

**T.C.**  
**RECEP TAYYİP ERDOĞAN ÜNİVERSİTESİ**  
**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**ÇOK TABAKALI GRAFENİN AZOT KATKILANMASI,  
TRANSFERİ VE PEM YAKIT PİLİNDE KULLANIMININ  
ÇALIŞILMASI**

**MEHMET AKİF AZDER**

**TEZ DANIŞMANI**

**PROF. DR. MEHMET ŞAHİN**

**İKİNCİ TEZ DANIŞMANI**

**DOÇ. DR. MEHMET SUHA YAZICI**

**TEZ JÜRİLERİ**

**PROF. DR. HASAN EFEYOĞLU**

**DOÇ. DR. MURAT TOMAKİN**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**FİZİK ANABİLİM DALI**




**RİZE-2017**

**Her Hakkı Saklıdır**

T.C.  
RECEP TAYYİP ERDOĞAN ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**ÇOK TABAKALI GRAFENİN AZOT KATKILANMASI, TRANSFERİ VE PEM  
YAKIT PİLİNDE KULLANILMASININ ÇALIŞILMASI**

Prof. Dr. Mehmet ŞAHİN danışmanlığında, Mehmet Akif AZDER tarafından hazırlanan bu çalışma, Enstitü Yönetim Kurulu kararıyla oluşturulan jüri tarafından 08/12/2017 tarihinde Fizik Anabilim Dalı'nda **YÜKSEK LİSANS** tezi olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri	Unvanı Adı Soyadı	İmzası
Başkan	: Prof. Dr. Hasan EFEOĞLU	
Üye	: Prof. Dr. Mehmet ŞAHİN	
Üye	: Doç. Dr. Murat TOMAKİN	

  
Doç. Dr. FERHAT KALAYCI  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ MÜDÜRÜ

## ÖNSÖZ

Bu çalışma, Recep Tayyip Erdoğan Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalında yüksek lisans tezi olarak hazırlanmıştır. Yapılan deneysel çalışmaların büyük bölümü TÜBİTAK MAM Enerji Enstitüsü Yakıt Pili Araştırma Laboratuvarında yapılmıştır.

Bu tez çalışmasında danışmanım Prof. Dr. Mehmet ŞAHİN ve ikinci tez danışmanım Doç. Dr. M. Suha YAZICI'ya teşekkür ederim. Ayrıca bu teze doğrudan katkıları bulunan TÜBİTAK MAM Enerji Enstitüsü Yakıt Pili Araştırma Grubu'ndan Sayın Aydın CANBAŞA, Ebru ÖZEN, Emin OKUMUŞ, Fatmagül BOYACI SAN hocalarıma da teşekkür ederim.


TÜBİTAK-ARDEB 1003 programı kapsamında 215M302 nolu "Kobalt-Bor-Nitrojen Doplu Oksijen Elektrot (Katot) Geliştirilmesi" projesinde bursiyer olarak sağlanan destekten dolayı TÜBİTAK'a teşekkür ederim.

Hazırlanan bu Yüksek lisans tezi TÜBİTAK tarafından 215M302 nolu proje ile desteklenmiştir

**Mehmet Akif AZDER**

## TEZ ETİK BEYANNAMESİ

Tarafımdan hazırlanan “Çok Tabakalı Grafenin Azot Katkılanması, Transferi ve PEM Yakıt Pili Kullanılmasının Çalışılması” başlıklı bu tezin, Yükseköğretim Kurulu Bilimsel Araştırma ve Yayın Etiği Yönergesindeki hususlara uygun olarak hazırladığımı ve aksinin ortaya çıkması durumunda her türlü yasal işlemi kabul ettiğimi beyan ederim.  
06/12/2017



Mehmet Akif AZDER

***Uyarı:** Bu tezde kullanılan özgün ve/veya başka kaynaklardan sunulan içeriğin kaynak olarak kullanımı, 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri Kanunundaki hükümlere tabidir.*

## TEZ ETİK BEYANNAMESİ

Tarafımdan hazırlanan “Çok Tabakalı Grafenin Azot Katkılanması, Transferi ve PEM Yakıt Piline Kullanılmasının Çalışılması” başlıklı bu tezin, Yükseköğretim Kurulu Bilimsel Araştırma ve Yayın Etiği Yönergesindeki hususlara uygun olarak hazırladığımı ve aksinin ortaya çıkması durumunda her türlü yasal işlemi kabul ettiğimi beyan ederim.  
06/12/2017

Mehmet Akif AZDER

***Uyarı:** Bu tezde kullanılan özgün ve/veya başka kaynaklardan sunulan içeriğin kaynak olarak kullanımı, 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri Kanunundaki hükümlere tabidir.*

## ÖZET

### ÇOK TABAKALI GRAFENİN AZOT KATKILANMASI, TRANSFERİ VE PEM YAKIT PİLİNDE KULLANILMASININ ÇALIŞILMASI

MEHMET AKİF AZDER

Recep Tayyip Erdoğan Üniversitesi  
Fen Bilimleri Enstitüsü  
Fizik Anabilim Dalı  
Yüksek Lisans Tezi  
Danışman: Prof. Dr. Mehmet ŞAHİN

Bu çalışmada azot (N) katkılı çok tabaka grafenin Oksijen İndirgenme Reaksiyonu (ORR) aktiviteleri ve Proton Değişim Membranı (PEM) yakıt pillerinde elektrokatalizör olarak kullanılabilirliği incelendi. İlk önce Kimyasal Buhar Biriktirme (CVD) yöntemiyle tek tabaka, birkaç tabaka ve çok tabaka grafen üretildi. Grafen üretimi için değişik gaz akış oranları, sıcaklıklar, süreler ve değişik alttaşlar denendi. Üretilen grafenlerin üretildikleri alttaşlar üzerinden farklı alttaşlara transferleri çalışıldı. Grafen amonyakla, farklı sıcaklıklarda ve farklı sürelerde katkılandı. Grafenlerin ve katkılanan grafenlerin yüzeyleri Taramalı Elektron Mikroskopu (SEM) ile incelendi. Tabaka kalınlıkları ve yapı kusurları Raman Spektroskopisi ile analiz edildi. Katkılanan grafenlerin katkılama miktarları ve katkılanma şekilleri X-ışını Fotoelektron Spektroskopisi (XPS) ile karakterize edildi. Katkılı grafenlerin ORR aktiviteleri Döner Disk Elektrot (RDE) yönetimiyle test edildi ve son olarak tek hücre PEM yakıt piline aktarılıp doğrudan yakıt pili test sisteminde test edildi. Üretilen N- katkılı grafenlerden alınan sonuçlar ticari olarak kullanılan platinle karşılaştırıldı. RDE çalışmaları ORR aktivitelerinin katkılanma miktarıyla arttığını gösterdi. Katkılanmamış CVD grafen 3-4  $\mu\text{A}$  akım sağlarken, N- katkılı grafenler 15-60  $\mu\text{A}$  aralığında akım sağladı. Yapılan Levich çalışmasıyla katkılı grafenlerin aktarılan elektron sayılarının birbirine yakın olduğu ( $n=0,079$  ve  $n=0,105$ ), ticari olarak kullanılan platin katalizörden ( $n=3,95$ ) düşük olduğu görüldü. Son olarak yakıt pili testlerinde,  $5\text{cm}^2$  yüzey alanlı örneklerden, 0,5V potansiyel altında, katkılanmayan grafenlerin kullanıldığı elektrotlardan akım alınamazken katkılı grafenden katot tarafında yaklaşık 0,6 mA anot tarafında ise yaklaşık 2 mA akım alındı.

2017, 55 sayfa

**Anahtar Kelimeler:** Azot katkılı grafen, Oksijen indirgenme reaksiyonu, CVD, Yakıt pili.

## ABSTRACT

### STUDY OF NITROGEN DOPING AND TRANSFER OF MULTI-LAYER GRAPHENE AND USING IT IN PEM FUEL CELL

**Mehmet Akif AZDER**

**Recep Tayyip Erdoğan University  
Graduate School of Natural and Applied Sciences  
Department of Physics**

**Master Thesis**

**Supervisor: Prof. Dr. Mehmet ŞAHİN**

In this study, Oxygen Reduction Reaction (ORR) activity and usability of nitrogen-doped multilayer graphene as electrocatalyst in Proton Exchange Membrane (PEM) fuel cells were researched. First, single-layer, few-layer and multi-layer graphene produced with Chemical Vapor Deposition (CVD) technique. Different gas flow rates, temperatures, growth times and, different substrates were tried for production of graphene. Transfer of graphene from the substrate that was produced on to different substrates was studied. Graphene was doped with ammonia under different temperatures and different times. Surfaces of the graphene and N-doped graphene samples were observed with Scanning Electron Microscope (SEM). Raman Spectroscopy was utilized to characterize samples produced. Doping amounts and doping structures of graphene samples were characterized with X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS). ORR activity of doped and non-doped graphene samples were tested with Rotating Disk Electrode (RDE) technique and finally transferred to a single-cell PEM fuel cell for performance measurements. Results of nitrogen-doped graphene samples compared with the commercially available platinum catalyst. RDE studies showed that ORR activities rose with more doping. Doped graphene samples have provided current up to 60  $\mu\text{A}$  while non-doped graphene has provided only 3-4  $\mu\text{A}$ . Levich study showed that the number of electron transferred with doped graphene samples were close to each other ( $n=0,079$  and  $n=0,105$ ) but less than electrodes containing platinum catalyst ( $n=3,95$ ). Finally, in fuel cell test, doped graphene samples with 5  $\text{cm}^2$  surface area and 0,5V polarization gave about 0,6 mA on cathode side and 2 mA on anode side while the electrodes with non-doped graphene did not give any current at all.

**2017, 55 pages**

**Keywords:** Nitrogen doped graphene, Oxygen reduction reaction, CVD, Fuel cell

## İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ.....	I
TEZ ETİK BEYANNAMESİ.....	II
ÖZET.....	III
ABSTRACT.....	IV
İÇİNDEKİLER .....	V
ŞEKİLLER DİZİNİ .....	VII
TABLolar DİZİNİ.....	IX
SEMBOLLER ve KISALTMALAR DİZİNİ.....	X
1. GENEL BİLGİLER.....	1
1.1. Giriş.....	1
1.2. Grafen.....	3
1.2.1. Grafen Üretim Yöntemleri .....	5
1.2.1.1. Mekanik Eksfoliasyon.....	5
1.2.1.2. Kimyasal Eksfoliasyon.....	6
1.2.1.3. Silisyum Karbür (SiC) Üzerine Epitaksiyel Büyütme.....	7
1.2.2. Chemical Vapor Deposition Yöntemi .....	7
1.2.2.1. Alttaş Seçimi .....	9
1.2.2.2. Grafenin Transferi .....	10
1.3. Azot Katkılı Grafen .....	11
1.3.1. Azot Katkılı Grafen Sentezleme Yöntemleri .....	12
1.4. Karakterizasyon Teknikleri .....	14
1.4.1. SEM (Scanning Electron Microscope).....	15
1.4.2. Raman Spektroskopisi .....	16
1.4.3. XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy) .....	19
1.5. RDE (Rotating Disk Electrode) Yöntemi.....	20



2.	YAPILAN ÇALIŞMALAR.....	22
2.1.	Grafen Üretim Sistemi.....	22
2.2.	Grafen Üretimi.....	24
2.3.	Grafen Transferi .....	25
2.4.	Azot Katkılı Grafen Üretim Yöntemi.....	27
2.5.	Elektrokimyasal Ölçümler .....	28
2.6.	Yakıt Pili Çalışmaları .....	30
3.	BULGULAR .....	33
3.1.	Üretim Çalışmaları .....	33
3.2.	Hazırlanan Örneklerin Karakterizasyon .....	36
3.3.	RDE ve Yakıt Pili Testleri.....	43
4.	TARTIŞMA ve SONUÇLAR .....	48
5.	ÖNERİLER .....	50
	KAYNAKLAR .....	51
	ÖZGEÇMİŞ .....	55

## ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.	PEM yakıt pilinin şematik gösterimi.....	2
Şekil 2.	Grafitin yapısı (Norley, 2001).....	4
Şekil 3.	Grafenin yapısı.....	5
Şekil 4.	CVD yöntemi şematik gösterimi.....	8
Şekil 5.	CVD grafen transfer süreci.....	11
Şekil 6.	Azot atomunun grafen örgüsü üzerine yerleşme şekilleri (Li vd., 2016).....	12
Şekil 7.	Grafit ve tek tabaka grafenin Raman spektrumu (Wall, 2011).....	16
Şekil 8.	Grafen tabaka sayısına göre G bandının konumunun değişimi (Wall, 2011).....	17
Şekil 9.	2D bandının tabaka sayılarına göre aldığı şekiller (Wall, 2011).....	18
Şekil 10.	Döngülü Voltametrde ortaya çıkması beklenen tipik bir voltamogram..	21
Şekil 11.	TÜBİTAK MAM Enerji Enstitüsünde kurulan CVD sistemi.....	22
Şekil 12.	CVD fırının ön yüzünde bulunan süreç kontrol cihazı.....	23
Şekil 13.	Kütle akış kontrolcülere (MFC'ler).....	24
Şekil 14.	Kuvars tüp içine yerleştirilmiş bakır folyo altaşlar.....	25
Şekil 15.	Bakır folyo üzerinden grafen transfer süreci.....	26
Şekil 16.	Nikel köpük üzerinde grafen transfer süreci.....	26
Şekil 17.	Azot katkılama için mevcut CVD sistemine eklenen amonyak hattı.....	27
Şekil 18.	Grafen büyütme ve azot katkılama için izlenen sıcaklık zaman çizelgesi.....	28
Şekil 19.	GAMRY Reference 600 elektrokimyasal ölçüm sistemi donanımı.....	29
Şekil 20.	GAMRY Reference 600 sisteminde kullanılan Camsı karbon elektrot...	29
Şekil 21.	TÜBİTAK MAM Enerji Enstitüsünde bulunan yakıt pili test sistemi....	30
Şekil 22.	MEA'nın yapısı.....	31
Şekil 23.	MEA hazırlama süreci.....	32
Şekil 24.	MEA, Bipolar plakalar ve tek hücre yakıt pili test donanımları.....	32
Şekil 25.	Denenen altaşlar.....	34
Şekil 26.	Boş (üzerinde grafen olmayan) haldeki nikel köpük SEM görüntüsü...	36
Şekil 27.	Üzerinde 30 dk grafen büyütülmüş nikel köpük SEM görüntüsü.....	37

<b>Şekil 28.</b> Nikel köpük üzerinde 1 dakika büyütülen grafenden alınan tek tabaka grafen SEM görüntüsü.....	38
<b>Şekil 29.</b> Nikel köpük üzerinde 1 dakika büyütülen grafenden alınan birkaç tabakalı grafen SEM görüntüsü.....	38
<b>Şekil 30.</b> Nikel köpük üzerinde 1 saat büyütülen grafenden alınan çok tabakalı grafen SEM görüntüsü.....	39
<b>Şekil 31.</b> 1000 °C’de nikel köpük üzerinde 10 dakika büyütülüp yine 1000 °C’de 3 dakika azot katkılanan örnek (NGD103).....	40
<b>Şekil 32.</b> 1000 °C’de nikel köpük üzerinde 10 dakika büyütülüp 900 °C’de 3 dakika azot katkılanan örnek (NGD1033).....	40
<b>Şekil 33.</b> Nikel köpük üzerinde 1000 °C’de büyütülüp 900 °C’de katkılanan grafenlerin Raman sonuçları.....	41
<b>Şekil 34.</b> Nikel köpük üzerinde 1000 °C’de büyütülüp 1000 °C’de katkılanan grafenlerin Raman sonuçları.....	41
<b>Şekil 35.</b> 1000 °C’de 1 dakika katkılanan örneğin XPS sonucu ve N1s azot piki analizi.....	42
<b>Şekil 36.</b> 1000 °C’de 3 dakika katkılanan örneğin XPS sonucu ve N1s azot piki analizi.....	42
<b>Şekil 37.</b> 1000 °C’de 5 ve 7 dakika katkılanan örneklerin XPS sonuçları.....	42
<b>Şekil 38.</b> Boş camısı karbon elektrot, gözenekli grafen ve azot katkılı grafenlerin RDE ile alınan ORR karakteristikleri karşılaştırması.....	43
<b>Şekil 39.</b> Ticari olarak kullanılan platin katalizör için çizilen Koutecky-Levich eğrisi.....	44
<b>Şekil 40.</b> 900 °C’de 3 dakika katkılanan (NGD1033) azot katkılı grafenin farklı dönme hızlarında RDE ile alınan ORR karakteristikleri.....	45
<b>Şekil 41.</b> 1000 °C’de 3 dakika katkılanan (NGD103) azot katkılı grafenin farklı dönme hızlarında RDE ile alınan ORR karakteristikleri.....	45
<b>Şekil 42.</b> Ticari olarak kullanılan platin katalizörün farklı rotasyon hızlarında RDE ile alınan ORR karakteristikleri.....	46
<b>Şekil 43.</b> Boş camısı karbon elektrot, gözenekli grafen, azot katkılı grafen ve ticari olarak kullanılan Pt katalizör RDE ile alınan ORR karakteristikleri karşılaştırması.....	46
<b>Şekil 44.</b> Azot katkılı grafenin tek hücre yakıt pili testinde, 0,5 V gerilimde, anot ve katot tarafında verdiği akım.....	47

## TABLULAR DİZİNİ

<b>Tablo 1.</b> Azot katkılı grafen sentezleme yöntemleri .....	13
<b>Tablo 2.</b> Bu çalışmada kullanılan örnekler .....	35



## SEMBOLLER ve KISALTMALAR DİZİNİ

$\sigma$	Sigma
$\mu\text{m}$	Mikrometre (Mikron)
$i$	Akım Yoğunluğu
$^{\circ}\text{C}$	Derece Santigrat
C/mol	Coulombs/mol
$\text{CH}_4$	Metan
$\text{C}_2\text{H}_6$	Asetilen
cm	Santimetre
$\text{cm}^2/\text{s}$	Santimetrekaire/ Saniye
CV	Döngülü Voltametri (Cyclic Voltammetry)
CVD	Kimyasal Buhar Biriktirme (Chemical Vapor Deposition)
dk	Dakika
eV	Elektron Volt
$\text{g}/\text{m}^3$	Gram/ Metreküp
GDL	Gaz Difüzyon Tabakası (Gas Diffusion Layer)
Hz	Hertz
$\text{HClO}_4$	Perklorik Asit
MAM	Marmara Araştırma Merkezi
MEA	Membran Elektrot Gurubu (Membrane Electrode Assembly)
MFC	Kütle Akış Kontrolcüsü (Mass Flow Controller)
mV/s	Milivolt/ Saniye
mA	Miliamper

mol/cm <sup>3</sup>	Mol/ Santimetre Küp
mm	Milimetre
N	Azot
NH <sub>3</sub>	Amonyak
n	İndirgenen Oksijen Molekülü Başına Aktarılan Elektron Sayısı
ORR	Oksijen İndirgenme Reaksiyonu (Oxygen Reduction Reaction)
pA	Pikoamper
PDMS	Polidimetilsiloksan
PEM	Proton Değişim Membranı (veya Polimer Elektrolit Membran)
PMMA	Polimetilmetakrilat
RPM	Dakikadaki Devir Sayısı (Revolutions Per Minute)
RDE	Döner Disk Elektrod (Rotating Disk Electrode)
SCCM	Santimetre Küp/ Dakika (Standard Cubic Centimeters per Minute)
SCE	Doymuş Kalomel Elektrot (Saturated Calomel Electrode)
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu (Scanning Electron Microscope)
SiC	Silisyum Karbür
SiO <sub>2</sub>	Silisyum Oksit
TÜBİTAK	Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu
vd.	Ve Diğerleri
V	Volt
w	Açısal Hız
W/mK	Watt / Metre Kelvin
XPS	X-ray Photoelectron Spectroscopy (X-ışını Fotoelektron Spektroskopisi)

# 1. GENEL BİLGİLER

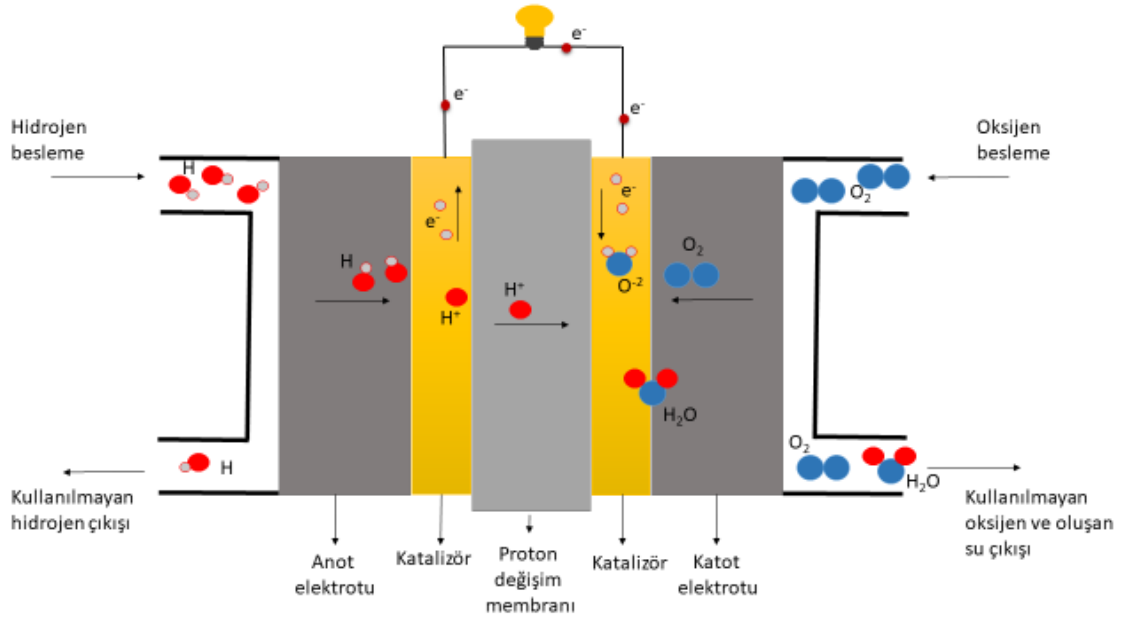
## 1.1. Giriş

Keşfedilen ilk iki boyutlu malzeme olan grafen, 2004 yılındaki keşfinden beri sıra dışı özellikleri sayesinde çok fazla ilgi çekti. Bu özellikler şu şekilde sıralanabilir. Grafen sadece tek atom kalınlığında olduğu için bilinen en ince materyaldir buna rağmen ölçülen en sağlam materyaldir ki en sağlam çelikten 200 kat daha sağlamdır. Bakırdan daha yüksek bir elektriksel iletkenliğe sahiptir. Yaklaşık 5000 W/mK'lık ısı iletkenliğe sahip. Bunların yanında neredeyse tamamen saydam, oldukça esnek bir yapıya sahip ve çok hafif bir materyaldir. Öyle ki bir stadyumu kaplayacak kadar grafenin 1 gramdan hafif olacağı söylenir. Bunların yanında teorik olarak 2630 m<sup>2</sup>/g'lık yüzey alanına sahiptir (Rao vd., 2014).

Grafen özellikle 2010 yılında Nobel Fizik Ödülü'ne konu olmasının ardından çok sayıda bilim insanı tarafından araştırılmaya başlandı. Keşfinin ve Nobel'e konu olmasının üzerinde çok fazla zaman geçmediği halde üzerinde harcanan yoğun mesai sayesinde günümüzde grafenin birçok özelliği iyi şekilde bilinmektedir. Şimdi ise sıra, yapılan araştırmalar sayesinde iyi bilinir hale gelen bu özelliklerin kullanıma sunulmasındadır. Grafenin hali hazırda elektronikte, mühendislikte, biyolojide ve benzeri birçok alanda denenmiş veya gelecekte olacağı ön görülen birçok potansiyel kullanım alanı vardır. Son yıllarda, bu potansiyel kullanım alanlarının yanı sıra kimyasal olarak modifiye edilen grafenin de birçok yeni elektrokimyasal kullanım alanı olabileceği ortaya çıkmıştır. Özellikle azot ve bor ile katkılanan grafenin süperkapasitörler (Śliwak vd., 2017), lityum iyon piller (Hu vd., 2017), alan emisyonu (Wu vd., 2017), su bölme (Zhang vd., 2016), gazları adsorblama (Fujimoto vd., 2016) ve oksijen indirgenme reaksiyonu gibi alanlarda potansiyel uygulamaları üzerine çokça çalışma yapılmıştır. Bu çalışmanın konusu da oksijen indirgenme reaksiyonu ile ilgilidir. Oksijen indirgenme reaksiyonu yakıt pillerinde bir hücrenin katot tarafında gerçekleşen reaksiyondur.

