

# Atıklardan Grafen ve Türevlerinin Sentezlenmesi Üzerine Bir Değerlendirme

## *Synthesis of Graphen and Its Derivatives From Waste: A Review*

Mahmut ÖZTÜRK <sup>1</sup>, Aysun ÖZKAN <sup>1</sup>, Zerrin GÜNKAYA <sup>1</sup>, Müfide BANAR <sup>1</sup>

<sup>1</sup>Eskişehir Teknik Üniversitesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, Eskişehir, Türkiye

### Öz

Grafen, 2004 yılında grafitten başarılı bir şekilde izole edilmesinden bu yana en ilginç karbon nanomalzemelerden birisi olarak kabul edilmektedir. Karbon-karbon sigma bağı ile birbirine bağlanmış iki eşdeğer alt kafes (sublattice) karbon atomundan oluşan petek çerçevesine sahip atom kalınlığında bir tabaka olan grafen ve grafenin türevleri, olağanüstü fizikokimyasal özellikleri nedeniyle son zamanlarda büyük ilgi görmüş, geleceğin sistemleri ve cihazları için yeni fırsatlar yaratmış ve bu da çok sayıda uygulamada kullanılmak üzere grafen talebinin artmasına neden olmuştur. Doğal kaynakların kullanımı yerine atıklardan grafen ve türevlerinin eldesi hem bu talebi karşılayabilmek hem de atıkların döngüsel ekonomi yaklaşımıyla yönetilmesi açısından önemli bir adımdır. Bu noktadan hareketle, bu derleme makalede grafen ve türevlerinin sentezlenme yöntemleri ve sentezlenmesinde kullanılan atıklar üzerinde durulmuştur.

**Anahtar Kelimeler:** Atık kaynakları, grafen sentezi, karbon kaynakları, sentez yöntemleri

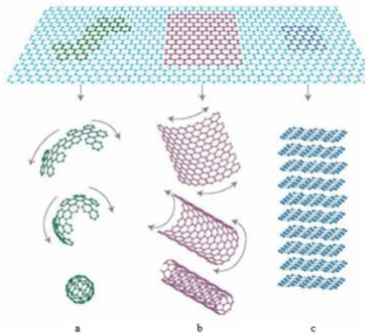
### Abstract

Graphene has been recognized as one of the most interesting carbon nanomaterials since its successful isolation from graphite in 2004. Graphene, an atom-thick layer with a honeycomb frame consisting of two equivalent sublattice carbon atoms connected by a carbon-carbon sigma bond and its derivatives, have recently attracted great attention due to their outstanding physicochemical properties, creating new opportunities for future systems and devices, which has led to an increased demand for graphene for use in a multitude of applications. Obtaining graphene and its derivatives from wastes instead of using natural resources is an important step in terms of both meeting this demand and managing wastes with a circular economy approach. From this point of view, in this review article, the synthesis methods of graphene and its derivatives and the wastes used in their synthesis are emphasized.

**Keywords:** Carbon sources, graphene synthesis, synthesis methods, waste precursors

## I. GİRİŞ

Grafen, iki boyutlu (2D) altıgen bir kafes yapısında, yoğun bir şekilde paketlenmiş karbon atomlarından oluşan düz tek bir tabakaya verilen addır. Grafenin kristal yapısı, grafit, karbon nanotüpler ve fullerenler gibi karbon malzemelerin yapı taşı olarak görülebilir. Şekil 1'de gösterildiği gibi diğer grafit malzemeler için yapı taşı görevi gören grafen levhalar, küresel bir şekilde kesilip katlanarak fulleren (C60) (a), silindirik şekilde yuvarlanarak karbon nanotüp (CNT) (b), birbiri üzerine yapıştırılarak grafiti (c) oluştururlar [1].



Şekil 1. Grafen levhaların farklı şekil yapılarına göre isimlendirilmeleri

(a) fulleren (C60), (b) CNT, (c) grafit

Grafen kristalleri ilk olarak, Andre Geim ve Konstantin Novoselov adındaki iki bilim insanı tarafından, 2004 yılında basit ve etkili bir yöntem olan 'selo bant (scotch tape)' yöntemi kullanılarak keşfedilmiş ve bu keşifleri sonucunda 2010 yılında Nobel Fizik Ödülü'nü almışlardır [1, 2]. İdeal olarak grafen tek bir katmandan oluşsa da 10 atom karbon kalınlığına kadar olan yapılara da grafen denilmektedir. Grafen genellikle tek katmanlı grafen (single-layer, SG), çift katmanlı grafen (bi-layer, BG), birkaç katmanlı grafen (3-5 katmanlı, few layers graphene FLG) ve çok katmanlı grafen (5-10 katmanlı, multi-layer graphene, MLG) olarak da bulunabilir [2, 3].

Grafen, oda sıcaklığında 250.000 cm<sup>2</sup>/V.s'lik yük taşıma hareketliliği ile bilinen diğer malzemelerden elektriksel olarak daha iletken, mekanik mukavemeti (~1 TPa) ağırlığının altıda biri olan çeliğinkinden 200 kat daha fazladır. Geniş teorik spesifik yüzey alanına (2630 m<sup>2</sup>/g) ve optik geçirgenliğe (%97,7) sahiptir. Termal iletkenliği (500 W/mK) ise elmadan daha fazladır [4]. Sonuç olarak grafen bu özellikleri sayesinde aerojeller, piller, enerji depolama, ısı yönetimi, su arıtımı, giyilebilir elektronik vb. birçok ileri teknolojik uygulamada kullanım için araştırılmaktadır. Aşağıda grafen ve türevlerinin kullanıldığı bazı uygulama alanları ile ilgili örnek çalışmalara yer verilmiştir.

Mi vd. [5] çalışmalarında grafeni, çift yönlü dondurarak kurutma yöntemi ile üç boyutlu yüksek oranda sıkıştırılabilir, elastik, anizotropik, selüloz/grafen aerojeller üretmek için kullanmışlardır. Esnek selüloz, sert grafen ve çift yönlü hizalanmış özel gözenekli yapı, olağanüstü geri kazanılabilirlik sağlamakta ve aerjel absorpsiyon kapasitesi, ağırlığının 80-197 katına ulaşmaktadır. Wu vd. [6] yaptıkları çalışmada azot katkılı gözenekli karbon ve grafen kompoziti lityum-kükürt piller için kükürt iskelesi (scaffold) olarak kullanmışlardır. sp<sup>2</sup> hibritleştirilmiş grafenden ve sp<sup>3</sup>-hibritleştirilmiş aktif karbondan elde edilen 3D heteroatom katkılı karbon çerçeve, enerji dönüşümünde ve depolamada yüksek performans sağlamıştır. Yanik vd. [7], grafeni süper kapasitör elektrotları için kullanılan iletken mürekkebi elde etmek için polipirol veya manyetik polipirol ile karıştırmışlardır. Sonuç olarak 255 F g<sup>-1</sup>'lik spesifik kapasitans elde edilmiştir. Xu vd. [8], çiplerin termal yönetiminin iyileştirilmesi için parafin/genişletilmiş grafit/grafen kompoziti hazırlamışlardır. Parafin ve genişletilmiş grafit arasındaki uyumluluğu geliştirmek için de grafen kullanılmıştır. Parafin/genişletilmiş grafit/grafen kompozitinin termal iletkenliği ve ısı yönetiminin, parafin/genişletilmiş grafit kompozitinden daha iyi olduğu gözlemlenmiştir. Chacra vd. [9] çalışmalarında sudan emülsifiye edilmiş

yağın uzaklaştırılması için grafenin manyetit bir türevini kullanmışlardır. Grafen nanoplateletler (nanoplatelets) ve grafen manyetit, sırasıyla %90 ve %72,2 yağ giderim verimliliği göstermiştir. Xu vd. [10] çalışmalarında, grafen kuantum nokta kaplı Ag nanoteller kullanarak kendi kendine çalışan, akıllı triboelektrik (sürtünme ile elektriklenen) elektronik cilt olarak adlandırılan yapay parmak geliştirmişlerdir. Grafen kuantum nokta kaplı Ag nanotellerin dış hareketlerde duyarlılığı arttırdığı görülmüştür.

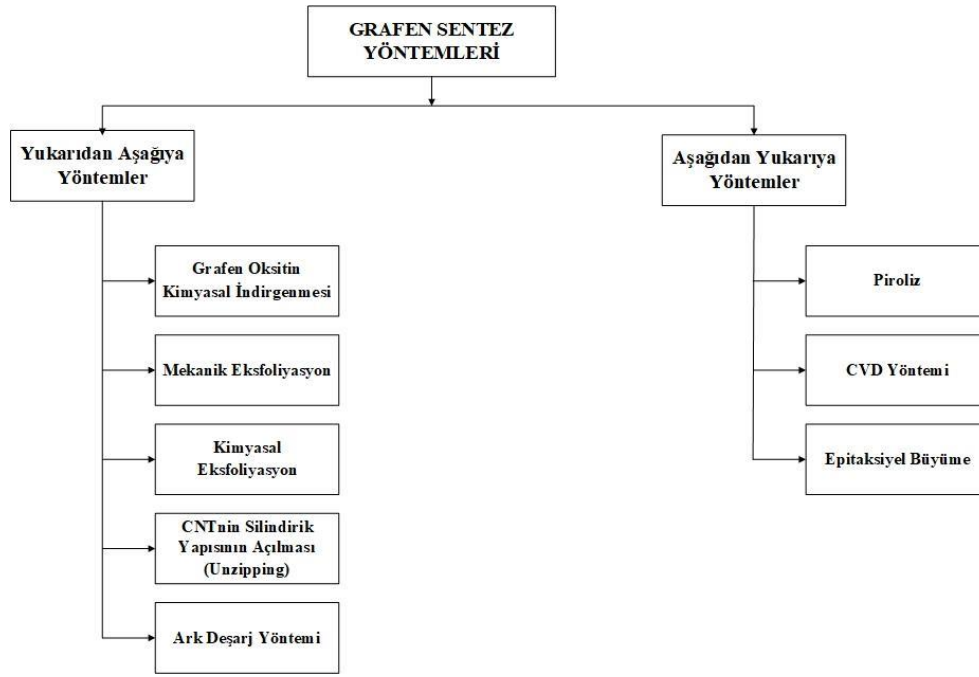
Grafenin olağanüstü özellikleri ve birçok kullanım alanı olmasından ötürü ilerleyen yıllarda artan bir grafen talebi olacağı düşünülmektedir. Amerika Birleşik Devletleri ve Avrupa Birliği'ne göre, grafen üretiminde de kullanılan grafit, hem endüstri hem de ulusal güvenlik için kritik bir malzeme olarak görülmektedir. Grafenin dışında lityum-iyon piller, yakıt hücreleri, elektronik ve diğer yapısal malzeme teknolojilerinde gelecekte olabilecek talepler düşünülünce, grafit malzemelere olan ilginin artması kaçınılmaz olacaktır. 2015-2016 yıllarında dünyadaki toplam grafit üretimi yaklaşık 2,5 milyon tondur ve grafit talebinin önümüzdeki yıllarda yaklaşık %4 artması beklenmektedir [11]. Grafen üretilebilecek farklı kaynakların bulunmasının önemi giderek artmakta olup, üretimde kullanılacak kaynaklardan birisi de atıklardır.

