

**ZONGULDAK BÜLENT ECEVİT ÜNİVERSİTESİ**  
**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**İNDİRGENMİŞ GRAFEN OKSİT KATKILI ZnO, TiO<sub>2</sub> ve Ag İÇEREN**  
**NANOKOMPOZİT MALZEMELERİN HAZIRLANMASI VE**  
**KARAKTERİZASYONU**

**NANOTEKNOLOJİ MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**MERVE ÇORUK**

**AĞUSTOS 2019**

**ZONGULDAK BÜLENT ECEVİT ÜNİVERSİTESİ**  
**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**İNDİRGENMİŞ GRAFEN OKSİT KATKILI ZnO, TiO<sub>2</sub> ve Ag İÇEREN**  
**NANOKOMPOZİT MALZEMELERİN HAZIRLANMASI VE**  
**KARAKTERİZASYONU**

**NANOTEKNOLOJİ MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Merve ÇORUK**

**DANIŞMAN: Doç. Dr. Barış AVAR**

**ZONGULDAK**  
**Ağustos 2019**

**KABUL:**

Merve ÇORUK tarafından hazırlanan “İndirgenmiş Grafen Oksit Katkılı ZnO, TiO<sub>2</sub> ve Ag İçeren Nanokompozit Malzemelerin Hazırlanması ve Karakterizasyonu” başlıklı bu çalışma jürimiz tarafından değerlendirilerek Zonguldak Bülent Ecevit Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Nanoteknoloji Mühendisliği Anabilim Dalında Yüksek Lisans Tezi olarak oybirliğiyle kabul edilmiştir. 06/08/2019

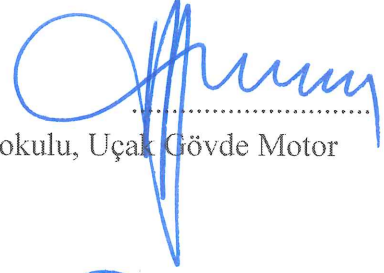
**Danışman:** Doç. Dr. Barış AVAR

Zonguldak Bülent Ecevit Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü



**Üye:** Prof. Dr. Baki HAZER

Kapadokya Üniversitesi, Uygulamalı Bilimler Yüksekokulu, Uçak Gövde Motor Bakım Bölümü



**Üye:** Dr. Öğr. Üyesi Necati BAŞMAN

Zonguldak Bülent Ecevit Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Elektrik – Elektronik Mühendisliği Bölümü



**ONAY:**

Yukarıdaki imzaların, adı geçen öğretim üyelerine ait olduğunu onaylarım.

.../.../.....



Prof. Dr. Ahmet ÖZARSLAN  
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

*“Bu tezdeki tüm bilgilerin akademik kurallara ve etik ilkelere uygun olarak elde edildiğini ve sunulduğunu; ayrıca bu kuralların ve ilkelerin gerektirdiği şekilde, bu çalışmadan kaynaklanmayan bütün atıfları yaptığımı beyan ederim.”*

  
Merve ÇORUK

## ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

### İNDİRGENMİŞ GRAFEN OKSİT KATKILI ZnO, TiO<sub>2</sub> ve Ag İÇEREN NANOKOMPOZİT MALZEMELERİN HAZIRLANMASI VE KARAKTERİZASYONU

Merve ÇORUK

Zonguldak Bülent Ecevit Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Nanoteknoloji Mühendisliği Anabilim Dalı

Tez Danışmanı: Doç. Dr. Barış AVAR

Ağustos 2019, 91 sayfa

Grafen, sahip olduğu üstün mekanik, manyetik, elektriksel ve termal iletkenlik özelliklerinden dolayı son yıllarda birçok farklı uygulama alanında umut veren bir malzemedir. Bu özelliklerinden dolayı, çeşitli uygulamalar için grafen esaslı kompozit malzemelerin hazırlanması ve incelenmesi büyük ilgi görmektedir. Bu tez çalışması kapsamında, indirgenmiş grafen oksit (rGO) katkılı ZnO, TiO<sub>2</sub> ve Ag içeren nanokompozit malzemeler sentezlenmiştir. Grafen üretimindeki farklı yöntemler arasında bulunan kimyasal üretim yönteminin düşük maliyetli olması, üretim miktarının fazla olması, toksik gaz oluşmaması ve daha az kimyasal madde kullanılması özelliklerinden dolayı bu tez çalışmasında modifiye Hummer's yöntemi ile doğal grafitten grafen oksit (GO) sentezlenmiştir. Sentezlenen GO, basit ve çevre dostu bir yaklaşımla rGO'ye indirgenmiştir. Bunun için toksik olmayan ve antioksidan özelliğe olan L-askorbik asit (L-AA) indirgeyici madde olarak kullanılmıştır. Daha sonra rGO, ZnO, TiO<sub>2</sub>, Ag nanoparçacıklarından oluşan ikili, üçlü ve dörtlü nanokompozit malzemeler ultrasonikasyon destekli çözelti işlemiyle üretilmiştir. Sentezlenen GO, rGO, ZnO-rGO, TiO<sub>2</sub>-rGO, Ag-rGO, ZnO-TiO<sub>2</sub>-rGO ve ZnO-TiO<sub>2</sub>-Ag-rGO

## ÖZET (devam ediyor)

malzemelerin karakterizasyonu X-ışını kırınımı (XRD), Raman spektroskopisi, Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FT-IR), taramalı elektron mikroskobu (SEM), enerji dağılımlı X-ışını spektroskopisi (EDX) ve termogravimetrik analiz (TGA) ile gerçekleştirilmiştir. Sonuçlar, nanokompozit malzemelerin hibrit yapısını doğrulamış ve yüksek kararlılığa sahip olduğunu göstermiştir. Ayrıca bu malzemelerin antibakteriyel özellikleri Bacillus subtilis ve Escherichia coli bakterilerinde kuyu difüzyon metodu ile incelenmiştir. Hazırlanan nanokompozit malzemeler içerisinde her iki bakteriye karşı en iyi aktiviteyi ZnO-rGO'nun gösterdiği tespit edilmiştir.

**Anahtar Kelimeler:** Grafen, Hummer's metodu, Nanokompozit, Antibakteriyel aktivite.

**Bilim Kodu:**

## **ABSTRACT**

**M. Sc. Thesis**

### **PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF REDUCED GRAPHENE OXIDE ADDED ZnO, TiO<sub>2</sub> AND Ag CONTAINING NANOCOMPOSITE MATERIALS**

**Merve ÇORUK**

**Zonguldak Bülent Ecevit University  
Graduate School of Natural and Applied Sciences  
Department of Nanotechnology Engineering**

**Thesis Advisor: Assoc. Prof. Dr. Barış AVAR**

**Augst 2019, 91 pages**

Graphene is a promising material in many different applications in recent years due to its superior mechanical, magnetic, electrical and thermal conductivity properties. Because of these properties, the preparation and investigation of graphene based composite materials for various applications are of great interest. Within the scope of this thesis, the nanocomposite materials containing reduced graphene oxide (rGO) doped ZnO, TiO<sub>2</sub> and Ag were synthesized. Graphene oxide (GO) was synthesized from natural graphite with modified Hummer's method in this study due to its low cost of chemical method, high amount of production, non-toxic gas formation and using less chemicals among different methods in graphene production. For this, the non-toxic and antioxidant L-ascorbic acid (L-AA) reductant material was used. Then, binary, ternary and quaternary nanocomposite materials consisting of rGO, ZnO, TiO<sub>2</sub> and Ag nanoparticles were produced by ultrasonic-assisted solution process. The prepared GO, rGO, ZnO-rGO, TiO<sub>2</sub>-rGO, Ag-rGO, ZnO-TiO<sub>2</sub>-rGO and ZnO-TiO<sub>2</sub>-Ag-rGO materials were characterized by X-ray diffraction (XRD), Raman spectroscopy, Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR), scanning electron microscopy (SEM), energy dispersive X-ray spectroscopy (EDX), and thermogravimetric analysis (TGA).

## **ABSTRACT (continued)**

The results confirmed the hybrid structure of nanocomposite materials and showed their high stability. In addition, antibacterial properties of these materials were investigated by *Bacillus subtilis* and *Escherichia coli* bacteria by well diffusion method. Among the prepared nanocomposite materials, ZnO-rGO showed the best activity against both bacteria.

**Keywords:** Graphene, Hummer's method, Nanocomposite, Antibacterial activity.

**Science Code:**





## TEŞEKKÜR

Yüksek lisans eğitimin süresince desteklerini ve yardımlarını esirgemeyen danışman hocam Doç. Dr. Barış AVAR'a, bilgi ve tecrübelerini esirgmeden paylaşan ve çalışmalarımı yürütürken azimli olmamı sağlayan hocam Prof. Dr. Baki HAZER'e, deneysel çalışmalarında yardımcı olan arkadaşım Elvan SULU'ya teşekkür ediyorum.

Her zaman bana güvenen, inanan, destek olan, yol gösteren babam Zeki YALÇIN ve annem Nurhayat YALÇIN'a; tez boyunca sabırla hep yanımda olan, yardımını esirgemeyen eşim Hasan ÇORUK'a teşekkür ediyorum ve tezimi biricik kızım Hatice HALE'ye armağan ediyorum.



## İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
KABUL: .....	ii
ÖZET .....	iii
ABSTRACT .....	v
TEŞEKKÜR .....	vii
İÇİNDEKİLER.....	ix
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	xi
ÇİZELGELER DİZİNİ .....	xiii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ.....	xv
BÖLÜM 1 GİRİŞ .....	1
BÖLÜM 2 GENEL BİLGİLER .....	5
2.1 METAL OKSİTLER VE NANOTEKNOLOJİDEKİ KULLANIM ALANLARI .....	5
2.1.1 ÇİNKO OKSİT (ZnO) .....	5
2.1.2 TİTANYUM DİOKSİT (TiO <sub>2</sub> ).....	6
2.1.3 GÜMÜŞ(1) OKSİT (Ag <sub>2</sub> O).....	7
2.2 GRAFENİN YAPISI VE GENEL ÖZELLİKLERİ.....	7
2.3 GRAFENİN UYGULAMA ALANLARI .....	13
2.4 GRAFENİN SENTEZLENMESİ.....	14
2.4.1 Katman Ayırma Yöntemi.....	14
2.4.2 Ark Boşaltma Yöntemi .....	15
2.4.3 Kimyasal Buhar Biriktirme Yöntemi.....	16
2.4.4 Epitaksiyel Büyütme .....	17
2.4.5 Karbon Nanotüplerin Açılması .....	17
2.4.6 Kimyasal Ayırıştırma Yöntemi (Liquid-Phase Exfoliation - Sıvı Fazdan Ayırma Yöntemi) .....	18

## İÇİNDEKİLER (devam ediyor)

	<u>Sayfa</u>
2.4.7 Elektrokimyasal Yöntem .....	18
2.4.8 Grafen Oksitin İndirgenme Yöntemleri .....	19
2.5 GRAFEN TEMELLİ KOMPOZİT MALZEMELER VE KULLANIM ALANLARI..	26
BÖLÜM 3 DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	35
3.1 KULLANILAN MADDELER .....	35
3.2 KULLANILAN ALETLER .....	35
3.2.1 Dijital Hassas Terazı .....	35
3.2.2 Manyetik Karıştırıcı .....	35
3.2.3 Ultrasonik Banyo .....	35
3.2.4 Vakum Etüvü .....	36
3.2.5 Sonikatör .....	36
3.2.6 X-ışını Kırınımı (XRD).....	36
3.2.7 Raman Spektroskopisi .....	36
3.2.8 Fourier Transform Infrared Spektrofotometresi (FT-IR).....	36
3.2.9 Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ve Enerji Dağılımlı X-ışını Spektroskopisi (EDX).....	37
3.2.10 Termogravimetrik Analiz (TGA).....	37
3.3 DENEYLERİN YAPILIŞI .....	37
3.3.1 Grafit Oksit (GrO) Sentezi.....	37
3.3.2 GrO'dan Grafen Oksit (GO) Eldesi .....	38
3.3.3 İndirgenmiş Grafen Oksit (rGO) Sentezi .....	38
3.3.4 rGO Katkılı Nanokompozitlerin Hazırlanması .....	39
3.3.5 Antibakteriyel Aktvite Testi .....	39
BÖLÜM 4 DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMA .....	41
4.1 X-IŞINI KIRINIMI (XRD) ANALİZLERİ.....	41
4.2 RAMAN SPEKTROSKOPİSİ ANALİZLERİ.....	50
4.3 FT-IR SPEKTROSKOPİSİ ANALİZLERİ.....	57

## İÇİNDEKİLER (devam ediyor)

	<u>Sayfa</u>
4.4 SEM ANALİZLERİ .....	61
4.5 EDX ANALİZLERİ .....	64
4.6 TERMAL ANALİZLER .....	69
4.7 ANTİBAKTERİYEL AKTİVİTE SONUÇLARI.....	73
BÖLÜM 5 SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	75
5.1 SONUÇLAR.....	75
5.2 ÖNERİLER .....	76
KAYNAKLAR.....	77
ÖZGEÇMİŞ .....	91



## ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>No</u>	<u>Sayfa</u>
Şekil 1.1 Sanayi devrimi ve teknolojiadaki gelişim süreci .....	1
Şekil 1.2 Nanoteknolojinin çalışma alanı (boyut aralığı) .....	2
Şekil 2.1 ZnO bileşiğine ait hekzagonal wurtzite yapısının gösterimi .....	5
Şekil 2.2 Grafitin kimyasal yapısı.....	9
Şekil 2.3 Karbon atomu için $sp^2$ hibritinin gösterimi.....	9
Şekil 2.4 Grafenin yapısı.....	10
Şekil 2.5 Fulleren yapısı.....	10
Şekil 2.6 Tek katmanlı (solda) ve çok katmanlı (sağda) nanotüpler.....	11
Şekil 2.7 Grafenin elektronik bant yapısı. Sağdaki şekil altı adet Dirac noktasından birinin yaklaşılmış görüntüsüdür .....	12
Şekil 2.8 Grafenin esnek yapısı.....	12
Şekil 2.9 Grafenin kullanım alanları.....	14
Şekil 2.10 Islak bilyalı değirmende öğütme yönteminde; (a) Çözücü içerisinde dispers olan grafitin bilyalarla öğütme prosesi ile tabakalarına ayrılması, (b) Çözücü ortamında grafen tabakalarının oluşumu .....	15
Şekil 2.11 Ark boşaltma yönteminin şematik gösterimi.....	15
Şekil 2.12 Cu alttaş yüzeyinde CVD tekniği kullanılarak grafenin büyümesi işleminin şematik olarak gösterimi .....	16
Şekil 2.13 SiC'ün grafitleşmesi; (a) SiC'ün başlangıç yüzeyi, (b) 6H-SiC'ün birim hücresi, (c) vakum-grafitleşmiş SiC'ün şematik morfolojisi, (d) Ar atmosferinde SiC morfolojisi ve (e) tek tabakalı grafen yapısı .....	17
Şekil 2.14 (a) Kısmen açılmış MWNT'ün TEM görüntüsü ve (b) açılmanın durduğu alanın büyütülmüş görüntüsü .....	18
Şekil 2.15 Kimyasal yoldan GO sentezinin şematik gösterimi.....	21
Şekil 2.16 GO'nun üç farklı Hummer's metodu ile sentezlenmesinde kullanılan asit ve yükseltgen oranları.....	22
Şekil 2.17 0,5 mg/ml GO içeren ve içermeyen 10 mM $TiO_2$ nanopartiküllerinin etanol içinde 2 saat UV ışını ile indirgenmesinden öncesi ve sonrasına ait renk değişimleri.....	24
Şekil 2.18 Elektrokimyasal indirgenmiş grafen oksit (ERGO) elektrokimyasal indirgenme yöntemi ile sentezinin şematik gösterimi .....	25
Şekil 2.19 Grafen/GO temelli metal oksit içeren nanokompozitlerin sentezine ait şematik gösterim .....	27
Şekil 2.20 Grafen/GO tabanlı metal oksit nanokompozitlerin yapısal modellemesi.....	28
Şekil 3.1 Hummer's metodu ile GO sentezi aşamaları.....	38
Şekil 3.2 rGO sentezinin şematik gösterimi.....	39
Şekil 4.1 Grafit, GrO, GO ve rGO'nun XRD sonuçları.....	42
Şekil 4.2 rGO sentezinin şematik gösterimi.....	43
Şekil 4.3 Bir karbon malzemesine ait bir kristalit model.....	44
Şekil 4.4 rGO, ZnO ve ZnO-rGO'nun XRD sonuçları.....	45
Şekil 4.5 rGO, $TiO_2$ ve $TiO_2$ -rGO'nun XRD sonuçları.....	48

## ŞEKİLLER DİZİNİ (devam ediyor)

<u>No</u>	<u>Sayfa</u>
Şekil 4.6 ZnO-TiO <sub>2</sub> -rGO nanokompozit malzemesinin XRD sonucu.....	49
Şekil 4.7 Ag-rGO ve ZnO-TiO <sub>2</sub> -Ag-rGO nanokompozit malzemelerinin XRD sonucu.....	50
Şekil 4.8 Grafit, GO ve rGO'nun Raman spektrumları. ....	52
Şekil 4.9 ZnO ve ZnO-rGO'nun Raman spektrumları.....	53
Şekil 4.10 TiO <sub>2</sub> ve TiO <sub>2</sub> -rGO'nun Raman spektrumları.....	54
Şekil 4.11 Ag-rGO'nun Raman spektrumu.....	55
Şekil 4.12 ZnO-TiO <sub>2</sub> -rGO'nun Raman spektrumu. ....	56
Şekil 4.13 ZnO-TiO <sub>2</sub> -Ag-rGO'nun Raman spektrumu.....	57
Şekil 4.14 Grafit, GO ve rGO'nun FT-IR spektrumları.....	58
Şekil 4.15 ZnO ve ZnO-rGO'nun FT-IR spektrumları. ....	59
Şekil 4.16 TiO <sub>2</sub> ve TiO <sub>2</sub> -rGO'nun FT-IR spektrumları. ....	60
Şekil 4.17 Ag-rGO, ZnO-TiO <sub>2</sub> -rGO ve ZnO-TiO <sub>2</sub> -Ag-rGO'nun FT-IR spektrumları.....	61
Şekil 4.18 Grafit tozunun (a) 1000x ve (b) 5000x büyütme oranlarındaki SEM görüntüleri..	62
Şekil 4.19 GO'nun (a) 1000x, (b) 5000x, (c) 10000x ve (d) 50000x büyütme oranlarındaki SEM görüntüleri. ....	62
Şekil 4.20 rGO'nun (a) 5000x, (b) 10000x, (c) 50000x ve (d) 100000x büyütme oranlarındaki SEM görüntüleri.....	63
Şekil 4.21 Saf ZnO ve TiO <sub>2</sub> 'nin SEM görüntüleri.....	63
Şekil 4.22 (a) ZnO-rGO, (b) TiO <sub>2</sub> -rGO ve (c) Ag-rGO nanokompozitlerinin SEM görüntüleri.....	64
Şekil 4.23 (a) ZnO-TiO <sub>2</sub> -rGO ve (b) ZnO-TiO <sub>2</sub> -Ag-rGO nanokompozitlerinin SEM görüntüleri.....	64
Şekil 4.24 (a) Grafit, (b) GO ve (b) rGO'ya ait EDX spektrumları. ....	65
Şekil 4.25 Sentezde kullanılan ZnO ve TiO <sub>2</sub> nanoparçacıklarına ait EDX spektrumları. ....	66
Şekil 4.26 ZnO-rGO'ya ait EDX spektrumu ve elementel haritalama görüntüleri. ....	66
Şekil 4.27 TiO <sub>2</sub> -rGO'ya ait EDX spektrumu ve elementel haritalama görüntüleri. ....	67
Şekil 4.28 Ag-rGO'ya ait EDX spektrumu ve elementel haritalama görüntüleri.....	67
Şekil 4.29 ZnO-TiO <sub>2</sub> -rGO'ya ait EDX spektrumu ve elementel haritalama görüntüleri. ....	68
Şekil 4.30 ZnO-TiO <sub>2</sub> -Ag-rGO'ya ait EDX spektrumu ve elementel haritalama görüntüleri..	68
Şekil 4.31 Grafit, GO ve rGO'nun TG grafikleri.....	70
Şekil 4.32 Grafit, GO ve rGO'nun DTG grafikleri.....	71
Şekil 4.33 ZnO, TiO <sub>2</sub> nanoparçacıkları ile ZnO-rGO, TiO <sub>2</sub> -rGO nanokompozitlerinin TG grafikleri. ....	72
Şekil 4.34 Ag-rGO, ZnO-TiO <sub>2</sub> -rGO ve ZnO-TiO <sub>2</sub> -Ag-rGO nanokompozitlerinin TG grafikleri. ....	73
Şekil 4.35 Çeşitli numunelerin inhibisyon zon çapı fotoğrafları. ....	74
Şekil 4.36 (a) GO, (b) Ag-rGO, (c) ZnO-rGO, (d) ZnO-TiO <sub>2</sub> -rGO ve (e) ZnO-TiO <sub>2</sub> -Ag-rGO nanokompozitlerinin ölçülen inhibisyon zon çapları.....	74



## ÇİZELGELER DİZİNİ

<u>No</u>	<u>Sayfa</u>
<b>Çizelge 4.1</b> Grafit, GrO, GO ve rGO'nun XRD grafiklerinden elde edilen yapısal parametreleri .....	43
<b>Çizelge 4.2</b> ZnO ve ZnO-rGO'nun XRD grafiklerinden elde edilen yapısal parametreler ....	46
<b>Çizelge 4.3</b> Grafit, GO ve rGO'nun termal bozunma aşamaları, DTG grafiğindeki pik sıcaklıkları (Tp) ve yüzde ağırlık kaybı değerleri.....	71





## SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

### SİMGELER

m	: Metre
nm	: Nanometre
mv	: Milivolt
Wm	: Gram
K	: Kelvin
eV	: Elektronvolt
J	: Joule
°C	: Santigrat
cm	: Santimetre
meV	: Milielektronvolt
μ	: Mikro
mL	: Mililitre
W	: Watt
2B	: İki boyutlu
3B	: Üçboyutlu
nN	: Nano newton
Å	: Angstrom
mbar	: Milibar
mm	: Milimetre
A	: Amper
Vs	: Volt saniye
pH	: Hidrojen kuvveti
F	: Faraday sabiti
μA	: Mikro amper
mM	: Milimolar
dk	: Dakika

## SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ (devam ediyor)

N	: Normal
rpm	: Dakikadaki devir sayısı
L	: Litre
d	: Düzlemler arası mesafe
$L_c$	: Kristal kalınlığı
$L_a$	: Ortalama kristalit boyutu
$\beta$	: Pikin yarı yükseklikteki tam genişlik değeri
n	: Katman sayısı
D	: Kristalit tane boyutu
V	: Birim hücre hacmi
L	: Bağ uzunluğu
S	: Belirgin yüzey alanı
$\rho$	: Teorik yoğunluk değeri
$2\theta$	: Kırınım açısı

## KISALTMALAR

AA	: Askorbik asit
Ag	: Gümüş
Ag <sub>2</sub> O	: Gümüş (1) oksit
Al	: Alüminyum
Ar	: Argon
Au	: Altın
<b>B. subsitilus</b>	: Bacillus subsitilus
BS	: Biyolojik selüloz
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	: Etil alkol
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OH	: Etilen glikol
Co	: Kobalt
Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	: Kobalt ( II, III ) oksit
CO	: Karbonmonooksit
CO <sub>2</sub>	: Karbon di oksit
Cu	: Bakır

## SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ (devam ediyor)

<b>CuO</b>	: Bakır(2) oksit
<b>CVD</b>	: Kimyasal Buhar Biriktirme
<b>DMF</b>	: Dimetilflorür
<b>DNA</b>	: Deoksiribos nükleik asit
<b>E.coli</b>	: Esherichia coli
<b>ERGO</b>	: Elektrokimyasal indirgenmiş grafen oksit
<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	: Demir (3) oksit
<b>Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub></b>	: Demir ( II, III ) oksit
<b>FT-IR</b>	: Fourier transformlı infrared spektrofotometre
<b>GaN</b>	: Galyum nitrit
<b>GO</b>	: Grafen oksit
<b>GrO</b>	: Grafit oksit
<b>H<sub>2</sub></b>	: Hidrojen
<b>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></b>	: Hidrojen peroksit
<b>H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></b>	: Sülfürik asit
<b>HCl</b>	: Hidrojen klorür
<b>HF</b>	: Hidrojen florür
<b>HNO<sub>3</sub></b>	: Nitrik asit
<b>Ir</b>	: Iridyum
<b>KMnO<sub>4</sub></b>	: Potasyumpermanganat
<b>MnO<sub>2</sub></b>	: Mangandioksit
<b>MWNT</b>	: Çok duvarlı karbon nano tüp
<b>NaBH<sub>4</sub></b>	: Sodyum bor hidrür
<b>NaCl</b>	: Sodyum klorür
<b>Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></b>	: Sodyum sülfat
<b>NG</b>	: Azot katkılı grafen
<b>NH<sub>3</sub></b>	: Amonyak
<b>Ni</b>	: Nikel
<b>NiO</b>	: Nikel oksit
<b>Pb</b>	: Kurşun
<b>Pd</b>	: Paladyum
<b>PdO</b>	: Paladyum oksit

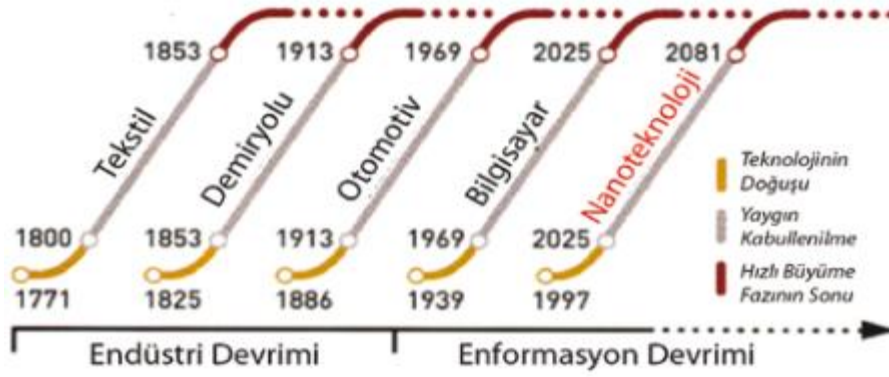
## SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ (devam ediyor)

<b>PL</b>	: Fotolüminesans
<b>Pt</b>	: Platin
<b>RAMAN</b>	: Optik elastik olmayan foton saçılımı
<b>RGO</b>	: İndirgenmiş grafen oksit
<b>ROS</b>	: Reaktif oksijen türleri
<b>Ru</b>	: Rubidyum
<b>SCW</b>	: Süper kritik su
<b>SEM</b>	: Taramalı elektron mikroskobu
<b>SERS</b>	: Yüzey arttırılmış raman saçılması
<b>Si</b>	: Silisyum
<b>SiC</b>	: Silisyum karbür
<b>SiO<sub>2</sub></b>	: Silisyum di oksit
<b>SnO<sub>2</sub></b>	: Kalay(4) oksit
<b>Sr<sup>2+</sup></b>	: Stronsiyum iyonu
<b>TCSPC</b>	: Zamana bağlı tek foton sayma
<b>Te</b>	: Tellür
<b>TEM</b>	: Geçirimli elektron mikroskobu
<b>TGA</b>	: Termogravimetrik analiz
<b>TiO<sub>2</sub></b>	: Titanyum di oksit
<b>TOC</b>	: Toplam organik karbon
<b>UHV</b>	: Ultra yüksek vakum
<b>UV-VIS</b>	: Ultraviyole-görünür spektroskopisi
<b>WO<sub>3</sub></b>	: Tungsten trioksit
<b>XRD</b>	: X-ışını difraksiyonu
<b>ZnO</b>	: Çinko oksit
<b>ZnSe</b>	: Çinko selenyum

## BÖLÜM 1

### GİRİŞ

18. yüzyılın ikinci çeyreğinde başlayan sanayi devrimi; tekstil, demiryolu, otomotiv ve bilgisayar alanındaki gelişmelerle devam etmiş ve 20. yüzyılın sonlarına doğru bilim ve teknolojide etkin bir şekilde yer edinen nanoteknoloji alanındaki keşiflerle devam etmektedir (Şekil 1.1). Disiplinler arası bir alan olan nanoteknoloji; havacılık - uzay, savunma, çevre, tıp - sağlık, gıda, bilgisayar, tekstil alanlarında uygulama imkânı sağlamaktadır.



Şekil 0.1 Sanayi devrimi ve teknolojiye gelişim süreci [1].

Nanoteknoloji; daha kaliteli, güvenli, sağlıklı, hafif ve hızlı yapıların (bilgisayar aygıtları, hızlı iyileştiren yara bantları, hızlı şekilde tahlil sonuçlarını veren nano cihazlar vb.) daha az zaman, malzeme ve enerji tüketerek üretilmesine olanak verir [2]. Nanoteknoloji alanındaki ilerlemeyle beraber geliştirilen nanomalzemeler, son derece küçük boyutlarından dolayı çok çeşitli endüstriyel, biyomedikal ve elektronik uygulamalarda kullanılma potansiyeline sahiptir.

1 nanometre (nm), metrenin milyarda biridir ( $1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m}$ ). Örneğin, bir karınca başının genişliği, bir milyon nanometredir. DNA molekülleri, yaklaşık 2,5 nm büyüklüğündedir. Atomların büyüklüğü nanometrenin onda biri kadardır. Dolayısıyla, nanometre değeri,

maddenin atomdan önceki son basamağıdır. Şekil 1.2’de nanoteknolojinin çalışma aralığı gösterilmektedir.



Şekil 0.2 Nanoteknolojinin çalışma alanı (boyut aralığı) [3].

Malzeme büyüklüğü, mikrometre mertebesinde nanometre mertebesine indiğinde malzemenin fiziksel, kimyasal, optik, mekanik ve elektrik özelliklerinde değişiklikler meydana gelmektedir. Örneğin, makro boyutta opak olan gümüş nano boyutta şeffaf olabilmektedir [4]. Boyutları nano ölçekte olan malzemenin geometrik şekli fiziksel özelliğini etkilemektedir. Örneğin  $TiO_2$ ; rutil, anataz ve brokit olmak üzere üç farklı poliformik yapıya sahiptir. Boyutları 11 nm’den küçük parçacıkların anataz, 11 ile 35 nm arası parçacıkların brokit ve 35 nm’den büyük parçacıkların rutil yapıda olduğu önceki çalışmalarda bildirilmiştir [5]. Nanoboyutta maddenin yüzey alanının hacime olan oranı büyük artış göstermektedir. Bunun sonucu olarak maddenin yüzeyinde, yüzey altı tabakalara oranla daha yüksek oranda atom bulunduğu yüzey enerjisi artmakta ve madde daha reaktif hale gelmektedir. Makro boyutlarda hiçbir madde ile etkileşime girmeyen altın, nanoboyutta etkileşime giren aktif bir madde özelliği göstermektedir.

Doğada oldukça yaygın olarak bulunan karbon elementinin, sahip olduğu altı elektrondan ilk iki elektronun diğer elektronlar ile arasında enerji farkının oldukça yüksek olmasından dolayı bağlanmaya etki etmemesi ve farklı fiziksel ve kimyasal özelliklere sahip çeşitli yapılar oluşturan tek element olması gibi özellikleri nanoteknolojide öncü element olmasını sağlamıştır. Karbonun bilinen üç boyutlu (3B) elmas ve iki boyutlu (2B) grafen gibi allotroplarının yanında bir boyutlu (1B) karbon nanotüp ve sıfır boyutlu (0B) nanotop allotropları da bulunmuş ve bu malzemeler üzerindeki araştırmaların giderek arttığı gözlenmiştir. Grafitin tek bir tabakası olan grafen, 40 yıldan fazla süredir deneysel olarak sentezlenmeye çalışılmıştır. İlk kez 2004 yılında A. Geim ve K. Novoselov, grafiti bir selobant üzerine tekrar tekrar yapıştırarak tek katmanlı grafen sentezlemişlerdir. Bu iki bilim insanı



karbonun iki boyutta düzlemsel ve tek tabaka hali olan grafen sentezi çalışmalarından dolayı 2010 yılında Nobel fizik ödülünü almaya layık görülmüşlerdir [6].

Grafen, bal peteği şeklinde örülü tek atom kalınlığındadır.  $sp^2$  hibritleşmesine sahip ve karbon atomları arasında  $\sigma$  bağı bulunan, şimdiye kadar bilinen en sağlam ve en ince malzeme olma özelliği taşımaktadır. Grafen, kütle oranına göre oldukça geniş spesifik yüzey alanına (teorik olarak  $2630 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ), oldukça yüksek termal iletkenliğe ( $5000 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ , bakırdan 10 kat daha yüksek) ve % 97,7 optik geçirgenliğe sahiptir [7].

Son yıllardaki gelişmelerle birlikte metal ve metal alaşımları yerine, özellikle fiziksel ve kimyasal özellikleri birbirinden farklı, nanometre boyutunda en az iki maddenin bir araya getirilmesiyle oluşan nanokompozit malzemeler kullanılmaya başlanmıştır. Nanokompozitlerin mekanik, termal, elektriksel, optik, elektrokimyasal ve antibakteriyel özellikleri genellikle bileşen malzemelerinden belirgin bir şekilde farklıdır. Nanokompozitlerin büyük ilgi çekmesinin temelinde nedeni, bileşen malzemelerin ayrı ayrı gösterdiği özelliklerin birleşimine sahip olmalarıdır.

Grafenin mucizevi madde olarak adlandırılması, üstün özellikler göstermesi, diğer kompozit maddelere göre grafen esaslı nanokompozit malzemelerin özelliklerinin tamamen farklı olması nedeniyle izah edilebilir. Grafenin bahsi geçen bu özelliklerinin araştırılması ve geliştirilmesi, ayrıca bu malzemelerin ucuza mal edilip daha uzun süre kullanılabilme olanaklarının araştırılması son derece önemlidir. Özellikle fotokatalitik ve antibakteriyel uygulamalar için grafen/grafen oksit esaslı yapılara metal/metal oksit bileşenleri eklenerek elde edilen nanokompozit yapılar önem teşkil etmektedir.

Bu çalışmada genel olarak, grafen esaslı nanokompozit malzemelerin üretilmesi ve özelliklerinin incelenmesi amaçlanmıştır. Bu doğrultuda, ilk aşamada modifiye Hummer's yöntemi ile doğal grafitten grafen oksit (GO) sentezlenmiştir. Elde edilen GO, L-askorbik asit kullanılarak indirgenmiş grafen oksit (rGO) şeklinde üretilmiş olup, bir sonraki aşamada ise ZnO, TiO<sub>2</sub> ve Ag ile biraraya getirilip elde edilen kompozit malzemelerin çeşitli özellikleri incelenip karşılaştırılmıştır. Tez kapsamında üretilen tüm malzemelerin karakterizasyonu X-ışını kırınımı (XRD), Raman spektroskopisi, Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FT-IR), taramalı elektron mikroskobu (SEM), enerji dağılımlı X-ışını spektroskopisi (EDX) ve

termogravimetrik analiz (TGA) teknikleri ile yapılmıştır. Bununla birlikte, nanokompozit malzemelerin antibakteriyel özellikleri de incelenmiştir.



## BÖLÜM 2

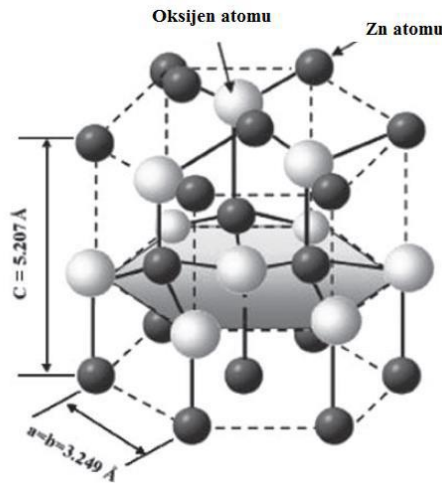
### GENEL BİLGİLER

#### 2.1 METAL OKSİTLER VE NANOTEKNOLOJİDEKİ KULLANIM ALANLARI

Üç boyutlu yapıdaki en az iki farklı malzeme bir araya getirilerek bileşenlerinden daha üstün özellikte olan kompozit malzemeler üretilmektedir. Kompozit malzemeye eklenen katkı malzemelerinin nanoboyutta uygulanması ile de nanokompozit malzemeler elde edilebilmektedir. ZnO, TiO<sub>2</sub>, CuO, NiO, PdO, SnO<sub>2</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ve WO<sub>3</sub> gibi malzemeler ortam içerisinde nanoboyutta homojen olarak dağıtıldığında kompozit yapının fiziksel, termal, elektronik, optik, manyetik, mekanik özellikleri pozitif yönde gelişmektedir [8].

##### 2.1.1 Çinko Oksit (ZnO)

Şekil 2.1’de görüldüğü üzere, hekzagonal yapıya sahip bir kristal olan çinko oksit bileşiğindeki Zn-O atomlarının tetrahedral koordinasyonunda büyük beyaz küreler oksijen atomu, küçük siyah küreler çinko atomunu göstermektedir [9]. Küreler arası boşluklar başka atom veya moleküller tarafından kolayca doldurulabilmektedir.



Şekil 2.1 ZnO bileşiğine ait hekzagonal wurtzite yapısının gösterimi [9].

ZnO, oda sıcaklığında 3,37 eV'luk geniş iletim bant aralığına sahip, ergime noktası yaklaşık 1975 °C, atom ağırlığı 81, 408 g/mol, yoğunluğu 5,606 g/cm<sup>3</sup>, ısı kapasitesi 40,3 J/mol K, 0,4 - 2µ optik dalga boyu aralığında yüksek geçirgenliğe sahip, 60 meV civarındaki eksiton bağlanma enerjisi gibi özelliklere sahip, yarıiletken ve çok amaçlı inorganik bir malzemedir [10]. ZnO, geniş bant aralığına sahip bileşiklerle karşılaştırıldığında 60 meV gibi yüksek bağlanma enerjisine (GaN 21 meV, ZnSe 20 meV) sahip olmasından dolayı UV/mavi bölgeli lazer diyotlarda, görüntü ekranlarında, biyosensörlerde, yüksek enerjili güneş pillerinde, gaz algılama cihazlarında, radyasyon direnci ve biyoyumluluk özelliklerinden dolayı biyoteknolojide kullanılmaktadır [11]. ZnO'nin iletim bant aralığının geniş olması ve yüksek bağlanma enerjisi gibi özelliklerinin dışında termal, kimyasal ve mekanik kararlılığa sahip olması, maliyet miktarının düşük olması, hekzagonal yapısı, uygun elementler eklendiğinde üstün iletkenlik özelliği göstermesinden dolayı geniş uygulama alanına sahiptir [12].

ZnO'nin toksik özelliğe olmaması, insan cildine zarar vermemesi ve UV ışınlarını emici özelliğe olması, antifungal ve antibakteriyel özellik kazandırmasından dolayı kozmetik ve tekstil uygulamalarında, koku önlemesi, UV ışınlarını emmesi ve antibakteriyel özelliklerinden dolayı boya sektöründe kullanılmaktadır. Birçok alanda ilgi çekici özelliklerinden dolayı kullanım imkânı sağlayan ZnO'nin kullanılacağı alana göre üretim yöntemleri farklılık göstermektedir. Sprey piroliz, sol-jel, kimyasal buhar biriktirme, buhar taşınım ve hidrotermal yöntemleri kullanılarak ZnO nanopartikülleri sentezlenmektedir.

### 2.1.2 Titanyum Dioksit (TiO<sub>2</sub>)

Titanyum dioksit (TiO<sub>2</sub>); 79,87 g molekül ağırlığında, beyaz toz yapıda, kokusuz, 1855 °C erime noktasına sahip yarıiletken ve hidrofilik bir maddedir. Su, HCl, HNO<sub>3</sub>, HF, seyreltik mineral asitler ve organik çözücü içerisinde çözünmektedir. TiO<sub>2</sub>; toksik olmaması, kolay bulunabilir ve ucuz olması nedeniyle çalışmalarda en çok tercih edilen metal oksittir. Ayrıca, yüksek sıcaklık ve UV ışığı altında kimyasal olarak kararlılığa sahiptir [13].

TiO<sub>2</sub>, hem kristal hem de amorf yapıya sahip olabilmektedir [14]. TiO<sub>2</sub>; doğada rutil, anataz ve brokit olmak üzere üç farklı kristal poliformik yapıda bulunmaktadır. Uygulanan ısısal işleme göre fazlar arası dönüşümler (anataz-brokit-rutil, brokit-anataz-rutil, anataz-rutil, brokit-rutil) gerçekleşebilmektedir. Anataz fazı, küçük nanotaneçikler (50 nm) için kararlı olup, yüksek sıcaklıkta rutil fazı daha kararlı hale sahiptir. Ayrıca sıcaklığın artmasına bağlı olarak anataz ve

rutil yapıdaki tanecikler büyümektedir. Büyüme hızları kıyaslandığında rutil fazı anataz fazına göre daha hızlı büyümektedir. Anataz ve brokit yapısındaki nanotanecikler belirli büyüklüğe ulaştığında ise rutil fazına dönüşmektedir.