Yakıt pilleri elektrokimyasal olarak elektrik üreten cihazlardır. Günümüzde en çok kullanılan yakıt pili Proton Değişim Membranı (veya Polimer Elektrolit Membran)

(PEM) Yakıt Pili'dir. Bunun sebebi tasarım ve işletim bakımından en kullanışlı yakıt pili olmasının yanı sıra diğer yakıt pillerine göre daha fazla güç yoğunluğu, düşük hacim ve düşük ağırlığa sahip olmasıdır. PEM yakıt pili, polimer yapıdan oluşan elektrolit, elektrolitin her iki tarafında yer alan elektrotlar (anot ve katot) ve bunların dışındaki bipolar-plakalar olmak üzere üç parçadan oluşur (Yılmaz, 2011). Bir PEM yakıt pilinin elemanlarının ve çalışma sisteminin detaylı görünümü Şekil 1'de verilmektedir.



**Şekil 1.** PEM yakıt pilinin şematik gösterimi

Yakıt pilleri anot tarafında hidrojen yükseltgenme ve katot tarafında oksijen indirgenme reaksiyonlarıyla elektrik üretir. Kayda değer bir akım yoğunluğu elde edebilmek için bu reaksiyonların aktivasyon enerjisinin katalizörlerle düşürülmesi gerekir. Katalizörler bilindiği gibi, bir kimyasal tepkimede tepkimenin aktivasyon enerjisini düşürüp tepkimeyi hızlandıran malzemelerdir. Elektrokatalizörler ise elektrokimyasal tepkimelerde faaliyet gösteren katalizörlerdir. Elektrokatalizörler PEM yakıt pilinde hem anotta hem de katotta kullanılırlar.

Günümüzde PEM yakıt pillerinde platin katalizörler kullanılmaktadır. Platin hem yüksek maliyetlidir hem de dünya üzerindeki platin kaynakları oldukça sınırlıdır. Bunun için platin katalizörlere alternatif olacak veya platin kullanımını azaltacak materyaller birçok çalışmanın konusu olmuştur. Yapılan çalışmalarda çeşitli atomlarla katılanan grafenin elektrokatalitik özellik gösterdiği gözlemlenmiştir. Özellikle azot

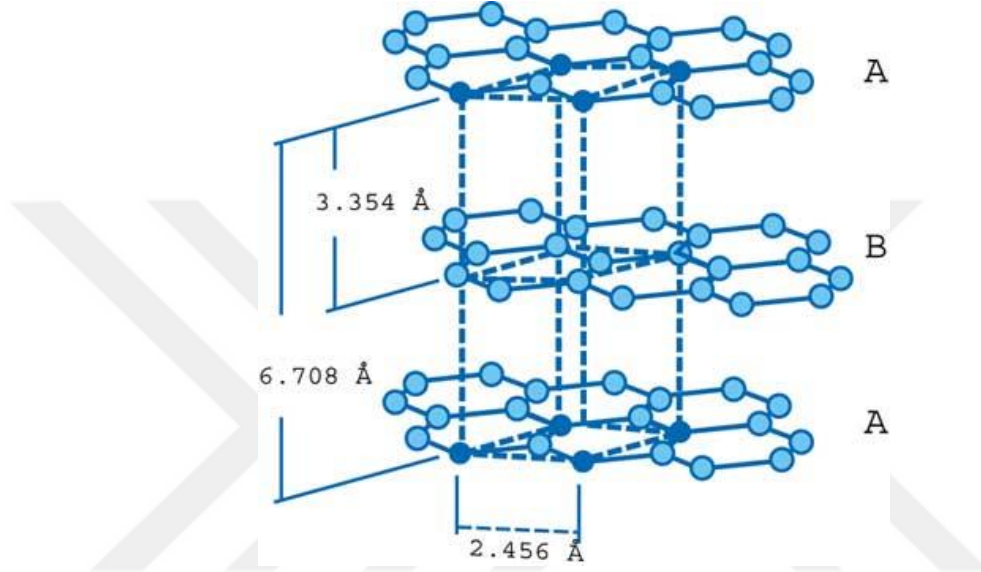


veya bor katkılanan grafenin yakıt pilinin katot tarafında oksijen indirgenme reaksiyonu için uygun bir katalizör olabileceği gözlemlenmiştir. Bu çalışmada CVD yöntemi ile büyütülen grafenler değişik miktarlarda azot katkılanmaya çalışılmıştır. Katkılanan grafenlerin elektrokatalitik özellikleri araştırılmış ve tek hücre yakıt pilinde elektrokatalizör olarak test edilmiştir.

## 1.2. Grafen

Doğadaki bütün organik materyallerin yapıtaşı olan karbon periyodik tablodaki 6. elementtir. Dolayısıyla 6 protonu ve 6 elektronu vardır. Bu 6 elektron taban durumunda  $1s^2 2s^2 2p^2$  konfigürasyonundadır, yani 2 elektron iç kabuktaki 1s orbitalini, diğer 4 elektronda dış kabuktaki 2s ve 2p orbitallerini doldurur. 2p orbitali 2s orbitalinden daha yüksek enerjili olduğundan 4 elektronun önce 2s sonra 2p orbitalini doldurması daha uygundur. Fakat bunun her zaman böyle olmadığı görülmüştür. Karbon atomunun etrafta başka atomlar olduğunda onlarla kovalent bağ kurabilmek için 2s orbitalindeki bir elektronu bir üst düzeye çıkarmak daha uygun olur. Çünkü kovalent bağ ile kazanılan enerji 2s ve 2p orbitalleri arasındaki enerji farkından yüksektir. Bu olaya hibritleşme denir. Hibritleşme 3 çeşittir. Bunlar  $sp^1$ (veya sp)  $sp^2$  ve  $sp^3$  olarak isimlendirilir. sp hibritleşmesinde 2s orbitali ve 2p orbitallerinden biri (örneğin  $2p_x$ ) hibritleşir. Hibritleşen bu iki orbital güçlü sigma ( $\sigma$ ) bağı oluşturur ve geriye kalan hibritleşmemiş 2p orbitalleri ( $2p_y$  ve  $2p_z$ ) daha zayıf pi( $\pi$ ) bağları oluştururlar. Asetilen molekülünün ( $H-C\equiv C-H$ ) oluşmasında bu hibritleşme rol oynar.  $sp^2$  hibritleşmesinde 2s orbitali ve iki adet 2p orbitali hibritleşmeye katılır. Bu orbitaller aynı düzlem üzerinde aralarında  $120^\circ$  açı olacak şekilde yerleşir. Hibritleşmeyen son 2p orbitali bunlara dik olacak bir biçimde yerleşir. Yine sp hibritleşmesinde olduğu gibi hibritleşen orbitaller güçlü sigma( $\sigma$ ) bağları oluşturur ve geriye kalan hibritleşmemiş 2p orbitali pi( $\pi$ ) bağı oluşturur. Bu hibritleşme grafit allotroplarının oluşmasında rol oynar.  $sp^3$  hibritleşmesinde 2s orbitali ve bütün 2p orbitalleri hibritleşir ve hepsinin arasında  $109,5^\circ$  derece açı olacak şekilde bir yapı oluştururlar. Böylece karbon, hibritleşen 4 orbitali sayesinde 4 adet kuvvetli sigma( $\sigma$ ) bağı yapar. Elmas bu hibritleşmenin bir ürünüdür. Elmasın bütün valans elektronlarının sigma bağı ile bağlı olması onun yalıtkan olmasının da sebebidir. Bunun aksine grafitin bir valans elektronu zayıf pi bağıyla bağlıdır ve bundan dolayı iyi bir iletkendir.

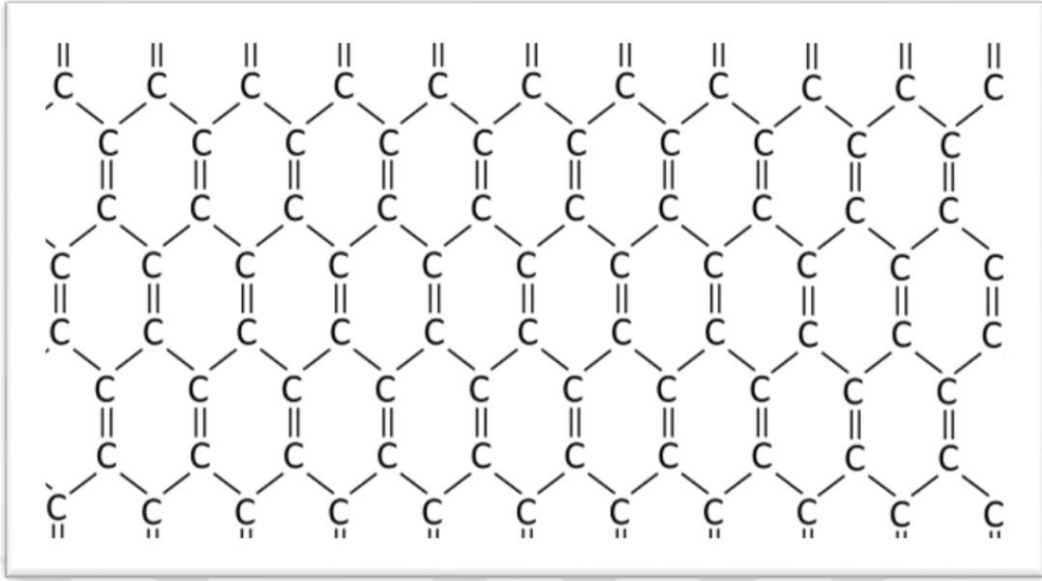
Bütün grafit allotroplarının temel yapıtaşı grafen tabakalardır diyebiliriz. Şekil 2’de görüldüğü gibi grafit bal peteği biçiminde dizilmiş karbon atomlarından oluşan grafen tabakaların zayıf Van der Waals bağıyla birbirine bağlanmasından oluşur. Grafitin yumuşak olması ve sürüldüğü yerde iz bırakmasının sebebi bu zayıf Van der Waals bağlarıdır.



Şekil 2. Grafitin yapısı (Norley, 2001)

Grafit ilk olarak 16. yüzyılda İngiltere’de bir maden de bulundu. İz bırakıcı özelliğinin hemen fark edilmesinden dolayı bulunduğu dönemde yazı yazma ve işaretleme maksadıyla kullanıldı. Yumuşak yapısı ve koyu renginden dolayı uzun zaman kurşunun bir çeşidi zannedildi. Bu yüzden grafitten yapılan kalemlere, günümüzde de halen devam eden kurşun kalem ismi verilmiştir. Grafitin karbon atomlarından oluştuğu 18. yüzyılın ortalarında bulundu ve grafit ismini de bu yüzyılın sonlarına doğru aldı.

Her ne kadar grafen bütün grafit allotroplarının temelinde olsa da grafenin varlığı 2004 yılına kadar sadece teoride kaldı. Grafenin keşfi, tek tabaka halinde izole edilmesi ve karakterizasyonu Andre Geim ve Konstantin Novoselov tarafından 2004’te Manchester Üniversitesi’nde yapıldı. Bu buluşları sayesinde 2010 yılında Nobel Fizik Ödülü’nü kazandılar.



**Şekil 3.** Grafenin yapısı

### **1.2.1. Grafen Üretim Yöntemleri**

Grafen üretmek için iki temel yaklaşım vardır. Bunlar yukarıdan aşağı (top-down) yaklaşım ve aşağıdan yukarı (bottom-up) yaklaşımdır. Yukarıdan aşağı yaklaşım adından da anlaşılabilceği gibi yığın halde duran grafit bloktan grafen tabakaları azaltarak tek bir tabaka grafen elde etmeye çalışma yaklaşımıdır. Bu yaklaşıma mekanik eksfoliasyon ve kimyasal eksfoliasyon tekniklerini sayabiliriz. Aşağıdan yukarı yaklaşım ise belli bir alttaş üzerine bir karbon kaynağından karbon atomları biriktirerek bir grafen tabaka elde etmeye çalışma yaklaşımıdır. Bu yaklaşıma da silisyum karbür (SiC) üzerine epitaksiyel büyütme ve kimyasal buhar biriktirme (CVD) yöntemlerini sayabiliriz.

#### **1.2.1.1. Mekanik Eksfoliasyon**

Mekanik eksfoliasyon yöntemi veya diğer bir deyişle selobant yöntemi diyebileceğimiz yöntem grafenin keşfini yapan Novoselov ve Geim'in kullandığı yöntemdir (Novoselov vd., 2004). Bu yöntemde ticari olarak satılan bir grafit blok üzerine bir selobant yapıştırılarak çekilir. Bant üzerinde kalan grafit parçaları üzerine tekrar bir bant yapıştırılarak çekilir. Böylece bant üzerindeki grafit ikiye bölünür ve daha da incelmış olur. Bu işlem bant üzerinde minimum sayıda grafen tabaka kalana

kadar tekrarlanır. Son olarak, bant üzerinde elde edilen grafen istenilen bir alttaşa aktarılır. Bu yöntem, görüldüğü gibi çok basittir ve yönteme başladığımız grafitin kalitesine de bağlı olarak yüksek kalite grafen elde edilebilir. Fakat mekanik eksfoliasyon yöntemiyle alttaş üzerinde elde edilen tek tabaka grafenin tespiti zordur. Çünkü bu yöntemle üretilen grafendeki tek tabaka grafen sayısı azdır ve yüzeye rastgele olarak yayılmışlardır. Ancak tespiti yapacak olan cihazlar belli bir sürede sadece küçük bir alanı tarayabilir. Dolayısıyla tek tabaka grafenin nerede aranacağına önceden bilinmesi gerekir. Bunun için Novoselov'un gurubu alttaş olarak SiO<sub>2</sub> kullanmışlardır. Çünkü SiO<sub>2</sub> alttaş üzerindeki grafene optik mikroskopla bakıldığında değişik kalınlıklarda renk farkları olduğu gözlemlenmiştir. Mekanik eksfoliasyon yönteminin diğer bir eksiği ise çıkan ürün miktarının çok az olması.

#### **1.2.1.2. Kimyasal Eksfoliasyon**

Yine bir yukarıdan aşağı yaklaşım olan kimyasal eksfoliasyon grafit tozundan grafen tabakalarının kimyasal yollarla ayrılmasıdır. Bu yöntemle düşük maliyetle ve yüksek ölçekte grafen elde etmek mümkündür. Üretim sürecinde herhangi bir alttaş gerekmediği için üretilen grafen hiçbir transfer sürecine gerek duymadan doğrudan uygulamalarda kullanılabilir. Birçok kimyasal eksfoliasyon yöntemi vardır, bunlardan en yaygın olan ikisi grafit oksit ve sıvı faz eksfoliasyon yöntemleridir.

Grafit oksit yöntemi grafiti oksitleyici bir asit kullanarak oksitleyip, suda veya uygun bir çözücüde, ultrason ile tabakalarını ayırmaya dayanır. Sonuç olarak hidrofilik grafen oksit tabakalar elde edilir. Elde edilen grafen oksit tabakalar yalıtkan olduğu için kimyasal veya termal indirgenme uygulanarak iletken olan indirgenmiş grafen oksit elde edilir.

Sıvı faz eksfoliasyon ise grafit okside edilmeden doğrudan uygun bir çözücüye konularak uzun süre ultrasonik banyoda tutularak tabakaların ayrılması prensibine dayanır. Sonrasında da tabakalara ayrılmamış kısımlardan kurtulmak için santrifüj yapılır. Bu yöntemde grafit solüsyonu uzun süre ultrasonik banyoda kaldığı için grafen tabakaları da kırılır ve elde edilen grafen tabakalarının boyutları oldukça küçüktür.

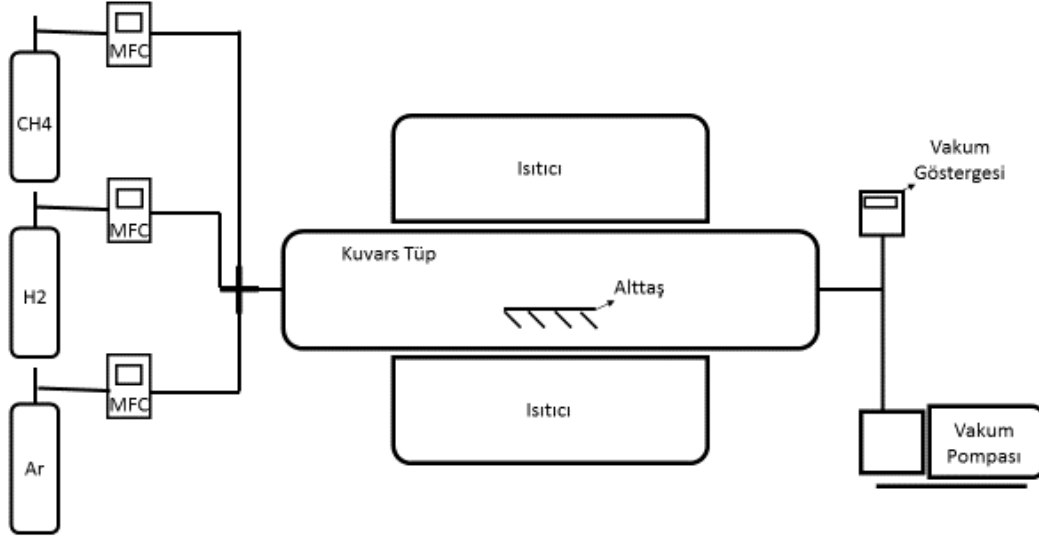
### 1.2.1.3. Silisyum Karbür (SiC) Üzerine Epitaksiyel Büyütme

Bu yöntemde silisyum karbür 1250-1450 °C’de ısıtılır. Bu sıcaklıklarda bileşikteki silisyum uzaklaşır ve geriye kalan karbon grafen şekli bir yapı alır. Bu yöntemle sıcaklığa bağlı olarak 1-3 tabaka grafen elde edilebilir. Bu yöntemin en önemli avantajı, üretimin doğrudan tek kristal yarıiletkenler üzerinde yapılabilmesidir. Böylece üretilen grafen herhangi bir transfere gerek duymadan doğrudan istenilen uygulamalarda kullanılabilir. Bunun dışındaki alttaşlar üzerinde doğrudan büyütülemez. Bundan dolayı bu yöntemin kullanım alanları kısıtlıdır. Yöntemin diğer bir dezavantajı da yüksek kalite alttaş, yüksek sıcaklık ve çok yüksek vakum gerektirmesinden kaynaklanan yüksek maliyetidir (Celik 2015).

### 1.2.2. Chemical Vapor Deposition Yöntemi

Kimyasal buhar biriktirme yöntemi (CVD), geniş alanlara, yüksek kalitede, düşük kusurlu, iyi bir bütünlüğe sahip ve tabaka sayısı kontrol edilebilen sentezlemeler yapabildiği için grafen üretme yöntemleri arasında gelecek vadedendir.

Bu yöntem bir alttaş üzerine çeşitli gazların kimyasal reaksiyonuyla katı bir tabaka biriktirme yöntemidir. Sistem temel olarak bir gaz taşıma sistemi, bir reaktör ve bir gaz boşaltma sistemi olmak üzere 3 kısımdan oluşur. Gaz taşıma sisteminde gerekli gazlar kütle akış kontrolcülerini (Mass flow controller (MFC)) ile istenilen oranlar da ayarlanır, sonrasında birbirine karıştırılır ve sisteme verilir. Reaktör, üzerinde biriktirme yapılacak olan alttaşın bulunduğu, kimyasal reaksiyonun gerçekleşeceği kısımdır. Bu reaktör genellikle kuvars cam bir tüptür ve üzerinde büyütme yapılacak alttaş bu tüpün merkezine konur. Reaktörün etrafında kimyasal reaksiyonun gerçekleşmesi için gerekli ısıyı sağlayacak ısıtıcılar bulunur. Son olarak gaz boşaltma sistemi reaksiyondan çıkan veya hiç reaksiyona girmeyen gazları dışarı atar. Gaz boşaltma sisteminde bir adet vakum pompası bulunur ve atık gazları boşalttığı gibi sistemi de belli bir vakum değerinde tutar. Bu sistemin şematik bir gösterimi Şekil 4’te verilmiştir.



**Şekil 4.** CVD yöntemi şematik gösterimi

CVD yönteminde karbon kaynağı olarak metan ( $CH_4$ ) ve asetilen ( $C_2H_6$ ) gibi hidrokarbonlar kullanılır. Taşıyıcı gaz olarak hidrojen ve reaktörün içini oksijenden temizlemek içinde argon veya azot gibi inert gazlar kullanılır. Alttaş olarak kullanılan malzemeler bu hidrokarbonlar için katalizör görevi görür. Bu gazlar reaktör(kuars tüp) içinde, yüksek sıcaklıkta alttaş ile karşılaşınca parçalanır ve ayrılan karbon atomları alttaş üzerine dizilmeye başlarken artan hidrojen taşıyıcı hidrojenle beraber dışarı atılır. Bu yöntemde, gaz akışı, reaktör sıcaklığı ve büyütme süresi tabaka sayısını belirleyeceği için bu değerler ayarlanarak istenilen tabaka sayısında ve yüksek kalitede grafen elde edilebilir.

Bu yöntemin dezavantajlarına gelecek olursak: Üretilen grafenin boyutları kullanılan alttaşla bağlıdır ve kullanılan alttaşın boyutlarıyla, kuvars tüpünüzün büyüklüğüyle sınırlıdır. Bu aslında bir bakıma avantajdır zira diğer yöntemlerle elde edilemeyecek boyutlarda tek tabaka tek parça grafen bu yöntemle elde edilebilir. Üretilen miktar (ağırlık) diğer yöntemlerle kıyaslandığında çok azdır. Bu sebeple bu yöntem üretilen miktara maliyet oranı yaptığımızda yüksek maliyetli de bir yöntem olarak görülür. CVD yönteminin en büyük dezavantajlarından biri de metal alttaşlar üzerinde üretilen bu az miktardaki grafenin zarar vermeden istenilen uygulamalara aktarmanın oldukça zor olmasıdır.

### 1.2.2.1. Alttaş Seçimi

CVD yöntemiyle grafen üretiminde kullanılacak alttaşın cinsi, şekli, karbon çözünlüğü gibi özellikleri elde edeceğiniz grafeni doğrudan etkileyeceğinden doğru alttaş seçimi çok önemlidir.

Grafen büyümesi genellikle düşük basınç altında geğiş metalleri üzerine hidrokarbon gazların beslenmesiyle geręekleşir (Reina vd., 2008). Yani CVD yönteminde alttaş olarak genellikle geğiş metalleri kullanılır.

Literatürde kobalt (Vaari vd., 1997), platin (Ueta vd., 2004), iridyum (Coraux vd., 2008), rutenyum (Marchini vd., 2007), paladyum (Kwon vd., 2009) gibi bir çok alttaş denenmişse de CVD yönteminde en sık kullanılan iki alt taş nikel (Kim vd., 2009; Reina vd., 2008; De Arco vd., 2009) ve bakırdır (Li vd., 2009; Bae vd., 2010).

