T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

GRAFEN-POLİMER NANOKOMPOZİTLERİN EMÜLSİYON POLİMERİZASYONU YÖNTEMİ İLE ÜRETİMİ VE KARAKTERİZASYONU

MEHMET DERYA ÖZEREN

YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI
KİMYA MÜHENDİSLĞİ PROGRAMI

DANIŞMAN
YRD. DOÇ. DR. HALE BERBER

İSTANBUL, 2017

T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

GRAFEN-POLİMER NANOKOMPOZİTLERİN EMÜLSİYON POLİMERİZASYONU YÖNTEMİ İLE ÜRETİMİ VE KARAKTERİZASYONU

Mehmet Derya Özeren tarafından hazırlanan tez çalışması 22.01.2018 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı'nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Tez Danışmanı
Yrd. Doç. Dr. Hale BERBER
Yıldız Teknik Üniversitesi

Jüri Üyeleri
Yrd. Doç. Dr. Hale BERBER
Yıldız Teknik Üniversitesi _____

Yrd. Doç. Dr. Nil ACARALI
Yıldız Teknik Üniversitesi _____

Doç. Dr. İsmail Gökhan TEMEL
Yalova Üniversitesi _____

Bu çalışma, Yıldız Teknik Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü' nün FYL-2017-3121 numaralı projesi ile desteklenmiştir.

ÖNSÖZ

Bu tez çalışmasında bana yardımı dokunan ve yanımda duran birçok insan oldu. Öncelikle bana çalışmada elinden geldiği her türlü yardımı esirgemeyen, beni bilgilendiren ve yönlendiren tez danışmanım Sayın Yrd. Doç. Dr. Hale BERBER'e teşekkürü borç bilirim.

Çalışmanın deneysel ve analiz bölümlerinde bana laboratuvar imkanlarını sağlayan ve eksikliklerimi gidermede yardımcı olan sayın Karabey EROĞLU'na teşekkürlerimi sunuyorum.

Analizler konusunda, aynı zamanda bilgisiyle bana yardımcı olan, birçok şeyi tartıştığımız ve bu zamanlarda yanımda olan sayın Tayfun ACAR'a teşşekkürlerimi iletiyorum, Gelecekte güzel yerlerde olman dileğiyle.

Çalışma boyunca birçok gelecek planı yaptığımız bilimsel olarak birçok fikir yürüttüğümüz ikiz kardeşim Hüsamettin Deniz ÖZEREN'e teşekkürlerimi iletiyorum.

Son olarak beni en çok eğlendiren ve keyfimi yerine getiren "9GAG" topluluğuna da özel olarak teşşekkürlerimi sunuyorum.

Ocak, 2018

Mehmet Derya ÖZEREN

İÇİNDEKİLER

Sayfa

SİMGE LİSTESİ viii
KISALTMA LİSTESİ ix
ŞEKİL LİSTESİ x
ÇİZELGE LİSTESİ xii
ÖZET xiii
ABSTRACT xv
BÖLÜM 1
GİRİŞ 1
1.1 Literatür Özeti 1
1.2 Tezin Amacı 3
1.3 Hipotez 3
BÖLÜM 2
GRAFEN 4
2.1 Grafenin Özellikleri 5
2.2 Grafen Üretim Yöntemleri 6
2.2.1 Yukarıdan Aşağı Üretim Teknikleri 7
2.2.1.1 Eksfoliyasyon (Katman Ayırma) 7
2.2.1.2 Kimyasal Sentez Yöntemi 8
2.2.2 Aşağıdan Yukarı Üretim Yöntemleri 8
2.2.2.1 Kimyasal Buhar Biriktirme Yöntemi (CVD) 8
2.2.2.2 Epitaksiyel Büyüme (Silisyum Karbür) 10
2.3 Grafen Oksit, Üretimi ve İndirgenmesi 11
2.3.1 Grafen Oksit Üretimi 13
2.3.1.1 Brodie Oksitlenme Metodu 14
2.3.1.2 Staudenmaier Methodu 15
2.3.1.3 Hofmann Methodu 15
2.3.1.4 Hummers Methodu 15
2.3.2 Grafen Oksitin İndirgenmesi 16
2.3.2.1 Grafen Oksitin Termal Olarak İndirgenmesi 17
2.3.2.2 Grafen Oksitin Kimyasal Olarak İndirgenmesi 18
2.4 Grafen ve Grafen Oksitin Fonksiyonlandırılması 20
2.4.1 Kovalent Olmayan Fonksiyonlandırma 20
2.4.2 Kovalent Fonksiyonlandırma 21

2.4.2.1 Karboksilik Asit Grupları ile Fonksiyonladırma 22
2.4.2.2 Hidroksil Grupları ile Fonksiyonlandırma 23
2.4.2.3 Epoksi Halka Açılımı ile Fonksiyonlandırma 23
BÖLÜM 3

GRAFEN-POLİMER NANOKOMPOZİTLERİ 25

3.1 Kompozit Türleri 25
3.2 Genel Bakış Olarak Grafen Bazlı Nanokompozitler 26
3.3 Grafen Bazlı Polimer Nanokompozitlerin Üretimi 28
3.3.1 Çözelti ve Eriyik Karışımı ile Hazırlama 28
3.3.2 In-situ Polimerizasyonu ile hazırlama 28
3.3.2.1 Emülsiyon Polimerizasyonu 29
3.3.2.2 Mini Emülsiyon Polimerizasyonu 30
3.3.2.3 Süspansiyon Polimerizasyonu 30
3.4 Grafen Lateks Nanokompozitlerin Özellikleri 31
3.4.1 Mekanik Özellikleri 31
3.4.2 Elektriksel İletkenlik Özellikliği 31
3.4.3 Termal Özellikleri 32
3.5 Grafen-Polimer Nanokompozitlerin Potansiyel Uygulamaları 32
3.5.1 Yakıt ve Elektrokimyasal Hücreleri 32
3.5.2 Biyosensörler 33
3.5.3 İlaç ve Gen Taşınımı 34
BÖLÜM 4

LİTERATÜR ÖZETİ 35

4.1 Grafen Oksit Üretimi ve Fonksiyonlandırılması Literatür Özeti 35
4.2 Grafen/Polimer Nanokompozitleri ve Grafen Hibrit Malzemeleri Literatür Özeti 37
BÖLÜM 5

DENEYSEL ÇALIŞMA 40

5.1 Kimyasal Maddeler 40
5.2 Ekipmanlar 40
5.3 Grafen Oksit (GO) Sentezi 41
5.3.1 GO'nun Klorlanması 41
5.3.2 GO-Cl'nin 2-Hidroksi Etil Metakrilat ile Reaksiyonu 41
5.3.3 MMA-BuA Kopolimerinin ve GO-HEMA/Kopolimer Nanokompozitinin Sentezlenmesi 42
5.4 Karakterizasyonlar 44
BÖLÜM 6

SONUÇLAR VE TARTIŞMA 46

6.1 GO Nanotabakalarının Karakterizasyonu 46
6.1.1 6.1.1 XRD Analizi 46
6.1.2 FTIR Analizi 47
6.1.3 UV Analizi 48
6.1.4 SEM Analizi 49
6.2 GO-Cl Nanotabakalarının Karakterizasyonu 51
6.2.1 XRD Analizi 51

6.2.2 FTIR Analizi 51
6.2.3 SEM Analizi 52
6.3 GO-HEMA Nanotabakalarının Karakterizasyonu 55
6.3.1 XRD Analizi 55
6.3.2 FTIR Analizi 55
6.3.3 UV Analizi 56
6.3.4 SEM Analizi 57
6.4 Poli(MMA-ko-BuA) kopolimerinin ve GO-HEMA/ Poli(MMA-ko-BuA) Nanokompozitinin Analizi 58
BÖLÜM 7
SONUÇ VE ÖNERİLER 63
KAYNAKLAR 65
ÖZGEÇMİŞ 75

SİMGE LİSTESİ

µm	Mikrometre
Θ	Teta
$\emptyset$	Dolgu hacmi
$\emptyset_c$	Sızıntı eşiği
σ_f	Dolgu malzemesi iletkenliği
t	Ölçeklendirme üssü

KISALTMA LİSTESİ

Ar	Argon
$BiVO_4$	Bizmut Vanadat
CH_4	Metil grubu
-Cl	Klor Fonksiyonel Grubu
Cu	Bakır
D	Boyut
DCC	N,N'-Disiklo Hekzil Karbodiimid
DMAP	N,N- dimetil Amino Piridin
DMDA	N,N-dimetilasetamid dimetil asetal
DMF	Dimetilformamid
FET	Alan Etkili Transistör
GO	Grafen Oksit
GO-Cl	Klorlanmış Grafen Oksit
GO-HEMA	Hidroksi Etil Metakrilat Fonksiyonlandırılmış Grafen Oksit
H_2	Hidrojen
H_2SO_4	Sülfirik Asit
HCl	Hidroklorik Asit
HEMA	Hidroksi Etil Metakrilat
$KClO_3$	Potasyum Perklorat
M	Molar
$NaNO_3$	Sodyum Nitrat
$-NH_2$	Amin Fonksiyonel Grubu
NHS	Hidroksi Sukkin İmid
NMP	N-Metil-2-Pirrolidon
PMMA	Polimetil Metakrilat
RGO	İndirgenmiş Grafen Oksit
SiC	Silisyum Karbür
$SOCl_2$	Tiyonil Klorür
TiO_2	Titanyum Dioksit
ZnO	Çinko Oksit

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1 a) Tek Tabaka Grafen Yapısı(levha) b) Grafen levhalarının birleşiminden oluşan grafit yapısı 4
Şekil 2.2 Grafen büyümesindeki çekirdeklenme 10
Şekil 2.3 Grafenin SiC üzerinde epitaksiyel olarak büyümesi 10
Şekil 2.4 6H-SiC kristal yapısı ve yüzeylerindeki grafen birikiminin gösterimi. FLG (birkaç katmanlı grafen) ve MLG (çok katmanlı grafen)[27] 11
Şekil 2.5 Grafen oksit yapısının zamanla ele alınan görselleri 12
Şekil 2.6 Grafen oksit Lenf-Kirilowski Modeli 13
Şekil 2.8 Termal tavlama sırasında gaz çıkışı ve yapı deformasyonu 17
Şekil 2.9 Hidrazin ve epoksi grup etkileşmesi 18
Şekil 2.10 Grafen oksitin hidrojen ve π-π yığılımı 20
Şekil 2.10 Piridiniyumun grafen ile π-π interaksiyonu 21
Şekil 2.11 Grafen oksitin karboksilik asit gruplarının aktivasyonu 23
Şekil 2.12 Claisen formasyonu 23
Şekil 2.13 Melanonitril Tuzu ile Epoksi Açılımı 24
Şekil 3.1 Matris bazlı olarak kompozit türleri 26
Şekil 3.2 Emülsiyon Polimerazyon Şeması 29
Şekil 3.4 DOX ve CPT'nin grafen oksitin iki yüzeyine birden bağlanması 34
Şekil 5.1 GO sentezi ve fonksiyonlandırma basamakları 42
Şekil 5.2 Polimerizasyon düzeneği 44
Şekil 6.1 GO'nun XRD spektrumu 47
Şekil 6.2 GO'nun FTIR spektrumu 48
Şekil 6.3 GO'nun UV spektrumu 48
Şekil 6.4 GO'nun x100 büyütmedeki SEM görüntüsü 49
Şekil 6.5 GO'nun x500 büyütmedeki SEM görüntüsü 50
Şekil 6.6 GO'nun x1000 büyütmedeki SEM görüntüsü 50
Şekil 6.7 GO'nun x1000 ve x10000 büyütmedeki SEM görüntüsü 51
Şekil 6.8 GO-Cl XRD spektrumu 52
Şekil 6.9 GO-Cl FTIR analizi 52
Şekil 6.10 SEM-EDX GO-Cl elemental analizi 53
Şekil 6.11 GO-Cl'nin x1000 büyütmedeki SEM görüntüsü 54
Şekil 6.12 GO-Cl'nin x20000 büyütmedeki SEM görüntüsü 54
Şekil 6.13 GO-HEMA'nın XRD spektrumu 55
Şekil 6.14 GO-HEMA'nın FTIR spektrumu 56
Şekil 6.15 GO ve GO-HEMA'nın UV spektrumu 57
Şekil 6.16 GO-HEMA'nın x5000 büyütmedeki SEM görüntüsü 58

Şekil 6.17 GO-HEMA'nın x20000 büyütmedeki SEM görüntüsü 58
Şekil 6.18 Sentezlenen poli(MMA-ko-BuA) kopolimer (solda) ve GO-HEMA/ poli(MMA-ko-BuA) (sağda) lateksleri 59
Şekil 6.19 Poli(MMA-ko-BuA) kopolimer (solda) ve GO-HEMA/ poli(MMA-ko-BuA) (sağda) filmleri 60
Şekil 6.20 Poli(MMA-ko-BuA) kopolimer (üstte) ve GO-HEMA/poli(MMA-ko-BuA) (altta) FTIR spektrumları 61
Şekil 6.21 poli(MMA-ko-BuA) film SEM görüntüsü x100 büyütme 61
Şekil 6.22 GO-HEMA/poli(MMA-ko-BuA) nanokompozit filmin SEM görüntüleri (üstteki x100 büyütme ve alttaki x1000 büyütme) 62

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 2.1 Grafenin mekanik özellikleri 6
Çizelge 2.2 Grafen sentez yöntemleri 7
Çizelge 2.3 Grafen oksit üretim yöntemleri 14
Çizelge 2.4 Yeşil indirgeme ajanları 19
Çizelge 3.1 Grafen/Polimer kompozit çalışmaları 27
Çizelge 6.1 GO-Cl elemental analiz 53

ÖZET

GRAFEN POLİMER NANOKOMPOZİTLERİN EMÜLSİYON POLİMERİZASYONU YÖNTEMİ İLE ÜRETİMİ VE KARAKTERİZASYONU

Mehmet Derya ÖZEREN

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Yüksek Lisans Tezi

Tez Danışmanı: Yrd. Doç. Dr. Hale BERBER

Grafen karbon esaslı 2 boyutlu malzemeler sınıfında bulunan ve elektriksel, mekanik ve termal özellikleri bakımından oldukça üstün özellikler gösterebilme potansiyeli bulunan bir malzemedir. sp^2 bağ yapısına sahip olan bu malzeme, günümüzde bilinen en yüksek dayanıma sahip malzemedir. Aynı zamanda spesifik yüzey alanının (2630 m^2/g) diğer malzemelere göre oldukça yüksek olması bu malzemenin potansiyel uygulama alanlarını oldukça çeşitlendirmektedir. Ancak grafen, kısıtlı kullanıma sahip olmasından dolayı, en çok polimer nanokompozit üretimine dayalı araştırmalarda tercih edilmektedir.

Grafenin bir nano katkı olarak kullanıldığı polimer nanokompozitlerin üretiminde en çok karşılaşılan problem, grafenin polimer matris içerisinde iyi dağıtılamaması ve buna bağlı elde edilen nanokompozitin özelliklerinin beklenenden oldukça düşük olmasıdır. Bu sorunu çözmek adına yapılan çalışmalar genel olarak grafen tabakalarının yüzey modifikasyonuna veya yüzey aktif maddeler kullanılarak grafenin veya grafen oksitin matris içinde dağılmasını arttırmaya yöneliktir. Bu yaklaşımlar kısa sürede etkili olsa da; iyi grafen dağılımlı kompozitin ömrü istenilen kadar uzun olmamaktadır. Daha etkili bir yaklaşım ise; matris ile grafenin kovalent bağlanarak oluşturdukları bir kompozit malzemenin üretilmesi ve kararlılığının sağlanmasıdır.

Bu çalışmanın temel amacı, grafenin polimer matris içerisinde homojen dağılımının ve kararlılığının sağlanarak polimer kompozitin koloidal, yapısal, termal, mekanik ve elektriksel özelliklerinin geliştirilmesidir. Bu amaçtan yola çıkarak; öncelikle grafitten Hummers yöntemi kullanılarak grafen oksit (GO) üretilmiş ve sonrasında 2-hidroksi metil

metakrilat (HEMA) monomeri ile fonksiyonlandırılmasının gerçekleşebilmesi için klorlama işlemi uygulanmıştır. Bu işlem ile GO tabakalarının uçlarında yer alan karboksilik asit grupları önce asit klorür yapısına dönüştürülmüş daha sonra bu yapı üzerinden HEMA bağlanmıştır. İkinci aşamada ise; HEMA ile fonksiyonlandırılmış GO nanotabakaları metil metakrilat (MMA) ve bütil akrilat (BuA) monomerleri ile emülsiyon polimerizasyonu yöntemi kullanılarak reaksiyona sokulmuş ve polimer nanokompozit lateksler ve bu latekslerin ince filmleri hazırlanmıştır. Elde edilen grafenik yapıların ve nanokompozitlerin özellikleri X-ışını kırınım yöntemi (XRD), Fouirer transform infrared spektrofotometresi (FTIR), ultraviyole-görünür ışık spektrofotometresi (UV-vis), taramalı elektron mikroskobu (SEM), termogravimetrik analiz (TGA), zeta potansiyeli ve tanecik boyutu analizi yöntemleri ile incelenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Nanokompozit, grafen, grafen oksit, yerinde emülsiyon polimerizasyonu, kimyasal fonksiyonlandırma.

ABSTRACT

SYNTHESIS OF GRAPHENE/POLYMER NANOCOMPOSITES VIA EMULSION POLYMERIZATION AND CHARACTERIZATION

Mehmet Derya ÖZEREN

Department of Chemical Engineering

MSc. Thesis

Supervisor: Asst. Prof. Dr. Hale BERBER YAMAK

Graphene is carbon based material with 2D structure and has outstanding theoretical potential with its electrical, mechanical and thermal properties. Graphene has sp^2 bond and it is the strongest material in the world that is known so far. It has also 2630 m^2/g specific surface area which provides variable potential application areas as a nanocomposite. Otherwise graphene has its own limitations because of its own specific properties and it is generally preferred with polymers to produce polymer nanocomposites with greater properties.

The huge problem of the graphene is homogeneous distribution in the matrix and that brings much lower properties than expected. To solve that problem, researcher have used surfactants to lower the surface tension and used functional groups to increase the distribution in the matrix. Besides it is effective in the short term it causes the kararlıity problems in the long term. In this manner covalent functionalization is crucial to solve the issue about dispersibility with creating stable bonds further it generate more settled composites.

The main purpose of this research is the homogeneous distribution and kararlıity of graphene inside the polymer matrix and increasing the colloidal, thermal, mechanical and electrical properties of polymer nanocomposite. Firstly, Graphene oxide is produced with Hummers method and chlornation reaction is applied to functionalize via hydroxyl methacrylate (HEMA) with the exchange reaction of chlorine ions. Secondly, GO functionalized with HEMA is used to synthesize of polymer nanocomposite via in situ emulsion polymerization with butyl acrylate (BuA) and methyl methacrylate (MMA) and polymer latexes and films are prepared. X-ray diffraction (XRD), Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR), ultraviolet visible light (UV-vis), scanning electron

microscopy (SEM), thermogravimetric analysis (TGA), zeta potantial and particle size analysis are used for characterization of these materials

Keywords: Nanocomposite, graphene, graphene oxide, in situ emulsion polymerization, chemical functionalization.

BÖLÜM 1

GİRİŞ

1.1 Literatür Özeti

Grafen günümüzde ileri teknoloji malzemeleri arasında en yüksek potansiyele sahip olan malzeme olarak görülmektedir. Grafenin 2 boyutlu yapısından gelen yüksek yüzey alanı ve buna bağlı olarak çok yüksek elektrik iletkenliği kendisini benzersiz kılmaktadır. Başlıca potansiyel uygulama alanları enerji depolama sistemleri, güneş panelleri, mikroçipler, ilaç taşınımı gibi geniş ileri teknoloji uygulama alanlarıdır[1–3]. Şu sıralar Avrupa'da yeni kurulumu yapılmış olan firmalar dahil olmak üzere grafen ve grafen türevlerinin sentezini yapan firması sayısı 74'e kadar ulaşmıştır.

Grafenin için en önemli problem, endüstriyel olarak üretiminin şuanda mümkün olmamasıdır ve bu problemin çözümü için günümüzde birçok sentez metodu geliştirilmiş ve gelişirilmeye devam edilmektedir. Bunların arasında en önemlileri kimyasal buhar yöntemi (CVD) ile sentezleme ve kimyasal sentezdir[4, 5]. Kimyasal sentez yöntemi olarak genellikle Hummers[6] metodu kullanılır. Bu yöntem; grafitin oksidasyonu, oksitlenmiş grafit tabakalarının eksfoliye edilmesi ve bu tabakaların indirgenmesi olmak üzere üç temel basamaktan oluşan grafen üretimini kapsamakatadır[7–9].Kimyasal fonksiyonlandırma ve diğer malzemeler ile uyumluluğun arttırılması amacıyla en yaygın olarak kullanılan yöntemdir[10–12]. Bu yöntemde elde edilen grafen indirgenmiş grafen olarak adlandırılır. Bunun nedeni ise oksidasyon sırasında gelen epoksi ve alkil gruplarının bir kısmı yapıdan uzaklaştırılamaz ve elektriksel iletkenliğin daha düşük olmasına sebep olur. Aynı zamanda yapısal olarak boşluk ve kayma gibi hataların miktarı oksidasyondan dolayı daha fazladır. CVD yönteminde ise, grafen metan gazı gibi karbon kaynağı kullanılarak elde edilir ve elde edilen yapılar kimyasal yönteme göre mükemmel teorik grafen yapısına daha yakındır ancak üretimin pahalı olması, yöntemdeki

değişkenlerin üretilen grafenin yapısını oldukça fazla etkilemesi ve bakır bir malzeme üzerine birken grafeni ayırma işlemi oldukça büyük problem oluşturmaktadır.

Yapılan çalışmalarda grafenin diğer malzemelerle uyumluluğunun arttırılması için genellikle fonksiyonlandırma işlemi tercih edilmektedir. Temel olarak kimyasal ve fiziksel olmak üzere iki farklı fonksiyonlandırma yöntemi kullanılmaktadır[12–15]. Fiziksel fonksiyonlandırmada grafen yüzeyi yüzey aktif maddeleri ile modifiye edilerek kompozit içerisinde bir araya (topaklanma) gelmesinin önlenmesi amaçlanır. Ancak bu yöntemde üretilen kompozitler uzun vadeli olmayıp elde edilen ürünler istenilen değerlere ulaşamamaktadır. Kimyasal fonksiyonlandırmada ise amaç grafenin polimer matrise kimyasal olarak bağlanması ile dağılımının iyileştirilmesi ve matris ile uyumlu olmasıdır. Üretilen kompozit malzemelerde kimyasal uyumluluğun daha fazla olması amacıyla polimerler tercih edilir ve aynı zamanda polimerik malzemelerin daha kolay modifiye edilmesi ve diğer malzemelere göre daha esnek yapılarının olması avantaj sağlamaktadır..

Grafen polimer kompozit malzemelerin çözelti ve eriyikten hazırlama, emülsiyon polimerizasyonu, süspansiyon polimerizasyonu ve yerinde polimerizasyon teknikleri ile literatürde üretimleri bulunmaktadır[16–18]. Yerinde polimerizasyonun diğer yöntemlere göre daha avantajlı olduğu ve bunun sebebi olarak polimerizasyon sırasında oligomerlerin grafen oksit yapısını sarması ve oluşan polimerlerin içerisinde grafenin daha homojen olarak dağılması gösterilebilir. Üretilen polimerlerin zincirleri arasına 2 boyutlu grafen yapısını dahil etmek daha zordur ve bu grafenin yapısından dolayı biraraya gelmesini sağlamaktadır. Emülsiyon polimerizasyonun su içerisinde yapılması ve grafenin suda dağılımın oldukça iyi olması emülsiyon polimerizasyonunu daha önemli hale getirmektedir.

S.Wu [19] çalışmasında amin fonksiyonlandırılmış indirgenmiş grafen oksit ile kovalent bağlı su bazlı poliüretan hibrit nanokompoziti sentezlemiştir. İndirgenmiş grafen oksitin fonksiyonlandırılmasında toluen,2-4, diizosiyanat ile amin fonksiyonel grubları indirgenmiş grafen oksit yüzeyine bağlanmıştır. H.Liu'nun [20] çalışmasında polietilenimin (PEI) kullanarak grafen oksit indirgenmeş ve aynı zamanda polimer kompozit malzemenin üretilmesi başarılmıştır.

1.2 Tezin Amacı

Bu tez çalışmasının amacı kimyasal olarak fonksiyonlandırılmış grafen oksitin sentezlenmesi ve bu fonksiyonlu yapının yerinde emülsiyon polimerizasyonu yöntemi ile sentezlenen polimer nanokompzitlerde nano katkılı olarak kullanılması sonucu polimerik yapının yapısal, kolloidal, termal, elektriksel ve mekanik özelliklerinin iyileştirilmesidir.

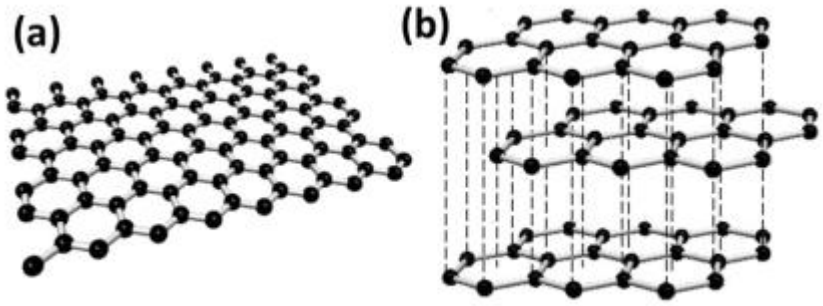
1.3 Hipotez

2- Hidroksi etil metakrilat (HEMA) ile fonksiyonlandırılmış olan grafen oksitin yerinde emülsiyon polimerizasyonu yöntemi ile polimer yapıya kimyasal bağ ile bağlanması sonucu nanokompozitin homojen grafen dağılımına sahip olması, kararlılığının arttırılması ve özelliklerinin iyileştirilmesidir.

BÖLÜM 2

GRAFEN

Grafen bal peteği şeklinde 2D morfolojisine sahip sp^2 karbon hibritleşmesi içeren ve günümüze kadar üretilmiş bir atom kalınlığındaki en ince malzeme olma özelliğini taşıyan (0.142nm) karbon bazlı yapıdır. Grafen en basit tanımıyla grafit tabakalarındaki Van der Vals çekimiyle ile bir arada duran tek bir tabakayı temsil eder ve termodinamik açıdan düşünüldüğünde düz bir şekilde oluşması için en az enerjiye ihtiyaç duyan bir yapıya sahip olacaktır. (Şekil 2.1). İlk bakışta en çarpıcı özellikleri olarak yüzey alanı (2630 m^2 g^{-1}), optik geçirgenlik (~%97.7) ve oldukça iyi elektriksel özelliğe sahip olmasıdır [21]. Grafenin sahip olduğu bu özelliklerin birleşimi onu benzersiz kıldığından dolayı son zamanlarda bilim dünyasında ve deneysel çalışmalar yapan kişiler tarafından en çok ilgi gören malzemelerden biridir.



Şekil 2.1 a) Tek Tabaka Grafen Yapısı(levha) b) Grafen levhalarının birleşiminden oluşan grafit yapısı

Manchester Üniversitesinden Prof. Andre K. Geim ve Prof. Konstantin S. Novoselov 2004 yılında yaptıkları grafene öncü olan ve bugünkü çalışmalara ilham veren Nobel ödüllü kişilerdir[16]. Bu çalışmadan önce 2D yapılı malzemelerin var olmasının imkânsız olduğu ve termodinamik olarak kararlı bir yapının hiçbir zaman oluşturulamayacağı varsayılmaktaydı. Ancak Geim ve Novoselov'un yaptığı çalışma (grafenin izolasyonu)

bilim dünyasında çarpıcı bir etki bıraktı ve 2D yapılı malzemelerin termodinamik olarak oluşabileceği kanıtlanmış oldu. Böylece günümüzde grafen fonksiyonlandırılabilmekte ve üretiminde substrat yüzeyinde kalınlığı kontrol edilebilmekte hatta üç boyutlu yazıcılarla üretilen kompozitler için çalışmaları bulunmaktadır ve üretimi ve kullanım alanlarını daha da geliştirmek üzere çalışmalar hala devam etmektedir.

2.1 Grafenin Özellikleri

Grafen özelliklerinden ötürü birçok alanda kullanım potansiyeli olan eşsiz bir malzemedir. En göze çarpan özelliklerinden biri yük taşıyıcıları "Dirac fermion" gibi davranış sergilerler veya diğer bir şekilde kütlesiz bağıl parçacıklar (massless relativistic particles) olarak adlandırılabilir. Grafende valans boşluğu birbirine temas halinde bulunmaktadır ve sıfır elektriksel boşluk oluşturur. Bu durum 2D yarı metal (yarı iletken) halinde olağandışı bir durum yaratmaktadır. Tahmini olarak bu durum sonucunda oluşan yüksek hareketli yük taşıyıcılar için hareketini 200,000 $cm^2V^{-1}s^{-1}$ olduğu teorik olarak bulunmuştur. Aynı zamanda grafende beklenmedik QHE (half integer quantum effect) hem elektron taşıyıcıları hem de boşluk taşıyıcıları için keşfedilmiştir. Grafen ambipolar elektriksel alana sahiptir ve yük taşıyıcıların konsantrasyonu 1013 cm^2'dir [22, 23].

Tek bir grafen levhası 2.3% ışık absorbsiyonuna sahip olmasının yanı sıra yok sayılabilecek bir yansıtma (yaklaşık %0.1) özelliğine sahiptir fakat artan levha sayısı (1'den 53'e) ile birlikte absorbansın lineer olarak arttığı bilinmektedir. Teorik hesaplamalar ve elde edilen veriler kütlesiz bağıl parçacık teorisine göre oldukça uyumlu olduğu gözlenmiştir. Grafenin termal iletkenliği ise elektronik sistemlerde kullanılan bakırın oldukça üstünde olarak yaklaşık 5000 Wm^2K^{-1} olduğu hesaplanmıştır.

