortamda 100 mVs⁻¹ tarama hızında SCE vs. -1,0 V ile +0,4 V potansiyel aralığında 253,2 F/g kütleli kapasitans değerine ulaşılmıştır.

Çalışma elektrotunun üç elektrotlu elektrokimyasal hücrede elektrolitle temas eden yüzeyinin tüm ölçümler için sabit tutulabilecek şekilde 1 cm^2 olarak tasarımının yapılmış olması önemlidir. Böylelikle ulaşılan akım değerleri çalışma elektrotu yüzey alanına bölünerek akım yoğunluğu cinsinden verilebilmiştir. Çalışma elektrotu yüzey alanının sabit tutulmasının yanında; elektroaktif malzemenin gerçek yüzey alanının da belirlenmesi durumunda özgül kapasitanslar Farad/elektroaktif malzeme kütlesi x elektroaktif gerçek yüzey alanı cinsinden verilebilir. Dolayısıyla geliştirilen her elektrot malzemesinin gerçek yüzey alanlarının belirlenmesi durumunda akım yoğunlukları elektroaktif malzemeye özgül alansal olarak da verilebilir. Elektroaktif malzemeler elektrot altlığı üzerinde preslenerek hazırlanırken tüm yüzey alanı doldurduğundan; bu çalışma, 1 cm^2 lik çalışma elektrotu yüzey alanlarındaki ölçümlerde standart sağlanması aşamasındadır. Elektroaktif malzeme; 1 cm^2 lik yüzey alanı dışında da çalışma elektrot altlığı üzerinde preslendiğinden toplam elektrot altlığına orantılanmıştır. Dolayısıyla F/g cinsinden verilen kapasitans değerlerinde elektroaktif malzemenin kütlesi üzerinden gidildiğinden kütleli spesifik kapasitanslar belirlenmiştir. Elektrot malzemesi geliştirilmesinde alansal özgül kapasitanslar da araştırılabilir. Ayrıca grafen esaslı malzemelerin diğer başka malzemelerle geliştirilmesinde; kovalent bağlı birleştirmelerin kapasitans üzerindeki çevrim kararlılıklarında da etkin olacağı öngörülmektedir.

KAYNAKLAR

- [1] Novoselov, K.S., Geim, A.K., Morozov, S.V., Jiang, D., Zhang, Y., Dubonos, S.V., Grigorieva, I.V. ve Firsov, A.A., (2004). "Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films", *Science*, 306: 666–669.
- [2] Marchini, S., Günther, S. ve Wintterlin, J., (2007). "Scanning Tunneling Microscopy of Graphene on Ru(0001)", *Phys. Rev. B.*, 76: 075429.
- [3] Peng, X. ve Ahuja, R., (2008). "Symmetry Breaking Induced Bandgap in Epitaxial Graphene Layers on SiC", *Nano Lett.*, 8,(12): 4464–4468.
- [4] Zhang, Y. , Small, J. P., Pontius, W. V. ve Kim, P., (2005). "Fabrication and Electricfield-Dependent Transport Measurements of Mesoscopic Graphite Devices", *Applied Physics Letters*, 86(7): 073104.
- [5] Viculis, L. M. , Mack, J. J. ve Kaner, R. B. , (2003). "A Chemical Route to Carbon Nanoscrolls", *Science*, 299(5611): 1361–1361.
- [6] Hernandez, Y. , Lotya, M., Rickard , D. , Bergin, S. D. ve Coleman, J. N. , (2010). "Measurement of Multicomponent Solubility Parameters for Graphene Facilitates Solvent Discovery", *Langmuir*, 26(5): 3208–3213.
- [7] Rao, C. N. R. , Sood, A. K. , Subrahmanyam, K. S. ve Govindaraj, A. (2009). "Graphene: The New Two-Dimensional Nanomaterial", *Angewandte Chemie International Edition*,48(42): 7752–7777.
- [8] Wu, C. , Dong, G. ve Guan, L. , (2010). "Production of Graphene Sheets by a Simple Helium Arc-Discharge", *Physica E: Low-Dimensional Systems and Nanostructures*, 42(5): 267–1271.
- [9] Brodie B. C., (1859). "On the Atomic Weight of Graphite", *Royal Society of London*, 10: 249-259.
- [10] Staudenmaier L., (1898). "Verfahren zur Darstellung der Graphitsäure," *Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft*, 31(2): 1481-1487.
- [11] Hummers, W. S. ve Offeman, R. E., (1958). "Preparation of Graphitic Oxide", *J. Am. Chem. Soc.*, 80: 339.
- [12] Marcano, D.C., Kosynkin, D.V., Berlin, J.M., Sinitskii, A., Sun, Z., Slesarev, A., Alemany, L.B., Lu, W. ve Tour, J.M., (2010). "Improved Synthesis of Graphene Oxide", *ACS Nano*, 4(8): 4806-4814.