Dünyada bir yılda toplam 1,3 milyar ton atık üretilmekte ve evsel ve çeşitli endüstrilerden kaynaklanan bu atıklar, olumsuz çevresel etkilere neden olmaktadır. Mevcut tüketimdeki gelişmeler ve nüfus artış hızı ile birlikte atık miktarının 2025 yılına kadar 2,2 milyar tona yükseleceği tahmin edilmektedir [12]. Bu durum ve grafenin çoğunlukla yenilenemez bir kaynak olan grafitten üretilmesi göz önüne alındığında, atıklardan katma değerli ürünler sentezlemenin önemi giderek artmakta ve bu noktada atıkları kaynak olarak kullanarak grafen bazlı malzemelerin sentezlenmesiyle ilgili çalışmalar da önem kazanmaktadır.

Yapılan bu çalışmada öncelikle grafen ve özellikleri ile grafenin kullanım alanlarına değinilmiş, takip eden bölümlerde ise grafen sentez yöntemleri, sentez sırasında karbon kaynağı olarak kullanılan atık türleri üzerinde durulmuştur.

## II. GRAFEN SENTEZ YÖNTEMLERİ

Grafen sentezi, yukarıdan aşağıya (top-down) (yıkım) ve aşağıdan yukarıya (bottom-up) (inşa) olmak üzere iki ana yaklaşımla, farklı yöntemler kullanılarak gerçekleştirilebilir [12, 13]. Şekil 2'de bu yaklaşımlar doğrultusunda gerçekleştirilen grafen sentez yöntemleri gösterilmektedir.



Şekil 2. Grafen sentez yöntemleri [14]

## 2.1 Yukarıdan Aşağıya (Top-Down) Yöntemler

Bu yaklaşım, yığılı (stacked) grafit katmanları arasındaki van der Waals kuvvetlerini kırmak için yığın (bulk) grafitin eksfoliyasyonu (exfoliating) veya soyulması (peeling) yoluyla grafen üretilmesini içermektedir. Yığın grafit, tek katmanlı, birkaç katmanlı veya çok katmanlı grafit, grafit oksit veya indirgenmiş grafit oksit levhaları gibi farklı grafit bazlı malzemeler elde edilmesi için başlangıç malzemesi olarak kullanılmaktadır. Yukarıdan aşağıya yaklaşımda, mekanik eksfoliyasyon, kimyasal eksfoliyasyon, ark deşarjı, grafit oksit kimyasal indirgenmesi ve CNT'nin silindirik yapısının açılması gibi yöntemler bulunmaktadır. Yukarıdan aşağıya yöntemler farklı ölçeklere uygun ve düşük maliyetli olmaları açısından tercih edilmektedir. Diğer yandan bu yöntemlerin, tutarlı özelliklere sahip grafen ve türevlerini sentezlemenin zor olması, grafen sentezleme veriminin düşük olması ve sentezin gerçekleşebilmesi için gerekli olan ve doğada sınırlı olarak bulunan grafit hammaddesine büyük ölçüde gereksinim duyulması gibi dezavantajları bulunmaktadır [12, 13].

### 2.1.1 Grafen oksit kimyasal indirgenmesi

Bu yöntem, grafeni büyük miktarlarda sentezlemek için kullanılan geleneksel tekniklerden birisidir. Grafen oksit yaygın olarak, literatürde Hummers, Staudenmaier ve Brodie yöntemleri olarak geçen kimyasal eksfoliyasyon yöntemlerinde belirtildiği gibi potasyum permanganat, nitrik asit ve konsantrasyonlu sülfürik asit içeren bazı oksidanlar veya hidrazin ve türevleri, hidrokinon ve C vitamini kullanılarak grafit oksit oksidasyon işleminden elde edilir. Hidrazin veya hidrazin hidrat, yüksek indirgeme etkinlikleri nedeniyle kabul görmüş indirgeyici maddelerdir.

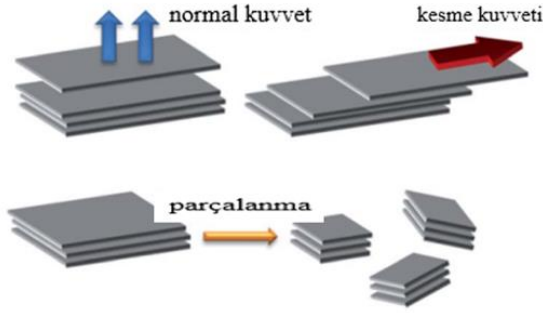
Fakat bunların kullanımıyla hazırlanan grafenin içindeki azot katkısı, saf ve iletken grafen elde etmeyi zorlaştırmaktadır. Ayrıca hidrazin, çok zehirli ve patlayıcıdır [12, 15, 16].

### 2.1.2 Mekanik eksfoliyasyon

Eksfoliyasyon, grafen sentezi için grafit veya diğer karbon kaynaklarının kullanıldığı basit ve yaygın bir tekniktir. Mekanik eksfoliyasyon, kimyasal eksfoliyasyon ve/veya elektrokimyasal eksfoliyasyon gibi çeşitli eksfoliyasyon türleri vardır. Tek katmanlı grafit pullarını tercih edilen substratlar üzerinde sentezlemek için kullanılan yaygın yaklaşımlardan birisi olan mekanik eksfoliyasyon, grafen sentezlemenin ekonomik bir yolu olarak kabul edilen ve en erken bulunan yöntemlerden birisidir [12, 15, 17].

Genel olarak, grafitin grafit pullarına eksfoliyasyonunda, normal kuvvet ve yanal kuvvet olmak üzere iki tür mekanik yol vardır. Selo bant ile mikromekanik bölünmede olduğu gibi iki grafit tabakasını birbirinden ayırırken, van der Waals çekiminin üstesinden gelmek için normal kuvvet uygulanmaktadır. Yanal yönde grafitin kendi kendini yağlama (self-lubricating) yeteneği sayesinde, iki grafit tabakası arasındaki bağıl hareketi desteklemek için yanal kuvvet de uygulanabilmektedir. Diğer bir yardımcı yol ise Şekil 3'te gösterildiği gibi, eksfoliyasyon sırasındaki parçalanma etkisidir. Eksfoliyasyon tekniği tarafından üretilen kuvvet büyük grafit partiküllerini veya grafit katmanlarını daha küçük olanlara parçalayabilmektedir. Bu parçalanma etkisi iki farklı etkiye sahiptir. Bir yandan, grafenin yan boyutunda azalma meydana gelebilir ki bu durum geniş alanlı grafen elde etmek için arzu edilmez. Öte yandan, küçük grafit pullarındaki katmanlar arasındaki daha

küçük birleşik van der Waals etkileşim kuvvetleri bulunması nedeniyle eksfoliyasyon işlemi kolaylaşır (Şekil 3). Bu nedenle, mekanik eksfoliyasyon tekniği kullanılarak monokristal grafen, yüksek derecede düzenli pirolitik grafen, doğal grafen gibi çeşitli grafit malzemeler ve farklı kalınlıktaki grafen levhaların sentezi gerçekleştirilebilmektedir. Son olarak grafeni banttan ayırmak için aseton kullanılır [18, 19].



Şekil 3. Farklı mekanik yollara dayalı grafenin mekanik eksfoliyasyonu [13]

### 2.1.3 Kimyasal eksfoliyasyon

Mekanik eksfoliyasyon gibi, kimyasal eksfoliyasyon da grafen üretimi için yaygın kullanılan yöntemlerden birisidir. Bu yöntem, çözelti içinde dağılmış olan grafit katmanları arasına büyük miktarda alkali iyonlarının eklenmesi ilkesine dayanmaktadır. Yöntem iki adımdan oluşmaktadır. Grafit katmanları arasındaki zayıf van der Waals bağları, grafit katmanları arasına giren alkali iyonları tarafından kırılır. Ardından, sonikasyon veya hızlı ısıtma uygulanarak grafit tek veya çok katmanlı grafene eksfoliyasyon edilir. Genellikle, tek katmanlı grafen veya grafen oksit eldesi için ultrasonikasyon işlemi kullanılırken, çok katmanlı grafen/grafen oksit eldesi için çoğunlukla dereceli ultra santrifüjleme kullanılmaktadır. Bu yöntemin, kullanılan kimyasal eksfoliyasyon metoduna göre (Brodie, Staudenmaier, Hummers, modifiye edilmiş Hummers ve geliştirilmiş Hummers) çeşitli avantaj ve dezavantajları bulunmaktadır. Grafen ve türevleri, kimyasal eksfoliyasyon yoluyla büyük miktarlarda üretilebilir. Epitaksiyel büyüme veya kimyasal buhar biriktirme (Chemical Vapor Deposition, CVD) gibi aşağıdan yukarıya yöntemlerle karşılaştırıldığında nispeten uygun maliyetlidir. Ham grafit, genişletilmiş grafit ve grafit oksit dahil olmak üzere farklı tipte yığın grafit çeşitleri kaynak olarak kullanılabilir. Elde edilen grafen pullarının özellikleri, eksfoliyasyon koşulları ve çözücü veya kimyasal ajanların seçimi değiştirilerek belirli uygulamalara göre ayarlanabilir. Ancak seçilen çözücüye, kimyasal maddelere ve eksfoliyasyon koşullarına bağlı olarak, bu yöntemle üretilen grafenin kalitesinde büyük değişiklikler olabilmektedir. Kullanılan kimyasallar sonucunda sentezlenen grafen ürününde kimyasal kalıntılar veya safsızlıklar olabileceğinden, ek saflaştırma adımları gerekebilir. Yine süreçte kullanılan bazı çözücüler ve kimyasallar

(sülfirik asit, nitrik asit vb.) tehlikeli olduklarından doğru şekilde kullanılmazlarsa olumsuz sağlık ve çevresel etkileri de olabilir [12, 20-22].