TiO<sub>2</sub> metal oksitinin rutil kristal fazı, seramik boyalarda ve gıda endüstrisinde boyar madde olarak kullanılırken, anataz kristal fazı kâğıt üretiminde, plastik ve seramik malzemelerde, beyaz boyalarda ve ayakkabı beyazlatıcılarında kullanılmaktadır. Valans bandı ile iletkenlik bandı arasındaki potansiyel farkı 3eV'tan az olan TiO<sub>2</sub> yarıiletkenleri fotokatalitik aktiviteye sahiptirler. Işık absorblandığında valans banttan iletkenlik bandına geçen elektron, valans bandında pozitif boşluk oluştururken iletkenlik bandında da elektron yoğunluğu oluşturmaktadır. Bu özelliklere sahip olan TiO<sub>2</sub>, ışık altında organik maddeleri oksitlemektedir ve redox reaksiyon ile fotokatalitik parçalanma gerçekleşmektedir. Amorf yapıdaki TiO<sub>2</sub> ve brokit fazındaki TiO<sub>2</sub>, fotokatalitik aktivite göstermemektedir [15]. TiO<sub>2</sub>, UV ışık altında aktive olarak radikaller oluşturmaktadır ve bu radikaller de yüzeydeki kirleri parçalayarak ortamdan uzaklaştırmaktadır. Güneş ışığı altında da TiO<sub>2</sub> aktive olup bakteri ve mikropları yok ederek antibakteriyel özellik göstermektedir [16].

### **2.1.3 Gümüş(1) Oksit (Ag<sub>2</sub>O)**

Gümüş (1) oksit (Ag<sub>2</sub>O); molar kütlesi 231,74 g/mol, yoğunluğu 10,490 g/mL, erime noktası 961,78 °C, ısı iletkenliği 4,29 Wcm<sup>-1</sup>K<sup>-1</sup> olan, toksik olmayan, doğada fazla miktarda bulunan bir bileşiktir. 15 atm altında ve 300 °C'deki bölünmüş gümüşün ısıtılmasına rağmen gümüşün havada bozunmaması yüksek kimyasal kararlılığa sahip olduğunu göstermektedir [17].

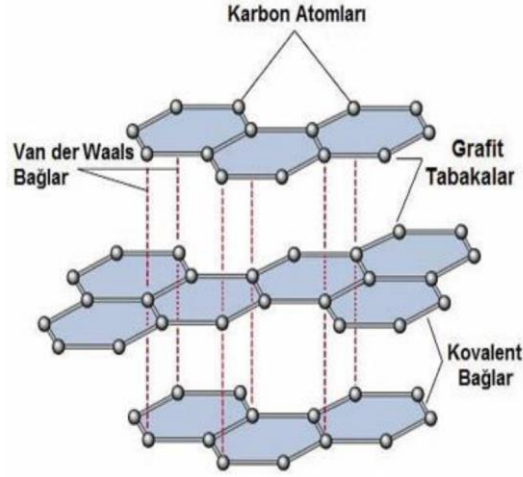
Gümüş oksit nanoparçacıklarının yüzeye gömülmesi veya kaplaması ile antibakterial özellik göstermesinden dolayı kronik yaraların tedavisinde, dezenfekte edici filtrelerde, su arıtımında, sentetik tekstillerde, cerrahi ekipmanlarda, gıda ambalajlarında, tanısal biyolojik prob alanında kullanılmaktadır. Ayrıca yakıt hücreleri, kokulu madde-buhar-zararlı gaz tespiti için sensörlerde, yakıt ve fotovoltaiik hücrelerde, oksidasyon katalizlerinde de tercih edilmektedir.

## **2.2 GRAFENİN YAPISI VE GENEL ÖZELLİKLERİ**

Karbon atomu hem doğada en fazla bulunan hem de hayatımızın her alanında yer alan bir elementtir. Karbon atomunun allotropları olan elmas ve grafit doğada serbest halde bulunurken,

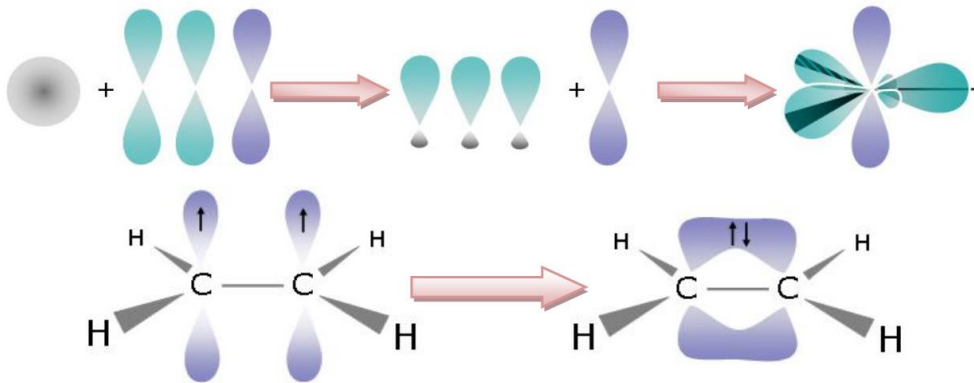
karbon bileşiklerinin sentezi yapay yollarla yapılmaktadır. Grafitin tek tabakalı hali olan grafen, kurşun kalemin bulunmasından yüzyıllar sonra yakın zamanda sentezlenmiştir. Elmas (3B) ve grafen (2B) allotroplarının termodinamik özellikleri incelendiğinde grafen fazı elmas fazından daha kararlıdır. 1930 yılında ünlü fizikçiler L.D. Landau ve R. Peierls, grafenin iki boyutlu kristalin yapı gösterdiğini lakin grafen gibi iki boyutlu kristallerin termodinamik olarak kararlı yapıda olamayacaklarını; düşük sıcaklıkta dahi ısıl dalgalanmalar sonucu atomlar arası uzaklıklara kadar atomların yer değiştirerek malzemenin dağılmasına sebep olacağını açıklamışlardır. 1947 yılında P.R Wallace “grafen” kelimesi yerine “tek tabakalı yapı” diyerek grafenin enerji-bant yapısını inceleyerek üç boyutlu grafitin elektronik özelliklerini anlamaya çalışmıştır. 1957 yılında L. Pauling, grafenin elektronik yapısı ve özellikleri ile ilgili makaleler yayınlamıştır. 1980 yılına kadar karbon atomunun sadece elmas, grafit ve amorf karbon şeklinde üç temel yapıda olduğu sanılıyordu. 2004 yılında Manchester Üniversitesi’nden Andre Geim ve Konstantin Novoselov’un öncülüğündeki bir grup fizikçi çok farklı bir yöntem kullanarak (mikro-mekaniksel ayrıştırma), karbonun iki boyutlu allotrop yapısı olan grafeni, yüksek kararlılıkta ve tek tabaka halinde başarılı bir şekilde sentezlenmeyi başarmışlardır. Sentezlenen grafenin yüksek kalitede 2-boyutlu kristallerden oluştuğu da ispatlanmıştır.

Grafit;  $sp^2$  hibritleşmesi yapan karbon atomlarının bal peteği örgü şeklinde üst üste kümelenmiş ve doğada en çok bulunan şeklidir. Grafit tabakaları arası uzaklık  $3,35 \text{ \AA}$ , karbon atomları arasındaki uzaklık  $0,134 \text{ nm}$ ’dir. Düzlemdaki karbon atomları arasında kimyasal bağ, düzlem dik haldeki karbon atomları arasında zayıf Van der Waals bağı ( $2 \text{ eV/nm}^2$ ) bulunur. Bu bağın kırılması için gerekli kuvvet  $300 \text{ nN/}\mu\text{m}^2$ ’dir. Yapısında hem  $\sigma$  bağı hem de  $\pi$  bağı vardır ve  $\pi$  bağındaki hareketli elektronlar sayesinde elektriksel iletkenlik sağlanmaktadır [18]. Şekil 2.2’de grafitin kimyasal yapısı görülmektedir.

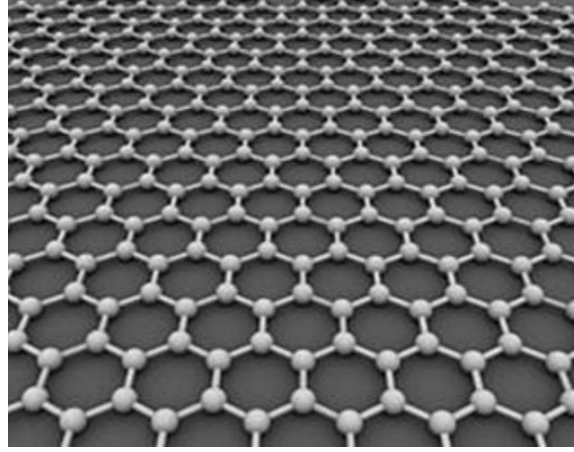


Şekil 2.2 Grafite kimyasal yapısı [19].

Grafen; karbon atomlarının bir tane s ve iki tane p orbitalinin ( $2p_x$  ve  $2p_y$ ) birleşimi ile üç tane  $120^\circ$  derecelik  $sp^2$  hibritleşmesi yaptığı, karbon atomlarının düzlemde üç  $\sigma$  bağına ve düzlem dışı  $\pi$  bağına sahip olduğu hekzagonal yapıdaki, genel olarak tek tabakalı grafit olarak adlandırılan ve iki boyutlu karbon atomunun allotropudur. Şekil 2.3'te karbon atomu için  $sp^2$  hibritleşmesi gösterilmektedir. Grafen yapısındaki  $\sigma$  bağları oldukça güçlüdür ve bal peteği örgü şeklindeki yapının omurgasını oluşturur. Bu bağ grafenin mekanik özelliklerini ve esnekliğini etkilemektedir.  $2p$  orbitallerinin birleşmesiyle oluşan  $\pi$  bağı grafenin iletkenlik özelliğini ve farklı grafen tabakalarıyla etkileşimi kontrol ederken boşta kalan  $2p_z$  orbitali grafenin üstün özellikler kazanmasını sağlamaktadır [20]. Şekil 2.4'te grafenin yapısı görülmektedir.



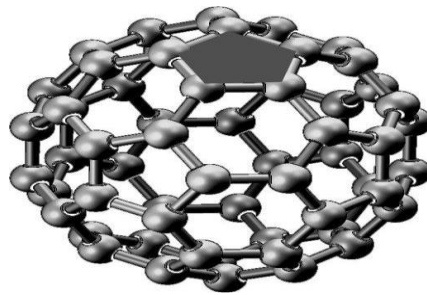
Şekil 2.3 Karbon atomu için  $sp^2$  hibritinin gösterimi [21].



Şekil 2.4 Grafenin yapısı [19].

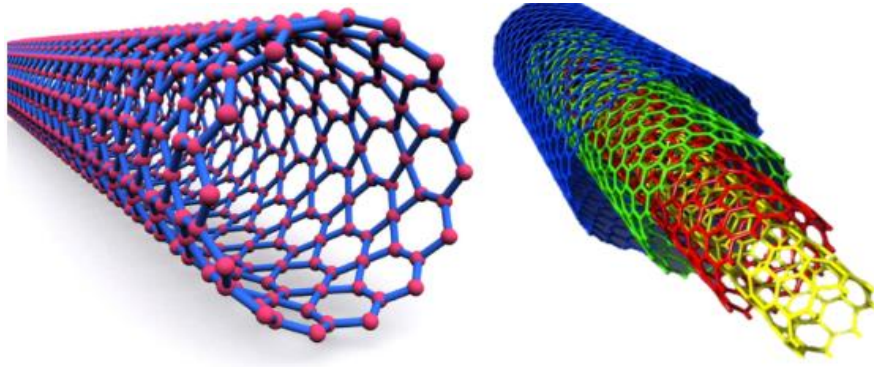
Deneysel ve teorik çalışmalarda tabaka sayısı 10'dan fazla olan karbon yapıları ince grafit denilmektedir. Tabaka sayısı 10'a indiğinde grafenin elektronik yapısında gözlenen hızlı değişimlerden dolayı grafenin iki boyutlu yapısı için tabaka sayısı 10 olarak kabul edilmiştir [22]. Malzemenin grafit özelliği göstermesinde tabaka sayısı önemli bir etken olduğu için grafit tabaka sayısına göre sınıflandırılır: tek tabaka, çift tabaka ve birkaç tabaka grafit. Grafit tüm bu yapılarda özelliklerini korumaktadır ve avantajlı yapısı tek tabakalı grafit formudur [23].

Grafit, keşfedilen en son yapı olmasına rağmen aslında karbon allotroplarının yapıtaşıdır. Grafit tabakası küresel şekilde yuvarlandığında Şekil 2.5'te gösterilen 0 boyutlu yapı olan fulleren oluşmaktadır. En yaygın bulunan fulleren örneği 60 karbon atomunun birleşmesiyle oluşan C<sub>60</sub> kristal yapısıdır. Şekil 2.6'da grafit tabakası kendi eksenini etrafında silindirik şekilde sarıldığında uçları açık, içi boş ve 1 boyutlu tek duvarlı (solda) veya çok duvarlı (sağda) karbon nanotüpleri elde edilmektedir. Grafit tabakasının sayısı ve katlanma şekline bağlı olarak farklı fiziksel, kimyasal ve elektronik özellik gösteren birkaç nanotüp yapısı oluşmaktadır.



Şekil 2.5 Fulleren yapısı [24].

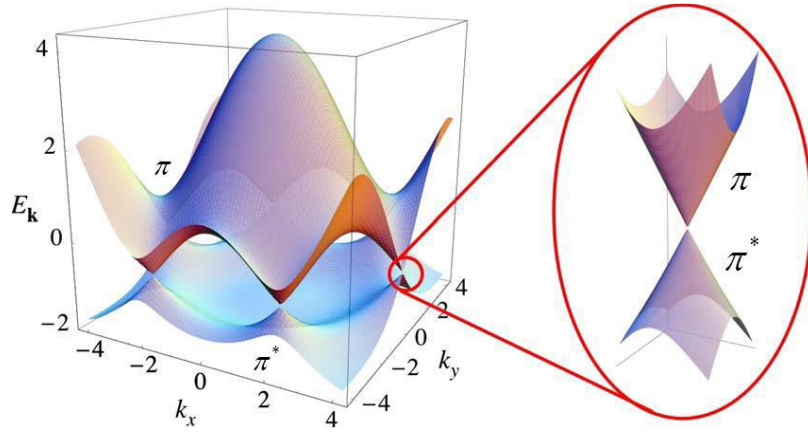




Şekil 2.6 Tek katmanlı (solda) ve çok katmanlı (sağda) nanotüpler [25].

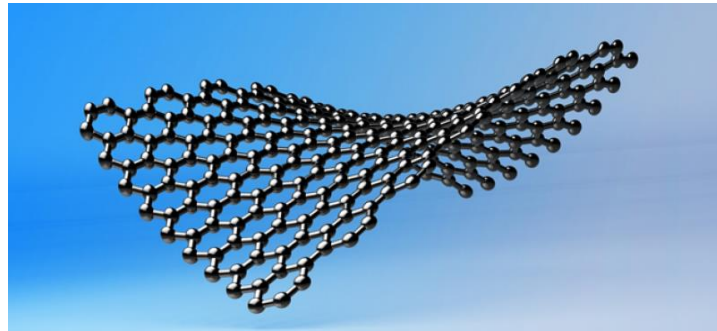
Grafenin iki boyutlu yapısı, kuvvetli bağ yapısında ( $\sigma$  bağı) ve oldukça ince bir malzeme (tek atom kalınlığında) olmasından dolayı ilgi çekici optik, elektrik, termal, mekanik, kimyasal, fiziksel ve biyolojik özelliklere sahiptir. Grafenin optik özellikleri incelendiğinde oldukça şeffaf, tek tabakasının beyaz ışığın bütün spektrumlarında ölçüm yapma imkânı sağladığı, ışığın % 0,1'den daha az kısmını yansıttığı, % 2,3'ünü soğurup % 97,7'sini geçirerek yüksek geçirgenliğinin olduğu ve görünür bölgede tabaka sayısı 5 değerine ulaşana kadar geçirgenliğinin lineer olarak azaldığı (2 nm kalınlıktaki filmler ışık geçirgenliği % 95'in üzerindeyken 10 nm kalınlıktaki filmin geçirgenliği % 70'in üzerindedir) görülmektedir [18]. Grafenin bal peteği örgü şeklindeki kristal yapısı ve tabaka sayısı elektronik özelliklerini de etkilemektedir. Tek tabakalı grafen bir yarıiletken özelliği gösterirken, çok tabakalı grafen metalik iletken özelliği göstermektedir [26]. Yarıiletkenlerde iletkenlik bandı elektronları ile valans bandı elektronları arasında bir bant bulunurken grafende kendine özgü bir bant yapısı bulunmaktadır. Tek atom kalınlığında olan grafenin valans bandındaki  $\pi$  elektronları ile iletkenlik bandındaki  $\pi^*$  elektronları yapının 2B olmasını sağlayarak hegzagonal şekli nedeniyle dolaylı olarak bu bantlar altı ayrı noktada etkileşim olmadan çakışır. Bahsi geçen bu etkileşim yapının simetrisini oluşturmaktadır. Tek tabakalı grafende lineer bant yapısı bulunmasından dolayı yük taşıyıcıların kütlesi yoktur ve bu yük taşıyıcıların hızları ışık hızının 1/300'ü kadardır. Grafenin tek tabakalı yapısındaki bu bantlar lineer olarak azalarak Dirac konisini oluşturmaktadır. Şekil 2.7'de grafenin elektronik bant yapısı görülmektedir. Dirac konileri arasında boşluk olmadığı için sıfır-boşluk yarıiletken olarak adlandırılmaktadır [27]. Grafenin kimyasal bağ yapısı dış safsızlıklara daha az enerji harcamasından dolayı elektrik iletkenliği yüksektir ve bu değer oda sıcaklığında  $15000 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ 'dir. Grafendeki tabaka sayısının artmasına bağlı olarak yapıdaki yük taşıyıcıların kütleleri oluşmaktadır ve böylece hızları ışık hızından daha düşük hale gelmektedir. Grafenin termal özellikleri incelendiğinde katı kristalin

yapı içerisindeki fotonlar ve elektronlar ısı aktarımı sağlarken karbon temelli malzemelerde ise ısı aktarımı genellikle fotonlar sayesinde olmaktadır.



**Şekil 2.7** Grafenin elektronik bant yapısı. Sağdaki şekil altı adet Dirac noktasından birinin yaklaşılmış görüntüsüdür [28].

Grafenin mekanik özellikleri incelendiğinde; grafenin yapısındaki yüzeye dik termal dalgalanmalar esnek ve kararlı yapıda olmasını sağlarken mekanik özelliklerini de etkilemektedir. İki boyutlu ve dalgalı yapısı sayesinde grafenin  $2630 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$  değerinde oldukça fazla yüzey alanı bulunmaktadır. Şekil 2.8’de grafenin esnek yapısı görülmektedir. Grafen, elmas kadar sert bir malzeme olmasına rağmen uygulanan kuvvete bağlı olarak malzemenin elastik şekil değiştirmesinin bir ölçüsü olarak adlandırılan Young modülü, kusursuz grafen için  $1100 \text{ GPa}$  ve kırılma kuvveti  $130 \text{ GPa}$ ’dır [29]. Bu da esnek ve bükülebilir bir malzeme olan grafenin mekanik dayanıklılığının oldukça yüksek ve çelikten 100 kat daha sağlam olduğunu göstermektedir. Grafen, hidrofobik özelliğe sahiptir. Grafit, oksijen içeren yardımcı fonksiyonel gruplar vasıtasıyla kimyasal olarak indirgenmiş ve hidrofilik özellik gösteren grafen oksite dönüştürülmektedir.



**Şekil 2.8** Grafenin esnek yapısı [30].

## 2.3 GRAFENİN UYGULAMA ALANLARI

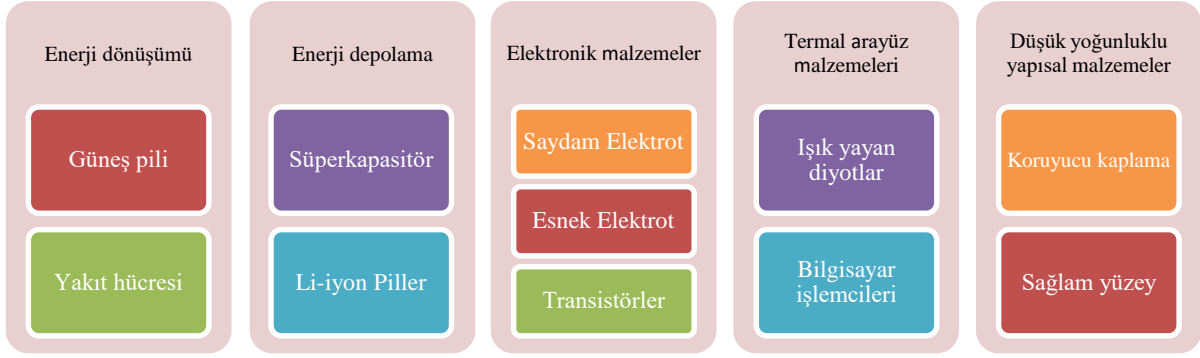
Grafenin sahip olduğu üstün özellikler pek çok alanda araştırma, uygulama ve kullanım imkânı sağlamaktadır. Grafenin farklı sentez yöntemlerinin, özelliklerini ve kullanım alanlarını değiştirdiği görülmektedir. Ancak, tek atom kalınlığında ve iki boyutlu yapıdaki grafenin, üç boyutlu uygulamalara mekanik olarak adaptasyonu oldukça güçtür [31].

Grafenin yapısı ve özellikleri, enerji depolama alanında kullanım imkânı sağlamaktadır. Bilgisayar, akıllı telefon, otomotiv ve elektrikli aletlerde yüksek güç ve enerji yoğunluğu özelliklerinden dolayı kullanılan lityum iyonlarının elektrokimyasal olarak ayrılan grafen tabakalarının arasına yerleşmesi ile  $C_6Li$  bileşii oluşmaktadır. Böylece lityum depolayan grafen tabakaları şarj imkânı sağlayan batarya şeklinde kullanılmaktadır [32].

Grafenin esnek ve iletken yapısı, optik ve mekanik özellikleri; giyilebilir elektronik tekstil, çok işlevli kumaş ve medikal tekstil alanlarında kullanım imkânı vermektedir. Canlıların ve hassas elektronik cihazların, elektromanyetik dalgalardan ve elektrostatik dolum/boşaltımlardan etkilenmesini önlediği gibi ısıtma, bilgi aktarma gibi özellikler de göstermektedir.

Grafenin inert yapısı, dayanıklı ve nanoboyutta olması, zor çevre şartlarına uyumlu olması sayesinde optik sistem çalışmalarıyla ortamdaki buhar veya gaz çeşitliliğini belirleyen farklı basınç altında çalışan gaz sensörlerinin üretiminde kullanım imkânı sağlamaktadır. Tabakalı grafen kullanılarak, düşük bir maliyetle esnek amonyak sensörü geliştirilmiştir [33].

Grafenin yapısı ve sahip olduğu özellikler, biyomedikal ve nanotıp alanında da kullanım imkânı sağlamaktadır. Grafen temelli malzemeler, hastalıkların teşhis ve tedavisi için optik ve elektronik sinyal veren biyosensörlerin yapımında kullanılmaktadır [34]. Grafenin geniş yüzey alanı, grafenin etrafına yüksek miktarda ilaç molekülü yerleştirilmesine imkân sağladığı için ilaç taşıyıcı olarak da kullanılmaktadır [35]. Grafenin geniş yüzey alanının sağladığı bir diğer kullanım alanı da Ag, Pt, Pd, Au gibi soy metal nanopartiküller için katalizör destek maddesi olarak kullanılmasıdır [36].

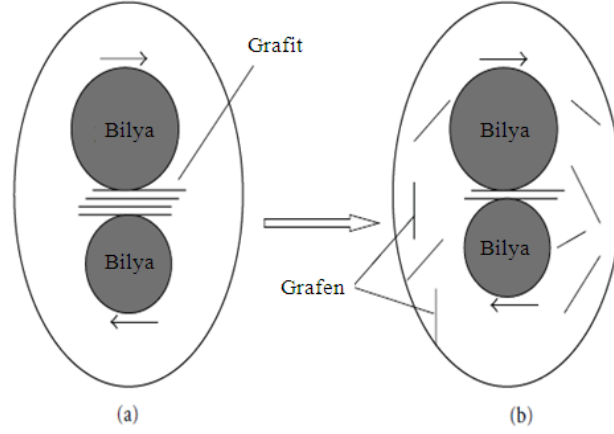


**Şekil 2.9** Grafenin kullanım alanları.

## 2.4 GRAFENİN SENTEZLENMESİ

### 2.4.1 Katman Ayırma Yöntemi

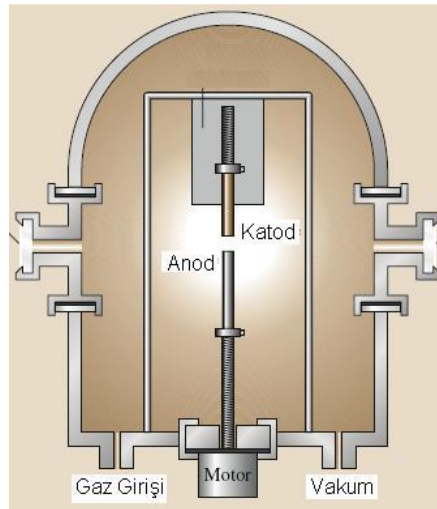
Bu yöntem; kaydırma yöntemi, grafit soyma, mekanik katman kalkması, mikromekanik teknik olarak da adlandırılmaktadır. Novoselov ve Geim tarafından 2004 yılında keşfedilen, ilk zamanlarda çok tercih edilen basit ve etkili yöntem olmasına rağmen zamanla daha yüksek miktarda ve daha verimli grafit sentezlemek için yeni yöntemler geliştirilmiştir. Bu yöntemde; grafit tabakasının selobant üzerine 12 kez yapıştırılması sonucunda grafit tabakaları bant üzerine dağılmaktadır ve 100 mikrometre büyüklüğünde grafit elde edilmektedir. Yapıştırıcı içeriği, elde edilen grafenin yapısını kısmen kirletebilmektedir. Ayrıca yapışkan bant üzerine dağılan grafit tabakalarına kuvvet uygulandığında SiO<sub>2</sub>/Si alttaşı üzerine 1,5 nm'den daha ince grafit tabakasının yapışması sağlanmaktadır. Yüksek miktarda grafit üretimi için farklı yöntemler tercih edilmektedir. Elektriksel iletkenliği ve yapısal özellikleri en iyi grafeni sentezlemek için başlangıçta kullanılan grafenin yüksek kalitede tek kristal grafit tabakası olması gerekmektedir. Grafitten katman ayırma yöntemiyle grafit elde edilmesi yöntemine alternatif olarak Şekil 2.10'da gösterilen ıslak bilyalı değirmende öğütme yönteminde; çözücü içerisinde öğütme yoluyla mekanik kayma kuvveti uygulanan grafit tabakaları arasındaki zayıf Van der Waals bağları kopmaktadır. Böylelikle grafit, grafit tabakalarına ayrılmaktadır. Ayrılan grafit tabakaları çözücü içerisinde dağılmaktadır.



**Şekil 2.10** Islak bilyalı değirmende öğütme yönteminde; (a) Çözücü içerisinde dispers olan grafitin bilyalarla öğütme prosesi ile tabakalarına ayrılması, (b) Çözücü ortamında grafen tabakalarının oluşumu [37].

#### 2.4.2 Ark Boşaltma Yöntemi

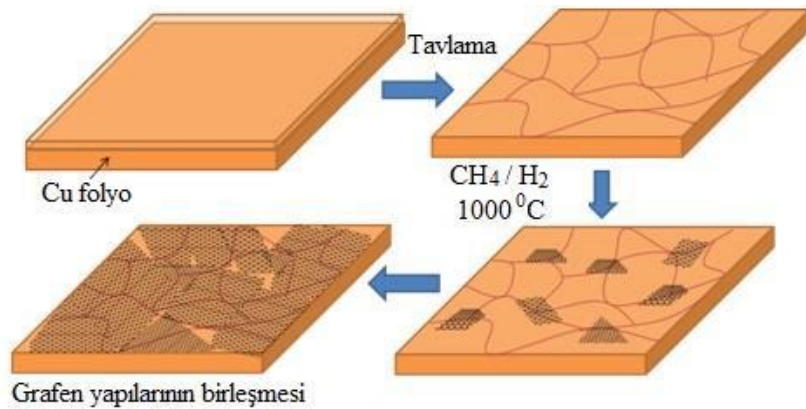
Bu işlem, ark reaktörü içerisinde helyum gazı ile 600 mbar'dan yüksek basınç sağlanarak 6 mm çaplı anot ve 9 mm çaplı katot olarak hazırlanan iki grafit çubuk arasında 20-40 V arası gerilim ve 50-100 A arası akım uygulanarak yapılmaktadır. Anoda giden elektronların anyon ile çarpışması sonucunda katot elektrot üzerinde karbon nanotüpler, kümelenmiş karbon ve ark reaktörünün iç çeperinde grafen birikmektedir. Reaktörün içerisi ortam durumuna geldiğinde biriken grafen tabakası toplanabilmektedir. Şekil 2.11'de ark boşaltma yöntemi şematik olarak görülmektedir. Bu yöntemle tek tabakalı grafenin 2-4 katı kalınlığında grafen elde edilmektedir. Ark boşaltma yönteminde yüksek sıcaklık ve reaksiyon süresinin kısa olması faz analizinin kontrolünü imkânsızlaştırmaktadır.



**Şekil 2.11** Ark boşaltma yönteminin şematik gösterimi [38].

### 2.4.3 Kimyasal Buhar Biriktirme Yöntemi

Tek tabaka grafit veya grafen genellikle Cu, Ru, Ir, Co, Pt ve Ni gibi geçiş metalleri ile etkileştiğinde metaller katalizör özelliği göstermektedir ve bu metal yüzeyler üzerinde kimyasal buhar biriktirme tekniği (CVD) ile büyütülerek sentezlenmektedir. Bu metal alttaşlar tane boyutu, aşındırma yeteneği, maliyet ve yarıiletken sanayisinde kullanım durumuna göre seçilmektedir. Ir'un fiziksel özellikleri aşındırılmasını güçleştirirken Cu, Ni ve Ru daha kolay aşındırılmaktadır. Ayrıca Ru ve Ir metal alttaşları, üretim maliyetini arttırmaktadır. Ni ve Cu metal alttaşlarının önemli bir diğer özelliği de sentezlenen grafen filminden kolaylıkla ayrılabilirlerdir. Bu sebeplerden dolayı genellikle metal alttaş olarak aşındırılması kolay, ucuz, karbon atomuna ilgisi en düşük, grafen ile etkileşimi fiziksel düzeyde olan Cu tercih edilmektedir. Hidrojen atmosferi altında CuO tavlama işlemi ile indirgenmesi sonucu Cu filmi üzerinde grafen adacıkları kümeleşmektedir. Zamanla grafen bölgelerinin büyüyerek birleşmesi sonucunda Cu alttaşı üzerinde 1 cm<sup>2</sup>'lik geniş yüzey alanına sahip, tekdüze ve son derece kaliteli grafen filmi oluşmaktadır. Üzerinde grafen filmi oluşan Cu alttaşının asit banyosunda grafen filminin çözücü içerisinde yüzene kadar tutturulması ile Cu alttaştan grafen filmi ayrılmaktadır. Şekil 2.12'de Cu alttaş yüzeyinde CVD tekniği ile grafenin büyümesi şematik olarak gösterilmektedir. Ni geçiş metali, karbon çözünürlüğü yüksek olan metaldir. Karbon-nikel metal katı çözeltilisi soğutulduğu zaman karbon atomları çözeltiden ayrılmaktadır ve yüzeyde grafen filmi oluşmaktadır. Bu aşamadan sonra Ni alttaş üzerinde fazla karbon birikmesi gerçekleştiği için grafen filmi kalınlaşmaktadır. Bu yöntem, tek ya da birkaç tabakalı grafen filmlerinin yüksek miktarda sentezine imkân vermektedir. Yöntemin dezavantajı, kuvvetli metal-grafen etkileşimi olmasıdır.

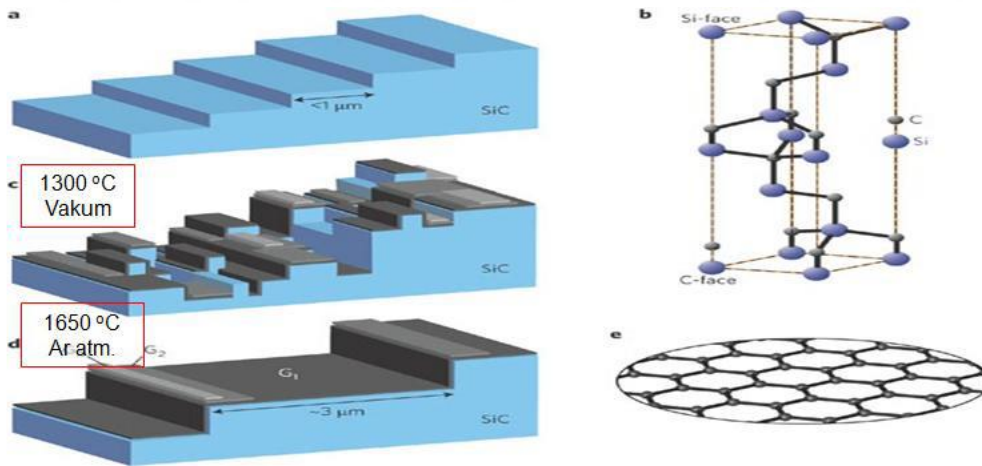


**Şekil 2.12** Cu alttaş yüzeyinde CVD tekniği kullanılarak grafenin büyümesi işleminin şematik olarak gösterimi [39].



#### 2.4.4 Epitaksiyel Büyütme

Bu yöntem çeşitli çalışmalarda; Silisyum karbür (SiC) üzerinde epitaksiyel büyütme, SiC'ün termal bozunması, SiC bileşiğinin yüksek sıcaklıkta bozunması şeklinde isimlendirilmektedir. Grafen sentezinde en popüler ve umut verici yöntemlerden biridir. Bu işlemde; yüzeyi H<sub>2</sub> ile aşındırılmış olan tek kristal haldeki 6H-SiC bileşiği, vakum altında 1-20 dakika 1300 °C'ye kadar ısıtıldığında silisyum atomları süblimleşerek ortamdaki uzaklaşır. Yüzeyde kalan karbonca zengin bölgelerin yeteri kadar yüksek sıcaklıkta yeniden düzenlenmesi ile grafen tabakaları oluşmaktadır. Şekil 2.13'te SiC bileşiğinin grafitleşmesi görülmektedir. Süblimleşme işleminin dikkatli bir şekilde kontrol edilmesi SiC tabakasının yüzeyinde 1 ile 3 arasında çok ince grafen tabakasının oluşmasına imkân vermektedir. Süblimleşme işlemi UHV (ultra high vacuum) ortamında argon atmosferinde 1650 °C'de yapıldığında tek tabaka grafen ~10<sup>13</sup> cm<sup>-2</sup> taşıma yük yoğunluğu için 27 K'de 2000 cm<sup>2</sup>/Vs taşıma hızına sahip olmaktadır. Bu yöntemle geniş yüzey alanına sahip grafen elde edilirken yüksek sıcaklıkta reaksiyonların gerçekleşmesinden dolayı yapı kusurları meydana gelmektedir [40]. Bu yöntemle elde edilen grafen malzemesi yarıiletken sanayisinde, transistörlerde ve elektronik aygıtlarda kullanılmaktadır.

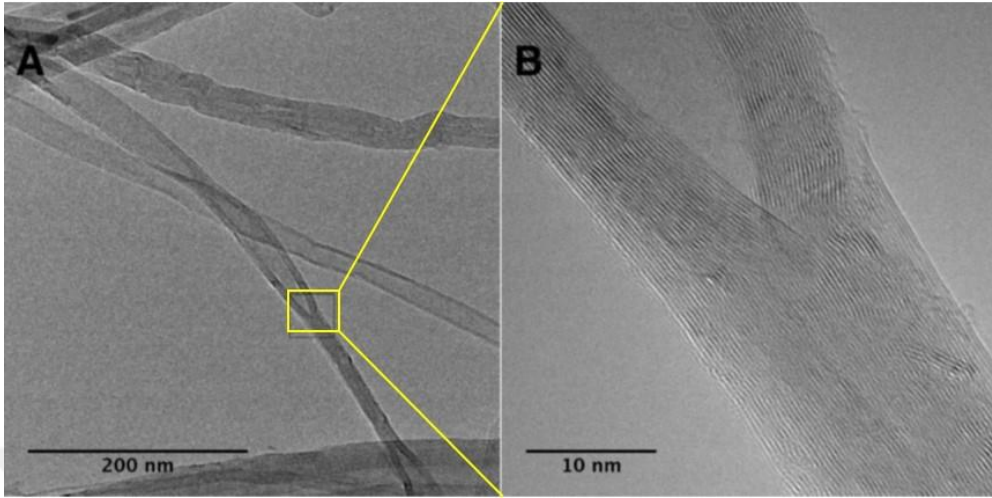


**Şekil 2.13** SiC'ün grafitleşmesi; (a) SiC'ün başlangıç yüzeyi, (b) 6H-SiC'ün birim hücresi, (c) vakum-grafitleşmiş SiC'ün şematik morfolojisi, (d) Ar atmosferinde SiC morfolojisi ve (e) tek tabakalı grafen yapısı [41].

#### 2.4.5 Karbon Nanotüplerin Açılması

Çok duvarlı karbon nanotüpleri (MWNT), Li ve NH<sub>3</sub> maddelerinin eklenmesiyle Şekil 2.14'deki TEM görüntüsünde olduğu gibi uzunluk doğrultusu boyunca açılmaktadır.

Sonrasında asit içerisinde kaydırma yöntemi ve ani ısıtma işlemi yapıldığında ortaya çıkan üründe kısmen açılmış MWNT'ler, nanoşeritler ve grafen malzemeleri bulunmaktadır [42].



**Şekil 2.14** (a) Kısmen açılmış MWNT'ün TEM görüntüsü ve (b) açılmanın durduğu alanın büyütülmüş görüntüsü [42].

#### **2.4.6 Kimyasal Ayırıştırma Yöntemi (Liquid-Phase Exfoliation - Sıvı Fazdan Ayırma Yöntemi)**

Bu yöntemde, grafit malzemesi sitrik asit gibi kimyasallarla birleştirildiğinde grafit oksitlenerek tabakalarına ayrılmaktadır ve sonuçta yapısındaki oksitlerden dolayı yalıtkan özellik gösteren grafen oksit (GO) bileşiği sentezlenmektedir. GO'nun iletken özellik göstermesi için termal veya kimyasal indirgeme işlemleri uygulanarak oksitler yapıdan uzaklaştırılmaktadır. Fazla miktarda grafen sentezlenmesi için en uygun yöntemdir [43].

#### **2.4.7 Elektrokimyasal Yöntem**

Elektrokimyasal yöntem, toksik reaktif içermediği için çevre dostu, basit ve hızlı bir şekilde grafen sentezi gerçekleştirilebilmektedir. Anot ve katot elektrotları olarak hazırlanan grafit çubuklar uygun sulu çözelti içerisine daldırıldıktan sonra uygulanan 10-20 V'luk potansiyel ile iyonlar grafit çubuklar arasına girerek grafit tabakaları arasındaki aralığı arttırmaktadır. Elektroliz reaksiyonunun ilerlemesi ile katot grafit levha üzerindeki madde soyulur ve grafen içeren soyulmuş grafit tabakasının bir kısmı elektrolit içerisinde dağılırken fazla miktarda grafen de kabın tabanında birikmektedir. Ayrıca bu yöntemde grafen tabakaları arasına metal



oksit parçacıklarının eklenmesi, hem grafenin toplanmasını önlenmektedir hem de sentezlenen metal oksit katkılı grafen kompozitin iletkenliğini artırmaktadır [44].

