G. SALMAN AKDENİZ

İZMİR KÂTİP ÇELEBİ ÜNİVERSİTESİ

2020

İZMİR KÂTİP ÇELEBİ ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

METAL OKSİTLER İLE MODİFİYE EDİLMİŞ KARBON TÜREVLERİNDEN NANOKOMPOZİT YAPILARIN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Gökçen SALMAN AKDENİZ

NANOBİLİM VE NANOTEKNOLOJİ ANA BİLİM DALI

Tez Danışmanı:

Dr. Öğr. Üyesi Ahmet AYKAÇ

OCAK 2020

İZMİR KATİP ÇELEBİ ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

METAL OKSİTLER İLE MODİFİYE EDİLMİŞ KARBON TÜREVLERİNDEN NANOKOMPOZİT YAPILARIN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Gökçen SALMAN AKDENİZ

(Y170220003)

Nanobilim ve Nanoteknoloji Ana Bilim Dalı

Tez Danışmanı:

Dr. Öğr. Üyesi Ahmet AYKAÇ

OCAK 2020

İKÇÜ, Fen Bilimleri Enstitüsünün **Y170220003** numaralı Yüksek Lisans Öğrencisi **Gökçen SALMAN AKDENİZ**, ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı **"METAL OKSİTLER İLE MODİFİYE EDİLMİŞ KARBON TÜREVLERİNDN NANOKOMPOZİT YAPILARIN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU** " başlıklı tezini aşağıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.

Tez Danışmanı :

Dr. Öğr. Üyesi Ahmet AYKAÇ .....

İzmir Kâtip Çelebi Üniversitesi

Jüri Üyeleri :

Doç. Dr. Fethullah GÜNEŞ .....

İzmir Kâtip Çelebi Üniversitesi

Jüri Üyeleri :

Doç. Dr. Mustafa EROL .....

Dokuz Eylül Üniversitesi

Savunma Tarihi :16.01.2020

KIZIM İÇİN

ÖNSÖZ

Herşeyden önce tez süresi boyunca ilgisinive bilgisini paylaşmaktan çekinmeyen, her ihtiyaç duyduğumda yardımıma koşan değerli hocam ve danışmanım Sayın Dr. Ahmet AYKAÇ'a bu zorlu süreçte yanımda olduğu için çok teşekkür ederim. Tez konumun belirlenmesi ve geliştirilmesinde engin bilgi birikimleriyle çalışmamı destekleyen saygıdeğer hocam Dr. Fethullah GÜNEŞ ve saygıdeğer hocam Dr. Mustafa EROL'a desteklerinden dolayı, birlikte deneysel süreçlerde çalıştığımız uzman Irmak DOĞAN TUNÇ hocama, çalışmalarımızda yanımızda olup beni herzaman destekleyen Merkez araştırma laboratuvarının saygıdeğer çalışanlarına ve bu süreçte beraber yürüyüp omuz omuza çalıştığımız başta Özge AKKAŞ ve Çağlar ERDEM olmak üzere tüm çalışma grubumuza teşekkürü bir borç bilirim.
Yüksek lisans eğitimim süresince desteklerini hiç esirgemeyen aileme ve zaman zaman iş yoğunluğundan hiç ilgilenemesemde, birkere olsun yakınmadan yanımda duran hep destek veren ve bu tezin yazım aşamasında başından sonuna yer alan sevgili hayat arkadaşım Soner AKDENİZ'e çok çok teşekkürler.
Sevgili kızım Gizem,sabrın ve bana karşı beslediğin hayat enerjim olan sevginden dolayı sana özellikle teşekkür ederim.
Bu çalışma İzmir Katip Çelebi Üniversitesi, Bilimsel Araştırmalar Koordinatörlüğünün 2019-TYL-FEBE-0005 Nolu projesi ile desteklenmiştir. Bu vesile ile İKCU-BAP koordinatörlüğüne finansal destek dolayısıyla teşekkür ederim.

Ocak 2020 Gökçen SALMAN AKDENİZ

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ ..... **iii**
İÇİNDEKİLER ..... **iv**
TABLO LİSTESİ ..... **vi**
ŞEKİL LİSTESİ ..... **vii**
KISALTMALAR ..... **ix**
ÖZET ..... **x**
ABSTRACT ..... **xi**
1.GİRİŞ **1**
1.1 Nano Yapılar 6
1.1.1 Karbon nanoyapılar 10
1.2 Karbon ve Allotropları 14
1.2.1 Grafen 16
1.2.2 Grafen köpük 20
1.2.3 Grafen tozu 21
1.2.4 Aktif karbon 22
1.3 Metal Oksit ve Nanoyapılar 23
1.3.1 Çinko oksit (ZnO) 24
1.3.2 Çinko oksit nanoparçacıklar ve sentez yöntemleri 26
1.4 Kompozit Malzemeler 27
1.4.1 Nanokompozitler 29
2.LİTERATÜR ÖZETİ **31**
3.DENEYSEL ÇALIŞMALAR **40**
3.1 Malzemeler 41
3.2 Yöntemler 44
3.2.1 Kimyasal buhar biriktirme (CVD) 44
3.2.2 Hidrotermal yöntem 47
3.2.3 Çözeltilerin Hazırlanması 51
3.3 Deneysel Çalışmalar 53
3.3.1 ITO Cam altlıkların temizlenip hazırlanması 53
3.3.2 Kimyasal buhar biriktirme yöntemi (CVD) ile grafen filmlerin sentezlenmesi 54
3.3.3 Kimyasal buhar biriktirme yöntemi ile grafen köpük sentezi 56
3.3.4 Sentezlenen grafen film ve grafen köpüklerin transferi 58
3.3.5 Grafen film ve grafen köpüklerde hidrotermal yöntem ile ZnO nanotellerin büyütülmesi 61
3.3.6 Grafen tozu / aktif kömür dispersiyonlarının hazırlanması ve kompozit yapıya ekilmesi 65
3.4 Analizler 68
3.4.1 Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) 69
3.4.2 Raman Spektroskopisi 70
3.4.3 X-Işını Difraktometrisi 72
4.BULGULAR VE TARTIŞMALAR **74**
4.1 X-Işını Difraktometresi (XRD) Analiz Sonuçları 75

4.2 Raman Spektroskopisi Analiz Sonuçları 82
4.3 Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Analiz Sonuçları..... 88
5.SONUÇLAR..... 93
KAYNAKLAR..... 96
ÖZGEÇMİŞ 106

TABLO LİSTESİ

Sayfa

Tablo 1.1 Nanomalzemelerin boyutlarına göre sınıflandırılması. 9
Tablo 1.2 Nanomalzeme türleri. 10
Tablo 1.3 Karbon allotroplarının özellikleri[55]. 18
Tablo 2.1 Literatür özeti. 34
Tablo 3.1 Malzeme listesi. 41
Tablo 4.1 Sentezlenen nanokompozit yapılar. 74

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 1.1 C_{60} Karbon nanotop[38]. 11
Şekil 1.2 Karbon nanotüp [40]. 12
Şekil 1.3 SWCNT'lerin şematik yapıları a) Zikzak, b) Koltuk c) İki farklı kiralite veya sarmallık [42]. 13
Şekil 1.4 Çok duvarlı karbon nanotüp görseli 13
Şekil 1.5 Karbon nanoçubuk görseli[46]. 14
Şekil 1.6 Karbon atomunun özelliklerinin gösterildiği periyodik cetvel kesiti. 15
Şekil 1.7 Grafenin şematik gösterimi. 16
Şekil 1.8 Karbon atomunun sp^2 hibrit orbital diyagramlarının ve bağ oluşumlarının şematik görüntüsü. 17
Şekil 1.9 Grafenin kenar topografisi. 18
Şekil 1.10 Grafen köpük elektron mikroskopu (SEM) fotoğrafı [20
Şekil 1.11 Grafen tozunun elektron mikroskopu görüntüsü[22]. 22
Şekil 1.12 Aktif karbonun elektron mikroskopu ile alınan görüntüsü[18]. 22
Şekil 1.13 Çinko oksit[66]. 25
Şekil 1.14 ZnO Kristal Yapıları a) Kaya tuzu kübik yapısı, b) Kübik çinko karışım yapısı c) Hegzagonal wurtzite yapısı. Siyah küreler oksijen, beyaz küreler ise çinkodur[68]. 25
Şekil 3.1 Nanokompozit yapıların sınıflandırılması. 40
Şekil 3.2 Kimyasal buhar biriktirme işlemi sırasında gerçekleşen reaksiyonun şematik gösterimi. 45
Şekil 3.3 CVD makinası 46
Şekil 3.4 CVD işlemi sırasında film oluşumunun şematik gösterimi. 47
Şekil 3.5 İKÇÜ Organik Kimya Laboratuvarında yer alan otoklav cihazı. 49
Şekil 3.6 HMTA Molekül yapısı. 51
Şekil 3.7 ITO cam altlıkların kesim süreci. 53
Şekil 3.8 İTO Cam altlıkların temizlenmesi ve kullanılan sonikatör banyo. 54
Şekil 3.9 İKÇÜ Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölümünde mevcut PROTECH-PT-O1200-60IIIC-4C CVD Furnace markalı kimyasal buhar biriktirme cihazı. 54
Şekil 3.10 Vakumlu kaplama cihazı. 56
Şekil 3.11 Grafen sentez esnasında CVD quartz tüpü. 58
Şekil 3.12 GF'lerin ITO cam altlıklara transferi deney süreci 59
Şekil 3.13 GK'lerin ITO cam altlıklara transferi deney süreci. a) Nikelin yapıdan uzaklaştırılması 1. saat. b) Nikelin yapıdan uzaklaştırılması 24. saat. c), d) , e) yıkama aşaması. f) Transferi tamamlanmış GK'ler. 61
Şekil 3.14 Siding süreci deney görselleri. a) Çift taraflı akrilik silikon köpük bant. b) Numunelerin hazırlanması. c) 10 dakika süreli muamele. d) Etüvde kurutma. 63
Şekil 3.15 Hidrotermal yöntem deney süreci görselleri. a) Otoklav. b) Otoklavın 200 ml kapasiteli tüpü. c) Numunelerin teflon bant yardımı ile otoklava sabitlenmesi. d) HMTA çözeltisinin otoklav tüpüne eklenmesi. e) Çinko tuzunun otoklav tüpüne eklenmesi. f) Otoklavın kontrol paneli görüntüsü ve çalışılan ısı ve süre değerleri. 65

Şekil 3.16 Ultrosonik uç ile GT ve AK dispersiyon hazırlık deneysel süreç görselleri. a) Çalışmada kullanılan ultrosonik uç cihazı. b) AK dispersiyonun hazırlanması. c) dispersiyon çözeltilerinin ilk yarım saatte ki görseli. d) AK dispersiyonunun GK ekilmesi sonucu gözlemler. 66
Şekil 3.17 Grafen tozu ve aktif karbon dispersiyonların hazırlanması deney süreci. 67
Şekil 3.18 GT ve AK dispersiyonlarının hazırlanması ve nanokompozitlere ekilmesi deney süreci. a) Tartımı alınmış AK. b) Tartımı alınmış GT. c) AK dispersiyonu. d) GT dispersiyonu. e) Dispersiyon çözeltilerinin nanokompozit örneklere ekilmesi. f) Sentezi tamamlanmış nanokompozitler. 68
Şekil 3.19 İKÇÜ merkezi araştırma laboratuvarında bulunan SEM cihazı. 70
Şekil 3.20 İKÇÜ merkezi araştırma laboratuvarında bulunan Raman Spektrometresi Cihazı. 72
Şekil 4.1 GF ve GK XRD Analiz Sonuçları. 76
Şekil 4.2 a) GF-AK b) GK-AK c) GF-GT d) GK-GT ait XRD sonuçları. 77
Şekil 4.3 a) GF-ZnO nanotel b) GK-ZnO nanotel kompozit yapıların XRD grafikleri. 78
Şekil 4.4 GF-ZnO-AK ve GK-ZnO-AK nanokompozit yapıların XRD grafikleri. 79
Şekil 4.5 GK-ZnO-AK nanokompozitlerinin XRD grafikleri. 80
Şekil 4.6 GF-ZnO-AK nanokompozitlere ait XRD grafikleri. 81
Şekil 4.7 GF-ZnO-GT/GK-ZnO-GT nanokompozitlere ait XRD grafikleri. 82
Şekil 4.8 GF-AK nanokompozite ait Raman Grafiği ve fotoğrafı. 83
Şekil 4.9 GF-GT nanokompozite ait Raman Grafiği ve fotoğrafı. 84
Şekil 4.10 GK-AK/GK-GT nanokompozitlere ait Raman Grafiği ve fotoğrafları. 85
Şekil 4.11 a) GF-ZnO(20)-AK b) GF-ZnO(20)-GTc) GF-ZnO(30)-AK d) GF-ZnO(30)-GT Raman Grafikleri. 86
Şekil 4.12 Grafen Temelli Nano Kompozit Yapıların Raman Görselleri. 87
Şekil 4.13 a) GK-ZnO(20)-AK b) GK-ZnO(20)-GT c) GK-ZnO(30)-AK d) GK-ZnO(30)-GT Nanokompozit Yapıların Raman Grafikleri. 88
Şekil 4.14 a)GF ve b) GK SEM Görselleri. 89
Şekil 4.15 a) GF-ZnO(20) b)GF-ZnO(30) c) GF-AK d) GF-GT Yapılara Ait SEM Görüntüleri 90
Şekil 4.16 a) GK-ZnO(20) b) GK-ZnO(30) c) GK-AK d) GK-GT Yapılara Ait SEM Görüntüleri. 91
Şekil 4.17 a) GF-ZnO(20)-AK b) GF-ZnO(30)-AK c) GF-ZnO(20)-GT d) GF-ZnO(30)-GT Nanokompozit Yapılara Ait SEM Görüntüleri. 92
Şekil 4.18 a) GK-ZnO(20)-AK b) GK-ZnO(30)-AK c) GK-ZnO(20)-GT d) GK-ZnO(30)-GT Nanokompozit Yapılara Ait SEM Görüntüleri. 93

KISALTMALAR

SEM	**:** Taramalı elektron mikroskobu
RAMAN	**:** Raman spektroskopisi
XRD	**:** X-ışını difraktometrisi
CVD	**:** Kimyasal buhar biriktirme
Ni-Foam	**:** Nikel köpük altlık
ITO	**:** İndiyum ince oksit
MWCNT	**:** Çok duvarlı karbon nanotüp
SWCNT	**:** Tek duvarlı karbon nanotüp
STM	**:** Taramalı tünel açma mikroskobu
AFM	**:** Atomik kuvvet mikroskobu
VLS	**:** Buhar taşınım yöntemi
GK	**:** Grafen köpük
GF	**:** Grafen film
GO	**:** Grafen oksit
ZnO	**:** Çinko oksit
AK	**:** Aktif karbon
GT	**:** Grafen tozu

METAL OKSİTLER İLE MODİFİYE EDİLMİŞ KARBON TÜREVLERİNDEN NANOKOMPOZİT YAPILARIN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

ÖZET

Disiplinler arası bir yaklaşıma sahip olan nanobilim ve nanoteknoloji son yıllarda modern dünyayı etkili bir şekilde dönüştürüp, biçimlendirmeye başlamıştır. Teoride birbirine uzak temellere dayanan bilim alanlarının temsilcileri nanobilim çatısı altında bir araya gelerek yenilikçi, çevreci ve hayatı kolaylaştıran teknolojiler geliştirmektedir. Bu gün bu teknolojik ürünler akıllı malzemeler olarak anılır. Yeni nesil nanokompozitler de eşsiz özelliklerinden dolayı akıllı malzeme olarak kabul edilmektedir.

Bu çalışmada metal oksitler ile modifiye edilmiş karbon türevlerinden nanokompozitler sentezlenmiş ve bu yapıların yüzey analiz karakterizasyonları, taramalı elektron mikroskobu(SEM), Raman spektroskopisi (RAMAN) ve X-ışını difraktometrisi(XRD) ile yapılmıştır. Kimyasal buhar biriktirme(CVD) yöntemi ile iki boyutlu (2D) Grafen film (GF)'ler bakır (Cu) altlıklar üzerinde ve üç boyutlu(3D) grafen köpük(GK)'ler Nikel köpük(Ni-Foam) üzerinde biriktirilerek sentezlenmiştir. GF ve GK yapılar temiz İndiyum ince oksit(ITO) cam altlıklara transfer edilerek yüzeylerinde hidrotermal yöntem ile çinko oksit(ZnO) nanoteller büyütülmüştür.

Elde edilen kompozit yapılara aktif karbon(AK) veya grafen tozu(GT) dip daldırma yöntemi ile ekilerek sandviç tipi nanokompozitler oluşturulmuştur. Nanokompozit yapılarda yüzey karakterizasyonları yapılmıştır. Her yapıda en az bir karbon allatropu içeren nanokompozit yapılar XRD'de 2Θ=26,8° ve Raman'da 1365cm-1, 1562 cm-1 ve 2658 cm-1 dalga boylarında karbon-karbon bağları için karakteristik olan pikleri vermiştir. SEM analizlerinde edinilen görseller de sandviç tipi naokompozit yapılar gözlenmiştir. Sonuç olarak; verilen yöntemler ile karbon türevlerinden nanokompozitler sentezlenmiştir.

Anahtar kelimeler: Grafen, Grafen köpük, Aktif karbon, Grafen tozu, Çinko oksit nanoteller

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF NANOCOMPOSITE STRUCTURES FROM METAL OXİDES MODIFIED CARBON DERIVATIVES

ABSTRACT

Nanoscience and nanotechnology, which have an interdisciplinary approach, have begun to effectively transform and shape the modern world in recent years. In theory, representatives of science fields based on distant foundations come together in the field of nanoscience to develop innovative, environmentally friendly and life-facilitating technologies. Today, these technological products are referred to as smart materials. New generation nanocomposites are also considered as smart materials due to their unique properties.

In this study, nanocomposites from carbon derivatives modified with metal oxides were synthesized and surface analysis characterizations of these structures were done by scanning electron microscopy (SEM), Raman spectroscopy (RAMAN) and X-ray diffractometry (XRD). Two-dimensional (2D) Graphene film (GF) is synthesized on copper (Cu) substrates and three-dimensional (3D) graphene foam (GK) is synthesized on Nickel foam (Ni-Foam) by chemical vapor deposition (CVD) method. GF and GK structures were transferred to clean indium thin oxide (ITO) glass substrates and zinc oxide (ZnO) nanowires were grown on their surfaces by hydrothermal method.

Sandwich type nanocomposites were created by applying active carbon (AK) or graphene powder (GT) to the composite structures obtained by dip dipping. Nanocomposite structures containing at least one carbon allatropy in each structure gave peaks characteristic for carbon-carbon bonds in wavelengths of $2\Theta = 26.8$ ° in XRD and 1365cm-1, 1562 cm-1 and 2658 cm-1 in Raman. Sandwich type naocomposite structures were observed in the visuals obtained in SEM analysis. As a result, nanocomposites from carbon derivatives were synthesized with the given methods.

Key words: Graphene, Graphene foam, Activated carbon, Graphene powder, Zinc oxide nanowires

1.GİRİŞ

Ünlü fizikçi Richard P. Feynman'nın 1959 yılında Kaliforniya Teknoloji Enstitüsü'nde verdiği "Aşağıda Bir Sürü Yer Var" başlıklı ünlü konuşmasında hayat bulan nanobilim bugünün teknolojisinde önemli bir yere sahiptir. 1959 yılında Feynman'nın başlattığı farkındalık, o günden bugüne gerçekleştirilen araştırmalar ve yeni keşifler ile birlikte artık nanobilimin kendi başına bir disiplin olma yolunda ilerlemesi noktasına gelmiştir.

Maddelerin nano ölçeğe indiklerinde kuantum bölge etkileri nedeniyle sahip oldukları fiziksel elektriksel ve optik bazı özelliklerinde ilginç ve oldukça etkin farklılıklar gösterdiği bugün artık bilinen bir gerçektir. Bu nedenle nanobilim disiplinler arası bir bilimdir. Nanobilim kapsamında sentezlenebilen malzemelerin tasarımı farklı disiplinlerin bir araya gelebildiği çalışma alanları oluşturur.

Nanobilim ve nanoteknoloji kapsamında sentezlenen malzemeler akıllı malzemeler olarak da tanımlanmaktadır. Bu malzemeler genel olarak sınıflandığında; kompozitler, fotovoltaik hücreler, süperkapasitörler, ilaç taşıyıcı sistemler, akıllı ilaçlar ve sensörler gibi pek çok malzeme grubunda yapılmış çalışmalar görülmektedir.

Tez çalışmalarında, ZnO metal oksitlerle modifiye edilmiş grafen film(2D) ve grafen köpüklere(3D) aktif karbon(AK) ve grafen tozu(GT) ekerek tasarlanan nanokompozitlerin sentezlenmesi ve bu kompozit yapıların morfolojik özelliklerinin karakterizasyonu yapılmıştır.

Modern bilimde yeni gelişmeler doğrultusunda makro ve mikro düzeyde farklı, kullanışlı ve süper özelliklere sahip yeni madde, materyal ve malzeme üretme çalışmalarına devam edilmektedir. Son dönemde nano bilim kapsamında sentezlenen ve üstün özelliklere sahip olan yapılardan biride nanokompozitlerdir.

Bir nanokompozit, olağandışı özellik kombinasyonları ve benzersiz tasarım olanakları sergileyen malzemenin özel bir özelliğini geliştirmek için nanopartiküllerin eklendiği yapısal bir matristir. Nanokompozitler, fazlardan birinin 100 nanometreden (nm) bir, iki veya üç boyuta sahip olduğu kompozit malzemeler veya nano ölçekli yapıların malzemeyi oluşturan farklı fazlar arasındaki mesafeleri tekrar etmeleridir. Nano ölçekli ikinci fazın eklenmesinin ana nedeni, çeşitli bileşenleri arasında bir sinerji yaratmaktır, böylece tasarım beklentilerini karşılayabilecek veya aşabilecek yeni özellikler elde edilebilir [1]. .Nanokompozitlerin özellikleri, nano ölçekli boyutlar, yükleme, boyut, dağılım derecesi, nano ölçekli ikinci fazın şekli ve oryantasyonu ve matris ile ikinci faz arasındaki etkileşimleri sergileyebilen bir dizi değişkene, özellikle matris malzemesine dayanır[2].

Tasarlanan kompozit yapılarda karbon allotropu grafen kullanılmıştır. İlk olarak 2004 yılında literatüre sunulan ve özellikle son yıllarda yapılan araştırmalar sonucu birçok önemli özelliğe sahip olduğu keşfedilen iki boyutlu grafen; bal peteği şeklindeki bir altıgen kristal kafesin içinde karbon atomlarının sp^2 hibriti yaparak oluşturduğu bir veya birkaç tabaka grafitten meydana gelen bir malzemedir[3]. Bu malzemenin sahip olduğu, yüksek elektriksel iletkenlik, yüksek yüzey alanı (2630 m^2 g^{-1}), yüksek termal iletkenlik (>3000 W/mK) ve yüksek young modülü gibi başlıca özellikleri günümüze kadar gerçekleştirilen çalışmalar neticesinde tespit edilmiştir[4]. Birçok uygulama için umut verici mekanik, termal, optik ve elektriksel özelliklere sahip bu malzeme; nanoelektronik, biyosensör, polimer kompozitler, H_2 üretimi ve depolanması, ilaç salınımı, elektrokimyasal kapasitörler ve katalizörler gibi çeşitli teknolojik uygulamalarda tercih edilmektedir[5]. Grafen bazlı malzemeler yaygın olarak kimyasal buhar biriktirme (CVD) yöntemi ile üretilen geniş yüzey alanlı (large-area) grafen filmler ve çözelti prosesleri kullanılarak grafitin kimyasal işlemleriyle üretilen küçük grafen levhacıklar (flakes) olarak iki kategoride sınıflandırılabilir[6].

Literatürde grafen üretimi için farklı metotlar rapor edilmiştir. Bunlar genel ifadeyle yukarıdan-aşağı ve aşağıdan-yukarı olarak iki ana yaklaşımla sınıflandırılabilir. Epitaksiyal büyütme yöntemi olarak kimyasal buhar biriktirme

(CVD) ve silisyum karbürün termal dekompozisyonu yukarıdan- aşağı kategorisinde en çok çalışılan yaklaşımlardır. Grafitin hammadde olarak kullanıldığı aşağıdan-yukarı metotlardan kimyasal eksfoliasyon, mikromekanik ayrılma ve sıvı faz eksfoliasyonu gibi yöntemler kalitesi düşük grafen, toksik kimyasal bileşenler içermesi, düşük üretim verimi nedeniyle çok tercih edilmemektedirler[7]. Bu yöntemler arasından, üretilen malzemelerin kolaylıkla transfer edilebilir olması, yüksek kalitede ve yüksek yüzey alanına sahip grafen filmlerinin üretilebilmesini sağlamasından dolayı kimyasal buhar biriktirme (CVD) yöntemi en fazla gelecek vadeden yaklaşım olarak dikkat çekmektedir. Bu üretim yöntemlerinin sonucunda grafen oksit, indirgenmiş grafen oksit veya grafen denilen yapılara ulaşabilir. Grafenin bilinen üst düzey özelliklere ulaşabilmesi grafen oksit veya indirgenmiş grafen oksit kullanımıyla mümkün değildir[8]. Bunun sebebi grafit tozlarının mekanik veya kimyasal yöntemlerle daha küçük yapılara getirilerek grafen sentezlenmesidir. Grafen oksitler yükseltgenerek üretilmesinden dolayı grafen oksitlerin uç kısımlarında açıkta kalan karbon atomları kolayca farklı atomlar ile bağ yapabilir, sonuç olarak bu tarz üretimlerde grafenin yapısında kristalinite düşüklüğü, kopukluklar, çok katmanlı ve düzensiz yapılar oluşmaktadır. Bu nedenle grafenin kalitesinde ve özelliklerinde sapmalar görülmektedir. Diğer üretim yöntemleri ile elde edilen grafenler arasından, kimyasal buhar biriktirme (CVD) ile büyütülmüş grafenler, indirgenmiş grafen oksitlerin yapısında kopukluğun aksine, bütünlüğünden dolayı yüksek kristalinite, yüksek elektron iletkenliği ve hareketliliği açısından daha iyi kaliteyi gösterir. Ayrıca CVD yönteminin ekonomik ve yüksek kalitede grafen üretimi için en uygun yöntem olduğu bilinmektedir[9,10].

Tezde kullanılan diğer bir grafen formu da grafen köpüktür. CVD yöntemi ile üretilen grafen köpük grafen türleri arasında büyük bir öneme sahiptir. CVD yönteminin diğer grafen türlerine göre önemli özellikleri geniş alanlı(cm düzeyinde) olması, yapının devamlı ve bütün olması dolayısıyla indirgenmiş grafenin aksine kristalinitesinin yüksek ve kararlı olması olarak gösterilebilir. Mikro veya nano gözeneklere sahip ve üç boyutlu (3D) olan grafen köpükler grafenin eşsiz özelliklerine sahiptir[11]. Grafen köpüklerin köpük yapısı aktif yüzey alanını daha da artırmaktadır. Bu nedenle literatürde grafen köpük yapısı

üzerine düşük yoğunluk, yüksek spesifik yüzey alanı, tatmin edici boyutta elektriksel iletkenlik özelliklerinin incelendiği birçok çalışma mevcuttur. Örneğin Chen ve ark. (2011) tarafından ilk defa CVD yöntemiyle Ni-köpük üzerinde sentezlenmesiyle elde edilen grafen köpüklerin 10 S/cm civarındaki iletkenlikleri ile tek-duvarlı karbon nanotüplerle hazırlanan filmlere oranla çok daha iyi bir iletkenlik değerine sahip olduğu saptanmıştır. Bunun yanı sıra grafenin kendi yapısından kaynaklı esnekliğinin 3-boyutlu gözenekli yapıyla artırılması sayesinde Grafen Köpüklere ileri düzeyde bir esneklik ve mekanik dayanım kazandırılmıştır[11]. Grafen Köpüklerin bu özelliği sayesinde her türlü kıvrım ve eğriselliğe sahip yüzeylerde uygulanabilirler. Elektrotlar, süperkapasitörler ve Lityum-iyon pillerin enerji depolama birimleri, bio ve gaz sensörleri ve verimli sıvı veya gaz sorbentleri gibi çeşitli uygulamalarda kapsamlı olarak gözenekli grafen köpüklere araştırmacılar tarafından başvurulmaktadır[12,13].

Tasarlayacağımız nanokompozit yapılarda metal oksit olarak ZnO kullanılmıştır. Metal oksit; farklı karbon formları arasında bir elektron taşıyıcı görevi üstlenecektir. Metal oksitlerin birçok üretim yöntemi vardır. Bunlardan başlıcaları; sol-jel metot, sono-kimyasal metot, elektrokimyasal metot, hidrotermal metot vb. şeklindedir. Bu yöntemler ile laboratuvar ortamında birçok metal oksit sentezlenebilmektedir. Projede tercih edilen yöntem, kontrol edilebilir, maliyeti düşük, yüksek sıcaklıklara ihtiyaç duymayan ve çevreye zararı olmayan hidrotermal yöntemdir[14]. ZnO'in bazı özellikleri (manyetik, elektronik vb.) şekil ve boyuta göre değişmektedir. Bu nedenle şekil ve boyutlarının kontrol edilebiliyor olması önem arz etmektedir. Hidrotermal yöntem ile şekil ve boyut kontrolünün sağlanabilmesinin yanı sıra yüksek sıcaklıklara ihtiyaç duyulmaması bu yöntemi üstün kılmaktadır. Ayrıca yine bu yöntemde herhangi bir mekanik öğütme ve kalsinasyon gibi işlemlere ihtiyaç duyulmaması hidrotermal yöntemi popüler hale getirmiştir.

Çinko, yeryüzünde mevcut olan (% 0,013) elementler arasında yirmi üçüncü pozisyonda yer alır ve yaygın olarak drenaj, mimari çatı kaplama, galvanik koruma ve cihazlar gibi çok sayıda uygulamada kullanılır. Çevresel olarak uygundur ve bu nedenle tasarımcılar ve mimarlar tarafından en çok tercih edilen malzemedir. Çinko kompozitleri, dayanıklılık, eğilme mukavemeti, düzlük ve işlene bilirlik ve

kirlenme önleme gibi birçok teknolojik uygulamada çok faydalı olmuştur[15]. Çinkonun elektrokimyasal çökelmesi, enerji depolama cihazlarının inşasında büyük önem taşımaktadır, çünkü çinkonun diğer redoks çiftleriyle birleştiğinde akülerde yüksek voltaj ve yüksek enerji yoğunluğuna ulaşmasına izin veren büyük bir negatif potansiyeli vardır [16]. Grafen ve metal kompozitleri, enerji depolama cihazları, sensörler, esnek elektronik, LED aydınlatma, güneş pili ve batarya süper kapasitörler, esnek ekranlı dokunmatik panel, yüksek hızlı transistör, iletken mürekkep ve kimyasal sensörler gibi bir çok uygulamada önemlidir. Metal kompozitler, hidrojen depolama ve otomobil ve uçak bileşenlerinde potansiyel uygulamalara sahiptir [17].

Tezde yürütülen çalışmalarda aktif karbon sandviç tipi yapıların oluşumunda görev alan çalışmanın ayırt edici unsurlarından biridir. Aktif karbon, aynı zamanda aktif kömür olarak da adlandırılır, adsorpsiyon veya kimyasal reaksiyonlar için mevcut yüzey alanını artıran küçük, düşük hacimli gözeneklere sahip olarak işlenen bir karbon şeklidir[18]. Yüksek derecede mikro gözenekliliğinden dolayı, bir gram aktif karbon, gaz adsorpsiyonu ile belirlenen 3.000 m^2 'den fazla bir yüzey alanına sahiptir. Pek çok uygulama için yeterli olan bir aktivasyon seviyesi sadece yüksek yüzey alanından elde edilebilir. Daha fazla kimyasal işlem, genellikle adsorpsiyon özelliklerini geliştirir. Aktif karbon, bambu, hindistan cevizi kabuğu, söğüt, odun, linyit, kömür ve petrol zifti gibi karbonlu kaynak malzemelerinden üretilen karbondur [19]. Aktif karbon metan ve hidrojen depolanmasında, hava temizleme, kafeinsizleştirme, altın saflaştırma, metal özütleme, su arıtma, ilaç, kanalizasyon arıtma, gaz maskeleri ve solunum maskelerinde hava filtreleri, basınçlı hava filtreleri, diş beyazlatma işlemlerinde ve diğer birçok uygulamada kullanılmaktadır. Aktive edilmiş karbonlar, yüksek yüzey alanları, fiziko kimyasal kararlılıkları ve düşük maliyetleri nedeniyle asimetrik süperkapasitörlerde katot malzemeleri için yaygın olarak kullanılmaktadır. Bununla birlikte, yüzey alanlarının tümü kapasitansa katkıda bulunmaz ve aktif karbonların çoğu, sulu elektrolitler içinde 50–200 F g^{-1} kapasitansa sahiptir. Genellikle, daha büyük gözenek boyutları daha yüksek güç yoğunluğu ve daha küçük gözenek boyutları daha yüksek enerji yoğunluğu ile bağıntılıdır. Bu nedenle, aktive edilmiş karbonların gözenek ebadı dağılımının kontrolü, güç / enerji yoğunluğunu arttırmak için esastır [20]. Büyük

şarj / deşarjlarda yüksek performanslı akım yoğunlukları talebini yerine getirmek için, aktif karbon malzemelerin yüzey alanı yüksek olmalıdır. Elektrolit iyonlarının taşınmasını kolaylaştırmak için daha fazla sayıda çift katman oluşumunu mümkün kılan, birbirine bağlı gözenek yapısına ve kısa gözenek uzunluğuna sahip dar gözenek büyüklüğü dağılımı gereklidir. Bu sadece arttırılmış bir enerji depolama kapasitesi değil aynı zamanda iyi bir hız kapasitesi de sağlar [21].

Tezde sandviç tipi yapıların oluşumunda görev alan çalışmanın ayırt edici unsurlarından olan bir diğer maddede grafen tozudur. Grafen tozu grafen nanoplateletler olarak da adlandırılmaktadır. Ortalama 5-10 nanometrelik kalınlığa sahip grafen tozu 50 mikrona kadar değişen boyutlarda sunulmaktadır. Bu ilginç nanopartiküller, karbon nanotüplerin duvarlarında bulunanlarla aynı olan, ancak düzlemsel bir formda bulunan trombosit şeklindeki grafen tabakalarının kısa yığınlarından oluşur. Hidrojen veya kovalent bağlanma yeteneği, trombositlerin kenarlarındaki sahalarda işlevselleştirme yoluyla eklenebilir. Eşsiz nano ölçekli boyut, şekil ve malzeme bileşimi nedeniyle, grafen tozu, termoplastik ve termoset kompozitler, doğal veya sentetik kauçuk, termoplastik elastomerler, yapıştırıcılar, boyalar ve kaplamalar dahil olmak üzere çok çeşitli polimerik malzemelerin özelliklerini geliştirmek için kullanılabilir. Grafen tozu, su, organik çözücüler ve polimerlerde, doğru dağılım yardımcıları, ekipman ve teknikleri ile granül formda sunulur. Tek başına kullanıldığında, grafen tozu, değiştirilen özelliklerin aralığını genişletirken hem geleneksel hem de nano ölçekli katkı maddelerinin yerini alabilir. Diğer katkı maddeleri ile birlikte kullanıldığında, maliyetin düşürülmesine ve özellik değişikliklerinin genişletilmesine yardımcı olurlar. Grafen tozu ile; termal iletkenliği ve kararlılığı, elektrik iletkenliğini, sertliği, dayanıklılığı (darbe dayanımı) ve alev geciktiriciliği arttırabiliriz [22].

1.1 Nano Yapılar

Nanoteknoloji; 1 ila 100 nanometre boyutunda en az bir boyuta sahip maddenin manipülasyonu ile elde eilen ürünlerin teknolojik uygulamalarda kullanımı olarak tanımlanır. Bu tanım, kuantum mekanik etkilerinin bu kuantum-bölge ölçeğinde önemli olduğu gerçeğini yansıtır. Sonuç olarak teknolojik süreçlerde hedeflenen her

maddenin özel özellikleri ile ilgilenen yeni bir araştırma kategorisi ve araştırma alanı meydana çıkmıştır [23]. Nanoteknoloji sentez, keşif, araştırma analiz ve uygulama potansiyellerinin değerlendirilmesini kapsar. Boyut ölçekli olmasından kaynaklı nanoteknoloji; yüzey bilimi, organik kimya, moleküler biyoloji, yarı iletken fiziği, enerji depolama[24] v.b. bilim alanlarını da kapsayan interdisipliner bir bilim alanıdır.

Nano boyutlu bilimin ilk varlığı Nobel ödüllü ünlü fizikçi Richard Feynman'nın "Bottom Plenty of there" adlı ünlü konuşması ile başlar. Bu konuşmada Feynman dipteki atomların doğrudan manipülasyonu ile sentezlenme olasılığından bahseder. Yani atomları tek tek hareket ettirerek yeni yapıların oluşturulabileceğini iddia etmiştir. O günün koşullarında bu bir kurgu olarak kabul edildi. Nanoteknolojinin bilim alanı olarak kabullenilmesi ve bu alandaki gelişmeler 1980'li yıllarda atomik düzeyde daha yüksek çözünürlüklü görüntüleme sistemlerinin geliştirilmeye başlanmasıyla paralellik gösterir[25]. 1981 yılında icat edilen taramalı tünel açma mikroskobu(STM) ile 1986 yılında icat edilen atomik kuvvet mikroskobu (AFM) sayesinde atomlar ve atomların oluşturduğu bağlar yapısal yönden farklı bir şekilde gözlenme şansı buldu[26]. 1985 de nanotopların icadı ile nanoteknoloji ilk defa C_{60} olarak tanımlanmaya başladı. Daha sonrada karbon allotroplarını kapsayan başlangıç noktası olarak değerlendirildi[27]. Nanoteknolojiye bilimsel ilgili 2000'li yıların ortasına doğru artmaya başladı. Maddenin atomik kontrolü üzerine odaklanan tasarımlarının teknolojiye uyarlanması üzerine yazılmış projelerin yer aldığı bir yol haritası çıkarıldı.

Madde de boyut küçüldükçe kuantum mekanik etkilerinin yanı sıra istatiksel mekanik etkileri de içeren belirgin özellik değişimleri gözlenmektedir. Buna kuantum boyut etkisi" adı verilmektedir. Bu etki genellikle 100 nanometre aralığına ya da daha azına ulaşıldığında gözlenir ve etkileri oldukça büyük hale gelebilir. Nanomalzemeler elektronik, fotonik, manyetik, yapısal ve mekanik niteliklerinde olumlu yönde farklılık gösterirler. Bu boyut aralığına bu nedenle kuantum alanı denir. Bu alanda gözlenen belirgin fonksiyonel farklılıklar nanoteknolojiye olan ilginin temelini oluşturmaktadır [28]. Nano boyutlara inildiğinde, farklı malzemelerin birbirleriyle etkileşimlerinin de farklılaştığı bilinmektedir. Yığın haldeyken malzemelerin çevresiyle ve birbiriyle etkileşimi daha kısıtlıdır. Çünkü

yığın haldeki malzemelerin atomlarının büyük çoğunluğu malzemenin içerisinde bulunduğundan malzemenin çevresiyle etkileşecek yüzey alanı daha azdır. Nano boyutta malzemenin yüzey alanı/hacim oranı artmakta, dolayısıyla atomların başka atomlarla çevrelenmesi sağlanarak malzemelere yığın haldekinden farklı özellikler kazandırılabilmektedir[29].