Hem bakırın hem de nikelin alttaş olarak birçok avantajı ve dezavantajı vardır. Örneğin, bakırda karbon çözünlüğü ihmal edilebilir düzeydeyken nikelde karbon çözünlüğü oldukça yüksektir. Bu sebeple nikel ile büyütme yaparken karbon atomlarının nikelin içine hapsolür. Bu atomlar daha sonra sistemi soğutma hızına bağlı olarak tekrar yüzeye çıkıp yüzeydeki yapıyı bozabilir veya yüzeydeki atomlarda nikel tarafından soğurulabilir. Bu yüzden nikel ile büyütme yapılırken grafen tabaka sayısının ayarlanmasında soğutma hızı çok önemli bir etkidir. Bunun aksine bakır soğutma hızından hemen hemen hiç etkilenmez ve grafen tabaka sayısı daha rahat kontrol edilir. Fakat bakır nikel kadar reaktif değildir. Ayrıca bakır oksijene karşı çok hassastır ve yüksek sıcaklıklarda çok çabuk oksitlenir. Dolayısıyla bakırla çalışırken sistemin çok iyi yalıtılması ve yüksek vakum değerleri gerekir. Yine bu yüzden bakırı sistemden almak için oda sıcaklığına kadar soğutmak gerekirken nikeli 300 °C'nin altına indirmek yeterlidir. (Miao vd., 2011)

Yukarıda bahsettiğimiz alttaş cinsi ve karbon çözünlüğü dışında alttaş şeklide alttaş seğiminde önemli bir rol oynar. Çünkü grafen alttaş yüzeyinde büyür ve alttaş yüzeyinin şeklini alır ve böylece grafen örgüye istenilen şekil önceden verilebilir. Bu fikirden yola çıkılarak, şimdiye kadar kullanılan ve 2-boyutlu yüzeye sahip olan folyo veya ince film tipi alttaşlar yerine 3-boyutlu yüzeye sahip olan bakır köpük veya nikel köpük malzemeleri de alttaş olarak kullanılmaya başlandı. Böylece grafen köpük malzemenin 3-boyutlu yüzeyinde büyütölüp sonuç olarak 3-boyutlu grafen köpük elde

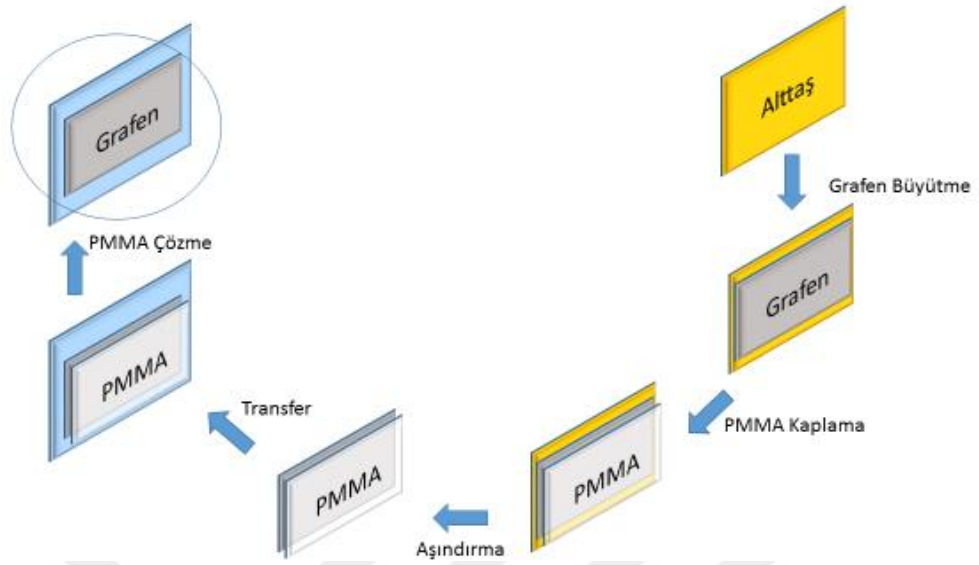
edilmiş olundu. Bu şekilde elde edile grafen hem miktar olarak daha fazla olur hem de zarar vermeden taşınması ve kullanılması oldukça zor olan 2-boyutlu grafene nazaran daha kontrol edilebilir bir hal alır (Fan vd., 2015; Petters vd., 2012; Wisitsoraat vd., 2015).

Bu çalışmada alttaş olarak ağırlıkta nikel köpük ve bakır folyo kullanılsa da bunların dışındaki alttaşlar da denendi.

### **1.2.2.2. Grafenin Transferi**

CVD yöntemiyle grafen üretmenin en önemli zorluklarından biri üretilen grafenin transfer edilmesinin gerekliliğidir. CVD yöntemi ile elde edilen grafen doğrudan uygulamalarda kullanılmaz. Bunun yerine, büyütüldüğü, iletken olan alttaş üzerinden alınıp kullanılacağı uygulamaya uygun yalıtkan bir alttaşta transfer edilir. Bu transfer CVD grafen için genellikle aşındırma (etching) yöntemiyle yapılır. Bu yöntemde temel fikir alttaşı ve üzerinde büyüyen grafeni alttaşı çözecek ama grafene zarar vermeyecek bir çözeltiye (asidik) koyarak alttaştan kurtulmaktır. Alttaştan kurtulduktan sonra geriye kalan grafen istenilen başka bir alttaşın üzerine transfer edilebilir. Bu işlem doğrudan alttaş aşındırılıp yüzeyde kalan grafen alttaş ile alınarak yapılabilir fakat bu şekilde grafenin yapısını korumak çok zordur. Bunun yerine alttaş aşındırılmadan önce üzeri, alttaşı çözen çözeltide çözünmeyecek, bir polimer kaplanır. Alttaş çözeltide çözüldükten sonra grafen bu polimerin üzerinde kalır. Grafen bu polimerle birlikte transfer edileceği alttaş üzerine konulup, ısıtılarak alttaş üzerine yapışması sağlanır. Son olarak da bu polimer, aseton veya kloroform gibi başka bir çözücüde çözülür ve grafen yeni alttaşının üzerinde kalır. Bu işlem için PDMS (Polidimetilsiloksan) ve termal bant gibi polimerler denendiyse de en uygun polimerin PMMA (Polimetilmetakrilat) olduğu görülmüştür. Şekil 5'te bu süreç gösterilmiştir.





Şekil 5. CVD grafen transfer süreci

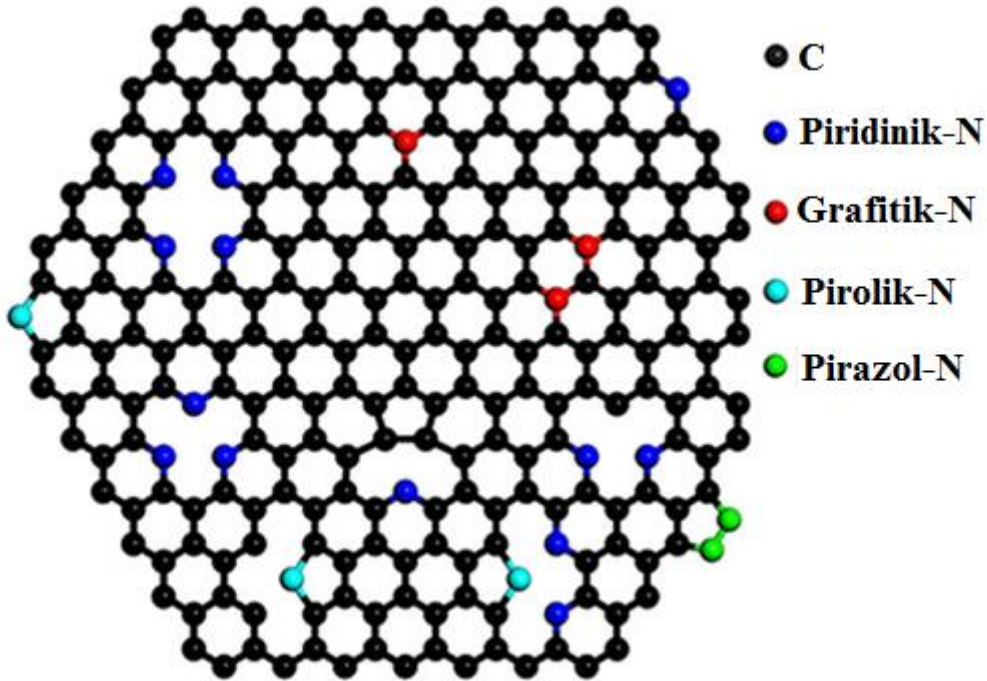
### 1.3. Azot Katkılı Grafen

Grafen tek başına her ne kadar sıra dışı özellikler sergilese de bazı uygulamalarda bu özellikler yetersiz kalır. Grafeni kimyasal olarak katkılılamak grafenin elektriksel yapısını tamamen değiştirir ve böylece grafene yeni özellikler kazandırır. Bu katkılama çoğunlukla azot ve bor ile denenmiştir. Bunun sebebi azot ve borun, grafenin yapı taşı olan karbonun komşu atomları olmasıdır. Bu atomlar atomik yarıçap olarak karbona yakın olduklarından grafeni bunlarla katkılılamak oldukça elverişlidir.

Azot (N) katkılı grafen iki yöntemle sentezlenebilir. Bunlardan birincisi grafen sentezleme esnasında azot katkılama, ikincisi ise grafen sentezledikten sonra azot katkılama. İlk yöntemde katkılayıcı grafen üretilirken verilir ve böylece grafen örgüsü oluşurken örgünün bazı yerlerine azot atomları yerleşir. İkinci yöntemde ise grafen önce istenildiği gibi üretilir sonrasında azot katkılayıcıya maruz bırakılır. Bu yöntemde azot atomları örgüdeki karbon atomlarının yerine yerleşir veya örgü kusurlarını doldururlar. Bu yöntemde üretilen grafenin kalitesini kontrol etmek daha kolaydır. Bazı çalışmalarda bu yöntemlerin her ikisi birlikte denenmiştir (Li vd., 2016).

Azot atomu grafen örgüsü üzerine 4 farklı şekilde yerleşir. Bunlar, “Pirazol”, “Pirolik”, “Piridinik” ve “Grafitik” azottur. Bunların her biri grafende, değişik taşıyıcı konsantrasyonları ve farklı elektronik yapılar oluşturur. Azot katkılanan grafende bu

yapılardan en sık görülen ikisi piridinik ve grafitik azottur. Şekil 6’te görüldüğü gibi piridinik azot yapısı grafen örgüsü üzerinde büyük boşluklar ve örgü kusurları oluşturmaktadır. Bu boşluklar ve örgü kusurları grafenin iletkenliğini önemli ölçüde düşürmektedir. Araştırmalar grafitik-azot/piridinik-azot oranının yüksek olduğu grafenlerin, özellikle oksijen indirgenme reaksiyonu için daha etkili olduğunu göstermiştir (Li vd., 2016).



Şekil 6. Azot atomunun grafen örgüsü üzerine yerleşme şekilleri (Li vd., 2016)

### 1.3.1. Azot Katkılı Grafen Sentezleme Yöntemleri

Azot katkılı grafen sentezlemek için kullanılacak yöntemi iyi seçmek önemlidir. Bunun için literatürde denenmiş birçok yöntem vardır. Bunlar CVD, Plazmayla desteklenmiş-CVD, Mikrodalga plazma-CVD, Termal işlem, Plazma işlemi, Mikrodalga işlemi, Bilyeli öğütme, Solvotermal, Hidrotermal, Ark deşarj yöntemi ve  $N_2H_4$  işlemi yöntemleridir. Rao vd. (2014) ve Wang vd. (2012) iki ayrı çalışmada azot katkılı grafen sentezleme yöntemlerini toparlamıştır. Tablo 1 bu yöntemleri göstermektedir.

**Tablo 1:** Azot katkılı grafen sentezleme yöntemleri (Rao vd., 2014; Wang vd., 2012)

Sentezleme Metodu	Sentezleme parametreleri	Azot miktarı(%)
Ark deşarj	NH <sub>3</sub> altında grafitin ark deşarjı	1,2
CVD	25 µm Cu folyo, 1,3,5-triazine, H <sub>2</sub> /Ar, 500°C	2,1-5,6
CVD	25 µm Cu folyo, H <sub>2</sub> /Ar/CH <sub>4</sub> /NH <sub>3</sub> , 850°C	0,25
CVD	Si alttaş üzerine Cu film, CH <sub>4</sub> /NH <sub>3</sub>	1,2-8,9
CVD	Cu folyo, NH <sub>3</sub> /He	1,6-16
CVD	SiO <sub>2</sub> /Si üzerinde 300nm Ni film, NH <sub>3</sub> /CH <sub>4</sub> /H <sub>2</sub> /Ar (10:50:65:200), 1000°C	4
CVD	Cu folyo, acetonitrile	~9
CVD	Cu folyo, pyridine	~2,4
Solvotermal	Li <sub>3</sub> N/CCL <sub>4</sub>	4,5
Hidrotermal	Grafen oksit, üre, 180°C'de 12 saat	10,13
Hidrotermal	Grafen oksit, üre, 160°C'de 3 saat	3,95-6,61
Hidrotermal	Grafen oksit, NH <sub>3</sub> , 180°C'de 12 saat	5,7-7,2
Termal işlem	N <sup>+</sup> iyon-ışınlanmış grafen, NH <sub>3</sub>	1,1
Termal işlem	Termal genişleme sonrası grafit oksit, NH <sub>3</sub> /Ar	2-2,3
Termal işlem	Grafen nano ribon, NH <sub>3</sub>	
Termal işlem	Grafen oksit, NH <sub>3</sub> /Ar (10% NH <sub>3</sub> ), ≥900°C	3-5
Termal işlem	Grafen oksit, NH <sub>3</sub>	6,7-10,78
Termal işlem	Grafen oksit, melamine	7,1-10,1
Plasma işlemi	Termal genişleme sonrası grafit oksit, N <sub>2</sub> plazma	8,5
Plasma işlemi	Kimyasal olarak sentezlenmiş grafen, N <sub>2</sub> plazma	~1,3
Plasma işlemi	Grafen oksit, önce H <sub>2</sub> sonra N <sub>2</sub> plazması	1,68-2,51
N <sub>2</sub> H <sub>4</sub> işlemi	Grafen oksit, N <sub>2</sub> H <sub>4</sub> , NH <sub>3</sub>	4,01-5,21
N <sub>2</sub> H <sub>4</sub> işlemi	Termal genişleme sonrası grafit oksit, N <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	1,04
Bilyeli öğütme	NH <sub>3</sub> saf grafit	4,49-14,84
Plazmayla desteklenmiş-CVD	Cu folyo üzerinde polidimetilsiloksan, H <sub>2</sub> , 1200 W, 700°C	5
Plazmayla desteklenmiş-CVD	Cu folyo, H <sub>2</sub> :CH <sub>4</sub> :N <sub>2</sub> = 20:5:1 sccm, 950°C, 300 W, 30 dakika	0,5-1
Mikrodalga plazma-CVD	H <sub>2</sub> ve N <sub>2</sub> plazmasına(ikisi de 50 sccm) maruz bırakılmış grafen oksit, 500 W, 1 saat	5,8
Mikrodalga plazma-CVD	Cu folyo, H <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub> /N <sub>2</sub> , 400 W, 3 dakika	8,5
Mikrodalga işlemi	Grafen oksit, üre, 900 W, 30 saniye	13-15
Batık plazma	Pt/Grafit çubuk/asetonitril, deşarj voltajı-2,9 kV, 10 kHz, 30 dakika	4,2
Ayrımlı büyüme	Azot içeren boron tabakası üzerinde karbon içeren Ni tabakası	0.3-2.9

Bu tez çalışmasında grafen sentezleme aşamasında olduğu gibi azot katkılı grafen sentezleme aşamasında da CVD tekniği kullanılmıştır. Grafen hem sentezleme esnasında hem de sentezlendikten sonra katkılanması denenmiştir.

### **1.3.2. Azot Katkılı Grafen Sentezlemek İçin Kullanılan Katkılayıcılar**

Azot katkılı grafen sentezlemek için kullanılacak yöntem kadar önemli olan bir diğer unsur da kullanılacak katkılayıcıdır. Azot gazı saf halde inert bir gaz olduğundan, her ne kadar bazı çalışmalarda kullanılmışsa da çoğu çalışmada doğrudan azot gazı yerine azotlu bileşikler tercih edilmiştir. Literatürde daha önceden denemiş birçok azot katkılama çalışması vardır. Lee vd. (2013a) geleneksel CVD yöntemiyle üretilen grafeni %0,05, %0,5 ve %100 lük hidrazin çözeltisinde bekleterek katkılamayı denedi. Zhao vd. (2012) homojen grafen oksidi %5 pirol ile hidrotermal yöntemini kullanarak katkıladı. Lee vd. (2012) doğal grafitten üretilen grafen oksit ile heksametilentetramin kullanarak azot- katkılı grafen tabakalar elde etti. Sırasıyla hidrotermal ısıtma yöntemi ve Ball milling yöntemleriyle Lee vd. (2013b) ve Lui vd. (2017) azot- katkılı grafen sentezlemek için üre kullandı. Wang vd. (2014) amino asitleri kullanarak hidrotermal azot- katkılı grafen sentezledi. Zhao vd. (2014) süt tozu ve melamin kullanarak, çok tabakalı azot- katkılı grafen üretmek için basit bir yöntemi geliştirdi. Jin vd. (2011) geliştirdikleri yöntemde piridini hem carbon hem de azot kaynağı olarak kullanarak geniş alanlı azot- katkılı tek tabakalı grafen sentezlediler.

Azot katkılama için sıklıkla kullanılan en başarılı azot kaynağı amonyaktır. Bunun için bir çok araştırmacı grafen katkılama çalışmalarında amonyak gazı kullanmıştır (Reddy vd., 2010; Qu vd., 2010; Wei vd., 2009; Luo vd., 2011; Li vd., 2016; Koos vd., 2014).

### **1.4. Karakterizasyon Teknikleri**

Grafenin ve azot katkılı grafen sentezlemenin en büyük sorunlarından biride üretilen ürünlerin karakterizasyonudur. Grafen ve azot katkılı grafen karakterizasyonu için en sık kullanılan yöntemler SEM (Scanning Electron Microscope), TEM (Transmission Electron Microscope), Raman Spektroskopisi ve XPS (X-ray

Photoelectron Spectroscopy) yöntemleridir. Bu yöntemlerden SEM ve TEM üretilen grafenin yapısını gözlemlemek için kullanılırken Raman Spektroskopisi grafenin katman sayısını belirlemede kullanılır. Azot katkılı grafende katılan azotun miktarı ise genellikle XPS ile belirlenir. Bu bölümde bu yöntemler kısaca açıklanacaktır.

#### **1.4.1. SEM (Scanning Electron Microscope)**

Taramalı Elektron Mikroskobu veya SEM çok küçük bir alana odaklanan yüksek enerjili elektronlarla yüzeyin taranması prensibiyle çalışır. Manfred von Ardenne öncülüğünde 1930'lı yıllarda geliştirilmiştir.

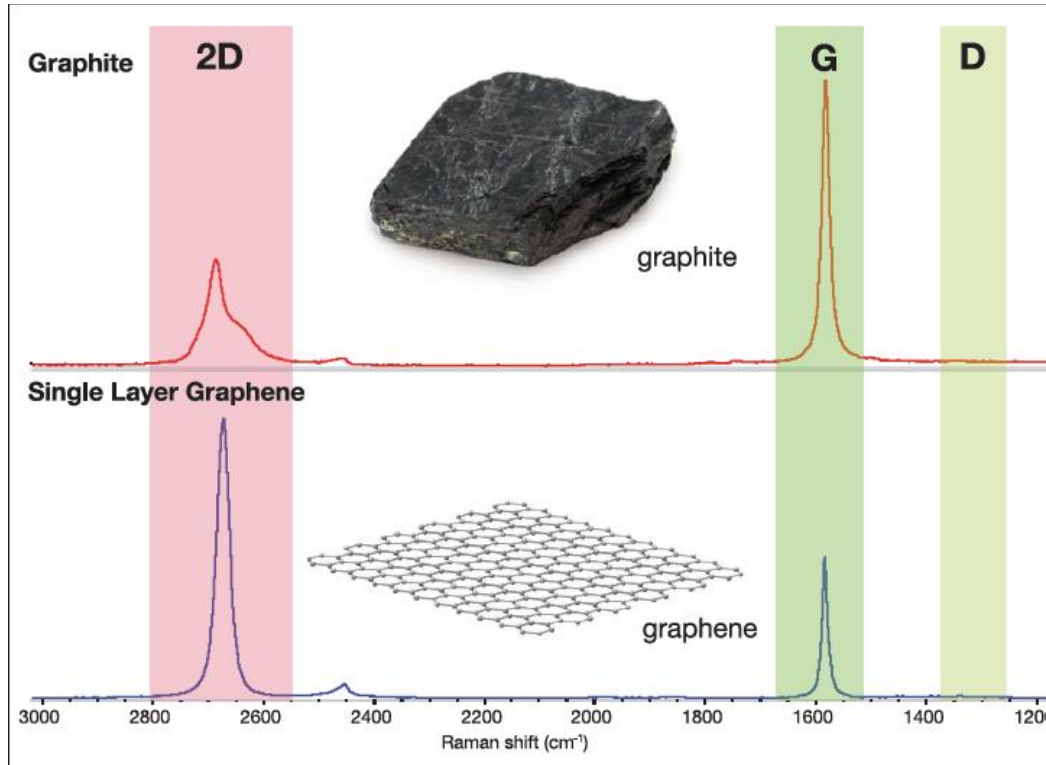
SEM, Optik Kolon, Numune Hücresi ve Görüntüleme Sistemi olmak üzere üç temel kısımdan oluşmaktadır. Optik kolonun en tepesinde bir elektron tabancası bulunur. Elektron tabancası içinde bulunan volfram flaman tel yüksek sıcaklıklara ısıtılarak elektron salması sağlanır. Salınan bu elektronlar elektron tabancasının önünde pozitif polaritedeki anot tarafından hızlandırılır ve örneğe doğru yönlendirilir. Anot plakanın ortasında elektronların geçmesi için bir delik bulunur. Hızlanan elektronların bir kısmı bu delikten geçer ve sonrasında manyetik alanlar vasıtası ile örnek üzerinde odaklanır. Böylece optik kolondan çıkan elektronlar numune hücresine gelerek burada bulunan örnek üzerine çarparlar. Elektronların ortalama serbest yolunun yeterli olması için bütün sistem vakum altında tutulur.

Elektronlar örnek üzerine çarptıklarında örnekten iki tür elektron saçılabilir. Bunlar ikincil elektron ve geri saçılma elektronlarıdır. Geri saçılma elektronları, optik kolondan gelen birincil elektronların örnek atomlarına çarparak yüzeyden geri saçılmasıyla oluşur. İkincil elektronlar ise, birincil elektronların örneğin yüzeyindeki atomlarla esnek olmayan çarpışmalar yapması sonucu atomların kendi elektronlarını yayınlamasıyla oluşur. SEM teknolojisi bu ikincil elektronları kullanarak görüntü oluşturur. Örnek yüzeyinden saçılan bu ikincil elektronlar pozitif polaritede bir detektör tarafından algılanırlar. Bu işlem gelen elektron demetinin manyetik bobinlerle yönlendirilerek görüntülenmek istenen bölgenin her noktası taranana kadar tekrarlanır ve detektör tarafından alınan sinyaller sinyal güçlendiricilerle güçlendirilip görüntüleme sistemine verilir. Günümüzde bu sinyaller sayısallaştırılıp bilgisayar ekranına verilir.

### 1.4.2. Raman Spektroskopisi

Bir madde görünür bir ışık ile aydınlatıldığında ışığın büyük bir çoğunluğu madde üzerinden enerjisini kaybetmeden (elastik bir şekilde) saçılır. Buna Rayleigh saçılması denir. Ancak bu ışığı oluşturan fotonların bir kısmı maddeden enerjisini kaybederek saçılır. Hintli fizikçi Chandrasekhara Venkata Raman gelen ışıkla saçılan ışık arasındaki bu enerji farkının saçıcı maddenin kimyasal yapısına göre değiştiğini fark etti. Bu saçılmaya bu keşifle 1930 yılında Nobel fizik ödülünü kazanan Raman'ın adı verildi. Raman saçılması yani saçılan ışığın enerji kaybının saçıldığı maddenin yapısına bağlı olması Raman Spektroskopisi'nin de temelini oluşturur.