#### **2.4.8 Grafen Oksitin İndirgenme Yöntemleri**

Grafen, doğal grafit tabakaları kullanılarak yüksek miktarlarda kimyasal yolla sentezlenebilmektedir. Kimyasal yolla elde edilen grafen, birden fazla grafen tabakası bulundurmasında dolayı literatürde “kimyasal yolla elde edilen grafen” veya “indirgenmiş grafen oksit” olarak tanımlanmaktadır. Doğal grafitin kimyasal yöntemler ile grafen oksite indirgenmesi yöntemi; ucuz grafit hammaddesi kullanılarak yüksek miktarda verimli sentez imkânı, üretilen GO'nun tabaka düzleminde bulunan oksijen içeren hidroksi ve epoksi grupları ile düzlem kenarındaki karboksil ve karbonil grupları hidrofilik olduğundan stabil çözeltiler hazırlanmasını ve suda kolaylıkla tabakalarına ayrılmasını (exfoliasyon) sağlamaktadır. Grafit tabakalarının oksitlenerek tabakaların ayrılmasıyla oluşan tek katmanlı yapı, GO olarak adlandırılmaktadır. GO'nun indirgenmesi işlemi ile oksijen içerikli gruplar parçalanarak grafen oksit sadece karbon içeren forma dönüşmektedir. GO; termal tavlama, kimyasal indirgeme ve çok adımlı indirgeme yöntemleri ile indirgenebilmektedir. Bu yöntemler içerisinde en çok kimyasal indirgeme tercih edilmektedir [45].

##### **2.4.8.1 Termal İndirgeme Yöntemleri**

###### **Termal Tavlama**

Bu yöntemde sadece yüksek ısı uygulanmasıyla GO indirgenmektedir. GO'nun aniden ısıtılması ( $> 2000$  °C/dk) ile grafen tabakaları arasındaki oksijen içeren fonksiyonel gruplar bozunmaktadır ve bozunma sonucu oluşan CO ve CO<sub>2</sub> gazları aniden genişlerken basınç üretmektedir. Üretilen basınç, GO tabakalarını ayırmak için yeterli olmaktadır. Bu yöntemde hem GO tabakaları birbirinden ayrılmaktadır hem de yüksek sıcaklıkta oksijen içeren fonksiyonel grupların bozunması ile indirgeme işlemi gerçekleşmektedir. Bu yöntemin dezavantajları; fazla miktarda grafen üretilmemektedir, üretilen grafen küçük boyutlarda ve yüksek sıcaklıktan dolayı oksijen içeren gruplar yapıdan uzaklaşırken bir miktar karbon atomunun da yapıdan uzaklaşmasından dolayı buruşuk yapıda olmaktadır. Bu durum üretilen grafenin elektriksel iletkenliğinin düşük olmasına sebep olmaktadır. Ayrıca yüksek sıcaklık uygulamak için fazla enerji tüketimi olması üretim maliyetini artırmaktadır [45].

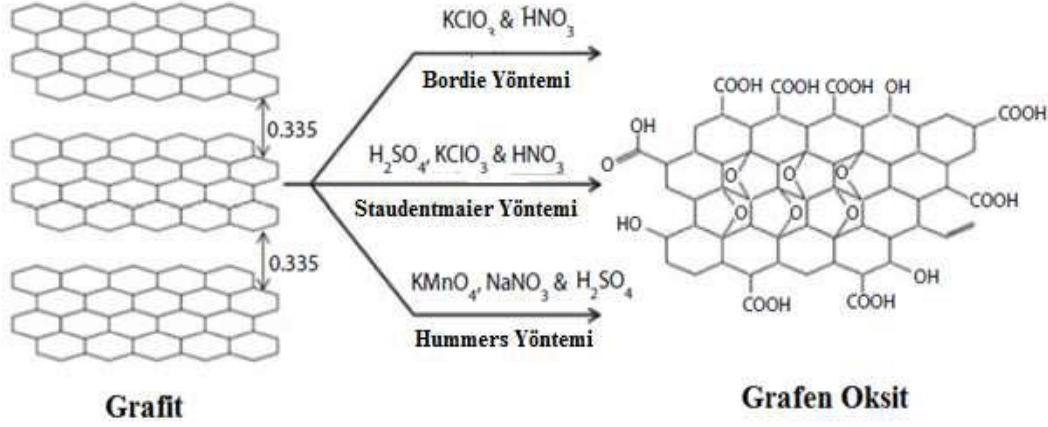
## **Mikrodalga ve Işık ile İndirgeme**

Termal tavlama yöntemine alternatif olarak mikrodalga yardımı ve ışık etkisi ile indirgeme işlemi yapılabilmektedir. Mikrodalga yardımı ile indirgeme işleminde GO, mikrodalga fırın yardımı ile yaklaşık 1 dakikada indirgenmektedir. Bu yöntemde malzemeler tekdüze ve hızlı biçimde ısıtılmaktadır. Işık yardımı ile GO'nun indirgenmesinde ise fotoğraf makinelerinde kullanılan xenon flaşların 1 cm'den yakın mesafeden tetiklenmesi indirgeme etkisi göstermektedir [46].

### **2.4.8.2 Kimyasal İndirgeme**

#### **Kimyasal Ayırıcı İndirgemesi**

Grafenin kimyasal yöntemle sentezinde öncelikle grafitten güçlü yükseltgenler ile grafit oksit elde edilmektedir. Sentezlenen grafit oksit ultrasonik etki ile tabakalarına ayrılarak GO'ya dönüşmektedir. GO'nun indirgenmesindeki amaç, fonksiyonel grupları uzaklaştırmak ve yapısal kusurları onarmaktır. Grafit oksit, literatürde ilk olarak 1860 yılında İngiliz bilim adamı B.C. Brodie tarafından grafit tozu potasyum klorat ve nitrik asit ile birleştirilmiştir. Deney sonucunda grafitin toplam ağırlığının artışı gözlemlendikten sonra bu durumun grafitin kimyasal yapısındaki değişikliklerden kaynaklandığını düşünerek malzemeyi karakterize ederek grafitin oksitlenebildiğini belirlemiştir. 1898 yılında Staundemaier, Brodie'nin yöntemini değiştirerek asitliği artırmak için sülfürik asit ekleyerek, potasyum klorat ve nitrik asit karışımını tek seferde eklemek yerine reaksiyon boyunca tam katlar şeklinde klorat ekleyerek yöntemi geliştirmiştir. Zamanla yöntemde değişiklikler yapılması ile basit hale getirilmeye çalışılmıştır. 1959 yılında Hummer's ve Offerman tarafından Hummer's yöntemi adı verilen ve günümüzde de hala en çok tercih edilen yöntem geliştirilmiştir. Bu yöntemde potasyum permanganat ( $KMnO_4$ ) ve derişik sülfürik asit ( $H_2SO_4$ ) ile grafitin oksitlenmesi sağlanmaktadır.  $KMnO_4$  ve  $H_2SO_4$  oksidant olarak kullanılmaktadır ve burada kuvvetli yükseltgeyici  $KMnO_4$  bileşimidir. Bu yöntemde grafit, Brodie ve Staundemaier'in deneyleri ile belirlenen seviyede oksitlenmektedir. Hummer's metodu ile oksidasyon sonunda karbon atomlarına bağlı alkol, epoksi ve hidroksil grupları içeren grafit oksit tabakarı oluşmaktadır. Grafit tabakaları oksidasyon işlemi ile oksijen bakımından zengin hale geldiği için tabakalar arası etkileşim azalmakta ve su içerisinde ultrasonikasyon işlemi ile kolaylıkla GO tabakalarına ayrılmaktadır. Böylelikle hidrofobik özellik gösteren grafit, hidrofilik özellikte GO'ya dönüşmektedir. Şekil 2.15'te kimyasal yöntemle GO sentez aşaması gösterilmektedir.



**Şekil 2.15** Kimyasal yoldan GO sentezinin şematik gösterimi.

GO sentezinde toksik kimyasallar kullanılmakta, ayrıca reaksiyon sonucunda zehirli gazlar ortaya çıkmaktadır. Hummer's metodunda daha az kimyasal toksik gaz açığa çıkması nedeniyle işlem modifiye edilerek daha güvenilir GO sentez yöntemine dönüştürülmüştür. Grafitin boyutunun küçültülmesi, farklı kimyasallar kullanılması, kullanılan kimyasalların ve reaksiyon sürelerinin değiştirilmesi yapılan modifiye işlemlerdir. Modifiye Hummer's metodu, düşük maliyet ile seri ve daha yüksek miktarda grafen sentezlenmesini sağlamaktadır. 2010 yılında Marcano vd., GO'nun daha az hasarlı sentezlenebilmesi ve açığa çıkan toksik gaz miktarının daha düşük seviyede olması için iyileştirilmiş Hummer's metodunu geliştirmişlerdir. İyileştirilmiş Hummer's metodunun farkı, yükseltgen olarak kullanılan  $KMnO_4$  yüksek miktarda ve reaksiyon boyunca adım adım kullanılmaktadır. Sülfürik asit kullanımına ek olarak fosforik asit kullanılmaktadır. İyileştirilmiş Hummer's metodunda  $KMnO_4$ 'ün fazlası  $H_2O_2$  kullanımı ile giderilmesine rağmen sentezlenen GO bileşiminde mangan kirliliğine sebep olmaktadır. GO'nun birkaç kere yıkanması ile mangan kirliliği giderilmektedir [47]. 2013 yılında Chen vd., Hummer's metodunda sülfürik asit ve fosforik asit birlikte kullanıldığında daha çevreci olacağını düşünerek geliştirilmiş Hummer's metodunu bildirmişlerdir [48]. Şekil 2.16'da üç farklı Hummer's metoduna ait kullanılan asit ve yükseltgen oranları gösterilmektedir.

Metod	Kullanılan asitler	KMnO <sub>4</sub> miktarı	NaNO <sub>3</sub> miktarı
Klasik Hummer's	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	3X	0.5X
Modifiye Hummer's	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	6X	0.5X
İyileştirilmiş Hummer's	9:1 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> : H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	9X	.

**Şekil 2.16** GO'nun üç farklı Hummer's metodu ile sentezlenmesinde kullanılan asit ve yükseltgen oranları [47].

GO; hidrazin, borhidrid, alüminyum hidrid, sülfür içeren bileşikler, askorbik asit, hidroiyodik asit, aminoasit, üre gibi pek çok kuvvetli indirgeyici ajanlar vasıtasıyla indirgenerek indirgenmiş grafen oksit (rGO) sentezlenmektedir. Hidrazin; insan ve çevre için zararlı, korozif ve patlayıcı özellikte güçlü kimyasal bir indirgeyicidir. GO'nun hidrazin ile indirgenmesi ilk kez 2007 Ruoff vd. tarafından su içerisinde gerçekleştirilmiştir. Grafenin hidrazin ile indirgenmesi sonucunda oksijen içeren fonksiyonel grupların uzaklaşması ile grafen tabakaları fazla hidrofobik özellik gösterdiğinden çözelti stabil olamamakta ayrıca, grafen tabakaları topaklanmaktadır. Ayrıca rGO tabakalarında bir miktar azot bulunmaktadır. Bu durum grafen tabakalarının ilekenliğini bir miktar düşürmektedir [49]. Çözeltiyi stabil hale getirmek için 2009 yılında Park vd., 1:1 oranında DMF:H<sub>2</sub>O karışımını hidrazin içerisinde kullandıklarında koloidal süspansiyon oluşturarak deneyi gerçekleştirmişlerdir [50]. İndirgeme ajanlarından bir diğeri olan NaBH<sub>4</sub>, sulu çözeltilerde ve alkollerde kolaylıkla çözünebilen, hidrazinden daha etkili bir indirgeme ajanıdır [51]. Su içerisinde yavaş çözünmesinden dolayı GO'nun yapısındaki epoksi ve karboksilik asit türevlerini indirgemedede düşük ile orta derece etki gösterirken, alkol grupları indirgeme işleminden sonraya kalmaktadır. Bu durum indirgeme kinetiğinin de yavaş olduğunu göstermektedir. Ancak C=O türevlerinin etkili biçimde indirgemektedir [52]. Staudenmaier yöntemi ile sentezlenen GO'nun sentetik kimyadaki en kuvvetli indirgeyici ajan olan alüminyum borhidrür ile indirgeme işleminin incelendiği bir çalışma sonucunda en yüksek direnç değerine ve C:O oranına sahip grafen elde edilmesine rağmen çözelti ortamının stabil olmadığı görülmüştür [53].

GO'nun hidrazin gibi güçlü kimyasal ajanlarla indirgenmesi insan ve çevreye zarar vermekte, kanserojen etkiye sahip olmaktadır. Bu sebeplerden dolayı araştırmacılar daha çevreci, doğal, güvenli, biyoyumlu ve hidrazin kadar etkili melatonin, askorbik asit (vitamin C) gibi çevre dostu indirgeme ajanları önermişlerdir. Melatonin, elektron verme eğiliminde olmasından dolayı reaksiyona girme isteği gösteren oksijen ve azot türlerini mükemmel şekilde yapıdan uzaklaştırmaktadır. Ayrıca indirgenmiş malzemeyi de oksidasyona karşı koruyabilmektedir [54]. Asorbik asit (AA), canlılardaki birçok metabolik faaliyet için gerekli olan gıda katkı maddesi olarak kullanılan doğal bir antioksidandır. Grafenin AA ile indirgenmesi sadece sulu ortamda değil, N-dimetilformamid (DMF) ve N-metil-2-pirolidon (NMP) gibi organik çözücüler içerisinde de yapılabilmektedir. Ayrıca çözeltinin birkaç hafta boyunca stabil kalmasını da sağlamaktadır. AA sadece karbon, oksijen ve hidrojen atomundan oluştuğundan dolayı indirgeme işlemi sonucu oluşan ürünlerde hetero atom bulunması riskini azaltmaktadır. Daha çok C vitamini olarak bilinen AA; eklemlere, bağışıklık sistemine, arterlere, uygun işlevlerine ve bunların iyileşmelerine yardım etmektedir. AA, ayrıca gıdalarda, farmasötik formülasyonlarda ve hayvan yemlerinde bulunabilen bir antioksidan olarak yaygın şekilde kullanılmaktadır. Florimetri, titrimetri, akış enjeksiyon analizleri, spektrofotometri, sıvı kromatografî, katı faz iyot yöntemi ve elektrokimyasal algılama dahil AA içeriğini belirlemek için çok çeşitli yöntemler geliştirilmiştir. Bahsi geçen analitik yöntemler arasında, AA'nın elektrokimyasal algılaması, sadeliği, yüksek hassasiyeti, hızlı tepkisi, maliyet etkinliği ve minyatürleştirilmenin kolaylığı nedeniyle özellikle ilgi çekicidir [55].

Hummer's yöntemi ile GO sentezinin ve sentezlenen GO'nun AA ile indirgenmesinin araştırıldığı bir çalışmada; indirgeme maddesi olarak AA kullanılarak rGO malzemesi, diğer yöntemlerle karşılaştırıldığında daha kolay şekilde ve yüksek miktarda başarılı şekilde sentezlenmiştir. Sonuç olarak AA'nın, hidrazin gibi toksik ve pahalı olan diğer indirgeyici ajanlarla indirgeme yeteneği açısından rekabet edebileceği düşünülmektedir [56].

GO'nun AA ile indirgeme işleminin araştırıldığı başka bir çalışmada; GO, doğal grafitin oksitlenmesinin ardından çevre dostu indirgeme ajanı olan AA ile indirgenerek elde edilmiştir. İndirgenmiş ürünler çeşitli yöntemler ile karakterize edildiğinde grafitin oksidasyonu ile yüksek miktarda oksitlenmiş GO sentezlendiği görülmüştür. Sonuç olarak, AA ile doğal grafitten iyi kalitede oksitlenmiş GO'nun çok daha ucuz ve kontrol edilebilir şekilde çevre dostu yöntemle sentezlebildiği bildirilmiştir [57].

rGO eldesi için çevre dostu kimyasal indirgeme ajanı olarak AA'nın kullanıldığı başka bir çalışmada, Ni-esaslı süperkapasitörler için kapasitansın artırılması incelenmiştir. Bu çalışmada GO, basit ve tek adımlık işleme AA ile kolaylıkla indirgenmiştir. rGO, Ni-esaslı süperkapasitörün elektriksel performansını arttırmak için elektrot malzemesi olan nikel hidroksit ile birleştirilmiştir. Elektrokimyasal incelemeler sonucunda, rGO/nikel hidroksit kompozitinin, GO/nikel hidroksit kompozitinden daha fazla elektrot kapasitesine sahip olduğunu ve rGO'nun Ni-esaslı süperkapasitörün elektriksel performansını arttırdığını göstermiştir. Sonuç olarak, toksik olmayan ve çevre dostu bir indirgeme ajanı olan AA içeren süperkapasitör uygulamaları için uygun olan rGO katkılı yüksek kapasiteli substrat geliştirmeyi mümkün kılmıştır [58].

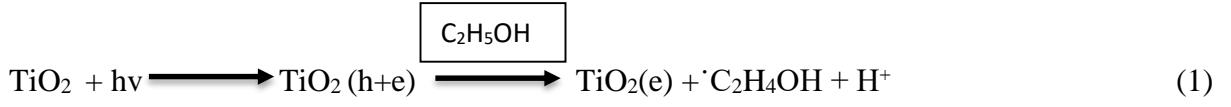
### Fotokatalitik İndirgeme

GO'nun fotokatalitik yöntemle indirgenmesi, toksik kimyasalların kullanılmaması açısından avantajlı bir işlemdir. ZnO ve TiO<sub>2</sub> gibi yarıiletken malzemelerle fotokatalitik indirgeme işlemi gerçekleştirilmektedir. 2008 yılında Williams vd., TiO<sub>2</sub> ve GO'yu etanolde karıştırarak hazırladıkları süspansiyon, sabit dalga boylu UV ışın altında 15 dk'lık süreler boyunca tutularak spektrumdaki değişiklikler incelendiğinde önce açık kahverengi, ardından koyu kahverengi ve son olarak siyah renk değişimi olduğu görülmüştür. Bu renk değişimi, GO'nun kimyasal indirgenmesinde de görülebilmektedir. Etanol ortamında elektronlar TiO<sub>2</sub> tarafından tutularak biriktirilirler ve GO tabakalarıyla etkileşerek fonksiyonel grupları indirgemektedirler [59]. 0,5 mg/ml GO içeren ve içermeyen 10 mM TiO<sub>2</sub> nanopartiküllerinin etanol içinde 2 saat UV ışını ile indirgenmesinden öncesi ve sonrasına ait renk değişimleri şekil 2.17'de gösterilmiştir.



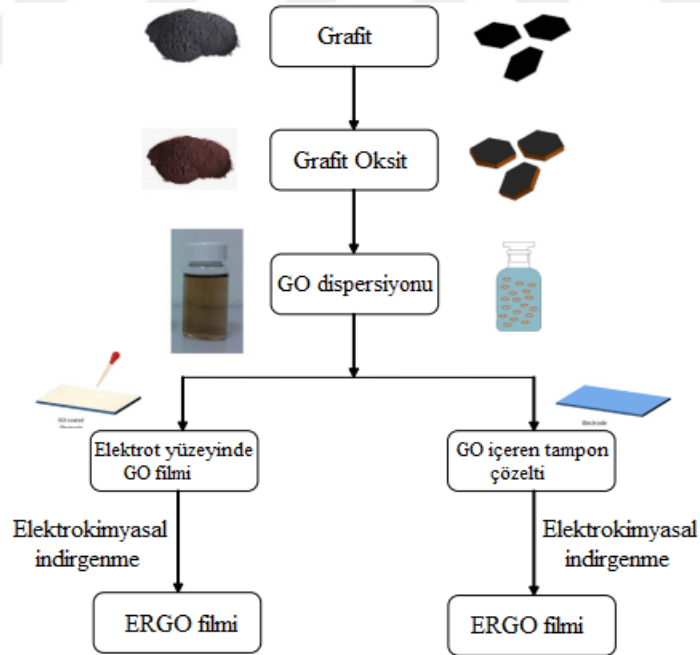
**Şekil 2.17** 0,5 mg/ml GO içeren ve içermeyen 10 mM TiO<sub>2</sub> nanopartiküllerinin etanol içinde 2 saat UV ışını ile indirgenmesinden öncesi ve sonrasına ait renk değişimleri [59].

GO'nun  $TiO_2$  kullanılarak fotokatalitik indirgenmesine ait reaksiyon denklemi aşağıda gösterilmiştir.



### Elektrokimyasal İndirgeme

Kimyasal indirgeme yöntemleri içerisinde daha sağlıklı, çevre dostu, ekonomik ve uygulama açısından en uygun olan yöntemdir. Uygun oda sıcaklığı ve basınç altında sulu tampon çözelti kullanılarak çalışma elektroduna potansiyel uygulanması ile oksijen içeren gruplar kontrollü şekilde indirgenmektedir. Tampon çözelti olarak genellikle fosfat tamponu, NaCl ve  $Na_2SO_4$  gibi elektrolit ortamında, 1,5-12,5 gibi geniş bir pH aralığında ve sabit negatif potansiyel altında (-1,2 V) gerçekleştirilebilmektedir. Şekil 2.18'de GO'nun elektrokimyasal indirgenmesi şematik olarak gösterilmektedir.



**Şekil 2.18** Elektrokimyasal indirgenmiş grafit oksit (ERGO) elektrokimyasal indirgenme yöntemi ile sentezinin şematik gösterimi [60].

## **Solvotermal İndirgeme**

Bu yöntem, kullanılan çözücünün sıcaklığını kaynama noktası üzerindeki bir sıcaklıkta tutmak için kapalı bir ortamda ve basınç altında yapılmaktadır. Hidrotermal yöntemde ise organik çözücülere alternatif olarak ısınmış süper kritik su (SCW) indirgeme ajanı olarak kullanılmaktadır. Solvotermal ve hidrotermal yöntem ile yüksek kristal özellik gösteren nanoyapılar ve karbon nanotüp sentezlenebilmektedir. Bu yöntemler ile  $Fe_3O_4$ ,  $Co_3O_4$ ,  $TiO_2$  ve  $SnO_2$  nanoyapılar grafen üzerinde biriktirilebilmektedir. Sentezlenen grafen, metal oksit kompozitlerin yüzey alanı, tanecik boyutu ve bileşimi, reaksiyon sıcaklığı, reaksiyon süresi ve kullanılan çözücü çeşidine göre değiştirilerek kontrol edilebilmektedir. Yüksek basınç bu yöntemde dezavantaj olmaktadır.

### **2.4.8.3 Çok adımlı indirgeme**

GO, yukarıda belirtilen yöntemlerde tek adımda indirgenmektedir. İndirgeme işlemini optimize etmek ayrıca verimliliği artırmak için çok adımlı yöntemler önerilmektedir. GO'nun termal tavlama yöntemi ile indirgenmesinin incelendiği bir çalışmada, indirgeme için gerekli sıcaklık hidrazin buharı ile 200 °C'ye düşürüldüğünde düşük enerji tüketimi olmaktadır. Ayrıca, daha iyi iletkenliğe sahip rGO filmleri elde edilerek esnek aygıtlarda kullanım imkânı sağlamaktadır. GO'nun indirgenmesi için önerilen üç adımlı indirgeme yönteminde ise, GO öncelikle  $NaBH_4$  ile etkileştirilmesiyle keton, ester ve çoğu alkol grupları bertaraf edilerek oksijensizleştirilmektedir. 180 °C'de konsantre  $H_2SO_4$  ile etkileştirilmesiyle hidroksil grupları parçalanarak susuzlaştırılmaktadır. 1100 °C'de Ar/ $H_2$  içinde 15 dk termal tavlama ile indirgenerek işlem tamamlanmaktadır. Sonuçta elde edilen rGO'nun C/O oranı 246'dan büyüktür ki bu değer şimdiye kadar belirtilen en büyük değer olmasına rağmen elektriksel iletkenliği düşüktür.

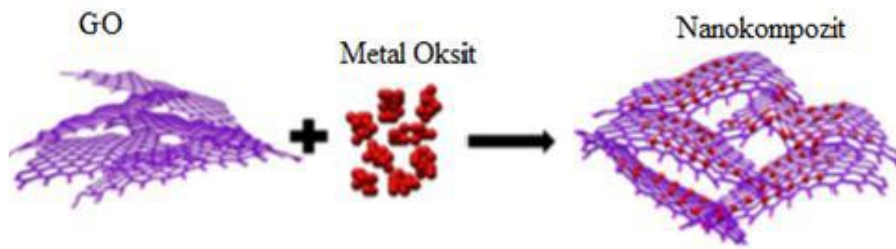
## **2.5 GRAFEN TEMELLİ KOMPOZİT MALZEMELER VE KULLANIM ALANLARI**

En az iki veya daha fazla sayıda aynı veya farklı gruptaki malzemenin makro seviyede (birbiri içinde çözünmeyecek şekilde) bir araya gelerek malzemenin elektriksel, fiziksel, kimyasal, mekanik, termal vb. özelliklerini daha iyi hale getirmek veya yeni özellikler kazandırmak için sentezlenen yeni malzemeye “kompozit malzeme” denilmektedir. Kompozit yapıda kullanılan malzemelerden en az bir tanesi nanoboyutta olursa “nanokompozit malzeme” elde edilmektedir. Kompozit malzeme kullanılan dolgu/takviye/matris malzemesine göre; metal



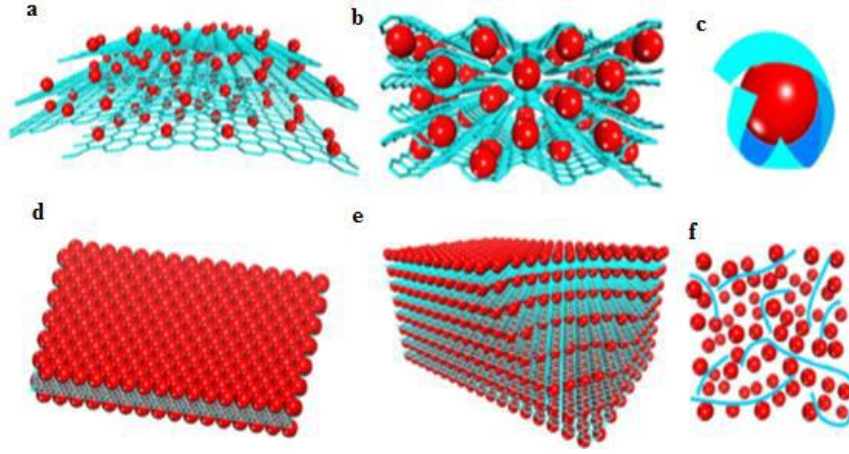
matrisli, polimer matrisli veya seramik matrisli kompozitler olarak sınıflandırılabilir. Nanokompozit malzemelerde kuantum boyut etkisi, yüksek yüzey/hacim özellikleri, çevre dostu olması uzay, havacılık, sensör, biyomedikal, katalizör, otomotiv, inşaat, ambalaj, imalat vb. pek çok endüstriyel alanda kullanım imkânı olması yapılan çalışmaları artırmaktadır.

Karbon temelli fulleren, karbon nanotüp ve grafen, kompozit malzeme üretiminde dolgu maddesi olarak kullanılmaktadır. Grafen, diğer karbon temelli dolgu maddeleri ile karşılaştırıldığında daha fazla yüzey alanına sahip olması, hafif ve düşük maliyetle yüksek performanslı kompozit malzeme üretim imkânı sağlaması, özellikle metal/metal oksit nanopartiküllerin grafen/grafen oksitin yapısındaki fonksiyonel gruplara tutunabilmesi gibi avantajlarından dolayı dolgu maddesi olarak daha yüksek oranda kullanılmaktadır. Şekil 2.19'da grafen temelli metal oksit katkıli nanokompozit üretimi şematik olarak görülmektedir.



**Şekil 2.19** Grafen/GO temelli metal oksit içeren nanokompozitlerin sentezine ait şematik gösterim [61].

Grafen/metal oksit veya GO/metal oksit kompozit yapılarının sentezi sonucunda Şekil 2.20'de gösterilen birkaç yapı oluşmaktadır. Metal oksit parçacıkları grafen tabakasına tutunabilir veya grafen tarafından sarılabilmektedir (Şekil 2.20(a) ve (b)). Metal oksit parçacıklarının etrafının grafen ile çevrilmesi sonucunda metal oksit parçacıkları grafen içerisinde hapsolarak kapsül şeklini almaktadır (Şekil 2.20(c)). Grafen yapısının iki metal oksit tabaka arasında bulunması ile sandviç yapı (Şekil 2.20(d)) ve bu yapının tekrarlanması ile tabakalı yapı oluşmaktadır (Şekil 2.20(e)). Metal oksit parçacıklarının ve grafen tabakasının karıştırılması ile karışım yapılar da sentezlenebilmektedir (Şekil 2.20(f)). Grafen tabakasına Al, Cu, Pb, Zn gibi geçiş metal nanopartikülleri veya Ag, Au, Pt, Pd gibi soymetal eklenerek nanokompozit malzeme sentezlenebilmektedir [62].



**Şekil 2.20** Grafen/GO tabanlı metal oksit nanokompozitlerin yapısal modellemesi [61].

Azot katkılı grafen NG/MnO<sub>2</sub> kompozit (NG-MnO<sub>2</sub>) malzemesi sentezi ve süperkapasitörlerde uygulanmasının incelendiği bir çalışmada, nitrojen kaynağı olarak üre kullanılmıştır. Burada kompozit malzeme hidrotermal yöntem ile sentezlenmiştir. NG-MnO<sub>2</sub> kompozit malzemesinde ortalama olarak 0,5 A.g<sup>-1</sup>'de 220 F.g<sup>-1</sup> ve 10 A.g<sup>-1</sup>'de 189,1 F.g<sup>-1</sup> gibi hızlı şekilde elektrik yükü depo edebilmektedir. NG-MnO<sub>2</sub> kompozit malzemesi 1000 döngüden sonra dahi spesifik depo edilen elektrik yükünün % 98,3'ünü tutabilmektedir. Ayrıca şarj edildikten sonra kırmızı ışık yayan diyotu aktive edebilmesi hızlı iyon ve elektron transferi yapan bir malzeme olduğunu göstermektedir. Bu çalışma kolay ve çevre dostu yöntemle başka nanoyapıların ve azot katkılı hibrid malzemelerin sentezlenebildiğini de göstermektedir [63].

Cu<sub>2</sub>O/CuO/rGO biyosensörü ile AA tespitinin araştırıldığı bir çalışmada, kompozit malzeme hızlı ve kullanışlı mikrodalga destekli hidrotermal yöntem ile sentezlenmiştir. Yapıdaki rGO varlığı Cu<sub>2</sub>O/CuO nanoparçacıklarının toplanmasını engellemiştir. Elektrokimyasal ölçümler, modifiye Cu<sub>2</sub>O/CuO/rGO elektrodunun AA'nın belirlenmesinde mükemmel performansa sahip olduğunu göstermiştir [64].

Pt elektrot, GO-polianilin nanokompozit ile modifiye edilerek amperometrik glukoz biyosensörü geliştirmeyi amaçlayan çalışmada, hazırlanan biyosensörün uygun çalışma koşullarında 36,11 µA.Mm<sup>-1</sup>cm<sup>-2</sup> hassasiyet, 0,59-9,15 mM lineer çalışma aralığı ve 0,24 Mm tayin limitine sahip olduğu belirlenmiştir. Geliştirilen biyosensörün üzerine askorbik asit, ürik asit eklenmesine rağmen biyosensörün glukozu karşı seçici olduğu ve bu seçiciliğini 20 gün sonunda % 30 akım kaybı ile koruduğu görülmüştür [65].

GO/TiO<sub>2</sub> nanokompozit malzemelerin enerji verimliliklerinin incelendiği bir çalışmada, boyaya duyarlı güneş pillerindeki TiO<sub>2</sub> nanoparçacıklarındaki GO, oda sıcaklığında AA ile indirgenerek enerji dönüşüm verimliliği incelenmiştir. Bu çalışmada GO, TiO<sub>2</sub> nanopartikülleri ile birleştirilmiş, daha sonra oda sıcaklığında GO'nun AA ile indirgenmesi işlemi gerçekleştirilmiştir. Boyaya duyarlı güneş pillerine rGO eklenmediğinde enerji dönüşüm verimliliği % 6,06 iken ağırlıkça % 0,75 rGO ilavesi ile enerji dönüşüm verimliliği artış göstererek % 7,89 değerine ulaştığı görülmektedir. Bu durum rGO'nun hızlı fotoelektron transferi ile ilgilidir [66].

TiO<sub>2</sub>/rGO nanokompozitinin sentezlenmesi ve antibakteriyel özelliklerinin incelendiği başka bir çalışmada, TiO<sub>2</sub>/rGO fotokatalizörleri hidrotermal yöntem ile 180 °C'de yüksek basınç altında hazırlanmıştır. Daha sonra Ar atmosferinde 100 °C'de ısısal işlem uygulanmıştır. Sentezlenen fotokatalistler XRD, FT-IR, UV-vis, Raman spektroskopisi ve SEM ile karakterize edilmiştir. Fotokatalizörlerin antimikrobiyal aktivitesi yapay güneş ışığı altında E.coli'ye karşı incelenmiştir. Sonuç olarak TiO<sub>2</sub>/rGO, modifiye edilememiş TiO<sub>2</sub>'den daha fazla antibakteriyel aktivite gösterdiği ve en iyi sonucun ağırlıkça % 1,5 rGO ilavesinde elde edildiği belirlenmiştir. TiO<sub>2</sub>'nin rGO ile modifiye edilmesi, hibrit nanokompozitlerin antimikrobiyal özelliklerinin geliştirilmesinde etkili olduğu bildirilmiştir [67].

TiO<sub>2</sub>-rGO nanokompozitinin sentez ve fotokatalitik özelliklerinin incelendiği bir diğer çalışmada, değiştirilmiş Hummer's tekniği kullanılarak GO nanotabakaları hazırlanmış ve sprey kurutma yöntemi ile nanoparçacıklara dönüştürülmüştür. TiO<sub>2</sub>-rGO nanokompozitlerini elde etmek için GO tabakaları üzerinde TiO<sub>2</sub> parçacıkları hazırlanmıştır. Hazırlanan saf TiO<sub>2</sub> nanoparçacıklarının, rGO partikülleri ve bunların kompozitlerinin morfolojileri ve yapıları SEM, TEM ve XRD karakterize edilmiştir. TiO<sub>2</sub>-rGO kompozitlerinin fotokatalitik aktivitesi ölçümü için metilen mavisinin parçalanması yoluyla UV-vis spektroskopisi kullanılmıştır. Sonuç olarak kompozit malzemesi saf TiO<sub>2</sub>'den daha yüksek fotokatalitik aktivite göstermiştir ve bu çalışma TiO<sub>2</sub>-rGO sentezi için uygun ve yeni bir yol göstermiştir [68].

Fotokatalitik antibakteriyel GO-TiO<sub>2</sub>/bakteriyel selüloz (BS) nanokompoziti sentez ve karakterizasyonunun incelendiği bir çalışmada, TiO<sub>2</sub> ile kaplanmış GO/TiO<sub>2</sub> nanokompozit malzemesi sol-jel yöntemi ile BS matris içerisinde sentezlenmiştir. GO/TiO<sub>2</sub> nanokompozitinin sahip olduğu fotokatalitik özelliklerini BS matrisinde de koruduğu görülmüştür. GO-TiO<sub>2</sub>/BS nanokompozitinin UV'ye yakın ışınlama altındaki antibakteriyel aktivitelerinde doz ve

ışınlama sürelerinin etkili olduğu görülmüştür. Antibakteriyel aktivitesi % 91,3 olarak belirlenmiştir [69].

Grafen/ZnO nanokompozit malzemesi sentezinin ve kısmi fotokatalitik özelliklerinin incelendiği çalışmada; sıvı faz eksfolasyon yöntemi ile sentezledikleri grafeni kompozit malzeme üretiminde takviye maddesi olarak kullanmışlardır. Sentezlenen grafenin sol-jel yöntemi sırasında eklenerek ZnO ile homojen karışması sağlanmıştır. Elde edilen kompozit malzemenin SEM ile incelenmesinde grafenin ZnO partiküllerinin içine gömüldüğü görülmüştür. Ayrıca grafen/ZnO kompozit malzemesinin farklı konsantrasyonlarda kullanılması ile RR195 boyar maddesinin fotokatalitik degradasyonu yapılarak renk ve TOC verimi gideriminin etkisi incelendiğinde; konsantrasyon artışına paralel olarak renk ve TOC gideri veriminin arttığı görülmüştür. Sonuç olarak sentezlenen grafen/ZnO kompozit malzemesinin tekstil fabrikası atık suların arıtılmasında kullanılan diğer ticari fotokatalizörlere bir alternatif olabileceği rapor edilmiştir [70].

ZnO ile kaplanmış GO nanokompozit malzemesinin adsorbsiyon kapasitesi ve antibakteriyel aktivitesi incelendiği bir çalışmada, GO/ZnO nanokompozit malzemesi önce modifiye Hummer's metoduyla, daha sonra hidrotermal yöntem ile hazırlanmıştır. SEM ve TEM analizleri, GO tabakalarına sıkıca tutunmuş ZnO nanoparçacıklarının varlığını göstermiştir. Sentezlenen GO/ZnO nanokompozitin metilen mavisi ve metil oranj boyalarına karşı yüksek adsorbsiyon kapasitesi göstermiştir. Antimikrobiyal çalışmalar da GO/ZnO nanokompozitinin bakteriyel büyümeyi önemli ölçüde engellediği görülmüştür. Sonuç olarak sentezlenen nanokompozitin organik boyaların ve mikropların hızlı şekilde uzaklaştırılmasında kullanılabileceği bilirlenmiştir [71].

E.coli sensörü için ZnO/rGO ince filmlerinin Gama radyasyonu ile incelendiği bir çalışmada, nanokompozit filmler sol-jel yöntemi ile hazırlanmıştır ve oda sıcaklığında 10 kGy'de ışınlanmıştır. Karakterizasyon sonuçları, ZnO/rGO nanokompozitlerinin ince filmler oluşturduğu ve sudaki mikrobiyolojik organizmaların tespiti için güçlü performans gösterdiği kanıtlanmıştır [72].

Metilen mavisinin parçalanmasında ZnO-rGO nanokompozitlerin UV destekli fotokatalitik sentezinin incelendiği bir çalışmada; ZnO-rGO kompozitini hazırlamak için basit ve uygun UV destekli fotokatalitik indirgeme metodu geliştirilmiştir. GO, UV ışınlanmış ZnO

yarıiletkeninden elektronları alarak etanol-su süspansiyonu içerisinde indirgeme reaksiyonuna girmiştir ve kompozitlerde grafenin varlığı XRD, Raman, FTIR, SEM, TEM ve XPS analizleri ile doğrulanmıştır. Fotokatalitik performansın ZnO ile ilişkili rGO miktarına bağlı olduğu bulunmuştur. Ağırlıkça % 2,5 GO ile ZnO-rGO nanokompozitinin 120 dk sonra metilen mavisinin UV ışın altında yüksek miktarda uzaklaştırılmasını sağladığı tespit edilmiştir [73].

Ag/GO kompoziti sentezlenerek E.coli'nin görünür ışık altında bakterileri yok edici özelliklerinin araştırıldığı bir çalışmada, Ag/GO kompozit malzemesi potasyum bor hidrit çözeltisi varlığında indirgeme işlemi ile sentezlenmiştir. Elde edilen kompozit malzemenin fizikokimyasal özellikleri SEM, XRD, Raman, FT-IR ve UV-görünür spektrumu ile incelendiğinde; sentezlenen kompozit malzemenin bakteri yok etme oranının % 81,2-97,7 olduğu, 60 dk içerisinde Ag/GO örneğindeki OH radikallerinin seçici olmayan saldırısı ile E.coli'yi öldürebildiği tespit edilmiştir. Sonuç olarak, Ag/GO kompozit malzemesinin içme suyundaki bakterilerin çoalmasını inhibe etmek için yüksek verimli katalizörün sentezlenmesi için yeni ve kolay bir yöntem olabileceği düşünülmektedir [74].

Son derece etkili antibakteriyel aktivite ve yeniden kullanılabilirlik özelliğe sahip Ag nanoparçacıkları ile manyetik GO nanokompozitlerin *M. stricaria chamomilla* (M.papatya) bitki özü ile sentezinin incelendiği bir çalışmada; M.papatya bitki özü ile sentezlenen nanokompozitler; *S.aureus*, *E.coli* ve *C.albicans*'a karşı etkili inhibe edici özellik göstermiştir. Nanokompozitlerin üç kez kullanılmasına rağmen inhibe edici özelliklerinde bir azalma görülmemiştir [75].

GO-rGO-Ag nanoparçacık kompozitlerin antikanser aktivitesinin araştırıldığı bir çalışmada, GO/Ag ve rGO/Ag nanokompozitlerin sentezinde  $AgNO_3$ , Ag kaynağı olarak ve GO'nun indirgenmesi için AA kullanılmıştır. rGO/Ag nanokompozit malzemesi GO, rGO ve GO/Ag'ye kıyasla A549 kanser hücrelerine karşı önemli sitotoksosite göstermiştir. rGO/Ag nanokompoziti, Ag nanopartiküllerine göre daha toksisite ve aşındırıcı özellikleri azaltarak malzemenin biyoyumluluğunu artırmıştır. Sonuç olarak sentezlenen nanokompozit malzemenin kanseri önleme ve tedavi etme konusunda yeni yaklaşımların önünü açacağı düşünülmektedir [76].