Nano-teknoloji de iki temel yaklaşım vardır;

Aşağıdan yukarı; Bu yaklaşımda daha küçük bileşenleri daha karmaşık bileşenlere dönüştürme üzerine çalışılır. Cihazlar ya da maddeler moleküler tanıma ilkeleri doğrultusunda kendilerini kimyasal olarak bir araya getiren moleküler bileşenlerden oluşturulur[30]. Kimyasal sentez, lazerle indüklenmiş kümeleşme (lazer-tuzaklama), kendiliğinden kümeleşme ve kolloidal yığışma gibi yöntemler kullanılır[31].

Yukarıdan aşağı; Bu yaklaşımda daha büyük yapılardan daha küçük yapılar oluşturma üzerine çalışılır. Nanoyapılar atomik-düzey kontrolü olmayan daha büyük yapılardan elde edilir[30]. Çekme, aşındırma, litografi gibi yöntemler kullanılır. Bu yöntem ile Aşağıdan yukarıya yöntemine kıyasla daha büyük parçacık boyutlu nano malzemeler üretilir[31].

Nanomalzemelerin; malzeme şeklinin kontrol edilebilmesi, yapıların gereksinime göre organize edilebilirliği, kolay uygulamaya geçiş olanağı, malzemenin ve yüzeyin tasarlanabilir ya da işlenebilir olması nedeniyle pek çok farklı malzeme türünde yapı geliştirilmiştir. Bu çok yönlü malzeme yelpazesinin sınıflandırılması için pek çok farklı yol izlenmektedir [32].

Kökenine göre bir sınıflandırma yaparsak üç farklı sınıf görmekteyiz. Bunlar; Tasarlanmış nanoyapılar, belirli istenen özelliklere sahip olmak için insanlar tarafından tasarlanmış yapılardır[33]. Tesadüfi nanoyapılar, endüstriyel ya da mekanik işlemlerin yan ürünü olarak tesadüfen oluşmuş yapılardır[34] Doğal nanoyapılar, Biyolojik sistemler genellikle doğal fonksiyonel nanoyapılar içermektedir. Örneğin virüsler ve proteinler gibi. Doğal yollar ile oluşan inorganik nanoyapılara ise dünya kabuğunda çeşitli kimyasal prosesler sonucu oluşan kristal yapılarında rastlamaktayız. Örneğin dumanlı silika gibi[35].

Nanoyapılı malzemeler aynı zamanda içyapıları veya yüzey yapıları ile karakterize edilebilir. Boyutlarına göre yapılan bu sınıflandırma nano ölçek (<100 nm) aralığı dışında olan bir malzemenin boyut sayısına dayanmaktadır [36]. Bu sınıflandırmanın derecelendirmesi **Tablo 1.1** de ayrıntılı olarak verilmiştir.

Tablo 1.1 Nanomalzemelerin boyutlarına göre sınıflandırılması.

Boyut	Özellikler	Nano Yapı Örnekleri
0D	Tüm boyutlar nano ölçek içinde ölçülür yani hiçbir boyut 100 nm'den büyük değildir.	Çökelmiş parçacıklar, kolloidler, kuantum noktaları, nanokristaller.
1D	Bir boyut nano ölçeğin dışındadır.	Nanotüpler, Nanoteller, v.b.
2D	İki boyut nano ölçeğin dışındadır.	Grafen, nanofilmler, nanotabakalar ve nanokaplamalar
3D	Herhangi bir boyutta nano ölçek ile sınırlı olmayan malzemelerdir.	Nanokompozitler

Boyutlarına göre sınıflandırılmış nanomalzeme türlerinin belli başlı birkaç tanesinin yaklaşık boyut ebatları ve örnekleri **Tablo 1.2** de verilmiştir.

Tablo 1.2 Nanomalzeme türleri.

Malzemeler	Boyut (yaklaşık)	Örnek
Kuantum Noktaları	1-10 nm	Metaller, Yarı İletkenler,Manyetik Materyaller
Nanoteller	1-100 nm	Metaller, Yarı İletkenler, Oksitler, Nitritler
Nanopartiküller	1-100 nm	Metaller, Seramik Oksitler
Nanotüpler	1-100 nm	Karbon
Nanogözenekli Yapılar	0,5-10 nm(yarıçap)	Zeolitler, Alümina
İki Boyutlu Partiküller	Birkaç nm^2,μm^2	Metaller, Yarı İletkenler, Manyetik Materyaller
İnce Flimler	1-1000 nm(kalınlık)	Yarı İletkenler

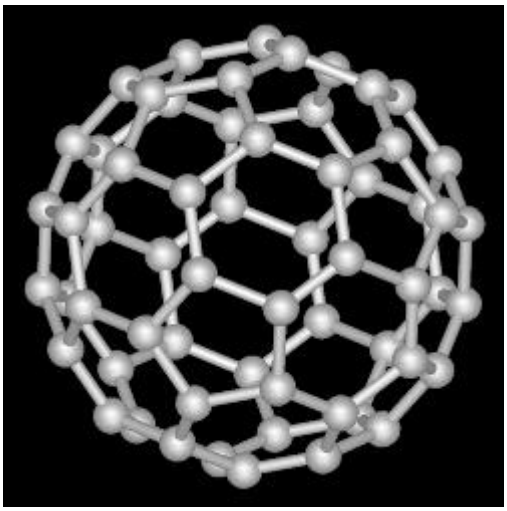
1.1.1 Karbon nanoyapılar

Karbon nanoyapılar; toplar, tüpler, çubuklar, halkalar olarak gruplara ayrılan kafesimsi yapılardır. Karbon atomlarının oluşturduğu bu yapılar bağ yapan karbon atomlarının (C_n) sayısına göre çeşitlendirilmektedir. Bu tipik yüksek dereceli sıralanımdır ve yapılar karbon sayısı farklılıkları ile paralel olarak farklı tasarlanmış özellikler içerir. Bu anlamda da karbon nanoyapılar pek çok farklı uygulamada görülmektedir [37].

1.1.1.1 Karbon nanotoplar

Karbon atomlarının kovalent bağ yaparak küremsi şekiller oluşturabileceği ilk defa1966 yılında D.E.H. Jones tarafından ileri sürülmüştür. 1984 yılında R.E.

Smalley ve ekibi grafit kristalini lazer ile eriterek buharlaştırdıktan sonra C atomlarının farklı yapılarda topak kristaller oluşturduklarını fark ettiler. Molekül büyüklükleri çoğunlukla C_{20} – C_{130} olan bu kristaller küremsi formdaydı. 1985 yılında bu kristal kümesinde ki karbon topları sayılarına göre gruplandırıldı. Elde edilen verilere göre kütlenin % 75'ini C_{60} , %23'ünü C_{70} oluşturmaktaydı. Ayrıştırılan karbon nanotopların içinde en dirençli yapıları C_{60} grubu oluşturmaktaydı. C_{60} yapısında karbon atomları birbirine sp^2 yapısı ile bağlanırlar. C_{60}'da karbon atomları kararlı yapıda altıgen ve beşgen şekiller oluşturarak bir araya gelmişlerdir [38]. **Şekil 1.1**'de altmış karbonlu bir nanotop gösterilmektedir.



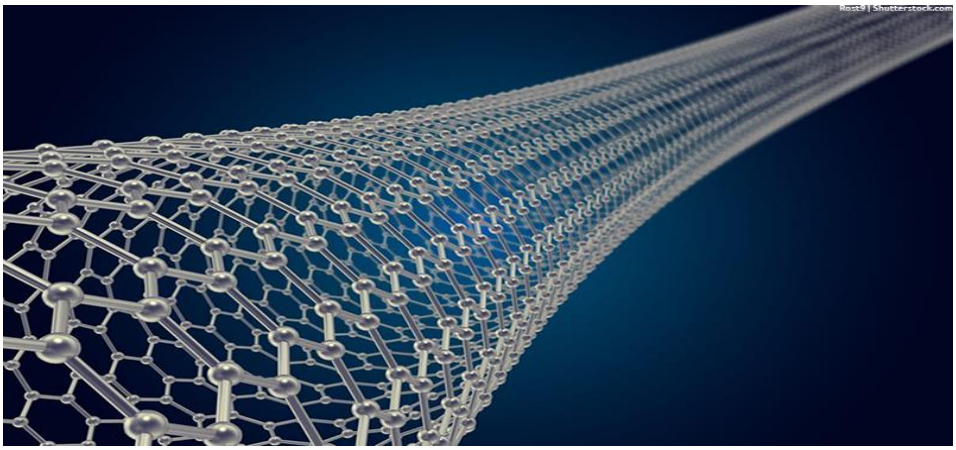
Şekil 1.1 C_{60} Karbon nanotop[38].

Karbon nanotopların en küçük kararlı boyutu C_{20} yapısıdır. En büyük kararlı top yapısı ise bilinmemektedir. C_{1000} 'e kadar yapıların oluştuğu gözlenmiştir. En çok üretilen karbon nanotop yapısı bilindiği gibi en dirençli yapı olan C_{60}'tır. Bu yapının geometrisinde 12 tane beşgen ve 20 tane altıgen yüzden oluşur. Kristal yapısı 12 yüzlü simetri oluşturur. 20 C atomundan daha az karbon bulunduran yapılar (örneğin kübik kristal yapıda ki C_8) farklı geometrik formlarda bulunmaktadır.

Karbon nanotoplar doğal halleri ile yani saf olarak kullanılabileceği gibi geometrik yapıyı bozmayacak şekilde türevlendirilebilir. Katkı topların içine farklı atomların yerleştirilmesi ile yapılabileceği gibi yüzey karbonları yerine farklı element konularak da yapılabilir. Türevlendirilmiş nanotopların elektriksel, mekanik ve optik özellikleri değiştirilebilir.

1.1.1.2 Karbon nanotüpler

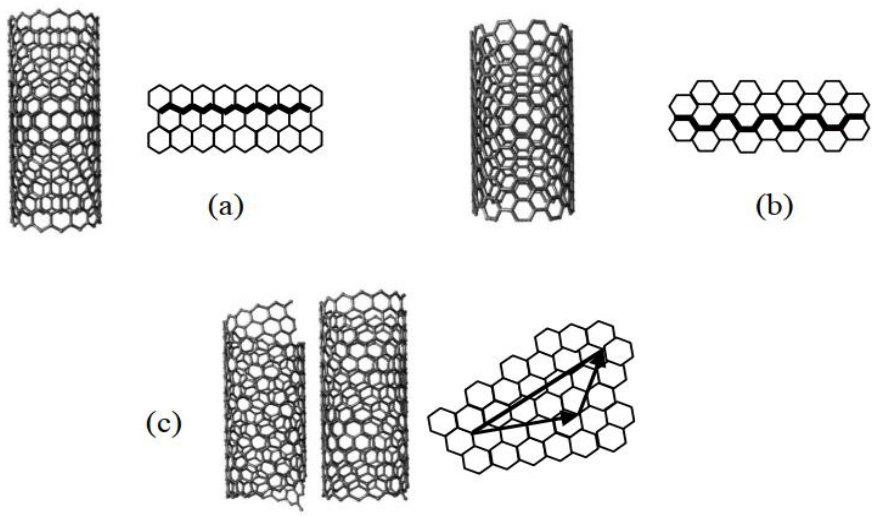
Bir araya gelmiş karbon atomlarının tüp yapısında bulunabileceği 1991 yıllında Lijima tarafından fark edilmiştir. Grafitten "ark-deşarj" buharlaştırma yöntemiyle elde edilen tüpler grafitin tek tabakalı yapısının yani grafenin kendi etrafında bükülmesi ile oluşan yapılardır [39]. Çapları birkaç nanometreyken uzunlukları milimetre boyutunda olabilmektedir. En boy oranları milyonlarca kat olabilen yapıda malzemelerdir. **Şekil 1.2** de bir karbon nanotüp gösterilmektedir. Tabakalı yapının kıvrılma çapına göre tüp çapı değişmektedir. Kıvrılma yönüne göre ise değişik elektriksel ve mekanik özellikler elde edilmektedir[40].



Şekil 1.2 Karbon nanotüp [40].

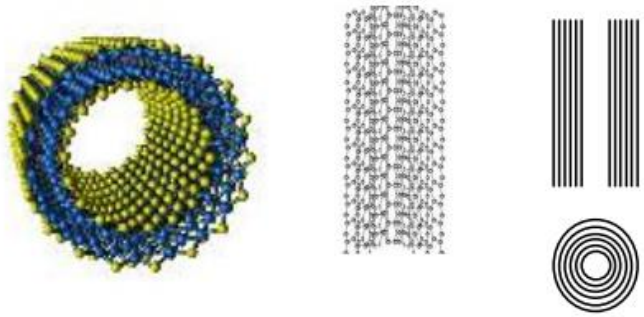
Lijima tarafından bulunan ilk karbon nanotüpler, çok duvarlı karbon nanotüp (MWCNT) olarak adlandırıldı. İki yıl sonra yine Iijima ve arkadaşları tarafından tek duvarlı karbon nanotüpler (SWCNT) sentezlendi [41].

Yuvarlanmış tek bir grafen tabaka, tek duvarlı karbon nanotüp (SWCNT) olarak tanımlanmaktadır. SWCNT yapıları, **Şekil 1.3** ‘de görüldüğü gibi, zikzak bir yapı, koltuk yapısı ve şiral veya sarmal yapıya sahip olabilir. Tabakanın düzgün ve simetrik kıvrılması ile koltuk modeli oluşur ve bu yapı metalik özellik gösterir. Tabakanın zikzak kıvrılmasıyla zikzak yapı oluşur ve bu yapı ise yarı iletken özellik gösterir. SWCNT’ler 1-2 nm ve çeşitli mikron uzunlukları arasında değişen çapları sergiler [42].



Şekil 1.3 SWCNT'lerin şematik yapıları a) Zikzak, b) Koltuk c) İki farklı kiralite veya sarmallık [42].

MWCNT'ler, 2 ila 25 nm ve çeşitli mikron uzunlukları olan dış çaplara sahip içi boş bir çekirdek **(Şekil 1.4)** boyunca iki veya daha fazla eş merkezli silindirik grafen tabakalarından oluşan bir eş eksenli diziden oluşur. Grafen tabakalarının tek tek silindirik katmanları, van der Waals kuvvetleri ile etkileşime girer. Bununla birlikte, MWCNT'lerin her bir tabakasının eğriliği, zayıf van der Waals kuvvetlerine yol açar, böylece komşu katmanlarının (0.34 nm) ara katman aralığı, üç boyutlu kristal grafit (0.335 nm) 'den daha büyüktür. Ek olarak, her bir MWCNT katmanı farklı kiraliteler sergileyebilir[43].



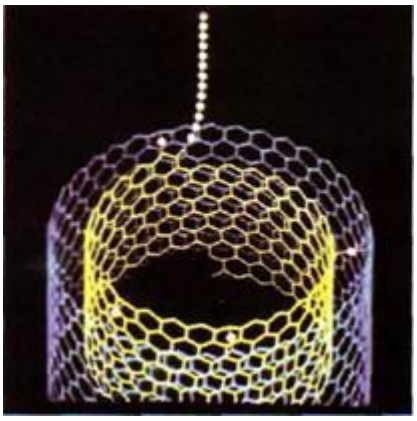
Şekil 1.4 Çok duvarlı karbon nanotüp görseli [44].

Karbon nanotüplerin önemli ve benzersiz özellikleri vardır. Yaklaşık 1000 m^2/g geniş yüzey alanına sahiptir. Çok yüksek sıcaklık kararlılığına sahiptirler (hava da 800 ° C'ye kadar). Karbon nanotüplerin kimyasal stabilitesi mükemmeldir.

MWCNT'ler normalde metaliktir ve 109 A cm^{-2}'ye kadar akım kapasitesine sahiptir [45]

1.1.1.3 Karbon nanoçubuklar

Karbon nanotüpler ile iç içe geçmiş çok duvarlı yapılar mevcuttur. Bu iç içe geçmiş duvarların birbirine uzaklığı genelde iki C atomu arası mesafeden çok daha uzundur. Bu mesafenin kısalması ve iki C atomu bağ uzunluğundan daha kısa olması durumunda bu duvarlarda ki C atomları birbirleri ile sp^3 bağı ile bağlanır. Burada bağlanma iç içe geçmiş farklı nanotüplerin duvarları arasındadır. sp^3 ile bağlanmış karbon nanotüp duvarlarından oluşan bu yapılar nanoçubuklar **(Şekil 1.5)** olarak adlandırılır. Karbon nanoçubuklar karbon nanotüplerden çok daha esnektir [46].



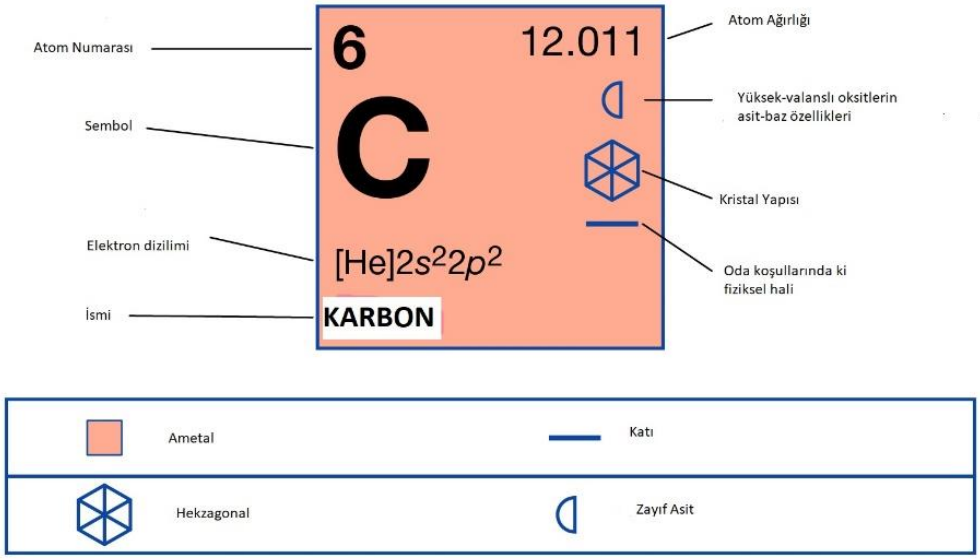
Şekil 1.5 Karbon nanoçubuk görseli[46].

1.2 Karbon ve Allotropları

Karbon, doğada yaygın bulunan ametal kimyasal elementtir. Evrende bolluk bakımından altıncı sırada yer alır. Hem doğal halde, hem de başka elementlerle bileşik halinde bulunan karbon, ağırlık olarak yerkabuğunun yaklaşık % 0,2'sini oluşturur. En arı halleri elmas ve grafittir; daha düşük arılık derecelerinde kömür türlerinin bileşeni olarak bulunur.

Simgesi C, atom numarası 6, atom ağırlığı 12,011 olan karbon, periyodik tablonun IVA grubunda silisyum, germanyum, kalay ve kurşun elementleriyle birlikte yer alır. Bu elementlerin en hafifi ve en az metalik olanıdır. Periyodik çizelgedeki başka

birçok grubun tersine, IVA grubu elementleri, kimyasal bakımdan birbirinden çok farklıdır.**(Şekil 1.6)** Karbonun en bol bulunan izotopu, doğal karbonun % 98,89'unu oluşturan karbon-12'dir. Tam olarak 12 dalton (atom kütlesi birimi) değerinde olan bu izotop, atom ağırlığı konusunda uluslararası standart olarak kullanılır. Doğal karbonun % 1,11'ini oluşturan ikinci kararlı izotop karbon-13'tür. Karbonun beş radyoaktif izotopu bilinmektedir; bunlardan karbon-14 (yarılanma süresi 5 730 yıl) en kararlı ve en yararlı olanıdır.



Şekil 1.6 Karbon atomunun özelliklerinin gösterildiği periyodik cetvel kesiti.

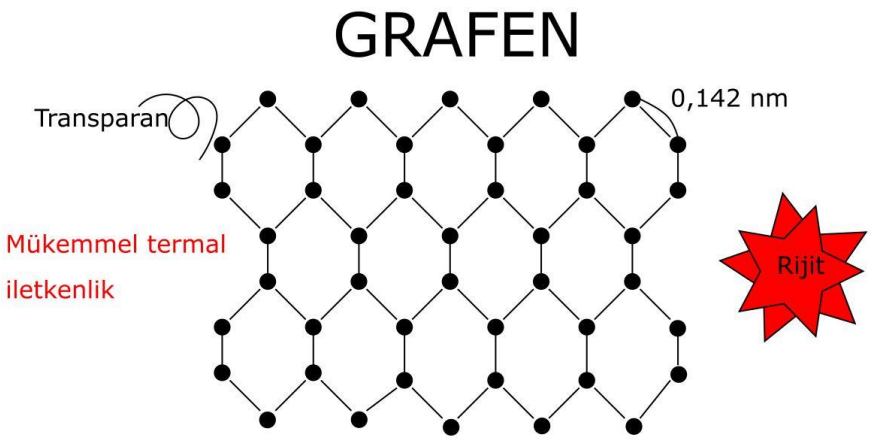
Serbest karbon atomunun 1s kabuğunda iki elektron, 2s ve 2p kabuklarındaysa bağ oluşturmaya hazır dört değerlik elektronu bulunur. Metallerden ve ametallerin birçoğundan farklı olarak, karbonda bağ oluşumu genellikle iyonik değil, kovalent niteliktedir. Bunun nedenlerinden biri, karbonun atom sayısının küçük olması, bu nedenle de, atom çekirdeğine yakın olan değerlik elektronlarını çok sıkı tutmasıdır. Ayrıca, bir karbon atomunun kararlı bir iyon haline gelmesi için dört elektron alması ya da yitirmesi gerekir [47].

Aynı maddenin değişik kristal biçimlerine allotrop denir. Karbonun allotropları doğada oldukça yaygın bulunmaktadır. Karbon allotroplarında birbirinden tamamen farklı fiziksel özellikler gözlenir. Bu farklı özellikler karbon atomlarının

kendi aralarında bağlanma geometrisine bağlı olarak gelişmektedir. Karbon sp, sp^2, sp^3 şeklinde hibrit bağlar yapar ve bu durum karbon yapılı malzemelerin boyutunu belirler. Karbonun grafit ve elmas gibi günlük hayattan çok iyi bilinen allotroplarının yanı sıra nanotoplar, karbonnanotüpler ve grafen gibi sentezlenmiş formları da mevcuttur [48].

1.2.1 Grafen

İlk olarak 2004 yılında literatüre sunulan ve özellikle son yıllarda yapılan araştırmalar sonucu birçok önemli özelliğe sahip olduğu keşfedilen iki boyutlu grafen; bal peteği şeklindeki bir altıgen kristal kafesin içinde karbon atomlarının sp^2 hibriti yaparak oluşturduğu bir veya birkaç tabaka grafitten meydana gelen bir malzemedir[3]. **Şekil 1.7**'de Grafenin paket sistemi ve bazı özellikleri görülmektedir.

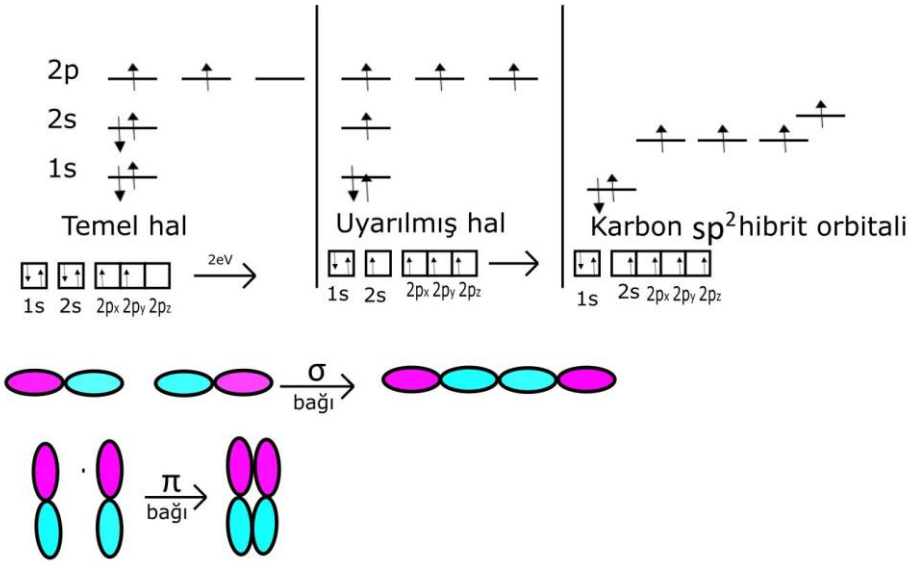


Şekil 1.7 Grafenin şematik gösterimi.

Grafen yapısında karbon-karbon bağ uzaklığı yaklaşık olarak 1.42 Angstrom iken grafen tabakalarının üst üste gelmesi ile meydana gelen grafitte iki grafen tabakası arasındaki mesafe yaklaşık 3,35 Angstrom'dur. Grafendeki güçlü karbon bağları ona yeryüzündeki bilinen en sağlam malzemelerden biri olma özelliğini kazandırmıştır. Grafitin tek katmanlı hali olan grafen malzemesin sentezlenmesi 2004 yılına kadar gerçekleşememiştir. 2004 yılında Andre Geim, Kostya Novoselov ve proje arkadaşları sıradan bir yapışkan selobantı grafit üzerine tekrar tekrar yapıştırıp kaldırarak tekil grafen katmanını ayırmayı başardılar ve izole

ettikleri grafen katmanını basit bir optik mikroskop ile gözlemlediler [1]. Bu olay ilk başlarda pek dikkat çekmedi. Fakat daha sonraları grafende keşfedilen kütlesiz Dirac fermiyonları , anormal kuantum bölge etkisi , oda sıcaklığında balistik taşınma, Klein paradoksu, gibi yeni olgular grafende deneysel olarak gözlendi [49] [50] [51] Bu gelişmeler sonucu bu iki dahi bilim adamı 2010 Nobel Fizik Ödülüne hak kazandılar.

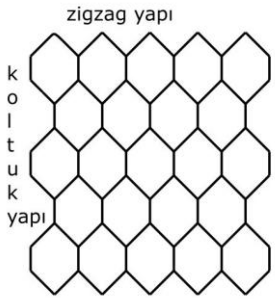
Grafen, iki boyutlu(2D) özelliklere sahip bir kristalin allotropudur. Karbon atomları atom ölçekli altıgen düzeninde yoğun bir şekilde paketlenir. Her atomun dört bağı vardır, her biri üç komşusu ile bir σ bağı ve düzlem dışı bir π bağı yapar. Grafenin stabilitesi, sıkı bir şekilde paketlenmiş karbon atomları ve bir sp^2 hibrit orbitalinin σ-bağını oluşturan s, p_x ve p_y orbitallerinin kombinasyonu ile sağlanmaktadır. Son p_z orbitalinde ki elektron ise π bağını oluşturur. Bu π bağları; π ve π^* bantlarını oluşturmak için birlikte melezleşir. Bu bantlar, serbest hareket eden elektronlara izin veren yarı dolu bant aracılığıyla, grafenin dikkat çekici elektronik özelliklerinin çoğundan sorumludur [52]. **Şekil 1.8**'de Karbonun sp^2 hibrit orbaital diyagramı ve bağların oluşumu şematik olarak gözlenmektedir.



Şekil 1.8 Karbon atomunun sp^2 hibrit orbital diyagramlarının ve bağ oluşumlarının şematik görüntüsü.

Grafen, her atomun her iki yönden kimyasal reaksiyon için hazır olduğu tek katı madde şeklidir. Grafenin iki boyutlu yapısında bir tarafta ki atomların dizilimi zigzag yapısında iken, diğer yöndeki atomların diziliminde koltuk yapısı

gözlenmektedir. **Şekil 1.9**'da bu yapılar şematik olarak görülmektedir. Bir grafen tabakasının kenarlarındaki atomlar özel kimyasal reaktiviteye sahiptir. Grafen, herhangi bir allotropun en yüksek kenar atomuna sahiptir. Bir tabaka içindeki kusurlar kimyasal reaktivitesini arttırır [53]. Grafen çok düşük sıcaklıkta yanar, yaklaşık olarak 350 ° C 'de yanmaya başlar [54]. Grafen genellikle, oksijen ve azot içeren fonksiyonel gruplarla modifiye edilir.



Şekil 1.9 Grafenin kenar topografisi.

Grafenin pek çok dikkat çeken özelliği mevcuttur. Bu özelliklerden bazıları ve diğer karbon allotropları ile farkları **Tablo 1.3**'de verilmektedir.

Tablo 1.3 Karbon allotroplarının özellikleri[55].

Karbon Allotropları	**Grafit**	**Elmas**	**Nanotop(C_{60})**	**Grafen**
Hibrit orbitalleri	sp^2	sp^3	Genellikle sp^2	sp^2
Kristal yapıları	Hekzagonal	Oktahedral	Tetragonal	Hekzagonal
Boyut	Üç	Üç	Sıfır	İki
Deneysel yüzey alanı (m^2g^{-1})	~10-20	20-160	80-90	~1500
Yoğunluk(g cm^{-3})	2.09-2.23	3.5-3.53	1.72	>1
Optik özellikler	Tek yönlü	İzotropik	Doğrusal olmayan optik tepki	%97.7 optik geçirgenlik

Tablo 1.3 (devam) Karbon allotroplarının özellikleri.

Termal iletkenlik ($W\ m^{-1}\ K^{-1}$)	1500-2000	900-2320	0.4	4840-5300
Sertlik	Yüksek	Çok yüksek	Yüksek	Tek tabakada en yüksek
Dayanıklılık	Esnek/elastik değil	-	Elastik	Esnek/Elastik
Elektronik özellikler	İletken	Yalıtkan/yarı iletken	Yalıtkan	Sıfır boşluk yarı iletken
Elektriksel iletkenlik ($S\ cm^{-1}$)	Anizotropik 2-3 × $10^{4/6}$	-	10^{-10}	2000

Böylesine eşsiz özelliklere sahip Grafenin artan ticari uygulamalar nedeniyle geliştirilen pek çok üretim yöntemi mevcuttur. İzole 2D kristaller, prensipte bile kimyasal sentez yoluyla büyütülemez, çünkü artan yanal boyutlu atom örgüsünün tek bir frekansta düzgün şekilde salındığı temel bir titreşim hareketinin yoğunluğunun hızlı büyümesi, iki boyutlu kristalleri üçüncü boyuta bükülmeye zorlar.Her durumda, grafen iki boyutlu şeklini korumak için bir alt tabakaya bağlanmalıdır [55].

Grafen yaygın olarak şu yöntemler ile elde edilmekte: Mekanik Ayrıştırma, Grafitin Kimyasal oksidasyonu ve redüksiyonu, Elektrokimyasal yöntem, Epitaksiyel büyütme, Kimyasal buhar biriktirme

Grafenin kimyasal oksidasyon ve redüksiyonu yönteminde hızlı ve etkili bir proses olan Hummers metodu kullanılmaktadır. Bu yöntemde kimyasal olarak grafit, grafit okside yükseltgenir ve grafen, grafit oksidin hidrazin gibi güçlü bir indirgeyici ile redüksiyonu sonucu elde edilir [56].

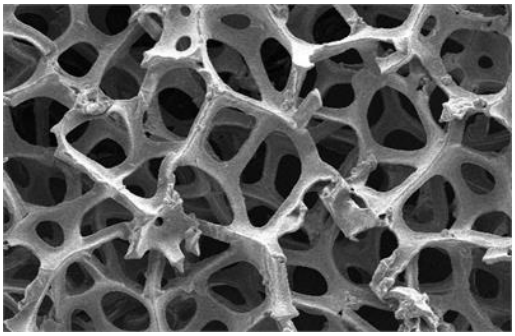
Elektrokimyasal yöntemde; iki elektrotlu hücrede grafitin anodun yükseltgenmesi ve ayrışması ile grafen oksit (GO) eldesidir. Bu yöntem basit ve düşük maliyetlidir [57].

Epitaksiyel büyütmede; Grafen Cu, Ni gibi bir geçiş metali üzerinde yüzey çökelmesi yoluyla sentezlenir. Tek kristal silisyum karbürün(SiC) grafitlenmesi ve silisyumun desorpsiyonun ardından karbonun geçiş metali yüzeyinde birikmesi ile yüksek kalitede tek tabaka grafen sentezlemek için yaygın olarak kullanılan bir yöntemdir [58].

Kimyasal buhar biriktirme yöntemi ile yüksek kaliteli ve çok miktarda tek tabaka grafen sentezlemek mümkündür. Bu yöntem tez çalışmalarımızda grafen sentezi için kullandığımız yöntem olduğu için tez içeriğinde ayrıntılı olarak anlatılacaktır.

1.2.2 Grafen köpük

Grafen köpük, tek katmanlı grafen tabakalarından yapılmış katı, açık hücreli bir yapıdır. Köpük, üç boyutlu metal köpüğü kaplamak için buhar biriktirme kullanılarak üretilir. Metal daha sonra çıkarılır [59]. Kimyasal buhar biriktirme yöntemi ile üretilen grafen köpük grafen türleri arasında büyük bir öneme sahiptir. Kimyasal buhar biriktirme yöntemi ile üretilen grafen köpüğün diğer grafen türlerine göre önemli özellikleri; geniş yüzey alanlı olması, yapının devamlı ve bütün olması dolayısıyla indirgenmiş grafenin aksine kristalinitesinin yüksek ve kararlı olması olarak gösterilebilir. Mikro veya nano gözeneklere sahip ve üç boyutlu (3D) olan grafen köpükler grafenin eşsiz özelliklerine sahiptir[11]. **Şekil 1.10**'da grafen köpüğün elektron mikroskopu görüntüsü verilmektedir.



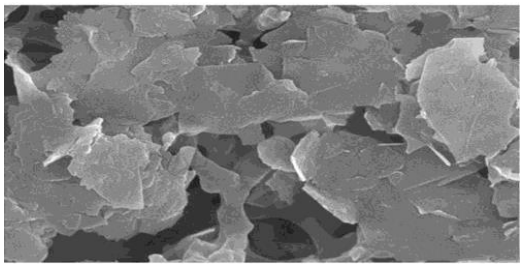
Şekil 1.10 Grafen köpük elektron mikroskopu (SEM) fotoğrafı [60].

Grafen köpüklerin köpük yapısı aktif yüzey alanını daha da artırmaktadır. Bu nedenle literatürde grafen köpük yapısı üzerine düşük yoğunluk, yüksek spesifik yüzey alanı, tatmin edici boyutta elektriksel iletkenlik özelliklerinin incelendiği birçok çalışma mevcuttur. Örneğin Chen ve ark. (2011) tarafından ilk defa kimyasal buhar biriktirme yöntemiyle Ni-köpük üzerinde sentezlenmesiyle elde edilen grafen köpüklerin 10 S/cm civarındaki iletkenlikleri ile tek-duvarlı karbon nanotüplerle hazırlanan filmlere oranla çok daha iyi bir iletkenlik değerine sahip olduğu saptanmıştır. Bunun yanı sıra grafenin kendi yapısından kaynaklı esnekliğinin 3-boyutlu gözenekli yapıyla artırılması sayesinde Grafen Köpüklere ileri düzeyde bir esneklik ve mekanik dayanım kazandırılmıştır[2]. Grafen Köpüklerin bu özelliği sayesinde her türlü kıvrım ve eğriselliğe sahip yüzeylerde uygulanabilirler. Elektrotlar, süperkapasitörler ve Lityum-iyon pillerin enerji depolama birimleri, biyo ve gaz sensörleri ve verimli sıvı veya gaz sorbentleri gibi çeşitli uygulamalarda kapsamlı olarak gözenekli grafen köpüklere araştırmacılar tarafından başvurulmaktadır [12] [13].

1.2.3 Grafen tozu

Pul pul dökülmüş grafit nano-trombositler yani yaygın olarak grafen tozu olarak bilinen yapılar, grafitten yapılmış yeni nanopartiküllerdir. Grafen nanoplateletler olarak da adlandırılmaktadır. Ortalama 5-10 nanometrelik kalınlığa sahip grafen tozu 50 mikrona kadar değişen boyutlarda sunulmaktadır. **Şekil 1.11**'de Grafen tozunun elektron mikroskopu ile alınmış bir görseli yer almaktadır. Bu ilginç nanopartiküller, karbon nanotüplerin duvarlarında bulunanlarla aynı olan, ancak düzlemsel bir formda bulunan trombosit şeklindeki grafen tabakalarının kısa yığınlarından oluşur. Hidrojen veya kovalent bağlanma yeteneği, trombositlerin kenarlarındaki sahalarda işlevselleştirme yoluyla eklenebilir. Eşsiz nano ölçekli boyut, şekil ve malzeme bileşimi nedeniyle, grafen tozu, termoplastik ve termoset kompozitler, doğal veya sentetik kauçuk, termoplastik elastomerler, yapıştırıcılar, boyalar ve kaplamalar dahil olmak üzere çok çeşitli polimerik malzemelerin özelliklerini geliştirmek için kullanılabilir. Grafen tozu, su, organik çözücüler ve polimerlerde, doğru dağılım yardımcıları, ekipman ve teknikleri ile granül formda sunulur. Tek başına kullanıldığında, grafen tozu, değiştirilen özelliklerin aralığını

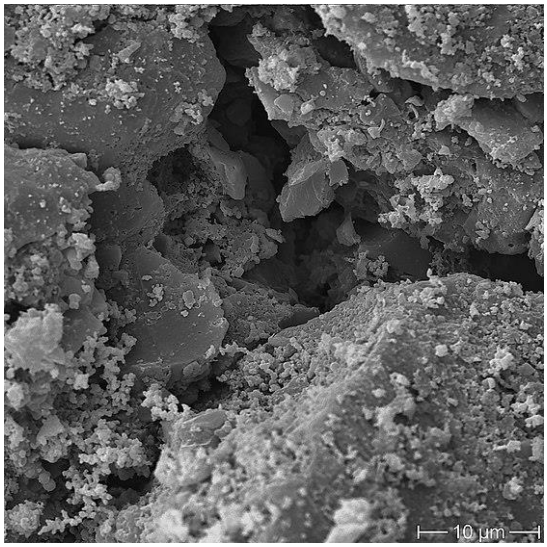
genişletirken hem geleneksel hem de nano ölçekli katkı maddelerinin yerini alabilir. Diğer katkı maddeleri ile birlikte kullanıldığında, maliyetin düşürülmesine ve özellik değişikliklerinin genişletilmesine yardımcı olurlar. Grafen tozu ile; Termal iletkenliği ve kararlılığı, Elektrik iletkenliğini, Sertliği, Dayanıklılığı (darbe dayanımı) ,Alev geciktiriciliği arttırabiliriz [22].



Şekil 1.11 Grafen tozunun elektron mikroskopu görüntüsü[22].

1.2.4 Aktif karbon

Aktif karbon, aynı zamanda aktif kömür olarak da adlandırılır. Adsorpsiyon veya kimyasal reaksiyonlar için mevcut yüzey alanını artıran küçük, düşük hacimli gözeneklere sahip olarak işlenen organik karbon allotropudur [18]. **Şekil 1.12**'de aktif karbon görülmektedir.



Şekil 1.12 Aktif karbonun elektron mikroskopu ile alınan görüntüsü[18].

