

AKÜ FEMÜBİD 16 (2016) 031203 (544-554)
DOI: 10.5578/fmbd.32173

AKU J. Sci. Eng. 16 (2016) 031203 (544-554)

Araştırma Makalesi / Research Article

Grafen ve Grafen Üretim Yöntemleri

¹Ayşe BEDELOĞLU, ²Mahmut TAŞ

¹Bursa Teknik Üniversitesi, Lif ve Polimer Mühendisliği, BURSA

E-posta: ayse.bedeloglu@btu.edu.tr

²Çukurova Üniversitesi, Tekstil Mühendisliği Bölümü, ADANA

E-Posta: mahmuttas@cu.edu.tr

Geliş tarihi ; 27.04.2016 kabul tarihi ; 21.11.2016

Özet

2010 yılı nobel fizik ödülünün grafen hakkındaki "Çığır açan deneyleri" dolayısıyla Hollandalı Andre Geim ve Rus kökenli İngiliz vatandaşı Konstantin Novoselov'a verilmesi dikkatleri "mucize materyal" olarak da bilinen bu malzeme üzerine çekmiştir. Grafen tek atom inceliğinde olduğundan dolayı iki boyutlu kabul edilen, kovalent bağ ile bağlı karbon atomlarının altılı balpeteği örgüsünde kusursuzca dizilmesiyle oluşturduğu üstün özelliklere sahip bir nanomateryal olarak tanınmaktadır. Grafen yapısında karbon-karbon arası bağ uzunluğu 0,142 nm'dir. Grafen içindeki elektronlar oda sıcaklığında kütsüz rölativistik parçacıklar gibi davranır, bu sayede grafen kuantum boşluğu etkisi gibi kendine has özellikler sergiler. Grafenin temel üstün özellikleri geniş yüzey alanı (2630 m² g⁻¹) yüksek elektron mobilitesi (200000 cm²/(V s)) yüksek ısı iletkenliği (5000 Wm⁻¹K⁻¹) ve yüksek young modülü (~1100 Gpa) olarak sıralanabilir. Bu malzeme sahip olduğu üstün özellikler nedeniyle bir çok uygulama alanı bulmaktadır bunların başlıcaları transparan elektrotlar, alan etkili transistörler, sensörler, temiz enerji cihazları, nanokompozitler ve organik fotovoltaiik cihazlar olarak sayılabilir. Bu çalışmada üstün özellikleri ile ön plana çıkan grafen nanomateryalinin üretim yöntemleri ele alınacaktır.

Anahtar kelimeler

Grafen, Hummers metodu, Grafen sentezi, 2D karbon, Kimyasal Buhar biriktirme

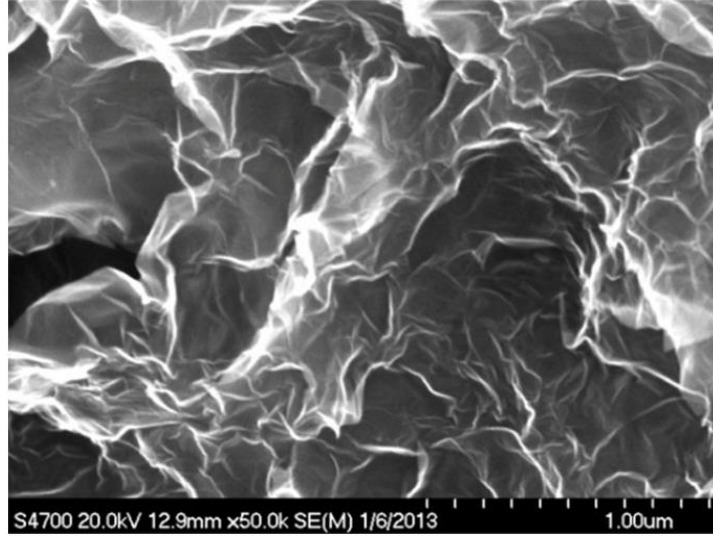
Graphene And Its Production Methods

Abstract

Graphene attracted great attention, after Andre Geim and Konstantin Novoselov were awarded the Nobel prize (2010) in Physics because of their "groundbreaking experiments" on the "miracle material" graphene. Graphene is a two dimensional nanomaterial, which has superior properties, and a layer of covalently bound carbon atoms arranged in a perfect honeycomb (hexagonal) lattice. The carbon-carbon bond length of graphene is approximately 0.142 nm. The electrons on the structure of graphene acts as massless particles and therefore, it causes unique properties like quantum hall effect. Some main properties of graphene are large surface area (2630 m² g⁻¹), high electron mobility (200,000 cm²/(V s)), high thermal conductivity (5000 Wm⁻¹K⁻¹) and high young modulus (~1,100 Gpa). Because of its superior properties, graphene found applications in many areas such as transparent conductors, clean energy devices, sensors, nanocomposites and organic photovoltaic devices. In this study the production methods of graphene will be discussed.

Key words

Graphene, Hummers Method, Graphene synthesis, 2D Carbon, CVD



Şekil 1: Grafen nanomateryaline ait SEM görüntüsü

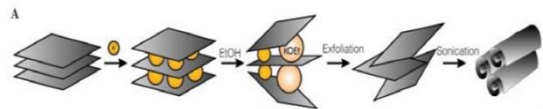
1.Grafen Üretim Yöntemleri

Grafen bir çok farklı üretim yöntemiyle elde edilebilmektedir(Park ve Ruoff, 2009). Bunların öne çıkanları mikromekaniksel olarak grafitin tabakalarının ayrılması(Eksfoliasyon) (Novoselov et al., 2004), kimyasal buhar biriktirme yöntemi(Reina ve ark. 2009), Grafen oksitin indirgenmesi (Park ve Ruoff, 2009) ve Epitaksiyel büyütme (Kosynkin ve ark. 2009) olarak sıralanabilir. Bu çalışmada üretim yöntemleri eksfoliasyon, Kimyasal buhar biriktirme, Grafen oksitin indirgenmesi, Epitaksiyel büyüme ve diğer yöntemler olarak 5 başlıkta incelenecektir.

