



**TiO₂ / GRAFEN KOMPOZİTİNİN ELEKTRİKSEL
VE OPTİK ÖZELLİKLERİ**

Hakan AYHAN

Yüksek Lisans Tezi

**Anabilim Dalı: Metalurji ve Malzeme
Programı: Malzeme**

Danışman: Doç. Dr. Ömer GÜLER

KASIM – 2018

T.C.
FIRAT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

TiO₂ / GRAFEN KOMPOZİTİNİN ELEKTRİKSEL VE OPTİK ÖZELLİKLERİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Hakan AYHAN

(122130101)

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih: 23 Temmuz 2018

Tezin Savunulduğu Tarih: 8 Kasım 2018

Tez Danışmanı : Doç. Dr. Ömer GÜLER
(Mersin Üniversitesi)

Diğer Jüri Üyeleri : Prof. Dr. Ertan EVİN
(Fırat Üniversitesi)

Dr. Öğretim Üyesi Yakup SAY
(Munzur Üniversitesi)



KASIM - 2018

ÖNSÖZ

Bu yüksek lisans tezi çalışmasında elde ettiğim bulguları dikkatinize sunmaktayım. Yüksek lisans tezi çalışmalarım sırasında kıymetli bilgi, birikim ve tecrübeleri ile bana yol gösterici ve destek olan değerli danışman hocam Doç. Dr. Ömer GÜLER'e sonsuz teşekkür ve saygılarımı sunarım. Ayrıca yüksek lisans derslerim boyunca tecrübeleri ve önerileri ile bana destek olan Metalürji ve Malzeme Mühendisliğindeki tüm hocalarıma teşekkür ederim.

Son olarak çalışmalarım boyunca maddi manevi destekleriyle beni hiçbir zaman yalnız bırakmayan aileme sonsuz teşekkür ederim.

Hakan AYHAN

ELAZIĞ-2018

İÇİNDEKİLER

Sayfa No

ÖNSÖZ	II
İÇİNDEKİLER.....	III
ÖZET	VI
SUMMARY	VII
TABLolar LİSTESİ	VIII
ŞEKİLLER LİSTESİ	IX
KISALTMALAR LİSTESİ	XII
1. GİRİŞ.....	1
2. KARBON TEMELLİ YAPILAR.....	2
2.1. Giriş	2
2.2. Karbon	2
2.3. Karbonun Hibritleşmesi.....	2
2.4. Karbon Temelli Yapılar	4
2.4.1. Elmas	4
2.4.2. Grafit	5
2.4.3. Fulleren.....	6
2.4.4. Karbon Nanotüp.....	6
2.4.5. Amorf Karbon	7
3. GRAFEN	8
3.1. Tarihi.....	8
3.2. Grafenin Yapısı.....	9
3.3. Grafenin Özellikleri ve Kullanım Alanları	11
3.4. Grafenin Sentez Yöntemleri	12
3.4.1. Mekanik Ayrıştırma.....	13
3.4.2. Grafitin Kimyasal Oksidasyon ve Redüksiyonu	13
3.4.3. Kimyasal Buhar Depozisyonu	13
3.4.4. Epitaksiyel Büyüme.....	14
3.4.5. Elektrokimyasal yöntemler.....	14
3.5. Grafenin Uygulama Alanları	15

3.5.1. Gaz Sensörleri	15
3.5.2. Transistörler	15
3.5.3. Bataryalar.....	16
3.5.4. Süperkapasitörler.....	17
4. TiO₂ GENEL ÖZELLİKLERİ.....	18
4.1. TiO ₂ Kristal Yapısı	18
4.1.1. Anataz TiO ₂ Bileşiğinin Özellikleri	19
4.1.2. Rutil TiO ₂ Bileşiğinin Özellikleri.....	20
4.1.3. Brukit TiO ₂ bileşiğinin özellikleri.....	21
4.2. TiO ₂ Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri	22
4.3. TiO ₂ Elektriksel Özellikleri	22
4.4. Nano TiO ₂ ve Fotokatalitik Etkisi	23
5. TiO₂'NİN SENTEZ YÖNTEMLERİ	25
5.1. Çözelti Prosesleri	25
5.1.1. Çöktürme Prosesleri	25
5.1.2. Su Yağ Mikroemülsiyon Yöntemleri	25
5.1.3. Hidrotermal ve Solvotermal Yöntemler	26
5.1.4. Yüksek Kaynama Noktalı Çözeltilerde Tepkime Yöntemi	26
5.1.5. Sol -Gel yöntemi.....	26
5.1.5.1. Sol- gel Yönteminde Kullanılan Bileşenler	27
5.1.5.1.1. Ön Başlatıcılar.....	27
5.1.5.1.2. Çözücüler.....	28
5.1.5.1.3. Katalizörler	28
5.1.5.2. Sol - Gel Yönteminin Şeması.....	29
5.2. Nano Taneciklerin Buhar Fazında Sentezi	30
5.3. Katı Hal Sentezi	30
6. TiO₂ KULLANIM ALANLARI.....	32
7. MATERYAL VE METOT	33
7.1. Grafen Üretimi.....	33
7.2. Sol-gel TiO ₂ Üretimi	34
7.3. Kompozit Numunelerinin Hazırlanması.....	34
7.4. Üretilen Kompozitlerin Karakterizasyon Deneyleri	35

8. DENEYSEL BULGULAR.....	37
8.1. Üretilen Takviye Malzemelerinin Mikroyapı Sonuçları.....	37
8.2. Kompozit Numunelerin Sıcaklığa Bağlı Elektriksel İletkenlik Ölçüm Sonuçları ve Mikroyapıları	38
8.2.1. C Grubu Numunelerin Elektriksel İletkenlik ve Mikroyapı Sonuçları...	38
8.2.2. S Grubu Numunelerin Elektriksel İletkenlik ve Mikroyapı Sonuçları	45
8.3. Aktivasyon Enerjisi Hesaplanması	51
8.4. Kompozit Numunelerin Optik Analiz Sonuçları	52
8.4.1. C grubu Numunelerinin Optiksel Grafikleri.....	54
8.4.2. S grubu Numunelerinin Optiksel Grafikleri	58
8.5. Eşit Takviye Oranlarına Göre C ve S grubu Numunelerinin Elektriksel ve Optik Özelliklerinin Karşılaştırmalı Grafikleri	65
8.5.1. C ₀ ve S ₀ Numunelerinin Elektriksel ve Optiksel Grafikleri.....	65
8.5.2. C ₁ ve S ₁ Numunelerinin Elektriksel ve Optiksel Grafikleri	67
8.5.3. C ₂ ve S ₂ Numunelerinin Elektriksel ve Optiksel Grafikleri	69
8.5.4. C ₃ ve S ₃ Numunelerinin Elektriksel ve Optiksel Grafikleri	71
9. GENEL SONUÇLAR.....	74
KAYNAKLAR.....	76
ÖZGEÇMİŞ	82

ÖZET

Sürekli olarak gelişmekte olan bilim ve teknolojinin getirdiği yeniliklerden biri olan nanoteknoloji sayesinde yeni nesil cihazlarda nano kompozit malzemeler kullanılmaya başlanmıştır. Bu malzemeler aracılığıyla, sanayi ve teknoloji alanındaki nitelikli malzeme ihtiyacına daha verimli çözümler getirilmektedir.

Bu çalışmada, Titanyumdioksit (TiO_2) esaslı grafen takviyeli kompozit malzemeler üretilmiş ve elde edilen kompozit malzemelerinin elektriksel ve optik özellikleri incelenmiştir. Takviye malzemesi olarak kullanılan grafen sıvı faz eksfolasyon yöntemiyle üretilmiştir. Matris malzemesi olarak kullanılan titanyumdioksit, birinci grup numuneler için ticari olarak hazır temin edilmiş, ikinci grup numuneler için sol-gel metoduyla üretilmiştir. Ticari olarak temin edilen ve sol-gel ile üretilen titanyumdioksit tozlarına farklı oranlarda Grafen ilave edilmiştir. Takviye malzemesi olarak kullanılan G malzemeleri TEM incelemesine tabi tutulmuşlardır. Elde edilen kompozit malzemeler ise yapısal olarak SEM ile incelenmiştir. Daha sonra bu kompozitlerin sıcaklık etkisi altında elektriksel iletkenliklerindeki değişimler ölçülmüştür. Numunelerin UV-vis spektrometreleri alınarak optik özellikleri tespit edilmiştir.

Üretilen kompozit malzemelerin sıcaklığa bağlı elektriksel incelemeleri sonucunda; her iki numune grubunda da takviye elemanı ilavesiyle birlikte elektriksel iletkenlik değerinde düşüş gözlenmiştir. Bunun yanında, sol-gel metoduyla ile üretilmiş TiO_2 içeren kompozitlerin hazır olarak temin edilmiş TiO_2 içeren kompozitlere oranla özellikle yüksek sıcaklık değerlerinde elektriksel iletkenliklerinin daha düşük olduğu görülmüştür. Yapılan optik ölçümlerde G takviyesiyle yasak enerji aralığı değerlerinde artış meydana gelirken, buna karşın reflektans değerlerinde azalış olduğu gözlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Grafen, Titanyumdioksit, Sol-gel, Kompozit

SUMMARY

Electrical And Optical Properties Of TiO_2 / Graphene Composite

Due to nanotechnology, which is one of the innovations brought about by continuously developing science and technology nano composite materials have begun to be used in new generation devices. By means of these materials, more efficient solutions are provided to the need of qualified materials in the field of industry and technology.

In this study, composite materials based on Titanium Dioxide (TiO_2), reinforced with graphene were produced and the electrical and optical properties of the produced composite materials were investigated. The graphene used as reinforcement material was produced by liquid phase exfoliation method. Titanium dioxide, used as matrix material, is commercially available for the first group of samples and is produced by the sol-gel method for the second group of samples. Graphene were added to commercially available and sol-gel-produced titanium dioxide powders at different ratios. The G materials used as reinforcing material were subjected to TEM examination. Composite materials obtained were investigated structurally by SEM. Subsequently, the changes in the electrical conductivity of these composites were measured under temperature influence. The optical properties of the samples were determined by taking UV-vis spectrometers.

As a result of the electrical measurements of the produced composite materials due to the temperature; a decrease in the electrical conductivity value was observed with the addition of the reinforcement element in both sample groups. In addition, it has been found that the TiO_2 -containing composites produced by the sol-gel method have lower electrical conductivities, especially at high temperature values, than the TiO_2 -containing composites already provided. In the optical measurements made, it was observed that the increase of the forbidden energy range values with G reinforced, however, it is observed that there is a decrease in reflectance values.

Keywords: Graphene, Titanium Dioxide, Sol-Gel, Composite

TABLÖLAR LİSTESİ

Sayfa No

Tablo 4. 1. Ticari TiO_2 Fiziksel Özellikleri [24]	19
Tablo 4. 2. Anataz ve rutil karşılaştırması [26]	22
Tablo 7.1. Ticari TiO_2 ile hazırlanmış numunelerin ağırlıkça oranları.....	35
Tablo 7.2. Sol-gel TiO_2 ile hazırlanmış numunelerin ağırlıkça oranları.....	35
Tablo 8.1. C grubu numunelerin Aktivasyon Enerjisi tablosu	52
Tablo 8.2. S grubu numunelerin Aktivasyon Enerjisi tablosu	52
Tablo 8.3. C ve S grubu numune içerikleri ve E_g değerleri.....	65

ŞEKİLLER LİSTESİ

Sayfa No

Şekil 2.1. Karbon atomu için sp^3 hibritinin gösterimi	3
Şekil 2.2. Karbon atomu için sp^2 hibritinin gösterimi	3
Şekil 2.3. Karbon atomu için sp hibritinin gösterimi	4
Şekil 2.4. Elmas Yapısı	5
Şekil 2.5. Grafit Yapısı	5
Şekil 2.6. Fulleren yapısı a) C_{60} fullerene yapısı b) C_{20} fullerene yapısı	6
Şekil 2.7. Karbon Nanotüpler	7
Şekil 2.8. Amorf Karbon (Aktif Karbon)	7
Şekil 3.1. Yıllara göre grafen üzerine çıkan yayın sayısı	9
Şekil 3.2. Grafitin yapı taşı olan grafen	10
Şekil 3.3. Grafenin Band Yapısı	11
Şekil 3.4. Grafen sentez yöntemleri	12
Şekil 3.5. Katkılama ve ayrışma işlemleri	14
Şekil 3.6. Grafenin transistörlerde kullanımı	16
Şekil 3.7. Li-grafen sisteminin yük kapasitesinin artışı	16
Şekil 3.8. Grafenin çeşitli özelliklerinin bazı malzemelerle karşılaştırılması	17
Şekil 4.1. Anataz TiO_2 'in birim hücresi	20
Şekil 4.2. Rutil TiO_2 'in birim hücresi	20
Şekil 4.3. Brookit TiO_2 'in birim hücresi	21
Şekil 4.4. TiO_2 in fotokatalitik etkisi ve bitkideki klorofilin fotosentez etkisi.	23
Şekil 4.5. Fotokatalizlenme mekanizması	24
Şekil 5.1. Sol- jel yönteminde kullanılan bazı katalizörler	29
Şekil 5.2. Çeşitli sol- gel türevli ürünlerin şematik gösterimi	30
Şekil 7.1. HIOKI IM 3523 LCR elektriksel ölçüm cihazı	36
Şekil 7.2. SHIMADZU UV-3600 PC UV-VIS spektrometre cihazı	36
Şekil 8.1. Sentezlenen grafen nano tabakaların TEM görüntüleri	37
Şekil 8.2. a) C_0 numunesine ait taramalı elektron mikroskobu görüntüsü,	39
b) C_0 numunesine ait XRD analizi	39

Şekil 8.3. C ₀ numunesine ait elektriksel iletkenlik-sıcaklık grafiği	39
Şekil 8.4. C ₁ numunesine ait taramalı elektron mikroskobu görüntüsü	40
Şekil 8.5. C ₁ numunesine ait elektriksel iletkenlik-sıcaklık grafiği	41
Şekil 8.6. C ₂ numunesine ait taramalı elektron mikroskobu görüntüsü	41
Şekil 8.7. C ₂ numunesine ait elektriksel iletkenlik-sıcaklık grafiği	42
Şekil 8.8. C ₃ numunesine ait taramalı elektron mikroskobu görüntüsü	43
Şekil 8.9. C ₃ numunesine ait elektriksel iletkenlik-sıcaklık grafiği	43
Şekil 8.10. C grubu numunelerinin karşılaştırmalı elektriksel iletkenlik- sıcaklık grafiği. 44	
Şekil 8.11. a) S ₀ numunesine ait taramalı elektron mikroskobu görüntüsü.....	46
b) S ₀ numunesine ait XRD analizi	46
Şekil 8.12. S ₀ numunesine ait elektriksel iletkenlik-sıcaklık grafiği.....	46
Şekil 8.13. S ₁ numunesine ait taramalı elektron mikroskobu görüntüsü	47
Şekil 8.14. S ₁ numunesine ait elektriksel iletkenlik-sıcaklık grafiği.....	47
Şekil 8.15. S ₂ numunesine ait taramalı elektron mikroskobu görüntüsü	48
Şekil 8.16. S ₂ numunesine ait elektriksel iletkenlik-sıcaklık grafiği.....	49
Şekil 8.17. S ₃ numunesine ait taramalı elektron mikroskobu görüntüsü	50
Şekil 8.18. S ₃ numunesine ait elektriksel iletkenlik-sıcaklık grafiği.....	50
Şekil 8.19. S grubu numunelerinin karşılaştırmalı elektriksel iletkenlik-sıcaklık grafiği ...	51
Şekil 8.20. C ₀ numunesinin yansıma – dalga boyu spektrum grafiği	54
Şekil 8.21. C ₀ numunesinin $(\alpha h\nu)^2 \sim h\nu$ (foton enerjisi) değişim grafiği	54
Şekil 8.22. C ₁ numunesinin yansıma – dalga boyu spektrum grafiği	55
Şekil 8.23. C ₁ numunesinin $(\alpha h\nu)^2 \sim h\nu$ (foton enerjisi) değişim grafiği	55
Şekil 8.24. C ₂ numunesinin yansıma – dalga boyu spektrum grafiği	56
Şekil 8.25. C ₂ numunesinin $(\alpha h\nu)^2 \sim h\nu$ (foton enerjisi) değişim grafiği	56
Şekil 8.26. C ₃ numunesinin yansıma – dalga boyu spektrum grafiği	57
Şekil 8.27. C ₃ numunesinin $(\alpha h\nu)^2 \sim h\nu$ (foton enerjisi) değişim grafiği	57
Şekil 8.28. S ₀ numunesinin yansıma – dalga boyu spektrum grafiği	58
Şekil 8.29. S ₀ numunesinin $(\alpha h\nu)^2 \sim h\nu$ (foton enerjisi) değişim grafiği	59
Şekil 8.30. S ₁ numunesinin yansıma – dalga boyu spektrum grafiği	59
Şekil 8.31. S ₁ numunesinin $(\alpha h\nu)^2 \sim h\nu$ (foton enerjisi) değişim grafiği	60
Şekil 8.32. S ₂ numunesinin yansıma – dalga boyu spektrum grafiği	60
Şekil 8.33. S ₂ numunesinin $(\alpha h\nu)^2 \sim h\nu$ (foton enerjisi) değişim grafiği	61

Şekil 8.34. S ₃ numunesinin yansıma – dalga boyu spektrum grafiği	61
Şekil 8.35. S ₃ numunesinin $(\alpha h\nu)^2 \sim h\nu$ (foton enerjisi) değişim grafiği	62
Şekil 8.36. C grubu numunelerinin yansıma – dalga boyu spektrum grafiği	62
Şekil 8.37. C grubu numunelerinin $(\alpha h\nu)^2 \sim h\nu$ (foton enerjisi) değişim grafiği	63
Şekil 8.38. S grubu numunelerinin yansıma – dalga boyu spektrum grafiği	64
Şekil 8.39. S grubu numunelerinin $(\alpha h\nu)^2 \sim h\nu$ (foton enerjisi) değişim grafiği	64
Şekil 8.40. C ₀ ve S ₀ numunelerinin elektriksel iletkenlik - sıcaklık grafiği	66
Şekil 8.41. C ₀ ve S ₀ numunelerinin yansıma – dalga boyu spektrum grafiği	66
Şekil 8.42. C ₀ ve S ₀ numunelerinin $(\alpha h\nu)^2 \sim h\nu$ (foton enerjisi) değişim grafiği	67
Şekil 8.43. C ₁ ve S ₁ numunelerinin elektriksel iletkenlik - sıcaklık grafiği	68
Şekil 8.44. C ₁ ve S ₁ numunelerinin yansıma – dalga boyu spektrum grafiği	68
Şekil 8.45. C ₁ ve S ₁ numunelerinin $(\alpha h\nu)^2 \sim h\nu$ (foton enerjisi) değişim grafiği	69
Şekil 8.46. C ₂ ve S ₂ numunelerinin elektriksel iletkenlik - sıcaklık grafiği	70
Şekil 8.47. C ₂ ve S ₂ numunelerinin yansıma – dalga boyu spektrum grafiği	70
Şekil 8.48. C ₂ ve S ₂ numunelerinin $(\alpha h\nu)^2 \sim h\nu$ (foton enerjisi) değişim grafiği	71
Şekil 8.49. C ₃ ve S ₃ numunelerinin elektriksel iletkenlik - sıcaklık grafiği	72
Şekil 8.50. C ₃ ve S ₃ numunelerinin yansıma – dalga boyu spektrum grafiği	72
Şekil 8.51. C ₃ ve S ₃ numunelerinin $(\alpha h\nu)^2 \sim h\nu$ (foton enerjisi) değişim grafiği	73

KISALTMALAR LİSTESİ

G	: Grafen
S	: Sol-gel TiO ₂
C	: Ticari TiO ₂
TiO₂	: Titanyum dioksit
TDKNT	: Tek Duvarlı Karbon Nanotüp
ÇDKNT	: Çok Duvarlı Karbon Nanotüp
MD	: Moleküler Dinamik
LİB	: Lityum İkincil Bataryalar
DMF	: Dimetilformamid

1. GİRİŞ

Karbon, doğada yaygın olarak bulunan bir elementtir. Aynı zamanda 0(sıfır) boyuttan, 3(üç) boyuta kadar izomerleri olan tek elementtir. Atom sayısı altı'dır ve periyodik tablonun IVA grubunda yer almaktadır. Elektronik konfügrasyonu $1s^2 1s^2 2p^2$ şeklindedir ve dört tane değerlik elektronuna sahiptir.

Karbon atomları bağlanmaya karışan elektron sayısına göre üç farklı şekilde bağlanma gösterirler ve kovalent bağlanma ile bağlanırlar. Bu üç farklı bağlanma sp^1 , sp^2 , sp^3 şeklindedir. Bu bağlanmalar incelenecek olursa sp ile tanımlanan bağlanmada, karbon atomları birbiri ile doğrusal bir geometri oluşturmaktadır ve her atomda iki bağ bulunmaktadır. sp^2 ile tanımlanan bağlanmada, karbon atomları birbirleri ile üçgen bir geometri oluşturmaktadır ve her atomda üç bağ bulunmaktadır. sp^3 ile tanımlanan bağlanmada ise karbon atomları birbirleri ile piramit bir geometri oluşturmaktadır ve her atomda dört bağ bulunmaktadır.

Karbon atomunun çeşitli allotropları (allotrop, aynı elementin değişik biçimdeki dizilişleridir. farklı fiziksel ve kimyasal özellik göstermektedirler) Karbonun, bir boyutlu (1B) ve sıfır boyutlu (0B) yapıların anometre düzeyinde oldukları için bu yapılara nano yapılar denilmektedir. Bu nano yapıları anlamakta grafen önemli rol oynamaktadır. Grafen, karbon atomlarının oluşturduğu altıgen yapıların bal peteği şeklinde düzenlenmiş iki boyutlu halidir. Sıfır boyutlu olan fullerenler karbon atomlarının küresel olarak düzenlenmesinden meydana gelmişlerdir. Bir boyutlu karbon nanotüpler, grafenin silindir şeklinde rulolanmış hali olarak düşünülebilir ve grafit ise grafen tabakalarının üst üste konularak oluşturduğu yapılardır

2. KARBON TEMELLİ YAPILAR

2.1. Giriş

İnsan vücudu karbona dayanan kimyasal bileşiklerden oluşmaktadır. Ayrıca bilinen elementlerin en çok yönlü olan elementtir. Bileşiklerin %94'ü yani dört milyondan çoğu karbon içerir.

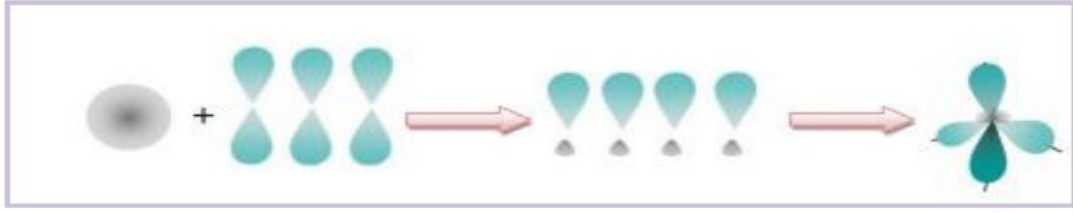
Karbon, yaşamın dayandığı temel işlevleri yerine getirmek için yeterli çeşitlilikte ve karmaşıklıkta düzenlemeler oluşturarak başka elementlerle birleşme yeteneği olan tek elementtir [1].

2.2. Karbon

Karbon atomu 6 elektrona sahip ve periyodik tablonun IV. Grup elementlerinin ilk elemanıdır. Karbon atomları kendi aralarında, bağlanmaya etkili olan elektronların sayısına göre sp^3 , sp^2 ve sp şeklinde üç farklı hibritleşme gösterirler. Karbon elementi, her üç bağlanma geometrisini gösterebilen tek element olması bakımından istisnai bir özelliğe sahiptir. Beş tane allotropu vardır. Bunlar grafit, elmas, karbon nanotüp, fulleren ve amorf karbondur [2].

2.3. Karbonun Hibritleşmesi

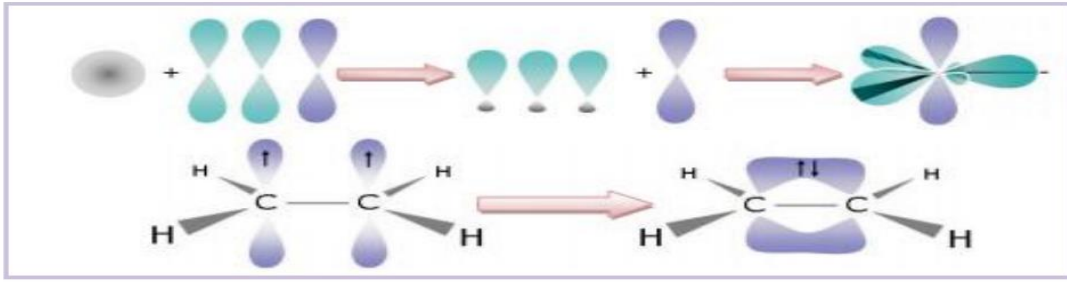
Karbon atomu için s ve p orbitalleri arasında bağlanmaya karışan elektronların sayısına göre üç farklı hibritleşme söz konusudur (sp^3 , sp^2 ve sp). Karbon atomunun en dış elektron kabuğundaki elektron (valanselektron) sayısı 4'tür (2 tane 2s ve 2 tane 2p elektronları). Burada çekirdeğe yakın olan ve iç kısımda kalan 1s orbitalindeki elektronlar bağ oluşumunda yer almazlar. 2p orbitalindeki elektronlar eşlenmemiş yarı dolu durumlardan dolayı hibritleşerek karbonun farklı yapılarının ortaya çıkmasını sağlamaktadır. Bağlanma geometrisine göre fiziksel ve kimyasal özellikler değişiklik gösterebilir. Karbon atomunun atomik orbitallerinin sp^3 şeklinde bağlanmasıyla tetrahedral geometri ortaya çıkar. Şekil 2.1'de karbon atomu için sp^3 hibritleşmesinin gösterimi verilmektedir [3].



Şekil 2.1. Karbon atomu için sp^3 hibritinin gösterimi [3]

Şekilde bir tane s orbitalinin üç tane p orbitaliyle örtüşmesi sonucu oluşan $4sp^3$ Orbitali ve tetrahedral geometriye sahip hibritleşmiş orbital gösterilmektedir.

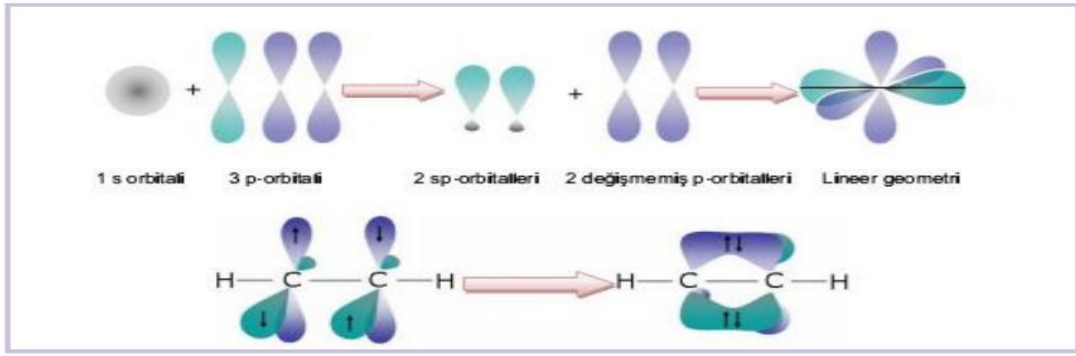
Karbon atomunun diğer bir hibriti ise 2s ve 2p orbitallerinden oluşan sp^2 yapısıdır. Hibritleşmiş bu orbitalin yapısı trigonal planar bir geometrisi vardır. Şekil 2.2’de karbon atomu için sp^2 hibritleşmesinin gösterimi verilmektedir [3].



Şekil 2.2. Karbon atomu için sp^2 hibritinin gösterimi [3]

Şekil 2.2.’de oluşan hibritin, bir tane s orbitalinin, 2 tane p orbitaliyle birleşmesi sonucu oluşan 3 tane sp^2 orbitali oluşumu görülmektedir. Bu yapıya bir tane değişmemiş p orbitali ile beraber trigonal planar geometriye sahip yapıyı oluşturur.

Sp hibrit yapısına sahip olan karbon zincirlerine, kabrin denilmektedir [3].



Şekil 2.3. Karbon atomu için sp hibritinin gösterimi [3]

Şekil 2.3’de karbon atomu için sp hibritleşmesinin gösterimi verilmektedir. Bir tane s bir tane p orbitallerinin hibritleşmesiyle oluşan iki tane sp orbitali ve iki tane değişmemiş p orbitaliyle lineer geometriyi oluşturması gösterilmektedir.[3]

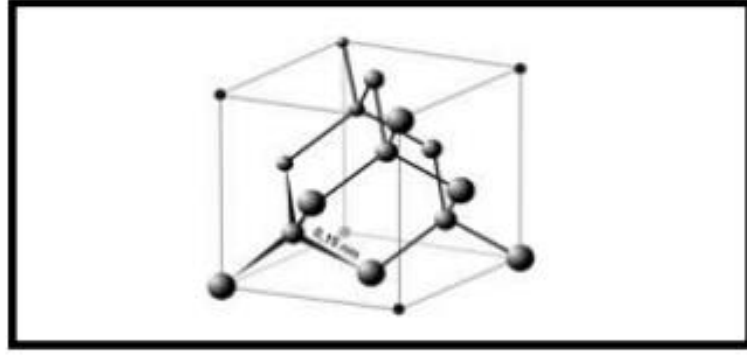
2.4. Karbon Temelli Yapılar

2.4.1. Elmas

Bir karbon atomu, çevresindeki dört karbon atomu ile dört σ (sigma) bağı oluşturmuştur.

Karbon atomları bir tetrahedral geometrik düzenlemeye sahiptir. Elmasta hibritleşme modeli, karbon atomlarının sp^3 hibritleşmesi yaptığını ve σ bağlarının sp^3 hibritlerinin örtüşmesinden oluşmuştur. İki tane kare tabanlı piramidin taban tabana gelmiş şekli görünümünde olan yapıda, her karbon atomu kendisini çevreleyen dört karbon atomuyla düzgün dörtyüzlü meydana getirecek şekilde bağlanmıştır.

Elmas karbonunda elektronlar, kovalent bağlarla bir bölgede bulunduklarından yapı boyunca hareketleri kısıtlanmıştır. Bu durumdan dolayı, elmas iletken değildir. Oda sıcaklığında ve basıncında, elmas karbonunun grafitte dönüşebileceği beklenir. Ancak elmas gibi kuyumculuk endüstrisinde kullanılan kıymetli ve az bulunan taşların bağ ve kristal yapılarında yeni düzen gerektiren faz değişimleri çoğu kez aşırı derecede yavaş yürür [4]. Şekil 2.4’de elmas yapısının şekli verilmektedir.