### 2.1.4 CNT'nin silindirik yapısının açılması (unzipping)

CNT'nin silindirik yapısının açılması, karbon tabakayı tek, iki veya birkaç katmanlı grafene düz bir şekilde yerleştirmek için silindirik yapının kesilmesini içerir. Genel olarak, CNT'nin silindirik yapısının açılması, C-C bağını ekstenel veya boyuna yönde kırmak için yüksek bir gerinim oranı (high strain rate) gerektirir. Ayrıca bu yöntem, hem tek duvarlı hem de çok duvarlı CNT'ler için geçerli olup, yöntem sonucunda grafen nanoribbon olarak adlandırılan farklı sayıda grafen levha tabakaları elde edilir. CNT'den grafen ve türevlerini üretmek için kimyasal saldırı (attack), plazma aşındırma, interkalasyon, eksfoliyasyon ve metal katalizörlü kesim gibi çok sayıda sıkıştırma yöntemi bulunmaktadır [13, 15]. CNT'nin silindirik yapısının açılması yöntemi mevcut CNT sentez teknikleriyle entegre edilebileceğinden CNT'lerden grafen nanoribbon elde edilmesini nispeten kolaylaştırmaktadır. Başlangıç malzemesi olarak kullanılan CNT'lerin boyutuna ve kiralitesine bağlı olarak, elde edilen grafen nanoribbonların genişliği de istenilen aralıklarda ayarlanabilir. Ancak sentezlenen grafen nanoribbonlarda istenen genişlik ve kenar yapısına ulaşılması, reaksiyon koşullarının hassas bir şekilde kontrol edilmesini gerektirir. Ayrıca bu yöntem CNT gibi pahalı bir başlangıç maddesi gerektirdiğinden ve karmaşıklığından dolayı diğer bazı grafen sentez yollarına göre üretim maliyetlerinde artışa sebep olabilmektedir [12, 13, 15, 23, 24].

### 2.1.5 Ark deşarj yöntemi

Grafen üretimi için kullanılan yukarıdan aşağıya yöntemlerden bir diğeri de ark deşarj yöntemidir. Bölüm 2.2.2'de detayları verilen CVD ile karşılaştırıldığında ark deşarj yöntemi ile üretilen grafen, yüksek plazma sıcaklığının yerinde hata giderme (in situ defect-elimination) veya iyileştirici etkisi ve H<sub>2</sub>'nin istenmeyen amorf karbon üzerindeki aşındırma etkisi nedeniyle iyi kristallenme derecesi ve yüksek termal stabiliteye sahiptir [14]. Reaksiyon odası, bir gaz veya sıvı ortama batırılmış bir anot (karbon kaynağı) ve bir katottan (grafit çubuk) oluşur. Uygulanan elektrik akımı, 3727-5727 °C'ye ulaşan yüksek sıcaklıklı bir plazma üretmek için ortamı ayrıştırır, bu da karbon kaynağını sublimleştirmek için yeterlidir [13, 15]. Ark deşarj yöntemi ile, kontrollü koşullar altında az kusurlu ve yüksek kaliteli grafen sentezi gerçekleştirilebilmektedir. Yöntemde kullanılan gerekli hammaddeler, grafit elektrotlardan ve inert bir gazdan oluştuğundan, nispeten ucuzdur. Bu sayede ark deşarj yöntemi küçük ölçekli grafen üretimi için uygun maliyetli bir yaklaşım haline gelmektedir. Ancak bu yöntem kullanılarak gerçekleştirilen grafen sentezinin verimi düşüktür. Süreç genellikle grafene ek olarak CNT'lerin ve diğer karbon yapılarının

oluşumuyla sonuçlanır ve bu da üretim sürecinin genel verimliliğini azaltır. Ayrıca ark deşarj sürecine dahil olan yüksek sıcaklıklar, önemli miktarda karbonlu atık üretebilmekte ve iyi yönetilmediği takdirde bu durum potansiyel çevre sorunlarına yol açabilmektedir [25, 26].

## 2.2 Aşağıdan Yukarıya (Bottom-Up) Yöntemler

Bu yaklaşımda, farklı kaynaklardan gelen karbon molekülleri yapı taşları olarak kabul edilmektedir. Grafen, piroliz, CVD, epitaksiyel büyüme ve yöntemleri ile karbon atomlarının moleküler büyümesi sonucu üretilmektedir. Aşağıdan yukarıya yöntemler ile neredeyse hatasız ve geniş yüzey alanına sahip grafen ürünleri üretilebilse de, bu yöntemler genellikle yüksek üretim maliyeti ve karmaşık operasyonel kurulum gerektirmektedir [13, 15].

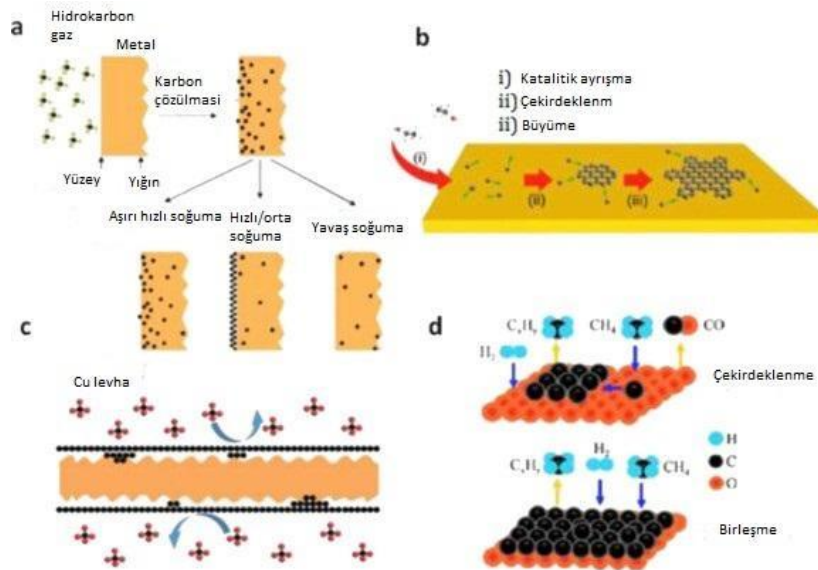
### 2.2.1 Piroliz

Piroliz, yüksek oranda grafitli karbon malzemeleri elde etmek için kullanışlı bir yöntemdir. Prensip olarak, yüksek sıcaklık ve oksitleyici olmayan bir ortamda grafen türevlerinin hazırlanması için kullanılan bir tekniktir. Çeşitli atık kaynakları kullanılarak yapılan piroliz işlemleri ile grafen ve türevlerinin üretimi gerçekleştirilmiş olup son çalışmalar, endüstriyel atıkların grafenli malzemelere dönüştürülmesi üzerinde yoğunlaşmıştır [27]. Örneğin Wang vd. [28] yaptıkları çalışmada, metanın tek aşamalı ark plazma pirolizi ile birkaç katmanlı grafen tozu sentezlemişlerdir. Metot, argon taşıyıcı gazıyla belirli oranlarda karıştırılan metanın ve hidrojenin plazma bölgesinden geçirilmesi sonucu grafen üretimini içermektedir. Üretilen grafen tozları LiFePO<sub>4</sub> pilin performansının geliştirilmesinde kullanılmıştır. Thangaraj vd. [29] şeker kamaşı bitkisinin kuru yapraklarını karbon kaynağı olarak kullanarak demir (III) sitrat katalizöründe, iki

aşamalı piroliz ile grafen oksit sentezi gerçekleştirmişlerdir.

### 2.2.2 CVD yöntemi

CVD, farklı cihazlarda kullanılmak üzere yüksek yapısal kalitede tek katmanlı grafen hazırlamak için en kullanışlı yöntemlerden birisidir. Bir metali yüksek sıcaklıklarda farklı hidrokarbon kaynaklarına maruz bırakarak geniş alanlı grafen numuneleri hazırlanabilir. Plazma ile güçlendirilmiş CVD, termal CVD, sıcak/soğuk duvarlı CVD gibi farklı CVD yöntemleri mevcuttur. Grafen oluşumunun kesin mekanizması büyüme substratına bağlıdır, fakat tipik olarak, hidrokarbonların ayrışmasından sonra metal üzerinde çekirdeklenen karbon atomlarının büyümesiyle başlar ve çekirdekler daha sonra büyük alanlara genişler. Metan, etilen veya asetilen gibi gaz halindeki hidrokarbonların yanı sıra, heksan veya pentan gibi sıvı kaynaklar da kullanılırken, CVD’de grafen üretimi için kullanılabilecekler arasında gıda, böcekler ve atıklar gibi oldukça çeşitli malzemeler bulunur. Grafenin büyüme substratından, ilgilenilen bir substrata aktarılması, grafenin kimyasal inertliği nedeniyle zor olabilir ve termal dalgalanmalar da üretilen malzemenin stabilitesini etkileyebilir. Ayrıca, CVD sürecinin karmaşıklığı ve spesifik yöntem için yüksek enerji talepleri bu yöntemin zorluklarından, ancak CVD hala geniş alan grafen üretimi için en başarılı yöntemlerden biri olmaya devam etmektedir [19]. Katı maddelerin buharlaştırılması ve katıların bir substrat üzerine yoğunlaşma yoluyla birikmesi Şekil 4’te örneklerinin verildiği gibi (a) metal yüzeyde karbon ayrışması [30], (b) bakır (Cu) folyo üzerinde grafenin büyümesi [31], (c) Cu levha üzerinde grafenin büyümesi [32] ve (d) safir (sapphire) üzerinde grafen için büyüme modeli [33] gerçekleştirilmektedir.



**Şekil 4.** CVD’de grafen üretimi: (a) metal yüzeyde karbon ayrışması, (b) bakır (Cu) folyo üzerinde grafenin büyümesi, (c) Cu levha üzerinde grafenin büyümesi ve (d) safir (sapphire) üzerinde grafen için büyüme modeli [30-33]

### 2.2.3 Epitaksiyel büyüme

Tek bir kristal silisyum karbür (SiC) yüzeyinde epitaksiyel termal büyüme, en çok kullanılan grafen sentez yöntemlerinden birisidir. Epitaksi terimi, tek kristalli bir filmin tek bir kristalli substrat üzerinde biriktirilmesine izin veren bir yöntem olarak tanımlanabilir. Biriken film epitaksiyel film veya tek kristalli substrat üzerindeki epitaksiyel tabaka olarak adlandırılır ve süreç epitaksiyel büyüme olarak bilinir. Epitaksiyel grafen büyümesi, yüksek kristalli grafeni tek kristalli SiC substratlar üzerine üretme işlemidir. Bir substrat üzerinde biriken film aynı malzemeden olduğunda, homo-epitaksiyel tabaka olarak bilinir ve eğer film ve substrat farklı malzemelerse, buna hetero-epitaksiyel tabaka denir [34]. Bu yöntem kullanılarak mükemmel kristal yapıya ve düşük kusur yoğunluğuna sahip yüksek kaliteli grafen üretilmektedir. Grafen kafesinin bütünlüğü, alt tabaka ve kafes eşleşmesi ile korunur. SiC substratı üzerinden sentezlenen grafenler, yüksek frekanslı elektronikler, radyasyona dayanıklı cihazlar ve ışık yayan cihazların üretiminde kullanılabilir. Ancak substrat üzerinde büyütülen grafenin diğer yüzeylere aktarılması zor olabilir ve aktarım işlemi sırasında kusurlar veya safsızlıklar ortaya çıkabilir. Epitaksiyel olarak büyütülmüş grafenin geniş alanları üzerinde homojenliğin sağlanması zor olabilir ve substrat boyunca kalitede farklılıklar meydana gelebilir. Epitaksiyel büyüme süreci tipik olarak yüksek sıcaklıklar gerektirir ve bu da sıcaklığa duyarlı bazı malzemeler ve cihazlarla uyumluluğunu sınırlayabilir. Ek olarak yüksek kaliteli grafen üretebilmesi için

proseste SiC gibi belirli bir substrat kullanılması gerekmektedir. Diğer grafen üretim yöntemleriyle karşılaştırıldığında bu, farklı uygulamalar için mevcut olan substrat çeşitliliğini sınırlamaktadır [12, 13, 35].