- [13] Koch K. R., (1982). "Oxidation by Mn_2O_7 : An Impressive Demonstration of The Powerful Oxidizing Property of Dimanganeseheptoxide," *Journal of Chemical Education*, 59,(11): 973.
- [14] Trömel M. ve Russ M., (1987). "Dimanganheptoxid zur Selektiven Oxidation Organischer Substrate", *Angewandte Chemie*, 99(10): 1037-1038.
- [15] Lerf A., He H., Forster M. ve Klinowski J., (1998). "Structure of Graphite Oxide Revisited," *The Journal of Physical Chemistry B*, 102 (23): 4477-4482.
- [16] Buchsteiner A., Lerf A. ve Pieper J., (2006). "Water Dynamics in Graphite Oxide Investigated with Neutron Scattering," *The Journal of Physical Chemistry B*, 110 (45): 22328-22338.
- [17] Stankovich, S. , Dikin, D.A. , Pine, R.D., Kohlhaas, K.A., Kleinhammes, A., Jia, Y., Wu, Y., Nguyen, S.T. ve Ruoff, R.S., (2007). "Synthesis of Graphene-Based Nanosheets via Chemical Reduction", *Carbon*, 45: 1558–1565.
- [18] Ramesha, G.K. ve Sampath, S. , (2009). "Electrochemical Reduction of Oriented Graphene Oxide Films: An in Situ Raman Spectroelectrochemical Study", *J.Phys. Chem. C*, 113(19): 7985-7989.
- [19] Dreyer, D.R. , Park, S. , Bielawski, C.W. ve Ruoff, R.S. , (2009). "The Chemistry of Graphene Oxide", *Chem. Soc. Rev.* , 39: 228-240.
- [20] Zhang, H., Hussain, I., Brust, M., Butler, M., Rannard, S.P. ve Cooper, A.I., (2005). "Aligned Two- and Three- Dimensional Structures by Directional Freezing of Polymers and Nanoparticles", *Nature Materials*, 4: 787-793.
- [21] Cai, D., Wang, S., Ding, L., Lian, P., Zhang, S., Peng, F. ve Wang, H., (2014). "Superior Cycle Stability of Graphene Nanosheets Prepared by Freeze-Drying Process as Anodes for Lithium-Ion Batteries", *Journal of Power Sources*, 254: 198-203.
- [22] Hung, K.H. ve Wang, H.W., (2014). " A Freeze-Dried Graphene Counter Electrode Enhances the Performance of Dye-Sensitized Solar Cells", *Thin Solid Films*, 550: 515-520.
- [23] Huisgen, R., (1961). "Centenary Lecture- 1,3- Dipolar Cycloadditions", *Proceedings of the Chemical Society of London*, 357-396.
- [24] Paek, S. M., Yoo, E. ve Honma, I., (2009). "Enhanced Cyclic Performance and Lithium Storage Capacity of SnO_2 / Graphene Nanoporous Electrodes with Three-Dimensionally Delaminated Flexible Structure", *Nano Lett.*, 9 (1): 72-75.
- [25] Huang, X., Qi, X., Boeyab, F. ve Zhang, H., (2011). "Graphene-Based Composites", *Chem. Soc. Rev.*, 41: 666-686.
- [26] Dong, X.C., Xu, H., Wang, X.W., Huang, Y. X., Chan Park, M.B., Zhang, H., Wang, L. H., Huang, W. ve Chen, P., (2012). "3D Graphene-Cobalt Oxide Electrode for High-Performance Supercapacitor and Enzymeless Glucose Detection", *ACS Nano*, 6: 3206-3213.

- [27] Solmaz R. ve Kardaş G., (2007). "Hydrogen Evolution and Corrosion Performance of NiZn Coatings", *Energy Conversion and Management* 48, (2): 583–591.
- [28] Wu, H. B., Pan, A., Hng, H. H. ve Lou, X. W. D., (2013). "Template-Assisted Formation of Rattle-Type V₂O₅ Hollow Microspheres with Enhanced Lithium Storage Properties", *Adv. Funct. Mater.*, 23: 5669-5674.
- [29] Yu M., Wang W., Li C., Zhai T., Lu X. ve Tong Y., (2014). "Scalable Self-Growth of Ni@NiO Core-Shell Electrode with Ultrahigh Capacitance and Super-Long Cyclic Stability for Supercapacitors" *NPG Asia Mater.*, 6: e129.
- [30] Rawlinson, C., (2006). *Differential Scanning Calorimetry, Cooking with Chemicals*, University of Bradford.
- [31] Banerjee, S., Lee, V. ve Whitaker, L. "Graphene Films and Methods of Making Thereof", US20130156678 A1, ABD, 20 06 2013.
- [32] Eda, G., Lin, Y. Y., Mattevi, C., Yamaguchi, H., Chen, H. A., Chen, I. S., Chen, C.W. ve Chhowalla, M., (2010). "Blue Photoluminescence from Chemically Derived Graphene Oxide", *Advanced Materials*, 22, 4: 505-509.
- [33] Cai, W. W., Piner, R. D., Stadermann, F. J., Park, S., Shaibat, M. A. , Ishii, Y., Yang, D. X. , Velamakanni, A., An, S. J. , Stoller, M., An, J. H. , Chen, D. M. ve Ruoff R. S., (2008). "Synthesis and Solid-State NMR Structural Characterization of ¹³C-Labeled Graphite Oxide ", *Science*, 321: 1815.
- [34] Lai, Q., Zhu, S., Luo, X., Zou, M. ve Huang, S., (2012). "Ultraviolet-Visible Spectroscopy of Graphene Oxides", *AIP Advances*, 2, 3: 032146.
- [35] Skoog D. A., Holler F. J. ve Crouch S. R., (1998). *Principles of Instrumental Analysis*, 0495012017, 9780495012016, 6.baskı, Brooks Cole, ABD.
- [36] Dan, L., Marc, B. M., Scott, G., Richard, B. K. ve Gordon, G. W., (2008). "Processable Aqueous Dispersions of Graphene Nanosheets", *Nature Nanotechnology* 3: 101 - 105.
- [37] Xu, Y., Bai, H., Lu, G., Li, C. ve Shi, G., (2008). "Flexible Graphene Films via the Filtration of Water-Soluble Noncovalent Functionalized Graphene sheets", *J. Am. Chem. Soc.*, 130, (18): 5856-7.
- [38] Choi, E.Y. H., Han, T. H., Hong, J., Kim, J. E., Lee, S. H., Kim, H. W. ve Ouk, S., (2010). "Noncovalent Functionalization of Graphene with End-Functional Polymers" *J. Of Mat. Chem.*, 20: 1907–1912.
- [39] Ferrari, A.C. ve Robertson, J., (2000). "Interpretation of Raman Spectra of Disordered and Amorphous Carbon", *Phys. Review B*, 61, (20): 14095-14107.
- [40] Allen, M.J., Tung, V.C. ve Kaner, R.B., (2010). "Honeycomb Carbon: A Review of Graphene", *Chem. Rev.*, 110: 132-145.
- [41] Childres, I., Luis, A., Jaureguib, C., Park, W., Cao, H., ve Chen, Y. P., (2010). *Raman Spectroscopy of Graphene and Related Materials*, Bölüm 19, ABD, 1-20.

