



**T.C.
BURSA TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ**

GRAFEN OKSİT KATKILI İPLİK GELİŞTİRİLMESİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kübra Nur KORKMAZ

Polimer Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

Polimer Malzeme Mühendisliği Tezli Yüksek Lisans Programı

TEMMUZ 2024

T.C.
BURSA TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

GRAFEN OKSİT KATKILI İPLİK GELİŞTİLMESİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kübra Nur KORKMAZ
22435016018
ORCID: 0000-0001-6911-5349

Polimer Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

Polimer Malzeme Mühendisliği Tezli Yüksek Lisans Programı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Ayşe BEDELOĞLU
ORCID: 0000-0003-2960-5188

TEMMUZ 2024

BTÜ, Lisansüstü Eğitim Enstitüsü'nün 22435016018 numaralı Yüksek Lisans Öğrencisi Kübra Nur KORKMAZ, ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı “GRAFEN OKSİT KATKILI İPLİK GELİŞTİRİLMESİ” başlıklı tezini aşağıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.

Tez Danışmanı : **Prof. Dr. Ayşe BEDELOĞLU**
Bursa Teknik Üniversitesi

Jüri Üyeleri : **Prof. Dr. Nimet YILMAZ CANLI**
Yıldız Teknik Üniversitesi

Dr. Öğr. Üyesi Yasin ALTIN
Bursa Teknik Üniversitesi

Teslim Tarihi : 11 HAZİRAN 2024
Savunma Tarihi : 08 TEMMUZ 2024

İNTİHAL BEYANI

Bu tezde görsel, işitsel ve yazılı biçimde sunulan tüm bilgi ve sonuçların akademik ve etik kurallara uyularak tarafımdan elde edildiğini, tez içinde yer alan ancak bu çalışmaya özgü olmayan tüm sonuç ve bilgileri tezde kaynak göstererek belgelediğimi, aksinin ortaya çıkması durumunda her türlü yasal sonucu kabul ettiğimi beyan ederim.

Öğrencinin Adı Soyadı: Kübra Nur KORKMAZ

İmzası:

[Handwritten signature of Kübra Nur Korkmaz]



Hayatımın anlamı kızıma,

ÖNSÖZ

Bu tez çalışmasında, giyilebilir elektroniklerde kullanılabilecek, grafen oksit katkılı ipliklerin geliştirilmesi hedeflenmiştir.

Tez çalışması boyunca değerli vaktini ve bilgilerini esirgemeyen, başarılarıyla örnek olan sayın danışma hocam Prof. Dr. Ayşe ÇELİK BEDELOĞLU'na,

Laboratuvar çalışmalarım süresince fikir danıştığım değerli hocalarım, Dr. Öğr. Üyesi Yasin ALTIN, Arş. Gör. Dr. Ömer Faruk ÜNSAL , Arş. Gör. Doç.Dr. İsmail BOZARAN, Arş. Gör. Ayten Nur YÜKSEL YILMAZ, Arş. Gör. İnal Kaan DUYGUN ve Bursa Teknik Üniversitesi Polimer Malzeme Mühendisliği bölümü çalışma arkadaşlarıma,

Yüksek lisans dönemi boyunca hoşgörüsü ve sevgisiyle her zaman destek olan aynı zamanda Tübitak 1001 Projesi'ndeki bölüm ve çalışma arkadaşlarım Nuray KIZIL ve Gizem FINDIK'a, çalışmalarımı yaparken yanımda götürmek zorunda olduğum en küçük laboratuvar öğrencisi kızıma teşekkürlerimi bir borç bilirim.

Temmuz 2024

Kübra Nur KORKMAZ
Tekstil Mühendisi

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ.....	vi
İÇİNDEKİLER	vii
KISALTMALAR	ix
ÇİZELGE LİSTESİ.....	x
ŞEKİL LİSTESİ.....	xi
ÖZET.....	vii
SUMMARY	vii
1. GİRİŞ	1
1.1 Grafen Nedir?	1
1.2 Grafenin Özellikleri.....	2
1.3 Grafen Kullanım Alanları.....	4
1.3.1 Grafenin enerji endüstrisinde uygulamaları	5
1.3.2 Grafenin tıp alanındaki uygulamaları	6
1.3.3 Grafenin elektronikte uygulamaları	7
1.3.4 Grafenin diğer alanlarda uygulamaları	9
2. GRAFEN ÜRETİM YÖNTEMLERİ.....	10
2.1 Eksfoliasyon	12
2.2 Kimyasal Buhar Biriktirme (CVD) Metodu.....	13
2.3 Epitaksiyel Büyütme Metodu.....	15
2.4 Grafen Oksit Üretimi.....	16
2.4.1 Hummers Metodu.....	16
2.4.1.1. Geliştirilmiş Hummers Metodu	18
2.4.1.2. Modifiye Edilmiş Hummers Metodu.....	18
2.4.2 Hummers metoduyla üretilen grafen oksitin indirgenmesi.....	21
2.4.3 Grafen oksit özellikleri ve kullanım alanları.....	22
2.4.4 İndirgenmiş grafen oksit (rGO) uygulama alanları	23
2.5 Grafen Oksit İndirgeme Yöntemleri	24
2.5.1 Termal yöntemle indirgeme	24
2.5.2 Mikrodalga veya ultraviyole (UV) ışın etkisiyle indirgeme	25
2.5.3 Kimyasal ajanlarla indirgeme	26
2.5.4 Fotokataliz yoluyla indirgeme	27
2.5.5 Elektrokimyasal yöntemle indirgeme	28
2.6 Termoplastik poliüretan özellikleri ve kullanım alanları.....	29
3. GRAFEN OKSİT KATKILI İPLİK ELDESİ.....	30
4. MALZEME ve YÖNTEM.....	36
4.1 Malzeme	36
4.2 Yöntem	36
4.2.1 Grafen oksit (GO) sentezi	36
4.2.2 Grafen oksit katkı iplik eldesi.....	39
4.2.3 İğne çapının etkisinin ön denemelerle değerlendirilmesi.....	40

4.2.4 Farklı koagülasyon banyolarının etkisinin ön denemelerle değerlendirilmesi	42
4.2.5 Farklı katkı oranlarında takviye edici polimerin ön değerlendirme denemesi	43
4.3 Karakterizasyon.....	43
4.3.1 FT-IR analizleri.....	44
4.3.2 Elektriksel analizler.....	44
4.3.3 Optik mikroskop analizleri.....	44
4.3.4 Fiziksel analizler	44
5. BULGULAR VE TARTIŞMA.....	45
5.1 TPU miktarının iplik oluşumuna etkisinin değerlendirilmesi	45
5.2 FT-IR analizleri	46
5.3 İplik kalınlığı ve elektriksel ölçüm sonuçları	50
5.4 Optik mikroskop görüntüleri	51
6. SONUÇLAR	55
KAYNAKÇA	57
ÖZGEÇMİŞ.....	65

KISALTMALAR

CVD	: Kimyasal buhar biriktirme
FT-IR	: Fourier-Transform infrared spektroskopisi
GO	: Grafen oksit
PS	: Polistrien
PVA	: Polivinil alkol
PVDF	: Poliviniliden florür
rGO	: İndirgenmiş grafen oksit
TPU	: Termoplastik poliüretan
NaNO₃	: Sodyum nitrat
H₂SO₄	: Sülfirik asit
H₃PO₄	: Fosforik asit
KMnO₄	: Potasyum permanganat
H₂O₂	: Hidrojen peroksit

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 1.1 : Karbon nanotüp ve grafen'in mekanik ve fiziksel özelliklerinin karşılaştırması	4
Çizelge 2.1 : Grafen üretim yöntemleri karşılaştırması.....	20
Çizelge 3.1 : Yaş çekim yöntemi ile farklı parametrelerde yapılan grafen oksit katkılı iplik üretim çalışmaları.....	34
Çizelge 4.1 : Çalışmalarda kullanılan termoplastik poliüretan fiziksel ve kimyasal bilgileri.....	36
Çizelge 5.1 : Grafen oksit katkılı iplik çözeltisi hazırlanmasında kullanılan malzemeler ve miktarları.....	45
Çizelge 5.2 : Farklı katkı oranlarıyla denenmiş grafen oksit katkılı ipliklerin kalınlık ve elektriksel iletkenlik özellikleri.....	50

ŞEKİL LİSTESİ

	<u>Sayfa</u>
Şekil 1.1 : Grafenin Petek Kristal Yapısının Gösterimi	2
Şekil 1.2 : Grafen Ve Karbon Nanotüp Atomları	3
Şekil 1.3 : Grafen Kullanım Alanları.....	5
Şekil 2.1 : Grafen ve Grafen Oksit Üretim Yöntemleri.....	10
Şekil 2.2 : Eksfoliasyon İşleminin Şematik Gösterimi.....	13
Şekil 2.3 : Kimyasal Buhar Biriktirme Yöntemi (CVD)	14
Şekil 2.4 : Epitaksiyel Büyütme Metodu İle Grafen Oksit Sentezi	15
Şekil 2.5 : Grafitten Grafen Oksit Üretimi Hummers Metodu	17
Şekil 2.6 : Hummers Metoduyla Grafen Oksit Sentezi Şematik Gösterimi	19
Şekil 2.7 : A) Grafen Oksit (Go) B) İndirgenmiş Grafen Oksit (rGO).....	22
Şekil 2.8 : İndirgenmiş Grafen Oksit Uygulama Alanları	23
Şekil 2.9 : Doğal Pul Grafitten Genişletilmiş Grafit (Eg) Oluşumunu Gösteren Bir Şema.....	24
Şekil 2.10 : Grafen Oksit İndirgemesinin Şematik Gösterimi	26
Şekil 2.11 : TiO ₂ -rGO Kompozit Ve UV İle İndirgenmenin Başlatılması Süreci.....	27
Şekil 2.12 : Elektrokimyasal Yöntemle Grafen Oksit İndirgeme Şematik Gösterimi.....	28
Şekil 3.1 : Yaş Çekim (Wet Spinning) Grafen Oksit Katkılı İplik Üretimi	33
Şekil 4.1 : Geliştirilmiş Hummers Metoduyla Sentezlenen Grafen Oksit Çözeltilsinin 12 Saat Sonraki Hali	37
Şekil 4.2: Üretilen Grafen Oksit Çözeltisi Ve Kuruyan Film.....	38
Şekil 4.3: Geliştirilmiş Hummers Metoduyla Sentezlenen Grafitten Grafen Oksit Eldesi Süreci.....	38
Şekil 4.4 : Yaş Çekim Hattı ile Grafen Oksit Katkılı İplik Denemesi.....	39
Şekil 4.5 : 250 µm İç Çaplı İğne Ucu Denemesi	40
Şekil 4.6 : 360 µm İç Çaplı İğne Ucu Denemesi	41
Şekil 4.7 : 440 µm İç Çaplı İğne Ucu Denemesi	41
Şekil 5.1 : TPU-GO Arasında Kimyasal Bağların Gösterimi.....	46
Şekil 5.2 : 3.Deneme İplik Eldesinin FT-IR Sonucu	47
Şekil 5.3 : 4.Deneme Katkılı İplik Denemesi FT-IR Sonucu	47
Şekil 5.4 : 5.Deneme TPU / GO Katkılı İplik Denemesi FT-IR Sonucu	48
Şekil 5.5 : TPU / GO Katkılı İplik Toplu Haldeki FT-IR Sonucu.....	48
Şekil 5.6 : Saf haldeki TPU FT-IR Sonucu.....	49
Şekil 5.7 : Saf haldeki Grafen Oksit FT-IR Sonucu.....	49
Şekil 5.8 : 3.Deneme İplik Denemesi Mikroskop Görüntüleri.....	51
Şekil 5.9 : 4.Deneme GO Katkılı İplik Denemesi Mikroskop Görüntüleri	52
Şekil 5.10 : 5.Deneme İplik Denemesi Mikroskop Görüntüleri.....	53
Şekil 5.11: Yaş çekim ile yapılan deneme sonrasında grafen oksit katkılı iplikler...54	54

GRAFEN OKSİT KATKILI İPLİK GELİŞTİRİLMESİ

ÖZET

Bu tezin amacı, giyilebilir elektroniklerde kullanılabilecek, grafen oksit esaslı ipliklerin geliştirilmesidir. Bu amaçla, grafitten, geliştirilmiş Hummers metoduyla sentezlenen grafen oksit, termoplastik üretilen (TPU) ile birleştirilerek yaş çekim yöntemiyle, grafen oksit katkı iplikler üretilmiştir.