## III. GRAFEN SENTEZİ İÇİN ATIKLARIN KULLANIMI

Grafen ve türevlerinin seri üretimi, karbon kaynağının sürekli teminini gerektireceğinden, hammadde türü, grafen ve türevlerinin sentezinin ekonomik fizibilitesini büyük ölçüde etkilemektedir. Grafit, yukarıdan aşağıya grafen sentezi için en yaygın kullanılan hammaddedir. Grafit hammaddesinin yanı sıra, grafen sentezi için hem yukarıdan aşağıya hem de aşağıdan yukarıya işlemlerde organik atıklar, atık plastikler gibi daha sürdürülebilir karbon kaynakları ile çalışmalar yapılmıştır. Yapılan literatür taraması sonucunda grafen ve türevlerinin sentezinde karbon kaynağı olarak atıkları kullanan çalışmaların özetleri Tablo 1’de verilmiştir. Tablo 1 incelendiğinde en fazla kullanılan sentez prosesinin piroliz olduğu, bunu CVD prosesinin takip ettiği görülmektedir. Piroliz ve CVD proseslerinde karbon kaynağı olarak çoğunlukla atık plastikler kullanılmış ve elde edilen grafen türü genellikle grafen nanolevha olmuştur. Tablo 1’den de görüldüğü üzere, oldukça geniş bir spektrumda atık türünün karbon kaynağı olarak kullanılıp, farklı grafen türevlerinin elde edilebilmesi mümkündür. Bu durum, döngüsel ekonomi ve sürdürülebilir atık yönetimi ilkeleri açısından da atıkların katma değerli ürünlere dönüştürülmesini sağlayacak önemli bir noktadır.

**Tablo 1.** Atıklardan grafen ve türevlerinin sentezi

Proses Adı	Karbon Kaynağı	Ürün	Referans
Piroliz	Polipropilen (PP), Polietilen (PE) ve polietilen tereftalat	Grafen nanolevha	Garg vd. [36]
Piroliz	Atık plastik	Grafen nanolevha	Karakoti vd. [37]
Piroliz	Atık plastik	Grafen nanolevha	Tatrari vd. [38]
Piroliz	Kafur yaprağı	Grafen nanolevha	Liu vd. [39]
Piroliz	Atık plastikler (PP, PE, Polistiren (PS))	Grafen nanolevha	Pandey vd. [40]
Piroliz	Üre, kristal şeker	Azot katkılı grafen	Pan vd. [41]
Piroliz, sonokimya			Danafar vd. [42]
Atmosferik basınçta kimyasal buhar biriktirme yöntemi (AP-CVD)	Atık plastik	Grafen kristalleri	Sharma vd. [43]
AP-CVD	PS	Milimetre boyutlu grafen	Wu vd. [44]

CVD	Polimetil metakrilat (PMMA)	Grafen	Li vd. [45]
CVD	Kurabiye, çikolata, çimen, plastik, hamamböceği ve köpek dışkısı	Grafen	Ruan vd. [46]
Karbonizasyon, KOH aktivasyonu	Kahverengi pirinç kabuğu	Grafen nanotoz	Sankar vd. [47]
KOH aktivasyonu	Pirinç kabuğu	Birkaç katmanlı grafen	Singh vd. [48]
Mikrodalga destekli hidrotermal işlem, sonikasyon ve HNO <sub>3</sub> ile muamele	Atık kâğıt	Grafen oksit kuantum noktaları	Adolfsson vd. [49]
Kül fırını	Şeker kamışı küspesi, portakal kabuğu	Grafen oksit nanopartikülleri	Hashmi vd. [50]
Otoklav	Ekmek	Yüksek kaliteli tek katmanlı grafen	Panahi-Kalamuei vd. [51]
One-pot redoks sentezi	Atık grafit	İndirgenmiş grafen oksit	Li vd. [52]

### 3.1 Tarımsal Atıklar

1900'lü yılların ikinci yarısından itibaren dünya genelinde tarımsal üretim, ekilebilir alanların genişlemesi ve hızla artan dünya nüfusunun gıda gereksinimini karşılamak üzere üç katına çıkmıştır. Günümüzde tarım sektörü günde ortalama 23,7 milyon ton gıda üretmektedir. Dünya genelinde birincil mahsül üretimi 2000-2020 yılları arasında %52 artarak 9,3 milyar tona ulaşmıştır. Toplam üretimin yaklaşık üçte biri ile tahıllar üretilen ana ürün grubu olurken, bunu %23 ile şeker bitkileri, her biri %12 olmak üzere sebzeler ve yağ bitkileri takip etmiştir. Et üretimi ise 104 milyon ton artışla 337 milyon tona ulaşmıştır. Bu gıdaların üretimi sırasında toprak, hava ve su kaynakları üzerinde olumsuz etkilere sebep olarak çevre üzerinde büyük bir baskı oluşturan tarımsal üretim sektörü ekosistemlerin sürdürülebilirliğini ve insan sağlığını tehdit etmektedir. Her yıl, tüm sera gazı emisyonlarının %21'inden sorumlu yaklaşık 998 milyon ton tarımsal atık üretildiği tahmin edilmektedir [53, 54, 55]. Hayvandan kaynaklanan veya tarımsal kökenli çok çeşitli atıklar çevreye atılmaktadır. Bu atıklar biyolojik olarak etkin bir şekilde parçalanabilseler de, karbon kaynağı olarak grafen üretiminde kullanılmaları, katma değerli ürün olarak kullanıma potansiyelleri açısından önemlidir [12].

Grafen ve türevlerinin üretiminde kullanılan tarımsal atıklar incelendiğinde kristal şeker ve üre [41], kahverengi pirinç kabuğu [47], pirinç kabuğu külü [48], şeker kamışı küspesi [50], portakal kabuğu [50], kafur yaprakları [39] ve soğan kabuğu [42] gibi atıkların karbon kaynağı olarak kullanıldığı görülmüştür. Pan vd. [41], gelişmiş oksijen indirgeme reaksiyonu

(oxygen reduction reaction, ORR) elektrokatalizörlerinin tasarlanması için tek adımlı piroliz yöntemi ile azot katkılı grafen (nitrogen-doped graphene, NG) sentezi gerçekleştirmek için *kristal şeker ve üreden* oluşan homojen bir karışım kullanmışlardır. Karışımı argon (Ar) gaz akışı altında 3,5 °C/dk hızında farklı sıcaklık değerlerine (800 °C, 900 °C ve 1000 °C) ısıtmış ve üç farklı ürün elde etmişlerdir. Yapılan analizler sonucunda 1000 °C sıcaklığa kadar ısıtılarak elde edilen ürünün, -0,25 V'da 21,33 mA cm<sup>-2</sup>'lik yüksek kinetik akım yoğunluğu, dört elektronlu reaksiyon süreci, yüksek seçicilik ve uzun çalışma dayanıklılığı dahil olmak üzere alkali ortamda mükemmel ORR performansı sergilediği görülmüştür. 1000 °C'lik tavlama sıcaklığında ulaşılan düşük azot katkı konsantrasyonu, yüksek grafitleşme derecesi, gelişmiş iletkenlik, yüksek yüzey alanı ve gözenek hacminin etkileri sayesinde azot katkılı grafenin ORR'ye yönelik dikkate değer bir performans sergilediği gözlemlenmiştir. Sankar vd. [47], sürdürülebilir bir elektrokimyasal enerji depolama elektrotunun tasarımı için *kahverengi pirinç kabuklarının (rice husks, RH)* karbonizasyonu ve ardından tek aşamalı KOH aktivasyon işlemi yoluyla grafen nanolevha sentezlemişlerdir. Kahverengi-RH, pirinç kabuğu külü elde etmek için 500°C'de yakılmış ve elde edilen kül, bir kül-KOH karışımı üretmek için KOH ile karıştırılıp, 700°C'de tavlansak akive edilmiştir. Yapılan mikroyapısal analizler sonucunda, sentezlenen grafen nanolevhaların kenarları ve bir dizi katlanmış bölgesi olan, levha benzeri bir yapı sergilediği görülmüştür. Raman analizi sonucunda elde edilen, D ve G bantlarının yoğunluk oranı (I<sub>D</sub>/I<sub>G</sub>) grafen bazı numunelerin kusurlarını tahmin etmeye yardımcı