Mekanik özellikleri yönünden grafen membranlarda atomsal kuvvet mikroskobu (AFM) kullanılarak incelemeler yapılmıştır. Kopma noktası 42Nm ve Young modülü ise 1.0 Tpa olarak ölçülmüş bu da grafenin literatürde bulunan en dayanıklı malzeme olarak adlandırılmasını sağlamıştır (Şekil 2.2). Dışarıdan uygulanan güçler düşünüldüğünde grafenin elektriksel özellikleri uygulanan kuvvete göre değişim göstermektedir. Ayrıca Fonsiyonlandırılmış ve elastik deformasyon altında bırakılmış grafen ile kimyasal olarak

Çizelge 2.1 Grafenin mekanik özellikleri [16]

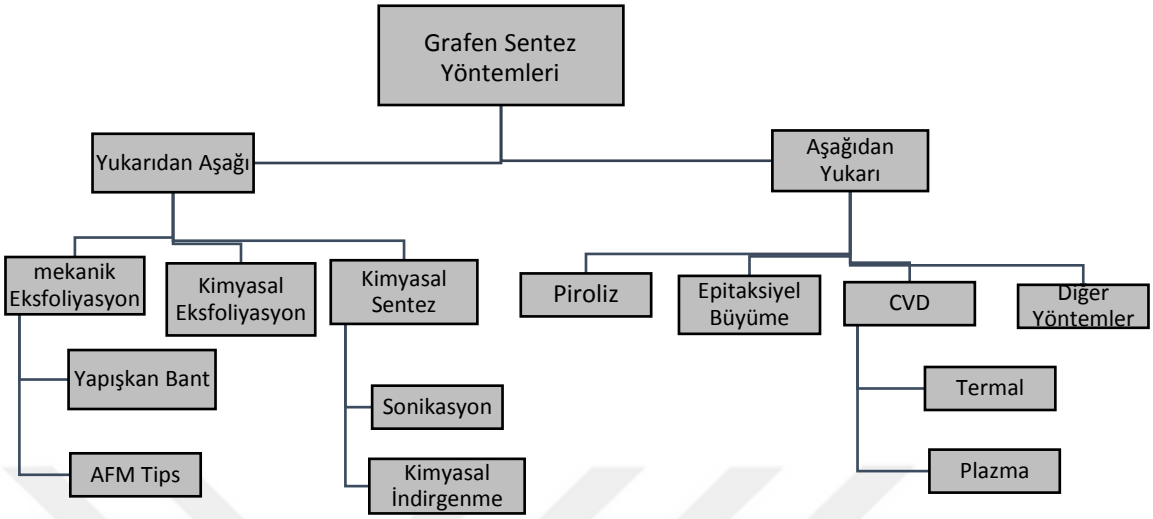
Özellikler	Tek Tabakalı Grafen	Birkaç Tabakalı Grafen
Elastik Modülüs	1 TPA	0.5 TPA
Termal İletkenlik	5.1 10^3 W mK^{-1}	5-25 10^1 W mK^{-1}
Elektriksel İletkenlik	10^7 S m^{-1}	10^6-107 S m^{-1}
Optik Özellik	%2,3 Opaklık	%16 Opaklık

indirgenmesi sağlanmış grafen de AFM ile incelenmiştir. Fonsiyonlandırılmış grafende katlanmış ve katlanmamış doğrusal hatalar ile önceden var olan çizgisel hatalar (Kink Defect) birbiri ile aynı bölgede bulunarak kesiştikleri gözlenmiştir. Diğer bir deyişle de söylenebilir ki grafen hiçbir zaman mükemmel kristal yapısında bulunmamıştır ve yapısında her zaman boşluk, çizgisel veya belli doğrultuda hatalarla birliktedir, bundan ötürü de grafenin mekanik, elektriksel ve termal özellikleri oluşan hataların etkisiyle oldukça yüksek bir şekilde etkilenerek değişim gösterir [24, 25].

2.2 Grafen Üretim Yöntemleri

Saf (pristine) grafen elde edildikten sonra hem üretimi kolaylaştırmak hem de grafenin saflık düzeyini yükseltmek amacıyla birçok çalışma yapılmıştır. Grafen üretim prosesi oldukça zorlu olmasının yanı sıra grafenin yüzey alanının oldukça yüksek olmasından ötürü istiflenmesi ve topaklanması üretim aşamasını daha da zorlaştırmaktadır. Genel olarak üretim şekillerini iki başlık altında yukarıdan aşağı (top down) veya aşağıdan yukarı (bottom up) olarak gruplandırabiliriz (Şekil 2.2)[1]. Yukarıdan Aşağı teknikleri istiflenmiş grafenin ayrıştırılması ya da izolasyonu üzerinden ilerlemektedir. Aşağıdan yukarıya teknikleri ise diğer karbon kaynakları kullanılarak grafen üretimini sağlamaktadır.

Çizelge 2.2 Grafen sentez yöntemleri



Aşağıdan yukarıya üretim yöntemleri günümüzde daha saf grafen üretimi için geliştirilen yöntemlerdendir ancak bu yöntemlerde oldukça yüksek sıcaklıklara çıkılması gerekmektedir. Tüm yöntemlerin avantajları ve dezavantajları düşüldüğünde toplu üretim gerçekleştirme, saflık ve uygulanabilirlik açısında yeni üretim yöntemlerinin geliştirilmesi öngörülmektedir.

2.2.1 Yukarıdan Aşağı Üretim Teknikleri

2.2.1.1 Eksfoliyasyon (Katman Ayırma)

Mekanik eksfoliyasyon grafen üretiminde 2004 yılında kullanılan ilk metottur [26]. Grafit tabakaları arasındaki zayıf Van der Vals bağlarının fiziksel olarak kırılması ile ortaya çıkan bir yöntemdir. 2004 yılında yapılan çalışmada yapışkan bant (scoth tape) kullanılarak grafit yavaş yavaş tek tabaka haline gelmesi sağlanmış ve ~300 nN/μm^2 kuvvetin tek bir tabaka grafeni grafitten ayırmaya yeterli olduğu gözlemlenmiştir [27]. Bu yöntem daha çok nano elektronik cihazların FET yöntemiyle üretiminde oldukça önemli bir etki yaratmıştır.

Kimyasal eksfoliyasyon ise mekanik eksfoliyasyona benzer mantığa sahip olmasına karşın tek farkı kimyasal kullanılarak tabakanın ayrılması işlemidir. Genel mekanizma olarak kullanılan alkali metalin grafit tabakaları arasına girmesi ile birkaç grafenin çözelti içerisinde ayrışmasının sağlanmasıdır. Alkali metallerin küçük boyutlu olması ve grafen

tabakaları arasına kolayca girebilmesinden dolayı avantajlıdır. Bu yöntem temelde büyük ölçekli üretimlerde kullanıma uygun olmasına karşın kimyasal kirlenme gibi önemli bir dezavantaja sahiptir. Son dönemlerde daha çok elektrokimyasal yöntemlerle yerinde grafitin grafene genişletilmesinden sonra sonikasyon ile de tabakalar arası açılmanın sağlanması ile üretim daha çok tercih edilmektedir.

2.2.1.2 Kimyasal Sentez Yöntemi

Kimyasal Sentez yöntemi yukarıdan aşağı üretim yönteminin dolaylı olarak gerçekleştirildiği bir sentez şeklidir. Günümüzde fonsiyonlandırılmış grafen üretimi amacıyla kullanılan en önemli üretim yöntemidir. Temel mekanizma, iki önemli basamak olan grafitten grafen oksit üretimi ve daha sonra grafen oksitin grafene indirgenmesi işlemini içerir. Grafen oksit eldesi için Staudenmaeir yöntemi [28], Brodie yöntemi [29] ve Hummer yöntemi bulunmaktadır ancak Hummer yöntemi en çok tercih edilen yöntemdir. Diğer bir yöntem olan sonikasyon ise grafen tabakalarının ultrasonik banyo ile veya ultrasonik uç ile açılması sağlanır. Uzun süreli mekanik bir işlem olarak karıştırma ile de elde edilebilir. Aynı zamanda grafen oksit üretim aşamalarında da yardımcı olarak kullanılmaktadır. Grafen Oksit üretimi, yapısal analizi ve indirgenmesi detaylı olarak bölüm 2.3'de ele alınacaktır.

2.2.2 Aşağıdan Yukarı Üretim Yöntemleri

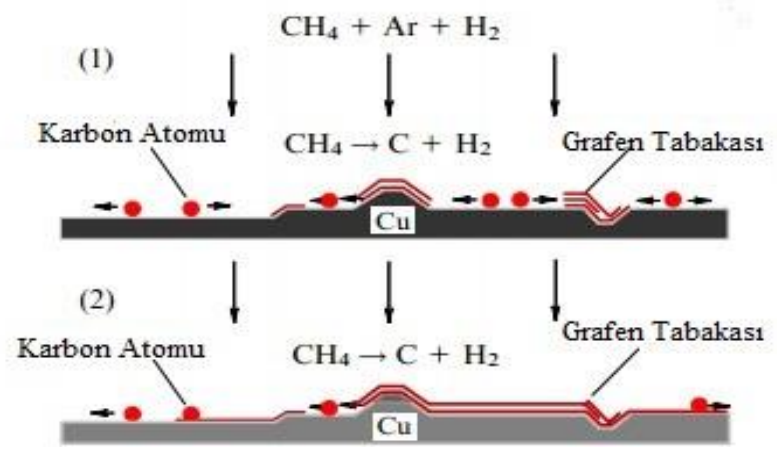
2.2.2.1 Kimyasal Buhar Biriktirme Yöntemi (CVD)

Kimyasal buhar biriktirme yöntemi yüksek sıcaklıklara çıkılan (yaklaşık olarak 1000°C) ve alternatif karbon kaynakları kullanılarak belirli metaller üzerine vakum altında biriktirme işlemi yapılarak elde edilir. CVD yönteminde yüzey katalizi kullanılarak ve segregasyon ile iki farklı üretim şekli olduğu söylenebilir[30, 31]. CVD yönteminde yüzey katalizi olarak kullanılan metaller genellikle geçiş metalleri (Cu, Ni), nadir toprak metalleri (Ru), soy metaller (Pt) ve diğer metaller olarak değerlendirilebilir bunun yanı sıra hatta bazı metal dışı bileşikler de işlem sırasında kullanılabilir. Ancak geçiş metalleri genellikle en efektif metaller olarak görülmektedir, özellikle reaksiyon öncesi modifikasyon, belirli kristal oryantasyonlarında kullanımıyla ve özellikle diğer metallere kıyasla oldukça ucuz olmaları bu metalleri ön plana çıkarmaktadır [5].

CVD yöntemi uygulamasında grafen yapısını ve ana karakteristik özelliklerini etkileyen önemli noktalar bulunmaktadır. Bunlar başlıca soğuma süresi [32], birikim malzemesi [33], metan gazı akışı, karbon kaynağı ve birikim süresi olarak ele alınabilir [4, 34]. Aynı zamanda CVD yöntemi yüksek kalite ve verim ile oldukça geniş yüzey alanı sahip (birikim malzemesinin alanı ile sınırlanmaktadır) devamlı film oluşturmasından dolayı günümüzde endüstriyel olarak en yüksek potansiyele sahip yöntem olarak görülmektedir.

Tae hoon Seo [35] yakın zamanda yaptığı çalışmada ise CVD yöntemindeki adımları aşağıdaki gibi uygulanmıştır;

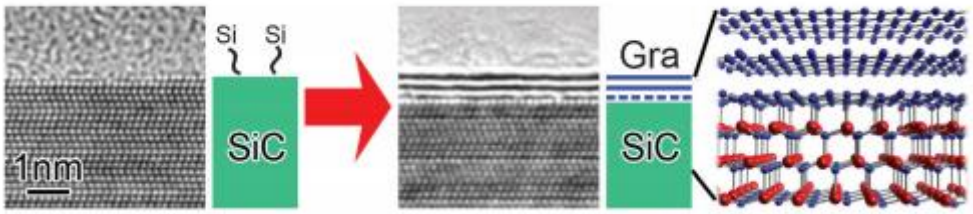
1. Bakır Folyo 2 inç'lik kuartz tüp içine yerleştirilmiş ve ayrık fırın kullanılarak (split furnace) ısıtılmıştır.
2. Kuartz basıncı 0.072 Tor'a düşürülmüş ve aynı zamanda H_2 reaktöre dakikada 15 standart kübik santimetre (sccm) hızla verilmiştir.
3. Sıcaklık 1030 °C'e yükseltilmiştir.
4. Bakır folyoya 50 dakika boyunca tavlama uygulanmıştır.
5. Tek aşamalı büyümede CH_4 13 sccm ve H_2 15 sccm olarak gaz akışı sağlanmıştır, sıcaklık 1030 °C'de sabit tutulup basıç 0.365 Tor'a çıkaralarak 23 dakika boyunca reaksiyonda kalması sağlanmıştır.
6. Numuneler oda sıcaklığına 30 °C/dakika hızla soğutulmuş ve H_2 beslemesi 15sccm hızla sabit tutulmuştur.
7. Grafenin bakır yüzeyden transferi için; grafen yüzeyi poli(metil metakrilat) (PMMA) ile spin kaplama yöntemi ile kaplanmıştır.
8. Bakırın ayrılması için 0.1 M'lık Amonyum persülfat [$(NH_4)_2S_2O_8$] çözeltisi ile aşındırma işlemi 4 saat süreyle yapılmıştır.
9. Son olarak grafen PMMA'dan aseton ile ayrıştırılmış ve kalıntı PMMA 400 °C'de tavlanarak 3 saat sonrasında tamamne yüzeyden çıkarılmıştır. CVD yönteminde Cu [34, 35], Ni [36], Pd [37] , Ru [38], İr [38] yüzeylerinde biriktirme uygulanmıştır. Ancak daha kontrollü ve yüksek kaliteli üretim işlemi Cu (111) düzleminde hekzagonal kafes sisteminden dolayı gerçekleştirilmektedir.



Şekil 2.2 Grafen büyümesindeki çekirdeklenme [34]

2.2.2.2 Epitaksiyel Büyüme (Silisyum Karbür)

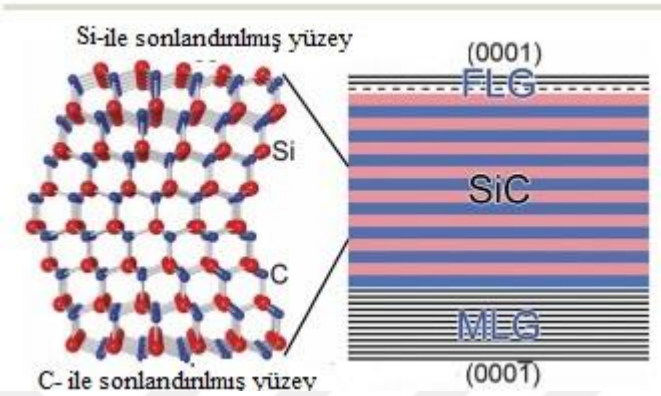
Alternatif üretim yaklaşımı ise grafenin epitaksiyel olarak silisyum karbür (SiC) yüzeyi üzerinde büyütülmesine dayanmaktadır. Yüksek sıcaklıklara (1200 °C ve üzeri) çıkılmasıyla SiC'deki silisyum atomlarının yapıdan ayrışması sağlanmaktadır (Şekil 2.4) [39]. Kalan karbon atomlarının oluşturacağı karbonik yapının kontrollü büyümesi sağlanarak grafen yapısı SiC üzerinde oluşturulur ancak ayrıca belirtilmelidir ki Si-yüzeyi ve C^- yüzeyinde gerçekleştirilen büyümeler birbirinden farklı ve iki büyüme şeklininde meknaizmasına bağlı olarak avantajları bulunmaktadır. Bu yöntemin en önemli avantajı diğer yöntemlerle karşılaştırıldığında kalınlığın kontrolü, büyüme sıcaklığı optimizasyonu gerçekleştirilerek sağlanabilmesidir ve ayrıca birikim yüzeyinden ayrılması diğer yöntemlere göre oldukça kolaydır [40].



Şekil 2.3 Grafenin SiC üzerinde epitaksiyel olarak büyümesi[40]

Epitaksiyel büyümede genel olarak hekzagonal SiC kullanılır ve 6H-SiC olarak adlandırılır (Şekil 2.5). Grafen (0001) yüzeylerinde büyümesi gözlemlenir ve bu büyümelerde Si^- ve C^- taraflarında ayrı özelliklerde üretim gerçekleşir. Homojen bir grafen büyümesi gerçekleştirmek istendiğinde Si^- yüzeyi daha iyi bir tercihtir çünkü sıcaklıkla birlikte yüzeydeki büyüme kontrolü oldukça kolaydır. Diğer bir özelliği ise Si-

tarafında büyümenin bu bölgede bal peteği şeklindeki karbon yapısı reaksiyona tampon görevi görmesi sağlamasıdır. Bu karbon yapısı ise elektriksel olarak inert bir özellik göstermektedir. C- tarafında gerçekleştirilen büyümede ise böyle bir tampon bölge bulunmaz ve bu da oldukça yüksek reaktifliğe sahip bir büyümenin gerçekleşmesini sağlayarak çok katmanlı bir yapı oluşturur [41].



Şekil 2.4 6H-SiC kristal yapısı ve yüzeylerindeki grafen birikiminin gösterimi. FLG (birkaç katmanlı grafen) ve MLG (çok katmanlı grafen) [40]

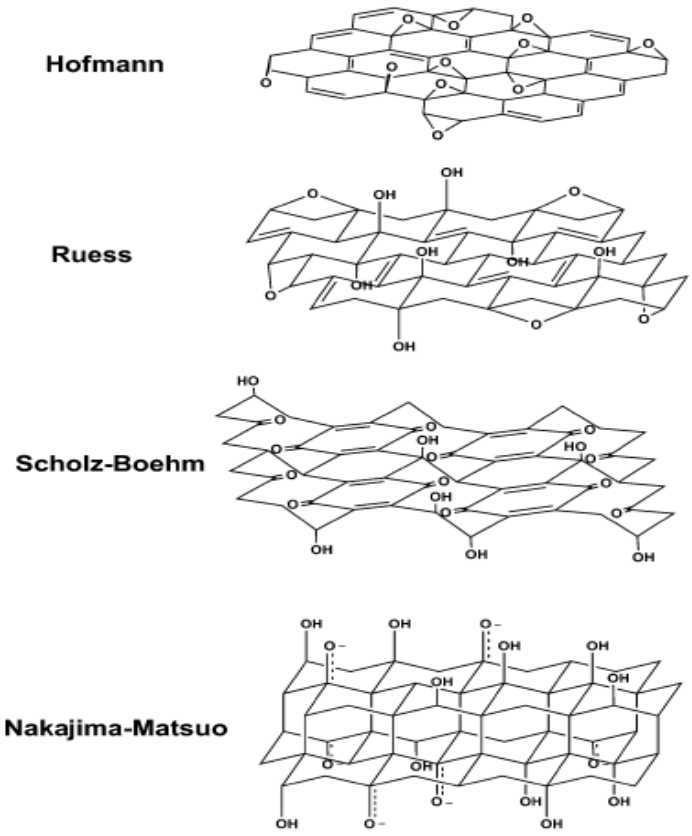
Bu özelliklerine rağmen epitaksiyel büyümede SiC brikim yüzeyinin oldukça pahalı olması ve yüksek sıcaklıklara çıkılması ve çok yüksek vakumla çalışılması kullanımı kısıtlandım ve gelişimi için çalışmaların yapılmasını gerektirmektedir.

2.3 Grafen Oksit, Üretimi ve İndirgenmesi

Grafen oksit, grafitin oksidasyonu ile elde edilen tek tabakalı türevine verilen addır. İçerisinde epoksi, karboksilik asit, karbonil ve hidroksil grupları bulunmaktadır. Grafen oksit CVD ve mekanik üretim yöntemleriyle karşılaştırıldığında daha oldukça ucuz, daha solüsyon olarak işlem yapılabilirdir. Oksitlendirme ve üretim sonrası işlemlere bağlı olarak yapı birkaç tabaklı veya tek tabakalı olarak elde elde edilebilmektedir. İlk olarak Brodie tarafından bulunmuş olsa da günümüzde en çok Hummers tekniği ile üretimi yapılmaktadır [42].

Grafen oksitin tam olarak kesinleştirilmiş bir yapısal görselinde karar verilememiştir ve tartışmalar uzunca bir süre devam etmiştir. Bu tartışmaların uzunca bir süre devam etmesinin temelinde grafen oksit yapısının karmaşıklığı ve analiz etmedeki yetersizlikler gösterilebilir. Önerilen yapısal görsellerde ilk başta tekrar edilen yapısal gruplar baz alınmış ve Hofmann ve Holst ilk olarak epoksi gruplarının bazal düzlemde yayılarak dağıldığını temel alarak bir görsel öne sürmüştür (Şekil 2.6). Sonrasında Ruess bazal

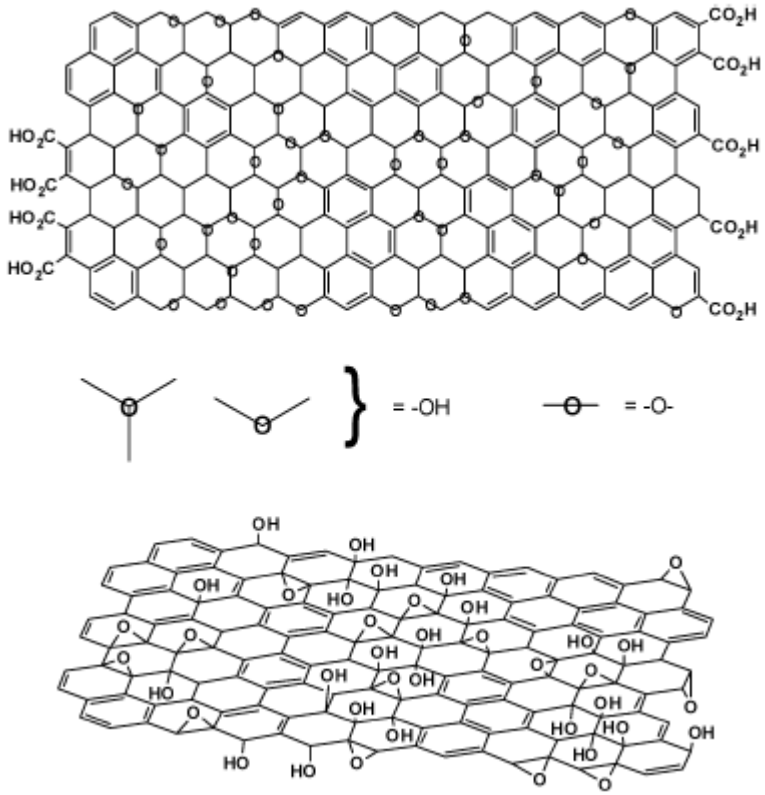
düzlemde hidroksil gruplarını temel alarak benzer bir görseli önermiştir. Ancak Ruess sistemin sp^2 hibritleşmesi yerine sp^3 hibritleşmesi kullanılmıştır. Buna rağmen ¼ siklohekzan grupları 1,3 pozisyonlarında ve hidroksil grupları 4 pozisyonunda yer alarak sabit bir sistem oluşturmaktadır. İlerleyen yıllarda Scholz and Boehm epoksi ve eter gruplarını tamamen çıkararak kinin türleri içeren gruplar ile dalgalanmış bir zincir yapısından olaşan çok farklı bir sistem öne sürmüştür. Bir diğer gösterim ise, Nakajima and Matsuo sunulmuşur. Bu görsel, poli(karbondiflorit) ele alınarak hazırlanmış ve oksitlenmenin üç veya daha fazla tür içerdiğini ve grafitik yapının böylece oluştuğunu öne sürerek önemli bir katkıda bulunmuşlardır [43].



Şekil 2.5 Grafen oksit yapıları [43]

Günümüzde en son önerilen model olan Lenf-Kirilowski modeli (Şekil 2.7) ise kafes sistemi bazlı varsayımı yok sayarak stokiyometrik olmayan şekilde grafen oksite tanım kazandırmıştır ve bu model günümüzde grafen oksitin tanımlanmasında tercih edilmektedir. Modelde nükleer manyetik rezonans (NMR) kullanılarak malzeme analiz edilmiştir ancak çözüme tam olarak kavuşmayan alken gruplarının yapı üzerindeki

dağılımı aromatik mi veya konjüge mi olduğu ise ilerleyen süreçler sonrasında cevaplandırılmıştır [43, 44].



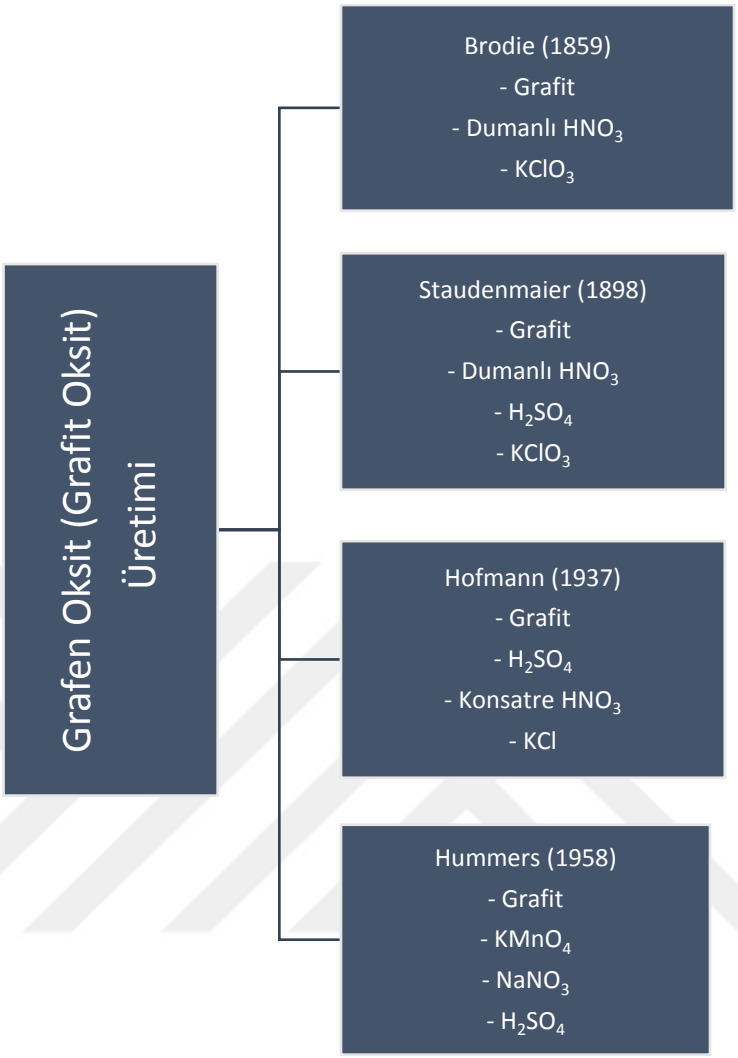
Şekil 2.6 Grafen oksit Lenf-Kirilowski Modeli [45]

Lenf- Kirilowski modeli günümüzde on yıldan daha uzun süredir değişime uğramamış ve yalnızca birkaç küçük değişiklik önerisinde bulunulmuştur.

2.3.1 Grafen Oksit Üretimi

Grafen oksit üretimi yukarıdan aşağı tekniği kullanılarak ilk kez kimyasal sentez yöntemiyle Brodie tarafından gerçekleştirilmiştir [29]. Staudenmaier [28] ve Hoffmann [46, 47] metotları ise ardından geliştirilen metotlar olarak önemli bir yere sahiptirler (Şekil 2.8). Günümüzde ise en çok tercih edilen ve en son geliştirilen metot Hummers metodudur [6]. Hummers metodu da modifiye edilmiş ve geliştirilmiş halleri bulunmaktadır. Bu metotlarda genellikle ilk önce grafit tozu, asit ile (HCl, H_2SO_4 ve $NaNO_3$) reaksiyona girer ve sonrasında alkali metal bileşikleri ($KClO_3$, $KMnO_4$, $NaNO_3$) grafit tabakaları arasına girerek grafitin tabakalarının açılmasını ve küçük parçalara ayrılmasını sağlarlar.

Çizelge 2.3 Grafen oksit üretim yöntemleri



2.3.1.1 Brodie Oksitlenme Metodu

Brodie, ilk kez grafitin oksitlenmesi işlemini potasyum perklorat ($KClO_3$) ve dumanlı nitrik asit kullanarak 1859 yılında gerçekleştirmiştir. Brodie bu metoduyla öncü bir çalışmayı oluşturmuş ve içerisindeki karbon (C), oksijen(O) ve hidrojen(H) elemental analiz sonrasında C:H:O 61.04 : 1.85 : 37.11 olarak bulmuş ve oluşan malzemenin kimyasal formülünü $C_{11}H_4O_5$ tayin etmiştir. Oluşan malzemenin suda dağılabildiğini ve asit içerisinde dağılmadığını gözlemledikten sonra oluşan malzemenin grafitik oksit olduğuna karar vermiştir [48]. Günümüzde ise reaksiyon sonrasında oluşturulan grafitik oksit tek tabakaya reaksiyon sonrası işlemler uygulanmakta ve böylece malzemenin mekanik özellikleri geliştirilmektedir.

Bazı makalelerde Brodie'nin uyguladığı yöntem denenmiş ve Hummers'ın yöntemiyle de karşılaştırılması yapılmıştır [49–51].

2.3.1.2 Staudenmaier Methodu

Brodie'den kırk yıl sonra Staudenmaier dumanlı nitrik asit, potasyum perklorat ($KClO_3$) ve sülfürik asit (H_2SO_4) kullanarak gerçekleştirmiş. Brodie yönteminden farklı olarak oksidasyon ajanının miktarını reaksiyon fazlası kullanmış ve yardımcı olarak sülfürik asit eklemiştir. Reaksiyon ortamının asitlik miktarını arttırması ve potasyum perkloratın reaksiyon boyunca parça parça eklenerek reaksiyona girmesi oluşan grafitik oksitin oksitlenme miktarını arttırmıştır [48]. Ancak bu yöntem açığa çıkan toksik klor dioksit gazı ve reaksiyonun patlama ihtimalinden dolayı oldukça risklidir. Bu yöntemle yapılan bir kaç çalışma günümüzde bulunmaktadır [52–54]

2.3.1.3 Hofmann Methodu

1937 yılında Hofmann konsantre sülfürik asit, nitrik asit ve $KClO_3$ kullanarak grafen oksit üretimi gerçekleştirdi. $KClO_3$ güçlü bir oksidasyon ajanı olmasının yanı sıra yerinde (in-situ) olarak da reaktif grup gibi davranarak oksijen gruplarını asit çözeltisi içende grafene devreder. [52, 55].

