

**SOL-JEL YÖNTEMİ İLE GRAFEN VE BOR NİTRÜR
NANOTABAKA İLE KATKILANMIŞ TiO₂
NANOKOMPOZİTLERİN ÜRETİMİ VE KARAKTERİZASYONU**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

FATİH KESEN

**MERSİN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**NANOTEKNOLOJİ VE İLERİ MALZEMELER
ANABİLİM DALI**

**MERSİN
HAZİRAN- 2020**

**SOL-JEL YÖNTEMİ İLE GRAFEN VE BOR NİTRÜR
NANOTABAKA İLE KATKILANMIŞ TiO₂
NANOKOMPOZİTLERİN ÜRETİMİ VE KARAKTERİZASYONU**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

FATİH KESEN

**MERSİN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**NANOTEKNOLOJİ VE İLERİ MALZEMELER
ANABİLİM DALI**

**Danışman
Doç. Dr. Seval Hale GÜLER**

**MERSİN
HAZİRAN - 2020**

ETİK BEYAN

Mersin Üniversitesi Lisansüstü Eğitim-Öğretim Yönetmeliğinde belirtilen kurallara uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmada,

- Tez içindeki bütün bilgi ve belgeleri akademik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
- Görsel, işitsel ve yazılı tüm bilgi ve sonuçları bilimsel ahlâk kurallarına uygun olarak sunduğumu,
- Başkalarının eserlerinden yararlanması durumunda ilgili eserlere bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunduğumu,
- Atıfta bulunduğum eserlerin tümünü kaynak olarak kullandığımı,
- Kullanılan verilerde herhangi bir tahrifat yapmadığımı,
- Bu tezin herhangi bir bölümünü Mersin Üniversitesi veya başka bir üniversitede başka bir tez çalışması olarak sunmadığımı,
- Tezin tüm telif haklarını Mersin Üniversitesi'ne devrettiğimi

beyan ederim.

ETHICAL DECLARATION

This thesis is prepared in accordance with the rules specified in Mersin University Graduate Education Regulation and I declare to comply with the following conditions:

- I have obtained all the information and the documents of the thesis in accordance with the academic rules.
- I presented all the visual, auditory and written informations and results in accordance with scientific ethics.
- I refer in accordance with the norms of scientific works about the case of exploitation of others' works.
- I used all of the referred works as the references.
- I did not do any tampering in the used data.
- I did not present any part of this thesis as an another thesis at Mersin University or another university.
- I transfer all copyrights of this thesis to the Mersin University.

16/06/2020

İmza / Signature

Fatih KESEN

ÖZET

SOL-JEL YÖNTEMİ İLE GRAFEN VE BOR NİTRÜR NANOTABAKA İLE KATKILANMIŞ TiO₂ NANOKOMPOZİTLERİN ÜRETİMİ VE KARAKTERİZASYONU

Bu tez çalışmasında TiO₂ esaslı nanokompozit malzemeler üretilmiştir. Nanokompozit malzemede takviye malzemesi olarak Grafen ve Bor nitrür nanotabaka (BNNS) kullanılmıştır. Nanokompoziti üretmek için ilk aşamada takviye malzemelerin üretimi ve yüzey geliştirme (fonksiyonizasyon) işlemleri yapılmıştır. Bu işlemi gerçekleştirmek için başlangıç malzemesi olarak tabakalı yapıya sahip hegzagonal bor nitrür (h-BN) ve grafit tozu kullanılmıştır. Başlangıç malzemeleri sıvı faz eksfoliasyon yöntemi ile nanotabakalar haline getirilerek bor nitrür nanotabaka (BNNS) ve Grafen üretilmiştir. Sıvı faz eksfoliasyon yönteminde tabakalar arasındaki bağı ayırmak için solvent ve surfektans olarak sırasıyla Dimetil formamit (DMF) ve Sodyum dodesil sulfat (SDS) kimyasal maddeleri kullanılmıştır. Bu işlem bir homojenizer cihazı ile gerçekleştirilmiştir. İşlem, %75 (750 W kapasiteli cihaz) güç ve 120 dakika işlem parametresi ile gerçekleştirilmiştir. İşlem sonunda iki boyutlu (2D) malzeme, santrifüj cihazında yıkama ve kurutma işlemi sonunda elde edilmiştir. Üretilen takviye malzemeleri TiO₂ ile daha iyi bağ yapabilmeleri için yüzey geliştirme işlemine tabi tutulmuştur. Bu işlem için kovalent fonksiyonizasyon yöntemi kullanılmıştır. Fonksiyonize edilen takviyeler santrifüj yardımı ile yıkanıp manyetik karıştırıcıda kurutulmuştur. Üretilen takviyeler nanokompozit oluşturmak için TiO₂'ye sol-jel yöntemi ile katılmıştır. Bu işlemde sol-jel işleminin ilk aşaması olarak Titanyum İsopropoxide, etanol, ve takviye malzemeleri (Grafen, BNNS) manyetik karıştırıcıda 60 dakika karıştırılmış ardından asetik asit ve deiyonize su eklenerek yaklaşık 50 °C' de jel haline gelene kadar karıştırılmaya devam edilmiştir. Malzemeler takviyesiz dışında ağ. %0.1 ve ağ. %1 takviyeli olarak iki grup olarak üretilmiştir. Bu iki grup numune farklı oranlarda takviye elemanı kullanılarak (ağ. %0.1 için sadece Grafen, sadece BNNS, 1:3 Grafen:BNNS, 1:1 Grafen:BNNS, 3:1 Grafen:BNNS ağ. %1 için sadece Grafen, sadece BNNS, 1:3 Grafen:BNNS, 1:1 Grafen:BNNS, 3:1 Grafen:BNNS) kendi içinde gruplandırılmıştır. Tüm numuneler 24 saat yaşlandırma işlemi için bekletilmiştir. Ardından 550 °C' de 5 saat fırında kalsinasyon işlemine uygulanmıştır. Üretilen numuneler Taramalı elektron mikroskobu (SEM), Geçirimli Elektron mikroskobu (TEM), X-Işını Kırınımı (XRD), X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS), Ultra viyole-Yakın kızılötesi spektroskopisi (UV-VIS), Raman spektroskopisi, Fourier dönüşümü kızılötesi spektroskopisi (FTIR) analizlerine tabi tutulup sonuçlar incelenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Grafen, Bor Nitrür Nanotabaka, Titanyum Dioksit, Nanokompozit, Sol-Jel.

Danışman: Doç. Dr. Seval Hale GÜLER, Mersin Üniversitesi, Metalurji ve Malzeme Anabilim Dalı, Mersin.

ABSTRACT

PRODUCTION AND CHARACTERIZATION OF TiO₂ NANOCOMPOSITES REINFORCED BY GRAPHENE AND BOR NITRIDE NANOSHEET WITH THE SOL-GEL METHOD

In this thesis study TiO₂-based nanocomposite materials were produced. In nanocomposite material Graphen and Boron nitride nano sheet (BNNS) were used as reinforcement material. In order to obtain nanocomposite, as initial step, reinforcement material producing process and surface improvement process were performed. to achieve these processes, hegzagonal boron nitride (h-BN) and graphite powder were used as starting material. The starting materials were separated into their layers by liquid phase exfoliation method, and boron nitride nano layer (BNNS) and Graphene were produced. In liquid phase exfoliation method, for the aim of breaking the bonds existing between layer, Dimetileformamide (DMF) and sodium dodecyl sulfate (SDS) were used respectively as solvent and surfactance. This process was performed by utilizing homogeniser device which was adjusted on 120 minutes of process parameter and also %75 of power (750 W capacity device). Two dimensional (2D) material was obtained after the processes of abluting in centrifugal device and drying in heater. The reinforcing materials produced were subjected to surface improvement process in order to bond better with TiO₂. For this treatment, covalent functionalization method had been used. The functionalized reinforcement was abluted with centrifugal device and had been dried in magnetic stirrer. The produced reinforcements were added into TiO₂ to constitute nanocomposite by using sol-gel method. In this process, as initial stage of sol-gel treatment, Titanium İsopropoxide, ethanol and reinforcement materials (Graphen, BNNS) were mixed in magnetic stirrer for 60 minutes, subsequently by the way of adding acetic acid and deionized water , mixing was maintained till at 50 °C it was transformed into gel. Materials were produced in two groups which are 0,1 wt. % and 1 wt. % reinforced apart from pure materials. Two groups of samples were self-classified by using reinforcement member (for 0.1 wt. % only Graphen, only BNNS, 1:3 Graphen:BNNS, 1:1 Graphen:BNNS, 3:1 Graphen:BNNS for 1 wt. % only Graphen ,only BNNS, 1:3 Graphen:BNNS, 1:1 Graphen:BNNS, 3:1 Grafen:BNNS). All samples were kept for 24 hours aging process. Afterward calcination treatment was applied at 550 °C for 5 hours. The produced samples were subjected to Scanning electron microscope (SEM), Transmission electron microscope (TEM), X-ray diffraction (XRD), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), ,Ultraviolet-visible spectroscopy (UV-VIS), Raman spectroscopy, Fourier Transform Infrared Spektrofotometre (F-TIR) Analysis and the results were examined.

Keywords: Graphene, Boron Nitride Nano Sheet, Titanium Dioxide, Nanocomposites, Sol-Gel.

Advisor: Assoc. Prof. Seval Hale GÜLER, Department of Metallurgy and Materials Engineering, University of Mersin, Mersin.

TEŞEKKÜR

Tez çalıőmam sırasında kıymetli bilgi, birikim ve tecrübeleri ile bana yol gösterici ve destek olan değerli danışman hocam sayın Doç. Dr. Seval Hale GÜLER' e sonsuz teşekkür ve saygılarımı sunarım. Ayrıca lisans ve yüksek lisans eğitimim boyunca yardım, bilgi ve tecrübeleri ile bana sürekli destek olan sayın çok değerli hocam Doç. Dr. Ömer GÜLER' e sonsuz teşekkür ederim. Çalıőmalarım boyunca yardımını hiç esirgemeyen değerli arkadaşlarım Hasan SAFA, Öyküm BAŞGÖZ' e teőekkürü bir borç bilirim. Çalıőmalarım boyunca maddi manevi destekleriyle beni hiçbir zaman yalnız bırakmayan aileme de sonsuz teőekkürler ederim.



İÇİNDEKİLER

	Sayfa
İÇ KAPAK	i
ONAY	ii
ETİK BEYAN	iii
ÖZET	iv
ABSTRACT	v
TEŞEKKÜR	vi
İÇİNDEKİLER	vii
TABLolar DİZİNİ	viii
ŞEKİLLER DİZİNİ	ix
KISALTMALAR ve SİMGELER	x
1. GİRİŞ	1
2. KAYNAK ARAŞTIRMALARI	2
2.1. Kompozit Malzeme	2
2.2. Nanoteknoloji	3
2.2.1. Nanomalzeme	4
2.2.2. Nanokompozit	5
2.3. Titanyum Dioksit	7
2.4. İki Boyutlu Malzemeler	8
2.4.1. Bor Nitrür Nanotabaka	9
2.4.2. Grafen	11
3. NANOMALZEME ve NANOYAPI ÜRETİM TEKNİKLERİ	13
3.1. Sıvı Faz Eksfoliasyon Yöntemi	14
3.2. Sol-Gel Yöntemi	15
4. MATERYAL ve YÖNTEM	18
4.1. Üretimde Kullanılan Cihaz ve Kimyasallar	18
4.2. Grafen Takviye Üretimi	19
4.3. BNNS Takviye Üretimi	20
4.4. Grafen ve BNNS için Fonksiyonizasyon İşlemi	21
4.5. Sol-Jel Yöntemi ile Nanokompozit Numune Üretimi	23
4.6. Taramalı Elektron Mikroskopu (SEM)	26
4.7. Geçirimli Elektron Mikroskopu (TEM)	27
4.8. Fourier Dönüşümü Kızılötesi Spektroskopisi (F-TIR)	28
4.9. X-Işını Fotoelektron Spektroskopisi (XPS)	29
4.10. X-Işını Kırınımı (XRD)	29
4.11. Raman Spektroskopisi	30
4.12. Ultra Viyole Spektroskopisi- Görünür Işık Aralığı-Yakın Kızılötesi (UV-VIS-NIR)	31
5. BULGULAR ve TARTIŞMA	32
5.1. SEM ve TEM Analizi	32
5.2. F-TIR Analizi	35
5.3. XPS Analizi	38
5.4. XRD Analizi	41
5.5. Raman Spektroskopisi Analizi	43
5.6. UV-VIS-NIR Analizi	45
6. SONUÇLAR ve ÖNERİLER	49
KAYNAKLAR	51
ÖZGEÇMİŞ	56

TABLolar DİZİNİ

	Sayfa
Tablo 2.1. TiO ₂ ve polimorf yapıda bulunan fazlarına ait özellikler.	8
Tablo 2.2. Grafen ve BNNS yapısal parametrelerinin karşılaştırılması.	10
Tablo 2.3. Grafenin üstün özellikleri.	11
Tablo 2.4. Grafen ve diğer karbon allotroplarının özelliklerinin kıyaslanması.	12
Tablo 3.1. Nanoparçacık üretiminde kullanılan başlıca teknikler	13
Tablo 4.1. Nano kompozit numune matris/takviye oran ve içerikleri.	23
Tablo 5.1. XPS analiz sonuçları değerleri.	38
Tablo 5.2. XPS kısmi spektrumu ile tespit edilen bağ türleri.	40
Tablo 5.3. XRD analiz sonuçları değerleri.	42
Tablo 5.4. Numunelere ait band aralığı değerleri.	47

ŞEKİLLER DİZİNİ

	Sayfa
Şekil 2.1. Kompozit malzeme yapısı	2
Şekil 2.2. Takviyelerine göre kompozit malzemelerin sınıflandırılması	2
Şekil 2.3. Nanometre skalası	3
Şekil 2.4. Nanoteknolojinin kullanım alanları	4
Şekil 2.5. Nanomalzemelerin sınıflandırılması	4
Şekil 2.6. BN ve Grafenin çeşitli boyutlardaki yapıları	5
Şekil 2.7. Yapılarına göre nanokompozitlerin sınıflandırılması	6
Şekil 2.8. TiO ₂ ' ye ait fazların kristal yapısı	7
Şekil 2.9. Farklı özelliklere sahip 2D malzemeler	9
Şekil 2.10. Tek ve iki katmanlı BBNS' lar	9
Şekil 2.11. h-BN ve grafen kristal yapılarına ait benzerlik	10
Şekil 2.12. Karbon atomu bilgileri	11
Şekil 2.13. Karbon allotropları	12
Şekil 3.1. Aşağıdan yukarıya ve yukarıdan aşağıya üretim şeması	14
Şekil 3.2. Sıvı faz eksfoliasyon yöntemi ile grafen üretim şeması	15
Şekil 3.3. Sol-jel yönteminin farklı aşamaları ve yolları	16
Şekil 3.4. Sol-jel yöntemi ile parçacık üretim aşamalarının şekilsel gösterimi	17
Şekil 4.1. Tez çalışmasında kullanılan cihazlar	18
Şekil 4.2. Takviye grafen üretim şeması	20
Şekil 4.3. Takviye BNNS üretim şeması	21
Şekil 4.4. Grafene ait fonksiyonizasyon işlem şeması	22
Şekil 4.5. BNNS' ya ait fonksiyonizasyon işlem şeması	22
Şekil 4.6. TiO ₂ sentezinde sol-jel yönteminin hidroliz, yoğunlaşma ve kalsinasyon işlemi ile anataz, rutil ve brukit faz oluşumu	24
Şekil 4.7 Nanokompozit numune üretim işlem basamakları	25
Şekil 4.8. Sol-jel ile üretilmiş jel formunda (a) B1 numunesi ve kalsinasyon sonrası analize hazır (b) C2 numunesi	26
Şekil 4.9. Taramalı elektron mikroskobu	27
Şekil 4.10. Geçirimli elektron mikroskobu	27
Şekil 4.11. Fourier dönüşümü kızılötesi spektroskopisi	28
Şekil 4.12. X-ışını fotoelektron spektroskopisi	29
Şekil 4.13. X-ışını kırınımı	30
Şekil 4.14. Raman spektroskopisi	30
Şekil 4.15. Ultra viyole-Görünür ışık aralığı-Yakın kızılötesi spektroskopisi	31
Şekil 5.1. Numunelere ait SEM görüntüleri	33
Şekil 5.2. Numunelere ait TEM görüntüleri	35
Şekil 5.3. F-TIR analizi sonuçları (a) birinci grup (b) ikinci grup	36
Şekil 5.4. XPS genel spektrum analiz sonuçları	39
Şekil 5.5. XPS kısmi spektrum analiz sonuçları (a) O1 s. (b) Ti 1s. (c) C1 s. (d) B1 s. (e) N1 s.	40
Şekil 5.6. XRD analizi sonuçları (a) birinci grup (b) ikinci grup	42
Şekil 5.7. Raman analizi sonuçları (a) birinci grup (b) ikinci grup	44
Şekil 5.8. UV analizi sonuçları yansıma spektrum analizi (a) birinci grup (b) ikinci grup	45
Şekil 5.9. Enerji -band aralıkları (a) A numunesi, (b) B1 numunesi, (c) B2 numunesi, (d) C1 numunesi, (e) C2 numunesi, (f) D1 numunesi, (g) D2 numunesi, (ğ) E1 numunesi, (h) E2 numunesi, (ı) G1 numunesi, (i) G2 numunesi.	47

KISALTMALAR ve SİMGELER

Kısaltma/Simgesi	Tanım
0D	Sıfır boyutlu
1D	Bir boyutlu
2D	İki boyutlu
3D	Üç boyutlu
Å	Angstrom
BNNS	Bor Nitrür Nanotabaka
BNNT	Bor Nitrür Nano Tüp
CNT	Karbon Nano Tüp
CVD	Kimyasal Buhar Biriktirme
CMNC	Seramik matrisli nanokompozit
DMF	Dimethylformamide
GR	Gram
H-BN	Hegzagonal Bor Nitrür
M	Metre
MM	Milimetre
ML	Mililitre
MMNC	Metal matrisli nanokompozit
MOS ₂	Molibden Disülfür
NM	Nanometre
SDS	Sodium Dodecyl Sulfate
THZ	Terahertz
TiO ₂	Titanyum Dioksit
TPa	Terapascal
WS ₂	Tungsten disulfide
PMNC	Polimer matrisli nanokompozit
Pt	Platinyum
°C	Santigratderece
µM	Mikrometre
α	Alfa
β	Beta
γ	Gama
δ	Delta
ε	Epsilon
ζ	Zeta
+	Artı

1. GİRİŞ

İnsanlık, tarihi boyunca içerisinde bulunduğu gelişim sürecinde, yeni ihtiyaçları da beraberinde getirmiştir ve bu ihtiyaçlar karşısında insan gücü yetersiz kalmıştır. Bu çıkmazdan kurtulmanın başlangıcı olan sanayi devrimi ile endüstrileşmenin ardından bilgisayar teknolojisine kadar gelinmiş ve 1900' lü yılların sonunda nanoteknoloji dönemi başlamıştır [1]. İlerleyen teknoloji ile birlikte malzemenin önemi artmış daha üstün özelliklerde malzemelere ihtiyaç duyulmuştur. Doğada bulunduğu özellikleri ile kullanılan malzemelerin yetersiz kaldığı ilerleyen teknolojide mevcut malzemeleri birleştirerek daha üstün özelliklerde kompozit malzemeler üretilerek ihtiyacı karşılamak adına önemli çözüm üretilmiştir. Çelikten daha hafif fakat daha dayanıklı olan karbon fiber, kompozit malzemeye güzel bir örnektir.

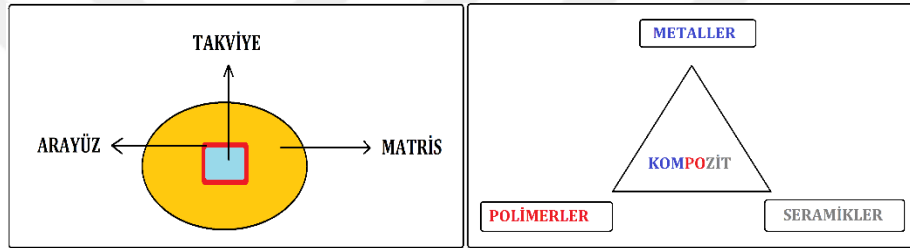
Günümüzün en ileri teknolojilerden olan nanoteknoloji, bilime, dolayısı ile insanlığa keşfedilmeyi bekleyen bir dünyada yeni bir kapı aralamıştır. Teknolojinin ilerlemesiyle yön bulan kompozit teknolojisi, nanoteknoloji ile birleşince, ileri düzey malzeme seviyesine gelmiştir. Nano boyutta malzemeler çok daha üstün özellikler sergilemektedir. İki boyutlu malzemelerin keşfiyle yeni çalışmaların önü açılmış ve yapılan çalışmalar beklentileri haklı çıkarmıştır. Önde gelen iki boyutlu malzemeler olan grafen ve BNNS en çok bilinen ve en önemlilerindedir. Dünyada bol bulunan katmanlı yapıya sahip grafiti tabakalarına ayırarak grafen, büyük oranda ülkemiz topraklarında bulunan ve yine katmanlı yapıya sahip bor madeninden, beyaz grafen olarak da bilinen BNNS üretilmektedir.

Bu tez çalışmasında gelecek vadeden ve ulaşılabilirlik açısından uygun malzemeler kullanılarak nano kompozit numuneler üretilmiştir. Takviye için çıkış malzemeleri olan grafit ve hegzagonal bor nitrür tozu, matris olarak ise sıvı titanyum dioksit kullanılmıştır. Birçok açıdan avantajlı yöntem olan sol-jel tekniği ile nanokompozit numuneler üretilmiş ve karakterizasyonu yapılmıştır.

2. KAYNAK ARAŞTIRMALARI

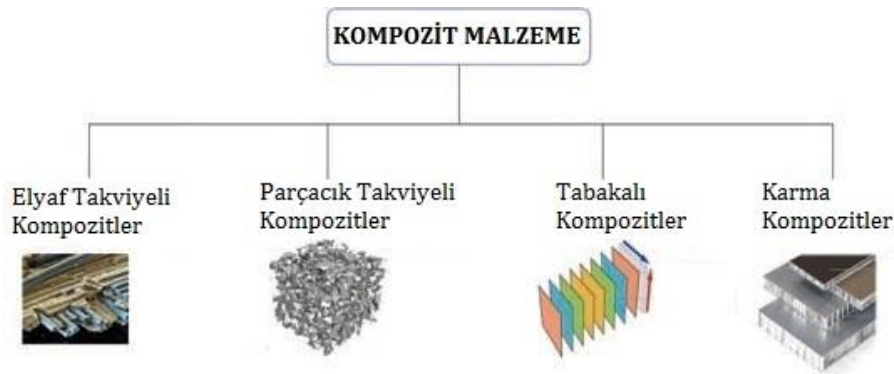
2.1. Kompozit Malzeme

Kompozit malzeme, makro boyutlarda, kimyasal bağ olmadan ara yüzey ile en az iki malzemenin bir araya gelerek oluşturduğu daha üstün özellik sergileyen yeni malzemelerdir. Malzemenin tek başına yetersiz kaldığı durumlarda veya hafiflik, esneklik, dayanım gibi özelliklerin artırılarak daha üstün özellik istenildiği durumlarda birbiri içerisinde çözünmeyen malzemeler kullanarak ihtiyaca uygun kompozit malzeme üretilebilmektedir. Sürekli faz olan matris ve süreksiz faz olan takviye olmak üzere iki kısımdan oluşur. Takviye matris tarafından kaplanır, dış etkilere karşı korunur. Kompozit malzeme yapısını tanımlayan şematik gösterim Şekil 2.1.' de verilmiştir.



Şekil 2.1. Kompozit malzeme yapısı.

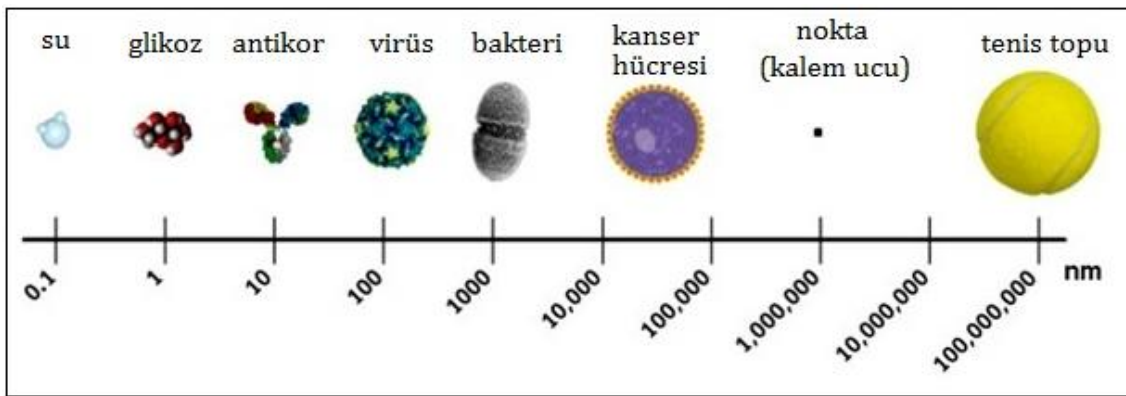
Kompozit malzemeler matris ve takviyelerine göre iki şekilde sınıflandırılır. Matrislerine göre kompozit malzemeler, metal, seramik ve polimer matrisli olmak üzere üç sınıfa ayrılır. Takviyelerine göre kompozit malzemeler, elyaf (fiber) takviyeli, parçacık takviyeli, tabakalı (lamine) kompozitler olmak üzere üç ana sınıfa ayrılmaktadır. Takviyelerine göre sınıflandırmada Şekil 2.2.' de de görüldüğü gibi birden fazla takviye sınıfına sahip karma kompozitler olabilir.