Yüksek derecede mikro gözenekliliğinden dolayı, bir gram aktif karbon, gaz adsorpsiyonu ile belirlenen 3.000 m^2 'den fazla bir yüzey alanına sahiptir. Pek çok uygulama için yeterli olan bir aktivasyon seviyesi sadece yüksek yüzey alanından elde edilebilir. Daha fazla kimyasal işlem, genellikle adsorpsiyon özelliklerini geliştirir. Aktif karbon, bambu, hindistan cevizi kabuğu, söğüt, odun, linyit, kömür ve petrol zifti gibi karbonlu kaynak malzemelerinden üretilen karbon allotropudur [19]. Aktif karbon metan ve hidrojen depolanmasında, hava temizleme, kafeinsizleştirme, altın saflaştırma, metal özütleme, su arıtma, ilaç, kanalizasyon arıtma, gaz maskeleri ve solunum maskelerinde hava filtreleri, basınçlı hava filtreleri, diş beyazlatma işlemlerinde ve diğer birçok uygulamada kullanılmaktadır. Aktive edilmiş karbonlar, yüksek yüzey alanları, fizikokimyasal kararlılıkları ve düşük maliyetleri nedeniyle asimetrik süperkapasitörlerde katot malzemeleri için yaygın olarak kullanılmaktadır. Bununla birlikte, yüzey alanlarının tümü kapasitansa katkıda bulunmaz ve aktif karbonların çoğu, sulu elektrolitler içinde 50–200 F g^{-1} kapasitansa sahiptir. Genellikle, daha büyük gözenek boyutları daha yüksek güç yoğunluğu ve daha küçük gözenek boyutları daha yüksek enerji yoğunluğu ile bağıntılıdır. Bu nedenle, aktive edilmiş karbonların gözenek ebadı dağılımının kontrolü, güç / enerji yoğunluğunu arttırmak için esastır [20]. Büyük şarj / deşarjlarda yüksek performanslı akım yoğunlukları talebini yerine getirmek için, aktif karbon malzemelerin yüzey alanı yüksek olmalıdır. Elektrolit iyonlarının taşınmasını kolaylaştırmak için daha fazla sayıda çift katman oluşumunu mümkün kılan, birbirine bağlı gözenek yapısına ve kısa gözenek uzunluğuna sahip dar gözenek büyüklüğü dağılımı gereklidir. Bu sadece arttırılmış bir enerji depolama kapasitesi değil aynı zamanda iyi bir hız kapasitesi de sağlar [21].

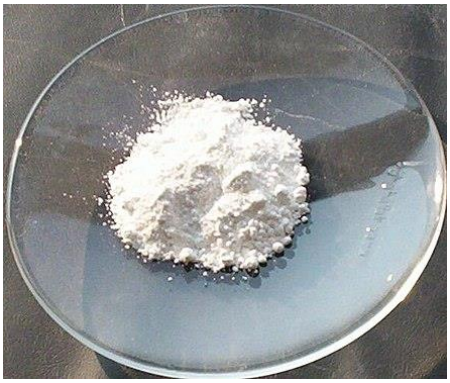
1.3 Metal Oksit ve Nanoyapılar

Metal oksit nanoyapılar, ileri teknolojik ürünlerin hammaddelerinden biri olup, uygulama alanları çok değişik sektörlere yayılmış durumdadır. Otomotiv, uzay-havacılık, bilişim ve haberleşme, kimya, biyoloji, genetik mühendisliği, elektrik-elektronik, enerji, çevre ve savunma sanayii en önemli uygulama alanlarıdır [61]. Yapılan çalışmalar metal oksit nanopartiküllerinin boyutlarına, şekillerine, yüzey bileşenlerine ve yüzeydeki atomik düzenlenmelerine bağlı olarak üstün elektronik,

manyetik, optik, kimyasal ve katalitik özelliklere sahip olduğunu göstermektedir [62]. Parçacık boyutu malzemenin özelliklerinde yapısal olarak örgü simetrisi ve örgü parametresi bazında değişiklikler sağlar. Bunun yanında elektronik yapı olarak köşelerdeki ya da kenarlardaki atomlar küçük boyutlarda malzemelerin katı kütle yapıdan farklı olarak yeni atomik düzenlemeler oluşturmaları ile kimyasal aktivitesinde değişiklik sağlar. Metal oksit yapıların bazı özelliklerinin geliştirilerek iyileştirilmesi için katyon ve ya anyonlardan oluşan bazı yabancı atomların kristal örgü içine sokularak katkılandırılması gerekmektedir. Bu işlem metal oksitlerin yarı iletkenliği, optik geçirgenliği, yüzey yapısı gibi pek çok özelliğini etkiler. Bu düzenlemenin metal oksit üzerinde etkili olabilmesi için katkılanan iyon ile kristal örgüdeki iyonun valans bant seviyelerinin farklı olması gereklidir aynı olması durumunda metal oksidin özelliklerinde bir değişikliğe yol açmaz [63].

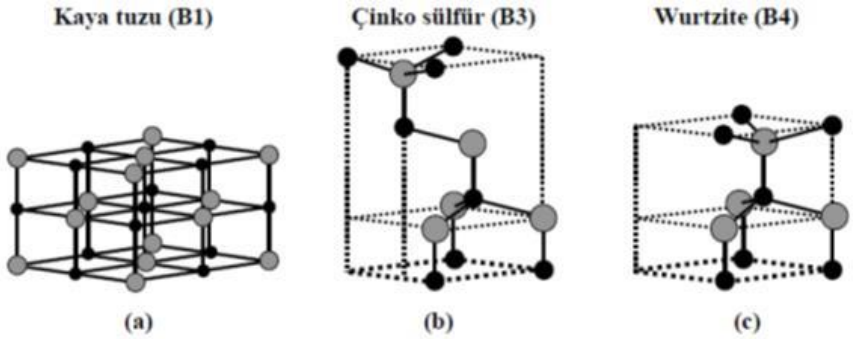
1.3.1 Çinko oksit (ZnO)

Çinko oksit, ZnO formülüne sahip inorganik bir bileşiktir. ZnO suda çözünmeyen beyaz bir tozdur ve yaygın olarak kauçuk, plastik, seramik, cam, çimento, yağlayıcı maddeler, boyalar, merhemler, yapıştırıcılar, sızdırmazlık maddeleri, pigmentler, yiyecekler, bataryalar, ferritler, yangın geciktiriciler ve ilk yardım bantlarının üretiminde kullanılır. Mineral çinkoit olarak doğal olarak ortaya çıkmasına rağmen, çoğu çinko oksit sentetik olarak üretilir [64]. **Şekil 1.13**'de Çinko oksitin oda koşullarında ki görseli görülmektedir.



Şekil 1.13 Çinko oksit[66].

Çinko oksit oda sıcaklığında kokusuz beyaz renkli katı bir malzemedir. Molekül ağırlığı 81,406 g/mol , yoğunluğu 5.1 g cm^{-3} , kaynama noktası 1974 °C'dir. Suda ki çözünürlüğü yok denecek kadar az olan geniş enerji bant aralığına (3,37eV), yüksek eksiton bağlama enerjisine (60 meV) sahip II-VI grubu n-tipi ikili bir metal-oksit yarıiletken malzemedir [65] [66]. ZnO materyali doğada kaya tuzu, çinko karışım ve wurtzite hekzagonal olmak üzere üç farklı kristal yapıda bulunur. **Şekil 1.14**'de bu yapıların şematik görüntüsü görülmektedir. Atmosfer koşullarında wurtzite hekzagonal yapı termodinamik açısından en kararlı yapıdır. Kaya tuzu yapısı genel itibariyle yüksek sıcaklıklarda elde edilmektedir. Çinko karışım yapısı ise sadece kübik kristal yapıya sahip altlıklar üzerinde büyütüldüğünde kararlı haldedir [67].



Şekil 1.14 ZnO Kristal Yapıları a) Kaya tuzu kübik yapısı, b) Kübik çinko karışım yapısı c) Hegzagonal wurtzite yapısı. Siyah küreler oksijen, beyaz küreler ise çinkodur[68].

Çinko oksit bir amfoterik oksittir . Suda neredeyse çözünmez, ancak hidroklorik asit (HCl) gibi çoğu asitte çözünür;

$$ZnO + 2\,HCl \longrightarrow ZnCl_2 + H_2O \qquad (1.1)$$

Çözünür çinkonat sentezinde çinko oksit alkaliler ile etkileştirilir;

$$ZnO + 2\,NaOH + H_2O \longrightarrow Na_2[\,Zn\,(OH)_4\,] \qquad (1.2)$$

ZnO, oleat veya stearat gibi karşılık gelen karboksilatları üretmek için yağlardaki yağ asitleriyle yavaş reaksiyona girer. ZnO, güçlü bir sulu çinko klorür çözeltisi ile karıştırıldığında çimento benzeri ürünler oluşturur ve bunlar en iyi şekilde çinko hidroksi klorürler olarak tanımlanır. Bu çimento dişçilikte kullanılmıştır.

1.3.2 Çinko oksit nanoparçacıklar ve sentez yöntemleri

Çinko oksit nanoparçacıkları, çapı 100 nanometreden az olan nanoparçacıklar olarak tanımlanır. Boyutlarına ve yüksek katalitik aktivitelerine göre geniş bir yüzey alanına sahiptirler. Çinko oksit nanoparçacıkların fiziksel ve kimyasal özellikleri, sentezlendikleri farklı şekillere bağlıdır. ZnO nanopartiküllerinin sıvı ve organik çözücüler ile uyumluluk göstermesi ve toksik olmaması birçok malzeme prosesine katılımını ve geniş bant aralığına sahip olması ise nano ölçekli optoelektronik ve piezoelektrik nanojenaratörlerle birlikte biyoteknolojide kullanılmasını sağlamaktadır [69].

Nanoyapılı malzemeler üretiminde yukarıdan aşağı ve aşağıdan yukarı olmak üzere temel teknikler kullanılmaktadır. Yukarıdan aşağı yaklaşımında hacimsel malzemeden başlanır. Aşınma, öğütme ve mekanik işlemlerle dışarıdan enerji verilmesi sonucunda malzemenin nano boyuta indirilir hedeflenmektedir. Aşağıdan yukarı yaklaşımı ise atom atoma ya da molekül moleküle yapısını oluşturma esasına dayanmaktadır. Atomik veya moleküler boyuttaki yapıların kimyasal reaksiyonlar ile büyütülmesi ile partikül oluşumu gerçekleştirilir [70]. Çinko Oksit nanoyapıların sentezi için pek çok yöntem geliştirilmiştir.

Buhar Taşınım Yöntemi(VLS); Bu yöntemde altlıklar; süreçte önemli bir rol oynar. Tüp fırın merkezinde elde edilen kaynak malzeme buharı, taşıyıcı gaz vasıtasıyla altlık üzerinde biriktirilerek ürünce yoğun bir ortam oluşur. Doyum noktasına ulaştığında çökelme aşaması başlar, kaynak malzeme sıvı- katı ara yüzeyine doğru çökelir ve sıvı yüzeyde yapışma katsayısı yüksek olduğu için sıvı

yüzeyinde birikme olur. Bu yöntemde bir boyutlu nanoyapı eldesin de çok güçlü bir kaynaktır [71].

Kimyasal Buhar Biriktirme Yöntemi (CVD); Malzeme veya kimyasal bileşiklerin buharlaştırılarak, oluşan gazın sıcak bir altlık üzerinde ayrışarak; kararlı bir katı ürünün yüzey üzerinde ince film olarak depolanması temeline dayanmaktadır. Bu yöntem ile yüksek saflıkta, iyi özelliklere sahip katı malzeme üretile bilmektedir[72].

Sol-Jel Yöntemi; Bu yöntem aşağıdan yukarı yöntemidir. Genel olarak başlangıç malzemesinin hidroliz ve yoğunlaşma kademelerinden oluşan bir süreçtir. Metal alkoksit bileşikleri su ile hidroliz edilir ve bu türlerin kondensasyonu sonucunda metal alkoksit nanoparçacıklar oluşur. Elde edilen çökelti yıkanıp kurutulduktan sonra yüksek sıcaklıklarda kalsine edilerek kristal yapıdaki metal alkoksitlere dönüştürülür [73].

Sprey Piroliz Yöntemi; Bu yöntemde başlangıç malzemesi olarak üretilecek malzemeyi içeren çözelti kullanılmaktadır. Farklı atomizasyon teknikleriyle çözeltiden aerosol damlacıklarının oluşumu sağlanır, oluşan bu damlacıklar ısıtılmış bölgeye geçer, çözücünün sıcaklığın etkisiyle damlacıktan uzaklaşmasıyla damlacığın dönüşümü gerçekleşir ve katı partikül oluşur. Oldukça ekonomik olan bu yöntem ile çözeltilerden geniş aralıkta değişen kimyasal bileşime ve morfolojiye sahip metalik ve seramik malzemelerin toz ve ince film halinde üretilmesi mümkündür [74].

Hidrotermal Yöntem; Saf oksit tozlarının üretiminde en iyi yöntemlerden biridir. Bu üretim tekniğinde H_2O katalizör ve bazen de katı faz bileşeni olarak gerekmektedir. Başlangıç malzemesi mümkün olduğunca saf ve homojen olmalıdır. Bu yöntemde partikül boyutu sıcaklıkla, partikül şekli ise başlangıç malzemesiyle kontrol edilebilmektedir. Yürütülen çalışmalarda ZnO metal oksit sentezinde kullandığımız bir yöntem olduğu için daha sonra ayrıntılı olarak anlatılacaktır[75].

1.4 Kompozit Malzemeler

Kompozit malzeme, birleştirildiğinde, tek tek bileşenlerden farklı özelliklere sahip bir malzeme üreten, önemli ölçüde farklı fiziksel veya kimyasal özelliklere sahip

iki veya daha fazla sayıda bileşen malzemeden yapılmış bir malzemedir. Tek tek bileşenler bitmiş yapı içerisinde ayrı ve farklı kalır, böylece kompozitler karışımlardan ve katı çözeltilerden ayrılmış olur [76]. Bir malzemeyi kompozit olarak adlandırmak için; İnsan yapısı olmalı, en az iki veya daha fazla fiziksel ve mekaniksel özelliği ayrı olan malzemelerin birleştirilmeli ve farklı ara yüzeye sahip olmalı, herhangi bir ferdi bileşenle elde edilemeyen mekanik özellikleri gerçekleştirilmeli, optimum özellikler elde etmek için bir malzemenin diğer malzeme içine kontrollü şekilde dağıtılmasıyla iki ayrı malzeme karıştırılarak kompozit (karma) bir malzeme oluşturmalı, yüksek özellikli olup kompoziti oluşturan elemanların en iyi özelliklerini bir araya toplaması gerekir [77].

Kompozit malzemelerin, parça bütünlüğü, hafiflik, yüksek mukavemet, darbe dayanımı ve uzun kullanım ömrü gibi özellikleri, geniş kullanım alanlarında avantajlar sağlamaktadır. Kompozit malzemeler temelde kullanılan maddelerin; mukavemet, termal dayanım, elektrik iletkenliği v.b. özelliklerinin bir veya birkaçını iyileştirmek amacıyla yapılmaktadır [78].

Kompozit malzeme matris ana fazı ve bunun içine dağılmış takviye elemanlardan oluşur Matris faz malzemeye uygulanan bir kuvveti ara yüzey bağı vasıtasıyla takviye edici faza iletir ve dağıtır. Böylece takviye fazını planlanan şekilde tutarak tahribatı önler. Kompozit malzemelerde yükü taşıyan takviye elemanlarının fonksiyonlarını yerine getirebilmeleri bakımından matris malzemelerinin mekanik özelliklerinin önemi büyüktür. Takviye faz, üretim esnasında matris fazın tane büyüklüğünü kontrol eder ve iletilen yükleri paylaşarak karşı koyar. Matris yapı ile takviye elemanı arasında bağlayıcılık görevi yapan ara yüzey bağı ise, genellikle kırılgan özellik göstermesine rağmen oluşan herhangi bir kuvveti çözülmeye ve kırılmaya uğramadan takviye fazına iletir. Bu bölge malzemenin elastikiyet modülünü etkileyen en önemli bölgedir. Bu yüzden kompozit malzemenin dayanıklılığı ara yüzey bağının istenilen şekilde olmasına bağlıdır[79].

Kompozit malzemeler yüksek performans ve hafiflik gereken uygulamalar için özel olarak imal edilmektedir. Bu malzemelerle sağlanmış avantaj parametreleri ise şu şekilde açıklanabilir;

Yüksek mukavemet: Kompozit malzemelerin çekme ve eğilme mukavemetleri, birçok metalik malzemeye göre daha yüksektir. Ayrıca kompozit malzemeye istenen yönde ve istenen bölgede gerekli mukavemet verilebilmektedir.

Elektriksel özellikler: Uygun malzeme seçilmesiyle, çok üstün elektriksel özelliklere sahip olan kompozit ürünler elde edebilmektedir.

Isıya dayanıklılık: Isı iletim katsayısı düşük malzemelerden oluşan kompozitlerin ısıya dayanıklılık özellikleri, yüksek ısı altında kullanılabilmesine olanak tanımaktadır.

Korozyona karşı dayanıklılık: Çevre şartlarına karşı kompozitlerin antikorozif özellikleri diğer malzemelere göre çok üstündür [80].

Kompozit malzemeler matris malzemesine ya da takviye maddesine göre sınıflandırılır. Yapılan çalışmalarda tasarlanan kompozit yapılar takviye maddesi bazında sınıflandırıldığında karma kompozitler olarak adlandırılmaktadır. Karma kompozitler; aynı kompozit yapıda iki ya da daha fazla takviye elemanı çeşidinin bulunduğu yapılardır. Bu tip kompozitlere "hibrit kompozitler" de denir. Bu alan yeni tip kompozitlerin geliştirilmesine uygun bir alandır [81].

1.4.1 Nanokompozitler

Bir nanokompozit, olağandışı özellik kombinasyonları ve benzersiz tasarım olanakları sergileyen malzemenin özel bir özelliğini geliştirmek için nanopartiküllerin eklendiği yapısal bir matristir. Nanokompozitler, fazlardan birinin 100 nanometreden (nm) bir, iki veya üç boyuta sahip olduğu kompozit malzemeler veya nano ölçekli yapıların malzemeyi oluşturan farklı fazlar arasındaki mesafeleri tekrar etmeleridir. Nano ölçekli ikinci fazın eklenmesinin ana nedeni, çeşitli bileşenleri arasında bir sinerji yaratmaktır, böylece tasarım beklentilerini karşılayabilecek veya aşabilecek yeni özellikler elde edilebilir [1]. Nanokompozitlerin özellikleri, nano ölçekli boyutlar, yükleme, boyut, dağılım derecesi, nano ölçekli ikinci fazın şekli ve oryantasyonu ve matris ile ikinci faz arasındaki etkileşimleri sergileyebilen bir dizi değişkene, özellikle matris malzemesine dayanır[2].

Nanokompozitler, takviye fazının istisnai yüksek yüzey / hacim oranı veya istisnai olarak yüksek en boy oranı nedeniyle mekanik olarak geleneksel kompozit malzemelerden farklıdır. Takviye malzemesi parçacıklar (örneğin mineraller), tabakalar (örneğin pul pul dökülmüş kil yığınları) veya liflerden (örneğin karbon nanotüpler) oluşabilir. Matris ve takviye faz arasındaki ara yüzün alanı tipik olarak geleneksel kompozit malzemelerden daha büyük bir mertebedir. Matris malzemesi özellikleri donatı yakınında önemli derecede etkilenir. Bu büyük miktarda takviye yüzey alanı, nispeten küçük bir miktarda nano ölçekli takviyenin, kompozitin makro ölçekli özellikleri üzerinde gözlenebilir bir etkiye sahip olabileceği anlamına gelir. Örneğin, karbon nanotüplerin eklenmesi elektriksel ve termal iletkenliği arttırır [82].

Diğer nanopartikül türleri, gelişmiş optik özellikler, dielektrik özellikler, ısı direnci veya sertlik, güç ve aşınma ve hasara karşı direnç gibi mekanik özellikler ile sonuçlanabilir. Genel olarak, nano donatı işleme sırasında matrise dağılır. Girilen nanopartiküllerin kütle fraksiyonu olarak adlandırılan ağırlık yüzdesi, düşük dolgu maddesi doldurma eşiği nedeniyle, özellikle de en yaygın kullanılan küresel olmayan, yüksek görünüş oranlı dolgu maddeleri (örneğin, nanometre-ince trombositler, örneğin killer veya karbon nanotüpler gibi nanometre çapındaki silindirler gibi) etkilenir. Asimetrik nanoparçacıkların oryantasyonu ve düzenlenmesi, arabirimdeki ısıl özellik uyuşmazlığı, nanokompozit birim hacim başına ara yüz yoğunluğu ve nanopartiküllerin çoklu dağılması nanokompozitlerin özelliklerini önemli ölçüde etkiler[82].

Nanokompozit kullanmanın başlıca avantajları;

• Mekanik özellikler; kuvvet, modül ve boyutsal kararlılık,

• Gaz, su ve hidrokarbonlara azaltılmış geçirgenlik,

• Isıl kararlılık ve ısı bozulma sıcaklığı,

• Alev geciktirici ve azaltılmış duman emisyonları,

• Kimyasal direnç,

• Yüzey görünümü,

• Elektiriksel iletkenlik,

• Geleneksel olarak doldurulmuş polimerlere kıyasla optik netlik; olarak sıralanabilir[1].

Nanokompozitler şu anda birkaç alanda kullanılmaktadır ve sürekli olarak yeni uygulamalar geliştirilmektedir. Geliştirilmiş termal ve mekanik özellikler nedeniyle, nanokompozitler havacılık, otomotiv ve ince film üretim uygulamalarında yaygın olarak kullanılmaktadır. Ayrıca, gelişmiş elektriksel özellikler nedeniyle, nanokompozitler, bilgisayar çipleri için ince film kapasitörleri, piller için katı polimer elektrolitler, otomotiv motor parçaları, yakıt depoları ve iletken filmler gibi birçok elektriksel uygulamada kullanılmaktadır. Diğer yandan, polimer-matris durumlarda, nanokompozitler genellikle gıda paketleme, ilaç dağıtımı ve doku mühendisliği uygulamalarında kullanılır.

2.LİTERATÜR ÖZETİ

Son birkaç yıldır nanokompozitler üzerine yapılan araştırmalar hız kazanmıştır. Nanokompozitlerin farklı alanlarda yer alan çok çeşitli kullanım imkanları, bilim insanlarının yeni ve akıllı materyal tasarımlarında nanokompozitler üzerine yoğunlaşmasını sağlamıştır. Grafen tabanlı nanokompozit yapılar üzerine pek çok çalışma gerçekleştirilmiştir. Tez çalışmamızda sandviç tipi hiyerarşik yapılı nanokompozitler sentezlenmiştir. Kurguladığımız yapıların iki temel unsuru ise grafen (grafen film ve grafen köpük) ve çinko oksitlerdir.

Tez çalışmalarının başında yapılan literatür araştırmasında; grafen ve metal oksit yapılardan çinko oksit ile kurgulanmış pek çok nanokompozit yapıya rastlanmıştır. Tez çalışması süreci boyunca literatür taraması güncellenmiştir. Toplanmış bu bilgiler kapsamında grafen veya grafen köpük yapıları ile sentezlenmiş, çinko oksit nanoyapılar ile dekore edilmiş nanokompozitleri içeren çalışmalarda bazı unsurlar tespit edilmiştir. Bu çalışmalarda grafenlerin ya da çinko oksitlerin sentez yolları, nanoyapı farklılıkları yada farklı bir madde eklenerek oluşturulan nanokompozitler gibi unsurlar dikkat çekmiştir.

D. Gültekin ve arkadaşlarının 2016 yılında yayınlanan yayınlarında iletken bir altlık üzerinde çinko oksit nanotellerin hidrotermal yöntem ile düşük sıcaklıklarda başarılı bir sentezi verilmiştir. Hidrotermal yöntem de OH^- iyon sağlayıcı olarak hegzametilen tetraamin(HMTA) kullanarak 100°C altında sentez gerçekleştirmişlerdir [83].

Guixiang Du ve arkadaşları 2013 yılında, bir yeşil indirgeme ajanı olarak glikoz kullanılarak bir aşamalı hidrotermal yaklaşımla grafen-ZnO nanokompozitleri başarıyla sentezledi. Yerinde oluşan altıgen ZnO partikülleri, grafen oksit tabakalarının yüzeyleri üzerine rastgele dekore edildi; bunlar, aynı zamanda doğrudan grafen tabakaları oluşturmak üzere indirgendi ve ZnO partiküller, komşu tabakaları ayrı tutmak için aralayıcı görevi yaptı [84].

Sze Shin Low ve arkadaşları 2016 yılında, Grafen / çinko oksit nanokompozitleri, algılama uygulaması için yeni sıvı fazda pul pul dökülme ve solvotermal büyümeden oluşan kolay, ve etkili bir yaklaşımla sentezledi. Son derece bozulmamış grafen, grafitin hafif sonikasyon işlemi yoluyla optimum bir oranda etanol ve su karışımı içinde sentezlendi. [85].

Rosalin Beura ve P.Thangadurai çeşitli bileşimler için grafen-ZnO nanokompozitlerin yapısal, optik ve fotokatalitik özelliklerini içeren çalışmayı 2017 yılında yayınladı. Bu çalışmada değişken bileşimli grafen-ZnO, kimyasal yöntemle hazırlandı[86].

ZnO-grafen nanokompozitin çözgensiz sentezi Sunil P. Lonkar ve arkadaşları tarafından yürütülen çalışma ile 2019 yılında literatürde yerini almıştır. Bu çalışmada termal olarak indirgenmiş grafen (TRG) yüzeyine düzgün bir şekilde dağılmış 9 nm ZnO nanoparçacıkları içeren yapılar, hidrozinkit ve grafit oksidin (GO) kısa süreli bilyeli öğütülmesi ile termal tavlama yoluyla sentezlenmiştir[87].

Organik atık suyun güneş ışığı altında pratik olarak ayrıştırılması için yüksek verimli uzun ömürlü ZnO / grafen nanokompozit fotokatalistlerin çözgen bazlı morfoloji kontrollü sentezi 2019 yılında Van Quang Nguyen ve arkadaşları tarafından gerçekleştirildi. Bu çalışmada, yüksek verimli ve pahalı olmayan çinko oksit (ZnO) nanopartiküller nanokürecikler, nanodisk ve nanoçubuklardan oluşan üç farklı morfolojide ve sabitlenmiş, grafen oksit ile sentezlenmiştir[88].

Hyoun Woo Kim ve arkadaşlarının 2017 yılında yayınladıkları çalışmada, Gaz sensörlerine uygulama amaçlı mikrodalga ışınlama ile çinko oksit -grafen nanokompozitlerin sentezini gerçekleştirdi. Bu çalışmada, ZnO / grafen nanokompozitler hazırlandı ve ardından MW ışıması ile tedavi edildi. Bu MW sensörü Işınlanmamış ZnO / grafen ve bozulmamış ZnO sensörlerine kıyasla üstün seçicilik ve daha kısa tepki / geri kazanım süreleri verimi göstermiştir[89].

Sen Yang ve arkadaşları yüksek performanslı mikrodalga emilimi için kendinden montajlı 3D grafen / mekik şekilli çinko oksit (ZnO) nanokompozitlerinin iki aşamalı sentezini 2019 yılında gerçekleştirmiştir. Bu çalışmada 3D grafen / ZnO nanokompozitleri, bir çözelti fazı tekniğinde yeni ve kolay iki aşamalı sentetik yöntemle üretildi. Farklı ZnO oranlarına sahip 3DGZ nanokompozitlerin mikrodalga absorpsiyon özellikleri incelenmiştir. Morfoloji analizi, mekik şeklindeki ZnO nanoparçacıklarının, ara yüzey polarizasyonunu arttırmak için elverişli olan herhangi bir topaklaşma olmadan düzgün şekilde dağıldığını ve 3D grafene gömüldüğünü göstermiştir[90].

Rosalin Beura ve arkadaşlarının 2019 yılında yayınlanan çalışmasında Cu iyon katkılı ZnO - grafen üçlü nanokompozitin organik boyaları parçalamak için geliştirilmiş foto-kaynaklı katalitik etkinliği incelenmiştir. Üçlü fotokatalist Cu katkılı ZnO-hibritleştirilmiş Grafen nanokompozit (GZCu) hidrotermal yöntemle hazırlanmıştır. Çalışmada verilen sonuçlar doğrultusunda görülmüştür ki, foto katalizör bazik ortamda katyonik boyayı etkin bir şekilde bozabilmektedir[91].

Li Liu ve arkadaşları2014 yılında gelişmiş fotokatalitik aktiviteye sahip azot katkılı grafen-ZnO nanokompozitlerin sentezini gerçekleştirmiştir. Bu çalışmada farklı azot katkılı grafen ağırlık artış oranlarına sahip bir dizi azot katkılı grafen-ZnO nanokompozitleri, kolay bir sol-gel yöntemi ile sentezlemişler ve azot yüklü grafen-ZnO nanopartikül kompozitlerin yüksek fotodegradasyon aktivitesi sergilediğini bildirmişlerdir. Bu çalışmada grafen kaynağı olarak grafen oksit kullanılmıştır[92].

Yukarıda verilen çalışma örnekleri bu konu alanında yapılan benzer nitelikli yayınların küçük bir örneklemidir. Literatürde grafen tabanlı nanokompozit yapıları içeren ve çalışmamıza daha yakın olduğunu düşündüğümüz yayınların listesi **Tablo 2.1** de verilmiştir.

Tablo 2.1 Literatür özeti.

	Yazarı	Yılı	Adı	Açıklama
1	Jili Wu	2010	Sandviç benzeri grafen / ZnO nanokompozitlerin solvotermal sentezi ve karakterizasyonu[93].	Çinko oksit öncüsü olarak çinko asetil aseton ve grafen öncüsü olarak grafen oksit kullanılarak etilen glikol (EG) ortamında sandviç benzeri grafen / ZnO nanokompozitlerinin hazırlanması
2	Kanika Anand	2014	Grafen / ZnO nanokompozit bazlı hidrojen sensörü[94].	Grafen / çinko oksit (ZnO) nanokompozit, geri akış esnasında çinko asetat ((CHO) ve grafen oksit (GO) in situ indirgenmesiyle hazırlandı. Hidrojen sensörü olarak kullanılabilirliğini ölçen testleri ve sonuçları içermektedir
3	Ting Lu	2011	Elektrokimyasal süper kapasitörler için grafen-ZnO nanokompozitin mikrodalga destekli sentezi[95].	Grafen-ZnO nanokompozitin, bir mikrodalga sentez sistemi kullanarak, sulu çözelti içindeki çinko iyonlarının grafit oksit dispersiyonu ile mikrodalga destekli indirgemesi ile başarılı bir şekilde sentezi. Nanokompozitin elektrokimyasal performansı döngüsel voltametri ve kronopotentiyometri testleri ile analiz sonuçları
4	Ananth akumar Ramad oss	2013	Süperkapasitör uygulamaları için grafen / ZnO nanokompozitin fasil hazırlanması ve elektrokimyasal karakterizasyonu[96].	ZnO nanopartiküllerinin grafen nanoplakalar üzerinde homojen dağılımını sağlayan mikrodalga destekli yöntem ile sentezi verilmektedir

Tablo 2.1 (devam) Literatür özeti.

5	Murugan Saranya	2016	Elektrokimyasal süperkapasitör uygulamaları için grafen-çinko oksit (G-ZnO) nanokompozit[97].	Kristal ZnO nanoparçacıkları kolay solvotermal bir yaklaşımla grafen levhalar üzerinde düzgün bir şekilde biriktirilmesi ve kapasitansa değerlerinin ölçülmesi[98].
6	Thangavelu An	2012	Grafen-ZnO nanopartikül hibritlerinin glukoz algılama, fotokatalitik ve antibakteriyel özellikleri[99].	Grafen nano-tabakalarını çinko oksit (ZnO) nanoparçacıkları ile düzgün bir şekilde dekore etmek için kaynak prekürsör olan çinko benzoat dihidrazinat kompleksi, 200 ° C'deki grafen ile etkileştirilerek sentez sağlanmıştır ve elektrokimyasal bir glikoz biyo sensörü oluşturularak gerekli testler yapılmıştır.
7	Nurettin Sezer	2017	Grafen / Çinko Oksit Nanokompozitlerin Sentezi ve Karakterizasyonu [100].	Grafen / çinko oksit nanokompozitlerin sentezi için; ilk olarak, grafen nanoplateletler ve çinko nitrat hegzahidrat aynı anda etanol içinde dağılmış ve 1 saat sonikasyona tabi tutulmuştur. Ardından, dispersiyon gece boyunca 70 ° C'de fırında bekletilmiş ve macun daha sonra toplanarak 4 saat boyunca 400 ° C'ye kadar ısıtılmıştır. İşlem, çözünmeyen nanokompozitler elde etmek için ilerletilmek suretiyle sentezlenmiştir.
8	L. Valentini	2016	Çok işlevli EPDM nanokompozitler de grafen nanoplateletlerin ve karbon siyahının sinerjistik etkisi[101].	Etilen-propilen-dien terpolimer kauçuk (EPDM) bazlı karbon karası (CB), grafen nanoplateletler (GNP'ler) içeren iki nanokompozit ve iki dolgunun karışımları hazırlanmış. İki dolgunun nispi miktarlarının dinamik ve statik sürtünme katsayıları üzerindeki etkisi incelenmiştir.

Tablo 2.1 (devam) Literatür özeti.

9	Zongping Chen	2013	Yüksek Performanslı Elektromanyetik Parazit Koruması için Hafif ve Esnek Grafen Köpük Kompozitler[102].	Grafen esaslı köpük kompozit üretimi için ilk önce çevre basıncı altında 1000 ° C'de CVD ile nikel köpüğü üzerinde büyütüldü; bu, nikel köpüğünün yapısını kopyaladı ve bir 3D ağı oluşturdu. Ardından, grafen yüzeyi üzerine ince bir PDMS tabakası kaplandı. Bundan sonra, nikel köpük altlık HCl tarafından uzaklaştırıldı ve grafen / PDMS köpük kompoziti elde edildi.
10	Wei-Lİ Song	2014	Etkili elektromanyetik girişim koruması için sandviç yapılarda esnek grafen / polimer kompozit filmler [103].	İyi mekanik esnekliğe sahip çok katmanlı grafen / polimer kompozit filmler , elektromanyetik girişim (EMI) ekranlamayı değerlendirmek için parafin esaslı sandviç yapılara üretildi .
11	İssam Boukhoubza	2019	Grafen oksit / ZnO nanorotlar / grafen oksit sandviç yapısı: Fotoluminesansın kökenleri ve mekanizmaları [104].	Si altlık üzerinde hidrotermal yöntemle hazırlanan Grafen oksit / ZnO nanorotlar / grafen oksit (GO / ZnO nanorods / GO) nanokompozitlerin yapısal ve optik özellikleri incelenmektedir
12	Zhongtao Chen	2019	Şeffaf dokunuşlu elektrotlar için grafen / Ag nanotel / grafen sandviç filmlerin büyümesi [105].	Grafen / Ag nanotelleri / grafen (G / Ag NWs / G) sandviç filmi, düşük sıcaklıkta (600 ° C) plazma ile geliştirilmiş kimyasal buhar biriktirme tekniği kullanılarak doğrudan geleneksel bir cam altlık üzerinde büyütülmüş.(PECVD) solvotermal ve modifiye Hummers yöntemleriyle birleştirilmiştir.

Tablo 2.1 (devam) Literatür özeti.

13	S. Soraya Mousavi	2019	Grafen kuantum nokta ara katmanının ZnO tabanlı fotodedektörlerin performansı üzerine etkileri [106].	iki çinko oksit (ZnO) ince filmi arasına bir ara kat olarak grafen kuantum noktalarının (GQD'ler) eklenmesinin ZnO tabanlı fotodedektörlerin performansı üzerine etkileri incelenmiştir.
14	Zeynel Öztürk	2016	Sandviç benzeri grafen-karbon nanotop kompozit: Hidrojen depolaması için yeni bir 3-D nanoyapılı malzeme[107].	Paralel grafen levhalar arasında kovalent olarak zımparalanmış karbon nanotop birimleri tarafından oluşturulan yeni bir karbon bazlı nano gözenekli malzeme bileşiminin hidrojen depolama kapasitesini araştırılmıştır.
15	Jie Wen	2014	Üç boyutlu grafen / karbon nanotüp sandviç yapılarının fasil imalatı [108].	3D karbon malzemesini, 1D karbon nanotüplerinin (CNT) büyümesini, indirgenmiş 2D grafen oksit tabakalarına (rGO) indirgemekten uyarlamak için kolay bir yöntem tasarlanmış. Nikel nanoparçacıkları ilk olarak yüzey aktif cismi sodyum dodesil sülfat (SDS) ile modifiye edilmiş grafen oksit tabakalarına yüklenmiştir. Daha sonra CNT'ler, kimyasal buhar biriktirme (CVD) yöntemiyle nikel yüklü grafen oksit tabakalarında büyütülmüştür
16	Zijong Li	2014	Yüksek performanslı süper kapasitörler için ZnO (çinko oksit) / rGO (indirgenmiş grafen oksit) / ZnO'dan yapılmış 3D (Üç Boyutlu) sandviç yapılı nanokompozitlerin sentezi [109].	3D (Üç Boyutlu) ZnO (çinko oksit) / rGO (indirgenmiş grafen oksit) / ZnO sandviç yapılı yapılandırılmış kompozit, grafit oksit indirgenmesi ve ısıtma reaksiyonuna çinko oksit tozu ilave edilerek sentezlenmiş. Bu reaksiyonda, ZnO nanorotlar, 20-40 nm büyüklüğündeki dizileri doğrudan rGO tabakalarının her iki yüzeyinde de büyütmüştür.

Tablo 2.1 (devam) Literatür özeti.

17	Donghwa Lee	2015	Grafen / AgNW / grafen sandviç yapısına dayanan yüksek performanslı esnek şeffaf iletken film [110].	Sandviç yapılı grafen / AgNW / grafen şeffaf iletken film (TCF), gümüş nanotelleri (AgNW) ağının kimyasal buhar biriktirme (CVD) - genil grafen katmanları ile gömülmesiyle hazırlanmış
18	Yi Li	2019	Elektrokimyasal enerji depolanması ve dönüşümü için kimyasal buhar biriktirme ile yetiştirilen karbon nanotüpler / grafen melezleri [111].	Kimyasal buhar biriktirme (CVD) ile yetiştirilen karbon nanotüpler (CNT'ler) / grafen melezleri ile, bir boyutlu CNT'lerin ve iki boyutlu grafenin kesintisiz C – C birleşimlerine sahip yeni bir üç boyutlu karbon kompozit yapı üretilmiştir
19	Mina Ghorbani	2017	Giyilebilir süperkapasitör için esnek bağlantısız sandviç tipi ZnO / rGO / ZnO elektrot [112].	Müstakil sandviç tipi ZnO / rGO / ZnO plakalara dayanan benzersiz bir esnek elektrot, esnek süper kapasitörde kullanım için basit düşük maliyetli sol-gel yöntemiyle üretilmiş. ZnO tabakaları, modifiye Hummer metodu ve buharlaşma kaynaklı montaj ile hazırlanan rGO plakanın her iki tarafında biriktirilir. Düzgün ve yoğun bir şekilde paketlenmiş ZnO tabakaları grafen oksit plakada oluşturulur
20	Linxia Fang	2014	Yüksek performanslı süper kapasitörler için grafen nanosheets içine yerleştirilmiş yüksek oranda dağılmış ZnO nanopartiküllerinin imalatı [113].	ZnO-grafen nanokompozitler, kolay ve düşük sıcaklıkta yerinde ıslak kimya işlemi ile üretilmiştir. Bu işlem sırasında, yüksek dağılmış ZnO nanoparçacıkları, sandviç yapılı ZnO-grafen nanokompozitlerinin sentezini sağlayan, grafen plakalar içine yerleştirilmiştir.