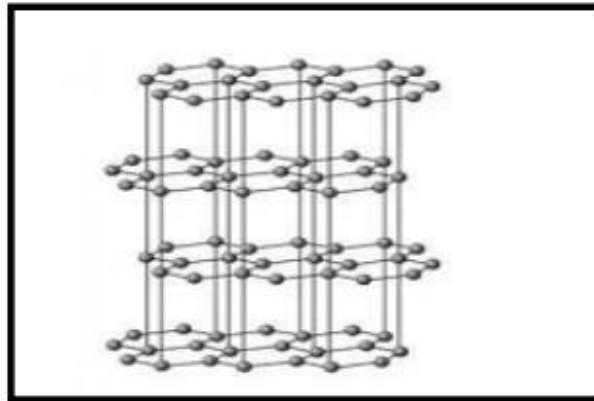


Şekil 2.4. Elmas Yapısı [4]

2.4.2. Grafit

Karbonun allotroplarından bir diğeri ise grafitir. Grafitte, karbon atomlarının kovalent bağlarla oluşturduğu altıgen halkalar içeren tabakalar bulunur. Hibritleşme modeli, grafitte karbon atomları sp^2 hibritleşmesi yapmıştır. Altıgen halkalarda C-C, sigma bağı sp^2 hibritlerinin örtüşmesinden oluşmuştur.

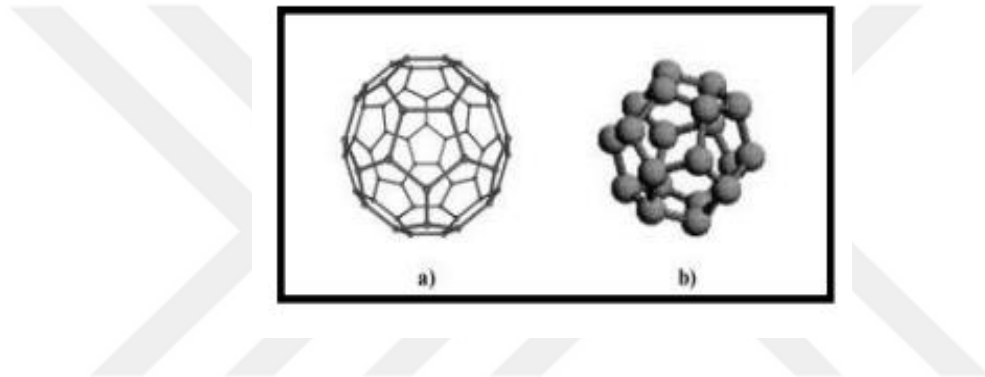
Grafit yumuşaklık ve kayganlık özelliklerinden dolayı "kurşun" kalem yapımında kullanılır. Yine elektrik akımı iletme yeteneğinden dolayı, pil ve endüstriyel elektrolizlerin elektrotlarını yapmak için kullanılır [4]. Şekil 2.5’de grafit yapısının şekli verilmektedir.



Şekil 2.5. Grafit Yapısı [4]

2.4.3. Fulleren

1985'te keşfedilen bu karbon yapısı, çok kararlı ve küre şeklindedir. 60 karbon atomunun içi boş küre şeklini alarak dizilmesiyle oluşan ve C_{60} olarak gösterilen yapılardır. Her bir karbon atomu beşgen ve altıgen şeklini almış karbon atomlarıyla bağ yapmaktadır. C_{60} molekülünün yanısıra C_{20} , C_{24} ve C_{82} gibi çok sayıda başka fullerener de vardır. Bu bileşiklerin eldesi, helyum atmosferi altında grafitin lazerle bozundurulması sonucudur. Oksijen ve azot fullerene oluşumunu engellediğinden, elde edilen kurum (hava ile hidrokarbonların yanması sonucu) fullerene içermez [4]. Şekil 2.6'da fullerene yapısının şekli verilmektedir.

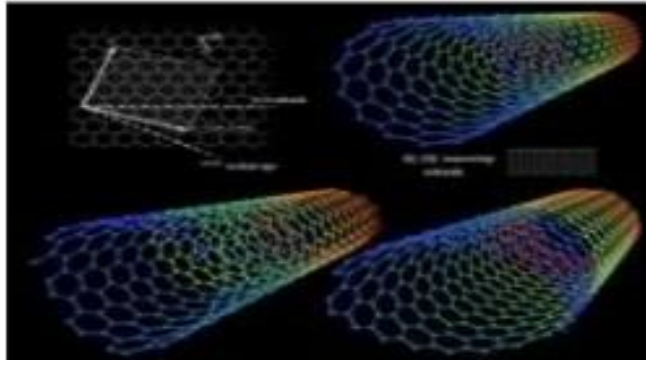


Şekil 2.6. Fullerene yapısı a) C_{60} fullerene yapısı b) C_{20} fullerene yapısı [4]

2.4.4. Karbon Nanotüp

1991 yılında NEC çalışanı Sumio Iijima tarafından ark buharlaştırma tekniği kullanılarak fullerenerin sentezinde katot üzerinde biriken maddelerle ilgili çalışırken ilk defa keşfedilmiştir [5].

Malzeme bilimcilerin, kimyacıların ve fizikçilerin yoğun ilgisini çeken karbon nanotüpleri esneklik, mukavemet ve sertlik açısından malzeme bilimcilerin ilgisini, kimyacıların nanotest-tüpleri olarak ilgisini ve fizikçilerin ise olağandışı elektronik özellikleri nedeniyle ilgisini çekmiştir. Karbon nanotüpleri genel olarak içice geçmiş tüp sayılarına göre tek duvarlı (SWCNT), çift duvarlı (DWCNT), çok duvarlı (MWCNT) vb. şeklinde isimlendirilirler. Üretim yöntemlerine göre uzunlukları ve çapları değişmekle birlikte çap uzunluk oranı 100 ile 1000 arasında değişmektedir [6]. Şekil 2.7'de karbon nanotüp yapısının şekli verilmektedir.



Şekil 2.7. Karbon Nanotüpler [6]

2.4.5. Amorf Karbon

Amorf karbon, karbonun belirgin, kendilerine özgü bir yapısı ya da biçimi olmayan allotropuna denir.

Odun, kömür, hindistancevizi gibi maddelerin çeşitli işlemlerden geçirilmesiyle elde edilen bu karbon yapısı, hazırlanma işlemi sırasında organik madde yaklaşık olarak 2000 °F'a kadar ısıtılır ve maddeye yüksek basınç uygulanır. Böylece karbon yüzeyi artar ve gözenekli yapıya bürünür. Öyle ki kullanım alanına bağlı olarak 1 gramında 200 m² ile 1500 m² arasında bir yüzey elde edilir [4]. Şekil 2.8'de amorf karbon yapısı verilmektedir.



Şekil 2.8. Amorf Karbon (Aktif Karbon) [4]

3. GRAFEN

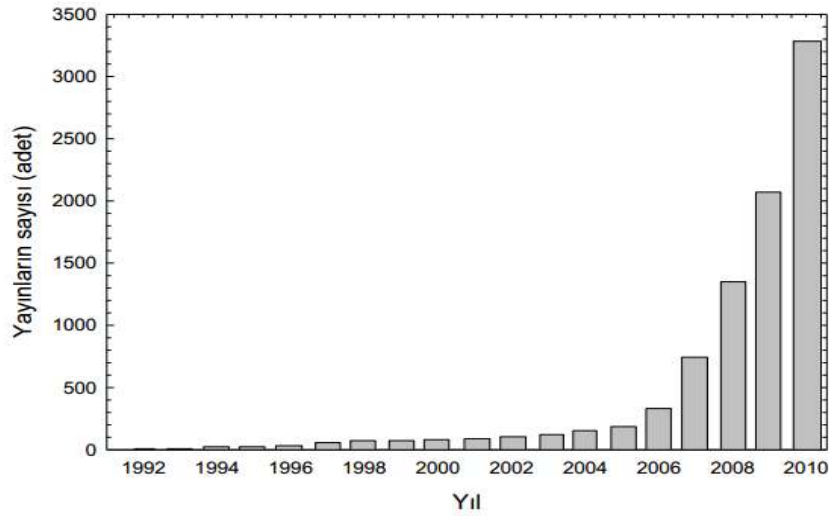
3.1. Tarihi

Grafit, binlerce yıl önce çömlek süslemek için kullanılmaya başlamasına rağmen, grafitin izole bir tek atom düzlemi olan grafen hakkındaki araştırmalar 1960'lara uzanır [7]. 20. yüzyılın sonlarında grafen elde etmek teorik ve deneysel açıdan zorlu olduğu düşünülürken, ince grafit ya da grafen tabakalarının en belirgin özelliği olan elektriksel özellikleri belirlemek umuduyla grafenin araştırılması yavaş yavaş artmaya başlamıştır. Teorik hesaplamalara ve deneysel gözlemler dikkate alınarak, genellikle 2-boyutlu malzemelerin 3-boyutlu taban olmadan var olamayacağı düşünülüyordu. Daha sonra yapılan bazı hesaplamalarda (Ab-initio gibi), bir grafen düzlemin boyutu yaklaşık 20 nm'den daha küçük ise onun diğer fulleren yapılarına göre termodinamik açıdan kararsız olacağını göstermiştir. Yaklaşık 6000 atoma kadar en az kararlı yapıya sahip olan grafen, sadece 24.000 karbon atomundan daha büyük boyutlar için en kararlı yapıyı oluşturur (grafit içindeki gibi) [8].

Grafen sentezlemek için bazı çeşitli denemeler yapılmıştır bunlar; karbon nanotüplerin büyütülmesinde kullanılan, metal yüzeyler üzerine kimyasal buhar biriktirme (birkaç tabaka grafen) ya da SiC'nin termal ayrıştırılması gibi yöntemlerle aynı yaklaşımı kullanılmıştır [9-10]. Bu yaklaşımlar ve denemeler ile mükemmel tek tabaka grafen üretilmemesine rağmen, çalışmalar birkaç tabakalı grafenin yüksek taşıyıcı hareketliliğinin olduğunu ve günümüzde kullanılan çeşitli üretim teknikleriyle daha kaliteli grafen tabakalarının üretilbildiğini göstermiştir.

Grafen eldesinde en önemli gelişme 2004 yılında Novoselov ve arkadaşı Geim tarafından gerçekleşmiştir. Novoselov ve Geim, izole grafen elde etmek için, grafiti buluna kadar selobant ile grafiti pul pul ayırma yöntemini kullandı [11]. buna benzer bir yöntem genç Kaleb tarafından yapılmıştır [7]. Böyle basit bir yaklaşımla yüzlerce mikron boyutunda yüksek kaliteli grafen elde edilmesi mümkündür. Bu denli yüksek kaliteli grafen kristalleri, şaşırtıcı özelliklerinin incelenmesine olanak sağlar. 2004'ten beri, alt taş üzerindeki grafen tabakalarının kontrolü dahil, grafenin araştırılması, işlevsel grafen ve grafenin uygulamaları keşfedilerek, üstel olarak büyüdü. Şekil 3.1'de

gösterildiği gibi grafen üzerine yapılan yayınların sayısı 2004 yılından sonra önemli ölçüde artmıştır. Daha sonraları IUPAC komisyonu tarafından "grafen" terimi önerildi çünkü tek tabaka karbon yapısının araştırılmasında "grafit tabakası" terimi uygun değildi sebebi ise "grafit" üç boyutlu bir yığın yapısı olarak tanımlanmıştı, bu nedenle "grafit tabakası" terimini değiştirmek için bu terim önerildi. Grafene son tanım olarak ; Fulleren, nanotüp, grafit gibi grafitik malzemelerin temel yapı bloğu olmasından dolayı karbon atomlarının iki boyutlu bir tek tabakası olarak kararlaştırılmıştır [7].



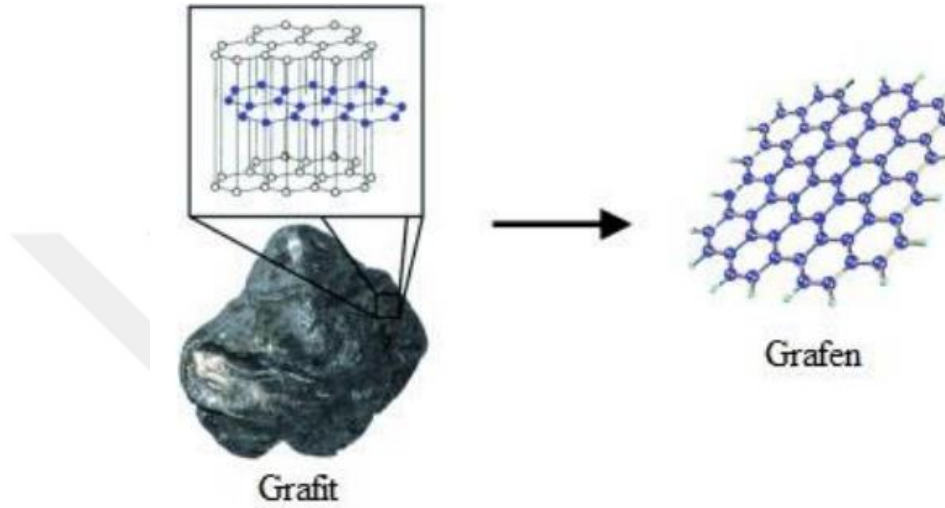
Şekil 3.1. Yıllara göre grafen üzerine çıkan yayın sayısı [7]

Şekil 3.1’de görüldüğü gibi grafenin ilk kez bulunduğu 2004 yılından sonraki üstel artış net olarak gözlemlenmektedir. Grafen üzerine yapılan bilimsel çalışmalar günümüzde de hala yüksek bir hızla artışını sürdürmektedir. Ayrıca uygulama alanları, karbon temelli olması nedeniyle sadece fizik ve kimyada değil, biyoloji ve tıp gibi birçok alanda da artmaktadır.

3.2. Grafenin Yapısı

Grafen, doğada bilinen en yumuşak elementlerden biri olan grafitin yapıtaşıdır (Şekil 3.2). Karbon atomları üst üste yığılmış levhalar halinde olan grafitin aksine, karbonun bir allotropu olan grafenin yapısı bir bal peteği kristal yapısında yoğun bir şekilde paketlenmiş sp^2 hibritleşmiş karbon atomlarının tek atom kalınlığındaki tabakalarından meydana gelir [12].

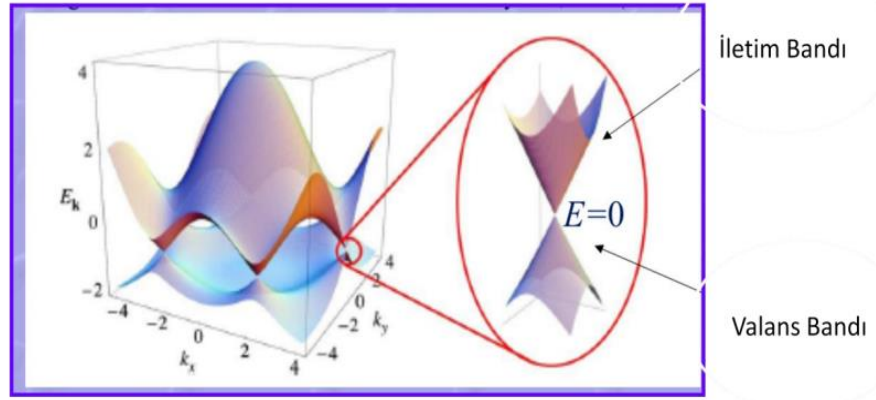
Bu iki boyutlu, tek atom kalınlığındaki grafen tabakası, bir başka grafen tabakasına Van der Waals kuvveti ile bağlanmaktadır. Grafen, bu özelliğiyle karbon materyallerinin etkileyici yeni bir üyesi olmuştur. Son zamanlarda hakkında oldukça fazla bilgi edinilmesi, grafene olan ilgiyi oldukça arttırmıştır [12].



Şekil 3.2. Grafitin yapı taşı olan grafen [12]

Farklı araştırma grupları grafenin kalınlığını 0,35 nm den 1,00 nm ye kadar farklı şekilde ölçüm değerleri elde etmişlerdir ancak Novoselov ve arkadaşları grafen tabakasının kalınlığını 1,00 ila 1,60 nm arası olarak belirlemiştir. Buna karşın bazı kaynaklarda ise tek tabaka grafenin film kalınlığı AFM kullanarak 0,33 nm olarak ölçmüştür ve bu kalınlık insan saçınınkinden bir milyon kez daha incedir. Film kalınlığı bu kadar inceliğe sahip olan bu muhteşem materyalin gücü, en güçlü materyal olarak test edilmiş ve bu gücün çelikten iki yüz kat daha fazla olduğu belirtilmiştir [13].

Grafende örgü yapısı, bal peteği örgü yapısı olmasından dolayı, enerji-momentum ilişkisi de birçok malzemeden farklıdır. Bu enerji-momentum ilişkisindeki farklılığın sebebi grafen elektronlarının farklı fizikinden kaynaklanmaktadır. Şekil 3.3’de grafenin band yapısı verilmektedir [7].



Şekil 3.3. Grafenin Band Yapısı [7]

3.3. Grafenin Özellikleri ve Kullanım Alanları

1980'lere kadar karbon atomun allotropları grafit ve elmas materyalleriyle sınırlıydı. Bu durum daha sonraki yıllarda fullerenler, karbon nanotüpler ve grafen gibi karbon allotroplarının keşfi ile tamamen değişmiştir. Bu karbon materyalleri arasında üretim maliyeti en düşük olan karbon allotropu grafendir.

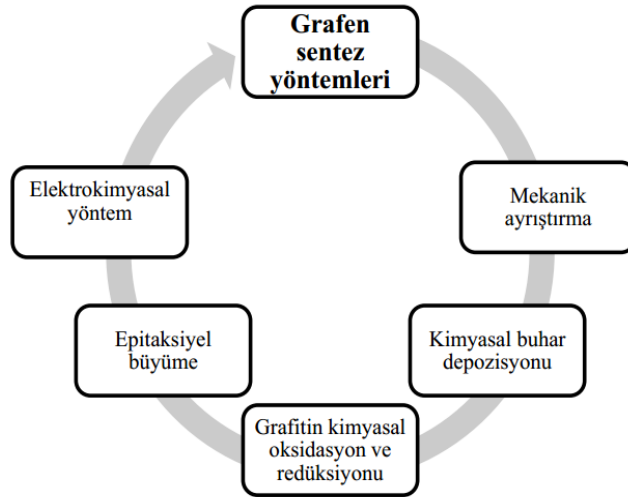
Grafenin keşfiyle fizik, kimya, biyoteknoloji alanlarında ve malzeme bilimindeki araştırmalara yeni bir boyut eklemiştir. En ince malzeme olarak bilinmesinin yanı sıra grafen, yüksek yük taşıma mobilitesi, yüksek mekanik mukavemet, mükemmel termal iletkenlik, büyük ve spesifik yüzey alanı, kimyasal kararlılık, üstün elektriksel ve optiksel özellikler gibi ilgi çekici özellikler gösterir. Bu eşsiz özelliklerinden dolayı mükemmel bir destekleyici materyal olarak düşünülmekte ve hem akademik, hem de endüstriyel alanda büyük ilgi çekmektedir [14].

Grafen, eşsiz fiziksel ve kimyasal özellikleri sebebiyle nano kompozit sentezi, mikroelektriksel cihazların üretimi, lityum iyon pilleri, güneş pilleri, transistörler, kataliz gibi uygulamalar, biyosensörler ve biyoelektronikler gibi popüler uygulamalarda da kullanımıyla keşfedildiğinden beri dikkatleri üzerine toplamıştır. Yine grafenin yakın gelecekte biyoelektronik cihazların ve nano elektroniklerin üretiminde önemli bir rol oynayacağı beklenilmekte ve aynı zamanda mükemmel elektriksel iletkenliğinden dolayı elektronik ve elektriksel cihazlarda metal iletkenlerin yerini alabileceği düşünülmektedir. Grafenin bu mükemmel özellikleri onun tek tabakasıyla özdeşleşmiştir [14].

Grafenin elektriksel özellikleri, bitişik tabakalardaki atomların yakınlık pozisyonuyla ve tabakaların sayısıyla değişiklik göstermektedir. Esnek ve sağlam tüketici elektroniği ürünleri, elektronik kağıt ve bükülebilir iletişim cihazları gibi hızlı ve enerji verimliliği yüksek uçaklar gibi hayal gücünün el verdiği birçok uygulama grafenin kullanımına dair ümit vaat ettiği alanlardan bazılarıdır. Ayrıca grafenin gelecek yıllarda yeni bilgisayar paradigmasını ve yapay retina gibi çığır açan tıbbi birçok uygulamaları doğurması da beklenmektedir [14].

3.4. Grafenin Sentez Yöntemleri

1975 yılında tek tabaka grafitin sentezi denenmiştir. Sonraki yıllarda özellikle 1999'da grafen üretimi için çalışmaların denendiği rapor edilmiştir. Ancak grafenin sentezlenmesi için bunun üzerinden beş yıl daha geçmesi gerekmiştir. Grafen sentezi için birçok değişik yöntemler geliştirilmiştir. Bu yöntemlere 2004 yılında keşfedilen mekanik ayırıştırma yöntemi önderlik etmiştir. Bu yöntem kullanılarak akademik alanda grafen sentezi geliştirilmiş olsa da, grafenin endüstriyel üretimi için çalışmalar devam etmektedir. [14]. Şekil 3.4'te grafen sentez yöntemleri şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 3.4. Grafen sentez yöntemleri [14]

3.4.1. Mekanik Ayırıştırma

Grafen, ilk olarak 2004 yılında HOPG (highly oriented pyrolytic graphite)'nin mekanik ayrışması ile izole edilmiştir. Bu çalışmalarıyla 2010 yılı Fizik Nobel Ödülü'ne layık görülmüşlerdir [13]. Grafenin izole edilmesindeki bu çalışma, yapıştırıcı bantı HOPG üzerine yapıştırıp çekerek ve banta aktarılan grafitte tekrar başka bant yapıştırmak ve bu işi sürekli yapmak kaydıyla grafen eldesi olana kadar devam etmişlerdir. Bu yöntemde ayırıştırma yoluyla grafenin tekrarlanabilir sentezi ilk olarak gerçekleştirilmiştir. Daha sonra kullanılan teknikler dünyanın hemen hemen her yerindeki bilim adamlarına grafen tabakalarını izole etme imkanı sunmuştur. Grafenin elde edilmesinde kullanılan bu sentezler sonucunda , günümüz teknolojisinin sunduğu avantajları daha da geliştirerek teknolojinin yakın gelecekteki seyrini değiştireceği öngörülmektedir. [14].

3.4.2. Grafitin Kimyasal Oksidasyon ve Redüksiyonu

1957 yılında H_2SO_4 , $NaNO_3$ ve $KMnO_4$ karışımı kullanılarak hızlı ve etkili bir proses olan Hummers metodu geliştirilmiştir. Hummers metoduna dayanan bu yöntem degrafen, kimyasal olarak grafit, grafitoksite yükseltgenir ve grafit oksitin hidrazin gibi güçlü bir indirgeyici ile redüksiyonu sonucu elde edilebilir. İlk olarak, grafitte P_2O_5 ve $K_2S_2O_8$ içeren konsantre H_2SO_4 çözeltisi eklenir daha sonra belirli bir sıcaklıkta belirli bir süre bekletildikten sonra yıkama ve filtreleme işlemleri sonrasında elde edilen ürün kurutulur ve sıcaklık kontrolü altında H_2SO_4 ve $KMnO_4$ eklenir. Prosesin devamında saf su ve H_2O_2 eklenir ve oluşan metal iyonlarını uzaklaştırmak için HCl eklendikten sonra sarı-kahverengi grafen oksit (GO) çözeltisi elde edilir . [15].

3.4.3. Kimyasal Buhar Depozisyonu

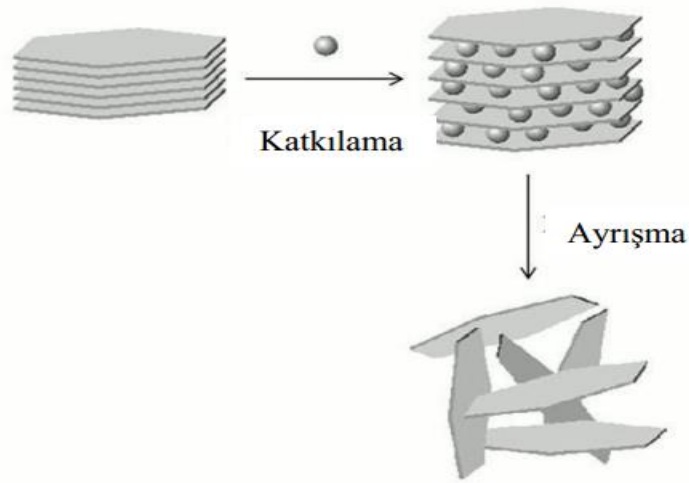
Kimyasal buhar depozisyonu yönteminde, substrat olarak bakır ve silisyum gibi bazı diğer metal tabakalar kullanılır. Başlangıçta, belirli bir sıcaklıkta tavlama yapılmasının ardından, substratın bulunduğu ortamdan hidrojen ve metan gazları geçirilerek hidrojenin katalizlemesiyle metandan gelen karbon atomlarının metal yüzeyi ile reaksiyonu sağlanır ve bu işlemler sonucunda grafen sentezi gerçekleştirilmiş olur. Bu yöntem ile yüksek kalitede ve büyük miktarlarda grafen üretmek mümkündür [16].

3.4.4. Epitaksiyel Büyüme

Grafen senteziyle ilgili yöntemlerden epitaksiyel büyüme, tek kristal SiC'ün grafitlenmesi ve metal substratlar üzerinde büyütülmesi olduğu bildirilmiştir. Yüksek kaliteli tek tabaka grafen üretmek için oldukça yaygın olarak kullanılan bu yöntem ,epitaksiyel grafen, SiC tek kristal yüzeylerden Si'un desorpsiyonu ve Ru, Ni ve Cu gibi bazı geçiş metalleri üzerinde karbonun bir yüzey çökmesi ile sentezlenmektedir [17].

3.4.5. Elektrokimyasal yöntemler

Grafen sentezi için kullanılan bu yöntemler en umut verici yöntemlerdendir. Sebebi, sentez sırasında herhangi bir toksik çözücü kullanılmadığından çevre dostu ayrıca, düşük maliyetli yöntemler oluşudur. Günümüzde uygulanan elektrokimyasal sentez yöntemlerinden ilki; iki elektrotlu hücrede grafitin anot olarak kullanılarak, grafiti yükseltgenmesi ve ayrışması ile grafen oksit eldesidir[18]. İkinci yöntem temel olarak iki basamak üzerinden gerçekleşir. Bu basamaklar elektrokimyasal olarak katılama ve ayrışma işlemleridir [12]. Katılama işlemi uygulanmış katıya daha sonra ayrışma işlemi uygulanır ve katmanlarının arasına moleküller girmiş olan katının katmanlarının dökülmesi gerçekleştirilebilir. Bu işlemler Şekil 3.5'de temsili olarak gösterilmiştir. Bu yöntem, temel materyal olarak grafit kullanılarak gerçekleştirilir ayrıca kısa sürede, geniş ölçekte ve yüksek kalitede grafen hazırlamak için diğer yöntemlere göre daha etkili olabilir. [14].



Şekil 3.5. Katılama ve ayrışma işlemleri [14]

3.5. Grafenin Uygulama Alanları

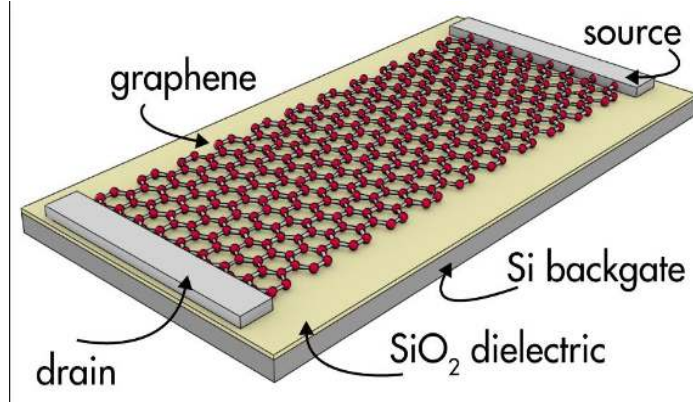
3.5.1. Gaz Sensörleri

Grafenin gaz sensörleri imalatında kullanılmasının sebepleri, nano boyutlu olması, yüksek inert yapısı, dayanıklılık özelliği ve üretim işlemlerine ayrıca zor çevre koşullarına karşı uygun olması sebebiyle tek bir gaz molekülünü bile saptayabilecek hassasiyette olması gibi sebepler gösterilir [19].

Çeşitli optik sistem uygulamalarıyla gaz ya da buhar çeşitliliğinin saptanması yapılabilmektedir. İnce film tabakalarının absorpsiyonunu ölçebilen bir optik fiberle gaz duyarlılığı elde edilebilmektedir. Malzemenin üzerinden ışın saçılarak ortaya çıkan dalgalar sayesinde malzemenin ışığı absorpsiyon kapasitesi ortaya çıkarılabilmektedir [19].

3.5.2. Transistörler

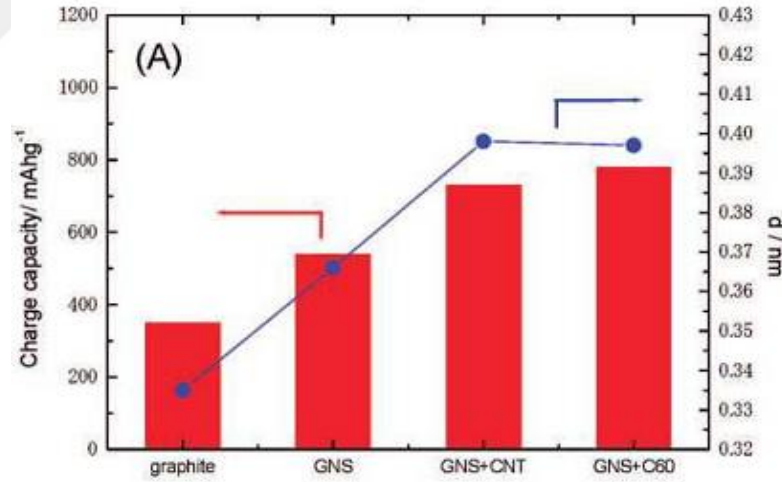
Grafen, yüksek yük taşıyabilme kabiliyeti sayesinde, oda sıcaklığında stabilitesini koruyabilmektedir. Enerji geçişinin kontrol edilebilmesi aracılığıyla istenilen elektronik yeteneğe sahip potansiyel transistörler imal edilebilmektedir. Grafenin nano boyutta oluşu sayesinde imal edilecek transistörlerinde boyutları küçültülebilmektedir. 2011 yılında IBM şirketi, grafen transistör tasarımını gerçekleştirdi. Grafende doğal yarıiletken özelliğinin bulunmaması durumu transistör üretiminde bazı kısıtlamalar meydana gelmiştir. Silikon bazlı diğer transistörlerin, İmalatı yapılan transistörlere kıyasla, elektronların grafen malzemesi üzerinden iletiildiği esnada saçılma miktarının silikon malzemesi üzerinden transferine kıyasla daha az miktarda elektron saçılımının olduğu gözlemlenmiştir. Bu elektron saçılımı ve kaybının grafen malzemesinde üretilen transistörlerde diğerlerine göre daha düşük olmasından dolayı yaklaşık olarak iki kat daha hızlı olduğu belirlenmiştir [20]. Şekil 3.6’da grafenin transistörlerde kullanımı gösterilmiştir [21].