Şekil 2.2. Takviyelerine göre kompozit malzemelerin sınıflandırılması [2].

2.2. Nanoteknoloji

Nano kelimesi yunanca cüce anlamına gelen nanos kelimesinden türemiş olup ölçü birimi olarak kullanılmaktadır [3]. Bir nanometre (nm), 10^{-9} m, yani metrenin milyarda biridir. Bu ölçü birimini daha iyi kavrayabilmek için örnekler verebiliriz, atomların büyüklüğü yaklaşık 0.1 nm' dir (nano metrenin onda biri), insan saçının kalınlığı yaklaşık 10.000 nm' dir. Ayrıca nanometre skalası Şekil 2.3.' de verilmiştir. Metrik sistemde "1 m = 10^3 mm = 10^6 μ m = 10^9 nm" karşılık gelmektedir. Kullanılabilir bir nanoyapının 1-100 nanometre olduğu düşünülürse nanoteknolojinin uğraştığı alanın atomlar ve moleküler düzeyde olduğu görülmektedir [1].



Şekil 2.3. Nanometre skalası [4].

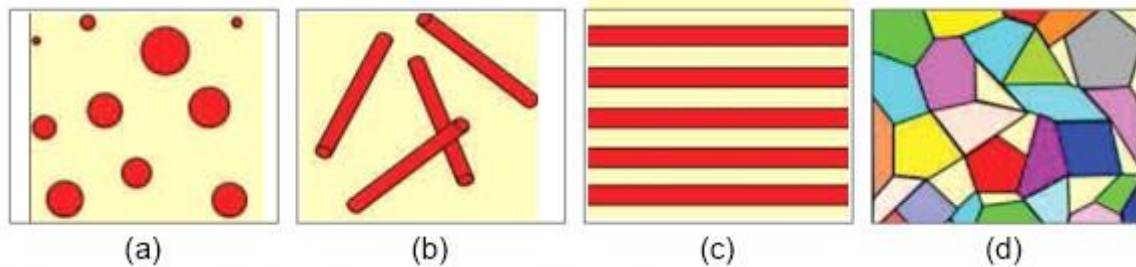
Nanoteknolojinin tanımı, atom ve moleküllerin bir araya getirilmesiyle nanometre ölçeklerde işlevli yapıların oluşturulması olarak özetlenebilir [1]. Maddenin atomik ve moleküler boyutta mühendisliğinin yapılp yeni özelliklerinin ortaya çıkmasını sağlayarak, nano boyutta fiziksel, kimyasal ve biyolojik olayların çözümlenmesiyle birlikte kontrolü ve üretimi amacıyla işlevsel malzemelerin sistemlerin ve yapıların geliştirilmesidir. Dünyada bulunan tüm maddeler özelliklerini oluştukları atomların dizilim şekillerinden alırlar [3,5]. Nanoyapılı malzeme olarak anılan yapılar, nanokristaller, nanotüpler, nanoteller, nanoçubuklar, nanopartiküller, nano ince filmler gibi sınıflara ayrılmaktadır. Nanoteknolojinin Şekil.2.4.' de görüldüğü gibi bir çok uygulama alanı vardır.



Şekil 2.4. Nanoteknolojinin kullanım alanları [6].

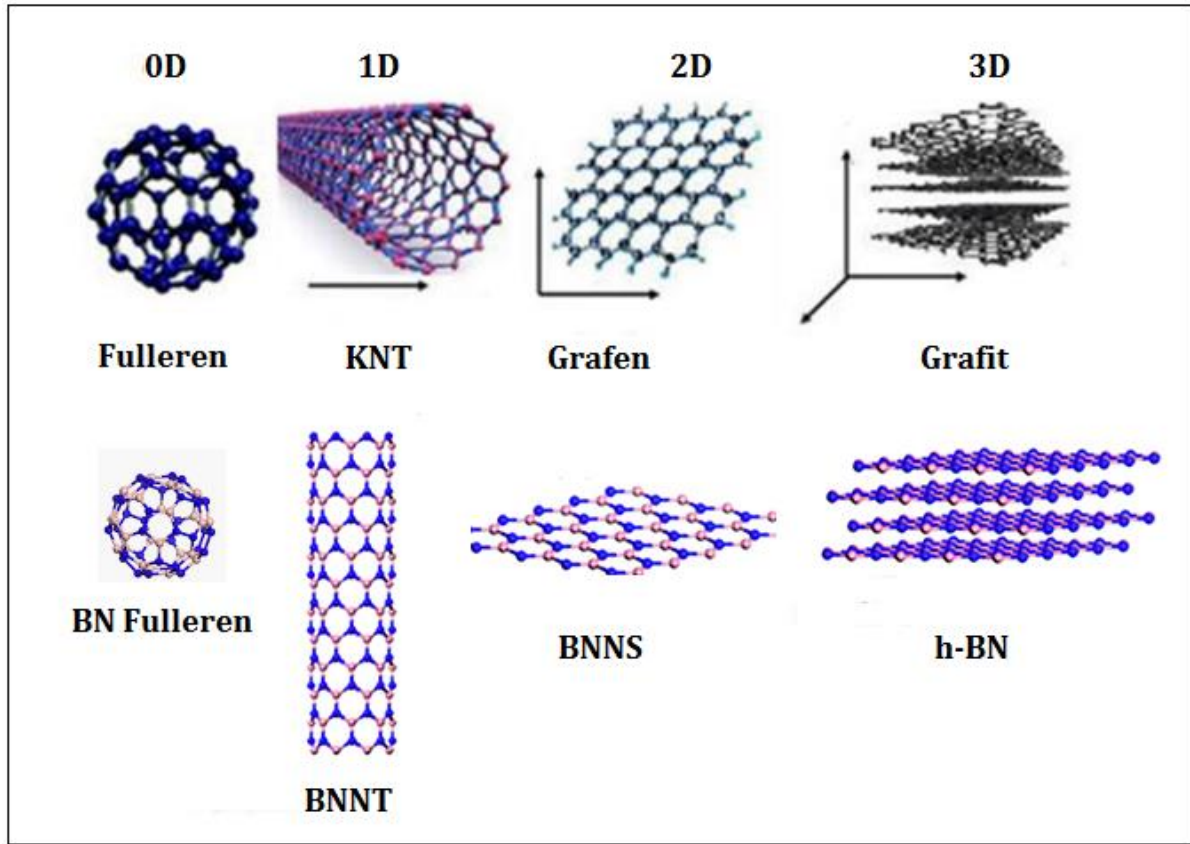
2.2.1. Nanomalzeme

Nanomalzemeler, en az bir boyutu $\sim 1-100$ nm ölçeğinde olan malzemelerdir. Başka bir tanımlamaya göre nanomalzemeler, yaklaşık 1-100 nm arasında boyut aralığında spesifik kompozisyona ve benzersiz özellikleri olan endüstride veya mühendislik uygulamalarında kullanılan malzemelerdir. İki tür nanomalzeme vardır. Bunlardan birisi olan ve doğada istemsizce var olan malzemelerdir, örnek olarak proteinler, virüsler, volkanik püskürmeden oluşan nanopartiküller veya araçlardan çıkan yanmış yakıt kalıntı partikülleri verilebilir. Diğeri ise özel olarak tanımlanan ve üretilen nanomalzemelerdir. Nanomalzemeler tek atom kalınlığından daha büyük fakat hücre ve bakterilerden daha küçük boyutlardadır [7].



Şekil 2.5. Nanomalzemelerin sınıflandırılması (a) 0D, (b) 1D, (c) 2D, (d) 3D [8].

Nanomalzemeler Şekil 2.5.' de da görüldüğü gibi, sıfır boyutlu (0D), bir boyutlu (1D), iki boyutlu (2D) ve üç boyutlu (3D) olmak üzere 4 şekilde sınıflara ayrılabilir. Örnek verecek olursak 0D malzemeler için; Moleküller, fullerenler, tozlar, zerrecikler (grain), metal karbidler, partiküller, halkalar ve kümeler (cluster), 1D malzemeler için; nanotüpler, fiberler, filamentler, whiskerler, spiraller, kayışlar, yaylar, kolonlar, iğneler, 2D malzemeler için; ultra ince üst üste tabakalanmış zerrecikler (grain) veya gömülmüş tabakalar, 3D malzemeler için; eşdeğer nanoboyutlarda zerreciklerden oluşan nanofaz malzemeler verilebilir [8]. Ayrıca Şekil 2.6.' de BN ve grafenin çeşitli boyutlarda bulunan yapıları gösterilmiştir.



Şekil 2.6. BN ve grafenin çeşitli boyutlardaki yapıları [9,10].

2.2.2. Nanokompozit

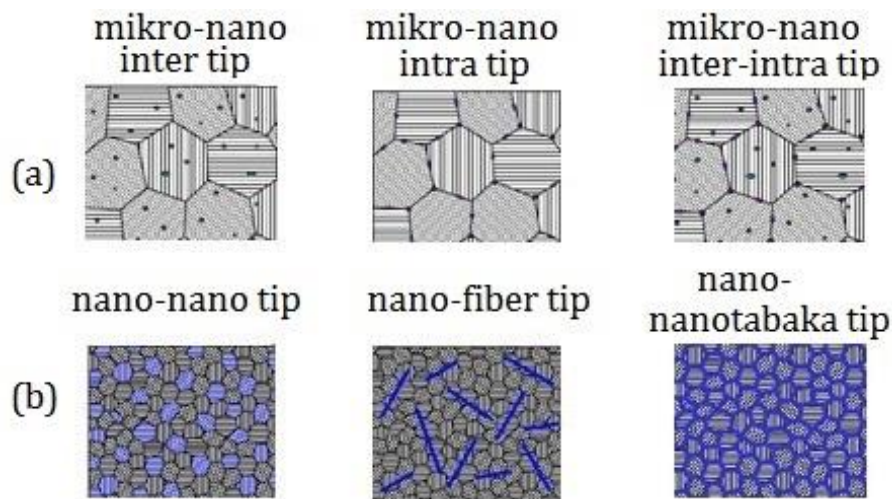
Nanokompozit, içerisinde en az bir tane nano boyutta faz bulunan çok fazlı bileşiklere denir [11]. Nano ölçeklerdeki faz ilavesi ile nanokompozit oluşturmadaki asıl amaç çeşitli fazların birleşerek daha üstün performans gösteren özelliklere ulaşabilmektir. Nanokompozitlerde nanomalzemeler olan sıfır boyutlu malzemeler, bir boyutlu malzemeler, iki boyutlu tabakalı malzemeler, üç boyutlu yapılar (zeolitler) gibi malzemeler kullanılabilir. Malzeme boyutlarının nano ölçeklere inmesiyle ara yüzeyde etkileşimler çok artar ayrıca elektron hareketlerinin

sınırlandırılması ile de doğrudan etkilidir, bu sınırlandırma ile kuantizasyon etkileri ortaya çıkar. Nano ölçekte yapının boyutları ile orantılı olarak farklı enerji seviyeleri oluşur ve yeni oluşan nano boyuttaki malzemelerin özellikleri fevkalade değişerek bulk malzemedен daha farklı yapı yapılar ortaya çıkar. Kontrol edilebilir yapı kompozisyonu ve boyutları ile özel uygulamalara yönelik üstün özellikli malzemeler yapılabilir [12].

İçerisindeki matris malzemesine göre, polimer matrisli nanokompozitler (PMNC), metal matrisli nanokompozitler (MMNC) ve seramik matrisli nanokompozitler (CMNC) olmak üzere 3 ana sınıfa ayrılabilir [13].

Nanokompozit malzemeler bulundurduğu malzemeler ve fazlar açısından bakıldığında farklı kaynaklarda çeşitli şekilde sınıflandırmalar yapılmıştır. Örnek olarak Şekil 2.7.' de görüldüğü gibi yapılarına göre mikrokristal matrisli nanokompozitler ve nanokristal matrisli nanokompozitler olmak üzere iki ana sınıfta ele alınmıştır.

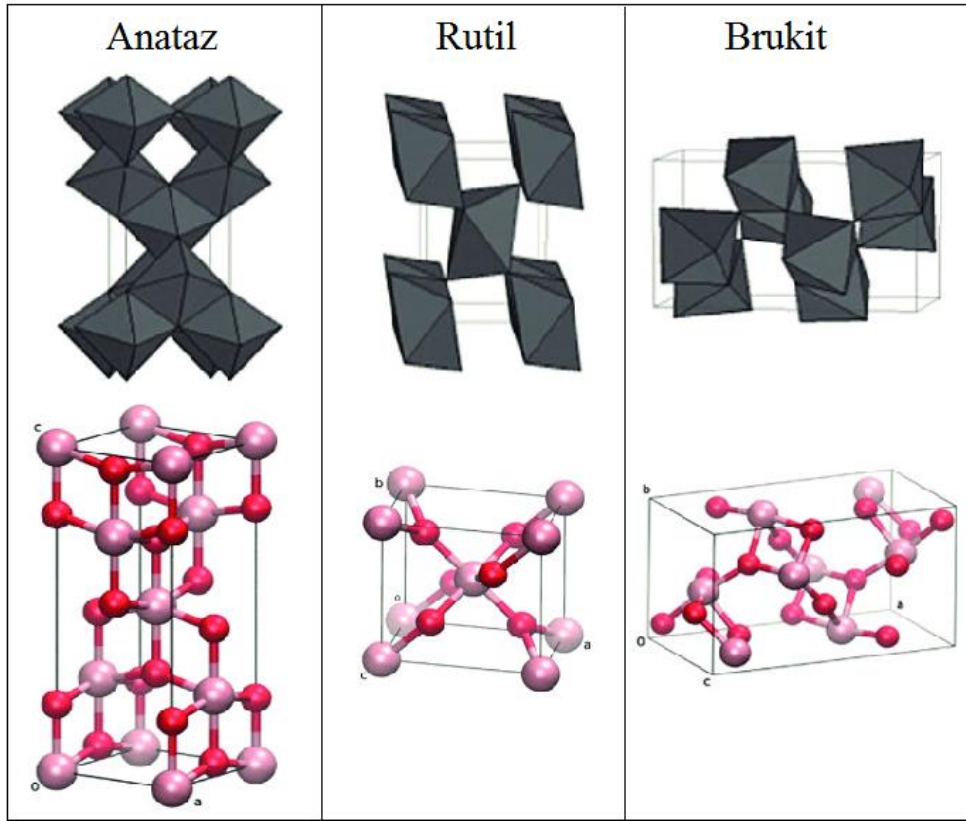
Parçacıkların mikrokristal yapıda buldukları yere göre Mikrokristal matrisli mikro-nano tip nanokompozitlerde, ikinci faz olan nano boyutlardaki küresel formlar, fiberimsi tipler ve levha şeklindeki tanecikler, matris zerreciklerinin (grain) intergranüler (tane içi), intragranüler (taneler arası) veya hibrit olan intregranüler/intragranüler bölgelerinde dağılırlar. Nanokristal matris nanokompozitlerde ise kendi içerisinde nano-nano tip, nano-fiber tip ve nano-nanotabaka tip nanokompozit olmak üzere üç sınıfta incelenebilir. Nano-nano tip nanokompozitler, nanokristalin bir matriste nanokristalin fazlar ve amorf malzemelerin bulunduğu nanokompozitlerdir. Nano-fiber tip nanokompozitler, nanokristalin bir matriste nano boyutlu fiberlerin dağıtıldığı nanokompozitlerdir. Nano-nanotabaka tip nanokompozitler ise ikinci fazın nanotabakalarında nanokristalin zerreciklerin bulunduğu nanokompozitlerdir [13].



Şekil 2.7. Yapılarına göre nanokompozitlerin sınıflandırılması; (a) mikrokristal matris (mikro-nano tip) nanokompozitler, (b) nanokristal matris nanokompozitler [13].

2.3. Titanyum Dioksit

Titanyum 4A grubuna ait elementlerdendir ve birçok metal gibi çok çeşitli oksitler meydana getirir. Titanyum elementi doğada ve canlılarda sıklıkla görülür, doğada genel olarak rutil (TiO_2) ve ilmenit ($FeTiO_2$) cevheri halinde bulunur. Titanyum dioksit demir cevheri ilmenitten üretilir, ısı ve ışık stabilitesi fazla olması sebebiyle genellikle boya ve güneş kremi üretiminde kullanılmaktadır. TiO_2 n-tipi bir yarı iletkenidir ve Şekil 2.8.' de görülen üç farklı kristal yapıdan oluşur, rutil fazı bunlardan termodinamik olarak en kararlı olan fazdır, anataz ve brukit fazları ise yarı kararlı olan fazlardır. Anataz ve rutil fazının daha geniş uygulama alanı vardır çünkü brukitten daha karalıdır[14].



Şekil 2.8. TiO_2 'ye ait fazların kristal yapısı (Pembe ve kırmızı sırasıyla "Ti" ve "O" atomunu temsil eder) [14].

Bu üç formda titanyum (Ti^{4+}) atomları altı oksijen (O^{2-}) atomuyla birleşerek " TiO_6 " oktahedral yapı meydana getirmektedir. Anataz ve rutil fazı tetragonal, brukit fazı ortorombik kristal kafes yapısındadır [14]. TiO_2 ve fazlarına ait daha detaylı bilgi Tablo 2.1.' de verilmiştir.

Tablo 2.1. TiO₂ ve polimorf yapıda bulunan fazlarına ait özellikler [14].

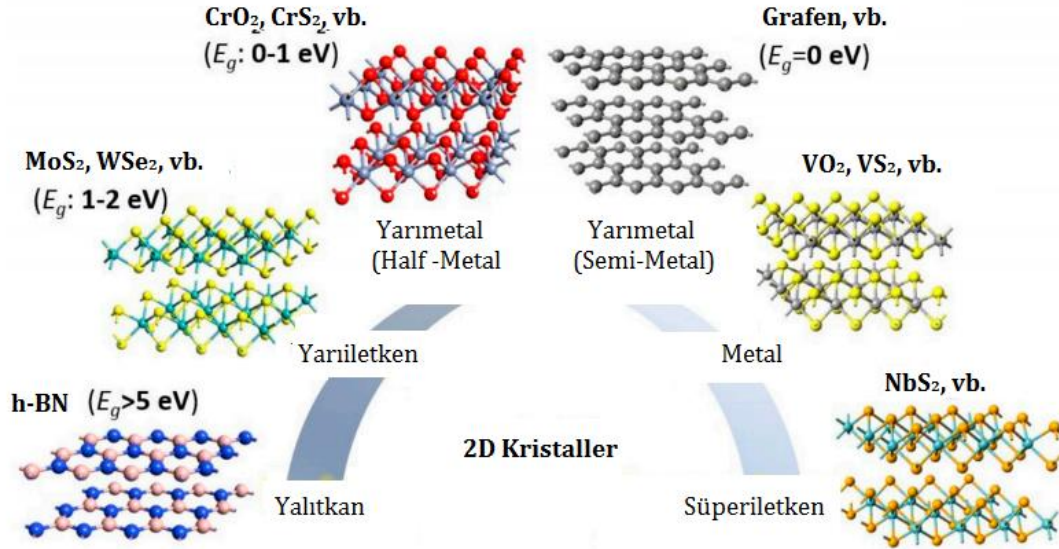
Özellik	TiO ₂		
Molekül ağırlığı (g.mol ⁻¹)	79.88		
Erime sıcaklığı (°C)	1825		
Kaynama sıcaklığı (°C)	2500-3000		
Özellik	Anataz	Rutil	Brukite
Kırılma endeksi	2.52	2.72	2.63
Dielektrik sabiti	31	114	
Kristal yapısı	Tetragonal	Tetragonal	Ortorombik
Uzay grubu	I4 ₁ /amd	P4 ₂ /mnm	Pbca
Kafes sabiti (Å)	a=b=3784 c=9515	a=b=4593 c=2959	a=9184 b=5447 c=5145
Molekül/kafes	4	2	8
Hacim (Å ³)	136.25	62.07	257.38
Yoğunluk (g.cm ³)	3.79	4.13	3.99

2.4. İki Boyutlu Malzemeler

İki boyutlu malzeme kavramı grafenin keşfiyle birlikte olmuştur. Bilinen atomsal kalınlığı olan bazı iki boyutlu malzemeler grafen, h-BN, geçiş metali dikalkogenitler, siliken ve fosfordur [15]. İki boyutlu malzemeler üstün kimyasal, mekanik, fiziksel özellikleri ve yüksek frekanslı ve optik çalışmalarındaki güzel sonuçları sebebiyle incelenmeye devam edilmektedir [16].

Elektronik ve optik açıdan bakıldığında iki boyutlu malzemeler büyük bir fırsat olmuştur. Mevcut çalışmalarla bakıldığında iki boyutlu malzemelerde THZ dahil farklı dalga boylarında, entegre fotonik devreler için gerekli tüm fonksiyonları yani boşluksuz bant yapısı, ultra hızlı taşıyıcı hareketleri ve diğer olağan üstü mekanik, kimyasal ve optik gibi özelliklerin bünyesinde bulundurduğu tespit edilmiştir. Bu fonksiyonlar benzersiz elektronik özellikleriyle birleştirilerek yeni ve işlevsel elektro optik cihazların üretimini mümkün kılabilir. İki boyutlu malzemeler özellikle THZ uygulama alanında beklenti oluşturmuştur [17].

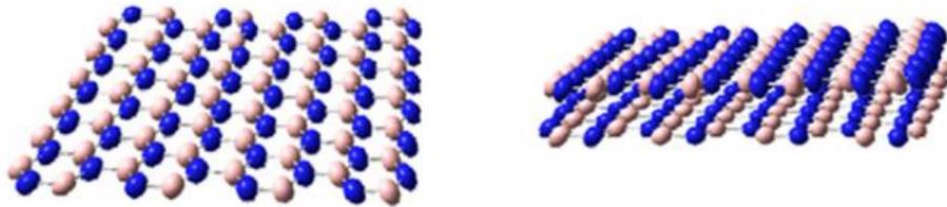
İki boyutlu malzemeler benzersiz fizikokimyasal ve elektrokimyasal özellikleri nedeniyle de ön plana çıkan atomik kalınlıkta benzersiz malzemelerdir [18]. İki boyutlu malzemeler; semimetaller, yarı iletkenler, yalıtkan metaller, süper iletkenler gibi farklı fiziksel özelliklere sahip malzeme çeşitliliğine sahiptir. İki boyutlu malzemelere örnek olarak Şekil 2.9.' da görüldüğü gibi yarı metal; grafen, yarı iletken, MoS₂, WSe₂; yalıtkan; h-BN gibi malzemeler vardır [19].



Şekil 2.9. Farklı özelliklere sahip 2D malzemeler [20].

2.4.1. Bor Nitrür Nanotabaka

Grafen ile karşılaştırıldığında geniş bant boşlukları ve elektriksel yalıtım özellikleri nedeniyle BNNS' ler birçok alanda ilgi çekmektedir. Tabakalı yapıya sahip olan bor nitrürün (BN) tabakalarına ayrılmasıyla bor nitrür nano tabaka (BNNS) oluşmaktadır. Üstün termal ve mekanik özellik sergileyen BNNS' ler kimyasal ve fiziksel yöntemler kullanılarak çok farklı şekilde üretilebilir. Kimyasal yöntemlerle h-BN' ü tabakalarına ayırma esnasında BNNS' lerin mekanik ve kimyasal stabilitesini azaltan çok sayıda yüzey kusuru oluşur. Fiziksel eksfoliasyon ile BNNS üretilirken h-BN' leri tabakalarına ayırmak için eksfoliasyon, bilyeli öğütme veya ultrasonikasyon gibi yöntemleri kullanılır [21]. Şekil 2.10.' de tek ve çift katmanlı BNNS' ya ait şematik görüntü verilmiştir.

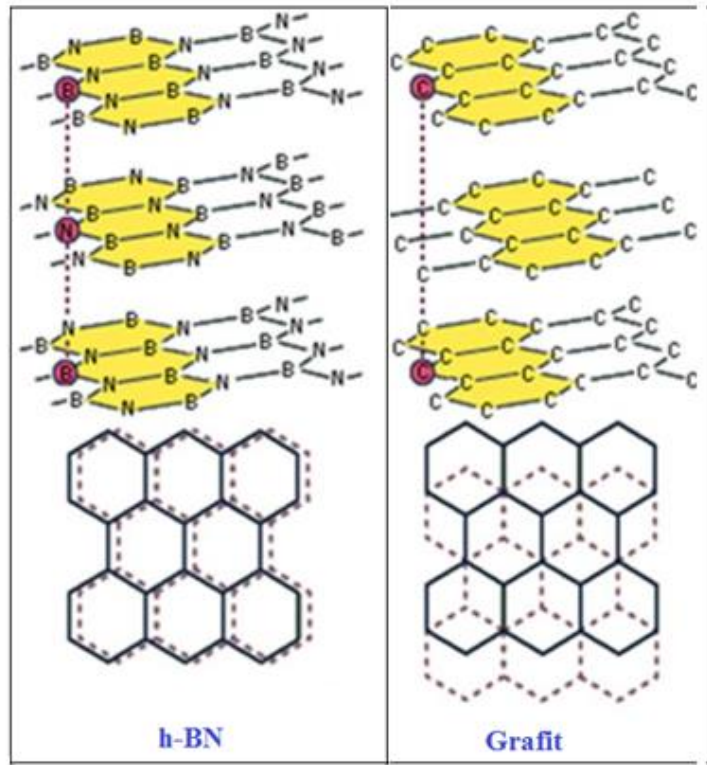


Şekil 2.10. Tek ve iki katmanlı BNNS' lar [22].