GO-Ag nanopartikül ve GO-Ag nanoçubuk kompozitlerinin katalitik özelliklerinin sikloheksanın UV ışın altında fotokatalitik oksidasyonu üzerindeki etkilerini incelemek için yapılan karşılaştırma çalışmasında; ortalama çapı 7 nm ve 20 nm olan Ag nanopartikül ve ortalama çapı 10 nm ve boy oranı 9-12 nm olan nanoçubukları hazırlanarak GO tabakaları üzerinde iki fazlı yöntemle birleştirilmiştir. Hazırlanan GO-Ag nanokristal kompozitlerinin fotokatalitik aktivitesi, sikloheksanın fotokatalitik oksidasyonu ile incelenmiştir. Sonuç olarak daha küçük Ag nanopartiküllere sahip GO-Ag, daha büyük boyutta olan kompozitten daha yüksek katalitik özellik gösterirken, GO-Ag nanoçubuk kompozitleri daha yüksek fotokatalitik aktivite göstermiştir. Oda sıcaklığında GO-Ag nanoçubuk kompozitleri kullanılarak % 37 yüksek dönüşüm verimliliği ve % 94'ün üzerinde sikloheksanol ve siklohekzanole yüksek seçicilik göstermiştir [77].

GO ve rGO'nun, çeşitli metaller ve metal oksitler ile kombinasyonları sonucunda genellikle üstün özellikte fotokatalitik nanokompozitler sentezlenmektedir. Su ve havadaki organik kirleticilerin parçalanması, bakterilerin etkisiz hale getirilmesi için grafen bazlı yarıiletken fotokatalizörler  $TiO_2$ ,  $ZnO$ 'in veya Ag nanopartiküllerinin, üçlü veya dörtlü kombinasyon ile sentezlenmesi sonucunda fotokatalitik verimliliğin arttığı bildirilmiştir. rGO'nun geniş yüzey alanı, yüksek elektron iletkenliği, yüksek geçirgenlik ve yüksek termal/kimyasal kararlılığı sayesinde yarıiletken  $TiO_2$ ,  $ZnO$  gibi fotokatalizörler tarafından uyarılmış elektronları daha hızlı iletebilme ve katalitik verimi arttırmak için elektron boşluklarının yeniden birleştirilmesini engelleyebilme özelliklerine sahiptir. rGO'nun geniş yüzey alanı, hedef molekülün adsorpsiyon kapasitesinin gelişmesini, yüksek şeffaflığı ışık yoğunluğunun katalizör yüzeyine kadar değişmeden ulaşmasını sağlamaktadır. Ag nanopartiküllerinin bakterilerin çoğalmasını inhibe etme, görünür ışığı absorbe edebilme, yüksek katalitik performansı ve düşük maliyet özellikleri;  $TiO_2$  ve  $ZnO$  metal oksit yarıiletkenlerin düşük maliyet, yüksek fotokatalitik aktiviteleri, düşük toksisite, çevresel ve elektriksel stabilite özellikleri sayesinde sinerjik etki göstererek fotokatalitik performansın artmasını sağlamaktadırlar.

Ag-ZnO/rGO nanokompozitlerinin metilen mavisinin parçalanmasında gösterdikleri fotokatalitik aktivite üzerindeki sinerjik etkinin araştırıldığı bir çalışmada, Ag-ZnO/rGO nanokompozitleri bir aşamalı solvotermal yöntemle sentezlenmiştir. Nanokompozitlerin yapısı, morfolojisi ve optik özellikleri; XRD, SEM, TEM, Raman, FT-IR, fotoluminesans (PL) ve UV-Vis absorpsiyon spektroskopisi ile karakterize edilmiştir. XRD analizi, sentezlenen tüm kompozitlerin altıgen wurzite yapıda olduğunu göstermiştir. Raman ve FT-IR spektrumları ile

reaksiyon sırasında GO'nun indirgendiği tespit edilmiştir. UV-Vis absorpsiyon spektrumları, bant boşluklarının saf ZnO bileşiğine kıyasla daha düşük hale geldiğini göstermiştir. Ag-ZnO/rGO katalizörü, Ag-ZnO ve ZnO/rGO katalizörüne göre metilen mavisinin parçalanmasında en iyi fotokatalitik performansı göstermiştir [78].

Bakterilerin tespiti ve inhibisyonu için Ag/ZnO/rGO nanokompozitinin geliştirildiği bir çalışmada; ZnO nanopartiküllerinin fotokatalitik özelliği, rGO'nun yüksek yüzey alanı ve fototermal dönüşüm özelliği, Ag nanopartiküllerinin bakterileri inhibe etme ve yüzey zenginleştirilmiş Raman spektroskopisi (SERS) özellikleri birleştirilmiştir. ZnO/rGO nanokompoziti, çinko asetat ve GO içeren solvotermal yöntemle hazırlanmıştır. Daha sonra Ag nanopartikülleri mikrodalga işlemi ile ZnO/rGO nanokompoziti yüzeyinde biriktirilmiştir. Sonuç olarak, Ag/ZnO/rGO nanokompozitinin, SERS tespitinde ve E.coli'nin etkin bir şekilde inhibisyonunda kullanılabileceği görülmüştür. Ayrıca, Ag nanopartikülünün bakterileri inhibe etme performansının fotokatalitik veya fototermal mekanizma ile birleştirilerek etkili şekilde artırılabilceği bildirilmiştir [79].

Üçlü TiO<sub>2</sub>/rGO/Ag nanokompozitinin görünür ışık altında elektron transferi ile fotokatalitik aktivitesinin incelendiği bir çalışmada; TiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>/rGO ve TiO<sub>2</sub>/rGO/Ag kompozitleri kıyaslandığında görünür ışık altında metilen mavisinin parçalanmasında TiO<sub>2</sub>/rGO/Ag nanokompozitinin üstün fotokatalitik performans gösterdiği ve metilen mavisinin bozunma oranının 0,017 dk'ya ulaştığı görülmüştür. TiO<sub>2</sub>/rGO/Ag nanokompozitinde üç bileşenin fotokatalitik performansı artırmak için sinejik etki gösterdiği ve fotoparçalayıcı organik kirleticilere karşı katalizör olarak kullanılabileceği sonucuna ulaşılmıştır [80].

Dörtlü TiO<sub>2</sub>/ZnO/rGO/Ag nanokompozitinin görünür ışık altında fotokatalitik aktivitesinin incelendiği bir çalışmada; nanokompozit malzemeler, mikrodalga işlemiyle sentezlenmiştir. XRD ve HRTEM analizleri kompozit yapı içerisinde TiO<sub>2</sub>, ZnO, rGO ve Ag varlığını ispatlamıştır. Fotoelektrokimyasal ölçümler ve zamana bağlı tek foton sayma (TCSPC) analizi, rGO ve Ag varlığının nanokompozitin fotokatalitik özelliklerini arttırdığını doğrulamıştır. Bu çalışmada, dörtlü nanokompozitin fotokatalitik uygulamalar için verimli şekilde kullanılabileceği rapor edilmiştir [81].

Sr<sup>2+</sup>/Ag/TiO<sub>2</sub>/rGO nanokompozitinin görünür ışık altında p-nitrofenol bozulması, bakteri inhibe edici ve hidrojen evrimi aktivitesinin araştırıldığı bir çalışmada; kompozit malzeme sol-

jel ve hidrotermal metotlarla hazırlanmıştır. Hazırlanan katalizör UV-vis, XRD, Raman, HRTEM ve XPS ile karakterize edilmiştir. Bu çalışmada  $Sr^{2+}/Ag/TiO_2/rGO$  yapılarının katalitik aktivite için yük toplama verimliliğini arttırdığı, grafen esaslı üçlü nanokompozitlerin görünür ışık fotoaktivite veriminin ikili katalizörlerden daha yüksek olduğu bildirilmiştir [82].





## BÖLÜM 3

### DENEYSEL ÇALIŞMALAR

#### 3.1 KULLANILAN MADDELER

Tez çalışması kapsamında kullanılan grafit tozu, Alfa-Aesar; H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (% 95-97), Sigma-Aldrich; KMnO<sub>4</sub> (% 99), Merck; HCl (% 30-32), Tekkim; ZnO (% 99), Sigma-Aldrich, TiO<sub>2</sub>, P25 Degussa; AgNO<sub>3</sub> (%99,5), Carlo Erba; L-AA (% 99), Carlo Erba; KBr (% 99), Merck firmalarından temin edilmiştir.

#### 3.2 KULLANILAN ALETLER

##### 3.2.1 Dijital Hassas Terazi

Yapılan deneysel çalışmalarda 0,0001 hassasiyete sahip maksimum 220 g tartım yapabilen Radwag marka AS220/C/2 model hassas terazi kullanılmıştır.

##### 3.2.2 Manyetik Karıştırıcı

Isıticılı ve termostat kontrol ünitesine sahip Ikarct marka manyetik karıştırıcı kullanılmıştır.

##### 3.2.3 Ultrasonik Banyo

Elmasonic marka S40H model ultrasonik banyo kullanılarak grafitin tabakalarına ayrılıp GO'ya dönüşmesi sağlanmıştır.

### **3.2.4 Vakum Etüvü**

Nüve marka EV018 model vakumlu etüv ile sentezlenen malzemelerin kurutulması sağlanmıştır.

### **3.2.5 Sonikatör**

rGO katkılı kompozit malzemelerin hazırlanmasında Qsonica marka prob tipi sonikatör kullanılmıştır. Sonikasyon işlemi, % 50 genlik modunda 2 s puls, 2 s dinlenme olarak gerçekleştirilmiştir.

### **3.2.6 X-ışını Kırınımı (XRD)**

Tez kapsamında hazırlanan malzemelerin faz analizi, Zonguldak Bülent Ecevit Üniversitesi, Bilim ve Teknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezi'nde bulunan Panalytical Empyrean marka XRD ile yapılmıştır. Ölçümler,  $\lambda=0.154$  nm dalga boyunda  $\text{CuK}\alpha$  ışınması, 45 kV ve 40 mA ile gerçekleştirilmiştir.

### **3.2.7 Raman Spektroskopisi**

Zonguldak Bülent Ecevit Üniversitesi, Bilim ve Teknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezi'nde bulunan Renishaw inVia Raman spektrofotometresi ile 785 nm lazer dalgaboyunda ölçümler yapılmıştır.

### **3.2.8 Fourier Transform Infrared Spektrofotometresi (FT-IR)**

Zonguldak Bülent Ecevit Üniversitesi, Bilim ve Teknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezi'nde bulunan Perkin Pyris FT-IR spektrofotometresi kullanılmıştır. Ölçümler, potasyum bromür (KBr) kullanılarak  $400\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$  aralığında gerçekleştirilmiştir.

### **3.2.9 Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ve Enerji Dağılımlı X-ışını Spektroskopisi (EDX)**

Zonguldak Bülent Ecevit Üniversitesi, Bilim ve Teknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezi'nde bulunan FEI-Quanta FEG 450 marka SEM cihazı ve bu cihaza bağlı Bruker Quantax 200 marka EDX ile çalışılan malzemelerin morfolojileri ve EDX haritalama incelemeleri gerçekleştirilmiştir.

### **3.2.10 Termogravimetrik Analiz (TGA)**

Zonguldak Bülent Ecevit Üniversitesi, Bilim ve Teknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezi'nde bulunan SII TG/DTA 7200 model termogravimetrik analiz cihazı ile 25-1000 °C sıcaklık aralığında, 20 °C/dk ısıtma hızında ve azot atmosferi altında malzemelerin termal bozunmaları ve kütle kayıpları incelenmiştir.

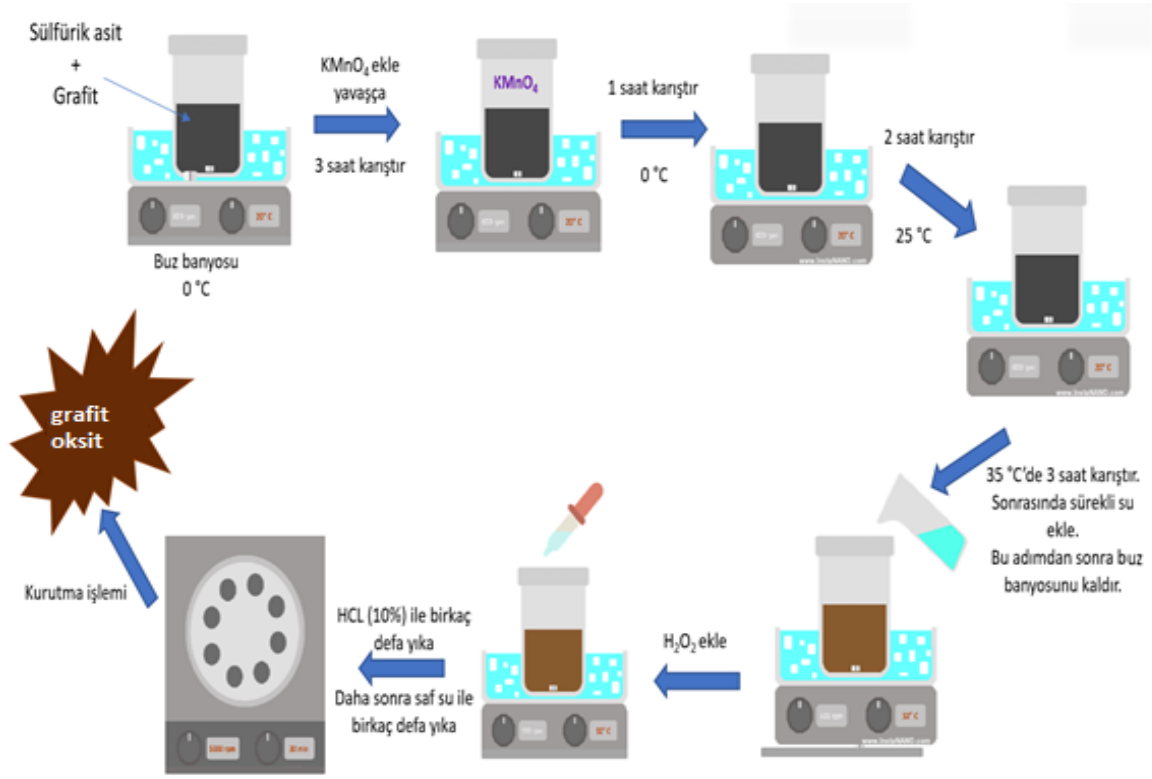
## **3.3 DENEYLERİN YAPILIŞI**

Bu tez çalışmasında malzemelerin üretim işlemleri kısaca şu şekilde gerçekleştirilmiştir. Grafit tozundan önce grafit oksit (GrO), sonrasında GrO'nun sonikasyon işlemi ile grafen oksit (GO) sentezlenmiştir. GO'nun indirgenmesiye indirgenmiş grafen oksit (rGO) elde edilmiştir. rGO ile ZnO, TiO<sub>2</sub> ve Ag'nin birleştirilmesiyle nanokompozit malzemeler hazırlanmıştır.

### **3.3.1 Grafit Oksit (GrO) Sentezi**

Grafitten GrO, Hummer's metodu kullanılarak sentezlenmiştir [37,83]. Uygulanan sentez aşaması, Şekil 3.1'de verilmiştir. 4,1 g grafit tozu ve 125 mL derişik H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> bir erlen içerisinde manyetik karıştırıcı üzerindeki buz banyosunda yaklaşık 30 dk karıştırıldı. 9,1 g KMnO<sub>4</sub> erlendeki karışıma yavaş yavaş eklendi ve 1 saat manyetik karıştırıcı üzerindeki 0 °C'deki buz banyosunda karıştırıldı. Erendeki karışım, manyetik karıştırıcı üzerindeki su banyosunda 2 saat 25 °C ve 3 saat 35 °C'de karıştırıldıktan sonra siyah renkli viskoz sıvı elde edildi. Viskoz karışım üzerine 2 L ultra saf su ve 10 mL H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (% 30) eklendi. Karışım 5000 rpm hızda 5 dk santrifüje tabi tutuldu. Santrifüj sonrasında dekante kısım atıldı. Bu işlem karışım bitene kadar devam edildi. Karışım 6 M, 1 L HCl ile yıkanarak 5 dk, 5000 rpm hızda santrifüj edildi ve dekante kısımlar atıldı. Karışım tekrar 2 L ultra saf su ile yıkandıktan sonra 5000 rpm hızda 5

dk santrifüj edildi. Dekante kısımlar atıldıktan sonra eldeki çökelek kısım 35 °C’de vakumlu etüvde kurutuldu.



Şekil 3.1 Hummer's metodu ile GO sentezi aşamaları.

### 3.3.2 GrO'dan Grafen Oksit (GO) Eldesi

1 g GrO tozu ve 400 mL ultra saf su birlikte bir behere eklendi ve ultrasonik banyoda 3 saat karışması sağlandı. Karışım, 20 dk boyunca 5000 rpm hızda santrifüjlenerek dekante kısımlar atıldı. Böylelikle ayrılmayan grafit oksit tabakaları ortamdan uzaklaştırıldı. Kalan çökelek kısım vakumlu etüvde kurutuldu.

### 3.3.3 İndirgenmiş Grafen Oksit (rGO) Sentezi

Şekil 3.2’de indirgeme işleminin aşamaları görülmektedir. 300 mg GO ve 1 g L-askorbik asit (L-AA), 100 mL ultra saf su dolu behere eklendi. Manyetik karıştırıcı üzerindeki 70 °C’ye ayarlı su banyosunda 2 saat karıştırıldı. Karışım, 5000 rpm hızda 20 dk santrifüje tabi tutuldu ve santrifüj tüplerindeki dekante kısımlar atıldı. Geri kalan çökelek kısımlar, 3 kere etanol ile 3 kere saf su ile yıkandı. Çökelek kısım 60 °C’deki vakumlu etüvde kurutuldu. İndirgeme

işleminde farklı askorbik asit miktarları uygulanarak deneysel çalışma tekrarlandı. Yapısal karakterizasyon sonuçları aynı olan en düşük L-AA miktarının kullanılması tercih edildi.



Şekil 3.2 rGO sentezinin şematik gösterimi.

### 3.3.4 rGO Katkılı Nanokompozitlerin Hazırlanması

rGO-ZnO, rGO-TiO<sub>2</sub>, rGO-Ag, ZnO-TiO<sub>2</sub>-rGO ve ZnO-TiO<sub>2</sub>-Ag-rGO kompozitlerinin hazırlanması için öncelikle 100 mg rGO, 100 ml saf su içerisinde 1 saat prob tipi sonikatör kullanılarak karıştırıldı. Benzer şekilde 1 g ZnO, TiO<sub>2</sub> ve AgNO<sub>3</sub> maddeleri 100 ml saf su içerisinde ayrı ayrı 1 saat sonike edildi. İkili, üçlü ve dörtlü kompozitler için gerekli olan farklı çözeltiler birleştirilerek sırasıyla 1 saat sonikatörde ve 2 saat manyetik karıştırıcıda işleme tabi tutuldu. Çözeltilerin birleştirilmesi esnasında sadece AgNO<sub>3</sub> ile birlikte L-AA eklenerek 90 °C'de 3 saat manyetik karıştırıcı ile karıştırıldı. Elde edilen karışım filtrelendi ve 60 °C'de kurutuldu.

### 3.3.5 Antibakteriyel Aktvite Testi

#### 3.3.5.1 Kullanılan Maddeler ve Malzemeler

Nutrient Broth Agar Besiyeri; Merck, Mueller Hinton Agar Besiyeri; Merck, Dimetil Sülfoksit (DMSO); Merck, Sodyum klorür (NaCl); Merck, Baryum klorür dihidrat (BaCl<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O); Merck, Sülfürik Asit (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>); Merck firmalarından temin edilmiştir.

Steril kloramfenikol antibiyotik diskleri; Bioanalyse, Otoklav; Alp, Otomatik pipetler; Brand, Ultrasonik Banyo; Isolab, İnkübatör; Nüve, Şırınga ucu filtre (0,45 µm); Sartorius firmalarından temin edilmiştir.

### 3.3.5.2 Antibakteriyel Aktivitenin Belirlenmesi

#### Kuyu Difüzyon Yöntemi

Tez kapsamında hazırlanan malzemelerin antibakteriyel aktivitelerinin değerlendirilmesi amacıyla *Escherichia coli* ve *Bacillus subtilis* bakterileri kullanılmıştır. Bakteriler, buldukları stok kültür ortamından aseptik koşullarda alınarak Mueller Hinton Agar besiyeri bulunan petrilere tek koloni ekimi yapılmıştır. 24 saat süreyle 37 °C sıcaklıkta inkübe edilen bakteriler daha sonra steril serum fizyolojik içine aktarılıp, bakteriyel yoğunluk McFarland 0,5'e ( $10^8$  kob/mL) ayarlanmıştır. Yoğunluğu ayarlanan bakteri süspansiyonundan 100 µL alınarak Mueller Hinton Agar besiyeri içeren petrilere eklenmiş ve bir drigalski spatülü ile yayılmıştır. Bakterilerin ekimi yapıldıktan sonra petrilerin kapakları yarı açık bir şekilde bekletilerek yüzeylerin kuruması sağlanmış ve steril 6 mm çapındaki delme aparatıyla besiyeri yüzeyinde delikler açılmıştır. Antibakteriyel aktivitesi değerlendirilecek olan maddeler 5 mg/mL olacak şekilde DMSO içerisinde, ultrasonik banyo kullanılarak süspansiyon edilmiş ve 0,45 µm şırınga ucu filtreden geçirilerek steril edilmiştir. Hazırlanan madde süspansiyonlarından her bir kuyuya 50 µL olacak şekilde dağıtılmıştır. Pozitif kontrol olarak kloramfenikol, negatif kontrol olarak ise DMSO kullanılmıştır. Hazırlanan petriler 24 saat 37 °C sıcaklıkta inkübe edilmiş, kuyucukların çevresinde oluşan inhibisyon (zon) çapları milimetrik olarak ölçülmüş ve sonuçlar değerlendirilmiştir. Bütün deneyler 3 tekrarlı olarak çalışılmış olup sonuçlar ortalama değer olarak kaydedilmiştir.

## BÖLÜM 4

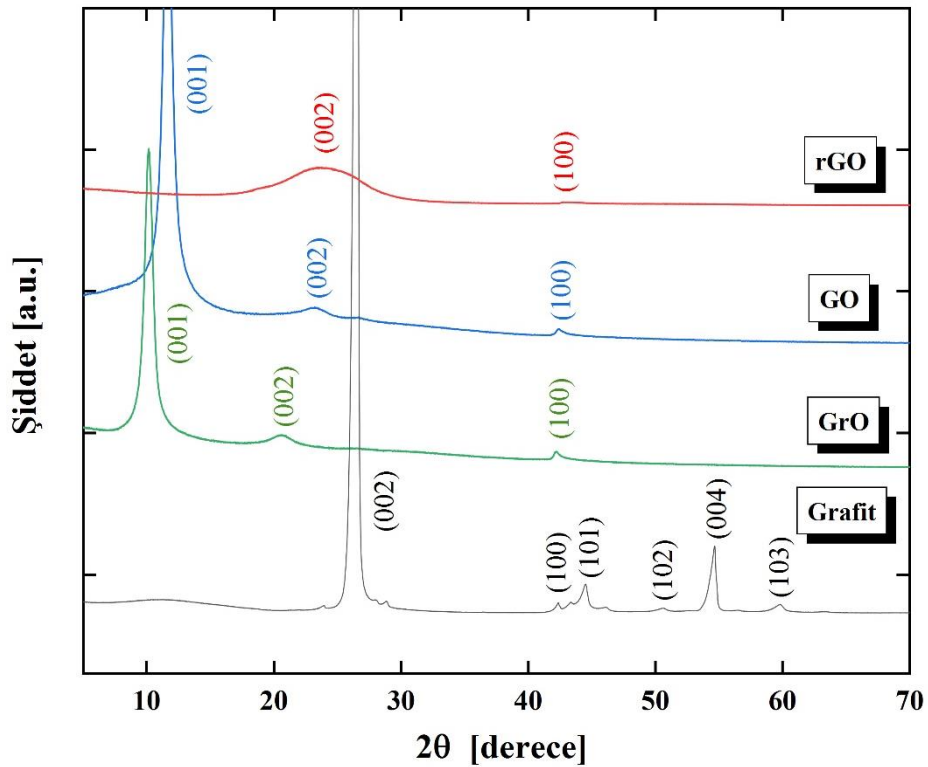
### DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Bu bölümde, hazırlama aşaması Bölüm 3’de açıklanmış olan malzemelerin XRD, Raman, FT-IR, SEM, EDX, TGA teknikleriyle elde edilen yapısal ve termal analiz sonuçları sunulmuştur. Ayrıca, bu malzemelerin antibakterial aktivite sonuçları da bu bölümde verilmiştir.

#### 4.1 X-IŞINI KIRINIMI (XRD) ANALİZLERİ

XRD analizi; malzemelerin faz özellikleri, kristalit boyutu, düzlemler arası mesafesi ve katman sayısı hakkında bilgi veren tahribatsız muayene tekniğidir. Şekil 4.1’de grafit, grafit oksit (GrO), grafen oksit (GO) ve indirgenmiş grafen oksite (rGO) ait XRD grafikleri ve Çizelge 4.1’de bu XRD grafiklerinden elde edilen yapısal parametreler verilmektedir. Başlangıç malzemesi olarak kullanılan grafitin  $2\theta=26.43^\circ$ ’de görülen karakteristik piki (002) *hkl* parametresine karşılık gelmekte ve düzlemler arası mesafesi  $d=0.33$  nm’dir. Bu değer, literatürde belirtilen değerlerle uyum içindedir [84]. GrO’ya ait kırınım deseninde ise, en şiddetli yansıma piki  $d=0.87$  nm ve (001) *hkl* parametresine karşılık gelen  $2\theta=10.15^\circ$  açısında görülmektedir. Grafitin genişlemesini belirten bu  $d$  parametresindeki artışın nedeni, grafen tabakaların her iki yüzeyinde oksijen içeren fonksiyonel grupların varlığından ve karbonun  $sp^3$  hibritleşmesinden dolayı atomik boyuttaki pürüzlülüğünden dolayıdır [85]. GO durumunda ise, (001) piki daha yüksek yansıma açısına doğru kaymakta ve bu durum, GrO’nun GO’ya dönüşümünü belirtmektedir [86]. Şekil 4.2’den görüldüğü üzere, uygulanan oksidasyon işlemi sonucunda grafit tabakalar arasındaki mesafe epoksit, hidroksil, karbonil ve karboksil gibi oksijen içeren fonksiyonel grupların oluşmasından dolayı açılmış, GO’nun düzlem arası mesafesi  $d=0.76$  nm olmuştur.  $2\theta=11.63^\circ$ ’de görülen GO’yu temsil eden pik, indirgeme sonrası yapıda bulunan oksijenli fonksiyonel grupların yapıdan uzaklaşması nedeniyle rGO’nun XRD sonucunda tamamen kaybolmuştur. Bununla birlikte,  $2\theta=24.1^\circ$ ’de (002) *hkl* parametresine sahip geniş bir karbon pikinin ortaya çıktığı görülmektedir. Dolayısıyla bu fonksiyonel grupların yapıyı terk etmesiyle geride kalan tabakalar birbirlerine yaklaşmakta ve düzlem arası mesafe

$d=0.36$  nm'ye düşmektedir [87,88,89]. Grafitin ve rGO'nun  $d$  parametresi arasında yaklaşık 0.03 nm kadarlık bir fark oluşmaktadır. Bunun nedeni muhtemelen, kimyasal oksidasyon işlemi sırasında oksijen ihtiva eden grupların grafitte şiddetli bir şekilde birleşmesinden sonra grafen tabakaları arasında başlangıçtaki  $\pi - \pi$  istiflemenin tekrar oluşmamasından dolayıdır. GO tabakaları muhtemelen eksfoliyasyon aşamasında buruşmuş ve indirgendikten sonra bile bu şekilde kalmıştır [90]. Ayrıca, rGO'da geniş ve yayvan bir pikin (002) varlığı, yüksek kristal yapısına sahip grafitin keskin ve şiddetli (002) pikine kıyasla rGO fazının rastgele düzenlendiğini ve kristalit boyutunda küçülme gerçekleştiğini belirtmektedir [91]. Böylece, ince rGO nanotabakaları, birbiri üzerine istiflenerek her tabaka arasında Van der Waals kuvvetlerinin varlığı nedeniyle kalın yığınlar oluşturur [92]. Daha az şiddette olan bir başka pik ise  $2\theta=43.28^\circ$ 'de (001) yönelimine sahip olarak görülmektedir. Bu pik, düzensiz karbon malzemelerin turbostratik bandı ile ilişkilidir [91,93]. Bu sonuçların tümü, toz difraksiyon kartlarındaki- JCPDS (International Centre for Diffraction Data) verileriyle uyumludur.

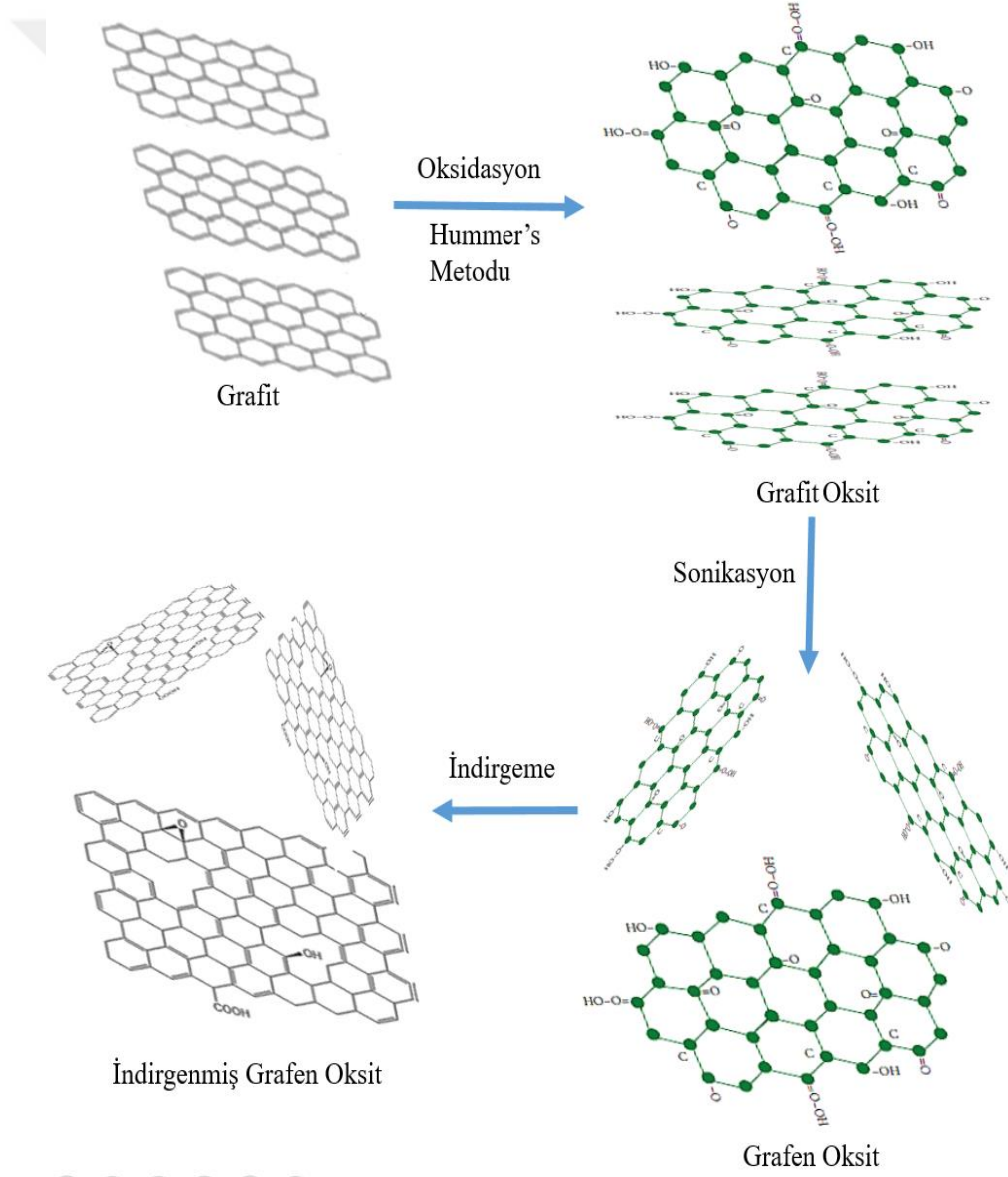


**Şekil 0.1** Grafit, GrO, GO ve rGO'nun XRD sonuçları.



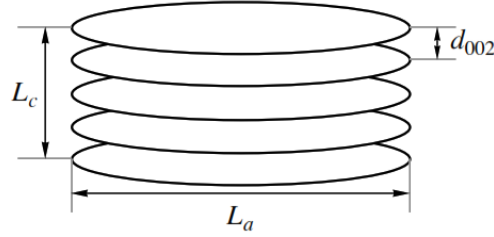
**Çizelge 0.1** Grafit, GrO, GO ve rGO'nun XRD grafiklerinden elde edilen yapısal parametreleri.

Numune	2θ (°)	hkl	d <sub>hkl</sub> (nm)	L <sub>c</sub> (nm)	Katman sayısı (n)	L <sub>a</sub> (nm)	JCPDS ref.no
Grafit	26.43	002	0.33	24.5	74	-	41-1487
	42.28	100	0.21	-	-	56.6	
GrO	10.15	001	0.87	10.5	12	-	82-2261
	42.24	100	0.21	-	-	31.1	
GO	11.63	001	0.76	7.3	9	-	82-2261
	42.35	100	0.21	-	-	18.9	
rGO	24.1	002	0.36	1.5	4	-	75-1621
	43.28	100	0.2	-	-	12.5	



**Şekil 0.2** rGO sentezinin şematik gösterimi.

Şekil 4.3'deki çizimde temsilen belirtilen karbon malzemelerin kristal kalınlığı/yüksekliği ( $L_c$ ) ve kristalit boyutu/genişliği ( $L_a$ ), klasik Debye-Scherer denklemleri (Eş. 4.1 ve 4.2) kullanılarak belirlenmiştir [94].



Şekil 0.3 Bir karbon malzemesine ait bir kristalit model [95].

$$L_c = \frac{0.9\lambda}{\beta_{002} \cos \theta_{002}} \quad (4.1)$$

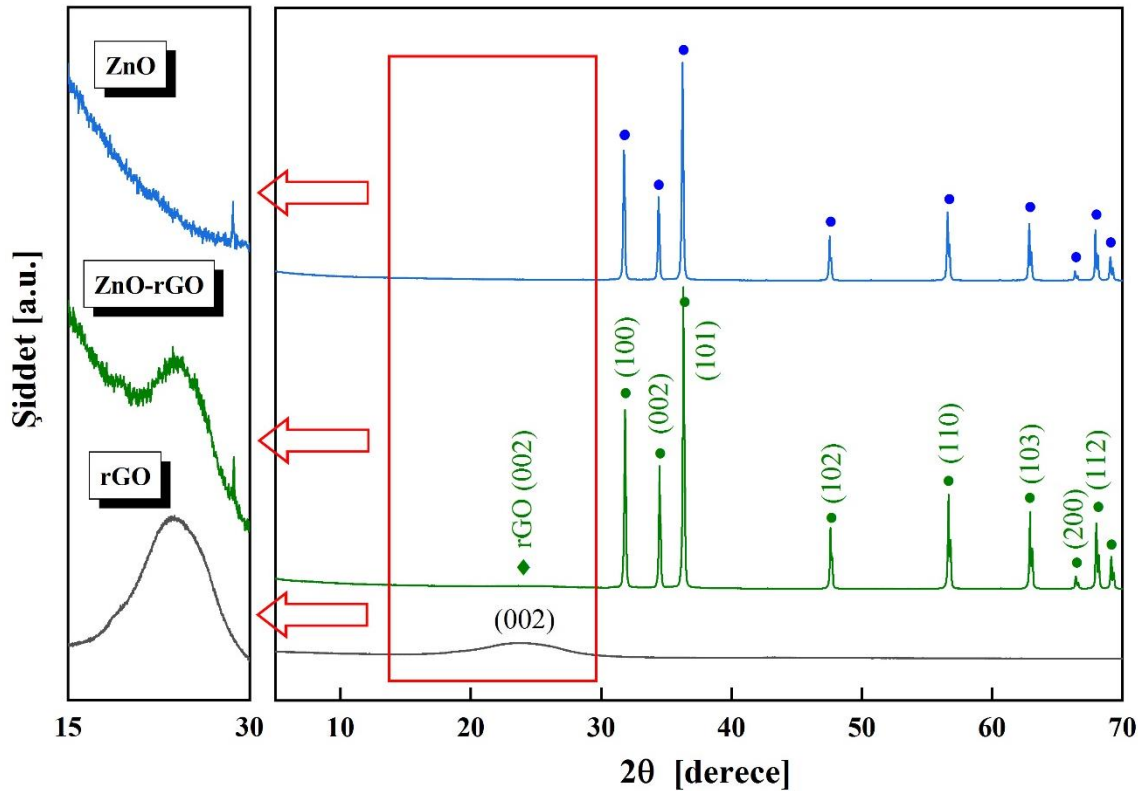
$$L_a = \frac{1.94\lambda}{\beta_{100} \cos \theta_{100}} \quad (4.2)$$

$$n = \frac{L_c}{d_{002}} \quad (4.3)$$

Burada;  $\lambda$ , X-ışını dalga boyunu ( $\lambda_{CuK\alpha}=0.154056$  nm) ve  $\theta$ , pikin yansıma açısını temsil etmektedir.  $\beta$  ise pikin yarı yükseklikteki tam genişlik değeridir (FWHM). XRD grafikleri, HighScore Plus yazılımı kullanılarak (001), (002) ve (100) piklerinin yarı yükseklikteki tam genişlik değerleri (FWHM), Gauss ve Lorentzian profillerinin ortalaması alınarak elde edildi. Eş. 4.3'deki  $n$  ise grafen tabakalarının sayısını belirtmektedir.

Grafitin 24.5 nm olan kristal kalınlığı ( $L_c$ ), GO için 7.3 nm'ye, rGO içinse 1.5 nm'ye düşmektedir. Ayrıca katman sayısı ( $n$ ), grafit için 74'den GO için 9'a düşerken, GO'da istiflemenin grafitte kıyasla azaldığı anlaşılmaktadır. İndirgenme reaksiyonları sırasında katmanlar arasında bulunan grupların uzaklaşması ve bu katmanların birbirine yaklaşması ile rGO'nun yaklaşık 4 katmanlı bir yapıya dönüştüğü tespit edilmiştir. Ayrıca ortalama kristalit boyutunun ( $L_a$ ), grafit için 56.6 nm'den GO için 18.9 nm'ye rGO içinse 12.5 nm'ye düştüğü bulunmuştur.

Saf haldeki ZnO ve sentezlenen ZnO-rGO kompozitinin kristal yapısı ve faz tanımlanması XRD analizi ile yapılmıştır. Şekil 4.4'deki rGO'ya ait XRD grafiği incelendiğinde  $24.1^\circ$ 'deki yansıma açısında karakteristik bir pik görülmektedir. Daha önce açıklandığı üzere bu pik, düzensiz yığılmış rGO tabaka yapısının (002) düzlemine karşılık gelmektedir. ZnO'ya ait XRD grafiği incelendiğinde ise (100), (002), (101), (102), (110), (103), (200), (112), (201) düzlemlerine karşılık gelen  $2\theta=31.74^\circ, 34.40^\circ, 36.23^\circ, 47.52^\circ, 56.57^\circ, 62.83^\circ, 66.35^\circ, 67.93^\circ, 69.06^\circ$  yansıma açılarında keskin ve şiddetli pikler gözlenmektedir. ZnO nanoparçacıklarına ait tüm pikler, malzemenin hekzagonal wurtzit kristal yapısında olduğunu doğrulayan standart JCPDS verileriyle (ref.no: 98-018-0052) uyum içindedir. Bununla birlikte ZnO-rGO nanokompozitinin XRD grafiğinde ZnO'ya ait kırınım piklerinin yansıma  $20^\circ$  ile  $30^\circ$  aralığında rGO'yu temsil eden geniş bir pik bulunmaktadır ( $d=0.36$  nm,  $2\theta=24.2^\circ$ ). Bu durum, ZnO-rGO nanokompozitin hibrit yapıda oluşumunu doğrulamaktadır [96, 97, 98,99]. XRD sonuçlarından elde edilen çeşitli yapısal parametreler, Çizelge 4.2'de verilmiştir.



Şekil 0.4 rGO, ZnO ve ZnO-rGO'nun XRD sonuçları.