Şekil 3.6. Grafenin transistörlerde kullanımı [21]

3.5.3. Bataryalar

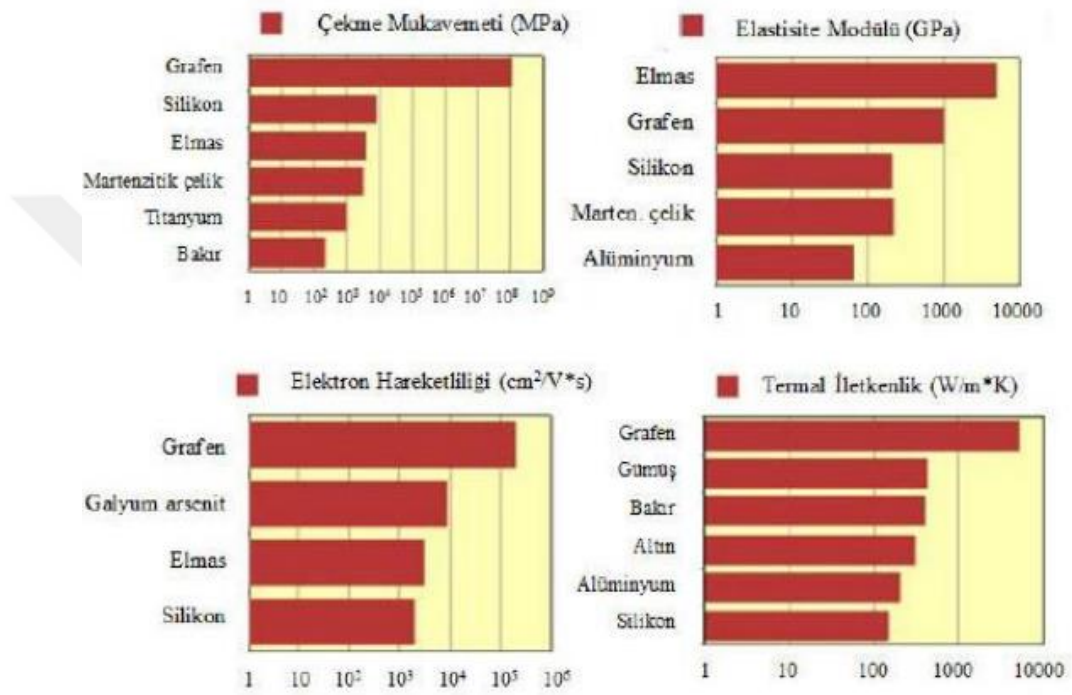
Grafenin nano boyutta oluşu sayesinde, Li iyonları dolun ve boşalım sırasında anot ve katot malzemelerince daha fazla iyon kapasite sağlayabilmektedir [21]. Şekil 3.7.'de Li-grafen sisteminin yük kapasitesinin artışı gösterilmiştir [21].



Şekil 3.7. Li-grafen sisteminin yük kapasitesinin artışı [21]

Yoğunluk kapasitesi yüksek olan Lityum ikincil bataryalar (LİB) gelişen teknolojiye, elektriksel-hibrit araçların üretimi ve geliştirilmesinde, birçok enerji aygıtlarında, elektrik sanayisinde kullanılmakta ve özellikleri genişletilmektedir. Li iyonları elektrokimyasal tepkimeyle anot-katot arası hareket ederek grafen tabakaları arasında absorbe edilir, sonrasında Li-grafit interkalasyonu (Lİ-GIC) C_6Li bileşiği şeklinde meydana gelir [21].

Grafen malzemesi, farklı metaller, alaşımlar ve çeşitli malzemelerle kıyaslandığında sahip olduğu üstün mekanik özellikler sayesinde birçok farklı alanda kullanılmakta ve geliştirilmektedir [21]. Şekil 3.8.'de grafenin çeşitli özelliklerinin bazı malzemelerle karşılaştırılması gösterilmiştir [22].



Şekil 3.8. Grafenin çeşitli özelliklerinin bazı malzemelerle karşılaştırılması [22]

3.5.4. Süperkapasitörler

Enerji ihtiyacının ve tüketiminin hızlı bir şekilde artması düşük maliyetli, uzun ömürlü, sürdürülebilir ve güvenli enerji depolama aygıtları üzerindeki çalışmaları da arttırmıştır. Süper kapasitörler, yeni gerekliliklerin ortaya çıkmasında önemli rol oynamışlardır. Süper kapasitörlerin tercih edilme nedenleri, yüksek güç yoğunlukları, düşük maliyetleri, yüksek kapasiteleri, uzun ömürlü ve sorunsuz prosesleri oluşlarıdır. Bu özelliklerinin yanı sıra süper kapasitörlerde karbonun çeşitli yapıları ve aktive edilmiş karbon, karbon karası, grafit tozları, camı karbon, karbon nanotüp ve karbon aerogeller süper kapasitörlerin geliştirilmesi için test edilmiştir [23].

4. TiO₂ GENEL ÖZELLİKLERİ

TiO₂ , Eg~3,20 eV gibi geniş enerji bant aralığına sahip olup, geniş dalga boyu aralığında yüksek geçirgenlik özelliği göstermektedir. Ayrıca , TiO₂ yaklaşık n~2,3 yüksek kırılma indisine ve 1850 °C gibi yüksek erime sıcaklığına sahip olmasından dolayı opto-elektronik uygulamalar için oldukça uygun bir malzemedir. Hidrojen bağları kurması sayesinde suya bağlanabilme özelliği düşük seviyede olduğu için günlük yaşamda kendiliğinden temizlenen yüzeyler için de tercih edilmektedir [24].

TiO₂ kimyasal kararlılığının ve güçlü oksidasyonu yanı sıra, toksik olmaması gibi nedenlerden dolayı birçok yarıiletkenle göre daha kullanışlıdır. TiO₂ ince filmleri, hava ve su arıtmaları, gaz algılayıcı ve güneş pilleri, dielektrik materyaller, dalga kılavuzu gibi daha birçok uygulamalar için elverişlidir. Bu özelliklerinden dolayı TiO₂ ince filmleri sıklıkla bilimsel çalışmalarda önemli bir araştırma konusu olarak literatürde geniş yer tutmuştur [24].

4.1. TiO₂ Kristal Yapısı

Titanyum, fiziksel ve kimyasal açıdan üstün özellikler gösteren, Periyodik cetvelde 4. Periyotta IV B grubunda yer alan bir elementtir. Atom numarası 22, atom ağırlığı ise 47,90'dır. Elektronik konfigürasyonu 1s² 2s² 2p⁶ 3s² 3p⁶ 4s² 3d² şeklinde olup Kütle numaraları 43'ten 51'e kadar olan çeşitli izotopları bulunmaktadır. Doğada var olan ve kararlı izotoplarının kütle numaraları 46, 47, 48, 49 ve 50'dir. Diğer izotopları radyoaktiftir. Bu elementin oksidasyon basamakları +2, +3, +4'tür. Titanyumun oksijene, karbona ve azota ilgisi çok fazladır. 316 paslanmaz çeliği ve kobalt alaşımlarına göre daha hafif bir malzemedir (Tablo 4. 1). Sıkı dizilmiş hekzagonal kafes yapısına sahip titanyum çok sert, parlak bir elementtir. Metalik halde kuvarsı çizecek kadar sert bir metaldir [24].

Tablo 4. 1. Ticari TiO₂ Fiziksel Özellikleri [24]

Yoğunluk	4.51 g/cm ³ (60 % of steel)
Sertlik	Brinell : 265 , Knoop : 300
Elastisite Modülü	102.7 GPa
Poisson Oranı	0.34
Ergime Noktası	1668 °C (+10 °C , -10 °C)
Katı / Sıvı	1725 °C
Minimum Akma Dayanımı	480 MPa
Gerilme Dayanımı	550 MPa
Termal Genleşme Katsayısı	8.64 x 10 ⁻⁶ / °C
Özısı (25 °C)	0.518 J/kg K

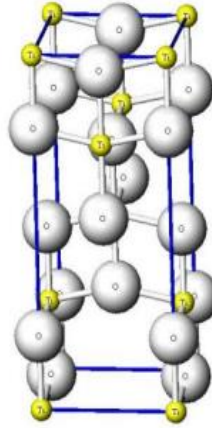
TiO₂, Kristal ve amorf olmak üzere iki farklı yapıda bulunmaktadır. Kristal yapıda, anataz, rutil ve brukit olmak üzere başlıca üç polimerik kristal yapıya sahiptir. Anataz ve rutil tetragonal yapıda iken brukit ortorombik yapıdadır. Üç yapı da oktahedral TiO₆ yapısını içermekte olup, bağ bağlanmaları farklılıkları, bu fazların farklılığını göstermektedir [25].

4.1.1. Anataz TiO₂ Bileşiğinin Özellikleri

TiO₂ kristal yapısının üstün yönleri incelendiğinde, fotoiletkenliği, elektron-hol çifti üretiminin kolaylığı ve homojen yük dağılımı sağlayabiliyor olması gibi özellikleri dikkat çekmektedir. TiO₂'in diğer iki fazlarına göre, bu özellikleri en belirgin olarak gösteren anataz fazıdır. Bu nedenlerden dolayı anataz fazı TiO₂ kristallerinin diğer fazlarına göre araştırmacıların daha fazla ilgilenmesine sebep olmuşlardır [24].

Şekil 4.1'de görüldüğü gibi TiO₂ Anataz birim hücresinde 12 atom ve 4 molekül bulunmakla birlikte tetragonal bir yapıya sahip olan anataz, Yoğunluğu 3,79 g.cm⁻³ ve Örgü sabitleri ise a=3,78 Å ve c=9,52 Å dur [24].

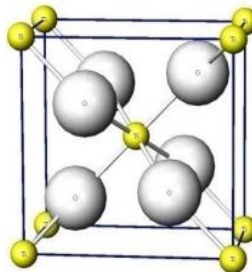
TiO₂ anataz kristali ~3,2 eV yasak enerji aralığı ve 2 - 2,4 kırılma indisine sahip direkt bant aralıklı yapıdır. Anataz tavlama sıcaklıklarına göre değişen tane boyutlarına sahiptir. Bu tavlama sıcaklık değerleri 400 - 800 °C dereceleri arasındadır, parçacık boyutları ise 6,2 - 21,1 nm arasında değişen boyutlarına sahiptir[26]. Anataz TiO₂'in tavlama üst sıcaklık değeri 800 °C olarak kabul edilse de anatazın 600 °C ve üstündeki tavlama sıcaklıklarında rutil faza dönüşeceğiinden dolayı, tavlama sıcaklığının 400-600 °C olarak seçilmesi daha uygun olur[27].



Şekil 4.1. Anataz TiO₂'in birim hücresi [24]

4.1.2. Rutil TiO₂ Bileşiğinin Özellikleri

TiO₂'in rutil fazı, kimyasal ve termal dengesi en yüksek olan TiO₂ fazıdır. Stabilitate gerektiren sistemlerde rutil fazın kullanılması daha uygun olur. Şekil 4.2'de, birim hücresinde 6 atom ve 2 molekül bulunan rutil TiO₂'nin katı içerisinde oluşturduğu hücreler tetragonal bir yapıya sahiptir. Rutil örgü sabitleri $a=4,59 \text{ Å}$, $c=2,96 \text{ Å}$ dır ve yoğunluğu 4,13 g.cm⁻³ tür [24].

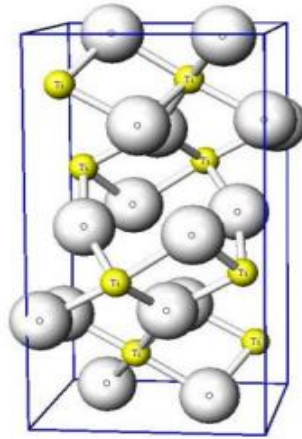


Şekil 4.2. Rutil TiO₂'in birim hücresi [24]

Rutil TiO_2 $\sim 3,0$ eV yasak enerji aralığı ve 2,7 civarında kırılma indisine sahip direkt bant aralığı olan kristaldir. Daha yüksek sıcaklıklarda üretilen rutil fazı, diğer fazlardaki TiO_2 kristallerinin ısı yolla bu faza dönüşmesi sonucu bu fazdaki TiO_2 kristalinin üretimini kolaylaştırır [28].

4.1.3. Brukit TiO_2 bileşiğinin özellikleri

Brukit, en düşük aktivasyon enerjisine sahip olan TiO_2 kristali fazıdır. Çoğunlukla güneş hücrelerinde kullanılan brukit TiO_2 'in üretimi diğer fazlara göre daha zordur. Brukit fazındaki TiO_2 yüksek sıcaklıklarda rutil faza dönüşeceğinden düşük sıcaklıklarda üretilir. Genelde, brukit TiO_2 doğada minerallerin yapısında bulunur. Şekil 4.3'de, birim hücresinde 24 atom ve 8 molekül bulunmakta ve brukit TiO_2 'in katı içerisinde oluşturduğu hücreler ortorombik bir yapıya sahiptir. Brukit TiO_2 'in örgü sabitleri $a=9,18$ Å, $b=5,45$ Å ve $c=5,15$ Å olup yoğunluğu $3,99 \text{ g.cm}^{-3}$ 'tür [24].



Şekil 4.3. Brukit TiO_2 'in birim hücresi [24]

Brukit $\text{TiO}_2 \sim 3,4-3,55$ eV yasak enerji aralığı ve 2-2,4 kırılma indisine sahip indirekt bant aralığı olan kristaldir. Ayrıca brukit fazı tavlama sıcaklıklarına göre değişen tane boyutlarına da sahiptir. Özellikle $400 - 800$ °C derece arasında tavlama durumunda $6,1 - 12,9$ nm arasında değişen tanecik boyutlarına sahip olur [26].

4.2. TiO₂ Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

Titanyumun, kimyasal olarak en önemli özelliği korozyona karşı dayanıklı olmasıdır. Asitler, gazlar ve yaygın tuz çözeltilerine karşıda direnç gösterirler. Saf titanyum su içerisinde çözünmezken yoğun asit içinde çözünebilir [26]. Tablo 4.2.'de anataz ve rutil özellikleri karşılaştırılmıştır [26].

Tablo 4. 2. Anataz ve rutil karşılaştırması [26]

Özellikleri	Anataz	Rutil
Kristal yapısı	Tetragonal	Tetragonal
alatis sabiti	3,78 Å	4,58 Å
clatis sabiti	9,49 Å	2,95 Å
Özgül ağırlık	3,894 g/cm ³	4,250 g/cm ³
Kırılma İndisi	2,52	2,71
Sertlik	5,5-6,0	6,0-7,0
Dielektrik Sabiti	31	114
Yasak Enerji Aralığı	3,2 Ev	3,0 eV

4.3. TiO₂ Elektriksel Özellikleri

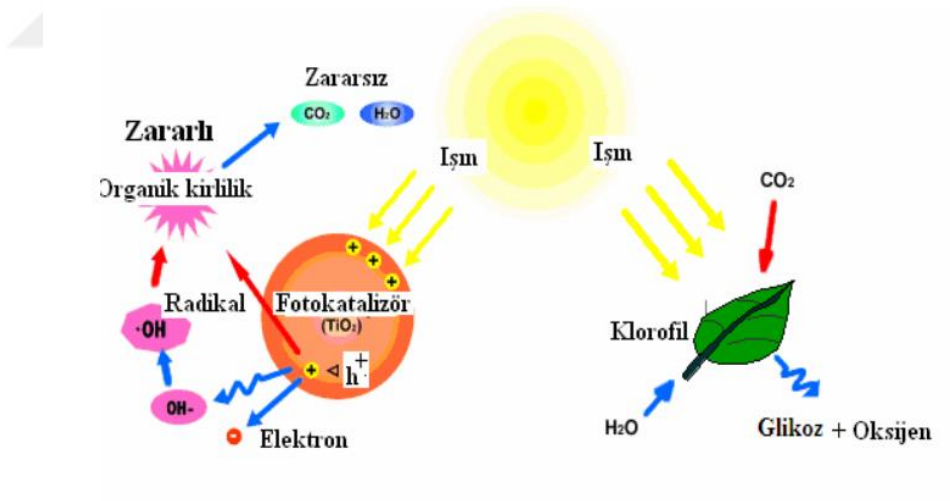
Genellikle anataz yapıdaki TiO₂, rutil ve brukit TiO₂ yapılarına göre daha yüksek fotoaktivite özelliği göstermektedir. Anataz formunun rutilden daha fotoaktif olmasının bir nedeni yasak bant enerji yapılarındaki farklılıklardan kaynaklanmaktadır. Anatazda bu değer 3.2 eV olup 388 nm ve daha düşük dalga boylarındaki ışınları absorblarken, Rutilin yasak bant aralığı enerjisi 3.0 eV olup 413 nm ve daha düşük dalga boylarındaki ışınları absorblaması anlamına gelmektedir. Eğer TiO₂ yarıiletkeni yasak bant aralığı enerjisine eşit veya daha yüksek bir enerji ile uyarlırsa valans bandındaki bir elektron iletkenlik bandına çıkar. Böylelikle valans bandında pozitif yüklü bir boşluk oluşur. Valans bandında oluşan bu boşluklar, fotokatalistin yüzeyinde bulunan su ile reaksiyona girerek reaktiflik özelliği yüksek olan (OH) hidroksil radikalini oluşturur. Hem boşluklar hem de hidroksil radikalleri çok güçlü oksidantlardır ve birçok organik malzemeyi oksitlemek için kullanılabilirler. Anataz ve rutilin valans bant enerjileri, çok düşük bir seviyededir. Bu durum, hem anataz hem de rutilin valans bantlarında oluşan boşluklar ve oluşan hidroksil radikalleri yüksek oksitleme gücüne sahiptir. Anataz

iletkenlik bant enerjisi, enerji diyagramında daha yüksektir bu yüzden daha yüksek indirgeme gücüne sahiptir. Rutilin iletkenlik bandı enerjisi, suyu elektrolitik olarak hidrojene indirmek için gerekli olan potansiyele yakındır[29].

4.4. Nano TiO₂ ve Fotokatalitik Etkisi

Herhangi bir katının, ışık etkisi ile aktif hale geçerek reaksiyona girmesi ve tüm reaksiyon süresince tükenmemesi fotokatalizör olarak tanımlanmaktadır. İdeal bir fotokatalizör; Görünür ışık veya UV ışığıyla aktivite gösterebilmeli, yüksek fotokatalitik aktiviteye sahip olmalı, düşük tane boyutu, yüksek yüzey alanına sahip olmalı, toksik olmamalı ve kararlı olmalıdır [30].

TiO₂ fotokatalitik özellik göstermesi, bitkilerdeki klorofilin fotosentez özellik göstermesi gibidir. Şekil 4.4’ de görüldüğü gibi bitkilerdeki klorofil, güneş ışığı ile etkileşerek su ile karbon dioksiti ,oksijene ve glukoza dönüştürürken, TiO₂’ de, güneş ışığından absorpladığı UV ışınması veya evlerde kullanılan floresan lambasındaki ışıkla etkileşerek herhangi bir organik maddeyi su ve karbon dioksite dönüştürür [30].

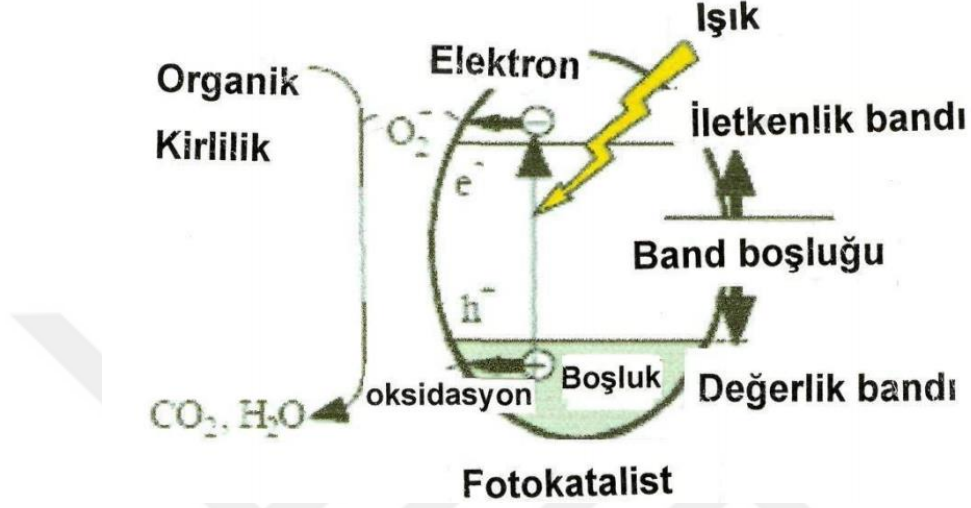


Şekil 4.4. TiO₂ in fotokatalitik etkisi ve bitkideki klorofilin fotosentez etkisi [30].

Işığın olduğu ortamda, TiO₂ ‘de bulunan değerlik bandındaki elektron uyarılır. Bu aşırı enerji yüklü elektron, TiO₂’ in iletkenlik bandına geçerek negatif elektron (e-) ve pozitif boşluk (h+) çiftini oluşturur [30]. Şekil 4.5 gösterilmiştir.



UV ışınlaması sonucu e^-/h^+ çiftlerinin oluşmaktadır. Bu aşama, bir yarı iletken özelliştir ve foto uyarılma gerçekleşir. Buradaki bant boşluğu, değerlik bandı ile iletkenlik bandı arasındaki enerji farkıdır ve bir foto uyarılma için gerekli olan ışığın dalga boyu 388 nm.dir [30].



Şekil 4.5. Fotokatalizlenme mekanizması [30].

TiO_2 ' in pozitif boşluğu (h^+), su molekülü ile etkileşerek suyu hidrojen gazına ve hidroksil radikaline parçalar [30].



Negatif elektron da (e^-) oksijen molekülü ile etkileşerek süper oksit anyonu oluşturur. Bu döngü, ortamda ışık olduğu sürece devam eder [30].



5. TiO₂'NİN SENTEZ YÖNTEMLERİ

5.1. Çözelti Prosesleri

TiO₂ sentezi için kullanılan en yaygın çözelti fazı yöntemleri, sol-gel metodu, solvatermal metodu, mikro emülsiyon metodu, elektrokimyasal sentez metodu ve yanma işlemleridir. Sıvı faz yöntemleri özellikle ince filmlerin sentezlenmesi için kullanılan en elverişli yöntemlerdir. Bu yöntemler özellikle, kompozit materyallerin üretilmesine, stokiyometrinin korunmasına ve homojen materyallerin üretilmesine olanak sağlayan birçok avantaja sahiptir [31].

5.1.1. Çöktürme Prosesleri

Çöktürme prosesleri, organik metal tuzlarının (klorür, nitrat, veya oksiklorür gibi) su içinde çözülmesidir. Metal iyonları su içinde $Al(H_2O)^{3+}$ ve $Fe(H_2O)^{3+}$ gibi metal hidratlar formunda bulunurlar. Bunlar temel çözeltiye eklendiklerinde NaOH ya da NH₄OH şeklinde hidroliz edilirler. Çözeltide bulunan OH iyonları ,konsantrasyonunu arttırmak için metal hidroksit ya da sulu metal oksit şeklinde çöktürölüp, hidroliz ürünleri yoğunlaştırılır. Çökelti sırasıyla yıkanır, filtre edilir ve kurutulur. Kurutulmuş toz, metal oksit fazın son kristal halini elde etmek için kalsine edilir [31,32].

5.1.2. Su Yağ Mikroemülsiyon Yöntemleri

Bu metod ile (W/O) tek biçimli ve büyüklüğü kontrol edilen metal nano parçacıklar, yarı iletkenler ve metal oksitler üretilirler. W/O mikro emülsiyon metodunda, yüzeyde stabilize edilen nano boyuttaki su damlaları, yağ fazında dağıtılır, su parçacıkları mikro reaktör gibi davranır, partikül formunu şekillendirir ve nano partiküllerin büyüklüklerinin kontrol edilmesine yardımcı olur. Bu proseste genellikle, partiküller nano boyutta ve tek şekillidir. Sebebi ise, su damlacıkları tarafından stabilize edilen yüzey molekülleri, nano partiküllerin yüzeyinde adsorblanır[33]. W/O Mikro emülsiyon metodu nano boyutta TiO₂ tozu üretmek için en çok tercih edilen yöntemlerden biridir. Flokülasyon ve aglomerasyon minimum seviyede olmaktadır [34].

5.1.3. Hidrotermal ve Solvotermal Yöntemler

Bu yöntemler normal şartlarda çözünmeyen maddeleri çözebilmek ve tekrar kristalize etmek amacı ile yüksek ısı ve basınç altında mineral yapılı ya da su bazlı çözücülerde heterojen tepkimelerin gerçekleştirildiği yöntemlerdir [35,36]. Günümüzde oldukça fazla sayıda yeni materyaller hidrotermal sistem kullanılarak sentezlenmektedir [36]. Bunun sebebi, yüksek reaktivite, kolay çözgen kontrolü, metastabil fazların oluşumu, az hava ve çevre kirliliği ve düşük enerji harcaması gibi avantajlarının olmasıdır. Solvotermal sentez ise, zeolit gibi inorganik katıların hazırlanmasında kullanılır [37].

5.1.4. Yüksek Kaynama Noktalı Çözeltilerde Tepkime Yöntemi

Bu metod, iyi tanımlanmış yarı iletken nanokristallerin sentezinin yanısıra yüksek kuantum özellikleri kazandırılmış, yuvarlak kabuk yapılı materyallerin üretimi için kullanılmaktadır [37].

5.1.5. Sol -Gel yöntemi

İki aşamadan meydana gelen bu yöntemde :İlk aşamada amaç, bir sol yapısı elde edilip, ikinci aşama ise sol'un Jel haline dönüştürülmesini sağlamaktır. Sol,moleküllerin veya koloidal parçacıkların bir sıvı ya da bir çözelti içerisinde askıda kalması sonucunda oluşurken, Jel oluşumu için sol, üç boyutlu sürekli bir ağ oluşumuna olanak sağlayacak başka bir sıvı ile karıştırılır[38].

Yöntem genel olarak, sol- gel prosesi etanol gibi uygun bir çözücü içerisinde, katalizörlü ya da katalizörsüz bir ortamda, tetra n-butiltitanat gibi bir metal-organik maddenin hidroliz ve kondenzasyonundan oluşur. Sol- gel metodu kullanılarak katı malzemelerin elde edilmesi en çok yaş kimya reaksiyonlarını ihtiva etmektedir. Ancak genellikle sol-gel kimyası, hidroliz ve kondenzasyon tepkimeleriyle oksit yapıdaki moleküler ön başlatıcıların dönüşümü esasına dayanmaktadır[39]. Alkol- su çözeltisindeki alkoksit grupları, asidik ya da bazik katalizör ortamında hidroliz ile kademeli olarak ayrıştırılır ve -M-O-M- bağlarını meydana getirecek olan hidroksil grupları ile yer değiştirir. Jelleşme, tüm çözelti hacmini kapsayan bir ağ oluşturmak için büyüyen polimer ağlarının bir araya gelmesiyle oluşur. Bu jelleşme esnasında, gerek viskozite gerekse

elastisite modülü giderek artar. Daha sonra jel yapısı, xerogeli oluşturmak için buharlaştırmayla, ya da aerogel oluşturmak için süper kritik akışkan ekstraksiyonu ile kurutulabilir[40, 41].

Bu yöntemin avantajlarını şöyle sıralayabiliriz; saf ve homojen filmlerin düşük ısılarla hazırlanabilmesi ve enerji tasarrufu sağlanması, değişik geometrilere sahip cisimler bu metotla homojen olarak kaplanabilmesi, kirliliğe sebep olmaması başlıca avantajlarıdır. Kimyasallarla ilgili bir sorun yoksa sol-gel yöntemi tehlikesizdir ve malzemeler kolay bulunur. Bir diğer önemli avantajı ise, kaplanan filmin mikro yapısının kolayca kontrol edilebilir olmasıdır. Bu yöntem ile gözenekli yapı elde edilebildiği için düşük kırılma indisli filmler yapmak mümkündür. Bunun yanı sıra çok katlı kaplama yapmak mümkündür ve yöntem, cismin geometrisi ile sınırlı değildir. Bunlarla birlikte sol-gel yönteminin bazı dezavantajları vardır. Sol-gel yönteminin en olumsuz yanı kaplama işlemi sırasında çok fazla malzeme kaybı olmasıdır. Kullanılan kimyasal malzeme zor bulunuyor ise maliyeti yüksek olur, filmlerde karbon çözeltisi kalır, kullanılan kimyasal sağlığa zararlı olabilir. Ayrıca, sol-gel metodunda hammadde maliyetinin yüksek olması, küçük gözeneklerin kalması, kaplama işleminin uzun sürmesi dezavantajlar olarak sayılabilir. [42,43].