BN kristalinin mikro mekanik bölünmesi, BN nanotüplerin açılması, kimyasal buhar biriktirme (CVD) ve bulk BN tozundan eksfoliasyon ile BNNS üretimi gibi mevcut uygulamalar yapılmaktadır. Bu yöntemlerden düşük maliyetli olması, bulk BN tozunun bolluğu ve ölçeklendirilebilir üretimin basit olması sebebi ile eksfoliasyon yöntemi daha çok araştırılmıştır.

Aşağıdan yukarı ve yukarıdan aşağı yaklaşımları olmak üzere farklı metotlarla BNNS sentezleme işlemi yapılabilmektedir [23].

BNNS kristal yapısı, bor ve azot atomları bir düzlemde altıgen şeklinde atomik boyutlu petek kafesi şeklindedir. Bağ uzunluğu ve ara tabaka mesafesi gibi yapısal özellikleri karşılaştırıldığında h-BN'ün grafen ile benzerliğinden dolayı "beyaz grafen" olarak da adlandırılmaktadır. Kristal yapılarındaki benzerlik Şekil 2.11.'de şematik olarak gösterilmiştir, ayrıca yapısal farklılıklara ait bilgilerin karşılaştırması Tablo 2.2.'de verilmiştir. Elektronegatiflik anlamında bor ve nitrojen arasında fark vardır ve bu nedenle bor nitrür bağı doğal şartlarda az miktarda iyoniktir. Sonuç olarak Van Der Waals bağı kuvvetiyle birlikte komşu bor ve azot atomları tabakaları arasında ağız-ağız etkileşimi vardır [21].



Şekil 2.11. h-BN ve grafen kristal yapılarına ait benzerlik [22].

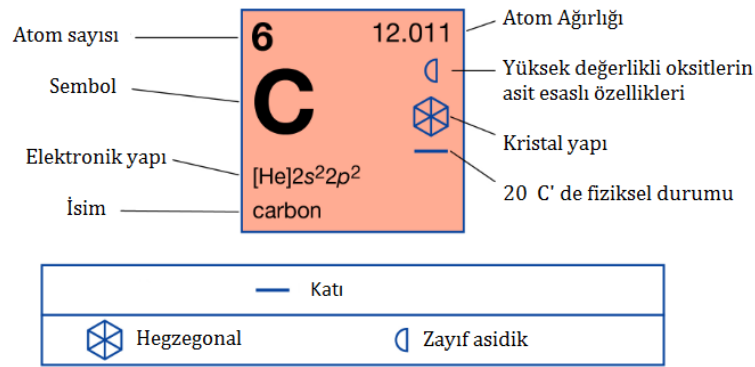
Tablo 2.2. Grafen ve BNNS yapısal parametrelerinin karşılaştırılması [21].

Özellik	Grafen	BNNS
Düzlem Kafes Parametresi	$a = 0.246$ nm C-C bağı	$a = 0.250$ nm B-B veya N-N bağı
En Yakın Komşu Mesafe / Bağ uzunluğu	0.142 nm C-C bağı	0.144 nm B-N bağı
Katmanlar Arası Boşluk	0.335 nm	0.333 nm

Karbonun allotropları gibi, h-BN, BNNS, BN nanotüp ve oktahedral BN fullerenin oluşturulabilir. Yapılan çalışmalarda nanotabakalar, nanoteller, nanolifler, nanotüpler, BN fullerenler ve BN köpükler gibi farklı h-BN morfolojileri görülmüştür [21].

2.4.2. Grafen

Grafen, tek atom inceliğinden dolayı iki boyutlu malzeme sınıfına giren, kovalent bağ ile bağlı sp^2 hibritize karbon atomlarının altılı bal peteği örgüsünde kusursuzca dizilmesiyle oluşan üstün özelliklere sahip nanomalzeme olarak tanımlanabilir.



Şekil 2.12. Karbon atomu bilgileri [24].

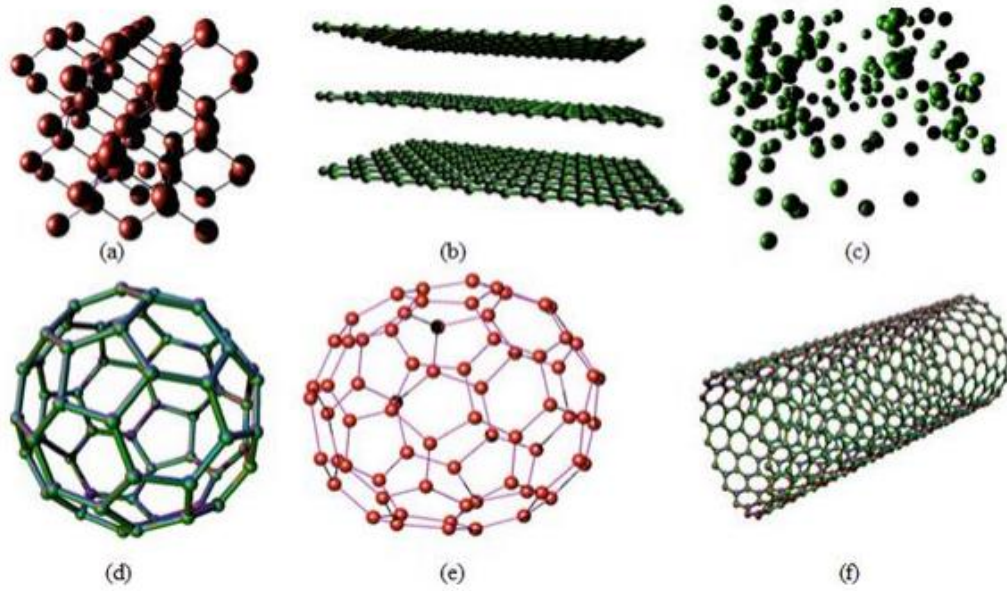
Yapısındaki karbon atomları arasındaki bağ uzunluğu 0.142 nm'dir. Grafen içindeki elektronların oda sıcaklığında kütleli rölativistik parçacıklar gibi davranır, bu sayede kuantum boşluğu etkisi gibi kendine has özellik sergiler [25]. Karbon atomu ve grafene ait detaylı bilgi, Şekil 2.12. ve Tablo 2.3.'de verilmiştir.

Tablo 2.3. Grafen' in üstün özellikleri [21,26,27].

Yüzey alanı	C-C atomları arası bağ uzunluğu	Elektron mobilitesi	Isıl iletkenliği	Elastiklik modülü
2630m ² /g	0.142 nm	200000 cm/(V s)	500 W/mK	1 TPa

Üstün özellikleri sebebi ile grafen birçok uygulama alanı bulmaktadır. Grafen, esas olarak grafiti oluşturan katmanlı yapının iki boyutlu katmanlarının her biridir [28]. Grafen, eşsiz ve istisnai özellikleri nedeniyle kompozitler, şeffaf elektrotlar, piller, sensörler ve diğer elektronik cihazlar gibi birçok alanda umut verici potansiyel uygulama sunuyor [29]. Hegzagonal grafitin tabakaları arasındaki mesafe 0.334 nm'dir [30]. Olağan üstü malzeme özelliği sergileyen grafen, bor nitrür ve geçiş metali diklojenitler gibi iki boyutlu malzemeler arasındadır. Grafen; elektron mobilitesi,

yüksek termal iletkenlik, yüksek spesifik yüzey alanı, şeffaflık, mükemmel mekanik esneklik, çevresel kararlılık, yüksek optik kombinasyonu ile en fazla elektronik alanda öne çıkmaktadır [31]. Karbon nano tüp, yuvarlanmış grafen tabakalardır. Grafit, Van Der Waals kuvvetleri tarafından bir arada tutulan yığılmış grafen tabakalarıdır [28]. Karbon allotropları Şekil 2.13.' de gösterilmiş ve bu allotroplara ait detaylı bilgi Tablo 2.4.' de verilmiştir.



Şekil 2.13. Karbonun allotropları (a) Elmas (b) Grafit (c) Amorf karbon (d) Küresel fulleren (e) Elips fulleren (f) Karbon nanotüp [9].

Tablo 2.4. Grafen ve diğer karbon allotroplarının özelliklerinin kıyaslanması [26].

Özellik	Grafen	Karbon Nanotüp	Grafit	Fulleren
Yüzey alanı (m ² /g)	2630	1315	10	5
Termal iletkenlik (W/mK)	5000	>3000 (MWCNT)	3000	0.4
Mobility (cm ² /Vs)	15000 SiO üzerine 200000 serbest halde	100000	13000	0.56
Elastiklik modülü (TPa)	1	0.64	1.06	0.01
Optik geçirgenlik (%)	97.7	-----	-----	-----

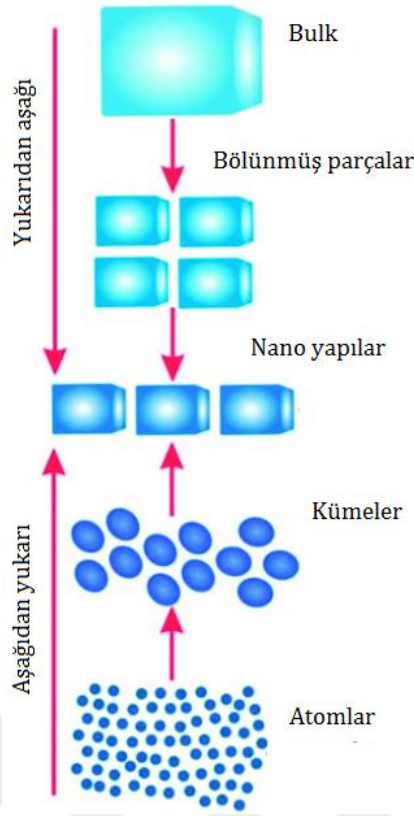
3. NANOMALZEME ve NANOYAPI ÜRETİM TEKNİKLERİ

Nanomalzeme ve nanoyapı üretilmesinde birçok yöntem uygulanmakla beraber daha kolay, verimli ve düşük maliyetli yöntemler araştırılmaktadır. Uygulanan, farklı kaynaklarda farklı birçok metot bilinmektedir. Nanomalzeme ve nanoyapı üretilmesinde kullanılan yöntemler yukardan-aşağıya ve aşağıdan-yukarıya olmak üzere iki farklı yaklaşımla üretim yöntemlerini genel olarak sınıflandırılmıştır. Bu iki farklı yaklaşıma ait üretim şeması Şekil 3.1.' de, bu yaklaşımlarda kullanılan metotlar Tablo 3.1.' de gösterilmiştir.

Tablo 3.1. Nanoparçacık üretiminde kullanılan başlıca teknikler [32].

Yukarıdan aşağıya	Aşağıdan yukarıya
Mekanik aşındırma	Asal gaz yoğunlaştırma
Elektro patlama	Alev sentezi
Dağlama	Kimyasal buhar yoğunlaştırma
Isıl (termik) yöntem	Moleküler hüzme
Dönen soğuk yüzeyde katılaştırma	Atom tabaka çökmesi
Gaz atomizörü	Yanma
Yüksek enerji	Yaş kimyasal sentez
Litografi, aşırı ultraviyole (EUV)	Elektro-patlama
Yumuşak litografi (desenleme)	Lazer ablasyonu
	Sol-jel
	Ultrasonik sprey piroliz (USP)

Yukardan aşağıya olarak isimlendirilen birinci yaklaşım, ilk olarak bütün halindeki malzeme alınır, ardından küçük parçalar haline getirilir. Makine ve kimyasal yöntemler yardımıyla nano boyutlarda bulunan yapıların üretilme yöntemleri kastedilmektedir. Büyük parçalardan, nano parçacık üretiminde farklı birçok yöntem kullanılır. Bu ana yaklaşımda özel işleme ve kimyasal aşındırma yöntemleriyle litografi, fazlasıyla kusursuz yüzey şekillendirmeyle, mikroskobik elementlerin yapısal boyutları nanometre ölçeğine getirilir. Aşağıdan yukarıya doğru olan üretim yaklaşımında ise malzeme, atomların ve molekülerin kimyasal reaksiyonlarla boyutça büyümesi sonucu sentezlenmesi ile oluşur. Atomik ve moleküler elemanlar daha büyük sistemler, kümeler, organik örgüler, çok moleküllü yapılar ve sentezlenmiş makro-moleküller oluşturacak şekilde kontrol edilerek bir araya getirilir. Nanoteknoloji ürünlerinde, aşağıdan yukarıya yaklaşımı ile atomları ve molekülleri ayrı ayrı işleyip nano boyuta sahip yapı oluşturmaktır. Doğal olarak bulunan nano boyutlardaki işleyişler aşağıdan yukarıya yaklaşımına benzer şekilde olmuştur. Buna bağlı olarak bu yaklaşımdaki üretim yöntemleri genelde organik malzemelerde görülmektedir [32].



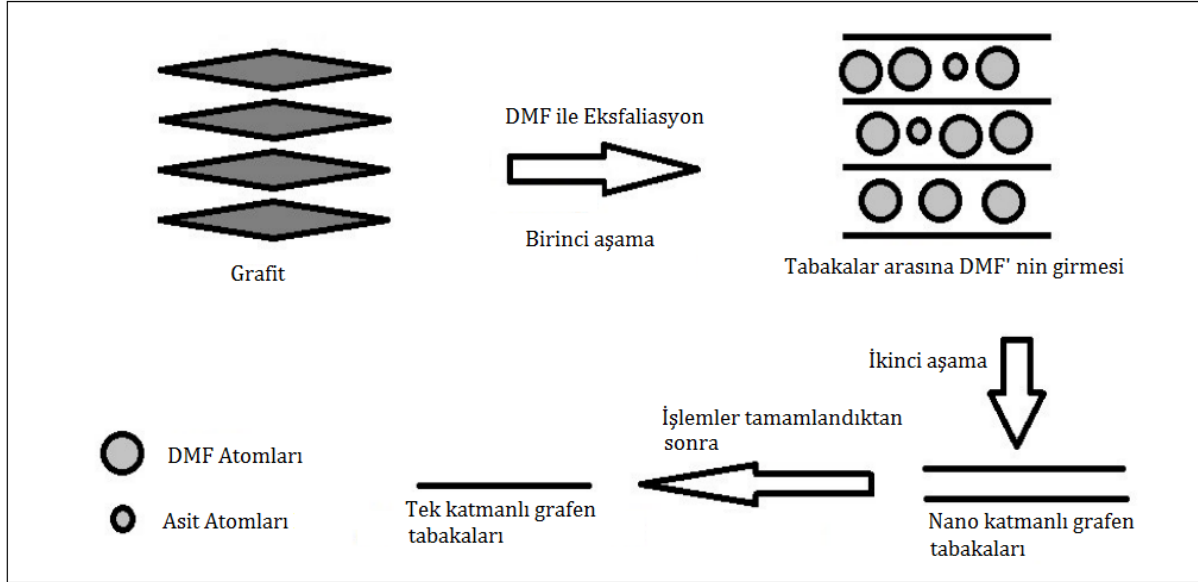
Şekil 3.1. Aşağıdan yukarıya ve yukarıdan aşağıya üretim şeması [33].

3.1. Sıvı Faz Eksfoliasyon Yöntemi

İki boyutlu malzeme üretiminde fiziksel ve kimyasal olmak üzere farklı metotlar kullanılmaktadır. Uygulanan grafen ve BNNS üretim yöntemleri araştırıldığında birçok üretim metoduyla karşılaşılmaktadır. Bu yöntemler, grafen için “Kimyasal buhar biriktirme (CVD)”, “Grafen oksidin indirgenmesi”, “Epitaksiyel büyüme”, “İyon implantasyonu”, “Eksfoliasyon” “Karbon nanotüplerin aksel açılması”, “Ark-deşarj”, “Yaş öğütme”, “SiC ün termal olarak ayrıştırılması” gibi uygulanabilir yöntemler bulunmaktadır [30,34]. BNNS için ise yine “Kimyasal buhar biriktirme (CVD)”, “Mekanik eksfoliasyon”, “Katı hal reaksiyonları”, “Yer değiştirme reaksiyonları”, “Yüksek enerjili elektron ışınımı”, “BN nanotüplerin açılması”, “Kimyasal eksfoliasyon”, “Sonikasyon destekli eksfoliasyon” gibi yöntemleri bulunmaktadır [21,35].

Bu üretim yöntemlerinde genel olarak sınırlı ve düşük kaliteli ürünler elde edilmektedir, ayrıca bu yöntemler nispeten zordur. Bu sebeplerden dolayı daha kolay ve verimli yöntemler araştırılmaktadır. Sıvı faz eksfoliasyon yöntemi de bu yöntemlerden biridir. Bilinene tüm metotlar maliyet, verimlilik kalite açısından kıyaslandığında sıvı faz eksfoliasyon yöntemi gelecek vadetmektedir. Bu yöntemle tabakalı yapıya sahip olan malzemelerin tabakalarının arasına bazı kimyasalların atomlarının yerleştirilmesi ile tabakaları birbirinden ayırarak bağımsız hale getirilmesi esasına dayanır. Sıvı faz eksfoliasyon yöntemi solvent/solventler ile birlikte eklenen

sürfaktan malzemenin yapısına ait zayıf Van Der Waals bağların karıştırıcı yardımıyla koparılması ile gerçekleşir. Bu şekilde daha verimli ve kaliteli bir üretim sağlanabilmektedir [21,30]. Şekil 3.2.' de organik solvent olan DMF ile sıvı faz eksfoliasyon yöntemi kullanılarak grafiti tabakalarına ayırarak grafen üretimi şematik olarak gösterilmiştir.



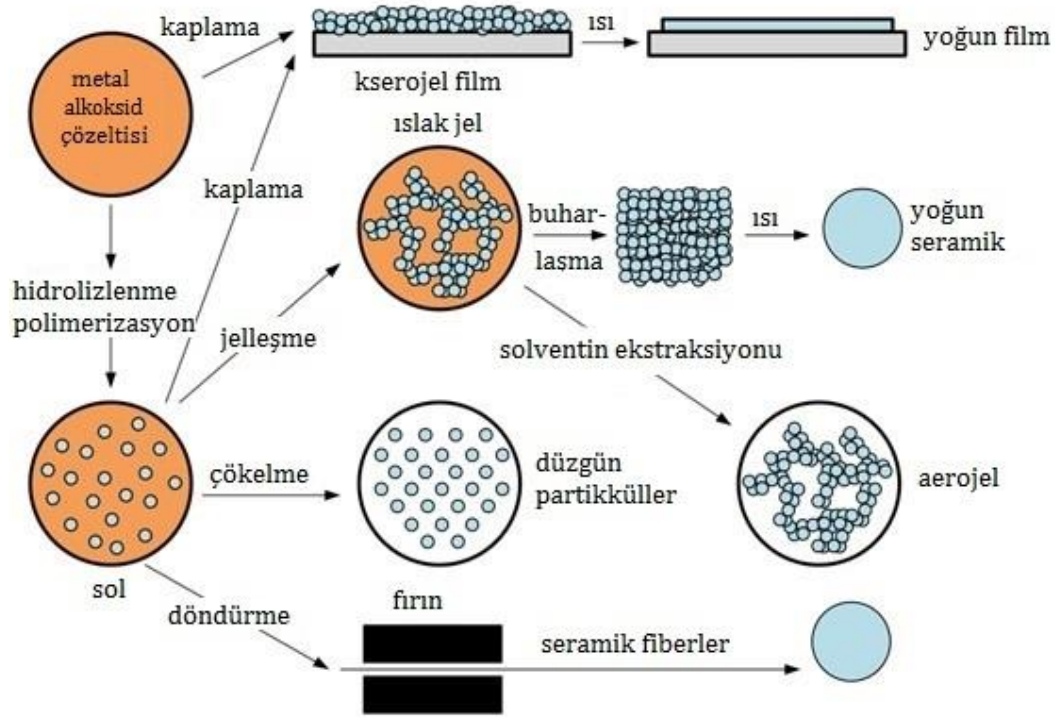
Şekil 3.2. Sıvı faz eksfoliasyon yöntemi ile grafen üretim şeması [36].

Sıvı faz eksfoliasyon işlemi sonucunda tabakalı yapılara sahip grafit ve BN tek katmanlı veya az katmanlı olarak iki boyutlu malzeme olan grafen veya BNNS yapılarına dönüşüm gerçekleşir. Yapılan çalışmalarda katmanlı yapıları az katmanlı nanoyapılara dönüştürmek için üç temel unsur tespit edilmiş olup bunlar; Eksfoliasyon işlemi sırasındaki sıcaklık aralığı, işlem süresi ve sonikasyon cihazının gücüdür [37].

3.2. Sol-Gel Yöntemi

Sol-jel, kelime anlamı olarak solüsyon ve jelleşmenin kısaltmasıdır. Sol-jel yöntemi hidroliz ve kondenzasyon yani yoğunlaşma olmak üzere iki temel reaksiyondan oluşur. Bir araya gelen kolloidal parçacıkların oluşturduğu jelin ardından çözücünün uzaklaştırılması sonucu elde edilen çözelti ya da süspansiyonun son ürün halinde elde edilmesi olarak tanımlanabilir [38]. Kimyasal üretim tekniği olan sol-jel; sol, jel ve solun içerisindeki jel olarak üç kısma ayrılabilir [39]. Sol, kimyasal sıvı içerisinde bulunan küçük parçacıkların koloidal bir şekilde dağılması şeklinde tanımlanabilir. Jel ise genel olarak sıvı fazı kapsayan sürekli bir ağdan meydana gelen bir maddedir [40,41]. Gaz ayrıştırıcı, elastomer ve kaplama gibi teknikler için ergitilmiş jel, ergitilmiş

elyaf, ince film, moleküler kafes gibi çeşitli ürünlerin üretilmesi amacıyla geliştirilmiş bir tekniktir [42]. Sol-jel yönteminin farklı aşamaları ve yolları Şekil 3.3.' de gösterilmiştir.



Şekil 3.3. Sol-jel yönteminin farklı aşamaları ve yolları [43].

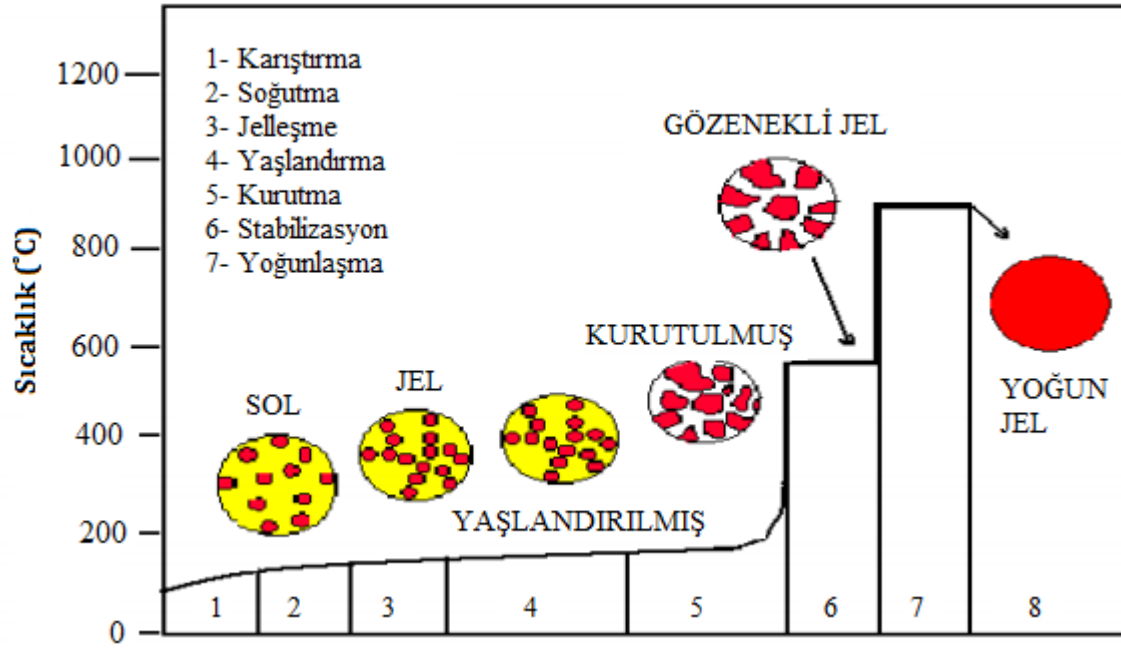
Sol-jel sürecini farklı olarak tanımlarsak, ilk olarak çözelti içerisinde partiküller bulunduran kararlı bir yapıya sahip sol hazırlanır ve ardından polikondensasyon veya poliesterleşme reaksiyonu ile jel olması sağlanır. Mevcut sıvı fazın uzaklaştırılması için kurutma yapılır ve jellerin densifikasyonu yani yoğunlaştırılması ve dekompozisyonu için yüksek derecede sıcaklık uygulanır. Sonuç olarak jel ağ yapısındaki gözenekler çöker ve kalıntı halde bulunan organik kontaminantlar uzaklaşır. Sol-jel süreci iki temel reaksiyondan oluşur [43]. Bu reaksiyonlar nanokompozit üretimi bölümünde verilmiştir.

Sol-gel yönteminin de diğer yöntemlerde olduğu gibi avantajları ve dezavantajları vardır.