1.1 Eksfoliasyon

Grafit, grafen tabakalarının paketlenmiş şekilde van der Waals bağları ile birbirine bağlanmış olarak birarada bulunduğu halidir(Bianco ve ark. 2013). Bu nedenle yüksek saflıkta grafit kullanılarak aradaki zayıf bağların kırılmasıyla grafit hammaddesinden grafen elde edilebilmektedir(Choi ve ark. 2010). Bu zayıf bağların kırılması için mekanik veya kimyasal enerjiler kullanılabilir. Bu konuda ki ilk çalışma 2003 yılında Viculis ve arkadaşları tarafından gerçekleştirilmiştir. Viculis ve arkadaşları grafit ve potasyumu belli bir stoikiyometrik oranda karıştırarak

inert atmosferde 200 derece sıcaklıkta işleme tabi tutmuş ve potasyum atomlarının grafen tabakalar arasında bulunduğu KC8 malzemesini sentezlemişlerdir. Sentezlenen bu malzeme daha sonra etanol içerisinde alındığında potasyum ile etanol arasında gerçekleşen reaksiyon sonucunda grafen tabakalarının birbirinden ayrıldığı gözlenmiştir. Kullanılan üretim prosesinin şematik görünümü şekil 2'de verilmiştir. Viculis ve arkadaşları grafen tabakalarını elde ettikten sonra sonikasyon işlemi gerçekleştirerek nanoscrollar üretmişlerdir (Viculis ve ark. 2003).



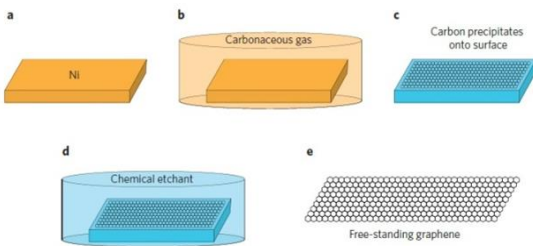
Şekil 2: Viculis ve arkadaşlarının nanoscroll üretim prosesi (Viculis ve ark. 2003)

2004 yılında Novoselov ve arkadaşları yüksek oryantasyon pirolitik grafit ve yapışkan bant kullanarak, grafitin bant arasında bloklara ayrılması, ve ayrılan bu blokların tekrar tekrar aynı işlemde geçirilmesi ile birkaç atom inceliğinde grafen üretmeyi başarmışlardır (Novoselov ve ark. 2004). Bu yöntem ile geniş yüzey alanına sahip ve oldukça kaliteli bir kaç atom inceliğinde grafen tabakaları üretmek mümkün olmaktadır fakat yöntem büyük

miktarlarda üretim gerçekleştirmeye imkan vermemektedir(Obratsov, 2009; Zhu ve ark. 2010). Bunun dışında yapısal bozuklukluk oranı diğer yöntemlere göre daha az olmasına rağmen, üretilen tabakanın genişliği ve inceliği kontrol altında kabul edilememektedir(Mattevi ve ark. 2011).

1.2 Kimyasal Buhar Biriktirme Yöntemi

Grafen üretimi için bir çok yaklaşım bulunmakta olsa da ucuz, verimli, oldukça kaliteli ve tekrarlanabilir bir üretim metodu olarak kimyasal buhar biriktirme metodu (CVD) kabul görmektedir(Mattevi et al., 2011). Grafen oksit üretimi ve indirgenmesi metoduyla elde edilen grafen katmanların kusurlar içerdiği bilinmektedir. Bu yöntem aşağıdan-yukarıya üretim yöntemi olup kusursuz grafen katmanları üretmek için uygundur. Fakat Üretim için gerekli cihaz ve ekipmanlar diğer yöntemlere göre maliyetlidir. Grafen tabakaları CVD tekniği ile ilk olarak Nikel üzerine biriktirilmiştir(Mattevi ve ark. 2011). Günümüzde Bu yöntemde biriktirme işlemi Nikel(Kim ve ark. 2009), Paladyum,(Kwon ve ark. 2009) iridyum (Coraux ve ark. 2008) ve bakır gibi geçiş metalleri üzerine gerçekleştirilmektedir. Yöntem temel olarak, şekil 3 de gösterildiği gibi, geçiş metalleri üzerine buhar fazında ki karbon atomlarının biriktirilmesi ve ardından ayırıcı bir ajan ile yüzeyden alınması esasına dayanır(Obratsov, 2009).



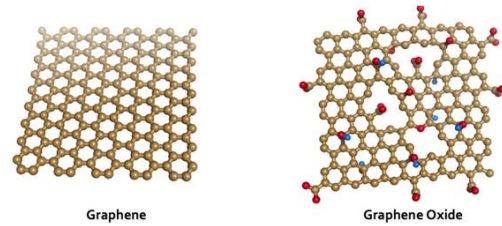
Şekil 3: CVD yöntemi ile grafen tabakalarının üretimi

Karbon kaynağı olarak düşük molekül ağırlığa sahip hidrokarbonlar (Metan gibi) kullanılabilir (De Arco ve ark. 2009).

Kullanılacak olan biriktirme yüzeyi epitaksiyel olarak grafene uyumlu olmalıdır. Bu şekilde epitaksiyel büyüme sağlanır(De Arco ve ark. 2009).

1.3 Grafen oksit indirgenmesi

Grafen oksit, grafit tabakalarının oksitlenerek birbirinden ayrılmış tek katmanlı halidir. (Bianco ve ark. 2013) Grafen oksit C:O oranı 3 den düşük ve tipik olarak 2 ye yakın olacak şekilde fonksiyonel gruplar içerir(Bianco ve ark. 2013). Grafenin yüksek miktarlarda üretimi için ön plana çıkan yöntemlerden biri grafitten kimyasal prosesler ile üretilen grafen oksit çeşitli metodlar kullanılarak indirgenmesidir(Eda ve ark. 2008). Bu yöntemin iki temel avantajı ön plana çıkmaktadır, bunlar ucuz grafit hammadresi kullanılarak verimli üretimin sağlanması ve üretilen grafitin hidrofilik olması nedeniyle stabil çözeltiler hazırlanabilmesi olarak özetlenebilir (Pei ve ark. 2012). Grafen ve grafen oksite ait temsili görüntüler Şekil 4’de verilmiştir.



Şekil 4: Grafen Oksit ve Grafen’in yapısal görünüşleri(Radic ve ark. 2013)

1859 yılında İngiliz bilim insanı Brodie’nin grafit tozuna derişik nitrik asit ve Potasyum Klorat ilave ederek gerçekleştirdiği deney sonucunda grafitin toplam ağırlığının arttığını tespit etmiştir. Bu artışın nedeninin grafitin kimyasal yapısında meydana gelen değişikliklerden dolayı olduğunu belirleyip elde ettiği malzemeyi karakterize ettiğinde başlangıçta %96 karbon içeren grafitin deney sonunda yeni kompozisyonun yaklaşık %38’inin oksijen %2 kadar hidrojen ve kalan %60’ının karbon olduğunu tespit etmiş ve netice olarak grafitin oksitlenebilir olduğu anlaşılmıştır(Brodie, 1859).