Tablo 2.1 (devam) Literatür özeti.

21	Xiaogu ang Li	2015	3D grafen / ZnO nanorotlar süperkapasitör elektrotları olarak kompozit ağları [114].	3D grafen (3DG) / ZnO nanorotlar kompozit ağlarını kimyasal buhar biriktirme (CVD) ve hidrotermal yöntemle sentezlenmiştir ve kapasitansa verimleri ölçülmüştür.
22	Kwang Se Lee	2018	Enerji depolama cihazları için hiyerarşik çinko oksit / grafen oksit kompozitler [115].	Çinko oksidin grafen oksit üzerine çökeltilmesiyle hiyerarşik grafen oksit / çinko oksit kompozitleri üretilmiştir . Kompozitleri grafen oksit ve çinko oksitle sentezlemek için çevre dostu ve kolay bir adımlı çökeltme yöntemi geliştirilmiştir. Enerji depolanması için grafen oksit / çinko oksit kompozitlerinin elektrokimyasal performansı incelenmiştir.

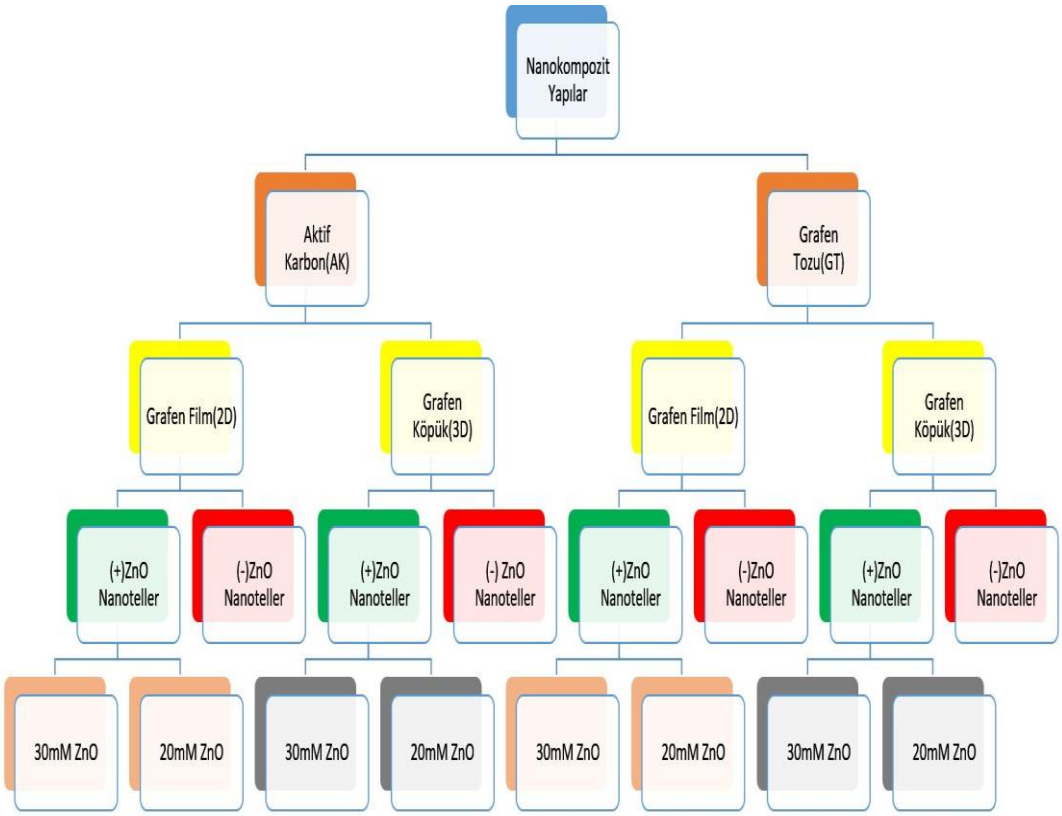
Ayrıntıları ile verilmiş olan literatür taramasında, sandviç benzeri grafen ve çinko oksit temelli nanokompozit yapıların; fasil, solvotermal, hidrotermal, kimyasal, kimyasal buhar biriktirme ve çöktürme gibi fiziksel işlemleri de içeren pek çok sentez yöntemi ile yaklaşık 5 yıldır yoğun olarak sentezlendiği ve çeşitli uygulamalarda ki performansı ve verimliliğini içeren araştırmaların yapıldığı görülmektedir.

Literatür taramasında güncel veriler de dahil olmak üzere çalışma konumuzu içeren bir yayına rastlanmamıştır. Sandviç benzeri nanokompozitlerimizi mevcut yayınlanmış çalışmalardan ayıran temel unsurlar; yapının hiyerarşik sandviç formunu aldığı aktif karbon ve grafen tozu ekilme yoluyla sentezidir.

3.DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Çalışma temelinde üst üste bindirilmiş katmanlardan oluşan sandviç tipi nanokompozit yapılardan oluşur. Nanokompozit yapıları oluştururken birbiri içerisinde dallanan farklı malzeme grupları ile çalışılmıştır. ITO cam altlık sabit tutulurken; grafen sentezlerinde, metal oksit nanoyapının varlığı ya da yokluğu ve kendi içinde de dallanan bu grupların her bir formu için aktif karbon ve grafen tozu ile ayrı ayrı dekore edilmiştir. Bu nedenle çalışma temelinde iyi organize edilerek, kategorize gruplar üzerinde öncelikle sınıflandırma ve çalışma planı oluşturularak sentezlere geçilmiştir. Deneysel uygulamalar sonucunda oluşturulan nanokompozit numunelerin sayısal çokluğu analizlerde de aynı disiplinli tutumu gerektirmiştir.

Çalışma planı temelinde oluşturulan ve sentezi yapılan nanokompozit yapıların kategorizasyonu **Şekil 3.1**'de verilmiştir.

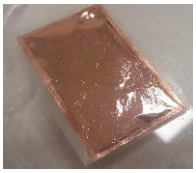


Şekil 3.1 Nanokompozit yapıların sınıflandırılması.

3.1 Malzemeler

Bütün deney süreçlerinde kullanılan kimyasal ve altlıkların isim, marka ve kullanıldığı süreçleri içeren tam liste **Tablo 3.1**'de ayrıntılı olarak verilmiştir.

Tablo 3.1 Malzeme listesi.

	ADI	MARKASI	KULLANILDIĞI YER	GÖRSEL
1	Cu altlık	Ticari olarak temin edildi	Grafen film Sentezi	
2	Ni Altlık	Alantum advanced tech.	Grafen köpük sentezi	
3	Hidrojen gaz(H_2)	Linde/dolum	Grafen Film ve Grafen Köpük Sentezi	
4	Argon gazı(Ar)	Linde/dolum	Grafen Film ve Grafen Köpük Sentezi	
5	Metan gazı(CH_4)	Linde/dolum	Grafen Film ve Grafen Köpük Sentezi	

Tablo 3.1 (devam) Malzeme listesi.

6	Demir(III) klorür($FeCl_3$)	Transene	Cu Altlık cilalama, Cu altlık ayırmada	
7	Hidroklorik asit(HCl)	İsolab	Ni altlık ayırmada	
8	ITO camı	Üniversite Temin	Nanokompozit tabanı	
9	Toz polimetilmetakrilat(PMMA)	Sigma-Aldrich	%4-%2 lik PMMA çözeltisi hazırlama	
10	Klorobenzen(C_6H_5Cl)	Sigma-Aldrich	%4-%2 lik PMMA çözeltisi hazırlama	
11	Sodyum hidroksit(NaOH)	Sigma-Aldrich	ZnO tohum çözeltisi	
12	Çinkoasetatdihidrat ($Zn(C_2H_3O_2).2H_2O$)	Sigma-Aldrich	ZnO tohum çözeltisi	

Tablo 3.1 (devam) Malzeme listesi.

13	Hegzametilentetraamin (HMTA)	VWR Chemicals	Hidrotermal süreç	
14	Çinkonitrathegzahidrat ($Zn(NO_3)_2.6H_2O$)	Acros organic	Hidrotermal süreç	
15	Grafen tozu	Grafen chemical ind.	Grafen toz dispersiyonu	
16	Aktif Karbon/Kömür	Galenik ecza ve kimyevi maddeler deposu	Aktif karbon dispersiyonu	
17	N-N-Dimetilformamid (DMF)	Sigma-Aldrich	Grafen tozu ve Aktif Karbon Dispersiyon çözgeni	
18	Ethanol (C_2H_5OH)	İsolab	Tohum çözelti çözgeni, yıkama	
19	Aseton	isolab	ITO temizlik, PMMA arındırma, Yıkama	

Tablo 3.1 (devam) Malzeme listesi.

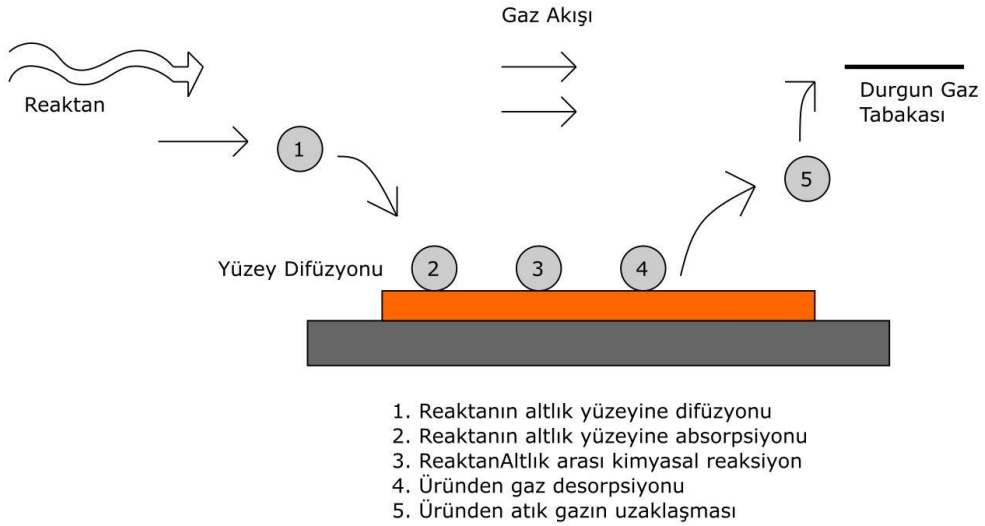
20	İPA (2-Propanol)	isolab	ITO temizlik, yıkama	

3.2 Yöntemler

3.2.1 Kimyasal buhar biriktirme (CVD)

Kimyasal buhar biriktirme (CVD), yüksek kaliteli, yüksek performanslı, katı malzemeler üretmek için kullanılan bir vakum biriktirme yöntemidir. İşlem, yarı iletken endüstrisinde ince filmler üretmek için sıklıkla kullanılır. Bu yöntemle, karbon film, fiber, karbon - karbon kompozit ve çok cidarlı karbon nanotüpler endüstriyel ölçekte üretilmektedir [116].

Kimyasal buhar biriktirme genellikle daha geleneksel yüzey modifikasyon tekniklerinin yapamadığı şekillerde konformal filmler ve takviye altlık yüzeylerini biriktirmek için kullanılır. CVD, son derece ince malzeme katmanlarının biriktirilmesinde atomik katman biriktirme işleminde son derece faydalıdır. Tipik kimyasal buhar biriktirmede, altlık, istenen birikintiyi üretmek için altlık yüzeyinde reaksiyona giren veya ayrışan bir veya daha fazla uçucu öncü maddeye maruz bırakılır. Sıklıkla, uçucu yan ürünler de üretilir ve bunlar tepkime odasından gaz akışı ile çıkarılır. **Şekil 3.2**'de kimyasal buhar biriktirme temellerinin şematik gösterimi verilmektedir. Kaplama kalınlığı 10 µm'den daha incedir. Kaplama sıcaklığı yapılan kaplamanın türüne bağlıdır ve genellikle 500 ila 1100 °C arasındadır. İşlem süresi üretilen tabaka kalınlığına bağlı olarak 2-4 saat arasında değişir. Kaplama stokiometresi, morfolojisi, kristal yapısı ve yönü, kaplama parametreleri değiştirilerek kontrol altına alınabilir [117].



Şekil 3.2 Kimyasal buhar biriktirme işlemi sırasında gerçekleşen reaksiyonun şematik gösterimi.

Kimyasal buhar biriktirmede kullanılan kaynak maddeler; gaz, uçucu sıvılar, süblümleşebilen katılar veya bunların kombinasyonundan oluşur. Kullanılan kaynak maddelerde; oda sıcaklığında stabilite, yeterince uçucu olma, iyi büyüme oranları elde etmek için yeterince yüksek kısmi basınç, reaksiyon ısısının altlığın erime noktasından küçük olması, tabaka üzerinde istenilen filmi üretmek ve ürünlerin kolayca sökülmesi, düşük toksidite gibi özellikler aranmaktadır [118].

Bir kimyasal buhar biriktirme fırınında bulunan sistemler şunlardır;

Gaz Dağıtım Sistemi: Reaktör odasına başlangıç maddelerinin sevk edilmesi için.

Reaktör Odası: Birikmenin olduğu oda. Kaplanacak maddenin yükleneceği mekanizma ve maddeyi getirip uzaklaştıracak bir mekanizma.

Enerji Kaynağı: Başlangıç maddelerinin reaksiyonu için gereken ısı ve enerjiyi sağlar.

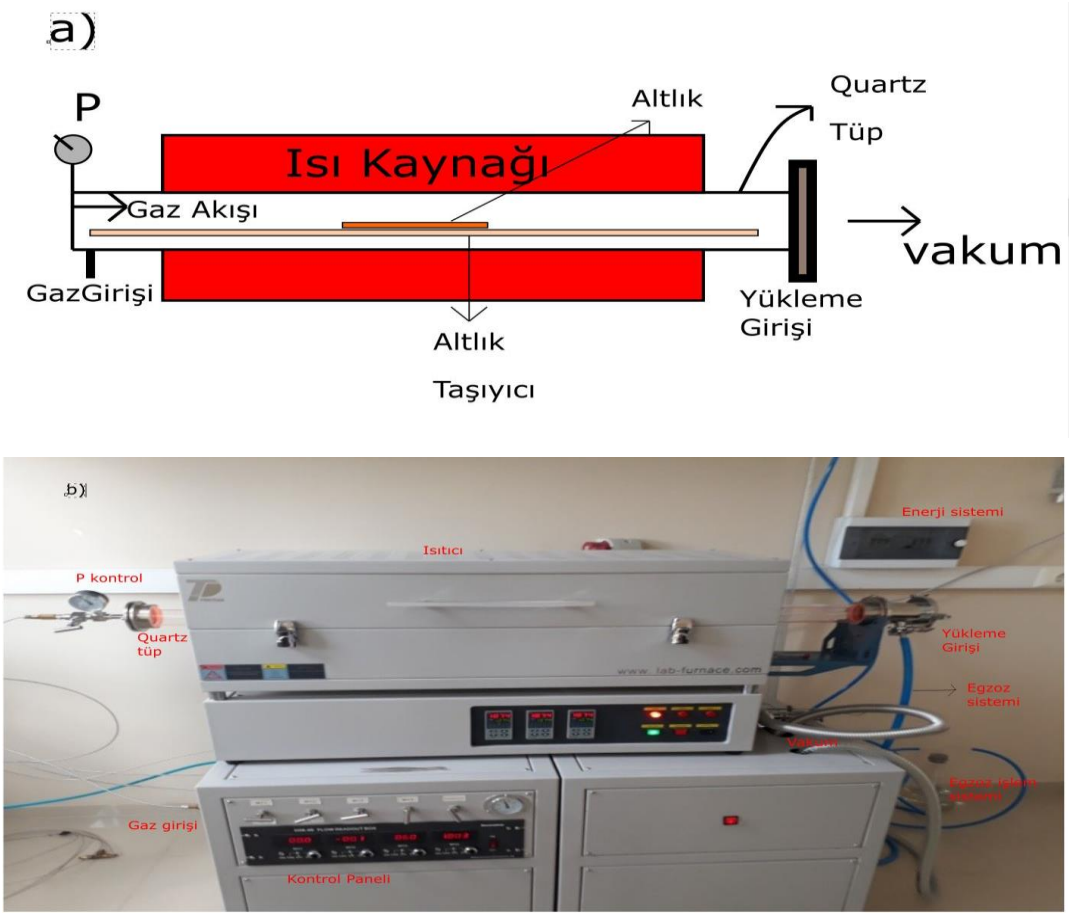
Vakum Sistemi: Reaksiyon ya da birikme için gerekenlerden farklı diğer gazların ortamdan uzaklaştırılması için

Egzoz Sistemi: Reaksiyon odasından uçucu bileşenlerin uzaklaştırılması için.

Egzoz İşlem sistemleri: Egzoz gazları çevreye zararlı olabilir. Bu nedenle güvenli bileşikler haline dönüştürmek için.

Süreç Kontrol Paneli: Basınç, sıcaklık ve zaman gibi süreç parametrelerinin kontrol ve izlenmesi için[118].

Şekil 3.3'te bu bileşenlerin bir arada gösterildiği şematik çizim ve çalışmalarımızda kullandığımız sistem görülmektedir. Grafen filmlerin ve grafen köpüklerin sentezi bu sistemde farklı parametrelerde çalışılarak gerçekleştirildi.



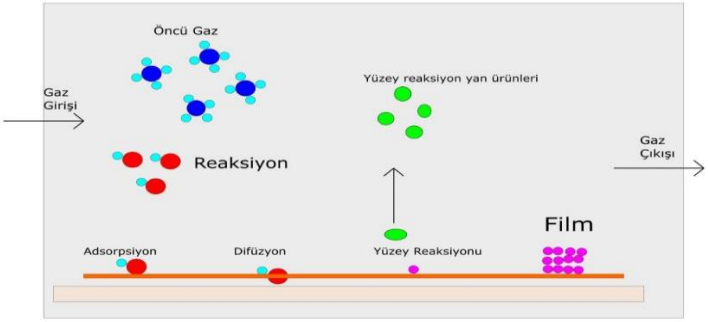
Şekil 3.3 CVD makinası a) Bileşenlerin şematik gösterimi b) çalıştığımız sistemin tanıtımı.

Kimyasal buhar biriktirme yöntemi ile grafen sentezinde karbon kaynağı olarak genellikle metan gazı (CH4(g)) kullanılır [119]. Ancak hazırlama işlemi sırasında altlık üzerinde karbon birikmesini teşvik etmek için hidrojen gerekir. Metan ve hidrojenin akış oranı uygun değilse, istenmeyen sonuçlar ortaya çıkar. Grafenin büyümesi sırasında, metanın rolü bir karbon kaynağı sağlamaktır, hidrojenin rolü, H atomlarının amorf C'yi paslandırmak ve grafen kalitesini arttırmaktır. Ancak aşırı H atomu ayrıca grafeni paslandırabilir. Sonuç olarak, kristal kafesin bütünlüğü

tahrip olur ve grafenin kalitesi bozulur. Bu nedenle, büyüme süreci metan ve hidrojen gazlarının akış hızı optimize edilmelidir [120].

Çevresel basınç, sıcaklık, taşıyıcı gaz ve oda malzemesi gibi fiziksel koşullar, grafen üretiminde büyük rol oynar. Kullanılan sıcaklıklar 800-1050 ° C arasında değişmektedir. Yüksek sıcaklıklar reaksiyon hızının artmasına neden olur. Yüksek sıcaklıklar, daha yüksek enerji maliyetlerine ek olarak daha yüksek tehlike seviyeleri ortaya çıkarır. Altlık olarak iki boyutlu filmlerin sentezinde genellikle bakır (Cu) plakalar kullanılır[120].Grafen köpük sentezinde ise nikel köpük (Ni) kullanılır. Grafen köpük sentezinde nikel köpük üzerinde sentezlenecek grafen yapısal olarak iki boyutlu film formunda olmasına rağmen nikel köpük altlığın üç boyutlu formunu alan grafen üç boyutlu bir yapı oluşturmaktadır [121].

Sistem çalışırken hidrojen gazı (H_2) ve argon (Ar) gibi atıl gazlar sisteme akmaktadır. Bu gazlar, taşıyıcı olarak hareket eder, yüzey reaksiyonunu arttırır ve reaksiyon hızını iyileştirir, böylece grafenin altlık yüzeyinde birikme oranını arttırır. Fırında standart kuvars tüp ve hazneler kullanılır. Kuvars, çok yüksek bir erime noktasına sahip olduğu ve kimyasal olarak etkisiz olduğu için seçilmiştir. Başka bir deyişle, kuvars, koşullardan bağımsız olarak herhangi bir fiziksel veya kimyasal reaksiyona müdahale etmez[122]. **Şekil-3.4**'de kimyasal buhar biriktirme sırasında altlık yüzeyinde meydana gelen birikmenin şematik gösterimi yer almaktadır.



Şekil 3.4 CVD işlemi sırasında film oluşumunun şematik gösterimi.

3.2.2 Hidrotermal yöntem

Hidrotermal yöntem, yüksek buhar basınçlarında yüksek sıcaklıktaki sulu çözeltilerden çeşitli kristalleştirme maddelerini içerir. Kelime kökeninin açılımında

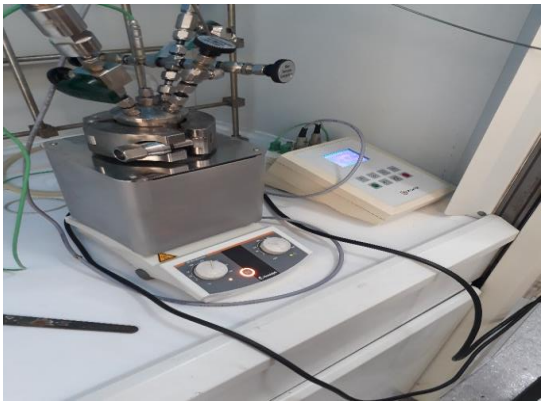
“hidro” su anlamına gelir ve “termal” ısı anlamına gelir. Hidrotermal yöntem için pek çok tanım yapılmıştır. En son tanım 2001 yılında K. Byrappa tarafından verilmiştir. Buna göre Hidrotermal yöntem; “Kapalı bir sistemde oda sıcaklığının üstünde bir çözücü varlığında (sulu veya sulu olmayan) ve 1 atm'den daha yüksek basınçta herhangi bir heterojen kimyasal reaksiyon” şeklinde tanımlanmaktadır [123].

Su, doğada bol miktarda bulunan en önemli çözücülerden biridir ve hidrotermal koşullarda reaksiyon ortamı olarak dikkat çekici özelliklere sahiptir. Su hidrotermal koşullar altında standart koşullarınkinden farklı özellikler gösterir. Su kullanmanın en büyük avantajlarından biri çevresel faydadır ve diğer çözücülerden daha ucuzdur ve sıcaklık ve basıncı ayarlayarak istenen malzemelerin oluşumu için katalizör görevi görebilir. Toksik değildir, yanmaz, kanserojen, mutajenik ve termodinamik olarak stabildir. Diğer bir avantajı, suyun çok uçucu olmasıdır, bu yüzden üründen çok kolay bir şekilde çıkarılabilir [124].

Hidrotermal sentez, konvansiyonel ve konvansiyonel olmayan sentez yöntemlerine göre birçok avantaj sunar. Çok çeşitli formlar hazırlayabilen birçok gelişmiş yöntemin aksine, enstrümantasyon, enerji ve öncüler için ilgili maliyetler hidrotermal yöntemler için çok daha düşüktür. Çevresel açıdan bakıldığında, hidrotermal yöntemler diğer pek çok yöntemden daha çevresel olarak iyi huyludur. Düşük reaksiyon sıcaklıkları, bileşenlerin uçucu hale gelmesi ve stres kaynaklı kusurların (örneğin mikro çatlaklar) neden olduğu yüksek sıcaklık işlemleriyle karşılaşılan diğer sorunları da önler. Hidrotermal işleme ile mümkün olan morfolojilerin ve partikül boyutlarının çeşitleri. Bu yöntem, toza dayanan farklı endüstriler için faydalıdır (örneğin, malzemeler, pigmentler, farmasötikler, tıbbi teşhisler), çok çeşitli nedenlerle, kontrollü büyüklüklere ve morfolojiye sahip tozlara erişime sahip olmasından fayda sağlayacaktır. Hidrotermal sentezin önemli bir avantajı, reaksiyon kinetiğinin arttırılması ve yeni malzemeler üretme yeteneğinin arttırılması gibi avantajlar elde etmek için bu yöntemin mikrodalga, elektrokimya, ultrason, mekanik-kimya, optik radyasyon ve sıcak presleme gibi diğer işlemlerle hibritleştirilebilmesidir. Bu kolaylaştırma yöntemi herhangi bir tohum, katalizör, zararlı ve pahalı yüzey aktif cismine veya şablona ihtiyaç duymaz,

bu nedenle yüksek kaliteli kristallerle büyük ölçekli ve düşük maliyetli üretim olanağı sunar [125].

Hidrotermal koşullar altında kristal büyümesi, otoklav adı verilen bir reaksiyon kabı gerektirir. Hidrotermal yöntemde, inorganik malzemelerin daha uzun reaksiyon süresi için sentezlenmesi için oldukça aşındırıcı tuz kullanılır. Otoklav, yüksek sıcaklıkta yüksek korozif çözücü ve daha uzun bir süre basınç altında tutabilmelidir. En başarılı korozyona dayanıklı malzemeler 316 serisi (östenitik) paslanmaz çelik, demir, nikel, kobalt bazlı süper alaşımlar ve titanyum ve alaşımları gibi yüksek dayanımlı alaşımlar. Otoklav malzemesinin aşınmasını önlemek için içeriden Teflon adı verilen reaktif olmayan malzemeyle kaplanmalıdır. Teflon muhafaza malzemesinden daha fazla ısıtma ve soğutma çevrimleri üzerinde genişler ve büzülür. İdeal bir hidrotermal otoklav; asitlere, bazlara ve oksitleyici ajanlara dayanıklı, kolayca sökülüp takılabilir, istenilen sıcaklığı elde edebilmek için yeterince uzun, yüksek sıcaklık ve basınçta sızdırmaz ve uzun süre yüksek sıcaklık ve basınçta çalışmaya karşı dirençli olmalıdır. **Şekil 3.5**' te hidrotermal yöntemde kullandığımız otoklav sistemi görülmektedir.



Şekil 3.5 İKÇÜ Organik Kimya Laboratuvarında yer alan otoklav cihazı.

ZnO dikey yönelmiş nanotellerin bir altlık üzerine büyütülmesi işlemini genellikle hidrotermal yöntem ile yapılmaktadır. Süreç tohumlayıcı(siding) bir tabakanın mevcut altlık üzerine kaplanması ile gerçekleştirilir. Tohumlayıcı tabaka termodinamik bariyeri düşürerek ZnO nanotellerin büyümesini teşvik eder. Diğer önemli nokta ise NaOH yada Hegzametilentetraamin (HMTA) gibi alkali bir reaktif ve Zn^{+2} tuzunun sulu çözeltisinin başlangıç solüsyonu olarak kullanılmasıdır.

Tohumlayıcı kaplanmış altlıklar bu sulu çözeltinin içerisine daldırılır, belirli sıcaklık ve sürelerde solüsyon içerisinde bekletilerek tohumlayıcı tabaka üzerinde nanotellerin büyütülmesi gerçekleştirilir [126].

$Zn(NO_3)_2$ ve HMTA, ZnO nanotellerin hidrotermal yöntem ile üretiminde en yaygın kullanılan malzemelerdendir. $Zn(NO_3)_2$, ZnO yapımında gerekli Zn^{+2} iyonlarını sağlarken, solüsyondaki H_2O molekülleri de O^{-2} iyon kaynağı olmaktadır [127].

ZnO nanotellerin büyütülmesinde HMTA ve Zn-Nitrat başlangıç malzemesi olarak seçildiğinde süreç boyunca solüsyon içerisinde meydana gelen kimyasal reaksiyonlar aşağıda verilmiştir [128];

$$Zn(NO_3)_2 \longrightarrow Zn^{+2} + 2NO_3^- \quad (3.1)$$

$$(CH_2)_6N_4 + 6H_2O \longrightarrow 6HCHO + 4NH_3 \quad (3.2)$$

$$NH_4OH \longrightarrow NH_3 + H_2O \quad (3.3)$$

$$Zn^{+2} + 4NH_3 \longrightarrow Zn[(NH_3)_4]^{+2} \quad (3.4)$$

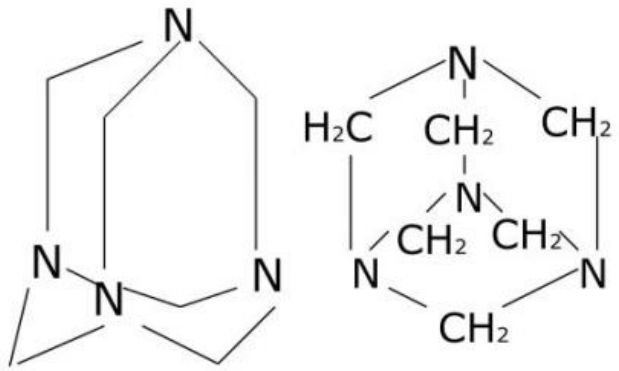
$$2H_2O \longrightarrow H_3O^+ + OH^- \quad (3.5)$$

$$Zn^{+2} + 2OH^- \longrightarrow Zn(OH)_2 \quad (3.6)$$

$$Zn(OH)_2 \longrightarrow ZnO + H_2O \quad (3.7)$$

HMTA'nın süreçte Lewis bazı gibi davranarak iki $Zn^{+}2$ iyonu arasında bir köprü görevi üstlendiği bilinmektedir. Böylece würtzit ZnO'nun doğası gereği polar yüzeyleri boyunca hızlı büyümesinin yanı sıra, HMTA'nın da polar olmayan yan yüzeylerine bağlanmasıyla yan yüzeylere Zn^{+2} girişini engelleyerek [yukarı yönde anizotropik büyümeyi kolaylaştırır. HMTA ayrıca zayıf bir baz ve pH dengeleyici olarak davranarak termal dekompozisyon esnasında OH^- iyonlarını yavaş yavaş serbest bırakarak ortam pH'sını ayarlar. Katı bir molekül olup suda hızlıca hidrolize olarak denklemlerde gösterildiği gibi kademeli olarak HCHO ve NH_3 üretir ve moleküler yapısı ile ilişkili olan gerilim enerjisi serbest kalır. Bu kritik bir sentez sürecidir. Eğer HMTA çok hızlı hidrolize olursa çok kısa sürede çok büyük

miktarda OH^- iyonu üretilir ki bu durumda solüsyondaki Zn^{+2} iyonları yüksek pH ortamından dolayı çöker. Dolayısıyla ZnO nanotel büyütme süreci durur. [126] [129] [130] **Şekil 3.6**'da HMTA molekül yapısı verilmiştir.



Şekil 3.6 HMTA Molekül yapısı.

3.2.3 Çözeltilerin Hazırlanması

3.2.3.1 Polimetilmetakrilat (PMMA) çözeltilerinin hazırlanması

Kimyasal buhar biriktirme yöntemi ile sentezlenen grafen köpük ve grafen filmler biriktirme esnasında metal bir altlık üzerinde oluşturulmaktadır. Nanokompozit yapılar oluşturulurken; grafen türevlerinin üstlerinde biriktirildiği bu metal altlıklar kompozit yapıda istenmemektedir. Bu nedenle grafenlerin bu yüzeylerden ayrılması istenmektedir. Bu ayrıştırma esnasında grafen yapılarının kullanılan asidik yapılardan zarar görmemesi için yüzeyleri koruyucu PMMA çözeltisi ile kaplanır. Grafen filmlerde %4' lük çözelti, grafen köpüklerde ise %2' lik çözelti kullanılmaktadır.

PMMA çözeltileri hazırlanırken kullanılan formül;

$$W = \frac{P.X}{100 - P} \tag{3.8}$$

P: Konsantrasyonda ki yüzdelik dilim, X: Çözgenin ağırlığı, W: PMMA'ın ağırlığı

Bu formüle göre yapılan hesaplamalarda 200 ml %4'lük PMMA çözeltisi için; 190,784 ml'lik klorobenzen ölçülerek bir behere alınır, üzerine 9,216 g toz PMMA

bir baget yardımıyla karıştırılarak yavaş yavaş eklenir. Beher manyetik karıştırıcıya alınarak 20 dakika oda sıcaklığında, ardından 60 dakika 70 °C de viskoz PMMMA jel kalmayana kadar karıştırılır.

200 ml %2'lik PMMA çözeltisi ise 195,485 ml klorobenzen ve 4,515 g toz PMMA kullanılarak aynı şekilde hazırlanır.

3.2.3.2 Siding çözeltilerinin hazırlanması

Hidrotermal yöntemde otoklavda yüksek ısı aşamasından önce çinko tellerin büyütüleceği yüzeyde tohumlama(siding) yapılır. Siding sürecinde hazırlanan çözeltiler basit molarite hacim hesabı ile belirlenir. Siding çözeltilerinde çözgen olarak saf etanol kullanılır.

Bu hesaba göre siding çözeltisini hazırlamak için kullanılacak olan sodyum hidroksit çözeltisi; 10mg sodyum hidroksit / 10 ml etanol tabanına göre oranlanarak hazırlanır. Çinko asetat dihidrat çözeltisi; 27,5 mg çinko asetat dihidrat / 50 ml etanol tabanına göre oranlanarak hazırlanır.

Siding çözeltisi olarak kullanılacak çözelti; 100 ml için: 10 ml sodyum hidroksit/50 ml çinko asetat dihidrat / 40 ml ethanol bir behere alınarak 60 dakika boyunca karıştırmak suretiyle hazırlanır.

3.2.3.3 Hidrotermal çözeltilerinin hazırlanması

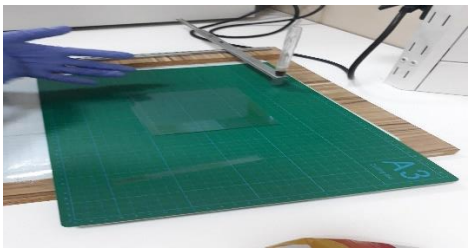
Hidrotermal yöntem ile otoklavda çinko oksit nanotellerin büyütülmesi esnasında otoklavın haznesine eklenen çözeltiler Hegzametilen tetraamin(HMTA), çinkonitrat hegzahidrat ve saf su kullanılarak hazırlanır.

Kullanılan HMTA ve çinko tuzu çözeltileri basit mol/hacim formülleri ile hazırlanır. Bu hesaba göre 500 ml 60 mmol HMTA çözeltisi, 500 ml saf suda 4,2 gr HMTA çözdürülerek, 500 ml 60 mmol çinko tuzu çözeltisi, 500 ml saf suda 9 g çinkonitrat hegzahidrat çözdürülerek hazırlanmıştır.

3.3 Deneysel Çalışmalar

3.3.1 ITO Cam altlıkların temizlenip hazırlanması

Çalışmalarda alınan karar doğrultusunda oluşturulacak nanokompozitlerin boyutlandırmasını sağlayan ITO cam altlıklar, öncelikle milimetrik mat üstünde cam kesici yardımıyla 1x1 cm'lik kareler şeklinde kesilerek temizlik süreci için hazırlanır. **Şekil 3.7**'de cam kesim süreci görüntülenmektedir.



Şekil 3.7 ITO cam altlıkların kesim süreci.

Boyutlanarak kesilen ITO cam altlıkların oluşturulan nanokompozite safsızlık bulaştırmaması ve yüzeyinde mevcut olan parmak izi gibi izlerin analizler sırasında görüntülemeye engel oluşturmaması için iyice temizlenmesi gerekmektedir. Bu işlemin süreç basamakları hakkında yapılan araştırmalarda bir kaynak bulunamamıştır. Bu nedenle yeni bir temizlik yöntemi geliştirilmiş ve uygulamada olumlu sonuçlar alınmıştır. Geliştirilen bu yöntem şu basamaklardan oluşmaktadır;

- 500 ml saf suya 1 ml bulaşık deterjanı eklenerek camın her iki yüzeyi de hazırlanan bu su ile iyice silinerek temizlenir. **Şekil 3.8**'de bu süreç ve kullanılan sonic banyo görüntülenmektedir.
- Silinme işlemi biten camlar sonic banyoda 15 dakika 25 °C'de saf su ile muamele edilir.
- Ardından camlar sonic banyoda 15 dakika 25 °C'de izopropil alkol(İPA) ile muamele edilir.
- Alkol den sonra yıkamak amacıyla camlar sonic banyoda 15 dakika 25 °C'de saf su ile muamele edilir.
- Son olarak da camlar sonic banyoda 15 dakika 25 °C'de aseton ile muamele edilerek temizlik süreci tamamlanır.

Şekil 3.8 İTO Cam altlıkların temizlenmesi ve kullanılan sonikatör banyo.

3.3.2 Kimyasal buhar biriktirme yöntemi (CVD) ile grafen filmlerin sentezlenmesi

İki boyutlu grafen kimyasal buhar biriktirme yöntemiyle üretilirken seçilen altlıklara alınmadan önce metal bir altlık üzerinde sentezlenir. Bu süreçte bakır altlık kullanılacaktır [8]. Sentez sürecinde tedarik edilecek olan bakır altlıklar üzerine İzmir Katip Çelebi Üniversitesi Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölümünde mevcut CVD cihazı (PROTECH- PT-O1200-60IIIC-4C CVD Furnace) kullanılarak grafen filmler sentezlenir. **Şekil 3.9.**'da kimyasal buhar biriktirme cihazı görülmektedir.

Şekil 3.9 İKÇÜ Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölümünde mevcut PROTECH-PT-O1200-60IIIC-4C CVD Furnace markalı kimyasal buhar biriktirme cihazı.