**Çizelge 0.2** ZnO ve ZnO-rGO'nun XRD grafiklerinden elde edilen yapısal parametreler.

Numune	D (nm)	Örgü parametreleri		c/a	V (Å <sup>3</sup> )	L (Å)	S (m <sup>2</sup> /gr)
		a=b (Å)	c (Å)				
ZnO	104±5	3.2518	5.2077	1.601	47.69	1.9787	10.28
ZnO-rGO	94 ±7	3.2454	5.2024	1.603	47.45	1.9754	11.37

ZnO ve ZnO-rGO nanoparçacıklarının ortalama kristalit tane boyutu (D), eşitlik 4.4'deki Debye-Scherer denklemi ile belirlenmiştir.

$$D = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (4.4)$$

Saf haldeki ZnO nanoparçacığının ve ZnO-rGO nanokompoziti içindeki ZnO nanoparçacığının ortalama kristalit tane boyutu sırasıyla, yaklaşık  $104 \pm 5$  nm ve  $94 \pm 7$  nm olarak hesaplanmıştır. Elde edilen değerlerin literatürde bildirilenlerden daha yüksek çıkması muhtemelen nanokompozit sentezinde kullanılan saf ZnO'nin kristalit boyutunun yüksek olmasından dolayıdır. Bununla birlikte saf ZnO ve nanokompozit malzemelerin XRD datalarından hesaplanan örgü parametreleri sırasıyla,  $a=b=3.2518$  Å,  $c=5.2077$  Å ve  $a=b=3.2454$  Å,  $c=5.2024$  Å'dur. Birim hücre hacmi (V) eşitlik 4.5'deki formül ile hesaplanmıştır.

$$v = \frac{\sqrt{3}}{2} a^2 c \quad (4.5)$$

Ayrıca eşitlik 4.6'dan yararlanılarak hesaplanan Zn-O bağ uzunluğu (L), saf haldeki ZnO için  $1.9787$  Å, ZnO-rGO için  $1.9754$  Å olarak bulunmuştur. Wurtzit yapısı için,  $u = a^2/3c^2 + 0.25$ 'dir.

$$L = \sqrt{\left[ \frac{a^2}{3} + \left( \frac{1}{2} - u \right)^2 c^2 \right]} \quad (4.6)$$

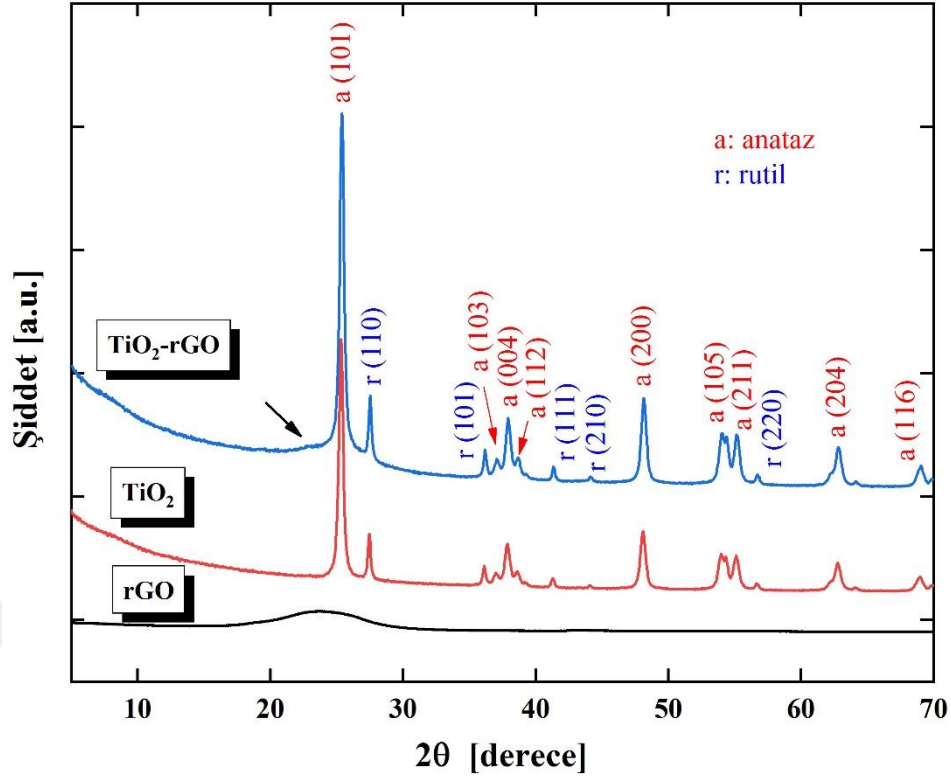
Belirgin yüzey alanı, bir malzemenin türü ve özelliklerini belirlemek amacıyla türetilmiş bir ifadedir. Yüzeyde meydana gelen adsorpsiyon, heterojen kataliz ve reaksiyon durumu için

öneme sahiptir. Nanoparçacıkların belirgin yüzey alanı değerleri, eşitlik 4.7'deki Sauter denklemi ile belirlenmiştir [99].

$$S = \frac{6 \times 10^3}{D \cdot \rho} \quad (4.7)$$

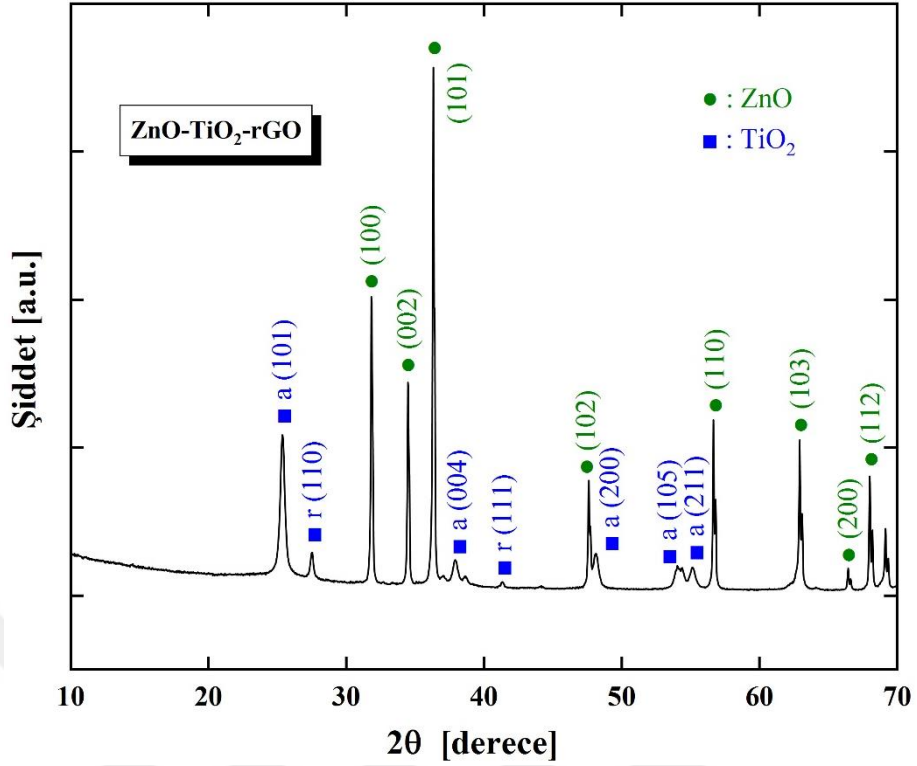
Bu arada S, belirgin yüzey alanı, D, parçacık boyutu,  $\rho$ , ZnO'nun teorik yoğunluk değeridir ( $5.61 \text{ g/cm}^3$ ). Saf haldeki ZnO nanoparçacığının ve sentezlenen nanokompozitteki ZnO nanoparçacığının belirgin yüzey alanı değerleri sırasıyla,  $10.28 \text{ m}^2/\text{gr}$  ve  $11.37 \text{ m}^2/\text{gr}$  olarak bulunmuştur. Elde edilen bu verilerden, rGO'nun ZnO kafes parametresini belirgin bir şekilde değiştirmedeği anlaşılmaktadır.

Şekil 4.5'de  $\text{TiO}_2$  ve  $\text{TiO}_2$ -rGO malzemelerinin ve karşılaştırma yapmak amacıyla rGO'nun XRD grafikleri verilmiştir. rGO'nun XRD grafiğinde,  $2\theta=24.1^\circ$ 'de (002) düzlemine karşılık gelen düşük şiddette karakteristik bir piki görülmektedir. Saf  $\text{TiO}_2$ 'in XRD grafiğinde JCPDS kart numaralarına uygun olarak % 80 anataz (ref.no: 01-078-2486) ve % 20 rutil (ref.no: 01-078-1509) fazın oluştuğunu belirten bir dizi karakteristik pikler görülmektedir. Bu pikler, anataz için (101), (103), (004), (112), (200), (105), (211), (204), (116) düzlemlerinden sırasıyla,  $2\theta=25.31^\circ$ ,  $36.99^\circ$ ,  $37.83^\circ$ ,  $38.57^\circ$ ,  $48.04^\circ$ ,  $53.94^\circ$ ,  $55.06^\circ$ ,  $62.68^\circ$ ,  $68.89^\circ$  yansıma açılarında; rutil faz için ise (110), (101), (111), (210), (220) düzlemlerinden sırasıyla,  $2\theta=27.44^\circ$ ,  $36.09^\circ$ ,  $41.25^\circ$ ,  $44.05^\circ$ ,  $56.63^\circ$  yansıma açılarında ortaya çıkmaktadır. Tetragonal kristal yapısına sahip  $\text{TiO}_2$ 'in anataz fazına ait örgü parametresi değerleri;  $a=b=3.7841 \text{ \AA}$ ,  $c=9.5023 \text{ \AA}$  olup, rutil fazının  $a=b=4.5923 \text{ \AA}$ ,  $c=2.9574 \text{ \AA}$  olarak bulunmuştur.  $\text{TiO}_2$ -rGO nanokompozit malzemesi,  $\text{TiO}_2$ 'e benzer difraksiyon piklerine sahiptir. Bununla birlikte, rGO'yu belirten belirgin bir pike rastlanmamıştır. Ancak XRD grafiğinde okla belirtilen yaklaşık  $23^\circ$ 'de bir küçük bir yükseltinin ortaya çıkması ve aynı zamanda (101) pikinin biraz genişlemesi,  $\text{TiO}_2$ -rGO hibrit yapının oluştuğu hakkında fikir vermektedir. Grafikten görüleceği üzere,  $\text{TiO}_2$ 'in  $25.31^\circ$ 'deki şiddetli (110) piki, rGO'nun  $24.1^\circ$ 'deki (002) pikini baskılamaktadır. Dolayısıyla rGO'nun  $\text{TiO}_2$ 'e göre düşük kırınım şiddetine sahip olması, rGO'ya ait karakteristik pikin belirgin olarak görülmesini engellemektedir [68,100,101,102,103].  $\text{TiO}_2$ -rGO nanokompozitinde hesaplanan anataz fazının örgü parametresi değerleri  $a=b=3.7740 \text{ \AA}$ ,  $c=9.5108 \text{ \AA}$  ve rutil fazının  $a=b=4.5827 \text{ \AA}$ ,  $c=2.9562 \text{ \AA}$ 'dur. Ayrıca,  $\text{TiO}_2$  ve  $\text{TiO}_2$ -rGO malzemelerinin kristalit tane boyutu, (101) düzlemine karşılık gelen pik esas alınarak eşitlik 4.4'deki Debye-Scherer denklemi ile sırasıyla  $28.8 \text{ nm}$  ve  $18.1 \text{ nm}$  olarak bulunmuştur.



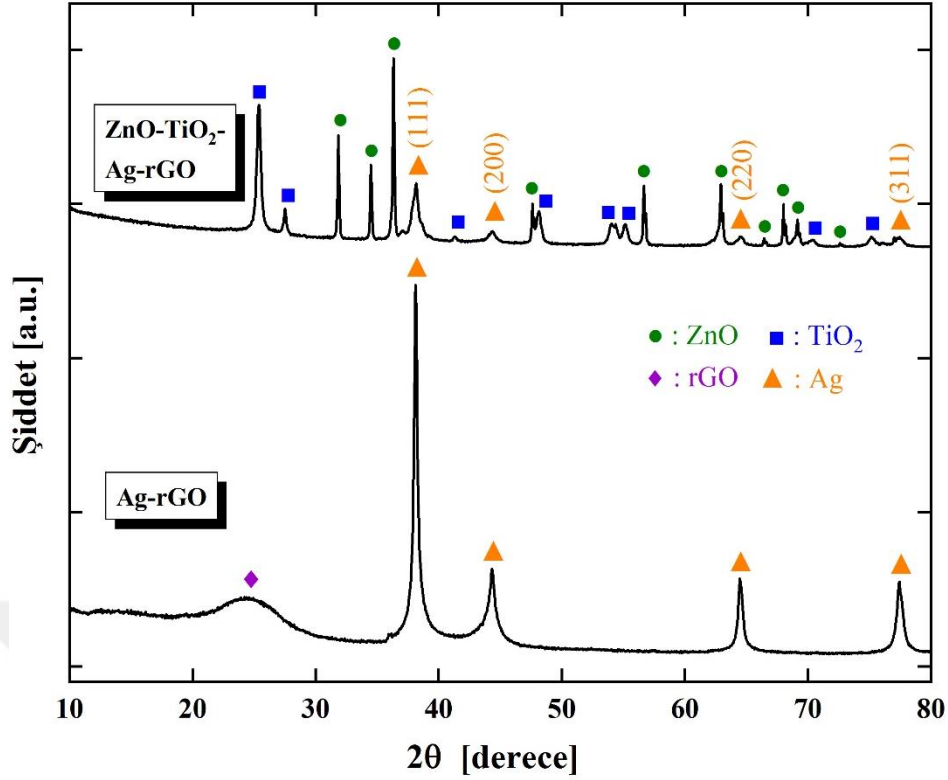
Şekil 0.5 rGO, TiO<sub>2</sub> ve TiO<sub>2</sub>-rGO'nun XRD sonuçları.

Şekil 4.6'da üçlü ZnO-TiO<sub>2</sub>-rGO nanokompozit malzemesinin XRD grafiği yer almaktadır. Grafik incelendiğinde, JCPDS verilerine uygun olarak hekzagonal wurtzit kristal yapısındaki ZnO (98-009-4004) ve tetragonal yapıdaki anataz ve rutil TiO<sub>2</sub> (98-020-2243, 98-005-3601) fazlarına ait karakteristik pikler görülmektedir. Bu piklerin yansıma açıları ve düzlemleri, ZnO-rGO ve TiO<sub>2</sub>-rGO'nun XRD sonuçlarına benzer şekildedir. Dolayısıyla, ZnO ve TiO<sub>2</sub>'in rGO ile birleşmesi, yeni kristal yönelimlerin oluşmasına veya ZnO/TiO<sub>2</sub>'in tercihli yönelimlerinin değişmesine neden olmamıştır [104,105,106,107,108,109]. Debye-Scherer denkleminde yararlanarak ZnO ve TiO<sub>2</sub> nanoparçacıklarının ortalama boyutu sırasıyla, yaklaşık olarak 102 nm ve 23 nm olarak bulunmuştur. Bununla birlikte, XRD grafiğinde karbona ait hiçbir karakteristik pik bulunmamaktadır. Bunun nedeni, düşük rGO içeriğinden ve kompozit içinde rGO'nun iyi bir şekilde dağılması olabilir. Birkaç katmandan oluşan rGO, yapı içerisinde tamamen dağıldığında yansıma pik şiddeti zayıflar ve hatta kaybolur. Düşük yansıma şiddetine sahip rGO, TiO<sub>2</sub> nanoparçacıkları tarafından baskılanır [103, 105, 106].



Şekil 0.6 ZnO-TiO<sub>2</sub>-rGO nanokompozit malzemesinin XRD sonucu.

Ag-rGO ve ZnO-TiO<sub>2</sub>-Ag-rGO nanokompozitlerinin XRD grafikleri Şekil 4.7’de görülmektedir. Ag-rGO’nun XRD grafiği, rGO’yu temsil eden  $2\theta \approx 24.5^\circ$ ’de (002) düzlemine ait geniş bir pik ile birlikte kübik yapılu karakteristik Ag piklerinden oluşmaktadır. Ag piklerin yansıma açıları sırasıyla  $2\theta=38.12^\circ$ ,  $44.30^\circ$ ,  $64.45^\circ$ ,  $77.40^\circ$ ’de (111), (200), (220), (311) düzlemlerine karşılık gelmektedir (JCPDS ref.no: 01-071-4613). Bu sonuç, Ag nanoparçacıklarının rGO nanotabakaları üzerindeki oluşumunu belirtmektedir [81, 86, 110,111,112]. Debye-Scherer denklemine göre, Ag nanoparçacıkların ortalama kristalit boyutu yaklaşık 19 nm olarak bulunmuştur. ZnO-TiO<sub>2</sub>-Ag-rGO’nun XRD grafiği incelendiğinde TiO<sub>2</sub>, ZnO ve Ag’e ait karakteristik pikler görülmektedir. Nanokompozitteki rGO içeriğinin düşük olmasından ve düşük yansıma şiddetinden dolayı rGO’ya ait belirgin pik oluşmamıştır [81].



Şekil 0.7 Ag-rGO ve ZnO-TiO<sub>2</sub>-Ag-rGO nanokompozit malzemelerinin XRD sonucu.

## 4.2 RAMAN SPEKTROSKOPİSİ ANALİZLERİ

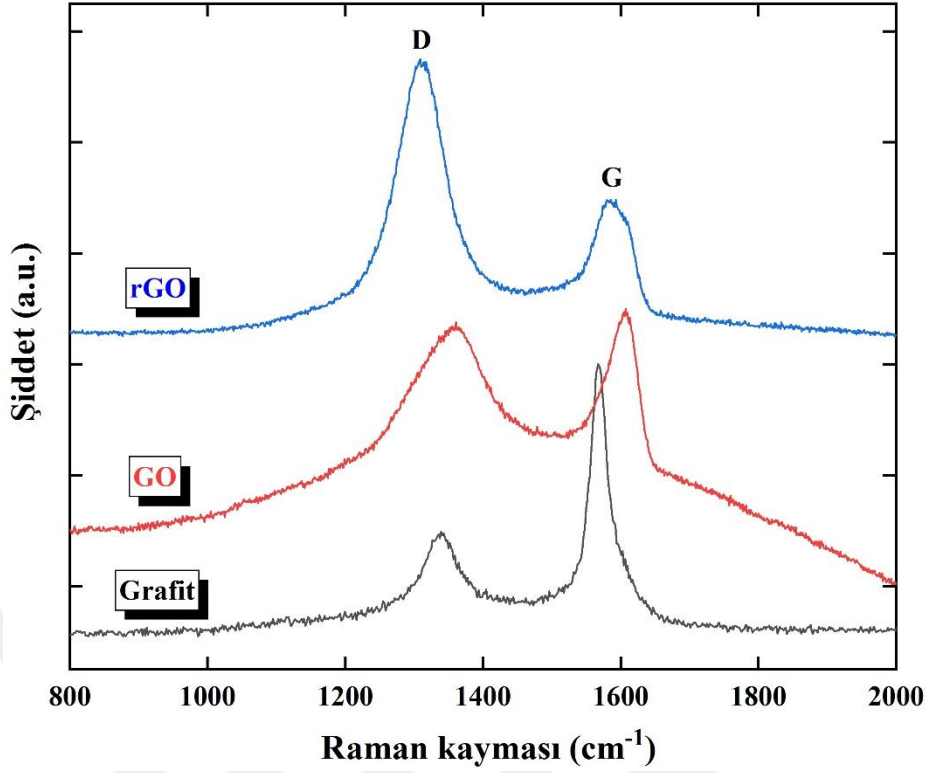
XRD analizinin etkili bir tamamlayıcısı olan Raman spektroskopisi genellikle nanokristal malzemelerin mikroyapı değişimini analiz etmek için kullanılır. Bu teknikle karbon esaslı malzemelerde oluşan yapısal değişiklikler incelenerek düzenli ve düzensiz kristal yapılar ayırt edilebilir. Genel olarak, yüksek dalga boylarında gözlenen G bandı, sp<sup>2</sup> bağlı karbon atomlarında çift dejenere (TO ve LO) fononların (E<sub>2g</sub> simetrisi) birinci dereceden saçılmasından kaynaklanır. Düzenli/aromatik halkalarda sp<sup>2</sup> karbon atomlarının tabakalar arasındaki titreşimi hakkında bilgi verir. Oysa düşük Raman kayması değerlerinde gözlemlenen D titreşim bandı, A<sub>1g</sub> simetrisinin κ-nokta fononların ara modundan kaynaklanmaktadır. Bağ açısı düzensizliği, bağ uzunluğu düzensizliği, boşluk kusurları ve kenar kusurları gibi grafitteki sp<sup>3</sup> hatalarının oluşması ile ilgilidir [88, 90, 113].

Şekil 4.8’de grafit, GO ve rGO’ya ait 785 nm lazer dalga boyunda alınan Raman spektrumları görülmektedir. Grafitin Raman spektrumunda, G bandında 1567 cm<sup>-1</sup> değerinde çok şiddetli bir pik ile D bandında 1340 cm<sup>-1</sup>’de daha düşük şiddette bir pik gözlenmektedir. G bandındaki pik, hemen hemen tüm poliaromatik hidrokarbonların görünür bölgedeki uyarılmasıyla



oluşmaktadır. Buradan grafitin, çok tabakalı ve yapısındaki düzensizliğin çok az olduğu anlaşılmaktadır [114]. GO durumunda ise, D ve G bantlarına ait pikler sırasıyla,  $1360\text{ cm}^{-1}$  ve  $1607\text{ cm}^{-1}$ 'de görülmektedir. Grafitin oksidasyonu nedeniyle, G bandı daha yüksek dalga sayısı değerine kaymıştır. Ayrıca, G bandının FWHM değerinin grafitte kıyasla artması, GO'da  $\text{sp}^3$  karbonun varlığını göstermektedir. D bandındaki pikin genişlemesi ise, GO tabakaları arasındaki oksijenli fonksiyonellerin kusurlar, boşluklar oluşturması nedeniyle kristalit boyutun azaldığını belirtmektedir [113]. rGO'nun Raman spektrumu, GO'ya göre belirgin farklılıklar göstermektedir. Oksijen gruplarının yapıdan uzaklaşmasıyla hekzagonal yapılı karbon atomlarının tekrar birleşmesi ve istiflenmesi nedeniyle, rGO'nun G bandı değeri ( $1583\text{ cm}^{-1}$ ), grafitin G bandına yakın bir yere kaymıştır. Bununla birlikte D bandının daha belirgin bir hale gelmesi, indirgeme işlemi sırasında yapıda kusurların oluşmuş olabileceğini göstermektedir [90,113]. Benzer bir Raman kayması durumu, GO'nun hem termal hem de kimyasal indirgenmesi sonucunda bildirilmiştir [115].

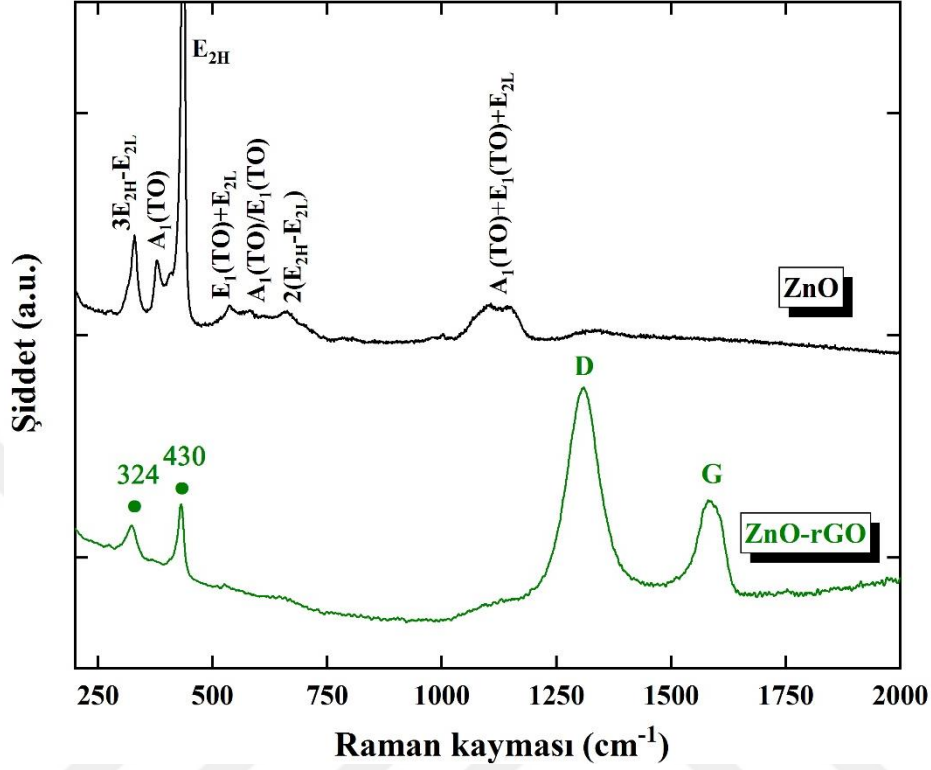
D ve G bantlarının pik şiddetleri oranı ( $I_D/I_G$ ), grafendeki düzensizlik seviyesi hakkında bir değerlendirme yapılmasını sağlar. GO'nun rGO'ya indirgenmesiyle, D ve G bantlarının normalize edilmiş şiddetleri oranı ( $I_D/I_G$ ), 0.93'ten 1.92'ye çıkmaktadır. Bu durum, indirgenme işlemi sırasında oksijen ihtiva eden kısımların uzaklaştırılmasıyla grafen tabakalarında oluşan düzensizliği ve düşük boyutta birçok yeni  $\text{sp}^2$  domeini yani grafen nanotabakasının oluşumunu belirtmektedir [90, 113, 116]. Düşük boyutlarda oluşan rGO tabakaları, kusur gibi davranan çok miktarda kenarların oluşmasına sebep olur ve böylece D pik şiddeti artar. Ayrıca, rGO sentezi sırasında ultrasonikasyon işlemin uygulanması da yapıda kusurların oluşmasına neden olmuş olabilir.



Şekil 0.8 Grafit, GO ve rGO'nun Raman spektrumları.

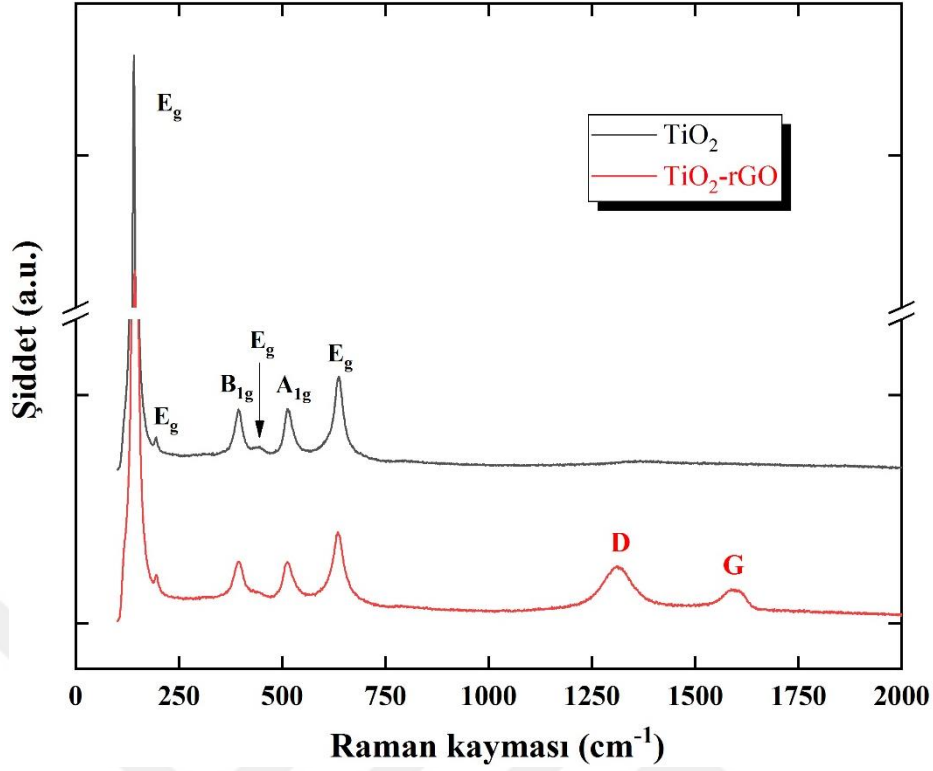
Saf ZnO ve ZnO-rGO nanokompozitin Raman spektrumları Şekil 4.9'da görülmektedir. Grup teorisine göre, ZnO'nin wurtzit yapısı, Brillouin bölgesinde  $\Gamma_{opt}=A_1 + 2B_2 + E_1 + 2E_2$  optik modlarına sahiptir. Burada;  $A_1$ ,  $E_1$  ve  $E_2$ , Raman seçim kuralına göre birinci-dereceden aktif Raman modlarıdır.  $B_1$  ise ikinci-dereceden Raman modu olup, genellikle inaktiftir ve sessiz mod olarak adlandırılır.  $A_1$  ve  $E_1$ , polar optik modu ve  $E_2$ , non-polar optik modudur. Bununla birlikte Polar modlar, enine optik mod ( $A_1TO$  ve  $E_1TO$ ) ve boyuna optik mod ( $A_1TO$  ve  $E_1TO$ ) bileşenlerine ayrılır.  $E_2$  ise düşük ve yüksek frekans fononundan oluşan iki moda sahiptir ( $E_{2L}$  ve  $E_{2H}$ ).  $E_{2L}$  modu, ağır Zn örgüsünün titreşimi,  $E_{2H}$  modu ise yalnızca oksijen atomlarının titreşimi ile ilgilidir [117,118]. Saf ZnO nanoparçacıkların Raman spektrumunda 377, 435 ve 581  $cm^{-1}$  dalga numarası değerlerinde sırasıyla  $A_1(TO)$ ,  $E_{2H}$  ve  $A_1(LO)/E_1(LO)$  ana fonon modları görülmektedir. 330, 538, 663 ve 1106  $cm^{-1}$  değerlerinde ise sırasıyla  $3E_{2H}-E_{2L}$ ,  $E_1(TO)+E_{2L}$ ,  $2(E_{2H}-E_{2L})$  ve  $A_1(TO)+E_1(TO)+E_{2L}$  çoklu fonon saçılma modları görülmektedir. Ayrıca, 1030 ve 1200  $cm^{-1}$  arasında görülen geniş bir Raman piki,  $A_1$  ve  $E_2$  modlarının akustik kombinasyonunu belirtmektedir [117]. ZnO-rGO nanokompozitin Raman spektrumunda 1311  $cm^{-1}$ 'de grafen nanotabakalardaki düzensizlikle veya aglomerasyonuyla ilgili olan D bandına ve 1585  $cm^{-1}$ 'de aromatik halka yapısındaki karbon atomlarının düzlemdeki  $E_{2g}$  titreşim modundan kaynaklanan G bandına ait karakteristik pikler görülmektedir. Bununla birlikte,

spektrumda 324 ve 430  $\text{cm}^{-1}$  değerlerinde ZnO'e ait düşük şiddette piklerin görülmesi nanokompozit oluşumunu doğrulamaktadır [98, 119, 120, 121, 122].



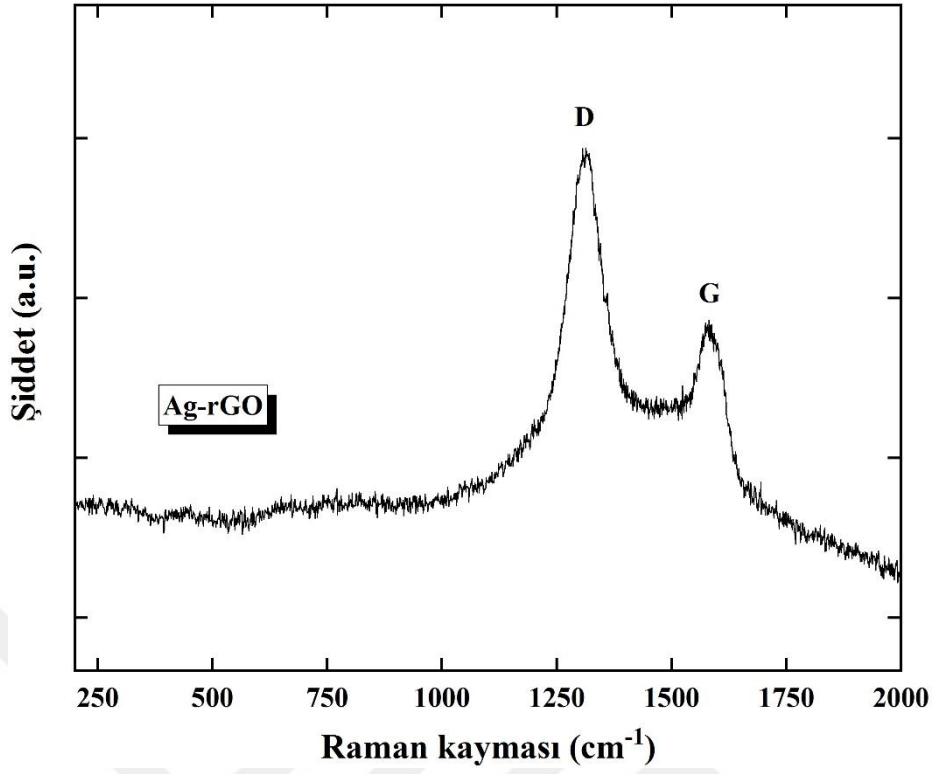
Şekil 0.9 ZnO ve ZnO-rGO'nun Raman spektrumları.

Şekil 4.10'da  $\text{TiO}_2$  ve  $\text{TiO}_2$ -rGO'nun Raman spektrumları görülmektedir.  $\text{TiO}_2$ 'e ait spektrumda, düşük frekans bölgesinde 141, 195, 394, 513, 638  $\text{cm}^{-1}$ 'de anataz fazını temsil eden sırasıyla  $E_g$ ,  $E_g$ ,  $B_{1g}$ ,  $A_{1g}$  ve  $E_g$  titreşim modlarının pikleri bulunmaktadır. 443  $\text{cm}^{-1}$ 'de daha düşük şiddette görülen pik (okla gösterilen), rutil fazıyla ilişkili  $E_g$  modundan kaynaklanmaktadır [123].  $\text{TiO}_2$ -rGO nanokompozitine ait Raman spektrumu incelendiğinde,  $\text{TiO}_2$ 'yi temsil eden Raman piklerinin yanı sıra yaklaşık 1312  $\text{cm}^{-1}$  (D bandı) ve 1593  $\text{cm}^{-1}$ 'de (G bandı), rGO'nun spektrumuna benzer iki karakteristik pik görülmektedir. Bu durum,  $\text{TiO}_2$  nanoparçacıklarının rGO tabakalarının yapısını etkilemediğini belirtmektedir [124, 125].



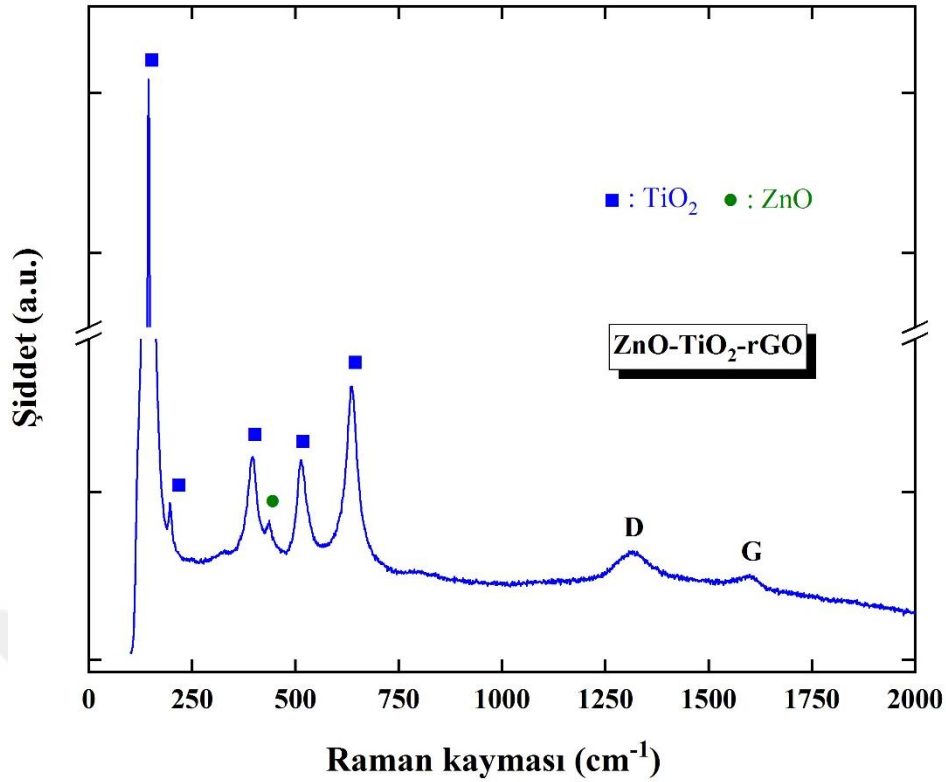
Şekil 0.10 TiO<sub>2</sub> ve TiO<sub>2</sub>-rGO'nun Raman spektrumları.

Şekil 4.11'deki Ag-rGO'nun Raman spektrumunda yaklaşık 1312 ve 1580 cm<sup>-1</sup>'de D ve G bantlarını temsil eden belirgin pikler görülmektedir. Bu piklerin şiddetlerinin oranı, kristal yapı bozukluğunu ve grafen esaslı malzemelerdeki kusurları karakterize etmek için yaygın olarak kullanılır. I<sub>D</sub>/I<sub>G</sub> oranı, rGO için olan 1.92 değerinden Ag-rGO'de 1.4'e düşmektedir. Bu azalmanın nedeni, Ag ile rGO hibritleşmesi sonucu grafen nanotabaka miktarının artmasına atfedilmektedir. Benzer sonuçlar, çeşitli nanokompozit malzemeler için bildirilmiştir [98, 124, 126, 127, 128].



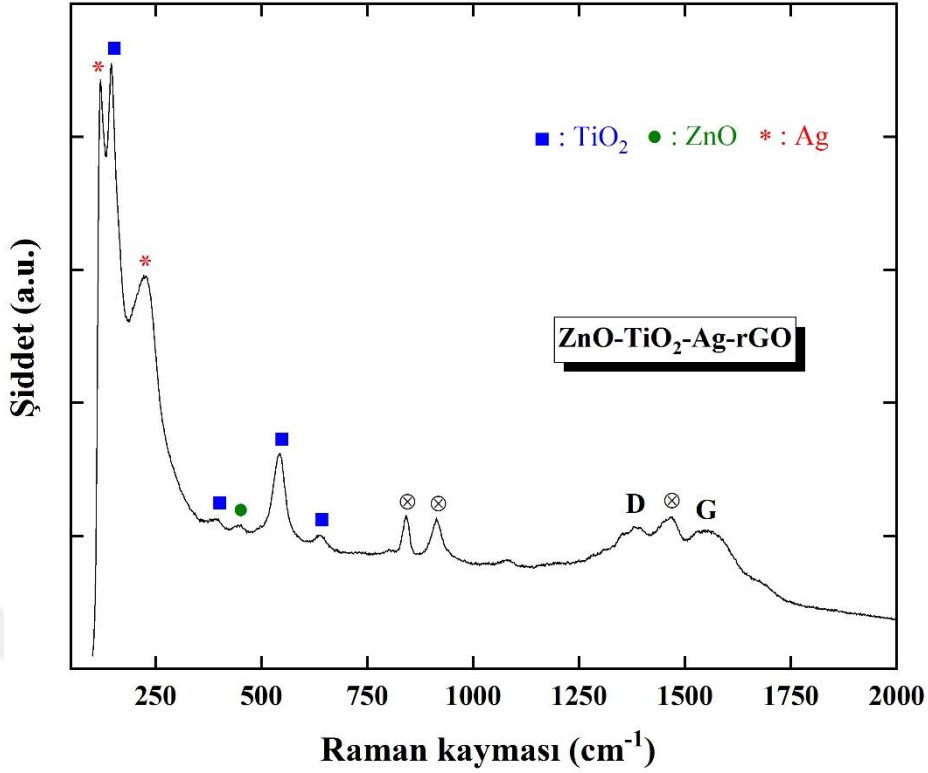
Şekil 0.11 Ag-rGO'nun Raman spektrumu.

Şekil 4.12'deki ZnO-TiO<sub>2</sub>-rGO nanokompozitinin Raman spektrumunda ise, TiO<sub>2</sub> ve rGO'ya ait piklerin yanı sıra 1593 cm<sup>-1</sup>'de ZnO'yi temsil eden düşük şiddette bir pik görülmektedir. Dolayısıyla, nanokompozit içerisinde TiO<sub>2</sub> ve ZnO'nun varlığı Raman analizi ile doğrulanmaktadır [105, 106]. Bununla beraber, malzeme yüzeyinin farklı bölgelerinden elde edilen spektrumlar da birbiriyle aynıdır.