Avantajları; diğer üretim yöntemleri ile kıyaslandığında daha düşük maliyetlidir, düşük sıcaklıklarda üretim yapılabilir, kimyasal yönden kontrolü yapılabilir, kimyasal maddelere kıyasla daha homojen numuneler elde edilebilir, üretilen toz boyutu mikronun altındadır, istenilen yapı ve kalınlıkta numuneler üretilir, çok çeşitli elementlerin katılımıyla farklı bileşikler elde edilebilir, yüksek saflıkta ürünler elde edilebilir, bulunduğu ortamdaki safsızlıklardan etkileşimi düşüktür bu yüzden optik uygulamalarında da tercih edilir. Dezavantajları; işlem süresi uzundur, hammadde fiyatları yüksektir, çözeltiyi jelleşme esnasında

sabit viskozitede tutmak zordur, ıslak jelden kuru jele geçişin çözücünün uzaklaşmasıyla oluşan gerilim farkı yüzünden zorlukların yanında kullanılan kimyasallar sağlığa zararlıdır [38,42].OK

Sol-jel yöntemi kullanılarak parçacık üretim aşamaları Şekil 3.4' de verilmiştir. Bu aşamalar karıştırma, soğutma, jelleşme, yaşlandırma, kurutma, stabilizasyon ve son olarak yoğunlaşma.



Şekil 3.4. Sol-jel yöntemi ile parçacık üretim aşamalarının şekilsel gösterimi [32].

4. MATERYAL ve YÖNTEM

Bu çalışmada TiO_2 matris içerisine iki boyutlu (2D) malzemeler olan, Grafen, Bor Nitrür Nanotabaka (BNNS) ve farklı oranlarda Grafen/Bor nitrür nanotabaka takviyesi yapılarak nanokompozit numunelerin üretimi gerçekleştirilecektir. Bu amaçla 2D takviye elemanlarını sıvı faz eksfoliyasyon yöntemi ile ürettikten sonra TiO_2 içerisine farklı oranda takviyelendirilmiş, sol-gel tekniği kullanılarak nanokompozit üretimi gerçekleştirilmiştir.

4.1. Üretimde Kullanılan Cihaz ve Kimyasallar

Malzemelerin üretim süresi için çeşitli ekipmanlar kullanılmaktadır. Takviye ve nanokompozit üretim aşamalarındaki tartımlar Şekil 4.1. (a)' da görülen Radwag AS 220.R2 hassas terazi kullanılmıştır. Grafen ve h-BN nin eksfoliyasyon işlemlerinde Şekil 4.1.(b) deki max. 750 W gücünde Sonics Vibra-cell VCX 750 sonikatör kullanılmıştır. Sedimentasyon işlemlerinde Şekil 4.1. (c) deki Hermle Z 206 A santrifüj cihazı kullanılmıştır. Takviye üretim sürecinde ve sol-jel uygulamasında Şekil 4.1. (d) deki Wids MSH-20A manyetik karıştırıcı kullanılmıştır. Dispersiyon işlemlerinde Şekil 4.1. (e) deki Bandelin Sonoplus ultrasonik karıştırıcı kullanılmıştır. Kalsinasyon işlemi için Şekil 4.1. (f) deki Protherm Eco 1109 fırın kullanılmıştır.

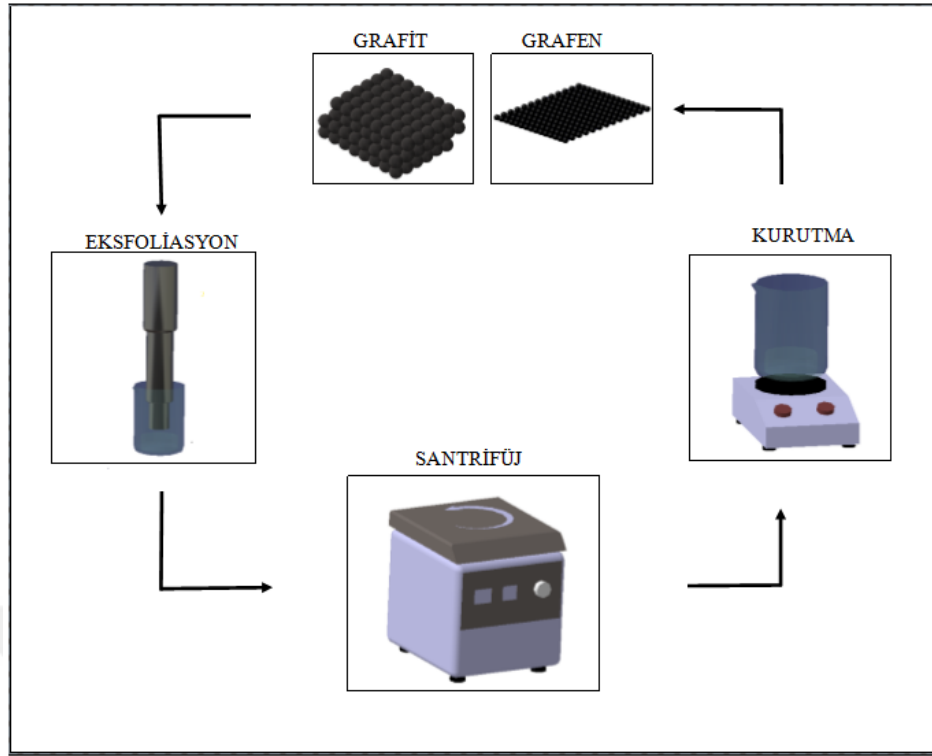


Şekil 4.1. Tez çalışmasında kullanılan cihazlar.

Üretim aşamasında çeşitli malzeme ve kimyasallar kullanılmıştır. Takviye üretiminde başlangıç malzemesi olarak MERCK marka hegzagonal grafit tozu (%99.5 saflıkta) ve MERCK marka hegzagonal bor nitrür tozu (%99.5 saflıkta) kullanılmıştır. Nanokompozit numunelerde matris malzemesi olarak ACROS ARGANICS marka Titanium(IV) isopropoxide (%98.2 saflıkta) kullanılmıştır. Takviye üretiminde SIGMA-ALDRICH marka N,N-Dimethylformamide, (DMF, % 99 saflıkta), SIGMA marka Sodium Dodesil Sulfat (SDS, %99), Sülfürik asit (%98), MERCK marka Nitrik Asit (%37 seyreltik), MERCK marka Perklorik asit (%37 seyreltik), ISOLAB marka Ethanol (%≥99) kullanılmıştır. Sol-jel ile nanokompozit üretiminde SIGMA-ALDRICH marka Acetik Asit ve POLİFARMA marka PF Sterile Distile su kullanılmıştır.

4.2. Grafen Takviye Üretimi

Grafen üretiminde başlangıç malzemesi olarak grafit tozu kullanılmıştır. Grafit, sıvı faz ekfoliasyon yöntemi ile Şekil 4.2' de görülen işlem basamaklarında olduğu gibi tabakalarına ayrılarak grafene dönüştürülmüştür. Grafen üretimi için ilk olarak beher içerisine 100 ml DMF ve 0.07 gr SDS eklenmiş, sonikasyon cihazında SDS çözünene kadar bekletilmiştir. Oluşan DMF/SDS karışımına 0.07 gr grafit tozu eklenerek % 75 sonikasyon gücü (750 W kapasiteli cihaz) ile 120 dakika işlem yapılmıştır. Bu işlem neticesinde tabakalı 3B' lu yapıya sahip olan grafenin tabakaları arasında solventlerin girişi ile birlikte genişleme ve zayıf Van Der Waals bağlarının kırılması sağlanmıştır. Grafende Van Der Waals bağlarının kırılması için 40–50 mJ/m² yüzey gerilimine sahip çözeltilerin kullanılması gerekir [44]. Kullanılan solventin (DMF) bu bağların kırılmasında başarılı olduğu görülmektedir. Böylece tabakalarda serbest dağılım sağlanmıştır. Sonikasyon işlemi sırasında açığa çıkan ısı enerjisinden solventlerin etkilenmemesi için beher, buz banyosu içerisine alınmıştır. Tüm sonikasyon işlemleri buz banyosunda gerçekleşmiştir.

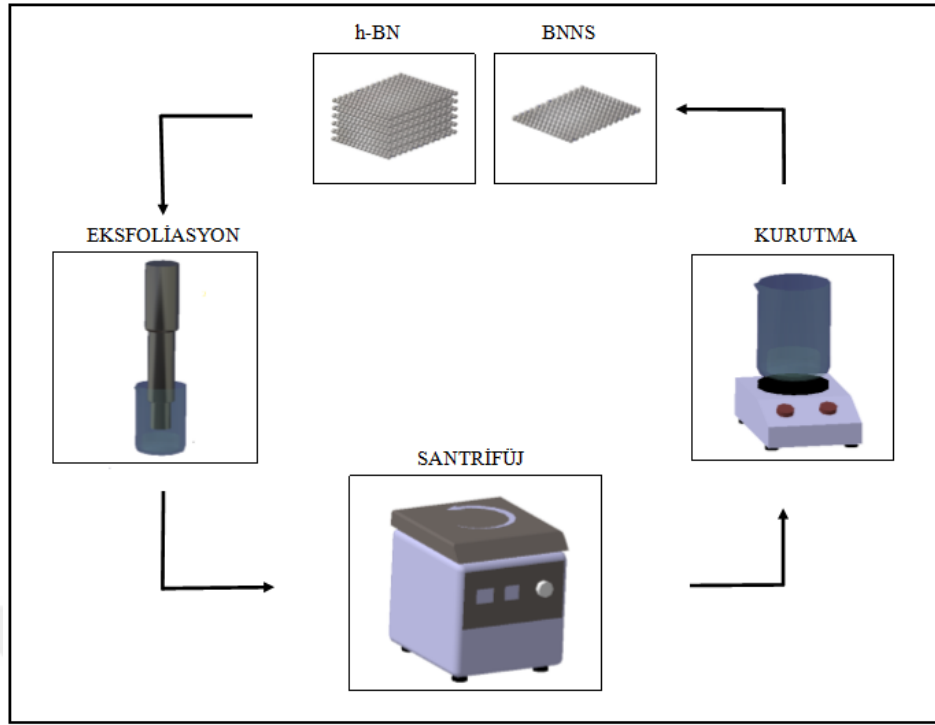


Şekil 4.2. Takviye grafen üretim şeması.

Tabakalarına ayrılan grafit tozu, grafen/solvent karışımı halini almıştır. Grafeni solventten arındırmak için solvent etanol ile sürekli olarak yer değiştirilmiştir. Santrifüj yardımı ile 120 dakika boyunca 6000 devir/dakikada yıkama işlemi yapılmış ve 2 defa tekrarlanmıştır. Bu işlem sonucu grafen/etanol karışımı elde edilmiştir. Elde edilen grafen/etanol karışımı, manyetik karıştırıcı yardımıyla ısıtılarak etanol buharlaştırılmış ve grafen elde edilmiştir.

4.3. BNNS Takviye Üretimi

BNNS üretiminde başlangıç malzemesi olarak h-BN tozu kullanılmıştır. h-BN yapı olarak grafitte benzer ve beyaz grafit olarak adlandırılır [45]. Bundan dolayı üretim basamakları aynı işlemlerden oluşmaktadır. h-BN' de sıvı faz eksfoliyasyon yöntemi ile Şekil 4.3' de görülen işlem basamaklarında olduğu gibi tabakalarına ayrılarak bor nitrür nanotabakaya (BNNS) dönüştürülmüştür. BNNS üretimi için ilk olarak beher içerisine 100 ml DMF ve 0.07 gr SDS eklenmiş sonikasyon cihazında SDS çözünene kadar bekletilmiştir. Oluşan DMF/SDS karışımına 0.07 gr h-BN tozu eklenerek % 75 (750 W kapasiteli cihaz) sonikasyon gücü ile 120 dakika işlem yapılmıştır. İşlem parametreleri grafende olduğu gibi BNNS üretiminde aynıdır. Malzemeler benzer karakteristiğe sahiptir. Sonikasyon işlemi sırasında meydana gelen ısınmadan kaynaklı bozunmaların olmaması için buz banyosu kullanılmıştır.



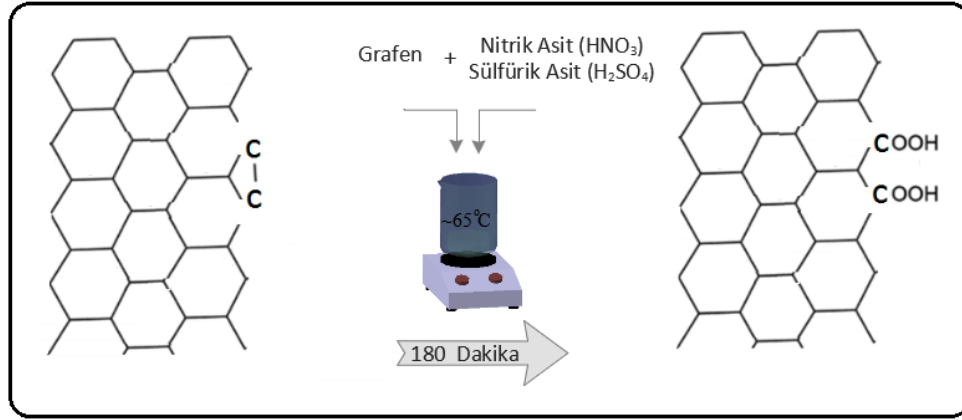
Şekil 4.3. Takviye BNNS üretim şeması.

Tabakalarına ayrılma işlemi ile h-BN tozu, homojen BNNS/solvent karışımı halini almıştır. Aynı grafende olduğu gibi BNNS' yi solventten arındırmak için etanol ile yer değiştirme işlemi yapılmıştır. Bir sonraki adımda Santrifüj ile 120 dakika boyunca 6000 devir/dakikada yıkama işlemi yapılmıştır. Bu işlem 2 defa tekrarlanarak BNNS/etanol karışımı elde edilmiş ve BNNS/etanol karışımı manyetik karıştırıcı yardımıyla ısıtılarak etanol buharlaştırılmıştır. Sonuç olarak takviye BNNS ' ler üretilmiştir.

4.4. Grafen ve BNNS için Fonksiyonizasyon İşlemi

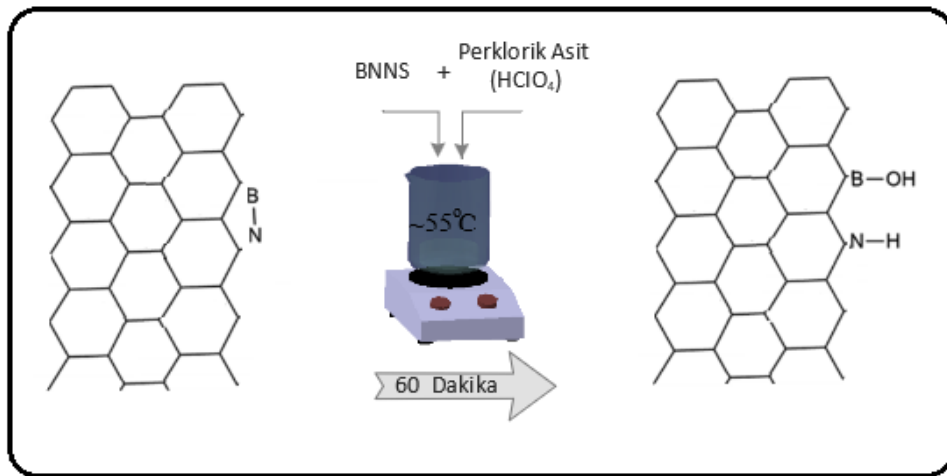
TiO₂ matris ile takviye elemanları olan grafen ve BNNS sol-jel yöntemi ile kompozit oluşumu esnasında birbirleriyle daha iyi bağ yapmasını sağlamak için takviyelere (Grafen ve BNNS) ayrı ayrı fonksiyonizasyon işlemi uygulanmıştır. Grafenin fonksiyonizasyon işlemi için 30 ml nitrik asit (HNO₃) ve 90 ml sülfürik asit (H₂SO₄) içerisinde 0.03 gr grafen ekleyerek manyetik karıştırıcıda yaklaşık 65 °C 'de 180 dakika karıştırılma işlemine tabi tutulmuş ve fonksiyonizasyon işlemi tamamlanmıştır. Oluşan grafen/asit karışımında grafen eldesi için asit saf su ile yer değiştirilmiştir. Bunun için önce grafen/asit karışımına yaklaşık %40 oranında saf su ekleyerek seyreltme yapılmıştır. Santrifüj yardımıyla 6000 devir/dakikada 120 dakika işlem süresinde 2 defa yıkanarak asit, saf su ile değiştirilmiştir. Son olarak yeni oluşan grafen/saf su karışımı manyetik karıştırıcı yardımıyla ısıtılarak saf su buharlaştırılmıştır. Bu işlemle Şekil 4.4'

de görüldüğü gibi grafen yüzeylerine $-COOH$ bağlarının bağlanması sağlanmıştır. Grafen, nanokompozit üretiminde takviye olarak kullanıma hazır hale gelmiştir.



Şekil 4.4. Grafene ait fonksiyonizasyon işlem şeması.

BNNS' nin fonksiyonizasyon işlemi için 120 ml perklorik asit ($HClO_4$ -%70-%72) içerisine 0.03 gr BNNS ekleyerek manyetik karıştırıcıda yaklaşık $55\text{ }^\circ\text{C}$ 'de 60 dakika karıştırılmıştır [46]. Fonksiyonizasyon işlemi tamamlanan BNNS' nin mevcut bulunduğu BNNS/asit karışımında BNNS' yi yalnız bırakmak için asit, alkol (TEKKİM ethyl alcol %96+2 propanol) ile değiştirilmiştir. Bunun için önce BNNS/asit karışımına yaklaşık % 40 oranında alkol ekleyerek seyreltme işlemi yapılmıştır. Santrifüj yardımıyla 6000 devir/dakikada 30 dakika işlem süresinde 4 defa yıkanarak asit alkol ile değiştirilmiştir. Son olarak yeni oluşan BNNS/alkol karışımı manyetik karıştırıcı yardımıyla ısıtılarak alkol buharlaştırılmıştır. Şekil 4.5' de görüldüğü gibi B-N bağları kırılarak B-OH ve N-H yüzeye bağlanmıştır. BNNS, nanokompozit üretiminde takviye olarak kullanıma hazır hale gelmiştir.



Şekil 4.5. BNNS' ya ait fonksiyonizasyon işlem şeması.

4.5. Sol-Jel Yöntemi ile Nanokompozit Numune Üretimi

Sol-jel yöntemi kullanılarak 1 adet katkısız, ayrıca ağırlık % 0.1 ve % 1 oranlarında grafen, BNNS ve grafen:BNNS ile katkılanmış 10 adet TiO₂ matrisli nanokompozit üretimi yapılmıştır. 11 adet numuneye ait içerik ve oranlar Tablo 4.1’de gösterilmiştir. Her numune için ayrı ayrı sol-jel yöntemi uygulanmıştır.

Tablo 4.1. Nanokompozit numune matris/takviye oran ve içerikleri.

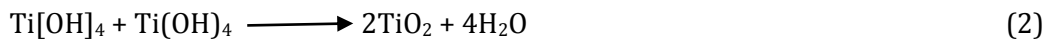
Sıra No	Numune Kodu	Matris Malzeme	Takviye Oranı	Takviye İçeriği
1	A	TiO ₂	Katkısız	-----
2	B1	TiO ₂	% 0.1	Grafen
3	B2	TiO ₂	% 1	Grafen
4	C1	TiO ₂	% 0.1	BNNS
5	C2	TiO ₂	% 1	BNNS
6	D1	TiO ₂	% 0.1	3:1 (Grafen:BNNS)
7	D2	TiO ₂	% 1	3:1 (Grafen:BNNS)
8	E1	TiO ₂	% 0.1	1:1 (Grafen:BNNS)
9	E2	TiO ₂	% 1	1:1 (Grafen:BNNS)
10	G1	TiO ₂	% 0.1	1:3 (Grafen:BNNS)
11	G2	TiO ₂	% 1	1:3 (Grafen:BNNS)

Sol-jel yönteminin kimyasal reaksiyonu solları (sıvı içinde asılı katı parçacıklar) jellere (sol partikül ağları) dönüştürme işlemi olmak üzere iki ana reaksiyondan oluşur [47]. Bunlar hidroliz ve yoğunlaşma reaksiyonlarıdır.

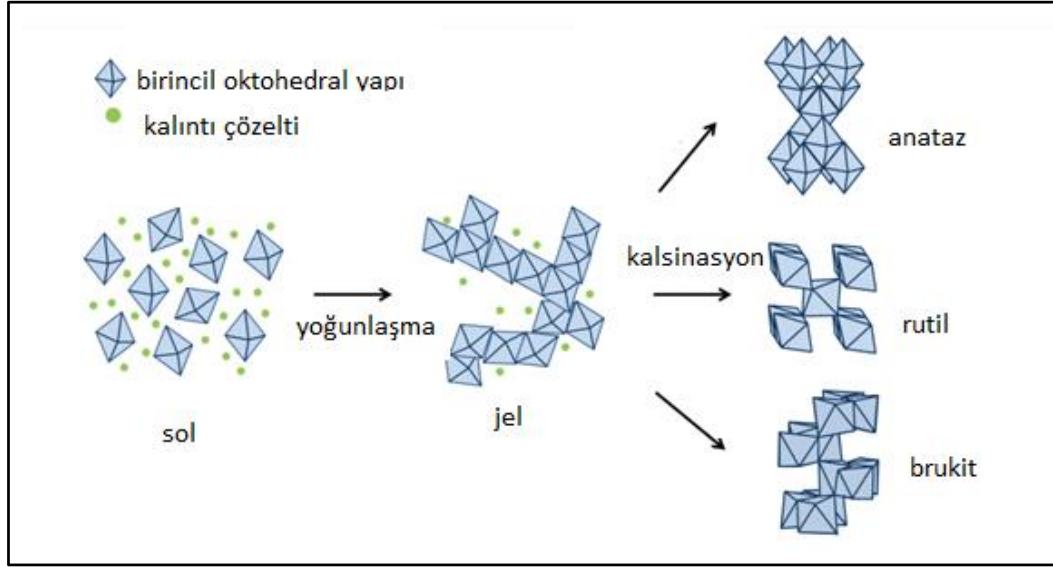
1) Hidroliz



2) Yoğunlaşma



Denklemdaki R etil, i-propil, n-butil ve benzerlerini temsil eder.

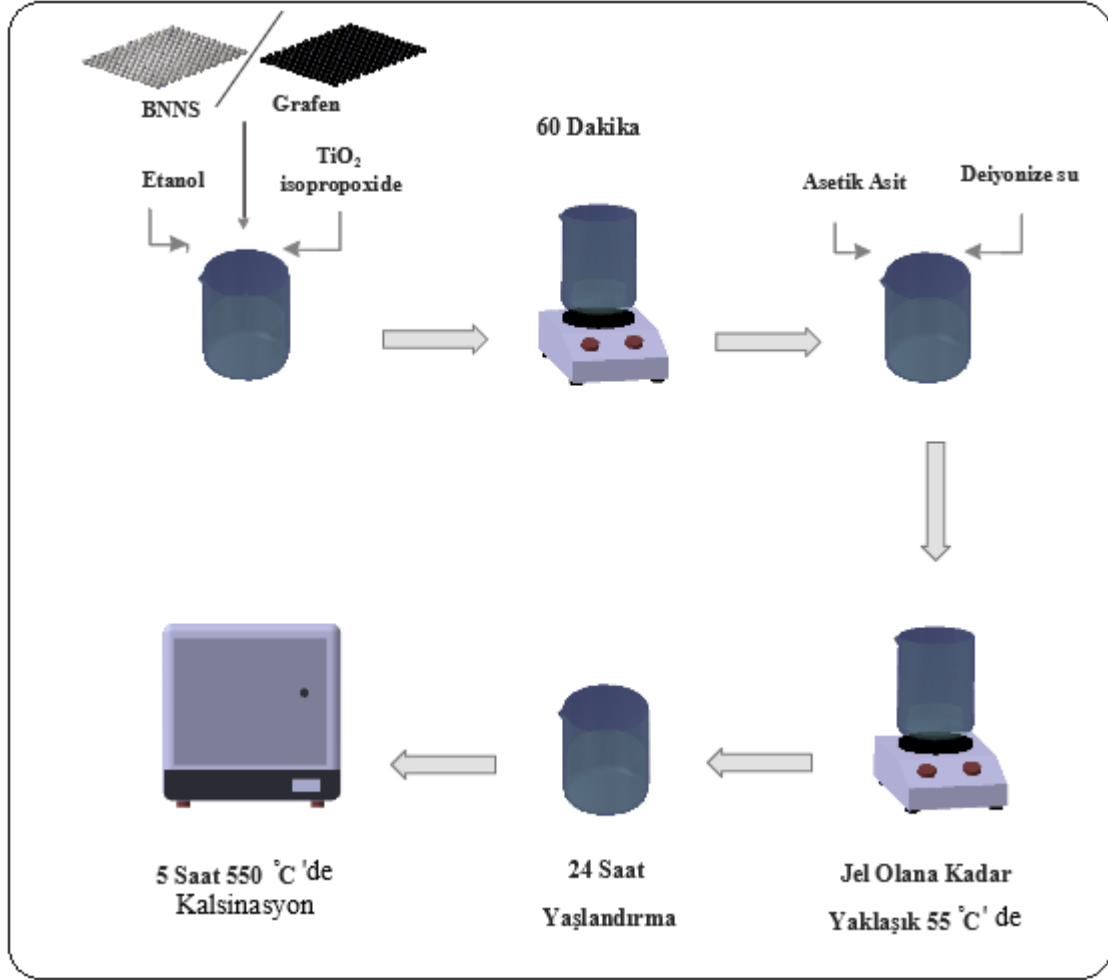


Şekil.4.6. TiO₂ sentezinde sol-jel yönteminin hidroliz, yoğunlaşma ve kalsinasyon işlemi ile anataz, rutil ve brukit faz oluşumu [47].