Grafen yapısını elde etmek için fırın içerisine bakır altlık koyulur ve argon ile hidrojen gazları ortama salınır. Ortam sıcaklığı bakırın ergime noktasına yakın bir sıcaklığa getirilir. Daha sonra ortama salınan metan gazı yüksek sıcaklıkta ayrışarak karbon atomlarını meydana getirir. Oluşan karbon atomları, bakır altlık üzerinde birikerek ince film şeklinde grafen tabakasını oluşturmaya başlar.(9) Yüzeyde oluşan karbon atomları en düşük enerji seviyesine geçmek için komşu karbon

atomlarıyla sp^2 yapıda bağlanarak grafenin bal peteği formunu meydana getirirler. Bu işlem küçük grafen öbeklerinin diğer öbekler ile birleşmesiyle bakır yüzeyin tamamı kaplanıncaya kadar devam ederek tümleşik bir grafen film meydana getirilir[3,4]. Bakır yüzeylerde elde edilen grafen tek tabaka yani tek katmanlıdır. Tek katmanda elde edilen grafen film yüzeyin tamamen kaplanamaması ya da bölgesel boşlukların görülmesi gibi farklı problemler doğurabilmektedir Bu nedenle bakır yüzeye karbon biriktirilmesi sırasında kullanılan gazların akış hızları değiştirilerek optimize edilmelidir[131]. Dr. F. Güneş'in İzmir Kâtip Çelebi Üniversitesin de yapmış olduğu 2015-ÖNP-MÜMF-0012, Tübitak- 115C002 projeleri ile grafen üretimi için gerekli parametreler daha önceden belirlemiştir. Bu çalışmalar doğrultusunda CVD sürecinde izlenen işlem basamakları ve parametreleri şöyledir;

- Bakır altlık yüzey biriktirmesi öncesi molekül arası boşlukların genişlemesi ve petek formunun daha kolay oluşması amacıyla; ısı ile birlikte ön işlemden geçirilir. Bu süreçte bakır altlık CVD fırınına yerleştirildikten sonra fırın 56 dakikada 1074 °C'ye çıkarılır. Bakır altlık 120 dakika boyunca bu ısı ile etkileştirilir. Bu esnada ortamdan 100 s.c.c.m argon gazı ve 100 s.c.c.m hidrojen gazı akışı sağlanır.
- Ön işlemeden geçirilen bakır altlığın biriktirme yapılacak yüzeyi Demir(III) klorür ve saf su ile iyice silinerek cilalama işleminden geçirilir.
- Süreç için hazır hale gelen bakır altlık CVD fırınına yerleştirilerek grafen sentezlenir. Bu aşamada ortamdan akan gazlardan argon 1000 s.c.c.m'ye, hidrojen 60 s.c.c.m'ye ayarlanarak sistemden geçirilmeye başlanır. Fırın 56 dakikada 1074 °C'ye ısıtılır, 40 dakika boyunca bu ısıda kaldıktan sonra sistemden 1 dakika boyunca 10 s.c.c.m de metan gazı geçirilir ve sistem soğumaya bırakılır.
- Soğuduktan sonra fırından alınan grafen kaplı bakır altlıklar; yüzeydeki grafeni transfer edesiye kadar yapıyı korumak amaçlı, 4x4 cm parçalar halinde kesilerek %4'lük polimetil metakrilat(PMMA) çözeltisi ile kaplanır. Kaplama; vakumlu döndürücüye yerleştirilen altlıkların üzerine çözelti damlattıktan sonra 1 dakika boyunca 3000 rpm hızla döndürülmesi ile

gerçekleşir[132,133]. Bu işlemde kullanılan cihaz **Şekil 3.10**'da görüntülenmektedir.

Şekil 3.10 Vakumlu kaplama cihazı.

3.3.3 Kimyasal buhar biriktirme yöntemi ile grafen köpük sentezi

Kimyasal buhar biriktirme yöntemi ile üç boyutlu grafen köpük (GK) iskeleti oluşturabilmek için tercih edilecek altlık malzemesi büyük önem taşımaktadır. Bu anlamda GK üretimi için genellikle nikel altlıklar kullanılmaktadır [11,134,135]. Grafen yapısını elde etmek için kapalı bir ortam içerisine nikel altlık koyulur ve argon ile hidrojen gazları ortama salınır ve ortam sıcaklığı nikelin ergime noktasına yakın bir sıcaklığa getirilir. Daha sonra ortama salınan metan gazı yüksek sıcaklıkta ayrışarak karbon atomlarını meydana getirir. Oluşan karbon atomları nikel altlığın yüzeyinde çözünmesi ve sonrasında çözünen karbon atomlarının ortamın oda sıcaklığına soğutulması sırasında dış yüzeye difüze olmaları sonucu, nikel altlık üzerinde ince film oluşmaya başlar. Kimyasal gazlar nedeniyle yüzeyde element seviyesinde bir gaz bulutu oluşur, bu gaz bulutu içinde Nikelin karbon çözdürücülüğü sayesinde yüzeye yakınlaştıkça artan konsantrasyonlar da karbon-Nikel alaşımları oluşur ve belli süre sonunda sıcaklığın belli hızlarda düşürülmesi neticesinde karbon atomları yüksek sıcaklıktaki iç katmanlardan daha düşük sıcaklıktaki dış yüzeye doğru difüze olurlar. Yüzeye ulaşan karbon atomları en düşük enerji seviyesine geçmek için komşu karbon atomlarıyla sp^2 yapıda bağlanarak grafenin bal peteği formunu meydana getirirler. Bu işlem küçük grafen öbeklerinin diğer öbekler ile birleşmesiyle nikel yüzeyin tamamı kaplanıncaya kadar devam ederek tümleşik bir grafen film meydana gelir. Karbonun nikel yüzeydeki farklı dizilimlerdeki çekirdeklerde farklı konsantrasyonda çözünme

göstermesinden dolayı nikel yüzeyde elde edilen grafen filmin altındaki nikel çekirdeğine göre farklı sayıda grafen tabakaları oluşturabilir. Fakat bu farklılıklar ve yüzeysel kusurlar gaz oranlarının ayarlanması ile en aza indirgenebilir. Ayrıca bakır yüzeylerde elde edilen tek katmanlı grafene göre yüzeysel kusurların diğer katmanlar ile giderilmesiyle daha iyi kaplanmış alanı geniş yüzeyler elde edilebilmektedir.

Bu bilgiler ışığında, yüksek saflıktaki nikel köpük altlıklar üzerine İzmir Katip Çelebi Üniversitesi Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölümünde mevcut kimyasal buhar biriktirme cihazı (PROTECH- PT-O1200-60IIIC-4C CVD Furnace) kullanılarak grafen köpük yapılar sentezlenir. **Şekil 3.11'de** kimyasal buhar biriktirme cihazında grafen sentez süreci görüntülenmektedir. Sentezde izlenen basamaklar;

- Öncelikle sentezlenmesi planlanan miktarda nikel köpük kesilerek 15 dakik asetonda ve 15 dakika saf suda bekletilerek temizlenir.
- Temizlenen nikel altlıklar kimyasal buhar biriktirme fırınına yerleştirilerek grafen köpük sentezlenir. Bu aşamada ortamdan akıtılan gazlar; argon 1000 s.c.c.m ve hidrojen ise 10 s.c.c.m ayarlanarak sisteme verilmeye başlanır. Fırın 50 dakikada 1000 °C'ye ısıtılır, 30 dakika boyunca bu ısıda kaldıktan sonra sistemden 5 dakika süre ile 20 s.c.c.m akışla metan gazı geçirilir ve sistem soğumaya bırakılır[12,13,136,136–138].
- Soğuduktan sonra fırından alınan grafen kaplı nikel altlıklar; yüzeydeki grafen köpüğü transfer edesiye kadar yapıyı korumak amaçlı, 4x4 cm parçalar halinde kesilerek %2'lik polimetil metakrilat(PMMA) çözeltisi ile kaplanır. Kaplama; vakumlu döndürücüye yerleştirilen altlıkların üzerine çözelti damlattıktan sonra 1 dakika boyunca 3000 rpm hızla döndürülmesi ile gerçekleşir[137].

Şekil 3.11 Grafen sentez esnasında CVD quartz tüpü.

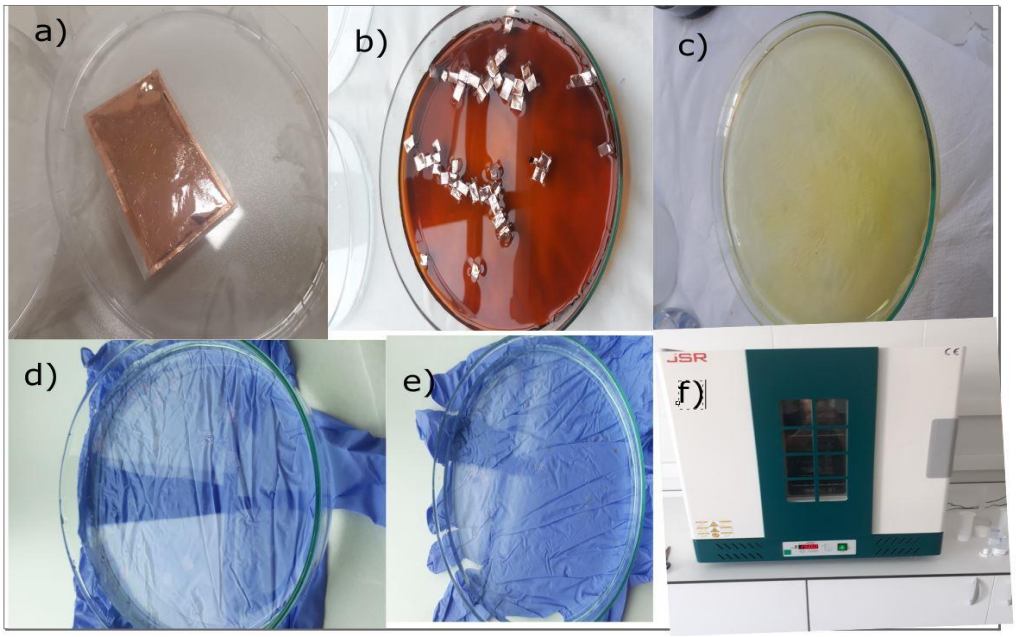
3.3.4 Sentezlenen grafen film ve grafen köpüklerin transferi

Nanokompozit yapılarda kullanılacak olan grafenlerin sentezlendikleri metal altlıklardan arındırılması gerekmektedir. Bu nedenle sentezi tamamlanan grafen film ve grafen köpükler, nanokompozitlerin tabanı olan boyutlandırılmış ITO cam altlıklara transfer edilir. Bu süreçte grafenlerin üzerinde biriktirildiği metal altlıkların ayrılması, grafenlerin yıkanması, kalıcı tabana fiziksel olarak aktarılmasının ardından yüzeyde ki PMMA'ın çözündürülmesi ile işlem tamamlanmaktadır. İşlem basamakları grafen filmler için şöyledir;

- PMMA kaplı yüzeyinde grafen biriktirilmiş bakır altlıklar 1x1 cm kesilerek(Kullanılacak ITO cam tabanların boyutlandırmasına uygun olarak) demir(III)klorür($FeCl_3$) dolu petri kabına grafen kaplı yüzeyler çözgen ile temas etmeyecek şekilde konulur. Bakırın grafenden ayrılması yaklaşık olarak 15 ila 20 dakika sürer.
- Bakırlar grafenlerden tam olarak ayrıldıktan sonra yüzeyde kalan şeffaf grafen filmler hafif sert bir plastik yardımı ile saf su dolu petri kabına aktarılır. Bu aşamada da 15 dakika beklenir. Bu işlem yaklaşık olarak her seferinde temiz saf su olmak şartı ile 3 defa tekrarlanır. Bu işlemde amaç metalin ayrılması sırasında kullanılan $FeCl_3$ safsızlıklarının grafen film yüzeyinden yıkanarak uzaklaştırılmasıdır. Üç tekrar sonrasında eğer hala safsızlıkların olduğu düşünülüyorsa işlem gerektiği kadar tekrarlanabilir.
- En son yıkamadan sonra her bir grafen film temiz ITO cam altlıklara alınarak, temiz cam bir petri kabına dikkatlice birbirleri ile temas etmeyecek

şekilde yerleştirilir. Daha sonra yaklaşık 15- 20 dakika 60 °C'ye ısıtılmış bir etüvde kurutulur.

- Etüvden alınan grafen filmler 55 °C'ye ısıtılmış asetonda yaklaşık 5 dakika boyunca bekletilerek yüzeyde kaplı PMMA ortamdan uzaklaştırılır.
- En son olarak asetondan alınan grafen filmler temiz bir petri kabı ile 60 °C'ye ısıtılmış etüvde 15-20 dakika kurutularak süreç sonlandırılır. Çalışmalar sırasında bu basamakta ki deney süreçleri **Şekil 3.12**'de görüntülenmektedir.



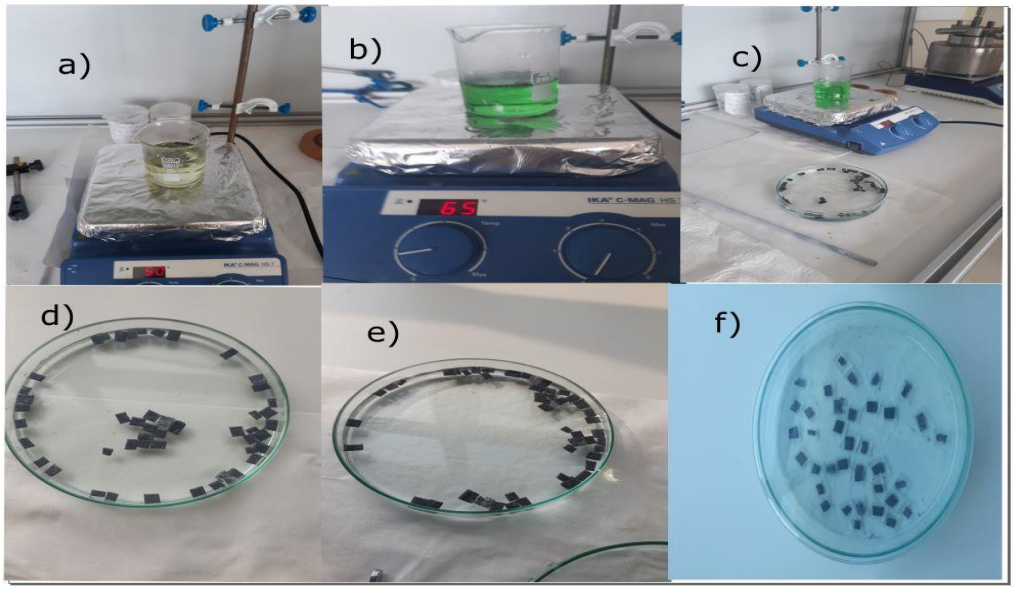
Şekil 3.12 GF'lerin ITO cam altlıklara transferi deney süreci. a) GF kaplı Cu altık b) $FeCl_3$ ile Cu 'ın ayrıştırılması,c)-d)-e) Yıkama aşaması. f) Kullanılan etüv.

Bu süreç Grafen köpüklerin transferi genellikle grafen filmlerin transferi ile benzer şekilde ilerlese de temel unsurlarda birkaç farklılık içermektedir.

İşlem basamakları grafen köpüklerin transferinde şu şekildedir;

- PMMA kaplı yüzeyinde grafen biriktirilmiş nikel altlıklar 1x1 cm kesilerek(Kullanılacak ITO cam tabanların boyutlandırmasına uygun olarak) hidroklorik asit(HCl) dolu bir behere alınır. Asit bir ısıtıcı yardımı ile 50°C'ye ısıtılır. Nikelin grafenden ayrılması yaklaşık olarak 24 saat sürer.

- Nikel grafenlerden tam olarak ayrıldıktan sonra yüzeyde kalan grafen köpükler hafif sert bir plastik yardımı ile saf su dolu petri kabına aktarılır. Bu aşamada 15 dakika beklenir. Bu işlem yaklaşık olarak her seferinde temiz saf su olmak şartı ile 3 defa tekrarlanır. Bu işlemde amaç metalin ayrılması sırasında kullanılan asit safsızlıklarının grafen köpüklerden yıkanarak uzaklaştırılmasıdır. Üç tekrar sonrasında eğer hala safsızlıkların olduğu düşünülüyorsa işlem gerektiği kadar tekrarlanabilir.
- En son yıkamadan sonra her bir grafen köpük temiz ITO cam altlıklara alınarak, temiz cam bir petri kabına dikkatlice birbirleri ile temas etmeyecek şekilde yerleştirilir. Daha sonra yaklaşık 15- 20 dakika 60 °C'ye ısıtılmış bir etüvde kurutulur.
- Etüvden alınan grafen köpükler 55 °C'ye ısıtılmış asetonda yaklaşık 5 dakika boyunca bekletilerek yüzeyde kaplı PMMA ortamdan uzaklaştırılır.
- En son olarak asetondan alınan grafen köpükler temiz bir petri kabı ile 60 °C'ye ısıtılmış etüvde 15-20 dakika kurutularak süreç sonlandırılır. Çalışmalar sırasında bu basamakta ki deney süreçleri **Şekil 3.13**'te görüntülenmektedir.



Şekil 3.13 GK'lerin ITO cam altlıklara transferi deney süreci. a) Nikelin yapıdan uzaklaştırılması 1. saat. b) Nikelin yapıdan uzaklaştırılması 24. saat. c), d) , e) yıkama aşaması. f) Transferi tamamlanmış GK'ler.

3.3.5 Grafen film ve grafen köpüklerde hidrotermal yöntem ile ZnO nanotellerin büyütülmesi

Nano ölçekte kesite düşen ve farklı uzunluklara sahip silindir veya prizma geometrideki yapılara nanotel denir. Nanoteller, sahip oldukları yapıları gereği birçok uygulamada kullanılabilmektedirler. Birçok nanotel çeşidi vardır: bunlara metalik (Ni, Pt, Au, Zn), seramik (SiO_2,TiO_2) nanoteller örnek verilebilir. Nanotel üretiminde uzaklaştırma, kimyasal biriktirme, buhar biriktirme, elektro-eğirme ve hidrotermal büyümeyi içeren birçok yaygın laboratuvar tekniği kullanılır[139,140]. Çalışmalarda nanotel büyütme yöntemi olarak; kontrol edilebilir, maliyeti düşük, yüksek sıcaklıklara ihtiyaç duymayan ve çevreye zararı olmayan hidrotermal yöntem kullanılmıştır.

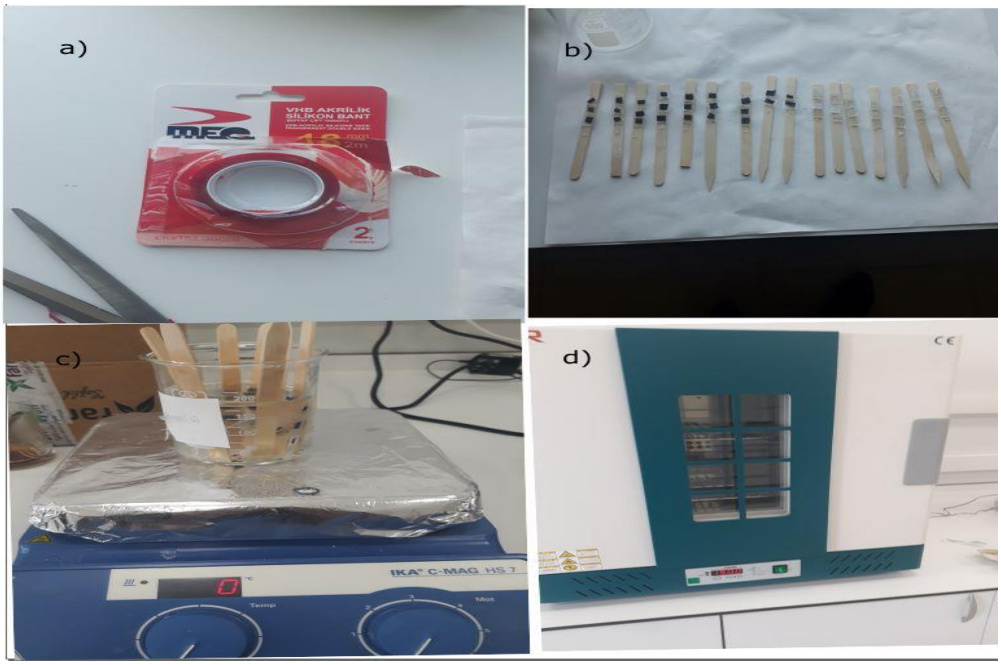
Hidrotermal yöntemde başlangıç maddeleri ve çözücü kapalı ve yüksek basınçlı bir hazne (otoklav) içerisine konarak, belirlenen sıcaklıklara kadar ısıtılır. Bu yöntemde her ne kadar başlangıç maddelerinin çözücü içinde tam olarak çözünmesi istense de çözünmeden de, diğer şartların kontrolü ile (sıcaklık, pH) istenilen deneyler gerçekleştirilebilmektedir. Hidrotermal yöntem ile kimyasal yapı kontrolü, iyi homojenlik, düşük sıcaklıklarda üretim ve nano boyutta malzeme tasarımı sağlanmaktadır[141].

Çalışmalarda Hidrotermal yöntem ile büyütme öncesi malzemenin üzerinde nanotellerin üretilmesine olanak sağlayan çinko oksit ara katmanının elde edilmesi için siding işlemi yapılır. Bu işlem esnasında kullanılan tohum çözeltilerinin hazırlanması bölüm 3.2.3.2 de ayrıntılı olarak verilmektedir.

Siding süreci basamakları şöyledir;

- Hidrotermal yöntem ile nanotel büyütülecek örnekler işlem sırasında birbirine temas etmemesi amacıyla sürece hazırlanır. Bu hazırlıkta ITO cam altlık üzerindeki numuneler ahşap bir yüzeye; süreçte ki çözeltiler ile çözünmeyen, ortama safsızlık bulaştırmayan ve yüksek ısı dayanımı olan akrilik köpük silikon bant ile sabitlenir.
- 100 ml siding çözeltisi için; 10 ml sodyum hidroksit/50 ml çinko asetat/40 ml saf etanol reçetesine göre hazırlanmış çözeltiye numunelerin hepsi çözelti ile temas edecek şekilde yerleştirilerek oda sıcaklığında 10 dakika boyunca karıştırılarak beklenir.
- Çözeltiden çıkarılarak boş ve temiz bir kaba alınan numuneler önceden 150°C'ye ısıtılmış etüvde 10 dakika kurutulur.
- Yukarıda verilen bu iki işlem dört defa tekrar edilir [83].

Deneylerd bu süreç aşamasında kullanılan malzeme ve işlem basamaklarının bir kısmı **Şekil 3.14**'de verilmiştir.



Şekil 3.14 Siding süreci deney görselleri. a) Çift taraflı akrilik silikon köpük bant. b) Numunelerin hazırlanması. c) 10 dakika süreli muamele. d) Etüvde kurutma.

Siding sürecinin ardından hidrotermal yöntem ile çinko oksit nanotellerin büyütülme sürecine geçilir. Hidrotermal yöntemde süre sabit tutularak çinko tuzu çözeltisinin konsantrasyonlarının değiştirilmesine dayalı üç farklı büyütme gerçekleştirildi. Bu işlem esnasında kullanılan çözeltilerin hazırlanması Bölüm 3.2.3.3 de ayrıntılı olarak anlatılmaktadır.

Deney çalışmalarında otoklav işlem süresi 4 saat olarak, çalışma sıcaklığı ise 90 °C olarak sabit tutuldu. Ortamın pH dengesini de belirleyen OH^- iyon kaynağı olan hegzametilen tetraamin (HMTA) çözeltisi konsantrasyonu da süreç içinde sabit tutuldu. ZnO nanotel büyütme esnasında 3 farklı çinko tuzu konsantrasyonu ile çalışıldı. Çinko tuzu konsantrasyonunun oluşan tellerin formunda, homejen yayılımında ve üretilen nanotel verimine olan etkisi yüzey morfolojisi alınarak incelendi. Bu kapsamda değişken tek parametre çinko tuzu konsantrasyonları 10 mM, 20mM ve 30mM olarak belirlendi [83,142].

Çalışmada kullanılan otoklav tüp hacmi 200 ml'dir. Basınç etkisinden dolayı tüpün 2/3'si çözelti ile doldurulur buda 120 ml'dir. Bu nedenle süreçte kullanılan hidrotermal işlem çözeltileri çalışma tüpünün hacmi gereği 120 ml olarak hazırlandı

ve belirtilen konsantrasyonlar baz alınarak basit seyreltme formülü kullanılarak şöyle hazırlandı;

- 30 mM 120 ml için; 60 ml HMTA/ 60 ml Çinko tuzu
- 20 mM 120 ml için; 60 ml HMTA/ 40ml Çinko tuzu/ 20 ml saf su
- 10 mM 120 ml için; 60 ml HMTA/ 20 ml Çinko tuzu/ 40 ml saf su

Hidrotermal deney süreci şu basamaklardan oluşur;

- Öncelikle numuneler otoklava güzel ve düzgünce teflon bant yardımı ile sabitlenir.
- Hazırlanan çözelti otoklav tüpüne alınır ve sistem hava sızdırmayacak şekilde kapatılır.
- Kontrol panelinden 4 saat olan süre ve 90 °C olan sıcaklık ayarları yapılarak otoklav çalıştırılır.
- Süre sonunda sistem iç sıcaklığı 35 °C'ye düşesiye kadar yaklaşık olarak 60 dakika beklenir ve sistem açılır.
- Otoklavdan dikkatlice ayrılan numuneler yüzeyde toplanma ihtimali yüksek istenilenden büyük yapılardan arındırılmak amaçlı saf su ile bir süre yıkandıktan sonra temiz bir petri kabına alınarak 60°C'ye ayarlanmış etüvde bir gece, yaklaşık 12 saat boyunca kurutularak süreç tamamlanır. Bu süreci anlatan görüntüler **Şekil 3.15** 'te verilmektedir.

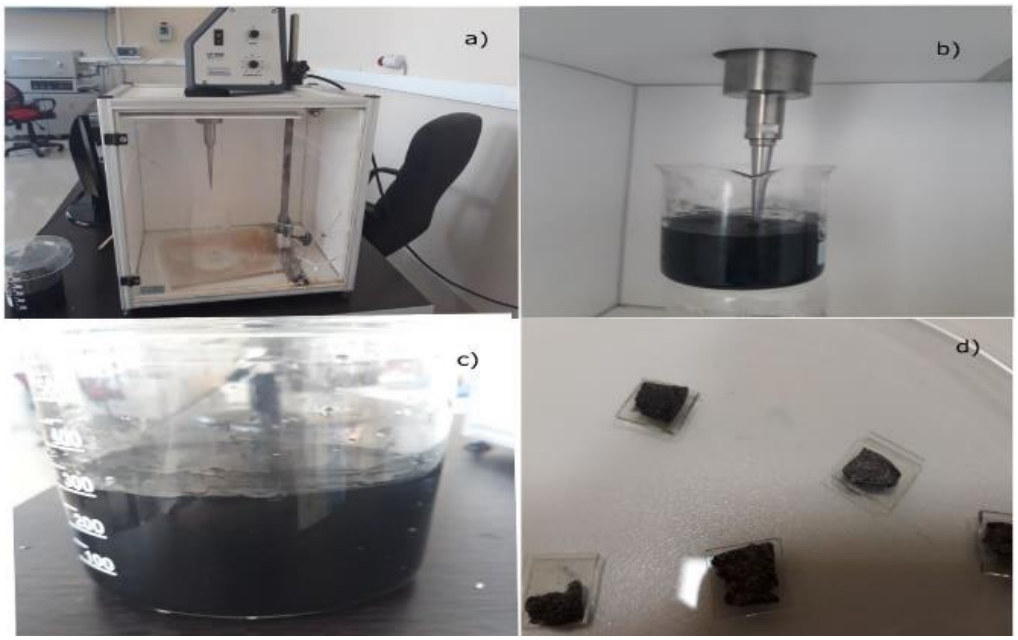
Şekil 3.15 Hidrotermal yöntem deney süreci görselleri. a) Otoklav. b) Otoklavın 200 ml kapasiteli tüpü. c) Numunelerin teflon bant yardımı ile otoklava sabitlenmesi. d) HMTA çözeltisinin otoklav tüpüne eklenmesi. e) Çinko tuzunun otoklav tüpüne eklenmesi. f) Otoklavın kontrol paneli görüntüsü ve çalışılan ısı ve süre değerleri.

3.3.6 Grafen tozu / aktif kömür dispersiyonlarının hazırlanması ve kompozit yapıya ekilmesi

Çalışmada sentezi hedeflenen sandviç tipi nanokompozitlerin özgün değeri; yapıya en son eklenen grafen tozu ya da aktif kömür dispersiyonlardır. Nanokompozit yapılar da sandviç yapı oluşumu bu basamakta gerçekleşir. Aktif kömür veya grafen tozu Grafen film /ZnO ve Grafen köpük / ZnO yapıların alan genişliğini ve yüzey topografisini türevlendiren önemli bir basamak ile nanokompozit sentez sürecinin amacını oluşturur.

Grafen toz ve Aktif karbonun kompozit yapının yüzeyine ekilmesi bir bağlayıcı gerektirir. Ancak kullanılan bağlayıcıların elektriksel ve termal verime olumsuz etkisi bilinmektedir. Bu olumsuz etkinin oluşmasını önlemek amaçlı bağlayıcı kullanmadan aktif kömür ve grafen tozunun yapıya ekilmesinin yolu aranmıştır. Bu nedenle yapılan literatür çalışmalarında bulunan Bin Zhang ve Tijun Chen'nin 2019 [143] yılında yayınlanan çalışmaları baz alınarak öncelikle grafen tozu ve aktif kömürün saf suda dağılımı deneyleri üzerinde durulmuş ve bunların kompozit

yüzeyine bağlanmaları incelenmiştir. Deney süreci görselleri **Şekil-3.16**'da görüntülenmektedir.



Şekil 3.16 Ultrosonik uç ile GT ve AK dispersiyon hazırlık deneysel süreç görselleri. a) Çalışmada kullanılan ultrosonik uç cihazı. b) AK dispersiyonun hazırlanması. c) dispersiyon çözeltilerinin ilk yarım saatte ki görseli. d) AK dispersiyonunun GK ekilmesi sonucu gözlemler.

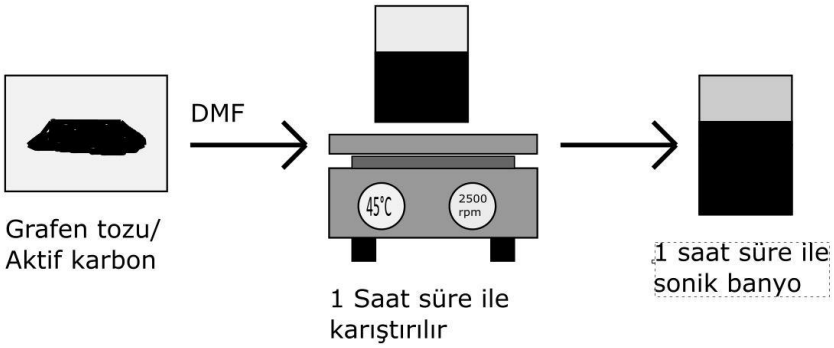
Deney süreci şu basamaklardan oluşmuştur;

- 300 ml saf su alınmış behere; hassas tartı ile ölçülmüş 1 g aktif karbon ve 300 ml saf su alınmış başka bir behere; hassas tartı ile ölçülmüş 1 g grafen tozu eklenir.
- Beherler ayrı ayrı 24 saat süre ile ultrosonik uç ile etkileştirilir.
- İşlem sonrası dispersiyonlar bir gün süre ile karanlık bir ortamda bekletilir.
- Nanokompozite ekim öncesi 1 saat süre ile sonik banyoya tabi tutulur.
- Nanokompozite dip daldırma yöntemi ile tatbik edildikten sonra 60 °C'lik etüvde 16 saat kurutulur.

Deney sürecinde; ultrosonik uç ile muameleden sonra ki ilk yarım saatte dispersiyonlarda ki homojen dağılımın yavaş yavaş dibe çökmeye başladığı görülmüştür. Ertesi gün dispersiyonlar incelendiğinde aktif karbon ve grafen tozunun tamamen faz ayırarak dibe çöktüğü gözlenmiştir. Bir saatlik sonik banyo

sonrası grafen köpük kompozit numunelere ekilen dispersiyonların numune yüzeyinde heterojen bir birikme oluşturduğu ve kurutma işlemi sonrası numune yüzeyinde ki heterojen aktif karbon veya grafen tozların çıplak göz ile görülecek şekilde uçuştuğu ve yüzey bağlanmasının gerçekleşmediği görülmüştür.

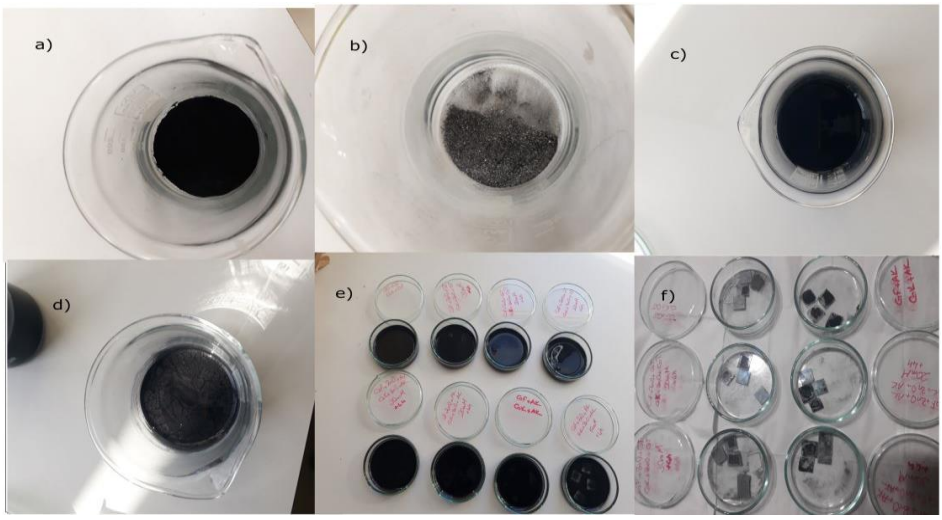
Yukarıda sunulan nedenler doğrultusunda çalışmalarda aktif karbon ve grafen tozunu yüzeye bağlayarak kısmen de olsa homojen bir dağılım elde etmemizi sağlayacak bir bağlayıcı çözgen kullanılmıştır. Grafen oksit, grafen tozu, aktif karbon ve indirgenmiş grafen oksit gibi çeşitli karbon türevleri; su, N-metil-2-pirolidon(NMP) ve N N-dimetilformamid (DMF) ve diğer çözeltiler kimyasal modifikasyonlar veya katkı maddeleri gibi çeşitli çözücülerde dağıtılmak üzere yaygın olarak kullanılmıştır [144]. Gerek ucuz olması, gerek kolay olması ve laboratuvarımızda hazır bulunması nedeni ile çalışmada dispersiyonların hazırlığında DMF kullanıldı. Dispersiyon hazırlanma sürecinin şematik gösterimi **Şekil 3.17**'de görülmektedir. Ancak yapıda pek çok karbon allatropunun bulunması DMF ile hazırlanan grafen tozu ve aktif karbon dispersiyonlarının yapıya ekilmesinde hızlı hareket edilmeyi gerektirir. DMF bilindiği üzere iyi bir karbon çözgenidir. Karbon türevlerinin DMF de çözünmesi bir takım hazırlık ısıl işlem ve süre gerektirdiğinden, dispersiyonların nanokompozite tatbiki sırasında yapıda yer alan karbon yapıların çözünmesini engellemek amaçlı; uygulama hızlı ve seri bir şekilde gerçekleştirilir.



Şekil 3.17 Grafen tozu ve aktif karbon dispersiyonların hazırlanması deney süreci.

Bu doğrultuda grafen tozu ve aktif karbon dispersiyonlarının hazırlanarak kompozit yapıya tatbikinde şu aşamalar takip edilmiştir;

- Grafen tozu dispersiyonu hazırlanırken; 100 ml DMF / 5 gr grafen tozu oranları kullanılarak maddeler temiz bir behere alınır. Başka temiz bir beherde aynı oranlar aktif karbon içinde uygulanır.
- Aktif karbon ve grafen tozu 45°C'de 1 saat süre ile karıştırılır.
- En son olarak 1 saat boyunca 25°C'de ki sonik banyoda dispersiyonlar iyice homojen hale getirilir [145].
- Dispersiyonlar temiz petri kaplarına alınmış olan nanokompozit yapılara pastör pipeti yardımı ile uygulanır. 5 dakika beklendikten sonra dispersiyonlar yapıdan uzaklaştırılarak dip daldırma işlemi tamamlanır.
- Aktif karbon ve grafen tozu ekilmiş yapılar 16 saat süre ile 60°C'de ki etüvde kurutularak süreç tamamlanır[144]. **Şekil 3.18**' de aktif karbon ve grafen tozu ekim aşamasının deney görselleri yer almaktadır.



Şekil 3.18 GT ve AK dispersiyonlarının hazırlanması ve nanokompozitlere ekilmesi deney süreci. a) Tartımı alınmış AK. b) Tartımı alınmış GT. c) AK dispersiyonu. d) GT dispersiyonu. e) Dispersiyon çözeltilerinin nanokompozit örneklere ekilmesi. f) Sentezi tamamlanmış nanokompozitler.

3.4 Analizler

Çalışmalar kapsamında sentezi tamamlanan nanokompozit örneklerde yüzey morfolojisi analizleri gerçekleştirilmiştir. Bu kapsamda numunelere, Taramalı

elektron mikroskobu (SEM), Raman spektroskopisi ve X-ışını difraktometrisi (XRD) analiz yöntemleri uygulanmıştır.

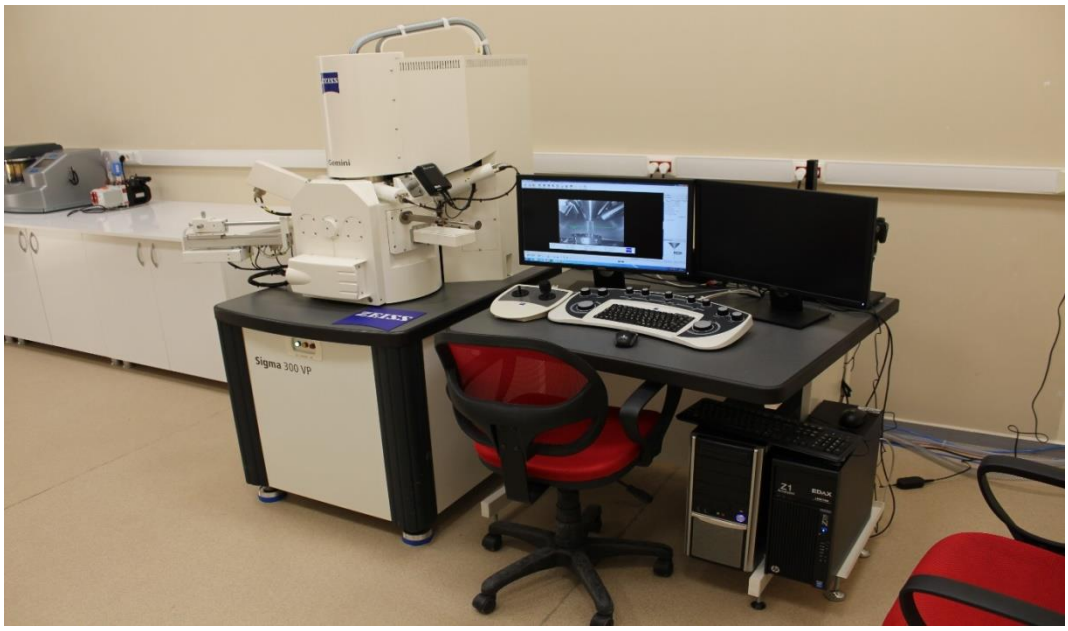
3.4.1 Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)

Taramalı elektron mikroskobu(SEM), odaklanmış bir elektron demeti ile numune yüzeyini tarayarak görüntü elde eden bir elektron mikroskobu türüdür. Elektronlar numunedeki atomlarla etkileşerek numune yüzeyindeki topografi ve kompozisyon hakkında bilgiler içeren farklı sinyaller üretir. Elektron demeti raster tarama ile yüzeyi tarar ve demetin konumu, algılanan sinyalle eşleştirilerek görüntü oluşturulur. SEM ile 1 nanometreden daha yüksek çözünürlüğe ulaşılabilir. Standart SEM cihazları yüksek vakumda, kuru ve iletken yüzeyleri incelemek için uygundur.