Sol- gel yöntemi genel olarak aşağıdaki başlıklardan oluşur:

- 1- Ön başlatıcının hidrolizi
- 2- Sol- gel aktif türlerinin alkol ya da su kondenzasyonu
- 3- Jelleşme
- 4- Yaşlanma
- 5- Kurutma
- 6- Yüksek sıcaklık işlemi

5.1.5.1. Sol- gel Yönteminde Kullanılan Bileşenler

5.1.5.1.1. Ön Başlatıcılar

a. Metal Tuzları:

Genel olarak M_mX_n şeklinde gösterilen metal tuzlarında, M ifadesi metal, X ise anyonik grup, m ve n de stokiyometrik sabitlerdir. Örneğin $AlCl_3$ bir metal tuzdur. [44].

b. Metal Alkoksitler:

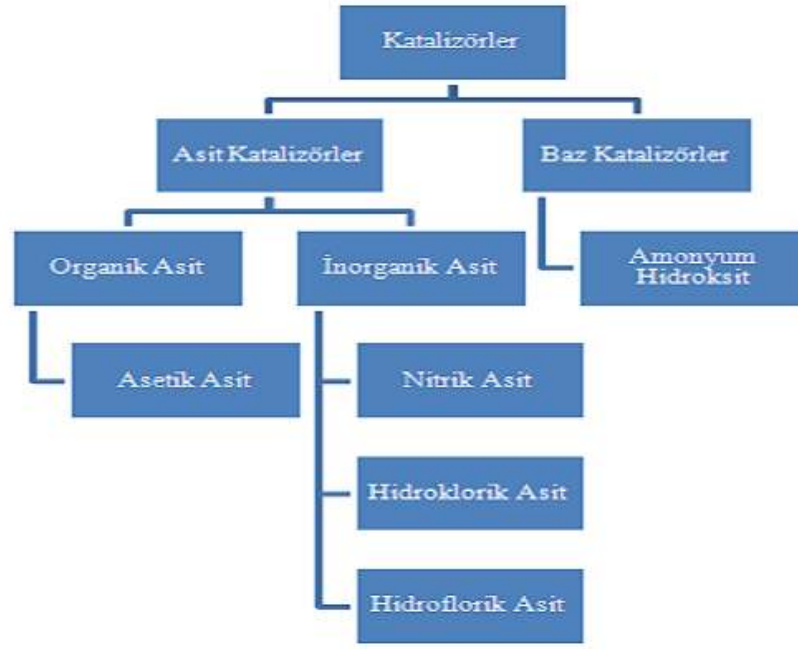
Alkoksitler $M(OR)_n$ genel formülü şeklinde gösterilirler. Bunlara alüminyum etoksit ($Al(OC_2H_5)_3$) örnek verilebilir. İçerdikleri yüksek elektronegatif OR grubu sebebiyle metal alkoksitler, tepkimelere aktif olarak girebilirler. Bu bileşiklerin ısı, ışık ve nem ortamındaki aktiviteleri yüksektir [45].

5.1.5.1.2. Çözücüler

Metal tuzları ve metal alkoksitlerin çözelti kimyası birbirlerine benzemediği için çözücü tercihi, ön başlatıcının çeşidine göre yapılmalıdır. Çözücü, su veya organik olabilir. Alkoksit ve su birbirlerine karışmadığından sol-gel yönteminde tepkimelerin meydana gelmesi için uygun bir çözücüye ihtiyaç duyulur. Çözücü tercihinde metal tuzları için su, metal alkoksitler için alkoller kullanılır. Sol-gel yönteminde genellikle başlangıç malzemesi olarak CH_3OH (metanol), C_2H_5OH (etanol), C_3H_7OH (propanol), C_4H_9OH (butanol) gibi alkoller tercih edilir ve metal oksitlerle tepkime verirler [46].

5.1.5.1.3. Katalizörler

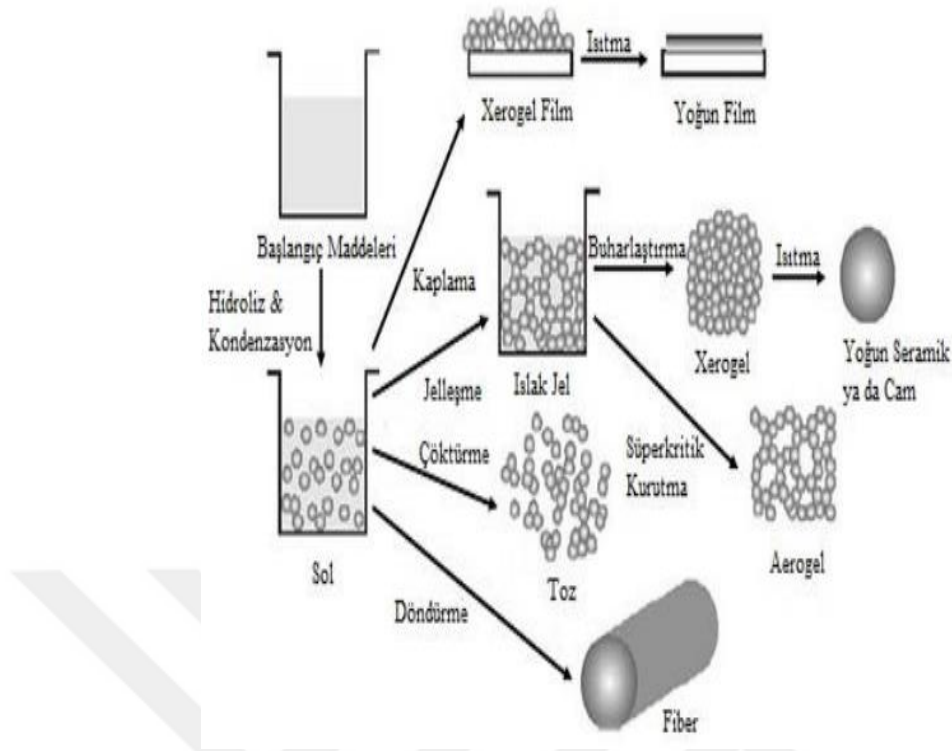
Sol-gel metodunda kullanılan katalizörler asit ve baz olmak üzere iki gruba ayrılır [46]. Yaygın olarak kullanılan bazı katalizörler Şekil 5.1.'de gösterilmektedir.



Şekil 5.1. Sol- jel yönteminde kullanılan bazı katalizörler [46]

5.1.5.2. Sol - Gel Yönteminin Şeması

Sol-gel yöntemi, diğer üretim yöntemlerinden farklı olarak daha toleranslı şartlarda uygulanabilmektedir. Bundan dolayı sol-gel, ince tabakalı filmler, fiberler, monolitler ve partiküller gibi farklı boyut ve formlarda üretim yapabilmek maksadıyla kullanılabilir. Sol-jel teknolojisi, katalizörler kimyasal sensörler, optik sensörler, fotokromik uygulamalar ve katı hal elektrokimyasal cihazlar için yeni nesil malzemelerin üretilmesinde ve seramik sanayisi ve elektronik sanayisi gibi bilimsel ve mühendislik dallarının farklı alanlarında uygulanabilme imkanı ortaya koymuştur [46]. Şekil 5.2.'de çeşitli sol- gel türevli ürünlerin şematik gösterimi verilmiştir [46].



Şekil 5.2. Çeşitli sol- gel türevli ürünlerin şematik gösterimi [46]

5.2. Nano Taneciklerin Buhar Fazında Sentezi

Nano parçacıkların üretilme tekniği olarak gaz yoğunlaşması, nano parçacıkların gaz fazı içinde oluşmasını ifade eder. Genel proses yüksek sıcaklık tepkimesi ile su etkisi altında gaz şeklindeki metalik kloridlerin hidrolizini içerir. Tepkime, oksitleri ve geri dönüşümü olan hidroklorik asitleri içerir. Tozlar genellikle geniş yüzey alanına sahiptir [47].

Örneğin, TiO_2 için yüzey alanı yaklaşık $100 \text{ m}^2/\text{g}$, partikül boyutu yaklaşık olarak 42 nm 'dir. Bu teknikte buhar oluşumu termal yöntem, lazer, elektron ışını, buharlaşma ile oluşturulur [48].

5.3. Katı Hal Sentezi

Katı hal sentezinde, hidroksit, sülfat, karbonat gibi çok iyi bilinen kimyasal tepkimelerin gerçekleşmesi sonrası sıcaklıkla birlikte materyal oksitlere dönüşürler. Sıcaklığa ve zamana bağlı olarak gevşek yapıda, aglomere olmuş veya kekleşmiş yapılar

meydana gelir. Elde edilen bu ürünler öğütölerek istenen boyutlardaki tozlar üretilir. Bu yöntemle 30 nm boyutlarında tanecikler üretililebilmektedir [49].



6. TiO₂ KULLANIM ALANLARI

Titanyum dioksitin bazı sektörlerde kullanımı yaklaşık olarak şöyledir; boya endüstrisinde toplam üretimin %51'i, plastik üretimde %19 ve kağıt üretimde %17 vb endüstriler başta olmak üzere pek çok alanda kullanılır. Yine zararsız olması gibi nedenlerden dolayı gıda, deri, eczacılık, kozmetik (özellikle UV korumalı güneş kremleri v.b. ürünlerde) sektörlerinde kullanılır. TiO₂'nin kimyasal maddelere dayanıklılığı, toksik özelliğinin olmayışı, maliyetinin düşüklüğü ve daha birçok olumlu özelliklerinden dolayı kullanımı gittikçe artmaktadır. Işığı çok iyi kırma özelliği silikonlu güneş pillerinde, yansımayı engellemesi nedeniyle de ince film optik aletlerde kullanımına neden olmuştur. Elektrik iletkenliğinden dolayı Gaz sensörü olarak yüksek sıcaklıklarda oksijen ve CO konsantrasyonlarının, aynı zamanda CO/O₂ ve CO/CH₄ oranlarının belirlenmesinde kullanımı oldukça başarılıdır. TiO₂ aynı zamanda insan vücuduyla da uyumlu bir maddedir, bu nedenle kemik bileşeni ve mekanik destekleyici olarak kullanılır [50]. TiO₂'nin kullanım alanları aşağıdaki şekilde açıklanabilir:

1. Gaz sensörleri,
2. Kozmetik,
3. Boya sektörü
4. Hava kirliliğinin giderilmesi,
5. Atık suyun arıtılması
6. Fotokataliz olayları–suyun bozunması, H₂O'nun kısmi oksidasyonu, NH₃'ün üretimi,
7. Fotoelektrokimyasal solar hücrelerinde solar enerji dönüşümleri,
8. Fotovoltaik cihazlar,
9. Seramikler için parlaticı boyalar
10. Dolgu maddeleri gibi pek çok uygulama alanı vardır.

7. MATERYAL VE METOT

Yapılan bu deneysel çalışmanın hedefi doğrultusunda Titanyum dioksit (TiO_2) matrisli, Grafen (G) takviyeli kompozit malzeme numuneleri üretilmiştir. Üretilmiş olan her bir numune malzemelerine C ve S kodları verilmiştir. "C" ile adlandırılan numuneler hazır olarak temin edilmiş Titanyum dioksit tozlarından üretilen numuneleri temsil ederken, "S" ile adlandırılmış numuneler ise laboratuvar şartlarında Sol-gel metodu kullanılarak üretilmiştir numunelerdir. Takviye malzemesi olarak kullanılan grafenler de hem hazır alınmış hem de laboratuvar şartlarında sentezlenmiştir. Numune hazırlamada kullanılan malzemeler;

- % 97,9 saflıkta Titanyum dioksit (TiO_2) tozu
- Sol-gel TiO_2 üretimi için Titanyum (IV) isopropoxide ($\text{C}_{12} \text{H}_{28} \text{O}_4 \text{Ti}$) (Aldrich %97)
- Ethyleneglycolmonomethylether($\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$)(2-Methoxy Etanol)
- Asetik asit ($\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$)
- Deiyonize su
- % 99,5 saflıkta Grafit tozu
- N,N-Dimethylformamide (DMF) (SigmaAldrich % 99 saflık)
- Nitrik asit (HNO_3) (Merck %65)
- Sülfürik asit (H_2SO_4)(Merck %65)

7.1. Grafen Üretimi

Laboratuvar ortamında, takviye malzemesi olarak kullanılan grafen üretiminde sıvı faz eksfolasyon yöntemi kullanılmıştır. Başlangıç malzemesi olarak hegzagonal grafit (Merck% 99,5 saflık) kullanılmıştır. Bu yöntemde grafen üretimi iki temel aşamadan oluşur. Birinci aşamada, grafitten tabakaları genişletilmiş grafit elde edildikten sonra ikinci aşamaya geçilmiştir. Bu aşamada tabakaları arası genişletilmiş grafit bir solvent içerisinde işleme tabi tutularak grafene dönüştürülmüştür. Grafitten tabakalar arası genişletilmiş grafit elde etmek için grafit H_2SO_4 ve HNO_3 (3/1 oranında) oluşan asit karışımı hazırlanarak oda sıcaklığında 12 saat manyetik karıştırıcıda karıştırılmıştır. Yapılan bu işlem sonrası tozlar asitten süzülerek ayrılmış ve elde edilen tozlar pH seviyesi

nötürüleninceye kadar saf su ile yıkanmıştır. Elde edilen tozların kurutulması işlemi yapılmış ve bu toz 5 dakika süre ile 950 °C'de ısıtılarak genişletilmiş grafit eldesi gerçekleştirilmiştir. Grafit eldesi sonrası, 0,005 gr tabakalar arası genişletilmiş grafit tozu ve 100 ml N,N-Dimethylformamide (DMF) (SigmaAldrich % 99 saflık) bir beher içine konularak ultrasonikhomojenizerde (Bandelin HD 3200) ile 1 sa 50 dk süresi boyunca % 40 titreşim gücünde karıştırıldı. Karışım tamamlanmasının ardından, çözelti santrifüj tüplerine eşit olarak koyuldu. Santrifüjde bu çözeltisi, 2 sa 45 dk boyunca 5000 devir/dk hızında fiziksel çöktürme işlemine maruz bırakıldı ve bu işlem -aynı devir ve süre boyunca- yeterli miktarda grafen elde edilene kadar bir kaç kez tekrarlandı. Tüpler içerisindeki grafen süzülerek alındıktan sonra ve bünyesindeki uçucuların tamamen giderilmesi için 1 saat boyunca 100 °C 'de fırın içerisinde bekletildi. Elde edilen grafen tabakaların mikroyapısı, Geçirmeli elektron mikroskobu (TEM) ile incelenmiştir.

7.2. Sol-gel TiO₂ Üretimi

Sol-gel metoduyla TiO₂ üretmek için bir beher içerisine 8,4 ml Titanyum (IV) isopropoxide (C₁₂H₂₈O₄Ti) ve 20 ml etilen glikol monometileter (CH₃OCH₂CH₂OH)(2-Methoxy Etanol) ilave edilerek mantyetik balıklı karıştırıcıda oda sıcaklığı sabitlenerek 1 saat boyunca karıştırıldı. Çözeltinin rengi şeffaf bir görünüm aldıktan sonra stabilizör olarak 2.1 ml asetik asit ve 1 ml deiyonize su damla damla olacak şekilde beher içerisindeki çözeltiye ilave edildi. Elde edilen bu çözelti, 75 °C sıcaklıkta 40 dk boyunca karıştırıldı ve çözelti jel kıvamını aldı. Elde edilen bu jel, yapısından hidratları uzaklaştırmak amacı ile 750 °C sıcaklık altında 4 saat boyunca fırında kalsinasyon işlemine tabi tutuldu. Üretilen sol-gel TiO₂, daha ince ve homojen yapıya toz formuna dönüştürülmek için öğütme işleminden geçirildi.

7.3. Kompozit Numunelerinin Hazırlanması

Kompozit numuneler, üç farklı grup olarak üretilmiştir. İlk grupta üretilen kompozit malzemelerde matris olarak % 99,5 saflıkta 10 µm boyutundaki ticari TiO₂ malzemesine grafen karışımı ağırlıkça % 0.1, % 0.4, % 0.8 oranında takviye edilmiştir. İkinci grup numunelerde ise sol-gel metoduyla üretilmiş TiO₂ 'ye grafen karışımı ağırlıkça % 0.1, % 0.4, % 0.8 oranında takviye edilmiştir. Üçüncü grupta ise numune sayısı 2 adet olup, bu numunelerde takviye elemanı kullanılmamıştır. Yalnızca matris yapısı olarak ticari ve sol-

gel TiO_2 'den üretilmiştir. Hazırlanan kompozit numunelerin her birinin ağırlığı 1,5 gr olup toplamda sekiz adet numune hazırlanmıştır.

Uygun miktarda tartımı yapılan grafen, 50 ml etanol içine ilave edilip, ardından ultrasonik homojenizer içerisinde 20 dakika sonike edilerek homojen dağılım sağlandı. Bu karışıma daha sonra uygun oranda tartılmış TiO_2 tozu ilave edilerek karışım manyetik karıştırıcıda etanol buharlaşmaya kadar karıştırıldı. Hem hazır TiO_2 'nin kullanıldığı numunelerde hem de sol-gel ile üretilmiş TiO_2 'lerin matris olarak kullanıldığı numunelerde kompozit üretimi aynı şekilde yapılmıştır. Elde edilen toz karışımları 650 Mpa basınç altında preslenerek pelet haline getirilmiştir. Sinterleme işlemi için 700 °C sıcaklıkta 4 saat fırında sinterlenmişlerdir. Üretilen numunelere ait kullanılan kodlar Tablo 7.1. ve 7.2.'de verilmiştir.

Tablo 7.1. Ticari TiO_2 ile hazırlanmış numunelerin ağırlıkça oranları

Numune	Grafen		Ticari TiO_2 Ağırlık (gr)
	Ağırlık (gr)	Yüzde (%)	
C0	0	0	1,5000
C1	0,0015	0,1	1,4985
C2	0,0060	0,4	1,4940
C3	0,0120	0,8	1.4880

Tablo 7.2. Sol-gel TiO_2 ile hazırlanmış numunelerin ağırlıkça oranları

Numune	Grafen		Sol-gel TiO_2 Ağırlık (gr)
	Ağırlık (gr)	Yüzde (%)	
S0	0	0	1,5000
S1	0,0015	0,1	1,4985
S2	0,0060	0,4	1,4940
S3	0,0120	0,8	1.4880

7.4. Üretilen Kompozitlerin Karakterizasyon Deneyleri

Üretilen kompozit numune ve saf numunelerin elektriksel iletkenlikleri ölçülmüş ve optik özellikleri karakterize edilmiştir. Bu deneysel çalışmada elektriksel iletkenlik ölçümleri HIOKI IM 3523 LCR (Şekil 7.1.) cihazıyla yapılmış olup her bir numune

üzerinden 4-kontak alınarak numunelerin iletkenlikleri sıcaklığa bağı olarak tespit edilmiştir. Optik ölçümlerde SHIMADZU UV-3600 PC marka UV-VIS spektrometre cihazı kullanılmıştır(Şekil 7.2.). Bu numunelerin mikro yapı incelemeleri ise Taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile yapılmıştır.



Şekil 7.1. HIOKI IM 3523 LCR elektriksel ölçüm cihazı

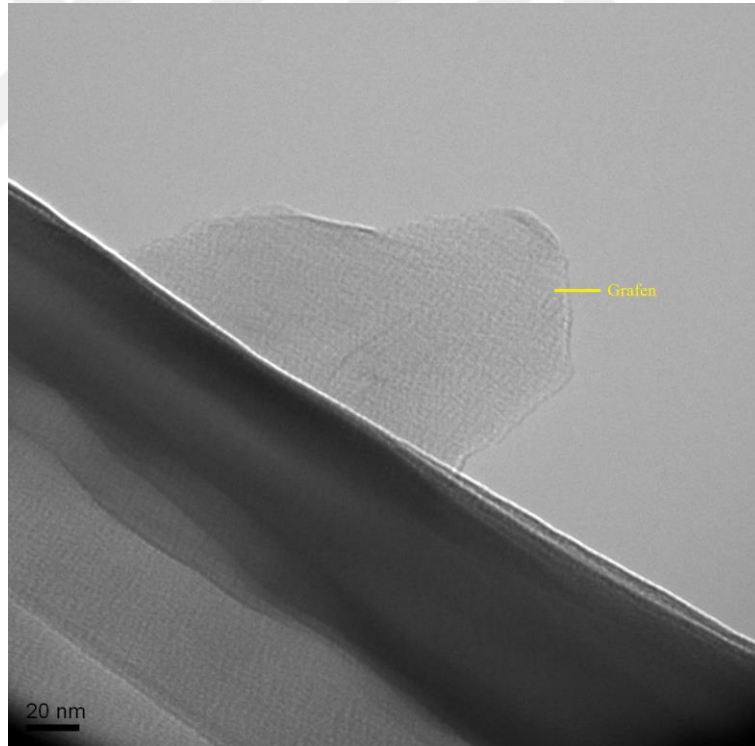


Şekil 7.2. SHIMADZU UV-3600 PC UV-VIS spektrometre cihazı

8. DENEYSEL BULGULAR

8.1. Üretilen Takviye Malzemelerinin Mikroyapı Sonuçları

Bu çalışmada takviye malzemesi olarak üretilen grafenin TEM görüntüleri Şekil 8.1.'de verilmiştir. Şekil 8.1.'de sıvı faz eksfolasyon yöntemi ile sentezlenmiş olan grafen nano tabakaların TEM görüntüleri verilmiştir. Bilindiği gibi grafen, üst üste dizilmiş olan grafit tabakalarının tek bir tanesine verilen isimdir. Üretiminin pek çok yolu olmasına karşın bu çalışmada sıvı faz eksfolasyon yöntemi seçilmiştir. Bu yöntem, bir birine Van der Waals bağlarıyla bağlı olan grafit tabakalarının arasına DMF gibi bir kimyasalın moleküllerinin yerleştirilmesi esasına dayanır. Tabakalar arasına yerleşen moleküller bağların kopmasına ve tabakaların serbest kalmasına sebep olur. Böylece grafen nano tabakaların oluşumu sağlanmış olur [51-52].



Şekil 8.1. Sentezlenen grafen nano tabakaların TEM görüntüleri

Şekil 8.1.'de okla gösterilen ve şeffaf bir yapıya sahip olan tabaka grafen nano tabakadır. Tabakanın genişliği 100 nm'den fazladır. Koyu renkli görülen kısım ise TEM incelemesi sırasında kullanılan grid'in kenarındır.

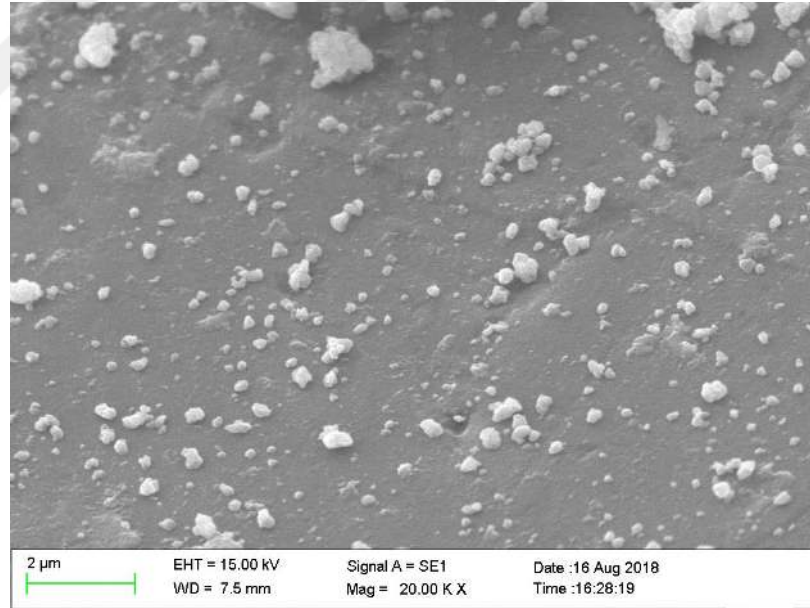
8.2. Kompozit Numunelerin Sıcaklığa Bağlı Elektriksel İletkenlik Ölçüm Sonuçları ve Mikroyapıları

8.2.1. C Grubu Numunelerin Elektriksel İletkenlik ve Mikroyapı Sonuçları

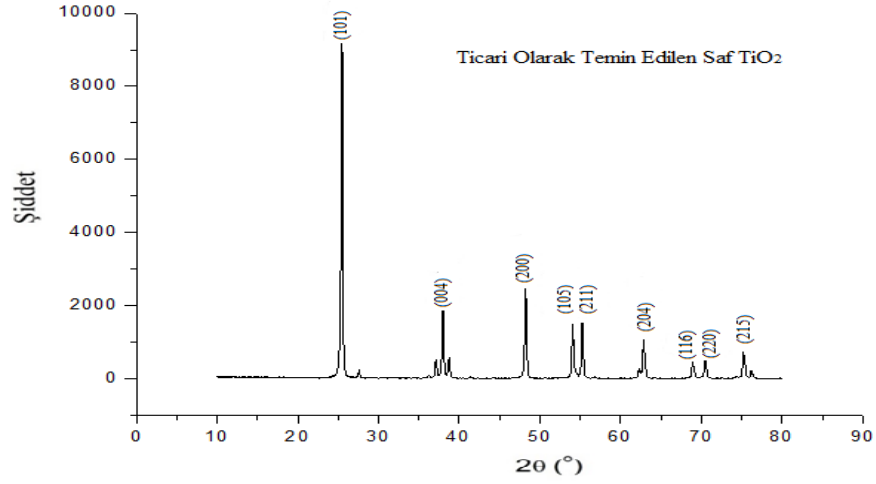
Numunelerin elektriksel iletkenlik değerleri dikey (y) ekseninde $\ln S$ olarak verilmiş, sıcaklık değerleri ise yatay (x) ekseninde $1000/T$ olarak gösterilmiştir. Değişen sıcaklık değerlerine göre iletkenlik ölçülerek hesaplamalar sonucu grafikler çizilmiştir. Sıcaklık ekseninde soldan sağa doğru gidildikçe sıcaklık azalmakta, iletkenlik ekseninde ise yukarıdan aşağı doğru inildikçe elektrik iletkenliği azalmaktadır.

Numunelerin elektriksel iletkenlikleri oda sıcaklığından başlanarak yaklaşık 300 °C'ye kadar alınan analizleri neticesinde sıcaklık-iletkenlik grafikleri aşağıda oluşturulmuştur.

a)

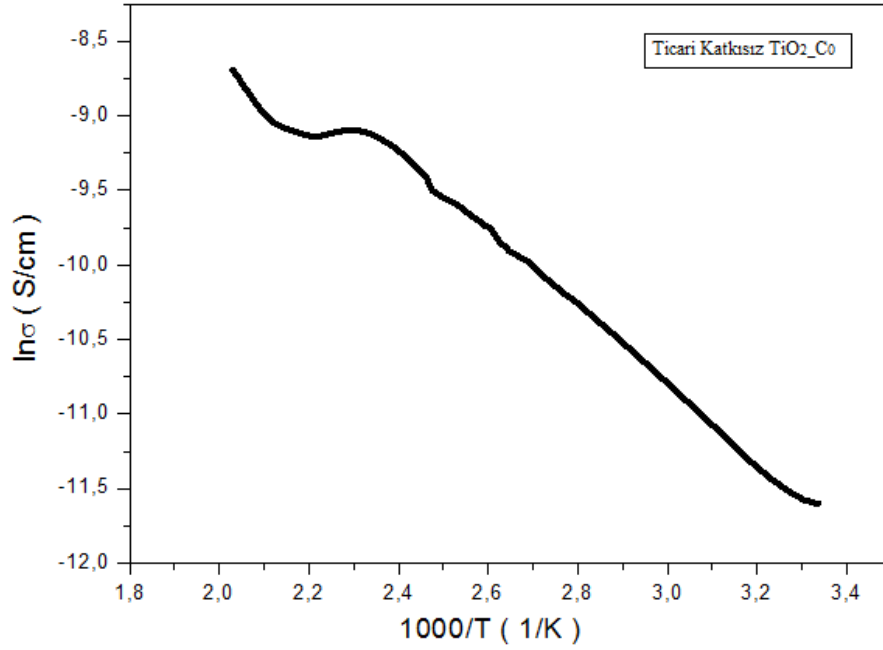


b)



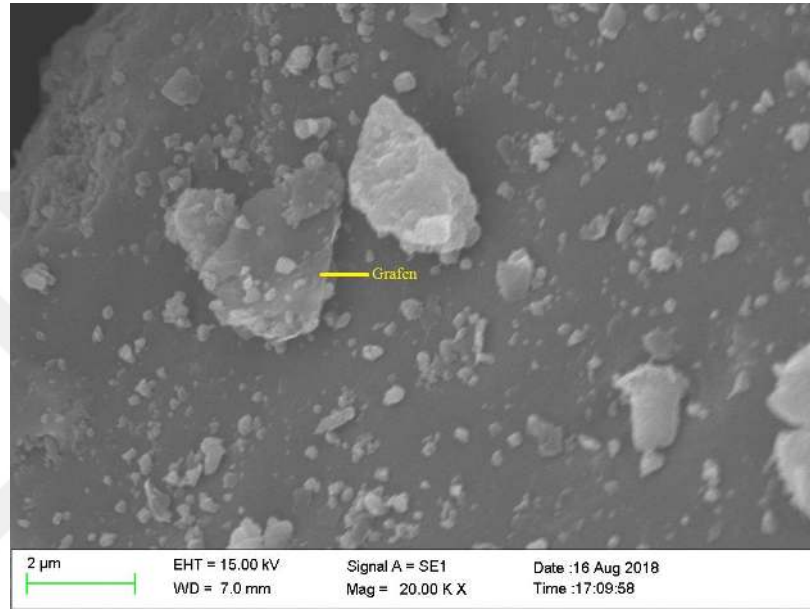
Şekil 8.2. a) C_0 numunesine ait taramalı elektron mikroskobu görüntüsü, **b)** C_0 numunesine ait XRD analizi

Şekil 8.2.'de C_0 numunesine ait SEM görüntüsü ve XRD analizi verilmiştir. Şekilden de görüldüğü gibi homojen ve birbirine yakın boyutta pek çok partikülden oluşan bir yapıda TiO_2 partikülleri mevcuttur ve XRD paterni de kübik kafes yapısına sahip olduğunu göstermektedir.



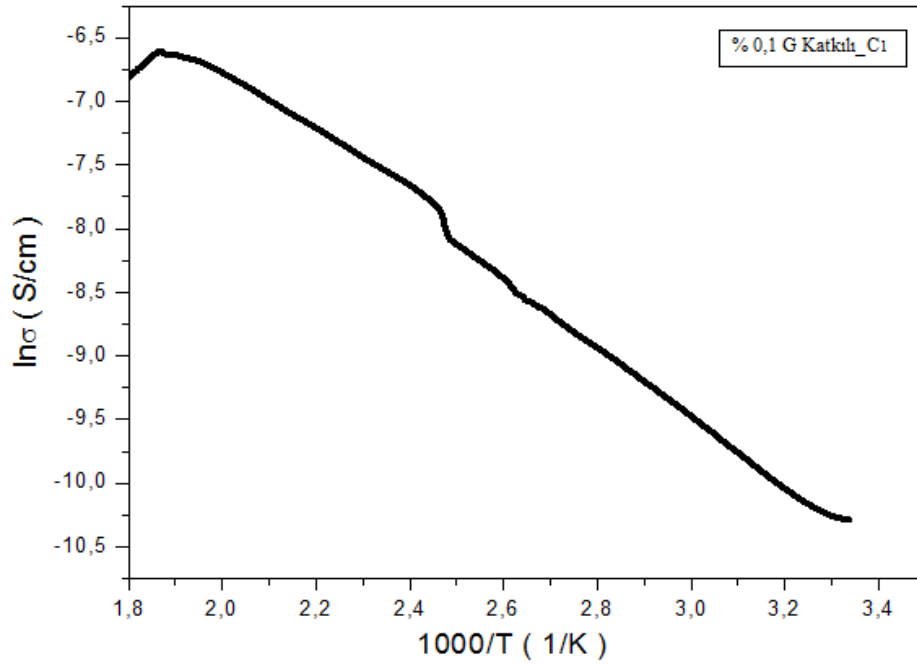
Şekil 8.3. C_0 numunesine ait elektriksel iletkenlik-sıcaklık grafiği

Şekil 8.3.'de C_0 numunesinin $\ln\sigma-1000/T$ grafiği verilmiştir. Numunede tek bir iletkenlik mekanizması hakim olup bu mekanizma taşıyıcı yüklerin termal olarak uyarılması ile ortaya çıkmıştır. C_0 numunesi oda sıcaklığından başlanıp 300 °C sıcaklığa kadar ısıtılmış olup, sıcaklık yükseldikçe malzemenin iletkenliğinde artış olduğu gözlenmiştir.