2.3.1.4 Hummers Methodu

Hummers metodu 1958 yılında Hummers tarafından keşfedilmiş ve günümüzde grafen oksit üretiminde tercih edilen en yaygın metottur. Hummers, grafen oksit üretimi için H_2SO_4 içerisinde oksitleyici ajan olarak $KMnO_4$ kullanmış ve ayrıca grafit tabakalarının arasına girmesi ve açılmasına yardımcı olması için ise $NaNO_3$ kullanarak reaksiyonu gerçekleştirmiştir. Reaksiyonda grafit tozu (100 g), $NaNO_3$ (50 g) ve H_2SO_4 (2.3 L) kullanmış ve buz banyosunda 0 °C'ye soğutmuştur. Sonrasında $KMnO_4$ (300 g) eklemiş zamanla karışımın viskozitesi artmış, rengin yeşile dönmüş ve sonrasında üzerine saf su ve H_2O_2 ekleyerek kalan permanganatların indirgenmesi ile reaksiyonu tamamlamıştır.

Günümüzde Hummers metodu ile ilgili oldukça fazla çalışmada bulunulmuştur ve modifiyeli ve geliştirilmiş halleri makalelerde görülmektedir. Bu metotların temeli aynı olması karşın geliştirilmiş halinde oksitleyici olarak kullanılan permanganatın miktarının 2 katı olarak kullanımı tercih edilmektedir. Jesus Guerrero-Contreras ve F. Caballero-Briones yaptığı çalışmada kullanılan permanganat, $NaNO_3$ ve reaksiyon sürelerinin oluşan grafen oksit yapısına etkisini incelemiştir [9]. Ayrıca daha detaylı olarak $NaNO_3$'ın reaksiyona etkisi Chowdhury ve ark. tarafından incelenmiştir [56].

Paulchamy ve ark. yaptığı çalışmada [8] geliştirilmiş Hummers metodunun reaksiyon basamakları şu şekilde ele alınmıştır

1. Grafit (2 g), $NaNO_3$ (2 g), H_2SO_4 (90 mL) 1L 'lik cam balona eklenip buz banyosu içerisnde (0 °C -5 °C) sürekli karıştırılmıştır.
2. Karışım işlemi 4 saat boyunca sürdürülmüş ve sonrasında üzerine $KMnO_4$ (12 g) yavaşça eklenmiştir (yaklaşık 20-40 dakika). Ekleme sırasında sıcaklığın 15 °C'yi geçmemesi sağlanmıştır.
3. Karışım, 184 mL su eklenmesi ile seyreltilmiş ve 2 saat daha karıştırma işlemine devam edilmiştir. Sonrasında 35 °C'ye yükseltilerek 2 saat daha karıştırılmıştır.
4. Karışım 10-15 dakika geri soğutucu altında 98 °C'de tutulmuştur. 10dk sonra sıcaklık 30°C'ye düşülerek kahverengi bir görünüm kazandığı gözlenmiştir.
5. 10dk sonra sıcaklık tekrar 25°C'ye düşürülerek bu sıcaklıkta 2 saat boyunca karıştırılmaya devam edilmiştir.
6. Karışıma son olarak 40 mL H_2O_2 eklenerek reaksiyon sonlandırılmıştır. Reaksiyon rengi açık parlak sarıya ya da altın sarısı rengine dönmüştür.
7. 10%'luk HCl ile karışım nötr olana kadar yıkanıp santrifüj edildikten sonra vakum etüv alınmıştır.

Hummers yöntemi ile üretilen grafen oksit günümüzde fonsiyonlandırılmış grafen üretmek için kullanılan en önemli yöntem olmasına karşın endüstriyel uygulamalar için uygulanması oldukça zor ve tehlikeli bir yöntemdir. Gelecek yıllarda daha da geliştirilmiş yeni yöntemlerle birlikte endüstriyel uygulamasına geçilebilmesi ve böylece kompozit üretiminde büyük gelişmelerin gerçekleşmesinin sağlanması beklenmektedir.

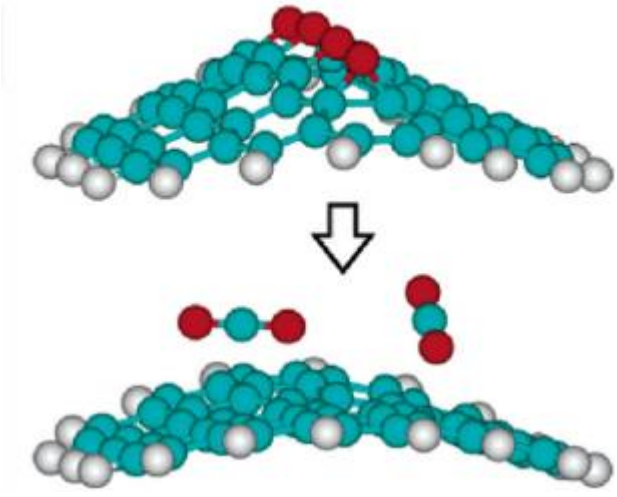
2.3.2 Grafen Oksitin İndirgenmesi

Grafen oksit fonksiyonel gruplarından ayrılarak, grafene benzer oluşturduğu hasarlı yapıya indirgenmiş grafen oksit (RGO) adı verilmiştir. Grafen oksit indirgenmesi sırasında oksitlenmiş hasarlı yapının bir kısmının yenilenmesi sonucu elektriksel özelliğin geri kazanılması grafene benzer özellik göstermesini sağlamaktadır ancak yapı tam olarak düzelmez ve oksitlenme sırasında gelen fonksiyonel gruplardan tamamen arındırılması mümkün olmamaktadır. Genel olarak tercih edilen indirgenme yöntemlerini termal, kimyasal ve çok aşamalı indirgenme olarak ana gruplara ayırmak mümkündür.

Bu yöntemler içinde en çok kimyasal indirgenme yöntemi olan indirgenme ajanı ile indirgenme tercih edilmektedir.

2.3.2.1 Grafen Oksitin Termal Olarak İndirgenmesi

Termal olarak indirgenme yöntemleri termal tavlama, mikrodalga ve ışıkla indükleme olarak sınıflandırılmıştır. Termal tavlamada indirgeme yüksek sıcaklıklara çıkılarak (1000ºC ve üzeri) grafen oksitin yüzeyinden fonksiyonel grupların ayrılması ve kararlı bir yapının oluşması hedeflenmiştir. Sıcaklığın 1050 ºC'ye yükseltilmesi ile oluşan karbon dioksit gazları grafen yapısının katmanlara ayrılmasını ve biriken gaz ile birlikte çok yüksek basınçlara (130 MPa) çıkmasına neden olmaktadır. Grafen oksitin katmanlara ayrılmasının yanında yapı aynı zamanda fonksiyonel gruplarının ayrışımı ile aynı anda indirgenme işlemi de gerçekleşmiş olmaktadır. Böylece malzeme basitçe grafen olarak isimlendirilebilir. Bu işlem her ne kadar katmanların ayrılmasını ve aynı zamanda indirgenmeyi sağlasa da elde edilen malzemenin oldukça az ve kırışık ve parçalanmış morfolojik yapı elde edilir. Bunun sebebi oluşan karbon dioksit gazlarının çıkışı sırasında yapıda oluşturduğu deformasyonlardan kaynaklanmaktadır. Yaklaşık olarak malzemede fonksiyonel grupların ayrılmasından dolayı %30'luk bir kayıp olmaktadır. Sonuç olarak elde edilen grafen yapısının mükemmel grafen yapısındaki elektriksel özelliğinden oldukça az olmaktadır.



Şekil 2.8 Termal tavlama sırasında gaz çıkışı ve yapı deformasyonu

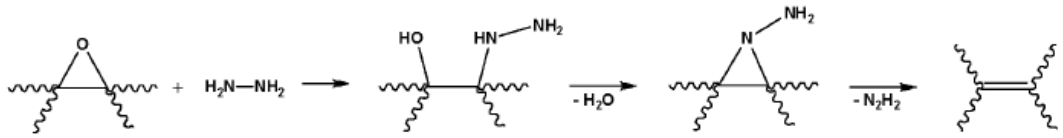
Mikrodalga ile termal olarak ısıtmanın konvansiyonel ısıtmaya kıyasla avantajı ise aniden gerçekleşmesi ve her bölgeye eşit olarak dağılmasıdır. Mikrodalgada termal olarak işlem gören grafen oksit indirgenmiş formuna bir dakika içinde geçmektedir. Işıkla

indüklemede ise kameralarda kullanılan zenon ışıklarıyla gerçekleştirebilir. Flaş ışığından emilen ışık enerjisi yakın mesafede (<2 mm) gerekli olan indirgenme enerjisinin dokuz katına kadar çıkabilmektedir. Son zamanda daha gelişmiş olan lazer ışını ile indirgenmede zenon flaşından bile daha fazla enerji elde edilmektedir. Lazer ile indirgenmiş grafen yapısının elektriksel iletkenliğinin 256 S/cm olduğu ve zenon flaşı ile yalnızca 10 S/cm maksimum hesaplamada elde edilmiştir[57].

2.3.2.2 Grafen Oksitin Kimyasal Olarak İndirgenmesi

Grafen oksitin kimyasal indirgenmesinde genel olarak kimyasal ajanlar kullanılarak indirgenme işlemi gerçekleştirilir. İndirgenme işlemi kullanılan indirgenme ajanına göre oda sıcaklığında veya belirli bir sıcaklık altında gerçekleştirilebilir. Sonuç olarak kullanılan ekipman ve araç gereçler bu sistemde termal indirgenme işlemine göre önem farz etmemektedir, daha çok kullanılan kimyasal reaksiyon süresi ve sıcaklığı indirgenmiş grafen oksitin yapısına etki etmektedir.

Grafen oksitin indirgenmesinde en çok kullanılan ve çalışılmış olan indirgenme ajanı hidrazindir ve ilk olarak Stankovich tarafından bildirilmiştir [58]. Fabrikasyon üretimi için çalışılmış ve şu an günümüzde en iyi indirgeyen ajanlardan biri olarak kabul edilmiştir [59–61]. Türevleri olarak hidrazin hidrat ve di metilhidrazin kullanılmaktadır. Hidrazinin nasıl bir reaksiyon ile birlikte grafen oksiti indirgediği ise hala tam olarak açıklanabilmiş değildir[58].



Şekil 2.9 Hidrazin ve epoksi grup etkileşmesi

Hidrazinin toksik ve zararlı yapısından ötürü alternatif indirgeme ajanları üzerinde incelemelerde bulunulmuştur (Çizelge 2.4) [62]. Bunların içinde hidrazine yakın elektriksel iletkenlik değerine (77 S/cm) ve karbon oksijen oranı (C/O:12) ulaşan ve grafen oksit morfolojik yapısını küçük parçalara ayırmayarak daha verimli olmasını sağlayan indirgenme ajanı ise Vitamin C'dir [63, 64]. Yapılan indirgenme işlemleri sırasında oldukça düşük konsantrasyonlarda yüksek verimli olarak grafen oksitin indirgenmesi gerçekleştirilmiştir. Ayrıca hidrazinin aksine vitamin C DMF (Dimetil

formamid), NMP (N-Metil-2-Pirolidon) gibi organik çözücülerde de kullanıma uygun olmasından ötürü farklı reaksiyon türlerinde aktif olarak kullanıma uygundur [64].

Çizelge 2.4 Yeşil indirgeme ajanları

Alüminyum tozu	1	RT	30 dk
Sulu fito özleri	0.5	RT	5-8 saat
Karbonat	0.1	90 C	3 saat
Benzylamine	0.5	90 C	90 dakika
Benzil alkol	8	100 C	5 gün
Beta karoten	2	95 C	24 saat
Kafeik asit	0.1	95 C	
Havuç kökü	0.5	RT	48 saat
Kazein	1	90 C	7 saat
Tarçın	1.6	N / A	45 dak
Karanfil ekstraktı	1.6	100 C	30 dk
Hindistan cevizi suyu	0,66	100 C	12, 24, 36 saat
Kürkümin	N / A	85 C	2 saat
E. coli	5	37 C	48 saat
Geliştirilmiş yeşil renkli fluoresans protein		90 C	1 saat
Formik asit	2.5	100 C	18 saat
G. Biloba	0.5	30 C	12 saat ve 24 saat
Üzüm suyu	0.6	95 C	1 saat, 3 saat ve 6 saat
gallik asit	4	RT ve 95 C	24 saat ve 7 saat
Yeşil çay polifenolü	1	80 C	8 saat
Yeşil çay polifenol + demir	0.1	40, 60, 80 C	10 dakika
glukozamin	0.496	90 C	7 saat
glisin	0.25	95 C	24 saat
H. sabdari ff *bir*	0.4	N / A	1 saat
hümaninin	1	40 C	1 saat
Demir tozu	0.5	RT	30 dk
Askorbik asit	0.1	23 C	N / A
L -sisteinin	0.5	26 Æ 2 C	12-72 saat
L-glutation	0.1	50 C	6 saat
L-lisin	1	90 C	9 saat
L-Valin	0.1	90 C	Birkaç saat
Düşük sıcaklık alüminyum	4	100-200 C	3 saat
Melatonin	0.1	40, 60, 80 C	3 saat
Metal çinko	0.5	RT	6 saat
Metal tuzları	0.1	RT	1 saat
Manganez tozu	0.5	RT	Siyahır sedimentasyon
Yeşim hidrojen	1.0	RT	30 dak, 20 dak, 6 saat
Doğal selüloz + iyonik sıvı	0.8	80 C	12 saat

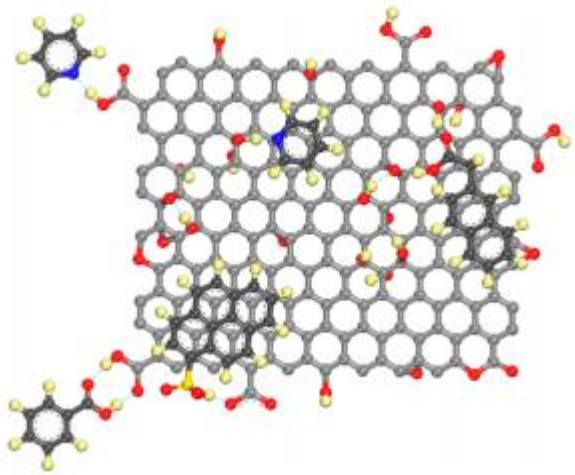
İndirgenme işleminde tercih edilen diğer yöntem ise TiO_2 gibi fotokatalizör kullanarak fotokatalitik indirgenme sağlanmasıdır. Bu işlemde ultraviole ışınları (UV) kullanımı ile indirgenme işlemi gerçekleştirilir. Mekanizma olarak öncelikle TiO_2 yüzeyinde öncelikle yük ayrımı işlemi gerçekleşir. Etanol eşliğinde boşluklarda etoksi radikalleri oluştulur böylece yığılmış elektronlar grafen bazal yüzeyinde interaksiyona girerek fonksiyonel grupları indirgeme işlemini gerçekleştirirler. Aynı etki fuleren ve karbon nanotüplerde gözlemlenir. Fotokatalitik olarak benzer aktiviteye sahip olan diğer malzemeler ise ZnO ve $BiVO_4$ olarak verilebilir [65][66].

Kimyasal indirgenme işleminde genel olarak kabul edilebilir ki indirgenme işlemi hiçbir zaman tam olarak gerçekleşmemektedir. Chua ve ark. yaptığı model çalışmasında grafen oksitin fonksiyonel gruplarının küçük aromatik moleküller olarak ele alarak hidrazin ile indirgenmesi üzerinde durmuşlardır[59].

2.4 Grafen ve Grafen Oksitin Fonksiyonlandırılması

2.4.1 Kovalent Olmayan Fonksiyonlandırma

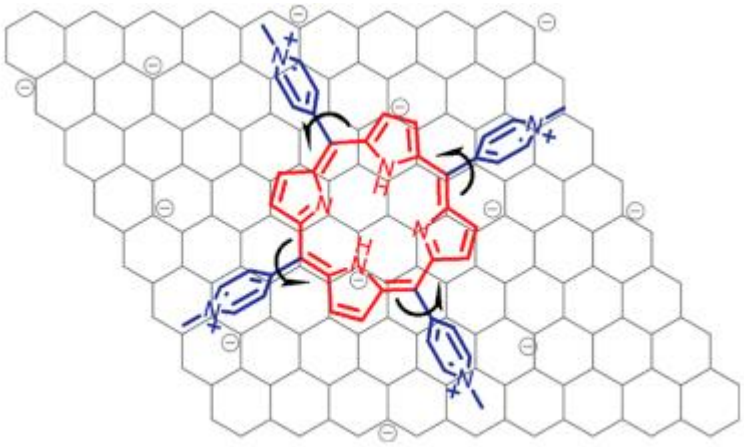
Kovalent olmayan fonksiyonlandırmada genel olarak Van der Waals , iyonik, hidrojen bağı ve π-π yığılımı ile gerçekleşmektedir. Polimer, biyomolekül, ilaç, karbon nanoallotropları, 2D grafen benzeri yapılar olarak fonksiyonlandırma ayrılabilir [67].



Şekil 2.10 Grafen oksitin hidrojen ve π-π yığılımı

Kovalent olmayan fonksiyonlandırmada en önemli olan etkileşim π-π yığılımıdır ve hidrojen bağı ile birlikte en yüksek bağ enerjisine sahip olan gruptur, en düşük enerjili olan ise Van der Waals bağıdır. Genellikle grafen ve grafen oksit hidrofobik aromatik organik moleküller veya polimer yapıları ile π-π yığılımı gerçekleştirir. Bunun yanı sıra iyonik etkileşim veya hidrojen bağı grafen oksitteki oksijen gruplarından dolayı gerçekleşir ve grafenin hidrofobik yapısıda gözlemlenir fakat grafen yapısında oksijen grupları olmadığından hidrojen bağı gözlenmez.

π-π yığılımı 2D grafen yapısında grafitik katmanların ayrımı ile çözeltilerde ilaç taşınımı için grafenin taban olarak kullanılır ve ileri düzey özellikler ile grafen nanokaompzitlerinde kullanımı uygundur. Böylece elde edilen grafen kompozit yapısının elektriksel özelliğinde bir değişim gözlenmez ve bu kovalent olmayan fonksiyonlandırmanın en önemli özelliklerinden biridir.



Şekil 2.10 Piridiniyumun grafen ile π-π interaksiyonu [68]

π-π etkileşimi dışında grafen hidrofobik yapısıyla değerlendirilir ve diğer hidrofobik yapılarla beraber ilişkiye girmesiyle yapısal özellikleri geliştirilebilir. Bunlar yüzey aktif maddeler, iyonik sıvılar veya makromoleküllerdir. Bu yapılar genellikle grafenin polimerle etkileşimi için organik ve sulu bir ortan içerisinde dağılımını sağlamak amacıyla kullanılırlar. Bu durum rGO yapısında da kısmen bulunan fonksiyonel moleküllerin (karboksilik ve hidroksil) olmasından dolayı hidrojen bağı gerçekleştirebilir. Grafen ve rGO yapısı için genellikle alifatik yüzey aktif maddeler kullanılarak stabilizasyon gerçekleştirilir. Yüzey aktifleştiricinin hidrofilik kısmı iyonik, amfoterik veya yüksek polar grupları ile etkileşime girmesinden sorumlu olabilir. Albumin [69], selüloz türevleri [70], lignin [69] kullanılan bazı amfoterik yüzey aktif maddeleridir.

2.4.2 Kovalent Fonksiyonlandırma

Grafenin, indirgenmiş grafen veya grafen oksitin kovalent fonksiyonlandırılması iki boyutlu yapının köşelerinde bulunan karboksilik asit grupları ile, bazal düzlemdeki hidroksil gruplarının organik moleküller ile değişim veya grafen katılma reaksiyonları ile gerçekleştirilir. Ancak grafen oksit, içerisinde bulunan birçok fonksiyonel gruptan ötürü kovalent fonksiyonlandırmada asıl tercih edilen başlangıç molekülüdür.

Karbon nanotüplerde yapılan çalışmalar ile grafenin sp^2 karbon-karbon yapısı ile kovalent olarak reaksiyona giren serbest radikaller ve dienofil yapılarıdır. Serbest radikaller grafenin sp^2 yapısını sp^3 yapısına çevirir ve genelde nitrofenil yapılarının bağlanmasında kullanılırak grafenin elektiriksel iletkenliğini önemli ölçüde düşürür [71]. Bu işlem için genelde diazonyum tuzları tercih edilmektedir [12].

Grafen oksitin kovalent fonksiyonladırılması ise dört çeşit fonksiyonlanırma yöntemi kullanılır. Nükleofilik değişim, elektrofilik katılma, yoğunlaşma ve katılım reaksiyonları olarak isimlendirilirler. [11].

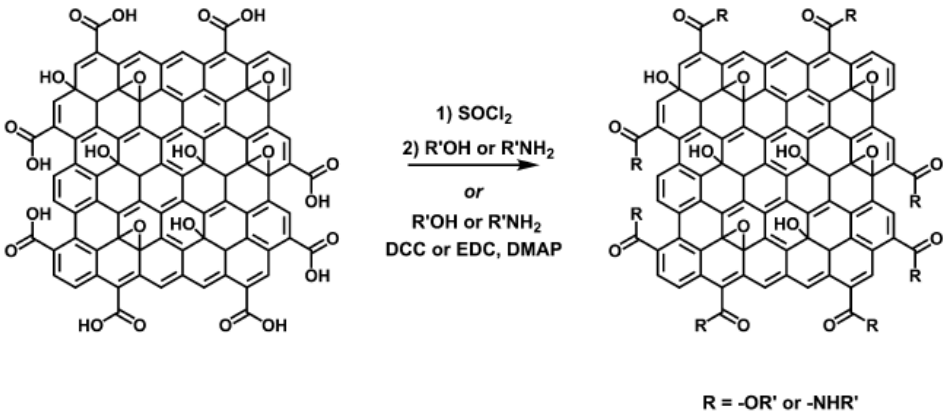
Nükleofilik değişim reaksiyonları grafen oksit yapısındaki epoksi gruplarının kullanımı ile gerçekleştirilir. Organik modifiye ajanlarının amin grubu ($-NH_2$) yalnız elektron grubu epoksi gruplarına saldırarak reaksiyon gerçekleşir. Diğer fonksiyonlandırma yöntemlerine göre oldukça basit ve endüstriyel üretim için umut vaad eden bir fonksiyonlandırma türüdür. Alifatik ve aromatik bütün aminler, amino asitler, amin ile biten biyomoleküller, iyonik sıvılar, düşük molekül ağırlıklı polimerler ile gerçekleştirilebilir. [72–75]

2.4.2.1 Karboksilik Asit Grupları ile Fonksiyonladırma

Karboksilik asit fonksiyonel grupları grafen oksitin köşelerinde bulunurlar ve elektirksel iletkenlik uygulaması içeren çalışmalarında grafen oksitin bazal kısmı indirgendiğinden genel olarak tercih edilen fonksiyonlandırma işleminde tercih edilen gruplardır.

Fonksiyonlandırma işlemi sırasında karboksilik grupları genellikle tiyonil klorit ($SOCl_2$) ile ön işleme alınarak karboksilik asitin hidroksil kısmı klor iyonları ile değişime tabi tutulur. Bu işlem sırasında reaksiyon fazlası olarak klorlama ajanı kullanılır ve bazen THF veya DMF gibi çözücülerde eklenebilir. Sonrasında nükleofilik gruplar ile değişim uygulanacağı gibi, oligomerik veya polimerik yapılar ile de değişim reaksiyonları uygulanabilir. Benzer moleküler yapıda olan karbon nanotüpün karboksilik asit grupları ile fonksiyonlandırılması ile yapılan bazı çalışmalar da bulunmaktadır [76, 77]

Bunun yanı sıra karboksilik grupları aktive etmek için ayrıca karboimid eşleşme kimyası da kullanılarak fonksiyonlandırma işlemi gerçekleştirilebilir. Öncelikle polar çözücü (NMP veya DMF) içerisinde işlem gördükten sonra N,N- dimetilaminopiridin (DMAP) N- Hidroksisukkinimid (NHS) veya başka bir katalitik aktifleştirici katalitik miktarda kullanılır. Birleştirme ajanı (disiklohekzilkarbodimid (DCC) gibi) eklenerek fonksiyonlandırılmış grafen oksit santrifüj veya filtrasyon ile alınır [78]. Bu metotta küçük nükleofilik moleküllerin yanı sıra oligomerik veya polimerik moleküller de fonksiyonlandırılabilir [79]. DCC ve DMAP ile yapılan fonksiyonlandırma için Steglich esterleşmesi incelenebilir [80].

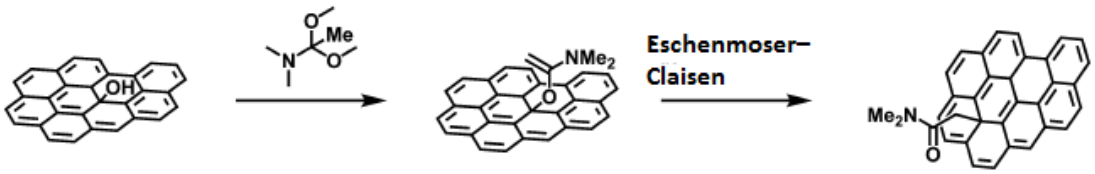


Şekil 2.11 Grafen oksitin karboksilik asit gruplarının aktivasyonu[44]

2.4.2.2 Hidroksil Grupları ile Fonksiyonlandırma

Grafen oksitin bazal yüzeyinde yer alan hidroksil grupları da karboksilik gruplar gibi karboimid çiftleriyle fonksiyonlandırılabilir. Bu durumda bazal yüzeyde yer alan hidroksil grupları nükleofilik görevi üstlenerek harici olarak eklenen karboksilik asitler ile kondense edilebilir. Ayrıca hidroksil grupları organo siloksanlar (trialkoksisilanlar) ile siloksi bağları yapmaya hazır olarak bulunmaktadır. Bu yöntemin karboimid reaksiyonlarına göre avantajı yan ürün olarak üre yerine ethanol ve HCl elde edilmesidir ve bunun sistemden daha kolay ayrılmasıdır.

Alternatif yöntem ise grafen oksit ile N,N-dimetilasetamid dimetil asetal (DMDA) kullanılmasıdır. Bu yöntemde hidroksil grupları DMDA ile bağlanıp vinil etere dönüşür ve C-C bağlarıyla oluşan yapı Eschenmoser–Claisen dönüşümüne geçer [81]

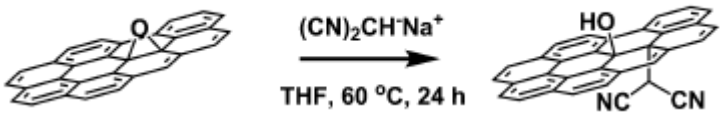


Şekil 2.12 Claisen dönüşümü[81]

2.4.2.3 Epoksi Halka Açılımı ile Fonksiyonlandırma

Grafen oksitin halka açılımı reaksiyonlarında nükleofilik gruplar genelde amin, alifatik, aromatik veya polimerik gruplar olabilir. Genel olarak reaksiyon amin, eksfoliye edilmiş grafen ve polar çözücü ile birlikte ısıtılarak gerçekleştirilir. Sonrasında saflaştırma ve filtrasyon ile fonksiyonlandırılır. Heteroaromatik nükleofilikler dışında karbon iyonları

da epoksi halkası açılımı için kullanılabilir. Bu işleme örnek olarak sodyum tuzlarından melanonitril fonksiyonlandırması verilebilir [82].



Şekil 2.13 Melanonitr il Tuzu ile Epoksi Açılımı [44]

BÖLÜM 3

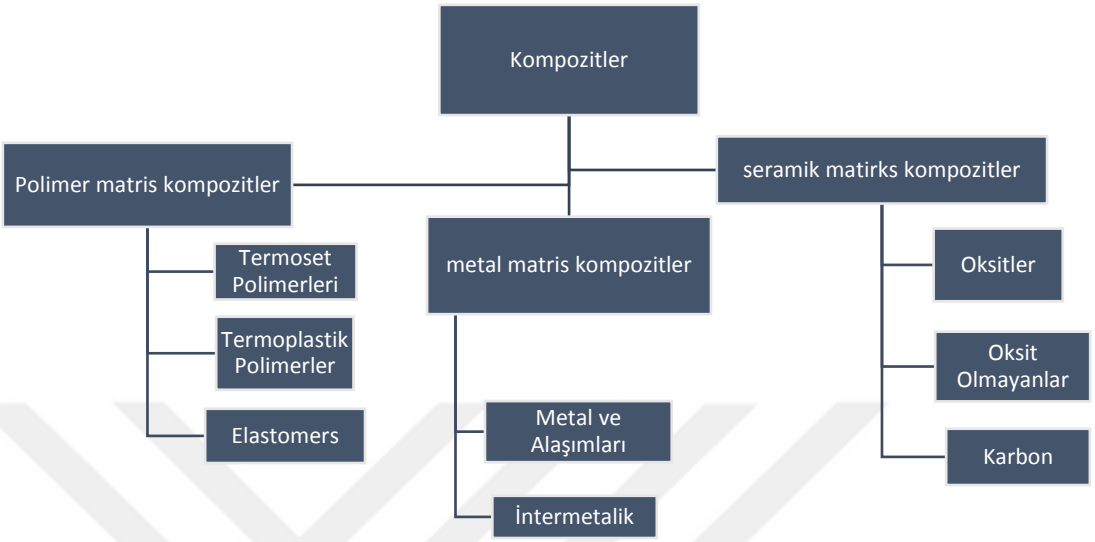
GRAFEN-POLİMER NANOKOMPOZİTLERİ

Polimer kompozit malzemeleri günümüzde yaygın olarak kullanılan ve gelecek için oldukça potansiyeli bulunan malzeme grubundadır. İlk sentetik polimer kompozit malzemesinin keşfi bundan yüzyıllar önceye dayanmaktadır ve günümüzde gelişmeye devam etmektedir. Grafen malzemesinin ilk keşfi ve oldukça yüksek gaz bariyer, elektriksel iletkenlik, mekanik özellikleri ile polimer kompozit malzemesinin oluşturabileceği birleşim ile birlikte oldukça yüksek uygulama potansiyeli olması, çalışmaları bu yöne doğru çekmiştir. Ayrıca polimerlerde kullanılabilecek sonsuz sayıdaki monemer, oligomer ile birlikte özellik olarak yüksek elastikliğe sahip matris, yüzey kontrollü ve katı özellikleri de bu kompozit malzemelerin tercih edilmesini sağlamaktadır. Bu bölümde grafen-polimer kompozit malzemelerin üretim teknikleri (emülsiyon polimerizasyonu, polimer-grafen fiziksel karışımı, yerinde polimerizasyon ile üretim teknikleri vb.), kompozit malzemelerin kazandıkları özellikler ve uygulama alanlarına değinilecektir.