Grafen, yüksek yüzey alanı, üstün termal iletkenlik, yüksek elektron hareketliliği, yüksek Young modülü, mükemmel ışık geçirgenliği ve kimyasal stabilite gibi mükemmel mekanik, elektronik, termal, bariyer, optik ve kimyasal özelliklere sahip akıllı bir malzemedir. Literatürde, eksfoliasyon metodu ve kimyasal buhar biriktirme metodu (CVD) başta olmak üzere pekçok yöntemle üretilmektedir. Grafen oksit (GO), grafen tabakalarının oksijen içeren fonksiyonel gruplarla modifiye edilmiş bir formudur. Geliştirilmiş Hummers metodu, işlem kolaylığı, düşük maliyeti ve ölçeklendirilebilirliği nedeniyle, grafitten grafen oksit eldesi için en yaygın olarak kullanılan metotlardan birisidir.

Tez çalışmasında, bağlayıcı polimer oranının, iğne çapının ve koagülasyon banyosunun, iplik üretimi ve özellikleri üzerine etkisi incelenmiştir. Bu amaçla, FT-IR analizi, kalınlık ölçümü, elektriksel iletkenlik ölçümü ve optik mikroskop analizleri gerçekleştirilmiştir. Sonuç olarak, geliştirilen grafen oksit katkı ipliklerin, elektriksel ve fiziksel özellikleri incelendiğinde, TPU oranı arttıkça, daha iyi iplik oluşumu gözlenmesine rağmen, TPU yalıtkan bir polimer olduğu için, elektriksel iletkenlik değerlerinde azalma olduğu görülmüştür. En yüksek iletkenlik değeri 3. Denemede elde edilmiştir ($0,62 \times 10^{-4} \pm 0,098$ S/m). 5. Deneme'ye ait elektriksel iletkenlik değeri, en düşük olarak ölçülmüştür ve $0,42 \times 10^{-4}$ S/m olarak elde edilmiştir.

Elde edilen grafen oksit katkı iplikler, uygun maliyetli, esnek, çevre dostu olması ve iletkenlikleri sayesinde, ileride, elektronik tekstillerle birleştirilerek esnek/giyilebilir ürünlerin geliştirilmesinde, enerji üreten veya depolayan cihazlarda ve teknik tekstillerde kullanım alanı bulacaktır.

Anahtar Kelimeler: Grafen oksit katkı iplik, Hummers metodu, Yaş çekim sistemi, Koagülasyon banyosu.

DEVELOPMENT OF GRAPHENE OXIDE ADDED YARN

SUMMARY

The aim of this thesis is to develop graphene oxide added yarns that can be used in wearable electronics. For this purpose, graphene oxide synthesized from graphite by the improved Hummers method was combined with thermoplastic urethane (TPU) and graphene oxide yarns were produced by wet spinning method.

Graphene is a smart material with excellent mechanical, electronic, thermal, barrier, optical and chemical properties such as high surface area, superior thermal conductivity, high electron mobility, high Young's modulus, excellent light transmittance and chemical stability. In the literature, it can be produced by many methods, especially the exfoliation method and chemical vapor deposition method (CVD). Graphene oxide (GO) is a form of graphene sheets modified with oxygen-containing functional groups. The improved Hummers method is one of the most widely used methods for obtaining graphene oxide from graphite due to its ease of processing, low cost and scalability.

In the thesis study, the effects of binder polymer ratio, needle diameter and coagulation bath on yarn production and properties were examined. For this purpose, FT-IR analysis, thickness measurement, electrical conductivity measurement and optical microscope analyzes were carried out. As a result, when the electrical and physical properties of the developed graphene oxide added yarns were examined, it was observed that as the TPU ratio increased, although better thread formation was observed, there was a decrease in the electrical conductivity values since TPU is an insulating polymer. The highest conductivity value was obtained in the 3rd trial ($0.62 \times 10^{-4} \pm 0.098$ S/m). The electrical conductivity value of the 5th Trial was measured as the lowest and was obtained as 0.42×10^{-4} S/m.

The resulting graphene yarns, thanks to their cost-effectiveness, flexibility, environmental friendliness and conductivity, will find use in the development of flexible/wearable products, devices that produce or store energy, and technical textiles by combining them with electronic textiles in the future.

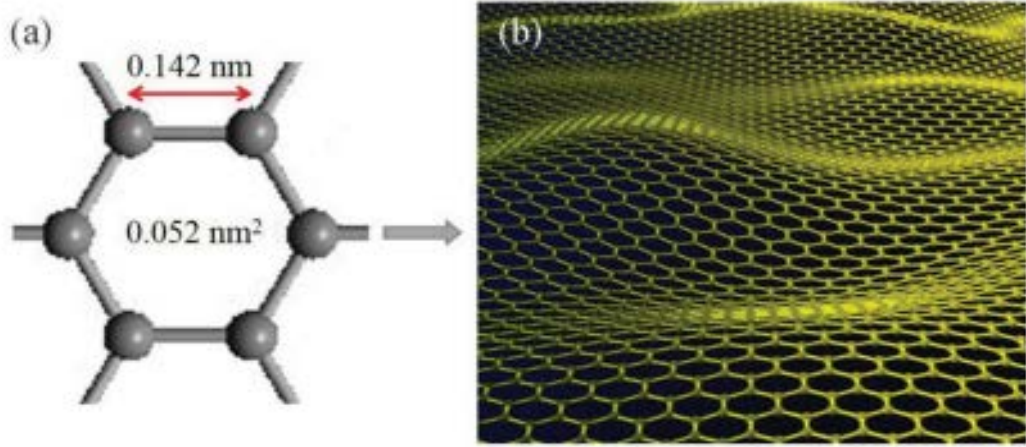
Keywords: Graphene oxide added yarn, Hummers method, Wet spinning method, Coagulation bath

1. GİRİŞ

Grafen oksit katkılı iplikler, düşük yoğunluğu, elektriksel özelliğinin yüksek olması, üretim kolaylığı gibi birçok parametrede avantaj sağlamaktadır. Grafen oksit iplik formuna dönüştürüldüğü aşamada yeterli esneklik ve üretim sürekliliği sağlandığı takdirde, uçak ve otomotiv sektörlerinde yaygın olarak kullanılan poliakrilonitril (PAN) türevli karbon ipliklerin yerini alması ön görülmektedir. Bu nedenle sadece uçak ve otomotiv sektörlerinde değil, giyilebilir akıllı tekstil ve giyilebilir elektroniklerde de kullanılabilirliği bulunmaktadır. Bu doğrultuda 2011 yılında Çin’de grafen iplikler üzerine çalışmalar yapılmaya başlanmıştır. Grafen sentezi sonrası iplik formu için denemeler yapılmış fakat süreklilik sağlanamamıştır. Türkiye’de ise grafen iplikle alakalı araştırma ve çalışmalar sürerken bu konuda az sayıda çalışmalar yapılmıştır (Uçar ve diğ.,2017). Grafenin iplik formunun kırılğan olması sürekliliğinin sağlanamamasına neden olmaktadır. Grafen sentezi sonrasında yaş çekim sistemi ile iplik üretimi yapılmaktadır. Yaş çekim üretiminde, grafit partikül boyutu, koagülasyon banyo cinsi, iğne çapının etkisi gibi pek çok parametre ipliğin formunu etkilemektedir. Bu kapsamda yapılan çalışmalarda, ipliksi formu etkileyen parametrelerin detaylı incelenmesi ile grafen ipliğın sürekliliğinin sağlanması için çalışmalar devam etmektedir.

1.1 Grafen Nedir?

Grafen, iki boyutlu bir bal peteği kafesine sıkıca paketlenmiş karbon atomlarının düz tek tabakasına verilen isimdir (Geim ve Novoselov, 2010). Grafen, sp^2 -bağ içinde yoğun bir şekilde paketlenmiş tek bir karbon atomu tabakasına sahip iki boyutlu (2D) kristal bir tabakadır. Karbon atomlarının iki boyutlu altıgen bir yapıda dizilmiş bu formu grafene, fiziksel ve kimyasal özellikler sağlamaktadır. Grafenin her birim altıgen hücresinin iki karbon atomu içerdiğini ve $0,052 \text{ nm}^2$ ’lik bir alana sahip olduğunu gösteren şematik bir gösterilmiştir (Meng ve diğ., 2015) (Şekil 1.1)



Şekil 1.1 : Grafenin petek kristal yapısının gösterimi (Meng ve diğ., 2015)

1.2 Grafenin Özellikleri

Karbon atomlarının iki boyutlu altıgen yapısı grafene fiziksel ve kimyasal özellikler kazandırmıştır. Örneğin, elektriği iletmedeki yüksek kabiliyeti grafenin dikkat çekici özelliklerinden biridir. Karbon atomlarının bağ yapmak için dört elektronları vardır. Grafenin üç bağ yapabilme özelliğiyle, son elektron atom yörüngesinde serbest bir halde dolanır. Bu durum grafene yüksek iletkenlik özellik kazandırmaktadır. Metal grubu olan atomlarda serbest kalan elektronlarda ortama enerji verir ve ısı enerjisi üretmesine sebep olurken, grafen atomları 20 ile 22°C arasındayken elektronlar geniş alanlarda bağ yapabilme özelliklerini gösterebilmektedir.

Karbon nanotüp, çapı çok küçük ve en-boy oranı (çap-uzunluk) elektronik açıdan tek boyutlu bir yapı olarak düşünülebilecek kadar büyük olan dikişsiz silindirik grafit levha olarak adlandırılmaktadır.

Altıgen yapıda altıdan farklı sayıda karbona (beşgenler, yedigenler, sekizgenler, vb.) sahip karbon halka grupları bulunmadığı sürece, bir karbon nanotüp her zaman düzdür (Ebbesen, 1994).

Karbon atomlarının iki boyutlu altıgen hali olan grafen, ucuz ve petrol dışı karbon allotropu olan doğal grafitten kolayca üretilebildiği gibi hafiflik, yüksek mukavemet ve sertlik, elektriksel iletkenlik özelliğinin yüksek olması, kolay ölçeklenebilirlik kombinasyonu ile gelecek vaat eden yeni bir elyaf türü haline getirmiştir (Z. Xu ve diğ., 2016).

Grafen, optik, şeffaflık, elektrik iletkenliği, mekanik mukavemet ve termal iletkenlik açısından birçok üstün özelliğe sahiptir. Grafen, yalnızca bir atomik karbon atomu katmanından oluşur ve bu da süper ince ve ultra hafif olma avantajlarına katkıda bulunmaktadır. Grafenin kalınlığı sadece 0,35 nm'dir ve insan saçının 1/200.000'i kadardır. Bununla birlikte, grafenin yapısı oldukça kararlıdır. Karbon atomlarının birbiri içindeki bağlantı, atomların tekrardan yapılandırılmasıyla dışardan gelebilecek kuvvetlere karşı sağlamdır (Şekil 1.2). Grafen süper hafif bir malzemedir. 0.77 mg/m² ve grafenin birim yapısı 0.052 nm² alana sahip altıgen bir karbon halkasıdır. Böyle bir halka, tepe noktasındaki her atom için sadece iki karbon atomundan oluşur ve üç birim halka tarafından paylaşılmaktadır (Zhen ve Zhu, 2018).

Mikro yapı ve grafen levha hizalamasının hassas kontrolü monte edilmiş parçaların termal-mekanik özellikleri için kritiktir (Çizelge 1.1). Yüksek derecede hizalanmış sp² grafen tabakaları ve grafitik alanların makroskopik düzeni, yüksek termal ve elektriksel özellikler ve yüksek Young modülü elde etmek için gereklidir (G. Xin ve diğ., 2019).