- [42] Islam, M. M., Faisal, S. N., Roy, A. K., Ansari, S., Cardillo D., Konstantinov, K. ve Haque, E., (2015), "Synthesis of Nitrogen-Doped Graphene via Thermal Treatment of Graphene Oxide within Methylimidazole and its Capacitance Performance as Electric Double Layer Capacitor", *J Nanotech Mater Sci.*, 2, 1: 1-5.
- [43] Casella, I. G. ve Gatta, M. J., (2002). "Study of the Electrochemical Deposition and Properties of Cobalt Oxide Species in Citrate Alkaline Solutions", *Electroanal. Chem.*, 534: 31-38.
- [44] Palmas, S.; Ferrara, F.; Vacca, A.; Mascia, M. ve Polcaro, A. M., (2007). "Behavior of Cobalt Oxide Electrodes During Oxidative Processes in Alkaline Medium", *Electrochimica Acta*, 53 (2): 400-406.
- [45] Eigler, S., Hu, Y., Ishii, Y. ve Hirsch, A., (2013). "Controlled Functionalization of Graphene Oxide with Sodium Azide", *Nanoscale*, 5: 12136.
- [46] Lal, V., Khalizov, A. F., Lin, Y., Galvan, M. D., Connell, B. T. ve Zhang, R., (2012). "Heterogeneous Reactions of Epoxides in Acidic Media", *J. Phys. Chem.A*, 116 (24): 6078–6090.
- [47] Eigler, S., Dotzer, C., Hof, F., Bauer, W. ve Hirsch A., (2013). "Sulfur Species in Graphene Oxide", *Chem. Eur. J.*, 19: 9490 – 9496.
- [48] Jiang H., Lee P. S. ve Li C., (2013). "3D Carbon Based Nanostructures for Advanced Supercapacitors", *Energy Environ. Sci.*, 6: 41-53.
- [49] Nardecchia S., Carriazo D., Ferrer M. L., Gutierrez M. C. ve Monte F., (2013). "Three Dimensional Macroporous Architectures and Aerogels Built of Carbon Nanotubes and/or Graphene: Synthesis and Applications", *Chem. Soc. Rev.*, 42: 794-830.
- [50] Si, Y., ve Samulski, E. T. (2008). "Synthesis of Water Soluble Graphene", *Nanoletters*, 8 (6): 1679- 1682.
- [51] Chengcheng X., Ming L., Mingjia Z., Ayyakkannu M. ve Nianqiang W.,(2013). "A Reduced Graphene Oxide/Co₃O₄ Composite for Supercapacitor Electrode", *Journal of Power Sources*, 226: 65-70.
- [52] Lerf, A., He, H., Forster, M. ve Klinowski, J., (1998). "Structure of Graphite Oxide Revisited", *Journal of Physical Chemistry B*, 102(23): 4477-4482.
- [53] Schniepp, H. C., Li, J., L., McAllister, M. J., Sai, H., Herrera A., Adamson, M., Prud'homme, D. H., Car, R. K., Saville, R. ve Aksay, I.A., (2006). "Functionalized Single Graphene Sheets Derived From Splitting Graphite Oxide", *Phys. Chem. B*, 110 (17): 8535-8539.
- [54] Boukhvalov, D. W. ve Katsnelson M. I., (2008). "Modeling of Graphite Oxide", *J. Am. Chem. Soc.*, 130 (32): 10697–10701.
- [55] Ju, H. M., Huh, S. H., Choi, S. H. ve Lee, H. L., (2010). "Structures of Thermally and Chemically Reduced Graphene", *Mater. Lett.*, 64: 357–360.
- [56] Si, Y. ve Samulski, E.T.,(2008)., "Exfoliated Graphene Separated by Platinum Nanoparticles, *Chemistry of Materials*", 20 (21): 6792-6797.