Şekil 4.6' da klasik bir sol-jel metodu gösterilmektedir. Bu metotta öncelikle öncüllere su ekleyerek hidrolize edilmiş ardından karmaşık üç boyutlu ağı (yoğunlaşma) oluşması sağlanmıştır. TiO₂ partiküllerin boyutu ve morfolojisi prekürsörün (başlatıcı malzemenin) su oranından etkilenir. Su-prekürsör oranının düşük oluşu monodisperse (tek dağılımlı) partikül oluşumunu sağlar. Su-prekürsör oranının yüksek olması ise stabil olmayan koloidal partikül ve çökelti oluşumuna neden olur. Kalsinasyon işleminde uygulanan sıcaklık TiO₂' nin faz dönüşümünde büyük ölçüde etkilidir. TiO₂' nin son kristal yapıları polimorflar (anataz, rutil veya brukit) yukarıdaki parametrelere bağlı olarak koloidal süspansiyondan oluşur [47].

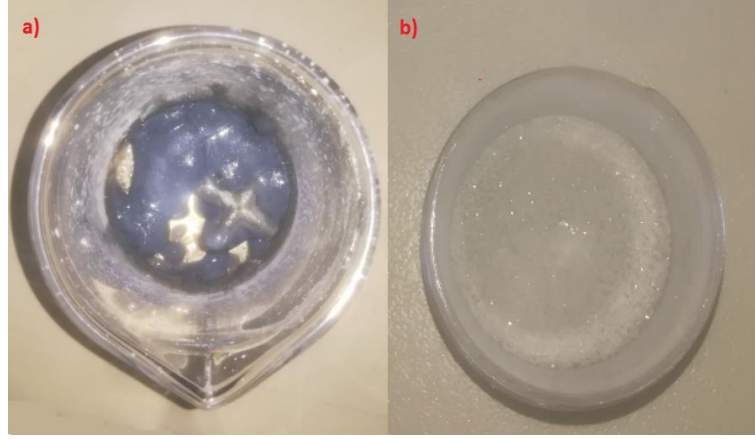
Bu çalışmada sol-jel yöntemi ile nanokompozit üretimi esnasında ilk olarak beher içerisine 20 ml etil alkol ile birlikte Tablo 4.1.' de her bir numune için belirtilen miktarda takviye malzemesi konulmuştur (Takviyesiz A numunesi hariç). Takviye ve alkol karışımını disperse edebilmek için beher ultrasonik karıştırıcıya alınmış ve ultrasonik karıştırıcıda iken 8.4 ml sıvı TiO₂ isopropoxide pipet yardımıyla damla damla eklenmiştir.

Disperse olan TiO₂/alkol/takviye (A numunesinde TiO₂/alkol) karışımı manyetik karıştırıcıya alınıp 60 dakika karıştırılmıştır. Bu işlem sonunda beher tekrar ultrasonik karıştırıcıya alınarak 1.05 ml distile su ve 2.1 ml asetik asit pipet yardımıyla damla damla eklenmiş ve tekrar manyetik karıştırıcıya alınmıştır. Manyetik karıştırıcıda yaklaşık 55 °C' de jel haline gelene kadar karıştırılmıştır. Her bir numune için ayrı ayrı sol-jel işlemi yapılmıştır. Şekil 4.7' de sol-jel işlemi ile nanokompozit üretim basamakları verilmiştir.



Şekil 4.7. Nanokompozit numune üretimi işlem basamakları.

Şekil 4.8.(a)' da görüldüğü gibi jel haline gelen numuneler yaşlandırma işlemi için oda sıcaklığında 24 saat beklemeye alınmıştır. Yaşlandırma işlemi tamamlanan numuneler fırına alınarak 550 °C' de 5 saat kalsinasyon işlemine tabi tutulmuş ve numuneler Şekil 4.8.(b)' de görüldüğü gibi toz haline gelmiştir. Üretilen numuneler bu aşamadan sonra karakterizasyon işlemine tabi tutulmuştur.



Şekil 4.8. Sol-jel ile üretilmiş jel formunda (a) B1 numunesi ve kalsinasyon sonrası analize hazır (b) C2 numunesi.

4.6. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)

Malzemelerin yapısal özelliklerini araştırarak bilgi sahibi olabilmek için kullanılan bu cihaz Optik Kolon, Numune Hücresi ve Görüntüleme Sistemi olmak üzere üç kısımdan oluşmuştur [21]. Görüntüsü alınacak numunenin yüzeyine elektron demeti odaklayarak taranmasıyla oluşan görüntüyü aktaran elektron mikroskop türüdür. Numunelere ait atomlarla etkileşime girerek elektronlar sinyaller üretir ve bu sinyaller numuneye ait yüzeyin topografisi ve kompozisyonu hakkında bilgi verir. SEM’ de görüntü alabilmek için elektron demeti tarafından en çok uyarılan numune atomlarından alınan ikincil elektronların sinyallerinden faydalanılır. Elektron demetinin numune yüzeyi ile yaptığı açısı numunenin topografisi ile değişkenlik gösterir ve bu da numune atomlarından yayılan ikincil elektronların sayısında değişikliklere sebep olur. İkincil elektronların yanında geri saçılan elektronlar, karakteristik x-ışınları ile sinyaller elde ederek amaca uygun topografi ve kompozisyon analizleri yapılır. SEM de sıvı olmayan ve sıvı özellik göstermeyen her türlü iletken ve ya iletken olmayan numune incelenebilir. İletken olmayan malzemeler çok ince (yaklaşık 3 Å/saniye) iletken malzemeyle kaplanarak incelenebilir hale getirilebilir [48].



Şekil 4.9. Taramalı elektron mikroskobu [21].

Numunelerin SEM görüntüleri “Mersin Üniversitesi İleri Teknoloji Eğitim Araştırma ve Uygulama Merkezi” nde (MEİTAM) bulunan Şekil 4.9.’ de görülen “ZEISS GEMINI SUPRA 55” marka SEM cihazı kullanılarak alınmıştır. Numuneler SEM analizi öncesi kalsinasyon işleminden sonra oluşan topraklardan dolayı öğütme işlemine tabi tutulmuştur. SEM öncesi kaplama işlemi yapılmıştır. Kaplama malzemesi olarak Pt kullanılmıştır.

4.7. Geçirimli Elektron Mikroskobu (TEM)

TEM mikroskobunun çalışma prensibi yüksek enerjiye sahip elektronların ince bir numune içinden geçerek görüntü alınması ile oluşmaktadır.

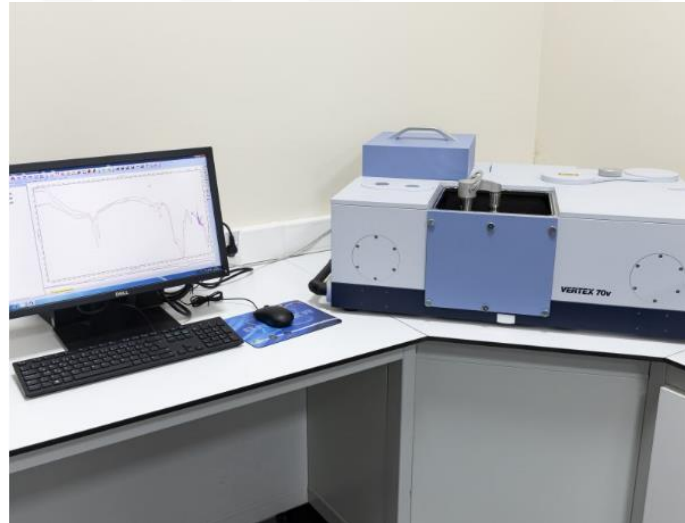


Şekil 4.10. Geçirimli elektron mikroskobu.

Nanokompozit numunelerin TEM görüntüleri “Mersin Üniversitesi Tıp Fakültesi” nde bulunan Şekil 4.10.’ de görülen “JEOL JEM-1011” marka Taramalı Elektron Mikroskobu cihazından alınmıştır. Görüntülemeler 200 kW voltajda yapılmıştır. Üretilen nanokompozitler TEM numune hazırlama işleminden geçirilmiştir. Numune analizleri karbon kaplı gritler kullanılarak yapılmıştır. TEM cihazı, 50X-1,500,000X büyütme aralığı özelliklerine sahiptir. TEM incelemeleri öncesinde ependurf içerisindeki 0.5 mg numune toz üzerine %99 saflıkta etanol eklenmiş ve karıştırıcı ile 30 dakika karıştırılmıştır. Elde edilen süspansiyon 300 mesh’ lik karbon kaplı bakır elek (Holey Carbon Grid) üzerine damlatıldıktan sonra bu elekler vakum altında 24 saat kurumaya bırakılmıştır.

4.8. Fourier Dönüşümü Kızılötesi Spektroskopisi (F-TIR)

F-TIR (Fourier Transform Infrared Spectroscopy) katı veya sıvı halde bulunan numunelerden, kızılötesi (infrared) spektrumu, akademik çalışmalarda ve endüstri laboratuvarlarında yaygın olarak uygulanan tekniklerden biridir. Bu yöntem molekül veya bileşik yapısına ait kimyasal bağlar hakkında tanımlayıcı bilgi sahibi olabilmemiz için kullanılır. Bu teknik ile organik veya inorganik yapıdaki katı, sıvı veya gaz örneklerin, IR aktif molekül özellikleri kullanılarak kalitatif ve kantitatif analizleri yapılabilir [48].

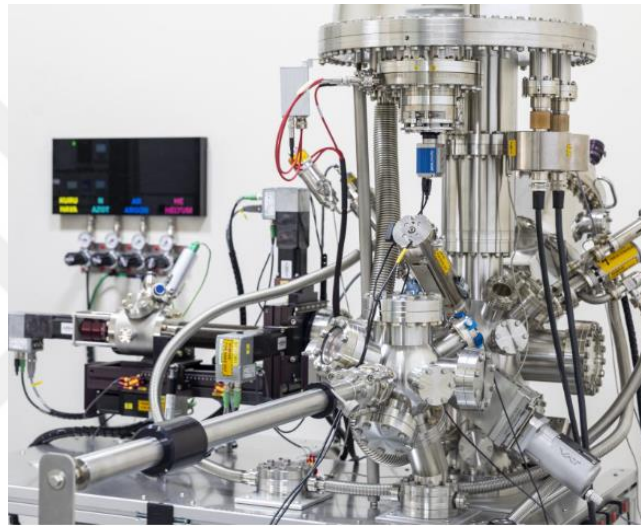


Şekil 4.11. Fourier dönüşümü kızılötesi spektroskopisi [48].

F-TIR ölçümleri, “Erzurum Atatürk Üniversitesi Doğu Anadolu Yüksek Teknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezi” nde (DAYTAM) Şekil 4.11.’ de görülen “Bruker VERTEX 70v” cihazı kullanılarak yapılmıştır. Numuneler F-TIR analizi öncesi kalsinasyon işleminden sonra oluşan topraklardan dolayı öğütme işlemine tabi tutulmuştur.

4.9. X-Işını Fotoelektron Spektroskopisi (XPS)

XPS sistemi ile metallerin oksidasyon seviyelerinin belirlenmesi ile birlikte polimerlerin organik, inorganik, malzemelerin fiziksel ve kimyasal özelliklerini, ince filmlerin nitelik ve nicelik bakımından tayini gerçekleştirilebilmektedir. Ayrıca metaller ve alaşımların yüzeylerinin mikro analizi, mineral yüzey çalışmaları, polimer çalışmaları, tıbbi malzemelerinin analizi, yüzey araştırmaları, temel atomik fizik ve kimya çalışmaları gerçekleştirilebilmektedir. XPS sistemi ile küçük alan XPS çizgi taraması, XPS kimyasal haritalama, kimyasal durum bilgisi, iletkenlerde ve yalıtkanlarda malzeme derinliği boyunca elementel analiz yapılabilmektedir [48].



Şekil 4.12. X-ışını fotoelektron spektroskopisi [48].

XPS ölçümleri, “Erzurum Atatürk Üniversitesi Doğu Anadolu Yüksek Teknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezi” nde (DAYTAM) Şekil 4.12.’ de görülen “Spec-Flex” cihazı kullanılarak yapılmıştır. Numuneler XPS analizi öncesi kalsinasyon işleminden sonra oluşan topaklardan dolayı öğütme işlemine tabi tutulmuştur.

4.10. X-Işını Kırınımı (XRD)

Doğada maddelerin çoğu bileşik halinde ve %95’e yakını kristal yapıdadır. XRD sisteminde, hızlandırılmış elektron demetinin bakır levhaya çarptırılması ile elde edilen karakteristik x-ışını demeti, toz, ince film, nanomalzeme ya da katı numuneler üzerine gönderilerek yansıyan veya kırınımına uğrayan ışınlar dedektör yardımı ile kaydedilip, kristal yapıya özgü oluşan kırınım deseni incelenerek yapısal ve kimyasal özellikleri belirlenebilmektedir [48].

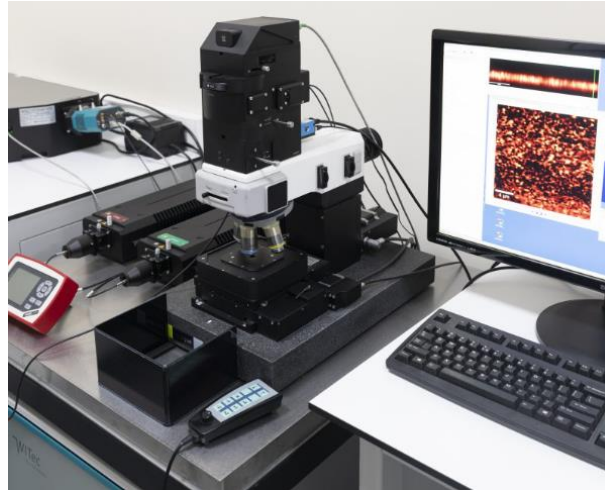


Şekil 4.13. X-ışını kırınımı [48].

XRD ölçümleri, “Erzurum Atatürk Üniversitesi Doğu Anadolu Yüksek Teknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezi” nde (DAYTAM) bulunan ve Şekil 4.13.’ de görülen “PANalytical Empyrean” cihaz kullanılarak yapılmıştır. Numuneler XRD analizi öncesi kalsinasyon işleminden sonra oluşan topraklardan dolayı öğütme işlemine tabi tutulmuştur.

4.11. Raman Spektroskopisi

Raman Spektroskopisi akademik alanda geniş uygulama alanına sahip olan titreşim spektroskopisidir. Bu yöntem ile atom veya moleküllere ışık kaynağından gönderilen fotonların esnek olmayan saçılmaları incelenerek maddeyi oluşturan atom veya moleküllerin yapmış olduğu bağlar hakkında bilgi edinilebilir. Raman Spektrumu ile toz, katı, sıvı veya ince film örnekler incelenebilir. İki boyutlu ve üç boyutlu Raman görüntüleme imkanına sahiptir [48].

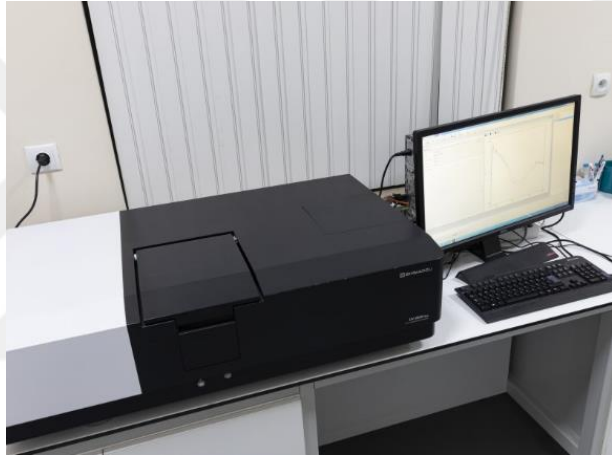


Şekil 4.14. Raman spektroskopisi [48].

Raman ölçümleri, “Erzurum Atatürk Üniversitesi Doğu Anadolu Yüksek Teknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezi” nde (DAYTAM) bulunan ve Şekil 4.14.’ da görülen “WITech alpha 300R” cihazı kullanılarak yapılmıştır. Numuneler Raman analizi öncesi kalsinasyon işleminden sonra oluşan topraklardan dolayı öğütme işlemine tabi tutulmuştur.

4.12. Ultra Viyole–Görünür ışık aralığı-Yakın Kızılötesi (UV-VIS-NIR) Spektroskopisi

UV-VIS-NIR spektroskopisi bir ışın demetinin bir örnekten geçtikten veya bir örnek yüzeyinden yansıtıldıktan sonra azalmasını ölçmektedir. 185-3300 nm dalga boyu aralığında; sıvı, toz, ince film gibi numunelerin difüze/ specular reflektans ve transmitans ölçümü yapılabilmektedir [48].



Şekil 4.15. Ultra viyole–Görünür ışık aralığı-Yakın kızılötesi spektroskopisi [48].

UV ölçümleri, “Erzurum Atatürk Üniversitesi Doğu Anadolu Yüksek Teknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezi” nde (DAYTAM) Şekil 4.15.’ de görülen “Shimadzu UV-3600 Plus” cihazı kullanılarak yapılmıştır.

5. BULGULAR ve TARTIŞMA

Tez çalışması kapsamında üretilen nanokompozit numunelerin analizleri bu bölümde incelenmiştir. Üretilen numuneler katkı oranlarına göre % 0.1 takviyelendirilmiş olan A, B1, C1, D1, E1, G1 numuneleri birinci grup, % 1 takviyelendirilmiş A, B2, C2, D2, E2, G2 numuneleri ikinci grup olarak isimlendirilmiş, kıyaslama yapabilmek adına katkısız A numunesi her iki gruba da eklenmiştir. F-TIR, XRD, RAMAN ve UV-VIS yansıma spektrumunu analiz sonuçları bu şekilde iki grup halinde grafiklendirilmiştir.

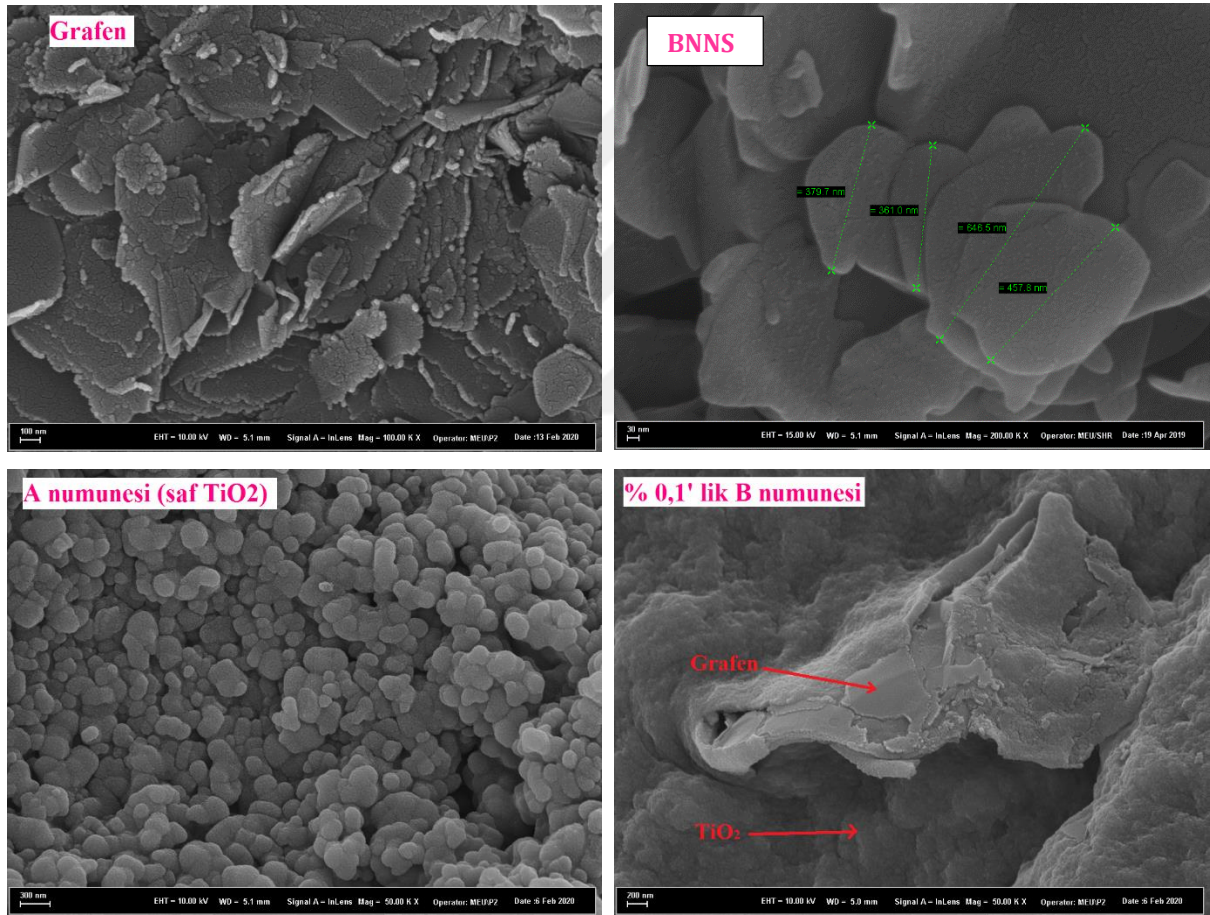
5.1. SEM ve TEM Analizi

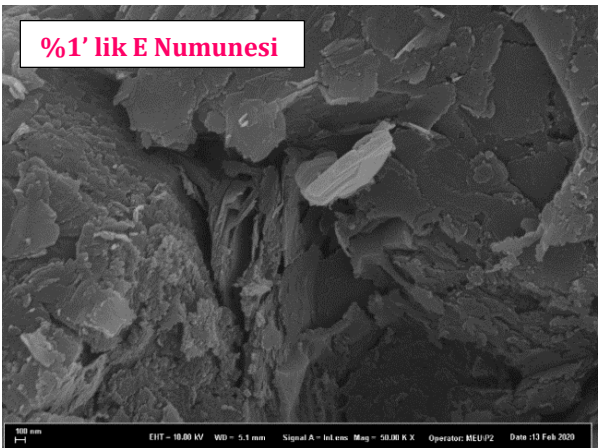
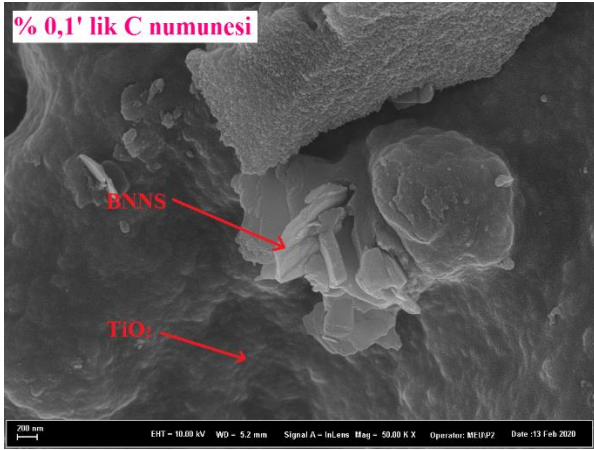
Nanokompozit numunelere ait yüzey morfolojilerini ve içyapılarını inceleyerek doğrulamak üzere SEM ve TEM cihazı kullanılmıştır. Nano ölçekli malzemelerin incelenmesinde SEM ve TEM analizleri çok etkili bir yöntemdir, üç boyutlu görüntüler ile numuneler hakkında daha iyi bilgi sağlar. TiO_2 matris içerisine farklı oranlarda takviyelendirilen grafen ve BNNS nanokompozit numunelere ait SEM görüntüleri Şekil 5.1.' de, TEM görüntüleri ise Şekil 5.2. 'de verilmiştir.

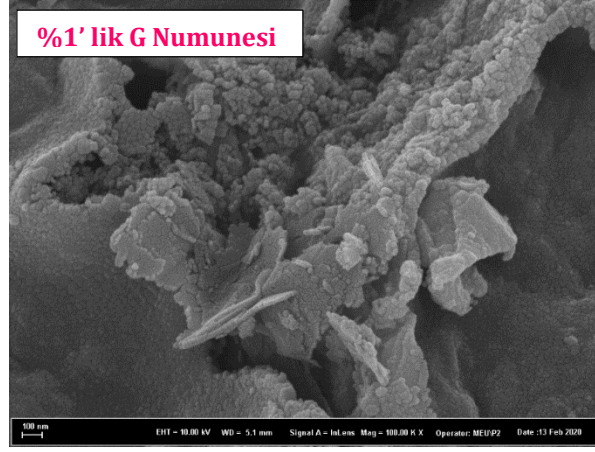
Şekil 5.1.' e bakıldığında takviye malzemesi olmadan katkısız üretilen A numunesine ait görüntüde küresel TiO_2 partikülleri net bir şekilde görülmüştür. Tabakalar halinde bulunan grafen ve BNNS' ye ait görüntülere bakıldığında, takviye malzemelerimizin katmanlı yapıya sahip olduğu doğrulanmış, grafenin yaprak formunda, BNNS' nin ise daha keskin ve düz plakalar halinde tabakalar olduğu görülmüştür. Takviye malzemelerinin eksfoliasyon yöntemi ile katmanlarına ayırarak 2 boyutlu nanotabaka üretimi başarılı şekilde gerçekleştiği görülmüştür. Diğer görüntülere bakıldığında TiO_2 içerisine katkılanmış grafen ve BNNS takviyeli nanokompozit numunelere ait yüzey yapılarının görüldüğü resimler yer almıştır. Sol-jel tekniği ile üretilen bu nanokompozitlerde TiO_2 matrise tutunmuş, bazı bölgelerde topaklaşmalarla beraber heterojen olarak dağılmış takviyeler görülmüştür. Sol-jel tekniğinde takviye ilk aşamada B numunesinelerinde (%0.1,%1) ait görüntüde TiO_2 ile birlikte grafen, C numunelerinde (%0.1,%1) ise BNNS açıkça görülmektedir. %0.1'lik D numunesine ait görüntüye bakıldığında matris ve iki takviye birlikte, oranlarıyla (3:1, grafen:BNNS) uyumlu şekilde net olarak görülmüştür. %1 oranında miktarın arttığı görülmektedir. Takviyelerin üretim sonunda TiO_2 matrise gömülü olduğu görülmüştür. SEM görüntülerinin daha net elde edilebilmesi için numuneler öğütme işlemine tabi tutulmuştur. E ve G numunelerinde de benzer görüntüler elde edilmiştir. Numunelerin görüntülerinde takviye elemanlarının titanyumdioksit matrise gömülü olmalarından dolayı takviye oranları rahat bir şekilde ayırt edilememiştir.