Brodie'nin grafitin oksitlenebilirliğini keşfinden 40 sene sonra Staudenmaier bu deneyi geliştirmek istemiştir. Bu amaçla Brodie'den farklı olarak nitrik asit ve potasyum klorat karışımını reaksiyonun adımları sırasında kademeli olarak ekleyerek deneyi tamamlamıştır(Staudenmaier, 1898). Bunun dışında brodie'den farklı olarak H₂SO₄ de eklemiş ve karışımın asitliğini artırmıştır. Netice olarak Staudenmaier brodie'nin elde ettiği sonuca yakın sonuçlar elde etmiş fakat reaksiyonu tek bir reaktör içinde gerçekleştirerek daha pratik bir yol geliştirmiştir(Dreyer ve ark. 2010; Staudenmaier, 1898).

Staudenmaier'in deneyinden yaklaşık 60 yıl sonra Hummers ve Offeman grafitin oksitlenmesi için farklı bir alternatif ortaya koydular. Bu metod ile oksitlenme Potayum permanganat (KMnO₄) ve derişik sülfirik asit(H₂SO₄) ile sağlanıyordu. Elde edilen grafitin Brodie ve Staudenmaier'in deneyleri ile ulaşılabilen seviyelerde oksitlendiği görüldü. 2013 yılında Bu metodda kullanılan derişik sülfirik asit yerine Sülfirik asit/fosforik asit karışımının daha çevreci olacağı iddiasını ortaya atan Chen ve Arkadaşları Geliştirilmiş hummers metodunu ortaya çıkardılar(J. Chen, 2013; Dreyer ve ark. 2010).

Zaman içerisinde küçük değişikliklere uğrasalarda, bu üç metod grafit oksit hazırlamak için temel oluşturmaktadır(Dreyer ve ark. 2010). Bu üç deney aynı zamanda oksidasyon seviyesinin yalnızca kullanılan oksidanta değil, reaksiyon şartları ve kullanılan grafit kaynağına bağlı olarak varyasyon gösterdiğini de ortaya koymuştur(Dreyer ve ark. 2010).

1.3.1 Grafen Oksitin İndirgenme Yöntemleri

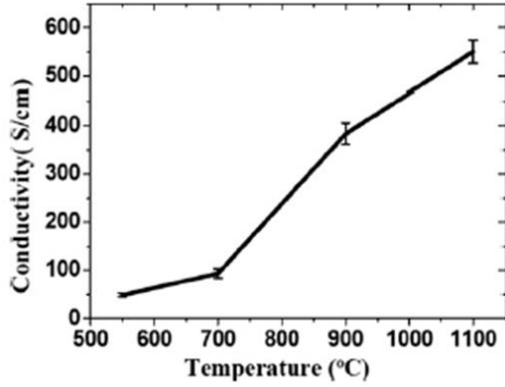
Grafen oksitin indirgenmesi işlemi, oksijen ihtiva eden grupların dekompozisyonu ile grafit oksitin sadece karbon içeren forma dönüştürülmesi olarak tanımlanabilir. Grafen oksit temel olarak üç yöntemle indirgenebilir. Bunlar Termal tavlama yöntemiyle indirgenme (Xie ve ark. 2013) kimyasal indirgenme (Chua & Pumera, 2014) ve çok adımlı indirgenme(Eda ve ark. 2008) olarak literatüre girmiştir.

1.3.1.1 Termal indirgenme yöntemleri

a)Termal Tavlama

Grafen oksitin indirgenmesi sadece yüksek ısı uygulanarak sağlanabilir, buna termal tavlama yöntemi denir(Pei & Cheng, 2012). Grafenin ilk araştırma aşamalarında ani ısıtma(2000 °C >) yöntemi grafit oksitin eksfoliasyonu için bir yöntem olarak kullanılıyordu. Aniden ısıtılan grafit oksit tabakaları arasında ortaya çıkan CO ve CO₂ gazlarının yarattığı basınç eksfoliasyonu sağlıyordu. Bu yöntemde eksfolie edilen katmanlar doğrudan grafit olarak tanımlanabilir bunun nedeni ani ısıtma işlemi oksijen içeren grupların dekompozisyonunu sağlayıp gaz fazında grafit oksit tabakasından uzaklaşmasını sağlandığı için bir indirgenme işleminin de söz konusu olmasıdır. Bu metod hem eksfoliasyon hem indirgenme sağladığı için avantajlı bir yöntem gibi görülmekte üretim miktarlarının düşüklüğü ve yüksek sıcaklık sırasında grafit tabakalarının bir miktar bozulabilmesi nedeniyle tercih edilen bir yöntem değildir(Pei & Cheng, 2012) (Schniepp ve ark., 2006).

Grafen oksite zarar vermeden katmanlarına ayırmanın alternatif yolu sıvı fazla eksfoliasyondur. Bu şekilde grafit katmanları zarar görmeden katmanlarına ayrılır(Zhao ve ark. 2010). indirgenme işlemi film veya toz gibi bir formda termal tavlama işlemi ile yapılır. Bu metodda sıcaklık seviyesi çok önemli rol oynamaktadır. 500 derece sıcaklıkta yapılan indirgenme işleminde C:O oranı yaklaşık 7 iken sıcaklık 750 dereceye çıkarıldığında C:O oranının 13 olduğu gözlemlenmiştir (Pei ve ark. 2012).Wang ve arkadaşları yapmış oldukları boyaya duyarlı güneş pilleri ile ilgili çalışmada farklı sıcaklıklarda yapılan indirgenme işlemlerinin elektriksel özelliklerde oluşturduğu farklılıkları tartışmışlardır (Wang, Zhi, & Mullen, 2008). Şekil 5'de görüldüğü gibi çalışma neticesinde 550 derece yapılan indirgenme işleminden 50 S/cm iletkenlik alınırken, 700 ve 1100 derecelerde sırasıyla 100 ve 150 S/cm iletkenlik elde etmişlerdir.



Şekil 5: Farklı sıcaklıklarda yapılan indirgeme işlemine karşın grafen film iletkenliğinin değişimi(Wang et al., 2008)

Başka bir çalışmada arc-discharge metodunu kullanan Wu ve arkadaşları 15-18 C:O oranı ile yaklaşık 2000 S/cm iletkenlik elde etmişlerdir(Pan ve ark. 2010). Bu çalışmalarda tavlama sıcaklığı yanında tavlama atmosferinin de önem arz ettiği görülmüştür. Bu nedenle indirgeme işlemi inert ortamda veya vakumlu ortamda yapılmaktadır. 2008 yılında Bereccil ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada vakum ortamının grafen oksitin indirgenmesi için anahtar rol oynadığı ve aynı etkinin inert ortamda da sağlandığı görülmüştür(Becerril ve ark. 2008). Bunun dışında H₂ gibi indirgeyici özelliğe sahip gaz ortamında tavlamanın yapılması, tavlama için gerekli sıcaklığı düşürmektedir.