- [57] Ramesha, G.K. ve Sampath, S., (2009). "Electrochemical Reduction of Oriented Graphene Oxide Films: An in Situ Raman Spectroelectrochemical Study", *J.Phys. Chem. C*, 113 (19): 7985-7989.
- [58] Yang, J., Liu, H. W., Martens, W. N. ve Frost, R. L., (2010). "Synthesis and Characterization of Cobalt Hydroxide, Cobalt Oxyhydroxide, and Cobalt Oxide Nanodiscs", *J. Phys. Chem. C.*, 114: 111–119.
- [59] Gogotsi, Y. ve Simon, P., (2011). "True Performance Metrics in Electrochemical Energy Storage", *Science*, 334,6058: 917-918.
- [60] Hu, C. C. ve Tsou T. W., (2002). "Ideal Capacitive Behavior of Hydrated Manganese Oxide Prepared by Anodic Deposition", *Electrochem. Commun.*, 4: 105-109.
- [61] Conway, B. E., (1999). *Electrochemical Supercapacitors: Scientific Fundamentals and Technological Applications*, 0306457369, 9780306457364, 1.baskı, Kluwer, New York, 21.
- [62] Li, H., Wang, J., Chu, Q., Wang, Z., Zhang, F. ve Wang, S., (2009). "Theoretical and Experimental Specific Capacitance of Polyaniline in Sulfuric Acid", *J. Power Sources*, 190: 578-586.
- [63] Wang, C. C. ve Hu, C. C., (2005). "Electrochemical Catalytic Modification of Activated Carbon Fabrics by Ruthenium Chloride for Supercapacitors", *Carbon*, 43: 1926-1935.
- [64] Nam, K. W., Lee, C. W., Yang, X. Q., Cho, B. W., Yoon, W. S. ve Kim, K. B., (2009). "Electrodeposited Manganese Oxides on Three-Dimensional Carbon Nanotube Substrate: Supercapacitive Behaviour in Aqueous and Organic Electrolytes", *J. Power Sources*, 188: 323-331.
- [65] Akyüz D., Keskin B., Şahintürk U. ve Koca A., (2016). "Electrocatalytic Hydrogen Evolution Reaction on Reduced Graphene Oxide Electrode Decorated with Cobaltphthalocyanine", *Applied Catalysis B: Environmental*, 188: 217-226.
- [66] Li Z.Q., Lu C.J., Xia Z.P., Zhou Y. ve Luo Z., (2007). "X-Ray Diffraction Patterns of Graphite and Turbostratic Carbon", *Carbon*, 45, 8: 1686-1695.
- [67] Gördük S., (2013). Yeni ftalosiyenin türevlerinin sentezi, karakterizasyonu ve elektrokimyasal özelliklerinin incelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, Türkiye.
- [68] Higginbotham, A., Kosynkin, D., Sinitskii, A., Sun, Z. ve Tour, J. M., (2010). "Lower-Defect Graphene Oxide Nanoribbons from Multiwalled Carbon Nanotubes", *ACS Nano*, 4: 2059–2069.

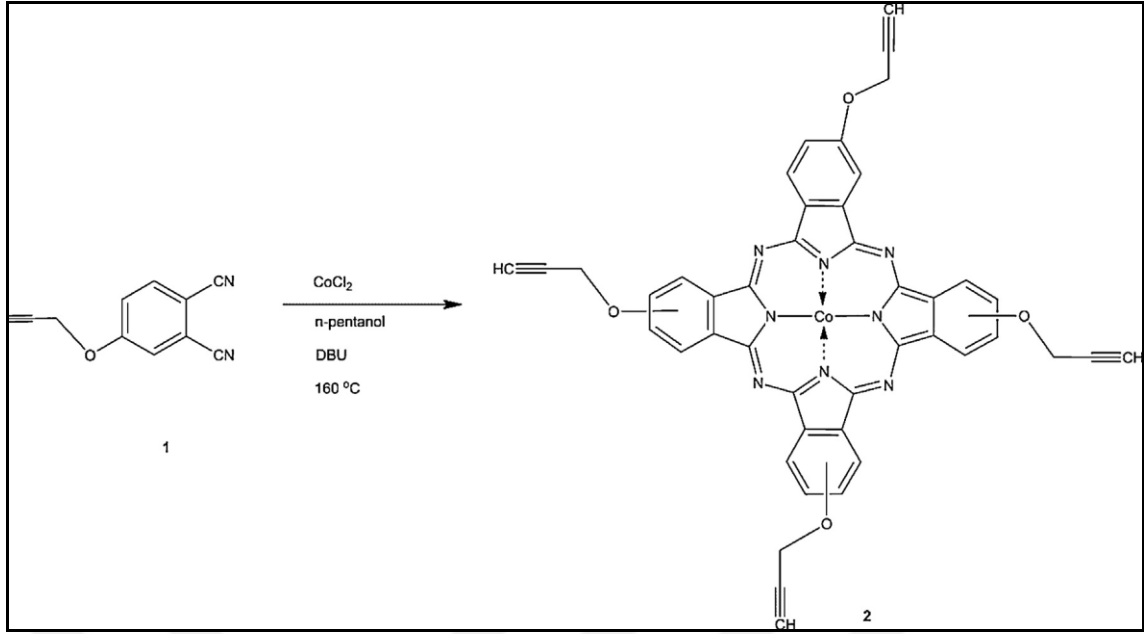
KOBALT METALLİ BİLEŞİKLER

Kobalt merkez atomlu ftalosiyanın bileşiklerin sentezlenme koşulları ve ilgili karakterizasyon sonuçları verilmiştir [65,67].