SEM'de numunenin görüntülenmesi temelde bazı prensiplere bağlıdır. Yüksek enerjili demet elektronları numune atomlarının dış yörünge elektronları ile elastik olmayan girişimi sonucunda düşük enerjili Auger elektronları oluşur. Bu elektronlar numune yüzeyi hakkında bilgi taşır ve Auger spektroskopisinin çalışma prensibini oluşturur. Yine yörünge elektronları ile olan girişimler sonucunda yörüngelerinden atılan veya enerjisi azalan demet elektronları numune yüzeyine doğru hareket ederek yüzeyde toplanırlar. Bu elektronlar ikincil elektron olarak tanımlanır. İkincil elektronlar numune odasında bulunan sintilatörde toplanarak ikincil elektron görüntüsü sinyaline çevrilir. İkincil elektronlar numune yüzeyinin 10 nm veya daha düşük derinlikten geldiği için numunenin yüksek çözünürlüğe sahip topografik görüntüsünün elde edilmesinde kullanılır. Büyütme, 10 ila 3.000.000 kez yaklaşık 6 büyüklük sırası aralığında kontrol edilebilir. Bu büyütme objektif lensin gücünün bir fonksiyonu değildir. SEM'ler yoğunlaştırıcı ve objektif merceklere sahiptir, ancak işlevleri ışını bir noktaya odaklamak ve örneği görüntülemektir. Elektron tabancasının yeterince küçük bir çapa sahip ışın üretebilmesi şartıyla, SEM prensipte, kondansatör veya objektif lensler olmadan çalışabilir, ancak bu durum çok yüksek çözünürlük elde edilmesine engel olabilir [146].

SEM analizlerimiz; Carl Zeiss 300VP model numaralı, İzmir Katip Çelebi Üniversitesi merkezi araştırma laboratuvarında bulunan SEM cihazı ile yapılmıştır.

150 Pa true lens algılama sayesinde yüksek çözünürlüklü ayrıntılar elde edilebilen yüksek vakum altında çalışan bir cihazdır. Yüksek vakumda 15 ve 30 kV'da 1.2nm, düşük vakumda 1kV'da 2nm çözüm gücüne sahiptir. **Şekil 3.19'**da SEM cihazının bir görseli yer almaktadır.



Şekil 3.19 İKÇÜ merkezi araştırma laboratuvarında bulunan SEM cihazı.

3.4.2 Raman Spektroskopisi

Bir numunenin görünür bölge veya yakın-IR monokromatik ışından oluşan güçlü bir lazer kaynağıyla ışınlanmasıyla saçılan ışının belirli bir açıdan ölçümüne dayanır. Moleküllerin şiddetli bir monokromatik ışın demeti ile etkileşmesi sırasında ışık absorpsiyonu olayı gerçekleşmiyorsa ışık saçılması olayı meydana gelir. Işık saçılması sırasında saçılan ışığın büyük bir kısmının enerjisi madde ile etkileşen ışığın enerjisine eşit olur ve bu tür elastik saçılma olayına Rayleigh saçılması denir. Elastik saçılma olayının yanı sıra saçılan ışığın çok az bir kısmında gerçekleşen, elastik olmayan saçılma olayı ise Raman saçılması adını alır.

Rayleigh saçılması olayında Raman saçılmasına göre 10^4 – 10^5 kez daha şiddetli bir saçılmış ışık oluşur. Ancak Rayleigh saçılması tek bir pik verir ve titreşim geçişleri hakkında bilgi vermez. Raman saçılması sırasında saçılan ışığın enerjisinde molekül ile etkileşen ışığınkine göre oluşan fazlalık veya azlık ışıkla etkileşen

molekülün titreşim enerji düzeyleri arasındaki enerji farkları kadardır. Bu nedenle Raman saçılmasının spektroskopik incelenmesi ile de moleküllerin titreşim enerji düzeyleri hakkında bilgi edinilebilir. Bu tür bir spektroskopik yöntem Raman spektroskopisi adını alır. Bu yöntemde molekül ile etkileşen ışığın dalga boyuna göre saçılan ışığın dalga boyunda oluşan farklar ölçülür. Bu farklar Raman kayması olarak adlandırılır. Raman spektroskopisi inorganik, organik ve biyolojik sistemlerin kalitatif ve kantitatif analizine uygulanır.

Normal bir Raman pikinin şiddeti veya gücü, molekülün polarizlenebilirliğine, kaynağın şiddetine, aktif grubun derişimine ve bir dizi diğer faktöre karmaşık şekilde bağlıdır. Raman çizgilerinin şiddetleri genelde aktif türlerin derişimleri ile doğru orantılıdır. Molekül ile etkileşen fotonun enerjisi, molekülün absorplayacağı foton enerjisinden daha az olduğu durumda oluşan Raman hatlarının şiddetleri çok azdır. Eğer molekülün saçacağı ışığın enerjisi molekülün absorplayacağı fotonun enerji değerine çok yakın ise, saçılan ışığın şiddetinde büyük bir artış olur. Bunun temel nedeni, saçılan ışığın şiddetinin saçılan ışığın frekansının dördüncü kuvveti ile orantılı olarak artmasıdır[147].

Raman spektroskopisi yöntemi ile katı, sıvı ve gaz örnekler incelenebilir. Katı ve sıvı örnekler bir kapiler cam veya kuvartz tüpte tutularak spektrumu çekilir. Lazer ışıması ile temasta olan örnek bozunuyorsa oluşan yerel sıcaklık artışlarını önlemek için örneğin döndürülmesi veya bir pompadan gönderilen bir sıvı ile soğutulması gerekmektedir. Raman spektroskopisi yöntemi ile daha çok nitel analiz yapılır. Bu amaçla izlenen yol, kızılötesi spektrumlarının yorumunda izlenen yola benzer. Bir molekülün Raman ve kızılötesi spektrumlarının birlikte değerlendirilmesi ile nitel analiz daha kolaylaşır[148].

Raman analizlerimiz; , İzmir Katip Çelebi Üniversitesi merkezi araştırma laboratuvarında bulunan Renishaw Raman Spektrometresi Cihazı ile yapılmıştır. Cihaz 5x, 20x, 50x ve 100x optik lensler ile 532nm ve 785nm dalga boylarında ışıma yapan lazer kullanır. **Şekil 3.20**'de cihazın bir görseli sunulmaktadır.

Şekil 3.20 İKÇÜ merkezi araştırma laboratuvarında bulunan Raman Spektrometresi Cihazı.

3.4.3 X-Işını Difraktometrisi

X-ışınları, yaklaşık 0.02 Å ile 100 Å arasında dalga boyuna sahip elektromanyetik dalgalardır. Elektromanyetik spektrumundaki yeri Mor ötesi(Ultraviyole) ışınlar ile Gama ışınları arasındaki bir bölümü oluşturur. Göz ile görünmezler. X-ışınları, gözle görülen ışınlarda olduğu gibi yatay titreşimlidirler. Doğrusal yayılır ve normal ışık gibidir, ancak ışığa nazaran dalga boyu daha kısadır ve daha yüksek enerjilidir. XRD optik mikroskop yöntemleri ile belirlenemeyecek kadar küçük tane boyutuna sahip minerallerin kristal yapı özelliklerine göre tanımlanmasında kullanılan bir tekniktir. Bu yöntemde esas; çok kısa dalga boyuna sahip elektromanyetik dalgalardan meydana gelen X-ışınları demetinin analiz edilecek numunenin üzerine gönderilerek, kristallerin atomlarına çarptırılarak yansıtılmasıdır.

X ışınları, yeterli derecede yüksek hızla hareket eden elektronların saf bir metal parçasına her defasında çarpması sonucunda oluşurlar. X-ışınının meydana gelmesi atomik bir olaydır. X ışınları havası boşaltılmış bir tüp içinde ısıtılan katottan çıkan elektronların anoda çarpmasıyla elde edilirler. Bu elektronlar doğrusal olarak

yollarına devam ederken anottaki atomlardan birinin elektroduna çarparlar ve karakteristik radyasyon oluşur veya çekirdeğin yanından geçerken çekirdeğin çekimi ile yavaşlarlar ve yön değiştirirler. Bu şekilde de kesiksiz radyasyon oluşur. Elektron demetinin enerjisinin büyük bir kısmı ısıya dönüştüğünden, bu ısının X-ışınları kaynağını en iyi şekilde terk etmesi gerekir, aksi takdirde anot tahribata uğrar. Bu nedenle anodun ısı iletkenliği ve ısıya dayanıklılığı yüksek metallerden olması gerekir. Anot metalini şiddetle ısıtabilen elektron demet anot üzerinde bir krater açabilir, bu durum X-ışınları kaynağında geniş tahribata yol açar. Bir anot tarafından yayılan X-ışınlarının bir dalga boyu spektrumu vardır. Bu ışınlar bir kristal vasıtasıyla analiz edilirse, iki tür spektrumun olduğu ortaya çıkar. Spektrumun bir kısmı, dalga boylarının sürekli bir şeridide. Bu beyaz ışımaya sürekli/kesiksiz spektrum denir ve hedef olarak kullanılan maddenin atom özellikleri ile ilgilidir. Işınımın diğer bir kısmı ise birçok keskin pik olarak beliren dalga boylarını kapsar. Buna süreksiz/kesikli spektrum denir ve elektronların miktarı ve hızıyla ilgilidir[149].

Şekil 3.21'de verilen ve analizlerde kullanılan XRD cihazı İzmir Katip Çelebi Üniversitesi malzeme mühendisliği bölümü karakterizasyon laboratuvarında bulunmaktadır.

Şekil 3.21 XRD cihazı.

4.BULGULAR VE TARTIŞMALAR

Çalışma temelinde üst üste bindirilmiş katmanlardan oluşan sandviç tipi nanokompozit yapılardan oluşur. Nanokompozit yapıları oluştururken birbiri içerisinde dallanan farklı malzeme grupları ile çalışılmıştır. ITO cam altlık sabit tutulurken; grafen sentezlerinde, metal oksit nanoyapının varlığı ya da yokluğu ve kendi içinde de dallanan bu grupların her bir formu için aktif karbon ve grafen tozu ile ayrı ayrı dekore edilmiştir. Bu nedenle çalışma temelinde iyi organize edilerek, kategorize gruplar üzerinde öncelikle sınıflandırma ve çalışma planı oluşturularak sentezlere geçilmiştir. Deneysel uygulamalar sonucunda oluşturulan nanokompozit numunelerin sayısal çokluğu analizlerde de aynı disiplinli tutumu gerektirmiştir.

Deneysel süreçler sonrası oluşturulan ve analizi yapılan nanokompozit grupların listesi **Tablo 4.1**'de verilmektedir.

Tablo 4.1 Sentezlenen nanokompozit yapılar.

	Aktif Karbon	Grafen Tozu	Çinko Oksit(ZnO)
Grafen Film(2D)	GF-AK GF-ZnO(30)-AK GF-ZnO(20)-AK GF-ZnO(10)-AK	GF-GT GF-ZnO(30)-GT GF-ZnO(20)-GT GF-ZnO(10)-GT	GF-ZnO(30) GF-ZnO(20) GF-ZnO(10)
Grafen Köpük (3D)	GK-AK GK-ZnO(30)-AK GK-ZnO(20)-AK GK-ZnO(10)-AK	GK-GT GK-ZnO(30)-GT GK-ZnO(20)-GT GK-ZnO(10)-GT	GK-ZnO(30) GK-ZnO(20) GK-ZnO(10)

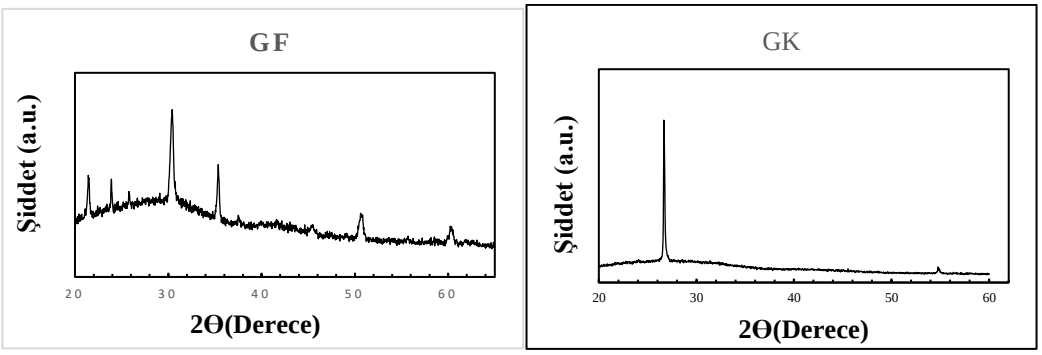
Tablo 4.1'de ayrıntılı bir şekilde verilen nanokompozit sentezleri gerçekleştirildi. Sentezlerde belirleyici üç farklı temel unsur bulunmaktadır. Bu nedenle de hiyerarşik yapılar oluşturulurken farklı formlarda kompozit yapılar oluşturuldu.

Eklenen malzemenin kompozit yapının yüzeyine tutunması ve yüzey morfolojisi üzerinde ki etkileri her katmanda gözlemlendi. Yüzey dekorasyonu ve eklenen her parametre de yüzeyin homojenliğine, eklenen maddenin etkisi yüzey topografisi alınarak gözlendi. Çalışma numune gruplarında yüzey analizleri X-ışını difraktometrisi (XRD), Raman Spektroskopisi ve taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile gerçekleştirildi.

4.1 X-Işını Difraktometresi (XRD) Analiz Sonuçları

Kristal maddeler, atomik dizilimlerine bağlı olarak bir düzen içerisinde kendilerine özgü bir X-ışını kırılması yaparlar. X-Işınları Kırınım (XRD) Spektrometresi, bu kırınım açılarının belirlenmesi ile hedef kristalin yapısının aydınlatılması esasına dayanmaktadır. XRD, malzemelerin kristal yapı, ara katman mesafesi ve tabaka sayısını belirlemek için kullanılan spektroskopik bir yöntemdir[150].

Literatürde ITO cam altlıklar XRD spektrumunda, 2θ=30,6 ve 35,5°'de şiddetleri oldukça düşük ve ihmal edilebilir iki pik verirler [151]. Grafen filmin XRD spektrumunda, 2θ=44,6 ve 54,7°'de şiddeti düşük olan nispeten önemsiz bandlar görülmektedir. Grafen filmin kristal düzlemine ait en şiddetli ve keskin pik, 2θ=26,6°'dir. Bu pik, grafen filmin yüksek kristalin tabiatını ortaya koymaktadır[152,153]. Grafen köpük için belirlenen en karakteristik pik grafen filmin, 2θ=26,6°'lik bandı ile benzerlik göstermektedir. Ancak çok katmanlı Grafen köpükler kristalinite daha yüksek olduğu için bu pik grafen filme göre daha şiddetlidir[154]. Sentezlenen Grafen film ve grafen köpük XRD analiz sonuçları **Şekil 4.1**'de verilmektedir.



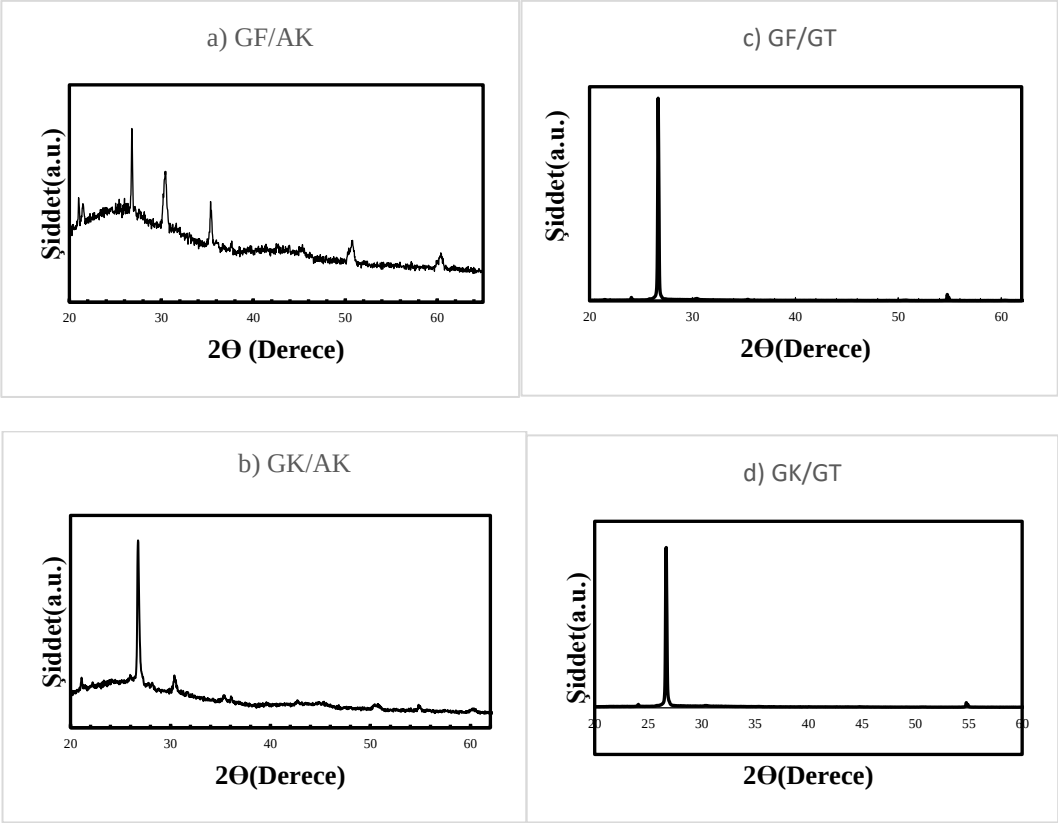
Şekil 4.1 GF ve GK XRD Analiz Sonuçları.

Şekil 4.1'de verilen XRD sonuçlarında grafen film ve grafen köpük için 2Θ= 45,2 ve 54,1°'de yer alan bandlar grafenin literatür de geçen değerlerine uygun pik vermiştir. 26,8°'de gözlemlediğimiz; grafen filmde beklendiği gibi şiddeti düşük ve geniş ancak bariz bir pik vererek, Grafen köpükte ise şiddetli ve dik bir pik vererek nanokompozitte ki grafen yapılara kanıt teşkil etmektedir.

Aktif karbonun XRD analizlerinde literatürde geçen değerlere göre verdiği pikler 2Θ= 24° ve 43 ° olarak tespit edilmiştir[155]. Grafen tozu için ise bu değerler 26,54 ° ve 54,81 ° 'ye eşit 2θ'de bulunduğu belirtilmektedir[156]. Aktif karbona ait piklerinin çok şiddetli olmadığı bilinirken grafen tozunun 26,54 ° verdiği pik dar bant genişliğine sahip nispeten dik bir piktir. **Şekil 4.2'**de a ve b şıklarında verilen XRD verilerimizde ITO cam üstüne transferi gerçekleştirilmiş grafen köpük ve grafen film yapılarında, aktif karbonun literatürdekine benzer pikler ve iki yapıda da tekrar eden yeni kayma pikleri verdiği gözlenmiştir. 2Θ= 26,5 °de karbon allotropları için ortak değerde olan band; grafen film numunesinde her ne kadar aktif karbonda güçlü bir pik vermiyor olsa da şiddetini arttıran keskin bir pik vermiştir. Buda yapıda ki karbon türevlerinin kırınım şiddetini üst üste bindirilmiş tabakalarda arttırdığının bir göstergesidir. Aktif karbon ile dekore edilmiş grafen film ve grafen köpük yapılarının analiz grafiğinde ortak olarak görünen 30,8°, 50,6° ve 60,1°' de görülen pikler kompozit yapının oluştuğunun bir kanıtıdır. Her iki örnek grubunun da grafiğinde yer alan 35,5° de ki pik ITO cam altlığa ait standart piktir. **Şekil 4.2**'nin c ve d şıklarında yer alan grafen tozu ile türevlendirilmiş grafen film ve grafen köpüğe ait XRD grafiklerinde 2Θ= 26,5 °de karbon allotropları için ortak değerde olan band şiddetini oldukça yükselterek yapıda ki grafen tozu

varlığını kanıtlamıştır. Her iki analiz için ortak olan 54,8° ye sahip 2Θ değeri ise grafen toz için literatürde verilen standart değerdir.

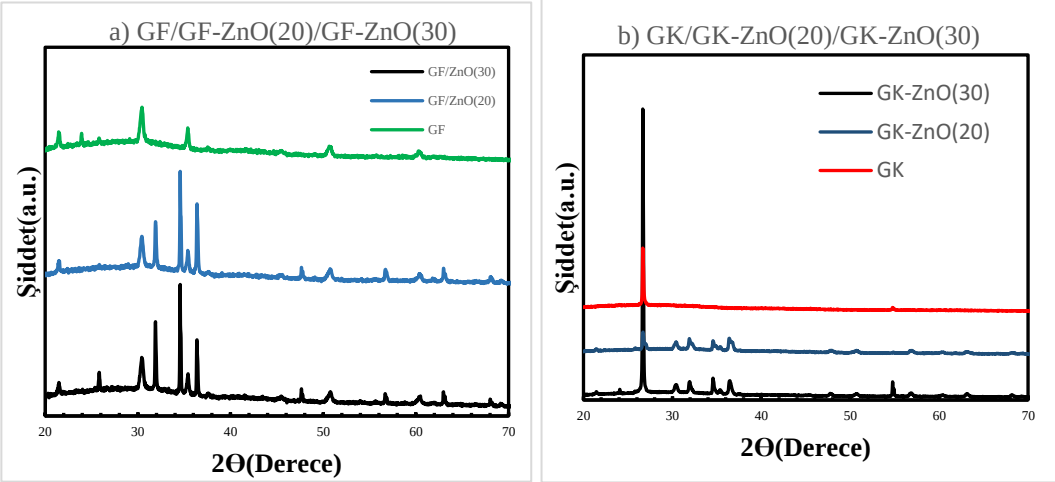
Çinko oksitin hekzagonal yapısının bir getirisi olarak XRD analizlerinde 2Θ= 31.84°, 34.52°, 36.33°, 47.63°, 56.71°, 62.96°, 68.13° ve 69.18° karakteristik piklerini vermektedir. 31.84°, 34.52° ve 36.33°'de görülen pikler dar band aralığında ve 3000 üzeri zirve veren oldukça belirleyici piklerdir[157].



Şekil 4.2 a) GF-AK b) GK-AK c) GF-GT d) GK-GT ait XRD sonuçları.

Şekil 4.3-a'da verilen grafikte yeşil grafik grafen filme, mavi grafik 20 mM tuz konsantrasyonu ile büyütme yapılmış grafen film – çinko oksit nanokompozite ve siyah grafik 30 mM tuz konsantrasyonu ile büyütme yapılmış grafen film – çinko oksit nanokompozite aittir. Grafen – ZnO yapılarda grafene ait karekteristik 2Θ= 26,5 °de piki ve ZnO nanotellerin şiddeti 3000 zirve değere ulaştığı 31.84°, 34.52° ve 36.33°'de görülen pikler ve diğer şiddeti düşük karakteristik kırınım bandları görülmektedir. **Şekil 4.3**-b'de verilen grafikte kırmızı grafik grafen köpüğe, mavi

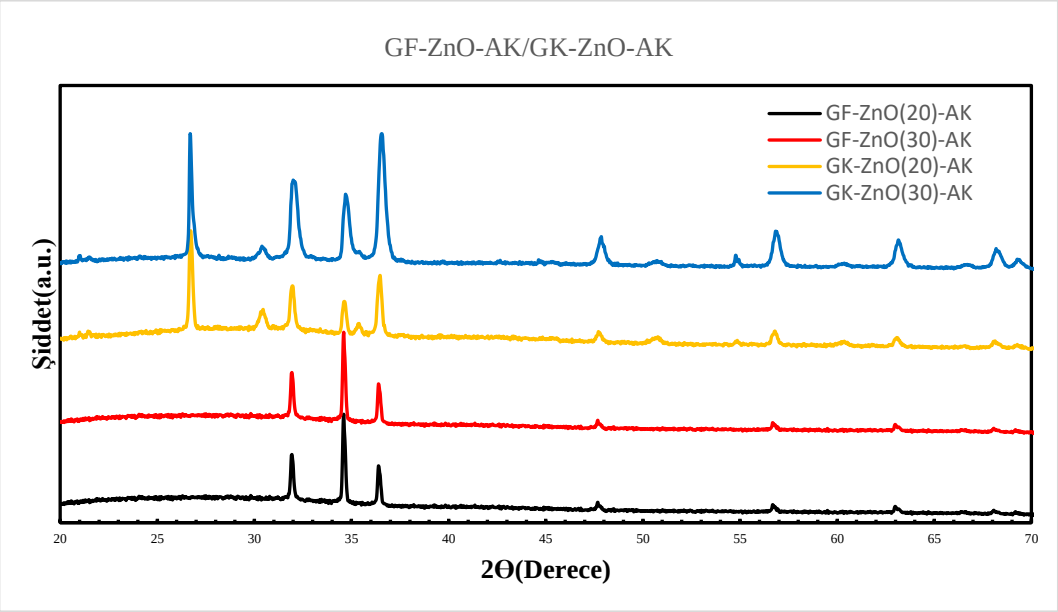
grafik 20 mM tuz konsantrasyonu ile büyütme yapılmış grafen köpük – çinko oksit nanokompozite ve siyah grafik 30 mM tuz konsantrasyonu ile büyütme yapılmış grafen köpük – çinko oksit nanokompozite aittir. 2Θ= 26,5 °de zirvesi yaklaşık 8000 şiddetinde pik veren grafen köpük çinko oksit varlığında şiddeti oldukça yüksek bir kırınım gösterir. Bu nedenle şiddetleri grafen köpükten oldukça düşük değerlerde olan nanoteller karakteristik pik değerlerini gösterse de grafikte küçük tepecikler olarak görülmektedir. Grafiklerde alınan sonuçlar; N. Faal Hamedani ve F. Farzaneh'ın 2006 yılında, Satranayana Talam ve arkadaşlarının 2012 yılında, Zhi Zao ve arkadaşlarının 2009 yılında ve Yun Li ve arkadaşlarının 2010 yılında yayınlanan çalışmalarında XRD analizlerinde çinko oksit için elde ettikleri grafikler ile neredeyse birebir örtüşmektedir. Buda grafen yapıları üzerinde çinko oksit nanotel yapılarının varlığının bir kanıtıdır[157–160].



Şekil 4.3 a) GF-ZnO nanotel b) GK-ZnO nanotel kompozit yapıların XRD grafikleri.

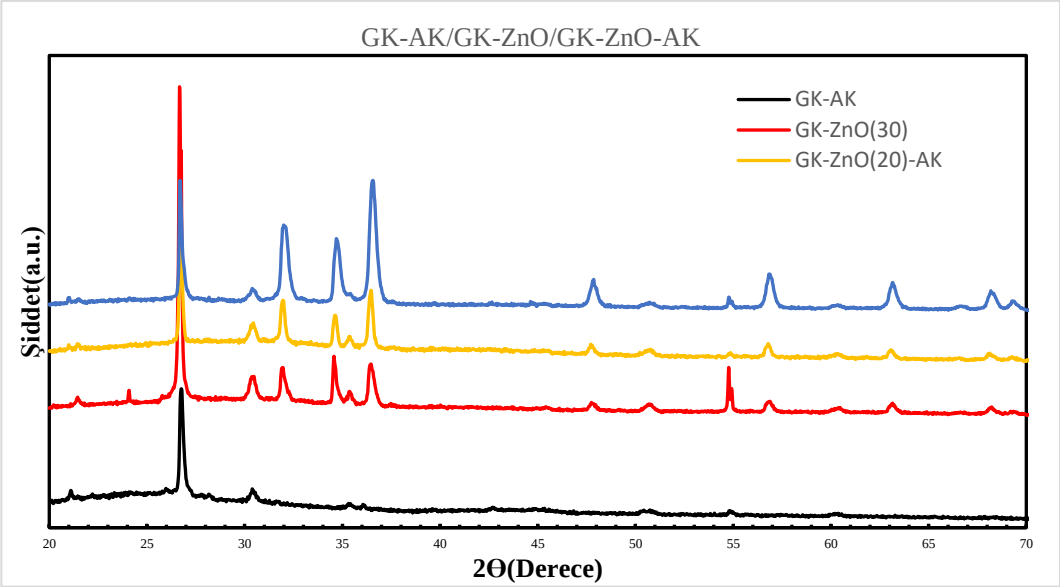
Şekil 4.4'de verilen grafikte; mavi grafik 30mM çinko tuzu konsantrasyonu ile çinko oksit büyütülmüş grafen köpük- çinko oksit- aktif karbon nanokompozite, sarı grafik 20mM çinko tuzu konsantrasyonu ile çinko oksit büyütülmüş grafen köpük- çinko oksit- aktif karbon nanokompozite, kırmızı grafik 30mM çinko tuzu konsantrasyonu ile çinko oksit büyütülmüş grafen film- çinko oksit- aktif karbon nanokompozite ve siyah grafik 20mM çinko tuzu konsantrasyonu ile çinko oksit büyütülmüş grafen film- çinko oksit- aktif karbon nanokompozite aittir. Her dört grafikte de çinko oksit nanotellere ait 2Θ= 31.84°, 34.52°, 36.33°, 47.63°, 56.71°, 62.96°, 68.13° ve 69.18° karakteristik pikler standart şiddet değerlerinde gözlenir.

Grafen köpük - aktif karbon ve grafen film - aktif karbon nanokompozitlerin grafiklerinde görülen aktif karbona ait olan 2Θ= 30,8°, 50,6° ve 60,1° pikleri grafen köpük yapılarda bariz bir şekilde görülmüştür.



Şekil 4.4 GF-ZnO-AK ve GK-ZnO-AK nanokompozit yapıların XRD grafikleri.

Şekil 4.5'te grafen köpük- çinko oksit nanokompozitlere ait grafikler ile grafen köpük- çinko oksit- aktif kömür nanokompozitlere ait grafiklerin bir arada verildiği grafikte pik örtüşmeleri daha net görülmektedir. Ancak grafen film numunelerde aktif karbona ait kırınımlar gözlenmemiştir. Bu durumun ayrıntılı olarak grafen film yapıları ile kıyaslandığı grafik **Şekil 4.6**'da görülmektedir. Ölçüm verileri incelendiğinde; belirtilen nokta değerlerinde rutin dizilimden farklı olarak bir miktar artış görülmüş olsa da gözle görülür düzeyde herhangi bir pik görülmemiştir. Buda yapıda aktif karbonun bulunmadığına ya da nanokompozit yapının içerdiği aktif karbon konsantrasyonun çok düşük olduğuna bir kanıttır. Grafiklerde karbona ait karakteristik 26,5° kırınımı grafen köpüklerde belirgin bir şiddet düşüşü ile bariz bir şekilde görülürken zirve şiddet değeri 1500'de gözlenen geniş bandlı grafen filmler için çok belirgin olmayan bir band aralığı ile gözlenmiştir. Bu verilerin de gösterdiği gibi grafen köpük-çinko oksit- aktif karbon nanokompozitleri başarılı bir şekilde sentezlenebilmişken, grafen film- çinko oksit – aktif karbon nanokompozit yapıların sentezini kanıtlayan XRD grafikleri elde edilememiştir.

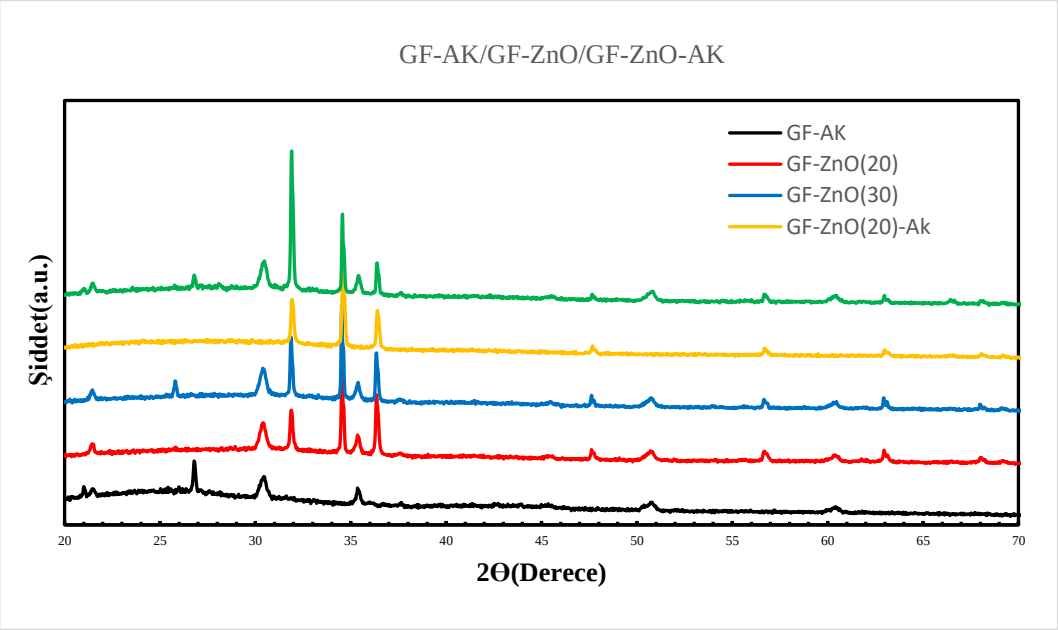


Şekil 4.5 GK-ZnO-AK nanokompozitlerinin XRD grafikleri.

Şekil 4.5'te verilmiş grafikte; mavi grafik 30mM çinko tuzu konsantrasyonu ile çinko oksit büyütülmüş grafen köpük- çinko oksit- aktif karbon nanokompozite, sarı grafik 20mM çinko tuzu konsantrasyonu ile çinko oksit büyütülmüş grafen köpük- çinko oksit- aktif karbon nanokompozite, kırmızı grafik 30mM çinko tuzu konsantrasyonu ile çinko oksit büyütülmüş grafen köpük- çinko oksit- aktif karbon nanokompozite ve siyah grafik grafen köpük - aktif karbon nanokompozite aittir. Aktif karbona ait 30,8°, 50,6° ve 60,1° pikleri, Çinko oksit nanotellere ait 31.84°, 34.52°, 36.33°, 47.63°, 56.71°, 62.96°, 68.13° ve 69.18° teta pikleri ve grafen köpükler için en karakteristik olan 26,5° pikleri grafik üzerinde gösterilmiştir.

Şekil 4.6'da verilmiş grafikte; yeşil grafik 30mM çinko tuzu konsantrasyonu ile çinko oksit büyütülmüş grafen film- çinko oksit- aktif karbon nanokompozite, sarı grafik 20mM çinko tuzu konsantrasyonu ile çinko oksit büyütülmüş grafen film- çinko oksit- aktif karbon nanokompozite, mavi grafik 30mM çinko tuzu konsantrasyonu ile çinko oksit büyütülmüş grafen film- çinko oksit nanokompozite, kırmızı grafik 20mM çinko tuzu konsantrasyonu ile çinko oksit büyütülmüş grafen film- çinko oksit nanokompozite ve siyah grafik grafen film - aktif karbon nanokompozite aittir. Aktif karbona ait 30,8°, 50,6° ve 60,1° pikleri, Çinko oksit nanotellere ait 31.84°, 34.52°, 36.33°, 47.63°, 56.71°, 62.96°, 68.13° ve 69.18° teta pikleri ve grafen köpükler için en karakteristik olan 26,5° pikleri grafik üzerinde

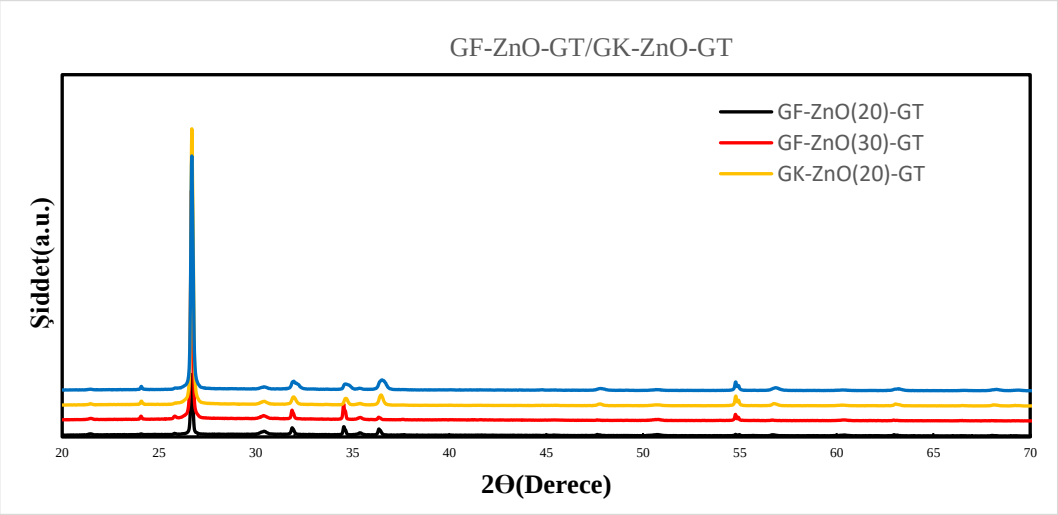
gösterilmiştir. Grafikler incelendiğinde 20mM çinko tuzu konsantrasyonu ile çinko oksit büyütülmüş grafen film- çinko oksit- aktif karbon nanokompozit yapıda çinko okside ait pikler dışında herhangi bir pik görülmemektedir. Grafene ait kırınım şiddeti de belirgin olmayan bir kırınım göstermektedir. Grafen filmlerin aktif karbon ile donatıldığı çinko oksitli yapılarında kompozit yapıların oluşumu XRD ile tespit edilememektedir.



Şekil 4.6 GF-ZnO-AK nanokompozitlere ait XRD grafikleri.

Grafen tozu ekilen kompozit yapılarda var olan başka bir karbon allotropu karbona ait şiddet zirve noktası 4500 de olan piki sert bir çıkışla 120000 zirve noktasında şiddete sahip bir kırınım vermektedir. Grafen tozu ve farklı bir karbon allotropu içeren yapılara çarpan x-ışınları 26,5°'lik 2Θ piki üst üste binen ve bariz bir farkla şiddetlenen pikler sergiler. Yapıda ki karbon allatropu grafen film olduğunda düşük şiddetli geniş bant açıklığı karakteri sergileyen teta piki grafen köpüğün etkisinden düşük olsa da dar aralıklı ve şiddetli bir kırınım sergiler. **Şekil 4.7**'de görülen karşılaştırmalı grafikte bu dik yönelimli şiddetli pikler 26,5°2de grafen toz, grafen film ve grafen köpükte karakteristik olduğundan 120000 zirve noktasına sahip şiddetli kırınımlar göstermektedir. Grafen tozun grafen oksit yapılardan ayırt edilmesini sağlayan 2Θ= 54,8° pikinin her dört nanokompozitin grafiğinde görünüyor olması; grafen tozunun yapıda ki varlığına kanıt teşkil etmektedir.

Grafen tozu ve grafen yapılarının girişimi sonrası şiddet değerlerinde ki bu dik yönelim nispeten şiddetli pik veren çinko oksit nanotellerin grafikte küçük pikler olarak görünmesi sonucunu doğurmuştur. Ancak, 31,8°, 34,5°, 36,3°,47,6°, 56,7°, 62,9°, 68,6° ve 69,1°'de çinko okside ait karakteristik teta pikleri eksiksiz olarak gözlenebilmiştir. Grafen toz katkılı nanokompozit yapılarda ITO cam altlıklara ait olduğu bilinen 35,5° de ki pik bu grafiklerde de gözlenmiştir.



Şekil 4.7 GF-ZnO-GT/GK-ZnO-GT nanokompozitlere ait XRD grafikleri.