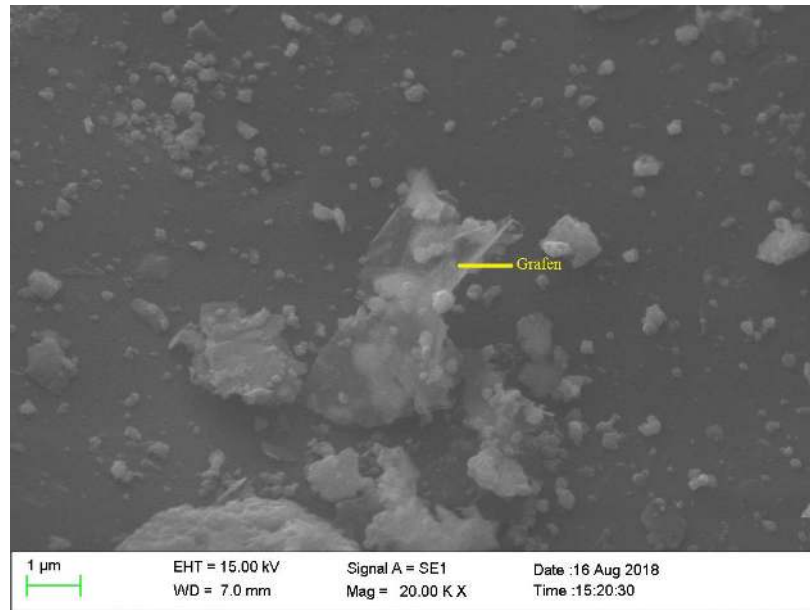
Şekil 8.4. C_1 numunesine ait taramalı elektron mikroskobu görüntüsü

Şekil 8.4.'te C_1 numunesinin SEM görüntüsü verilmiştir. C_1 numunesinin SEM görüntüsünde takviye miktarı olarak G oranı az olduğundan dolayı (% 0,1) yapı içerisinde de seyrek bir şekilde bulunmaktadır.



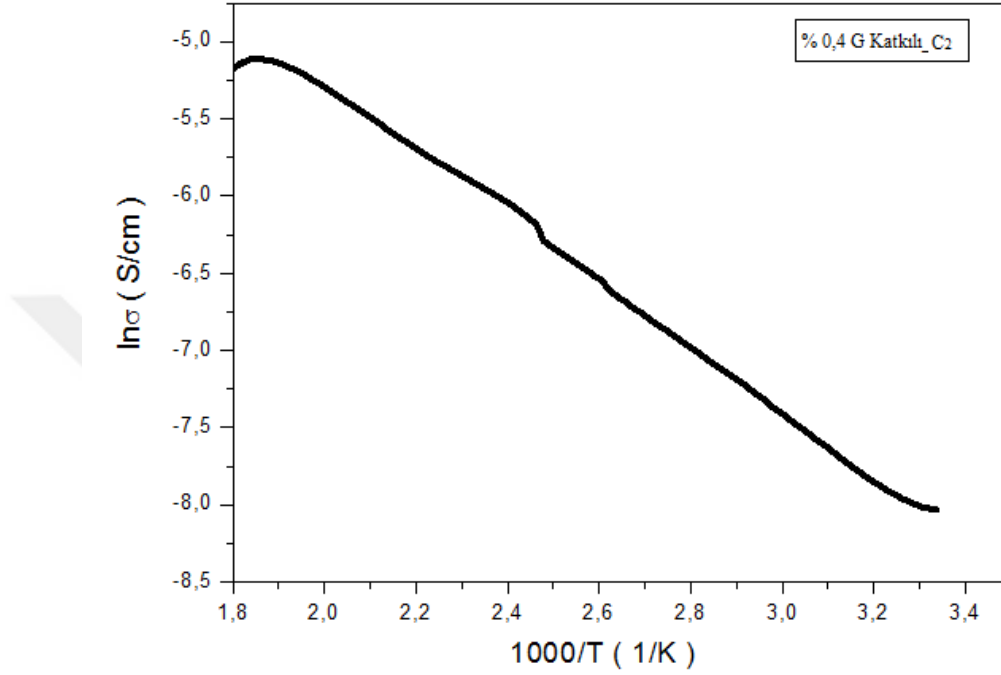
Şekil 8.5. C₁ numunesine ait elektriksel iletkenlik-sıcaklık grafiği

C₁ numunesinin elektriksel iletkenliği oda sıcaklığından itibaren sıcaklık arttıkça yaklaşık doğrusal olarak bir artış göstermiştir. C₁ numunesi % 0,1 takviye malzemesi içermesine rağmen katkısız TiO₂ numunesine (C₀) oranla elektriksel iletkenliği bir miktar yükselmiştir.



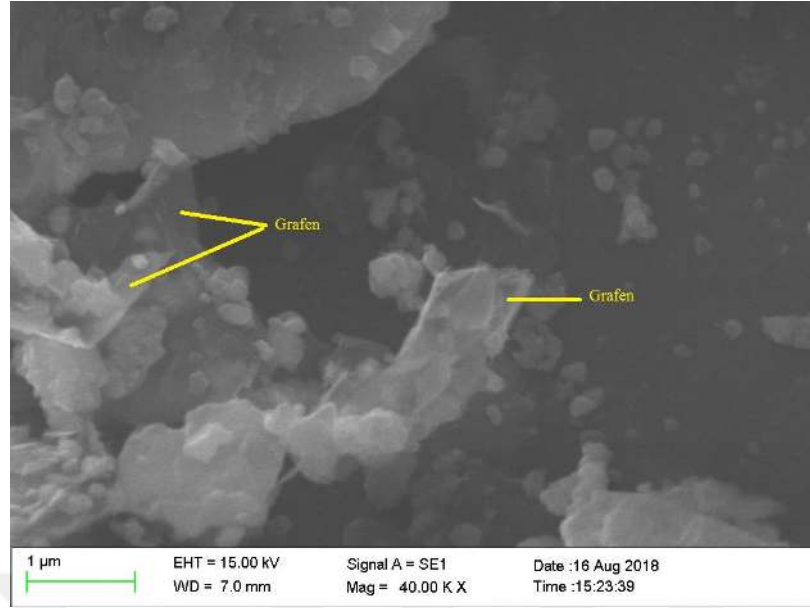
Şekil 8.6. C₂ numunesine ait taramalı elektron mikroskobu görüntüsü

Şekil 8.6.'da C_2 numunesinin SEM görüntüsü verilmiştir. C_2 numunesinin SEM görüntüsünde takviye miktarı olarak G oranı % 0,4 oranındadır bu yüzden yapı içerisinde daha fazla miktarda ve daha belirgindir.



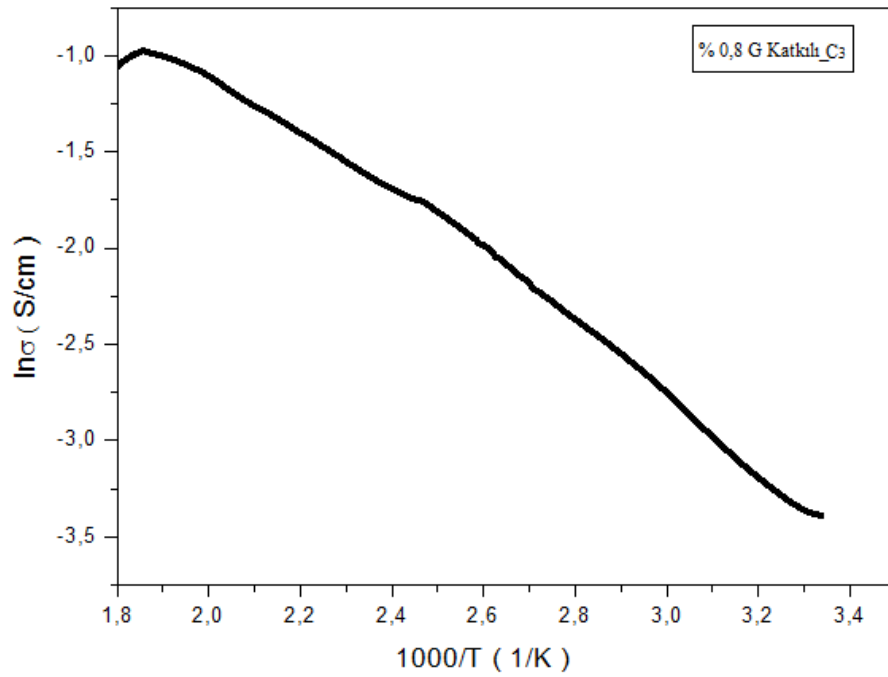
Şekil 8.7. C_2 numunesine ait elektriksel iletkenlik-sıcaklık grafiği

Şekil 8.7'de C_2 numunesinin elektriksel iletkenlik değeri sıcaklık artışıyla orantılı olarak yükselmiştir. Numune yapısındaki takviye G oranı % 0,4 elektriksel iletkenlik değeri C_0 ve C_1 numunesine göre daha yüksektir.



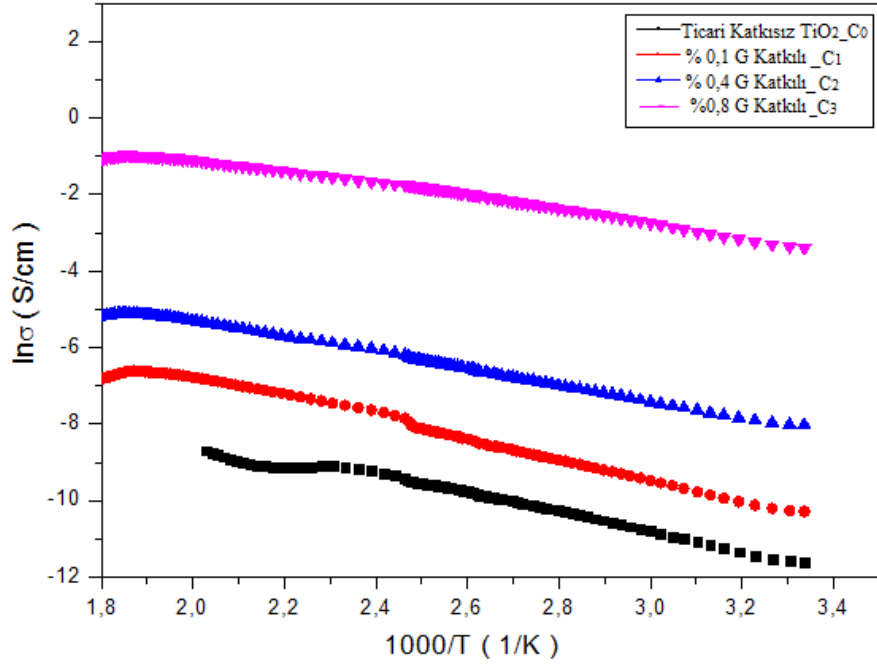
Şekil 8.8. C₃ numunesine ait taramalı elektron mikroskobu görüntüsü

Şekil 8.8.' de , C₃ numunesinin SEM görüntüsünde, kompozit numunesinin takviye oranı G % 0,8 'dir. Yapı içerisinde G'ler tam olarak görüntülenmiştir.. Takviye oranının artması ile G 'ler yapı içersine homojen bir şekilde dağılmışlardır.



Şekil 8.9. C₃ numunesine ait elektriksel iletkenlik-sıcaklık grafiği

Şekil 8.9.'da görülen C₃ numunesi içerisinde % 0,8 oranında G takviye malzemeleri barındırmaktadır. Bu numunenin elektriksel iletkenlik değerleri gerek düşük sıcaklıklarda gerekse yüksek sıcaklıklarda C₀, C₁ ve C₂ numunelerine oranla daha yüksektir. % 0,8 oranındaki takviye malzemesi numunenin iletkenlik kabiliyetini arttırdığı gözlenmiştir.



Şekil 8.10. C grubu numunelerinin karşılaştırmalı elektriksel iletkenlik- sıcaklık grafiği

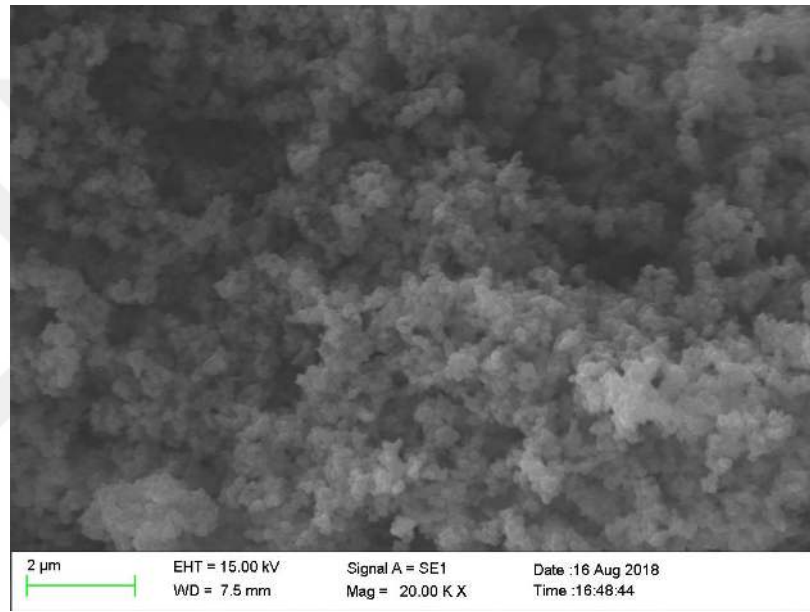
Şekil 8.10.'da C grubu numunelere ait elektriksel iletkenlik karşılaştırmalı olarak aynı grafikte verilmiştir. Şekilde görüldüğü gibi G takviyesi ile beraber iletkenlikte katkısız ticari TiO₂'ye oranla artma meydana gelmiştir. Daha önce yapılan çalışmalarda da G artışı ile TiO₂'nin elektriksel iletkenliğinde katkısız ticari TiO₂'ye nazaran artış meydana geldiği rapor edilmiştir [53-54-55]. Bu çalışmada G takviye oranları arttıkça, (% 0.1, % 0.4 ve % 0,8 G) takviyeli numunelerin iletkenliğinin TiO₂'den daha yüksek çıkmasının sebebi yapı içerisinde bulunan G'ye bağlanmaktadır. Üretilen G'ler bir kaç tabaka boyutadırlar. Kompozitin elektriksel iletkenliğinin grafen artışıyla orantılı olarak daha yüksek çıkması beklenirken artış tahmin edilenden daha azdır. Bu durumun grafenin üretim yönteminden kaynaklandığı düşünülmektedir. Üretim sırasında sonikasyon grafen tabakasının kenarlarındaki kusur miktarını arttırarak iletkenliğin azalmasına neden olmuştur. Ama yine de grafen ilavesi ve artışı ile kompozitin elektrik iletkenliğinde olumlu bir etkiye meydana gelmiştir. Bunun dışında, G'nin TiO₂ matrisine homojen bir şekilde dağıtılmasından

kaynaklandığı da düşünülmektedir. Takviye elemanlarına yüzey modifikasyonu yapılmış olsaydı üretim sırasında az da olsa meydana gelen topaklanmayı daha çok azaltacağından dolayı iletkenlik değerlerinden daha iyi sonuçlar elde edilebileceği düşünülmektedir.

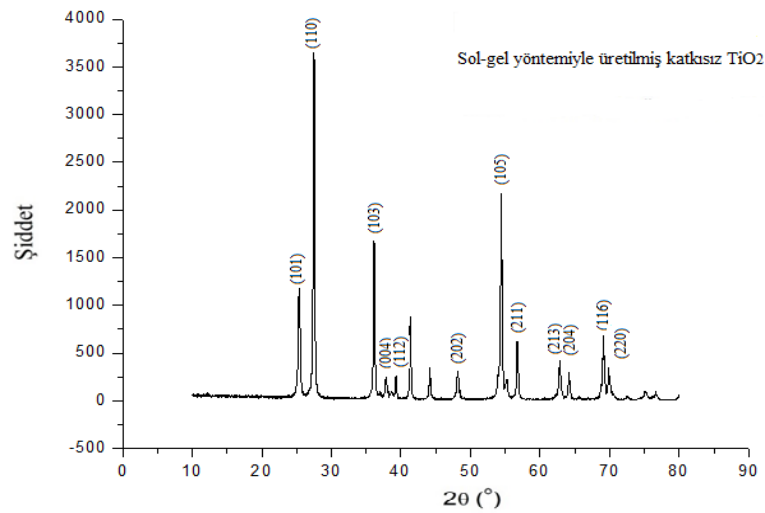
8.2.2. S Grubu Numunelerin Elektriksel İletkenlik ve Mikroyapı Sonuçları

Şekil 8.11 'de sol-gel yöntemiyle sentezlenmiş olan grafen katkısız TiO_2 'nin yani S_0 Numunesinin SEM ve XRD analizlerinden elde edilen sonuçlar verilmiştir.

a)

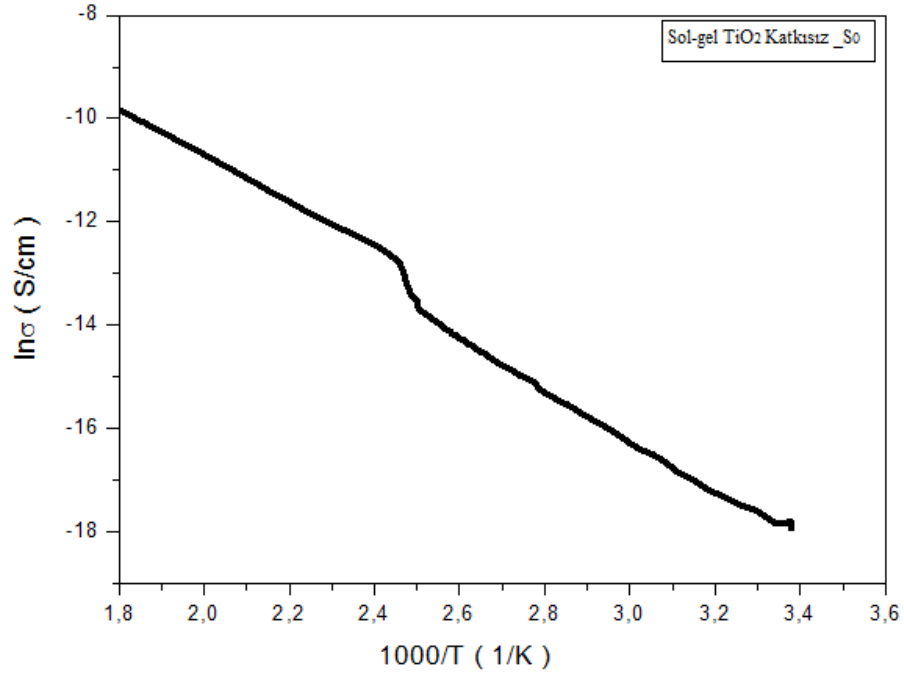


b)



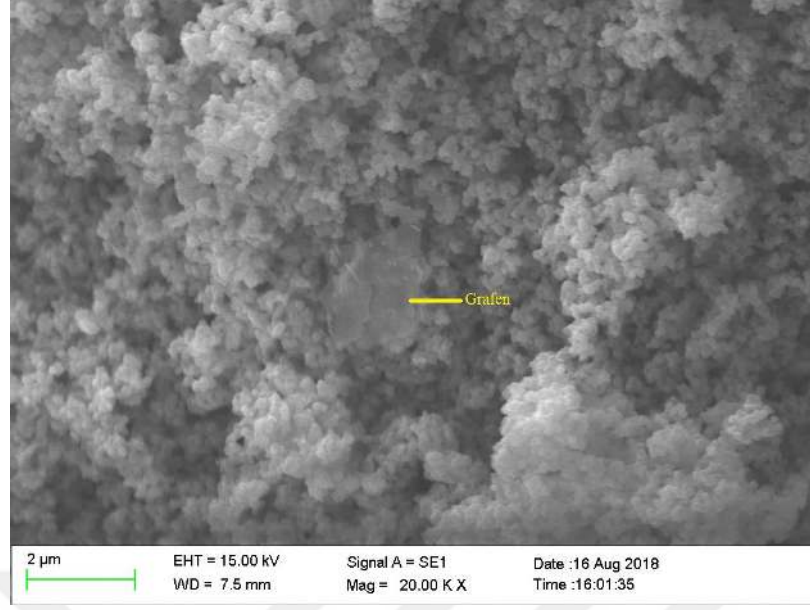
Şekil 8.11. a) S_0 numunesine ait taramalı elektron mikroskobu görüntüsü, **b)** S_0 numunesine ait XRD analizi

Şekil 8.11. 'da gösterilen SEM görüntüsü Sol-gel yöntemiyle üretilmiş TiO_2 malzemesine ait olup yapı içerisine takviye elemanı ilave edilmemiştir. Partiküller 100 nm civarındadır. XRD analizi de TiO_2 'nin karakteristik pikleriyle eşleşmektedir. Piklerin nispeten geniş olması da yapının nano boyutlu olduğunun göstergesidir.



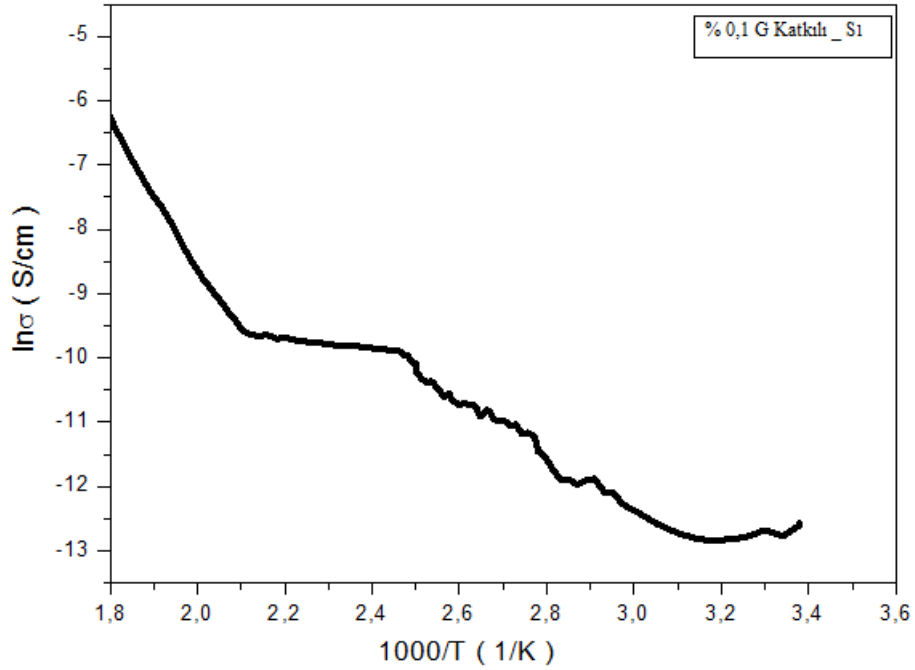
Şekil 8.12. S_0 numunesine ait elektriksel iletkenlik-sıcaklık grafiği

Şekil 8.12. 'de gösterilen iletkenlik - sıcaklık grafiği Sol-gel metoduyla üretilen katkısız TiO_2 numunesine aittir. Bu numunenin elektriksel iletkenliği oda sıcaklığından itibaren başlayıp 300 K'ya kadar yaklaşık olarak doğrusal bir artış göstermiş olup, iletkenlik değeri düşük sıcaklık seviyesinde ticari TiO_2 numunesine göre az bir miktar daha düşüktür.



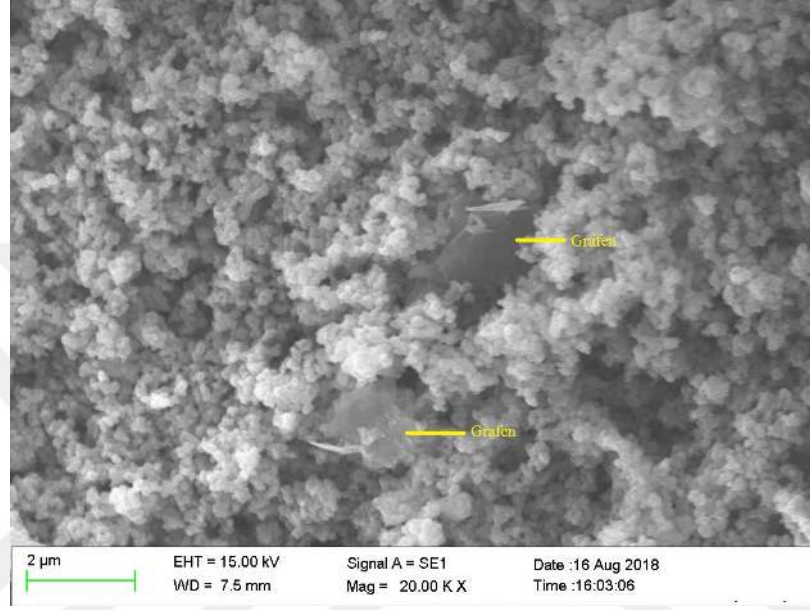
Şekil 8.13. S₁ numunesine ait taramalı elektron mikroskobu görüntüsü

Şekil 8.13. 'de gösterilen yapı Sol-gel ile üretilmiş TiO₂ matrisi içerisine % 0,1 oranında G ilave edilmiştir. Bu yapı içerisinde TiO₂ partikülleri arasında az miktarda G olmasına rağmen yeterli yakınlasmada netlik olmadığından dolayı daha fazla G'ler gözlenmemiştir.



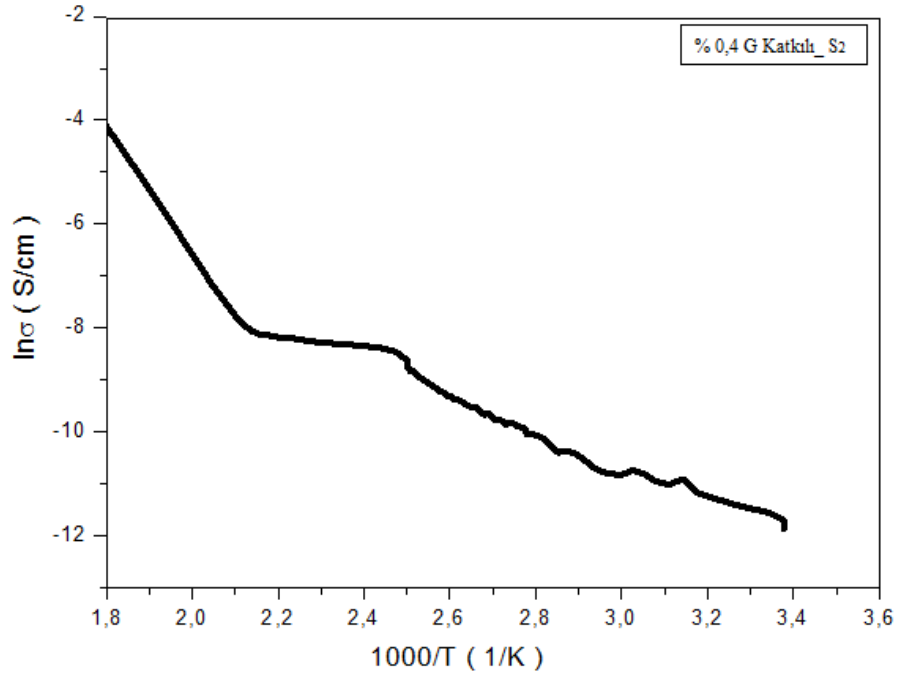
Şekil 8.14. S₁ numunesine ait elektriksel iletkenlik-sıcaklık grafiği

Şekil 8.14. 'te S_1 numunesi % 0,1 oranında takviye malzemesi içermektedir. Sıcaklık artışıyla beraber elektriksel iletkenliğinde bir miktar artış gözlenmektedir. S_1 numunesinin elektriksel iletkenliği S_0 numunesine göre azda olsa yüksek olup. C_1 numunesiyle kıyaslandığında yaklaşık benzer elektriksel iletkenliğe sahiptir.



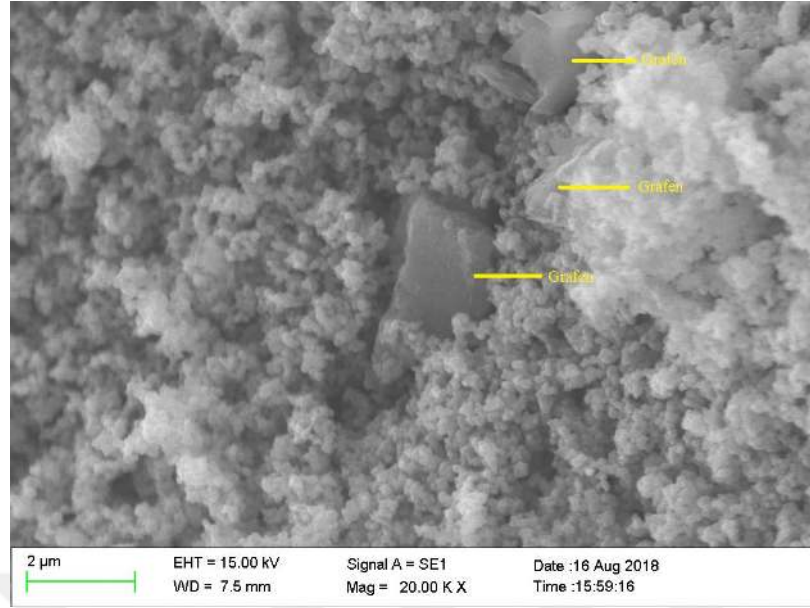
Şekil 8.15. S_2 numunesine ait taramalı elektron mikroskobu görüntüsü

Şekil 8.15. 'de gösterilen yapı Sol-gel ile üretilmiş TiO_2 matrisi içerisine % 0,4 oranında G ilave edilmiştir. Bu yapı içerisinde TiO_2 partikülleri arasında beklenen miktarda G takviye malzemesi gözlenmiştir.