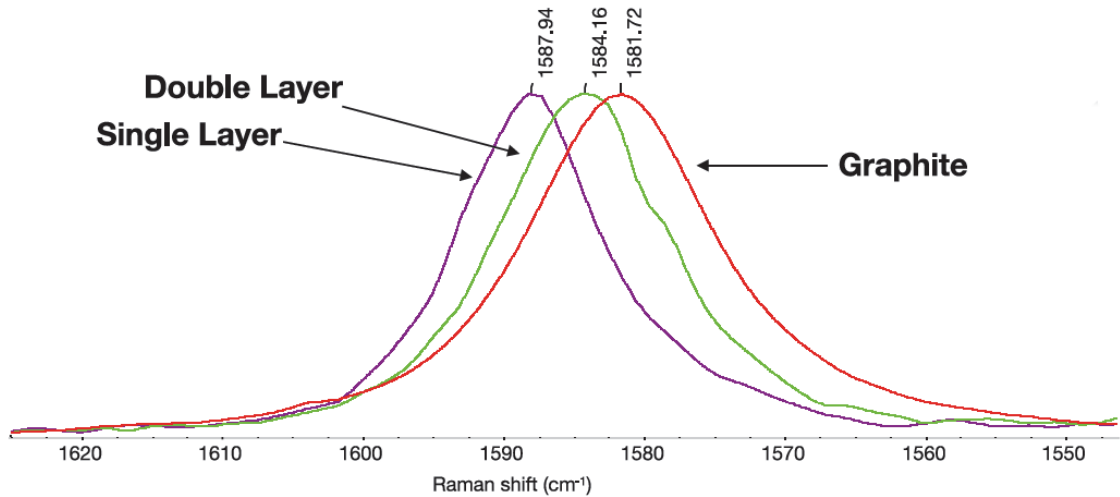
Raman Spektroskopisi, molekülün geometrik yapısına ve yaptığı bağlara karşı son derece duyarlıdır. Geometrik yapıdaki en ufak değişiklikler bile molekülün Raman spektrumunda kayda değer değişikliklere yol açar. Bu duyarlılık, aralarındaki tek farkın karbon atomlarının diziliş şekli ve birbiriyle yaptıkları bağlar olan karbon allotropları üzerinde çalışmak için çok faydalıdır. Raman Spektroskopisi bu özelliği sayesinde karbon nanomateryal çalışmalarında vazgeçilmez bir araç haline gelmiştir (Wall, 2011).



Şekil 7. Grafit ve tek tabaka grafenin Raman spektrumu (Wall, 2011)

Grafit ve grafenin Raman spektrumu Şekil 7’de gösterilmiştir. Spektrumun G ve 2D olarak isimlendirilen iki temel banttı oluşarı kısmen basit bir yapıdır. Eğer karbonun yapısında kusurlar varsa spektrum üzerinde üçüncü olarak D bandı da ortaya çıkar. Bu bantlardaki değişimler her ne kadar ufak gözükse de çok önemli bilgiler taşırlar. G ve 2D bantlarının şekilleri ve buldukları yerler değişiklik gösterir. Ayrıca bu iki bandın birbirine göre olan şiddetlerinin oranı da malzemeden malzemeye değişir. Şekilde de görüldüğü gibi Raman spektrumu grafitle grafeni ayırt edebilir. Raman’ın asıl yeteneği bir, iki ve üç tabakalı grafenleri de birbirinde ayırt edebilmesinde saklıdır. Yani Raman spektroskopisi 4 tabakadan az grafenlerin tabaka sayısını belirleyebilir.

Raman spektrumundaki G bandı  $1578 \text{ cm}^{-1}$  civarında bulunan sivri bir banttır. G bandının yeri örnekteki tabaka sayısına karşı çok hassastır. Şekil 8, bir, iki ve çok tabakalı grafen için G bandının alacağı pozisyonu göstermektedir.

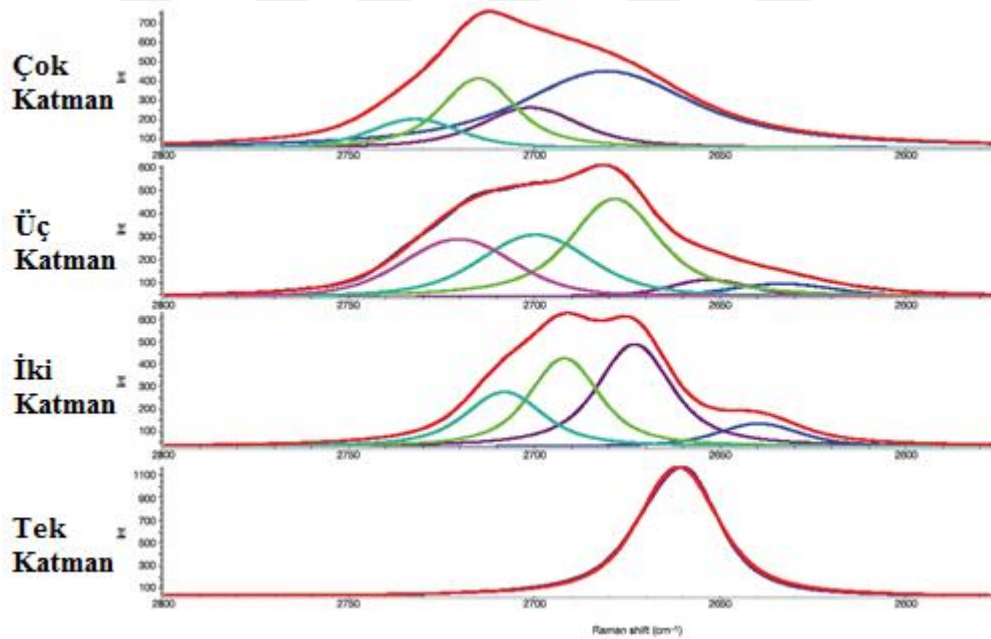


Şekil 8. Grafen tabaka sayısına göre G bandının konumunun değişimi (Wall, 2011)

Tabaka sayısı arttıkça G bandı daha düşük enerjilere doğru kayar. Bu kayma tabaka sayısı arttıkça grafendeki bağların zayıfladığını gösterir. Dikkat edilmesi gereken bir nokta da, G bandının pozisyonunun sıcaklıktan, katkılamadan hatta örnek üzerindeki lekelerden etkilenebileceğidir. Bundan dolayı G bandının pozisyonundan kalınlık hesabı yapılırken bu öğeler dikkate alınmalıdır. G bandının pozisyonu dışında şiddeti de kalınlık tespitinde belirleyici bir faktördür. Örneğin kalınlığı arttıkça G bandının şiddeti de artar. Üstelik G bandının şiddetinden yapılacak kalınlık hesabı sıcaklık, katkılama ve örnek üzerindeki lekelerden daha az etkilenir.

Raman spektrumundaki D bandı düzensizlik veya kusur bandı olarak bilinir. Bu bant grafitte ve yüksek kalite grafen de genel olarak zayıf bir banttır. D bandının şiddeti örnekteki kusurların çokluğuyla doğrudan orantılıdır. D bandıyla alakalı bilinmesi gereken bir diğer öge de, D bandının şekli ve pozisyonu kullanılan lazere göre değişebilir. Dolayısıyla D bandıyla karakterizasyon yaparken aynı lazer kullanılmalıdır.

Son olarak 2D bandı D bandının ikinci mertebesi olarak bilir ama 2D bandının oluşması için malzemede kusur olması gerekmez. Hatta spektrumda hiç D bandı olmasa bile 2D bandı grafen için oldukça şiddetli bir banttır. G bandı gibi bu bantta grafen kalınlığını tayin etmek için kullanılır. Yalnız G bandının aksine 2D bandının yerinin yanı sıra şeklide grafen kalınlığı tayininde kullanılır. Şekil 9 farklı kalınlıklardaki grafen için bu bandın alacağı şekilleri gösterir.



Şekil 9. 2D bandının tabaka sayılarına göre aldığı şekiller (Wall, 2011)

Tek tabaka grafen simetrik ve yarı maksimumdaki tam genişliği (FWHM) yaklaşık  $30 \text{ cm}^{-1}$  olan bir pik gösterir. Tabaka sayısı arttıkça pikin simetrisi bozulur ve pik genişlemeye başlar. Bu sayede tek tabaka grafen ve çok tabaka grafen 2D bandından anlaşılabilir. Yalnız D bandı gibi bu bantta kullanılan uyarıcı lazerden etkilenir. Yani 2D bandıyla çalışırken de tüm ölçümlerde aynı lazerin kullanılması gerekir

Tek tabaka grafen aynı zamanda 2D bandının şiddetinin G bandının şiddetine oranıyla da bulunabilir. Tek tabaka grafen için 2D bandının şiddetinin G bandının



şiddetine oranı yani  $I_{2D}/I_G$  oranının 2 olduğu görülmüştür. Bu oran, D bandının olmayışı ve keskin simetrik 2D bandı yayınlarda çoğu zaman yüksek kalite tek tabaka ve kristal kusuru olmayan grafene kanıt olarak gösterilir.

### 1.4.3. XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy)

X-ışını Fotoelektron Spektroskopisi (XPS) katı maddelerin yüzeyleri hakkında bilgi toplamak için kullanılan elektron enerji analizine dayalı yüksek hassasiyetli gelişmiş bir analiz tekniğidir. XPS tekniğinin ismi yapılan analizde fotoelektronların kullanılmasından ve bu fotoelektronların x-ışını kullanılarak oluşturulmasından gelir.

Bir malzemenin atomları yüksek enerjili foton akışına maruz bırakıldığında, atomun çekirdeğine yakın elektronlarından birine gelen fotonun enerjisi o elektronun bağlanma enerjisinden yüksek olduğunda, foton elektronu yerinden söker. Burada fotonun enerjinin bağlanma enerji kadar olanı elektronu koparmaya harcanır, kalanı ise elektronun hareketi için kinetik enerjiye dönüşür. Böylece foton elektron tarafından soğurulur. Bu olaya fotoelektrik etki, çıkan elektrona ise fotoelektron denir.

XPS tekniğinde, örnekler ultra yüksek vakumlu sistemler içerisine konular ve X-ışınlarına maruz bırakılır. X-ışını kaynağı olarak genellikle monokromatik Al-K $\alpha$  (1486,6eV) veya Mg-K $\alpha$  (1253,6eV) kullanılır (Türksoy, vd., 2010). Gelen x-ışınları örneğin çekirdeğe yakın elektronlarını uyarır ve fotoelektron oluşmasına yol açar. Gelen x-ışınının enerjisi bilindiğinden fotoelektronların kinetik enerjisinden bağlanma enerjileri bulunabilir. Bu bağlanma enerjileri elektronların koptuğu atomlar için karakteristiktir.

Örnekten yayımlanan fotoelektronlar elektron enerji analizörü yardımıyla dedekte edilir ve fotoelektronların kinetik enerjilerine göre yoğunluk spektrumu elde edilir. Bu spektrum, gönderilen fotonun enerjisi bilindiğinden bağlanma enerjilerine göre yoğunluk spektrumuna dönüştürülebilir. Spektrum üzerindeki piklerin karşılık geldiği bağlanma enerjilerinin hangi elemente karşılık geldiğine bakılarak örnek üzerinden hangi elementlerin olduğu ve piklerin şiddetlerine bakılarak hangi miktarlarda oldukları bulunabilir. Böylece elde edilen spektrum ile örnek yüzeyinin elemental analizi yapılabilir.

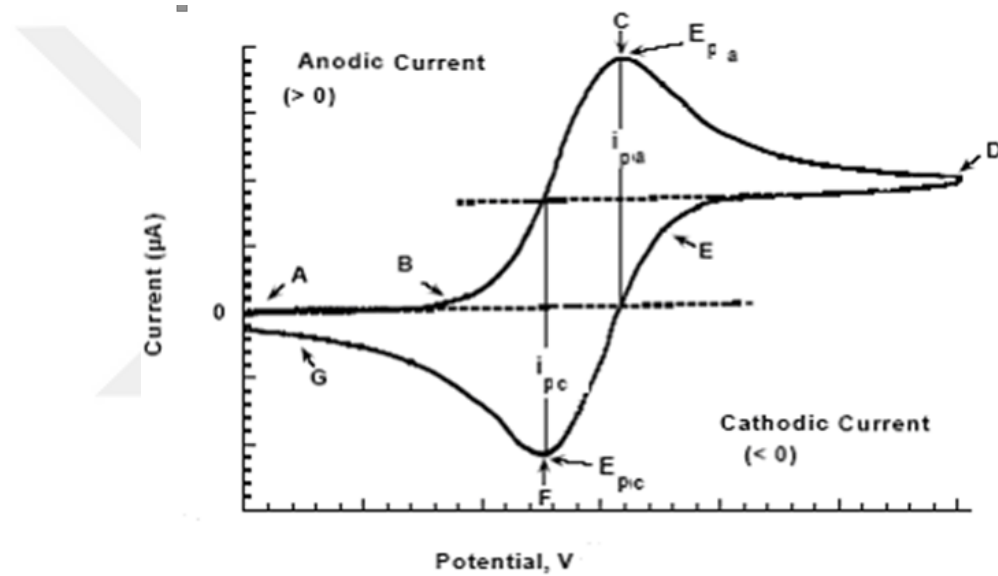
XPS grafen üzerindeki azot katkılama etkisini gözlemlemek için kullanılan standart tekniktir. Azot katkılı grafenin XPS spektrumunda, azot ve karbon pikleri sırasıyla 400 ile 284 eV civarında görülür (Wang vd., 2012). Bu ikisinin birbirine oranı grafendeki azot katkılama miktarını belirler. Azot pikinin daha detaylı analizinden azotun karbona bağlanma şekillerinin pikleri de analiz edilebilir. Bu bağlanma şekillerinden piridinik azot, azot piki içinde yaklaşık 398,1-399,3 eV arası, pirolük azot 399,8-401,2 eV arası ve grafitik azot 401,1-402,7 eV arasında görülür.

### **1.5. RDE (Rotating Disk Electrode) Yöntemi**

Döner disk elektrot yani RDE voltametri ölçümlerinde kullanılan bir çalışma elektrotudur. Voltametri, akım değerini potansiyelin fonksiyonu olarak ölçme yöntemidir. Birçok voltametri çeşidi vardır ve bu çeşitler genellikle potansiyelin zamana göre uygulanma şekliyle isimlendirilir. Örneğin potansiyelin sabit kaldığı yöntem sabit potansiyel voltametri (veya amperometri) olarak isimlendirilir. Eğer potansiyel zamanla lineer olarak artıyorsa bu yöntem lineer süpürme voltametri (LSV) denir. Bu çalışmada kullanılan voltametri çeşidi ise döngülü voltametri veya CV (Cyclic Voltammetry) olarak isimlendirilen voltametri çeşididir. Döngülü voltametri potansiyel LSV'de olduğu gibi lineer olarak artar ama LSV'nin aksine belirlenen bir potansiyel değerine geldiğinde ters yöne döner ve başladığı potansiyele geri gelir. Yapılan bu hareketin her biri bir döngü (cycle) olarak isimlendirilir. Bir döngünün alacağı vakti tarama hızı belirler. Tarama hızı potansiyelin bir saniyede kaç volt artacağını veya azalacağını belirler, dolayısıyla volt/saniye olarak tanımlanır.

Döngülü voltametri, solüsyon içindeki bir sistemin yükseltgenme ve indirgenme tepkimelerinin (redoks) mekanizmasını araştırmada oldukça faydalı bir elektrokimyasal tekniktir. Bu işlem durgun bir solüsyon içerisine konulan üç elektrotlu bir düzeneğe yapılır. Çalışma elektrotu referans elektrota göre bir voltajı tarar ve ortaya çıkan akım karşı elektrot üzerinden geçerek okunur. Okunan bu akımın çalışma elektrotunun referans elektroda göre olan potansiyeline karşı çizildiği grafiğe voltamogram denir. Döngülü voltametri analizleri çizdirilen voltamogramlar üzerinden yapılır. Şekil 10'da tipik bir voltamogram görülmektedir.

Bu teknik sistemdeki redoks çiftlerinin hızlıca araştırılması için uygundur. Çalışma elektrotunun voltajı sistemdeki redoks çiftinin yükseltgenme voltajından daha pozitifse bu çift yükseltgenir (yani elektronlar solüsyondan elektrota gider) ve anodik bir akım oluşturur. Aynı şekilde dönüş taramasında çalışma elektrotunun voltajı redoks çiftinin indirgenme voltajından daha negatif olduğunda indirgenme olur ve katodik bir akım oluşturur. Dolayısıyla şekilde gözüken anodik akım tarafındaki pik yükseltgenme, katodik akım tarafındaki pik indirgenme pikidir. Bu çalışma oksijen indirgenme reaksiyonuyla alakalı olduğu için, bu çalışmada alınan voltamogramların sadece indirgenme pikleri gösterilmiştir.



**Şekil 10.** Döngülü Voltametrde ortaya çıkması beklenen tipik bir voltamogram

Döngülü voltametri ölçümleri karıştırılmayan çözeltiler içerisinde gerçekleştirildiğinden kütle aktarımı yalnızca difüzyonla gerçekleşir. Döngülü voltametri ölçümlerinde kullanılan üç elektrot sistemindeki çalışma elektrotu bir RDE sistemiyle değiştirildiğinde kütle aktarımı çok daha hızlı hale gelir. RDE etrafı bir yalıtkanla sarılı dairesel bir elektrottur (Bölüm 2.5'te bulunan Şekil 19'da bir resmi gösterilmiştir) ve elektrot yüzeyi çözeltilere dik olarak gelecek şekilde çözeltili içerisinde döner. RDE belirlenen bir hızda döner. Bu dönüş hızının bilinmesi döngülü voltametri ile birçok farklı analizin daha yapılabilmesine olanak sağlar. Bunlardan biride Koutecky-Levich analizidir. Bu analizle bir oksijen indirgenme reaksiyonundaki indirgenen oksijen başına aktarılan elektron sayısı bulunabilir. Bu çalışma Bölüm 3.3'te yapılmıştır.

## 2. YAPILAN ÇALIŞMALAR

### 2.1. Grafen Üretim Sistemi

Bu tez çalışmasında büyütülen grafen örnekleri kimyasal buhar biriktirme (Chemical Vapor Deposition (CVD)) yöntemiyle büyütülmüştür. Şekil 11’de TÜBİTAK MAM Enerji Enstitüsünde kurulan CVD sisteminin bir fotoğrafı görülmektedir.



**Şekil 11.** TÜBİTAK MAM Enerji Enstitüsünde kurulan CVD sistemi

Sistem temel olarak bir adet CVD fırın ve içinden geçen bir adet kuvars cam tüpten oluşur. Bunların dışında kuvars tüpe verilecek gazların miktarını kontrol etmek için kullanılan gaz miktarı adedince kütle akış kontrolcülerini (Mass Flow Controller (MFC)), kuvars cam tüpün kapaklarına bağlı parçaların yüksek sıcaklıktan zarar görmemesi için bir soğutma sistemi ve vakum ortamında çalışabilmek için vakum pompası da sisteme dâhildir.

Yukarıdaki şekilde gözüken fırın “MSE Furnace” firmasının tasarladığı bir kuvars tüp fırındır. Fırında ikisi altta ikisi üst kapakta olmak üzere 4 adet rezistans vardır. Bu rezistanslar “Ordell PC491” marka ve model süreç kontrol cihazıyla kontrol edilmektedir. Bu cihazın, genelde büyütme yaptığımız sıcaklık olan 1035 °C’de bir

resmi Şekil 12’de gösterilmiştir. Fırın dakikada 10 °C ısıtma yapabilme kapasitesine sahiptir ve 1100 °C sıcaklığa kadar çıkabilmektedir.



Şekil 12. CVD fırının ön yüzünde bulunan süreç kontrol cihazı

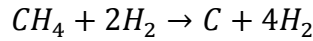
Kuvars tüpün içine vereceğimiz gazların kontrolünü yapan kütle akış kontrolcülerini (MFC’ler) “ALICAT” firmasının “MC-Series” serisi kontrolcüleridir. Bu kontrolcüler seçilen gazı istenilen akış hızında sisteme besleyebilmektedirler. Şekil 13’de bu MFC’ler, onların gerisinde gaz tüplerinden gelen gazların basıncını kontrol eden regülatörler, ilerisinde gazların birleşmesini sağlayan T bağlantı ve en son gazlar sisteme veren vana görülmektedir.



Şekil 13. Kütle akış kontrolcülerini (MFC'ler)

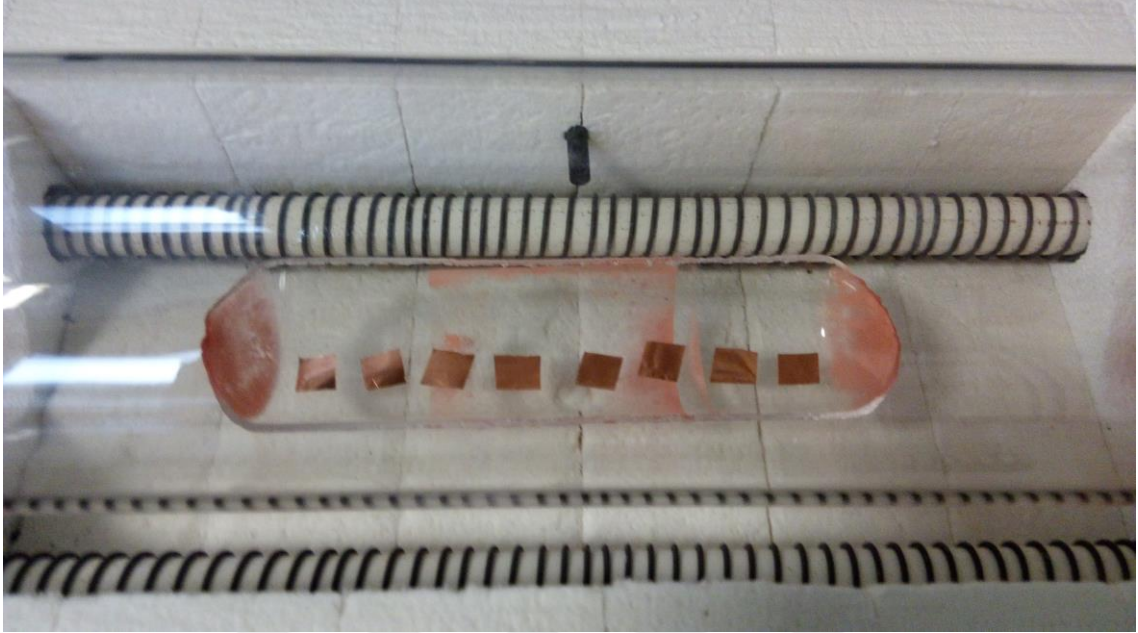
## 2.2. Grafen Üretimi

Bu sistemde uyguladığımız grafen büyüme süreci şu şekilde yapıldı. İlk önce üzerine grafen büyüteceğimiz alttaşlar istenilen ölçülerde kesildi. Sonrasında alttaşlar kuvars kayık üzerine koyup kayık kuvars tüpün içine yerleştirildi. Şekil 14'te 1x1 cm kesilip kuvars tüp içine konulan bakır folyo alttaşlarımız görülmektedir. Alttaşlar yerleştirildikten sonra kuvars tüpün kapağını kapatılıp tüp vakuma alındı. Ardından, bütün süreçlerden önce tüp içinde hava kalmaması için 500 sccm argon gazıyla 20 dakika kadar temizleme yapıldı. Sonra hidrojen gazı akışı altında fırın ısıtılmaya başlandı. Son olarak, fırın hedef sıcaklığa (900, 950, 1000, 1035 °C vb.) vardığında verdiğimiz hidrojen gazının (80 sccm), çoğu zaman yarısı miktarında, karbon kaynağımız olan metan (CH<sub>4</sub>) gazı (40 sccm) verildi.



Böylece yukarıdaki kimyasal tepkimeyle metandan elde edilen karbon alttaşımız üzerinde birikmeye başladı. Büyütme işlemi gerekli sürede (örneğin 10 dk) yaptıktan sonra fırının kapağını açılıp sistem hızlı bir şekilde soğutmaya bırakıldı. Bu soğutma işlemi sırasında hem sistemi hidrojen ortamında tutmak hem de soğuma işlemine yardımcı olmasını sağlamak için hidrojen gazı açık bırakıldı. Soğuduktan sonra fırından

alınan üzerinde grafen olan alttaşlar istediğimiz uygulamada kullanabilmek için başka bir alttaş transfer edilmeye hazır hale geldi.