Şekil 1.2 : Grafen ve karbon nanotüp (K. S. Novoselov, ve diğ., (2004))

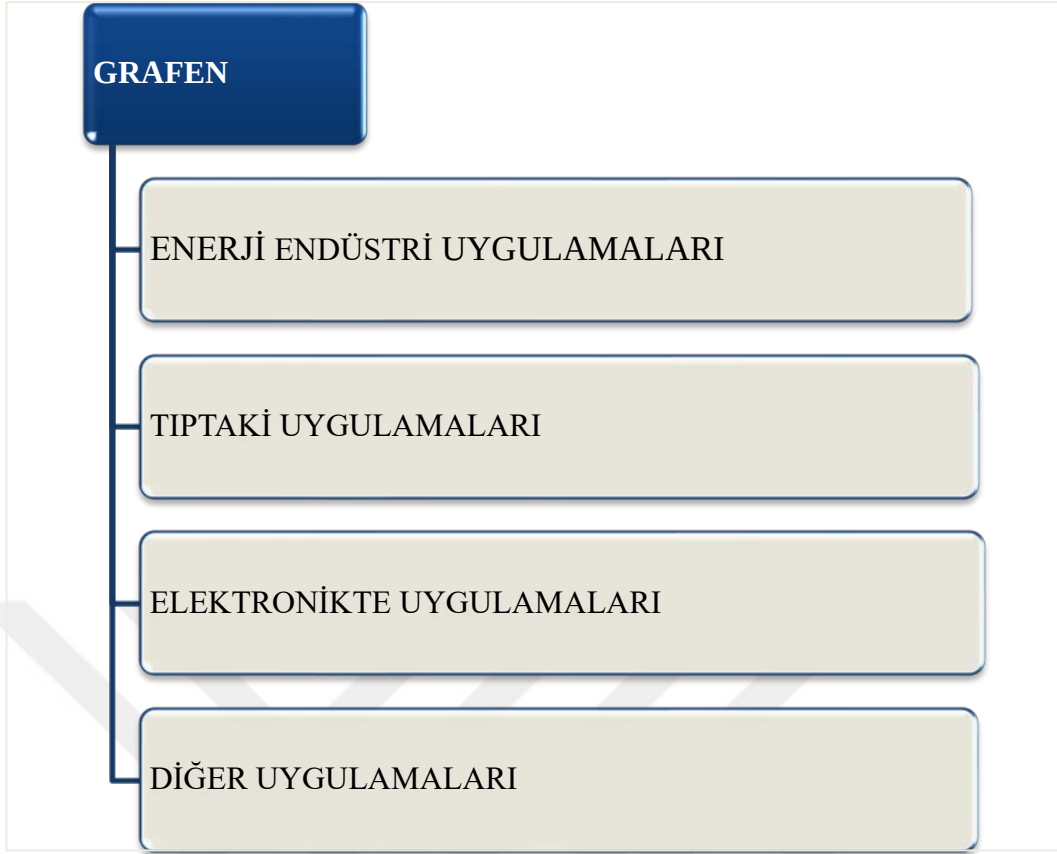
Çizelge 1.1 : Karbon nanotüp ve grafen'in mekanik ve fiziksel özelliklerinin karşılaştırması

	GERİLME MUKAVEM ETİ	YOUNG MODÜL	ELEKTRİK İLETKENLİĞİ	TERMAL İLETKENLİK	AKIM TAŞIMA KAPASİTESİ	YOĞUNLUK
GRAFEN	130GPa (Mittal ve diğ., 2015)	1100GPa (Z. Xin ve diğ., 2000)	10^8 S m^{-1} (Dresselhaus ve diğ., 2010)	5300 $\text{W m}^{-1}\text{K}^{-1}$ (Mittal ve diğ., 2015)	$10^{12} - 10^{13}$ A/cm^2 (Dresselhaus ve diğ., 2010)	0,16 mg cm^{-3} (Kinloch ve diğ., 2018)
KARBON NANOTÜP	230 GPa (Z. Xin ve diğ., 2000)	1200- 1800 GPa (Z. Xin ve diğ., 2000)	10^9 S m^{-1} (Dresselhaus ve diğ., 2010)	2000-6000 $\text{W m}^{-1}\text{K}^{-1}$ (Mittal ve diğ., 2015)	10^9 A/cm^2 (Dresselhaus ve diğ., 2010)	1,4 mg cm^{-3} (Kinloch ve diğ., 2018)

1.3 Grafen Kullanım Alanları

Grafen malzemesi, yüksek derecede mekanik, optik, elektrik ve termal özellikleri doğal grafitten daha düşük maliyetli üretimleri nedeniyle bilim dünyasının dikkatini çekmiştir.

Enerji alanında; enerji depolama cihazları, fonksiyonel nanokompozitler gibi farklı alanlarda umut verici uygulamaları vardır. Bu durumların çoğunda grafen malzemeleri parçacıkların makroskopik, 1D grafen lifler, 2D filmler, kaplamalar ve 3D olarak jeller, köpük formlarında kullanılmaktadır (S. Chen ve diğ., 2015). Grafenin farklı alanlardaki uygulamaları şablon haline getirilmiş ve her bir alan ayrıntılı olarak anlatılmıştır (Şekil 1.3).



Şekil 1.3 : Grafen kullanım alanları

1.3.1 Grafenin enerji endüstrisinde uygulamaları

Grafen enerji endüstrisinde, güneş pillerinde, nükleer santrallerde ve termoelektrik alanında kullanılmaktadır. Güneş pillerinde grafen, elektriksel özellikleriyle birçok alanda kullanıma olanak sağlamaktadır. Örn; otomotiv sektörü, tekstil, elektronik aletler vb. alanlara entegre edilebilen esnek ve şeffaf bir güneş pili geliştirilmiştir. Bilim insanlarının bu konuya ek olarak güneş pillerinde grafen kullanımı ile yağmur damlalarından enerji üretilebilme ihtimalini araştırmaya başlamıştır (Yalçın, mesut. bitlis eren üniversitesi, 2020).

Grafen piller, grafen katkısıyla geliştirilmiş Li-ion piller, giyilebilir elektronik tekstiller alanında esnek ve hafif malzemelerin kullanımına olanak sağlamaktadır (Akbulut, Hatem, ve diğ. 2021) (Mete ve diğ.,2018)

Nükleer santral enerji alanında grafen, santrallerdeki reaktörleri soğutmak için kullanılan sistemde CO₂ salınımı çok fazla olduğu için çevreye zararları çok fazladır. Manchester Üniversitesi'nden araştırmacılar, su üretimi ile ilgili çalışmalarında grafen membranlar ile daha düşük maliyetli ve çevre dostu olan bir yöntem keşfetmişlerdir. Bu araştırmayı yapan Dr. Lozada-Hidalgo'a göre, grafenin nükleer endüstrisinde kullanımında soru işaretleri olmasına rağmen grafenin iyi sonuçlar vereceği düşünülmektedir (Sun ve diğ., 2021).

Termoelektrikte alanında grafen, bu alanda üzerinde çalışmalar olan Seebeck etkisi ile birbirinden farklı iki iletken (veya yarı iletken) maddelerden birine ısı verilmesi ve elektronların sıcaktan soğuğa hareket ettirilmesiyle oluşan elektrik enerjisi, termoelektrik etki olarak tanımlanmaktadır. Bu yöntemle elde edilen elektrik enerjisi mikrovolt seviyesinde olduğu için verim düşüktür. Seebeck etkisini grafen ile çalışmalar yaparak 5 kata kadar elektrik enerjisini elde etmesinin artırılması ile verimi yükseltmek için kullanılabilmektedir (Y. Xu ve diğ., 2014).

Hidrojen atomu, en küçük atomik yapıya sahip elementtir. Buna rağmen grafen tabakaları arasında geçemez. Sir Andre Geim ve ekibi, hidrojen atomu protonlarının grafen tabakalarından geçebilme ihtimalini araştırmış ve çalışma yapmışlardır. Çalışmaların aksine hidrojen atomu protonları grafen tabakaları arasında geçiş yapabilmıştır. Bu çalışmanın sonucunda, grafen ve diğer atomların hücreler arasında geçişinin sağlanmasıyla enerji açığa çıkabileceği ön görülmüştür (M. Liu ve diğ., 2014).

1.3.2 Grafenin tıp alanındaki uygulamaları

Grafen tıp alanında, ilaç sektöründe, fototermal tedavide ve doku mühendisliği gibi alanlarda kullanılmaktadır. İlaç sektöründe grafen kullanımı, kanser hastalarının tedavisinde kemoterapi ilaçlarını zararlı hücrelere iletilmesinde kullanılabilmektedir. Grafen bazlı yapılar, kanser hücrelerine etki edip, sağlıklı hücrelerin zarar görmesini engellemektedir. İlaç sektöründe kullanılan grafen, sadece kanser hastalığı tedavisinde değil, iltihap sökücü ilaçların yapısında bulunan kitosana eklenerek yapılan ilaçlarda tedaviyi hızlandıran sonuçlar alınmıştır (Palmieri ve diğ., 2019). Fototermal tedavide grafen kullanımı, fototermal terapi (PTT) zararlı hücrelere ısı enerjisiyle yok etmek için kullanılan bir yöntemdir.

Grafen, fototermal terapi de farklı yöntemlerle denenmiştir. Bunlardan birincisi, aynı anda fototermal terapiyle tümörlü hücelere ilaçların hızlı bir şekilde taşınmasını sağlamak. Kanser tedavisi ve PTT'yi bu şekilde kullanılmasıyla tek başına tercih edilen tedavi yöntemlerinden daha etkili olduğu görülmüştür. Texas Tech ve Texas A&M Üniversitesi'nden bilim insanı araştırmalarında, beyin kanseri teşhisinde fototermal terapi tedavisi esnasında biyouyumlu porfirin ile grafitten elde edilen grafen oksidin kullanılmasıyla, sağlıklı hücelerin korunup normal tedavi sürecinde yok edilen kanser hücrelerinden daha fazla tümörün yok edildiğini göstermiştir (Su ve diğ., 2015). Doku mühendisliği ve hücre tedavisinde grafen kullanımı, grafenin iyileştirici özelliği sadece kemikler de değil vücudun farklı doku ve hücrelerinde de etkili olduğu çalışmalarla görülmüştür. Grafenin farklı formlarının, insan fizyolojik hücre yapısıyla uyumlu olduğu saptanmıştır. Bazı hastalıkların tedavisinde ek olarak kullanılan yöntemlerden kök hücre tedavisi, nöronal bozukluklar gibi hastalıklarda hücre yenilenmesini ve onarımını sağladığı görülmüştür (Shin ve diğ., 2016). UV sensörleri alanında grafenin kullanımında, cilt hastalıklarında tehlikeli ultraviyole radyasyon seviyelerini tespit etmek için kullanılmaktadır. Grafen, ışık duyarlılığı açısından yüksek performansta olan bir malzeme değildir. Grafenin yanında entegre edilebilen malzemelerle çevre dostu, düşük maliyetli UV sensörler de kullanılabilirliği test edilmiştir (Chang ve diğ., 2011).

1.3.3 Grafenin elektronikte uygulamaları

Grafen aydınlatma alanında, transistörlerde ve elektronik cihaz alanlarında kullanılmaktadır. Aydınlatma alanındaki, ışık demeti eldesinde grafen kullanımı şöyledir; araştırmacılar, ışık demetlerinin grafenin yüzeyine geldiğinde hızının düştüğü ancak grafenin yüzüne temas etmeye başladığında hızının arttığı görülmüştür. LED'ler veya floresan lambalarda grafenin kullanılmasıyla beraber klasik aydınlatma yöntemlerindeki enerji kaybının azalmasına, verimin arttığını göstermiştir (Song et ve diğ., 2015). Grafen transistörler alanında kullanımı, transistörlerdeki silikon malzemesinin yerine grafen kullanılmasıyla teknolojik aletlerin verimini arttırdığı görülmüştür. Bilgisayarların veriminin artırılması konusundaki çalışmalarda, uzay teknolojisi ve yapay zeka alanında kullanılması gibi pek çok alanda önemli bir rolü olabileceği görülmüştür (J. Li ve diğ., 2014).