Görüldüğü gibi Termal tavlama yöntemi grafen oksitin indirgenmesi için etkili bir yöntemdir. Fakat bu yöntemin dezavantajları da öne çıkmaktadır. İlk olarak yüksek sıcaklığa çıkmanın gerektirdiği enerji sarfiyatı ve üretim maliyetine etkisinden söz edilebilir. İkinci olarak daha önce bahsedildiği gibi yüksek sıcaklığa çıkmak grafen oksit tabakasına zarar verebilen bir durumdur.

b) Mikrodalga ve ışık ile indirgeme

Termal tavlama yöntemine alternatif olarak, indirgenme işleminin ışık etkisi (Cote ve ark. 2009) ve mikrodalga(Zhu ve ark. 2010) yardımıyla yapılması da mümkündür.

Mikrodalga yardımıyla indirgeme işleminin en önemli avantajlarından biri ısınma etkisinin son derece üniform ve hızlı gerçekleşmesidir. Oda koşullarında 1 dakika gibi kısa bir sürede mikrodalga fırın yardımıyla indirgeme gerçekleştirilebilmektedir(Zhu ve ark. 2010).

Işık yardımıyla grafen oksitin indirgenmesi için fotoğraf makinelerinin sahip olduğu xenon flaşlar kullanılabilir. 1 cm den daha kısa mesafeden tetiklenen flaş indirgeme etkisi göstermektedir(Cote ve ark. 2009).

1.3.1.2 Kimyasal İndirgeme Yöntemleri

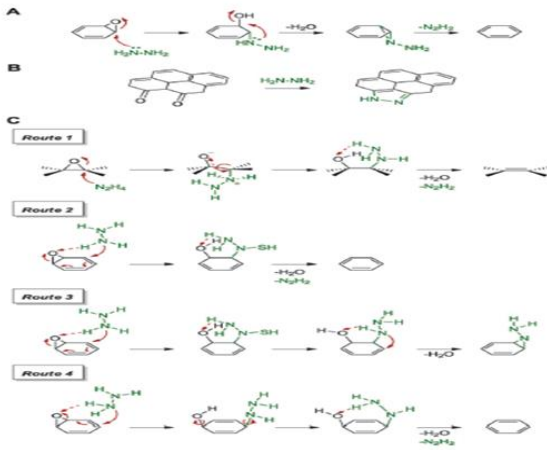
Grafen Oksitin grafene indirgenmesi görsel olarak renkte kahverengiden siyaha bir değişim göstermekte ve oksijen içeren grupların uzaklaşmasıyla birlikte aglomerasyona neden olmaktadır. Diğer bir deyişle çözelti renginde ki değişim, oksijen oranının azalması ve iletkenliğin artması indirgeme işleminin ne ölçüde yapıldığına dair birer göstergedir(Chua & Pumera, 2014).

Kimyasal yöntemlerle grafen oksitin indirgenmesi konusunda bir çok metod ve bu metodlara bağlı bir çok indirgeyici ajan kullanılmaktadır. Bunlardan en fazla kullanılanları Hidrazinler(Park ve ark. 2011), borhidridler(Chua & Pumera, 2013), aliminyumhidridler(Ambrosi ve ark. 2012), sülfür içeren indirgeyici ajanlar(W. F. Chen, Yan, & Bangal, 2010), ve askorbik asit gibi(Fernandez-Merino ve ark. 2010) daha çevreci yaklaşımlar olarak özetlenebilir. (Chua & Pumera, 2014) Bu çalışmada grafen oksitin indirgenmesi amacıyla en fazla kullanılan indirgeyicilere değinilecektir.

a) Hidrazinler

Ruoff ve arkadaşları 2007 yılında yaptıkları çalışmada Hidrazin Hidrat kullanarak grafen oksit indirgeyerek hidrazin kullanımına öncü olmuşlardır. Bu deney sonucunda Ruoff ve arkadaşları 10.3 C:O oranı ve 2420 S/cm⁻¹ iletkenlik elde ettiler(Stankovich ve ark. 2007). Grafen üzerinde

düşük miktarda oksijen gözlenirken, bir miktar azot kalıntısı da tabakada keşfedildi. Lerf–Klinowski modeline göre grafen oksit tabakaları çoğunlukla hidroksil ve epoksil grupları içermektedir. Bu nedenle Ruoff ve arkadaşları çalışmalarında bu grupların indirgenmesi üzerine yoğunlaşmıştır. Rouff ve arkadaşlarının kullandığı metotda epoksil ve hidroksil gruplarının indirgenme mekanizmaları şekil 6’da verilmiştir. (Stankovich ve ark. 2007).



Şekil 6: Hidrazinin Hidroksil(a) ve epoksil(c) gruplarını indirgeme mekanizmaları

Ruoff ve arkadaşları bu deneyi suyun içerisinde gerçekleştirdi ve 100 mg grafen oksit için 1.00 ml Hidrazin kullandılar. Fakat bu çözelti stabil bir çözelti değildi çünkü Oksijen atomları içeren fonksiyonel grupların indirgeme işlemi ile uzaklaşması grafen katmanının yüksek oranda hidrofobik olmasını sağladı ve aglomerasyona neden oldu. Stabil bir çözelti hazırlamak amacıyla Park ve arkadaşları(Park ve ark. 2009) 1:1 oranında DMF:H₂O karışımı içerisinde hidrazin kullanarak deneyi gerçekleştirmiş ve koloidal bir süspansiyon oluşturmuşlardır. Bunun dışında aglomerasyonu engellemek ve iyi disperse olmuş çözeltiler oluşturmak amacıyla aseton, THF, toluen gibi solventler kullanılmış ve iyi sonuçlar elde edilmiştir (Chua & Pumera, 2014).