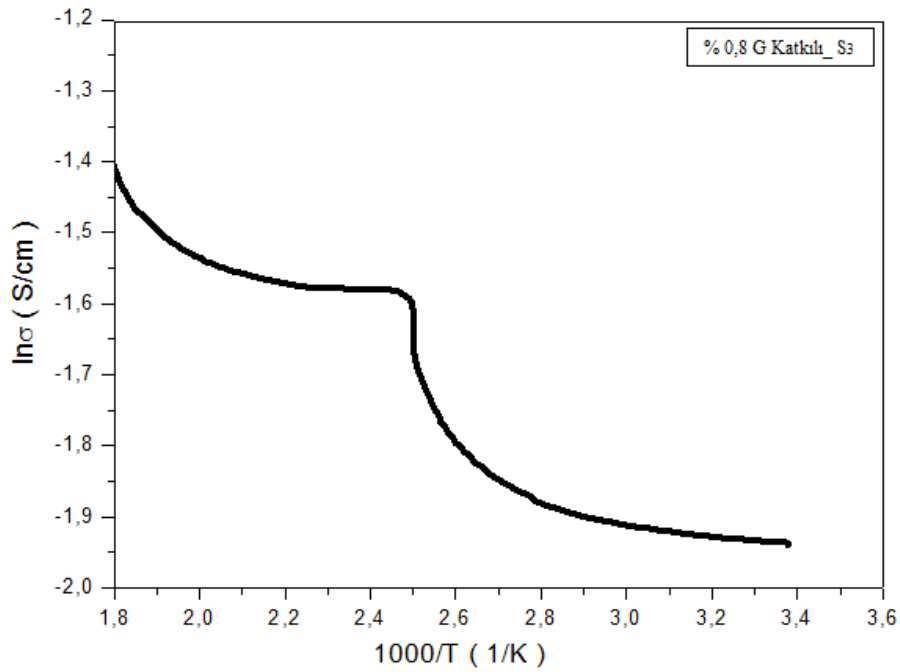
Şekil 8.16. S₂ numunesine ait elektriksel iletkenlik-sıcaklık grafiği

Şekil 8.16. 'da S₂ numunesi % 0,4 oranında G takviye oranı içermektedir. Numunenin iletkenliği sıcaklık artışıyla beraber artış göstermiştir. S₂ numunesinin diğer numunelerle olan iletkenlik kabiliyeti kıyaslanmasında, düşük ve yüksek sıcaklıklarda hem S₀ hem de S₁ numunesinden daha yüksek bir iletkenliğe sahip olduğu gözlemlenmiştir. Yine S₂ numunesi, C₂ numunesine oranla düşük sıcaklıklarda yüksek iletkenliğine sahipken yüksek sıcaklık seviyelerinde yaklaşık aynı iletkenlik kabiliyetine sahiptir.



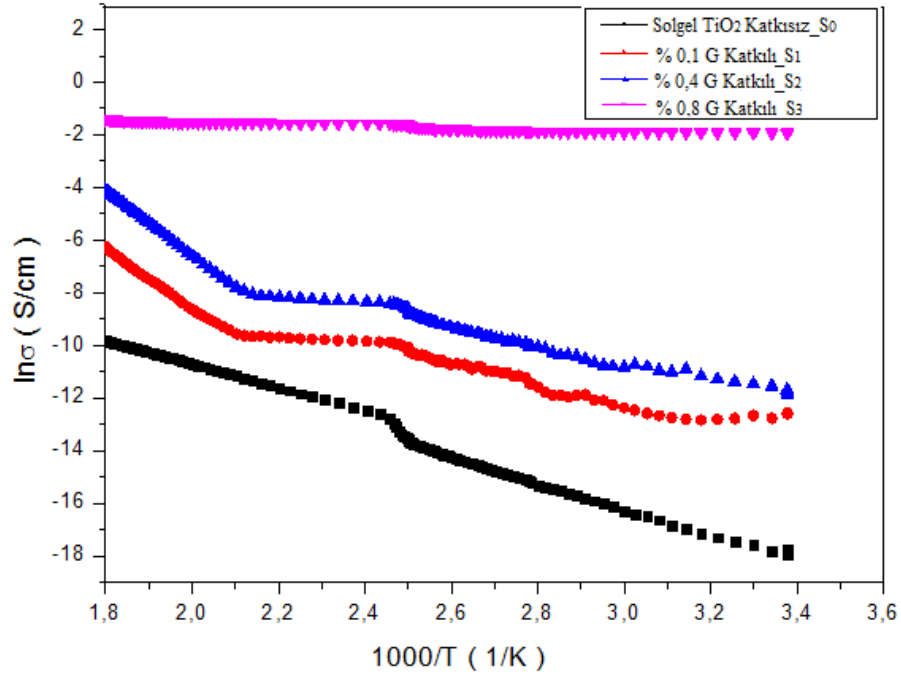
Şekil 8.17. S₃ numunesine ait taramalı elektron mikroskobu görüntüsü

Şekil 8.17. 'de görülen S₃ numunesinde, Sol-gel ile üretilmiş TiO₂ matrisi içerisinde % 0,8 oranında G takviyesi mevcuttur. Takviye oranı arttıkça yapı içerisindeki G matrisi içerisine daha fazla dağıldığı dolayısıyla SEM görüntüsünde G'ler net bir şekilde görülmüştür.



Şekil 8.18. S₃ numunesine ait elektriksel iletkenlik-sıcaklık grafiği

Şekil 8.18. 'de S₃ numunesi bünyesinde ağırlıkça % 0,8 G takviye malzemesi bulunmaktadır. Artan grafen miktarından dolayı bu numune yarıiletken özelliği göstermemeye başlamıştır. Hem oda sıcaklığında hem de artan sıcaklıklarda kompozitin iletkenliği sabit kalmıştır. Bu durumun; yapı içerisinde bulunan grafen miktarının fazla olması ve dolayısıyla TiO₂ partiküllerinin etrafını sararak bu partiküllerin metalik bir davranış göstermesinden kaynaklandığı düşünülmektedir.



Şekil 8.19. S grubu numunelerinin karşılaştırmalı elektriksel iletkenlik-sıcaklık grafiği

Şekil 8.19.'de S grubu numunelerin iletkenlik sonuçları aynı grafikte verilmiştir. C grubu numunelerde karşılaşılan sonuçlara benzer bir durum burada da görülmektedir. TiO₂'nin iletkenliği G'lerin oranı arttıkça elektrik iletkenlik kabiliyeti artmıştır. Bu durum yine G miktarı arttıkça iletkenlik miktarının arttığını göstermiştir.

8.3. Aktivasyon Enerjisi Hesaplanması

Analizler sonucunda elde edilen grafiklerden yola çıkarak eğrilerin eğimleri tespit edilmiştir. Bu eğimler sayesinde aktivasyon enerjileri hesaplanmıştır.(Tablo 8.1 ve Tablo 8.2)

$$\sigma = \sigma_0 \cdot e^{-Ea/kT} \quad 8.1.$$

(8.1.) denkleminin $\ln$ değeri alınır;

$$\ln \sigma = - \frac{Ea}{kT} \quad 8.2.$$

$$Ea = -\tan \alpha \cdot k \cdot 1000 \text{ ifadesi elde edilir.} \quad 8.3.$$

k; Boltzman sabiti, $\tan \alpha$ ise $\ln \sigma - 1000/T$ grafiğinin eğimidir.

Tablo 8.1. C grubu numunelerin Aktivasyon Enerjisi tablosu

Numune	İçerik	Ea_1	Ea_2
C ₀	Ticari TiO ₂ Katkısız	0,22	0,12
C ₁	% (0,1) G Katkılı	0,19	0,14
C ₂	% (0,4) G Katkılı	0,18	0,13
C ₃	% (0,8) G Katkılı	0,17	0,12

Tablo 8.2. S grubu numunelerin Aktivasyon Enerjisi tablosu

Numune	İçerik	Ea_1	Ea_2
S ₀	Sol-gel TiO ₂ Katkısız	0,43	0,38
S ₁	% (0,1) G + Katkılı	0,30	0,99
S ₂	% (0,4) G Katkılı	0,29	1,03
S ₃	% (0,8) G Katkılı	0,030	0,017

Aktivasyon Enerjisi I seviyesi sıg donör seviyesine tekabül etmekteyken, Aktivasyon Enerjisi II seviyesi ise derin donör seviyesine karşılık gelir.

8.4. Kompozit Numunelerin Optik Analiz Sonuçları

Yarı iletken bir malzeme yüzeyine gönderilen foton enerjisi; yarı iletkenin yasak enerji aralığına (E_g) eşit veya bu değerden daha fazla ise, bunun sonucunda valans

bandındaki bir elektron uyarılarak iletim bandına geçer ve bu olay soğurma olarak adlandırılır[56].

Lineer soğurma katsayısı α ;

$$\alpha = A/d \quad 8.4.$$

ifadesi kullanılarak hesaplanır. Denklemden A absorpsiyon değerini ve d ise malzemenin kalınlığını belirtmektedir. α malzemenin yoğunluğuna, gelen ışığın dalga boyuna ve malzemenin yasak enerji aralığına bağlı olarak değişir. Yarı iletkenlerde dört çeşit soğurma olayı gözlemlenir. Bunlar; temel soğurma olayı, ışığın eksitonlar tarafından soğurulması, ışığın serbest yük taşıyıcıları tarafından soğurulması ve katkı atomları tarafından soğurulmasıdır [57].

Yarı iletken malzemelerin optik ölçüm değerlerinden yararlanılarak belirlenen diğer bir parametreyse yasak enerji aralığıdır. Yarı iletkenlerin yasak enerji aralığının belirlenmesinde kullanılan yöntemlerden biri de temel soğurma spektrumundan yararlanarak optik metodu kullanmaktır. Enerjisi bilinen bir foton tarafından valans bandından iletim bandına uyarılması olarak bilinen ve absorpsiyonun keskin bir artış gösterdiği bölge temel soğurma bölgesi olarak tanımlanır. Temel soğurma sınırında yarı iletkenlerde doğrudan band geçişi ve dolaylı band geçişi olmak üzere iki çeşit geçiş olayı ortaya çıkabilir[58].

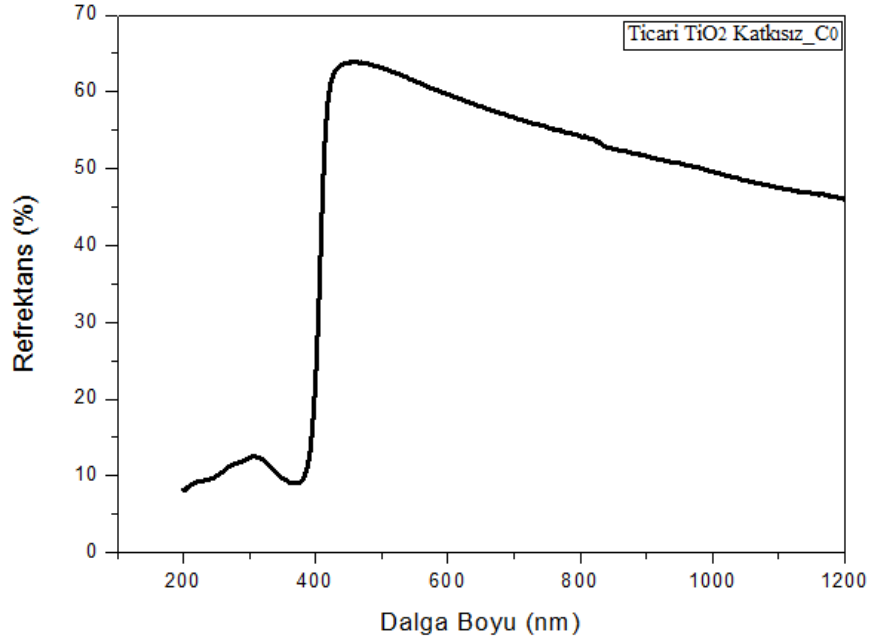
Yarı iletkenlerin yasak enerji aralıklarının belirlenmesinde kullanılan optik yöntem bunun yanında optik geçişlerle ilgili de bilgi vermektedir. Bu yöntemde yarı iletken malzemenin yasak enerji aralığı, temel soğurma spektrumu kullanılarak çizilen $(\alpha h\nu)^2 \sim h\nu$ değişim grafiğinden tespit edilir. Bu değişimde lineer kısmın doğrultusunun $h\nu$ eksenini $(\alpha h\nu)^2 = 0$ 'da kestiği noktanın enerji değeri, yarı iletkenin yasak enerji aralığını vermektedir.

Direkt band geçişte soğurma katsayısı (α) ile gelen fotonun enerjisi ($h\nu$) arasındaki bağıntı;

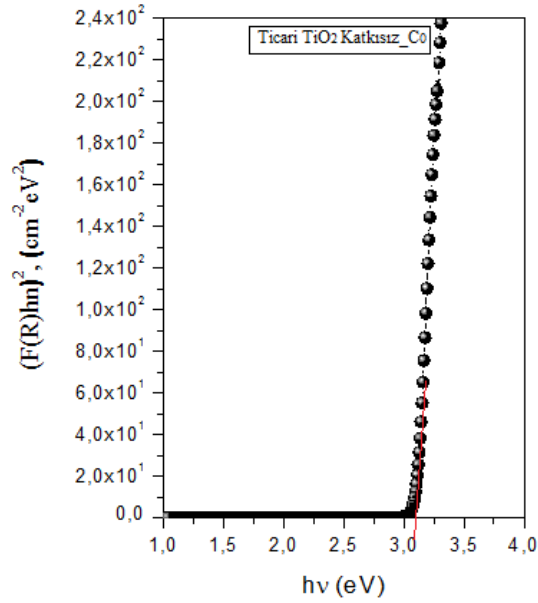
$$n_0 \alpha h\nu \sim (h\nu - E_g)^n \quad 8.5.$$

8.4.1. C grubu Numunelerinin Optiksel Grafikleri

Şekil 8.20' de C_0 numunesinin yansım – dalga boyu spektrum grafiği gösterilmiştir. Şekil 8.21' de ise $(\alpha h\nu)^2$ değerinin $h\nu$ (foton enerjisi) 'e göre değişim grafiği verilmiştir. Bu grafiğin linear kısmının $h\nu$ enerji eksenini kestiği noktadan yasak enerji aralığı hesaplanmıştır. C_0 numunesi için yasak enerji aralığı E_g 3,08 eV olarak bulunmuştur.

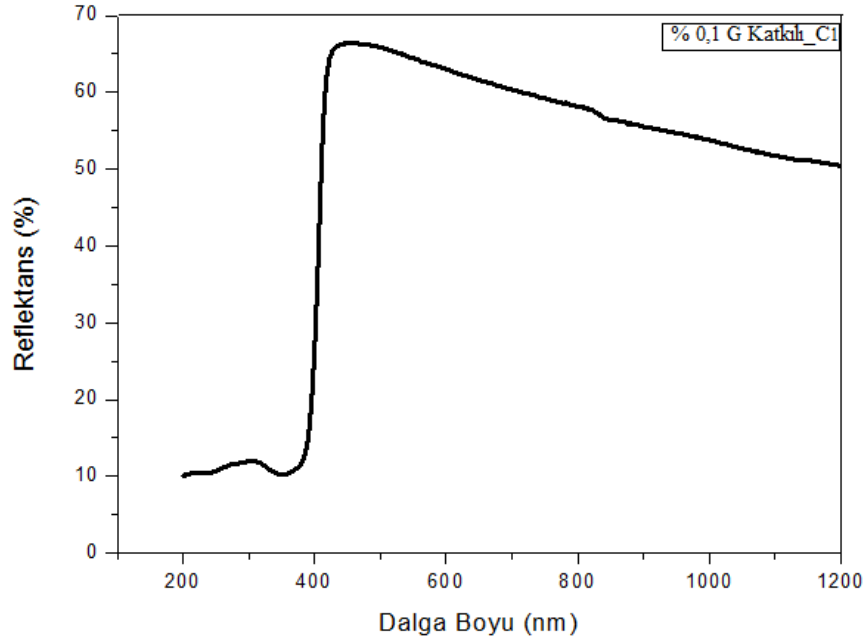


Şekil 8.20. C_0 numunesinin yansım – dalga boyu spektrum grafiği

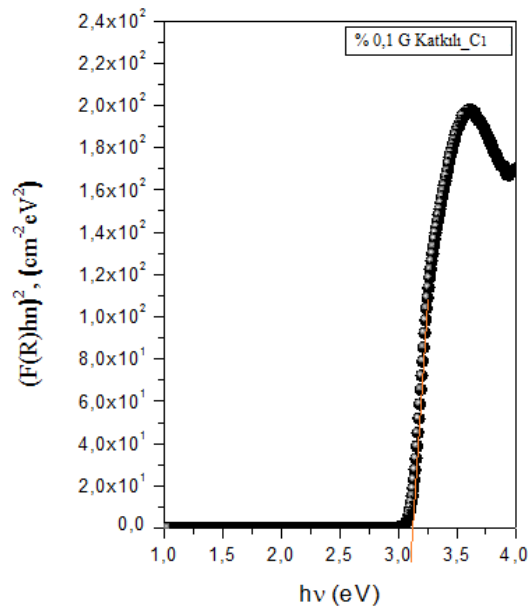


Şekil 8.21. C_0 numunesinin $(\alpha h\nu)^2 \sim h\nu$ (foton enerjisi) değişim grafiği

Şekil 8.22.'de C₁ numunesinin yansım – dalga boyu spektrum grafiği gösterilmiştir. Şekil 8.23.'de ise $(\alpha h\nu)^2$ değerinin $h\nu$ (foton enerjisi) 'e göre değişim grafiği verilmiştir. Bu grafiğin lineer kısmının $h\nu$ enerji eksenini kestiği noktadan yasak enerji aralığı hesaplanmıştır. C₁ numunesi için yasak enerji aralığı Eg 3,10 eV olarak bulunmuştur.

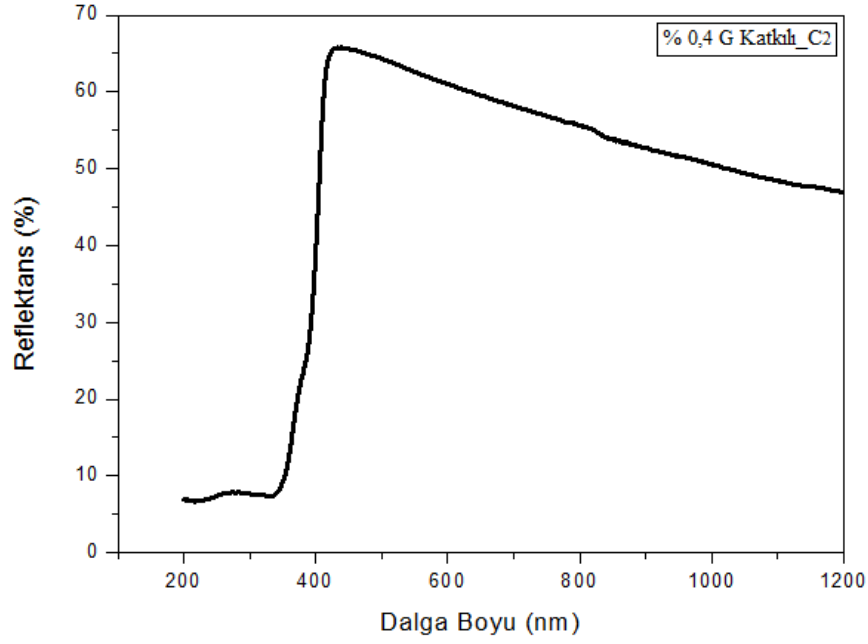


Şekil 8.22. C₁ numunesinin yansım – dalga boyu spektrum grafiği

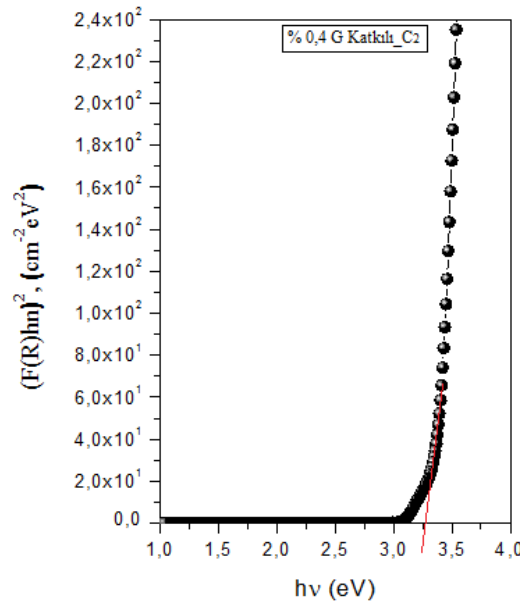


Şekil 8.23. C₁ numunesinin $(\alpha h\nu)^2 \sim h\nu$ (foton enerjisi) değişim grafiği

Şekil 8.24.'te C₂ numunesinin yansım – dalga boyu spektrum grafiği gösterilmiştir. Şekil 8.25.'de ise $(\alpha h\nu)^2$ değerinin $h\nu$ (foton enerjisi) 'e göre değişim grafiği verilmiştir. Bu grafiğin lineer kısmının $h\nu$ enerji eksenini kestiği noktadan yasak enerji aralığı hesaplanmıştır. C₂ numunesi için yasak enerji aralığı E_g 3,25 eV olarak bulunmuştur.

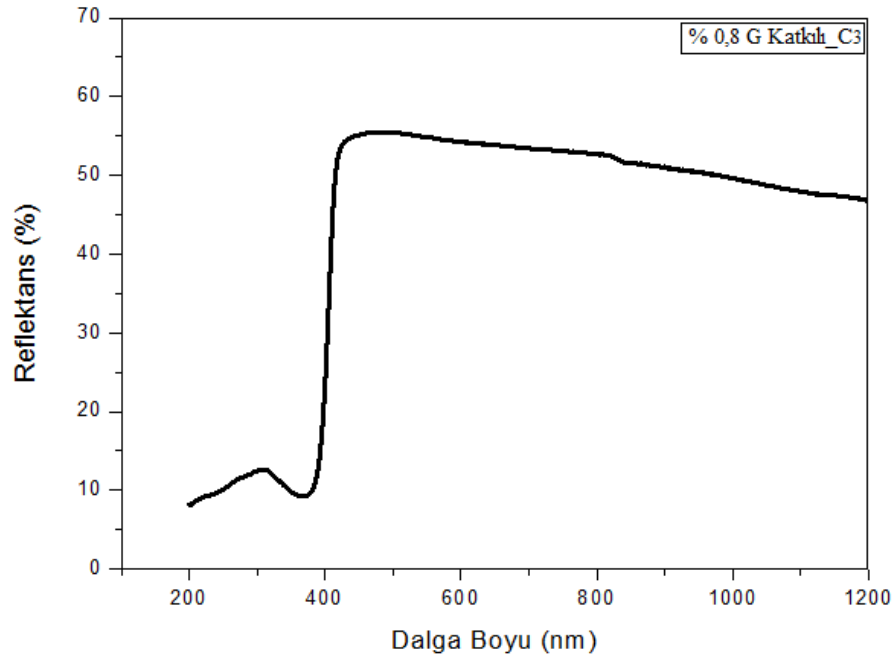


Şekil 8.24. C₂ numunesinin yansım – dalga boyu spektrum grafiği

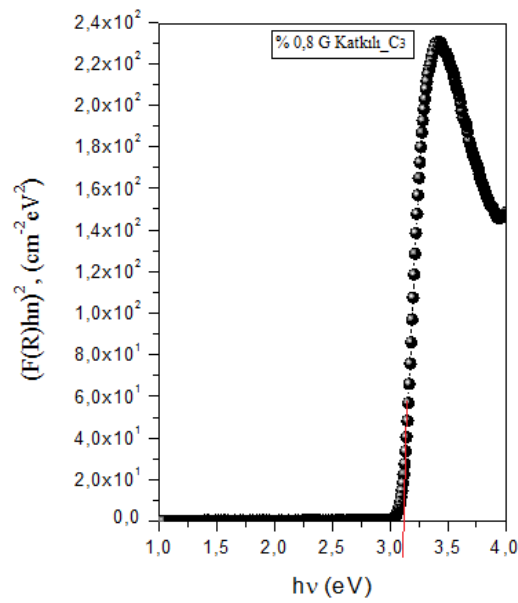


Şekil 8.25. C₂ numunesinin $(\alpha h\nu)^2 \sim h\nu$ (foton enerjisi) değişim grafiği

Şekil 8.26.'da C₃ numunesinin yansıma – dalga boyu spektrum grafiği gösterilmiştir. Şekil 8.27.'de ise $(\alpha h\nu)^2$ değerinin $h\nu$ (foton enerjisi) 'e göre değişim grafiği verilmiştir. Bu grafiğin lineer kısmının $h\nu$ enerji eksenini kestiği noktadan yasak enerji aralığı hesaplanmıştır. C₃ numunesi için yasak enerji aralığı E_g 3,13 eV olarak bulunmuştur.



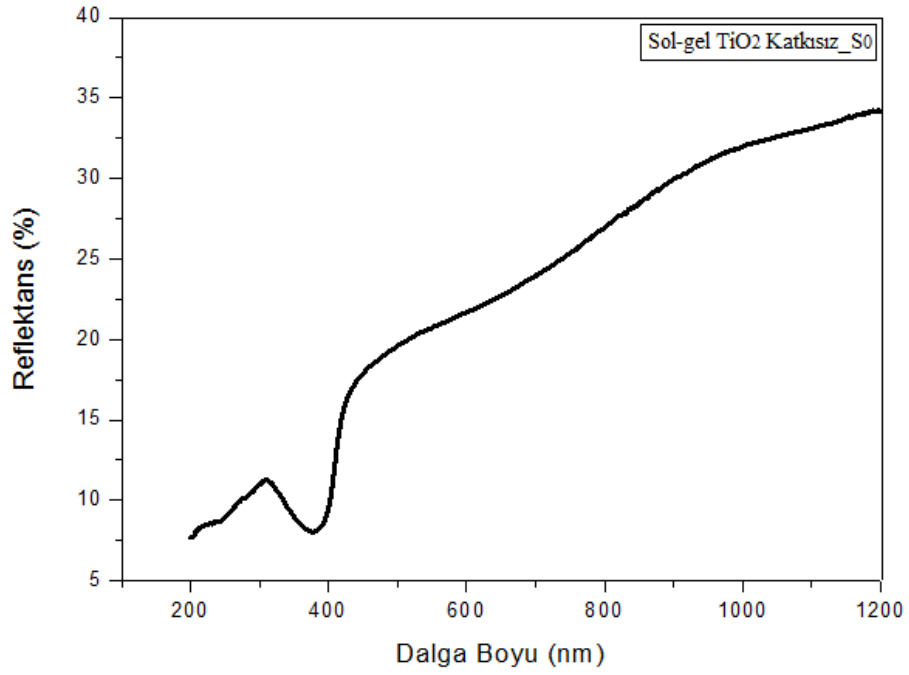
Şekil 8.26. C₃ numunesinin yansıma – dalga boyu spektrum grafiği



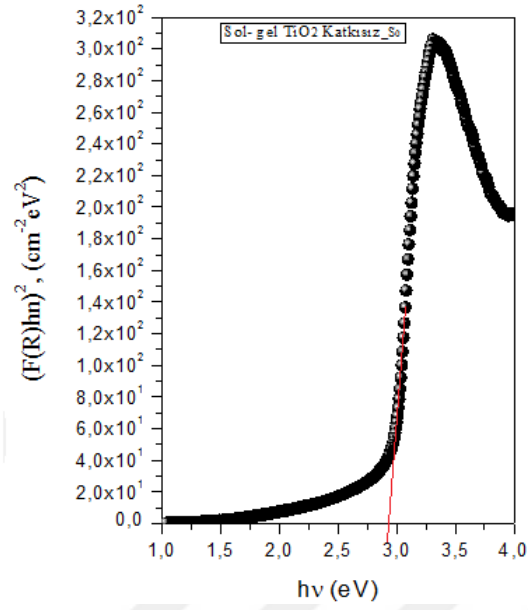
Şekil 8.27. C₃ numunesinin $(\alpha h\nu)^2 \sim h\nu$ (foton enerjisi) değişim grafiği

8.4.2. S grubu Numunelerinin Optiksel Grafikleri

Şekil 8.28.'de S_0 numunesinin yansım – dalga boyu spektrum grafiği gösterilmiştir. Şekil 8.29.'de ise $(\alpha h\nu)^2$ değerinin $h\nu$ (foton enerjisi) 'ye göre değişim grafiği verilmiştir. Bu grafiğin linear kısmının $h\nu$ enerji eksenini kestiği noktadan yasak enerji aralığı hesaplanmıştır. S_0 numunesi için yasak enerji aralığı E_g 2,95 eV olarak bulunmuştur.

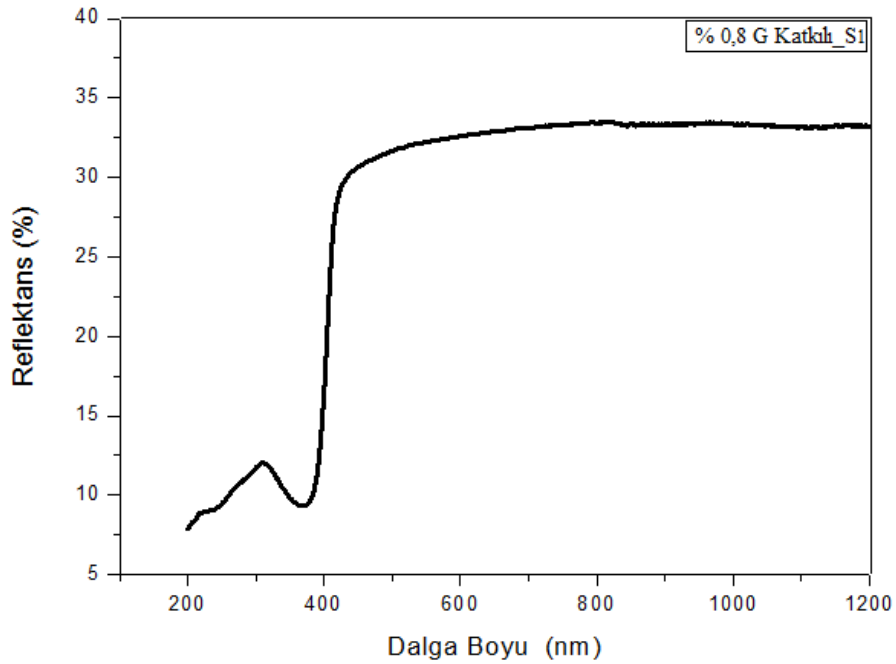


Şekil 8.28. S_0 numunesinin yansım – dalga boyu spektrum grafiği

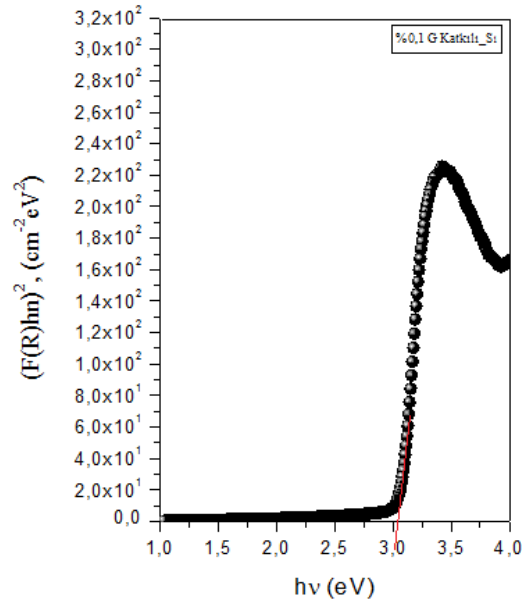


Şekil 8.29. S₀ numunesinin $(\alpha h\nu)^2 \sim h\nu$ (foton enerjisi) değişim grafiği

Şekil 8.30.'da S₁ numunesinin yansım – dalga boyu spektrum grafiği gösterilmiştir. Şekil 8.31.'de ise $(\alpha h\nu)^2$ değerinin $h\nu$ (foton enerjisi) 'e göre değişim grafiği verilmiştir. Bu grafiğin lineer kısmının $h\nu$ enerji eksenini kestiği noktadan yasak enerji aralığı hesaplanmıştır. S₁ numunesi için yasak enerji aralığı Eg 3,05 eV olarak bulunmuştur.