A-1 Sentezi ve Karakterizasyonları

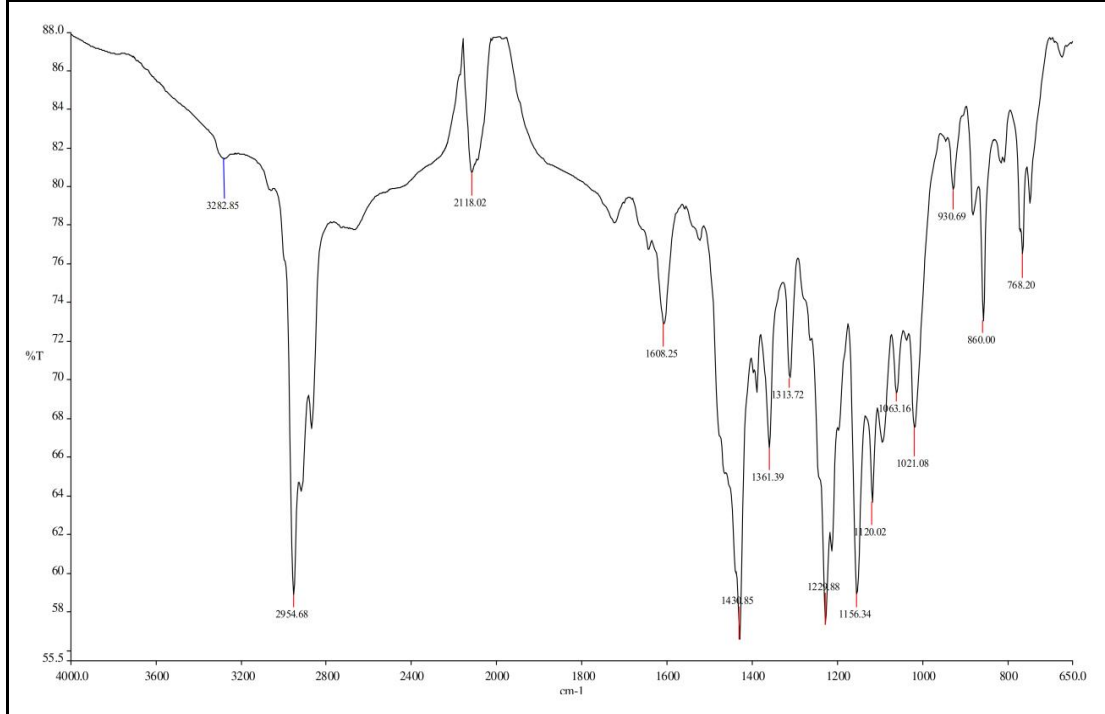
Kobalt (II) tetra terminal-alkinil ftalosiyanın(TA-CoPc) sentezi (3)

1 no' lu 4-(prop-2-ynyloxy) ftalonitril bileşiği (0,63 mmol, 0,120 gr), susuz kobaltklorür, CoCl_2 (0,29 mmol, 0,038 gr) ve DBU (0,20 ml) ile kuru n-pentanol (2 ml) reaksiyon tüpü içerisinde ve azot atmosferi altında 155 °C sıcaklıkta 4 saat boyunca karıştırılmıştır ve şematik olarak Şekil A.1' de gösterilmiştir. Daha sonra oda sıcaklığına soğutulan koyu yeşil renkli karışım 100 ml n-hekzana damlatılarak çöktürülmüştür. Çökelmiş olan ham ürün hekzan ve metanol ile yıkanarak süzildükten sonra mavi-yeşil renkli ham ürün silika jel kullanılarak kolon kromatografisi yöntemiyle saflaştırılarak TA-CoPc elde edilmiştir. Yürütücü çözücü olarak THF kullanılmıştır. Kapalı formülü $\text{C}_{44}\text{H}_{24}\text{N}_8\text{O}_4\text{Co}$ olan bileşiğin (**3**) molekül ağırlığı 787,6' dır. E.N. 300 °C üzerinde olup erişilebilen toplam ürün 0,375 g verim %75' dir.



Şekil A.6 **3** bileşiğinin sentezi [67].