Şekil 0.12 ZnO-TiO<sub>2</sub>-rGO'nun Raman spektrumu.

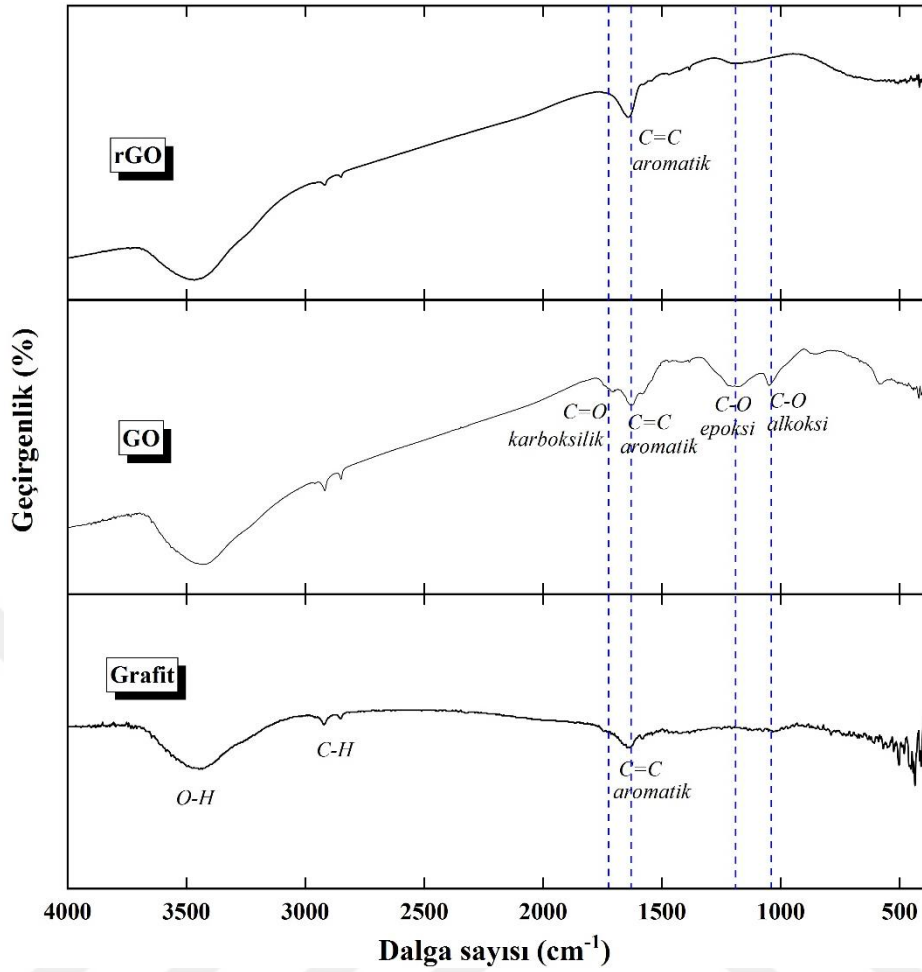
Şekil 4.13'teki ZnO-TiO<sub>2</sub>-Ag-rGO'nun Raman spektrumu incelendiğinde, ZnO-TiO<sub>2</sub>-rGO'nun spektrumuna benzer şekilde düşük frekansta TiO<sub>2</sub> ve ZnO'e ait Raman pikleri görülmektedir. Ancak, yaklaşık 1381 ve 1500 cm<sup>-1</sup>'deki D ve G bantlarına ait pikler, benzer kompozitlere kıyasla oldukça düşük şiddette ve net değildir [81]. Bunun nedeni, nanokompozitin hazırlanması sırasında rGO'nun başarılı bir şekilde indirgenememesi ve parçacıkların aglomere olmasından dolayı olabilir. Bununla birlikte spektrumdaki geriye kalan piklerin Ag ve oksijen içeren bazı fonksiyonel gruplara ait olduğu düşünülmektedir. Yaklaşık 120 ve 226 cm<sup>-1</sup>'deki piklerin Ag örgüsünün titreşiminden, 841, 916 ve 1463 cm<sup>-1</sup>'deki piklerin ise N-O veya C-O titreşiminden meydana gelmiş olabilir [129].



Şekil 0.13 ZnO-TiO<sub>2</sub>-Ag-rGO'nun Raman spektrumu.

### 4.3 FT-IR SPEKTROSKOPİSİ ANALİZLERİ

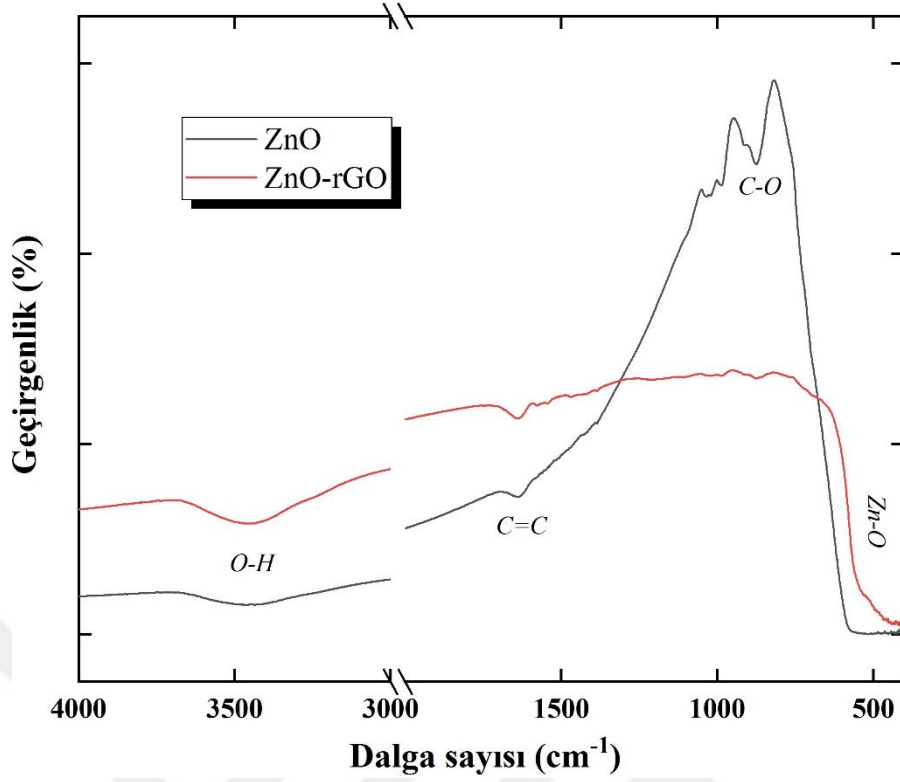
FT-IR analizi, grafen oksit ve indirgenmiş grafen oksit katkılı nanokompozit malzemelerdeki fonksiyonel grupları belirlemek amacıyla yapılmıştır. Analiz öncesinde katı ve kuru haldeki numuneler, KBr tozu ile karıştırılarak pelet haline getirilmiştir. Şekil 4.14'te grafit, GO ve rGO'nun FT-IR spektrumları görülmektedir. Her üç numunenin FT-IR spektrumunda 3000-3700 cm<sup>-1</sup> dalga sayısı aralığındaki geniş pik görülmektedir. Grafitteki bu pikin kaynağı, ölçüm öncesi hazırlanan peletteki KBr tozunun nemlenmesinden kaynaklanabilir. Bununla birlikte, grafitin kimyasal oksidasyonu sonrasında GO ve rGO'da 3000-3700 cm<sup>-1</sup> aralığında oluşan geniş pik, alkol ve karboksilik asit fonksiyonel gruplarının O-H gerilme titreşimlerinden kaynaklanmaktadır. GO'ya ait spektrumda, 1710 cm<sup>-1</sup>'de karboksilik asitin fonksiyonel gruplarındaki C=O bağının gerilme titreşiminden kaynaklanan pik görülürken, rGO'da C=O grubunun yapıdan uzaklaşmasıyla bu pik görülmemektedir. Bununla birlikte, GO ve rGO'in spektrumunda 1630 cm<sup>-1</sup>'de aromatik halkalardaki C=C bağının gerilme titreşiminden kaynaklanan pikler görülmektedir. GO'nun spektrumunda ayrıca 1200 cm<sup>-1</sup>'de epoksi bağı (C-O) ve 1046 cm<sup>-1</sup>'de alkoks bağı (C-O) olduğu görülmektedir [130, 131, 132].



Şekil 0.14 Grafit, GO ve rGO'nun FT-IR spektrumları.

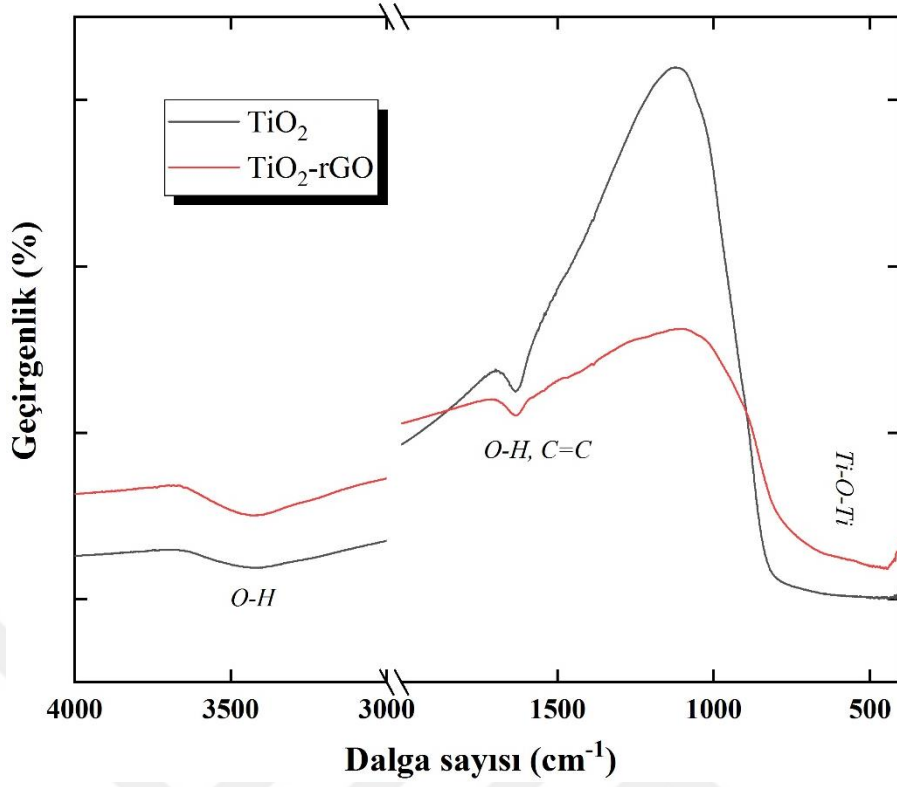
Şekil 4.15'teki ZnO ve ZnO-rGO'ya ait FT-IR grafiklerinde, 3000  $\text{cm}^{-1}$  ile 3700  $\text{cm}^{-1}$  dalga sayısı arasında görülen geniş pik, ZnO nanoparçacıkların yüzeyindeki OH gruplarının gerilme titreşimlerinden kaynaklanmaktadır. Bununla birlikte, her iki grafikte yaklaşık 500  $\text{cm}^{-1}$ 'de Zn-O gerilme titreşimine ve 1630  $\text{cm}^{-1}$ 'de C=C fonksiyonel grubuna ait pikler görülmektedir. ZnO'te yaklaşık 870  $\text{cm}^{-1}$ 'de görülen geniş pikler, C=O fonksiyonel grupların gerilme titreşimlerinden kaynaklıdır. Elde edilen sonuçlar, ZnO'in rGO tabakaları üzerinde birleştiğini belirtmektedir [73, 133,134].





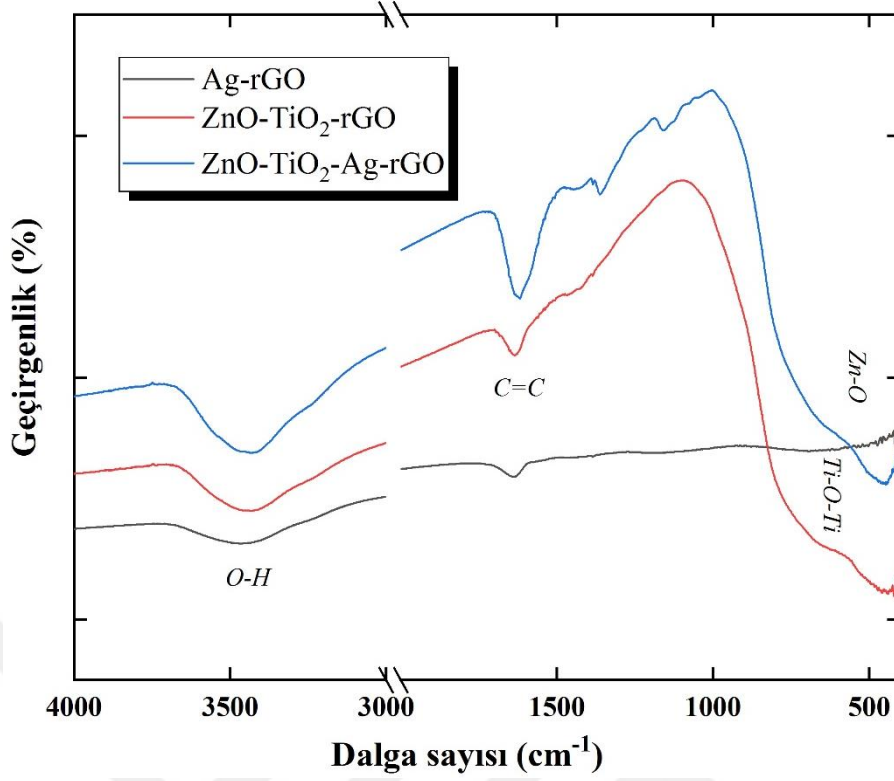
**Şekil 0.15** ZnO ve ZnO-rGO'nun FT-IR spektrumları.

Şekil 4.16'daki  $\text{TiO}_2$  ve  $\text{TiO}_2$ -rGO'nun FT-IR spektrumları birbirlerine oldukça benzerdir.  $3430 \text{ cm}^{-1}$ 'de görülen geniş pik, yüzeyde hidroksil grupların O-H gerilme titreşimini; yaklaşık  $1630 \text{ cm}^{-1}$ 'de görülen pik ise, sudaki OH bağlarının eğilme titreşimi ile rGO tabakalarının yani C=C gruplarının titreşimini belirtmektedir.  $400\text{-}800 \text{ cm}^{-1}$  arasındaki belirgin pik ise Ti-O-Ti bağının titreşiminden meydana gelmektedir [66, 135].



**Şekil 0.16**  $\text{TiO}_2$  ve  $\text{TiO}_2\text{-rGO}$ 'nun FT-IR spektrumları.

ZnO-rGO ve  $\text{TiO}_2\text{-rGO}$ 'nun FT-IR spektrumlarında görülen fonksiyonel gruplar, Şekil 4.17'deki Ag-rGO, ZnO- $\text{TiO}_2\text{-rGO}$  ve ZnO- $\text{TiO}_2\text{-Ag-rGO}$  malzemelerinin FT-IR spektrumlarında benzer olarak yer almaktadır. Yaklaşık  $3450 \text{ cm}^{-1}$ 'deki geniş pik OH grubuyla,  $1630 \text{ cm}^{-1}$ 'deki pik C=C grubuyla veya molekül içi hidrojen bağlarıyla,  $400\text{-}800 \text{ cm}^{-1}$  arasındaki geniş pik ise Zn-O ve Ti-O-Ti bağlarıyla ilgilidir [78, 105, 127, 135]. Bu sonuçlar; Ag, ZnO ve  $\text{TiO}_2$  parçacıkların kimyasal bağ veya elektrostatik çekim kuvvetiyle grafen tabakaları üzerindeki oluşumunu göstermiştir.

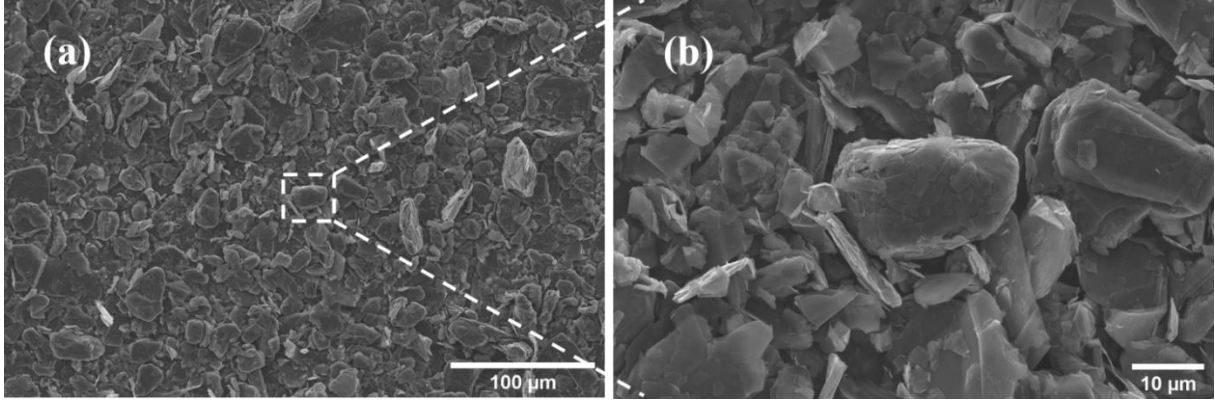


Şekil 0.17 Ag-rGO, ZnO-TiO<sub>2</sub>-rGO ve ZnO-TiO<sub>2</sub>-Ag-rGO'nun FT-IR spektrumları.

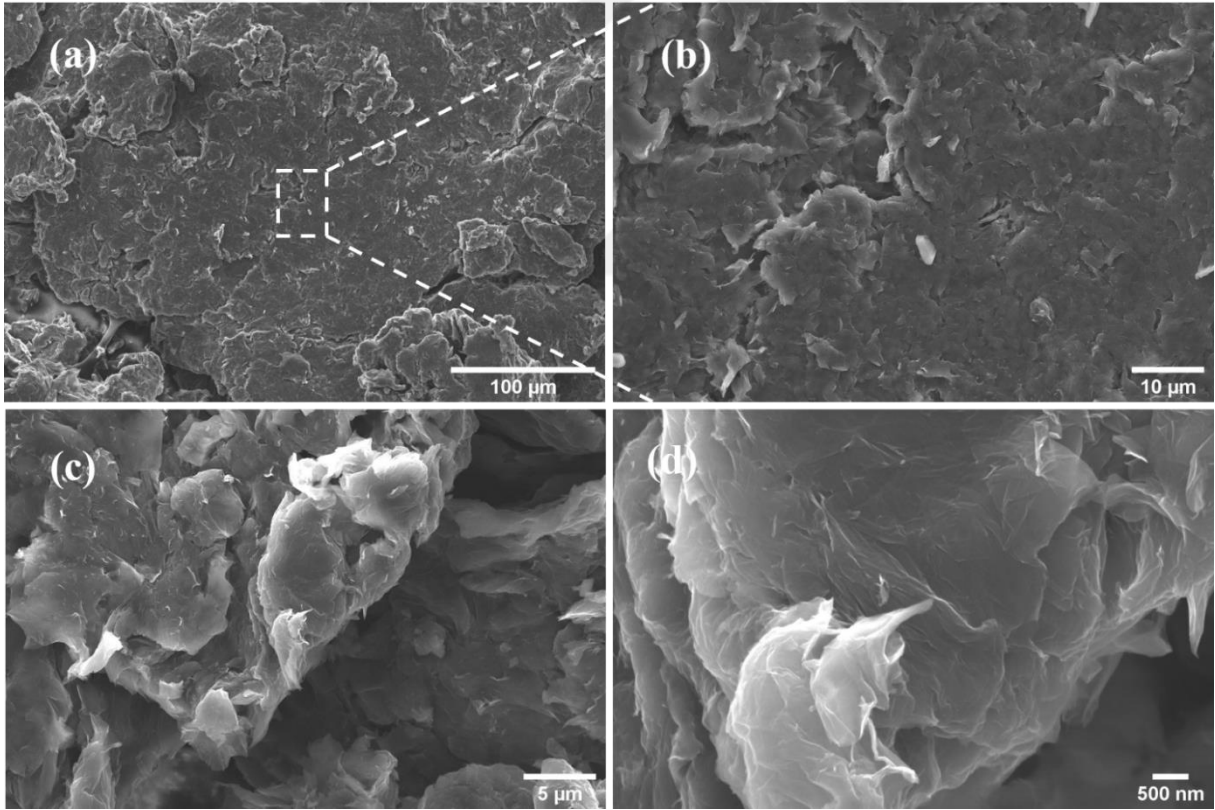
#### 4.4 SEM ANALİZLERİ

Tez kapsamında çalışılan malzemelerin morfolojik ve yapı özellikleri SEM analizi ile gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.18-4.20 arasında grafit, GO ve rGO'nun SEM morfolojileri görülmektedir. Grafite ait SEM görüntüleri incelendiğinde, boyutları 10 ile 30  $\mu\text{m}$  arasında değişen düzenli kenarlara ve yoğun bir yapıya sahip karakteristik parçacıklar şeklindedir. Bununla birlikte, daha önce açıklandığı üzere grafitin oksidasyonu sonucunda morfolojisinde değişiklik meydana gelmiştir. GO'ya ait SEM görüntüleri incelendiğinde nispeten yüksek kalınlığa sahip daha geniş bir yapıda olduğu görülmektedir. Fonksiyonel grupların grafitin yapısına eklenmesi, grafen tabakalarının soyulmasına ve kalkmasına neden olur. Böylelikle literatürde bildirildiği gibi, SEM fotoğraflarında aglomere haldeki tabakaların morfolojisi görülmektedir [136]. Bununla beraber, özellikle malzemenin kenarlarında buruşuklukların oluştuğu görülmektedir. Bu durum, malzemenin oksidasyon işlemi esnasında oluşan deformasyonuyla karbon atomunun bağları arasındaki açılma gerilmeleriyle ilgilidir. rGO'nun SEM görüntüleri, kimyasal indirgeme işlemine bağlı olarak tamamen bozuk bir morfoloji göstermektedir ve sonuçta GO ile karşılaştırıldığında daha küçük ve daha ince tabakalara sahip olduğu anlaşılmaktadır. Sonuç olarak, tabaka yüzeyindeki oksijen içeren fonksiyonel grupların

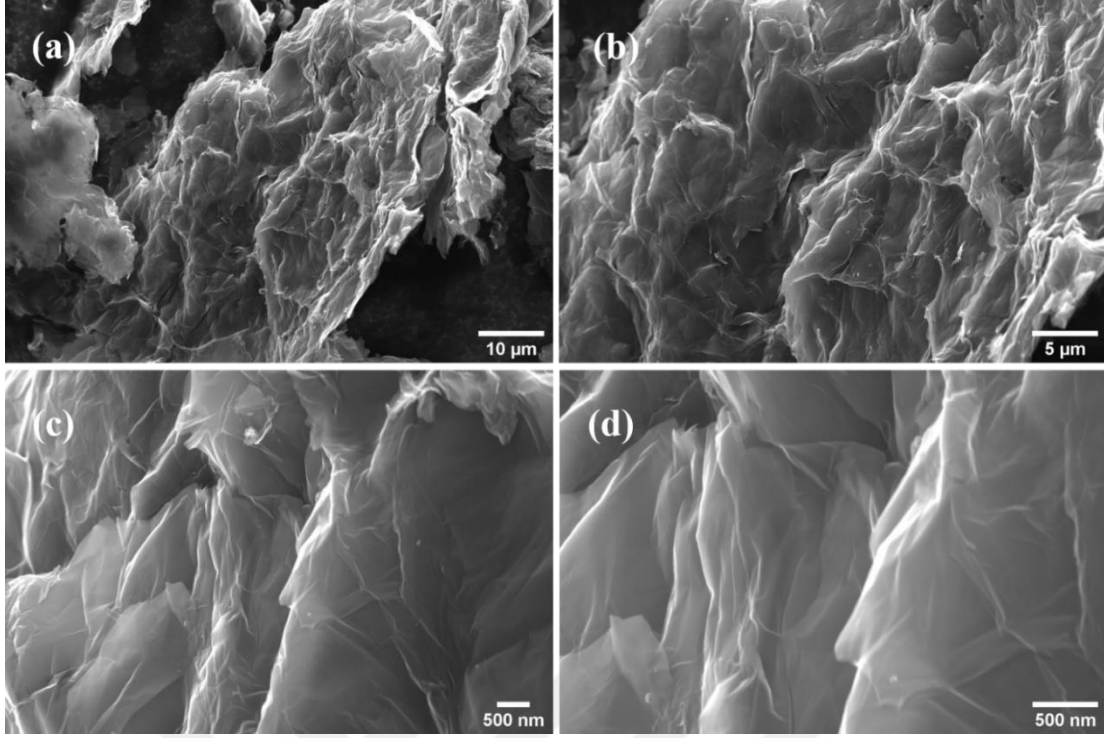
indirgeme ile çıkarılması nedeniyle, rGO tabakaları Şekil 4.3'deki gibi daha belirgin bir katlama ve kıvrılma göstermektedir [91, 136, 137].



Şekil 0.18 Grafit tozunun (a) 1000x ve (b) 5000x büyütme oranlarındaki SEM görüntüleri.

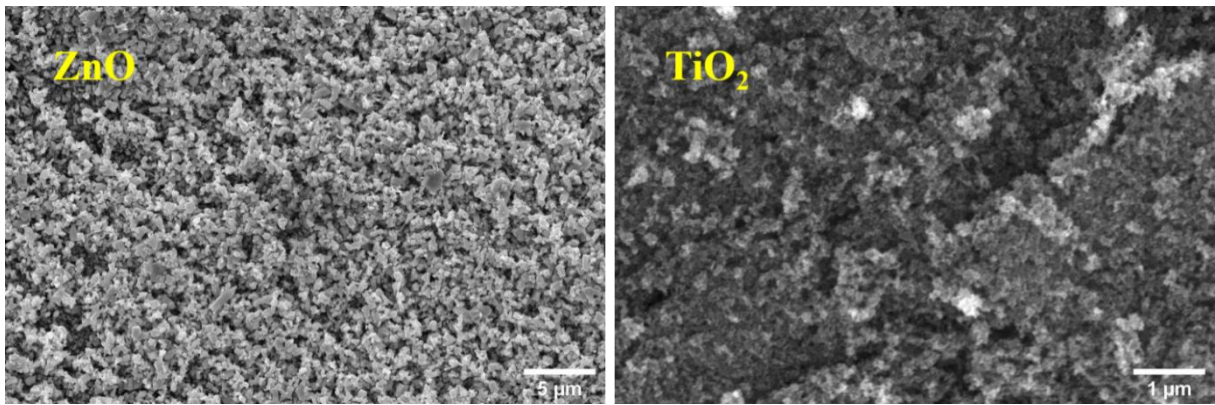


Şekil 0.19 GO'nun (a) 1000x, (b) 5000x, (c) 10000x ve (d) 50000x büyütme oranlarındaki SEM görüntüleri.



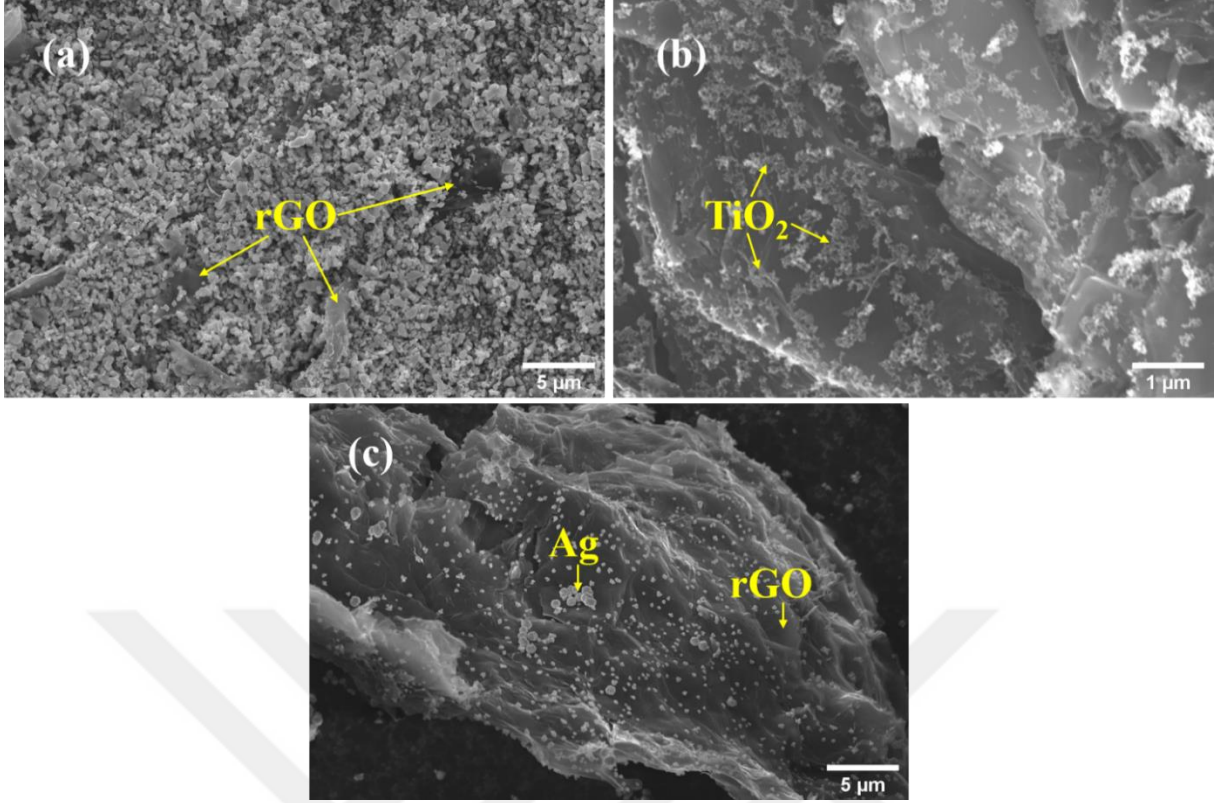
**Şekil 0.20** rGO'nun (a) 5000x, (b) 10000x, (c) 50000x ve (d) 100000x büyütme oranlarındaki SEM görüntüleri.

ZnO ve TiO<sub>2</sub> parçacıklarının morfolojisi, Şekil 4.21'den görülebileceği gibi homojen dağılımlı, küresel biçimli ve nano boyuttadır. Şekil 4.22'deki ZnO-rGO, TiO<sub>2</sub>-rGO ve Ag-rGO nanokompozitlerine ait SEM fotoğrafları incelendiğinde ZnO, TiO<sub>2</sub> ve Ag nanoparçacıklarının grafen tabakaları üzerine bağlandığı görülmektedir. Benzer durum, Şekil 4.23'te SEM fotoğrafları yer alan ZnO-TiO<sub>2</sub>-rGO ve ZnO-TiO<sub>2</sub>-Ag-rGO nanokompozitleri içinde geçerlidir. Bununla birlikte bu nanoparçacıkların yüzeyde bazı yerlerde aglomerasyonu vardır. Diğer taraftan, rGO katmanlarının Van der Waals etkileşimi nedeniyle de toplanma eğiliminde olduğu bilinmektedir [138].

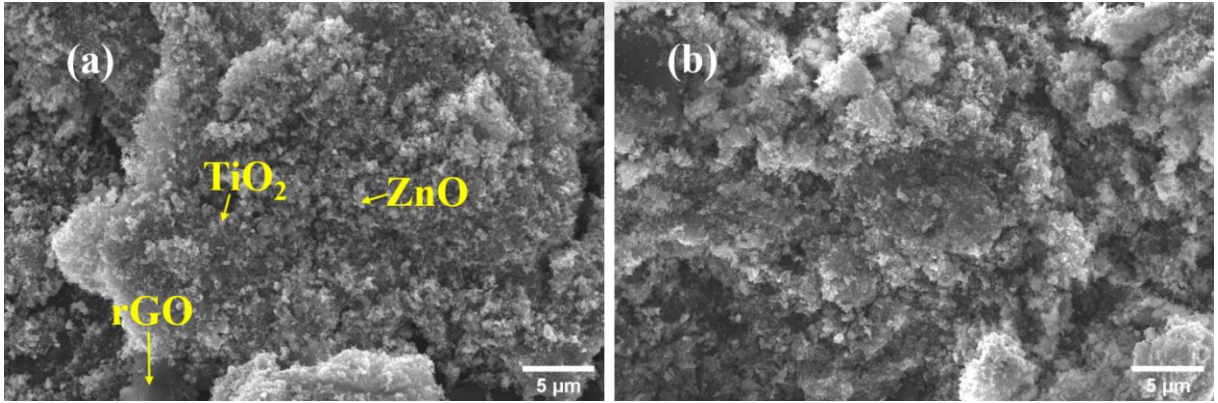


**Şekil 0.21** Saf ZnO ve TiO<sub>2</sub>'nin SEM görüntüleri.





Şekil 0.22 (a) ZnO-rGO, (b) TiO<sub>2</sub>-rGO ve (c) Ag-rGO nanokompozitlerinin SEM görüntüleri.

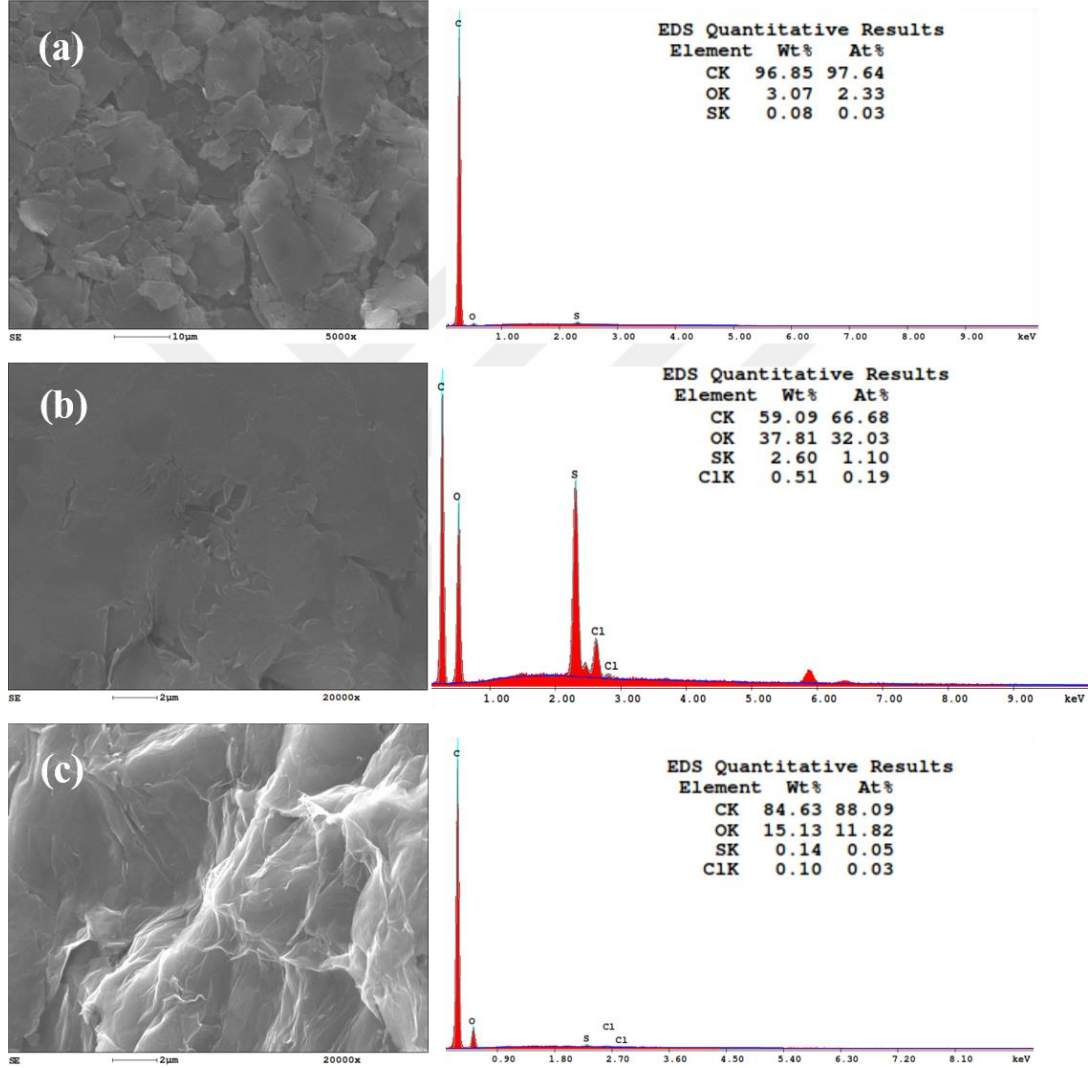


Şekil 0.23 (a) ZnO-TiO<sub>2</sub>-rGO ve (b) ZnO-TiO<sub>2</sub>-Ag-rGO nanokompozitlerinin SEM görüntüleri.

#### 4.5 EDX ANALİZLERİ

Şekil 4.24'te verilen EDX spektrumları ile grafit, GO ve rGO'nun elementel kompozisyonları belirlenmiştir. Malzemelerdeki kimyasal değişiklikler, EDX ölçümlerinden elde edilen karbon ve oksijen içeriği ile görülmektedir. Spektrum içerisinde verilen çizelgelerden görüleceği üzere, başlangıç malzemesi olarak kullanılan grafitteki karbonun ağırlık yüzdesi 96.85 ve oksijen

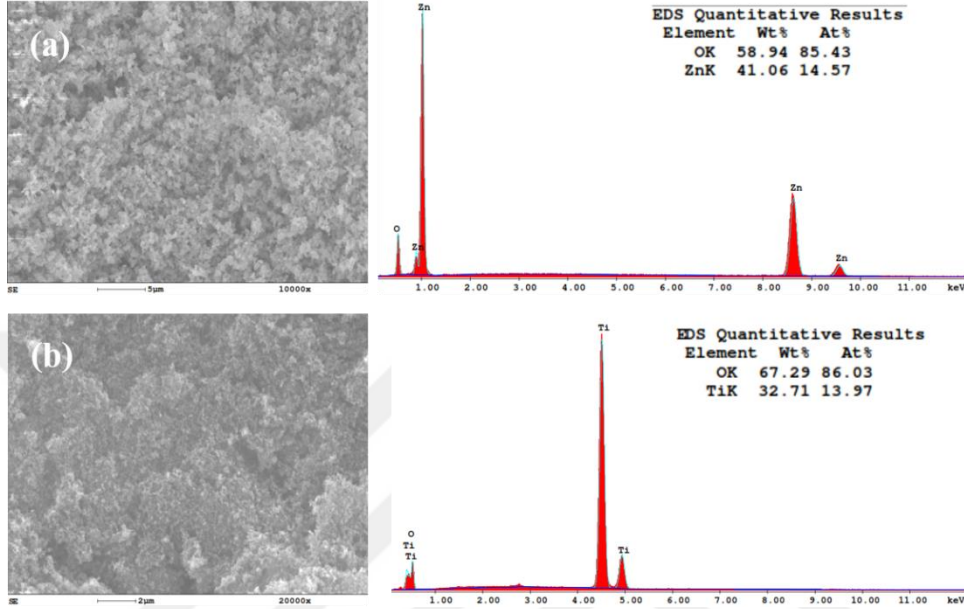
yüzdesi 3.07'dir. GO'daki karbonun ağırlık yüzdesi 59.09 ile hidroksil ve karbonil gruplarıyla ilişkili olarak oksijenin yüzdesi 37.81'dir. Bununla beraber rGO'da karbon içeriği % 84.63'e yükselmiş, oksijen miktarı % 15.13'e düşmüştür. İndirgeme sürecinde oksijen içeriği % 22.68 oranında azalmaktadır. Bu da GO'nun askorbik asit kullanılarak başarılı bir şekilde indirgeendiğini göstermektedir. Ayrıca, GO'da oksidasyon işleminden kaynaklanan farklı elementlere ait değerler de rGO'da yaklaşık % 1'e düşmektedir.