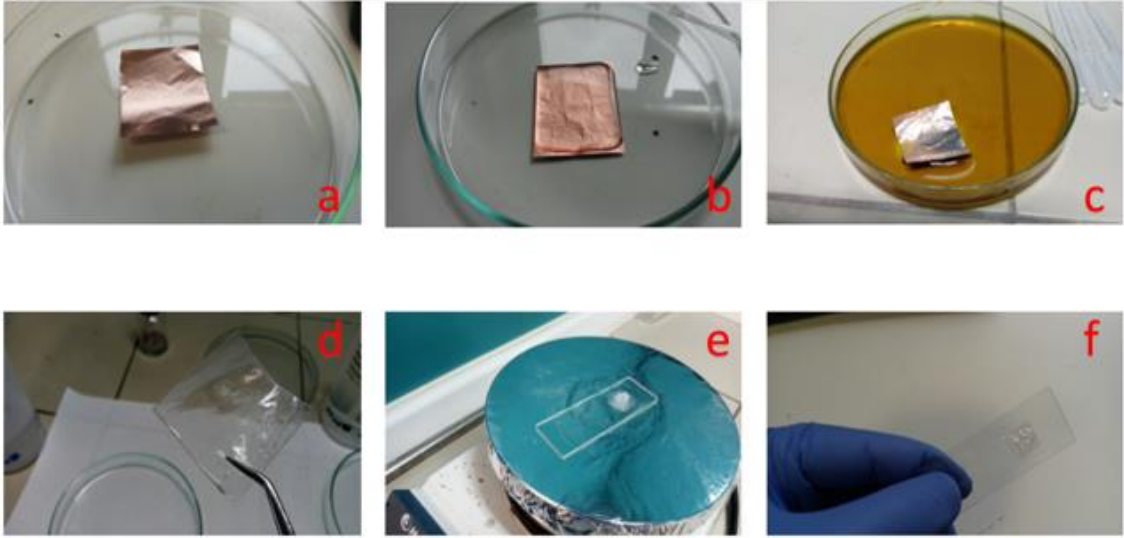


**Şekil 14.** Kuvars tüp içine yerleştirilmiş bakır folyo alttaşlar

### 2.3. Grafen Transferi

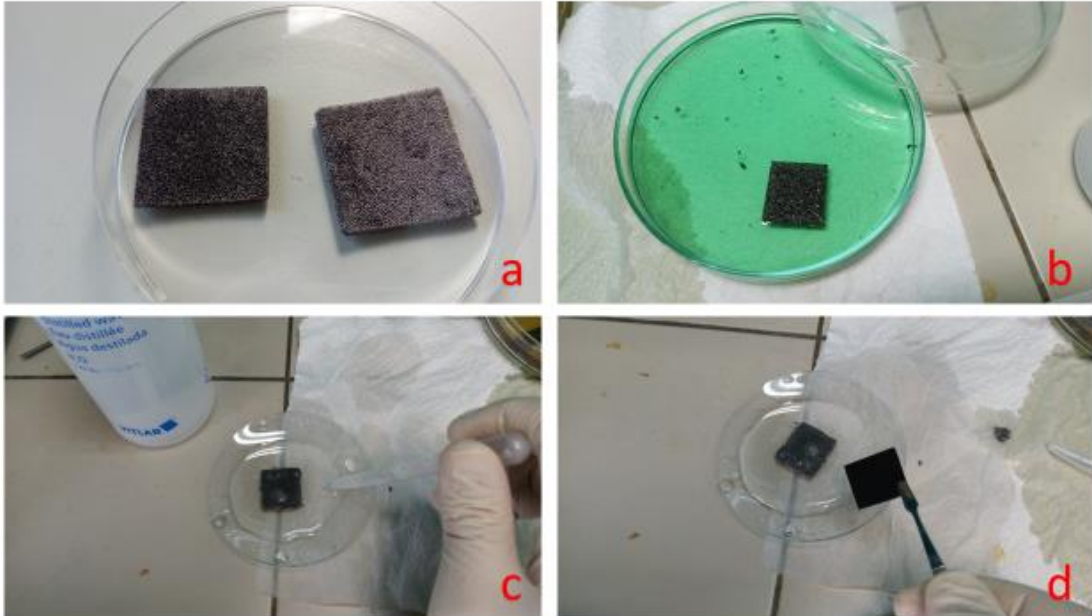
Birinci bölümde de bahsedildiği gibi CVD ile üretilen grafenin en büyük dezavantajı bir uygulamada kullanılmadan önce uygun bir alttaş transfer edilmesinin getirdiği zorluklardır. Bu transfer süreci Şekil 15'te gösterildiği gibi yapılmıştır.

Şekil 15a'da üzeri grafen kaplı bakır folyo görülmektedir. İlk olarak Şekil 15b'de görüldüğü gibi bu bakır folyo/grafen filmin üzeri PMMA kaplandı. PMMA kurduktan sonra bakır folyo/grafen/PMMA yapısı en alttaki bakır folyodan kurtulmak için %30'luk demir (III) klorür çözeltisine konuldu (Şekil 15c). Bakır folyo çözüldükten sonra Şekil 15d'de görülen grafen/PMMA tabakası kaldı. Bu tabaka aktarmak istediğimiz yeni alttaş olan cam üzerine konuldu ve ısıtılarak grafenin cam üzerine tutunması sağlandı (Şekil 15e). Son olarak (Şekil 15f) cam/grafen/PMMA yapısı en üsteki PMMA'dan kurtulmak için kloroform (veya aseton) içine konuldu ve cam alttaş üzerine grafen transfer edildi.



**Şekil 15.** Bakır folyo üzerinden grafen transfer süreci

Bakır folyo üzerinden yapılan transfere nazaran nikel köpük üzerinden yapılan grafen transferi çok daha kolaydır. Bu yöntem Şekil 16’da gösterildiği gibi yapılmıştır.



**Şekil 16.** Nikel köpük üzerinde grafen transfer süreci

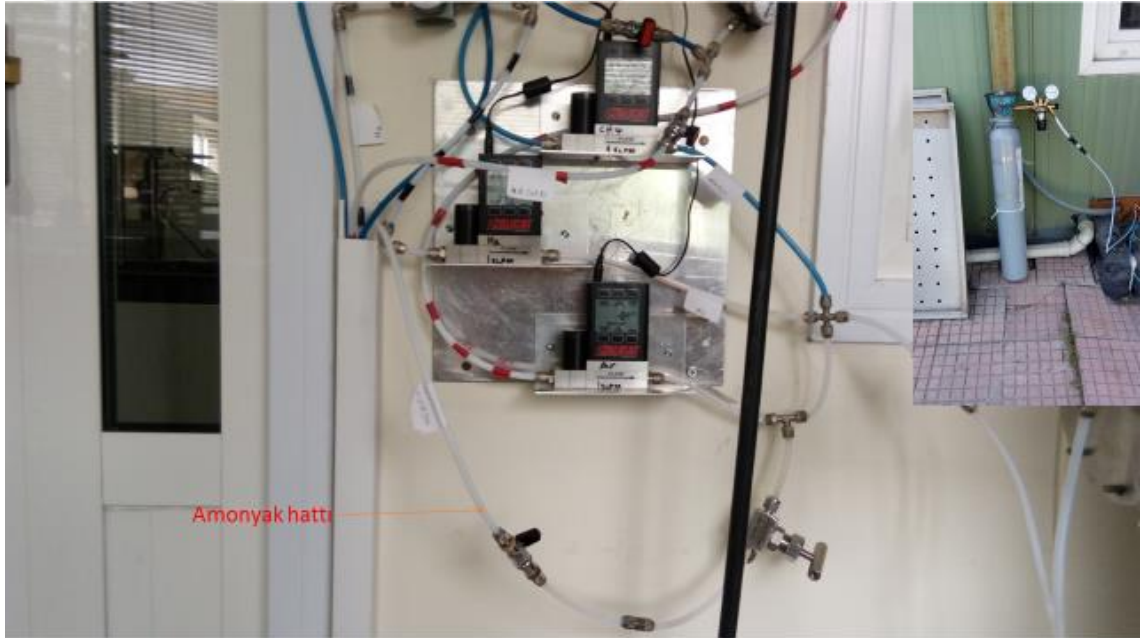
Şekil 16a’da üzeri grafen kaplı nikel köpük parçaları görülmektedir. İlk olarak nikel köpük/grafen parça nikel köpüğün çözülmesi için %30’luk nitrik asit çözeltisine atıldı (Şekil 16b). Nikel uzaklaştırıldıktan sonra geride kalan grafen saat camıyla bir miktar asitle beraber asitten alındı. Kalan asit damlalıklarla alındıktan sonra grafen üzerinde kalan asidin tamamen temizlenene kadar saf su eklenip damlalıklarla



alınmaya devam edildi (Şekil 16c). Grafen yeterince temizlendikten sonra grafenin aktarılacak istendiği alttaş (burada GDL) saf suyun üzerinde yüzen grafenin altına sokularak alındı (Şekil 16d).

#### 2.4. Azot Katkılı Grafen Üretim Yöntemi

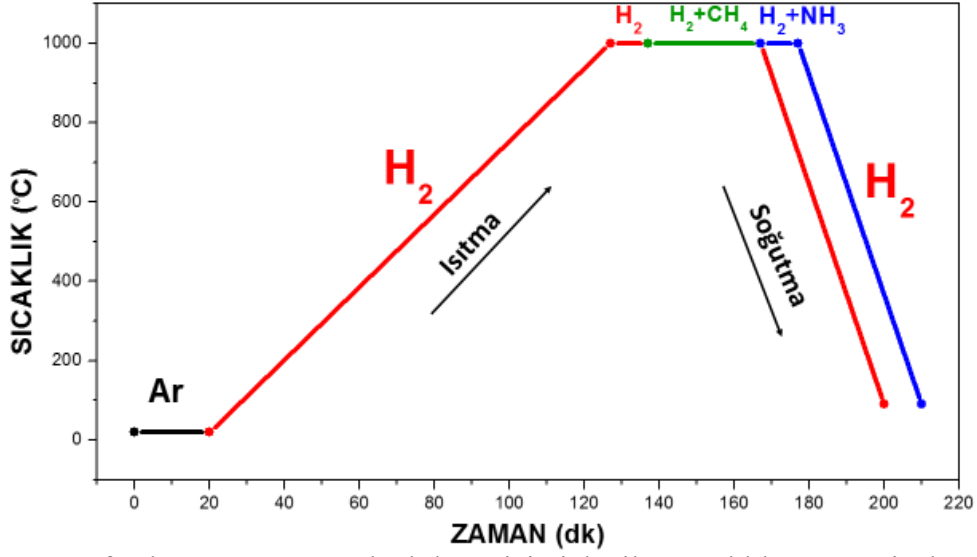
Bu çalışmada üretilen azot katkılu grafenler yukarıda anlatılan grafen üretim yöntemine benzer bir yöntemle üretildi. Azot katkılama için farklı yöntemler denendiyse de nihayetinde en sık kullanılan azot katkılayıcı olan  $\text{NH}_3$  gazı mevcut olan CVD sistemine eklendi (Şekil 17).



**Şekil 17.** Azot katkılama için mevcut CVD sistemine eklenen amonyak hattı

Amonyak gazı yüksek miktarda aşındırıcı bir gaz olduğu için elimizdeki mevcut akış kontrolcülerini (MFC) kullanılamadık. Bunun yerine amonyak debisini iğne vanalarla sabitlemeye çalıştık. Koos vd. (2014) yaptıkları çalışmada  $\text{NH}_3$  akış miktarının katkılama için çok fazla etkisi olmadığını gösterdiğinden gaz akışının olabildiğince düşük bir değerde sabitlenmesinin yeterli olacağına karar verildi.

Şekil 18 grafen büyütme (yeşil) ve azot katkılama (mavi) için genel olarak kullanılan sıcaklık-zaman çizelgesini göstermektedir.



Şekil 18. Grafen büyütme ve azot katkılama için izlenen sıcaklık zaman çizelgesi

## 2.5. Elektrokimyasal Ölçümler

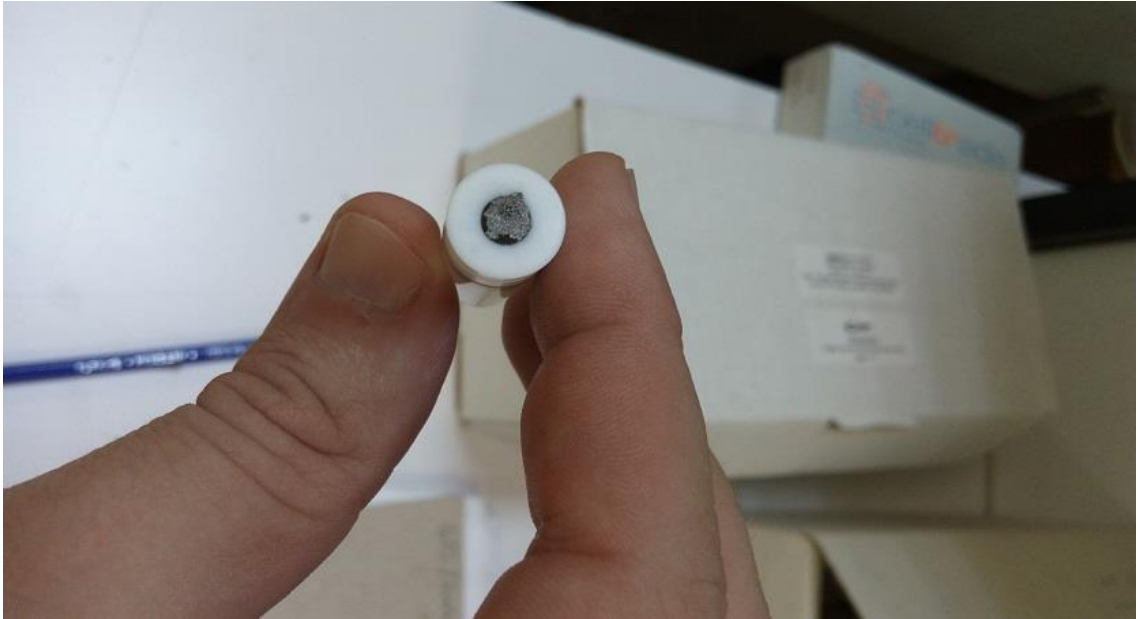
Bu tez çalışmasında üretilen grafenlerin elektrokimyasal ölçümleri GAMRY Reference 600 marka Potansiyostat/Galvanostat ile yapıldı (Şekil 19).

Bu cihaz, 60 pA - 600 mA arasında  $10^{-18}$ A hassasiyete inebilmektedir. Sahip olduğu geniş çalışma aralığı ile korozyon, fiziksel elektrokimya, boya/kaplama çalışmaları ve Li-İyon pillerin geliştirme çalışmaları için kullanılabilen, çok yüksek performansa sahip bir Potansiyostat/Galvanostat/ZRA sistemidir. Empedans çalışmalarında 1 MHz frekansta %2'den daha az bir hata payı ile ölçüm alabilir. Bu doğruluk 250 nanosaniyeden daha küçük olan "Rise Time" değeri ile sağlanmaktadır. Doğru akım çalışmalarında 300 kHz frekansta veya her 3.3 mikrosaniyede bir, veri almanıza olanak sağlar. Döngülü Voltametri de 4 mV adım aralığı ile 1200 Volt/saniye tarama hızına ulaşabilirsiniz (Adım aralığı 10mV olduğunda >3000 V/s).  $10^{12}$  Ohm gibi bir direnç değerinde empedans ölçümü alabilme kapasitesine sahiptir (Gamry, 2011).



**Şekil 19.** GAMRY Reference 600 elektrokimyasal ölçüm sistemi donanımı

Yapılan ölçümlerin tamamında 0,1 M  $\text{HClO}_4$  çözeltisi elektrolit olarak kullanıldı. Kullanılan üç elektrot sisteminde referans elektrot olarak SCE (Saturated calomel electrode), karşı elektrot olarak da bobin şeklinde kıvrılan platin tel kullanıldı. Son olarak örnekler cihazın kendi “glassy carbon” (camsı karbon) çalışma elektrotu üzerine konuldu. Bu elektrotun üzerine gözenekli grafen örnek konulmuş bir resmi Şekil 20’de gösterilmektedir.



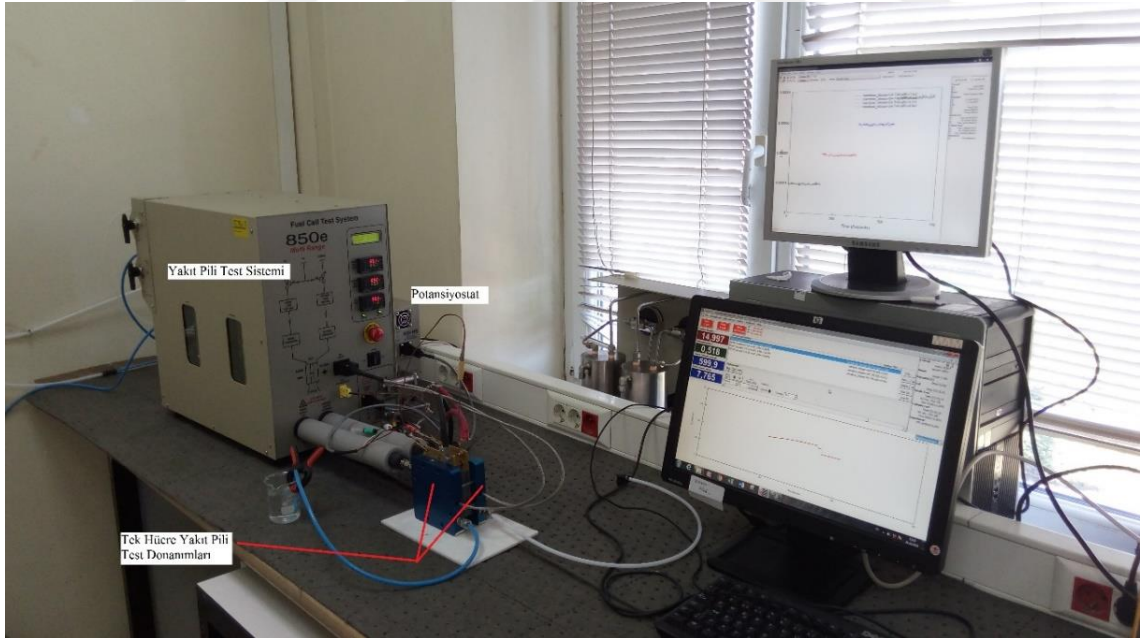
**Şekil 20.** GAMRY Reference 600 sisteminde kullanılan Camsı karbon elektrot

Ölçümler farklı rotasyon hızlarında (0, 400, 900, 1600 rpm) ve farklı tarama hızlarında (1, 5, 10, 25, 50, 100 mV/s) alındı ve bütün ölçümlerde sisteme oksijen gazı beslendi. Her ne kadar hidrojen ve azot gazlarıyla da ölçüm alındıysa da bu çalışmanın odak noktası oksijen indirgenme reaksiyonu olduğu için burada verilen örneklerin hepsi oksijen ortamında alındı.

Her ölçüme başlanmadan sistemin açık devre voltajının sabitlenmesi beklendi ve sonrasında ölçüm alındı. İlk ölçümlerde döngülü voltametri eğrilerinin istikrarlı hale gelmesi için ölçümler 10 döngü ve üzeri alınırken, geri kalan ölçümlerde (farklı rotasyon ve tarama hızlarında) 6 döngünün yeterli olduğu görüldü.

## 2.6. Yakıt Pili Çalışmaları

Bu tez çalışmasında yapılan yakıt pili testleri “Scribner-Associates 850e fuel cell test system” sisteminde yapıldı. TÜBİTAK MAM Enerji Enstitüsünde bulunan bu sistemin bir fotoğrafı Şekil 21’de verilmiştir.

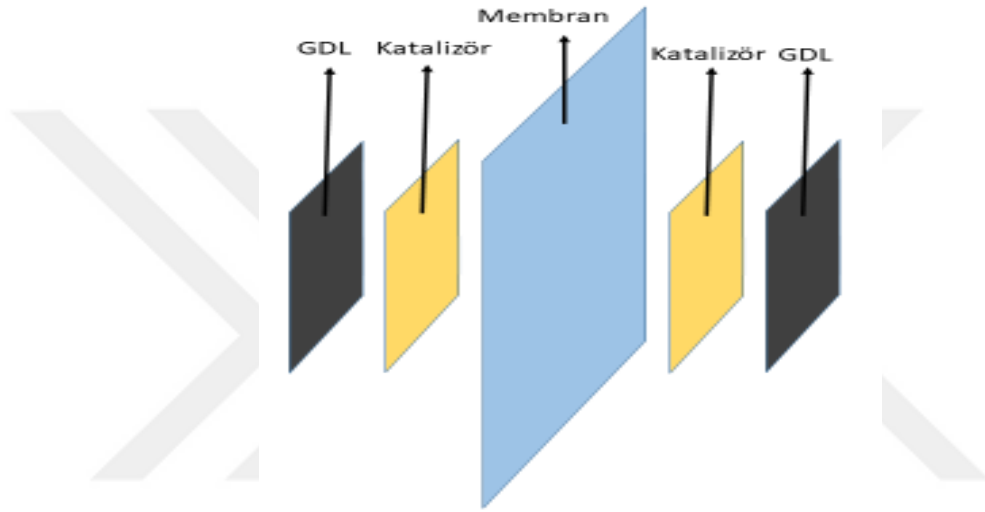


**Şekil 21.** TÜBİTAK MAM Enerji Enstitüsünde bulunan yakıt pili test sistemi

Bu sistemin içinde, gelen gazları nemlendirecek nemlendiriciler, yine bu gazları istenilen miktarda ısıtacak ısıtıcılar ve bağlanan yakıt pilinden akım çekmesi için birde yük vardır. Böylece sistem yakıt pili sanki bir motora bağlıymış gibi yakıt pilinden akım

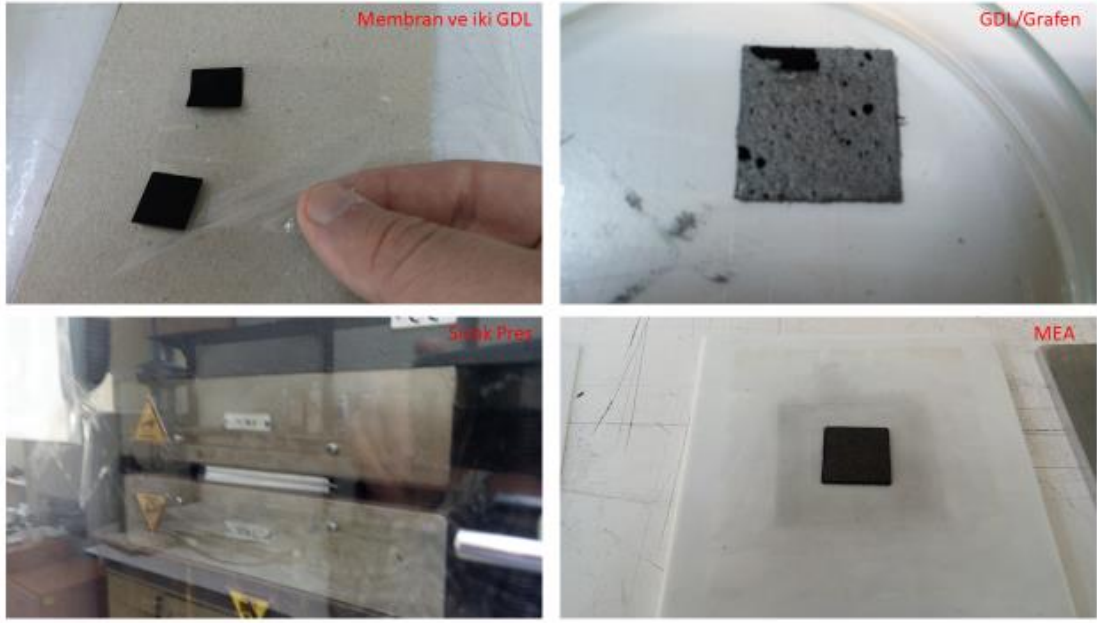
çekerek performansını ölçer. Aynı zamanda yanında bulunan potansiyostat ve uygun donanımı yardımıyla membran proton iletkenlik ölçümleri de yapabilmektedir.

Yakıt pili test sisteminde test edilecek katalizörlerin öncelikle MEA (Membrane Electrode Assembly) haline getirilmesi gereklidir. MEA 3 temel parçadan oluşur. Bunlar membran ve membranın iki tarafına konulan anot ve katot gaz difüzyon tabakaları yani GDL(Gas Diffusion Layer)'lerdir. GDL ve membran arasına hem anot hemde katot tarafına katalizörler yerleştirilir (Şekil 22).