Su geçirmez elektroniklerde grafen, elektronik cihazların sıkça karşılaşılan problemi su vb sıvı ile muamelesinde cihaz aksamının bozulmasıdır. Bunu önlemek adına günümüzde cihaz parçalarının yerleri sabitleştirilip dayanıklılığı buna göre sağlanmaktadır. Iowa Eyalet Üniversitesi'nde çalışan mühendis bir grup, 3 boyutlu yazıcıların üretiminde iletken ve güçlü yapısından dolayı kullanılabilirdiği çalışmalarla tesbit edilmiştir. Bir çok alanında olduğu gibi grafen çıkan sorunlara çözüm getirmektedir (Yin ve diğ., 2021). Giyilebilir elektronikte grafen kullanımında, bilim insanları giyilebilir cihazlara güç sağlayacak yöntemleri araştırmış ve araştırılan yöntemlerden birinin ise grafen entegre edilmiş kumaşın esnek pillerin birleştirilmesiyle giyilen kumaşla elektronik tekstillerde şarj edilebilme özelliği kazandırılmıştır. Bu sayede akıllı elektronik tekstiller alanında da gelişme göstermiştir (Das ve diğ., 2018). Elektronik alanındaki dokunmatik ekranlar teknolojisi için grafen kullanım alanında, Rice Üniversitesi'ndeki bir grup araştırmacı, dokunmatik ekranlarda kullanılmak üzere grafen bazlı ince bir film üretmişlerdir. Grafen katkılı ince filmin, sahip olduğu performans açısından diğer kullanılan malzemelere göre çok daha iyi olduğu görülmüştür. Bu nedenle grafen kullanımı, indiyum kalay oksit kullanılan alanlar için alternatif olarak görülmektedir (Zhu ve diğ., 2011). Grafen kullanımında bir diğer alan olan iletkenlik konusunda, bilim insanları grafenin katmanları arasında dirençle karşılaşmadan iletilebildiği için süperiletken malzeme olduğunu doğrulamışlardır. Grafenin katmanlarının 1,1°'lik bir açıyla bükülmesi ile gerçekleşmektedir. Süper iletken maddelerin çoğu iletkenlik özelliğini düşük sıcaklıklarda 0-(-140) °C aralığında özelliklerini gösterirken, grafen oda sıcaklığında bile iletkenlik özelliklerini gösterebilmektedir (Cao ve diğ., 2018). Optik sensör alanında kullanımına bakıldığında, grafenin mekanik özelliklerinden dolayı endüstri de başarılı gelişmelere sebep olmuştur. Barselona'daki Fotonik Bilimler Enstitüsü (ICFO), Graphene Flagship ekibi ve birçok araştırmacı tarafından imkânsız olduğu düşünülen ışık demetlerinin tek bir atom çapına indirgenmesini sağlayan bir çalışma yürütmüşlerdir. Çalışma sonucuna göre, micro yapıdaki optik sensörlerin kullanım alanlarında büyük bir gelişmeye yol açmıştır (Ferrari ve diğ., 2015). Sensör cihazların kullanım alanlarından biri olan güvenlik alanında grafen kullanımı, güvenlik kartlarında olmuştur. Mağazalarda kullanılan büyük boyutlu sensörler yerine grafen ile yapılan sensörler daha küçük, estetik ve kullanım kolaylığı sağlamaktadır. Ucuz ve kolay ulaşılabilir olması grafenin güvenlik sensörleri alanında kullanılabilir olduğunun göstermiştir (Gan ve Hu, 2011).

1.3.4 Grafenin diğer alanlarda uygulamaları

Grafen ayrıca tekstil, otomotiv ve uçak sektöründe de kullanılmaktadır. Grafen tekstil alanında ipek ipliğiyle de kullanılmaktadır. Çin'deki araştırmacılar, saf hali ile yüksek mekanik ve fiziksel özelliklere sahip olan ipeği özelliklerini arttırmak için araştırma yapmıştır. Araştırmacılar ipekböceklerinin yediği beyaz dut yapraklarına grafen oranı yüzde 0,2 olan bir çözelti püskürtmüşler ve ipekböceklerinin yaprakları yenmesini sağlamışlardır. Sonuçlarda görülmüştür ki, grafen püskürtülmüş yaprakları yiyen ipekböcekleri, normal bir ipekböceğinin verebileceği iplik eldesinden on kat fazla ipek ipliği üretmiştir. Yenilen grafenin yüzdek kaçının ipekböcekleri tarafından sindirildiği bulunamazken, çalışmanın olumlu sonuçları akıllı tekstiller alanında gelişme kat edileceğini göstermiştir (Q. Wang ve diğ., 2016).

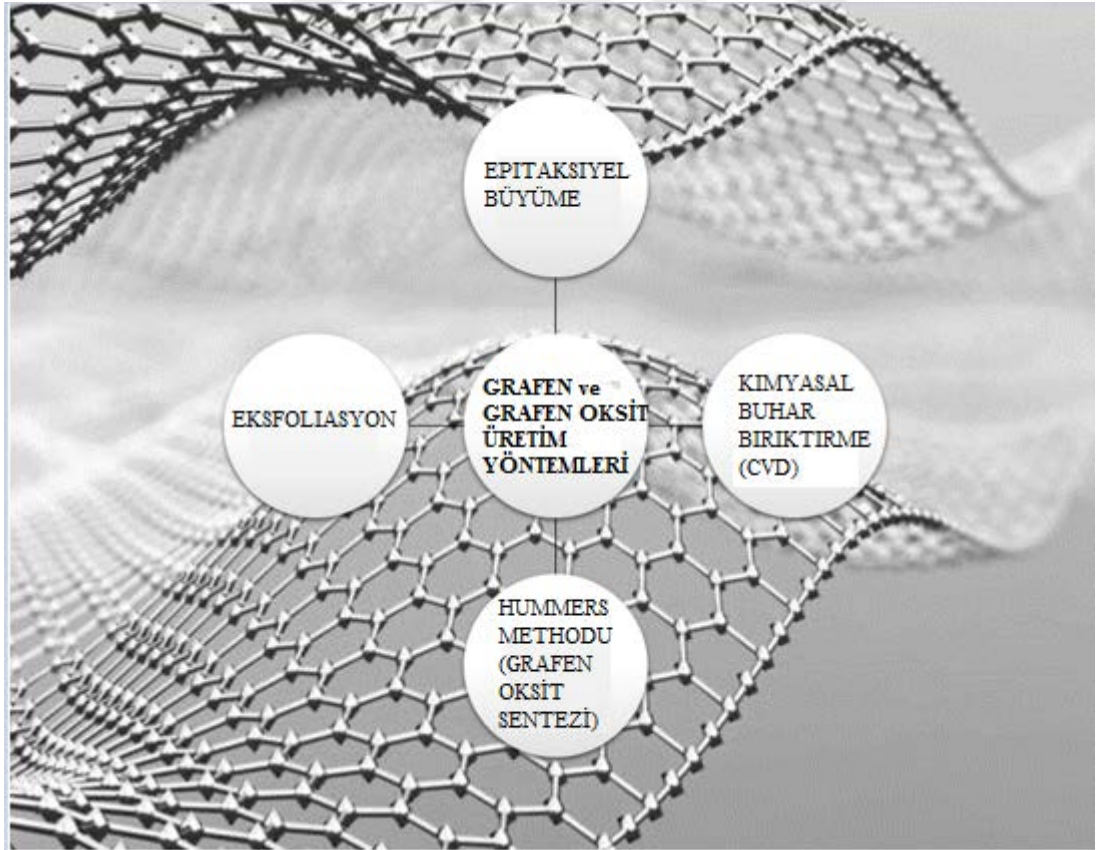
Otomotiv sektöründe araç aksamlarında ön panel, arka panel ve diğer araç kısımları gibi mukavemetin yüksek olması istenen yerlerde grafenin mekanik özelliklerinin vermiş olduğu sertliği ve esneklik özelliğiyle araç kazalarında çarpmalardan oluşan hasarı almayan araçların üretilmesin de çalışmalar öncülüğünde iyi sonuçlar alınmıştır. Trafik kazalarındaki ölümleri oranlarının önlenabilir olduğu görülmüştür (Contreras ve diğ., 2019). Uçaklarda dış kaplama çalışmalarında grafen ile birçok çalışma yapılmıştır. İngiltere'de yapılan bir çalışma sonucu bilim insanları, uçağın kanatlarında karbon fiber ile grafen birleştirip kaplanıp uçak tasarlanmıştır. Yapılan testlerde grafenle kaplanan uçağın daha az yakıt tükettiği, darbeye karşı direncinin yüksek olduğu ve maliyetinin düşük olduğu görülmüştür. İlerleyen yıllarda karbon fiber yerine grafen kullanılabileceği çalışmalarla ön görülmektedir (Burke, 2016). Grafenin diğer bir uygulamasıda radyasyon koruyucu malzemelerdir. Grafenin radyasyon alanında zararlarının azaltılmasında kullanımı araştırılmaktadır. Bu amaçla, radyasyona karşı koruyucu malzeme olarak çeşitli alternatifler var ancak koruyuculuğu etkileyen birçok parametre bulunmaktadır. Bu doğrultuda çalışmalar devam etmekte olup grafen radyasyon korumasında da iyi sonuçlar verebileceği çalışmalarla görülmektedir (Tang ve diğ., 2015).

2. GRAFEN ÜRETİM YÖNTEMLERİ

Grafen, ilk olarak 1859'da Brodie tarafından grafitin grafen oksidasyonu ile tekrar tekrar işlenmesiyle hazırlanmıştır (Hummers Jr ve Offeman, 1958).

Grafen hazırlamak için çeşitli boyut, şekil ve kalitede kullanılan ve geliştirilen yöntemler vardır. Bunları elde edilen grafenin kalitesine göre değerlendirmek mümkündür;

- (1) Kompozit malzemeler için grafen veya indirgenmiş grafen oksit pulları,
- (2) Aktif ve aktif olmayan cihazlar için düşük performanslı düzlemsel grafen,
- (3) Elektronik cihazlar alanında yüksek performanslı düzlemsel grafen, gibi çeşitli formlardaki haliyle grafen üretimi yapılabilmektedir (Novoselov ve diğ., 2012) (Şekil 2.1).



Şekil 2.1 : Grafen ve grafen oksit üretim yöntemleri

Grafen sentezi sırasında seçilecek yöntem için, aşağıdaki parametrelerin göz önünde tutulması gerekmektedir.

- Malzemelere kolay ulaşılabilir olması,
- Hızlı üretim aşamasının olması,
- Sentezlenen malzemenin miktarına,
- Sentezlenen malzemenin kalitesine,
- Maliyetinin düşük olmasına

Grafen, eksfoliasyon, kimyasal buhar biriktirme (CVD) ve epitaksiyel büyüme başta olmak üzere çeşitli yöntemlerle elde edilebilmektedir (Bedeloğlu ve Mahmut, 2016). Burada önce yaygın olarak kullanılan grafen üretim yöntemleri anlatılmış, daha sonra grafitten grafen oksit eldesi için yaygın olarak kullanılan Hummers metodu sunulmuştur:

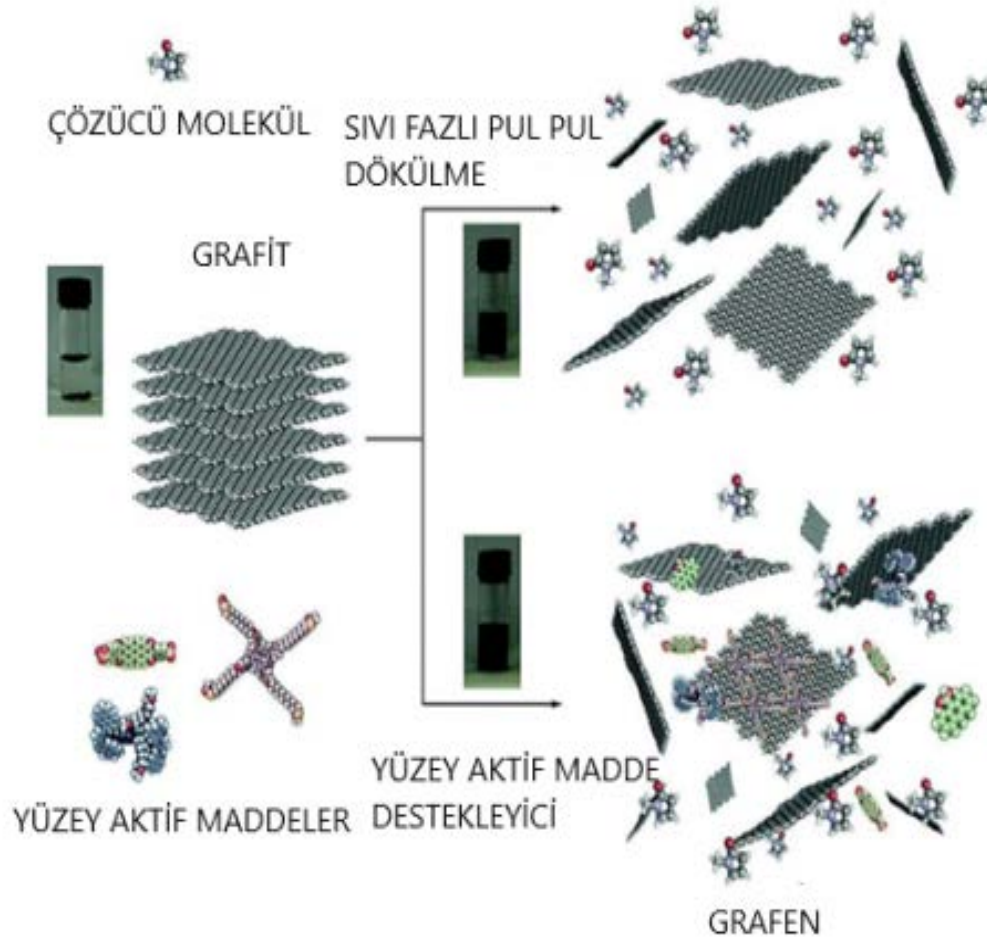
2.1 Eksfoliasyon

Bir malzemenin yüzeyi, farklı formlara dönüşebilmesi için bağ yapabilme ve etkileşime girebilme kabiliyeti malzemenin en önemli kısmıdır. Malzemelerin, fiziksel ve mekanik özelliklerinin bilinmesi yüzeyin istenen yönde modifiye edilmesi ve tasarlanmasını sağlayabilmektedir (S. Wang ve diğ., 2009). Karbon atomlarının iki boyutlu hali olan grafitten grafen eldesinde kullanılan eksfoliasyon yöntemiyle grafen eldesi için, sıvı fazlı pul pul dökülme tek ila birkaç katmanlı grafen tabakalarını çıkarmak için ultrason veya kesme kuvvetleri yoluyla farklı sıvı ortamlarda grafiti grafen haline getirmek için kullanılabilir. Bu yöntemle, sıvı fazlı pul pul dökülme yüksek kaliteli tek katmanlı grafenin yüksek verimlerde üretilebilmektedir.