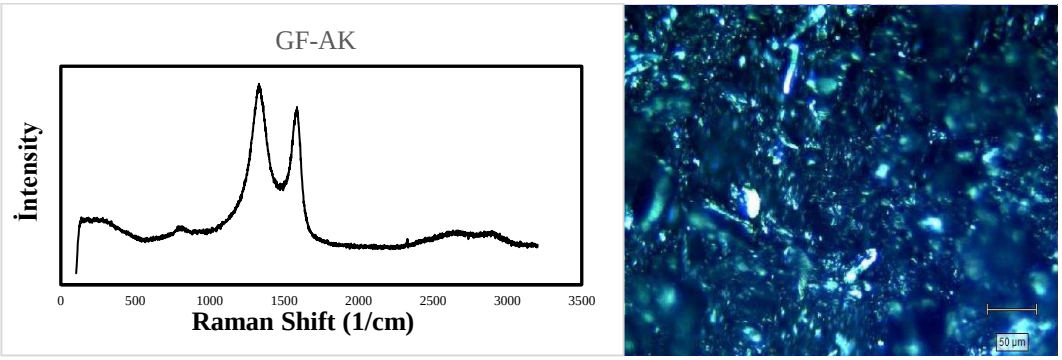
4.2 Raman Spektroskopisi Analiz Sonuçları

Grafen film için Raman spektrumunda üç temel bant bulunmaktadır. Bu bantlar: G, D ve 2D olarak isimlendirilir ve sırasıyla; yaklaşık 1560, 1360 ve 2700 cm^{-1} dalga sayısına karşılık gelmektedir. Bu bantların şiddeti ve oranı grafenin kalitesi ve tabaka sayısı hakkında bilgi verir. Tabaka sayısının artması ile birlikte G bandının şiddeti artar ve keskin bir hal alır. 2D bandının şiddeti azalır ve tersine daha da genişler. D bandının neredeyse kaybolması kusursuz tek tabaka grafen filmin varlığını göstermektedir [158]. Grafen köpük ve grafen tozu için raman analiz dalga boyları G, D ve 2D bantlarında grafen filmler ile benzerdir [121]. Çinko oksit nanotellere ait karakteristik raman spektrum değerleri 300 cm^{-1} ve 600 cm^{-1} dalga boylarında gözlemlenmektedir. Altıgen wurtz kristal yapısından kaynaklı verilen aralıklarda çoklu pik vermektedir [159]. Aktif karbona ait raman spektrumu karakteristik pikleri 1580 ve 1330 cm^{-1}dalga boyunda iki geniş tepe noktasının

sırasıyla G-bandına (grafit karbon) ve D-bandına (düzensiz karbon) karşılık geldiği kaymış bir "M" harfi görünümlü bandlardır [160].

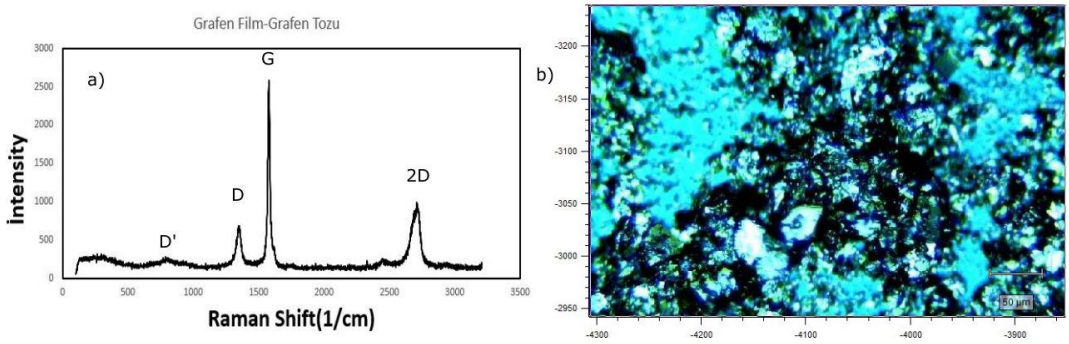
Raman spekturum analizleri 532 nm dalga boylu lazer ışık kaynağı ve 5x veya 20x optik lensler kullanılarak yapılmıştır.

Grafen film üzerine aktif karbon ekilerek hazırlanan nanokompozitlere ait raman grafiği **Şekil 4.8** de verilmektedir. Her iki etkin madde içinde ortak olan 2D bandı için 2657 cm^{-1} ve G bandı için 1590 cm^{-1} dalga boyunda pik vermiştir. 2D bandındaki pik yayvan ve düşük şiddetlidir. Buda grafen yapısının çok katmanlı bir yapı gösterdiğini düşündürtmektedir. Ancak aktif karbona ait karakteristik dalga boyu değerleri grafenin G bandını gizlediği için yapının katman sayısı hakkında kesin bir yargı oluşturmak mümkün değildir. 896 cm^{-1}'de görülen pik; aktif karbonun, yapıda oluşturduğu C-C bağlarının sonucu oluşan baskı ile sapmaya uğrayan grafene ait D bandı pikidir. Bu sapma nanokompozit yapının varlığının bir kanıtıdır. **Şekil 4.8**'de bu yapının grafik değerlerini içeren noktanın 20x optik lens ile 50µm uzaklıktan alınmış fotoğrafını göstermektedir.



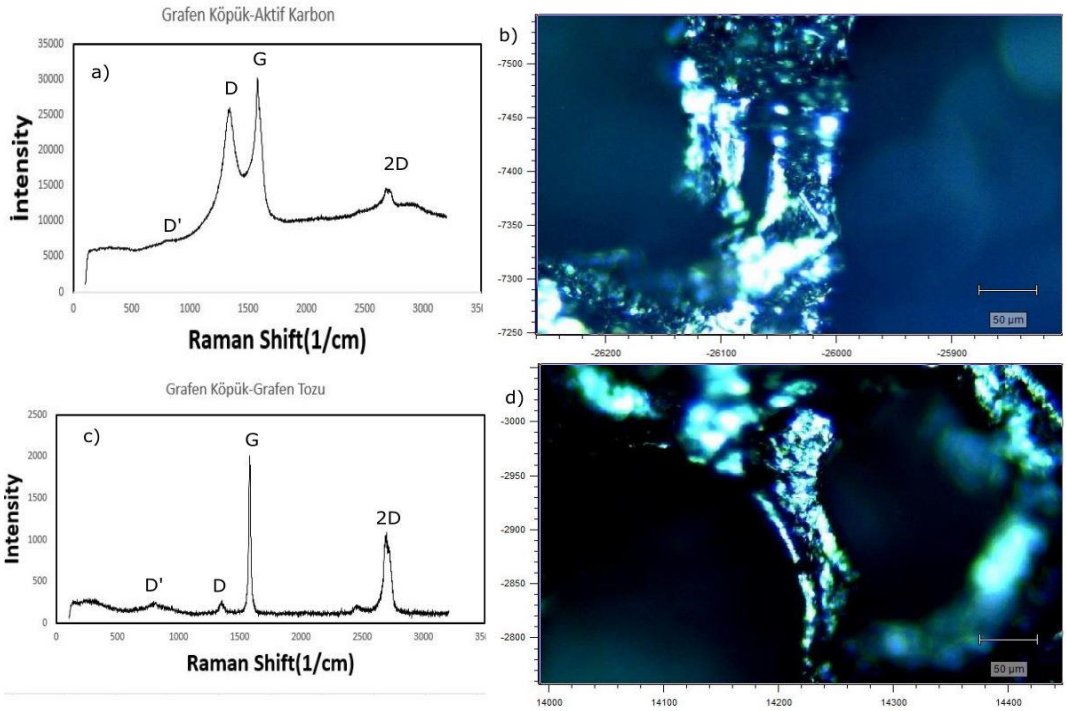
Şekil 4.8 GF-AK nanokompozite ait Raman Grafiği ve fotoğrafı.

Grafen tozu, grafen filmle paralel dalga boylarında karakteristik pikler içermektedir. **Şekil 4.9**-a'da kompozit yapıya ait G bandı keskin bir pik verirken, 2D bandı nispeten geniş bandlı bir pik vermektedir. Grafen toz etkisi ile oluşmuş grafen filme ait D' bandı 889 cm^{-1} 'de bir kayma piki vermiştir. Grafen tozu ile oluşturulan grafen film kompozitlere ait 20x optik lens ile 50µm uzaklıktan alınmış fotoğrafta (**Şekil 4.9**- b) aktif karbonun aksine metalik bir parlaklık gözlenmiştir.



Şekil 4.9 GF-GT nanokompozite ait Raman Grafiği ve fotoğrafı.

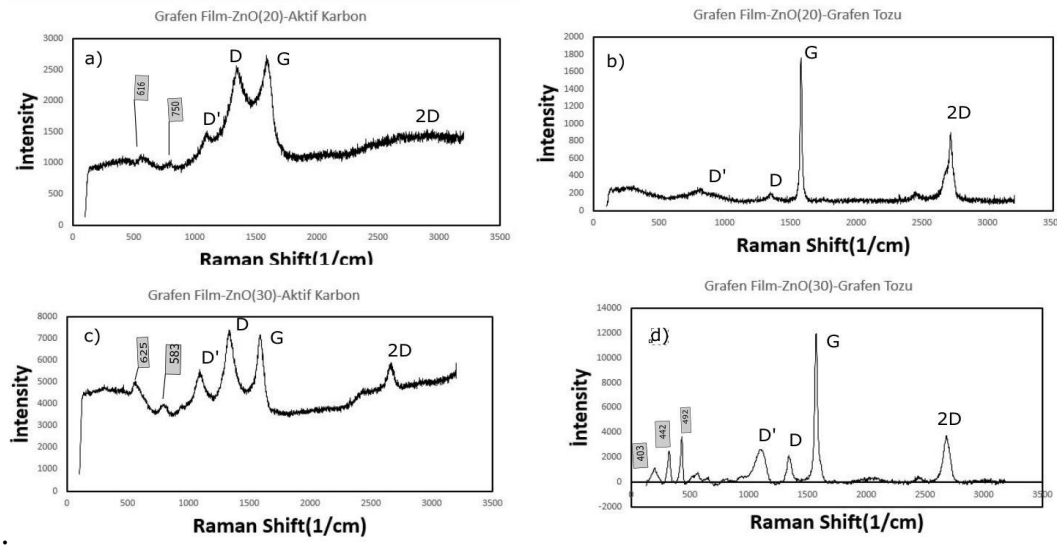
Şekil 4.10- c'de grafen tozda ki grafenin varlığı ; 2D bandındaki şiddeti arttırıp G bandında ki şiddeti azaltarak grafen köpük yapısının çok katmanlı gibi algılanmasını sağlamaktadır. Buda grafen toz ile oluşturulan nanokompozit yapıların sentezlendiğinin bir kanıtıdır. Aynı zamanda grafen tozun varlığında köpük formun üstünde oluşan baskı sonucu oluşan D' kayma piki de grafikte gözlenmektedir. Aktif karbon ekilerek tasarlanmış nanokompozite ait **Şekil 4.10**- a'da verilen grafikte nanokompozit oluşumunu gösteren D' bandı yaklaşık olarak 900cm^{-1} dalga boyunda bir pik vermiştir. Ancak grafen tozda açıkça gözlenen çok katmanlı yapının tespiti, aktif karbona ait karakteristik pik yapısı nedeniyle kesin olarak tespit edilememektedir. **Şekil 4.10**- b'de grafen köpük- aktif karbon nanokompozite ait 20x optik lens ile 50µm uzaklıktan alınmış fotoğrafı. Şekil **4.10**- d'de grafen köpük- grafen tozu nanokompozite ait 20x optik lens ile 50µm uzaklıktan alınmış fotoğrafı yer almaktadır.



Şekil 4.10 GK-AK/GK-GT nanokompozitlere ait Raman Grafiği ve fotoğrafları.

Şekil 4.11- a'da D ve G bandında aktif karbona ait karakteristik pikler sırasıyla 1390 cm-1 ve 1568cm -1'de gözlenmiştir. Grafen film D' kayma piki de yaklaşık olarak 1063 cm-1 dalga boyunda gözlenmiştir. Çinko oksit nanotellere ait pikler ise 616 cm-1 ve 750 cm-1'de bariz bir şekilde yapıda varlığı gözlenmiştir. Ancak çinko okside ait piklerde ki düşük şiddetli sınırlı tepki konsantrasyonun etkisinin bir kanıtıdır. 30mM çinko tuzu konsantrasyonlu çinko oksit büyütülmüş grafen film- çinko oksit- aktif karbon kompozite ait **Şekil 4.11**-c'de **Şekil 4.11**- a'da yorumlanan grafik ile hemen hemen aynı formdadır. Daha konsantre sentezlenmiş bu yapıda çinko oksit nanoteller ait pikler karakteristik pik değerlerine ve şiddetlerine daha yakın değerler vermiştir. 2D bandının şiddetinde ihmal edilemeyecek bir yükselmede gözlenmiştir. **Şekil 4.11** a ve c şıklarında verilen bu grafiklerde çalışmada sentezi hedeflenen nihai kompozit yapılarda bulunan bütün unsurların pik değerleri tespit edilmiştir. **Şekil 4.11** b ve d'de verilen grafiklerde D, G ve 2D bandları hemen hemen benzer değerlerdedir. Nanokompozitlerde ki grafen tozu grafen yapısı içeriğinden dolayı grafikler çok katmanlı grafen gibi pik- şiddet değerleri göstermektedir. Buda nanokompozit yapıların sentezinin varlığına bir kanıt teşkil etmektedir. **Şekil 4.11**- b'de 20 mM çinko tuzu konsantrasyonlu çinko

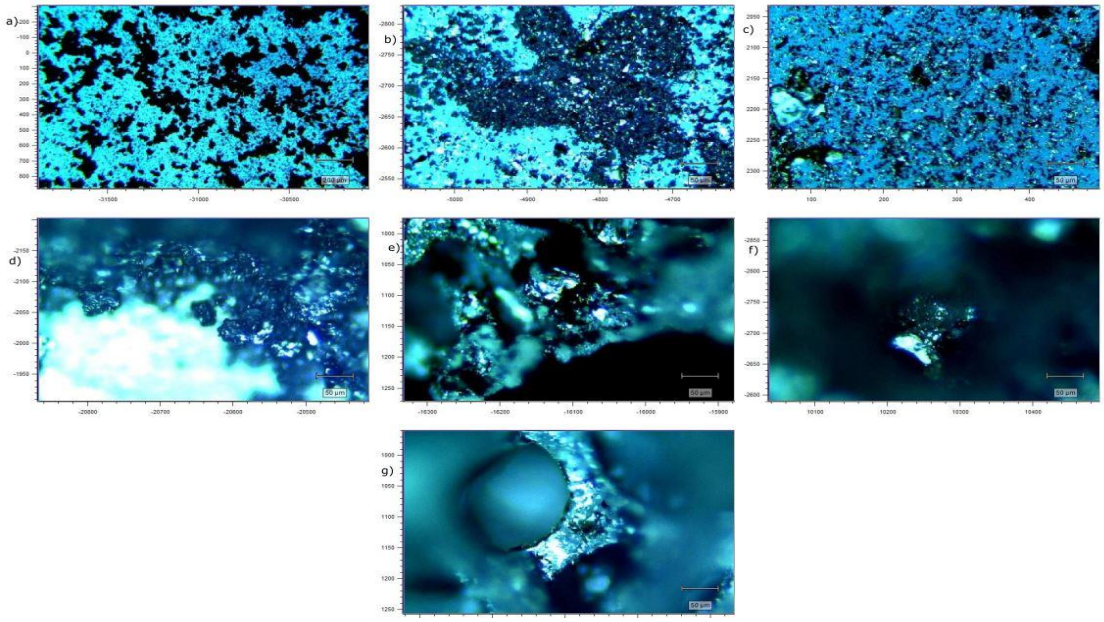
oksit nanotel büyütülmüş grafen tozu ile sentezlenmiş grafen nanokompozit yapının raman grafiğinde çinko oksit nanoyapılara ait pik değerleri çok küçük şiddet değerleri verdiği için yapı grafiğinde gözlenememiştir. Buda; düşük konsantrasyonlarda biriktirilen nanotellerin sentez verimi nanokompozit yapı bütünlüğünü sağlamada yeterli olmadığını göstermektedir. **Şekil 4.11**- d'de 403cm-1, 442 cm-1 ve 492 cm-1'de gözlenen pikler, literatürde çinko oksit nanoteller için bildirilen 300 cm-1 ile 600 cm-1 dalga boylu çoklu pik yapılarına oldukça benzerdir. Buda Çinko oksit nanotellerin kompozit yapıda var olduğunu göstermektedir. D' kayma piki incelenen yapılar içinde en büyük dalga boyuna ve şiddete sahip piktir.



Şekil 4.11 a) GF-ZnO(20)-AK b) GF-ZnO(20)-GTc) GF-ZnO(30)-AK d) GF-ZnO(30)-GT Raman Grafikleri.

Şekil 4.12'de sentezlenmesi hedeflenen aktif karbon veya grafen toz ile türevlendirilmiş grafen film- çinko oksit ve grafen köpük- çinko oksit nihai yapıda ki nanokompozitlerin Raman ile alınan fotoğrafları verilmiştir. Fotoğraflar 5x ve 20x optik lens ile 50 µm veya 200 µm aralıklarında yüzeyden çekilmiştir. **Şekil 4.12**-a' da 30mM çinko tuzu konsantrasyonla çinko oksit büyütülmüş grafen film-çinko oksit- aktif karbon nanokompozite ait 5x optik lens ile 200µm uzaklıktan alınmış fotoğraf. **Şekil 4.12**-b' de 20mM çinko tuzu konsantrasyonla çinko oksit büyütülmüş grafen film-çinko oksit- grafen tozu nanokompozite ait 20x optik lens ile 50µm uzaklıktan alınmış fotoğraf. **Şekil 4.12**-c'de 30mM çinko tuzu

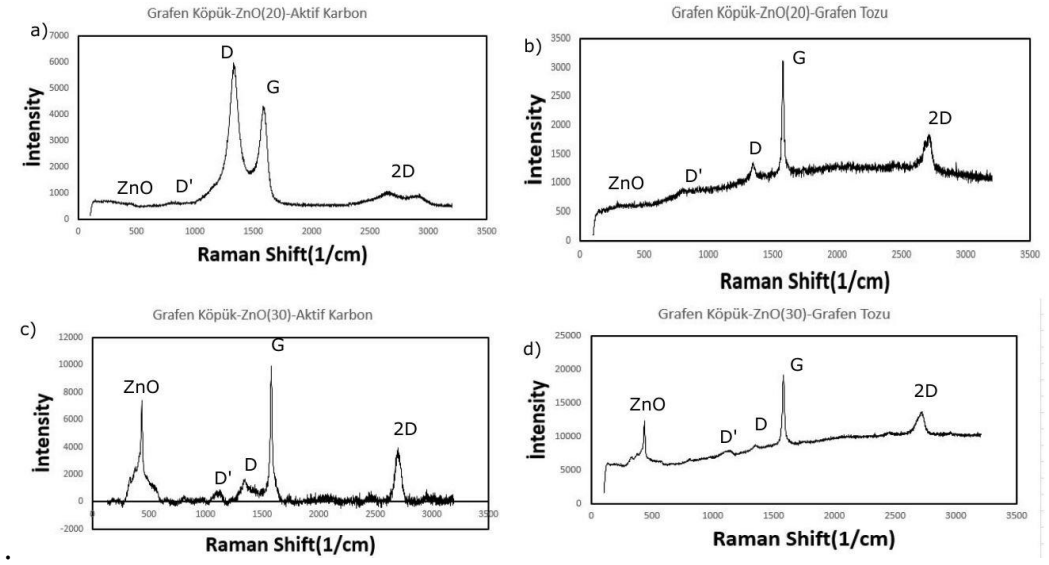
konsantrasyonla çinko oksit büyütülmüş grafen film-çinko oksit- grafen tozu nanokompozite ait 20x optik lens ile 50µm uzaklıktan alınmış fotoğraf. **Şekil 4.12-**d' de 20mM çinko tuzu konsantrasyonla çinko oksit büyütülmüş grafen köpük-çinko oksit- aktif karbon nanokompozite ait 20x optik lens ile 50µm uzaklıktan alınmış fotoğraf. **Şekil 4.12-**e' de 30mM çinko tuzu konsantrasyonla çinko oksit büyütülmüş grafen köpük-çinko oksit- aktif karbon nanokompozite ait 20x optik lens ile 50µm uzaklıktan alınmış fotoğraf. **Şekil 4.12-**f' de 20mM çinko tuzu konsantrasyonla çinko oksit büyütülmüş grafen köpük-çinko oksit- grafen tozu nanokompozite ait 20x optik lens ile 50µm uzaklıktan alınmış fotoğraf. **Şekil 4.12-**g' de 30mM çinko tuzu konsantrasyonla çinko oksit büyütülmüş grafen köpük-çinko oksit- grafen tozu nanokompozite ait 20x optik lens ile 50µm uzaklıktan alınmış fotoğraf.



Şekil 4.12 Grafen Temelli Nano Kompozit Yapıların Raman Görselleri.

Grafen köpük üstüne hiyerarşik olarak dizilmiş aktif karbon veya grafen tozu ile dekore edilmiş nihai kompozitlere ait raman grafikleri **Şekil 4.13**' te a, b, c ve d şıklarında tek tek verilmiştir. 20 mM çinko tuzu kosantrasyonlu çinko oksit büyütülmüş grafiklerin verildiği **Şekil 4.13** a ve ve b şıklarında da görüldüğü üzere; çinko tuzu konsantrasyonu raman piklerinin verimine etki etmektedir. Raman analizlerinde 20mMkonsantrasyon ile büyütülen çinko oksit nanoteller ya hiç pik vermemiş ya da gözle görülemeyecek kadar düşük şiddetli pikler vermiştir. Her iki

yapı grafiğinde düşük şiddetlide olsa görünür bir dalga boyu piki veren D' bandı verimi düşük olsa da nanokompozit sentezinin gerçekleştiğini göstermektedir. **Şekil 4.13** a'da grafen tabakalarının çok katmanlı olduğuna vurgu yapan; D bandında yüksek G bandında düşük şiddetli ve 2D bandında ki düşük ve geniş aralıklı pikler daha önce tartışılan bu formda ki yapılar için beklenmedik bir durumdur. Aktif karbona ait bantlar formunu korurken yapının çok katmanlı olduğu algısı aktif karbon katkılarının bu kompozitde yapıya grafen tozunun kattığı etkiye benzer etkidiğini göstermektedir.



Şekil 4.13 a) GK-ZnO(20)-AK b) GK-ZnO(20)-GT c) GK-ZnO(30)-AK d) GK-ZnO(30)-GT Nanokompozit Yapıların Raman Grafikleri.

Şekil 4.13 c ve d şıklarında; çinko oksit nanotellere ait spesifik ve etkin pikler görülmektedir. D' kayma piki her iki yapı içinde belirgindir ve nanokompozite bir kanıtıdır. **Şekil 4.13** c'de ki grafikte aktif karbona ait belirgin bantlar formunu bozarak grafen tuzunun dalga boyu değerlerine kaysa da yapıda ki varlığı görülmektedir. **Şekil 4.13** d'de grafen katmanı etkisi gösteren grafen tozunun nanokompozitde ki varlığı kolayca tespit edilebilmektedir.

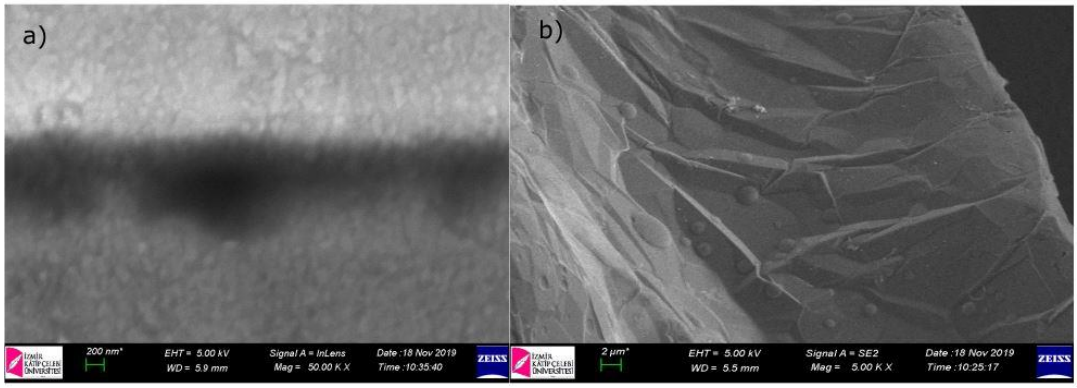
4.3 Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Analiz Sonuçları

Üst üste bindirilerek oluşturulan hiyerarşik dizilimli sandviç benzeri nanoyapıların yüzey karakterizasyonu ve homojenlik oranı SEM analizleri ile kontrol edildi. Yapıya özgünlük katan aktif karbon veya grafen tozu ekilen nihai yapılarda

nispeten elde edilmiş homojen sıralı dizilmiş nanokompozit yapıların oluştuğu yapılan SEM analizlerinde gözlemlendi.

Üç farklı sentez basamağı ve her basamakta ikili fonksiyon içeren çalışma sonucu; nicelikçe çoklu numune grupları sentez düzenine uygun gruplar halinde analiz edilmiştir. Sentezler 5kV enerji ile değişken büyütme oranlarında incelenmiştir.

200nm ve 50kx ölçümlerinde grafen filmler ve 2µm ve 5kx ölçümlerinde grafen köpük yapılara ait SEM görselleri **Şekil 4.14**'de sırasıyla a ve b şıklarında yer almaktadır.

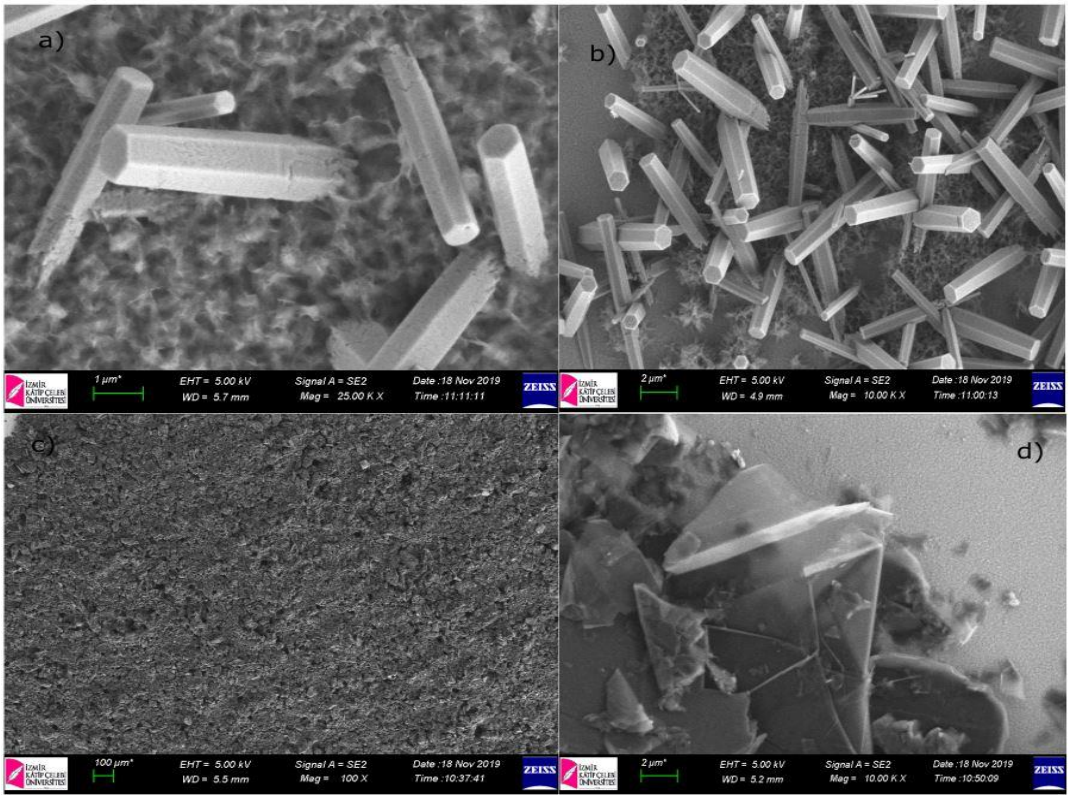


Şekil 4.14 a)GF ve b) GK SEM Görselleri.

Yapılar oluşturulurken her basamak sentezinin yüzey düzlemine olan etkilerini görebilmek amaçlı sadece grafen film- çinko oksit ve grafen köpük-çinko oksit yapılar ayrıca çinko oksit olmadan aktif karbon veya grafen tozu ile dekore edilmiş grafen film ve grafen köpük yapılarında SEM görüntüleri alınmıştır.

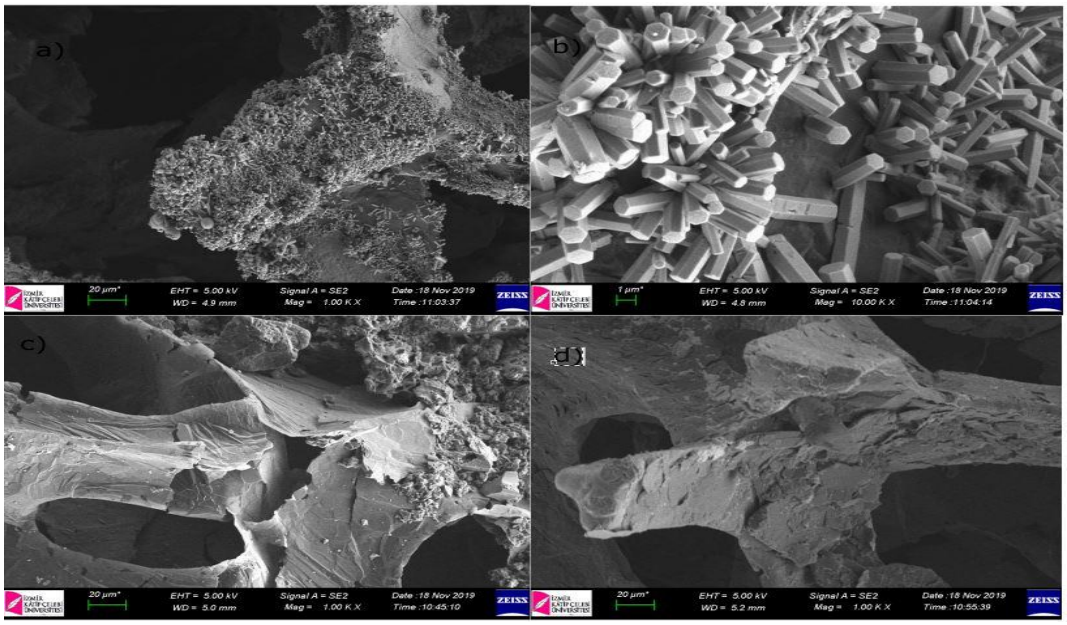
Sentez esnasında 20mM'lık çinko tuzu kullanılarak sentezlenen grafen film- çinko oksit kompozitlerde yüzey hojenliğinin ve yapı şekil kontrolünün tam olarak sağlanamadığı analizlerde görülmüştür. Planlanan kompozitler bu konsantrasyonlarda sentezlenebilmiş olsa da bu kompozitlerin yüzey dekorasyonunda istenilen düzeyde bir verim alınamamıştır. Sentez esnasında 30 mM'lık çinko tuzu kullanılarak oluşturulan kompozit yapılarda bu olumsuzluklar büyük oranda düşüş göstermiştir. Analizi yapılan bu kompozitlerin SEM görüntüleri **Şekil 4.15'**in a ve b şıklarında verilmiştir. **Şekil 4.15**-c'de yapı yüzeyini kusursuz kaplamış grafen film- aktif karbon yapısı ve numune yüzeyine homojen

dağılım sağlayarak yeni bir ince film yapısı gösteren grafen film- grafen toz nanokompozit SEM görüntüsü **Şekil 4.15** -d şıkkında verilmiştir.



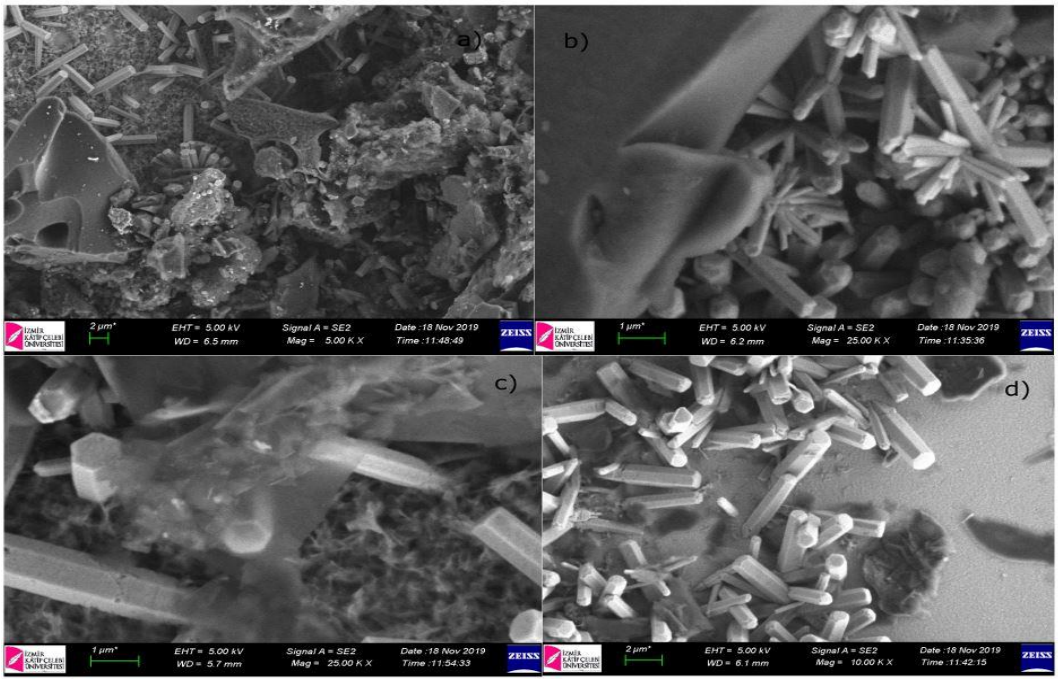
Şekil 4.15 a) GF-ZnO(20) b)GF-ZnO(30) c) GF-AK d) GF-GT Yapılara Ait SEM Görüntüleri

Şekil 4.16'da verilen SEM görüntüleri grafen köpük yapılara aittir. Bu yapıların yüzey düzlemleri incelendiğinde; çinko oksit nanotellerin, sık ve güzel altıgen formlu nispeten homojen dağılımları görülmektedir. **Şekil 4.16**'nin c ve d'de ki grafen köpük kompozitler, yüzeye yan odaklanarak gözlenmiş ve böylece üst üste katmanlar net bir şekilde görülmüştür.



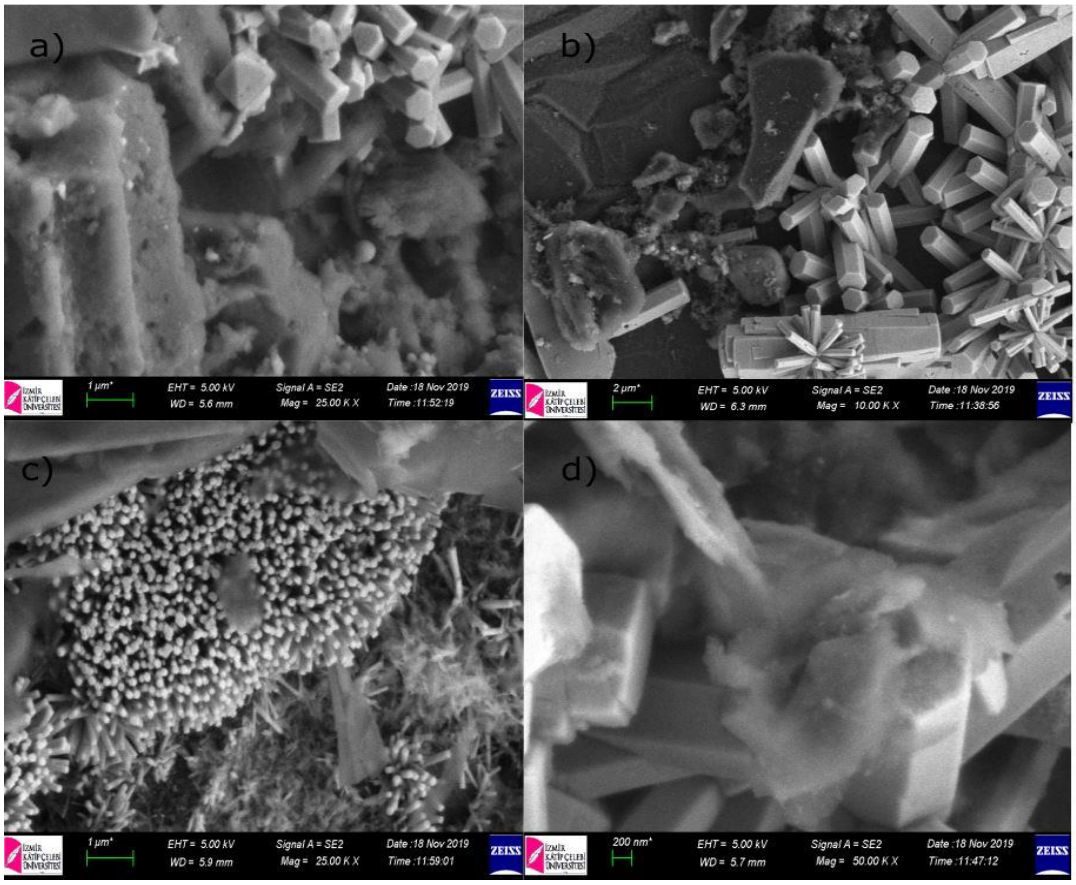
Şekil 4.16 a) GK-ZnO(20) b) GK-ZnO(30) c) GK-AK d) GK-GT Yapılara Ait SEM Görüntüleri.

Şekil 4.17 ve **Şekil 4.18**'de verilen SEM analiz görselleri çalışmanın sentez amacı güttüğü yapılara aittir. **Şekil 4.17** de görülen nanokompozit yapılar grafen filmler üzerinde dizilmektedir. **Şekil 4.17**' nin a ve b şıklarında ki üç katmanlı grafen film tabanlı naokompozitler de dekorasyon aktif kömürle yapılmıştır. Düşük konsantrasyon ile sentezlenen a'daki yapı da; çinko oksit nanotel dağılımı, istenilen homojenlik ve şekil formasyonunda olmasa da sandviç tipi dizilim görülmektedir. Grafen tozu ile dekore edilmiş c ve d şıkkında ki yapılarda benzer şekilde açıklanabilmektedir.



Şekil 4.17 a) GF-ZnO(20)-AK b) GF-ZnO(30)-AK c) GF-ZnO(20)-GT d) GF-ZnO(30)-GT Nanokompozit Yapılara Ait SEM Görüntüleri.

Grafen köpük yüzeylerde büyütülen çinko oksit nanotellerin genel anlamda bakıldığında, SEM görsellerinde daha homojen dağıldıkları gözlenmiştir. Yüzeyi dekore ederek çalışmanın temel ayırt edici özelliğini kazanmasını sağlayan aktif karbon ve grafen tozunun yüzey tutunumu ve dağılımı grafen köpük temelli nanokompozitlerde daha büyük verimlerle gerçekleşmiştir. **Şekil 4.18**'de grafen köpük tabanlı bu üç katmanlı yapıların SEM görselleri yer almaktadır. **Şekil 4.18** a ve b şıkkında grafen köpük- ve çinko oksit nanokompzitler üzerinde dağılan aktif karbonlar görülmektedir. Örneklem havuzumuzda aktif karbonun yüzeye en iyi dağılım gösterdiği SEM görüntüleri bu yapılarda gözlemlenmiştir. Grafen tozun jelimsi bir görüntü verdiği c ve d'de ki SEM görüntülerinde grafen tozu yüzeyde ikinci bir grafen film tabakası gibi şeffaf bir yayılım sergilemiştir.