3.1 Kompozit Türleri

Kompozit malzemeler, iki veya daha fazla malzemenin birbiri ile karışmayacak şekilde oluşturdukları malzeme türüne verilen genel addır. İlk bakışta kompozitler matris cinsine göre metal matrisli, seramik matrisli ve polimer matrisli olmak üzere üç ana sınıfa ayrılabilir. Ayrıca kompozit malzemeler ise matrise eklenen malzemenin tane boyutuna göre ise günümüzde geleneksel kompozitler ve nankompozitler olarak ayrılır. Geleneksel kompozit malzemelerde matrise eklenen malzeme miktarı %20-%50 arasında iken nanokompozitlerde bu oran maksimum %10'a kadar çıkmaktadır. Bu da nano

malzemelerinin yüzey alanının oldukça büyük olması ve matris içine etkisinin daha yüksek olmasını sağlamaktadır.



Şekil 3.1 Matris bazlı olarak kompozit türleri

Kompozitler bunun dışında takviye türüne ve matris içindeki konumunda göre de sınıflandırılabilir. Daha detaylı olarak sınıflandırmalar ve türevleri M. Balasubramanian'ın yazdığı kompozit malzemeler ve işlenmesi kitabında bulunabilir [83].

3.2 Genel Bakış Olarak Grafen Bazlı Nanokompozitler

Grafen genel olarak inanılmaz potansiyel özelliklerinden dolayı polimerler ile birlikte kullanılarak polimerlerin elektriksel iletkenlik kazanması, mekanik dayanımının geliştirilmesi, termal kararlılığın ve kimyasal aktivitesinin arttırılması amacı ile çalışmalar yapılmıştır. Grafenin polimer matrisine katılımının %1 kadar düşük oranda olması bile oluşturulan kompozitin özelliklerini oldukça geliştirmektedir.

Günümüzde kimyasal olarak üretilen polimerlerin oldukça fazla olması ve bu polimerlerin doğada çözünmemesinden dolayı doğal polimerler olan kitosan, polisakkaritler, proteinler, selüloz ve linin gibi polimerlere grafen eklenmesi bu malzemelerin kullanımının artması ve gelişmiş özellikler kazanmasını sağlamaktadır.

Ayrıca günümüzde öncelikli kullanım alanı olarak ele alınan enerji depolama (bataryalar), güç iletimi (süper kapasitör) de iletken polimerlerin kullanımı ile sağlanmaktadır. Grafen bu alanda da iletken polimerlerin elektriksel özelliğini arttırarak mekanik olarak da yüksek kazanımlar getirmektedir.

Genel olarak literatürde yayınlanan grafen/polimer nanokompozitlerde belirgin olarak mekanik, elektriksel iletkenlik, termal ve gaz bariyer özelliklerinde gelişmeler gözlenmiştir. Ancak bu özelliklerin kazanılması veya geliştirilmesi grafenin matris içindeki dağılımına yüksek ölçüde bağlıdır. Aynı zamanda polimer ile grafen arasındaki etkileşime ve bağ yapısına bağlı olarak dağılım etkilenmektedir. Bu konumda polimer zincirinin polaritesi en çok etkiyi gösteren özelliktir. Hidirofilik polimer zincirleri grafenin topaklanmaya neden olmaktadır. Buna karşın grafen oksitte buluna birçok oksijen içerikli fonksiyonel gruplar sayesinde topaklanmaya neden olmamaktadır ancak grafen oksit elektriksel uygulamalarda kullanılmaktadır.

Çizelge 3.1 Grafen/Polimer kompozit çalışmaları

Matris	**Dolgu Tipi**	**Metot**
Selüloz	Grafen	Çözelti Dökümü [84]
PLA	Grafen	Eriyik Karışımı[85]
PAN	Grafen Oksit(GO)	Elektro Lif Çekimi[86]
PCL	GO	Elektro Lif Çekimi [87]
PI	GO	Yerinde Polimerizasyon
PMMA	İndirgenmiş GO (RGO)	Yerinde Polimerizasyon
PMMA	Modifiye Grafen	Yerinde Polimerizasyon
PU	Fonksiyonlandırılmış Grafen (FG)	Kolloidal dağılım, Yerinde Polimerizasyon
PVA	FG, GO	Çözelti Dökümü
PANI	RGO	Yerinde Polimerizasyon

3.3 Grafen Bazlı Polimer Nanokompozitlerin Üretimi

Grafen/Polimer nanokompozitlerin hazırlanması belli başlı olarak en çok tercih edilen yöntemler sırası ile eriyikten hazırlama, fiziksel karışım, yerinde polimerizasyon, emülsiyon polimerizasyonu ve süspansiyon polimerizasyonu verilebilir.

3.3.1 Çözelti ve Eriyik Karışımı ile Hazırlama

Çözelti karışımı genellikle G-O levhaları veya diğer grafen temelli yapıların koloidal süspansiyon olarak istenilen polimer ile karıştırma veya kayma kuvveti uygulanarak elde edilir. Elde edilen karışım polimeri çözmeyen bir çözelti ile çöktürülür ve grafen tabakalarının çökelti içine nüfus etmesi ile malzeme elde edilir. Sonrasında çökelti ayrıştırılarak kurutulur. Çözelti karışımı ile çalışmalar literatürde genelde su veya organik çözelti ile hazırlanırken en çok tercih edilen polimerler polisülfonat (PS), polikarbonat, poliakrilamit ve poli(metilmetakrilat)'dır (PMMA) [88–90].

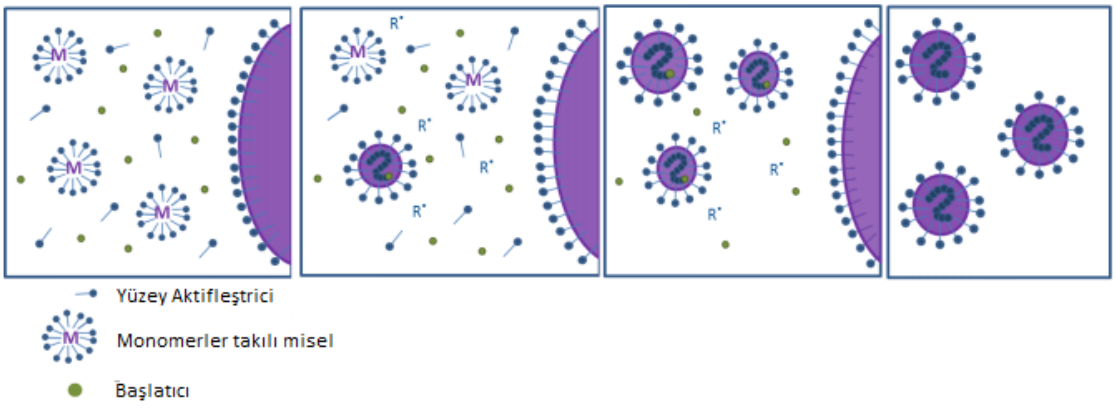
Eriyekten hazırlanan karışımda ise çözelti karışımına benzer olarak eriyik polimer ve dolgu malzemesi (kurutulmuş toz halinde) kullanılarak karıştırılması ile hazırlanır ancak çözelti kullanılmaz ve bu sebepten ötürü çözelti karışımında daha ekonomik olduğu düşünülebilir. Ancak bu metotta dolgu malzemesinin matris içinde dağılımı çözelti karışımındaki kadar iyi değildir. Eriyik karışımı öncesi dolgu malzemesinin tabakalarının oldukça ayrılmış olması bu sebeple oldukça önem arz eder [91].

3.3.2 In-situ Polimerizasyonu ile hazırlama

Yerinde polimerizasyon yönteminde genel olarak tercih edilen en önemli yöntem emülsiyon polimerizayon tekniğidir. Bunun yanı sıra emülsiyon polimerizasyonun diğer yöntemlere oranla daha çok tercih edilmesinin en önemli sebebi daha homojen bir matris yapısının oluşturulmasını sağlar ve özellikle fonksiyonlandırılmış grafen oksit veya indirgenmiş grafen oksitin matrise yayılmasını kolaylaştırır. Aynı zamanda yerine polimerizasyon tekniklerinde hem kovalent hem de kovalent olmayan fonksiyonlandırma yöntemi duruma göre tercih edilebilir. Literatürde tercih edilen kovalent olmayan fonksiyonladırma örnekleri PMMA, polietilen ve polipirol ile tercih edilmiştir. Son olarak ise geleneksel emülsiyon yöntemi de kullanılarak yüzey aktif maddeler ile kombine edilebilirler.

3.3.2.1 Emülsiyon Polimerizasyonu

Geleneksel emülsiyon polimerizasyon yönteminde hidrofobik monomerlerle birlikte yüzey aktifleştirici ve başlatıcı reaksiyona eklenir (Şekil 3.2). Hazırlanan polimerizasyon sisteminde karbon bazlı malzemeler tabakalar halinde matris içinde dağılırlar. Yüzey aktif maddeler genelde kritik misel konsantrasyonun üstünde reaksiyona eklenirler ve böylece miseller oluşarak polimerizasyon noktası olarak görev alırlar.



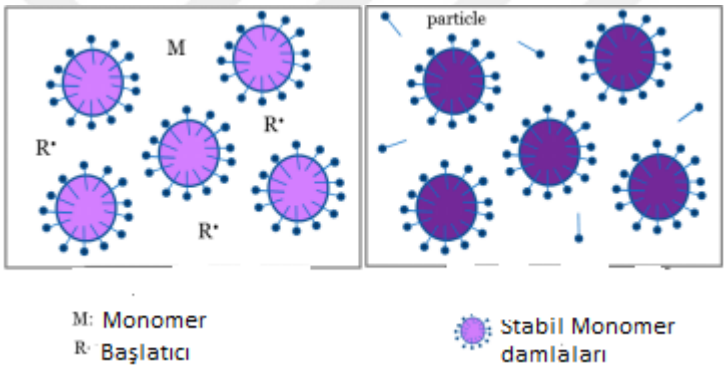
Şekil 3.2 Emülsiyon Polimerazyon Şeması

Emülsiyon polimerizasyonu ile grafen-kompozit hazırlanmasının ilk örneğini Ding vermiştir [92]. Bu çalışmada grafen oksit ve yüzey aktifleştirici ile birlikte geleneksel polimerizasyon işlemi tamamlanmıştır fakat bunların yanı sıra yalnızca grafen oksitin de yüzey aktifleiştrici olarak kullanıldığı reaksiyonlar bulunmaktadır [93, 94]. İlk kez grafen oksitin yalnız başına kararlıizatör olrak kullanıldığı ve yüzey aktif malzeme içermeden hazırlanan kompozit 2013 yılında Thickett tarafından gerçekleştirilmiştir [95]. Ancak grafen oksitin oldukça düşük miktarda (yaklaşık %0.11) kararlı kalabilmiştir. Grafen oksit konsantrasyonu attırıldıkça grafen kararlılığı bozulup bir araya gelmeye ve topaklanmaya başlamıştır. Bu durumu çözmek amacıyla ilk denenen monomer aktifleştirici miktarını arttırarak kullanılan grafen oksit miktarında arttırılmasına gidilmiş ancak yüksek oranlara çıkılamamıştır.

Grafen oksite oranla grafen ile yapılmış çalışmalar oldukça azdır. Grafenin yapısından ötürü matris içinde sabitlemek oldukça zordur.

3.3.2.2 Mini Emülsiyon Polimerizasyonu

Mini emülsiyon polimerizasyonunda damlacıklar yüksek kayma kuvveti uygulanmasıyla elde edilir. Bunun sağlanması için genellikle ultrasonikasyon veya yüksek basınç uygulayan homojenizatörler ile sağlanabilir. Mini emülsiyon polimerizasyonunda damlacıkların bir araya gelip topaklanmasını önlemek amacıyla yüzey aktifleştirici kullanılır ve böylece yüzeylerin çekim kuvveti azaltılır. Böylece her bir damlacık polimer parçacıklarına dövüştürülür ve kimyasal kompozisyon olarak oldukça benzer olmaları sağlanır. Mini emülsiyon polimerizasyonunun emülsiyon polimerizasyonuna karşı belirli avantajları bulunmaktadır. Emülsiyon polimerizasyonunda olduğu gibi kompleks çekirdeklenme aşamaları bulunmaz ve polimerizasyon boyunca yalnızca iki faz gözlemlenir. Yağda veya suda çözünen başlatıcılar kullanılabilir ve lateks de kimyasal kompozisyon yaklaşık birebir aynıdır.



Şekil 3.3 Mini emülsiyon polimerizasyon prosesi

3.3.2.3 Süspansiyon Polimerizasyonu

Mini emülsiyon polimerizasyonunda olduğu gibi süspansiyon polimerizasyonunda da her bir damlacık birer reaktör görevi görmektedir. Buna rağmen süspansiyon polimerizasyonunda mini emülsiyon polimerizasyonundan farklı olarak her bir damlanın tane boyutu belirgin bir şekilde daha büyüktür. Ayrıca polimerizasyon sırasında tanelerin kararlılığı polimerik kararlaştırıcılar ile sağlanır (koruyucu kolloid olarak da adlandırılır).

3.4 Grafen Lateks Nanokompozitlerin Özellikleri

3.4.1 Mekanik Özellikleri

Grafen mekanik özellikler bakımında incelendiğinde teorik olarak şuana kadar keşfedilmiş en yüksek elastik modülüs olan 1.1 Tpa değerine sahiptir [96]. Grafende oksidasyon miktarının artmasıyla (elektriksel iletkenliğin azalması) elastik modülüs değeri G-O için 250 Gpa ile RG-O için 650 Gpa arasında değişmektedir [97]. Bu değerler polimerik yapılı malzemelere kıyaslandığında oldukça yüksek değerlerdir. Ancak grafenin polimerin yapısında dağıtımında elastik modülüs değeri birkaç etkene göre değişkenlik göstermektedir. Bunlar başlıca konsantrasyon, nano malzemenin matris içindeki dağılımı, ara yüzde yapılana bağlar ve ara yüz oranıdır. Nano dolgu malzemesi olarak matris yapısına eklenen grafen aynı zamanda malzemede dalgalı veya kırışık yapı görünmesine neden olur ve bu da beklenen Young modülüs değerlerinin düşmesine neden olmaktadır. Bunun olası nedenleri arası ara yüzdeki çekim kuvvetlerin neden olduğu varsayılmaktadır. Ara yüzdeki çekim kuvvetlerinin önemi grafen/polimer kompozitlerinin kararlılığı açısından da oldukça önemlidir. Düşük seviyede bulunan ara yüz çekimi kompozit Young modülüsünün de düşük seviyede kalmasına neden olur. Ayrıca grafenin düşük miktarda eklenmesiyle edilen kompozit malzemede genel olarak Tg değerinde artış gözlemlenir. Zayıf matris etkileşimi olan dolgu malzemeleri genel olarak polimer zincirinin hareketini kısıtladığından ötürü Tg olduğundan yüksek seviyelere çıkmaktadır [98].

3.4.2 Elektriksel İletkenlik Özellikliği

Grafenin en büyüleyici özelliği oldukça yüksek elektriksel iletkenliğe sahip olmasıdır. Bu sebeple yalıtkan olan bir polimere katıldığında polimerik yapının elektriksel özellik büyük ölçüde artmaktadır. Elektriksel iletkenlik kısaca güç yasası ile açıklanabilir.

$$\sigma_c = \sigma_f(\emptyset - \emptyset_c)^t$$

$\emptyset$ dolgu hacmi, $\emptyset_c$ sızntı eşiği; σ_f dolgu malzemesi iletkenliği, t ise ölçeklendirme üssü olarak değerlendirilir. Genel olarak kompozitin elektirksel iletkenliği dolgunun dağılımına, dolgu malzemesinin boyutlarına ve topaklanmaya göre değişim göstermektedir. Dolgu malzemesinin kendi iç özellikleri değerlendirildiğinde en boy oranı ve morfolojisinde elektriksel özelliği etkileyen faktörler arasındadır.

3.4.3 Termal Özellikleri

Termal iletkenliğin önemi günümüzde nano cihazların artmasıyla ortaya çıkmış ve daha çok ısı iletkenliğine sahip malzemelere ihtiyaç duyulmuştur. Bu konumda grafenin tahmin edilen termal iletkenlik katsayısı 4840-5800 W/m.K arasında bulunmaktadır. Karbon nanotüp malzemeler için çok tabakalı karbon nanotüp 3000 W/m.K, tek tabakalı karbon nanotüp ise 3500 W/m.K olarak ele alınmıştır [99]. Günümüzde bu düzeyde yüksek bir termal iletkenlik potansiyeline sahip bir malzeme daha bulunmamaktadır. Polimer nanakompozitlerinde en önemli etken termal iletkenlik özelliğini etkileyen polimerin amorf yapısı ve dolgu malzemesi ile doğru bir ara yüz bağının oluşmamasıdır. Grafen oksitin polimer nanokompozitine katılım miktarı termal iletkenliği doğrusal olarak etkilemektedir. %5 katılım sağlanan bir epoksi polimer matrisinde termal iletkenliğin 4 katına çıktığı ve %20 grafen oksit dolgu malzemesi kullanıldığında 20 kat daha iyi ısı iletimine sahip olunduğu gözlenmiştir. Aynı zamanda fonksiyonel grafitin dolgu malzemesi olarak nanokompozitin termal iletkenliğini daha verimli şekilde geliştirdiği belirtilmiştir[100].

3.5 Grafen-Polimer Nanokompozitlerin Potansiyel Uygulamaları

Grafen/polimer nanokompozitlerin oldukça geniş uygulama alanları şuan potansiyel olarak bulunmaktadır. Ancak birçok uygulama alanında yapılması gereken yenilikler ve günümüzde geliştirilmesi gereken prosesleri bulunmaktadır. Bu kısımda kısaca öne çıkan popüler grafen/polimer uygulamalarından kısaca bahsedilecektir.

3.5.1 Yakıt ve Elektrokimyasal Hücreleri

Günümüzde yakıt hücrelerine artan ilgi ile birlikte daha düşük fiyatlı ve yüksek performanslı yakıt hücreleri ihtiyacı, artan petrol fiyatları ve çevre kirliğinin yüksek seviyelere ulaşmasından dolayı doğmaktadır. Buna rağmen günümüzde oldukça yüksek maliyetli ve kısa ömürlü yakıt hücreleri bu alanda teknolojik gelişmelerin önünü kapamaktadır. Yakıt hücreleri kısaca elektrokimyasal reaksiyonlar ile birlikte kimyasal enerjiyi elektriksel enerjiye dönüştürmeyi hedefler. Bu doğrultuda bugün dahi elektrokatalizörler büyük önem taşımaktadır. Ayrıca metanol ve etanol elektro oksidasyonu ve hatta glikoz oksidasyonu önemli ölçüde yer almaktadır. Geçen yıllar için en çok platin/grafen nano tabakaları denenmiş ve klasik platin/karbon katalizöründen oranla oldukça yüksek katalizör etkisini metanol ve ethanol elektro oksidasyonunda

göstermiştir. Ancak son dönemde 3 boyutlu grafen katalizörleri veya gözenek yapılı 3 boyutlu grafen nanohibrit kompozitleri ön işleme gerek olmaksızın direkt katalizör olarak sisteme dahil edilebilmektedir. Genel olarak üretilen katalizörleri; platin içeren ve platin içermeyen olmak üzere iki sınıfa ayırmak mümkündür.

3.5.2 Biyosensörler

Biyosensörler elektrokimyasal olarak biyo moleküllerin tespit edilmesinde kullanılırlar. Biyomoleküller hayatı öneme sahiptirler ve hastalıkların gelişiminde önemli rolleri bulunur bu nedenden ötürü biyo moleküllerin önceden keşfedilmesi oldukça önemlidir. Grafen bazlı biyosensör malzemeler genel olarak elektrokimyasal ve optik sinyalleme dahil farklı sistemlerde denenmiştir. Bu noktada grafenin oldukça iyi elektrokimyasal özelliklerinden dolayı potansiyel elektrot malzemesi olarak biyomoleküllerin denetiminde kullanılması öngörülmektedir.

Biyosensörler ile ilgili ilk çalışmalardan birinde seçilen metal iyonun tespitinin $0.02 \mu g L^{-1}$ seviyesine kadar tespit edebildiği rapor edilmiştir. Uygulamada seçilen metal iyonu insan vücuduna zararlı olan kadmiyum veya sezyum gibi iyonların tespiti için uygulanmıştır[101].

H_2O_2 ye karşı olan elektrokatalitik aktivitesinin oldukça yüksek olduğunun bulunmasından sonra potansiyel olarak kullanılabileceği en önemli alanlardan biri glikozun tespiti üzerinedir. Glikozun tespiti şeker hastalığı için oldukça büyük önem arz etmektedir ve grafen bu konuda uygun potansiyel adaylardan biridir[102].

Diğer en önemli adaylardan biride dopamin molekülünün tespitidir. Dopamin merkezi nöral hücrelerde bulunur ve nöral verici görevi görür. Dopaminin tespiti insan vücudu açısından oldukça büyük öneme sahiptir. Elektrokimyasal aktivitesi sayesinde kolayca tespit edilme potansiyeli olmasına rağmen genelde askorbik asit ile birlikte bulunurlar ve elektrokimyasal olarak benzer yapıya sahip olmaları tespitinde engel teşkil eder. Günümüzde bu problemi çözmek için bazı çalışmalarda bulunulmuştur [103]

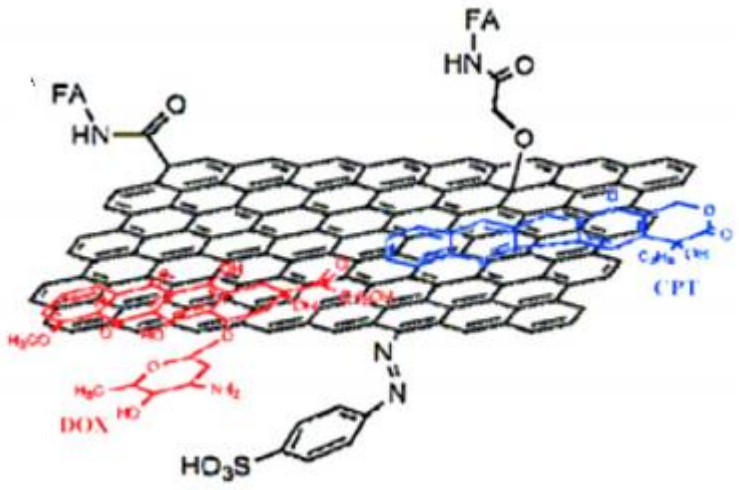
Grafen oksit ilginç optik özellikleri barındırmaktadır; floresan ışığını farklı dalga boylarında yayabilmektedir ve etkili bir şekilde floresanı başka bir floresan boyasına dahil edebilmektedir. Bu özelliklerinden dolayı etkili bir floresan rezonans enerji (FRET) transfer sensörü olarak kullanılma potansiyeli bulunmaktadır. Son zamanlarda birçok

grafen FRET sensörleri ssDNA molekülü tespiti için geliştirilmiştir. ssDNA grafen oksit yüzeyine hidrofobik ve pi bağı yardımı ile bağlanabilmektedir[104].

3.5.3 İlaç ve Gen Taşınımı

Grafenin diğer malzemelere göre şuan en önemli özelliği oldukça yüksek yüzey alanına ($2630 m^2/g$) ve sp^2 hibrit karbon alanına sahip olmasıdır. Bu özellikler grafen oksiti etkili bir ilaç taşınım malzemesi olarak göstermektedir. Yapılan çalışmalarda p-brikimi ile antikanser ilacının taşınması üzerine Dai çalışmada bulunmuş ve doksorubisin ilacını grafen oksit yüzeyine takılmasını sağlamıştır [105]. Kanser hücresi tanınması için CD20+antijeni PEG molekülüne (şekil 3.4) sabitlenmiştir.

Grafen oksit kullanılarak ilaç ve gen tanışımın ortaklaşa uygulandığı çalışmada da bulunulmuştur. Zhang ve ark. katyonik polimer olan polietilenimin (PEI) kullanarak grafen oksite kovalent olarak bağlamayı amidasyon prosesi ile gerçekleştirmişlerdir. Oluşturulan kompozit malzemeye sirRNA bağlanmış ve pi-pi bağı ile aromatik anti kanser ilacını bağlamışlardır [106].



Şekil 3.4 DOX ve CPT'nin grafen oksitin iki yüzeyine birden bağlanması

BÖLÜM 4

LİTERATÜR ÖZETİ

4.1 Grafen Oksit Üretimi ve Fonksiyonlandırılması Literatür Özeti

Grafen oksit üretim yöntemlerinden Hummers Metotudur. Grafen Oksitin üretim yöntemlerinden Hummers metottu 2.3.1.4 de belli başlı olarak anlatılmıştır. Grafen oksit üretiminde geliştirilmiş Hummers metodu şuan günümüzde en plana çıkan en önemli kimyasal üretim yöntemlerindendir. Geliştirilmiş yöntemlerde eklenilen kimyasalların reaksiyon sürecine etkileri ve reaksiyon süresinin üretilen grafen oksite etkileri üzerinde birçok çalışma bulunmaktadır. Bu sebeple geleneksel Hummers metodu tercihi yerine geliştirilmiş yöntemlerin uygulanışında fonksiyonel grupların üretilen grafen oksit üzerindeki dağılımına etkisi önem arz etmektedir.

Chowdhury ve ark. (2014) [56] çalışmalarında $NaNO_3$ kullanımının Hummers metodunda etkisini ele alarak deneysel çalışmalarda bulunmuştur. Farklı boyutlardaki grafit alınarak aseton ile 30 dakika boyunca sonikasyon işlemi uygulanmıştır. Sinterlenmiş cam filtre ile filtrasyon işlemi sonrasında etüvde 45°C sıcaklığında 2 saat kurutulmuştur. 2 g grafit ve 46 mL konsantre sülfirik asit buz banyosunda (0°C) manyetik karıştırıcı ile karıştırılmıştır. Aynı zamanda 2g grafit ve 1g $NaNO_3$ ile de aynı karışım $NaNO_3$ etkisini gözlemlemek için hazırlanmıştır. 20 dakika içinde yavaşça $KMnO_4$ eklenerek karışım sıcaklığı 35°C'ye çıkarılmıştır ve 3 saat boyunca karıştırılmıştır. Sonrasında 92 mL distile su eklenmiş ve 30 dakika daha karıştırılmıştır. Çözelti 280 mL distile su içine aktarılmış ve 10 mL H_2O_2 eklenerek reaksiyon tamamlanmıştır. XRD ve UV sonuçlarına bağlı olarak $NaNO_3$ eklentisinin grafitin bazal düzlemdeki

oksidasyonuna katkı sağladığı ancak aynı zamanda oksidasyon getirisi olarak daha hatalı yapının oluştuğu gözlemlenmiştir.

J. Guerrero Contreras ve F. Caballero Briones (2015) [9] çalışmalarında grafen oksitin üretiminde $NaNO_3$, $KMnO_4$ ve oksidasyon sürelerini değiştirerek C/O oranı üzerindeki etkilerini incelemişlerdir. Reaksiyonu üç ana kısma bölerek (5°C, 35°C ve 98°C) reaksiyonun farklı bölgelerinde değişiklik yapmışlardır. Elde ettikleri sonuca göre grafitin oksidasyonunun mekanik, elektriksel ve optik özellikleri etkilediğini bazal düzlemde bulunan epoksi gruplarının optik ve elektriksel özelliklere oldukça etkisi olduğunu belirtmişlerdir.

J. Chen ve ark. (2016) [107] çalışmalarında kendi geliştirdikleri fazladan eklenen su moleküllerinin yüksek düzeyde reaksiyonun verimini arttırdığını bildirmişlerdir. 2 g grafit, 46 mL H_2SO_4 ile hazırladıkları reaksiyonun karışımına n-H_2O ile fazladan su ekleyerek geliştirdikleri prosesi tanımlamışlardır. Reaksiyona $NaNO_3$'ün verim ve oksidasyon olarak etkisi olmadığını vurgulamışlardır.

K. Krishnamoorthy ve ark. (2013) [108] çalışmalarında $KMnO_4$ miktarını klasik Hummers metoduna göre 1 g ile 6 g arasında gerçekleştirerek grafen oksidasyonunun değişimi gözlemlemiştir. Elde ettiği sonuca göre 6 g eklenen grafit XRD diyagramında $2\Theta=10°$ daha geniş olarak gözlenmekte yoğunluğunu artmaktadır.

R.Muzyka ve ark. (2017) [109] çalışmalarında $KMnO_4$ yerine $Na_2Cr_2O_7$ kullanımının $NaNO_3$ ile birlikte %40 oksidasyon seviyesine ulaştığını raporlamışlardır. Kullanılan dikromat oksidasyon ajanının bazal düzlem oksidasyonunu arttırdığı ve böylece sodyum nitrat ile birlikte çok yüksek oksidasyon seviyelerine çıkıldığı bildirilmiştir. Kullanılan yöntemde esas alınan geliştirilmiş Hummers metodu ile yüksek oksidasyon ajanı kullanılmıştır. Aynı zamanda $KMnO_4$ ile de analiz sonuçları karşılaştırılmıştır.

M.M Storm ve ark (2016) [110] çalışmalarındamodifye edilmiş grafen oksit sentezindeki aşamaları yerinde x-ray difraksiyonu ile incelemişlerdir. Çalışmanın asıl amacı oksidasyon mekaniğini açıklığa kavuşturmaktır. Grafitin oksidasyonunu 3 aşamada gerçekleştirerek en çok yapısal değişimin orta dereceli sıcaklık aşamasında olduğunu ve tanımlanamayan birkaç yapısal durumun ortaya çıktığını belirtmişlerdir.

P.Johari ve ark. (2011) [111] çalışmalarında DFT simulasyonu kullanarak grafen oksitin moleküler düzeyde incelemesini yapmışlardır. Grafen oksitin üretimi sırasında oluşan

boşlukların karbonil gruplar tarafından meydana geldiğini ve yarattıkları hatanın malzemeye optoelektronik özellikler bakımından etkilediğini belirtmişlerdir.

S. Shamaila ve ark. (2016) [112] grafen oksitin sentez işleminde klasik Hummers ve modifye veya geliştirilmiş hummer yöntemlerinin eksiklikerlini belirterek yapılan çalışmaları içeren bir rapor yayınlamıştır.