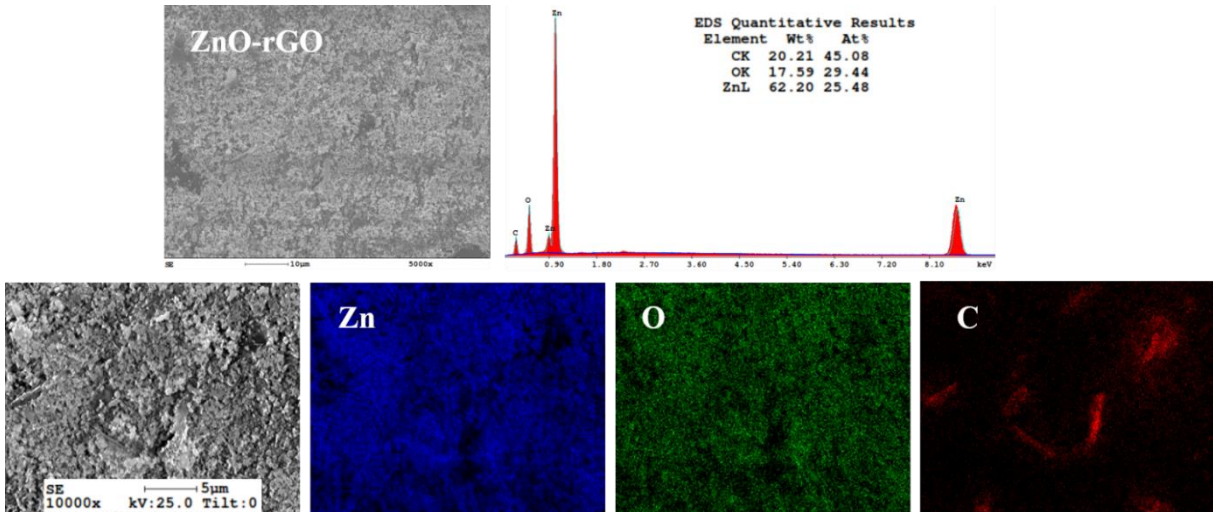
Şekil 0.24 (a) Grafit, (b) GO ve (c) rGO'ya ait EDX spektrumları.

Nanokompozit sentezinde kullanılan ZnO ve TiO<sub>2</sub> nanoparçacıklarının EDX spektrumları Şekil 4.25'te görülmektedir. Şekil 4.9 ve 4.10'daki XRD sonuçlarıyla uyumlu olarak parçacıkların saf halde olduğu anlaşılmaktadır. Şekil 4.26'da görülen ZnO-rGO'ya ait EDX spektrumunda Zn, O ve C elementlerine ait pikler bulunmaktadır. EDX spektrumunda farklı elementlere ait piklerin görülmemesi oluşan hibrit yapının yüksek saflıkta olduğunu göstermektedir. Bununla

beraber, element dağılımını daha da doğrulamak için EDX haritalaması yapılmıştır. Burada Zn, O ve C elementleri farklı renklerle temsil edilmiştir. Şekil 4.27-4.30 arasında EDX spektrum ve haritalama analizleri verilen sentezlenen diğer malzemeler için de hibrit yapıların oluşumu doğrulanmıştır.

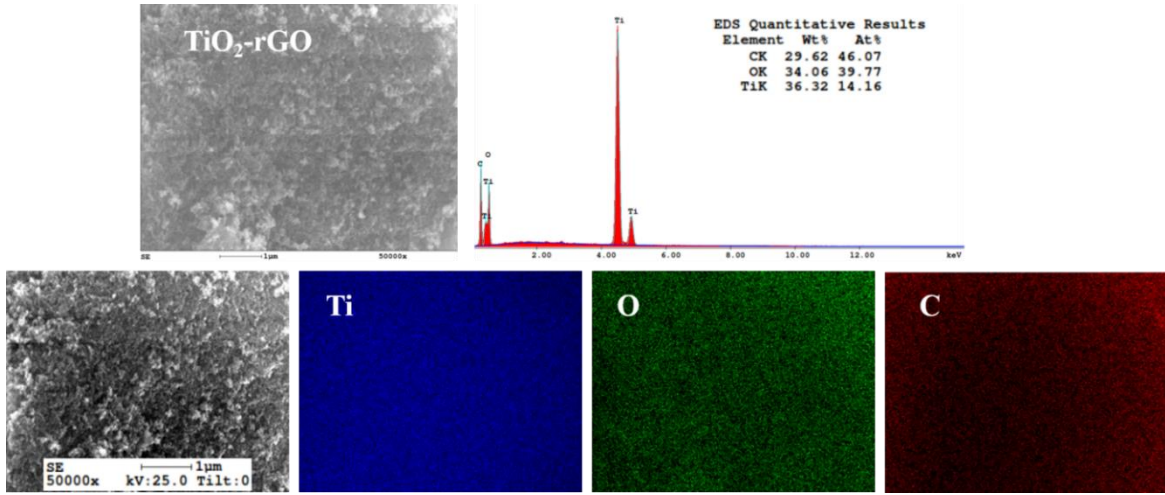


Şekil 0.25 Sentezde kullanılan ZnO ve TiO<sub>2</sub> nanoparçacıklarına ait EDX spektrumları.

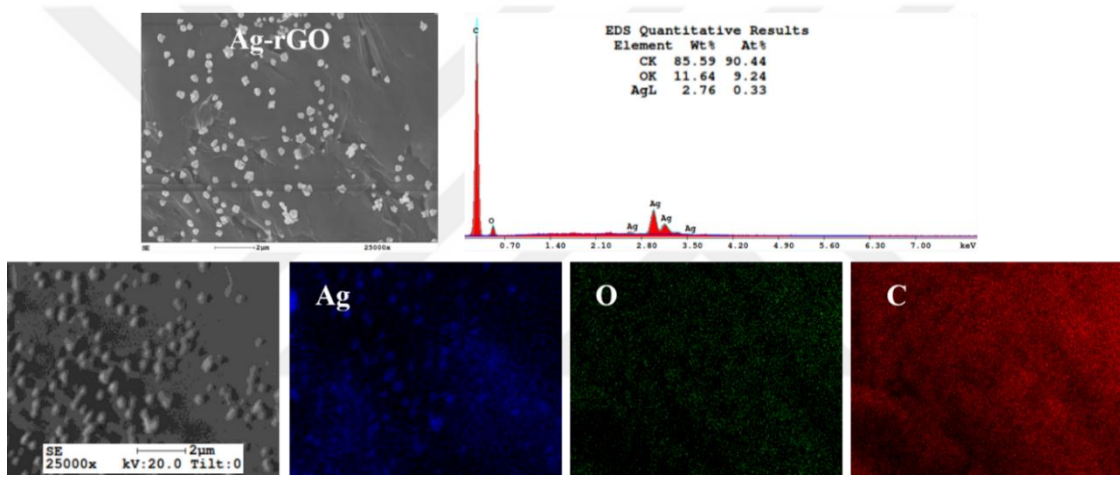


Şekil 0.26 ZnO-rGO'ya ait EDX spektrumu ve elementel haritalama görüntüleri.

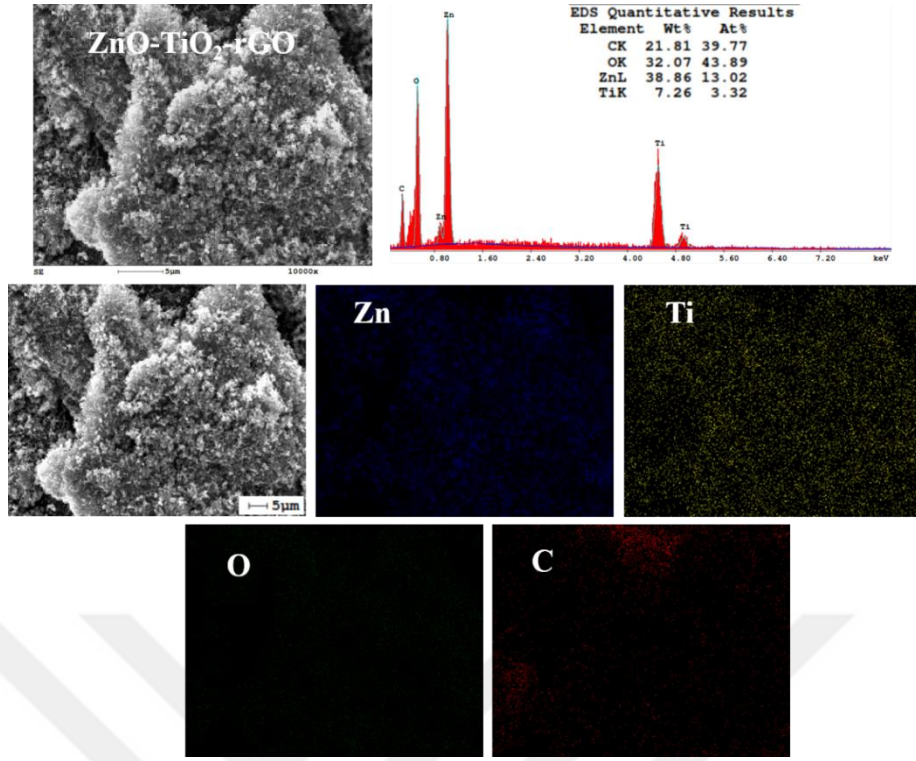




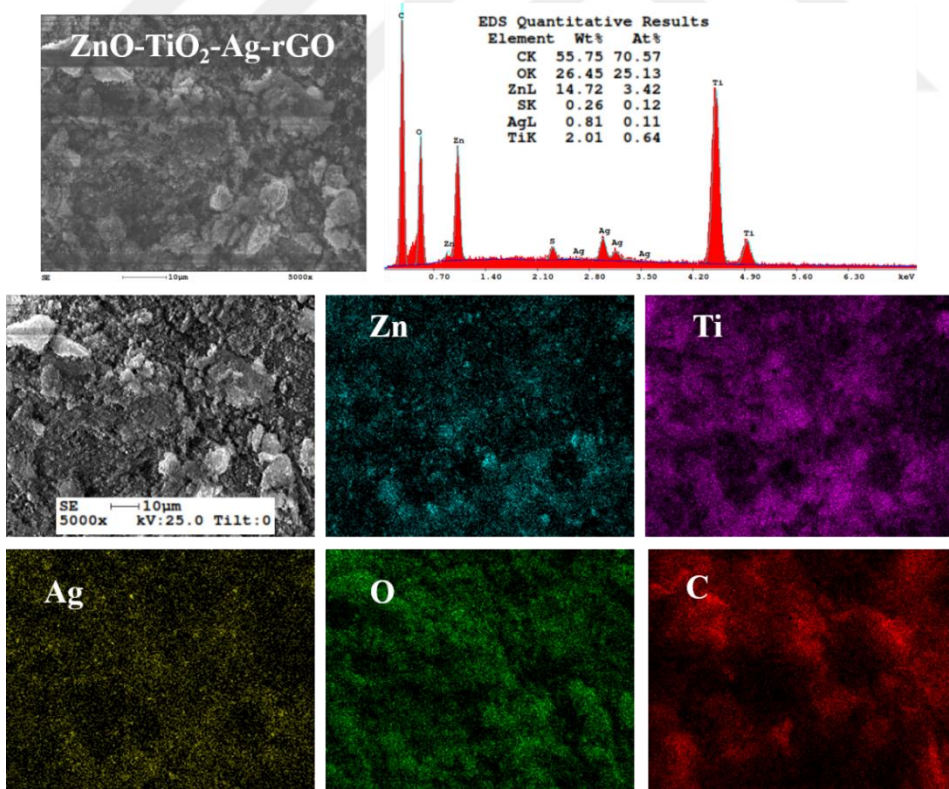
Şekil 0.27 TiO<sub>2</sub>-rGO'ya ait EDX spektrumu ve elementel haritalama görüntüleri.



Şekil 0.28 Ag-rGO'ya ait EDX spektrumu ve elementel haritalama görüntüleri.



Şekil 0.29 ZnO-TiO<sub>2</sub>-rGO'ya ait EDX spektrumu ve elementel haritalama görüntüleri.

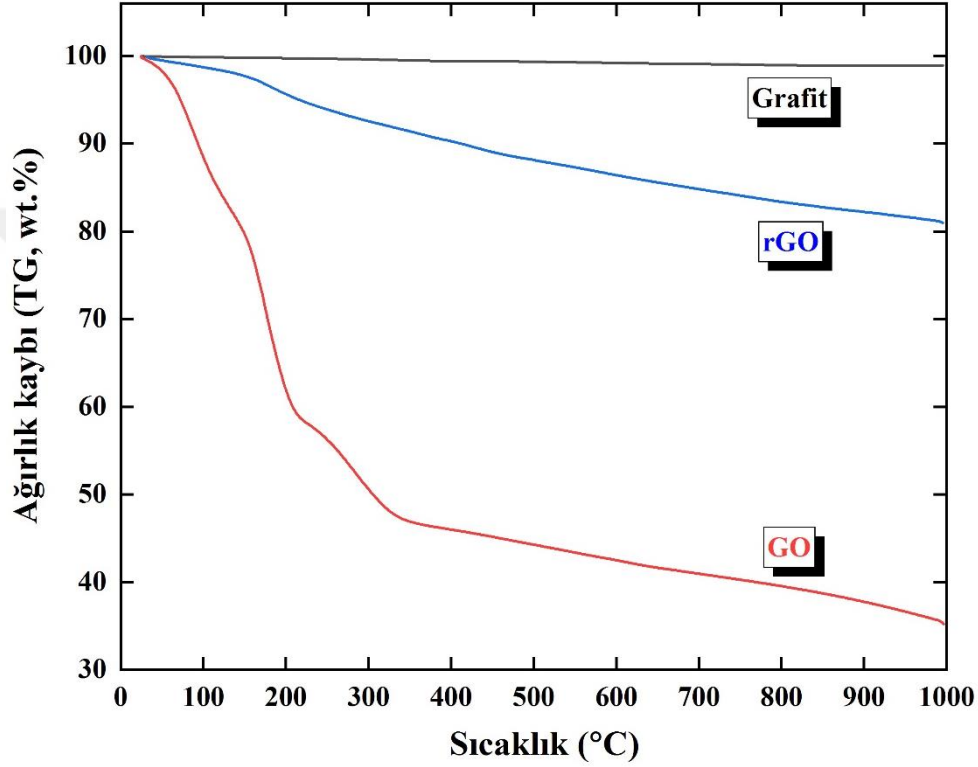


Şekil 0.30 ZnO-TiO<sub>2</sub>-Ag-rGO'ya ait EDX spektrumu ve elementel haritalama görüntüleri.

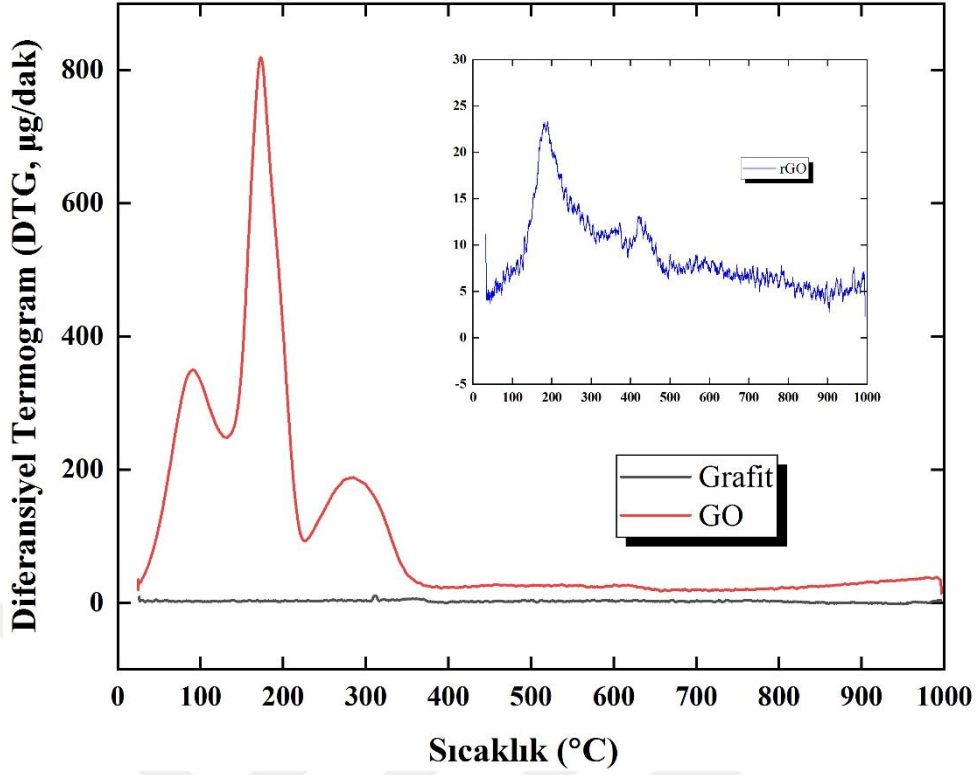
## 4.6 TERMAL ANALİZLER

Grafit, GO, rGO ve nanokompozit malzemelerde artan sıcaklık sonucu meydana gelen bozunma davranışını gözlemleyebilmek için Termogravimetrik analiz (TGA) gerçekleştirilmiştir. Ayrıca, hangi sıcaklık aralığında bozunma değişimlerinin olduğu, TG eğrisinin türevini belirten Diferansiyel termogram (DTG) ile incelenmiştir. DTG grafiğindeki pik sayısı, bozunma adımlarının sayısını belirtmektedir ve ilgili pik sıcaklığı, bozunma hızının en yüksek olduğu sıcaklığı temsil eder. TGA analizleri, SII Exstar 7200 TG/DTA cihazında 25-1000 °C arasında azot gazı atmosferinde gerçekleştirilmiştir. Termogramlar için referans malzeme olarak yüksek sıcaklığa dayanan seramik kaplar kullanılmıştır. Grafit, GO ve rGO malzemelerinin TG ve DTG grafikleri sırasıyla Şekil 4.31 ve 4.32’de görülmektedir. Grafitin TG grafiğinden görüleceği üzere oda sıcaklığından 1000 °C’ye kadar yaklaşık % 1 kadarlık neredeyse hiç bozunma gerçekleşmediği anlaşılmaktadır. Bu durum, grafitin yüksek termal kararlılığa sahip olduğunu göstermektedir. Grafitin erime sıcaklığının 3500-4000 °C arasında olması, bu durumu doğrulamaktadır. Ayrıca grafitin DTG grafiği de TGA davranışına uygun olarak herhangi bir pik gözlenmemektedir. Bununla birlikte, yaklaşık % 1 kadarlık ağırlık kaybı ise grafit yüzeyindeki birkaç fonksiyonel grubun bozunması olabilir [114]. GO’nun yapısında daha fazla miktarda oksijen grubu bulunması nedeniyle grafit ve rGO’ya kıyasla çok daha belirgin ağırlık kaybı gözlenmektedir. GO’nun TGA grafiği incelendiğinde üç aşamalı bir bozunma meydana geldiği tespit edilmiştir. GO’nun DTG grafiğinde belirgin üç pikin bulunması bu durumu desteklemektedir. 25-130 °C arasında meydana gelen ilk ağırlık kaybı (~% 17), su moleküllerinin yapıdan ayrılmasıyla; 130-227 °C arasındaki (~% 25) ağırlık kaybı ise GO’nun grafitik tabakaları arasında kalan karboksil, hidroksil, karbonil gibi kararsız oksijen içeren fonksiyonel grupların ayrılmasıyla ilgilidir. Bu sıcaklık bölgesinde, oksijen içeren fonksiyonel grupların pirolizi ile karbon monoksit, karbon dioksit ve su buharı oluşur. GO’ya ait DTG grafiğine göre ikinci bozunma aşaması 173 °C’de gerçekleşir. Bu sıcaklığın üzerinde oksijen içeren grupların ayrılmasından dolayı GO’nun rGO’ya indirgenmeye başladığı düşünülebilir. 230 °C’nin üzerindeki son aşamada (~% 22) epoksi gibi daha kararlı oksijen gruplarının bozunması gerçekleşmektedir [114,116]. 25 °C ile 1000 °C aralığında GO’in % 64’ünde toplam ağırlık kaybının meydana geldiği bulunmuştur. rGO’nun TG grafiği incelendiğinde, GO’dan daha kararlı bir yapıda olduğu anlaşılmaktadır. rGO’da meydana gelen yaklaşık % 18’lik toplam ağırlık kaybı, GO’dan (% 64) daha düşüktür. Buna karşın indirgeme işlemi sırasında oksijen içeren fonksiyonel grupların bazılarının halen tabakalar üzerinde kalmış olmasından dolayı grafitte kıyasla daha az kararlıdır [90]. rGO’nun DTG grafiğinden

termal bozunmanın iki aşamada meydana geldiği anlaşılmaktadır. 350 °C'ye kadar olan ilk aşamada gerçekleşen bozunma (~% 8), absorbe edilen su moleküllerinin ayrılması ve GO'ya göre daha yüksek sıcaklıklarda gerçekleşen bozunma işlemi (~% 10) ise bağlı oksijen fonksiyonlarının pirolizi ile ilgilidir [114]. Çizelge 4.3'de grafit, GO ve rGO'daki termal bozulma davranışı özetlenmektedir. Bu sonuçlar, FT-IR analizi sonuçlarıyla uyum içerisindedir.



Şekil 0.31 Grafit, GO ve rGO'nun TG grafikleri.



Şekil 0.32 Grafit, GO ve rGO'nun DTG grafikleri.

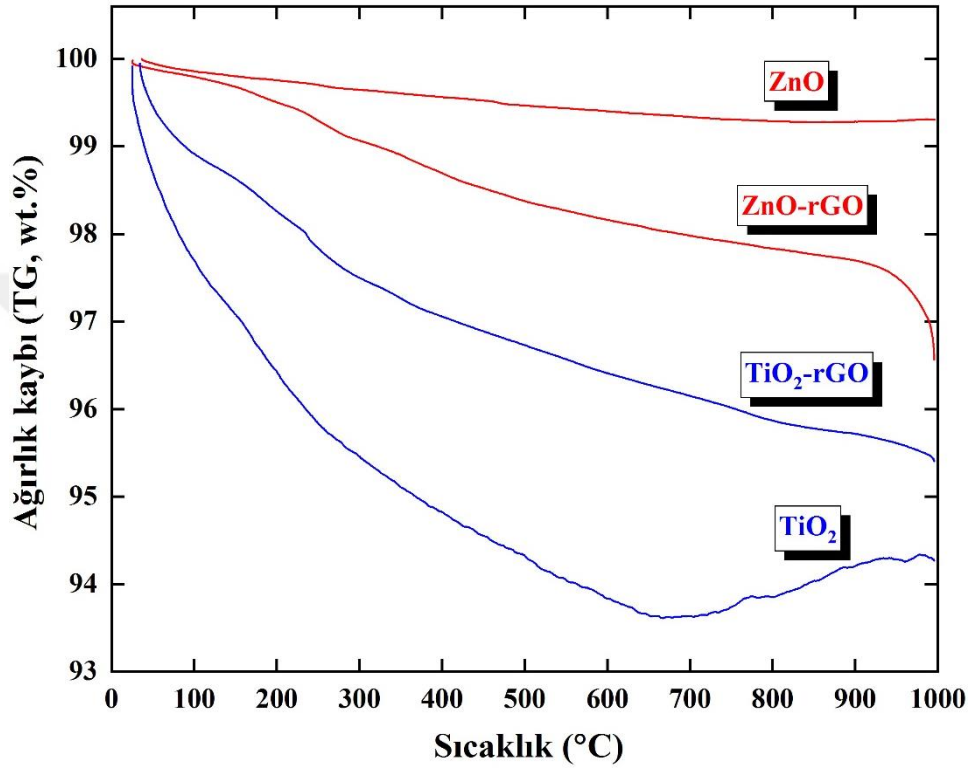
Çizelge 0.3 Grafit, GO ve rGO'nun termal bozunma aşamaları, DTG grafiğindeki pik sıcaklıkları ( $T_p$ ) ve yüzde ağırlık kaybı değerleri.

Numune	Sıcaklık aralığı (°C)	$T_p$ (°C)	% wt.kaybı	
			Kısmi	Toplam
Grafit	25-1000	-	-	1
GO	25-130	90	17	64
	130-227	173	25	
	230-900	285	22	
rGO	25-350	183	8	18
	350-900	422	10	

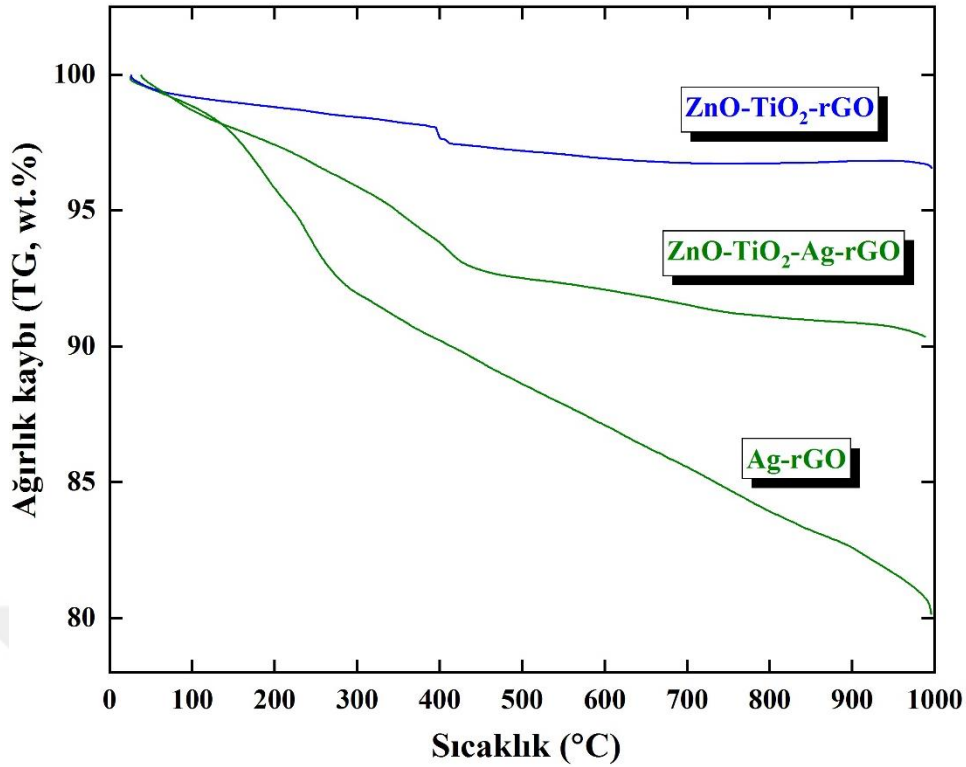
Şekil 4.33 ve 4.34'de sentezlenen nanokompozitlerin TGA sonuçları görülmektedir. ZnO ve TiO<sub>2</sub> nanoparçacıklarının TG grafiklerinden yüzeyde tutunan suyun ayrılması ile elde edilen toplam ağırlık kayıpları sırasıyla, % 0.7 ve % 6 olarak bulunmuştur. ZnO-rGO ve TiO<sub>2</sub>-rGO'ya ait TG grafiklerinden, yaklaşık 120 °C'ye kadar adsorbe suyun uzaklaşması ile ilgili olarak sırasıyla % 0.2 ve % 1.1 kadarlık ağırlık kayıpları belirlenmiştir. 120 °C ile 1000 °C arasında karbon yapının bozunmasını belirten % 2.9 ve % 3.3 kadarlık ağırlık kayıpları oluşmuştur



[138,139]. Benzer olarak, 25 °C ile 1000 °C aralığında ZnO-TiO<sub>2</sub>-rGO'nun toplam ağırlık kaybı % 3.3, ZnO-TiO<sub>2</sub>-Ag-rGO'nun toplam ağırlık kaybı % 9.4 ve Ag-rGO'nun toplam ağırlık kaybı ise yaklaşık % 18'dir. Bu sonuçlar, ZnO-rGO, TiO<sub>2</sub>-rGO ve ZnO-TiO<sub>2</sub>-rGO nanokompozitlerinin oldukça kısıtlı bir termal bozunmaya uğradığını dolayısıyla, ZnO - TiO<sub>2</sub> ile rGO arasında güçlü bir etkileşim olduğunu göstermektedir [140].



Şekil 0.33 ZnO, TiO<sub>2</sub> nanoparçacıkları ile ZnO-rGO, TiO<sub>2</sub>-rGO nanokompozitlerinin TG grafikleri.

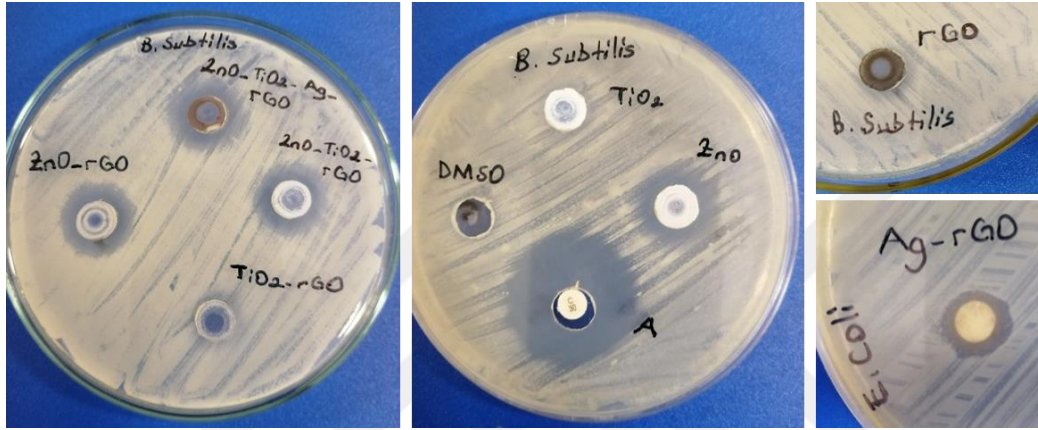


Şekil 0.34 Ag-rGO, ZnO-TiO<sub>2</sub>-rGO ve ZnO-TiO<sub>2</sub>-Ag-rGO nanokompozitlerinin TG grafikleri.

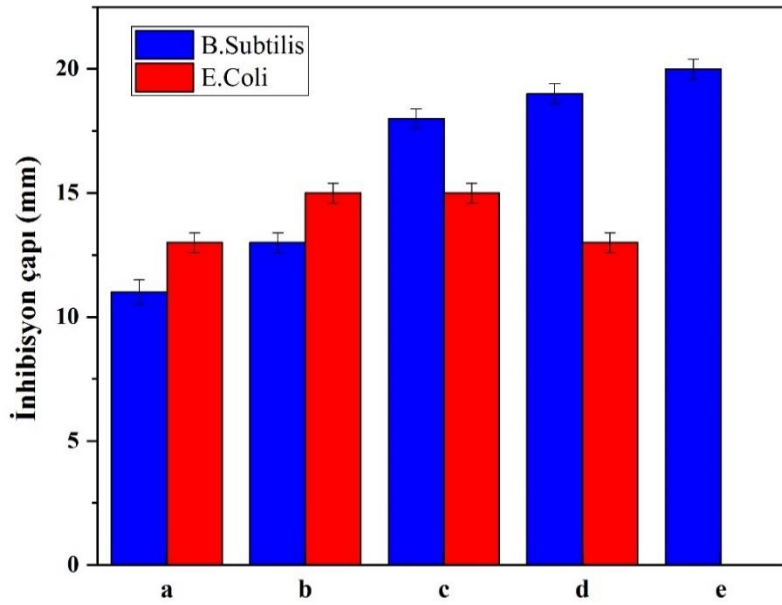
#### 4.7 ANTİBAKTERİYEL AKTİVİTE SONUÇLARI

Tez kapsamında hazırlanan tüm numunelerin antibakteriyel aktiviteleri kuyu difüzyon yöntemi ile belirlendi. Şekil 4.35'te çeşitli numunelerin *Bacillus subtilis* (Gram-pozitif) ve *Escherichia coli* (Gram-negatif) bakterilerine karşı antibakteriyel aktiviteleri görülmektedir. Mueller Hinton agar besiyeri içerisindeki numunelerin etrafında oluşan inhibisyon bölgesinin çapı, antibakteriyel aktiviteyi değerlendirmek için kullanılmaktadır. Nanokompozit malzemelerde gözlenen inhibisyon zon çapları Şekil 4.36'daki grafikte verilmektedir. Grafit ve rGO'nun önceki çalışmalarla tutarlı olarak tüm bakterilere karşı antibakteriyel aktivitesi olmadığı gözlemlenmiştir [141,142]. Buna karşın GO'nun her iki bakteriye karşı daha iyi aktiviteye sahip olduğu belirlenmiştir. GO'nun inhibisyon çapı, pozitif kontrolden daha yüksek fakat standart olarak kullanılan antibiyotik numunesinden daha düşüktür. Bununla birlikte hazırlanan nanokompozit malzemelerin etkinlikleri değerlendirildiğinde; ZnO-rGO'nun hem *B.subtilis* hem de *E.coli*'ye karşı diğer kompozit malzemelere göre daha iyi antibakteriyel etkinlik gösterdiği belirlenmiştir. Nanokompozitler arasındaki bu fark; farklı fonksiyonel grupların varlığı, farklı morfoloji, nanomalzemelerin boyutu ve farklı yüzey yüklerine sahip olduklarından dolayı meydana gelmektedir [143]. Şimdiye kadar yapılan birçok çalışmada

nanomalzemelerin bakterilere nasıl bir mekanizmayla etki ettiği tam olarak açıklanamamıştır. Genel olarak, nanomalzemelerin küçük boyutlarından dolayı bakterilerin hücre zarlarından kolayca geçebilmeleri, hücrede çeşitli enzim ve protein yapılarına bağlanarak bu metabolitleri inaktive etmeleri ve DNA zincirleri arasındaki bağların kırılmasına neden olarak hücre bölünmesini inhibe etmelerinden dolayı bakteri hücrelerinin yapısını bozmaktadırlar. Ayrıca birçok nanoparçacık ve nanoparçacık yapıları kompozit malzemeler, hücrede reaktif oksijen türlerinin (ROS) üretimini artırarak oksidatif hasara neden olabileceği bildirilmiştir [144, 145].



Şekil 0.35 Çeşitli numunelerin inhibisyon zon çapı fotoğrafları.



Şekil 0.36 (a) GO, (b) Ag-rGO, (c) ZnO-rGO, (d) ZnO-TiO<sub>2</sub>-rGO ve (e) ZnO-TiO<sub>2</sub>-Ag-rGO nanokompozitlerinin ölçülen inhibisyon zon çapları.



## BÖLÜM 5

### SONUÇLAR VE ÖNERİLER

#### 5.1 SONUÇLAR

Bu tez çalışmasında, rGO tabakaları üzerinde dağılmış ZnO, TiO<sub>2</sub> ve Ag nanoparçacıklarından oluşan ikili, üçlü ve dörtlü nanokompozit malzemelerin basit ve çevre dostu bir yöntemle elde edilmesi ve yapısal, termal ve antibakteriyel özelliklerinin incelenmesi amaçlanmıştır. Bunun için kimyasal yöntemler arasından üretim miktarının fazla olması, toksik gaz oluşmaması, verimli, ekonomik ve çevre dostu olması gibi özelliklerinden dolayı GO sentezi için modifiye Hummer's yöntemi seçilmiştir. Sentezlenen GO, toksik olmayan ve antioksidan özellikte olan L-askorbik asit (L-AA) kullanılarak rGO'ya dönüştürülmüştür. Daha sonra basit, ekonomik ve çevre dostu bir işlemle nanokompozit malzemeler üretilmiştir.

GO ve rGO'nun XRD analizi sonucunda grafitin oksidasyonu sonucu fonksiyonel grupların (COOH, CO, OH, H<sub>2</sub>O) oluşmasından dolayı grafit tabakaları arasındaki d mesafesinde başlangıçta bir artış görülmüştür. Daha sonra L-AA ile bu fonksiyonel grupların yapıdan uzaklaşması ile d mesafesinde bir düşüş meydana gelmiştir. Başlangıçta kullanılan grafitin yapısındaki katman sayısı 74 iken indirgeme işlemi ile katmanlar arasındaki fonksiyonel grupların uzaklaşması ile rGO için katman sayısı 4 olarak tespit edilmiştir. Raman spektrumu incelendiğinde grafitin çok tabakalı ve düzenli yapıya sahip olduğu, rGO'nun ise indirgeme işleminden kaynaklı yapı kusurlarının olduğu anlaşılmıştır. FT-IR spektrumlarında, rGO'da sadece hidroksil bağı (-OH) görülmesi, indirgeme işlemi sırasında yapısında oksijen içeren fonksiyonel grupların ve bağı yapılarının uzaklaştığını göstermiştir. SEM görüntülerinde, grafitin pul pul ve dağınık halde üst üste binmiş katmanlı yapısının oksidasyon sonucu bozularak pürüzsüz ve kıvrımlı yapıya dönüştüğü, rGO'da ise daha saydam görülen bölgelerin çokluğu rGO'nun GO'ya göre daha ince tabaka halinde olduğunu belirtmiştir. EDX analiz sonuçları, GO'nun rGO'ya dönüşmesiyle fonksiyonel grupların yapıdan uzaklaşması sonucunda karbon

yüzdesinin arttığını göstermiştir. TGA sonuçlarından, grafitin termal kararlılığının yüksek ve rGO'nun GO'dan daha kararlı olduğu anlaşılmıştır.

İkili kompozitlerinin XRD grafiklerinde ZnO, TiO<sub>2</sub> ve Ag'ye ait karakteristik pikler, rGO'ya göre daha baskın olarak görülmüştür. Bununla birlikte ikili kompozitlerin Raman ve FT-IR sonuçları ZnO, TiO<sub>2</sub> ve Ag nanoparçacıklarının rGO ile kompozit bir yapı oluşturduğunu belirtmiştir. Ayrıca, SEM ve EDX analizleri de bu nanoparçacıkların rGO tabakaları üzerinde dağıldığını doğrulamıştır. ZnO-rGO ve TiO<sub>2</sub>-rGO'nun, Ag-rGO'ya göre daha az termal bozunmaya uğramaları, ZnO - TiO<sub>2</sub> ve rGO arasındaki etkileşimin fazla olduğunu göstermiştir.

Üçlü ZnO-TiO<sub>2</sub>-rGO ve dördü ZnO-TiO<sub>2</sub>-Ag-rGO nanokompozitlerinin XRD sonuçlarında; ZnO, TiO<sub>2</sub> ve Ag'ye ait karakteristik pikler görülürken kompozit içerisindeki rGO miktarının az olmasından dolayı grafiklerde rGO'ya ait belirgin pik oluşmamıştır. Raman spektrumlarında ise; rGO'ya ait D ve G bantlarına ait piklerin yanı sıra ZnO, TiO<sub>2</sub> ve Ag'yi belirten piklerin oluşması nanokompozit yapıların varlığını doğrulamıştır. SEM ve EDX analizleri, bu sonuçları desteklemiştir. TGA analiz sonuçlarına göre, ZnO-TiO<sub>2</sub>-rGO nanokompozitinin termal kararlılığı dördü kompozite göre daha yüksek çıkmıştır.

Malzemelerin Bacillus subtilis ve Escherichia coli bakterileri ile yapılan antibakteriyel aktivite sonuçlarından, karbonca zengin grafit ve rGO'nun tüm bakterilere karşı herhangi bir aktivite göstermediği, oksijence zengin GO'nun ise her iki bakteriye karşı daha iyi bir aktiviteye sahip olduğu belirlenmiştir. Ayrıca, nanokompozit malzemeler içerisinde en iyi aktiviteyi ZnO-rGO'nun gösterdiği tespit edilmiştir.

## 5.2 ÖNERİLER

Tez kapsamında modifiye Hummer's yöntemi ile sentezlenen GO'nun indirgenmesi işlemi L-AA ile yapılmıştır. Bundan sonraki yapılacak çalışmalarda, rGO'nun hazırlanması için farklı indirgeme ajanları ve oranları uygulanabilir. Nanokompozitlerin hazırlanmasında kullanılan ZnO, TiO<sub>2</sub> ve Ag parçacıkları yerine farklı metal ve/veya metal oksit malzemeleri kullanılabilir. Ayrıca, mevcut çalışmada uygulanan ultrasonikasyon destekli çözelti işlemi yerine kompozitlerin hazırlanmasında kullanılan farklı yöntemler araştırılabilir. Ayrıca bu tür nanokompozit malzemelerin fotokatalitik aktivite, süperkapasitör ve sitotoksiste çalışmaları yapılabilir.