Eksfoliasyon süreci tipik olarak üç adımdan oluşur;

- Bir çözücü içinde grafitin dispersiyonu,
- Pul pul dökülme
- Saflaştırma adımlarını içerir (Ciesielski ve Samorì, 2014).

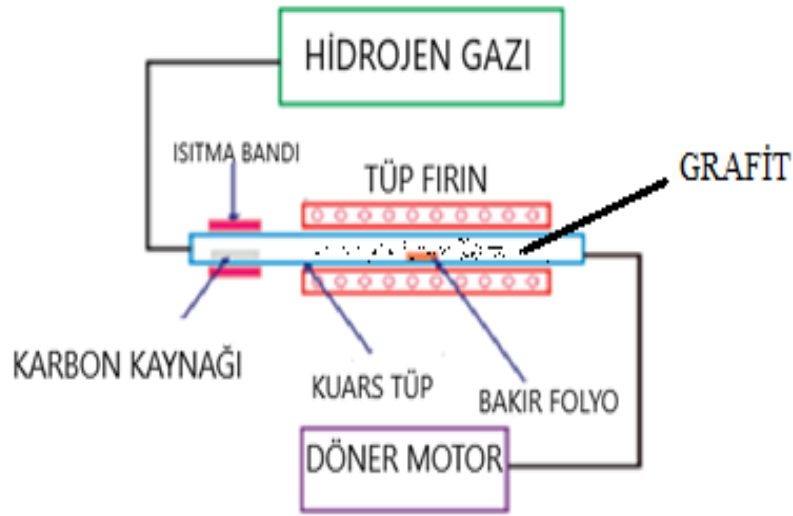
Grafeni pul pul dökmek ve stabilize etmek için başarıyla kullanılan solventlerden bazıları, N-metilpirolidon (NMP) ve N,N-dimetilformamid (DMF)'tır. Grafit tabakaları, zayıf Van der Waals tarafından bir arada tutulur, böylece eksfoliasyon sırasında grafen tabakaları rahatça ayrışabilir. Bu yöntemde, ağırlıkça %1 verimle yüksek kaliteli, oksitlenmemiş tek katmanlı grafen ile sonuçlanır (Tung ve diğ., 2009). Fonksiyonel gruplar indirgeme ile ortadan kaldırılabilir de, şimdiye kadar bu elektronik özelliklerini olumsuz yönde etkilemektedir. Bu nedenle, önemli miktarlarda hatasız, oksitlenmemiş grafen üretmek için fonksiyonel zayıf bağların ortadan kaldırılıp çözelti fazlı bir yönteme ihtiyaç vardır. Eksfoliasyon yöntemiyle üretilmiş grafit bazlı grafen ile kompozitler, filmler, ince film transistörleri, indiyum kalay oksit değişimi için iletken şeffaf elektrotlar veya fotovoltaikler gibi birçok uygulama da kullanılabilir (Phiri ve diğ., 2017) (Şekil 2.2).



Şekil 2.2 : Eksfoliasyon işleminin şematik gösterimi (Ciesielski ve Samorì, 2014)

2.2 Kimyasal Buhar Biriktirme (CVD) Metodu

Kimyasal buhar biriktirme (CVD) işlemi, temel olarak maddenin gaz halinden tepkimeye girmesiyle alt katman üzerinde oluşan bir yöntem ile elde edilir. Kimyasal buhar biriktirme yöntemi ile grafen sentezinde kullanılan gazların türü, saflığı ve akış oranları homojen ve kaliteli grafen sentezi için oldukça önemli faktörlerdendir. Kimyasal buhar biriktirme işleminde katalitik özellik gösteren alt katman üzerindeki grafenin oluşumu ve büyüme mekanizması grafen katmanlarının oluşumunu sağlamaktadır. Kullanılan katalizör ile alt katmanın sentezi sırasında yüzey teması grafen için önemli bir faktördür. Sentez sırasında olması gereken parametreler; sıcaklık, basınç gibi faktörler grafenin kalitesinde önemli rol oynar (Z. Li ve diğ., 2011) (Şekil 2.3).



Şekil 2.3 : Kimyasal buhar biriktirme yöntemi (CVD) (Z. Li ve diğ., 2011)

Katı ve sıvı karbon kaynakları tarafından düşük sıcaklıkta grafen sentezinin mekanizması üç aşamaya ayrılmaktadır;

1.Aşama; Moleküller yüzeye çarpar veya yüzeyde adsorbe edebilir, gaz fazına geri dağılılabılır ya da doğrudan bir sonraki aşama reaksiyonuna geçilebilmektedir.

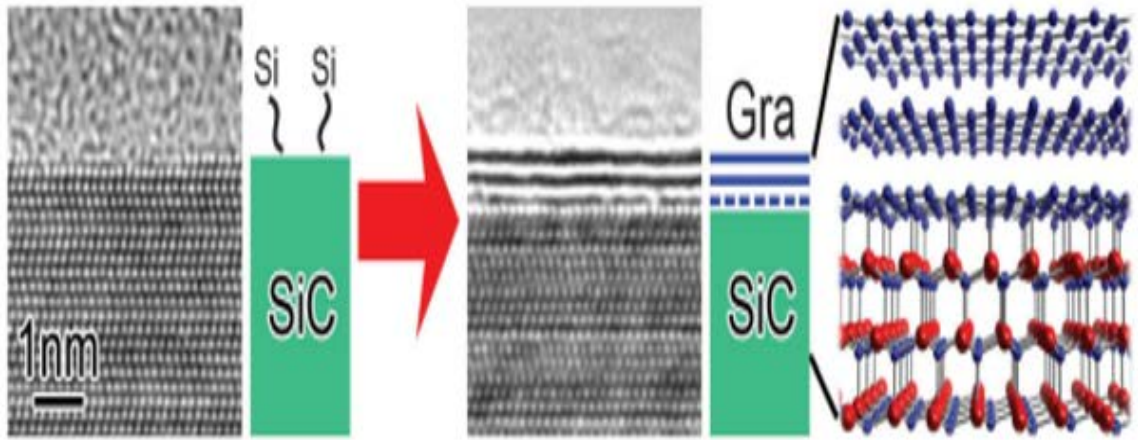
II.Aşama; Karbon kaynağı molekülleri, aktif yüzey türleri oluşturarak hidrojeni kısmen veya tamamen giderilmektedir.

III.Aşama; Son olarak, bu aktif türler birleşir, çekirdeklenir ve grafene dönüşür. Burada, bu üç aşamada gaz ve sıvı/katı karbon öncüleri arasındaki farkları karşılaştırmak için iki örnek olarak metan ve benzen kullanılmaktadır (Z. Li ve diğ., 2011). Kimyasal buhar biriktirme yöntemini ayrıntılarıyla anlatılacak olursa; ısıtma bölgesine küçük bir cam kap içine yerleştirilir. Daha sonra Bakır folyolar, 20 dakika boyunca 100 sccm H_2 akışında $1000^\circ C$ 'ye tavlânır ve istenen boyutta ulaşan grafen soğutulur. Tipik büyüme süresi yaklaşık 45 dakikadır. Büyümeden sonra, fırın basitçe açılarak hızlı bir şekilde oda sıcaklığına soğutulur ve büyütülen grafen filmler, 300 nm kalınlığında bir oksit kaplama tabakası ile bir Silisyum alt-tabakası üzerine aktarılır. Böylece grafitten grafen eldesi tamamlanmış olmaktadır (Z. Li ve diğ., 2011). Kimyasal buhar biriktirme yöntemiyle (CVD) sentezlenen grafenin; transistörler, sensörler, enerji depolama, güneş hücreleri gibi daha çok elektronik ve opto-elektronik uygulamaları bulunmaktadır (Zan ve diğ., 2019).

2.3 Epitaksiyel Büyütme Metodu

Epitaksiyel büyütme metoduyla grafen sentezi, grafitin katmanlar halindeki yapısı ile Silisyum karbür'ün termal ayrışması işlemi sonucunda katman sentezinin yapıldığı bir yöntemdir. Epitaksiyel büyütme işleminde, bir substrat üzerinde vakumda veya argon atmosferinde yüksek sıcaklıklara çıkılarak (1150-2000 °C arası) silisyum ve karbon atomunun sıcaklık ve basınç etkisiyle silisyum atomları ayrılır ve sadece karbon atomları kalır. Yapıdaki desorbsiyonu ile grafitin yapısı epitaksiyel olarak bir araya gelir ve grafen tabakasını oluşturur. Silisyum atomu elektronik cihazlar için tercih edilen bir malzemedir. Bu yöntemin avantajı, Silisyum karbür substratının kullanılabilmesi için yalıtkan bir malzemeye gerek duyulmaması olmaktadır (Norimatsu ve Kusunoki, 2014).

Bu yöntemle üretilmek istenen grafen sentezi silisyum atomunun temel özellikleri nedeniyle sınırlama gerektirir. Bu nedenle üretilecek grafen miktarı az ve sürekliliği olamamaktadır (Callister Jr ve Rethwisch 2020) (Şekil 2.4).



Şekil 2.4 : Epitaksiyel büyütme metodu ile grafen oksit sentezi (Callister Jr ve Rethwisch, 2020)