4.2 Grafen/Polimer Nanokompozitleri ve Grafen Hibrit Malzemeleri Literatür Özeti

T. Skaltsas ve ark. (2015) [15] çalışmasında radikal polimerizasyonu ile 3 farklı vinil monomeri uzun mekanik karıştırma altında tabakalarına ayrışan grafiti polimerize edip hibrit malezeme elde etmiştir. Polimerizasyon prosesi aynı zamanda grafitin tabakalarına ayrılmasına yardım ettiği gibi büyük polimer zincirleri grafen yapısına takılmaktadır. Böylece hibrit malzemeye çözünürlük ve kararlılık kazandırmaktadır. Diğer üretilen fonksiyonel grafen polimerlerine oranla oldukça az yapısal hata içerdiğini çalışmalarında belirtmiştir.

Q.Zhao ve ark. (2016) [113] çalışmasında polianilin/RGO_{PMAS} nanohibrit malzemesi, indirgenmiş grafen oksit (RGO)-poli(2-metoksianilin-5-sulfonik asit)(PMAS) ile fonksiyonlandırılarak hibrit malzeme oluşturulmuştur. PMAS yalnızca indirgenmiş grafen oksitin çözünürlüğü ve matris içinde dağılımını geliştirmekle kalmayıp aynı zamanda polyanilinin heterojen çekirdeklenmesinde önemli bir rol oynamaktadır. Çalışmada elektriksel iletkenlik %17 rGO-PMAS ile 4480 S/m olarak ölçülmüştür.

S.Jing ve ark. (2013) [14] çalışmasında kovalent fonksiyonlandırmayı ve indirgenme işlemini aynı rekasiyon içinde yapmayı başarmıştır. Fonksiyonlandırma işlemini HEMA ile yaparak vinil fonksiyonlandırması sağlamış ve fonksiyonlandırılmış grafeni aynı zamanda indirgeyerek elektriksel özellik kazandırmıştır. Sonrasında PMMA ile eriyik harmanlama yöntemini kullanarak polimer kompozit malzeme hazırlamıştır.

L.Lei ve ark. (2016) [114] çalışmasında amino fonksiyonlu indirgenmiş grafen oksit ile su bazlı poliüretan hibrit emülsiyonu hazırlamışlardır. İndirgenmiş grafen oksit silan fonksiyonlandırılmış ve APTES ile amino fonksiyonlanması sağlanmıştır. İndirgenme işlemi için ise dietanol amin kullanılmıştır. Son olarak da poliüretan ile yerinde emülsiyon polimerizasyonu işlemi uygulanmıştır. Fonksiyonel grafenin kompozit içerisindeki miktarının artmasıyla birlikte kompoztin camsı geçiş sıcaklığı, mekanik özellikleri ve

termal kararlılığında kademeli olarak artış gözlenmiştir. Fonksiyonel grafen malzemesinin homojen bir şekilde matris içinde dağılımı ve güçlü kovalent birlikteliğin kurulması sayesinde kompozitin özelliklerinde artış gözlemlenmiştir.

S.Wu ve ark. (2016) [19] çalışmasında amin fonksiyonlandırılmış indirgenmiş grafen oksit ile kovalent bağlı su bazlı poliüretan hibrit nanokompoziti sentezlemiştir. İndirgenmiş grafen oksitin fonksiyonlandırılmasında toluen, 2-4 diizosiyanat ile amin fonksiyonel gruplarını indirgenmiş grafen oksit yüzeyine bağlamıştır. Kovalent bağlanmayla matris içinde homojen dağılım sağlayıp aynı zamanda mekanik ve termal özelliklerinde de oldukça gelişme gösterdiğini belirtmiştir. %1 NH_2-RGO ile çekme dayanımının %73'den %973'e yükseldiğini ve termal iletkenliğin ise %258'e yükseldiğini belirtmiştir.

H.Liu ve ark. (2013) [20] çalışmasında polietilenimin (PEI) kullanarak grafen oksitin indirgenmesini ve aynı zamanda kompozit üretiminde polimer üretimine yardımcı olarak kompozit malzemesini üretmeyi başarmıştır. Çalışmasında PEI ile grafen oksite eş zamanlı olarak indirgenme ve fonksiyonlandırma yapmıştır. Elektriksel iletkenliğin üretilen kompozit malzemede 492 S/m olarak ölçülmüş ve kompozisyonun RGO:polimer 0.2:1 oranında olduğu belirtilmiştir. İletken filmde artan PEI oranı ile birlikte kompozitin elektriksel iletkenliğinde düşme gözlemlenmiştir.

D. Spasevska ve ark. (2015) [115] çalışmasında yerinde emülsiyon polimerizasyonu kullanarak çapraz bağlı polimer/indirgenmiş grafen nanokompoziti üretimi gerçekleştirmiştir. Fonksiyonel monomer olarak HEMA kullanılmış ve oldukça yüksek çapraz bağlı nanokompozit malzeme üretilmiştir. Elektriksel iletkenliğin fonksiyonel grafen malzemesinin miktarına ve nanokompozitin morfolojik yapısına bağlı olarak değiştiğini gözlemlemişlerdir.

Z.S.Pour ve M.Ghaemy (2016) [116] çalışmasında metakrilat fonksiyonlandırılmış grafen oksit ile polivinilimidazolü aşılamayı radikal polimerizasyonu ile başarmıştır. Çapraz bağlama işlemi için trietilen tetramin (TETA) kullanılarak epoksi reçineye katkılandırılmıştır. PVI-g-GO'nun ağırlıkça %0.25 eklenmesiyle nanokompozitin dayanımı %59.6'ya çıkmıştır. Malzemenin termal dayanımı DSC ve TGA ile incelenmiştir.

M.Mahkam ve ark. (2015) çalışmasında vinil gruplarını grafen oksit tabakasına bağlayarak polimerize edilebilir grafen yapısı oluşturmuştur. Sonrasında metilmetakrilat

monomeri ile nanokompozit sentezi gerçekleştirmiş ve işlem sırasında Naproksen ilacını hapsederek ilaç taşınımı sağlayan bir yapı oluşturmuştur.

BÖLÜM 5

DENEYSEL ÇALIŞMA

5.1 Kimyasal Maddeler

Grafit tozu (%99), sodyum nitrat ($NaNO_3$), sülfirik asit (H_2SO_4; %98), potasyum permanganat ($KMnO_4$), hidroklorik asit (HCl; %10) ve hidrojen peroksit (H_2O_2; %35) grafen oksit sentezinde (GO) ve tiyonil klorür ($SOCl_2$; %99) klorlama işleminde ve 2-hidroksi etil metakrilat (HEMA; %97) GO'nun fonksiyonlandırma işleminde kullanılmıştır. Dimetilformamid (DMF; %97), tetrahidrofuran (THF; %99) ve aseton (%99) reaksiyonlarda çözücü olarak kullanılmıştır. Polimer nanokompozit sentezinde ise; metil metakrilat (MMA) ve bütil akrilat (BA) monomer olarak, potasyum persülfat (KPS) başlatıcı olarak ve sodyum dodesil sülfat (SDS) emülgatör olarak kullanılmıştır. Tüm kimyasallar Merck (Türkiye) firmasından temin edilmiştir.

5.2 Ekipmanlar

- Manyetik Karıştırıcı (İsolab; l0-1500 rpm, 0-300 °C)
- Etüv (Blulab; 25-250 °C)
- Hassas terazi (Denver Instrument, TB-124 model; 0-210 g, 0,0001 g hassaslıkta)
- Vakum Etüvü (Binder)
- Ultrasonikatör (Bandelin Sonoplus HD2070)
- Sonikasyon Su Banyosu (Bandelin Sonorex)
- Liyafilizatör (Telstar Croyodos-80)
- Sirkülasyonlu su banyosu (Daihan Wisd, WCH-11 model; 25-100 ^oC)
- Mekanik Karıştırıcı (Wisestir HS100D)

5.3 Grafen Oksit (GO) Sentezi

Grafen oksit Hummers methodu [6] temel alınarak hazırlanmıştır. Ancak 1958 yılında Hummers'ın gerçekleşitrdiği bu yöntemden farklı olarak ilk aşama olan soğuk kısım daha uzun süre tutulmuş (bölüm 2.3.1.4) ve kullanılan oksitleyeci miktarı iki katına çıkarılmıştır. Bu yöntem, literatürdeki geliştirilmiş Hummers metotları da göz önüne alınarak oluşturulmuştur. Buna göre;

Reaksiyon soğuk ve sıcak olmak üzere iki aşamadan oluşturulmuştur. Soğuk (0-5 °C) aşamada, buz banyosu içinde 1 g grafit tozu üzerine 23 mL %98'lik H_2SO_4 ve 0.5 g $NaNO_3$ eklenerek 30 dakika 500 rpm'de karıştırılmıştır. Karışım üzerine 6 g $KMnO_4$ yavaşça eklenerek (20-25 dakika içinde) 2 saat boyunca 700 rpm'de karıştırılmaya devam edilmiştir. $KMnO_4$ eklenmesi sırasında sıcaklığın 17 °C'yi aşmamasına dikkat edilmiştir. İkinci aşamada ise, sıcaklık 35°C'ye çıkarılarak yarım saat boyunca 1000 rpm karıştırma hızında tutulmuştur. Sıcaklığın 35°C'ye yükselmesi ile birlikte reaksiyonda viskozite artışı ve rengin zümrüt yeşiline döndüğü gözlenmiştir. Sonrasında; 46 mL distile su reaksiyon ortamına eklenerek sıcaklığın 95°C'nin üzerine çıkması sağlanmış ve bu sıcaklıkta yarım saat boyunca sıcak su banyosunda 700 rpm'de karıştırılmaya devam edilmiştir. Son olarak ise, karışım üzerine H_2O_2 yavaşça eklenerek (yaklaşık 5 mL) koyu kahverengi olan rengin açık altın sarısına döndüğü gözlenmiştir. GO'yu reaksiyon ortamından ayırmak için sıcak karışım filtrasyon işlemine tabi tutulmuş ve ikişer kere sırasıyla ağırlıkça %10'luk HCl çözeltisi ve saf su ile yıkama işlemi gerçekleştirilmiştir. Yıkama sonrası elde edilen GO ürünü 2 saat sonikasyon işlemi yapılarak liyafilizatörde 2 gön kurutulmuştur.

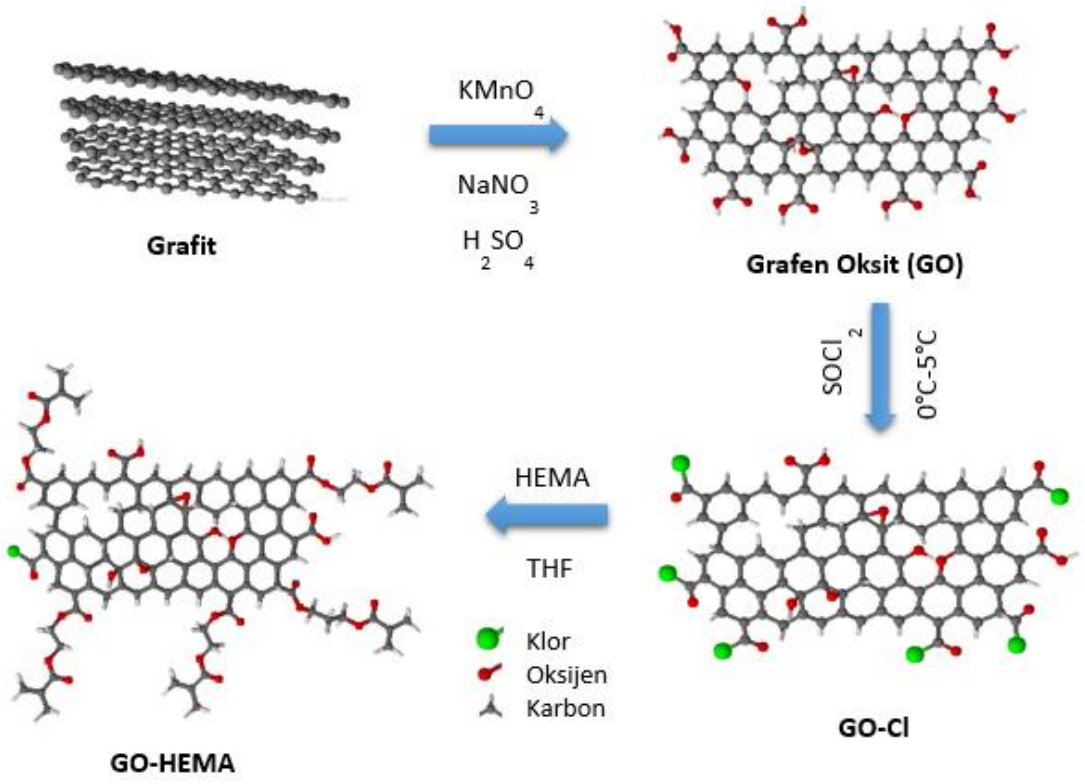
5.3.1 GO'nun Klorlanması

GO'nun klorlanması işleminde; 0.3 g GO, aşırı $SOCl_2$ (80 mL) ve DMF (2 mL) 0-5°C'de 2 saat süre ile 500 rpm'de karıştırılmıştır. Reaksiyon süresi sonunda ürün ortamdan filtre edilerek alındıktan sonra ortamda kalan $SOCl_2$'nin giderilmesi için önce THF ve daha sonra aseton ile ikişer kez yıkanıp filtre edilmiştir. Elde edilen ürün (GO-Cl) vakum etüvünde 40°C'de 48 saat tutularak kurutulmuştur.

5.3.2 GO-Cl'nin 2-Hidroksi Etil Metakrilat ile Reaksiyonu

200 mg GO-Cl üzerine sırasıyla 5 mL THF, 5 mL HEMA ve 2 mL piridin eklenerek reaksiyon argon atmosferi altında 6 saat süre ile 300 rpm karıştırma hızı altında

gerçekleştirilmiştir. Reaksiyon sonrası ürün reaksiyon ortamından filtrasyon ile alınıp aseton ile yıkanmıştır. Kurutma işlemi vakum etüvünde 40°C'de 48 saat süre ile gerçekleştirilmiştir. Şekil 5.1 GO sentezi ve GO'nun fonksiyonlandırılmasına ait reaksiyon basamaklarını göstermektedir.



Şekil 5.1 GO sentezi ve fonksiyonlandırma basamakları

5.3.3 MMA-BuA Kopolimerinin ve GO-HEMA/Kopolimer Nanokompozitinin Sentezlenmesi

Nanokompozitlerin sentezi emülsiyon polimerizasyonu yöntemi ile gerçekleştirilmiştir. Toplam monomer miktarı reaksiyon bileşiminin ağırlıkça %10'u kadardır. Monomer karışımının bileşimi ağırlıkça eşit miktarda MMA ve BuA içermektedir. GO nano dolgu malzemesi toplam monomer miktarının ağırlıkça %1'i oranında eklenmiştir. Polimer nanokompozitin sentezinde aşağıda maddeler halinde verilen işlemler sırasıyla uygulanmıştır:

1. Polimerizasyon öncesi 0,2 g GO 100 mL deiyonize su içerisinde 2 saat süre ile ultrasonikatör altında eksfoliye edilmiştir.
2. Polimerizasyon işlemi, çift cidarlı, 1 L iç hacimli ve 4 boyunlu kapaktan oluşmuş payreks camdan yapılmış bir reaktörde gerçekleştirildi. Reaktör kapağındaki

boyunlardan ortadakine manyetik karıştırıcı, diğerlerine sırasıyla geri soğutucu, damlatma hunisi ve termometre yerleştirildi (Şekil 5.2).

3. Reaktör sıcaklığı 70 ºC'ye çıkarıldı ve mekanik karıştırıcının hızı 200 rpm olarak ayarlandı. Bu koşullarda hazırlanan GO dispersiyonu reaktöre eklendi.

4. 2 g SDS'nin 50 mL deiyonize suda çözülerek hazırlanmış çözeltisi karışmakta olan reaktördeki GO dispersiyonuna ilave edildi.

5. SDS çözeltisinin ilavesinin ardından 10 dakika sonra 10 g MMA ve 10 g BuA içeren monomer karışımı reaktöre tek seferde eklendi.

6. Reaktördeki GO, SDS ve monomer karışımının üzerine 30 mL deiyonize suda 0.2 g KPS çözülerek hazırlanan çözeltinin 10 mL'si ilave edilerek reaksiyon başlatıldı.

7. Kalan KPS çözeltisi reaksiyon ortamına 30 dakika içerisinde 70 ºC'de ve 200 rpm karıştırma hızı altında kontrollü bir şekilde verildi.

8. 30. dakika sonunda sıcaklık 75 ºC'ye çıkarıldı.

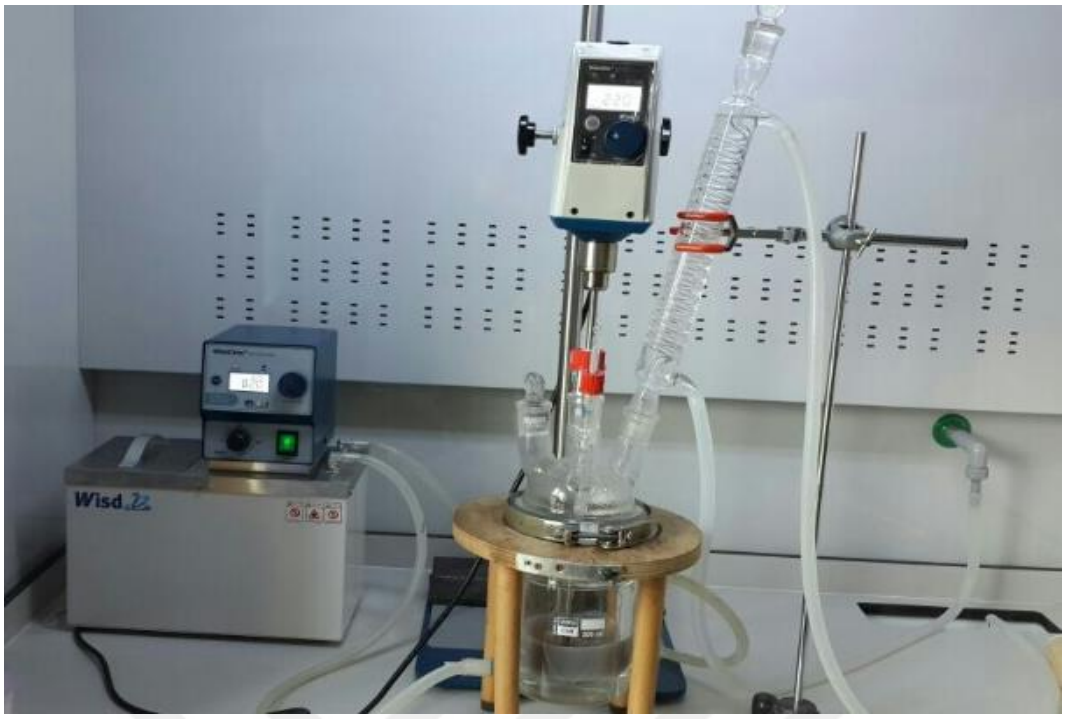
9. 1. saatin sonunda ise sıcaklık 80 ºC'ye çıkartılarak 3 saat boyunca bu sıcaklıkta 200 rpm hızında karıştırılmaya devam edildi.

10. Reaksiyonun tamamlanması için; 3. saatin sonunda reaktör sıcaklığı 85 ºC'ye çıkartılarak ve bu sıcaklıkta karıştırma hızı sabit kalmak koşulu ile reaksiyon 1 saat daha devam ettirildikten sonra sonlandırıldı.

11. Reaktör sıcaklığı oda sıcaklığına kontrollü bir şekilde düşürüldükten sonra elde edilen nanokompozit lateks reaktörden cam numune kabına alındı.

12. Hazırlanan nanokompozit lateksten film oluşturmak için 25 mL lateks cam petri kabına dökülerek 40 ºC'deki vakum etüvünde 24 saat bekletildi. Böylece lateks halindeki polimer nanokompozitin suyunun tamamen uzaklaştırılması sağlanmış ve ince bir film şeklinde elde edilmiştir.

13. Nanokompozitin özelliklerinin karşılaştırılması için aynı reaksiyon basamakları GO içermeyen poli(MMA-ko-BuA) kopolimerinin sentezi için de sırasıyla uygulanmıştır. Elde edilen kopolimerin hem lateks hem de film özellikleri incelenip nanokompozit lateks ve film özellikleri ile karşılaştırılması yapılmıştır.



Şekil 5.2 Polimerizasyon düzeneği

5.4 Karakterizasyonlar

Elde edilen GO, GO-Cl, GO-HEMA, poli(MMA-ko-BuA) polimeri ve GO-HEMA/ poli(MMA-ko-BuA) nanokompozitinin karakterizasyonları için kullanılan cihazlar ve ölçüm koşulları aşağıda ayrıntılı olarak verilmiştir.

Ağırlıkça 1/10000 ornaında su ve NMP çözücüleri ile hazırlanan örneklerin UV analzileri Shimadzu UV-1700 Ultraviole-görünür bölge spektrometresi (UV-Visible) ile 200-800 nm dalga boyu aralığında gerçekleştirildi. Bu çözücülerin tanecik boyutu ve zeta potansiyeli analizleri ise Malvern Nano Zs marka zetasizer cihazı kullanılarak ölçüldü.

Morfolojik analizler Zeiss Evo LS model taramalı elektron mikroskobu (SEM) cihazı ile 10 Kv altında altın paladyum kaplaması yapılan örnekler ile gerçekleştirildi. GO-Cl öreneğine ayrıca enerji dağılım spektrometresi (EDS) kullanılarak elemental analiz yapıldı.

Numunelerin termogravimetrik analizleri (TGA/DTA) SII Nanotechnology SII6000 Exstar 6300 model cihaz ile 10 °C/dakika ısıtma hızında azot atmesferi altında gerçekleştirildi.

Örneklerin Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR) analizleri 400-4000 cm^{-1} aralığında Shimadzu IR Prestige-21 model cihaz ile gerçekleştirildi. Kristal yapısı analizleri ise X-ray difraksiyon (XRD) analizi ise Rigaku Xta lab mini cihazı ile 0-80 2Ɵ aralığında gerçekleştirildi.

BÖLÜM 6

SONUÇLAR VE TARTIŞMA

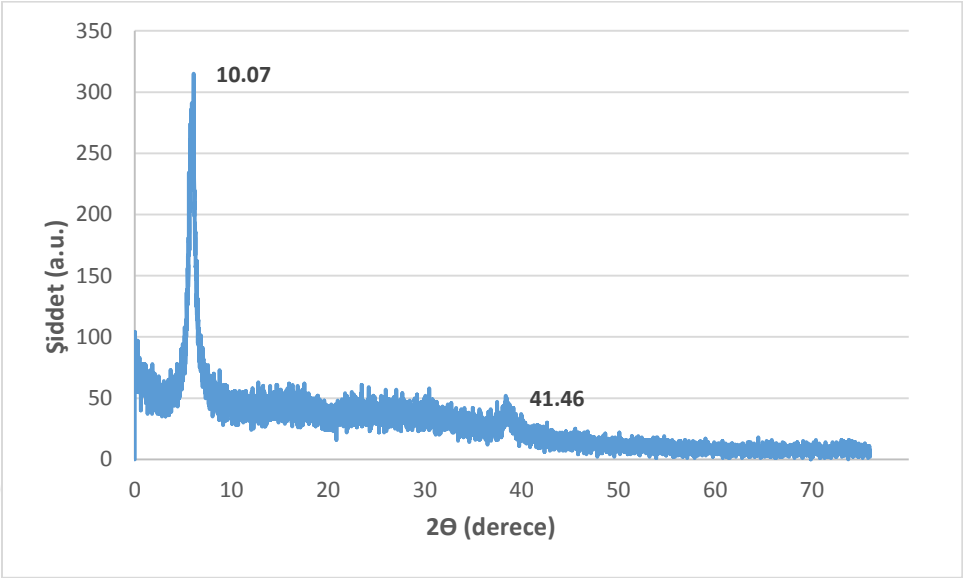
6.1 GO Nanotabakalarının Karakterizasyonu

Bu tez çalışmasında, GO nano tabakalarını hazırlamak için klasik Hummers yöntemi [32] geliştirilmiş haliyle uygulandı. Klasik yöntem $KMnO_4$ miktarı ve reaksiyon basamaklarının süreleri arttırılarak modifiye edilmiştir. Reaksiyonun sonunda grafit tabakalarının yüzeyinde epoksi, hidroksil, karbonil ve karboksil grupları oluşturulmuş ve bu fonksiyonel grupların varlığı FTIR, UV-görünür bölge ve XRD spektroskopisi analizleri ile tespit edilmiştir.

6.1.1 6.1.1 XRD Analizi

Şekil 6.1'deki GO XRD spektrumu, grafitin oksidasyon sonrası eksfoliye edilmesi ve akabinde liyafilizatörde kurutulması ile elde edilen GO örneğine aittir. XRD analiz sonuçlarına göre GO nano tabakalarının (002) düzlemindeki kristal yapısına karşılık gelen pik keskin ve şiddetli olarak $2\theta=10.07^{o}$'de ve (100) düzlemindeki kristal yapısına karşılık gelen pik $2\theta=41.46°$de oldukça zayıf olarak gözlenmiştir. Bragg kanunu [117] esas alınarak hesaplanan GO'nun tabakaları arasındaki mesafe (d_{002}) 0.812 nm olarak bulunmuştur. Grafitin (002) düzlemindeki kristal yapısına karşılık gelen karakteristik pik ise $2\theta=26.5°$'de ortaya çıkar ve bu pike ait d_{002} değeri 0.34 nm'dir [118]. Şekil 6.1'de görüldüğü gibi bu karakteristik grafit piki ortaya çıkmamıştır. Bu sonuçlar, grafitin oksidasyonu sonucu tabakalı yapıya oksijen içeren fonksiyonlu grupların bağlandığını ve bu grupların varlığı sonucu tabakalar arası mesafenin arttığını gösterir. Ayrıca elde edilen

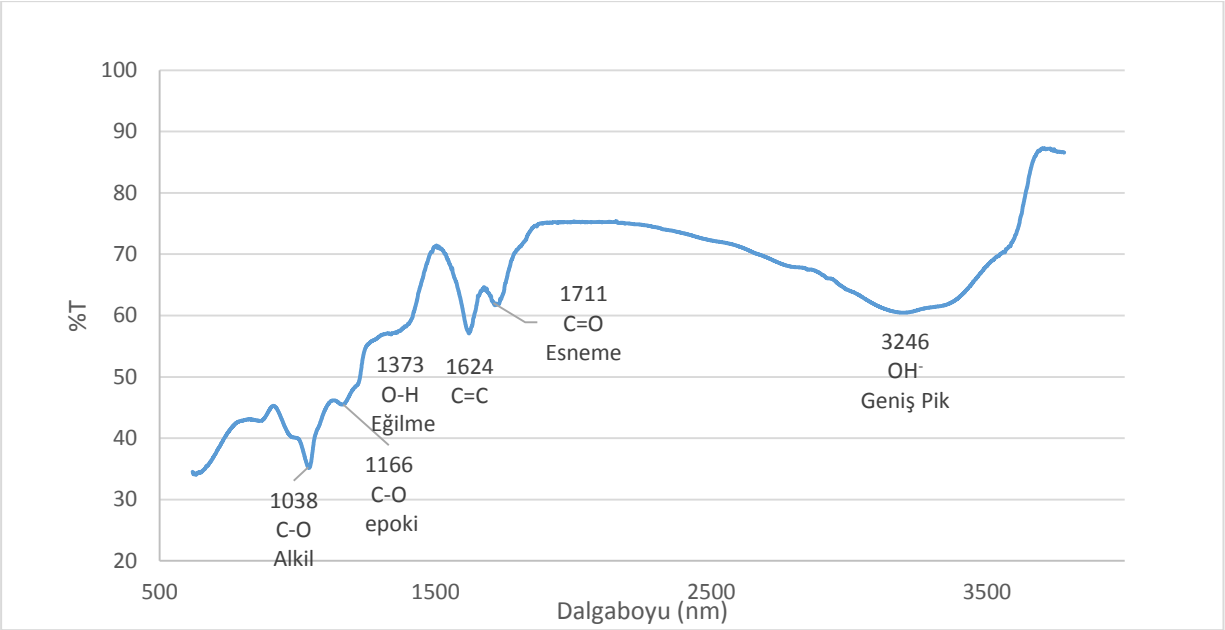
GO'nun XRD spektrumu ve analiz değerleri literatürdeki GO XRD sonuçları ile örtüşmektedir [9, 20, 108, 119].



Şekil 6.1 GO'nun XRD spektrumu

6.1.2 FTIR Analizi

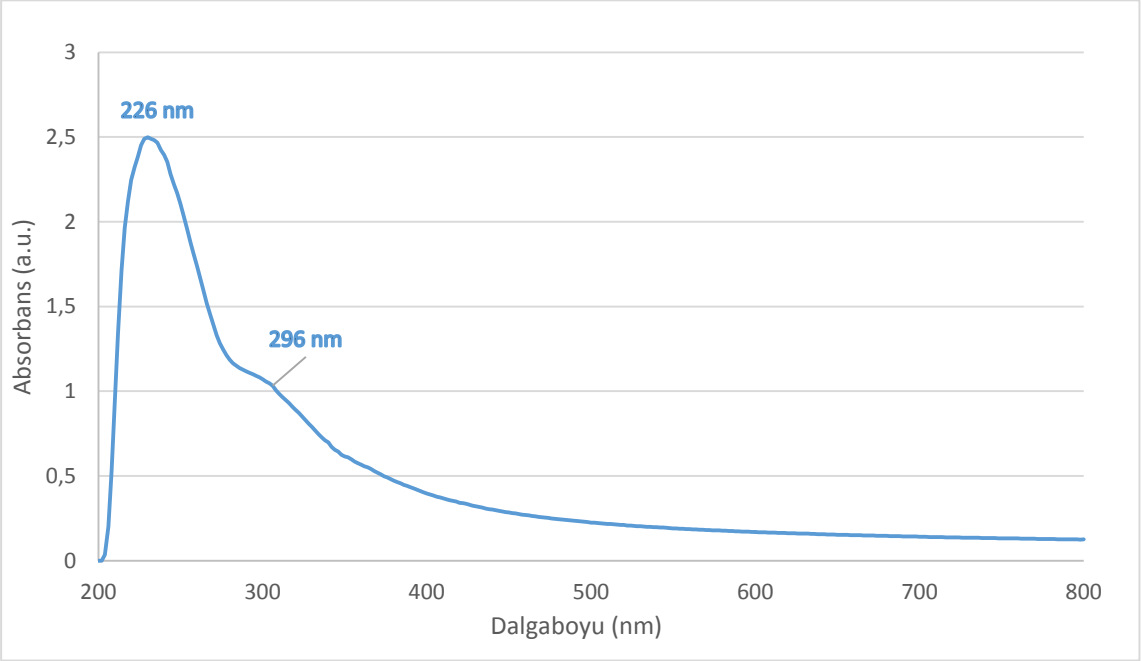
Şekil 6.2 GO'nun FTIR spektrumunu göstermektedir. 3000-3600 cm^{-1} aralığındaki geniş pik O-H gerilme titreşim bandını, 1711 cm^{-1}'daki pik C=O gerilme titreşimlerine ait bandı, 1373 cm^{-1} civarındaki zayıf geniş pik O-H eğilme titreşim bandını ve 1038 cm^{-1} merkezli pik ise ise C-O gerilme titreşim bandını göstermektedir. Bu bantlar oksidasyon sonucu grafit tabakalarına hidroksil, karbonil ve karboksilik asit gruplarının bağlandığını göstermektedir. Buna karşın; 1624 cm^{-1}'de gözlemlenen keskin pik ise grafit tabakalarının oksitlenmemiş aromatik halkasındaki C=C gerilme titreşim bandını göstermektedir. Elde edilen bu sonuçlar literatür ile uyumludur ve oksidasyonun başarı ile gerçekleştiğini göstermektedir [120, 121].