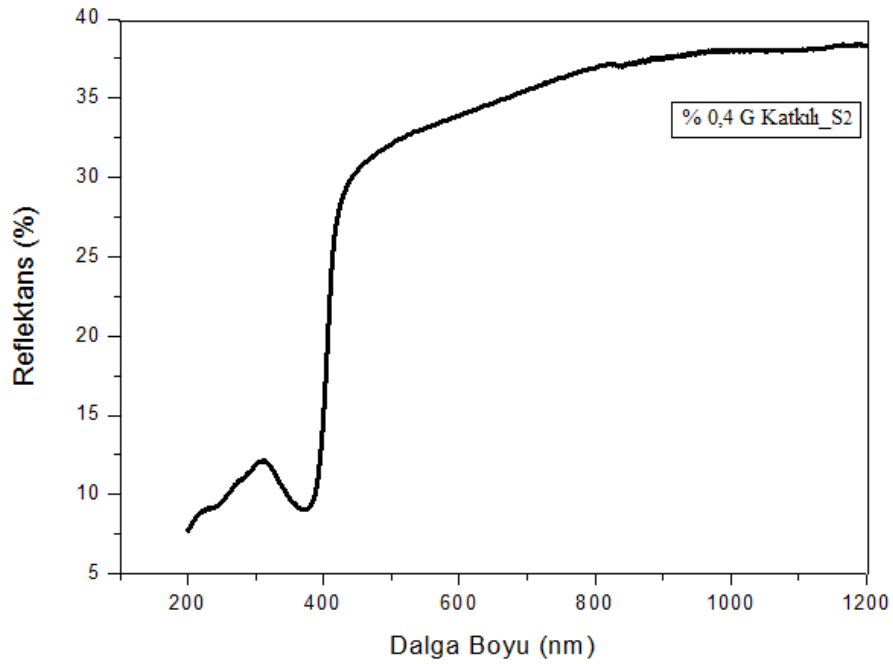


Şekil 8.30. S₁ numunesinin yansım – dalga boyu spektrum grafiği

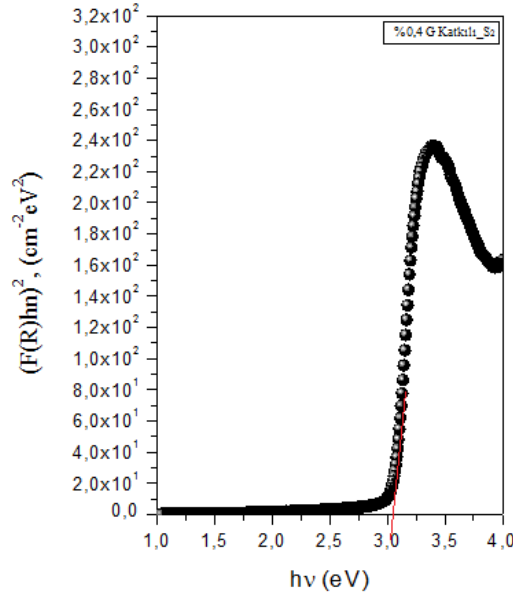


Şekil 8.31. S₁ numunesinin $(\alpha h\nu)^2 \sim h\nu$ (foton enerjisi) değişim grafiği

Şekil 8.32.'de S₂ numunesinin yansım – dalga boyu spektrum grafiği gösterilmiştir. Şekil 8.33.'de ise $(\alpha h\nu)^2$ değerinin $h\nu$ (foton enerjisi) 'e göre değişim grafiği verilmiştir. Bu grafiğin lineer kısmının $h\nu$ enerji eksenini kestiği noktadan yasak enerji aralığı hesaplanmıştır. S₂ numunesi için yasak enerji aralığı Eg 3,06 eV olarak bulunmuştur.

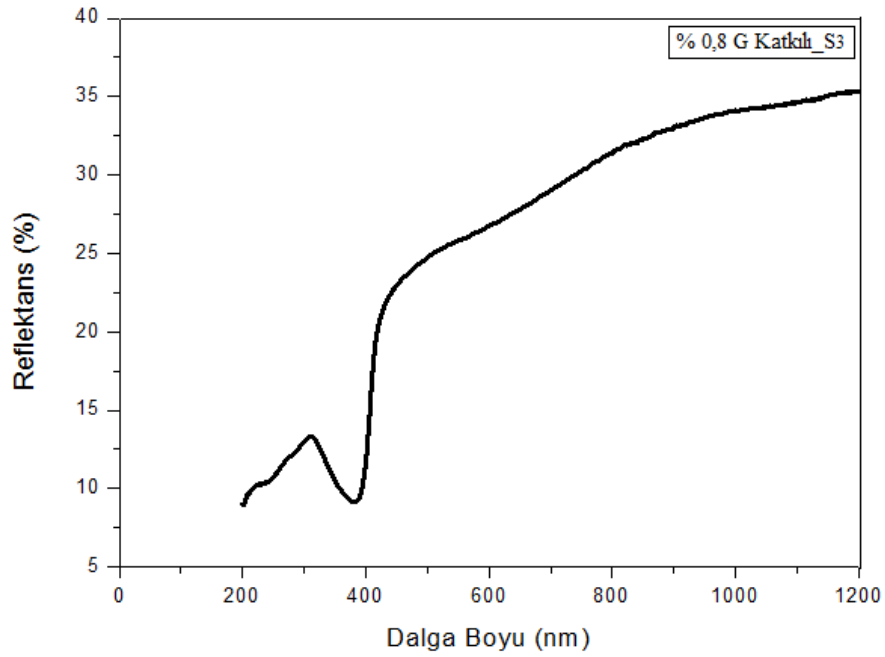


Şekil 8.32. S₂ numunesinin yansım – dalga boyu spektrum grafiği

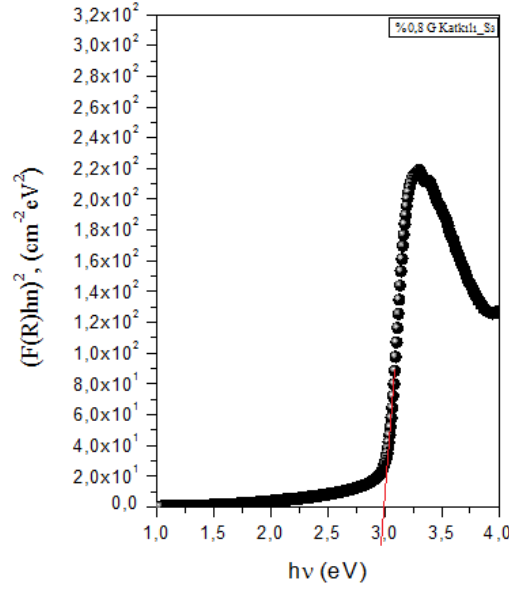


Şekil 8.33. S₂ numunesinin $(\alpha h\nu)^2 \sim h\nu$ (foton enerjisi) değişim grafiği

Şekil 8.34.'te S₃ numunesinin yansım – dalga boyu spektrum grafiği gösterilmiştir. Şekil 8.35.'te ise $(\alpha h\nu)^2$ değerinin $h\nu$ (foton enerjisi) 'e göre değişim grafiği verilmiştir. Bu grafiğin lineer kısmının $h\nu$ enerji eksenini kestiği noktadan yasak enerji aralığı hesaplanmıştır. S₃ numunesi için yasak enerji aralığı E_g 2,99 eV olarak bulunmuştur.

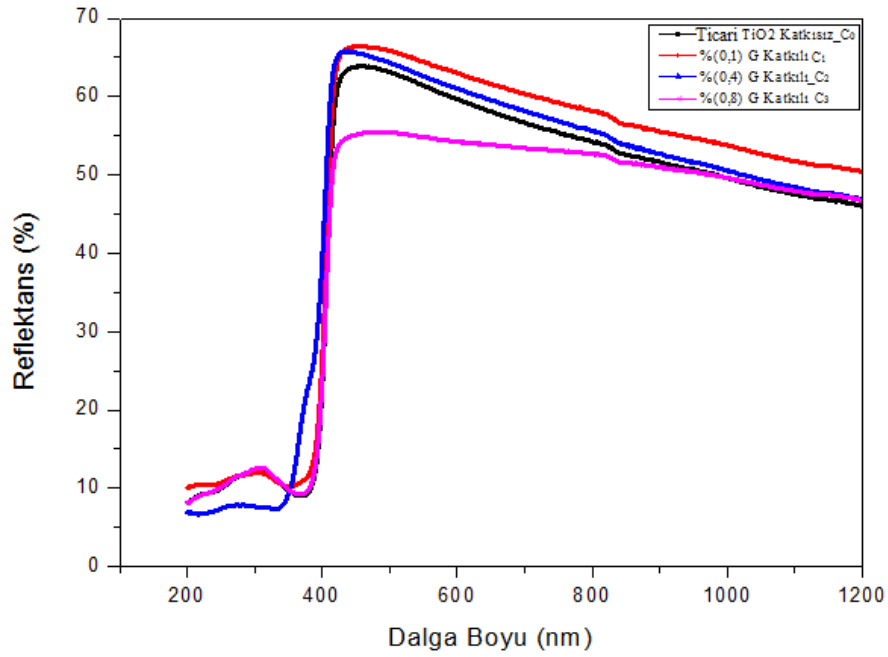


Şekil 8.34. S₃ numunesinin yansım – dalga boyu spektrum grafiği



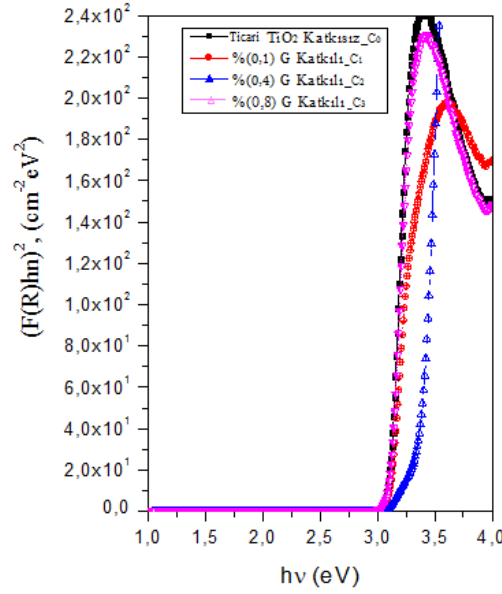
Şekil 8.35. S₃ numunesinin $(\alpha h\nu)^2 \sim h\nu$ (foton enerjisi) değişim grafiği

Şekil 8.36.'da gösterilen grafikte numunelere ilave edilen takviye oranının artmasıyla reflektans değerinde artış söz konusu olmuştur. Özellikle % 0,1 ve % 0,4 G karışımlarında ticari TiO₂ ye göre artış olmuştur fakat % 0,8 G karışımında az da olsa bir azalış gerçekleşmiştir.



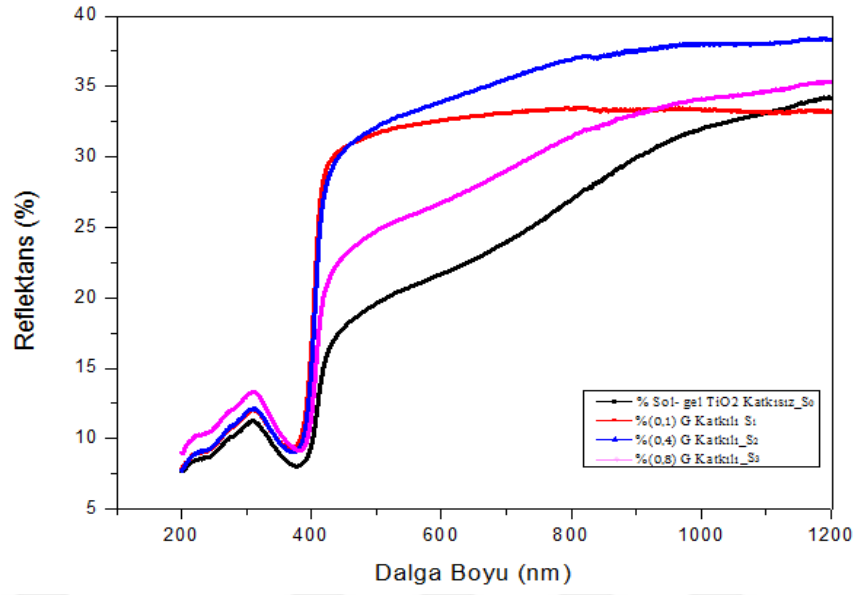
Şekil 8.36. C grubu numunelerinin yansım – dalga boyu spektrum grafiği

Şekil 8.37.'de C grubu numunelerinin karşılaştırmalı $(\alpha h\nu)^2$ 'in $h\nu$ (foton enerjisi)' e göre değişim grafiği verilmiştir, grafikteki değerlerden faydalanıp numunelerin e.V değerleri ölçülmüştür. Takviye oranının en yüksek olduğu (% 0,4 G) C₂ numunesinin yasak enerji aralığı değeri 3,25 e.V ölçülerek en yüksek değeri vermiştir.



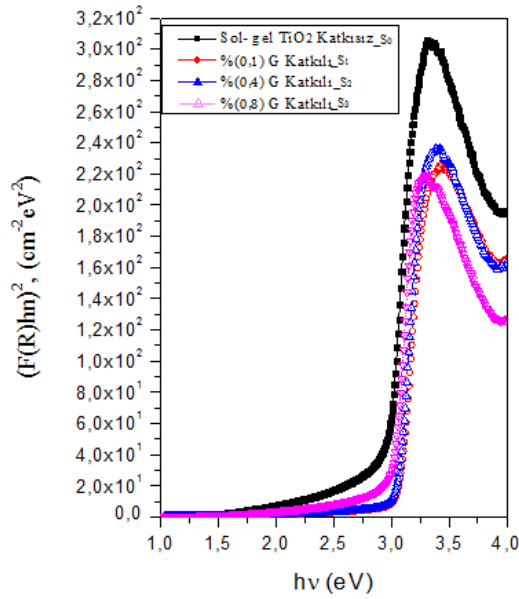
Şekil 8.37. C grubu numunelerinin $(\alpha h\nu)^2 \sim h\nu$ (foton enerjisi) değişim grafiği

Şekil 8.38.'de sol-gel metoduyla üretilen kompozit malzemelerine ilave edilen takviye oranı artışıyla, reflektans değerlerinde artma meydana gelmiştir. Benzeri durum hazır olarak temin edilen saf TiO₂ matrisli numunelerde de yaklaşık olarak aynı şekilde gözlemlenmiştir.



Şelil 8.38. S grubu numunelerinin yansıma – dalga boyu spektrum grafiği

Şekil 8.39.'da S grubu numunelerinin karşılaştırmalı $(\alpha h\nu)^2$ in $h\nu$ (foton enerjisi)' e göre değişim grafiği verilmiştir, grafikteki değerler kullanılarak numunelerin e.V değerleri ölçülmüştür. Takviye oranının % 0,4 G olduğu S₂ numunesinin yasak enerji aralığı değeri 3,06 e.V ölçülerek en yüksek değeri vermiştir.



Şekil 8.39. S grubu numunelerinin $(\alpha h\nu)^2 \sim h\nu$ (foton enerjisi) değişim grafiği

Tablo 8.3. C ve S grubu numune içerikleri ve Eg değerleri

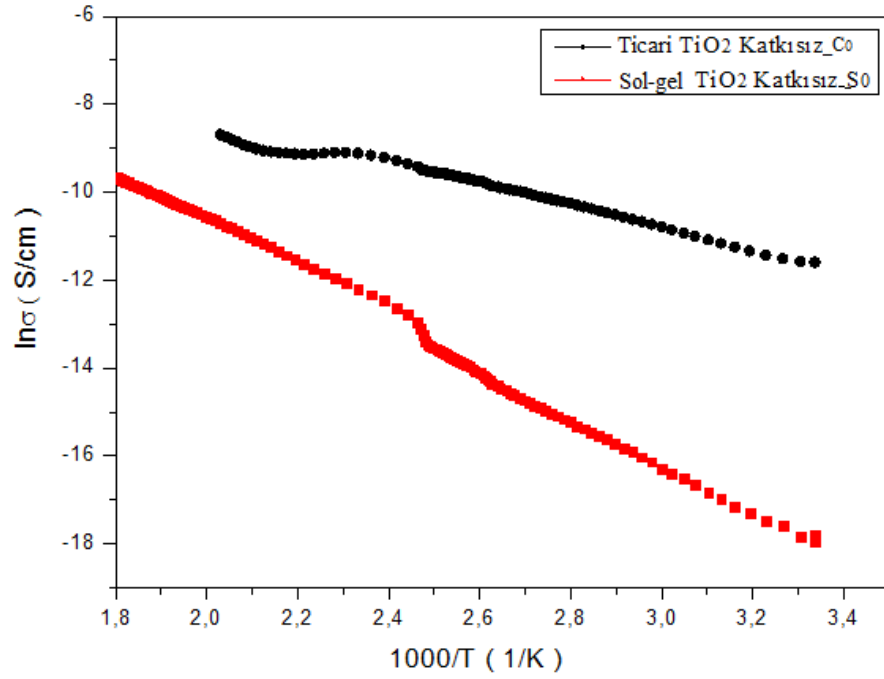
Numune	TiO ₂	G Miktarı (% ağı.)	Eg (eV)
C ₀	Saf TiO ₂	0	3,09
C ₁	G Katkılı	(0,1)	3,10
C ₂	G Katkılı	(0,4)	3,25
C ₃	G Katkılı	(0,8)	3,13
S ₀	Sol-gel TiO ₂	0	2,95
S ₁	G Katkılı	(0,1)	3,05
S ₂	G Katkılı	(0,4)	3,06
S ₃	G Katkılı	(0,8)	2,99

Tablo 8.3.'de C ve S grubu numune içerikleri ve Eg değerleri gösterilmiştir. Ticari olarak üretilmiş TiO₂ kullanılarak hazırlanan kompozit numunelerinin yasak enerji aralıklarında G takviyesi ile yükseliş gerçekleşirken takviye oranları arttıkça bu artış değişkenlik göstermiştir. En yüksek değer C grubunda C₂ numunesinde, S grubunda ise S₂ numunesinde hesaplanmıştır. Benzer durum sol-gel metodu uygulanarak üretilen TiO₂ matrisli numunelerde de söz konusu olmuştur. G ile takviye edilmiş numunelerin yasak enerji aralıkları, hem ticari TiO₂'ye hem de Sol-gel TiO₂' ye göre değişkenlik olduğu gözlemlenmiştir. Takviyeli malzemelerin Eg değerlerinde çok az miktarlarda düşüş ve artış belirlenmiş olup, en yüksek yasak enerji aralığı değerine C₂ numunesinde rastlanmıştır.

8.5. Eşit Takviye Oranlarına Göre C ve S grubu Numunelerinin Elektriksel ve Optik Özelliklerinin Karşılaştırmalı Grafikleri

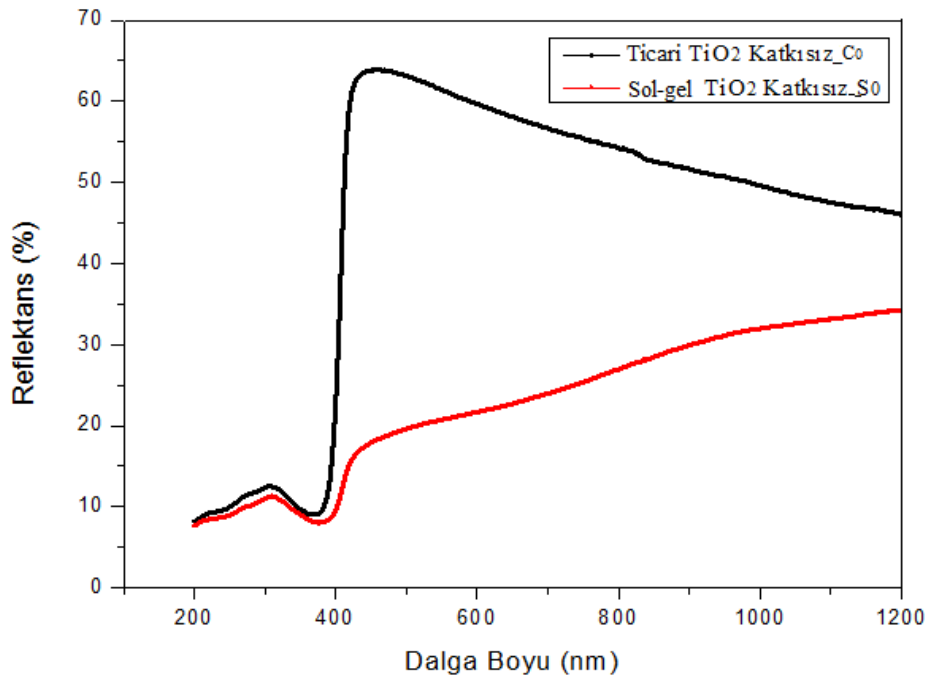
8.5.1. C₀ ve S₀ Numunelerinin Elektriksel ve Optik Grafikleri

Şekil 8.40. 'da verilen C₀ ve S₀ numunelerinin elektriksel iletkenlik - sıcaklık grafiğinde oda sıcaklığından itibaren sıcaklık arttıkça C₀ numunesinin iletkenliği S₀ numunesinin iletkenliğine göre daha yüksek olduğu gözlenmiştir.



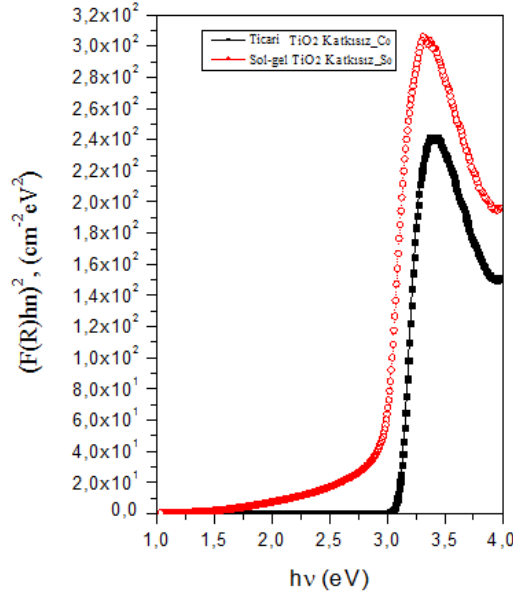
Şekil 8.40. C₀ ve S₀ numunelerinin elektriksel iletkenlik - sıcaklık grafiği

Şekil 8.41.'de gösterilen C₀ ve S₀ Numunelerinin yansıma – dalga boyu spektrum grafiğinde yaklaşık 380 nm dalga boyu değerine kadar reflektans değerleri hemen hemen eşitken, bu değerden sonraki dalga boylarında C₀ numunesinin reflektans değeri daha yüksektir.



Şekil 8.41. C₀ ve S₀ numunelerinin yansıma – dalga boyu spektrum grafiği

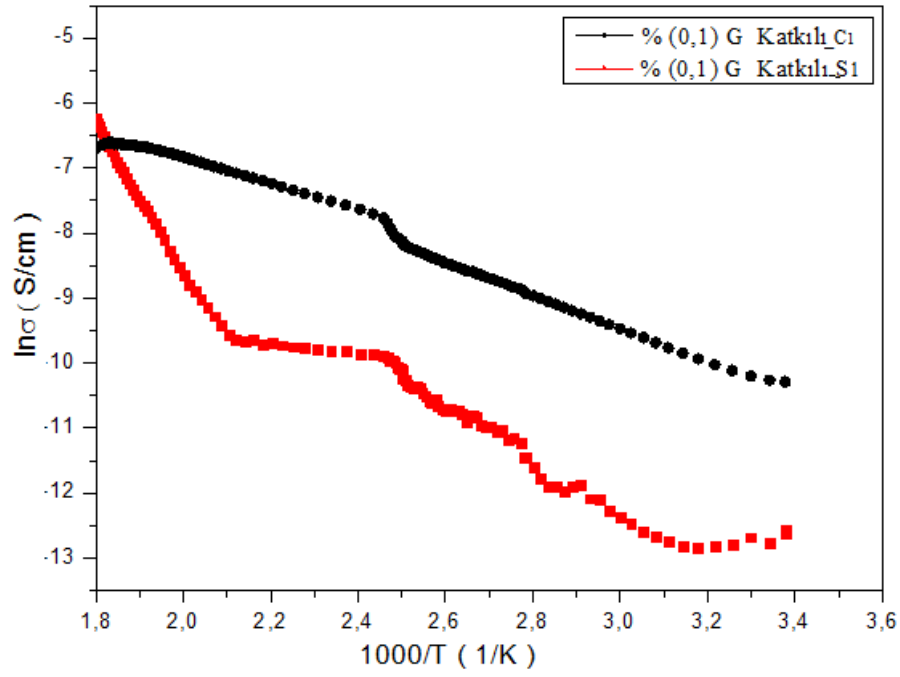
Şekil 8.42.'de gösterilen C₀ ve S₀ Numunelerinin foton enerjisi değişim grafiğinden faydalanılarak, C₀ numunesinin yasak enerji aralığı değeri 3,09 e.V, S₀ numunesinin yasak enerji aralığı değeri ise 2,95 e.V olarak hesaplanmıştır.



Şekil 8.42. C₀ ve S₀ numunelerinin $(\alpha h\nu)^2 \sim h\nu$ (foton enerjisi) değişim grafiği

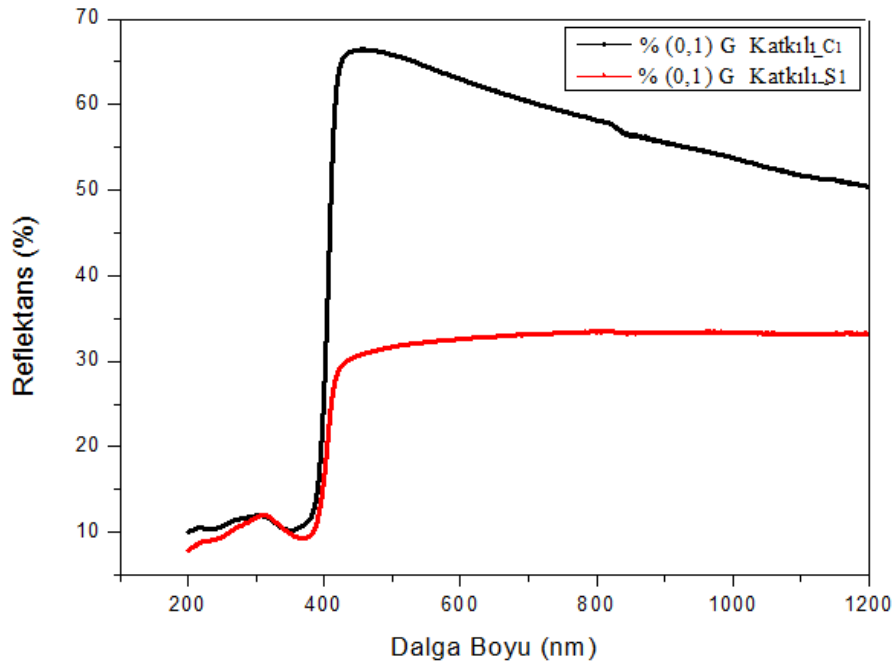
8.5.2. C₁ ve S₁ Numunelerinin Elektriksel ve Optiksel Grafikleri

Şekil 8.43.'de gösterilen elektriksel iletkenlik - sıcaklık grafiğinde, oda sıcaklığından itibaren ticari olarak temin edilen TiO₂ matrisli ve % 0,1 G takviyeli C₁ numunesinin iletkenlik özelliği sol-gel yöntemiyle elde edilen TiO₂ ve % 0,1 G takviyeli S₁ numunesine göre daha yüksek olup, sıcaklık değeri arttıkça yaklaşık olarak aynı iletkenlik kabiliyetine sahip durum ortaya çıkmıştır.



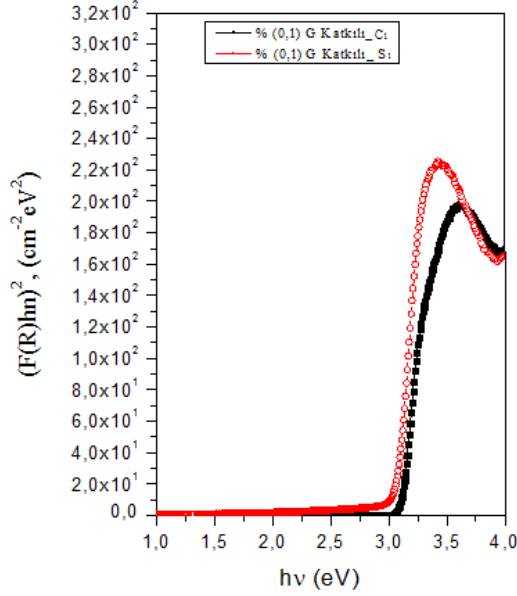
Şekil 8.43. C₁ ve S₁ numunelerinin elektriksel iletkenlik - sıcaklık grafiği

Şekil 8.44.'de grafikte görüldüğü gibi yaklaşık 350 nm dalga boyu değerinden sonra C₁ numunesinin yansıtma yüzdesi değeri S₁ numunesine göre daha yüksektir.