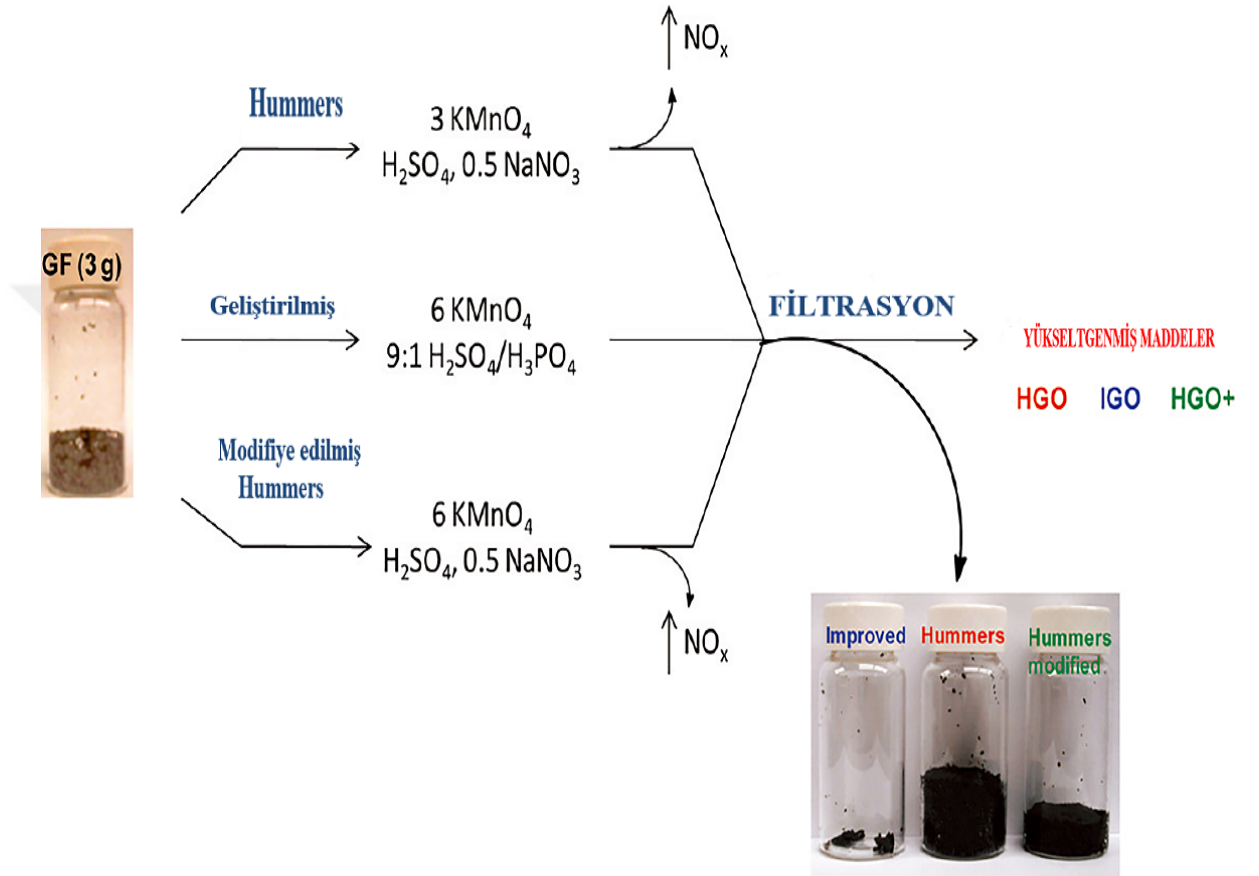
2.4 Grafen Oksit Üretimi

2.4.1 Hummers Metodu

Grafen oksit, grafit tabakalarının oksitlenerek birbirinden ayrılmış tek katmanlı halidir (Bianco ve diğ. (2013)). Oksitlenen grafenin yapısında karbonil, epoksi ve hidroksi grupları gibi reaktif gruplar içermektedir (Ferrari ve diğ. (2013)). Grafitin yükseltgeme işlemi sonrasında oksijen açısından zenginleşmesi geometrik yapıda değişiklikler yaşanmasına ve tabakaların açılmasına neden olmaktadır. Oksidasyondan sonra, karbon tabakaları eksfoliye edilir ve kenarlardaki karboksilik asit veya fenol hidroksil ve epoksit ile türevlendirilir. 1958 yılında Hummers metodu olarak adlandırılan yöntem de, şu an günümüzde en yaygın kullanılan grafitten grafen oksit elde etme yöntemi olarak bilinmektedir. Bu yöntemde, güçlü asit ile grafen tabakaları arasında bağı zayıflatmak ve yükseltgeyici olarak kullanılan ajan ile oksitli grupları grafen yüzeyine bağlamaktır (Hummers Jr ve Offeman, 1958). Basit protokolü, bir önceki yöntemlere göre daha yüksek verimi, hazırlama sırasında toksik gaz çıkışı olmaması, büyük ölçekte grafen oksit sentezi eldesi gibi yöntemin avantajları Hummers metodunu çekici kılmaktadır (Şekil 2.5) (Şekil 2.6). Hummers metodunda, ilk çalışmalarda kullanılan NaNO_3 zehirli gaz yayılmasına neden olmuştur. Marcano ve diğer çalışma arkadaşları, NaNO_3 (sodyum nitrat) neden olduğu zararlı etkenleri kaldırmak için çalışmalar yapmış ve çalışmalar neticesinde yeni bir kimyasal kullanarak bu soruna çözüm bulmuşlardır. Bu doğrultuda NaNO_3 (sodyum nitrat) yerine aynı oranda H_3PO_4 (fosforik asit) ile değiştirerek ve KMnO_4 (potasyum permanganat) miktarını iki katına çıkarmışlardır (Marcano ve diğ., 2010). Hummers metodunun iyileştirilmiş bu hali Geliştirilmiş Hummers metodudur.

Hummers Metodu ile grafen oksit üretiminin üç farklı çeşidi bulunmaktadır. Bunlar;

- Hummers metodu
- Gelişmiş hummers metodu
- Modifiye edilmiş hummers metodu



Şekil 2.5 : Grafitten grafen oksit üretimi hummers metodu (Marcano ve diğ., 2010)

2.4.1.1 Geliştirilmiş Hummers Metodu

Grafitten grafen oksit üretiminde, Hummers metodunda iki temel sorun olmaktadır. Bunlardan birincisi oksidanların yüksek tüketimi nedeniyle zehirli gaz çıkışı olmasıdır. Diğeri ise üretim eldesinin zaman alıcı bir süreç olmasıdır (Song ve diğ. (2014)). Bu nedenle yapılan çalışmalarda, üretim yöntemini ve elde edilen ürünün kalitesini arttırmak, üretim maliyetinin düşürülmesi amacıyla Geliştirilmiş Hummers metodu oluşturulmuştur. 2016 yılında, Huaitao Yu ve çalışma arkadaşları (Yu, ve diğ.(2016)), NaNO_3 (sodyum nitrat) toksik gaz çıkışı olması nedeniyle yerine H_3PO_4 (fosforik asit) kullanmışlardır.

Bu yöntemde kullanılan kimysallar aşağıdaki gibidir;

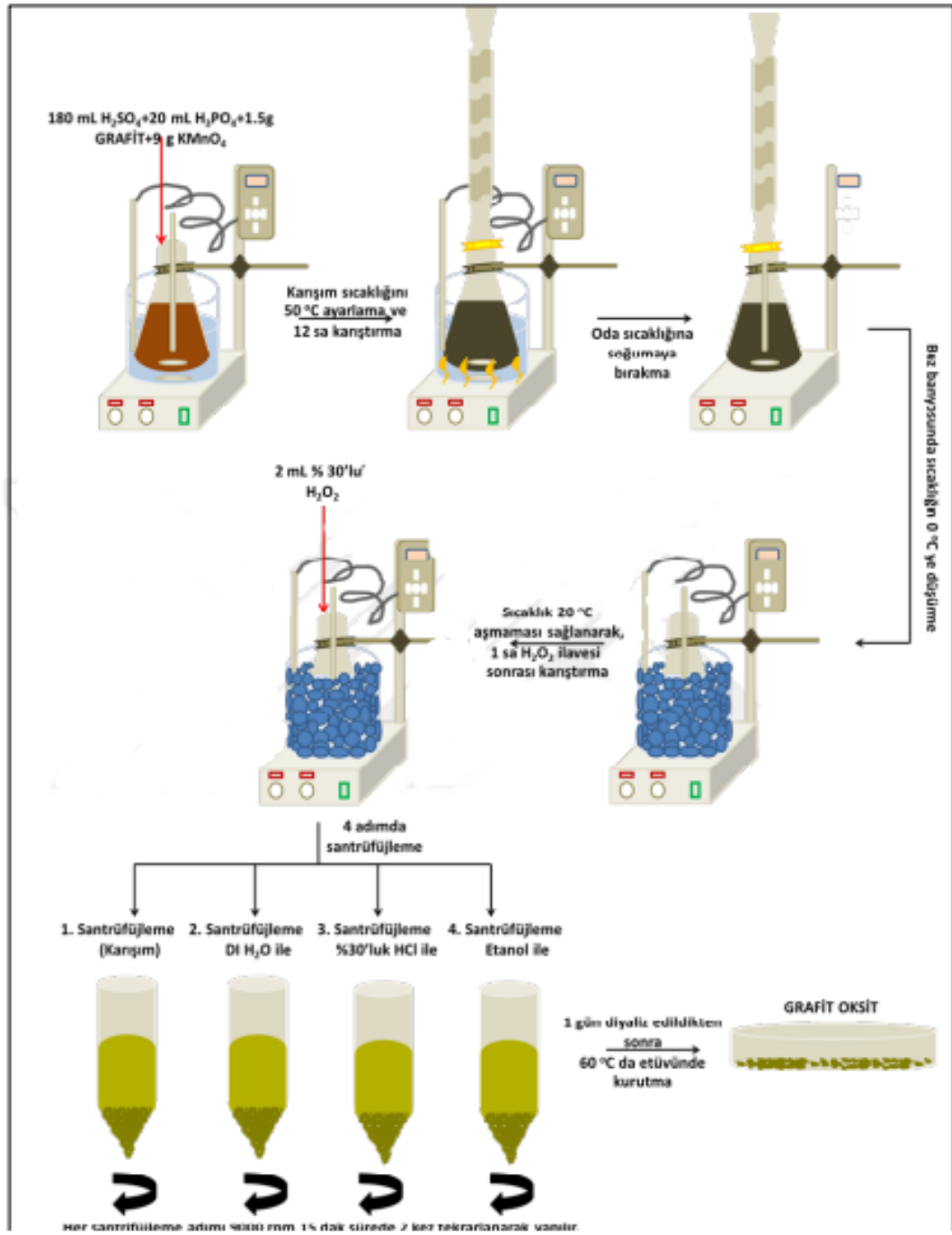
- Grafitin toz formu,
- Sülfirik asit (H_2SO_4)
- Fosforik asit (H_3PO_4)
- Potasyum permanganat (KMnO_4)
- Hidrojen peroksit (H_2O_2) kullanılarak grafitten grafen oksit sentezlemek mümkündür. Grafitten Geliştirilmiş Hummers metoduyla sentezlenen grafen oksit üretimi Bölüm 2.4.2.1 Grafen oksit (GO) indirgenmesi'nde anlatılmıştır.

2.4.1.2 Modifiye Edilmiş Hummers Metodu

Grafitten grafen oksit sentezinde, Hummers metoduyla ek olarak geliştirilen bir yöntemdir. Jianguo Song ve çalışma arkadaşlarının (Song ve diğ. (2014)), Hummers metoduna bazı koşulların ve adımların daha belirginleştirdiği yöntem olarak Modifiye Hummers metodu ortaya çıkmıştır (Song ve diğ. (2014)).

Bu yöntemde kullanılan kimysallar aşağıdaki gibidir;

- Grafitin toz formu,
- Sülfirik asit (H_2SO_4)
- Sodyum nitrat (NaNO_3) ile grafitten Modifiye Hummers metodouyla grafen oksit sentezlemek mümkündür.



Şekil 2.6 : Hummers metoduyla grafen oksit sentezi şematik gösterimi (Marcano ve diğ., 2010)

Grafen üretiminde anlatılan tüm yöntemlerin avantaj ve dezavantajları Çizelge 2.1’de gösterilmiştir.

Çizelge 2.1 : Grafen üretim yöntemleri karşılaştırması

METOD	AVANTAJ	DEZAVANTAJ
EKSFOLİYASYON YÖNTEMİ	Ölçeklenebilir bir yöntemdir. Yüksek İşlenebilirlik İyi elektronik özellikler gösterir.	Mekanik özellikleri diğer yöntemlere göre daha düşüktür.
KİMYASAL BUHAR BİRİKTİRME (CVD METODU)	Hızlı üretim süreci vardır. Daha az özel ekipman gerektirir.	Maliyet yüksektir. Kullanılan kimyasallardan dolayı toksik gaz çıkışı olabilir.
EPİTAKSİYEL BÜYÜTME	Silisyum atomunun elektronik olarak kullanılabilir olması SiC substratının kullanılabilmesi ile başka bir yalıtıcı transferine gerekli olmamasıdır.	Büyük ölçekli üretimde süreklilik sorunu vardır. Silisyum atomunun gelecekteki kullanımı çok elverişli değildir.
HUMMERS METODU (GRAFEN OKSİT SENTEZİ)	Toksik gaz çıkışı olmaz. İyi oksitlenmiş hidrofilik özellikte grafen oksit elde edilir. Elde edilen malzeme miktarı fazladır.	NaNO_3 kullanıldığı zaman toksik gaz çıkışı olmaktadır. Kullanılan ürünlerin miktarı fazla oranlarda olduğu için maliyet daha fazladır.