Şekil 6.2 GO'nun FTIR spektrumu

6.1.3 UV Analizi

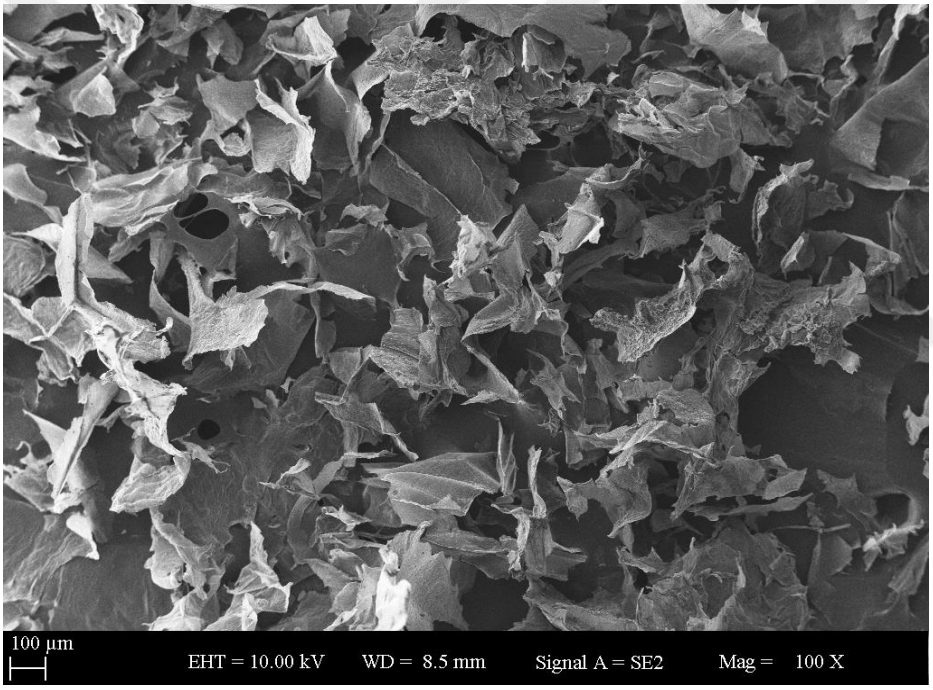
GO'nun sulu çözeltisinin UV-görünür bölge spektrumu Şekil 6.3'de verildi. Spektrumda 226 nm'de keskin bir pik ve 296 nm merkezli geniş omuz şeklinde bir pik tespit edildi. Bu pikler sırasıyla aromatik C-C bağlarının π-π* ve C=O bağlarının n-π* geçişlerine karşılık gelmektedir [122, 123].



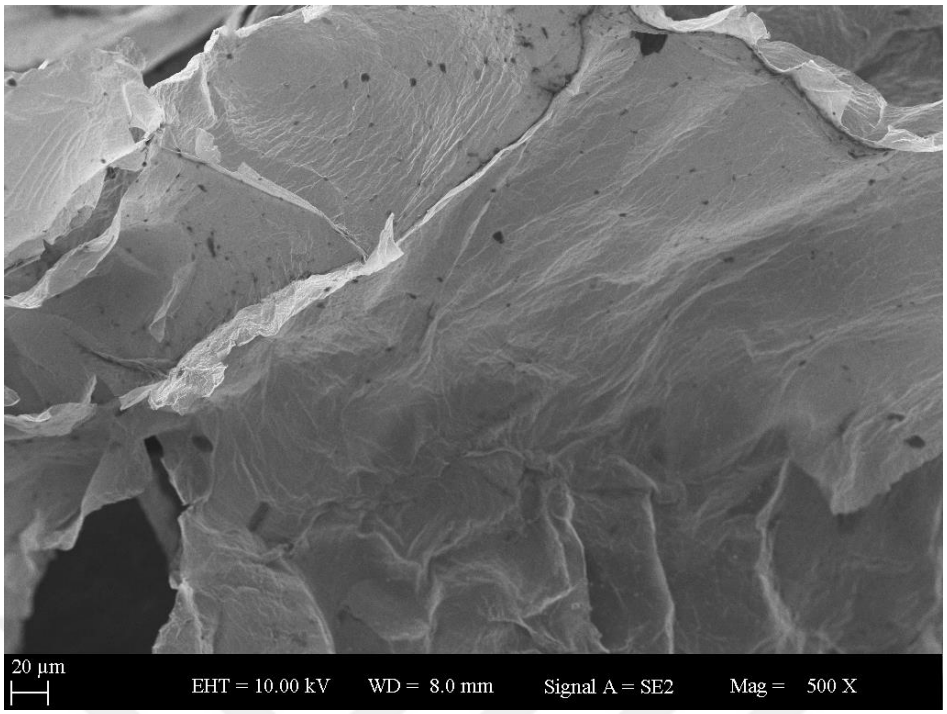
Şekil 6.3 GO'nun UV spektrumu

6.1.4 SEM Analizi

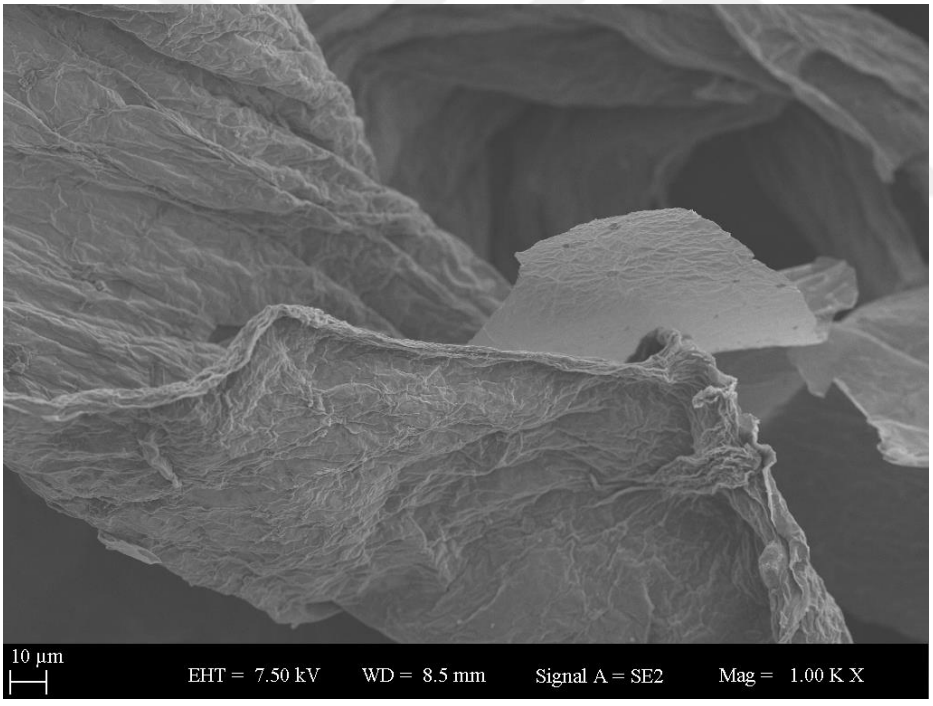
Şekil 6.4-6.7 GO tabakalarının farklı büyütmelerdeki SEM görüntülerini göstermektedir. Bu fotoğraflar, oksidasyon sonrası elde edilen ürünün 2 saat süre ile ultrasonikasyona maruz bırakılıp ve devamında liyafilizatörde kurutulduktan sonra elde edilen GO örneğine aittir. Şekil 6.4'de x100 büyütmede GO'nun iki boyutlu yaprak şeklindeki tabaka yapısı oldukça açık şekilde görülmektedir. Şekil 6.5'de x500 büyütmede ise GO tabakalarının geniş ve kırışık olduğu tabakaların kenar bölgelerinde ise katlanmaların varlığı göze çarpmaktadır. Şekil 6.6'da x1000 büyütmede bu geniş, kırışık ve uçları katlanmış tabakaların katmanlı yapıda olduğu açık bir şekilde görülmektedir. Şekil 6.7'deki görüntü yine x1000 büyütmedeki çok katmanlı yapıyı ve bu yapıya odaklanıp x10000 büyütmeye çıkıldığında ise tespit edilen tek katmanlı GO yapısını göstermektedir.



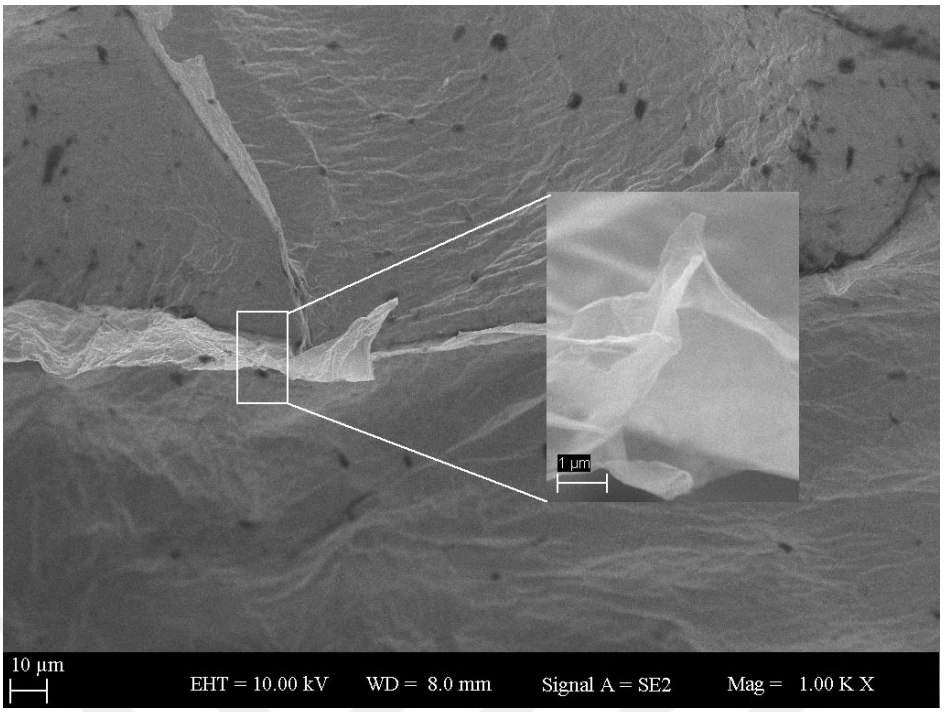
Şekil 6.4 GO'nun x100 büyütmedeki SEM görüntüsü



Şekil 6.5 GO'nun x500 büyütmedeki SEM görüntüsü



Şekil 6.6 GO'nun x1000 büyütmedeki SEM görüntüsü



Şekil 6.7 GO'nun x1000 ve x10000 büyütmedeki SEM görüntüsü

6.2 GO-Cl Nanotabakalarının Karakterizasyonu

GO'ya uygulanan klorlama işlemi sonucu GO tabakalarının uçlarında yer alan karboksil gruplarındaki –OH ile –Cl'nin yer değiştirmesi beklenmektedir [3, 124, 125]. Bu değişim XRD, FTIR, UV-görünür bölge ve SEM-EDX analizleri ile incelenmiştir.

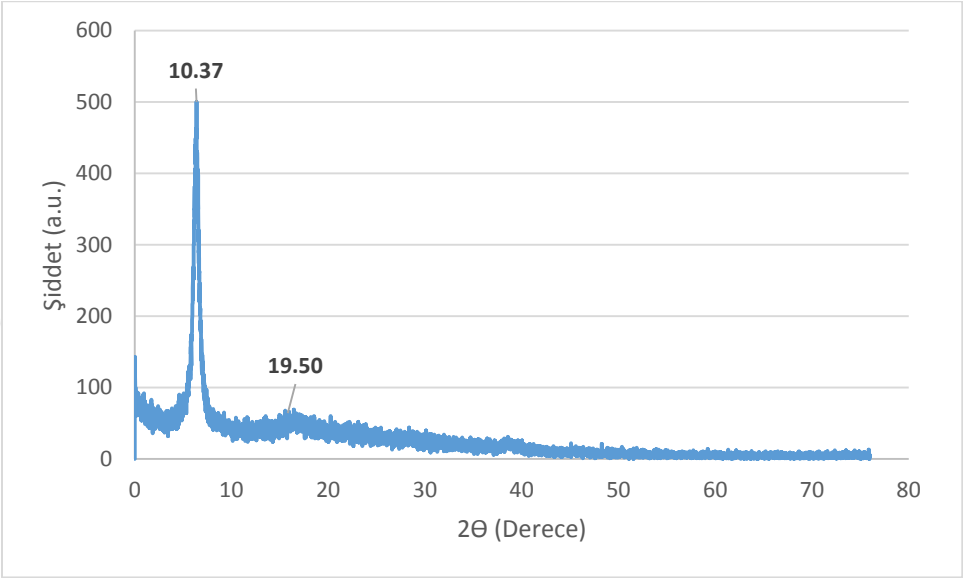
6.2.1 XRD Analizi

GO'nun klorlanması ile Şekil 6.1'de görülen 2θ=10.07°'deki karakteristik GO pikinin 2θ=10.37°'de ortaya çıktığı görüldü (Şekil 6.8). Bu sonuç GO yapısının korunduğunu ancak Şekil 6.8'deki 2θ=19.50°'de zayıf geniş bir pikin ortaya çıkmasının yapıdaki bir kısım GO'nun klorlama reaksiyonu sırasında indirgenmiş olabileceğini göstermektedir [63, 126–128].

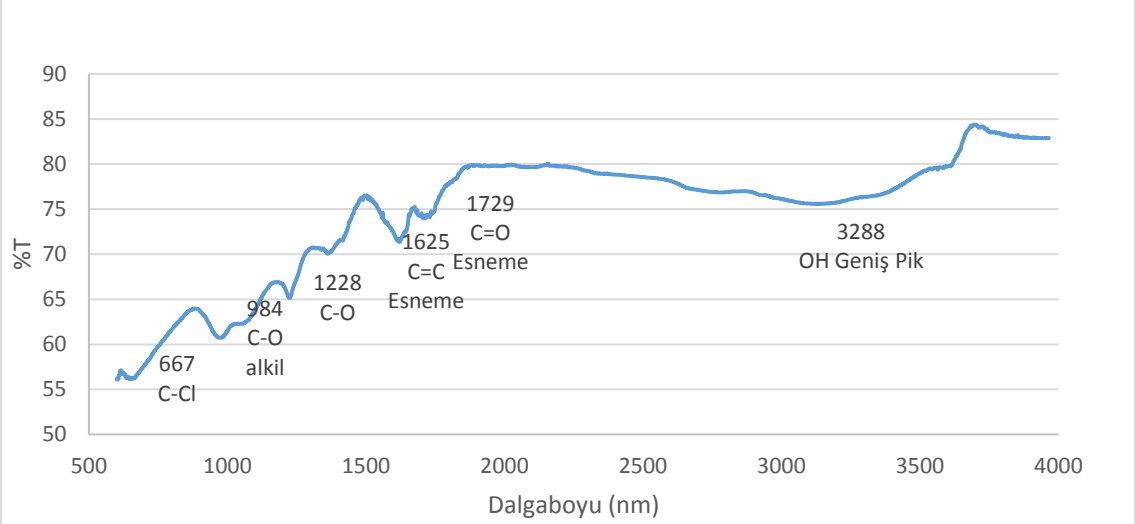
6.2.2 FTIR Analizi

Şekil 6.9 GO-Cl'nin FTIR spektrumunu göstermektedir. Şekil 6.2'deki GO spektrumu ile karşılaştırıldığında, klorlamanın GO yapısının karakteristik piklerinin şiddetlerinde ve pik değerlerinde farklılığa sebep olduğu açıkça görülmektedir. 3000-3600 cm^{-1} bölgesindeki O-H gerilme titreşim bandına karşılık gelen pikin şiddetinin azaldığı ve daha da yayvanlaştığı görüldü. Ayrıca C=O gerilme titreşim bandına karşılık gelen pikin değerinde +10 cm^{-1}'lik kayma karboksilik asit grubunun asit klorüre dönüşmesi sonucu

ortaya çıkmıştır. O-H eğilme ve C-O gerilme titreşimlerini gösteren piklerin şiddetlerindeki azalma ve pik değerlerindeki kayma yine karboksil grubundan –OH grubunun ayrılmasının bir sonucudur. Bunlara karşın, 667 cm^{-1}'de ortaya çıkan yeni pik oluşan C-Cl gerilme titreşim bandına karşılık gelir. Bu sonuçlar, GO'nun klorlama işlemi sonucu karboksil gruplarındaki –OH gruplarının –Cl ile yer değiştirdiğini göstermektedir.



Şekil 6.8 GO-Cl XRD spektrumu

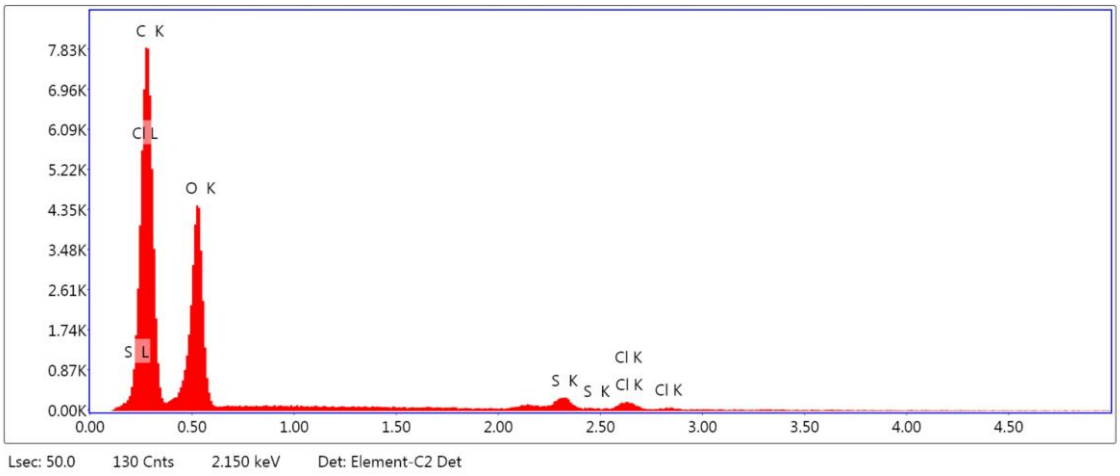


Şekil 6.9 GO-Cl FTIR spekturumu

6.2.3 SEM Analizi

Şekil 6.10 SEM-EDS analizi sonucu GO-Cl yapısındaki elemental dağılımı göstermektedir. Bu dağılıma göre elde edilen yapıdaki karbon, oksijen ve klor elementlerinin ağırlık ve atomik % değerleri ise Çizelge 6.1'de verilmiştir. Klor için

bulunan % 2 oranındaki atomik miktar FTIR sonucunu doğrulamaktadır ve GO tabakalarına –Cl gruplarının bağlanma reaksiyonun başarı ile gerçekleştiğini göstermektedir.

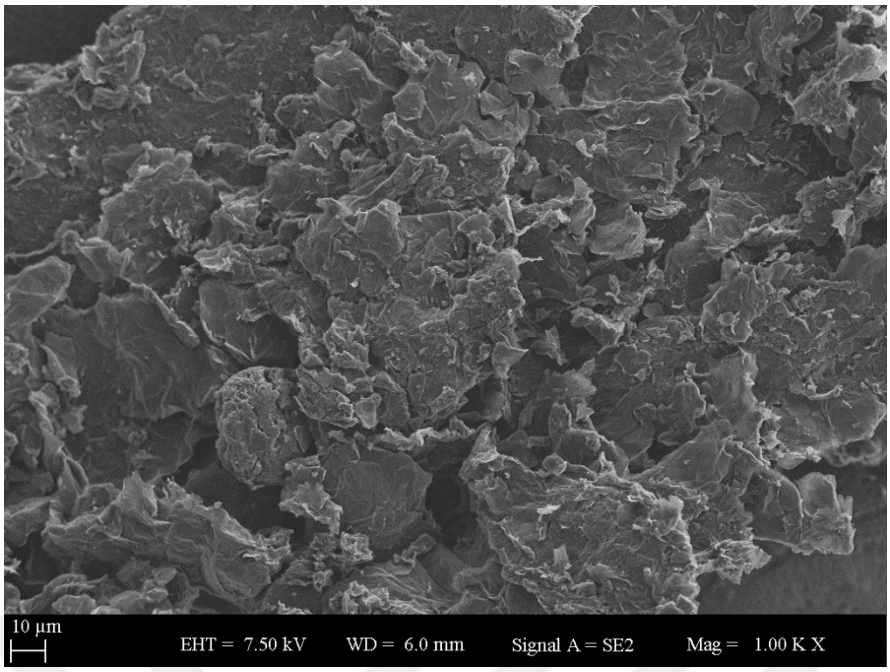


Şekil 6.10 SEM-EDX GO-Cl elemental analizi

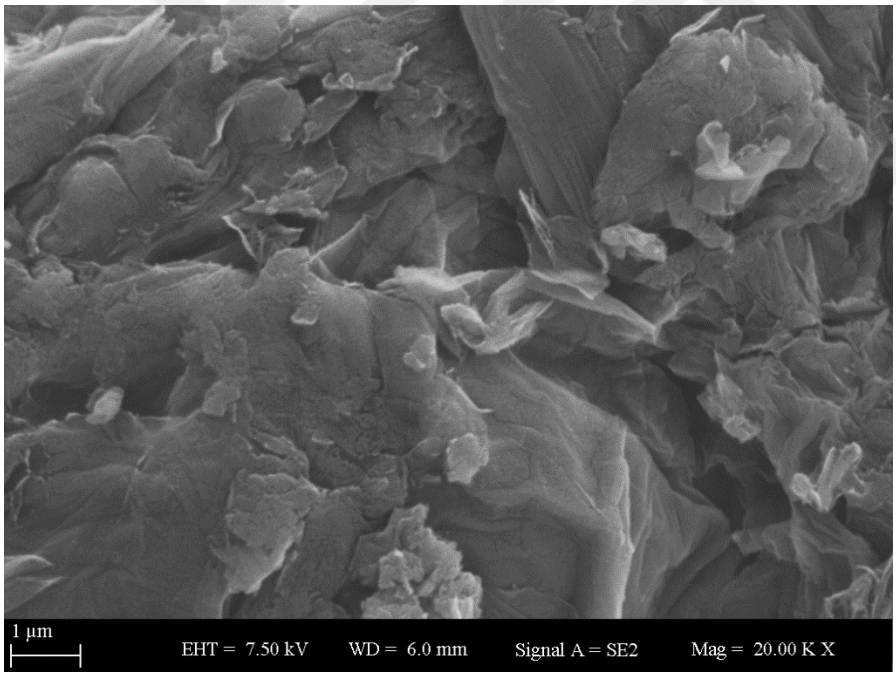
Çizelge 6.1 GO-Cl elemental analiz

Element	Ağırlık%	Atomik %
C K	55.8	64.3
O K	39.0	33.7
ClK	5.2	2.0

Şekil 6.11 ve 6.12 GO-Cl'nin sırasıyla x1000 ve x20000 büyütmelerdeki SEM görüntülerini göstermektedir. Görüntülerden açıkça görüldüğü gibi GO tabakalarının klorlama sonucunda bir araya gelerek istiflenmesi (kümelenmesi) söz konusudur. Ayrıca GO yapısında gözlemlenen geniş ve kısmen kırışık tabaka yapısının değiştiği ve belirgin bir yüzey deformasyonuna uğradığı görülmektedir.



Şekil 6.11 GO-Cl'nin x1000 büyütmedeki SEM görüntüsü



Şekil 6.12 GO-Cl'nin x20000 büyütmedeki SEM görüntüsü

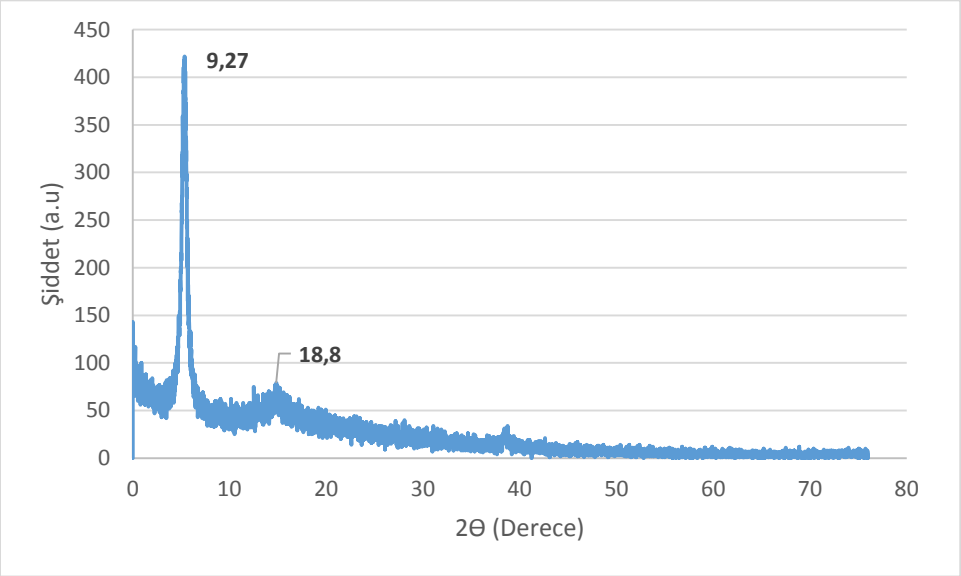
GO-Cl yapısına HEMA bağlanması sonucu yapıdan –Cl gruplarının ayrılıp ester yapısının oluşması beklenmektedir. Elde edilen GO-HEMA yapısı XRD, FTIR, UV-görünür bölge ve SEM-EDS analizleri ile incelenmiştir.

6.3 GO-HEMA Nanotabakalarının Karakterizasyonu

GO-Cl yapısına HEMA bağlanması sonucu yapıdan –Cl gruplarının ayrılıp ester yapısının oluşması beklenmektedir. Elde edilen GO-HEMA yapısı XRD, FTIR, UV-görünür bölge ve SEM-EDS analizleri ile incelenmiştir.

6.3.1 XRD Analizi

Şekil 6.13 GO-HEMA yapısının XRD spektrumunu göstermektedir. Karakteristik GO pikinin 2θ=9.27°'ye kaydığı ve bununla birlikte 2θ=18.8°'de geniş bir pikin belirgin bir şekilde ortaya çıktığı görülmektedir. GO-Cl yapısında olduğu gibi bu pik, her ne kadar temel GO yapısı korunsa da HEMA ile fonksiyonlandırma sırasında da bir indirgenme reaksiyonunun gerçekleştiğini göstermektedir.

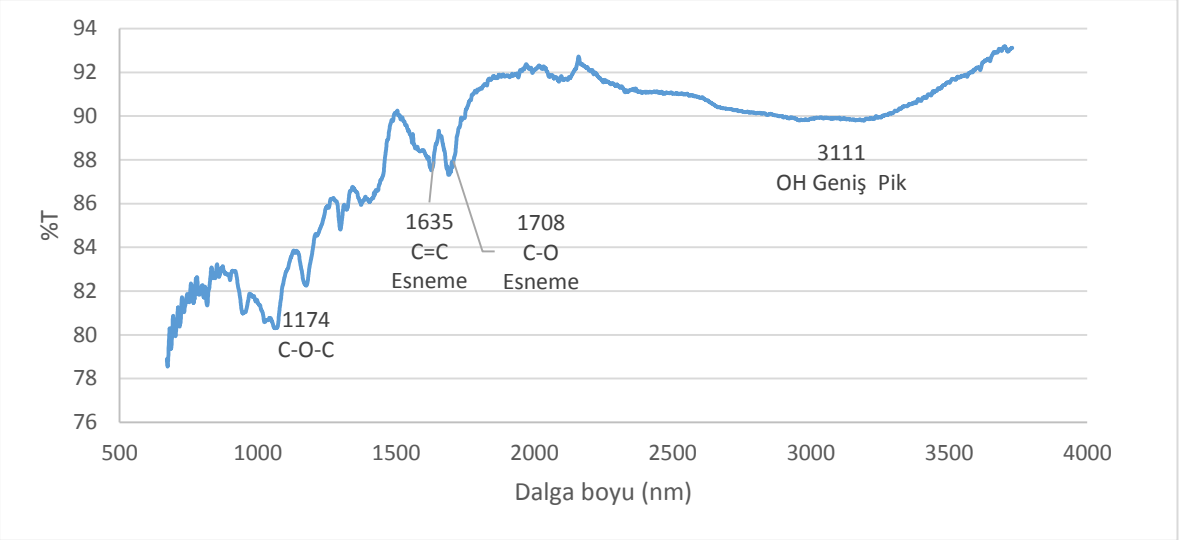


Şekil 6.13 GO-HEMA'nın XRD spektrumu

6.3.2 FTIR Analizi

Şekil 6.14'de verilen GO-HEMA'nın FTIR spektrumunda, Şekil 6.9'da yaklaşık 660 cm^{-1} civarında olan C-Cl titreşim bandının yok olduğu görülmektedir. Ayrıca bu fonksiyonlandırma ile birlikte yine Şekil 6.9'da spektrumundaki GO yapısının karakteristik piklerinin şiddetlerinde ve pik değerlerinde farklılıklar meydana gelmiştir. O-H gerilme titreşimlerine karşılık gelen pikin 2500-3600 cm^{-1} gibi çok geniş bir alanda yer alması bu bölgede çıkması beklenen HEMA yapısındaki C-H gerilme titreşim bantlarının görülmesini engellemiştir. C=O gerilme titreşim bandına karşılık gelen 1700 cm^{-1} civarındaki pikin şiddetinde bir artış gözlenmiştir. 1174 cm^{-1}'de ortaya çıkan yeni

pik ise ester yapının karakteristik C-O-C asimetrik gerilmesine aittir. Yapıya HEMA bağlanması ile 1064 cm^{-1} merkezli pikte meydana gelen yarılma yine ester yapının varlığından kaynaklanan C-O-C simetrik gerilme titreşimlerinin sonucu olarak ortaya çıkmıştır. GO-HEMA FTIR spektrumundaki GO ve GO-Cl spektrumlarına göre bu farklılıklar GO nanotabakalarına bağlanan HEMA'nın varlığını göstermektedir.