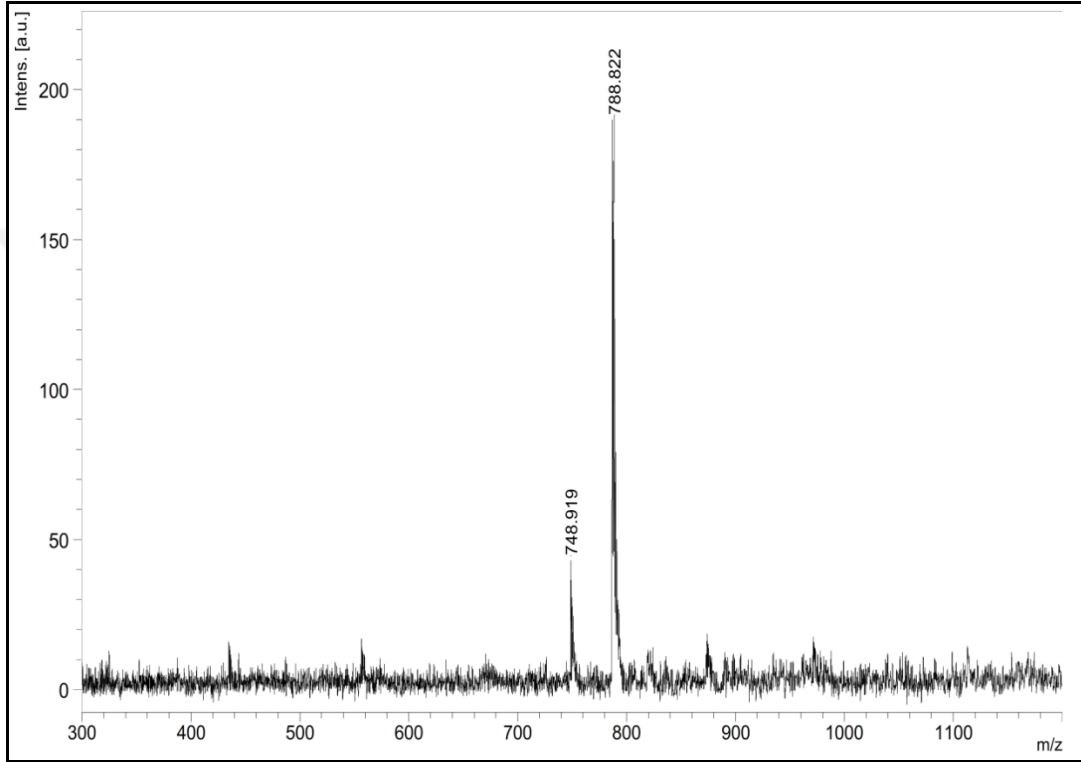
Şekil A.2' de 3 nolu bileşiğin FT-IR spektrumları verilmiş olup; FT-IR (ATR), $\nu_{\text{max}}/(\text{cm}^{-1})$: 3273 (C=CH), 3076, 3054 (C-H_{arom}), 2954(C-H_{alip}), 2116 (C=C), 1584, 1430 (C-C_{ar}), 1313 ve 1156 (C-O-C) dir.



Şekil A.7 **3** Bileşiğinin FT-IR spektrumu [67].

3 bileşiğinin FT-IR spektrumunda bileşiğinin FT-IR spektrumunda C≡C-H gerilmesi 2118 ve 3282 cm⁻¹ de, C-O-C simetrik ve asimetrik gerilmeleri 1229 cm⁻¹ ve 1156 cm⁻¹ aralığında, alifatik C-H gerilmeleri 2954 cm⁻¹ ve 2845 cm⁻¹ aralığında gözlenmiştir.

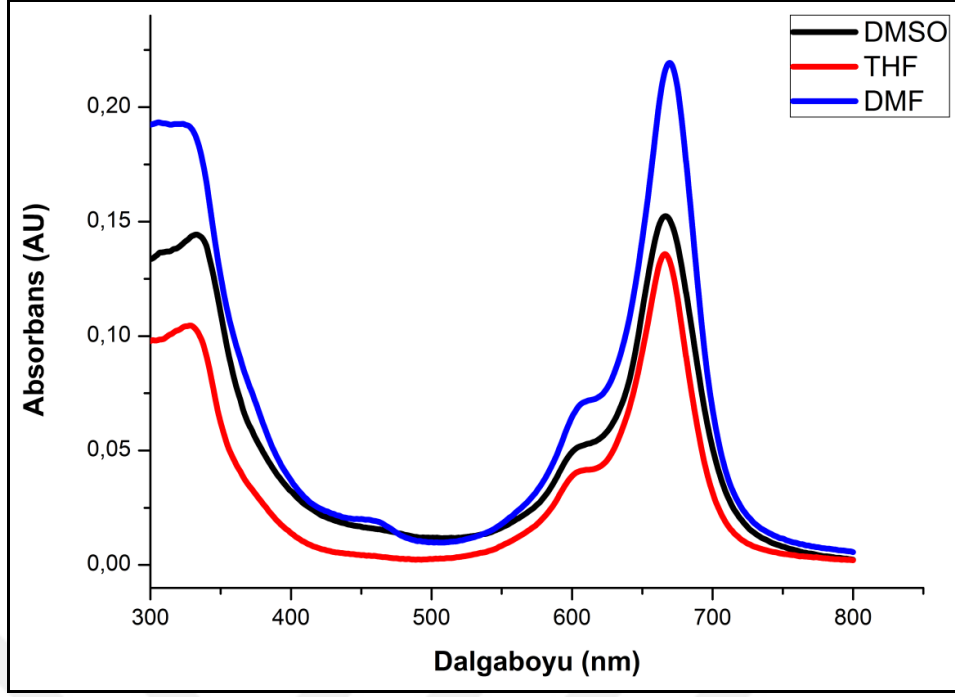
Şekil A.3' de **3** nolu bileşiğin Kütle spektrumları verilmiş olup ESI-MS: m/z Hesaplanan: 787,64; Bulunan: 788,82 [M+H]⁺ dir. C₄₄H₂₄N₈O₄Co için analitik hesaplanan: C, 67,09; H, 3,07; N, 14,23. Bulunan: % C, 66,98; H,3,01; N, 14,15' dir.