olur; daha yüksek bir oran grafen üzerinde daha fazla kusur olduğu anlamına gelmektedir. 2D ve G bantlarının yoğunluk ( $I_{2D}/I_G$ ) oranının ise grafen katmanlarının sayısına bağlı olduğu bilinmektedir.  $I_{2D}/I_G \sim 2-3$  oranı tek katmanlı grafene,  $2 > I_{2D}/I_G > 1$  çift katmanlı grafene ve  $I_{2D}/I_G < 1$  çok katmanlı grafene denk gelmektedir. Raman analizinden elde edilen  $I_D/I_G$  ve  $I_{2D}/I_G$  oranları sırasıyla 0,953 ve 0,36 olarak bulunmuş, bunun da birkaç katmanlı grafen nanolevhaların varlığını kanıtladığı anlaşılmıştır. Daha sonra, sentezlenen grafen nanolevhalar ile birlikte poliviniliden diflorür ve karbon siyahı kullanılarak elektrot hazırlanmıştır. Hazırlanan bu elektrota uygulanan elektrokimyasal ölçümler sonucunda, elektrotun  $0,5 \text{ mA cm}^{-2}$  akım yoğunluğunda  $115 \text{ F g}^{-1}$  spesifik kapasitans ve mükemmel döngüsel stabilite ile  $36,8 \text{ W h kg}^{-1}$  yüksek enerji yoğunluğu sergilediği ve elektrokimyasal süperkapasitörlerin üretiminde uygun maliyetli ve sürdürülebilir elektrotlar olarak tarımsal bir atıktan sentezlenen grafen nanolevhaların kullanılabilme potansiyelinin olduğu ortaya koyulmuştur. Singh vd. [48], yaptıkları çalışmada birkaç katmanlı grafeni, *pirinç kabuğu külü (RHA)* ve potasyum hidroksit (KOH) kullanarak sentezlemişlerdir. 3 g RHA ve 15 g KOH ile karıştırılıp bir dizi işlemde geçirildikten sonra karışım kül fırınında (muffle furnace)  $900^\circ\text{C}$ 'de 2 saat tavlansmıştır. Bu aktivasyon işleminden sonra, fazla KOH'u uzaklaştırmak için karışım birkaç kez distile su ile yıkanmıştır. Sentezlenen ürünün analiz sonuçları grafen ve sentez işlemleri öncesi RHA'nın safsızlıklarının yeteri kadar giderilememesinden kaynaklanan silika nanopartiküllerin varlığını göstermiştir. Raman analizleri sonucunda  $I_D/I_G$  ve  $I_D/I_{2G}$  oranları sırasıyla 0,55 ve 0,67 olarak bulunmuştur. Bu sonuç, RHA kullanılarak sentezlenen grafende daha fazla grafitik yapının mevcut olduğunu ve numunenin birkaç katmanlı grafen içerdiğini göstermektedir. Son olarak yapılan elektrokimyasal analizde grafenin özgül kapasitansı  $500 \text{ mV s}^{-1}$ 'de  $86 \text{ F g}^{-1}$  bulunmuş ve silika varlığından dolayı yavaş elektron transfer sürecine sahip olduğu görülmüştür. Elde edilen kapasitans değerinin düşük olmasına rağmen, yapılan literatür çalışması sonucunda nano boyutlu silikanın varlığının Li-ion pil kullanan enerji depolama cihazları için faydalı olabileceği, silika ilavesinin kapasiteyi, döngüsel kararlılığı ve elektrot verimliliğini artırdığı bulunmuştur. Hashmi vd. [50] *şeker kamışı küspesi, portakal kabuğu* gibi tamamen tarımsal atıklar kullanarak grafen oksit (GO) nanopartikülleri üretmişlerdir. Şeker kamışı küspesi kalıntısı, portakal kabuğu ve pirinç kepeği toz haline getirildikten sonra ayrı ayrı ferrosen ile karıştırılıp  $300^\circ\text{C}$ 'de 15 dakika boyunca kül fırınına yerleştirilmiştir. Aynı işlem şeker kamışı küspesi kalıntısı, portakal kabuğu tozu ve pirinç kepeği tozu karışımı için  $400^\circ\text{C}$ 'de 15 dakika olarak tekrar edilmiştir. Yapılan karşılaştırmalı analizler sonucunda üç farklı tarımsal atığın karışımından elde edilen grafen oksitin pul benzeri yapıya sahip saf grafit levhalara

benzediği, ortalama partikül boyutunun 1–4 nm olduğu ve  $734^\circ\text{C}$  sıcaklıkta yaklaşık %15'lik ağırlık kaybı ve %85'lik kararlılık ile en iyi termal kararlılığı gösterdiği görülmüştür. Liu vd. [39], *kafur yapraklarından* grafen nanolevha elde etmek için KOH destekli yerinde katalizleme yöntemini kullanmışlardır. Kafur yaprakları,  $3^\circ\text{C}/\text{dk}$ 'lık bir ısıtma hızında 1 saat boyunca  $600^\circ\text{C}$ 'de azot atmosferi altında sabit yataklı bir reaktörde piroliz işlemine tabii tutulmuştur. Elde edilen karbonize toz, KOH ile homojen bir şekilde karıştırılmış ve karışım, azot atmosferi altında bir tüp fırınında önceden ayarlanmış sıcaklıklarda ( $700, 800, 900$  ve  $1000^\circ\text{C}$ )  $2^\circ\text{C}/\text{dk}$  ısıtma oranıyla 1 saat süreyle aktive edilmiştir. Elde edilen ürünler ardarda HCl çözeltisi ve damıtılmış su ile iyice yıkanmış ve  $110^\circ\text{C}$ 'de gece boyunca kurutulmuştur. Daha sonra, üretilen grafenli malzemelerin elektrokimyasal özelliklerini araştırmak için 6 M KOH sulu üç elektrotlu bir sistem kullanılmıştır. Üretilen grafen nanolevhaların raman analizi sonucundan elde edilen  $I_D/I_G$  oranı  $700^\circ\text{C}$ ,  $800^\circ\text{C}$ ,  $900^\circ\text{C}$  ve  $1000^\circ\text{C}$  sıcaklıklar için 1,04, 0,93, 0,54 ve 0,40 değerlerini vermiştir, bu da TEM sonuçlarıyla uyumlu olarak aktivasyon sıcaklığı ne kadar yüksekse grafitik derecenin de o kadar yüksek olduğunu göstermiştir. Yapılan diğer analizler snucu elde edilen grafenlerinin yüksek iletkenlik, hızlı iyon taşıma, düşük iç direnç ve sağlam yapı iskelesi (robust scaffolding) gibi özelliklerinden dolayı süper kapasitörlerde kullanıldığında mükemmel bir kapasitif davranış sağlayabileceği gözlemlenmiştir. Danafar vd. [42], sonokimya ile birleştirilmiş piroliz yoluyla *soğan kabuklarından* nano boyutlu grafen oksit pulları sentezlemişlerdir. Yüzey tozunu gidermek için soğan kabukları deiyonize su ile yıkanmış ve hava yardımıyla kurutulmuştur. Ardından, azot gazı atmosferinde  $700^\circ\text{C}$ 'de pirolize tabii tutulmuştur. Elde edilen grafen oksit benzeri karbon pulları, kalan yan ürünleri ortadan kaldırmak için su ve etanol ile yıkanmış, ardından tek tip boyutta nano boyutlu pullara dönüştürmek için deiyonize suda sonikasyona tabii tutulmuştur. Sonikasyondan önce ve sonra grafen oksit benzeri pulların yapısını incelemek için X-ışını kırınımı kullanılmıştır. Elde edilen ürün,  $2\theta = 23,14^\circ$ 'de bir pik ve  $30-70^\circ$  bölgesinde bir dizi pik göstermiştir.  $2\theta = 43,43^\circ$ 'deki kırınım piki grafitik yapının pikine karşılık gelmektedir. Nano boyutlu grafen oksit benzeri pulların XRD deseninde gözlemlenen keskin (002) ve (100) pikleri ise düzenli olarak istiflenmiş grafitik bir yapıya karşılık gelmektedir. Yapılan biyogüvenlik çalışmalarında, sentezlenen nano boyutlu grafen oksit benzeri karbon pullarının ilaç taşıyıcıları ve radyoprotektif ajanlar gibi biyomedikal uygulamalarda kullanım potansiyelleri olabileceğini göstermiştir.

### 3.2 Plastik Atıklar

Son 50 yılda, plastiğin AB ekonomisindeki rolü büyük ölçüde artmıştır. Avrupa, her yıl %40'ı ambalaj olmak üzere 58 milyon ton plastik üretmektedir [56]. Bu nedenle AB, plastik ürünlerin AB'de tasarlanma, kullanılma, üretilme ve geri dönüştürülme şekli



değiştirmek için Ocak 2018'de Döngüsel Ekonomi Kapsamında ilk Avrupa Plastik Stratejisini geliştirmiştir. Strateji ile plastik ürünlerin daha iyi tasarımı, geri dönüşüm oranlarının yükseltilmesi, geri dönüştürülmüş plastiklerin endüstride yeniden kullanımı öngörülmektedir.

Plastikler, dünya çapında üretilen ve sonuçta büyük miktarda atık oluşumuna yol açan ve yaşamın her alanında kullanılan bir malzemedir. Zengin bir karbon kaynağı olan plastik atıklar sürdürülebilir geri dönüşüm ve bu atıklardan üretilen grafen türevli malzemelerin çeşitli uygulamalarda kullanılmaları açısından önerilmektedir [12]. Literatürde, tek tip veya plastik karışımların grafene dönüştürülmesi ile ilgili çalışmalara odaklanıldığı görülmüştür.

Atık plastik kullanılarak grafen ve türevlerinin sentezlendiği çalışmalar incelendiğinde, piroliz ve CVD metodlarının ön plana çıktığı görülmektedir. Yapılan tüm piroliz çalışmalarında yavaş ve hızlı ısıtmanın kullanıldığı iki aşamalı bir yöntem tercih edilmiş olup, yavaş ısıtmanın kullanılan atık plastiklerdeki katma değerli yakıtların, vaksların ve gazların ayrıştırılmasıyla grafen nanolevhaların çekirdeklenmesinde önemli bir adım olduğu belirtilmiştir. Pandey vd. [40], yaptıkları çalışmada 35 kg **PP, PE ve PS** karışımından oluşan atık plastiği bentonit nanokil katalizörlüğünde ve azot gazı atmosferinde 5 °C/dk ısıtma hızında 400 °C'ye ardından 10 °C/dk ısıtma hızında 750 °C'ye kadar piroliz etmişlerdir. Yapılan analizler sonucunda grafen nanolevha elde edildiği doğrulanmıştır. Tek seferde yapılan bu piroliz işlemi ile 5,25 kg saf grafen nanolevha üretilerek %15'lik bir ürün verimi elde etmişlerdir. Sentezlenen üründe  $I_D/I_G$  oranı 0,90 olarak bulunmuştur. Sentezlenen grafenin termodinamik kararlılık, kuantum kapasitesi ve elektronik özelliklerini belirlemek için yapılan hesaplamalarla enerji depolama uygulamaları için uygun olduğu öngörülmüştür. Ayrıca, sentezlenen grafen güneş pilleri, yakıt hücreleri, ilaç dağıtımı, polimer nanokompozitler vb. gibi çeşitli diğer uygulamalar için de kullanılabilirliğine yer verilmiştir. Tatrari, vd. [38] de yaptıkları çalışmada yaklaşık 35 kg **atık plastiği** inert atmosfer ve bentonit nanokil katalizörlüğünde iki aşamalı piroliz etmişlerdir. Piroliz 8 °C/dk, 400 °C ve 10 °C/dk, 800 °C'de gerçekleştirilmiştir. Raman analizi sonucu  $I_D/I_G$  oranı 0,87 olarak bulunmuştur. TEM görüntüsü sonuçlarından da yüksek sıcaklığın karbon katmanlarının grafen levhalarına benzer yapıları ayrılmasına yardımcı olduğu bulunan kusurlu bölgelerin varlığının, saflaştırma işlemi sırasında asidik işlemlerden kaynaklanabileceğini göstermektedir. Yaptıkları çalışmada Karakoti vd. [37], iki farklı katalizör (montmorillonit kil ve çinko oksit) kullanılarak **atık plastikten** grafen nanolevha sentezlemişlerdir. İki aşamalı pirolizi 400 °C ve 920 °C'de gerçekleştirmişlerdir. Montmorillonit kil kullanılarak sentezlenen grafen nanolevhaların verimi yaklaşık %15