Şekil 4.18 a) GK-ZnO(20)-AK b) GK-ZnO(30)-AK c) GK-ZnO(20)-GT d) GK-ZnO(30)-GT Nanokompozit Yapılara Ait SEM Görüntüleri.

5.SONUÇLAR

Analizleri sonlanan nanokompozit yapıların yüzey morfolojileri hakkında toplanan bilgiler yapıların karakteristiği hakkında yeterli kaynak sunmuştur. Karbonun birden fazla allotropunu içeren örneklem evreni yapı dizilimine eklenen bütün bileşenlerin karakteristik pik değerlerini göstermiştir. Grafen film, grafen köpük ve grafen tozu için karakteristik yüksek şiddetli 2Θ=26,8° piki analizi yapılan ve bu bileşenlerden en az birini içeren bütün yapılarda gözlenerek grafen türü yapıların nanokompozitde ki varlığını kanıtlamış oldu. Bu bileşenlerden ikisinin aynı anda kompozit yapıda bulunduğu durumlarda pik şiddetlerini arttıran bir örtüşme gözlemlendi. Bir istisna hariç XRD analizi alınan nanokompozitler göstermesi

gerekli bütün pikleri analiz grafiklerinde göstererek nanokompozit yapıların varlığını kanıtladı. Sentezi 20mM çinko tuzu konsantrasyonlu çinko oksit nanotellerin büyütüldüğü aktif karbonla türevlendirilmiş grafen film temelli nanokompozit yapılarda XRD sonuçlarına göre aktif karbona ait pikler sönümlenirken, grafen filmin belirleyici 26,8°' de ki piki çok düşük şiddetlerde varla yok arası bir pik verdi. Buna karşılık çinko oksit nanotellere ait pikler yapı grafiklerinde gözlendi.

Raman analizlerinde alınan sonuçlarda benzer özellikle hemen hemen bütün yapılarda bileşenlere ait pikleri ve birbirlerine olan pozitif yönlü etkileri sonucu zaman zaman özellik değerlerinin üstünde yüksek şiddetli dalga boyu pikleri verdi. Özellikle grafen köpük yapılara ekilen grafen tozu içeren nanokompozitlerin grafikleri G bandının şiddetini azaltırken 2D bandının şiddetini arttıran etkiler göstermiştir. Grafen yapıları için birden fazla katmanın varlığında böyle bir pik dağılımı gözlenir ve bu aslında istenmeyen bir durumdur. Ancak bireysel olarak analiz edildiklerinde mükemmele yönelik değerler veren Grafen köpük ve grafen toz örnekleri bir araya geldiklerinde tam tersi bir tepki ile yapıda çok katmanlı grafen yapıları varmış gibi davranarak nanokompozit yapıların mükemmel bir şekilde sentezlendiğini göstermiş oldu. Böylece üst üste binen sandviç yapının varlığı nanokompozit yapıların raman grafiklerinde verdikleri D' kayma bandının varlığı ile kanıtlanırken, grafen köpük ve grafen tozu içeren yapılarda çok katmanlı yapı karakteristiği gösteren raman yüzey analiz grafikleri ile iyice pekiştirilmiş oldu.

Raman grafikleri her bir yapı için karşılaştırmalı incelendiğinde; çinko tuzu konsantrasyonunun raman piklerinin verimine etki ettiği görülmektedir. Raman analizlerinde 20mM konsantrasyon ile büyütülen çinko oksit nanoteller ya hiç pik vermemiş yada gözle görülemeyecek kadar düşük şiddetli pikler vermiştir. XRD analizlerinde aldığımız sonuçlar doğrultusunda bu durum değerlendirildiğinde sadece 20mM konsantrasyon varlığında sentezlenmiş grafen film- çinko oksit- aktif karbon nanokompozit yapının vermesi gereken pik değerlerine sahip olmadığı görülmüştür. Yalnız XRD analizinde istenen pikleri görmediğimiz 20mM konsantrasyonda sentezlenen grafen film- çinko oksit- aktif karbon üç katmanlı nanokompozit yapılarda varlığı tespit edilen pikler çinko oksit nanotellere ait

karakteristikler iken raman grafiklerinde aynı parametrede ki örnek için gözlenemeyen değerler çinko okside ait piklerdi. Bu durum aslında her iki analiz içinde kompozitlerin aslında başarı ile sentezlendiğini göserir. Ancak yine de bu durumun bir açıklaması vardır. Düşük konsantrasyon hidrotermal yöntem ile sentezlenen çinko oksit nanotellerin yüzey yayılımlarını olumsuz yönde etkilemesi sonucu istenilen verimde yüzey homojenliğinin sağlanamamasından kaynaklanmaktadır. Yüzeyde bu nedenle oluşan boşluklu yapı kimi bölümlerde hiç çinko oksit barındırmazken bazı noktalarda üst üste binmiş öbeklenmeler ile hatta bu öbeklenmelerden dolayı nanotel şeklinde bozunmaların görünmesiyle sonuçlanmıştır. Bu durumun gözlendiği kompozitler için Raman analizi grafiklerinde lazer kaynaklı ışıma yapıda sadece çinko oksitin karakteristik dalga boyunda pik verirken X-ışınları çinko oksit yapılardan kırılım yapamadığı için yapıda çinko oksit nanotellerin varlığını tespit edememiştir.

Katmanlı numuneler de yukarıda verilen durum düşük konsantrasyon ile sentezlenen çinko oksit nanokompozitlerin görsellerinde de tespit edilmiştir. Böylesine istenmeyen bir durumun varlığında bile sıralı dizilimli kompozit yapıların sentezlerinin başarı ile gerçekleştiği bütün yapı formlarına ait SEM görsellerinde görülmektedir.

Bu sonuçlar doğrultusunda yapılan çalışmalar sonucu kimyasal buhar biriktirme yöntemi ile grafen film ve grafen köpükler başarı ile sentezlenerek ITO cam altlıklara transfer edilmiştir.

Düşük sıcaklıklarda gerçekleşen ve oldukça ucuz bir yöntem olan hidrotermal yöntem ile düzgün yapılı çinko oksit nanotellerin ITO cam altlık temelli grafen yapılar üstüne sentezi başarı ile gerçekleştirilmiştir.

Nanokompozit yapılara ayırt edici özellik katan grafen tozu ve aktif karbon dispersiyonlarının hazırlığı ve yapıya ekilmesi basit ve kolay bir yöntemle başarı ile gerçekleştirilmiştir.

Çalışmada sentezlenmesi hedeflenen ZnO metal oksitleri ile modifiye edilmiş karbon türevlerinden nanokompozit yapıların sentezi ve karakterizasyonu başarı ile gerçekleştirilmiştir.

KAYNAKLAR

1. Camargo PHC, Satyanarayana KG, Wypych F. Nanocomposites: synthesis, structure, properties and new application opportunities. Mater Res. 2009;12(1):1–39.
2. Kumar K-NP. Porous nanocomposites as catalyst supports:> Part I.'second phase stabilization', thermal stability and anatase-to-rutile transformation in titania-alumina nanocomposites. Appl Catal Gen. 1994;119(1):163–183.
3. Novoselov KS, Geim AK, Morozov SV, Jiang D, Zhang Y, Dubonos SV, et al. Electric field effect in atomically thin carbon films. science. 2004;306(5696):666–669.
4. Adán-Más A, Wei D. Photoelectrochemical properties of graphene and its derivatives. Nanomaterials. 2013;3(3):325–356.
5. Deng XQ, Zhang ZH, Tang GP, Fan ZQ, Yang CH. Spin filter effects in zigzag-edge graphene nanoribbons with symmetric and asymmetric edge hydrogenations. Carbon. 2014;66:646–653.
6. Ryu J, Kim Y, Won D, Kim N, Park JS, Lee E-K, et al. Fast synthesis of high-performance graphene films by hydrogen-free rapid thermal chemical vapor deposition. ACS Nano. 2014;8(1):950–956.
7. Hadi A, Karimi-Sabet J, Moosavian SMA, Ghorbanian S. Optimization of graphene production by exfoliation of graphite in supercritical ethanol: A response surface methodology approach. J Supercrit Fluids. 2016;107:92–105.
8. Rao C emsp14N emsp14R, Sood A emsp14K, Subrahmanyam K emsp14S, Govindaraj A. Graphene: the new two-dimensional nanomaterial. Angew Chem Int Ed. 2009;48(42):7752–7777.
9. Mattevi C, Kim H, Chhowalla M. A review of chemical vapour deposition of graphene on copper. J Mater Chem. 2011;21(10):3324–3334.
10. Zhu Y, Murali S, Cai W, Li X, Suk JW, Potts JR, et al. Graphene and graphene oxide: synthesis, properties, and applications. Adv Mater. 2010;22(35):3906–3924.
11. Chen Z, Ren W, Gao L, Liu B, Pei S, Cheng H-M. Three-dimensional flexible and conductive interconnected graphene networks grown by chemical vapour deposition. Nat Mater. 2011;10(6):424.
12. Yue HY, Huang S, Chang J, Heo C, Yao F, Adhikari S, et al. ZnO nanowire arrays on 3D hierachical graphene foam: biomarker detection of Parkinson's disease. ACS Nano. 2014;8(2):1639–1646.
13. Güneş F. A direct synthesis of Si-nanowires on 3D porous graphene as a high performance anode material for Li-ion batteries. RSC Adv. 2016;6(2):1678–1685.
14. Yang X, Lu C, Qin J, Zhang R, Tang H, Song H. A facile one-step hydrothermal method to produce graphene–MoO3 nanorod bundle composites. Mater Lett. 2011;65(15–16):2341–2344.
15. Wang G, Zhu L, Liu H, Li W. Zinc-graphite composite coating for anti-fouling application. Mater Lett. 2011;65(19–20):3095–3097.
16. Austin UT, Weber AZ, Mench MM, Meyers JP, Ross PN, Gostick JT, et al. Redox Flow Batteries, a Review. J Appl Electrochem. 2011;41(LBNL-5442E).

17. Protich Z, Wong P, Santhanam KSV. A new graphene composite with a high coulombic efficiency. J Power Sources. 2016;332:337–344.
18. Baukal Jr CE. Oxygen-enhanced combustion. CRC press; 2013.
19. Dillon Jr EC, Wilton JH, Barlow JC, Watson WA. Large surface area activated charcoal and the inhibition of aspirin absorption. Ann Emerg Med. 1989;18(5):547–552.
20. Wu Z-S, Ren W, Wang D-W, Li F, Liu B, Cheng H-M. High-energy MnO2 nanowire/graphene and graphene asymmetric electrochemical capacitors. ACS Nano. 2010;4(10):5835–5842.
21. Wei T-Y, Chen C-H, Chang K-H, Lu S-Y, Hu C-C. Cobalt oxide aerogels of ideal supercapacitive properties prepared with an epoxide synthetic route. Chem Mater. 2009;21(14):3228–3233.
22. Tseng L-H, Hsiao C-H, Nguyen DD, Hsieh P-Y, Lee C-Y, Tai N-H. Activated carbon sandwiched manganese dioxide/graphene ternary composites for supercapacitor electrodes. Electrochimica Acta. 2018;266:284–292.
23. Drexler KE. Nanosystems: molecular machinery, manufacturing, and computation. Wiley New York; 1992.
24. Shinn E, Hübler A, Lyon D, Perdekamp MG, Bezryadin A, Belkin A. Nuclear energy conversion with stacks of graphene nanocapacitors. Complexity. 2013;18(3):24–27.
25. Wolfram S. A new kind of science. Vol. 5. Wolfram media Champaign, IL; 2002.
26. Mody CC. How probe microscopists became nanotechnologists. In: Discovering the nanoscale. IOS Press; 2004. p. 119–133.
27. Kroto HW. Health, JR; O'Brien, SC; Curl, RF; Smalley, RE. Nature. 1985;318(6042):162.
28. Graham SJ, Iacopetta M. Nanotechnology and the emergence of a general purpose technology. Ann Econ Stat. 2009;115:116.
29. Allhoff F, Lin P, Moore D. What is nanotechnology and why does it matter?: from science to ethics. John Wiley & Sons; 2009.
30. Lubick N, Betts K. Silver socks have cloudy lining| Court bans widely used flame retardant. ACS Publications; 2008.
31. Rotello VM. Nanoparticles: building blocks for nanotechnology. Springer Science & Business Media; 2004.
32. Grubu NS. Nanobilim ve Nanoteknoloji Stratejileri. Vizyon; 2004.
33. Topmiller JL, Dunn KH. Current strategies for engineering controls in nanomaterial production and downstream handling processes. 2013;
34. Barceló D, Farré M. Analysis and risk of nanomaterials in environmental and food samples. Vol. 59. Newnes; 2012.
35. Hoover M, Myers D, Cash LJ, Guilmette R, Kreyling W, Oberdorster G, et al. Radiation Safety Aspects of Nanotechnology. Los Alamos National Lab.(LANL), Los Alamos, NM (United States); 2017.
36. Mondal J, Srivastava SK. Green Synthesis of Carbon Dot Weak Gel from Pear Juice: Optical Properties and Sensing Application. ChemistrySelect. 2018;3(29):8444–8457.

37. Pirela SV, Sotiriou GA, Bello D, Shafer M, Bunker KL, Castranova V, et al. Consumer exposures to laser printer-emitted engineered nanoparticles: a case study of life-cycle implications from nano-enabled products. Nanotoxicology. 2015;9(6):760–768.
38. Koruga D. Fullerene C60: history, physics, nanobiology, nanotechnology. Elsevier Science Ltd; 1993.
39. Iijima S. Helical microtubules of graphitic carbon. nature. 1991;354(6348):56.
40. Poole Jr CP, Owens FJ. Introduction to nanotechnology. John Wiley & Sons; 2003.
41. Iijima S, Ichihashi T. Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter. nature. 1993;363(6430):603.
42. Thiraphattaraphun L. Structure/Property Relationships in Polypropylene Nanocomposites [PhD Thesis]. The University of Manchester (United Kingdom); 2013.
43. Mani G, Fan Q, Ugbolue SC, Yang Y. Morphological studies of polypropylene–nanoclay composites. J Appl Polym Sci. 2005;97(1):218–226.
44. Karande VS. Polymer composites based on cellulosics nanomaterials. 2012;
45. Sangoi RN. Nanocomposites based on carbon nanotubes and poly (3-alkylthiophenes) for sensor and charge storage applications. 2003;
46. Guozhong C. Nanostructures and nanomaterials: synthesis, properties and applications. World scientific; 2004.
47. Greenwood NN, Earnshaw A. Chemie prvk\uu I, svazek I, Informatorium, Praha (1993). ISBN 80-85427-38-9;
48. Şinoforoğlu M, Dağcı K, Alanyalıoğlu M, Meral K. Electrochemical detection of nitrite on poly (pyronin Y)/graphene nanocomposites modified ITO substrate. Superlattices Microstruct. 2016;94:231–236.
49. Zhang Y, Tan Y-W, Stormer HL, Kim P. Experimental observation of the quantum Hall effect and Berry's phase in graphene. nature. 2005;438(7065):201.
50. Novoselov KS, Geim AK, Morozov Sv, Jiang D, Katsnelson MI, Grigorieva Iv, et al. Two-dimensional gas of massless Dirac fermions in graphene. nature. 2005;438(7065):197.
51. Young AF, Kim P. Quantum interference and Klein tunnelling in graphene heterojunctions. Nat Phys. 2009;5(3):222.
52. Cooper DR, D'Anjou B, Ghattamaneni N, Harack B, Hilke M, Horth A, et al. Experimental review of graphene. ISRN Condens Matter Phys. 2012;2012.
53. Denis PA, Iribarne F. Comparative study of defect reactivity in graphene. J Phys Chem C. 2013;117(37):19048–19055.
54. Eftekhari A, Jafarkhani P. Curly graphene with specious interlayers displaying superior capacity for hydrogen storage. J Phys Chem C. 2013;117(48):25845–25851.
55. Geim AK. Graphene: status and prospects. science. 2009;324(5934):1530–1534.
56. Hummers Jr WS, Offeman RE. Preparation of graphitic oxide. J Am Chem Soc. 1958;80(6):1339–1339.
57. Liu N, Luo F, Wu H, Liu Y, Zhang C, Chen J. One-step ionic-liquid-assisted electrochemical synthesis of ionic-liquid-functionalized graphene sheets directly from graphite. Adv Funct Mater. 2008;18(10):1518–1525.

58. Li X, Cai W, An J, Kim S, Nah J, Yang D, et al. Large-area synthesis of high-quality and uniform graphene films on copper foils. science. 2009;324(5932):1312–1314.
59. Li N, Chen Z, Ren W, Li F, Cheng H-M. Flexible graphene-based lithium ion batteries with ultrafast charge and discharge rates. Proc Natl Acad Sci. 2012;109(43):17360–17365.
60. Liu JQ, ZHANG L, YANG H, DING X, CHEN Q, LU Y. Numerical investigation of the thermal property of particle filled polymer matrix composite. Acta Mater Compos Sin. 2009;26(1):36–42.
61. Royal S. Nanoscience and nanotechnologies. R Soc Lond. 2004;
62. Murai K, Watanabe Y, Saito Y, Nakayama T, Suematsu H, Jiang W, et al. Preparation of copper nanoparticles with an organic coating by a pulsed wire discharge method. J Ceram Process Res. 2007;8(2):114.
63. Lyons JL, Janotti A, Van de Walle CG. Theory and modeling of oxide semiconductors. In: Semiconductors and Semimetals. Elsevier; 2013. p. 1–37.
64. De Liedekerke M. 2.3. Zinc Oxide (Zinc White): Pigments, Inorganic, 1. Ullmanns Encycl Ind Chem. 2006;
65. Nithya N, Radhakrishnan SR. Effect of thickness on the properties ZnO thin films. Adv Appl Sci Res. 2012;3(6):4041–4047.
66. Lee J, Choi W, Kim C, Hong JP, Nahm T-U, Cheong H. Electrical and optical properties of a n-type ZnO thin film deposited on a Si substrate by using a double RF co-sputtering method. J Korean Phys Soc. 2006;49(3):1126–1129.
67. Özgür Ü, Alivov YI, Liu C, Teke A, Reshchikov Ma, Doğan S, et al. A comprehensive review of ZnO materials and devices. J Appl Phys. 2005;98(4):11.
68. Aktürk C. Zno Nano Sistemlerinin Sentezlenmesi ve Manyetik Özelliklerinin Elektron Paramanyetik Rezonans (Epr) Spektroskopisi ile Incelenmesi. 2013;
69. Padmavathy N, Vijayaraghavan R. Enhanced bioactivity of ZnO nanoparticles—an antimicrobial study. Sci Technol Adv Mater. 2008;9(3):035004.
70. Gürmen S, Ebin B. Nanopartiküller ve üretim yöntemleri-1. Met Derg. 2008;150:31–38.
71. Jian JK, Wang C, Zhang ZH, Chen XL, Xu LH, Wang TM. Necktie-like ZnO nanobelts grown by a self-catalytic VLS process. Mater Lett. 2006;60(29–30):3809–3812.
72. Schmidt-Mende L, MacManus-Driscoll JL. ZnO–nanostructures, defects, and devices. Mater Today. 2007;10(5):40–48.
73. Gençer Ö. Bakır Ve Bakır Oksit Nanopartiküllerinin Ultrasonik Sprey Piroliz (usp) Yöntemi İle Üretimi [PhD Thesis]. Fen Bilimleri Enstitüsü; 2009.
74. Köroğlu M. Ultrasonik Sprey Piroliz Ve Hidrojen Redüksiyonu Yöntemi İle (usp-hr) Nano Yapılı Gümüş–Bakır Alaşım Partiküllerinin Üretimi [PhD Thesis]. Fen Bilimleri Enstitüsü; 2013.
75. Sōmiya S, Roy R. Hydrothermal synthesis of fine oxide powders. Bull Mater Sci. 2000;23(6):453–460.
76. Fazeli M, Keley M, Biazar E. Preparation and characterization of starch-based composite films reinforced by cellulose nanofibers. Int J Biol Macromol. 2018;116:272–280.

77. Günay AB. Seramik kaplama katmanlı kompozitlerin balistik dayanımının incelenmesi [Master's Thesis]. Bartın Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü; 2018.
78. Tsai SW, Hahn HT. Introduction to composite materials, Technomic Publ. Co Westport. 1980;
79. Qu J. The effect of slightly weakened interfaces on the overall elastic properties of composite materials. Mech Mater. 1993;14(4):269–281.
80. Campbell FC. Structural composite materials. ASM international; 2010.
81. Vasiliev VV, Morozov EV. Mechanics and analysis of composite materials. Elsevier; 2001.
82. Mezzenga R, Ruokolainen J. Nanocomposites: Nanoparticles in the right place. Nat Mater. 2009;8(12):926.
83. GÜLTEKİN D, KAYIŞ F, AKBULUT H. Hidrotermal Yöntem ile ZnO Nanoçubuk Üretimi. Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi Fen Bilim Derg. 2016;3(1):20–24.
84. Du G, Wang X, Zhang L, Feng Y, Liu Y. One-step green synthesis of graphene–ZnO nanocomposites. Mater Lett. 2013 May 1;98:168–70.
85. Low SS, Tan MTT, Loh H-S, Khiew PS, Chiu WS. Facile hydrothermal growth graphene/ZnO nanocomposite for development of enhanced biosensor. Anal Chim Acta. 2016 Jan 15;903:131–41.
86. Beura R, Thangadurai P. Structural, optical and photocatalytic properties of graphene-ZnO nanocomposites for varied compositions. J Phys Chem Solids. 2017 Mar 1;102:168–77.
87. Lonkar SP, Pillai V, Abdala A. Solvent-free synthesis of ZnO-graphene nanocomposite with superior photocatalytic activity. Appl Surf Sci. 2019 Jan 28;465:1107–13.
88. Nguyen VQ, Baynosa ML, Nguyen VH, Tuma D, Lee YR, Shim J-J. Solvent-driven morphology-controlled synthesis of highly efficient long-life ZnO/graphene nanocomposite photocatalysts for the practical degradation of organic wastewater under solar light. Appl Surf Sci. 2019 Aug 30;486:37–51.
89. Kim HW, Kwon YJ, Mirzaei A, Kang SY, Choi MS, Bang JH, et al. Synthesis of zinc oxide semiconductors-graphene nanocomposites by microwave irradiation for application to gas sensors. Sens Actuators B Chem. 2017 Oct 1;249:590–601.
90. Yang S, Guo X, Chen P, Xu D, Qiu H, Zhu X. Two-step synthesis of self-assembled 3D graphene/shuttle-shaped zinc oxide (ZnO) nanocomposites for high-performance microwave absorption. J Alloys Compd. 2019 Aug 15;797:1310–9.
91. Beura R, Rajendran S, Gracia Pinilla MA, Thangadurai P. Enhanced photo-induced catalytic activity of Cu ion doped ZnO - Graphene ternary nanocomposite for degrading organic dyes. J Water Process Eng. 2019 Dec 1;32:100966.
92. Liu L, Dong C, Wu K-L, Ye Y, Wei X-W. Synthesis of nitrogen-doped graphene–ZnO nanocomposites with improved photocatalytic activity. Mater Lett. 2014 Aug 15;129:170–3.
93. Wu J, Shen X, Jiang L, Wang K, Chen K. Solvothermal synthesis and characterization of sandwich-like graphene/ZnO nanocomposites. Appl Surf Sci. 2010 Feb 15;256(9):2826–30.

94. Anand K, Singh O, Singh MP, Kaur J, Singh RC. Hydrogen sensor based on graphene/ZnO nanocomposite. Sens Actuators B Chem. 2014 May 1;195:409–15.
95. Lu T, Pan L, Li H, Zhu G, Lv T, Liu X, et al. Microwave-assisted synthesis of graphene–ZnO nanocomposite for electrochemical supercapacitors. J Alloys Compd. 2011 May 5;509(18):5488–92.
96. Ramadoss A, Kim SJ. Facile preparation and electrochemical characterization of graphene/ZnO nanocomposite for supercapacitor applications. Mater Chem Phys. 2013 Jun 15;140(1):405–11.
97. Saranya M, Ramachandran R, Wang F. Graphene-zinc oxide (G-ZnO) nanocomposite for electrochemical supercapacitor applications. J Sci Adv Mater Devices. 2016 Dec 1;1(4):454–60.
98. Sandviç benzeri grafen / ZnO nanokompozitlerinin solvotermal sentezi ve karakterizasyonu - ScienceDirect [Internet]. [cited 2019 Dec 4]. Available from: https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0169433209016237
99. Kavitha T, Gopalan AI, Lee K-P, Park S-Y. Glucose sensing, photocatalytic and antibacterial properties of graphene–ZnO nanoparticle hybrids. Carbon. 2012 Jul 1;50(8):2994–3000.
100. Sezer N, Ali A, Atieh MA, Koc M. Synthesis and Characterization of Graphene/Zinc Oxide Nanocomposites. In American Society of Mechanical Engineers Digital Collection; 2018 [cited 2019 Dec 4]. Available from: https://asmedigitalcollection.asme.org/IMECE/proceedings/IMECE2017/58431/V008T10A019/365593
101. Valentini L, Bittolo Bon S, Lopez-Manchado MA, Verdejo R, Pappalardo L, Bolognini A, et al. Synergistic effect of graphene nanoplatelets and carbon black in multifunctional EPDM nanocomposites. Compos Sci Technol. 2016 May 18;128:123–30.
102. Chen Z, Xu C, Ma C, Ren W, Cheng H-M. Lightweight and Flexible Graphene Foam Composites for High-Performance Electromagnetic Interference Shielding. Adv Mater. 2013;25(9):1296–300.
103. Song W-L, Cao M-S, Lu M-M, Bi S, Wang C-Y, Liu J, et al. Flexible graphene/polymer composite films in sandwich structures for effective electromagnetic interference shielding. Carbon. 2014 Jan 1;66:67–76.
104. Boukhoubza I, Khenfouch M, Achehboune M, Mothudi BM, Zorkani I, Jorio A. Graphene oxide/ZnO nanorods/graphene oxide sandwich structure: The origins and mechanisms of photoluminescence. J Alloys Compd. 2019 Aug 15;797:1320–6.
105. Chen Z, Liu Y, Zhang W, Guo X, Yin L, Wang Y, et al. Growth of graphene/Ag nanowire/graphene sandwich films for transparent touch-sensitive electrodes. Mater Chem Phys. 2019 Jan 1;221:78–88.
106. Mousavi SS, Kazempour A, Efafi B, Ara MHM, Sajad B. Effects of graphene quantum dots interlayer on performance of ZnO-based photodetectors. Appl Surf Sci. 2019 Nov 1;493:1187–94.
107. Ozturk Z, Baykasoglu C, Kirca M. Sandwiched graphene-fullerene composite: A novel 3-D nanostructured material for hydrogen storage. Int J Hydrog Energy. 2016 Apr 27;41(15):6403–11.

108. Wen J, Li Y, Yang W. Facile fabrication of three-dimensional graphene/carbon nanotube sandwich structures. Vacuum. 2014 Mar 1;101:271–4.
109. Li Z, Liu P, Yun G, Shi K, Lv X, Li K, et al. 3D (Three-dimensional) sandwich-structured of ZnO (zinc oxide)/rGO (reduced graphene oxide)/ZnO for high performance supercapacitors. Energy. 2014 May 1;69:266–71.
110. Lee D, Lee H, Ahn Y, Lee Y. High-performance flexible transparent conductive film based on graphene/AgNW/graphene sandwich structure. Carbon. 2015 Jan 1;81:439–46.
111. Li Y, Li Z, Lei L, Lan T, Li Y, Li P, et al. Chemical vapor deposition-grown carbon nanotubes/graphene hybrids for electrochemical energy storage and conversion. FlatChem. 2019 May 1;15:100091.
112. Ghorbani M, Golobostanfard MR, Abdizadeh H. Flexible freestanding sandwich type ZnO/rGO/ZnO electrode for wearable supercapacitor. Appl Surf Sci. 2017 Oct 15;419:277–85.
113. Fang L, Zhang B, Li W, Zhang J, Huang K, Zhang Q. Fabrication of highly dispersed ZnO nanoparticles embedded in graphene nanosheets for high performance supercapacitors. Electrochimica Acta. 2014 Dec 1;148:164–9.
114. Li X, Wang Z, Qiu Y, Pan Q, Hu P. 3D graphene/ZnO nanorods composite networks as supercapacitor electrodes. J Alloys Compd. 2015 Jan 25;620:31–7.
115. Lee KS, Park CW, Lee SJ, Kim J-D. Hierarchical zinc oxide/graphene oxide composites for energy storage devices. J Alloys Compd. 2018 Mar 30;739:522–8.
116. Chow L, Zhou D, Hussain A, Kleckley S, Zollinger K, Schulte A, et al. Chemical vapor deposition of novel carbon materials. Thin Solid Films. 2000;368(2):193–197.
117. Savale PA. Comparative Study of Various Chemical Deposition Methods for Synthesis of Thin Films: A Review. Asian J Res Chem. 2018;11(1):195–205.
118. Park JH, Sudarshan TS. Chemical vapor deposition: ASM International. Met Park OH. 2001;
119. Wei D, Lu Y, Han C, Niu T, Chen W, Wee ATS. Critical crystal growth of graphene on dielectric substrates at low temperature for electronic devices. Angew Chem Int Ed. 2013;52(52):14121–14126.
120. Park HJ, Meyer J, Roth S, Skákalová V. Growth and properties of few-layer graphene prepared by chemical vapor deposition. Carbon. 2010;48(4):1088–1094.
121. Liu Z, Tu Z, Li Y, Yang F, Han S, Yang W, et al. Synthesis of three-dimensional graphene from petroleum asphalt by chemical vapor deposition. Mater Lett. 2014;122:285–288.
122. Kim S-M, Kim J-H, Kim K-S, Hwangbo Y, Yoon J-H, Lee E-K, et al. Synthesis of CVD-graphene on rapidly heated copper foils. Nanoscale. 2014;6(9):4728–4734.
123. Yoshimura M, Byrappa K. Hydrothermal processing of materials: past, present and future. J Mater Sci. 2008;43(7):2085–2103.
124. Hamann SD. Properties of electrolyte solutions at high pressures and temperatures. Phys Chem Earth. 1981;13:89–111.

125.Cho W-S, Yashima M, Kakihana M, Kudo A, Sakata T, Yoshimura M. Room-temperature preparation of the highly crystallized luminescent CaWO4 film by an electrochemical method. Appl Phys Lett. 1995;66(9):1027–1029.
126.Zhang Y, Ram MK, Stefanakos EK, Goswami DY. Synthesis, characterization, and applications of ZnO nanowires. J Nanomater. 2012;2012:20.
127. Xu S, Wang ZL. One-dimensional ZnO nanostructures: solution growth and functional properties. Nano Res. 2011;
128. Fujihara S, Sasaki C, Kimura T. Crystallization behavior and origin of c-axis orientation in sol–gel-derived ZnO: Li thin films on glass substrates. Appl Surf Sci. 2001;180(3–4):341–350.
129.Kuncser V, Miu L. Size effects in nanostructures: basics and applications. Vol. 205. Springer; 2014.
130.Wang S-F, Tseng T-Y, Wang Y-R, Wang C-Y, Lu H-C. Effect of ZnO seed layers on the solution chemical growth of ZnO nanorod arrays. Ceram Int. 2009;35(3):1255–1260.
131.Novoselov KS, Fal VI, Colombo L, Gellert PR, Schwab MG, Kim K. A roadmap for graphene. nature. 2012;490(7419):192–200.
132.Ersü G, Güneş F, Aykaç A, Can M. IMPROVING THE SHEET RESISTANCE OF CVD-GRAPHENE FILMS VIA DOPING. Anadolu Üniversitesi Bilim Ve Teknol Derg-B Teor Bilim. 2018;243–249.
133.Ersu G. Enhancement of the electrical properties of graphene for electronic devices [Master’s Thesis]. İzmir Katip Çelebi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü; 2018.
134.Min S, Zhao C, Chen G, Qian X. One-pot hydrothermal synthesis of reduced graphene oxide/Ni (OH) 2 films on nickel foam for high performance supercapacitors. Electrochimica Acta. 2014;115:155–164.
135.Trinsoutrot P, Rabot C, Vergnes H, Delamoreanu A, Zenasni A, Caussat B. The role of the gas phase in graphene formation by CVD on copper. Chem Vap Depos. 2014;20(1-2–3):51–58.
136.Chae SJ, Güneş F, Kim KK, Kim ES, Han GH, Kim SM, et al. Synthesis of large-area graphene layers on poly-nickel substrate by chemical vapor deposition: wrinkle formation. Adv Mater. 2009;21(22):2328–2333.
137. Gunes F, Shin H-J, Biswas C, Han GH, Kim ES, Chae SJ, et al. Layer-by-layer doping of few-layer graphene film. ACS Nano. 2010;4(8):4595–4600.
138.Duong DL, Han GH, Lee SM, Gunes F, Kim ES, Kim ST, et al. Probing graphene grain boundaries with optical microscopy. Nature. 2012;490(7419):235.
139.Fang M, Han N, Wang F, Yang Z, Yip S, Dong G, et al. III–V nanowires: synthesis, property manipulations, and device applications. J Nanomater. 2014;2014:4.
140.Kim YK, Seo H-J, Kim S, Hwang S-H, Park H, Lim SK. Effect of ZnO electrodeposited on carbon film and decorated with metal nanoparticles for solar hydrogen production. J Mater Sci Technol. 2016;32(10):1059–1065.
141.Burke-Govey CP, Plank NO. Review of hydrothermal ZnO nanowires: Toward FET applications. J Vac Sci Technol B Nanotechnol Microelectron Mater Process Meas Phenom. 2013;31(6):06F101.

142.Chen H, Zhu L, Liu H, Li W. Growth of ZnO nanowires on fibers for one-dimensional flexible quantum dot-sensitized solar cells. Nanotechnology. 2012;23(7):075402.
143.Zhang B, Chen T. Study of Ultrasonic Dispersion of Graphene Nanoplatelets. Materials [Internet]. 2019 May 30 [cited 2019 Dec 1];12(11). Available from: https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC6600743/
144.Souri H, Bhattacharyya D. Electrical conductivity of the graphene nanoplatelets coated natural and synthetic fibres using electrophoretic deposition technique. Int J Smart Nano Mater. 2018;9(3):167–183.
145.Khan MS, Shakoor A, Khan GT, Sultana S, Zia A. A Study of Stable Graphene Oxide Dispersions in Various Solvents. J Chem Soc Pak. 2015;37(1).
146.McMullan D. Scanning electron microscopy 1928–1965. Scanning. 1995;17(3):175–185.
147. Long DA, Long DA. Raman spectroscopy. Vol. 276. McGraw-Hill New York; 1977.
148.Eckbreth AC. Laser diagnostics for combustion temperature and species. Vol. 3. CRC Press; 1996.
149.Azároff LV, Kaplow R, Kato N, Weiss RJ, Wilson AJC, Young RA. X-ray Diffraction. Vol. 3. McGraw-Hill New York; 1974.
150.Toh SY, Loh KS, Kamarudin SK, Daud WRW. Graphene production via electrochemical reduction of graphene oxide: synthesis and characterisation. Chem Eng J. 2014;251:422–434.
151.Du L-X, Jiao Y, Niu S-Y, Miao H, Yao H-B, Wang K-G, et al. Control of morphologies and properties of zinc oxide nanorod arrays by slightly adjusting their seed layers. Nanomater Nanotechnol. 2016 Oct 10;6.
152.Thirumal V, Pandurangan A, Jayavel R, Ilangovan R. Synthesis and characterization of boron doped graphene nanosheets for supercapacitor applications. Synth Met. 2016;220:524–532.
153.Wang W, Li G, Wang Q, Li G, Ye S, Gao X. Sulfur-polypyrrole/graphene multi-composites as cathode for lithium-sulfur battery. J Electrochem Soc. 2013;160(6):A805–A810.
154.Bello A, Fashedemi O, Lekitima J, Fabiane M, Dodoo Arhin D, Ozoemena K, et al. High-performance symmetric electrochemical capacitor based on graphene foam and nanostructured manganese oxide. AIP Adv. 2013 Aug 21;3.
155. Omri A, Benzina M. Characterization of activated carbon prepared from a new raw lignocellulosic material: Ziziphus spina-christi seeds. J Soc Chim Tunis. 2012;14:175–183.
156.Rashad M, Pan F, Tang A, Lu Y, Asif M, Hussain S, et al. Effect of graphene nanoplatelets (GNPs) addition on strength and ductility of magnesium-titanium alloys. J Magnes Alloys. 2013 Sep 1;1(3):242–8.
157.Talam S, Karumuri SR, Gunnam N. Synthesis, Characterization, and Spectroscopic Properties of ZnO Nanoparticles [Internet]. International Scholarly Research Notices. 2012 [cited 2019 Dec 4]. Available from: https://www.hindawi.com/journals/isrn/2012/372505/
158.Costa SD, Righi A, Fantini C, Hao Y, Magnuson C, Colombo L, et al. Resonant Raman spectroscopy of graphene grown on copper substrates. Solid State Commun. 2012;152(15):1317–1320.

159. Jiang H, Liu S, Liang L, Lu W. Oxygen plasma assisted enhanced photoresponse of ZnO nanowires fabricated by catalyst-free chemical vapor deposition. RSC Adv. 2018;8(51):28928–28933.
160. Ramkumar B, Yuvaraj S, Surendran S, Pandi K, Ramasamy HV, Lee YS, et al. Synthesis and characterization of carbon coated LiCo1/3Ni1/3Mn1/3O2 and bio-mass derived graphene like porous carbon electrodes for aqueous Li-ion hybrid supercapacitor. J Phys Chem Solids. 2018;112:270–279.

ÖZGEÇMİŞ

Gökçen SALMAN AKDENİZ
İletişim Bilgileri;
E-Posta Adresi : salmangokcen@gmail.com
Cep Telefonu : (0544) 781 14 08
Adresi : Yalı Mahallesi 124. Sokak Deniz Sitesi No:19/2 Aliağa/İzmir

Öğrenim Bilgileri:

Yüksek Lisans (Tezli) : İzmir Katip Çelebi Üniversitesi/Fen Bilimleri Enstitüsü/ Nanobilim ve Nanoteknoloji.

Yüksek Lisans (Tezsiz) : Manisa Celal Bayar Üniversitesi/Eğitim Fakültesi / Orta-Öğretim Alan Öğretmenliği (2005-2007)

2.Lisans : Anadolu Üniversitesi/ Açık Öğretim Fakültesi / İşletme(2010-2017)

1.Lisans : Manisa Celal Bayar Üniversitesi/ Fen-Edebiyat Fakültesi/ Kimya (2001-2005)

Lise : Karşıyaka Lisesi (1996-1998)

Bilimsel Sunum, Yayınlar ve Sertifikalar:

Tez : Bor ve Fosfat Katkılı Çimentolar (Lisans bitirme tezi)

Oral Sunum : Synthesis and Characterization of Sandwich-like Structures from Metal Oxides Functionalized Carbon Derivatives, 3. Uluslar arası öğrenciler bilim kongresi/İzmir Katip Çelebi Üniversitesi

Bildiri : Synthesis and Characterization of Biodegradable Sodium Alginate-Chitosan Polymeric Nanoparticles, 2nd International Students Science Congress Abstract Book

Sertifika : C Sınıfı İş sağlığı ve Güvenliği Uzmanı(2013)