b) Borhidridler

Sodyumborhidrid sulu ortamlarda ve alkollerde rahatça çözünebilen bilinen en yaygın indirgeyici ajanlardan biridir(Chua & Pumera, 2014). Borhidridlerin grafen oksit indirgenmesinde kullanımına ilk örnek 2008 yılında Kamat ve arkadaşları tarafından altın nanopartiküllerin grafen/oktadesilamin üzerine fiziksel adsorbsiyonunu sağlamak amacıyla gerçekleştirildi. Yaklaşık aynı zamanlarda Si ve arkadaşları sülfone edilmiş grafen elde etmek için gerçekleştikleri 3 adımlı sentezin ilk adımı olarak sodyum borhidrid ile indirgeme reaksiyonu gerçekleştirilmiştir. Bu üretilen sülfone edilmiş grafen aynı zamanda sulu çözeltiler içerisinde çok iyi disperse olma özelliğine sahipti(Si & Samulski, 2008). Bunu takiben Lee ve arkadaşları Sodyum borhidrid konsantrasyonunun üretilen grafenin elektriksel özelliklerini inceledikleri bir çalışma gerçekleştirdiler(Shin ve ark. 2009). Çalışmada bir grafen şeridi 150 Mm sodyumborhidrid çözeltisine daldırılmış ve C:O oranı 8.6 olmasına rağmen elde edilen malzemenin 15 S⁻¹ iletkenliği olduğu görülmüştür. İletkenliğin Hidrazin indirgenmesi ile elde edilen grafenden daha yüksek olmasının sebebi yapıda heteroatomların olmamasından kaynaklandığı düşünülmektedir(Shin ve ark. 2009).

Yakın zamanda, 2013 yılında Pham ve arkadaşları grafen oksitin indirgenmesi amacıyla amonya boranı organik solventler içerisinde kullanmışlardır. Amony boran sodyumborhidride benzer reaktif özelliklere sahip bir indirgeyici ajandır. Yapılan çalışmada indirgeme işlemi organik solventlerde daha düşük C:O oranı sağlarken, üretilen grafenin spesifik kapasitansı 100-130 F⁻¹ aralığında olduğu görülmüştür.

c) Alüminyum hidridler

Lityum alüminyum hidrid, sentetik kimyada ki bilinen en güçlü indirgeyicilerden biridir. Bu malzemenin indirgeme kapasitesinin borhidridler ve hidrazinlerden daha güçlü olduğu bilinmektedir. 2002 yılında Ambrossi ve arkadaşları (Ambrosi ve ark. 2012)tarafından, Staudenmaier metodu ile üretilen grafen oksitin Lityum alüminyum hidrid

kullanılarak yapılan indirgeme reaksiyonlarında en yüksek C:O oranına sahip (12) grafen elde edilmişti. Deneysel olarak 50 mg grafen oksit 30 ml THF içerisinde disperse edilip sonradan edildikten sonra 190 ml LAH eklenmesiyle gerçekleştirilmiştir. Elde edilen C:O oranına bakıldığında avantajlı gibi görünse de, alüminyum hidridler kullanılarak üretilen grafenlerin direnç değerleri 5.9 olarak ölçülmüştür, bu değer borhidridlerle gerçekleştirilen indirgeme sonucunda elde edilen grafen filmlere göre daha yüksek bir direnç değeridir. Bunun dışında, elde edilen çözeltinin stabil bir dispersiyon olmadığı da görülmüştür (Ambrosi ve ark. 2012).

d) Sülfür içeren bileşikler

Sülfür içeren bileşikler grafen oksit indirgenmesi için alternatif olarak ortaya çıkmışlardır. 2010 yılında Chen ve arkadaşları yapmış oldukları bir çalışmada (W. F. Chen ve ark. 2010) sodyum bisülfat, sodyum sülfid, sodyum tiosülfat, sodyum sülfid nonahidrat, tionil klorid ve kükürt dioksit kullanarak grafen oksit indirgeme reaksiyonlarını gerçekleştirmişlerdir. Elde edilen sonuçlar Tablo 7'de verilmiştir.

Tablo 7: farklı sülfür içeren bileşikler ile yapılan indirgeme reaksiyonu sonrası elde edilen elementel kompozisyonlar

| | GO | N ₂ H ₄ ²⁺ | NaHSO ₃ ⁺ | N ₂ H ₄ ²⁺ | NaHSO ₃ ⁺ | NaHSO ₃ ⁺ | NaHSO ₃ ⁺ |
|----------------|-------|---|---------------------------------|---|---------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|
| H (mas%) | 1.310 | 0.77 | 0.52 | 0.63 | 0.43 | 0.77 | 0.64 |
| N (mas%) | 0.57 | 3.74 | 0.22 | 4.25 | 0.18 | 0.37 | 0.33 |
| C (mas%) | 44.84 | 84.51 | 81.76 | 89.87 | 82.33 | 83.92 | 82.97 |
| S (mas%) | 2.74 | 0.36 | 0.68 | 0.34 | 0.62 | 0.75 | 0.79 |
| O (mas%) | 50.54 | 10.62 | 16.83 | 9.91 | 16.44 | 14.19 | 15.27 |
| ClO (mole) | 1.18 | 10.67 | 6.48 | 11.4 | 6.68 | 7.89 | 7.24 |
| Cl(N+O) (mole) | 1.17 | 7.57 | 6.39 | 7.66 | 6.59 | 7.66 | 7.07 |
| Cl(S+O) (mole) | 1.16 | 10.47 | 6.35 | 11.2 | 6.55 | 7.69 | 7.06 |

Görüldüğü gibi Chen ve arkadaşları özellikle sodyum bisülfat ve tionil klorid indirgeyicilerinden kayda değer sonuçlar elde ettiler.

e) Askorbik asit

C vitamini olarak da yaygın olarak tanınan askorbik asit, antioksidan özellikler de sergileyen temel besin maddesidir. Bu özelliğinden dolayı 2010 yılında Zhang ve arkadaşlarının dikkatini çeken bu malzeme, grafen oksit indirgenmesi amacıyla

triptofan ile birlikte kullanılmıştır. (Zhang ve ark. 2010) Bu çalışmada askorbik asit indirgeme amacıyla kullanılırken, yardımcı madde olarak triptofan grafen çözeltisinin stabil bir çözelti oluşturmasını sağlamıştır. Bu şekilde elde edilen grafen film yaklaşık 14.1 S⁻¹ iletkenliğe sahiptir.

Yaklaşık aynı zamanlarda Guo ve arkadaşları sadece askorbik asiti kullanarak 800 S⁻¹ iletkenliğe sahip grafen elde etmeyi başardılar. Deneysel çalışma yaklaşık 48 saat sürmesine karşın, askorbik asit konsantrasyonunun yükseltilmesiyle daha kısa sürede tamamlanabildiği ve oluşan grafen çözeltisinin yeterli düzeyde stabil olduğu görülmüştür (J. Gao ve ark. 2010).