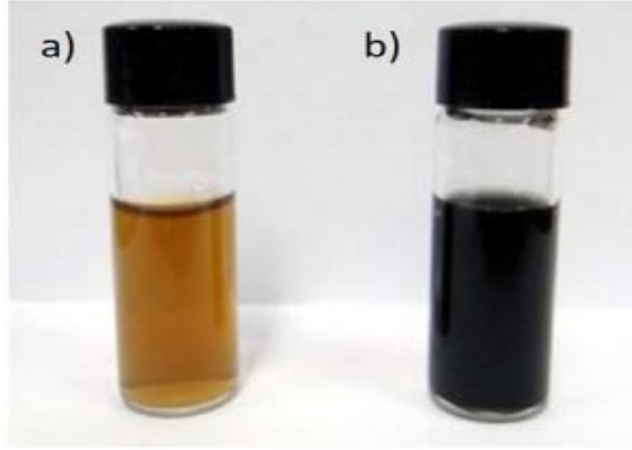
2.4.2 Hummers metoduyla üretilen grafen oksitin indirgenmesi

Grafitten grafen oksitin sentezlenmesi işlemi, ilk olarak 1859'da grafitin pul pul dökülme yöntemiyle grafen oksite dönüştürülmesi ile başlamıştır (Hummers Jr ve Offeman, 1958). Grafen oksit (GO), grafen yapısıyla karşılaştırıldığında grafen oksitte, oksijen fonksiyonel grupları içeren bir halidir. Grafitten grafen oksit eldesi sırasında fonksiyonel grupların uzaklaştırılması ile indirgenmiş grafen oksit (rGO) elde edilir (Pumera, 2013). Grafenin indirgeme öncesi yapısı ile karşılaştırıldığında indirgenmiş grafen oksitin (rGO) kalitesi daha düşüktür. Yapılan indirgeme işlemi sırasında grafenin yapısında bulunan ve malzemenin kalitesini düşüren yapılar içermektedir. Bu yöntemin avantajları, üretim aşamalarının kolay olması, maliyetinin diğer yöntemlere göre daha düşük olması gibi nedenlerden dolayı günümüzde birçok uygulama için indirgenmiş grafen oksit (rGO) formu kullanılmaktadır. Grafen oksit indirgenmesi (GO) sırasıyla; Brodie (Brodie, 1860), Hummers (Hummers Jr ve Offeman, 1958) ve Staudenmeier (Staudenmaier, 1898) tarafından araştırılan ve geliştirilen üç ana yöntem ile grafitinden indirgenmiş grafen elde etmek mümkündür.

İndirgenmiş grafen oksit (rGO) formu, yüksek miktarda kullanım gerektiren durumlarda tercih edilen halidir. Üretimi sırasındaki parametrelere göre indirgenmiş grafen oksitin (rGO) morfolojik yapısında değişkenlik olabilmektedir. (Şekil 2.7)

Grafitten elde edilen grafen oksitin, indirgenmiş grafen oksit (rGO) formuna dönüşmesinde, birçok yol vardır. Bunlardan bazıları aşağıdaki gibidir;

- 100 ° C'de 24 saat hidrazin hidrat işlenmesiyle,
- Hidrojen plazması altında belli bir süre işlenmesiyle,
- Xenon ışınlarına maruz kalmasıyla,
- Üre ile genleşme azaltıcı etkisinin işlenmesiyle,
- Yüksek sıcaklıklara çıkılmasıyla indirgenmiş grafen oksit (rGO) elde etmek mümkündür.



Şekil 2.7 : a) Grafen oksit (GO) b) İndirgenmiş grafen oksit (rGO) (Pumera, 2013)

2.4.3 Grafen oksit, özellikleri ve kullanım alanları

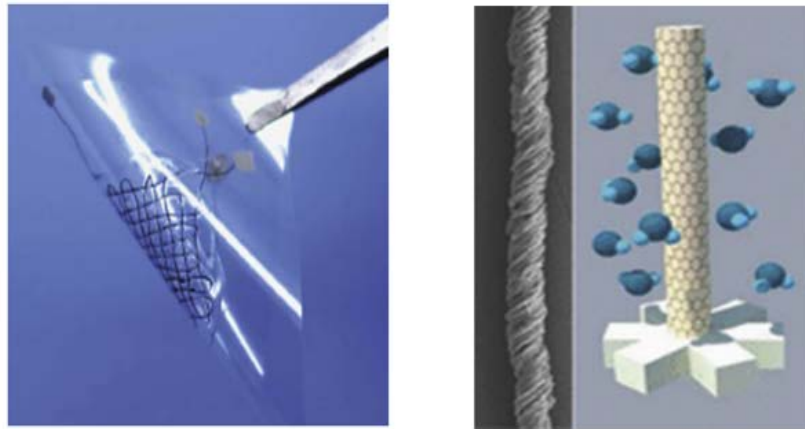
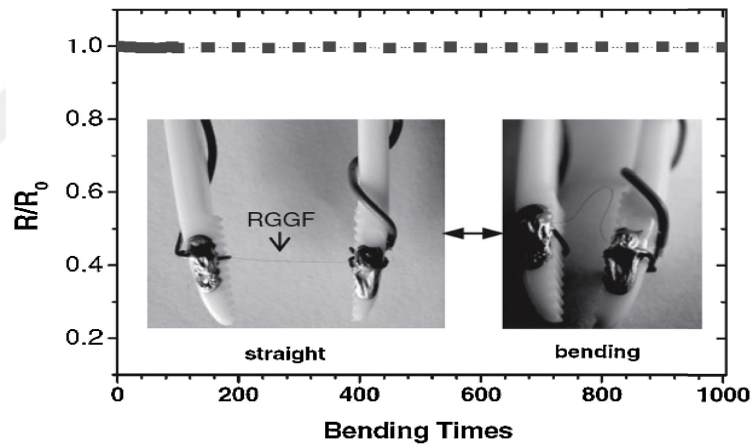
Grafen oksit, iki boyutlu grafiti oluşturan grafen tabakalarında karboksil (-COOH), karbonil (-C=O), hidroksit (-OH) vb. oksijenli grupların bağlanmasıyla oluşan yapıdır (Butz., ve diğ.(2016)).

Grafitten grafen oksit sentezi sonrasında kahverengi-sarı renklerinde, suda iyi dağılılabilen, elektriksel özellikleri açısından grafen yapısına göre daha az iletkenliğe sahip malzemedir. Grafen oksit için en sık kullanılan metot Hummers metodudur. 1958 yılında çalışmaları başlayan Hummers metodu, zaman içerisinde optimize edilmiştir (Hummers Jr, W. S., ve Offeman, R. E. (1958)). Grafitten grafen oksit sentezi sonrası elde edilen grafenin kullanım alanları; enerji depolama alanları, otomotiv ve uçak sektörü, kompozit malzemeler, tekstil gibi alanlarda kullanılmaktadır.

2.4.4 İndirgenmiş grafen oksit (rGO) uygulama alanları

Elektrikli Cihazlar: İndirgenmiş grafen oksit elektronik cihazların uygulama alanlarında yüksek performans göstermektedir. Kullanım alanları açısından, kimyasal ve biyosensörlerde transistör olarak kullanılmaktadır. Biyosensörlerde kullanılan indirgenmiş grafen oksit bazlı transistörler, hormonal katekolamin moleküllerini ve DNA'yı tespit eder. İndirgenmiş grafen oksit (rGO) ayrıca elektronik alanında ışık yayan diyotlarda (LED'ler) ve güneş pili içeren cihazlarda kullanılır (Xu, Z., ve Gao, C. (2015)).

Enerji depolama: İndirgenmiş grafen oksit (rGO) nanokompozit formunda lityum-iyon metaliyle akülerde kullanılabilir. Bu yöntemle üretilmiş lityum-iyon bazlı pillerde indirgenmiş grafen oksiti yalıtkan metal oksit nanoparçacıklarının üzerine kaplanmasıyla elde edilir (Xu, Z., ve Gao, C. (2015)). Şekil 2.8' de indirgenmiş grafen oksitin kullanım alanlarıyla ilgili örnekler gösterilmektedir.

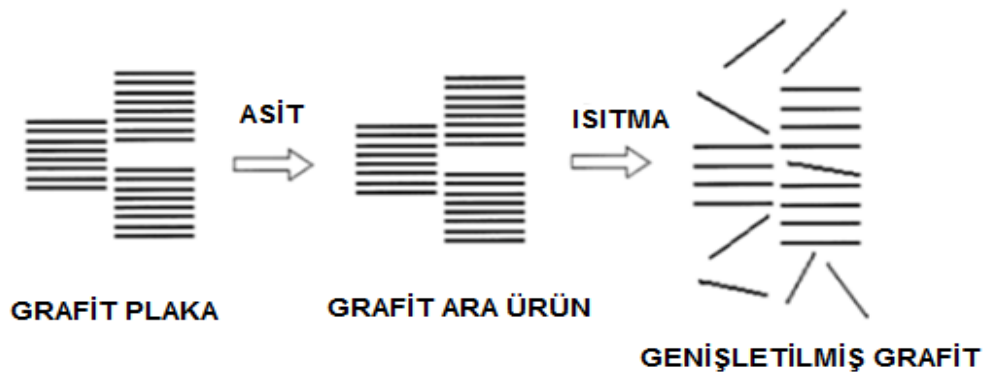


Şekil 2.8 : İndirgenmiş grafen oksit uygulama alanları (Xu, Z., ve Gao, C. (2015))

2.5 Grafen Oksit İndirgeme Yöntemleri

2.5.1 Termal yöntemle indirgeme

İndirgenmiş grafen oksit formu için kullanılan yöntemlerden biri olan termal yöntem, indirgeme işlemi olup sıcaklık yoluyla yapılır. Grafen oksitin indirgenmesi ile ilgili yapılan ilk çalışmalarda, termal indirgeme yönteminde yüksek sıcaklık (2000 °C/dak) uygulanarak grafen oksit indirgeme işlemiyle sağlanmıştır. (McAllister ve diğ. 2007). Isıtma önemli bir hacimsel genişleme ile sonuçlanır, elde edilen malzeme solucan benzeri veya akordeon benzeri yüzey alanları (<100 m²/g) teorik yüzey alanı ölçülerinden daha düşüktür (W. Zheng, Wong. 2003). Yüksek sıcaklık ile hızlı bir şekilde uygulanan işlem, grafen oksitin yapısında bulunan oksijen içerikli grupları ayrıştırarak fonksiyonelleşmiş grafen tabakalarının indirgemektedir. Bu durumda grafen oksitin yapısına zarar vermektedir. Bu yöntem ile üretilen grafen oksit, oksijen içerikli fonksiyonel gruplar uzaklaştırılırken, aynı zamanda karbon düzlemindeki karbon atomları da uzaklaşır, küçük ölçekli grafen tabakaları üretmek için kullanılmaktadır. Sonuç olarak karbon düzlemi bozulmaya uğramaktadır. Ayrıca süreç boyunca yayılan CO₂ gazı, grafen tabakalarının yapısını bozan ikincil bir etki oluşturmaktadır. İndirgeme boyunca grafit oksitin kütlesinin % 30' u kaybedilir. Bütün üretim aşamalarında ortaya çıkan sorunlarına rağmen en yaygın kullanılan yöntemdir (Schniepp ve diğ., 2006) (Şekil 2.9).



Şekil 2.9 : Doğal pul grafitten indirgeme oluşumunu gösteren bir şema (W. Zheng ve Wong, 2003)

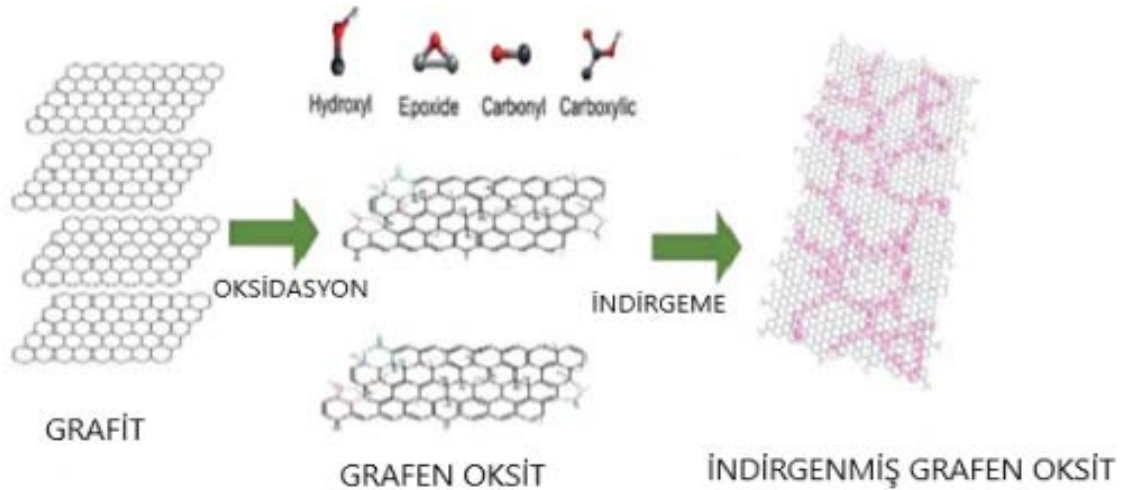
2.5.2 Mikrodalga veya ultraviyole (UV) ışın etkisiyle indirgeme

Mikro dalga ışın etkisiyle indirgeme işleminde, uygun ve hızlı bir ısıtma kaynağı olarak mikrodalga ışıması, grafen oksitin indirgeme işlemini hazırlamak için kullanılmıştır (Chung, 1987). Grafen oksit, ayrıca doğal grafitin nitrik asit (HNO_3) ve potasyum permanganat (KMnO_4) ile bir mikrodalga fırında doğrudan ısıtılmasıyla da hazırlanmıştır. Son zamanlarda, grafen oksidin mikrodalga destekli kimyasal indirgenmesi, süspansiyonlarının sulu veya organik ortamda ısıtılmasıyla gerçekleştirilmiştir (Ferrari, A. C.2015). Mikrodalga fırında 1 dakikadan daha az süreyle işlenmesiyle pul pul indirgenmiş grafen oksitin hazırlanmasını sağlar. Mikrodalga ışınlaması üzerine, grafen oksit tozlarının büyük hacimli genişlemesi şiddetli şekilde duman çıkışı gözlenmiştir. Bu kolay ve verimli süreç, diğer uygulamaların yanı sıra ultrakapasitörler gibi enerji depolama cihazlarında yüksek performanslı elektrot malzemesi olarak kullanılabilecek MEGO (mikrodalga pul pul dökülmüş grafit oksit) olarak adlandırılabilir bir grafen oksit üretimi sağlanmıştır (Zhu ve diğ., 2010). Sulu süspansiyonlarının hidrazin (N_2H_4) ile indirgenmesi ve ardından kurutulmasıyla elde edilen aglomera ve indirgenmiş grafen oksit trombositlerinden oluşan toz, yüksek yüzey alanı ve iyi elektrik iletkenliği nedeniyle ultrakapasitörler için umut verici bir elektrot malzemesi olarak kullanılmıştır. Grafen oksitin indirgenmesi için minimum 280 W gücün (kullanılan fırın için tam gücün %40'ı) gerekli olduğu bulunmuştur. Bu yöntemle elde edilen indirgenmiş grafit oksitin maliyeti ise daha uygun ve hazırlanması ölçeklenebilirdir. Üretilen indirgenmiş grafen oksit orta derecede yüksek bir spesifik yüzey alanına sahiptir ve elektriksel olarak iletkenidir (Y. Wang ve diğ., 2009).