Şekil 5.2.' de bulunan TEM görüntülerine bakıldığında numunelere ait iç yapıları şeffaf (transparan) bir şekilde görünmektedir. Şekil 5.2. (a,b)' de grafene, Şekil 5.2. (c,d)' de ise BNNS' ye ait içyapılar hakkında bilgi veren transparan görüntüler takviyelerin nano boyutlarda kalınlığa ve genişliğe sahip olduğu göstermektedir. TEM görüntüleri takviye malzemelerinin varlığını ve tabakalı yapısını doğrulamış SEM görüntülerini desteklemiştir.

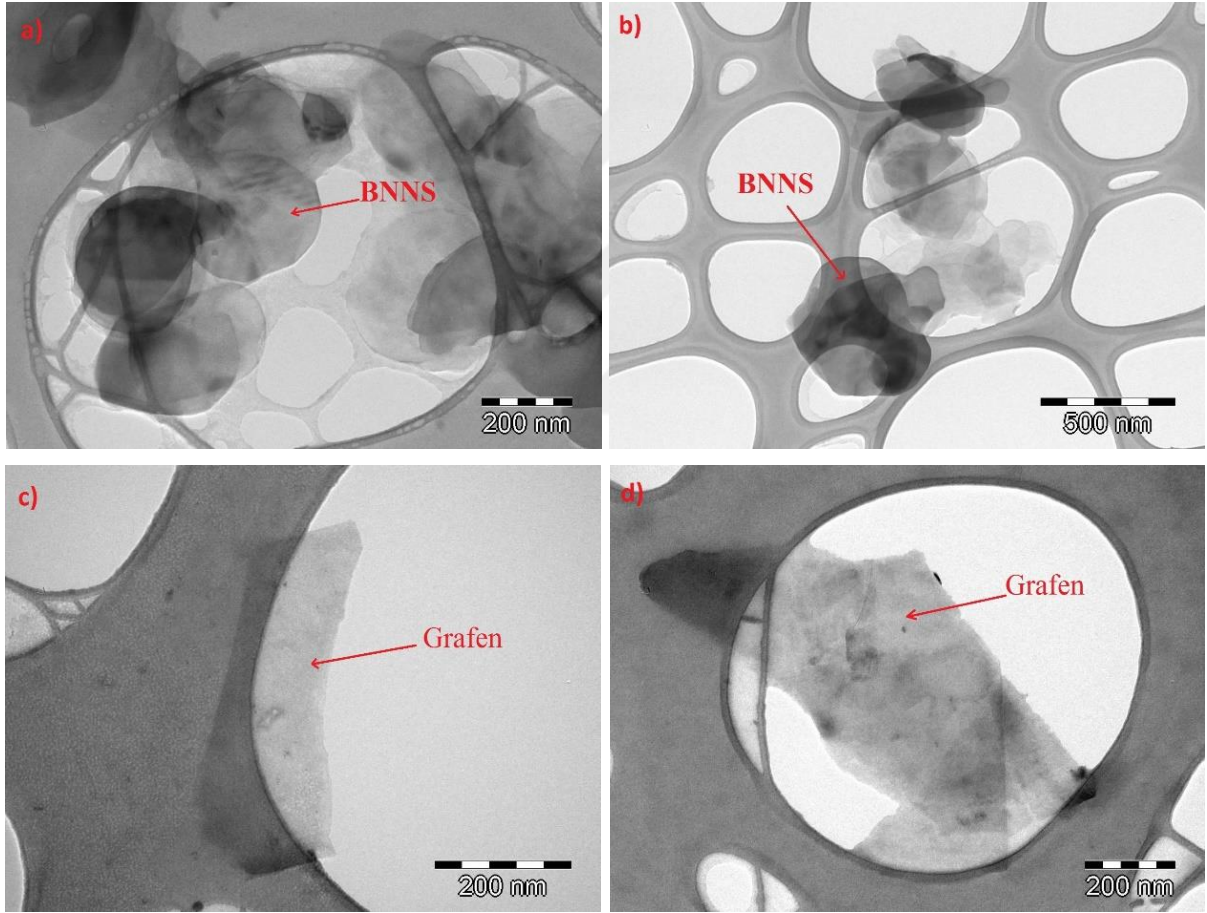
TEM ve SEM görüntüleri ışığında eksfoliasyon işlemi sonucu nano boyutta olan, 2 boyutlu grafen ve BNNS üretimi başarılı şekilde gerçekleşmiş, ayrıca sol-jel yöntemiyle üretilen nanokompozit numunelerin planlandığı gibi üretildiği görülmüştür. Nanokompozit numunelere ait TiO_2 ile takviyeler olan grafen ve BNNS' ye ait görüntüler literatür çalışmaları ile karşılaştırıldığında benzer görüntülerle karşılaşılmıştır [21,28,49,50].







Şekil 5.1. Numunelere ait SEM görüntüleri.



Şekil 5.2. Numunelere ait TEM görüntüleri.

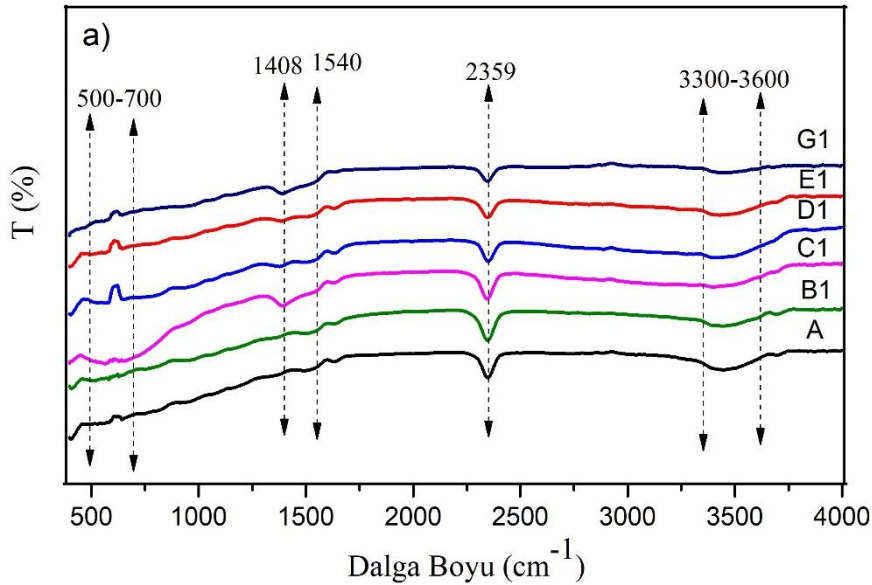
5.2. F-TIR Analizi

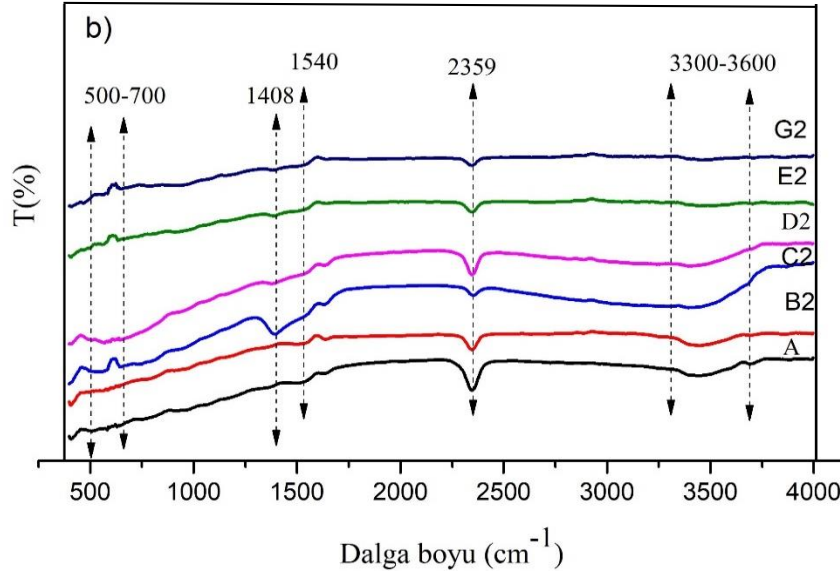
F-TIR, bileşik ve moleküllere ait yapıdaki mevcut bağlar hakkında bilgi almak için kullanılan yöntemdir, yüzey fonksiyonel gruplarını belirlemek için birincil araç olarak

kullanılmıştır [51]. Üretilen nanokompozit numunelere ait birinci ve ikinci grup F-TIR spektrumları Şekil 5.3.(a,b)'de gösterilmiştir.

Şekil 5.3.(a,b) incelendiğinde tüm spektrumlarda görülen $\sim 500-700 \text{ cm}^{-1}$ aralığındaki titreşim bandı, matris TiO_2 'ye ait Ti-O-Ti bağlarını ifade etmektedir. Grafiklerde 1408 cm^{-1} bölgesinde bulunan band ise takviye BN'ye ait B-N bağı titreşimi ile ilgilidir. Sp^2 hibritleşmesinden dolayı BN iskeletlerinin germe ve bükme modlarını vermektedir. 1540 cm^{-1} bölgesindeki band grafen tabakalarının iskelet titreşimini ifade etmektedir. Bu dalga sayısındaki absorpsiyon bandı C-C hibritleşmesine aittir. 2359 cm^{-1} bölgesindeki band sol-jel yöntemi ile üretim esnasında kullanılan solventlerden kaynaklıdır. Grafiklerde $3300-3600 \text{ cm}^{-1}$ bölgesindeki geniş band -OH gruplarının varlığından kaynaklanmaktadır. Yüzeyindeki hidroksil grupları, yüzeylerinin kısmen oksitlendiğini göstermektedir [52].

Şekil 5.3.(a) ve Şekil 5.3.(b) kıyaslandığında her iki gruba ait spektrumda genel olarak birbirine uyumlu absorpsiyon bandları görülmüştür, özellikle solventlerden kaynaklı band ve -OH fonksiyonel gruplarına ait band her iki grafikte tüm numunelerde belirgindir.





5.3. F-TIR analizi sonuçları (a) birinci grup (b) ikinci grup.

Her iki grupta matris ve takviyelere ait bağların titreşim bandları numunelerin içeriklerini doğrulasa da bandların boyutları değişiklik göstermektedir. Bu durum içerik oranlarının miktarına bağlı olarak analiz esnasında numunenin fiziksel durumuyla alakalı olduğu düşünülmüştür. Örneğin Şekil 5.3. (b) grafiğindeki % 1 oranında sadece BNNS ile katkılandırılmış C2 numunesine ait 1408 cm^{-1} bölgesindeki BNNS'ye ait band en belirgin bandlardandır fakat aynı oranda sadece grafenle katkılandırılan B2 numunesine ait 1540 cm^{-1} bölgesindeki grafene ait band çok belirgin değildir. F-TIR analizine ait spektrum değerleri literatür bilgileri ile yakın olduğu görülmüştür [21,28,49,51,53,54,55]. Zirvelerin asimetric olarak genişlemesi, TiO_2 nanoparçacıkları, grafen ve BNNS tabakaları arasında güçlü bir kimyasal etkileşimin olduğunu göstergesidir [49]. TiO_2 , grafen ve BNNS ait bileşenlerin varlığı doğrulanmış, hidroksil grupların olduğu görülmüştür.

Basheer çalışmasında $2400\text{-}3400 \text{ cm}^{-1}$ aralığında TiO_2 -grafen sentezlenen kompozitlerde hidrojen varlığına işaret ettiğini söylemiştir [56]. Shammala ve Halloran' in yaptığı çalışmada titanyum dioksitin 3 karakteristik piki tespit edilmiştir. $3370, 1630 \text{ cm}^{-1}$ bölgesinde olan bu pikler, su moleküllerine bağlı hidrojenin hidroksil grubunu temsil etmektedir. 650 cm^{-1} bölgesinde ise Ti-O-Ti bağı ifade etmektedir [57]. Gao ve arkadaşları sıvı faz exfoliasyon yöntemi ile BNNS üretmişlerdir. BNNS' nin F-TIR analizinde 818 cm^{-1} (E1u) ve 1380 cm^{-1} (A2u) piklerinin karakteristik B-N bağlarından kaynaklanan pikler olduğunu söylemişlerdir. Yüksek frekanslı (E1u) B-N atomlarının düzlem içindeki salınımını gösterir, düşük frekanslı A2u BN düzleminin normal titreşimi ile ilgilidir [58].

5.3. XPS Analizi

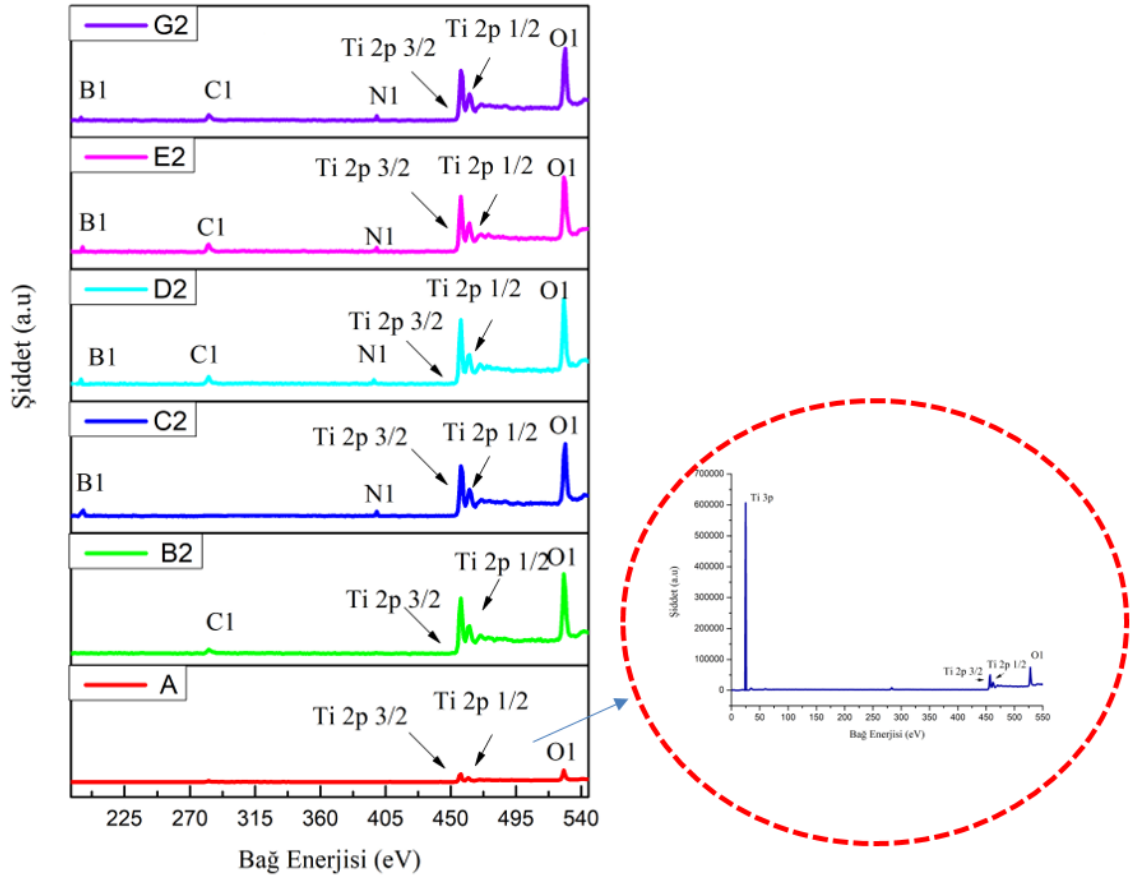
Üretilen nanokompozit numunelere ait elementlerin bileşimini ve kimyasal bağlarını açıklamak üzere XPS cihazı kullanılarak karakterizasyonu yapılmış ve analiz sonuçları Şekil 5.4. de genel spektrum, Şekil 5.5.' de ise kısmi spektrum olarak grafiklerde gösterilmiştir.

Ana bileşenlerimiz Ti, O, C, B, N den oluşmaktadır. Ti_{2p} spektrumu, $Ti\ 2p_{3/2}$ ve $Ti\ 2p_{1/2}$ olmak üzere iki bağlanma enerjisini göstermektedir.

XPS genel spektroskopisinde Şekil 5.4.'de görüldüğü gibi, $Ti2p_{3/2}$ ' ye ait pik ~ 456 eV bölgesinde, $Ti\ 2p\ 1/2$ ' ye ait pik ~ 462 eV bölgesinde, O1' e ait pik ~ 528 eV bölgesinde, B1' e ait pik ~ 191 eV bölgesinde, C1' e ait pik ~ 284 eV bölgesinde ve N1' e ait pik ~ 398 eV bölgesinde görülen bağlanma enerjilerini vermektedir. Bu bölgedeki pikler belirgin şekilde görülmüştür ve Tablo 5.1'de özetlenmiştir. Katkısız Titanyumdioksitte $Ti2p_{3/2}$, $Ti\ 2p_{1/2}$ piklerinin şiddeti katkılı numunelerdekilere göre düşük olduğu görülmektedir. Bunun nedeni Şekil 5.4'de verildiği gibi Ti 3p pikinin çok yüksek şiddet vermesinden kaynaklıdır. Bu pik takviyeli numunelerde çok küçük şiddettedir. Bu sonuç bize Ti 2p ile takviyelerin daha iyi bir bağlanma enerjisine sahip olduğunu gösterir. Fakat takviyelerin tek tek yada birlikte katılması fazla bir değişiklik oluşturmamıştır.

Tablo 5.1. XPS analiz sonuçları değerleri.

Ti2p_{3/2}	Ti2p_{1/2}	O1	C1	B1	N1
456 eV	462 eV	528 eV	284 eV	191 eV	398 Ev



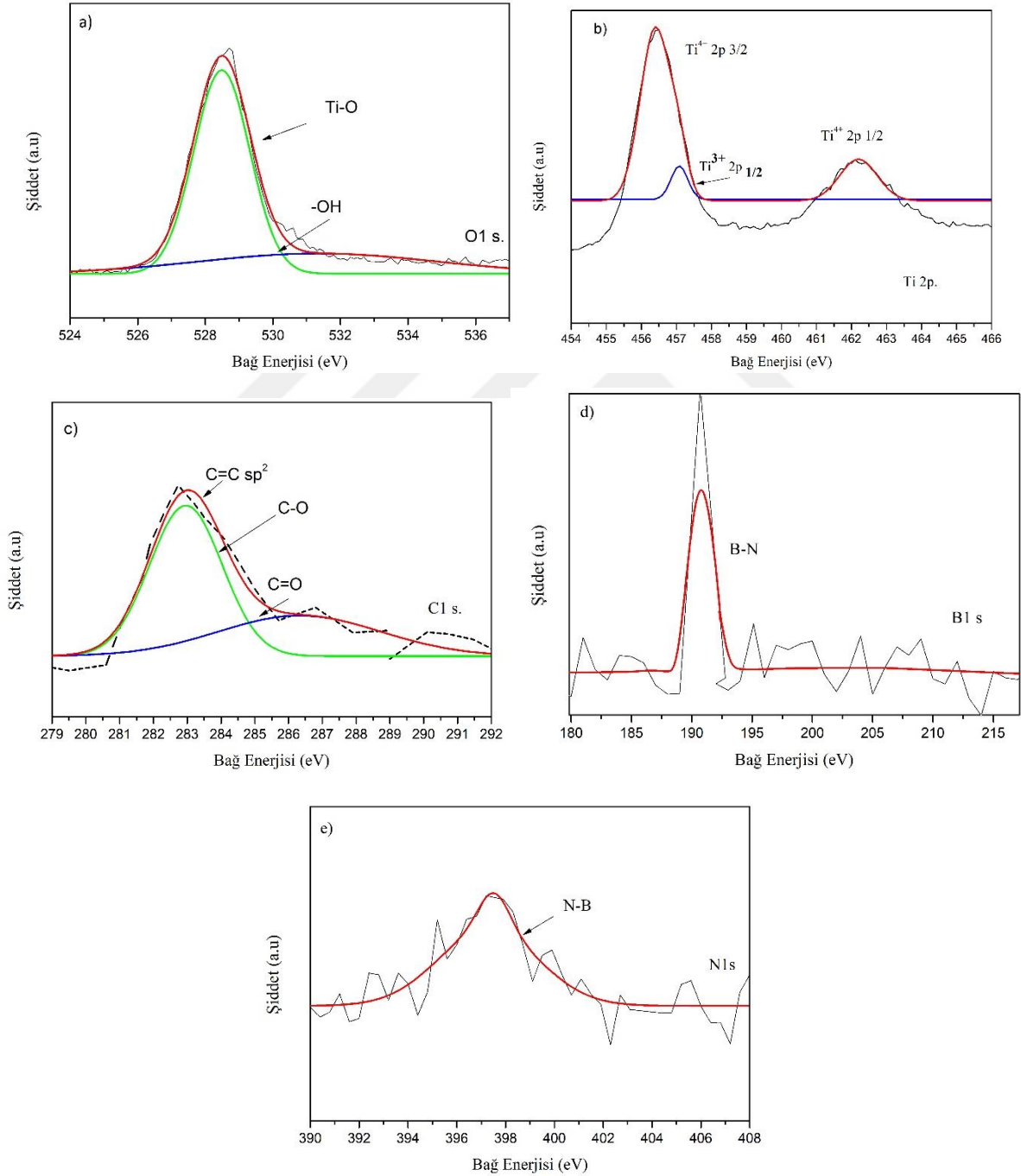
Şekil 5.4. XPS genel spektrum analiz sonuçları.

Şekil 5.5.' de (a) O1s spektrumunda ~ 528 eV bağlanma enerjisi Ti-O bağına, ~ 532 eV bağlanma enerjisi -OH bağı ile ilişkilidir, (b) Ti 2p spektrumunda ~ 462 eV bağlanma enerjisi Ti^{+4} $2p \frac{1}{2}$ bağına, ~ 456.2 eV bağlanma enerjisi Ti^{+3} $2p \frac{1}{2}$ bağına, ~ 456.5 eV bağlanma enerjisi Ti^{+4} $2p \frac{3}{2}$ bağına atfedilir, (c) C1s spektrumunda ~ 283.1 eV bağlanma enerjisi C=C sp^2 bağına, ~ 283 eV bağlanma enerjisi C-O bağına, ~ 286 eV bağlanma enerjisi C=O bağına ilişkilidir, (d) B1s spektrumunda ~ 191 eV bağlanma enerjisi B-N bağına atfedilir ve son olarak da (e) N1s spektrumunda ~ 397.5 eV bağlanma enerjisi N-B bağı ile ilişkilendirilmektedir. Grafen sentezi ile ilgili C-C bağına ait C1s spektrumu görülmüştür, BNNS sentezi ile alakalı olarak da B-N ve N-B bağlarını gösteren B1s ve N1s spektroskopileri XPS analizi ile görülmüştür. Bu durum, sıvı faz eksfoliasyon yöntemiyle grafen ve BNNS sentezinin başarılı olduğunu göstermektedir. Yapıda bulunan bileşenlere ait bağlanma enerjileri tespit edilmiş, ayrıca kısmi O1s spektrumunda yeşil çizgi olarak görülen -OH hidroksil grubu tanımlanmıştır. Casoa ve grubu tarafından yapılan benzer çalışmada, TiO_2 , karbon ve bor bileşiklerini kullanarak sol-jel yöntemiyle modifiye edilmiş, azot ve atmosfer ortamında kristalize edilmiştir. XPS analizleri karşılaştırıldığında yapı bileşenlerine ait spektrumlar ve bağlanma enerjileri yakın değerlerdedir ve yapıda oluşan bağlar benzerlik göstermektedir [59]. XPS analiz sonuçları diğer literatür kaynaklarıyla da uyumlu olup

yakın değerlerdedir [21,49,60,61,62]. Bu değerler Tablo 5.2' de verilmiştir. XPS sonuçları raman spektroskopisi ve F-TIR sonuçları ile uyumludur.

Tablo 5.2. XPS kısmi spektrumu ile tespit edilen bağ türleri.

O1s	Ti1s	C1s	B1s	N1s
Ti-O Bağı	Ti ⁴⁺ 2p ½ Bağı	C=C Bağı	B-N Bağı	N-B Bağı
-OH Bağı	Ti ³⁺ 2p ½ Bağı	C=O Bağı	-----	-----
-----	Ti ⁴⁺ 2p 3/2 Bağı	-----	-----	-----



Şekil 5.5. XPS kısmi spektrum analiz sonuçları (a) O1s. (b) Ti 2p. (c) C1s. (d) B1 s. (e) N1s.

5.4. XRD Analizi

Üretilen numunelerin yapısı ve kimyasal özellikleri hakkında bilgi sahibi olmak üzere XRD cihazı yardımıyla analizi yapılmıştır. Numunelere ait XRD spektrumları birinci ve ikinci grup olmak üzere sonuçlar Şekil 5.6.(a,b)' de gösterilmiştir.