2010 yılında Tascon ve arkadaşları (Fernandez-Merino ve ark. 2010) yaptıkları çalışma ile sodyum borhidrid, hidrazin monohidrat, askorbik asit ve potasyum hidroksit kullanarak gerçekleştirdikleri indirgeme işlemlerini birbiriyle kıyaslayarak etkinliklerini araştırmışlardır. Bu deneysel çalışmalar sonucunda askorbik asitin ideal bir alternatif olduğu görülmüştür. Çalışmada aynı zamanda bu indirgeyicilerin konsantrasyon ve süre çalışmalarını da gerçekleştirilmiş ve askorbik asitin etkinliğinin konsantrasyon arttıkça yükseldiği, reaksiyon süresinin ise düştüğü görülmüştür.

Deneysel olarak bir prosedür olarak 4 molar askorbik asitin 0.1 mg/ml konsantrasyondaki grafen oksit çözeltisine eklenmesiyle 90 derece sıcaklıkta 15 dakika işlem süresinde gerçekleştirilebilmektedir.

1.3.1.3 Çok adımlı indirgeme

Grafen oksit indirgenmesi amacıyla genel olarak tek adımlı indirgeme işlemleri ön plana çıkmaktadır. Bu indirgeme işlemini optimize etmek ve verimliliğini artırmak amacıyla bazı çok adımlı yöntemler de önerilmektedir (Pei & Cheng, 2012).

2008 yılında Eda ve arkadaşları hidrazin buharı ile yapılan ön-indirgeme işleminin termal indirgeme sıcaklığı için gerekli olan sıcaklığı 200 dereceye kadar düşürdüğünü göstermişlerdir (Eda

ve ark. 2008). Bunun yanısıra elde edilen grafenin iletkenlik özelliği, 550 derece de indirgenme işlemine tabi tutulmuş olan grafen tabakalarına göre daha iyi olduğu görülmüştür. Bu çalışma termal indirgeme işlemi öne çıkan yüksek enerji sarfiyatı ve grafen tabakalarının yüksek sıcaklık nedeniyle dekompoze olması sorunlarının en aza indirilmesini sağlayabilir.

Yapılan indirgeme çalışmalarında kullanılan indirgeyicilerin seçimi sırasında en fazla öne çıkan etken indirgeyicilerin indirgeme kapasiteleri idi. Fakat farklı fonksiyonel gruplar için indirgeyiciler farklı şekilde etki göstermektedir. Örnek olarak hidroksil grupları için çok yüksek indirgeme özelliği gösteren bir indirgen, epoksil grupları için yeterli düzeyde olmayabilmektedir. Bu sorunun çözümü için de çok adımlı indirgeme yöntemi ön plana çıkmaktadır.

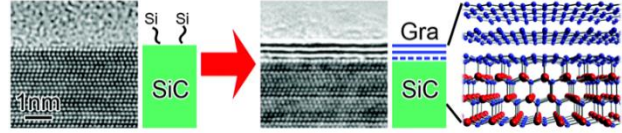
2009 yılında Gao ve arkadaşları tarafından gerçekleştirilen bir çalışmada (W. Gao ve ark. 2009) 3 adımlı indirgeme yöntemi ortaya çıkarılmıştır. Bu yöntemde grafen oksit ilk olarak Sodyum borhidrid kullanılarak deoksijenasyona tabi tutulmuş, ikinci adımda konsantre sülfürik asit kullanılarak 180 derece sıcaklıkta hidroksil grupları parçalanmış ve 3. Adımda termal tavlama yapılarak indirgeme işlemi tamamlanmıştır. Bu işlem sonunda Gao ve arkadaşları 246 C:O oranı elde etmeyi başardılar ve bu şu ana kadar elde edilen en yüksek C:O oranı olarak bilinmektedir.

1.4 Epitaksiyel Büyütme

Grafenin Silisyum Karbür (SiC) üzerine büyütülmesi Epitaksiyel büyüme olarak kabul edilmektedir. Bu yöntemde büyütme şartlarına bağlı olarak SiC tabakası 1150 ile 2000 derece arasında bir sıcaklığa ısıtılır. Bu ısıtma sonucu silisyum desorpsiyonu görülür ve geride kalan karbonlar epitaksiyel olarak bir araya gelerek grafeni oluştururlar(Şekil.8). Karbon kaynağı SiC tabakası olduğundan dolayı yeni katmanlar oluşan ilk katmanın altında oluşur ve çok katmanlı

grafenler elde edilir. Üretilen grafenin katman sayısı SiC tabakasının kalınlığına bağlıdır.

Bu sistemde olası problem, sistemin kendinden sınırlı olmasıdır. İlk grafen katmanları oluştuktan sonra desorbe olan Si kaçış yolu bulmaz ve tabakadan uzaklaşamayabilir. Bu da büyümenin sonu anlamına gelmektedir.



Şekil 8: Epitaksiyel grafen büyütme yöntemi

1.5 Diğer Yöntemler

1.5.1 Karbon nanotüplerin aksinel açılması

Tek duvarlı veya çok duvarlı karbon nanotüpler çeşitli metodlar ile aksinel açılarak nanoşeritlere dönüştürülebilmektedir(Y. S. Li ve ark. 2016). Bu yöntemde kullanılan karbonnanotüplerin duvar sayısı oluşturulan grafenin de tek katmanlı veya çok katmanlı olmasını belirlemektedir. Elde edilen grafen nanomateryali enine yönde karbon nanotüplerin çapı ile, boyuna yönde ise uzunluğu ile sınırlıdır. Karbon nanotüplerin aksinel olarak açılması için fiziksel kimyasal yöntemlerle güçlü oksidasyon ajanları kullanılarak gerçekleştirilebildiği gibi fiziksel yöntemlerle de gerçekleştirilebilmektedir.

1.5.2 Arc-discharge Metodu

Çok katmanlı grafen üretmek için güncel metodlardan birisi de arc-discharge metodu olarak tanımlanmaktadır. Bu metodda yüksek saflıktaki grafit üzerinden doğru akım geçirilmektedir (B. Li ve ark. 2016). Metod sırasında kullanılan buffer gazın üretilen grafenin karakterine doğrudan etki ettiği gözlemlenmiş ve değişik gaz oranlarıyla farklı üretimler literatürde gerçekleştirilmiştir.

Bütün bunların dışında grafenin üretimi için daha az yaygın bir çok metod bulunmakta fakat verimliliklerin düşük olması, maliyetlerin artması,

üretilen grafenin temel metodlarla üretilenlere göre özelliklerinin tatmin edici seviyede olmaması gibi nedenlerle kabul görmemektedir.