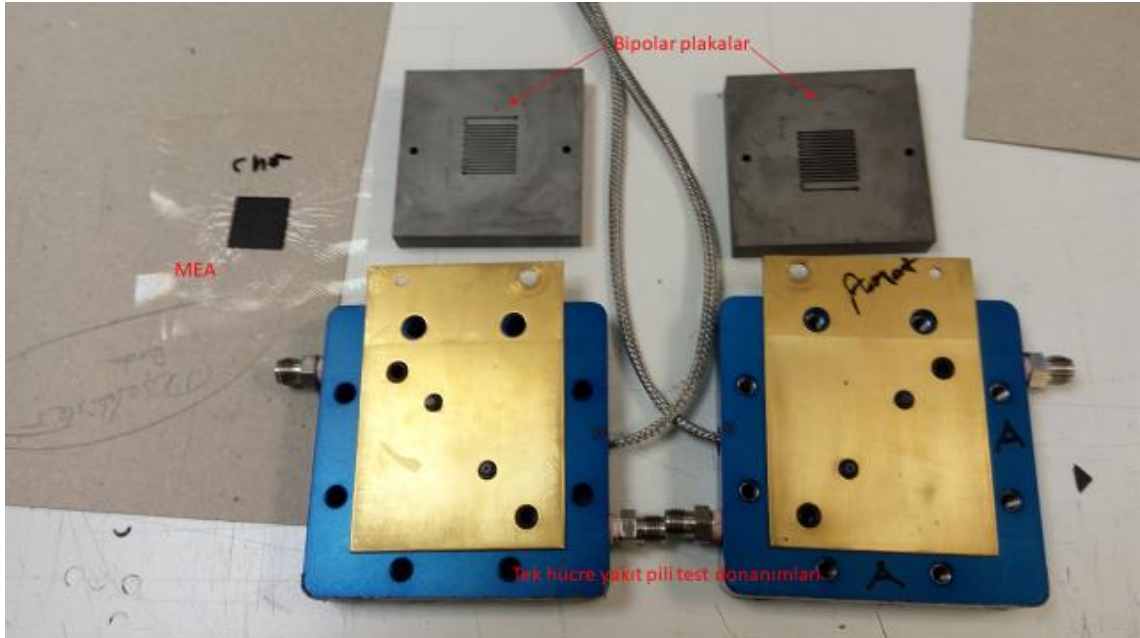
**Şekil 22.** MEA'nın yapısı

Bu çalışmada MEA'lar şu şekilde hazırlandı. İlk önce iki GDL (bu çalışmada genellikle 29BC GDL'ler kullanıldı) boyutları 2,24×2,24 cm olacak şekilde kesildi. Anot tarafına gelecek GDL üzerine kıyaslama yapabilmek için ticari platin katalizör uygulandı. Katot tarafına gelecek GDL üzerine de katalizör yerine kullanılacak grafen alındı. Araya gelecek membran (bu çalışmada genellikle Nafion XL membran kullanıldı) 10×10 cm olarak kesildi. GDL, membran, GDL üçlüsü altına ve üstüne konan teflon plakalar yardımıyla sıcak prese konularak preslendi (Şekil 23).



Şekil 23. MEA hazırlama süreci

Bu MEA daha sonra iki tarafına konan uygun contalarla bipolar plakalar arasına yerleştirildi ve bipolar plakalar tek hücre yakıt pili donanımına yerleştirildi (Şekil 24). Son olarak bu donanım test edilmek üzere Şekil 21’de görülen yakıt pili test sistemine bağlandı.



Şekil 24. MEA, Bipolar plakalar ve tek hücre yakıt pili test donanımları

### 3. BULGULAR

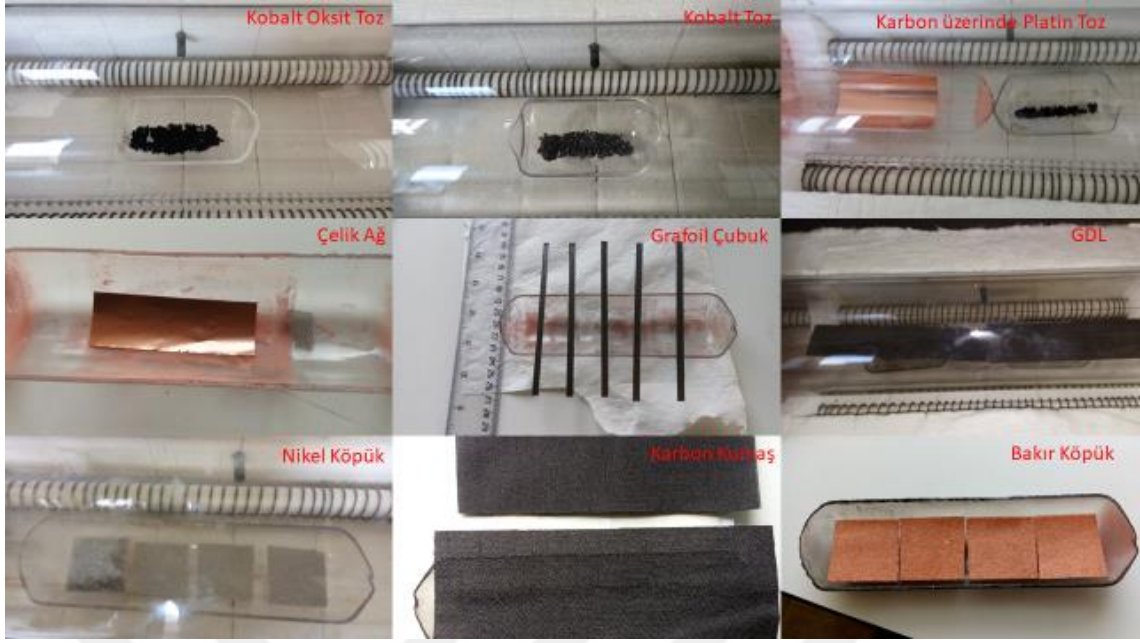
Bu çalışmada PEM yakıt pilinde elektrokatalizör olarak kullanılmak üzere azot katkılı CVD grafen üretimi çalışıldı. Bunun için ilk önce önceki bölüm bahsedilen CVD sistemi kuruldu. Sonrasında üzerinde grafen büyütülmesi ve hedef uygulamaya transfer etmesi kolay alttaş araştırıldı. Önceden yapılan CVD grafen üretimi çalışmaları gözden geçirilerek uygun bir üretim formülasyonu (sıcaklık, süre, gaz akış debisi) geliştirildi. Üretilen grafen değişik yöntemlerle azot katkılanmaya çalışıldı. Üretilen grafen ve azot katkılı grafen RAMAN, XPS, SEM teknikleriyle karakterize edildi ve son olarak elektrokatalitik özellikleri RDE tekniğiyle ve doğrudan tek hücre yakıt pili testinde test edildi. Bu bölümde bu çalışmalara ve elde edilen bulgulara yer verilecektir.

#### 3.1. Üretim Çalışmaları

Yukarıda da bahsedildiği gibi CVD grafen üretimi için ilk önce değişik alttaşlar denendi. İlk olarak en mantıklı seçim olan bakır üzerinde büyütme yapılmaya başlandı. Fakat daha önce bahsedildiği gibi bakır üzerinde büyütülen grafenin aktarımı ve kontrolü oldukça zordur. Bunun için bir yandan bakır üzerindeki grafeni aktarma çalışmalarına devam edilirken diğer yandan, üzerindeki grafene müdahale etmenin daha kolay olacağı veya transfere ihtiyaç duymadan doğrudan kullanılabilir alternatif alttaşlar arandı (Şekil 25).

Bunun için ilk önce aktarmaya gerek duymadan PEM yakıt pilinde doğrudan mürekkep haline getirilip kullanılabilirliği düşüncesiyle toz alttaşlar denendi. Toz alttaşlar CVD fırının çalışma sıcaklığında kısmen eriyip birbirine yapıştı. Erime noktası daha yüksek olan platin gibi toz alttaşlar denendiyse de sonuç değişmedi.

PEM yakıt pilinin bipolar plakalar dışındaki ana elmanı olan MEA ortasında membran ve iki tarafında gaz difüzyon tabakaları olmak üzere üç parçadan oluşur. Katalizör membranla gaz difüzyon tabakası arasına konur. Dolayısıyla katalizör yerine üretilen grafenin bu araya aktarılması veya doğrudan bu elemanlardan birinin üzerinde büyütülmesi gerekir.



**Şekil 25.** Denenen alttaşlar

Bu fikirle grafit çubuk, normal gaz difüzyon tabakası ve gaz difüzyon tabakası olarak kullanılan karbon kumaş gibi karbon malzemeler alttaş olarak denendi. Yakıt pili üzerinde gözenekli (gözenekli) bir yapı elde etme amacıyla ağ (mesh) şeklindeki demir ve çelik ağ alttaşlar da denendiyse de hem ağ deliklerinin çok büyük olması hem de aktarmasının çok mümkün olmamasından dolayı vazgeçildi.

Son olarak üç boyutlu ve gözenekli grafen elde etmek için köpük malzemelerin uygun olacağı düşüncesi ile nikel köpük alttaş olarak kullanıldı. Nikel köpük üzerinde büyütülen grafen nikel köpüğün her yüzeyinde büyüdüğü için nikel köpük asitte aşındırıldığında (çözüldüğünde) geride 3-boyutlu, elle tutulur gözle görünür bir malzeme kaldı. Bu malzemenin müdahale edilmesi, istenilen uygulamaya transferi çok daha kolay olduğu ve uygulamanın isterlerini karşıladığı için çalışmaların büyük bir kısmı nikel köpük alttaş üzerinde büyütülen grafende yapıldı. Bu çalışmada kullanılan nikel köpük alttaşların kalınlıkları 1,6 mm, yoğunlukları  $380 \text{ g/m}^3$  ve hücre boyutları  $580 \text{ } \mu\text{m}$  dir. Aynı düşünceyle daha sonra edinilen bakır köpük malzeme de alttaş olarak denendiyse de nikel köpük ile elde edilen grafen bakır köpük ile elde edilemedi.

Grafen üretimi sırasında her zaman argon, metan ve hidrojen gazları kullanıldı. Argon gazı yalnızca fırın ısıtmaya başlamadan önce temizleme maksadıyla, 500 sccm miktarında sistemden geçirildi. Hidrojen hem ısıtma hem büyütme hem de soğutma süreçlerinin tamamında açık tutuldu. Metan gazı ise sadece büyütme sırasında



kullanıldı. Kuvars tüpümüz 9 cm çaplı olduğu için hacmi oldukça büyüktür. Bundan dolayı büyütme sırasında kullanılan gaz akış miktarları makalelerde yazan 5-8 sccm gibi değerlerden biraz yüksek tutuldu. İlk denemeler 10-20 ve 40 sccm metan ve 20-40 ve 80 sccm hidrojen le yapıldıysa da sonraki büyütmelemlerde kıyaslama yapabilmeyi kolaylaştırmak için akış değerleri sabit tutuldu. Sadece sıcaklık ve zaman değerleriyle oynandı. Hemen hemen bütün büyütmelemlerde 40 sccm metan ve 80 sccm hidrojen kullanıldı. Katkılı grafen üretiminde ise büyütme sırasında metan ve hidrojenle veya büyütme sonrasında sadece hidrojenle birlikte, daha önce bahsedildiği gibi debisi iğne vanayla sabitlenen amonyak sisteme verildi. Son olarak sistem 80 sccm hidrojen gazı akışı altında soğutuldu. Sistem atmosfere açılmadan önce sistemin minimum 80 °C'nin altına düşmesi beklendi.

Büyütme sıcaklığı farklı denemelerde değiştirilse de büyütmelemlerin büyük bir çoğunluğu 1000 °C'de yapıldı. Bunun dışında 900 ve 1035 °C'de kullanıldı.

Bu çalışma boyunca 100'ün üzerinde büyütme ve katkılama denemesi yapıldı. Bunların büyük çoğunluğu üretim ve katkılama süreçlerini belirleme için yapıldı. Bu tez çalışmasının amacına yönelik üretilen, başarılı şekilde analiz edilen ve aşağıdaki sonuçların alındığı örnekleri şu şekilde sıralayabilir:

**Tablo 2:** Bu çalışmada kullanılan örnekler

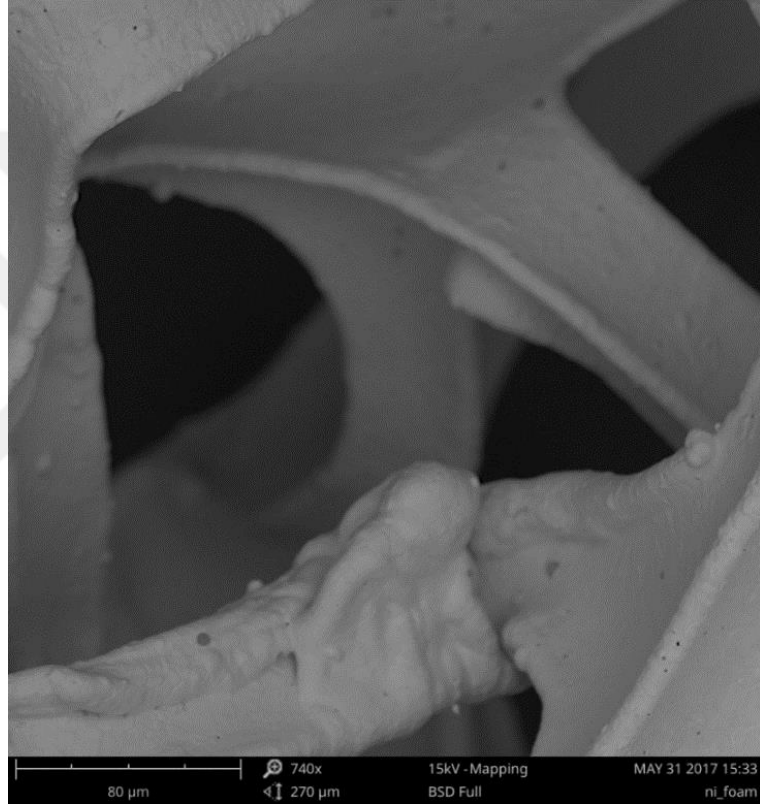
---

NGD101	: 1000°C'de nikel köpük üzerinde 10 dakika büyütülmüş grafen üzerine, 1000°C'de 1 dakika amonyak gönderildi.
NGD103	: 1000°C'de nikel köpük üzerinde 10 dakika büyütülmüş grafen üzerine, 1000°C'de 3 dakika amonyak gönderildi.
NGD105	: 1000°C'de nikel köpük üzerinde 10 dakika büyütülmüş grafen üzerine, 1000°C'de 5 dakika amonyak gönderildi.
NGD1013	: 1000°C'de nikel köpük üzerinde 10 dakika büyütülmüş grafen üzerine, 900°C'de 1 dakika amonyak gönderildi.
NGD1033	: 1000°C'de nikel köpük üzerinde 10 dakika büyütülmüş grafen üzerine, 900°C'de 3 dakika amonyak gönderildi.
NGD1073	: 1000°C'de nikel köpük üzerinde 10 dakika büyütülmüş grafen üzerine, 900°C'de 7 dakika amonyak gönderildi.

---

### 3.2. Hazırlanan Örneklerin Karakterizasyon

Şekil 26'den 32'ye kadar olan resimler üretilen grafenin SEM görüntüleridir. Şekil 26 ve Şekil 27 sırasıyla kaplı olmayan ve grafen kaplı nikel köpük kıyaslamasını göstermek için yaklaşık 100 mikrometre ölçekte alındı. Grafen kaplı nikel köpük üzerinde farklı kontrasttaki lekeler görülmekteyken, kaplı olmayan nikel köpük üzeri temiz olarak görülmektedir.

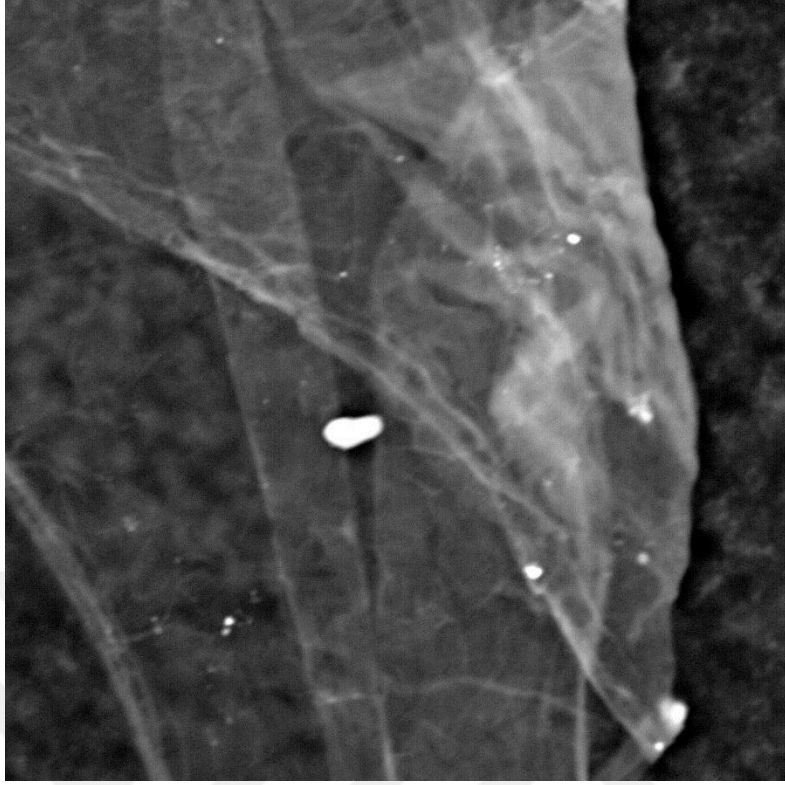


**Şekil 26.** Boş (üzerinde grafen olmayan) haldeki nikel köpük SEM görüntüsü

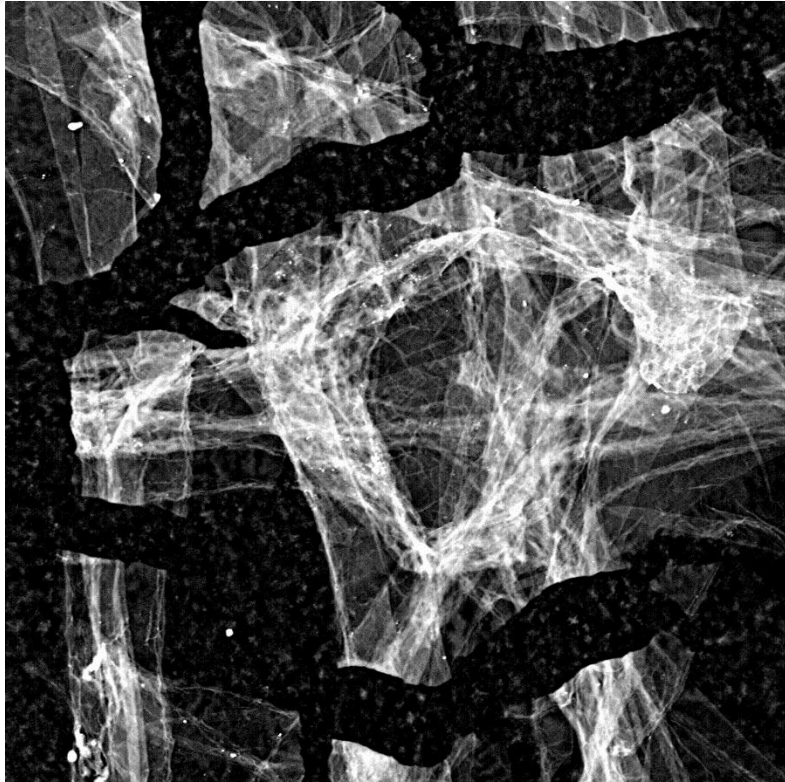


**Şekil 27.** Üzerinde 30 dk grafen büyütülmüş nikel köpük SEM görüntüsü

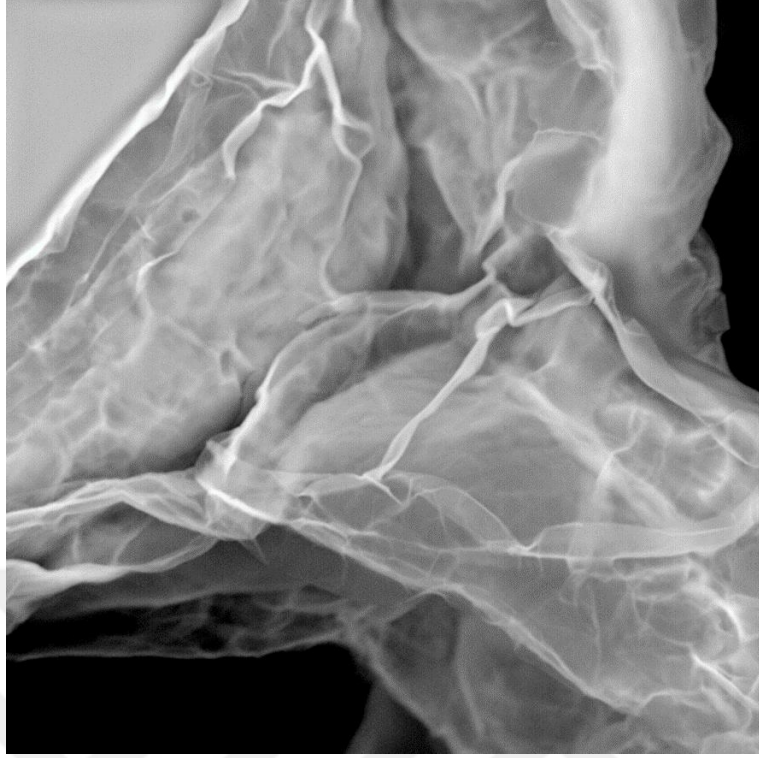
Şekil 28, Şekil 29 ve Şekil 30 sırasıyla tek tabaka, birkaç tabaka ve çoklu tabaka grafenleri göstermek için 10 mikrometre ölçekte alındı. Şekil 28 bir dakika büyütülen örnekten alınmış olup kendi üzerine katlanmış bir örtü gibi gözükten tek tabaka grafen örtüsü görülmekte. Şekil 29 yine aynı örneğin farklı yerinden alınan bir görüntüdür. Burada ise grafen örtülerinin üst üste gelerek birkaç katmanlı grafen yapısı oluşturduğu görülebilmektedir. Şekil 30 ise 1 saat büyütmeyle elde edilen örneğin SEM görüntüsüdür. Şekilde çok sayıda örtünün üst üste gelerek katı bir grafen katmanı oluşturduğu görülebilmekte.