## KAYNAKLAR

- [1] **Milunovich S and Roy J M A** (2001) *The Next Small Thing, An Introduction to Nanotechnology*. Norman Poire, Merril Lynch.
- [2] **Bayındır M ve Köylü Ö** (2006). Türkiye’de Nanoteknoloji, *Bilim ve Teknik Dergisi – Yeni Ufuklar*, 469: 1-23.
- [3] **Nanomalzeme Nedir?** (17.10.2015), *Mühendis Beyinler*. Adres: <https://www.muhendisbeyinler.net/nano-malzeme-nedir/>
- [4] **Lubick N and Betts K** (2008) Silver socks have cloudy lining | Court bans widely used flame retardant. *Environmental Science and Technology*, 42(11): 3910–3910.doi:10.1021/es0871199
- [5] **Zhang H and Banfield J F** (2000). Understanding Polymorphic Phase Transformation Behavior during Growth of Nanocrystalline Aggregates: Insights from TiO<sub>2</sub>. *The Journal of Physical Chemistry B*, 104(15): 3481–3487.doi:10.1021/jp000499j
- [6] **Novoselov K S, Geim A K, Morozov S V, Jiang D, Zhang Y, Dubonos S V, Grigorieva, I.V. and Firsov, A.A.** (2004). Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films. *Science*, 306(5696): 666–669.doi:10.1126/science.1102896
- [7] **Balandin A A, Ghosh S, Bao W, Calizo I, Teweldebrhan D, Miao F and Lau C N** (2008). Superior Thermal Conductivity of Single-Layer Graphene. *Nano Letters*, 8 (3): 902-907.
- [8] **Johnston R L and Wilcoxon J P** (2012). *Metal Nanoparticles and Nanoalloys*. Oxford: Elsevier.
- [9] **Vaseem M, Umar A and Hahn Y B** (2010). ZnO Nanoparticles: Growth, Properties, and Applications, *Metal Oxide Nanostructures and Their Applications*, Edited by Ahmad Umar and Yoon-Bong Hahn, 5: 1–36
- [10] **Jagadish C and Pearton S J** (2006). Zinc oxide: bulk, thin films and nanostructures: Processing, *properties and applications*. Elsevier
- [11] **Padmavathy N and Vijayaraghavan R** (2008). Enhanced bioactivity of ZnO nanoparticles—an antimicrobial study. *Science and Technology of Advanced Materials*, 9(3): 035004.doi:10.1088/1468-6996/9/3/035004
- [12] **Ergin B, Ketenci E ve Atay F** (2009). Characterization of ZnO films obtained by ultrasonic spray pyrolysis technique. *International Journal of Hydrogen Energy*, 34(12): 5249–5254.doi:10.1016/j.ijhydene.2008.09.108

## KAYNAKLAR (devam ediyor)

- [13] **Tung W S and Daoud W A** (2009). Effect of wettability and silicone surface modification on the self-cleaning functionalization of wool. *Journal of Applied Polymer Science*, 112(1): 235–243.doi:10.1002/app.29396
- [14] **So'jka-Ledakowicz J, Lewartowska J, Kudzin M, Leonowicz M, Jesionowski T, Siwin'ska-Stefan'ska K and Krysztalkiewicz A** (2009). Functionalization Of Textile Materials By Alkoxysilane-Grafted Titanium Dioxide, *J. Mater Sci.*, 44: 3852–3860. DOI 10.1007/s10853-009-3522-8
- [15] **Karakaş G, Bakır U, Ersöz T İ, Koç B ve Bayram B** (2008). 106M168-Çok İşlevli Cam Ve Seramik Ürünleri İçin Yarı İletken Fotokatalitik İnce Filmlerin Geliştirilmesi, *Tübitak Proje Raporu*
- [16] **Özgür H, Gemici Z ve Bayındır M** (2007). Akıllı Nanoyüzeyler, *Nisan Bilim ve Teknik Dergisi*, 52-56 s.
- [17] **Yong N L, Ahmad A and Mohammad A W** (2013). Synthesis and characterization of silver oxide nanoparticles by a novel method, *International Journal of Scientific and Engineering Research*, 4: 5 May-2013, ISSN 2229-5518
- [18] **Soldano C, Mahmood A and Dujardin E** (2010). Production, properties and potential of graphene. *Carbon*, 48(8): 2127–2150.doi:10.1016/j.carbon.2010.01.058
- [19] **Çuhadaroğlu D ve Kara E** (2018). Grafit: Bir Genel Değerlendirme, *SDÜ Teknik Bilimler Dergisi*, 8 (1): 15-33
- [20] **Geim A K and Novoselov K S** (2007). The rise of graphene, *Nature materials*, 6 (3),183-191.
- [21] **Karaduman I** (2013). Grafen Yapıların Karbon Oksit Ortamında Elektriksel Karakterizasyonu, *Yüksek Lisans Tezi*, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, s.3-9.
- [22] **Partoens B and Peeters F M** (2006). From graphene to graphite: Electronic structure around theKpoint. *Physical Review B*, 74(7).doi:10.1103/physrevb.74.075404
- [23] **Artiles M S, Rout C S and Fisher T S** (2011). Graphene-based hybrid materials and devices for biosensing. *Advanced Drug Delivery Reviews*, 63(14-15): 1352–1360.doi:10.1016/j.addr.2011.07.005
- [24] **Er E** (2013). Grafen Oksidin Sülfürik Ve Fosforik Asit Varlığında İndirgenmesi ve Elektroanalitik Uygulamalarının Araştırılması, *Yüksek Lisans Tezi*, Kimya Anabilim Dalı, Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- [25] **Demir H** (2018). Nanomalzemeler, *Kalkınmada Anahtar Verimlilik Dergisi*, TC. Bilim Teknoloji ve Sanayi Bakanlığı, Temmuz 2018, 355: 14-16.

## KAYNAKLAR (devam ediyor)

- [26] **Alwarappan S, Boyapalle S, Kumar A, Li C Z and Mohapatra S** (2012). Comparative Study of Single-, Few-, and Multilayered Graphene toward Enzyme Conjugation and Electrochemical Response. *The Journal of Physical Chemistry C*, 116 (11): 6556–6559. doi:10.1021/jp211201b
- [27] **Avouris P** (2010). Graphene: Electronic and Photonic Properties and Devices. *Nano Letters*, 10(11): 4285–4294. doi:10.1021/nl102824h
- [28] **Castro Neto A H, Guinea F, Peres N M R, Novoselov K S and Geim A K** (2009). The electronic properties of graphene. *Reviews of Modern Physics*, 81(1): 109–162. doi:10.1103/revmodphys.81.109
- [29] **Zhu Y, Murali S, Cai W, Li X, Suk J W, Potts J R and Ruoff R S** (2010). Graphene and Graphene Oxide: Synthesis, Properties, and Applications. *Advanced Materials*, 22(35): 3906–3924. doi:10.1002/adma.201001068
- [30] **Grafenin öyküsü** (4.9.2018). *Herkese Bilim ve Teknoloji*. Adres: <https://www.herkesebilimteknoloji.com/haberler/teknoyasam/grafenin-oykusu>
- [31] **Mao S, Lu G and Chen J** (2015). Three-dimensional graphene-based composite for energy application, *Nanoscale*, 7(16): 6924-6943. DOI:10.1039/c4nr06609j
- [32] **Yoo E, Kim J, Hosono E, Zhou H, Kudo T and Honma I**. (2008). Large Reversible Li Storage of Graphene Nanosheet Families for Use in Rechargeable Lithium Ion Batteries. *Nano Letters*, 8(8): 2277–2282. doi:10.1021/nl800957b
- [33] **Lu G, Park S, Yu K, Ruoff R S, Ocola L E, Rosenmann D and Chen J** (2011). Toward Practical Gas Sensing with Highly Reduced Graphene Oxide: A New Signal Processing Method To Circumvent Run-to-Run and Device-to-Device Variations. *ACS Nano*, 5(2): 1154–1164. doi:10.1021/nn102803q
- [34] **Liu Y, Dong X and Chen P** (2012). Biological and chemical sensors based on graphene materials. *Chem. Soc. Rev.*, 41(6): 2283–2307. doi:10.1039/c1cs15270j
- [35] **Liu Z, Robinson J T, Sun X and Dai H** (2008). PEGylated Nanographene Oxide for Delivery of Water-Insoluble Cancer Drugs. *Journal of the American Chemical Society*, 130(33): 10876–10877. doi:10.1021/ja803688x
- [36] **Metin Ö, Kayhan E, Özkar S and Schneider J J** (2012). Palladium nanoparticles supported on chemically derived graphene: An efficient and reusable catalyst for the dehydrogenation of ammonia borane. *International Journal of Hydrogen Energy*, 37(10): 8161–8169. doi:10.1016/j.ijhydene.2012.02.128
- [37] **Zhao W, Wu F, Wu H and Chen G** (2010). Preparation of Colloidal Dispersions of Graphene Sheets in Organic Solvents by Using Ball Milling. *Journal of Nanomaterials*, 2010, 1–5. doi:10.1155/2010/528235

## KAYNAKLAR (devam ediyor)

- [38] **Küçükyıldırım B O ve Eker A A** (2012). Karbon Nanotüpler, Sentezleme Yöntemleri Ve Kullanım Alanları. *Engineer and the Machinery Magazine*, 53: 630.
- [39] **Öztürk Doğan H** (2014). Grafit Oksitin Elektrokimyasal İndirgenmesi İle Grafen Ve Metal-Grafen Kompozit Sentezi, *Doktora Tezi*, Atatürk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum.
- [40] **Emtsev K V, Bostwick A, Horn K, Jobst J, Kellogg G L, Ley L. and Seyller T** (2009). Towards wafer-size graphene layers by atmospheric pressure graphitization of silicon carbide. *Nature Materials*, 8(3): 203–207. doi:10.1038/nmat2382
- [41] **Sutter P** (2009). How silicon leaves the scene. *Nature Materials*, 8(3): 171–172. doi:10.1038/nmat2392
- [42] **Cano-Márquez A G, Rodríguez-Macías F J, Campos-Delgado J, Espinosa-González C G, Tristán-López F, Ramírez-González D, Cullen D A, Smith D J, Terrones M and Vega-Cantú Y I** (2009). Ex-MWNTs: Graphene Sheets and Ribbons Produced by Lithium Intercalation and Exfoliation of Carbon Nanotubes, *Nano Letters* 9 (4): 1527-1533.
- [43] **Çiftçi C, Eymirli E B ve Çakal M A** (2016). Tral Bölgesi Linyit Ve Oltu Taşı Madenlerinin Grafen Hammaddesi Olarak Kullanımına Yönelik Analiz Çalışması, *T.C Kuzeydoğu Anadolu Kalkınma Ajansı*.
- [44] **Park S, Singh A, Kim S and Yang H** (2014). Electroreduction-Based Electrochemical-Enzymatic Redox Cycling for the Detection of Cancer Antigen 15-3 Using Graphene Oxide-Modified Indium–Tin Oxide Electrodes. *Anal. Chem.*, 86 (3): 1560–1566.
- [45] **Pei S F and Cheng H M** (2012). The reduction of graphene oxide. *Carbon*, 50(9): 3210-3228. doi: 10.1016/j.carbon.2011.11.010
- [46] **Zhu Y, Murali S, Stoller M D, Velamakanni A, Piner R D and Ruoff R S** (2010). Microwave assisted exfoliation and reduction of graphite oxide for ultracapacitors. *Carbon*, 48(7): 2118–2122. doi:10.1016/j.carbon.2010.02.001
- [47] **Marciano D C, Kosynkin D V, Berlin J M, Sinitskii A, Sun Z, Slesarev A, Alemany L B, Lu W and Tour J M** (2010). Improved synthesis of graphene oxide, *American Chemical Society ACS Nano*, 4(8): 4806-4814.
- [48] **Chen J, Yao B W, Li C and Shi G Q** (2013). An improved Hummers method for eco-friendly synthesis of graphene oxide. *Carbon*, 64: 225-229. doi: 10.1016/j.carbon.2013.07.055
- [49] **Stankovich S, Dikin D A, Piner R D, Kohlhaas K A, Kleinhammes A, Jia Y, Wu Y, Nguyen S T and Ruoff R S** (2007). Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide. *Carbon*, 45: 1558-1565.

## KAYNAKLAR (devam ediyor)

- [50] **Shin H J, Kim K K, Benayad A, Yoon S M, Park H K, Jung I S, Jin H M, Jeong H, Kim J M, Choi J and Lee Y H** (2009). Efficient Reduction of Graphite Oxide by Sodium Borohydride and Its Effect on Electrical Conductance. *Advanced Functional Materials*, 19(12), 1987-1992. doi: 10.1002/adfm.200900167
- [51] **Chua C K and Pumera M** (2013). Reduction of graphene oxide with substituted borohydrides. *Journal of Materials Chemistry A*, 1(5), 1892-1898. doi: 10.1039/c2ta00665k
- [52] **Periasamy M and Thirumalaikumar M** (2000), "Methods of enhancement of reactivity and selectivity of sodium borohydride for applications in organic synthesis," *Journal of Organometallic Chemistry*, 609 (1-2), 137-151.
- [53] **Ambrosi A, Chua C K, Bonanni A and Pumera M** (2012). Lithium Aluminum Hydride as Reducing Agent for Chemically Reduced Graphene Oxides. *Chemistry of Materials*, 24(12), 2292-2298. doi: 10.1021/cm300382b
- [54] **Esfandiar A, Akhavan O and Irajizad A** (2011). Melatonin as a powerful bio-antioxidant for reduction of graphene oxide. *Journal of Materials Chemistry*, 21(29), 10907. doi:10.1039/c1jm10151j
- [55] **Li Z, Chen J, Guo H, Fan X, Wen Z, Yeh M H, Chongwen Y, Cao X and Wang Z L** (2016). Triboelectrification-Enabled Self-Powered Detection and Removal of Heavy Metal Ions in Wastewater. *Advanced Materials*, 28(15), 2983-2991. doi:10.1002/adma.201504356
- [56] **Andrijanto E, Shoelarta S, Subiyanto G and Rifki S** (2016). Facile Synthesis of Graphene from Graphite Using Ascorbic Acid as Reducing Agent, *Published by the American Institute of Physics*, Citation: AIP Conference Proceedings 1725, 020003 (2016); doi: 10.1063/1.4945457
- [57] **De Silva K K H, Huang H H and Yoshimura M** (2018). Progress of reduction of graphene oxide by ascorbic acid. *Applied Surface Science*, 447, 338-346. doi:10.1016/j.apsusc.2018.03.243
- [58] **Natta G** (2017). Ascorbic Acid GO Reduction as Alternative rGO Production, *Master degree thesis*, Master of Science in Materials Engineering and Nanotechnology, School of Industrial and Information Engineering, Department of Chemistry, Materials and Chemical Engineering, Politecnico Di Milano.
- [59] **Williams G, Seger B and Kamat P V** (2008). TiO<sub>2</sub>-Graphene nanocomposites. UV-assisted photocatalytic reduction of graphene oxide. *ACS Nano*, 2 (7), 1487-1491.
- [60] **Öztürk Doğan H, Ekinci D ve Demir Ü** (2013). Atomic scale imaging and spectroscopic characterization of electrochemically reduced graphene oxide. *Surface Science*, 611, 54-59.

## KAYNAKLAR (devam ediyor)

- [61] Wu Z S, Zhou G, Yin L C, Ren W, Li F and Cheng H M (2012). Graphene/metal oxide composite electrode materials for energy storage. *Nano Energy*, 1(1), 107–131. doi:10.1016/j.nanoen.2011.11.001
- [62] H K, Lee Y P, Jin M H, Kim E S, Bae J J and Lee Y H (2009). Thermal stability of graphite oxide. *Chemical Physics Letters*, 470(4-6), 255–258. doi:10.1016/j.cplett.2009.01.050
- [63] Dong J, Lu G, Wu F, Xu C, Kang X and Cheng Z (2018). Facile synthesis of a nitrogen-doped graphene flower-like MnO<sub>2</sub> nanocomposite and its application in supercapacitors. *Applied Surface Science*, 427, 986–993. doi:10.1016/j.apsusc.2017.07.291
- [64] Wang B, He J, Liu F and Ding L (2017). Rapid synthesis of Cu<sub>2</sub>O/CuO/rGO with enhanced sensitivity for ascorbic acid biosensing. *Journal of Alloys and Compounds*, 693, 902–908. doi:10.1016/j.jallcom.2016.09.291
- [65] Çoğal S (2017). Grafen Oksit-Polianilin Nanokompozit Temelli Amperometrik Glukoz Biyosensörü Geliştirilmesi. *Akademik Gıda*, 15 (2), 124-129. DOI: 10.24323/akademik-gida.333663
- [66] Ding H, Zhang S, Chen J T, Hu X P, Du Z F, Qiu Y X and Zhao D L (2015). Reduction of graphene oxide at room temperature with vitamin C for RGO–TiO<sub>2</sub> photoanodes in dye-sensitized solar cell. *Thin Solid Films*, 584, 29–36. doi:10.1016/j.tsf.2015.02.038
- [67] Wanag A, Rokicka P, Kusiak-Nejman E, Kapica-Kozar J, Wrobel R J, Markowska-Szczupak A and Morawski A W (2018). Antibacterial properties of TiO<sub>2</sub> modified with reduced graphene oxide. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 147, 788–793. doi:10.1016/j.ecoenv.2017.09.039
- [68] Sohail M, Xue H, Jiao Q, Li H, Khan K, Wang S and Zhao Y (2017). Synthesis of well-dispersed TiO<sub>2</sub>@reduced graphene oxide (rGO) nanocomposites and their photocatalytic properties. *Materials Research Bulletin*, 90, 125–130. doi:10.1016/j.materresbull.2017.02.025
- [69] Liu L P, Yang X N, Ye L, Xue D D, Liu M, Jia S R and Zhong C (2017). Preparation and characterization of a photocatalytic antibacterial material: Graphene oxide/TiO<sub>2</sub>/bacterial cellulose nanocomposite. *Carbohydrate Polymers*, 174, 1078–1086. doi:10.1016/j.carbpol.2017.07.042
- [70] Güler Ö, Selen V, Safa H ve Dursun G (2018). ZnO-Grafen Nanokompozitinin Sol-Jel Yöntemiyle Üretimi ve Fotokatalizör Olarak Kullanılması. *Çukurova Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Dergisi*, 33 (3): 207-216. DOI: 10.21605/cukurovaummfd.504684



## KAYNAKLAR (devam ediyör)

- [71] Archana S, Kumar K Y, Jayanna B K, Olivera S, Anand A, Prashanth M K and Muralidhara H B (2018). Versatile Graphene oxide decorated by star shaped Zinc oxide nanocomposites with superior adsorption capacity and antimicrobial activity. *Journal of Science: Advanced Materials and Devices*, 3(2): 167–174. doi:10.1016/j.jsamd.2018.02.002
- [72] Noor Azmy N A, A Bakar, A A, Arsad N, Idris S, Mohmad A R and Abdul Hamid A (2017). Enhancement of ZnO-rGO nanocomposite thin films by gamma radiation for E. coli sensor. *Applied Surface Science*, 392: 1134–1143. doi:10.1016/j.apsusc.2016.09.144
- [73] Jabeen M, Ishaq M, Song W, Xu L, Maqsood I and Deng Q (2017). UV-Assisted Photocatalytic Synthesis of ZnO-Reduced Graphene Oxide Nanocomposites with Enhanced Photocatalytic Performance in Degradation of Methylene Blue. *ECS Journal of Solid State Science and Technology*, 6(4): M36–M43. doi:10.1149/2.0231704jss
- [74] Zhang H, Deng X, Ma Q, Cui Y, Cheng X, Xie M, Li X and Cheng Q (2018). Fabrication of Silver Decorated Graphene Oxide Composite for Photocatalytic Inactivation of Escherichia coli. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 18(4), 2304–2309. doi:10.1166/jnn.2018.14533
- [75] Ocsoy I, Temiz M, Celik C, Altinsoy B, Yilmaz V and Duman F (2017). A green approach for formation of silver nanoparticles on magnetic graphene oxide and highly effective antimicrobial activity and reusability. *Journal of Molecular Liquids*, 227, 147–152. doi:10.1016/j.molliq.2016.12.015
- [76] Kavinkumar T, Varunkumar K, Ravikumar V and Manivannan S (2017). Anticancer activity of graphene oxide-reduced graphene oxide-silver nanoparticle composites. *Journal of Colloid and Interface Science*, 505: 1125–1133. doi:10.1016/j.jcis.2017.07.002
- [77] Xiao Y, Liu J, Lin Y, Lin W and Fang Y (2017). Novel graphene oxide-silver nanorod composites with enhanced photocatalytic performance under visible light irradiation. *Journal of Alloys and Compounds*, 698: 170–177. doi:10.1016/j.jallcom.2016.12.160
- [78] Yu X, Li Z, Dang K, Zhang Z, Gao L, Duan L, Jiang Z, Fan J and Zhao P (2018). Enhanced photocatalytic activity of Ag-ZnO/RGO nanocomposites for removal of methylene blue. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 29(10), 8729–8737. doi:10.1007/s10854-018-8889-3
- [79] Ko Y C, Fang H Y and Chen D H (2017). Fabrication of Ag/ZnO/reduced graphene oxide nanocomposite for SERS detection and multiway killing of bacteria. *Journal of Alloys and Compounds*, 695, 1145–1153. doi:10.1016/j.jallcom.2016.10.241
- [80] Tian H, Wan C, Xue X, Hu X and Wang X (2017). Effective Electron Transfer Pathway of the Ternary TiO<sub>2</sub>/RGO/Ag Nanocomposite with Enhanced Photocatalytic Activity under Visible Light. *Catalysts*, 7(5), 156. doi:10.3390/catal7050156

## KAYNAKLAR (devam ediyor)

- [81] Divya K S D, Xavier M M, Vandana P V, Reethu V N and Mathew S (2017). A quaternary TiO<sub>2</sub>/ZnO/RGO/Ag nanocomposite with enhanced visible light photocatalytic performance. *New Journal of Chemistry*, 41(14), 6445–6454.doi:10.1039/c7nj00495h
- [82] Wei X, Cao J and Fang F (2018). A novel multifunctional Ag and Sr<sup>2+</sup> co-doped TiO<sub>2</sub>@rGO ternary nanocomposite with enhanced p-nitrophenol degradation, and bactericidal and hydrogen evolution activity. *RSC Advances*, 8(56), 31822–31829.doi:10.1039/c8ra06813e
- [83] Dreyer D R, Jarvis K A, Ferreira P J and Bielawski C W (2011) Graphite Oxide as a Dehydrative Polymerization Catalyst: A One-Step Synthesis of Carbon-Reinforced Poly(phenylene methylene) Composites. *Macromolecules*, 44, 7659–7667
- [84] Shi-Jia M, Yu-Chang S, Li-Hua X, Si-Dong L, Te H and Hong-Bo T (2013). X-ray diffraction pattern of graphite oxide, *Chinese Physics Letters* 30, no. 9 (2013): 096101
- [85] Shen J, Hu Y, Shi M, Lu X, Qin C, Li C and Ye M (2009). Fast and Facile Preparation of Graphene Oxide and Reduced Graphene Oxide Nanoplatelets. *Chemistry of Materials*, 21(15), 3514–3520.doi:10.1021/cm901247t
- [86] Kumar S, Selvaraj C, Scanlon L G and Munichandraiah N (2014). Ag nanoparticles–anchored reduced graphene oxide catalyst for oxygen electrode reaction in aqueous electrolytes and also a non-aqueous electrolyte for Li–O<sub>2</sub> cells. *Physical Chemistry Chemical Physics* 16, no. 41: 22830-22840.
- [87] Tong X, Wang H, Wang G, Wan L, Ren Z and Bai J (2011). Controllable synthesis of graphene sheets with different numbers of layers and effect of the number of graphene layers on the specific capacity of anode material in lithium-ion batteries, *journal of solid state chemistry*, 184 982.
- [88] Özcan Ş (2015). Kimyasal yöntemlerle grafen ve grafen oksit üretimi ve li-hava pil uygulamaları, *Yüksek Lisans Tezi*, Sakarya Üniversitesi.
- [89] Suresh D, Nethravathi P C, Nagabhushana H and Sharma S C (2015). Spinach assisted green reduction of graphene oxide and its antioxidant and dye absorption properties, *Ceramics International* 41, no. 3 4810-4813.
- [90] Muthoosamy K, Geetha Bai R, Babangida Abubakar I, Mudavasseril Sudheer S, Hongngée L, Loh H, Huang N M, Chia C H and Manickam S (2015). Exceedingly biocompatible and thin-layered reduced graphene oxide nanosheets using an eco-friendly mushroom extract strategy. *International Journal of Nanomedicine*, 1505.doi:10.2147/ijn.s75213
- [91] Hidayah N M S, Liu W W, Lai C W, Noriman N Z, Khe C S, Hashim U and Lee H C (2017). Comparison on graphite, graphene oxide and reduced graphene oxide: Synthesis and characterization .doi:10.1063/1.5005764

## KAYNAKLAR (devam ediyor)

- [92] **Li D, Müller M B, Gilje S, Kaner R B and Wallace G G** (2008). Processable aqueous dispersions of graphene nanosheets. *Nature Nanotechnology*, 3(2), 101–105. doi:10.1038/nnano.2007.451
- [93] **Low F W, Lai C W and Abd Hamid S B** (2015). Easy preparation of ultrathin reduced graphene oxide sheets at a high stirring speed. *Ceramics International*, 41(4), 5798–5806. doi:10.1016/j.ceramint.2015.01.008
- [94] **Parveen S, Sharma R and Chadha N** (2017). Determination of defect density, crystallite size and number of graphene layers in graphene analogues using X-ray diffraction and Raman spectroscopy, *Indian Journal of Pure and Applied Physics (IJPAP)* 55, no. 9: 625-629.
- [95] **Belenkov E A** (2001). Formation of graphite structure in carbon crystallites, *Inorganic Materials* 37, no. 9: 928-934.
- [96] **Labhane P K, Patle L B, Huse V R, Sonawane G H and Sonawane S H** (2016). Synthesis of reduced graphene oxide sheets decorated by zinc oxide nanoparticles: Crystallographic, optical, morphological and photocatalytic study. *Chemical Physics Letters*, 661, 13–19. doi:10.1016/j.cplett.2016.08.041
- [97] **Li J, Liu X and Sun J** (2016). One step solvothermal synthesis of urchin-like ZnO nanorods/graphene hollow spheres and their NO<sub>2</sub> gas sensing properties. *Ceramics International*, 42(1), 2085–2090. doi:10.1016/j.ceramint.2015.09.134
- [98] **Jayachandiran J, Yesuraj J, Arivanandhan M, Raja A, Suthanthiraraj S A, Jayavel R and Nedumaran D** (2018). Synthesis and Electrochemical Studies of rGO/ZnO Nanocomposite for Supercapacitor Application. *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, 28(5), 2046–2055. doi:10.1007/s10904-018-0873-0
- [99] **Yein W T, Wang Q, Feng X, Li Y and Wu X** (2017). Enhancement of photocatalytic performance in sonochemical synthesized ZnO–rGO nanocomposites owing to effective interfacial interaction. *Environmental Chemistry Letters*, 16(1), 251–264. doi:10.1007/s10311-017-0651-1
- [100] **Kanta U, Thongpool V, Sangkhun W, Wongyao N and Wootthikanokkhan J** (2017). Preparations, Characterizations, and a Comparative Study on Photovoltaic Performance of Two Different Types of Graphene/TiO<sub>2</sub> Nanocomposites Photoelectrodes. *Journal of Nanomaterials*, 2017, 1–13. doi:10.1155/2017/2758294
- [101] **Xu D, Wang P and Shen B** (2016). Development of tio<sub>2</sub>-reduced graphene oxide nanocomposites and their enhanced photocatalytic and photovoltaic performance. *Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures (DJNB)* 11, no. 1.
- [102] **Nguyen-Phan T D, Pham V H, Shin E W, Pham H D, Kim S, Chung J S, Kim E J and Hur S H** (2011). The role of graphene oxide content on the adsorption-enhanced photocatalysis of titanium dioxide/graphene oxide composites. *Chemical Engineering Journal*, 170(1), 226–232. doi:10.1016/j.cej.2011.03.060

## KAYNAKLAR (devam ediyor)

- [103] Dong L, Li M, Zhao M, Feng J, Han Y, Deng J, Li X, Li D and Sun X (2014). Hydrothermal synthesis of mixed crystal phases TiO<sub>2</sub>-reduced graphene oxide nanocomposites with small particle size for lithium ion batteries, *international journal of hydrogen energy* 39, no. 28 16116-16122.
- [104] Liu X, Pan L, Lv T and Sun Z (2013). Investigation of photocatalytic activities over ZnO-TiO<sub>2</sub>-reduced graphene oxide composites synthesized via microwave-assisted reaction. *Journal of Colloid and Interface Science*, 394, 441-444.doi:10.1016/j.jcis.2012.11.047
- [105] Johra F T and Jung W G (2015). RGO-TiO<sub>2</sub>-ZnO composites: Synthesis, characterization, and application to photocatalysis. *Applied Catalysis A: General*, 491, 52-57.doi:10.1016/j.apcata.2014.11.036
- [106] Raghavan N, Thangavel S and Venugopal G (2015). Enhanced photocatalytic degradation of methylene blue by reduced graphene-oxide/titanium dioxide/zinc oxide ternary nanocomposites. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 30, 321-329.doi:10.1016/j.mssp.2014.09.019
- [107] Suman T, Barua S and Karak N (2015). Reduced Graphene Oxide-Metal Oxide Nanohybrid for Efficient Adsorption, Photodegradation and Photoinactivation of Chemical and Microbial Contaminants. *Journal of Nanotechnology* 3, no. 1: 13.
- [108] Darvishi M, Jamali-Paghaleh M, Jamali-Paghaleh F and Seyed-Yazdi J (2017). Two methods for microwave irradiation synthesis of TiO<sub>2</sub>-ZnO-graphene ternary hybrids with enhanced photocatalytic activity. *Materials Research Express* 4, no. 1: 016501.
- [109] Pan X, Yang P, Nan H, Yang L, Chen H and Zhao X (2018). Preparation and enhanced visible-light photoelectrocatalytic activity of ternary TiO<sub>2</sub> ZnO/RGO nanocomposites. *Electrochimica Acta*, 261, 284-288.doi:10.1016/j.electacta.2017.12.143
- [110] Hsu K C and Chen D H (2014). Green synthesis and synergistic catalytic effect of Ag/reduced graphene oxide nanocomposite. *Nanoscale Research Letters*, 9(1), 484.doi:10.1186/1556-276x-9-484
- [111] Tang M, Wu T, Xu X, Zhang L and Wu F (2014). Factors that affect the stability, type and morphology of Pickering emulsion stabilized by silver nanoparticles/graphene oxide nanocomposites. *Materials Research Bulletin*, 60, 118-129.doi:10.1016/j.materresbull.2014.08.019
- [112] Wu Y, Zhang L, Zhou Y, Zhang L, Li Y, Liu Q, Hu J and Yang J (2019). Light-induced ZnO/Ag/rGO bactericidal photocatalyst with synergistic effect of sustained release of silver ions and enhanced reactive oxygen species. *Chinese Journal of Catalysis*, 40(5), 691-702. doi:10.1016/s1872-2067(18)63193-6
- [113] Soltani T and Byeong-Kyu L (2017). A benign ultrasonic route to reduced graphene oxide from pristine graphite. *Journal of colloid and interface science*, 486, 337-343.

## KAYNAKLAR (devam ediyor)

- [114] **Wadhwa H** (2017). Synthesis and characterization of graphene based composites, *Doktoral thesis*, Kurukshetra University, s.160.
- [115] **Kudin K N, Ozbas B, Schniepp H C, Prud'homme R K, Aksay I A and Car R** (2008). Raman Spectra of Graphite Oxide and Functionalized Graphene Sheets. *Nano Letters*, 8(1), 36–41. doi:10.1021/nl071822y
- [116] **Sharma N, Sharma V, Jain Y, Kumari M, Gupta R, Sharma S K and Sachdev K** (2017). Synthesis and Characterization of Graphene Oxide (GO) and Reduced Graphene Oxide (rGO) for Gas Sensing Application. *Macromolecular Symposia*, 376(1), 1700006. doi:10.1002/masy.201700006
- [117] **Silambarasan M, Saravanan S and Soga T** (2015). Raman and photoluminescence studies of Ag and Fe-doped ZnO nanoparticles. *Int. J. Chem. Technol. Res* 7 : 1644-1650.
- [118] **Taziwa R, Ntozakhe L and Meyer E** (2017). Structural, Morphological and Raman Scattering Studies of Carbon Doped ZnO Nanoparticles Fabricated by PSP Technique. *J Nanosci Nanotechnol Res* 1.1: 3.
- [119] **Pandiyarajan T, Mangalaraja R V, Karthikeyan B, Mansilla H D and Gracia-Pinilla M A** (2017). Spectroscopic Investigation on rGO:ZnO Composites Nanostructures. *Recent Trends in Materials Science and Applications*, 63–69. doi:10.1007/978-3-319-44890-9\_7
- [120] **Weng S C, Brahma S, Chang C C and Huang J L** (2019). Synthesis of self-assembled hollow-sphere ZnO/rGO nanocomposite as anode materials for lithium-ion batteries. *International Journal of Electrochemical Science*, 14(4), 3727-3739. <https://doi.org/10.20964/2019.04.63>
- [121] **Wang J, Gao Z, Li Z, Wang B, Yan Y, Liu Q, Mann T, Zhang M and Jiang Z** (2011). Green synthesis of graphene nanosheets/ZnO composites and electrochemical properties. *Journal of Solid State Chemistry*, 184(6), 1421–1427. doi:10.1016/j.jssc.2011.03.006
- [122] **Wen M Y S, Abdullah A H and Ngee L H** (2017). synthesis of zno/rgo nanohybrid for improved photocatalytic activity. *Malaysian Journal of Analytical Sciences* 21, no. 4: 889-900.
- [123] **Pandikumar A and Ramaraj R** (2013). TiO<sub>2</sub>-Au nanocomposite materials modified photoanode with dual sensitizer for solid-state dye-sensitized solar cell. *Journal of Renewable and Sustainable Energy*, 5(4), 043101. doi:10.1063/1.4812641
- [124] **Rahimi R, Zargari S, Yousefi A, Yaghoubi Berijani M, Ghaffarinejad A and Morsali A** (2015). Visible light photocatalytic disinfection of E. coli with TiO<sub>2</sub>–graphene nanocomposite sensitized with tetrakis(4-carboxyphenyl)porphyrin. *Applied Surface Science*, 355, 1098–1106. doi:10.1016/j.apsusc.2015.07.115

## KAYNAKLAR (devam ediyor)

- [125] Vasilaki E, Georgaki I, Vernardou D, Vamvakaki M and Katsarakis N (2015). Ag-loaded TiO<sub>2</sub>/reduced graphene oxide nanocomposites for enhanced visible-light photocatalytic activity. *Applied Surface Science*, 353, 865–872.doi:10.1016/j.apsusc.2015.07.056
- [126] Dinh D A, Hui K S, Hui K N, Cho Y R, Zhou W, Hong X and Chun H H. (2014). Green synthesis of high conductivity silver nanoparticle-reduced graphene oxide composite films. *Applied Surface Science*, 298, 62–67.doi:10.1016/j.apsusc.2014.01.101
- [127] Li Y, Song Q, Fani B and Zhang R (2017). Effects of reducing agents on the synthesis of Ag/rGO nanocomposites. *Materials Research Express* 4, no.1: 015014.
- [128] Rodríguez-González C, Castaño V M, Velázquez-Villalba P and Salas P (2016). Green synthesis of nanosilver-decorated graphene oxide sheets. *IET Nanobiotechnology*, 10(5), 301–307.doi:10.1049/iet-nbt.2015.0043
- [129] Martina I, Wiesinger R, Jembrih-Simbürger D and Schreiner M (2012). Micro-Raman characterisation of silver corrosion products: instrumental set up and reference database. *E-Preserv Sci* 9 (2012): 1-8.
- [130] Tiyek İ, Dönmez U, Yıldırım B, Alma M H, Ersoy M S ve Karataş Ş (2016). Kimyasal yöntem ile indirgenmiş grafen oksit sentezi ve karakterizasyonu. *Sakarya University Journal of Science* 20, no. 2: 349-357.
- [131] Tiyek İ, Ersoy M S, Alma M H, Dönmez U, Yıldırım B, Salan T, Karataş Ş, Uruş S, Karteri İ ve Yıldız K (2016). Modifiye Hummers Yöntemiyle Grafen Oksit (GO) Sentezi ve Karakterizasyonu. *Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi Part C: Tasarım ve Teknoloji* 4, no. 2: 41-48.
- [132] Wu C, Sun D, Li Q and Wu K (2012). Electrochemical sensor for toxic ractopamine and clenbuterol based on the enhancement effect of graphene oxide. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 168, 178–184. doi:10.1016/j.snb.2012.03.084
- [133] Zhang L, Li N, Jiu H, Qi G and Huang Y (2015). ZnO-reduced graphene oxide nanocomposites as efficient photocatalysts for photocatalytic reduction of CO<sub>2</sub>. *Ceramics International*, 41(5), 6256–6262.doi:10.1016/j.ceramint.2015.01.044
- [134] Tie W, Bhattacharyya S S, Wang Y, He W and Lee S H (2017). Facile in-situ synthesis of a zinc oxide crystals/few-layered graphene flake composite for enhanced photocatalytic performance. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 348, 89–95.doi:10.1016/j.jphotochem.2017.08.005
- [135] Nasrollahzadeh M, Atarod M, Jaleh B and Gandomirouzbahani M (2016). In situ green synthesis of Ag nanoparticles on graphene oxide/TiO<sub>2</sub> nanocomposite and their catalytic activity for the reduction of 4-nitrophenol, congo red and methylene blue. *Ceramics International*, 42(7), 8587–8596.doi:10.1016/j.ceramint.2016.02.088

## KAYNAKLAR (devam ediyor)

- [136] Oliveira A E F, Braga G B, Tarley C R T and Pereira A C (2018). Thermally reduced graphene oxide: synthesis, studies and characterization. *Journal of Materials Science*, 53(17), 12005–12015. doi:10.1007/s10853-018-2473-3
- [137] Chen Z D, Wang Y G, Li L, Lv R D, Wei L L, Liu S C and Wang X (2018). Reduced graphene oxide as saturable absorbers for erbium-doped passively mode-locked fiber laser. *Chinese Physics B*, 27(8), 084206. doi:10.1088/1674-1056/27/8/084206
- [138] Das M, Datta J, Dey A, Jana R, Layek A, Middya S and Ray P P (2015). One step hydrothermal synthesis of a rGO–TiO<sub>2</sub> nanocomposite and its application on a Schottky diode: improvement in device performance and transport properties. *RSC Advances*, 5(123), 101582–101592. doi:10.1039/c5ra17795b
- [139] Feng Y, Feng N, Wei Y and Zhang G (2014). An in situ gelatin-assisted hydrothermal synthesis of ZnO–reduced graphene oxide composites with enhanced photocatalytic performance under ultraviolet and visible light. *RSC Advances*, 4(16), 7933. doi:10.1039/c3ra46417b
- [140] Shen J, Yan B, Shi M, Ma H, Li N and Ye M (2011). One step hydrothermal synthesis of TiO<sub>2</sub>-reduced graphene oxide sheets. *Journal of Materials Chemistry*, 21(10), 3415. doi:10.1039/c0jm03542d
- [141] Liu J, Liu L, Wu X, Zhang X and Li T (2015). Environmentally friendly synthesis of graphene–silver composites with surface-enhanced Raman scattering and antibacterial activity via reduction with l-ascorbic acid/water vapor. *New Journal of Chemistry*, 39(7), 5272–5281. doi:10.1039/c5nj00414d
- [142] Prasad K, Lekshmi G S, Ostrikov K, Lussini V, Blinco J, Mohandas M and Ostrikov K (2017). Synergic bactericidal effects of reduced graphene oxide and silver nanoparticles against Gram-positive and Gram-negative bacteria. *Scientific Reports*, 7(1). doi:10.1038/s41598-017-01669-5
- [143] Hu W, Peng C, Luo W, Lv M, Li X, Li D, Hang Q and Fan C (2010). Graphene-Based Antibacterial Paper. *ACS Nano*, 4(7), 4317–4323. doi:10.1021/nn101097v
- [144] Rajaura R S, Sharma V, Ronin R S, Gupta D K, Srivastava S, Agrawal K and Vijay Y K (2017). Synthesis, characterization and enhanced antimicrobial activity of reduced graphene oxide–zinc oxide nanocomposite. *Materials Research Express*, 4(2), 025401. doi:10.1088/2053-1591/aa5bff
- [145] Markowska K, Grudniak A M and Wolska K I (2013). Silver nanoparticles as an alternative strategy against bacterial biofilms, *Acta Biochimica Polonica* 60, no. 4.





## ÖZGEÇMİŞ

Merve ÇORUK, 1988 yılı Diyarbakır doğumludur. İlk ve orta öğrenimini Bünyan'da tamamladıktan sonra 2011 yılında Erciyes Üniversitesi, Fen Fakültesi, Kimya Bölümü'nden mezun oldu. 2011 yılında Eras Boya'da kimyager olarak çalıştı. 2012 yılında Bünyan Ziraat Odası Toprak Analiz Laboratuvarı'nda Analiz Sorumlusu olarak çalıştı. 2016 yılında Kdz. Ereğli Devlet Hastanesi'nde C Sınıfı İş Sağlığı Ve Güvenliği Uzmanı olarak çalıştı. 2015 yılında Bülent Ecevit Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Nanoteknoloji Mühendisliği Anabilim Dalı'nda Yüksek Lisans Eğitimine başladı.

### **ADRES:**

E-Posta: [mervecoruk@yandex.com](mailto:mervecoruk@yandex.com)