Şekil A.8 **3** Bileşiğinin kütle spektrumu [67].

3 bileşiğinin MALDI-TOF kütle spektrumun da 788,82 de [M+H]⁺ temel piki gözlenirken, gruplarının kopmasına karşılık gelen piklerde kolaylıkla tanımlanmıştır.

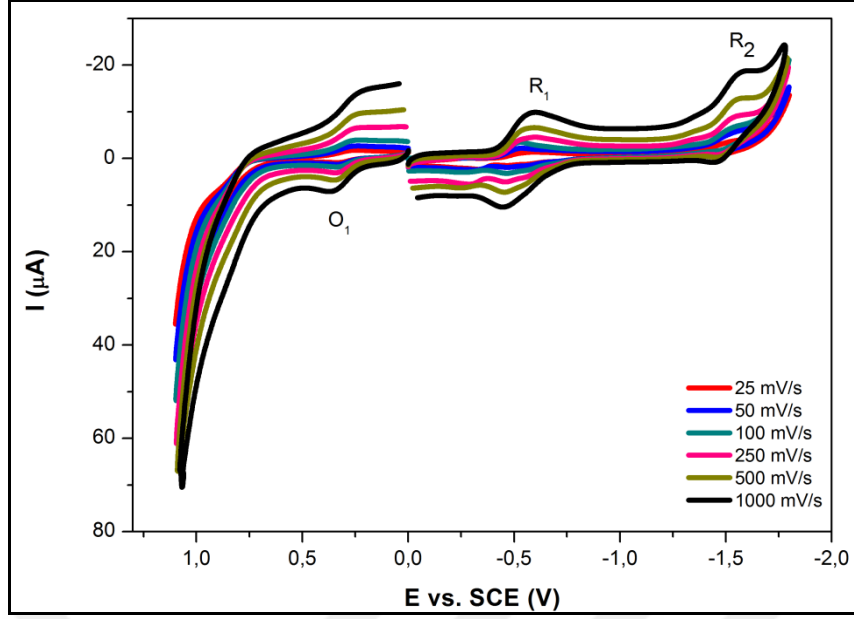
Şekil A.4' de **3** bileşiğinin 1x10⁻⁵ M konsantrasyonda THF, DMSO ve DMF çözücüler içerisindeki UV-Vis spektrumları karşılaştırılmalı olarak verilmiştir. UV/VIS (DMF) λ_{max}/nm (log ε): 669 (4,34), 328 (4,28) dir.



Şekil A.9 3 bileşiğinin UV-Vis spektrumları [67].

UV-Vis spektrumunda THF içerisinde alınan Q bandı 666 nm de, DMSO içerisinde 667 nm de, DMF içerisinde 669 nm de ve CHCl_3 içerisinde 698 nm de, B bantları THF içerisinde 328 nm, DMSO içerisinde 333 nm de, DMF içerisinde 325 nm de görülmektedir.

3 nolu bileşiğin dönüşümlü voltametri ölçümleri 10 mol dm^{-3} konsantrasyondaki DMSO/TBAP elektrolitik ortamda farklı tarama hızlarında, Pt çalışma elektrotu üzerinde gerçekleştirilmiş ve elde edilen eğriler Şekil A.5' de verilmiştir.



Şekil A.10 **3** Bileşiğinin dönüşümlü voltametri [67].

3 bileşiğinin dönüşümlü ve kare dalga voltametri ölçümlerinde bir yükseltgenme ve iki indirgenme reaksiyonu gözlenmiştir. Dönüşümlü voltametrisinde **3** bileşiğinin bir tek elektron yükseltgenmesi +0,35 V ve iki tek elektron indirgenme çiftlerinin potansiyelleri ise -0,59 V ve -1,57 V' dir.

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : Utkan Şahintürk
Doğum Tarihi ve Yeri : 12.04.1982
Yabancı Dili : İngilizce
E-posta : utkan.ytu@gmail.com

ÖĞRENİM DURUMU

Derece	Alan	Okul/Üniversite	Mezuniyet Yılı
Doktora	Metalurji ve Malzeme Müh.	Yıldız Teknik Üniversitesi	2016
Y. Lisans	Malzeme Bilimi ve Müh.	Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü	2011
Lisans	Metalurji ve Malzeme Müh.	Yıldız Teknik Üniversitesi	2006
Lise	Fen Bilimleri	İstanbul Atatürk Fen Lisesi	2000

İŞ TECRÜBESİ

Yıl	Firma/Kurum	Görevi
2012	Yıldız Teknik Üniversitesi	Araştırma Görevlisi

YAYINLARI

Makale

1. Akyüz, D., Keskin, B., Şahintürk, U. ve Koca, A., (2016). "Electrocatalytic hydrogen evolution reaction on reduced graphene oxide electrode decorated with cobaltphthalocyanine", Applied Catalysis B-Environmental, 188: 217-226.
2. Tarakci, M., Gencer, Y., Azakli, Y. ve Sahinturk, U., (2013). "Surface Modification Of Fe-8si Alloy By Boronizing And Its Characterization", Journal Of The Faculty Of Engineering And Architecture Of Gazi University, 28(3): 645-655.