iken, çinko oksit kullanılanların verimi yaklaşık %13 olarak bulunmuştur. Farklı verimler elde edilmesi iki farklı katalizör kullanılmasına bağlanmıştır. Çinko oksit kullanılarak sentezlenen grafen nanolevhaların  $I_D/I_G$  oranı 1,001 olarak bulunmuştur. Gerçekleştirilen diğer analizler sonucunda montmorillonit kil ile sentezlenen grafen nanolevhaların daha saf ve uygun yüzey morfolojisine sahip olduğu ve bunlar sayesinde daha yüksek elektrokimyasal davranış performansı gösterdiği sonucuna varılmıştır. Garg vd. [36] çalışmalarında atık **PP, PE ve PET karışımını** kullanmışlardır. Alüminyum oksitin katalizör görevi gördüğü çalışmada iki aşamalı pirolizi 400 °C ve 850 °C'de gerçekleştirmişlerdir. Elde edilen grafen nanolevhaların 3-4 nm kalınlığında ve kenar kusurlarına sahip olduğu ve bu kenar kusurları sebebiyle yarı iletken özelliklerin olduğu görülmüştür. Raman analizi sonucu  $I_D/I_G$  oranı 0,84 olarak bulunmuştur. Ayrıca sentezlenen grafen nanolevhaların, termoelektrik özellikleri incelenmiş, elde edilen sonuçlardan yola çıkarak çeşitli termoelektrik cihazlarda kullanılan termoelektrik malzemelerinde kullanılabilirliğini görülmüştür. Atık plastiklerin pirolizi ile elde edilen grafen çalışmalarını genel olarak incelediğinde, sıcaklığın ve kullanılan katalizörün nihai ürün eldesi ve kalitesinde önemli etkileri olduğu görülmektedir.

Sharma vd. [43], malzeme ambalajlamada kullanılan, PE ve PS bazlı polimer bileşenleri açısından zengin **atık plastikten** grafen kristalleri üretmişlerdir. Grafen sentezi için substrat Cu folyo kullanılmıştır. Cu folyo temizlendikten sonra Cu substratı, tane boyutunu büyütme, kafes uyumsuzluklarını ve çekirdeklenme alanlarının sayısını sınırlamaya yardımcı olan dislokasyonları azaltmak için besleme stoğu uygulanmadan önce 1020°C'de H<sub>2</sub> atmosferinde 30 dakika boyunca tavlama yapılmıştır. Grafen sentezi 3 mg atık plastik kullanılarak sırasıyla 98 ve 2,5 sccm akış hızına sahip bir Ar ve H<sub>2</sub> gaz karışımı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Yapılan optik analiz ve SEM analizi, altıgen şekilli grafen büyümesini göstermiştir. Raman analizi sonucu grafitik G ve ikinci dereceden 2D pikleri sırasıyla 1588 ve 2695 cm<sup>-1</sup>'de gözlenmiştir. Raman spektrumları, tek grafen kristali içinde çift katmanlı bir yapının oluştuğunu doğrulamaktadır. Katı karbon kaynağı olarak **PS** kullanan Wu vd. [44], AP-CVD ile milimetre boyutlu grafen tanelerini sentezlemişlerdir. Substrat olarak Cu folyo kullanılmıştır. Cu folyo, H<sub>2</sub> ve Ar gazı karışımında 1050°C'de 60 dakika tavlama tabi tutulmuştur. Grafen sentezi, Ar ve H<sub>2</sub> karışımı kullanılarak 30-80 dakika boyunca 950-1050 °C arasında değişen sıcaklıkta gerçekleştirilmiştir. Çekirdeklenme yoğunluğu ve grafen tanelerinin büyüme hızının PS sıcaklığı ve H<sub>2</sub> akış hızı ayarlanarak optimize edilen çalışmada ~100 çekirdek/cm<sup>2</sup> kadar düşük çekirdeklenme yoğunluğu elde edilmiş ve 5000-8000 cm<sup>2</sup> V<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup> arasında değişen alan etkisi hareketliliği ile 1,2 mm'ye kadar altıgen şekilli tek kristal tane elde

edilmiştir. Raman analizi sonucunda  $I_{2D}/I_G$  oranının 2-3 olduğu bulunmuştur. Grafendeki kusurların bir ölçüsü olan D bandı piki ( $\sim 1350 \text{ cm}^{-1}$ ) spektrumunda gözlenmemiştir. Elde edilen oran, izole edilen altıgen şekilli grafen tanelerinin çoğunun tek katmanlı grafen olduğunu göstermektedir. Li vd. [45], yaptıkları çalışmada **PMMA** kullanarak grafen sentezlemişlerdir. Grafen sentezi, iki ayrı bölmeyle sahip CVD fırınında gerçekleştirilmiştir. PMMA, ısıtma bölgesinin hemen dışında, kuvars tüpün gaz giriş tarafına yerleştirilmiştir. Daha sonra Cu folyolar, 20 dakika boyunca  $\text{H}_2$  atmosferinde  $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ 'ye tavlınmış ve istenen büyüme sıcaklığına ( $1000, 800, 700$  ve  $400^\circ\text{C}$ ) soğutulmuştur. Ardından PMMA, toplam basınç 8 ila 15 Torr arasında tutulurken,  $\text{H}_2$  akışı  $50 \text{ sccm}$ 'ye düşürülerek bir ısıtma bandı ile ısıtılmıştır. Tipik büyüme süresi yaklaşık 45 dakikadır. Büyümeden sonra, fırın açılarak hızlı bir şekilde oda sıcaklığına soğutulmuş ve büyütülen grafen filmler,  $300 \text{ nm}$  kalınlığında bir oksit kaplama tabakası ile bir Si alt-tabakası üzerine aktarılmıştır. Raman analizleri tek katmanlı grafenin tipik özelliklerini göstermektedir: 2D piki  $\sim 2682 \text{ cm}^{-1}$ 'de görülmektedir ve G bandının 2D bandına yoğunluk oranı ( $I_G/I_{2D}$ ) yaklaşık 0,5 olarak bulunmuştur. D bandının ( $\sim 1350 \text{ cm}^{-1}$ ) spektrumunda bulunmaması PMMA kullanılarak sentezlenen grafen filmlerin yüksek kalitede olduklarını göstermektedir. Optik geçirgenlik ölçümü sonucunda sentezlenen grafen filmin  $550 \text{ nm}$ 'deki geçirgenliği tek katmanlı grafen (%97,1) için bildirilen değerle uyumlu olarak %97,2 olarak bulunmuştur. Atık plastiklerden CVD metodu kullanılarak grafen ve türevlerinin sentezlendiği çalışmalar incelendiğinde genel olarak piroliz metoduna göre daha yüksek sıcaklıkların tercih edildiği görülmüştür. Tüm çalışmalarda substrat olarak Cu folyo ve beslene gaz olarak  $\text{H}_2$  tercih edilmiştir. Raman analizi sonucunda grafendeki kusurların bir ölçüsü olan D bandı pikinin spektrumlarında bulunmaması, pirolize kıyasla CVD ile sentezlenen grafenlerin daha yüksek kalitede olduğuna işaretir.

### 3.3 Diğer Atıklar

Yukarıda verilen çeşitli organik atık ve plastik atıkların yanı sıra, son zamanlarda düşük maliyetli ve bol miktarda bulunan atıklar da grafen üretimi için kullanılmıştır [12]. Bu atıklar arasında yiyecek, böcek vb. farklı atıklar [46], selüloz veya atık kâğıt [49], lityum iyon bataryalardaki atık grafit [52] ve ekmek atığı [51] gibi atıklar bulunmaktadır.

Ruan vd. [46] yaptıkları çalışmada  $\text{H}_2/\text{Ar}$  akışı altında  $1050 \text{ }^\circ\text{C}$ 'de bir Cu folyonun arka yüzeyinde doğrudan grafen sentezlemek için ön saflaştırma olmadan kullanılan, kolay elde edilen, düşük veya negatif değerli ham karbon içeren altı malzeme (**kurabiye, çikolata, çimen, atık plastik, hamamböcekleri ve köpek dışkı**) kullanarak daha ucuz bir yaklaşım geliştirmişlerdir. Proses genelinde  $10 \text{ mg}$  kuru karbon kaynağı bir Cu folyonun üzerine ve folyo,  $1050^\circ\text{C}$ 'lik bir tüp fırına yerleştirilmiştir. Numune,  $\text{H}_2$  ve Ar ile