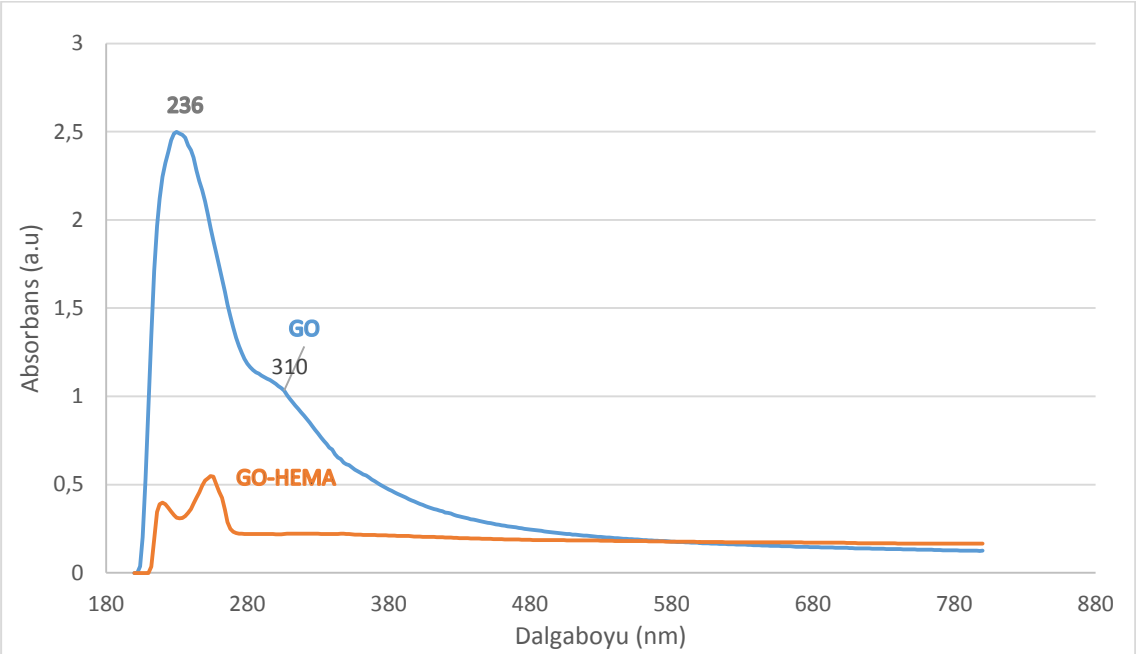
Şekil 6.14 GO-HEMA'nın FTIR spektrumu

6.3.3 UV Analizi

GO-HEMA'nın UV spektrumu GO'nun spektrumu ile karşılaştırıldığında Şekil 6.15'de de açıkça görüldüğü gibi 216 nm ve 250 nm'de iki belirgin pik ortaya çıkmıştır. Ayrıca 260 nm civarında bir omuz görülmektedir. GO spektrumundan farklı olarak GO-HEMA'ya ait spektrumunda bu farklılıkların ortaya çıkması hem reaksiyon sonucu kısmen indirgenmenin meydana gelmesi hem de yapıya akrilik yapının girmesinin bir sonucudur. 216 nm'deki pik akrilik yapının C=C bağlarının π-π* geçişlerine karşılık gelmektedir. GO'nun yaklaşık 230 nm'deki aromatik C-C bağlarının π-π* geçişlerine karşılık gelen karakteristik pikinin 250 nm'ye kayması, GO'nun indirgenmesinin bir sonucu olarak ortaya çıktığını ve aromatik bağ yapısının değiştiğini göstermektedir [123, 129]. Bununla birlikte, GO-HEMA yapısında GO'dan farklı olarak karbonil gruplarının kimyasal çevresi değiştiğinden C=O bağındaki n-π* geçişlerine karşılık gelen omuzun değerinin de 260 nm civarına kadar kaydığı tespit edilmiştir

Grafen oksit-HEMA'nin morfolojik yapısında GO-Cl ve GO'ya oranla daha parçalanmış bir yapı gözlenmektedir. Kümelenmelerin etkisiyle de bazı bölgelerin oldukça kalın olarak oluştuğu oldukça açık olarak gözlenebilmektedir. Şekil 6.7'de 100µm'da alınan

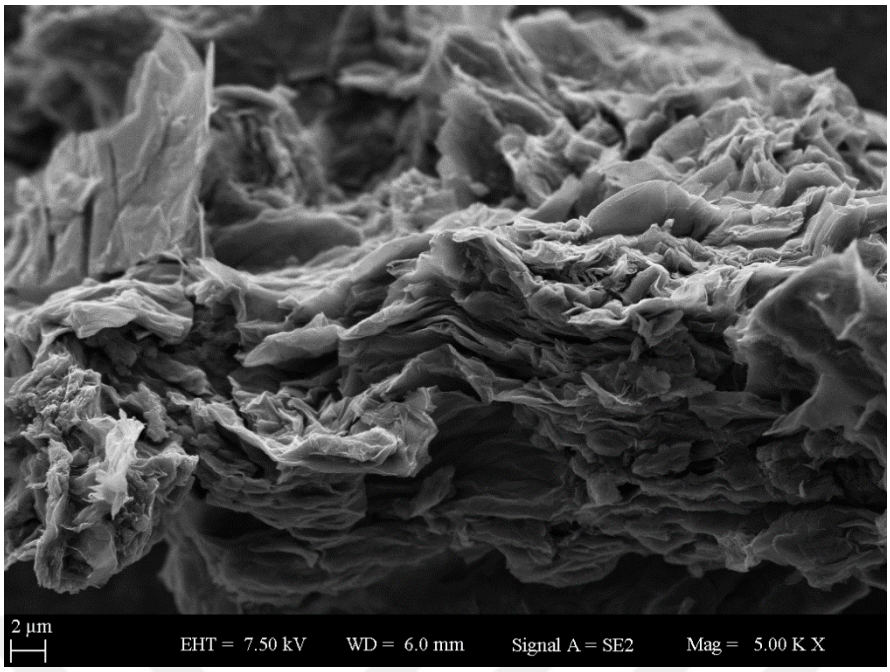
görüntüde küçük boyutta parçalanmış olduğu ve şekil 6.8 ve şekil 6.9'da kalınlık gözlenmektedir.



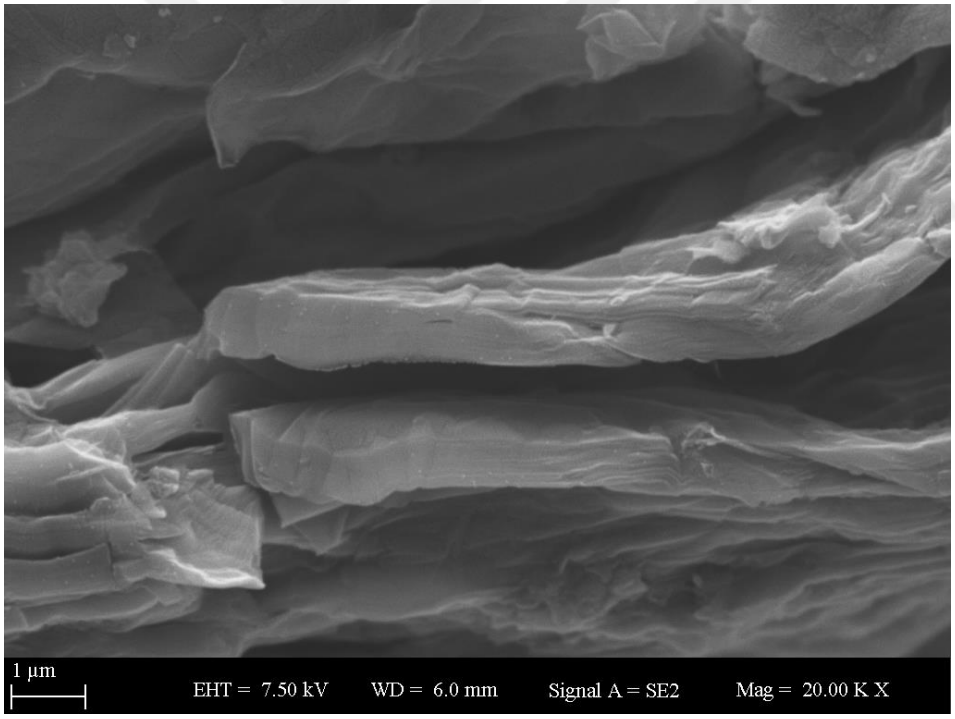
Şekil 6.15 GO ve GO-HEMA'nın UV spektrumu

6.3.4 SEM Analizi

Şekil 6.16 ve 6.17 GO-HEMA'nın sırasıyla x5000 ve x20000 büyütmelerdeki SEM görüntülerini göstermektedir. Açıkça görüldüğü gibi; GO-Cl'nin HEMA ile fonksiyonlandırılması ve kurutma işlemleri sırasında GO-HEMA tabakalarının kümelendiği, bu kümelenme sonucu oldukça kalın tabaka blokların oluştuğu ve tabaka görüntüsünün daha kırışık olduğu görülmüştür.



Şekil 6.16 GO-HEMA'nın x5000 büyütmedeki SEM görüntüsü



Şekil 6.17 GO-HEMA'nın x20000 büyütmedeki SEM görüntüsü

6.4 Poli(MMA-ko-BuA) kopolimerinin ve GO-HEMA/ Poli(MMA-ko-BuA) Nanokompozitinin Analizi

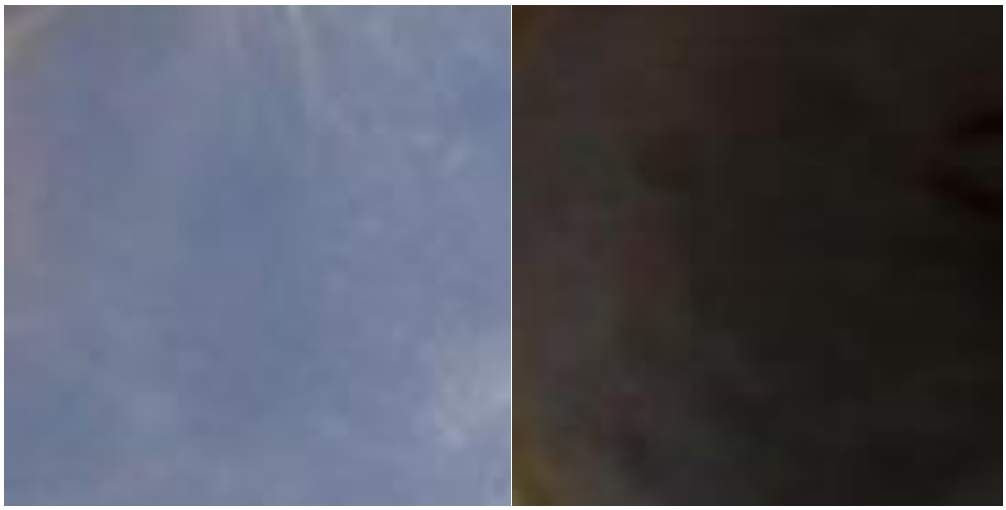
Emülsiyon polimerizasyonu ile elde edilen katkısız poli(MMA-ko-BuA) kopolimerinin ve bu kopolimerin GO-HEMA katkılı nanokompozitinin su bazlı koloidal formları Şekil 6.18'de verildi. Polimerizasyon sırasında ve sonrasında latekslerde herhangi bir

koagülasyon ve/veya çökme meydana gelmedi. Ancak zamanla, nanokompozit lateksteki grafenik yapının çökme eğiliminde olduğu belirlendi.

Sentezlenen latekslerden ince film elde edebilmek için her bir lateksten cam petri kaplarına 25 mL alınarak vakum etüvünde 40 °C'de 24 saat süre ile su fazının tamamen uzaklaştırılması sağlandı. Şekil 6.19'da katkısız kopolimerin ve GO-HEMA katkılı nanokompozitin film formları görülmektedir. Nanokompozit filmde bölge bölge grafenik yapının bir araya gelmesi sonucu film renginin koyulaştığı görülmüştür.



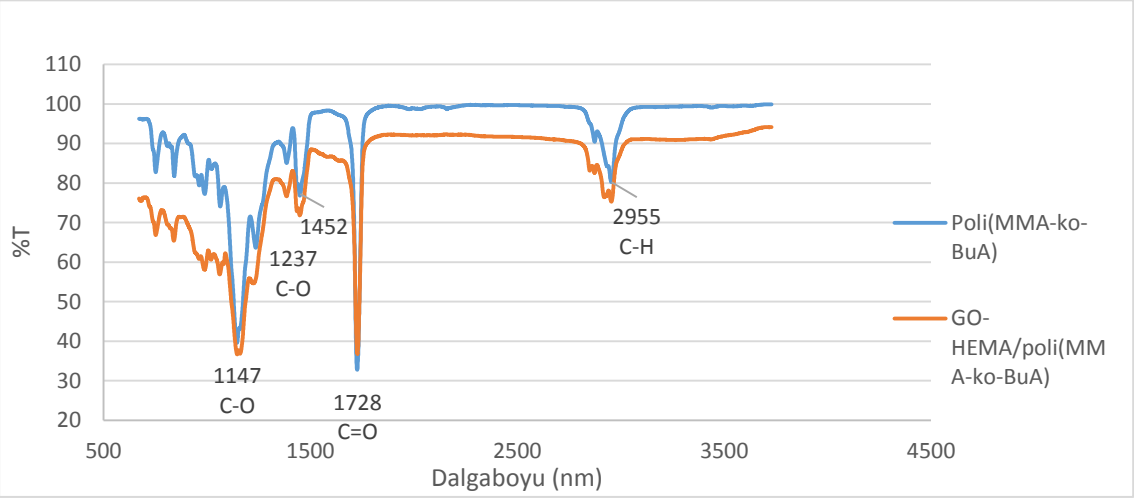
Şekil 6.18 Sentezlenen poli(MMA-ko-BuA) kopolimer (solda) ve GO-HEMA/ poli(MMA-ko-BuA) (sağda) lateksleri



Şekil 6.19 Poli(MMA-ko-BuA) kopolimer (solda) ve GO-HEMA/ poli(MMA-ko-BuA) (sağda) filmleri

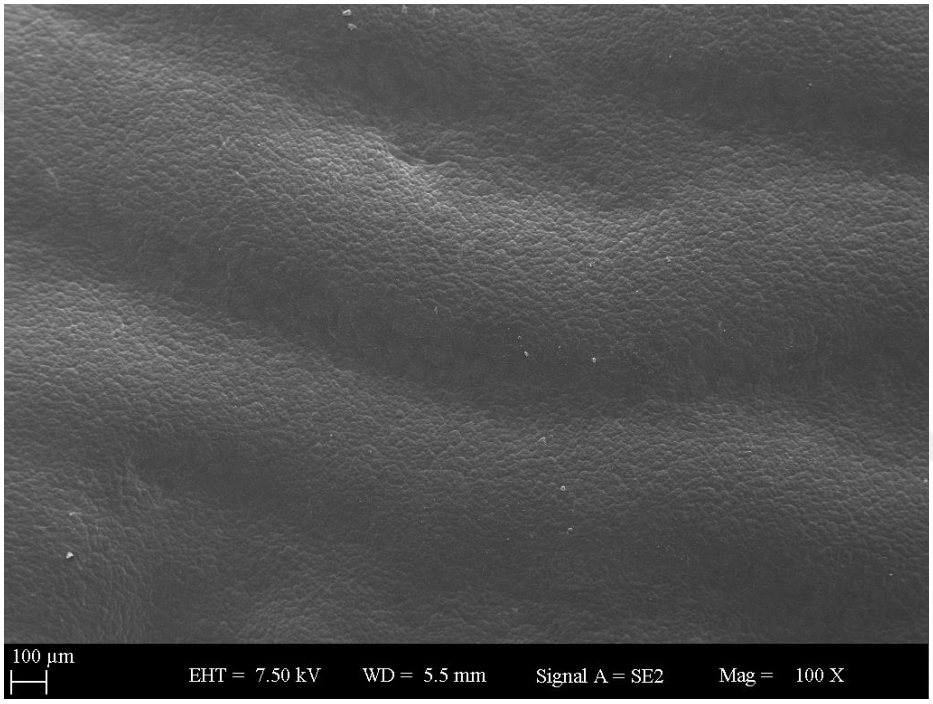
Şekil 6.20 katkısız poli(MMA-ko-BuA) kopolimeri ve GO-HEMA katkılı polimer nanokompozite ait FTIR spektrumlarını göstermektedir. Kopolimerin spektrumundaki 2955, 2927 ve 2870 cm^{-1}'deki absorpsiyon bandları metil ve metilen gruplarının C-H gerilme titreşimlerine karşılık gelir. Ayrıca, bu grupların 1452 ve 1378 cm^{-1}'deki diğer bandları ise C-H eğilme titreşimlerini gösterir. 1728 cm^{-1}'deki keskin ve şiddetli pik, ester gruplarının C=O gerilme titreşimleri sonucu ortaya çıkmıştır. Akrilik polimerlerin C-O gerilmesine ve iskelet yapısını oluşturan C-C tireşimlerine karşılık gelen 1300-1900 cm^{-1} bölgesi çok karmaşıktır ve sıklıkla üst üste gelen bir dizi absorpsiyon bandlarına karşılık gelmektedir. SDS emülgatörünün sülfat gruplarının absorpsiyon bantları da bu bölgede ortaya çıkmaktadır. Kopolimer yapısındaki ester gruplarının asimetrik ve simetrik gerilme titreşimlerine karşılık gelen temel absorpsiyon bandları 1237 ve 1147 cm^{-1}'de görülmektedir. 840 cm^{-1} ve 750 cm^{-1}'deki pikler ise metil ve metilen gruplarının C-H sallanma titreşimlerinden (rock vibrations) kaynaklanmaktadır

GO-HEMA yapısının kopolimer matrise katkılandırılması sonucu bazı yeni piklerin ortaya çıktığı ve kopolimer spektrumunun mevcut piklerinde kayda değer değişiklikler olduğu saptanmıştır. 3600-3200 cm^{-1}'deki yeni geniş ve zayıf bir pikin varlığı GO'nun hidroksil (-OH) gerilme titreşimlerine aittir. 1610 cm^{-1}'de zayıf omuz şeklinde ortaya çıkan yeni pik ise oksitlenmemiş grafitin sp^2 hibritleşmesi yapmış C=C gerilme titreşimlerine karşılık gelmektedir. Ayrıca, GO-HEMA'nın kopolimer martristeki varlığının, poli(MMA-ko-BuA)'nın mevcut piklerinin hemen hemen hepsinin şiddetlerinde ve/veya frekanslarında değişikliğe neden olduğu belirlendi.

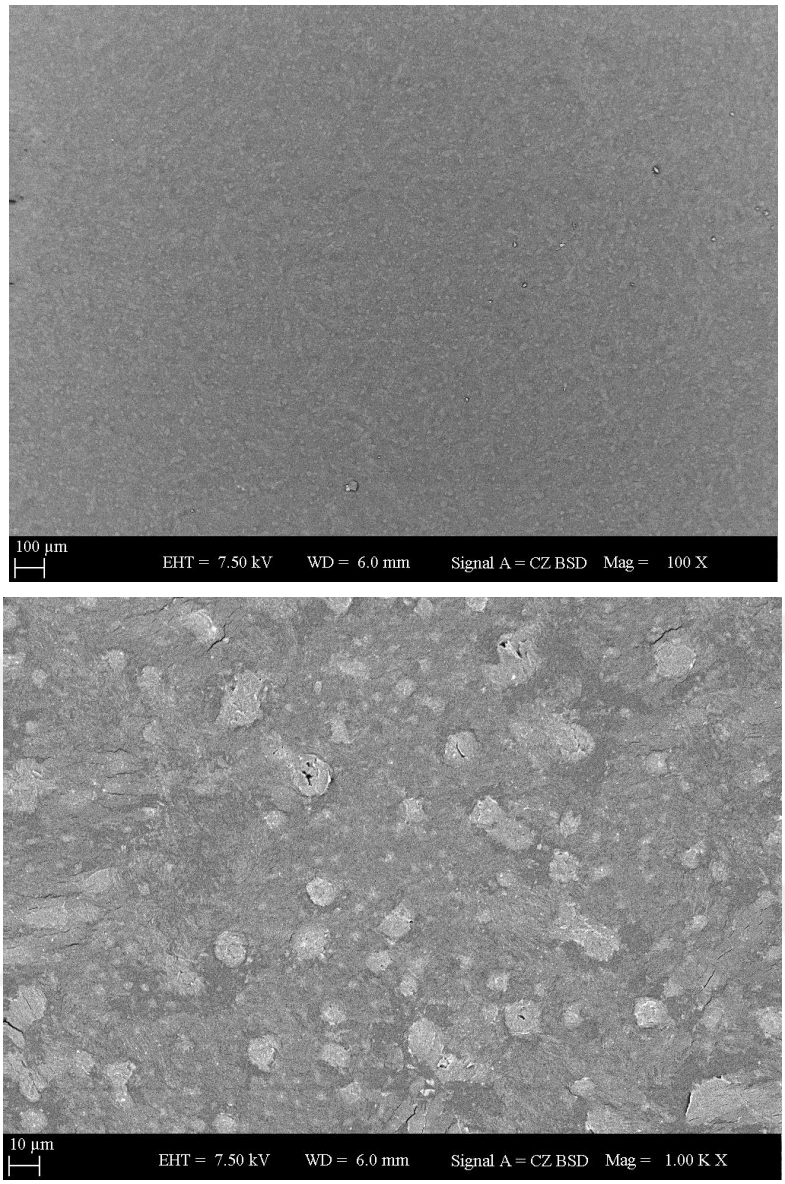


Şekil 6.20 Poli(MMA-ko-BuA) kopolimer (üstte) ve GO-HEMA/poli(MMA-ko-BuA) (altta) FTIR spektrumları

Şekil 6.21 ve 6.22 sırasıyla poli(MMA-ko-BuA) ve GO-HEMA/poli(MMA-ko-BuA) lateks filmlerine ait SEM görüntüleridir. Poli(MMA-ko-BuA) kopolimer filmi tektip süreki bir matris gösterdi ve düz bir görünüme sahipti. Matris yapıya GO-HEMA yapısının dahil olması ile birlikte grafenik yapıların oluşturduğu tanelerin belirgin bir şekilde yapıda var olduğu tam olarak homojen bir dağılıma sahip olmadığı görülmektedir. x1000 büyütmede grafenik tanelerin sadece yüzeyde değil aynı zamanda matris içerisinde de yerleştiği gözlenmektedir.



Şekil 6.21 poli(MMA-ko-BuA) film SEM görüntüsü x100 büyütme



Şekil 6.22 GO-HEMA/poli(MMA-ko-BuA) nanokompozit filmin SEM görüntüleri (üstteki x100 büyütme ve alttaki x1000 büyütme)

BÖLÜM 7

SONUÇ VE ÖNERİLER

Poli(MMA-ko-BuA) kopolimeri ve fonksiyonel GO %1 oranına sahip poli(MMA-ko-BuA)/GO nanokompoziti, yerinde emülsiyon polimerizasyonu yöntemi ile sentezlendi ve lateks film özellikleri üzerine etkisi incelendi. %90'ın üzerinde verim ile gerçekleştirilen polimerizasyonlar sırasında kompozit latekslerde faz ayrımı, koagülasyon gözlenmedi. Sentezlenen fonksiyonel GO'da %2 oranında klor olması ile maksimum verimle bağlanmış olan HEMA'nın ancak bu miktara ulaşması ve yapılan reaksiyonlarda GO'in bir miktarının kısmi olarak indirgenmiş olmasının çökmeye neden olduğu söylenebilir. Ancak elde edilen fonksiyonel grafen oksit malzemsinin yapılan karakterizasyonlar ile;

- Tiyonil klorür ile gerçekleştirelen reaksiyonda, malzemede kısmi olarak indirgenme gerçekleştiği ve takip eden reaksiyonda oda koşullarındaki HEMA ile değişim reaksiyonu sırasında -OH fonksiyonel grubunun azaldığı
- Sentezlenen grafen oksitin tiyonil klorür ile kristal yapısını büyük ölçüde korumasına rağmen morfolojik olarak yapısını tamamen değiştirdiği ve yapraksı grafen oksitin tamamen parçalandığı ve nano boyutta grafen oksit katmanlarının bir araya geldiği
- Sentezlenen polimer nanokompozitin grafen oksit ile etkileşime girdiği ancak morfolojik yüzey değişimi, grafen oksitin fonksiyonel gruplarının kısmi olarak indirgenmesi ile HEMA ile fonksiyonlandırmaya dahil olmayan kısmın lateks içerisinde etkileşime girmediği gözlenmiştir.

Gelecek çalışmalarda grafen oksit üzerindeki monomerik yapının arttırılabilmesi için klorlama reaksiyonun veriminin arttıralması hedeflenmektedir. Ayrıca bu klorlama

işleminin tiyonil klorür yerine alternatif fonksiyonlandırma işlemleri ile gerçekleştirlmesi planlanmaktadır. Diğer önemli bir nokta ise grafen oksit tabakalarındaki karboksilik asit miktarının arttırılmasına yöneliktir, bu işlem için ayrıca karboksilleme reaksiyonları gerçekleştirilecek olup bundan sonraki fonksiyonlandırma işlemlerinin veriminin ve miktarının arttırılması amaçlanmaktadır.

KAYNAKLAR

[1] Edwards, R.S. ve Coleman, K.S., (2013).“Graphene Synthesis: Relationship to Applications” , Nanoscale 5(1): 38–51.

[2] Kumar, A. ve Lee, C.H., (2013).“Synthesis and Biomedical Applications of Graphene : Present and Future Trends” , https://www.intechopen.com/books/advances-in-graphene-science/synthesis-and-biomedical-applications-of-graphene-present-and-future-trends, 31 Temmuz 2013

[3] Pati, M.K., Pattojoshi, P., ve Roy, G.S., (2016).“Synthesis of Graphene-Based Nanocomposite and Investigations of Its Thermal and Electrical Properties” , Journal of Nanotechnology 2016.

[4] Muñoz, R. ve Gómez-Aleixandre, C., (2013).“Review of CVD Synthesis of Graphene” , Chemical Vapor Deposition 19(10–12): 297–322.

[5] Yu, J., Li, J., Zhang, W., ve Chang, H., (2015).“Synthesis of High Quality Two-Dimensional Materials via Chemical Vapor Deposition” , Chem. Sci. 6(12): 6705–6716.

[6] Hummers, W.S. ve Offeman, R.E., (1958).“Preparation of Graphitic Oxide” , Journal of the American Chemical Society 80(6): 1339.

[7] Marcano, D. C., Kosynkin, D. V., Berlin, J.M., Sinitskii, A., Sun, Z.Z., Slesarev, A., Alemany, L.B., Lu, W., ve Tour, J.M., (2010).“Improved Synthesis of Graphene Oxide” , Acs Nano 4(8): 4806–4814.

[8] Arthi G., P.B. ve BD, L., (2015).“A Simple Approach to Stepwise Synthesis of Graphene Oxide Nanomaterial” , Journal of Nanomedicine & Nanotechnology 6(253):.

[9] Guerrero-Contreras, J. ve Caballero-Briones, F., (2015).“Graphene Oxide Powders with Different Oxidation Degree, Prepared by Synthesis Variations of the Hummers Method” , Materials Chemistry and Physics 153209–220.

[10] Chang, M.S., Kim, Y.S., Kang, J.H., Park, J., Sung, S.J., So, S.H., Park, K.T., Yang, S.J., Kim, T., ve Park, C.R, (2016).“Guidelines for Tailored Chemical Functionalization of Graphene” , Chemistry of Materials 29(1): 307–318.

[11] Kuila, T., Bose, S., Mishra, A.K., Khanra, P., Kim, N.H., ve Lee, J.H, (2012).“Chemical Functionalization of Graphene and Its Applications” , Progress in Materials Science 57(7): 1061–1105. Elsevier Ltd.

[12] Georgakilas, V., Otyepka, M., Bourlinos, A.B., Chandra, V., Kim, N., Kemp, K.C.,

Hobza, P., Zboril, R., ve Kim, K.S, (2012).“Functionalization of Graphene: Covalent and Non-Covalent Approaches, Derivatives and Applications” , Chemical Reviews 112(11): 6156–6214.

[13] Thickett, S.C. ve Zetterlund, P.B., (2013).“Functionalization of Graphene Oxide for the Production of Novel Graphene-Based Polymeric and Colloidal Materials” , Current Organic Chemistry 17(9): 956–974.

[14] Jiang, S., Gui, Z., Bao, C., Dai, K., Wang, X., Zhou, K., Shi, Y., Lo, S., ve Hu, Y, (2013).“Preparation of Functionalized Graphene by Simultaneous Reduction and Surface Modification and Its Polymethyl Methacrylate Composites through Latex Technology and Melt Blending” , Chemical Engineering Journal 226326–335. Elsevier B.V.

[15] Skaltsas, T., Mountrichas, G., Zhao, S., Shinohara, H., Tagmatarchis, N., ve Pispas, S, (2015).“Single-Step Functionalization and Exfoliation of Graphene with Polymers under Mild Conditions” , Chemistry - A European Journal 21(51): 18841–18846.

[16] Bourgeat-Lami, E., Faucheu, J., ve Noël, A, (2015).“Latex Routes to Graphene-Based Nanocomposites” , Polym. Chem. 6(30): 5323–5357.

[17] Erdenedelger, G., Dao, T.D., ve Jeong, H.M., (2016).“Graphene Functionalized with Poly(Vinyl Alcohol) as a Pickering Stabilizer for Suspension Polymerization of Poly(Methyl Methacrylate)” , Journal of Colloid and Interface Science 47647–54. Elsevier Inc.