Bildiri

1. Şahintürk, U. ve Ekerim, A., (2016). "Capacitive Behavior Of Azide Functionalized Graphene Oxide As Electrode Materials", 18th International Metallurgy & Materials Congress, 29 Eylül-1 Ekim, Congress Book, 391.
2. Keskin, B., Şahintürk, U. ve Ekerim, A., (2016). "Modification of Glassy carbon electrode with electrochemically reduced graphene oxide supported Cobaltphthalocyanine for enhancing its capacitance", 2nd International Conference on Organic Electronic Material Technologies, 17-19 Mayıs, Congress Book, 75.
3. Şahintürk, U., Keskin, B. ve Ekerim, A., (2016). "Capacitive behaviour of reduced azido graphene oxide electrodes decorated with metallophthalocyanine", 2nd International Conference on Organic Electronic Material Technologies, 17-19 Mayıs, Congress Book, 74.
4. Şahintürk, U., Ekerim, A., Keskin, B. ve Yılmaz, İ., (2016), "Enhanced capacitance of electrochemically reduced azido graphene oxide/nickel foam electrode", 3rd Emerging 2D Materials & Graphene Conference, 20-21 Ekim, Congress Book, 61-62.
5. Keskin, B. ve Şahintürk, U., (2016). "Electrochemically reduced graphene oxide/metallophthalocyanine modified glassy carbon electrode for enhancing capacitance", 3rd Emerging 2D Materials & Graphene Conference, 20-21 Ekim, Congress Book, 63.
6. Şahintürk, U. ve Keskin, B., (2015). "Synthesis and characterization of covalently bounded graphene oxide with terminal alkyne-substituted zinc phthalocyanine", Frühjahrssymposium 2015 – spring symposium, 25-28 Mart, Book of Abstracts, 73.

Proje

1. Yüksek Enerji Yoğunluklu Asimetrik Süperkapasitör Üretimi, Proje Yürütücü: Prof. Dr. Ahmet EKERİM, Projedeki Görevi: Bursiyer, Destekleyen Kurum: TÜBİTAK 1003, Başlangıç/Bitiş: (2016-2018).
2. Elektrik İle Biriktirme Yöntemiyle PEM Tipi Yakıt Hücreleri İçin Etkin İkili Pt-M (M=Ni, Cr) Ve Üçlü Pt-Ni-Cr Elektrokatalizörlerinin Hazırlanması, Prof. Dr. Ahmet EKERİM, Projedeki Görevi: Bursiyer, Destekleyen Kurum: TÜBİTAK 1001, Başlangıç/Bitiş: (2012-2013).
3. PEM Tipi Yakıt Hücreleri İçin Grafen Destekli Pt Katalizörlerinin Hazırlanması, Prof. Dr. Ahmet EKERİM, Projedeki Görevi: Araştırmacı, Destekleyen Kurum: BAP, Başlangıç/Bitiş: (2013-2015).
4. Süperkapasitör Elektrot Malzemesi için Farklı Morfolojilerde Grafen Bazlı Yeni Metaloksit Nanokompozitlerin Üretimi, Prof. Dr. Ahmet EKERİM, Projedeki Görevi: Araştırmacı, Destekleyen Kurum: BAP, Başlangıç/Bitiş: (2014-2017).
5. Grafen Sentezi ve Elektrot Malzemesi Olarak Geliştirilmesi, Prof. Dr. Ahmet EKERİM, Projedeki Görevi: Araştırmacı, Destekleyen Kurum: BAP, Başlangıç/Bitiş: (2014-2017).
6. Organik Tuz Destekli Sıvı Faz Eksfolasyon ile Yüksek Kalitede Grafen Üretimi, Projedeki Görevi: Araştırmacı, Destekleyen Kurum: BAP, Başlangıç/Bitiş: (2015-2018).
7. Suda Çözünür Metalli Ftalosiyanın Kompleksleri ile Fonksiyonlu Grafen İçeren Hibrit Malzeme Sentezi, Karakterizasyonu, Fiziksel Ve Sensör Özelliklerinin İncelenmesi, Projedeki Görevi: Araştırmacı, Destekleyen Kurum: BAP, Başlangıç/Bitiş: (2016-2018).
8. Farklı Isıtma Tekniklerinin Grafen Oksit/Polivinil Alkol Kompozit Filmlerinin Mekanik Özelliklerine Etkisi, Projedeki Görevi: Araştırmacı, Destekleyen Kurum: BAP, Başlangıç/Bitiş: (2016-2018).
9. Titanyum Dioksit/Polivinil Alkol Kompozit Filmlerinin Çekme Özelliklerine Sıcaklık, İlk Uzama (çekme), ve Ultraviyole Radyasyonun Etkisi, Projedeki Görevi: Araştırmacı, Destekleyen Kurum: BAP, Başlangıç/Bitiş: (2016-2018).
10. Polimer-Grafen Oksit Kompozitlerden Film Oluşumunun İncelenmesi, Projedeki Görevi: Araştırmacı, Destekleyen Kurum: BAP, Başlangıç/Bitiş: (2016-2018).
11. Emülsiyon Polimerizasyonu Yöntemi Kullanılarak Su Bazlı Anorganik/Polimer Nanokompozitlerinin Üretilmesi, Nanokompozitlerin Koloidal ve Film Özelliklerinin İncelenmesi, Projedeki Görevi: Araştırmacı, Destekleyen Kurum: BAP, Başlangıç/Bitiş: (2014-2017).