düşük basınç altında 15 dakika süreyle tavlınmıştır. Sentezlenen grafenler Cu folyonun ön tarafından kazanarak alındıktan sonra raman spektroskopisi, X-ışını fotoelektron spektroskopisi, ultraviyole görünür ışık spektroskopisi ve transmisyon elektron mikroskobu ile analizleri yapılmıştır. Sentezlenen tüm grafen örneklerinin raman spektrumlarındaki küçük D pikleri elde edilen ürünlerde az sayıda kusurun bulunduğu bir göstergesidir. Büyük 2D/G oranı ise sentezlenen grafenlerin yüksek kaliteli tek katmanlı grafen olduğunu göstermektedir. Genel olarak G ve 2D pikleri sırasıyla  $1585,5\text{-}1591,4 \text{ cm}^{-1}$  ve  $2682,6\text{-}2693,9 \text{ cm}^{-1}$ 'de yer almıştır. X-ışını fotoelektron spektroskopisi analizi sonucu  $284,5 \text{ eV}$ 'de elde edilen keskin pikler sp<sup>2</sup> grafitik pike işaret etmektedir. Ultraviyole görünür ışık spektroskopisi ve transmisyon elektron mikroskobu analizleri ile de grafenin tek tabakalı yapısı varlığı gözlemlenmiştir. Sonuç olarak bu karbon kaynaklarından sentezlenen tek katmanlı grafenin yüksek kalitede olduğu görülmüştür. **Selüloz veya atık gazete** kâğıdının karbon kaynağı olarak olarak kullanıldığı çalışmalarında Adolffson vd. [49], biyobazlı grafen oksit kuantum noktaları (graphene oxide quantum dots, GOQD) ve ara ürünler olarak karbon nanoküreler (carbon nanospheres, CN) sentezlemişlerdir. Atık gazeteden elde edilen selüloz, katalizör olarak  $\text{H}_2\text{SO}_4$  kullanılarak mikrodalga destekli hidrotermal işlem yoluyla CN hazırlamak için kullanılmıştır. GOQD'nin hazırlanması için,  $\text{HNO}_3$  ve CN'den hazırlanan bir çözelti, sonikasyon banyosunda  $45 \text{ }^\circ\text{C}$ 'de 30 dakika sonikasyona tabi tutulmuştur. GOQD-30 ve GOQD-60, manyetik karıştırma ile  $90 \text{ }^\circ\text{C}$ 'de bir yağ banyosunda sonikasyonlu çözeltilerin 30 ve 60 dakika ısıtılmasıyla elde edilmiştir. Sentezlenen nihai GOQD boyutunun ısıtma süresi ile ayarlanabildiği, 30 ve 60 dakikalık ısıtmanın sırasıyla  $\sim 3$  ve  $\sim 1 \text{ nm}$  çaplarında GOQD ürettiği bulunmuştur. Li vd. [52] yaptıkları çalışmada, ömrünü tamamlamış **lityum iyon bataryalardaki atık grafiti** kullanarak one-pot redoks reaksiyonu ile indirgenmiş grafen oksit (rGO) hazırlamışlardır. Bir behere  $5 \text{ g}$  atık grafit ve konsantre  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ilave edilmiştir. Ardından behere  $\text{KMnO}_4$  yavaş yavaş eklenerek karışım su banyosuna aktarılmıştır. Daha sonra heterojen bir bulamaç oluşturmak için karışıma damla damla deiyonize su ilave edilmiştir. Hemen ardından, karışıma peroksiasetik asit ilave edilmiştir. Süspansiyon, hiçbir kabarcık oluşmayana kadar gece boyunca oda sıcaklığında tutulmuştur. Süzülen karışımdan reaksiyona girmemiş metal iyonları, %5 hidroklorik asit ile çıkarılmıştır. Elde edilen katı madde, L-rGO (atıktan sentezlenen rGO) elde etmek için  $80^\circ\text{C}$ 'de 24 saat kurutulmuştur. Karşılaştırma yapabilmek için, rGO ticari grafit (C-rGO) ile de hazırlanmış ve yukarıda açıklanan aynı prosedür kullanılarak saflaştırılmıştır. XRD analizi sonucunda hem atık grafit hem de ticari grafit kullanılarak sentezlenen rGO'lar,  $25^\circ$  civarında grafenin karakteristik geniş pikini göstermiştir. Raman analizinden L-rGO'nun D bandı ve G bandı sırasıyla  $1332$  ve  $1597 \text{ cm}^{-1}$ 'de ve C-rGO'nun

D bandı ve G bandı sırasıyla 1342 ve 1600  $\text{cm}^{-1}$ 'de görülmüştür. L-rGO ve C-rGO'nun  $I_D/I_G$  değerleri sırasıyla 1,04 ve 1,05 olarak bulunmuştur. Bu değerlerin birbirine çok yakın olmaları, bu işlem ile hazırlanan L-rGO ve C-rGO'nun benzer kusurlara sahip olduğunu göstermektedir. XPS sonuçları, L-rGO ve C-rGO'da nikel veya kobalt kalıntısı olmadığını ve bu işlemin etkili bir şekilde yüksek kaliteli rGO üretebileceğini göstermektedir. Peroksiasetik asidin oksidasyon sistemi ile reaksiyona girmesi uzun süreli bir süreç olduğundan, bu yöntem ile grafen üretiminin uzun süre alması, yöntemin bir eksisi olarak düşünülebilir. Ancak, sentezlenen L-rGO örneğinin kalitesi C-rGO ile birbirine yakın olduğundan bu işlemle seri olarak grafen üretimi gerçekleştirilebileceği düşünülmektedir. Panahi-Kalamuei vd. [51], çalışmalarında *ekmek atığından* yüksek kaliteli tek katmanlı grafen üretmek için bir yöntem geliştirmişlerdir. Jel benzeri bir süspansiyon oluşturmak için 70–80 °C'de deiyonize suya öğütülmüş ekmeğin ilave edilmiştir. Daha sonra elde edilen jel, teflon kaplı paslanmaz otoklava aktarılmış ve 180 °C'de 12 saat ısıtılmıştır. Son olarak çözelti, çöken materyalleri ayırmak için cam filtrelerle süzülmüştür. pH, konsantrasyon, reaksiyon süresi ve sıcaklık gibi farklı parametrelerin sentez adımları üzerindeki etkisi incelenmiştir. Yapılan analizler sonucunda ekmeğin 3.0 g'dan az kullanıldığı durumlarda grafit oluşumu gözlenmemiştir. Düzgün, yuvarlak, tek katmanlı grafen levhaların sentezi için optimum konsantrasyonun 50 mL deiyonize suya 0,1 g ekmeğin eklendiğinde elde edildiği bulunmuştur. pH'ı değiştirerek aromatikleşme sürecini kontrol edilmiştir. Nötr pH aralığında, daha düzgün tek katmanlı grafen oluştuğu, bazik pH aralığında ise aromatikleşme oranının arttığı görülmüştür. Bu artıştan dolayı gözenekli grafen, birkaç mikrometre uzunluğunda grafen levhaları ve grafen quantum noktaları gibi farklı grafen türevlerinin gözlemlendiği düşünülmektedir.

#### IV. SONUÇ

Bu derleme makalede, grafen ve türevlerinin sentez yöntemleri ve sentezleme sürecinde karbon kaynağı olarak kullanılacak farklı atık türleri hakkında bilgiler özetlenmiştir. Grafen ve türevleri, çeşitli alanlarda uygulamaları kolaylaştıran mükemmel kimyasal ve termal stabilitenin yanı sıra yüksek spesifik yüzey alanı gibi üstün fizikokimyasal özellikleri ile de dikkat çekmektedir. Sentez süreçleri, yukarıdan aşağıya ve aşağıdan yukarıya yöntemler olmak üzere iki ana başlık altında incelenmiştir. Grafit oksitinin kimyasal indirgenmesi, mekanik eksfoliyasyon, kimyasal eksfoliyasyon, CNT'nin silindirik yapısının açılması ve ark deşarjı gibi yukarıdan aşağıya yöntemler, genellikle grafit katmanlarını tek, çift ve birkaç katmanlı grafen olarak izole eder ve katmanlar halinde ayırır. Bu yöntemlerin düşük verim, proseslerde kullanılan kimyasalların toksik etkisi ve yüksek maliyet gibi etkenlerden dolayı bazı dezavantajları vardır. Piroliz, CVD ve epitaksiyel

büyüme gibi aşağıdan yukarıya yöntemler ise yüksek verimde grafen üretebilme kapasitesine sahiptirler. Grafen ve türevlerinin sentezi için kullanılan atıklar, tarımsal atıklar, plastikler ve diğer atıklar olarak sınıflandırılmıştır. Üre, pirinç kabukları, kafur yaprağı gibi tarımsal atıkların, PE, PP, PS, PMMA, PET gibi çeşitli plastik atıkların ve evsel atık ve organik atık gibi farklı atıkların karbon kaynağı olarak kullanıldığı prosesler sonucu elde edilen grafen ve türevlerinin farklı cihazlarda ve uygulamalarda kullanılabileceği görülmüştür. Ayrıca atıkların grafen sentezinde kullanıldıklarında atık bertarafı sorunlarını azaltacağı ve grafen üretimi için gereken fosil yakıt maliyeti ve tüketimini de düşüreceği düşünülmektedir.

#### TEŞEKKÜR

Bu çalışma Eskişehir Teknik Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Komisyonu 22ADP327 No'lu proje kapsamında desteklenmiştir.

#### KAYNAKLAR

- [1] Geim, A. K., & Novoselov, K. S. (2007). The rise of graphene. In *Nanoscience and technology: a collection of reviews from nature journals* (pp. 11-19).
- [2] Raghavan, N., Thangavel, S., & Venugopal, G. (2017). A short review on preparation of graphene from waste and bioprecursors. *Applied Materials Today*, 7, 246-254.
- [3] Khan, M., Tahir, M. N., Adil, S. F., Khan, H. U., Siddiqui, M. R. H., Al-warthan, A. A., & Tremel, W. (2015). Graphene based metal and metal oxide nanocomposites: synthesis, properties and their applications. *Journal of Materials Chemistry A*, 3(37), 18753-18808.
- [4] Xu, Z. (2018). Fundamental Properties of Graphene. *Graphene*, 73–102.
- [5] Mi, H. Y., Jing, X., Politowicz, A. L., Chen, E., Huang, H. X., & Turg, L. S. (2018). Highly compressible ultra-light anisotropic cellulose/graphene aerogel fabricated by bidirectional freeze drying for selective oil absorption. *Carbon*, 132, 199-209.
- [6] Wu, H., Xia, L., Ren, J., Zheng, Q., Xie, F., Jie, W., ... & Lin, D. (2018). A multidimensional and nitrogen-doped graphene/hierarchical porous carbon as a sulfur scaffold for high performance lithium sulfur batteries. *Electrochimica Acta*, 278, 83-92.
- [7] Yanik, M. O., Yigit, E. A., Akansu, Y. E., & Sahmetlioglu, E. (2017). Magnetic conductive polymer-graphene nanocomposites based supercapacitors for energy storage. *Energy*, 138, 883-889.
- [8] Xu, T., Li, Y., Chen, J., Wu, H., Zhou, X., & Zhang, Z. (2018). Improving thermal management of electronic apparatus with paraffin (PA)/expanded graphite (EG)/graphene (GN) composite material. *Applied Thermal Engineering*, 140, 13-22.