Şekil 8.44. C₁ ve S₁ numunelerinin yansıtma – dalga boyu spektrum grafiği

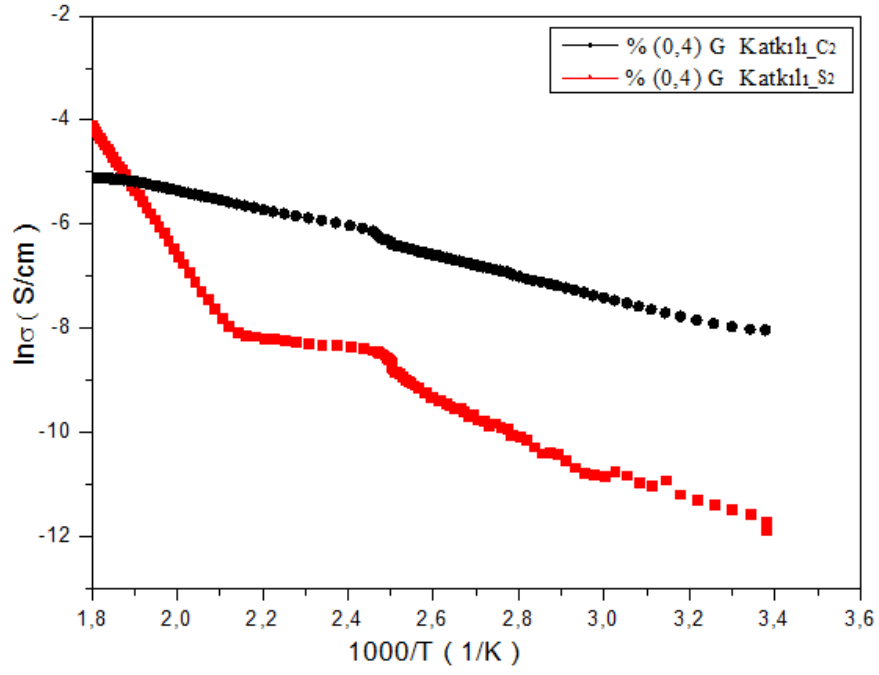
Şekil 8.45.'de gösterilen grafikten elde edilen yasak enerji değerlerine göre, C₁ numunesinin e.V değeri 3,10 olup, S₁ numunesinin ise 3,05 e.V 'dir.



Şekil 8.45. C₁ ve S₁ numunelerinin $(\alpha h\nu)^2 \sim h\nu$ (foton enerjisi) değişim grafiği

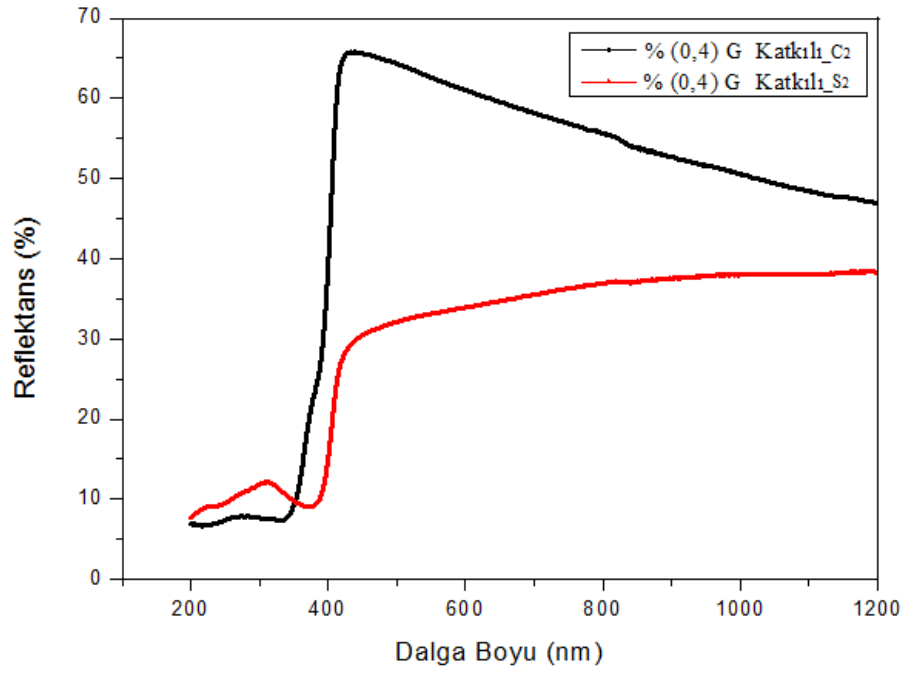
8.5.3. C₂ ve S₂ Numunelerinin Elektriksel ve Optiksel Grafikleri

Şekil 8.46'da gösterilen grafikte, gerek düşük sıcaklık gerekse yüksek sıcaklık değerlerinde sol-gel matrisli, % 0,4 G takviyeli S₂ malzemesinin elektriksel iletkenlik kabiliyeti daha yüksektir.



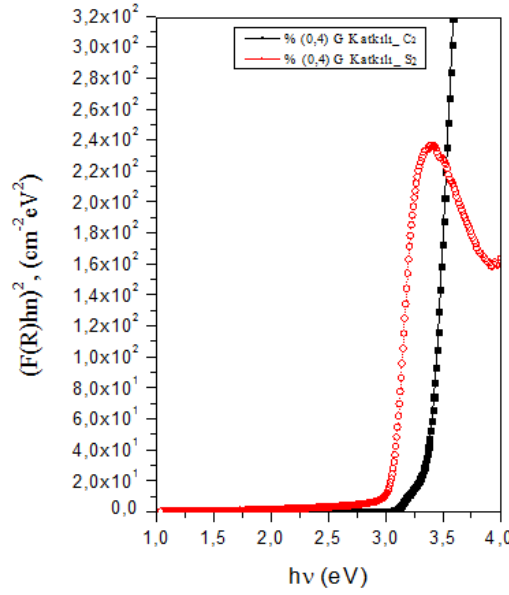
Şekil 8.46. C₂ ve S₂ numunelerinin elektriksel iletkenlik - sıcaklık grafiği

Şekil 8.47.'de yansıma – dalga boyu spektrum grafiğinden de anlaşılacağı üzere, C₂ numunesinin yüzde reflektans değeri S₂ numunesine göre daha yüksektir.



Şekil 8.47. C₂ ve S₂ numunelerinin yansıma – dalga boyu spektrum grafiği

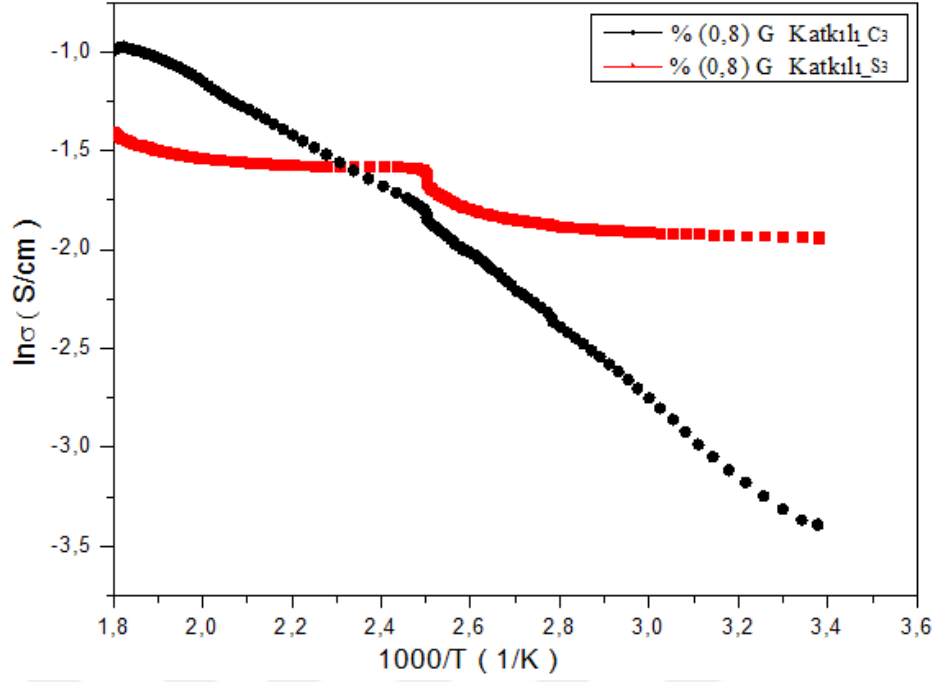
Şekil 8.48.'de grafikten, C₂ numunesinin yasak enerji aralığı değeri 3,25 e.V olup bu değer C grubu numuneleri içerisindeki en yüksek değere sahiptir. S₂ numunesinin yasak enerji aralığı değeri ise 3,06 e.V olup bu değer ise S numuneleri içerisindeki en yüksek değer olarak hesaplanmıştır.



Şekil 8.48. C₂ ve S₂ numunelerinin $(\alpha h\nu)^2 \sim h\nu$ (foton enerjisi) değişim grafiği

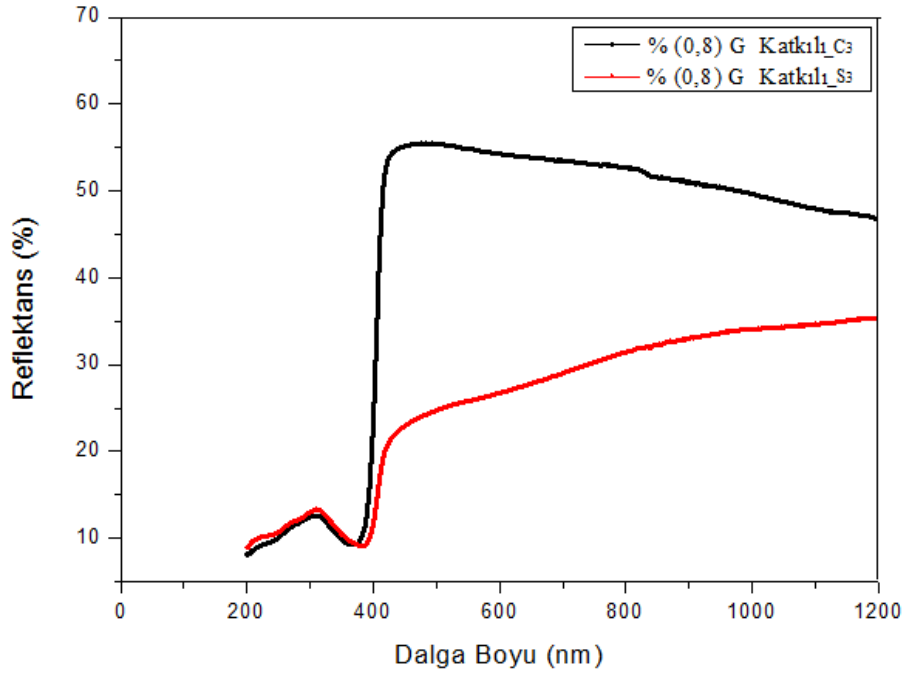
8.5.4. C₃ ve S₃ Numunelerinin Elektriksel ve Optiksel Grafikleri

Şekil 8.49.'da gösterilen elektriksel iletkenlik - sıcaklık grafiğinde, oda sıcaklığından itibaren sıcaklık arttıkça C₃ numunesinin elektriksel iletkenliği S₃ numunesinden daha yüksek olduğu gözlemlenmiştir.



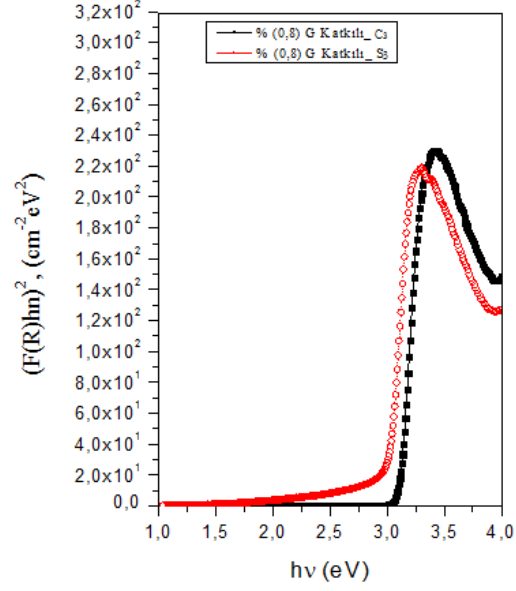
Şekil 8.49. C₃ ve S₃ numunelerinin elektriksel iletkenlik - sıcaklık grafiği

Şekil 8.50.'deki grafikte gösterildiği üzere diğer grup numunelerinin yüzde reflektans değerlerinde olduğu gibi C grubundaki numunenin yansıma değeri S grubundaki numuneye göre daha yüksek bir değere sahip olduğu gözlenmiştir.



Şekil 8.50. C₃ ve S₃ numunelerinin yansıma – dalga boyu spektrum grafiği

Şekil 8.51.'de foton enerjisi değişim grafiğinden hesaplandığı üzere, C₃ numunesinin yasak enerji aralığı değeri 3,13 e.V , S₃ numunesinin yasak enerji aralığı değeri 2,99 e.V. olarak hesaplanmıştır.



Şekil 8.51. C₃ ve S₃ numunelerinin $(\alpha h\nu)^2 \sim h\nu$ (foton enerjisi) değişim grafiği

9. GENEL SONUÇLAR

Bu çalışmada, laboratuvar şartlarında sentezlenen grafenlerin ticari TiO_2 'in ve sol-jel yöntemiyle üretilmiş TiO_2 'in elektriksel ve optik özelliklerine etkisi incelenmiştir. Bu amaçla, sıvı faz eksfolasyon yöntemi kullanılarak hegzagonal grafit tozlarından grafen nano tabakalar üretilmiştir. Üretilen bu tabakalar, önce ticari TiO_2 'e % 0.1, 0.4, 0.8 oranlarında takviye edilmiştir (C grubu numuneler). Daha sonra ise sol-jel yöntemi ile sentezlenen TiO_2 matrise % 0.1, 0.4, 0.8 oranlarında takviye edilmiştir (S grubu numuneler). Elde edilen numunelerin iç yapı incelemeleri; takviyelerin matrise homojen şekilde dağıldığını göstermektedir. Elde edilen kompozitlerin sıcaklığa bağlı elektriksel iletkenlikleri alınmıştır. Hem C grubu numunelerde hem de S grubu numunelerde artan grafen takviyesi ile birlikte kompozitin elektriksel iletkenliklerinde artış meydana gelmiştir. Artan sıcaklıklarda dahi her iki grupta da grafen miktarı fazla olan numunelerin elektriksel iletkenlikleri yüksek çıkmıştır. Bu durumun; elektrik iletkenliği yüksek olan grafenlerden kaynaklandığı açıktır. Hem S grubu numunelerde hem de C grubu numunelerde grafen miktarının % 0.8'e çıkması iletkenliği çok yüksek oranda arttırmıştır. Ayrıca; grafen miktarının yine % 0.8'e çıkması TiO_2 'un yarı iletken karakterini kaybederek metalik bir karakter göstermesine neden olmuştur. Bu etki sol-jel ile üretilmiş TiO_2 'de daha bariz şekilde ortaya çıkmıştır. S ve C grubuna yapılan optik incelemeler sonucunda, C grubu numunelerde artan grafen miktarı numunelerin reflektans değerinin azalmasına neden olurken, bu durum sol-jel ile üretilen S grubu numunelerde sınırlı kalmıştır. Artan grafen miktarı her iki grupta da önce E_g değerinde artışa neden olmuş % 0.8 grafen içeriğinde ise azalma meydana gelmiştir.

Ticari TiO_2 kullanılarak üretilen kompozitlerin elektriksel iletkenlikleri aynı grafen oranı için sol-jelli numunelere göre daha yüksektir. Bu durum hem oda sıcaklığında hem de artan sıcaklıklarda geçerli bir durumdur. Tek istisna, % 0.8 grafen takviyeli numunede görülmüştür. Bu takviye oranında sol-jelli numune oda sıcaklığında ve orta sıcaklıklarda daha yüksek elektriksel iletkenlik gösterirken, belli bir sıcaklığın üzerinde ticari TiO_2 kullanılarak üretilen numunenin iletkenliği daha yüksek çıkmıştır. Sol-jelli numunelerin iletkenlik değerlerinin nispeten düşük çıkması; partikül boyutlarının 100 nm civarında olmasına bağlanmaktadır.

Ticari TiO_2 kullanılarak üretilen kompozitlerin E_g değerleri sol-jelli numunelerden daha yüksek çıkmıştır.

Grafenin üretim şekli, grafen tabakasının sayısı, grafenin sol-jel prosesi sırasında ilave edilmesi, sıvı faz eksfolasyon ile grafen üretiminde farklı solvent kullanarak grafen üretimi ve bu grafenlerin ilavesi, grafenlerin yüzeylerinin fonksiyonelleştirilmesi, üretilen kompozitlerin sinterleme sıcaklıkları, sinterleme süreleri, takviye elemanlarının kompozite ilave edilme şekli gibi pek çok parametre bu kompozitlerin özellikleri üzerine etki etmektedir. Bu çalışma, bu parametrelerden bir kısmı incelemiş olup, yapılacak daha ileri çalışmalar ile çok daha detaylı sonuçlara erişileceği düşünülmektedir.



KAYNAKLAR

- [1] **Aslan, M.**, ‘Kapalı Ortam Hava Kalitesinin Belirlenmesi için Sensörleri Geliştirilmesi’, Gebze Yüksek Teknolojisi Enstitüsü Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Fizik Anabilim Dalı, 13-14, (2002)
- [2] İnternet: GrapheneTracker, RelatedPosts <http://www.graphenetracker.com/nasa-researches-graphene-gas-strainsensors/>, (2013)
- [3] İnternet: GrapheneTracker, RelatedPosts <http://www.graphenetracker.com/honda-applied-for-patent-for-graphenebased-gassensors/>, (2013)
- [4] **Şennik, E.**, ‘Yüksek Yönelim Pirolitik Grafit(HOPG) Kullanılarak Paladyum Nanotel Dizilerinin Üretilmesi ve Hidrojen Gazını Algılama Özelliklerinin incelenmesi’, Gebze Yüksek Teknolojisi Enstitüsü Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Fizik Anabilim Dalı, 22, (2009)
- [5] **Ahıska, G.**, ‘Karbon Nanotüplerin Elektronik Özellikleri’, Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Fizik Anabilim Dalı, 1-6, (2009)
- [6] **Arseven, M.**, ‘Polikristalin Bakır Folyo Üzerinde Grafen Sentezi’, Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Nanoteknoloji ve Nanotıp Anabilim Dalı,6-14 , (2011)
- [7] **Singh V., Joung D., Zhai L., Das S., Khondaker S. I., Seal S.**, “Graphene based materials: Past, present and future”, Progressin Materials Science, 56: 1178 (2011).
- [8] **Shenderova O. A., Zhirnov V. V., Brenner D. W.**, "CarbonNanostructures", Critical Reviews in Solid StateandMaterialsSciences, 27:3-4, 227-356 , (2002).
- [9] **Krishnan A., Dujardin E., Treacy M. M. J., Hugdahl J., Lynum S., Ebbesen T.W.**, "Graphitic cones and the nucleation of curved carbon surfaces", Nature, 388: 451-454 , (1997).
- [10] **Forbeaux I., Themlin J.M., Debever J.M.**, "Heteroepitaxialgraphite on 6HSiC(0001): Interface formation through conduction-bandel ectronic structure", Physical Review B, 58: 16396-16406 , (1998).
- [11] **Novoselov K. S., Geim A. K., Morozov S. V., Jiang D., Zhang Y., Dubonos S. V., Grigorieva I. V. andFirsov A. A.**, "Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films", Science, 306: 666-669, (2004).

- [12] **Alanyalıoğlu, M., Segura, J. J., Oro-Sole, J. and Casan-Pastor, N.,** 2012. The Synthesis of graphenes heets with controlled thickness and order using surfactant Assisted electrochemical processes. Carbon, 50 (1), 142-152.
- [13] **Novoselov, K.S., Jiang, D., Schedin, F., Booth, T.J., Khotkevich, V.V., Morozov, S.V., Geim, A.K.,** 2005. Proc. Natl. Acad. Sci. USA 102 (30), 10451–10453.
- [14] **Erçarıkçı E.** "poli(metilen mavisi)/grafen nanokompozit ince filmlerinin sentezi ve elektrokatalitik uygulamaları " ,Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek lisans tezi , Kimya Anabilim Dalı, 6-10 , (2014).
- [15] **Hummers, W. S. and Offeman, R. E.,** 1958. Preparation of Graphitic Oxide.
- [16] **Obraztsov, A. N., Obraztsova, E. A., Tyurnina, A. V. and Zolotukhin, A. A.,** 2007. Chemical vapor deposition of thi ngraphite films of nanometer hickness. Carbon, 45 (10), 2017-2021.
- [17] **Li X., Cai, W., An, J., Kim, S., Nah, J., Yang, D., Piner, R., Velamakanni, A., Jung, I., Tutuc, E., Banerjee, S. K., Colombo, L. and Ruoff, R. S.,** 2009. Large-Area Synthesis of High-Quality and Uniform Graphene Films on Copper Foils. Science, 324, 1312-1314.
- [18] **Luo, F., Liu, N., Wu, H., Liu, Y., Zhang, C. and Chen, C.,** 2008. One-Step Ionic Liquid Assisted Electrochemical Synthesis of Ionic-Liquid-Functionalized Graphene Sheets Directly from Graphite, Adv. Funct. Mater., 18 (10), 1518-1525.
- [19] **Taşaltın, N.,** 2010 ‘Palladyum, Niobyum, Tantalyum Nanotellerin Üretilmesi ve Hidrojen Gazını Algılama Özelliklerinin incelenmesi’, Gebze Yüksek Teknolojisi Enstitüsü Mühendislik ve Fen Bilimleri Ensititüsü, Doktora Tezi, Fizik Anabilim Dalı.
- [20] **Arseven, M.,** 2010 İleri Malzemeler Araştırma Grubu, Nanoteknoloji ve Nanotıp Anabilim Dalı, Beytepe, Ankara. 1-37
- [21] <http://elektronikvearduino.blogspot.com.tr/2015/12/grafen-1-grafen-karbon-atomunun-bal.html> 8 Mayıs 2017

- [22] **Adams, J., Pendlebury, D.** 2011. Global Research Report Materials Science and Technology, Thomsons Reuters, UK
- [23] **Anwar, A.W., Majeed, A., Ikbali, N., Ullah, W., Shuaib, A., Ilyas, U., Bibi, F., Rafique, H.M.,** 2015. Specific Capacitance and Cyclic Stability of Graphene Based Metal/Metal Oxide Nanocomposites: A Review. Journal of Materials Science & Technology 31 (2015) 699-707.
- [24] **Hu, Y. ve Yuan, C.,** 2005, "Low-temperature preparation of photocatalytic TiO₂ Thin films from anatase sols," Journal of Crystal Growth, 274, 563–568.
- [25] **U. Diebold,** 2003, The surface science of titanium dioxide, Surface Science Reports, 48, 53-229.
- [26] **Akkaya Arer, Ü.Ö. ve Tepehan, F.Z.,** 2011, "Influence of heat treatment on the particle size of nano brookite TiO₂ thin films produced by sol-gel method," Surface & Coatings Technology, 206, 37–42.
- [27] **El-Maghraby, E.M., Nakamura, Y. ve Rengakuji, S.,** 2008, "Composite TiO₂-SnO₂ nano structured films prepared by spin-coating with high photocatalytic performance," Catalysis Communications, 9, 2357–2360.
- [28] **Fujishima, A., Hashimoto, K. and Watanabe, T.,** 1999, TiO₂ photocatalysis: Fundamentals and Applications, BKC, Inc Publishers, Japan.
- [29] **Gökğöz, E. E.,** 2000, Renklendirilmiş Organik-TiO₂ ile Kaplanmış Camların optik ve Elektriksel Özelliklerinin İncelenmesi. Yüksek Lisans, ISPARTA
- [30] **Sayılkan, F.,** 2007, Nano-TiO₂ Fotokatalizör Sentezi ve Fotokatalitik Aktivitesinin Belirlenmesi, 31, 2
- [31] **Park, S. D., Cho, Y. H., Kim, W. W., ve Kim, S.,** (1999). "Understanding of Homogeneous Spontaneous Precipitation for Monodispersed TiO₂ Ultrafine Powders with Rutile Phase around Room Temperature", Journal of Solid State Chemistry 146:230-238
- [32] **Kim, S. J., Park S. ve Jeong Y. H.,** (1999). "Homogeneous Precipitation of TiO₂ Ultrafine Powders from Aqueous TiOCl₂ Solution", Journal of the American Ceramic Society Volume 82/ 4:927–932.
- [33] **Li, G. L., ve Wang, G. H.,** (1999). "Synthesis of Nanometer-Sized TiO₂ Particles by A microemulsion Method", Nano Structured Materials, 11/5:663-668.

- [34] **Ruslimie, C. A., Razali, H. ve Khairul, W. M.,** (2011). “Catalytic Study on TiO₂ Photocatalyst Synthesised Via Microemulsion Method on Atrazine”, *Sains Malaysiana* 40/8: 897–902
- [35] **Gün, Ö.,** (2006). Hydrothermal Synthesis and Characterization of Ethylenediamide containing Molybdenum Oxides, Yüksek Lisans Tezi, İzmir Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Fen Bilimleri Enstitüsü, İzmir
- [36] **Sayilkan, F., Asiltürk, M., Şener, Ş., Erdemoğlu, S., Erdemoğlu, M., Sayilkan, H.,** (2007). “Hydrothermal Synthesis, Characterization and Photocatalytic Activity of Nanosized TiO₂ Based Catalysts for Rhodamine B Degradation”, *Turk J Chem*, 31:211-221.
- [37] **Bian, Z., Zhu, J., Cao, F., Yunfeng, L. Ve Li, H.** (2009). “In situ encapsulation of Au nanoparticles in mesoporous core-shell TiO₂ microspheres with enhanced activity and durability. “*Chemical Communication*, 25: 3789-3791
- [38] **Carter, C.B. and Norton, M.G.,** 2007. *Ceramic Materials: Science and Engineering*, Springer, New York.
- [39] **Znaidi L.,** “Sol-gel-deposited ZnO thinfilms: A review”, *Materials Science and Engineering B*, 174, 18–30, 2010.
- [40] **Aurobind S.V., Amirthalingam K.P., Gomathi H.,** “Sol-gel based surface modification of electrodes for electroanalysis”, *Advances in Colloid and Interface Science*, 121, 1 –7, 2006.
- [41] **Maruszewski K., Streck W., Jasiorski M.,** “Technology and Applications of Sol-Gel Materials”, *Radiation Effects & Defects in Solids*, 158, 439–450, 2003
- [42] **Klein, L. C.,** 1988, *Sol-Gel Technology for Thin Films, Fibers, Preforms, Electronics, and Specialty Shapes*, Noyes Publications, 55.
- [43] **Brinker, C. J. and Scherer, G.W.,** 1990, *Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*, Academic Press, San Diego, 2656.
- [44] **Morpurgo M., Teoli D., Palazzo B.,** “Influence of synthesis and processing conditions on the release behavior and stability of sol-gel derived silica xerogels embedded with bioactive compounds”, *Il Farmaco*, 60, 675–683, 2005.
- [45] **Livage J.,** “Sol-gel processes”, *Current Opinion in Solid State & Materials Science*, 2, 132-138, 1997
- [46] **Toygun Ş., Köneçoğlu G., Kalpaklı Y.,** 2013. General Principles Of Sol - Gel, *Journal of Engineering and Natural Sciences*, Sigma 31, 456-476

- [47] **Swihart, M.**,(2003). “Vapor-phasesynthesis of nanoparticles”, Current Opinion in Colloid and Interface Science, 8:127–133
- [48] **Glaspell, G., Abdelsayed, V., Saoud K. M., ve El-Shall, M. S.**,(2006). “Vapor Phase Synthesis of Metallic And Intermetallic Nanoparticles And Nanowires: Magnetic And Catalytic Properties.” Pure Apply Chem., 78/9:1667–1689
- [49] **Hosokawa, M.**, (2007), Nano particle Technology Handbook, Elsevier, Netherlands.
- [50] **Mert, H.**, (2006). TiO₂ninFotokatalitik Aktivitesinin Arttırılması, Askorbik Asitle Modifiye Edilen TiO₂ nin Karakterizasyonu ve Hidrokinonun Fotokatalitik Degradasyon Reaksiyonunun Modellenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul
- [51] **Güler Ö., Güler S.H., Selen V., Albayrak M.G., Evin E.**, Production of graphene layer by liquid-phase exfoliation with low sonication power and sonication time from synthesized expanded graphite. 24, sayı 2, 2016, 123-127
- [52] **Güler S.H., Güler Ö., Evin E.**, The production of graphene nano layers by using milling-exfoliation hybrid process. Vol. 25 iss. . 1 2017, 34-39.
- [53] **Güler Ö., Güler S.H., Yakuphanoglu F., Aydın H., Aydın H., El-Tantawy F., El-Shazly M. Duraia & AN Fouda**, Electrical and Optical Properties of Carbon Nanotube Hybrid Zinc Oxide Nanocomposites Prepared by Ball Mill Technique. (2015) 23, 865-869
- [54] **Güler Ö.**, Effect of carbon nanotubes produced by using different methods on electrical and optical properties of zincoxide carbon nantube composite, Cilt 106, Sayı 6 International Journal of (Haziran 2015), s. 641-646.
- [55] **Güler S.H., Güler Ö., Evin E., Islak S.**, Electrical and optical properties of ZnO-milled Fe₂O₃ nanocomposites produced by powder metallurgy route, Cilt 127, Sayı 6, 2016 Mart ayı Uluslararası Dergisi, 3187-3191
- [56] **Takgün M.**, Kadmiyum Oksit Karbon Nanotüp Nanokompozitinin Elektriksel ve Optik Özellikleri, Fırat Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi
- [57] **Park, S.S. and Mackenzie, J.D.**, 1995, Sol-gel-derived tin oxide thin films, Thin Solid Films, 258, 268-273.

- [58] **Demir, M.**, 2005. “SnO₂ filmlerinin bazı fiziksel özellikleri üzerine taban sıcaklığının etkisi”, Yüksek Lisans Tezi, Osmangazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü



ÖZGEÇMİŞ

Hakan AYHAN	
KİŞİSEL BİLGİLER	
ADRES :	<i>Fırat Üniversitesi, 23119 – Elazığ</i>
TELEFON :	<i>+90 (553) 4016645</i>
EPOSTA :	<i>hayhan@munzur.edu.tr</i>
DOĞUM YERİ/TARİHİ:	<i>15 /10/1982</i>
MEDENİ HALİ:	<i>Evli</i>
EĞİTİM BİLGİLERİ	
LİSANSÜSTÜ	<i>Fırat Üniversitesi,Fen Bilimleri Enstitüsü,Metalurji Ve Malzeme Anabilim Dalı,Malzeme Bilimi,-halen devam</i>
LİSANS :	<i>2006, KTÜ, Orman Fakülte,Orman end.Mühendisliği,Trabzon</i>
LİSE :	<i>1998, Atatürk Lisesi, Elazığ</i>
İŞ DENEYİMİ	
2010 –	<i>Munzur üniversitesi ,Tunceli,Öğretim Görevlisi</i>
BİLDİĞİ YABANCI DİLLER	
ARAŞTIRMA DENEYİMİ	
✓	<i>. autocad,microsoft office</i>
İLGİLENDİĞİ DİĞER BİLİMLER	
✓	<i>Harita bilimi</i>