**Şekil 28.** Nikel köpük üzerinde 1 dakika büyütülen grafenden alınan tek tabaka grafen SEM görüntüsü

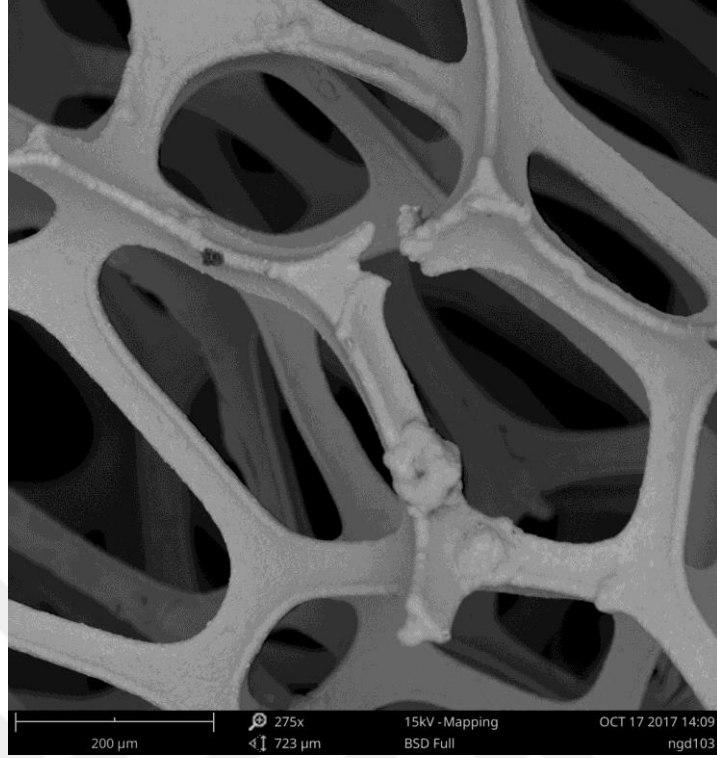


**Şekil 29.** Nikel köpük üzerinde 1 dakika büyütülen grafenden alınan bir kaç tabakalı grafen SEM görüntüsü

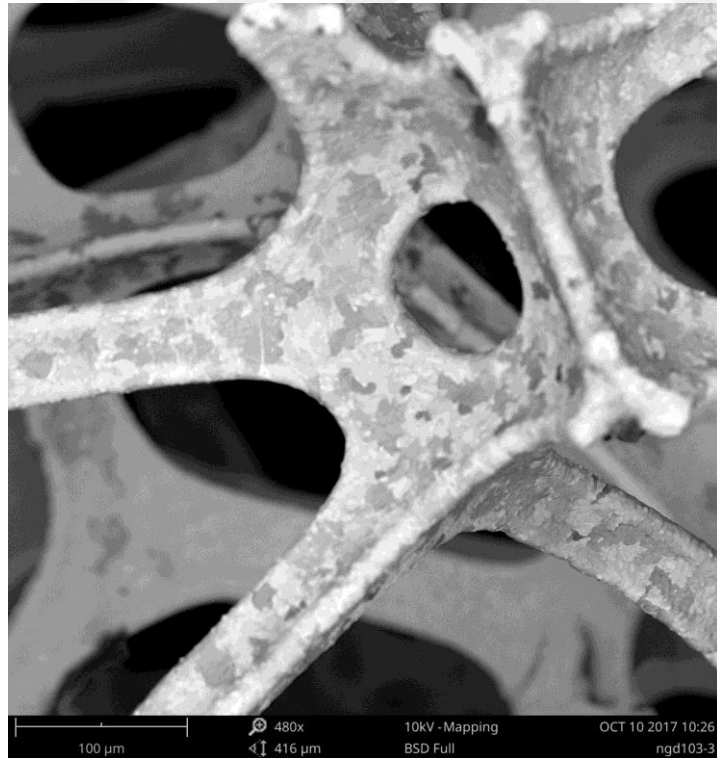


**Şekil 30.** Nikel köpük üzerinde 1 saat büyütülen grafenden alınan çok tabakalı grafen SEM görüntüsü

Şekil 31 ve 32 sırasıyla 1000 °C’de ve 900 °C’de 3’er dakika azot katkılanan grafen örnekler 200 ve 100 mikrometre ölçekte görülmekte. Şekillerde görüldüğü gibi, her ne kadar iki örnekte de grafen 10 dakikalık olsa da 1000 °C’de 3 dakika katkılanan örnek üzerindeki grafen tabakası görülemezken ve 900 °C’de aynı sürede katkılanan örnek üzerindeki grafen tabakaları farklı kontrasttaki lekeler şeklinde gözükmemektedir.

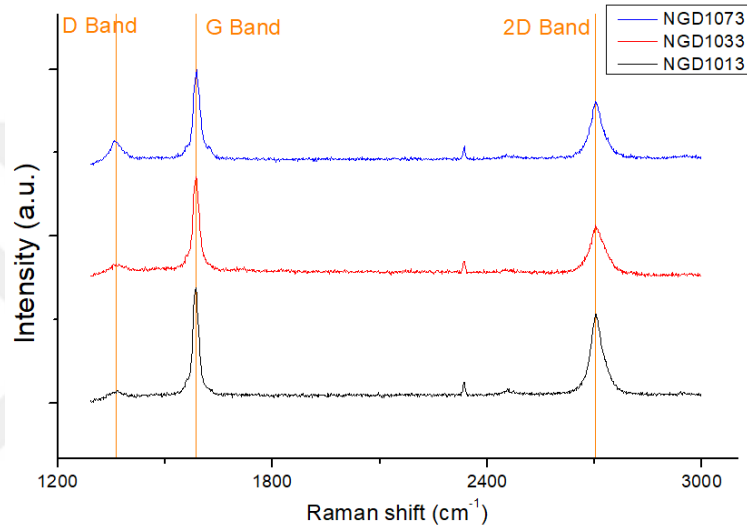


**Şekil 31.** 1000 °C’de nikel köpük üzerinde 10 dakika büyütülüp yine 1000 °C’de 3 dakika azot katkılanan örnek (NGD103)

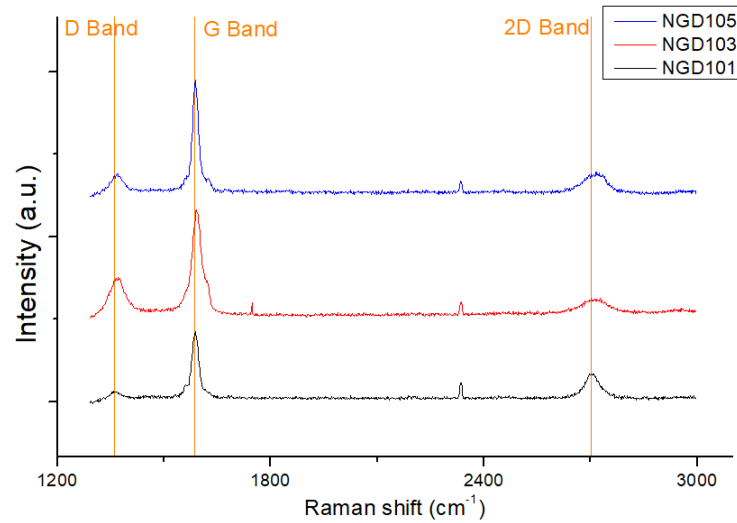


**Şekil 32.** 1000 °C’de nikel köpük üzerinde 10 dakika büyütülüp 900 °C’de 3 dakika azot katkılanan örnek (NGD1033)

Şekil 33 ve Şekil 34 sırasıyla 1000 °C’de büyütülüp 900 °C’de katkılanan ve 1000 °C’de büyütülüp yine 1000 °C’de katkılanan iki seri örneklerin Raman Spektroskopilerini göstermekte. Seriler kendi aralarında ufak farklılıklar gösterirken iki seri arasındaki spektrum farklı oldukça belirgindir. İki seri spektrumda da G bandı 2D bandından oldukça yüksektir ve iki seri spektrumda da düzensizliği ve kristal kusurlarını gösteren D bandı mevcuttur. 900 °C’de katkılanan seride 2D bandı 1000 °C’de katkılanan seriye nazaran oldukça yüksek gözükmemekte.

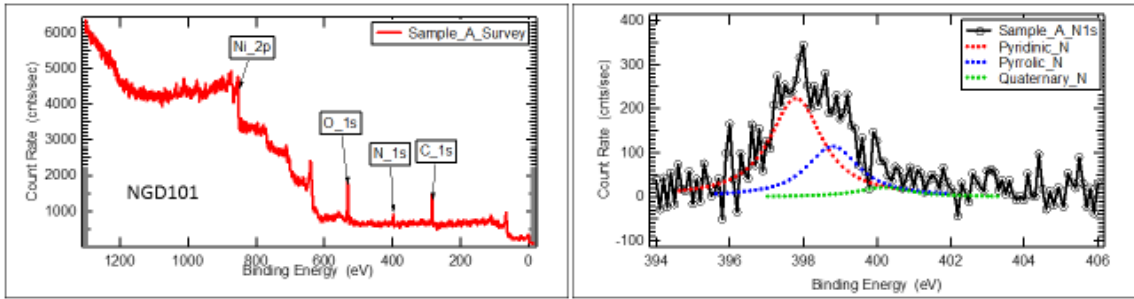


**Şekil 33.** Nikel köpük üzerinde 1000 °C’de büyütülüp 900 °C’de katkılanan grafenlerin Raman sonuçları

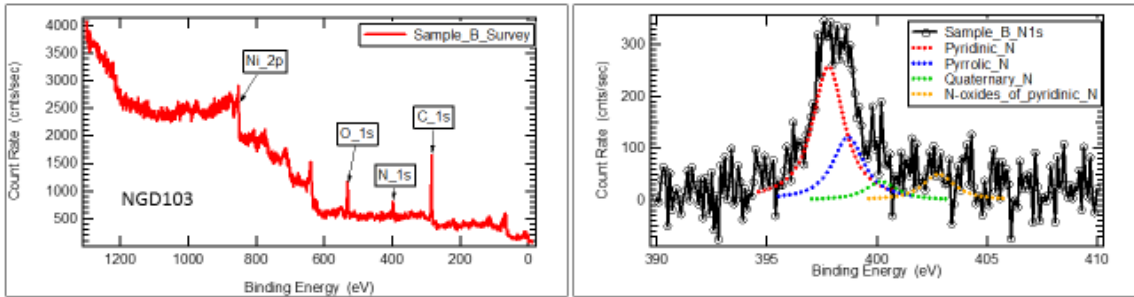


**Şekil 34.** Nikel köpük üzerinde 1000 °C’de büyütülüp 1000 °C’de katkılanan grafenlerin Raman sonuçları

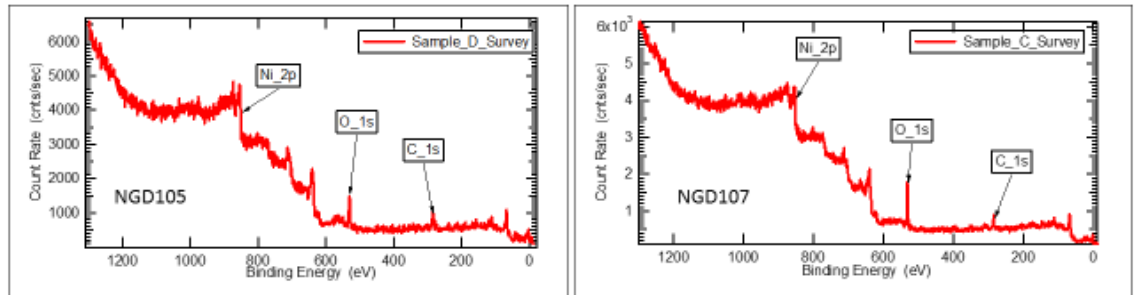
Şekil 35, 36 ve 37 1000 °C’de katkılanan örneklerin Gebze Teknik Üniversitesi, Fizik Bölümü laboratuvarlarında alınan XPS spektrumlarını göstermektedir. Burada 1000 °C’de katkılanan 1 ve 3 dakikalık örneklerde (NHD101 ve NGD103) azot (N) piki görülürken (Şekil 35 ve Şekil36) 5 ve 7 dakikalık örneklerde (NGD105 ve NGD107) azot piki gözükmemektedir (Şekil 37). Ayrıca her örnekte oldukça yüksek bir şiddette oksijen piki de gözükmemektedir. Şekil 35 ve 36’da aynı zamanda azot piklerinin analizleri de gözükmemektedir. Bu analizlerde azot katkılı olduğu gözükken 1 dakika ve 3 dakikalık örneklerdeki azotların grafene Piridinik (398,2 eV), Pirolik (400,1 eV) ve Grafitik (401,1 eV) (Quaternary) olarak tutunma oranları görülmektedir. Şekil 35’te de şekil 36’da da piridinik azot pikleri diğerlerine nazaran oldukça yüksek olduğu görülmektedir.



Şekil 35. 1000 °C’de 1 dakika katkılanan örneğin XPS sonucu ve N1s azot piki analizi



Şekil 36. 1000 °C’de 3 dakika katkılanan örneğin XPS sonucu ve N1s azot piki analizi

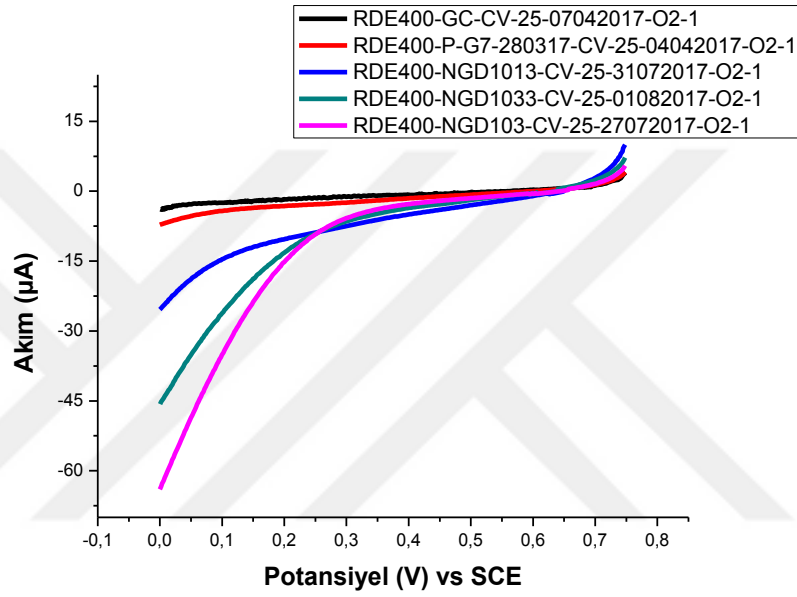


Şekil 37. 1000 °C’de 5 ve 7 dakika katkılanan örneklerin XPS sonuçları



### 3.3. RDE ve Yakıt Pili Testleri

Şekil 38 den 43'e kadar olan şekiller RDE yöntemiyle alınan oksijen indirgenme reaksiyonu sonuçlarını göstermektedir. Şekil 38, 900 °C'de 1 ve 3 dakika katkılanan örneklerle 1000 °C'de 3 dakika katkılanan örneğin RDE sonuçlarını göstermektedir. Bunların yanı sıra aynı şekilde kullanılan camısı karbon elektrodun boş ölçümü ve katkılanmamış gözenekli grafen de kıyaslama yapabilmek için eklendi.



**Şekil 38.** Boş camısı karbon elektrot, gözenekli grafen ve azot katkılı grafenlerin RDE ile alınan ORR karakteristikleri karşılaştırması

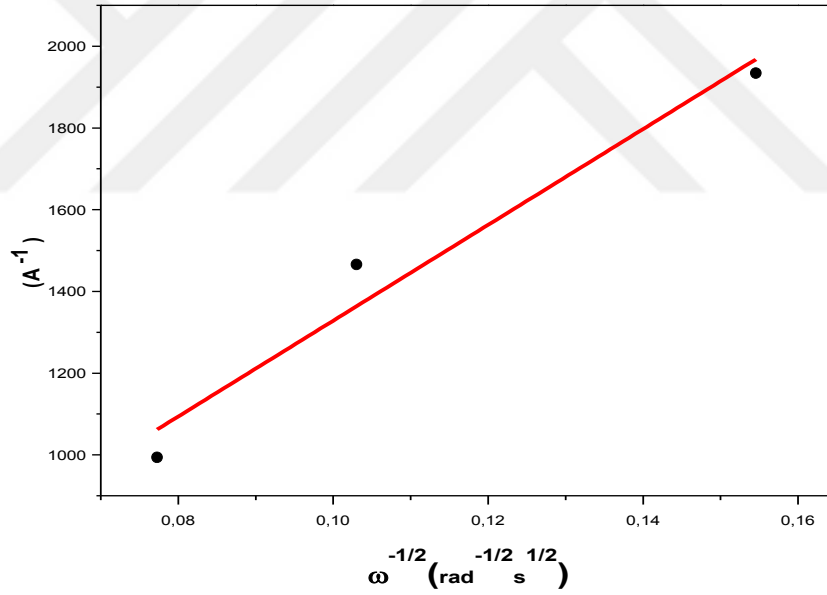
Şekil 40, 41 ve 42 azot katkılı grafen ve ticari olarak kullanılan platin katalizör üzerinde yapılan “Levich çalışmaları” göstermektedir. Levich çalışması örneklerin elektrokimyasal aktivitelerini ölçmek için uygulandı. Bu çalışmada aynı örnekten alınan farklı rotasyon hızlarındaki sonuçlardan belli bir voltaj değerindeki akım değerleri alınarak bir akım rotasyon eğrisi çizilir ve “Koutechy-Levich” eşitliğinde yerine konur. Bu eşitlik aşağıdaki gibidir:

$$\frac{1}{i} = \frac{1}{i_k} + \frac{1}{Bw^{1/2}} \quad (1)$$

Burada  $i$  ölçülen akım yoğunluğu,  $i_k$  kinetik akım yoğunluğu,  $w$  açısal hız ( $2\pi f$ ) ve

$$B = 0.62nFC_{O_2}D_{O_2}^{2/3}\nu^{-1/6} \quad (2)$$

şeklinde tanımlanmıştır (Gamry, 2011).  $B$  ifadesi içindeki  $F$  Faraday sabiti (96485 C/mol),  $C_{O_2}$  solüsyonda çözülen oksijen konsantrasyonu ( $1,2 \times 10^{-6}$  mol/cm<sup>3</sup>),  $D_{O_2}$  solüsyonda çözülen oksijenin difüzyon katsayısı ( $1,93 \times 10^{-5}$  cm<sup>2</sup>/s),  $\nu$  solüsyonun kinematik viskozitesi (0,01 cm<sup>2</sup>/s),  $n$  değeri indirgenen her oksijen için aktarılan elektron sayısını ifade eder ve bulmak istediğimiz değer de budur (Mamtani, vd., 2016). Bu değer her oksijen molekülü en fazla 4 elektron alabileceğinden maksimum 4 olabilir. Formülde görüldüğü gibi akım değerleri ( $i$ ) rotasyon hızı ( $1/\omega^{1/2}$ ) ye karşı çizildiğinde eğim  $1/B$  değerini verecektir. Şekil 39 ticari olarak kullanılan platin katalizör için bu şekilde çizilen akım-rotasyon eğrisini göstermektedir.

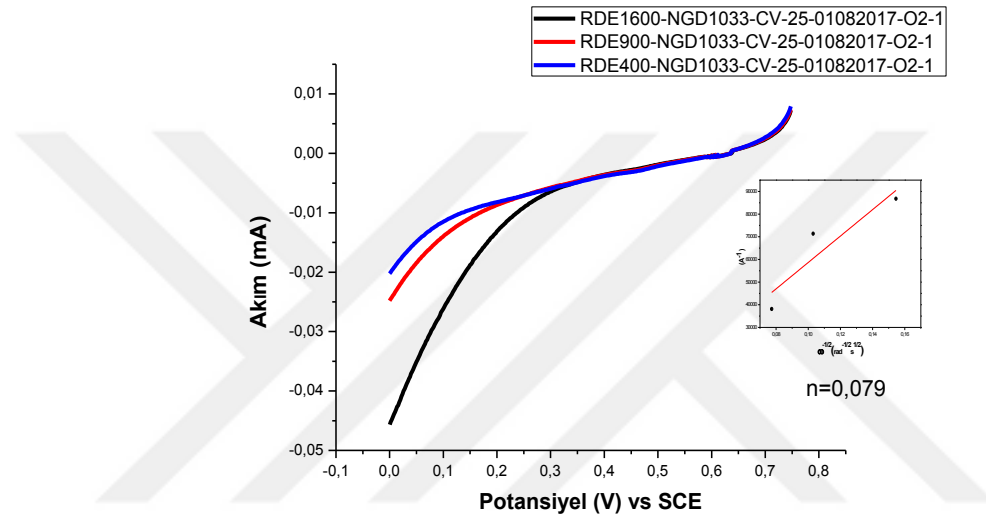


**Şekil 39.** Ticari olarak kullanılan platin katalizör için çizilen Koutecky-Levich eğrisi

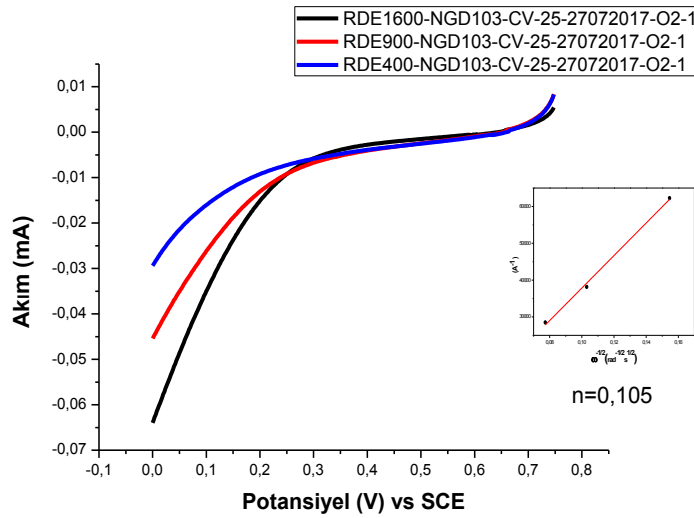
Şekildeki eğrinin eğimi 11723'tür. Bu değer  $1/B$  değerine eşittir. Böylece  $B$  değeri  $8,53 \times 10^{-5}$  eder. 2 numaralı denklemden  $n$  değeri çekilirse:

$$n = \frac{B}{0.62FC_{O_2}D_{O_2}^{2/3}\nu^{-1/6}} \quad (3)$$

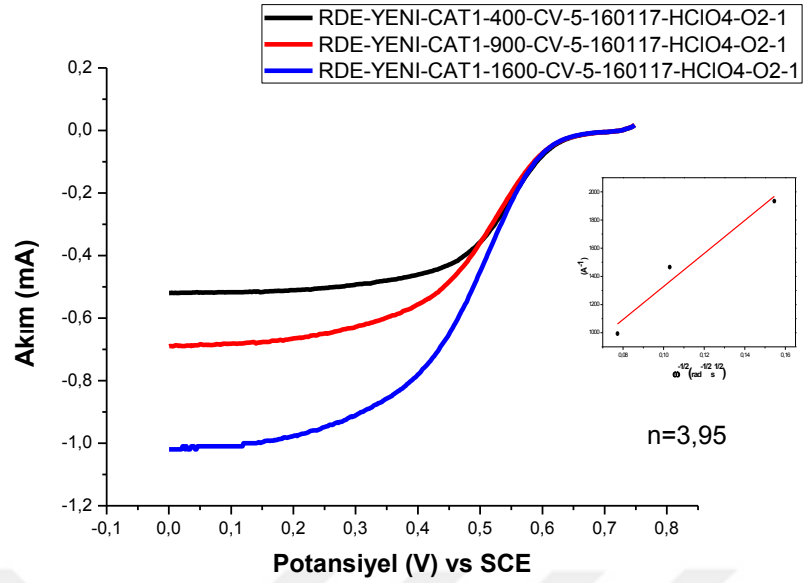
3 numaralı denklemde değerler yerine yazıldığında  $n$  değeri 0,775 bulunur. Son olarak eğride akım değeriyle çizilen  $y$  eksenini ifade eden akım yoğunluğuna çevirmek için bulunan sonuç elektrotun yüzey alanı olan  $0,196 \text{ cm}^2$  ye bölüldüğünde  $n$  değeri 3,95 olarak bulunur. Bu değer ideal değer olan 4 değerine oldukça yakındır. Şekil 42 bu sonucun alındığı grafiği göstermektedir. Şekil 40 ve 41 ise katkılı grafenler üzerinde uygulanan aynı çalışmayı gösteriyor. 900 ve 1000 °C’de katkılanan grafenlerden alınan  $n$  değerleri Şekil 38’deki ORR karakteristikleriyle de uyum göstermemiştir.