2. Sonuçlar

Grafen bir çok uygulama alanına konu olmuş ve kullanım alanları genişlemekte olan bir nanomateryeldir. 2010 yılında verilen nobel ödülü ardından çalışmaların bu konu da yoğunlaşması, günümüzde grafenin ticari olarak bir çok ürüne dahil olmasına neden olmuştur. Çalışmada değinildiği gibi grafen nanomateryalinin bir çok üretim yöntemi bulunmaktadır. Yapılan bazı çalışmalarda grafenin üretim yönteminin uygulama alanına da doğrudan etki ettiği belirlenmiştir. Örnek olarak grafen katkılı bir polimer kompozit yapısı için yüksek miktarda grafen gerekeceğinden, kullanılacak grafende nispeten küçük kusurlar bulunması ciddi problemler oluşturmayacaksa grafen oksitin indirgenmesi yöntemleri ile üretilen grafen nanomateryali kullanılabilir. Diğer bir taraftan organik fotovoltaiik güneş hücrelerinde elektrot olarak kullanılması planlanan grafen CVD metodları ile üretilmeli, kusur içermediğinden ve tek katmanlı olduğundan emin olunmalıdır. Aksi takdirde elektriksel özelliklerde meydana gelecek olumsuz etkiler güneş hücresinin verimliliğini doğrudan olumsuz etkiler. Grafenin üretimi için uygulama alanının net olarak belirlenmesi ve ardından buna göre en uygun yöntemle üretilmesi gerekmektedir.

Kaynaklar

Ambrosi, A., Chua, C. K., Bonanni, A., & Pumera, M. (2012). Lithium Aluminum Hydride as Reducing Agent for Chemically Reduced Graphene Oxides. *Chemistry of Materials*, 24(12), 2292-2298. doi: 10.1021/cm300382b

Becerril, H. A., Mao, J., Liu, Z., Stoltenberg, R. M., Bao, Z., & Chen, Y. (2008). Evaluation of solution-processed reduced graphene oxide films as transparent conductors. *Acs Nano*, 2(3), 463-470. doi: 10.1021/nn700375n

Bianco, A., Cheng, H. M., Enoki, T., Gogotsi, Y., Hurt, R. H., Koratkar, N., . . . Zhang, J. (2013). All in the graphene family - A recommended

nomenclature for two-dimensional carbon materials. *Carbon*, 65, 1-6. doi: 10.1016/j.carbon.2013.08.038

Brodie, B. C. (1859). On the Atomic Weight of Graphite. [-]. [-]. *Phil. Trans. R. Soc. Lond.*, -(149), 249-259. doi: -

Chen, J., Yao, B. W., Li, C., & Shi, G. Q. (2013). An improved Hummers method for eco-friendly synthesis of graphene oxide. *Carbon*, 64, 225-229. doi: 10.1016/j.carbon.2013.07.055

Chen, W. F., Yan, L. F., & Bangal, P. R. (2010). Chemical Reduction of Graphene Oxide to Graphene by Sulfur-Containing Compounds. *Journal of Physical Chemistry C*, 114(47), 19885-19890. doi: 10.1021/jp107131v

Choi, W., Lahiri, I., Seelaboyina, R., & Kang, Y. S. (2010). Synthesis of Graphene and Its Applications: A Review. *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*, 35(1), 52-71. doi: 10.1080/10408430903505036

Chua, C. K., & Pumera, M. (2013). Reduction of graphene oxide with substituted borohydrides. *Journal of Materials Chemistry A*, 1(5), 1892-1898. doi: 10.1039/c2ta00665k

Chua, C. K., & Pumera, M. (2014). Chemical reduction of graphene oxide: a synthetic chemistry viewpoint. *Chemical Society Reviews*, 43(1), 291-312. doi: 10.1039/c3cs60303b

Coraux, J., N'Diaye, A. T., Busse, C., & Michely, T. (2008). Structural coherency of graphene on Ir(111). *Nano Letters*, 8(2), 565-570. doi: 10.1021/nl0728874

Cote, L. J., Cruz-Silva, R., & Huang, J. X. (2009). Flash Reduction and Patterning of Graphite Oxide and Its Polymer Composite. *Journal of the American Chemical Society*, 131(31), 11027-11032. doi: 10.1021/ja902348k

De Arco, L. G., Zhang, Y., Kumar, A., & Zhou, C. W. (2009). Synthesis, Transfer, and Devices of Single- and Few-Layer Graphene by Chemical Vapor Deposition. *Ieee Transactions on Nanotechnology*, 8(2), 135-138. doi: 10.1109/Tnano.2009.2013620

Dreyer, D. R., Park, S., Bielawski, C. W., & Ruoff, R. S. (2010). The chemistry of graphene oxide. *Chemical Society Reviews*, 39(1), 228-240. doi: 10.1039/b917103g

Eda, G., Fanchini, G., & Chhowalla, M. (2008). Large-area ultrathin films of reduced graphene oxide as a transparent and flexible electronic material. *Nature Nanotechnology*, 3(5), 270-274. doi: 10.1038/nnano.2008.83