Şekil 5.6. incelendiğinde tüm numunelerde görülen yaklaşık $2\theta=25.3, 37.9, 48, 54.4$ derecelerindeki kırınım pikler TiO_2 ' nin (101), (004), (200), (211) düzlemlerdeki anataz fazına ait pikleridir [63]. Ayrıca, yaklaşık $2\theta=27.4$ ve 36.1 derecelerde (110), (101) düzlemlerindeki şiddetleri farklı olarak görülen pikler TiO_2 ' nin rutil fazına aittir [64]. TiO_2 ' ye ait anataz, rutil ve brukit fazları bulunmakta olup kalsinasyon sıcaklığı ile alakalı olarak faz dönüşümleri gerçekleşmektedir [47,65]. Şekil 5.6.(a,b)' deki analizlerde anataz ve rutil fazı belirgin şekilde görülmüştür. Kalsinasyon sıcaklığından dolayı 31° ve (121) düzleminde bulunan brukit fazı görülmemiştir [66]. Adly ve grubu tarafından yapılan çalışmada Anataz kristallerinin topraklar içerisinde sinterlendiği ve kristallerin bu topraklar içerisinde büyüdüğü bildirilmiştir. Çünkü sinterleme sıcaklığı ile anataz fazının oluşturduğu toprakların etkilendiği görülmüştür [60].

Mutuma ve grubu tarafından yapılan çalışmada sol-jel tekniği ile üretilmiş ve farklı pH ve farklı kalsinasyon sıcaklıklarında numuneler hazırlanmış ve XRD analizleri yapılmıştır. Bu çalışmada $200^\circ C$ 'de yapılan kalsinasyonda anataz ve brukit fazı görülmüş rutil fazı görülmemiştir, $600^\circ C$ ' de rutil fazı görülmeye başlanmış, $800^\circ C$ ' de ise neredeyse tamamı rutil fazına dönüşmüştür [66].

Benzer olarak da yine Adly ve grubu tarafından yapılmış çalışmada kalsinasyon parametresi incelenmiş $400-1000^\circ C$ arasında ($100'$ er derecede sıcaklık arttırılarak inceleme yapılmış) rutil fazının $600^\circ C$ ' de çıktığı görülmüştür. Bu çalışmada verilen sonuçlara göre numunelerimizde $550^\circ C$ ' de yaptığımız kalsinasyonda rutil fazına dönüşümün gerçekleştiği tespit edilmiştir [60].

Nolan ve grubu tarafından yapılan çalışmada sol-jel tekniği kullanılmış ve TiO_2 ' nin kristal fazını belirlemek için kalsinasyon işlemi uygulanmıştır. $600^\circ C$ ' de rutil fazı görülmeye başlanmıştır. Rutil fazına dönüşümün hidroliz aşamasında kullanılan su miktarındaki artış ile alakalı olduğu, su içindeki solun asitliğini azalttığı ve bu azalma sonucu zayıf bir jel ağı oluşturduğu ayrıca sıcaklığı düşürdüğü gözlenmiştir. Artan su içeriğinin artan hidrolize neden olduğunu ve bunun termodinamik olarak rutil faz dönüşümünü desteklediği görülmüştür [67].

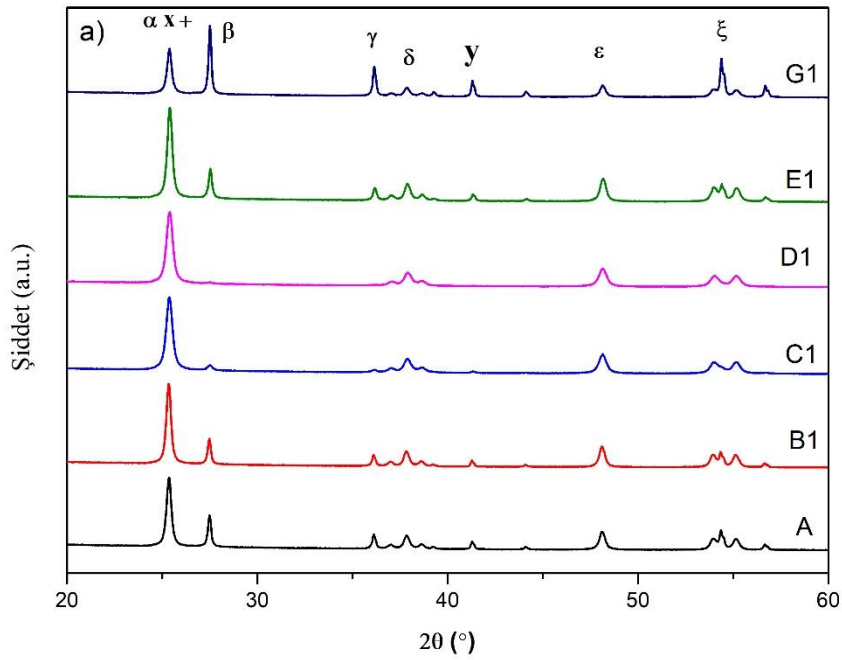
Yapıda rutil ve anataz fazı birlikte bulunduğu XRD analizlerinde görülmektedir.

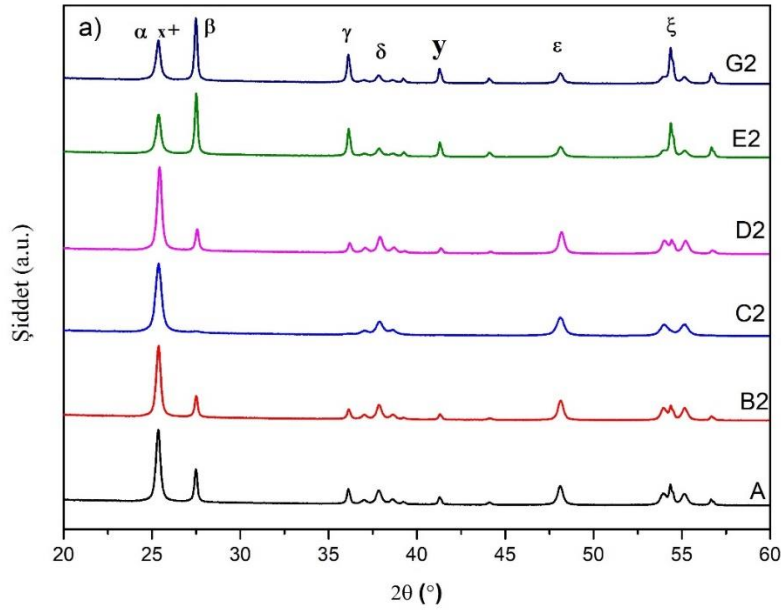
C2, D1 numunelerinde rutil fazının diğer numuneler kıyasla belirgin olmayan şiddette pik verdiği görülmüştür. Bu durumda rutil fazının nano kompozit numunelere eklenen katkılarla alakalı olmadığı analiz esnasındaki fiziksel durumundan kaynaklanıyor olabileceğini düşünülmektedir.

XRD analizlerinde takviye olarak katkılanmış olan BNNS' ye ait karakteristik pik $26,7^\circ$ de (002) düzleminde ve 41° de olan (100) düzleminde bulunan pikidir. Ayrıca diğer takviye elemanı olan grafene ait karakteristik pik $26,7^\circ$ de ve (002) düzleminde görülmüştür [63]. Literatür bilgileriyle de doğrulanan XRD analizi sonuçları göstermektedir ki TiO_2 -grafen-BNNS kompozitleri başarılı bir şekilde üretilmiştir. Numunelere ait XRD değerleri Tablo 5.3' de verilmiştir.

Tablo 5.3. XRD analiz sonuçları değerleri.

Sembol	Faz	Derece	Düzlem
α	TiO_2 (Anataz)	25.3	(101)
β	TiO_2 (Rutil)	27.4	(110)
γ	TiO_2 (Rutil)	36.1	(101)
δ	TiO_2 (Anataz)	37.9	(004)
ϵ	TiO_2 (Anataz)	48	(200)
ζ	TiO_2 (Anataz)	54.4	(211)
x	BNNS	26.7	(002)
y	BNNS	41	(100)
+	Grafen	26.7	(002)





Şekil 5.6. XRD analizi sonuçları (a) birinci grup (b) ikinci grup.

5.5. Raman Spektroskopisi Analizi

Üretilen numunelerin moleküllerindeki kafes titreşimleri ile numunelerin kimyasal karakterleri hakkında bilgi sahibi olarak karakterizasyon yapabilmek adına raman spektroskopisi ile analiz yapılmıştır. Numunelerin analiz sonuçları birinci ve ikinci grup olmak üzere iki kısımda incelenmiş, sonuçlar Şekil 5.7.(a,b)' de gösterilmiştir.

Numunemizde anataz ve rutil fazı bir arada bulunmaktadır. Anataz birim hücresi hacim merkezli yapıdadır ve iki basit birim hücre içerir. Altı raman modu vardır. $A_{1g} + 2B_{1g} + 3E_g$ ve üç aktif raman modu vardır. $A_{2u} + 2E_u$ dur. Rutil faz birim hücresi ve space grupta iki TiO_2 molekülüne sahiptir. Birim hücrede 6 atom vardır, toplamda 15 raman modu uygular. Bunlar $A_{1g} + A_{2g} + A_{2u} + B_{1g} + B_{2g} + 2B_{1u} + E_g + 3E_u$ 'dur [68].

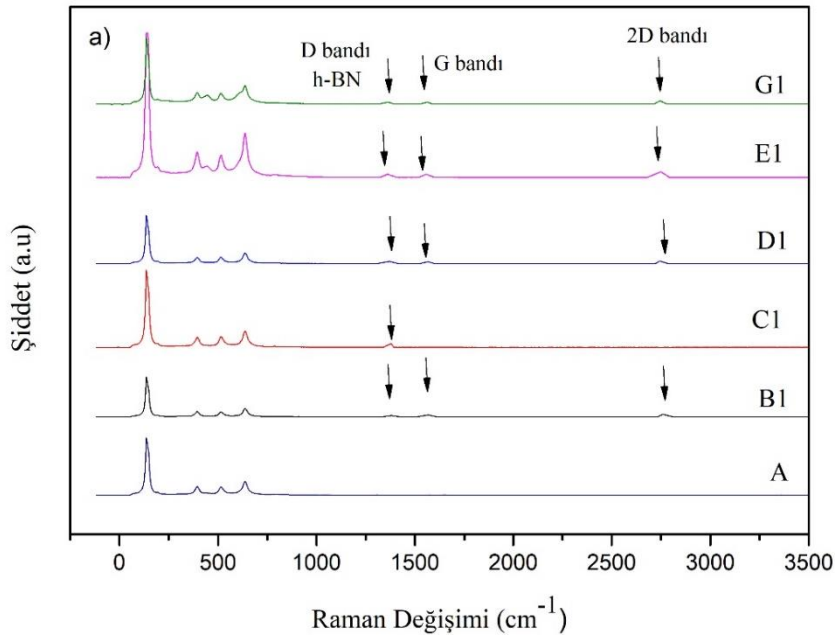
Stengl ve çalışma grubu h-BN/ TiO_2 nanokompozit malzemelerin raman analizinde anataz fazı için titreşim modunu 144 cm^{-1} (E_{g1}), 197 cm^{-1} (E_{g2}), 399 cm^{-1} (B_{1g}), 512 cm^{-1} ($B_{1g} + A_{1g}$), 635 cm^{-1} (e_g) olarak bulmuşlardır [69]. Balachandran ve eror TiO_2 raman analizi çalışmalarında rutil faz için raman modunu 144 cm^{-1} (B_{1g}), 448 cm^{-1} (E_g), 612 cm^{-1} (A_{1g}), 822 cm^{-1} (B_{2g}) olarak bulmuştur [68].

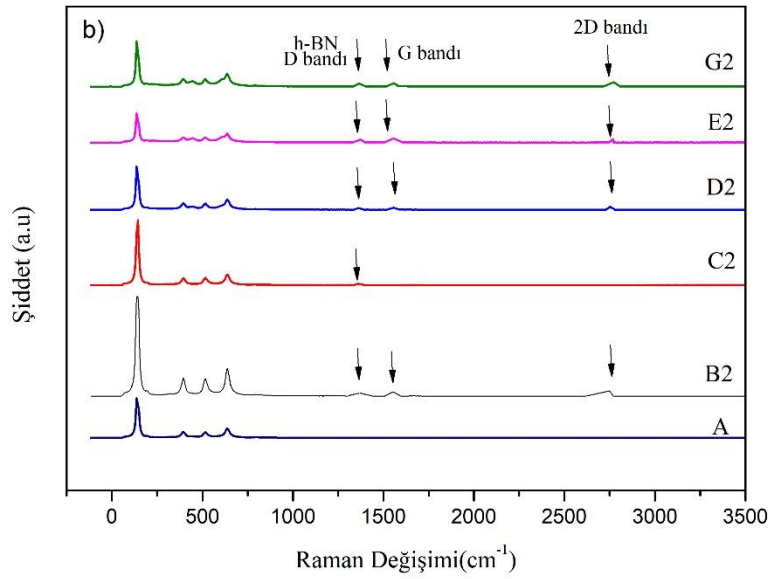
Raman spektroskopisinde matris malzememiz olan TiO_2 ' ye ait aktif titreşim modları $\sim 144\text{ cm}^{-1}$, $\sim 393\text{ cm}^{-1}$, $\sim 515\text{ cm}^{-1}$, $\sim 637\text{ cm}^{-1}$ dalga boylarındaki karakteristik pikler tüm numunelerde açıkça görülmektedir [49].

Raman spektrumunda D, G ve 2D piki sırasıyla $\sim 1350 \text{ cm}^{-1}$, $\sim 1582 \text{ cm}^{-1}$ (E_{2g}) ve $\sim 2700 \text{ cm}^{-1}$ dalga boyunda görülmektedir. İki boyuta sahip altıgen kafes içerisinde bulunan sp² hibritleşmiş "C" atomlarına ait titreşimleri G piki ile alakalıdır. Grafene ait D piki, tabakaların hata ve bozukluklarla ilgilidir. Ramanda grafene ait en önemli pik $\sim 2700 \text{ cm}^{-1}$ dalga boyundaki 2D noktasıdır, bu pik kusur belirtisi olmayan daima grafene ait olduğu bilinen güçlü bir piktir. 2D tepe noktasının şekli; konumuna, yoğunluğuna katman sayısında bağlıdır. Piklerin yoğunluğunun azalması, katmanların azalması ile alakalıdır [21]. Şekil 5.7.' de grafen tabakalarına ait 2D pikinin görülmesiyle, farklı tabakalar halinde bulunan grafenin varlığı ispatlanmıştır.

Grafen takviyesi olmayan C1 ve C2 numunelerinde görülen D piki diğer takviye olan BNSS ile alakalı olup B1 ve B2 numunelerinde görülen D piki grafen tabakalarına ait hata ve bozuklukların olduğunu göstermektedir. Kusursuz grafenin kimliği niteliğindeki 2D pikinin göstergesi $\sim 2700 \text{ cm}^{-1}$ dalga boyunda en yoğun şekilde B2' e ait spektrumunda görülmektedir.

Raman spektroskopisinde 1366 cm^{-1} dalga boyunda bulunan D piki h-BN' ye ait karakteristik piktir. Hibrit hale gelmiş sp² B-N-B bağına ait düzlemsel titreşimi ile ilgilidir. 1366 cm^{-1} (E_{2g}) dalga boyuna ait bu pik BNNS' lerde dar ve yoğun olmakla birlikte düşük konsantrasyona ve hatalara sahip yapıları gösterir. [21]. Raman spektroskopisinde BNNS varlığının göstergesi olan D bandı görülmüştür. Analiz sonuçları literatür bilgileriyle karşılaştırılmış, numune bileşenlerine ait bağların oluşturduğu pikler doğrulanarak karakterizasyonu başarılı şekilde yapılmıştır.



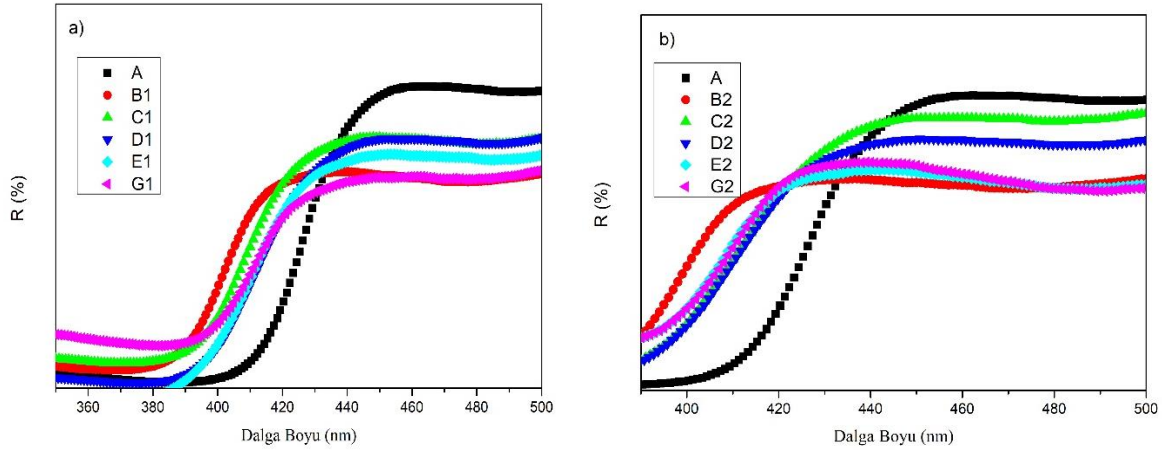


Şekil 5.7. Raman analizi sonuçları (a) birinci grup (b) ikinci grup.

5.6. UV-VIS-NIR Analizi

Sol-jel yöntemiyle üretilen nanokompozit numunelerin karakterizasyonu UV Spektroskopisi yardımıyla yapılmış ve yansıma spektrum analizi Şekil 5.8.' de ve enerji -band aralıkları Şekil 5.9' da olmak üzere grafikleri gösterilmiştir.

Yansıma spektrumu (%R) valans bandı ve iletim bandı arasındaki muhtemel geçişleri çalışmak için kullanılır. Titanyumun yarı iletken özelliği yoğun olarak nokta hatalarına bağlıdır. Saf ve stokiyometrik titanya dielektriktir. Eğer stokiyometri çeşitli ise bilinen yasak enerji aralığı onu yarı iletken yapar. Titanyanın d orbital elektronları bir bağda kullanılırsa, bunlar 3d 'de bulunmazlar. Ancak oksijen 2p 'de yer alır. Stokiyometrideki çeşitlilik, 2p bandında oksijen ve 3d bandında elektronlarda boşluklar üretebilir. Sonuç olarak sol-jel yöntemi ile üretilen titanyumun özelliği nokta hatalarının yoğunluğu, stokiyometrik oran ve impürte miktarına bağlıdır [70]. Şekil 5.8'de verilen yansıma spektrumu değerlerine göre saf TiO_2 'un yansıma spektrumu değeri 445 nm civarındadır ve bu değer katkılanma oranına bağlı olarak azalmaktadır.



Şekil 5.8. UV analizi sonuçları yansıtma spektrum analizi (a) birinci grup (b) ikinci grup.

TiO₂, UV bölgesinde yoğun bir emilim gösterir ve titanya' nın emilim kenarı kolayca ayırt edilebilir. Bulk TiO₂ ile karşılaştırıldığında, nano- TiO₂'nin alt dalga boyuna yansıtma spektrumu belirli bir emilim kenarı vardır. Titanya, valans bandından (2p orbitalleri tarafından oluşturulan oksit anyonları) iletim bandına (3d orbitallerinden oluşan Ti⁴⁺ katyonları) 3.5 eV' lik (bulk) bir bant boşluğuna atfedilen yük aktarımına sahiptir. Bu nedenle, emme kenarı p durumlarından d durumlarına elektron geçişine karşılık gelir. Nano-TiO₂'nin band boşluğundaki artış, partikül boyutu ile ilişkilendirilmektedir.

Malzemenin görünür bölgedeki bir enerji ile ayrılan elektronik enerji seviyeleri varsa, elektronları dolu enerji seviyesinden (valans bandı) bu boş seviyeye (iletim bandı) taşımak için bir miktar ışık enerjisi emebilir. Bu, bir referans kaynağa göre söz konusu enerjideki ışık miktarında nispi bir azalmaya neden olur. Başka bir deyişle, iletim / yansıtma yüzdesi azalacaktır.

Kompozitlerin optik bant boşlukları, düşük absorbans seviyelerine sahip numunelerden elde edilen dağınık yansıtma spektrumlarının analizi için Kubelka-Munk teorisine dayanan optik yansıtma tekniği kullanılarak hesaplanmıştır. Kompozitlerin yansıtma spektrumları, üretilen kompozitlerin malzemeyi emici hale getirdiğini göstermiştir. Kubelka-Munk işlevi aşağıdaki denklemlerle hesaplanabilir

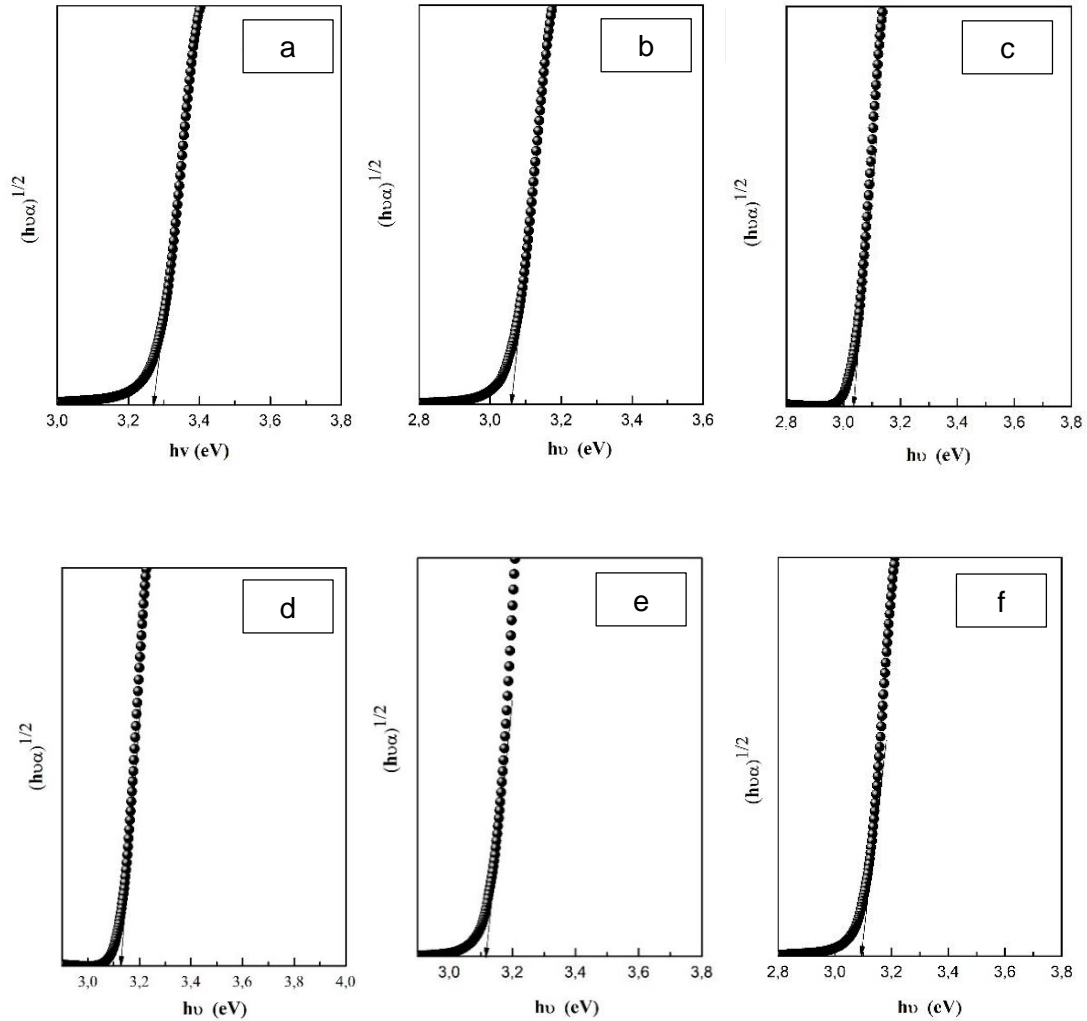
$$F(R) = \frac{(1-R)^2}{2R} \quad (4)$$

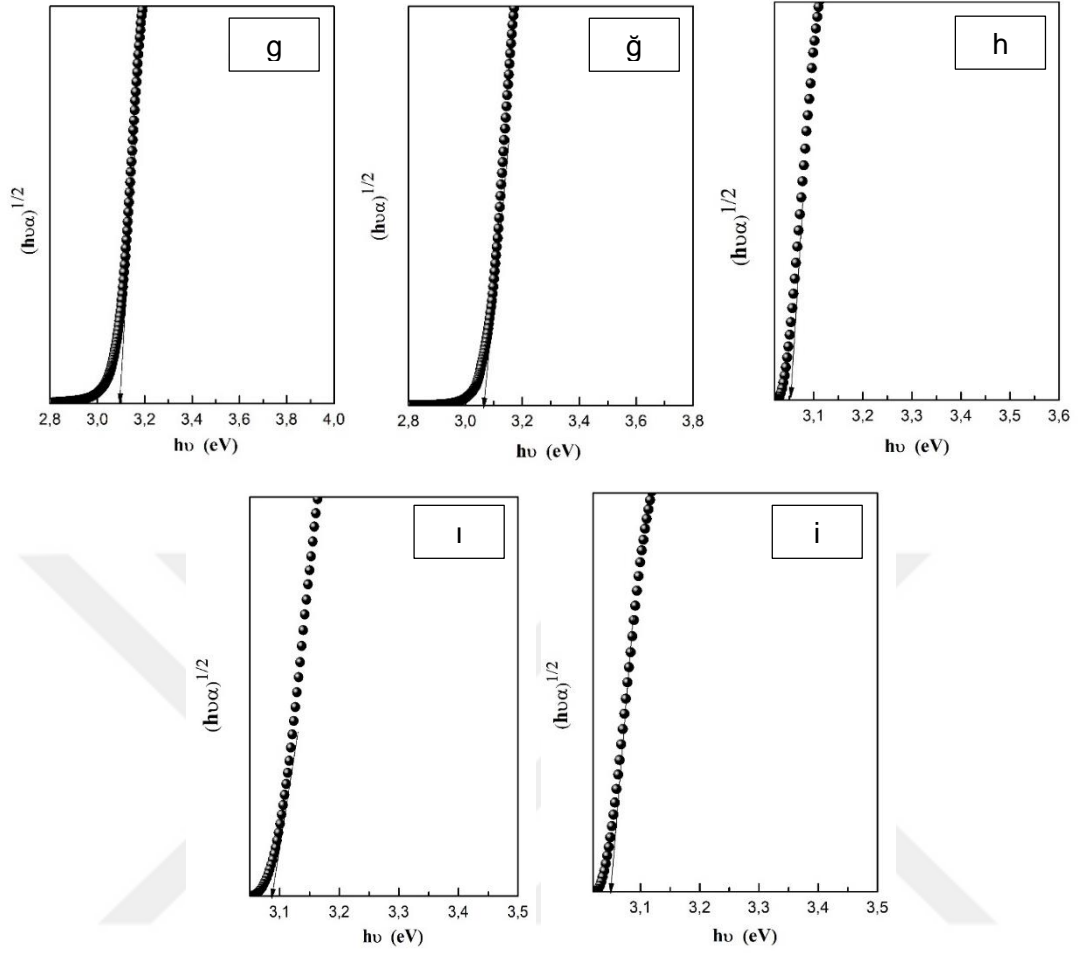
Burada F (R), absorbansa karşılık gelen Kubelka-Munk fonksiyonudur ve R yansıtma değeridir. Enerji bandı boşluğunun değerleri genellikle bağımlılığın doğrusal kısmının ekstrapolasyonu ile tahmin edilir [71].