**Şekil 40.** 900 °C’de 3 dakika katkılanan (NGD1033) azot katkılı grafenin farklı dönme hızlarında RDE ile alınan ORR karakteristikleri

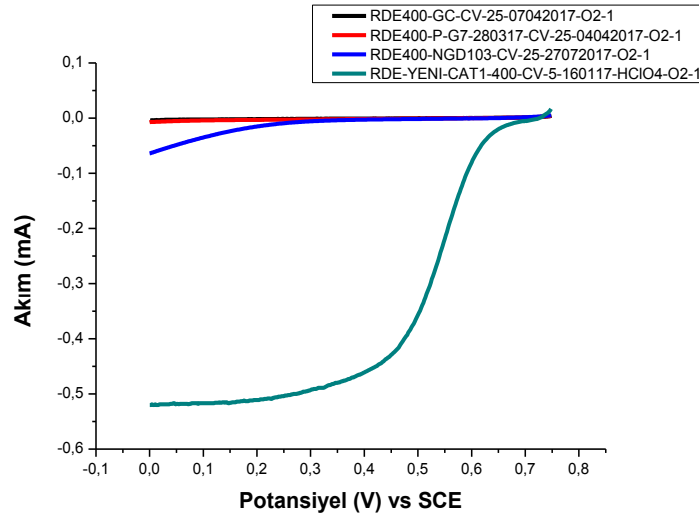


**Şekil 41.** 1000 °C’de 3 dakika katkılanan (NGD103) azot katkılı grafenin farklı dönme hızlarında RDE ile alınan ORR karakteristikleri



**Şekil 42.** Ticari olarak kullanılan platin katalizörün farklı rotasyon hızlarında RDE ile alınan ORR karakteristikleri

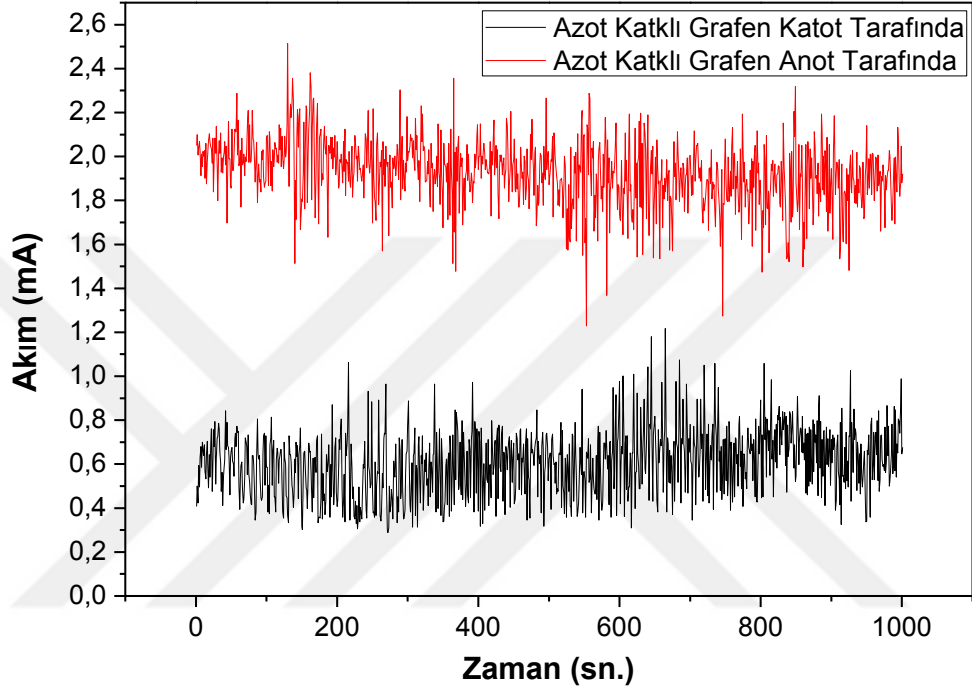
Özet olarak, bu çalışmada kullanılan, boş camısı karbon elektrot, gözenekli grafen, azot katkılı grafen ve ticari olarak kullanılan platin katalizör RDE ile alınan ORR karakteristikleri Şekil 43’de bir arada gösterilmiştir. Ölçümlerin hepsi kıyaslama yapabilmek açısından 400 RPM hızında alındı.



**Şekil 43.** Boş camısı karbon elektrot, gözenekli grafen, azot katkılı grafen ve ticari olarak kullanılan Pt katalizör RDE ile alınan ORR karakteristikleri karşılaştırması

Son olarak yapılan çalışmada üretilen azot katkılı grafen katalizör olarak kullanılmak üzere gaz difüzyon tabakası üzerine aktarılıp doğrudan tek hücre yakıt pili

test sisteminde test edildi. Alınan akım bir polarizasyon eğrisi (farklı voltajlar için alınan akımlar eğrisi) çizebilecek kadar yüksek olmadığı için Şekil 44'de 5 cm<sup>2</sup> yüzey alanından 0,5 Volt potansiyelde alınan akımları göstermekte. Şekilde görüldüğü gibi azot katkılı grafen katot tarafındayken yaklaşık 0,6 mA anot tarafında ise yaklaşık 2 mA akım verebildi.



Şekil 44. Azot katkılı grafenin tek hücre yakıt pili testinde, 0,5 V gerilimde, anot ve katot tarafında verdiği akım

#### 4. TARTIŞMA ve SONUÇLAR

Şekil 26'dan 32'ye kadar olan resimlerde üretilen grafenlerin, katkılı grafenlerin ve boş nikel köpüğün SEM görüntüleri verilmiştir. Şekil 26 ve 27 boş nikel köpük ve üzerinde grafen büyütme yapıldığında aldığı şekli göstermekte. Şekil 28 ve 29'daki SEM görüntüleri 1 dakikalık büyütme yaptığımızda tek tabaka veya birkaç tabaka grafen elde edebildiğimizi göstermektedir. Bu tek tabaka grafen ile çalışmak özellikle grafen yapısına zarar vermeden istenilen uygulamalara aktarmak oldukça zorlayıcıdır. Bu yüzden çalışmalar kontrol etmesi daha kolay olan 1000 °C'de 10 dakika büyütülen çok katmanlı grafenlerle yapıldı. Şekil 31 ve 32 ise aynı süre büyütülüp 1000 °C'de ve 900 °C'de aynı süre amonyak ile katkılanan grafenlerin SEM görüntüleridir. İki şekil arasındaki fark boş nikel köpük ile 30 dk grafen kaplı nikel köpük arasındaki fark kadar barizdir. Bu sonuç yüksek sıcaklıkta amonyağa maruz kalan grafenin yüzeyden temizlenmeye başladığını gösteriyor. Her ne kadar 1000 °C'de katkılanan örnek üzerinde hiçbir şey yokmuş gibi gözükse de aslında şekildeki yakınlaştırma miktarı grafeni görmek için yeterli değildir. Diğer testlerde bu örneğinde üzerinde katkılı grafen olduğu elektrokimyasal olarak gösterilmiştir.

Raman Spektroskopisi spektrumları sırasıyla Şekil 33 ve Şekil 34'te görülmektedir. Spektrumlardaki 2D bandının G bandına nazaran daha düşük olması üretilen grafenlerin çok katmanlı olduğuna işaret eder. 900 °C'de katkılanan grafenlerdeki 2D bandı 1000 °C'de katkılanan grafenlerdeki 2D bandına nazaran daha büyük ve keskin. Bunun yanı sıra örnekteki düzensizliği gösteren D bandının da 1000 °C'lik örneklerde daha yüksek olduğu aşikârdır. Örneklerin hepsinde büyütülen grafenin 10 dakika büyütüldüğünü göz önüne aldığımızda 1000 °C'de amonyağa maruz kalan grafenlerin yapısının daha fazla bozulduğunu söylemek mümkündür. Aynı zamanda iki seri örnekte de (900 ve 1000 °C) katkılama süresi arttıkça 2D bandının küçüldüğü ve D bandının uzadığı görülmektedir. Bu sonuçlar katkılama süresi uzadıkça katkılama miktarının arttığına veya sadece grafen yapısının daha fazla bozulduğuna işaret etmektedir.

Şekil 35, 36 ve 37'deki XPS spektrumlarında görüldüğü üzere 1 ve 3 dakika amonyağa maruz kalan örneklerde azot piki gözükürken 5 ve 7 dakikalık örneklerde azot piki gözükmemektedir. Bunun sebebi olarak amonyağın grafenle birlikte yüzeyden

uzaklaştığı düşünülmektedir. Aynı zamanda 5 ve 7 dakikalık örneklerdeki karbon piki diğerlerine nazır çok daha küçük. Bu düşüş yüksek sürelerde amonyağın grafen yapısını bozduğu fikrini desteklemektedir. Şekil 35 ve 36’da aynı zamanda XPS spektrumundaki azot piklerinin daha detaylı analizi gözükmeğdir. Burada azot piki fit edilerek azot atomlarının grafen örgüsüne hangi tipte daha fazla bağlandığı gösterildi. Şekilde gözükteğü gibi piridinik azotların daha fazla olması grafen örtüsü üzerinde çok fazla boşluk olduğı anlamına gelir ve Li vd. (2016)’ya göre oksijen indirgenme reaksiyonu için çok iyi bir sonuç değıldir.

Üretilen azot katkılı grafenlerin karakterizasyon çalışmalarına paralel olarak oksijen indirgenme reaksiyonu (ORR) aktiviteleri RDE sistemi ile test edildi. Şekil 38’de görüldüğü gibi boş elektrot ve katkılanmamış grafenin neredeyse hiç aktivitesi yokken, katkılanmış grafenlerin ORR aktiviteleri katkılama sürelerinin artmasıyla ve katkılama sıcaklığının artmasıyla bir başka değışle katkılama miktarının artmasıyla artış gösterdi. Fakat bu aktiviteler Şekil 43’te görüldüğü gibi ticari olarak kullanılan platin katalizörle kıyaslandığında düşük seviyelerde kaldığı görüldü.

Azot katkılı grafenlerin farklı dönüş hızlarında (400, 900, 1600 rpm) ORR karakteristikleri yine RDE ile alınarak Levich çalışması uygulandı (Şekil 40 ve 41). Yine aynı çalışma kıyaslama yapabilmek için ticari olarak kullanılan platin katalizör içinde uygulandı (Şekil 42). Şekillerde görülen “n” değıeri indirgenen oksijen molekülü (O<sub>2</sub>) başına aktarılan elektron sayısını temsil eder. Bu değıerin normal elektrokatalizörler için, Şekil 42 de olduğı gibi 4’e yakın olması beklenir. Üretilen azot katkılı grafenler için ise n değıerleri birbirine oldukça yakın çıkmakla birlikte, normal değıerden çok daha düşük olduğı gözlemlendi.

Son olarak azot katkılı grafen gaz difüzyon tabakası üzerine aktarılıp doğrudan tek hücre yakıt pili test sisteminde test edildi (Şekil 44). Bu değıerler ticari katalizörlerle kıyaslanamayacak kadar küçük olsa da aynı test katkılanmamış grafenle yapıldığında hiçbir akım alınamadı. Bu sonuç katkılamanın grafene katalitik özellik kazandırdığını göstermektedir. Grafenin bilinen özellikleri grafenin tabaka sayısı artkça azalır. Dolayısıyla alınan sonuçların istenilen değıerlerden farklı olması kullanılan grafenlerin çok katmanlı olmasından kaynaklanmaktadır.

## 5. ÖNERİLER

CVD yöntemi ile üretilen azot katkılı grafen yapıların oksijen indirgenme reaksiyonu aktivitesi yönünden asit elektrolit içerisinde elektrokimyasal özellikler taşıdığı hem RDE yaklaşımı hem de yakıt pili testi ile gösterilmiştir. Bu çalışmayı daha ileriye götürebilmek için şunlar yapılabilir:

- 1- Grafen yapısına zarar vermeden istenilen uygulamalara aktarma üzerine daha fazla çalışılıp tek tabaka veya birkaç tabaka grafenle çalışmak daha faydalı olacaktır. Bunun için nikel köpük yerine nikel folyo kullanmak denenebilir.
- 2- Bu çalışmada amonyak miktarı her ne kadar sabit tutulduysa da miktarı tam olarak kontrol edilemedi. Amonyak miktarını kontrol etmek katılama miktarı kontrolü açısından oldukça önemli.
- 3- Grafenin daha düşük sıcaklıklarda (300, 600, 800 °C gibi) amonyak ile daha uzun süre katılanmasının denenmesi daha yüksek sıcaklıklardaki amonyak etkisini anlamakta faydalı olacaktır.
- 4- CVD grafen için en sık kullanılan katkılayıcı amonyak olduğundan bu çalışmada amonyak kullanıldı. Amonyak dışındaki diğer katkılayıcılarda CVD grafende denenebilir.



## KAYNAKLAR

- Bae, S., Kim, H., Lee, Y., Xu, X., Park, J., Zheng, Y., Balakrishnan, J., Lei, T., Kim, H. R., Song, Y., Kim, Y., Kim, K., Ozyilmaz, B., Ahn, J., Hong, B. and Iijima, S., 2010.** Roll-to-roll production of 30-inch graphene films for transparent electrodes. *Nat Nano*, 5, 574–578.
- Celik, Y., 2015.** Production of Graphene Based Materials and Their Potential Applications. PhD Thesis. Université Toulouse III Paul Sabatier, Toulouse, France, 214 s., 11-19.
- Coraux, J., Ndiaye, A. T., Busse, C. and Michely, T., 2008.** Structural Coherency of Graphene on Ir(111). *Nano Letters*, 8, 565–570.
- De Arco, L. G., Yi, Z., Kumar, A. and Chongwu, Z., 2009.** Synthesis, Transfer, and Devices of Single and Few-Layer Graphene by Chemical Vapor Deposition. *Nanotechnology*, 8, 135-8.
- Fan, X., Chen, X. and Dai, L., 2015.** 3D graphene based materials for energy storage. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 20, 429–438.
- Fuchs, J. N. and Goerbig, M. O., 2008.** Introduction to the Physical Properties of Graphene. *Lecture Notes*, 64 s., 3-19.
- Fujimoto, Y. and Saito S., 2016.** Gas adsorption, energetics and electronic properties of boron- and nitrogen-doped bilayer graphenes. *Chemical Physics*, 478, 55–61.
- Gamry, 2011.** Instruction Manual RDE710 Rotating Electrode Gamry Instruments. Warminster, PA 18974 U.S.A., 119 s.
- Gençten, M., 2013.** Kurşun Asit Akülerin Performanslarının Artırılması. Yüksek Lisans tezi. Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, Türkiye, 155 s., 35-36.
- Hu, Y., Xing, Y. and Zhao, J., 2017.** Design and synthesis of nano-sized  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  particles embedded in boron-doped graphene sheets for lithium-ion batteries. *Solid State Ionics*, 304, 46–50.
- Jin, Z., Yao, J., Kittrell, C. and Tour, J. M., 2011.** Large-Scale Growth and Characterizations of Nitrogen-Doped Monolayer Graphene Sheets. *American Chemical Society*, 5, 4112–4117.
- Kim, K. S., Zhao, Y., Jang, H., Lee, S. Y., Kim, J. M., Kim, K. S., Ahn, J. H., Kim, P., Choi, J. Y. and Hong, B. H., 2009.** Large-scale pattern growth of graphene films for stretchable transparent electrodes. *Nature*, 457, 706-10.
- Koos, A. A., Murdock, A. T., Nemes-Incze, P., Nicholls, R. J., Pollard, A. J., Spencer, S. J., Shard, A. G., Roy, D., Biro, L. P. and Grobert, N., 2014.** Effects of temperature and ammonia flow rate on the chemical vapour deposition growth of nitrogen-doped graphene. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 16, 19446.

- Kwon, S. Y., Ciobanu, C. V., Petrova, V., Shenoy, V. B., Bareño, J., Gambin, V., Petrov, I. and Kodambaka, S., 2009.** Growth of semiconducting graphene on palladium. *Nano Letters*, 9, 3985.
- Lee, I. Y., Partk, H. Y., Park, J. H., Lee, J., Jung, W. S., Yu, H. Y., Kim, S. W., Kim, G. H. and Park, J. H., 2013a.** Hydrazine-based n-type doping process to modulate Dirac point. *Organic Electronics*, 14, 1586–1590.
- Lee, J. W., Ko, J. M. and Kim, J. D., 2012.** Hydrothermal preparation of nitrogen-doped graphene sheets via hexamethylenetetramine for application as supercapacitor electrodes. *Electrochimica Acta*, 85, 459–466.
- Lee, Y. H., Chang, K. H. and Hu, C. C., 2013b.** Differentiate the pseudocapacitance and double-layer capacitance contributions for nitrogen-doped reduced graphene oxide in acidic and alkaline electrolytes. *Journal of Power Sources*, 227, 300-308.
- Li, X. F., Lian, K. Y., Liu, L., Wu, Y., Qiu, Q., Jiang, J., Deng, M. and Luo., Y., 2016.** Unraveling the formation mechanism of graphitic nitrogen doping in thermally treated graphene with ammonia. *Scientific Reports*, 6, 23495.
- Li, X., Cai, W., An, J., Kim, S., Nah, J., Yang, D., Piner, R., Velamakanni, A., Jung, I., Tutuc, E., Banerjee, SK., Colombo, L. and Ruoff, R. S., 2009.** Large-Area Synthesis of High-Quality and Uniform Graphene Films on Copper Foils. *Science*, 324, 1312-4.
- Liu, C., Liu, X., Tan, J., Wang, Q., Wen, H. and Zhang, C., 2017.** Nitrogen-doped graphene by all-solid-state ball-milling graphite with urea as a high-power lithium ion battery anode. *Journal of Power Sources*, 342, 157-164.
- Luo, Z., Lim, S., Tian, Z., Shang, J., Lai, L., MacDonald, B., Fu, C., Shen, Z., Yu, T. and Lin, J., 2011.** Pyridinic N doped graphene: synthesis, electronic structure, and electrocatalytic property. *Journal of Materials Chemistry*, 21, 8038.
- Mamtani, K., Deeksha, J., Zemlyanov, D., Celik, G., Luthman, J., Renkes, G., Co, A. C. and Ozkan, U. S., 2016.** Probing the Oxygen Reduction Active Sites over Nitrogen-Doped Carbon Nanostructures (CN<sub>x</sub>) in Acidic Media Using Phosphate Anion
- Marchini, S., Gunther, S. and Wintterlin, J., 2007.** Scanning tunneling microscopy of graphene on Ru(0001). *Physical Review B: Condensed Matter and Materials Physics*, 76, 075429–9.
- Miao, C., Zheng, C., Liang, O. and Xie, Y.-H., 2011.** Chemical vapor deposition of graphene. *Physics and applications of graphene - Experiments*, Dr. Sergey Mikhailov (Ed.), ISBN: 978-953-307-217-3, InTech, Available from: <http://www.intechopen.com/books/physics-and-applications-of-grapheneexperiments/chemical-vapor-deposition-of-graphene>
- Norley, J., 2001.** The Role of Natural Graphite in Electronics Cooling. *Electronics Colling*, 7, 3. Available from: [www.electronics-cooling.com](http://www.electronics-cooling.com).
- Novoselov, K. S., Geim, A. K., Morozov, S. V., Jiang, D., Zhang, Y., Dubonos, S. V., Grigorieva, I. V. and Firsov, A. A., 2004.** Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films. *Science*, 306, 666-669.

- Pettes, M. T., Ji, H., Ruoff, R. S. and Shi, L., 2012.** Thermal Transport in Three-Dimensional Foam Architectures of Few-Layer Graphene and Ultrathin Graphite. *Nano Letters*, 12, 2959–2964.
- Qu, L., Liu, Y., Baek, J. B. and Dai, L., 2010.** Nitrogen-Doped Graphene as Efficient Metal-Free Electrocatalyst for Oxygen Reduction in Fuel Cells. *American Chemical Society*, 4, 1321–1326.
- Rao, C. N. R., Gopalakrishnan, K. and Govindaraj, A., 2014.** Synthesis, properties and applications of graphene doped with boron, nitrogen and other elements. *Nano Today*, 9, 324–343.
- Reddy, A. L. M., Srivastava, A., Gowd, S. R., Gullapalli, H., Dubey, M. and Ajayan, P. M., 2010.** Synthesis Of Nitrogen-Doped Graphene Films For Lithium Battery Application. *American Chemical Society*, 4, 6337–6342.
- Reina, A., Jia, X., Ho, J., Nezich, D., Son, H., Bulovic, V., Dresselhaus, M. S. and Kong, J., 2008.** Large Area, Few-Layer Graphene Films on Arbitrary Substrates by Chemical Vapor Deposition. *Nano Letters*, 9, 30–5.
- Śliwak, A., Grzyb, B., Díez, N. and Gryglewicz, G., 2017.** Nitrogen-doped reduced graphene oxide as electrode material for high rate supercapacitors. *Applied Surface Science*, 399, 265–271.
- Şahin, N. E., 2013.** Investigation of Rotating Ring Disk Electrode (RRDE) Studies On Nano-Sized Cathode Catalysts For Pem Fuel Cells. *Doktora Tezi. İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, Türkiye*, 120 s., 14–20.
- Türksoy, M., 2010.** Metal Oksit ve Metal Nitrür İçeren Ultra İnce TiN<sub>x</sub>O<sub>y</sub> Filmlerin Konvensiyonel X-ışını Fotoelektron Spektroskopisi (XPS) Çalışması. *Yüksek Lisans Tezi. Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü, Kocaeli, Türkiye*, 81 s., 20.
- Ueta, H., Saida, M., Nakai, C., Yamada, Y., Sasaki, M. and Yamamoto, S., 2004.** Highly oriented monolayer graphite formation on Pt(111) by a supersonic methane beam. *Surface Science*, 560, 183–190.
- Vaari, J., Lahtinen, J. and Hautajarvi, P., 1997.** The adsorption and decomposition of acetylene on clean and K-covered Co(0001). *Catalysis Letters*, 44, 43–49.
- Wall, M., 2011.** The Raman Spectroscopy of Graphene and the Determination of Layer Thickness. *Thermo Scientific Application Note*, AN52252.
- Wang, H., Maiyalagan, T. and Wang, X., 2012.** Review on Recent Progress in Nitrogen-Doped Graphene: Synthesis, Characterization, and Its Potential Applications. *American Chemical Society*, 2, 781–794.
- Wang, T., Wang, L., Wu, D., Xia, W., Shao, H. and Jia, D., 2014.** Hydrothermal synthesis of nitrogen-doped graphene hydrogels using amino acids with different acidities as doping agents. *Journal of Materials Chemistry A*, 2, 8352–8361.
- Wei, D., Liu, Y., Wang, Y., Zhang, H., Huang, L. and Yu, G., 2009.** Synthesis of N-Doped Graphene by Chemical Vapor Deposition and Its Electrical Properties. *Nano Letters*, 9, 1752–1758.

- Wisitsoraat, A., Phokaratkul, D., Maturos, T., Jaruwongrangsee, K. and Tuantranont, A., 2015.** Synthesis and characterization of Nitrogen-doped 3D graphene foam prepared by inductively-coupled plasma-assisted chemical vapor deposition. Proceedings of the 15th IEEE International Conference on Nanotechnology.
- Wu, X., Wang, Y. and Yang, P., 2017.** The field emission properties from the pristine/B-doped graphene-C70 composite. Physics Letters A, 378, 62-66.
- Yıldırım, Y., 2011.** Yakıt Pilleri. Zonguldak Karaelmas Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Çevre Mühendisliği Bölümü Ders Notları, 53s, 13-15.
- Zhang, X., Liu, S., Zang, Y., Liu, R., Liu, G., Wang, G., Zhang, Y., Zhang, H. and Zhao H., 2016.** Co/Co<sub>9</sub>S<sub>8</sub>@S,N-doped porous graphene sheets derived from S, N dual organic ligands assembled Co-MOFs as superior electrocatalysts for full water splitting in alkaline media. Nano Energy, 30, 93–102.
- Zhao, Y., Hu, C., Hu, Y., Cheng, H., Shi, G. and Qu, L., 2012.** A Versatile, Ultralight, Nitrogen-Doped Graphene Framework. Angewandte Chemie, 51, 11173–11388.
- Zhao, H., Hui, K. S. and Hui, K. N., 2014.** Synthesis of nitrogen-doped multilayer graphene from milk powder with melamine and their application to fuel cells. Carbon, 76, 1-9.

## ÖZGEÇMİŞ

Mehmet Akif AZDER, 01/06/1989 tarihinde Rize’de doğdu. İlköğretimini 2002 yılında İstanbul İli’nde Osman Gazi İlköğretim Okulu’nda tamamladı ve Ortaöğretimini 2005 yılında İstanbul İli’nde Ahmet Sani Gezici Lisesi’nde tamamladı. 2010 yılında başladığı lisans eğitimini 2014 yılında Recep Tayyip Erdoğan Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü’nde 2,92 derecesi ile tamamladı. 2014 yılında Recep Tayyip Erdoğan Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalı’nda başladığı yüksek lisans öğrenimine halen devam ettirmektedir. TÜBİTAK Enerji Enstitüsü Kurumunda bursiyer olarak 2016-2017 yılları arasında görev yapmıştır. İyi seviyede İngilizce bilmektedir.