- Fernandez-Merino, M. J., Guardia, L., Paredes, J. I., Villar-Rodil, S., Solis-Fernandez, P., Martinez-Alonso, A., & Tascon, J. M. D. (2010). Vitamin C Is an Ideal Substitute for Hydrazine in the Reduction of Graphene Oxide Suspensions. *Journal of Physical Chemistry C*, 114(14), 6426-6432.
- Gao, J., Liu, F., Liu, Y. L., Ma, N., Wang, Z. Q., & Zhang, X. (2010). Environment-Friendly Method To Produce Graphene That Employs Vitamin C and Amino Acid. *Chemistry of Materials*, 22(7), 2213-2218. doi: 10.1021/cm902635j
- Gao, W., Alemany, L. B., Ci, L. J., & Ajayan, P. M. (2009). New insights into the structure and reduction of graphite oxide. *Nature Chemistry*, 1(5), 403-408. doi: 10.1038/Nchem.281
- Kim, K. S., Zhao, Y., Jang, H., Lee, S. Y., Kim, J. M., Kim, K. S., . . . Hong, B. H. (2009). Large-scale pattern growth of graphene films for stretchable transparent electrodes. *Nature*, 457(7230), 706-710. doi: 10.1038/nature07719
- Kosynkin, D. V., Higginbotham, A. L., Sinitskii, A., Lomeda, J. R., Dimiev, A., Price, B. K., & Tour, J. M. (2009). Longitudinal unzipping of carbon nanotubes to form graphene nanoribbons. *Nature*, 458(7240), 872-U875. doi: 10.1038/nature07872
- Kwon, S. Y., Ciobanu, C. V., Petrova, V., Shenoy, V. B., Barenco, J., Gambin, V., . . . Kodambaka, S. (2009). Growth of Semiconducting Graphene on Palladium. *Nano Letters*, 9(12), 3985-3990. doi: 10.1021/nl902140j
- Li, B., Nan, Y. L., Zhang, P., & Song, X. L. (2016). Structural characterization of individual graphene sheets formed by arc discharge and their growth mechanisms. *Rsc Advances*, 6(24), 19797-19806. doi: 10.1039/c5ra23990g
- Li, Y. S., Liao, J. L., Wang, S. Y., & Chiang, W. H. (2016). Intercalation-assisted longitudinal unzipping of carbon nanotubes for green and scalable synthesis of graphene nanoribbons. *Scientific Reports*, 6. doi: ARTN 2275510.1038/srep22755
- Mattevi, C., Kim, H., & Chhowalla, M. (2011). A review of chemical vapour deposition of graphene on copper. *Journal of Materials Chemistry*, 21(10), 3324-3334. doi: 10.1039/c0jm02126a
- Novoselov, K. S., Geim, A. K., Morozov, S. V., Jiang, D., Zhang, Y., Dubonos, S. V., . . . Firsov, A. A. (2004). Electric field effect in atomically thin carbon films. *Science*, 306(5696), 666-669. doi: 10.1126/science.1102896
- Obraztsov, A. N. (2009). CHEMICAL VAPOUR DEPOSITION Making graphene on a large scale. *Nature Nanotechnology*, 4(4), 212-213.
- Pan, D. Y., Zhang, J. C., Li, Z., & Wu, M. H. (2010). Hydrothermal Route for Cutting Graphene Sheets into Blue-Luminescent Graphene Quantum Dots. *Advanced Materials*, 22(6), 734-+. doi: 10.1002/adma.200902825
- Park, S., An, J., Potts, J. R., Velamakanni, A., Murali, S., & Ruoff, R. S. (2011). Hydrazine-reduction of graphite- and graphene oxide. *Carbon*, 49(9), 3019-3023. doi: 10.1016/j.carbon.2011.02.071
- Park, S., An, J. H., Jung, I. W., Piner, R. D., An, S. J., Li, X. S., . . . Ruoff, R. S. (2009). Colloidal Suspensions of Highly Reduced Graphene Oxide in a Wide Variety of Organic Solvents. *Nano Letters*, 9(4), 1593-1597. doi: 10.1021/nl803798y
- Park, S., & Ruoff, R. S. (2009). Chemical methods for the production of graphenes. *Nature Nanotechnology*, 4(4), 217-224. doi: 10.1038/Nnano.2009.58
- Pei, S. F., & Cheng, H. M. (2012). The reduction of graphene oxide. *Carbon*, 50(9), 3210-3228. doi: 10.1016/j.carbon.2011.11.010
- Radic, S., Geitner, N. K., Podila, R., Kaminen, A., Chen, P. Y., Ke, P. C., & Ding, F. (2013). Competitive Binding of Natural Amphiphiles with Graphene Derivatives. *Scientific Reports*, 3. doi: ARTN 227310.1038/srep02273
- Reina, A., Jia, X. T., Ho, J., Nezich, D., Son, H. B., Bulovic, V., . . . Kong, J. (2009). Large Area, Few-Layer Graphene Films on Arbitrary Substrates by Chemical Vapor Deposition. *Nano Letters*, 9(1), 30-35. doi: 10.1021/nl801827v
- Schniepp, H. C., Li, J. L., McAllister, M. J., Sai, H., Herrera-Alonso, M., Adamson, D. H., . . . Aksay, I. A. (2006). Functionalized single graphene sheets derived from splitting graphite oxide. *Journal of Physical Chemistry B*, 110(17), 8535-8539. doi: 10.1021/jp060936f
- Shin, H. J., Kim, K. K., Benayad, A., Yoon, S. M., Park, H. K., Jung, I. S., . . . Lee, Y. H. (2009). Efficient Reduction of Graphite Oxide by Sodium Borohydride and Its Effect on Electrical Conductance. *Advanced Functional Materials*, 19(12), 1987-1992. doi: 10.1002/adfm.200900167
- Si, Y., & Samulski, E. T. (2008). Synthesis of water soluble graphene. *Nano Letters*, 8(6), 1679-1682. doi: 10.1021/nl080604h
- Stankovich, S., Dikin, D. A., Piner, R. D., Kohlhaas, K. A., Kleinhammes, A., Jia, Y., . . . Ruoff, R. S. (2007).

- Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide. *Carbon*, 45(7), 1558-1565. doi: 10.1016/j.carbon.2007.02.034
- Staudenmaier L. (1898). Verfahren zur Darstellung der Graphitsäure. [-]. [-]. *Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft*, 2(31), 1481-1487. doi: -
- Viculis, L. M., Mack, J. J., & Kaner, R. B. (2003). A chemical route to carbon nanoscrolls. *Science*, 299(5611), 1361-1361. doi: DOI 10.1126/science.1078842
- Wang, X., Zhi, L. J., & Mullen, K. (2008). Transparent, conductive graphene electrodes for dye-sensitized solar cells. *Nano Letters*, 8(1), 323-327. doi: 10.1021/nl072838r
- Xie, L. S., Sha, J., Ma, Y. L., & Han, J. J. (2013). Thermal Reduction of Graphene Oxide in Organic Solvents for Producing Colloidal Suspensions of Reduced Graphene Oxide Sheets. *Fullerenes Nanotubes and Carbon Nanostructures*, 21(10), 901-915. doi: 10.1080/1536383x.2013.826196
- Zhang, J. L., Yang, H. J., Shen, G. X., Cheng, P., Zhang, J. Y., & Guo, S. W. (2010). Reduction of graphene oxide via L-ascorbic acid. *Chemical Communications*, 46(7), 1112-1114. doi: 10.1039/b917705a
- Zhao, J. P., Pei, S. F., Ren, W. C., Gao, L. B., & Cheng, H. M. (2010). Efficient Preparation of Large-Area Graphene Oxide Sheets for Transparent Conductive Films. *Acs Nano*, 4(9), 5245-5252. doi: 10.1021/nn1015506
- Zhu, Y. W., Murali, S., Cai, W. W., Li, X. S., Suk, J. W., Potts, J. R., & Ruoff, R. S. (2010). Graphene and Graphene Oxide: Synthesis, Properties, and Applications (vol 22, pg 3906, 2010). *Advanced Materials*, 22(46), 5226-5226. doi: 10.1002/adma.201090156
- Zhu, Y. W., Murali, S., Stoller, M. D., Velamakanni, A., Piner, R. D., & Ruoff, R. S. (2010). Microwave assisted exfoliation and reduction of graphite oxide for ultracapacitors. *Carbon*, 48(7), 2118-2122. doi: 10.1016/j.carbon.2010.02.001