Bu bilgiler ışığında, enerji band aralığı değerleri A, B1, B2, C1, C2, D1, D2, E1, E2, G1, G2 numuneleri için değerler Tablo 5.4.' de verilmiştir. Veriler, doldurulmuş değerlik bandı ile boş iletim bandı arasındaki ayırımın ortalama 3.10 eV civarında olduğunu göstermektedir. Grafen takviyenin yasak enerji aralığını daha etkili bir şekilde düşürdüğü görülmüştür.

Tablo 5.4. Numunelere ait band aralığı değerleri.

Numune kodu	Band aralığı değeri
A	3.27 eV
B1	3.06 eV
B2	3.02 eV
C1	3.12 eV
C2	3.11 eV
D1	3.097 eV
D2	3.1 eV
E1	3.06 eV
E2	3.04 eV
G1	3.08 eV
G2	3.05 eV





Şekil 5.9. Enerji -band aralıkları (a) A numunesi, (b) B1 numunesi, (c) B2 numunesi, (d) C1 numunesi, (e) C2 numunesi, (f) D1 numunesi, (g) D2 numunesi, (ğ) E1 numunesi, (h) E2 numunesi, (l) G1 numunesi, (i) G2 numunesi.

6. SONUÇLAR ve ÖNERİLER

Sıvı faz eksfoliasyon yöntemi ile grafen ve BNNS nano tabakalar üretilmiştir. Üretilen nano takviyeler TiO_2 matrisli nanokompozit üretiminde kullanılmıştır. Yapılan analiz sonuçlarına göre genel olarak numunelere ait bileşenlerin literatür bilgileriyle uyumlu sonuçlar verdiği, üretilen takviye malzemelerin nano boyutta olduğu ve nanokompozit üretiminin başarılı şekilde gerçekleştiğini göstermiştir.

Numunelerin SEM ve TEM görüntüleri alınmış, matris TiO_2 ' ye ait partiküler yapı görülmüştür. Numunelerin takviye elemanlarına göre tabakalarına ayrılmış grafen ve BNNS, TiO_2 yapı içerisinde ayrı ayrı veya birlikte olmak üzere net bir şekilde görülmüştür. Grafitten grafen, BN' den BNNS üretiminin 2 saat ve %75 güç ile sıvı faz eksfoliasyon yönteminde başarılı olduğu görülmüştür. Katmanlı yapıların TEM görüntüleri SEM' i desteklemektedir.

Elde edilen numunelerin kristalliği ise, XRD analizi yapılarak tespit edilmiştir. $550\text{ }^\circ\text{C}$ ' deki kalsinasyon sıcaklığı sonucu TiO_2 ' ye ait farklı kristal yapılara sahip anataz ve rutil fazının bu sıcaklıkta birlikte görüldüğü tespit edilmiştir. Grafen ve BNNS' nin kristal yapısına ait piklerde yapıda açık bir şekilde görülmüştür.

Raman spektroskopisi sonuçlarına göre TiO_2 tüm numunelerde moleküler arası titreşimler incelenmiştir. Bu teknik ile grafen ve BNNS nano tabakaların çeşitli katmanlarda bulunduğu gözlemlenmiştir. Raman sonuçları ile üretilen takviyelerde kusurlar olduğu görülmüştür, bu kusurların sıvı faz eksfoliasyon işleminde kullanılan solventlerden kaynaklanmaktadır, fakat çok düşük oranlarda olduğundan diğer üretim yöntemlerine ve solventlere kıyasla işlem başarılı sayılmıştır. Elde edilen bu bilgiler, sentezlenen grafen ve BNNS' lerin başarılı olduğunu göstermektedir.

F-TIR analizleri sonucunda grafen ve BN nanotabakaların sırasıyla 1408 ve 1540 cm^{-1} ' de titreşim piki verdiği görülmüştür. Ayrıca matris malzemesi olan TiO_2 $500-700\text{ cm}^{-1}$ ' de titreşim göstermiştir. Yapıda kullanılan solventlerden dolayı belirgin bir bant titreşimi 2349 cm^{-1} ' de görülmektedir. Ayrıca 3300 cm^{-1} ' de $-OH$ grubu titreşim bandı göstermiştir.

Numunelerin UV analizleri ile yansıtma spektrumu ile band aralıkları hesaplanmış ve özellikle grafen takviyeli numunelerde daha düşük band aralıklarının olduğu tespit edilmiştir. BNNS katkısı band aralıklarını grafen kadar geliştirmemiştir. BNNS, grafen ile kıyaslandığında yalıtkan karakterlidir. Yansıtma spektrumu değerinin katkısız numumede yaklaşık 445 nm civarında olduğu ve bu değer katılanma oranına bağlı olarak azalmaktadır.

Sonuç olarak nanokompozit numunelerin karakterizasyonu net sonuçlarla gerçekleştirmiştir. Bu çalışmada yalnız grafen ve BNNS ve birlikte farklı oranlarda BNNS ve grafen katılanması yapılarak malzemenin karakterizasyonu incelenmiştir. Sonraki çalışmalarda karakterize edilen nanokompozitlerin fiziksel ve mekanik özellikleri ve özellikle de TiO_2 esaslı

oldukları için fotokatalitik özellikleri incelenebilir. Ayrıca farklı matris ve takviye oranları denenerek üretim gerçekleştirilebilir.



KAYNAKLAR

- [1]. Erkoç, Ş. (2007). *Nanobilim ve Nanoteknoloji*. Ankara: Otdü Yayıncılık.
- [2]. Durukan, B. (2019). *Takviyelerine göre kompozit malzeme çeşitleri*. 04 Mart 2020 tarihinde <http://www.barisdurukan.com/2019/01/yangin-merdivenlerinde-kompozit-malzeme.html> adresinden erişildi.
- [3]. Yılmaz, M. S. (2014). *Nanomalzemelerin mimaride kullanım olanakları*. Yüksek lisans tezi, Karadeniz Teknik Üniversitesi, Trabzon.
- [4]. Beşergil, B.. *Nanometre skalası*. 30 Nisan 2020 tarihinde <http://bilsenbesergil.blogspot.com/p/nanobilimve-nanoteknoloji-nanoteknoloji.html> adresinden erişildi.
- [5]. Kut, D., Güneşoğlu, C., (2005). Namoteknoloji ve tekstil sektöründeki uygulamaları. *Tekstil&Teknik dergisi*, 224-230.
- [6]. Birhan, D. (2019). *Grafen katkılı nanokompozit fotokatalizörlerin üretimi, karakterizasyonu, termal, fotokatalitik, antibakteriyel ve mekanik özelliklerinin incelenmesi*. Yüksek lisans tezi, Atatürk Üniversitesi, Erzurum.
- [7]. Beşergil, B.. *Nanomalzeme hakkında bilgi*. 16 Mayıs 2020 tarihinde <http://bilsenbesergil.blogspot.com/p/nanomalzeme-nanomaterial.html> adresinden erişildi.
- [8]. Beşergil, B.. *Nanomalzemelerin sınıflandırılması*. 16 Mayıs 2020 tarihinde <http://bilsenbesergil.blogspot.com/p/nanomalzemelerin-snflandrlmas.html> adresinden erişilmiştir.
- [9]. Kılıç, E. (2019). *Grafen esaslı yeşil nanokompozitlerin hazırlanması, karakterizasyonu ve çeşitli uygulamalarda kullanılması*. Doktora tezi, Hacettepe Üniversitesi, Ankara.
- [10]. Weng, Q., Wang, X., Wang, X., Bando, Y., Golberg, D.. (2015). Functionalized hexagonal boron nitride nanomaterials: emerging properties and applications. *The Royal Society of Chemistry* 2016 :DOI: 10.1039/c5cs00869g.
- [11]. Arpacı, K. A. (2019). *AA2024/h-BN/B4C hibrit nanokompozitlerin üretimi ve özelliklerinin incelenmesi*. Yüksek lisans tezi, Karadeniz Teknik Üniversitesi, Trabzon.
- [12]. Beşergil, B.. *Nanokompozit hakkında bilgi*. 17 Mayıs 2020 tarihinde <http://bilsenbesergil.blogspot.com/p/nanokompozit-nanocomposite.html> adresinden erişildi.
- [13]. Beşergil, B.. *Nanokompozit malzemelerin sınıflandırılması*. 14 Mayıs 2020 tarihinde <http://bilsenbesergil.blogspot.com/p/nanokompozitlerin-snflandrlmas.html> adresinden erişildi.
- [14]. Scarpelli, F., Mastropietro, T.F., Poerio, T., Godbert, N..(2018). Mesoporous TiO₂ Thin Films: State of the Art. *Sustainable Materials and Technologies*. DOI: 10.5772/intechopen.74244.
- [15]. Huo, C., Yan, Z., Song, X., and Zeng, H. (2015). 2d Materials via liquid exfoliation: A review on fabrication and applications. *Science Bulletin*, 60(23), 1994-2008.
- [16]. Wang, X., Zhi, C., Weng, Q., Bando, Y., and Golberg, D. (2013). Boron Nitride Nanosheets: Novel Syntheses And Applications In Polymeric Composites. *In Journal Of Physics*, 471(1), P. 012003).
- [17]. Wang, M., and Yang, E. H. (2018). Thz applications Of 2d Materials: Graphene And Beyond. *Nano-Structures and Nano-Objects*, 15, 107-113.

- [18]. Han, Y., Ge, Y., Chao, Y., Wang, C., and Wallace, G. G. (2018). Recent progress in 2d materials for flexible supercapacitors. *Journal Of Energy Chemistry*, 27(1), 57-72.
- [19]. Yang, Z. (2017). *Electronic device fabrication and characterization based on twodimensional Materials*. Doctoral dissertation, University of Illinois at Urbana.
- [20]. Rubayat, M., Tinjil, E, Jeong, Y., Yin, Z., Panaccione, W., Wang, M. C.. (2019). Ångström-Scale, Atomically Thin 2D Materials for Corrosion Mitigation and Passivation. *Coatings an Open Access Journal by MDPI*, 2.330.
- [21]. Safa, H. (2019). *Bor nitrür nanotabaka sentezi ve karakterizasyonu*. Yüksek lisan tezi, Mersin Üniversitesi, Mersin.
- [22]. Yurdakul, A., Subaşı, Ç., Şener, E., Yurdakul, H. (2019). Hegzagonal Bor Nitrür Nano Levha (h BNNS) Katkılı Termal Macun Üretimi ve Performans Ölçümü. *AKÜ FEMÜBİD*, 19, 79-88.
- [23]. Luo, W., Wang, Y., Hitz, E., Lin, Y., Yang, B., & Hu, L. (2017). Solution processed boron nitride nanosheets: synthesis, assemblies and emerging applications. *Advanced Functional Materials*, 27(31), 1701450.
- [24]. *Karbon atomu bilgileri*. 16 Mayıs 2020 tarihinde <https://www.britannica.com/science/carbon-chemical-element> adresinden erişildi.
- [25]. *Grafenin tanımı ve özellikleri*. 12 Aralık 2019 tarihinde <https://malzemebilimi.net/grafen-uretimi-ve-kullanim-alanlari.html> adresinden erişildi.
- [26]. Hao, R., Qian, W., Zhang, L., Hou, Y., Commun, C. (2008). Aqueous dispersions of TCNQanion-stabilized graphene sheets. *Chem Commun (Camb)*. 28, (48), 6576-6578
- [27]. Bedeloğlu, A., Taş, M. (2016). Grafen ve grafen üretim yöntemleri. *AKÜ FEMÜBİD* 16, 031203 (544-554).
- [28]. Tekeli, M. (2019). *Grafitten sıvı faz ekfolasyon yöntemi ile nano boyutlu tabaka üretimi*. Yüksek lisan tezi, Mersin Üniversitesi, Mersin.
- [29]. Güler, Ö., Güler, S. H., Selen, V., Albayrak, M.G., Evin, E. (2015). Production of graphene layer by liquid-phase exfoliation with low sonication power and sonication time from synthesized expanded graphite. *Nanotubes and Carbon Nanostructures*, 24:2, 123-127.
- [30]. Güler, Ö., Güler, S.H. (2017). Sıvı Faz Ekfolasyon Yöntemiyle Grafen – Karbon Nanotüp Hibrit Yapısının Oluşumu. *Fırat Üniv. Fen ve Müh. Bil. Dergisi* 29(1), 67.-72, 2017.
- [31]. Kim, S. J., Choi, K., Lee, B., Kim, Y., and Hong, B. H. (2015). Materials for flexible, stretchable electronics: graphene and 2d materials. *Annual Review Of Materials Research*, 45, 63-84.
- [32]. Ateş, H., Bahçeci, E. (2015). Nano Malzemeler için Üretim Yöntemleri. *Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi*, 3(2):483-499.
- [33]. Galstyan, V., Bhandari, M.P., Sberveglieri, V., Sberveglieri, G., Comini, E.. (2018). Metal Oxide Nanostructures in Food Applications: Quality Control and Packaging. *Chemosensors*, 6, 16; doi:10.3390/chemosensors6020016.
- [34]. Novoselov, K. S., Fal'ko, V.I., Colombo, L., Gellert, PR., Schwab, MG., Kim, K., (2012). A roadmap for graphene. *Nature*, 490, 192–200.

- [35]. Brownson, D. A. C., Kampouris, D.K., Banks, C.E. (2012). Graphene electrochemistry: fundamental conceptsthrough to prominent applications. *The Royal Society of Chemistry*, 41, 21, 6944-6976.
- [36]. Güler, Ö., Selen, V., Safa, H., Dursun, G. (2018). ZnO-Grafen Nanokompozitinin Sol-Jel Yöntemiyle Üretimi ve Fotokatalizör Olarak Kullanılması. *Çukurova Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi Dergisi*, 33(3), 207-216.
- [37]. Schön, J.H., Kloc, C., Siegrist, T., Steigerwald, M., Svensson, C., Batlogg, B., (2001). Superconductivity in single crystals of the fullerene C70. *Nature*, 413, 831 – 833
- [38]. Cin, Z. İ. (2015). *Düşük sıcaklıkta sol-gel yöntemiyle elde edilmiş çinko oksit (zno) kaplanmış tekstil malzemelerinin üretimi ve karakterizasyonu*. Yüksek lisans tezi. Bursa Teknik Üniversitesi, Bursa.
- [39]. Brinker, C. J., Scherer G. W. (1990). *The Physics and Chemistry of Sol Gel Processing*. New York: Academic Press Inc..
- [40]. Brinker, C. J., (1990). *The Colloid Chemistry of Silica. Columb“ Sol-Gel Processing*. New York: Academic Press Inc..
- [41]. Brinker, C. J., (1994). *Journal of Non-Crystalline Solids“ Sol-Gel Processing*. Columbus OH.: ACS Publication.
- [42]. Takgün, M. (2016). *Kadmiyum oksit karbon nanotüp nanokompozitinin elektriksel ve optik özellikleri*. Yüksek lisan tezi, Fırat Üniversitesi, Elazığ.
- [43]. Beşergil, B.. *Sol-jel yönteminin farklı aşamaları ve yolları*. 17 Mayıs 2020 tarihinde <http://bilsenbesergil.blogspot.com/p/sol-jel-proses-sol-gel-process.html> adresinden erişildi.
- [44]. Bhorla, R.S. (2019). Enhancing liquid phase exfoliation of graphene in organic with solvent additives. *Chapter, intechopen*. DOI: 10.5772/intechopen.81462
- [45]. Güler, S. H. (2013). *Mekanik Alaşım Yöntemiyle Bor Nitrür Nanotüpün Üretim Parametrelerinin Araştırılması*. Doktora tezi, Fırat Üniversitesi, Elazığ.
- [46]. Smith, K.K., Redeker, N. D., Rios, J. C., Mecklenburg, M.H., Marcischak, J. C., Guenther, A. J., Ghiassi, K. B.. (2019). Surface Modification and Functionalization of Boron Nitride Nanotubes via Condensation with Saturated and Unsaturated Alcohols for High Performance Polymer Composites. *ACS Appl. Nano Mater*, 2, 4053–4060.
- [47]. Yahaya, M. Z., Azam, M. A., Teridi, M. A. M., Singh, P. K., Mohamad, A. A.. (2016). Recent characterisation of sol-gel synthesised TiO₂ nanoparticles. *Environ SCI Pollut Res Int.*, 32734-3275.
- [48]. *Spektroskopi tanımları ve özellikleri*. 19 Şubat 2020 tarihinde <http://daytam.atauni.edu.tr/laboratuvar/ileri-spektroskopi-laboratuvari/> adresinden erişildi.
- [49]. Sheng, Y., Yang J., Wang, F., Liu L., Liu, H., Yan, C., Guo, Z. (2018). Sol-gel synthsized hexagonal boron nitride/titania nanocomposites with enhanced photocatalytic activity. *Applied Surface Science* S0169-4332(18)32554-6.
- [50]. Yurddaşkal, M., Kartal, U., Doluel, E. C.. (2019). Titanyum dioksit/indirgenmiş grafen oksit kompozitlerin üretimi ve fotokatalitik özelliklerinin incelenmesi. *Politeknik Dergisi*, 23(1): 249-255, (2020).

- [51]. Fan, D., Feng, J., Liu, J., Gao, T., Ye, Z., Chen, M., Lv, X.. (2016). Hexagonal Boron Nitride nanosheets exfoliated by Sodium Hypochlorite Ball Mill and their Potential Application in Catalysis. *Ceramics International*, <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.01.105>.
- [52]. Shafae, M., Goharshadi, E. K., Mashreghi, M., Sadeghinia, M. (2018). TiO₂ nanoparticles and TiO₂@graphene quantum dots nanocomposites as effective visible/solar light photocatalysts. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, S1010-6030(17)31611-8.
- [53]. Rahimi, R., Zargari, S., Shojaei, Z.S., Ghaffarinejad, A.. (2014). Photoelectrochemical Investigation of TiO₂-Graphene Nanocomposites. *Department of Chemistry, Iran University of Science and Technology*, 16846-13114.
- [54]. Wojtoniszak, M., Zielinska, B., Kalenczuk, R. J., Mijowska, E.. (2012). Photocatalytic performance of titania nanospheres deposited on graphene in coumarin oxidation reaction. *Materials Science*, 30(1), 32-38.
- [55]. Kurajica, S., Minga, I., Mandić, V., Mužina, K. (2017). Sol-Gel Preparation Of Nanocrystalline Titania Photocatalyst Using Ethyl Acetoacetate Modified Ti(N-Buo)₄ Precursor. *Eur. Chem. Bull.*, 6(4), 155-162.
- [56]. Basheer, C. (2013). Application of Titanium Dioxide-Graphene Composite Material for Photocatalytic Degradation of Alkylphenols. *Journal of Chemistry*, 2013, 456586.
- [57] Shammala, F.A., Halloran, K. O. (2017). Application of Titanium Dioxide-Graphene Nanocomposite Material in Visible Light Radiation for Photocatalytic Degradation of Water Pollutants. *IJBET*, 6(3):18-31. (ISSN: 0976 – 2965)
- [58] Gao, W., Zhao Y., Yin, H. (2018). Lateral size selection of liquid exfoliated hexagonal boron nitride nanosheets†. *RSC Adv.*, 8, 5976.
- [59]. Casaos, A.A., Sampaio, M.J., Córdoba, C.J., Martínez, M.T., Silva, C.G., Faria, J.L., Silva, A.M.T. (2015). Evaluation of sol-gel TiO₂ photocatalysts modified with carbon or boron compounds and crystallized in nitrogen or air atmospheres. *Chemical Engineering Journal*, S1385-8947(15)00626-9.
- [60]. Adly, M. S., El-Dafrawy, S. M., El-Hakam, S. A.. (2019). Application of nanostructured graphene oxide/titanium dioxide composites for photocatalytic degradation of rhodamine B and acid green dyes. *Journal of Materials Research and Technology*, 926; 13.
- [61]. Liu, Y., Pei, F., Lu, R., Xu, S., Cao, S.. (2014). TiO₂/N-graphene nanocomposite via a facile in-situ hydrothermal sol-gel strategy for visible light photodegradation of eosin. *Y. Materials Research Bulletin*, 60, 188-194.
- [62]. Sönmez, A. (2019). *Süpfaktan Destekli Sıvı Faz Eksfoliasyon Yöntemi İle Grafen Üretimi*. Yüksek lisan tezi, Mersin Üniversitesi, Mersin.
- [63]. Dey, A., Nangare, V., More, P. V., Khan, M. A. S., Khanna, P. K., Sikder, A. K., Chattopadhyay, S.. (2015). A graphene titanium dioxide nanocomposite (GTNC): one pot green synthesis and its application in a solid rocket propellant. *RSC Advances-Royal society of chemistry*, 5, 63777.
- [64]. İbrahim, A., Mekprasart, W., Pecharapa, W.. (2017). Anatase/Rutile TiO₂ composite prepared via sonochemical process and their photocatalytic activity. *Material Today: Proceedings*, 4, 6159-6165.
- [65]. Coronado, D.R., Gattorno, G.R., Pesqueira, M.E.E., Cab, C., Coss, R., Oskam, G.. (2008). Phase-pure TiO₂ nanoparticles: anatase, brookite and rutile. *Nanotechnology*, 19, 145605 (10pp).

[66]. Mutuma, B. K., Shao, G. N., Kim, W. D., Kim, H. T.. (2014). Sol-gel synthesis of mesoporous anatase-brookite and anatase-brookite-rutile TiO₂ nanoparticles and their photocatalytic properties. *Journal of Colloid and Interface Science*, 422, 1-7.

[67]. Nolan, N.T., Seery, M.K., Pillai, S.. (2009). Spectroscopic Investigation of the Anatase-to Rutile Transformation of Sol-Gel-Synthesized TiO₂ Photocatalysts. *J. Phys. Chem.*, 113, 16151-16157.

[68]. U. Balachandran, N. G. Eror (1982). Raman Spectra of Titanium Dioxide. *Journal Of Solid State Chemistry*, 42, 276-282.

[69]. Štengl, V., Henych, J., Slušná, M. (2016). h-BN-TiO₂ Nanocomposite for Photocatalytic Applications. *Journal of Nanomaterials*, ID 4580516. <http://dx.doi.org/10.1155/2016/4580516>

[70]. T. Lopez, E. Sanchez, P. Bosch, Y. Meas and R. Gomez. (1992). FTIR and UV-Vis (diffuse reflectance) characterization of TiO, sol-gel. *Materials Chemistry and Physics*, 32, 141-152.

[71]. Güler, S.H., Boyrazlı, M., Başgöz, Ö., Yakuphanoglu, F. (2018). The effects of nanoporous Fe₂O₃ synthesized via mechano-thermal process on electrical and optical properties of zinc oxide. *Physica B: Condensed Matter*, 547, 120-126.

ÖZGEÇMİŞ

Adı ve Soyadı : Fatih KESEN

Doğum Tarihi : 09.09.1987

E-mail : fatihkesen01@gmail.com

Öğrenim Durumu :

Derece	Bölüm/Program	Üniversite	Yıl
Önlisans	Makine-Resim-Konstrüksiyon	Çukurova Üniversitesi	2008
Lisans	İşletme Yönetimi	Anadolu Üniversitesi	2013
Lisans	Metaller ve Malzeme Mühendisliği	Fırat Üniversitesi	2016
Yüksek Lisans	Nanoteknoloji ve İleri Malzemeler A.B.D.	Mersin Üniversitesi	2020

Görevler :

Görev Unvanı	Görev Yeri	Yıl
Mühendis	Devlet Su İşleri 6. Bölge Müdürlüğü	2010-