- [9] Abou Chacra, L., Sabri, M. A., Ibrahim, T. H., Khamis, M. I., Hamdan, N. M., Al-Asheh, S., ... & Fernandez, C. (2018). Application of graphene nanoplatelets and graphene magnetite for the removal of emulsified oil from produced water. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 6(2), 3018-3033.
- [10] Xu, Z., Wu, C., Li, F., Chen, W., Guo, T., & Kim, T. W. (2018). Triboelectric electronic-skin based on graphene quantum dots for application in self-powered, smart, artificial fingers. *Nano Energy*, 49, 274-282.
- [11] Jara, A. D., Betemariam, A., Woldetinsae, G., & Kim, J. Y. (2019). Purification, application and current market trend of natural graphite: A review. *International Journal of Mining Science and Technology*, 29(5), 671-689.
- [12] Ikram, R., Jan, B. M., & Ahmad, W. (2020). Advances in synthesis of graphene derivatives using industrial wastes precursors; prospects and challenges. *Journal of Materials Research and Technology*, 9(6), 15924-15951.
- [13] Lee, X. J., Hiew, B. Y. Z., Lai, K. C., Lee, L. Y., Gan, S., Thangalazhy-Gopakumar, S., & Rigby, S. (2019). Review on graphene and its derivatives: Synthesis methods and potential industrial implementation. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 98, 163-180.
- [14] Guo, S., & Dong, S. (2011). Graphene nanosheet: synthesis, molecular engineering, thin film, hybrids, and energy and analytical applications. *Chemical Society Reviews*, 40(5), 2644-2672.
- [15] Kumar, N., Salehiyan, R., Chauke, V., Botlhoko, O. J., Setshedi, K., Scriba, M., ... & Ray, S. S. (2021). Top-down synthesis of graphene: A comprehensive review. *FlatChem*, 27, 100224.
- [16] Chen, W., Yan, L., & Bangal, P. R. (2010). Chemical reduction of graphene oxide to graphene by sulfur-containing compounds. *The Journal of Physical Chemistry C*, 114(47), 19885-19890.
- [17] Whitener Jr, K. E., & Sheehan, P. E. (2014). Graphene synthesis. *Diamond and related materials*, 46, 25-34.
- [18] Yi, M., & Shen, Z. (2015). A review on mechanical exfoliation for the scalable production of graphene. *Journal of Materials Chemistry A*, 3(22), 11700-11715.
- [19] Papageorgiou, D. G., Kinloch, I. A., & Young, R. J. (2017). Mechanical properties of graphene and graphene-based nanocomposites. *Progress in Materials Science*, 90, 75-127.
- [20] Liu, J., Poh, C. K., Zhan, D., Lai, L., Lim, S. H., Wang, L., ... & Lin, J. (2013). Improved synthesis of graphene flakes from the multiple electrochemical exfoliation of graphite rod. *Nano energy*, 2(3), 377-386.
- [21] Lonkar, S. P., Deshmukh, Y. S., & Abdala, A. A. (2015). Recent advances in chemical modifications of graphene. *Nano Research*, 8(4), 1039-1074.
- [22] Whitener Jr, K. E., & Sheehan, P. E. (2014). Graphene synthesis. *Diamond and related materials*, 46, 25-34.
- [23] Song, Z., Mu, X., Luo, T., & Xu, Z. (2015). Unzipping of carbon nanotubes is geometry-dependent. *Nanotechnology*, 27(1), 015601
- [24] Wang, H., Wang, Y., Hu, Z., & Wang, X. (2012). Cutting and unzipping multiwalled carbon nanotubes into curved graphene nanosheets and their enhanced supercapacitor performance. *ACS applied materials & interfaces*, 4(12), 6827-6834.
- [25] Wang, Z., Li, N., Shi, Z., & Gu, Z. (2010). Low-cost and large-scale synthesis of graphene nanosheets by arc discharge in air. *Nanotechnology*, 21(17), 175602.
- [26] Subrahmanyam, K. S., Panchakarla, L. S., Govindaraj, A., & Rao, C. N. R. (2009). Simple method of preparing graphene flakes by an arc-discharge method. *The Journal of Physical Chemistry C*, 113(11), 4257-4259.
- [27] Kong, X., Zhu, Y., Lei, H., Wang, C., Zhao, Y., Huo, E., ... & Ruan, R. (2020). Synthesis of graphene-like carbon from biomass pyrolysis and its applications. *Chemical Engineering Journal*, 399, 125808.
- [28] Wang, F., Wang, F., Hong, R., Lv, X., Zheng, Y., & Chen, H. (2020). High-purity few-layer graphene from plasma pyrolysis of methane as conductive additive for LiFePO<sub>4</sub> lithium ion battery. *Journal of Materials Research and Technology*, 9(5), 10004-10015.
- [29] Thangaraj, B., Mumtaz, F., Abbas, Y., Anjum, D. H., Solomon, P. R., & Hassan, J. (2023). Synthesis of Graphene Oxide from Sugarcane Dry Leaves by Two-Stage Pyrolysis. *Molecules*, 28(8), 3329.
- [30] Yu, Q., Lian, J., Siriponglert, S., Li, H., Chen, Y. P., & Pei, S. S. (2008). Graphene segregated on Ni surfaces and transferred to insulators. *Applied physics letters*, 93(11), 113103.
- [31] Zhao, P., Kumamoto, A., Kim, S., Chen, X., Hou, B., Chiashi, S., ... & Maruyama, S. (2013). Self-limiting chemical vapor deposition growth of monolayer graphene from ethanol. *The Journal of Physical Chemistry C*, 117(20), 10755-10763.
- [32] Zhao, Z., Shan, Z., Zhang, C., Li, Q., Tian, B., Huang, Z., ... & Cai, W. (2015). Study on the diffusion mechanism of graphene grown on copper pockets. *Small*, 11(12), 1418-1422.
- [33] Hwang, J., Kim, M., Campbell, D., Alsalman, H. A., Kwak, J. Y., Shivaraman, S., ... & Spencer, M. G. (2013). van der Waals epitaxial growth of graphene on sapphire by chemical vapor deposition without a metal catalyst. *Acs Nano*, 7(1), 385-395.
- [34] Bhuyan, M., Alam, S., Uddin, M., Islam, M., Bipasha, F. A., & Hossain, S. S. (2016). Synthesis

- of graphene. *International Nano Letters*, 6(2), 65-83.
- [35] Riedl, C., Coletti, C., & Starke, U. (2010). Structural and electronic properties of epitaxial graphene on SiC (0 0 0 1): a review of growth, characterization, transfer doping and hydrogen intercalation. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 43(37), 374009.
- [36] Garg, K. K., Pandey, S., Kumar, A., Rana, A., Sahoo, N. G., & Singh, R. K. (2022). Graphene nanosheets derived from waste plastic for cost-effective thermoelectric applications. *Results in Materials*, 13, 100260.
- [37] Karakoti, M., Pandey, S., Tatrari, G., Dhapola, P. S., Jangra, R., Dhali, S., ... & Sahoo, N. G. (2022). A waste to energy approach for the effective conversion of solid waste plastics into graphene nanosheets using different catalysts for high performance supercapacitors: a comparative study. *Materials Advances*, 3(4), 2146-2157.
- [38] Tatrari, G., Tewari, C., Bohra, B. S., Pandey, S., Karakoti, M., Kumar, S., ... & Sahoo, N. G. (2021). Waste plastic derived graphene sheets as nanofillers to enhance mechanical strength of concrete mixture: An inventive approach to deal with universal plastic waste. *Cleaner Engineering and Technology*, 5, 100275.
- [39] Liu, H., Chen, W., Zhang, R., Xu, C., Huang, X., Peng, H., ... & Miao, Z. (2021). Bioinspired in situ self-catalyzing strategy towards graphene nanosheets with hierarchical structure derived from biomass for advanced supercapacitors. *Applied Surface Science*, 566, 150692.
- [40] Pandey, S., Karakoti, M., Dhali, S., Karki, N., SanthiBhushan, B., Tewari, C., ... & Sahoo, N. G. (2019). Bulk synthesis of graphene nanosheets from plastic waste: an invincible method of solid waste management for better tomorrow. *Waste management*, 88, 48-55.
- [41] Pan, F., Jin, J., Fu, X., Liu, Q., & Zhang, J. (2013). Advanced oxygen reduction electrocatalyst based on nitrogen-doped graphene derived from edible sugar and urea. *ACS applied materials & interfaces*, 5(21), 11108-11114.
- [42] Danafar, H., Mohammadi, A., Mousazadeh, N., Ghaffarlou, M., Mollasalehi, A., Sharafi, A., ... & Nosrati, H. (2021). An innovative green approach to the production of bio-sourced and nano-sized graphene oxide (GO)-like carbon flakes. *Current Research in Green and Sustainable Chemistry*, 4, 100200.
- [43] Sharma, S., Kalita, G., Hirano, R., Shinde, S. M., Papon, R., Ohtani, H., & Tanemura, M. (2014). Synthesis of graphene crystals from solid waste plastic by chemical vapor deposition. *Carbon*, 72, 66-73.
- [44] Wu, T., Ding, G., Shen, H., Wang, H., Sun, L., Jiang, D., ... & Jiang, M. (2013). Triggering the continuous growth of graphene toward millimeter-sized grains. *Advanced Functional Materials*, 23(2), 198-203.
- [45] Li, Z., Wu, P., Wang, C., Fan, X., Zhang, W., Zhai, X., ... & Hou, J. (2011). Low-temperature growth of graphene by chemical vapor deposition using solid and liquid carbon sources. *ACS nano*, 5(4), 3385-3390.
- [46] Ruan, G., Sun, Z., Peng, Z., & Tour, J. M. (2011). Growth of graphene from food, insects, and waste. *ACS nano*, 5(9), 7601-7607.
- [47] Sankar, S., Lee, H., Jung, H., Kim, A., Ahmed, A. T. A., Inamdar, A. I., ... & Kim, D. Y. (2017). Ultrathin graphene nanosheets derived from rice husks for sustainable supercapacitor electrodes. *New Journal of Chemistry*, 41(22), 13792-13797.
- [48] Singh, P., Bahadur, J., & Pal, K. (2017). One-step one chemical synthesis process of graphene from rice husk for energy storage applications. *Graphene*, 6(3), 61-71.
- [49] Adolfsson, K. H., Hassanzadeh, S., & Hakkarainen, M. (2015). Valorization of cellulose and waste paper to graphene oxide quantum dots. *RSC Advances*, 5(34), 26550-26558.
- [50] Hashmi, A., Singh, A. K., Jain, B., & Singh, A. (2020). Muffle atmosphere promoted fabrication of graphene oxide nanoparticle by agricultural waste. *Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures*, 28(8), 627-636.
- [51] Panahi-Kalamuei, M., Amiri, O., & Salavati-Niasari, M. (2020). Green hydrothermal synthesis of high quality single and few layers graphene sheets by bread waste as precursor. *Journal of Materials Research and Technology*, 9(3), 2679-2690.
- [52] Li, B., Wu, C., Xu, J., Hu, D., Zhang, T., Fang, X., & Tong, J. (2020). One-pot redox synthesis of graphene from waste graphite of spent lithium ion batteries with peracetic acid assistance. *Materials Chemistry and Physics*, 241, 122397.
- [53] Obi, F. O., Ugwuishiwu, B. O., & Nwakaire, J. N. (2016). Agricultural waste concept, generation, utilization and management. *Nigerian Journal of Technology*, 35(4), 957-964
- [54] Duque-Acevedo, M., Belmonte-Ureña, L. J., Cortés-García, F. J., & Camacho-Ferre, F. (2020). Agricultural waste: Review of the evolution, approaches and perspectives on alternative uses. *Global Ecology and Conservation*, 22, e00902.
- [55] FAO, Strategic Work of FAO For Sustainable Food and Agriculture, in: F.a.A.O.o.t.U.N. (FAO) (Ed.), Food and Agriculture Organization of the United Nations (FAO), 2022.
- [56] European Commission. Changing the way we use plastic; (<https://ec.europa.eu/environment/waste/pdf/pan-european-factsheet.pdf>).