[18] Hu, K., Kulkarni, D.D., Choi, I., ve Tsukruk, V.V., (2014).“Graphene-Polymer Nanocomposites for Structural and Functional Applications” , Progress in Polymer Science 39(11): 1934–1972.

[19] Wu, S., Shi, T., ve Zhang, L, (2016).“Preparation and Properties of Amine-Functionalized Reduced Graphene Oxide/Waterborne Polyurethane Nanocomposites” , High Performance Polymers 28(4): 453–465.

[20] Liu, H., Kuila, T., Kim, N.H., Ku, B-C., ve Lee, J.H., (2013).“In Situ Synthesis of the Reduced Graphene Oxide-Polyethyleneimine Composite and Its Gas Barrier Properties” , Journal of Materials Chemistry A 1(11): 3739–3746.

[21] Zhu, Y., Murali, S., Cai, W., Li, X., Suk, J.W., Potts, JR., ve Ruoff, RS, (2010).“Graphene and Graphene Oxide: Synthesis, Properties, and Applications” , Advanced Materials 22(35): 3906–3924.

[22] Huang, X., Yin, Z., Wu, S., Qi, X., He, Q., Zhang, Q., Yan, Q., Boey, F., ve Zhang, H, (2011).“Graphene-Based materials: Synthesis, Characterization, Properties, and Applications” , Small 7(14): 1876–1902.

[23] Geim, A.K. ve Novoselov, K.S., (2007).“The Rise of Graphene” , Nature Mater. 6(3): 183–191.

[24] Huang, X., Qi, X., Boey, F., ve Zhang, H., (2012).“Graphene-Based Composites” , Chemical Society reviews 41(2): 666–686.

[25] Banhart, F., Kotakoski, J., ve Krasheninnikov, A.V., (2010).“Structural Defects in Graphene” , ACS Nano 5(1): 26–41.

[26] Novoselov, K.S., Geim, A.K., Morozov, S.V., Jiang, D., Zhang, Y., Dubonos, S V., Grigorieva, I.V., ve Firsov, A.A., (2004).“Electric Field Effect in Atomically

Thin Carbon Films” , Source: Science, New Series Gene Expression: Genes in Action 306(5696): 666–669.

[27] Zhang, Y., Small, J.P., Pontius, W.V., ve Kim, P., (2005).“Fabrication and Electric-Field-Dependent Transport Measurements of Mesoscopic Graphite Devices” , Applied Physics Letters 86(7): 1–3.

[28] Salze, D., Doppel, D., Reaction, D., Staudenmaier, L., Substanz, D., ve Zeit, I, (1898).“Verfahren zur Darstellung der Graphitsaure” , Ber. Dtsch. Chem. Ges. 311481–1487.

[29] Brodie, B.C., (1859).“On the Atomic Weight of Graphite” , Philosophical Transactions of the Royal Society of London 149249–259.

[30] Chen, B., Huang, H., Ma, X., Huang, L., Zhang, Z., ve Peng, L.M, (2014).“How Good Can CVD-Grown Monolayer Graphene be?” , Nanoscale 6(24): 15255–61.

[31] Kozubek, R., Ochedowski, O., Zagoranskiy, I., Karlušić, M., ve Schleberger, M, (2014).“Application of HOPG and CVD Graphene as Ion Beam Detectors” , Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms 34081–84.

[32] Seo, J., Lee, J., Jang, A., Choi, Y., Kim, U., Shin, H.S., Park, H., Seo, J., Lee, J., Jang, A., Choi, Y., Kim, U., ve Shin, H.S., (2017).“Study of Cooling Rate on the Growth of Graphene via Chemical Vapor Deposition Study of Cooling Rate on the Growth of Graphene via Chemical Vapor Deposition” , Chemistry of Materials 29(10): 4202–4208.

[33] Li, X., Cai, W., An, J., Kim, S., Nah, J., Yang, D., Piner, R., Velamakanni, A., Jung, I., Tutuc, E., Banerjee, SK., Colombo, L., ve Ruoff, RS, (2009).“Large-Area Synthesis of High-Quality and Uniform Graphene Films on Copper Foils” , Science 324(5932): 1312–1314.

[34] Antonova, I V, (2013).“Chemical Vapor Deposition Growth of Graphene on Copper Substrates: Current Trends” , Physics-Uspekhi 56(10): 1013.

[35] Seo, T.H., Lee, S., Cho, H., Chandramohan, S., Suh, E-K., Lee, H.S., Bae, S.K., Kim, S.M., Park, M., Lee, J.K., ve Kim, M.J, (2016).“Tailored CVD Graphene Coating as a Transparent and Flexible Gas Barrier.” , Scientific reports 624143.

[36] Kim, K.S., Zhao, Y., Jang, H., Lee, S.Y., Kim, J.M., Kim, K.S., Ahn, J.H., Kim, P., Choi, J-Y., ve Hong, B.H., (2009).“Large-scale Pattern Growth of Graphene Films for Stretchable Transparent Electrodes” , Nature 457(7230): 706–710.

[37] Kwon, S.Y., Ciobanu, C.V., Petrova, V., Shenoy, V.B., Bareño, J., Gambin, V., Petrov, I., ve Kodambaka, S, (2009).“Growth of Semiconducting Graphene on Palladium” , Nano Letters 9(12): 3985–3990.

[38] Lahiri, J., Miller, T.S., Ross, A.J., Adamska, L., Oleynik, II., ve Batzill, M, (2011).“Graphene Growth and Stability at Nickel Surfaces” , New Journal of Physics 13.

[39] Tetlow, H., Posthuma de Boer, J., Ford, I.J., Vvedensky, D.D., Coraux, J., ve Kantorovich, L, (2016).“Growth of Epitaxial Graphene: Theory and Experiment” , Physics Reports 542(3): 195–295.

[40] Norimatsu, W ve Kusunoki, M, (2014).“Epitaxial Graphene on SiC{0001}: Advances and Perspectives” , Physical Chemistry Chemical Physics 163501–

3511.

[41] Yu, X.Z.Z., Hwang, C.G.G., Jozwiak, C.M.M., Köhl, A., Schmid, A. K.K., ve Lanzara, A, (2011).“New Synthesis Method for the Growth of Epitaxial Graphene” , Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena 184(3–6): 100–106.

[42] Dave, S.H., Gong, C., Robertson, A.W., Warner, J.H., ve Grossman, J.C, (2016).“Chemistry and Structure of Graphene Oxide via Direct Imaging” , ACS Nano 10(8): 7515–7522.

[43] Gao, W, (2015).“The Chemistry of Graphene Oxide” , Içinde *Graphene Oxide: Reduction Recipes, Spectroscopy, and Applications*, Springer International Publishing. ss.61–95.

[44] Dreyer, D.R., Todd, A.D., ve Bielawski, C.W, (2014).“Harnessing the Chemistry of Graphene Oxide” , Chemical Society reviews 43(15): 5288–301.

[45] Lerf, A., He, H., Forster, M., ve Klinowski, J, (1998).“Structure of Graphite Oxide Revisited” , Journal of Physical Chemistry B 102(23): 4477–4482.

[46] Hofmann, U. ve König, E., (1937).“Untersuchungen über Graphitoxyd” , Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie 234(4): 311–336.

[47] Hofmann, U. ve Holst, R., (1939).“Über die Säurenatur und die Methylierung von Graphitoxyd” , Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft (A and B Series) 72(4): 754–771.

[48] Singh, R.K., Kumar, R., ve Singh, D.P., (2016).“Graphene Oxide: Strategies for Synthesis, Reduction and Frontier Applications” , RSC Adv. 6(69): 64993–65011.

[49] Yan, Q.L., Gozin, M., Zhao, F.Q., Cohen, A., ve Pang, S.P, (2016).“Highly Energetic Compositions Based on Functionalized Carbon Nanomaterials” , Nanoscale 8(9): 4799–4851.

[50] Botas, C., Álvarez, P., Blanco, P., Granda, M., Blanco, C., Santamaría, R., Romasanta, LJ., Verdejo, R., López-Manchado, M.A., ve Menéndez, R., (2013).“Graphene Materials with Different Structures prepared from The Same Graphite by The Hummers and Brodie Methods” , Carbon 65156–164.

[51] Mao, S., Pu, H., ve Chen, J, (2012).“Graphene Oxide and Its Reduction: Modeling and Experimental Progress” , RSC Advances 2(7): 2643.

[52] Poh, H.L., Šaněk, F., Ambrosi, A., Zhao, G., Sofer, Z., ve Pumera, M, (2012).“Graphenes Prepared by Staudenmaier, Hofmann and Hummers Methods with Consequent Thermal Exfoliation Exhibit Very Different Electrochemical Properties” , Nanoscale 4(11): 3515.

[53] Moo, J.G.S., Khezri, B., Webster, R.D., ve Pumera, M, (2014).“Graphene Oxides Prepared by Hummers’, Hofmann’s, and Staudenmaier’s Methods: Dramatic Influences on Heavy-Metal-Ion Adsorption” , ChemPhysChem 15(14): 2922–2929.

[54] Sheshmani, S. ve Fashapoyeh, M.A., (2013).“Suitable Chemical Methods for Preparation of Graphene Oxide, Graphene and Surface Functionalized Graphene Nanosheets” , Acta Chimica Slovenica 60(4): 813–825.

[55] Khan, Q.A., Shaur, A., Khan, T.A., Joya, Y.F., ve Awan, M.S., (2017).“Characterization of Reduced Graphene Oxide Produced through a

Modified Hoffman Method" , Cogent Chemistry 3(1):.

[56] Roy Chowdhury, D., Singh, C., ve Paul, A., (2014)."Role of Graphite Precursor and Sodium Nitrate in Graphite Oxide Synthesis" , RSC Advances 4(29): 15138.

[57] Pei, S. ve Cheng, H.M., (2012)."The reduction of graphene oxide" , Carbon 50(9): 3210–3228. Elsevier Ltd.

[58] Stankovich, S., Dikin, D.A., Piner, R.D., Kohlhaas, K.A., Kleinhammes, A., Jia, Y., Wu, Y., Nguyen, SBT., ve Ruoff, RS, (2007)."Synthesis of Graphene-Based Nanosheets via Chemical Reduction of Exfoliated Graphite Oxide" , Carbon 45(7): 1558–1565.

[59] Chua, C.K. ve Pumera, M., (2016)."The Reduction of Graphene Oxide with Hydrazine: Elucidating Its Reductive Capability Based on a Reaction-Model Approach" , Chem. Commun. 52(1): 72–75. Royal Society of Chemistry.

[60] Park, S., An, J., Potts, J.R., Velamakanni, A., Murali, S., ve Ruoff, RS, (2011)."Hydrazine-reduction of graphite- and graphene oxide" , Carbon 49(9): 3019–3023. Elsevier Ltd.

[61] Whitby, R.L.D., Korobeinyk, A., ve Glevatska, K.V., (2011)."Morphological changes and covalent reactivity assessment of single-layer graphene oxides under carboxylic group-targeted chemistry" , Carbon 49(2): 722–725. Elsevier Ltd.

[62] Aunkor, M.T.H., Mahbubul, I.M., Saidur, R., ve Metselaar, H.S.C, (2016)."The Green Reduction of Graphene Oxide" , RSC Adv. 6(33): 27807–27828. Royal Society of Chemistry.

[63] Jaroensil, K., Thongpool, V., ve Niamlang, S., (2016)."Effect of Ascorbic acid Concentration on Electrical Conductivity of reduced Graphene Oxide" , 3rd International conference on Innovative Engineering Technologies (ICIET'2016) August 5-6, 2016 Bangkok (Thailand) 44–47.

[64] Fernández-Merino, M.J., Guardia, L., Paredes, J.I., Villar-Rodil, S., Solís-Fernández, P., Martínez-Alonso, A., ve Tascón, J.M.D., (2010)."Vitamin C is an Ideal Substitute for Hydrazine in the Reduction of Graphene Oxide Suspensions" , Journal of Physical Chemistry C 114(14): 6426–6432.

[65] Kongkanand, A. ve Kamat, P.V., (2007)."Electron Storage in Single Wall Carbon Nanotubes. Fermi Level Equilibration in Semiconductor – SWCNT Suspensions" , ACS nano 1(1): 13–21.

[66] Zhao, H.M., Su, F., Fan, X.F., Yu, H.T., Wu, D., ve Quan, X, (2012)."Graphene-TiO2 Composite Photocatalyst with Enhanced Photocatalytic Performance" , Chinese Journal of Catalysis 33(5): 777–782.

[67] Georgakilas, V., Tiwari, J.N., Kemp, K.C., Perman, J.A., Bourlinos, A.B., Kim, KS., ve Zboril, R, (2016)."Noncovalent Functionalization of Graphene and Graphene Oxide for Energy Materials, Biosensing, Catalytic, and Biomedical Applications" , Chemical Reviews 116(9): 5464–5519.

[68] Xu, Y., Zhao, L., Bai, H., Hong, W., Li, C., ve Shi, G., (2009)."Chemically Converted Graphene Induced Molecular Flattening of 5,10,15,20-Tetrakis(1-methyl-4-pyridinio)Porphyrin and Its Application for Optical Detection of Cadmium(II) Ions" , Journal of the American Chemical Society 131(37): 13490–13497.

[69] Bourlinos, A.B., Georgakilas, V., Zboril, R., Steriotis, T.A., Stubos, A.K., ve Trapalis, C., (2009).“Aqueous-Phase Exfoliation of Graphite in The Presence of Polyvinylpyrrolidone for the Production of Water-Soluble Graphenes” , Solid State Communications 149(47–48): 2172–2176.

[70] Carrasco, P.M., Montes, S., García, I., Borghei, M., Jiang, H., Odriozola, I., Cabañero, G., ve Ruiz, V, (2014).“High-Concentration Aqueous Dispersions of Graphene Produced by Exfoliation of Graphite Using Cellulose Nanocrystals” , Carbon 70157–163.

[71] Sinitskii, A., Dimiev, A., Corley, D.A., Fursina, A.A., Kosynkin, D.V., ve Tour, JM, (2010).“Kinetics of Diazonium Functionalization of Chemically Converted Graphene Nanoribbons” , ACS Nano 4(4): 1949–1954.

[72] Kuila, T., Bose, S., Hong, C.E., Uddin, M.E., Khanra, P., Kim, N.H., ve Lee, J.H, (2011).“Preparation of Functionalized Graphene/Linear Low Density Polyethylene Composites by a Solution Mixing Method” , Carbon 49(3): 1033–1037.

[73] Shan, C., Yang, H., Han, D., Zhang, Q., Ivaska, A., ve Niu, L., (2009).“Water-Soluble Graphene Covalently Functionalized by Biocompatible Poly-L-lysine” , Langmuir 25(20): 12030–12033.

[74] Nethravathi, C., Rajamathi, JT., Ravishankar, N., Shivakumara, C., ve Rajamathi, M, (2008).“Graphite Oxide-Intercalated Anionic Clay and Its Decomposition to Graphene-Inorganic Material Nanocomposites” , Langmuir 24(15): 8240–8244.

[75] Park, S., Dikin, D.A., Nguyen, S.T., ve Ruoff, R.S., (2009).“Graphene Oxide Sheets Chemically Cross-Linked by Polyallylamine” , Journal of Physical Chemistry C 113(36): 15801–15804.

[76] Ashok Kumar, N., Ganapathy, H.S., Kim, J.S., Jeong, Y.S., ve Jeong, Y.T., (2008).“Preparation of Poly 2-Hydroxyethyl Methacrylate Functionalized Carbon Nanotubes as Novel Biomaterial Nanocomposites” , European Polymer Journal 44(3): 579–586.

[77] Abbaszadeh, F., Moradi, O., Norouzi, M., ve Sabzevari, O, (2014).“Improvement Single-Wall Carbon Nanotubes (SWCNTs) Based on Functionalizing with Monomers 2-Hydroxyethylmethacryate (HEMA) and N-Vinylpyrrolidone (NVP) for Pharmaceutical Applications as Cancer Therapy” , Journal of Industrial and Engineering Chemistry 20(5): 2895–2900.

[78] Zhou, L., He, B., Yang, Y., ve He, Y, (2014).“Facile Approach to Surface Functionalized MoS 2 Nanosheets” , RSC Advances 4(61): 32570. Royal Society of Chemistry.

[79] Bao, H., Pan, Y., Ping, Y., Sahoo, NG., Wu, T., Li, L., Li, J., ve Gan, L.H., (2011).“Chitosan-Functionalized Graphene Oxide as a Nanocarrier for Drug and Gene Delivery” , Small 7(11): 1569–1578.

[80] Catalyst, S, (2010).“Steglich Catalyst” , Comprehensive Organic Name Reactions and Reagents 2651–2655.

[81] Collins, W.R., Lewandowski, W., Schmois, E., Walish, J., ve Swager, T.M., (2011).“Claisen Rearrangement of Graphite Oxide: A Route to Covalently Functionalized Graphenes” , Angewandte Chemie - International Edition 50(38): 8848–8852.

[82] Collins, W.R., Schmois, E., ve Swager, T.M., (2011).“Graphene Oxide as an Electrophile for Carbon Nucleophiles.” , Chemical communications 47(31): 8790–8792.

[83] Balasubramanian, M., (2014).“Composite Materials and Processing” ,

[84] Zhang, X., Liu, X., Zheng, W., ve Zhu, J., (2012).“Regenerated Cellulose/Graphene Nanocomposite Films Prepared in DMAC/LiCl Solution” , Carbohydrate Polymers 88(1): 26–30.

[85] Chieng, B.W., Ibrahim, N.A., ve Yunus, W.M.Z.W., (2012).“Optimization of Tensile Strength of Poly(Lactic Acid)/Graphene Nanocomposites Using Response Surface Methodology” , Polymer - Plastics Technology and Engineering 51(8): 791–799.

[86] Wang, Q., Du, Y., Feng, Q., Huang, F., Lu, K., Liu, J., ve Wei, Q, (2013).“Nanostructures and Surface Nanomechanical Properties of Polyacrylonitrile/Graphene Oxide Composite Nanofibers by Electrospinning” , Journal of Applied Polymer Science 128(2): 1152–1157.

[87] Wan, C. ve Chen, B., (2011).“Poly(ε-caprolactone)/Graphene Oxide Biocomposites: Mechanical Properties and Bioactivity” , Biomedical Materials 6(5): 55010.

[88] Fang, M., Wang, K., Lu, H., Yang, Y., ve Nutt, S, (2009).“Covalent Polymer Functionalization of Graphene Nanosheets and Mechanical Properties of Composites” , Journal of Materials Chemistry 19(38): 7098.

[89] Pandey, R., Awasthi, K., Tiwari, R.S., ve Srivastava, ON, (2010).“Investigations on synthesis and characterization of functionalized graphene sheets-polyacrylamide composites” , Condens. Matter- Mesoscale and Nanoscale Physics 2010arXiv1004.4281P.

[90] Prasad, K.E., Das, B., Maitra, U., Ramamurty, U., ve Rao, C.N.R., (2009).“Extraordinary Synergy in the Mechanical Properties of Polymer Matrix Composites Reinforced with 2 Nanocarbons.” , Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America 106(32): 13186–13189.

[91] Paul, D.R. ve Robeson, L.M., (2008).“Polymer Nanotechnology: Nanocomposites” , Polymer 49(15): 3187–3204.

[92] Ding, R., Hu, Y., Gui, Z., Zong, R., Chen, Z., ve Fan, W., (2003).“Preparation and Characterization of Polystyrene/Graphite Oxide Nanocomposite by Emulsion Polymerization” , Polymer Degradation and Stability 81(3): 473–476.

[93] Mohamed, A., Ardyani, T., Bakar, S.A., Brown, P., Hollamby, M., Sagisaka, M., ve Eastoe, J., (2016).“Graphene-philic Surfactants for Nanocomposites in Latex Technology” , Advances in Colloid and Interface Science 23054–69.

[94] Cote, LJ., Kim, J., Tung, VC., Luo, J., Kim, F., ve Huang, J., (2010).“Graphene Oxide as Surfactant Sheets” , Pure and Applied Chemistry 83(1): 95–110.

[95] Thickett, S.C. ve Zetterlund, P.B., (2013).“Preparation of Composite Materials by Using Graphene Oxide as a Surfactant in Ab Initio Emulsion Polymerization Systems” , ACS Macro Letters 2(7): 630–634.

[96] Lee, C., Wei, X., Kysar, J.W., ve Hone, J., (2008).“Measurement of the Elastic Properties and Intrinsic Strength of Monolayer Graphene” , Science 321(5887):

385–388.

[97] Gómez-Navarro, C., Weitz, R.T., Bittner, A.M., Scolari, M., Mews, A., Burghard, M., ve Kern, K., (2007).“Electronic Transport Properties of Individual Chemically Reduced Graphene Oxide Sheets” , Nano Letters 7(11): 3499–3503.

[98] Priestley, R.D., (2005).“Structural Relaxation of Polymer Glasses at Surfaces, Interfaces, and In Between” , Science 309(5733): 456–459.

[99] Balandin, A.A., Ghosh, S., Bao, W., Calizo, I., Teweldebrhan, D., Miao, F., ve Lau, C.N., (2008).“Superior Thermal Conductivity of Single-Layer Graphene” , Nano Letters 8(3): 902–907.

[100] Ma, WS., Li, J., ve Zhao, X.S., (2013).“Improving the Thermal and Mechanical Properties of Silicone Polymer by Incorporating Functionalized Graphene Oxide” , Journal of Materials Science 48(15): 5287–5294.

[101] Li, J., Guo, S., Zhai, Y., ve Wang, E., (2009).“High-Sensitivity Determination of Lead and Cadmium Based on the Nafion-Graphene Composite Film” , Analytica Chimica Acta 649(2): 196–201.

[102] Kang, X., Wang, J., Wu, H., Aksay, I.A., Liu, J., ve Lin, Y., (2009).“Glucose Oxidase-Graphene-Chitosan Modified Electrode for Direct Electrochemistry and Glucose Sensing” , Biosensors and Bioelectronics 25(4): 901–905.

[103] Wang, Y., Hammes, F., Boon, N., Chami, M., ve Egli, T., (2009).“Isolation and Characterization of Low Nucleic Acid (LNA)-Content Bacteria” , The ISME Journal 3(8): 889–902.

[104] Tang, Z., Wu, H., Cort, J.R., Buchko, G.W., Zhang, Y., Shao, Y., Aksay, I.A., Liu, J., ve Lin, Y., (2010).“Constraint of DNA on Functionalized Graphene Improves Its Biostability and Specificity” , Small 6(11): 1205–1209.

[105] Liu, Z., Robinson, J.T., Sun, X., ve Dai, H., (2008).“PEGylated Nanographene Oxide for Delivery of Water-Insoluble Cancer Drugs” , Journal of the American Chemical Society 130(33): 10876–10877.

[106] Zhang, L., Lu, Z., Zhao, Q., Huang, J., Shen, H., ve Zhang, Z, (2011).“Enhanced Chemotherapy Efficacy by Sequential Delivery of siRNA and Anticancer Drugs Using PEI-grafted Graphene Oxide” , Small 7(4): 460–464.

[107] Chen, J., Zhang, Y., Zhang, M., Yao, B., Li, Y., Huang, L., Li, C., ve Shi, G., (2016).“Water-Enhanced Oxidation of Graphite to Graphene Oxide with Controlled Species of Oxygenated Groups” , Chem. Sci. 7(3): 1874–1881.

[108] Krishnamoorthy, K., Veerapandian, M., Yun, K., ve Kim, S.J., (2013).“The Chemical and Structural Analysis of Graphene Oxide with Different Degrees of Oxidation” , Carbon 5338–49.

[109] Muzyka, R., Kwoka, M., Smędowski, Ł., Díez, N., ve Gryglewicz, G., (2017).“Oxidation of Graphite by Different Modified Hummers Methods” , Xinxing Tan Cailiao/New Carbon Materials 32(1): 15–20.

[110] Storm, MM., Johnsen, RE., ve Norby, P., (2016).“In situ X-ray powder Diffraction Studies of the Synthesis of Graphene Oxide and Formation of Reduced Graphene Oxide” , Journal of Solid State Chemistry 24049–54.

[111] Johari, P ve Shenoy, V.B., (2011).“Modulating Optical Properties of Graphene Oxide: Role of Prominent Functional Groups” , ACS Nano 5(9): 7640–7647.

[112] Shamaila, S., Sajjad, A.K.L., ve Iqbal, A., (2016).“Modifications in Development of Graphene Oxide Synthetic Routes” , Chemical Engineering Journal 294458–477.

[113] Zhao, Q., Chen, J., Luo, F., Shen, L., Wang, Y., Wu, K., ve Lu, M., (2016).“Assembly of Ordered Polyaniline-Graphene Hybrid Nanomaterials Based on Poly(2-Methoxyaniline-5-Sulfonic acid) Functionalized Graphene Nanosheets” , Synthetic Metals 221103–113.

[114] Lei, L., Xia, Z., Zhang, L., Zhang, Y., ve Zhong, L., (2016).“Preparation and Properties of Amino-Functional Reduced Graphene Oxide/Waterborne Polyurethane Hybrid Emulsions” , Progress in Organic Coatings 9719–27. Elsevier B.V.

[115] Spasevka, D., Leal, GP., Fernández, M., Blazevska, J., Paulis, M., ve Tomovska, R., (2015).“Crosslinked Reduced Graphene Oxide / Polymer Composites via In Situ Synthesis by Semicontinuous Emulsion Polymerization †” , RSC adv. 516414–16421.

[116] Pour, ZS ve Ghaemy, M., (2016).“Polymer Grafted Graphene Oxide : For Improved Dispersion in Epoxy Resin and Enhancement of Mechanical Properties of Nanocomposite” , Composites Science and Technology 136145–157. Elsevier Ltd.

[117] Cullity, B.D., (1957).“Elements of X-ray Diffraction” , ,Massachusetts - Menlo Park: Addison-Wesley Publishing Company Inc.

[118] Kattimuttathu, S.I., Krishnappan, C., Vellorathekkaepadil, V., Nutenki, R., Reddy Mandapati, V., ve Černík, M., (2015).“Synthesis, Characterization and Optical Properties of Graphene Oxide–Polystyrene Nanocomposites” , Polymers Advanced Technologies 26(3): 214–222.

[119] Maktedar, S.S., Mehetre, S.S., Singh, M., ve Kale, R.K., (2014).“Ultrasound irradiation: A robust Approach for Direct Functionalization of Graphene Oxide with Thermal and Antimicrobial Aspects” , Ultrasonics Sonochemistry 21(4): 1407–1416.

[120] Kumar, N., Das, S., Bernhard, C., ve Varma, G.D., (2013).“Effect of Graphene Oxide Doping on Superconducting Properties of Bulk MgB 2” , Superconductor Science and Technology 26(9): 95008.

[121] Çiplak, Z., Yildiz, N., ve Çalimli, A., (2015).“Investigation of Graphene/Ag Nanocomposites Synthesis Parameters for Two Different Synthesis Methods” , Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures 23(4): 361–370.

[122] Gurunathan, S., Woong Han, J., ve Kim, J., (2013).“Green Chemistry Approach for the Synthesis of Biocompatible Graphene” , International Journal of Nanomedicine 8(1): 2719–2732.

[123] Muthoosamy, K., Geetha Bai, R., Abubakar, I.B., Sudheer, SM., Lim, HN., Loh, H.S., Huang, N.M., Chia, C.H., ve Manickam, S., (2015).“Exceedingly Biocompatible and Thin-Layered Reduced Graphene Oxide Nanosheets Using an Eco-Friendly Mushroom Extract Strategy” , International Journal of Nanomedicine 101505–1519.

[124] Xu, C., Wang, X., Wang, J., Hu, H., ve Wan, L., (2010).“Synthesis and Photoelectrical Properties of β-Cyclodextrin Functionalized Graphene Materials

with High Bio-Recognition Capability" , Chemical Physics Letters 498(1–3): 162–167.

[125] Pham, T.A., Choi, B.C., ve Jeong, Y.T., (2010)."Facile Covalent Immobilization of Cadmium Sulfide Quantum Dots on Graphene Oxide Nanosheets: Preparation, Characterization, and Optical properties" , Nanotechnology 21(46):.

[126] Emiru, T.F. ve Ayele, D.W., (2017)."Controlled Synthesis, Characterization and Reduction of Graphene Oxide: A Convenient Method for Large Scale Production" , Egyptian Journal of Basic and Applied Sciences 4(1): 74–79.

[127] Stobinski, L., Lesiak, B., Malolepszy, A., Mazurkiewicz, M., Mierzwa, B., Zemek, J., Jiricek, P., ve Bieloshapka, I., (2014)."Graphene Oxide and Reduced Graphene Oxide Studied by the XRD, TEM and Electron Spectroscopy Methods" , Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena 195145–154.

[128] Ding, H., Zhang, S., Chen, J.T., Hu, X.P., Du, Z.F., Qiu, Y-X., ve Zhao, D-L, (2015)."Reduction of Graphene Oxide at Room Temperature with Vitamin C for RGO–TiO2 Photoanodes in Dye-Sensitized Solar Cell" , Thin Solid Films 584(0): 29–36. Elsevier B.V.

[129] Gurunathan, S., Woong Han, J., Eppakayala, V., ve Kim, J., (2013)."Green Synthesis of Graphene and Its Cytotoxic Effects in Human Breast Cancer Cells" , International Journal of Nanomedicine 81015–1027.

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : Mehmet Derya ÖZEREN

Doğum Tarihi ve Yeri : 24.03.1991-İstanbul

Yabancı Dili : İngilizce

E-posta : mdozeren@gmail.com

ÖĞRENİM DURUMU

Derece	Alan	Okul/Üniversite	Mezuniyet Yılı
Yüksek Lisans	Kimya Mühendisliği	Yıldız Teknik Üniversitesi	2017
Lisans	Malzeme Bilimi ve Mühendisliği	Anadolu Üniversitesi	2014
Lise	Fen Bilimleri	Behiye Dr. Nevhiz Işıl Anadolu Liseli	2009

İŞ TECRÜBESİ

Yıl	Firma/Kurum	Görevi
2015	Safir Endüstriyel Kimyasallar	Arge Asistanı

YAYINLAR

Bildiri

1. Berber Yamak, H., Özeren, M.D., (2017). “The Functionalization of Graphene Nanosheets with HEMA Functional Monomer for Use in Preparation of Polymer Nanocomposites”, Molecular Mobility and Order in Polymer Systems, 19-23 Hazirant 2017, St. Petersburg.