2.5.3 Kimyasal ajanlarla indirgeme

Kimyasal ajan kullanılarak yapılan indirgeme işlemi, grafen oksit ile kimyasal ajanların reaksiyona girerek indirgeme işlemini gerçekleştirmesiyle yapılmaktadır. Kimyasal ajanla indirgeme yöntemi, termal indirgeme yöntemine göre daha az maliyetli olması, kullanılan cihazların ve ortam şartlarının indirgeme sürecine etkisinin olmaması gibi diğer avantajlara da sahiptir.

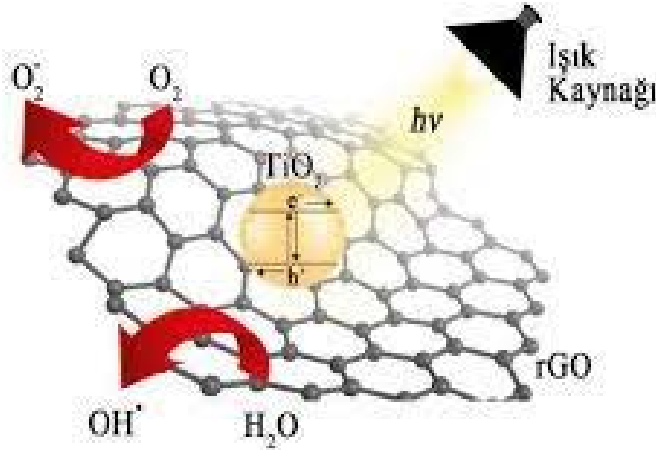
Kullanılan kimyasallar ve 12 saat boyunca vakumlu ortamda bekletilip, elde edilen siyah malzeme kurutulur. Grafen oksit kimyasal ajanlarla indirgeme işleminde kullanılan kimyasallar, hidrazinmonohidrat ($N_2H_4.H_2O$)'tır. 12 saat boyunca $80^\circ C$ 'de tutulan bir yağ banyosunda teflon kaplı bir karıştırma çubuğu ile karıştırılmış indirgenmiş grafen oksit siyah toz olarak elde edilmiştir. Oda sıcaklığında durduktan sonra, toz fritli bir cam filtreden (orta gözenekli) süzülüp, ardından 12 saat boyunca ev vakumu altında emilerek kurutulmuştur. Elde edilen siyah malzeme, mekanik bir pompa kullanılarak vakum altında kurutulmuştur. Kimyasal ajanlarla indirgenmiş grafen oksit (rGO) tozuna, saf su (3 mg/ml) ilave edilmiştir. İlaveden hemen sonra, karışıma hidrazin monohidrat ($N_2H_4.H_2O$) ilave edilmiş ve şişe $80^\circ C$ 'de bir yağ banyosuna daldırılmıştır. 12 saat daha karıştırıldıktan sonra, elde edilen grafen oksit toz haline gelmesi için kurutulmuştur (Park ve diğ., 2011) (Şekil 2.10)



Şekil 2.10 : Grafen oksit indirgemesinin şematik gösterimi (Bonaccorso ve diğ., 2012)

2.5.4 Fotokataliz yoluyla indirgeme

İndirgenmiş grafen oksit, sulu ve polar çözücülerle kolayca işlenebilir olduğundan, çeşitli teknolojik gelişmeler için ince filmler dökme kolaylığı sunar. Örneğin, katalizör parçacıklarının karbon nanoyapılar üzerindeki dağılımı, yüzey alanını arttırmanın ve katalizör performansını iyileştirmenin yeni yollarını sağlayabilmektedir. Fotokatalizör yoluyla indirgeme de ise fotokatalitik maddeler kullanılmakta ve en yaygın kullanılan fotokatalizör TiO_2 'dir. Karbon nanotüpler üzerinde dağılmış partiküllerinin gelişmiş elektro katalitik aktivitesi, araştırmacılar tarafından incelenmiştir. Grafen iki boyutlu karbon nanoyapısının grafen oksit haline geldiğinde ki formuyla hazırlanan kompozit malzemeler elektronik ve mekanik özellik olarak ultra ince filmlerde kullanılabilir hale getirilmiştir (Girishkumar ve diğ., 2006) (Şekil 2.11)

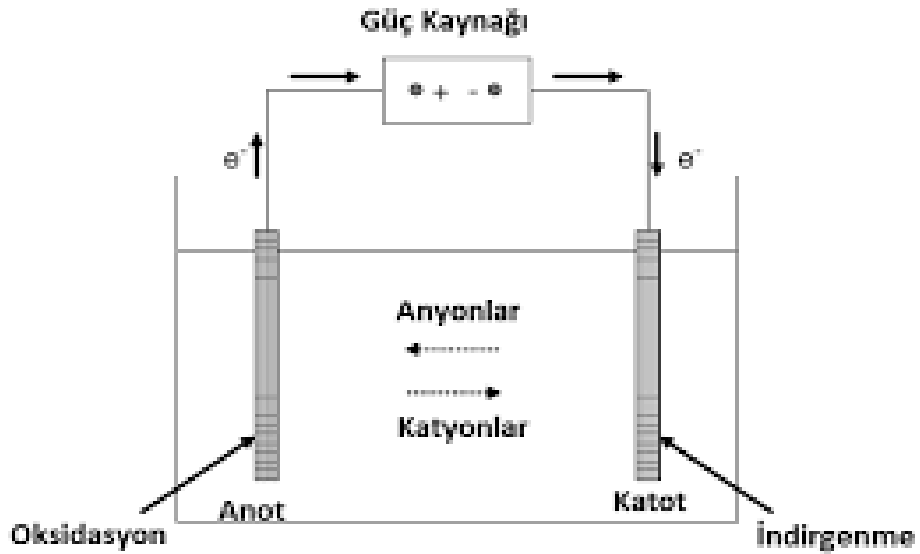


Şekil 2.11 : TiO_2 -rGO kompozit ve UV ile indirgenmenin başlatılması süreci (Girishkumar ve diğ., 2006)

2.5.5 Elektrokimyasal yöntemle indirgeme

Elektrokimyasal yöntemle grafen oksit indirgeme işlemi, grafen oksitin yüzeyinde bulunan oksijen içerikli fonksiyonel grupların elektrokimyasal olarak uzaklaştırılmasıdır. Grafen oksitin elektrokimyasal indirgenmesi işlemindeki parametreler; oda sıcaklığında sıvı katkılı çözelti kullanılarak, çözeltiye uygulanan voltaj yardımıyla gerçekleştirilmektedir (Park ve Ruoff, 2009).

Elektrokimyasal yöntemle grafen oksit indirgeme işlemi, anot ve katot elektrotlar olarak kullanılacak çubuklarla su ve imidazolyum bazlı iyonik sıvı karışımına daldırılmıştır. 10-20 V'luk elektriksel kuvvet uygulandıktan sonra, anot çubuktan iyonik-sıvı işlevselleştirilmiş grafen levhaların grafen oksit parçacıklarının çözüldüğü görülmüştür. Bu yöntemle indirgeme işleminde elde edilen grafen oksit partikülleri yapılan testler sonucunda ağırlıkça verimi yüksek ve elektrik iletkenliğinin de yüksek olduğu tespit edilmiştir (Park ve Ruoff, 2009) (Hernandez ve diğ., 2008) (Şekil 2.12).



Şekil 2.12 : Elektrokimyasal yöntemle grafen oksit indirgeme şematik gösterimi (Hernandez ve diğ., 2008)

2.6 Termoplastik poliüretan özellikleri ve kullanım alanları

1990'lı yıllarda dünyada toplam 100 milyon ton plastik üretilmiştir. 5 milyon ton ile poliüretan 5. sırada yer almıştır (Oertel, E.G. ,1993). Poliüretan elastomerler, termoplastik elastomerler içerisinde en çok kullanımı olanlardan biridir. Poliüretanın elastomer olarak üretimi her zaman köpük olarak üretiminden daha azdır. Poliüretanı avantajlı kılan özelliklerinin başında, yüksek modül, yüksek yapışma, kimyasallara dayanım, mükemmel mekanik ve elastik özellikler, kan ve doku ile uyumlu olması sayılabilir (Tamer, ve diğ. 2007).

Poliüretanlar, (AB)_n tipinde blok kopolimerlerdir ve yapıda düşük camsı geçiş veya düşük erime noktasına sahip soft segment ile camsı geçiş veya oda sıcaklığının üzerinde kristalin erime noktası gösteren hard segmentlerden oluşurlar (Woods, G., 1990). Termoplastik poliüretanlar birçok yöntemle proseslendirilebilirler. Ekstrüzyon, enjeksiyonla kalıplama, baskılı transfer ve enjeksiyonla kalıplama, levha yada film eldesi için kalenderleme, şişirmeyle kalıplama, şişirerek film eldesi, ısıl şekillendirme (ısıl yapıştırma), çözelti ve çözücü ile yapıştırma gibi standart işleme teknikleriyle sentezlemek mümkündür. Termoplastik poliüretanlar üretim yöntemlerine göre kullanımları değişmektedir. Bunlardan bazıları; ekstrüzyonla elde edilmiş TPU'lar, tıbbi amaçlı kataterlerin, kablo ve yüksek performanslı makaronların (hortum) eldesinde kullanılmaktadır. Enjeksiyonla kalıplama ile elde edilen TPU'larda fiziksel dayanıklılık ön planda olmaktadır. Bu yöntemle üretilen TPU'lar en çok ayakkabı sektöründe kullanılmaktadır (Tamer, ve diğ. 2007).

3. GRAFEN OKSİT KATKILI İPLİK ELDESİ

Liflerin iplik haline getirilmesi ile temel ihtiyaç olan giyinme ihtiyacı önemli ölçülerde sağlanmıştır. 19. yüzyıldan önce doğal liflerden elde edilen ipliklerin dönüştürüldüğü formlar ile örneğin; pamuğun iplik haline gelmesiyle yeni bir dönem açılmıştır. Öncelerde doğal liflerden elde edilen iplikler yeterli olurken sanayi döneminin hızla gelişmesi ve artan talepler doğrultusunda sentetik liflerin üretimi de başlamıştır. Ticari amaçlı üretilen ilk sentetik lifler (Naylon, polyester, vb. gibi) tekstil sektörüne katkı sağlamıştır. İlerleyen dönemlerde ise ipliklerin fiziksel ve mekanik olarak daha iyi performansa sahip olunması istenmiştir. Araştırmacılar 1960’larda beklentiler ve çalışmalar doğrultusunda yüksek performanslı ipliklerin üretimi için çalışmalar yapmış ve karbon atomunun fiziksel ve mekanik özelliklerinin yüksek olması nedeniyle karbonun iplik haline getirilebilmesinin yolu açılmıştır (Su, S., ve diğ., (2015).

Günümüze kadar gelen çalışmalarda karbon ipliklerin sahip oldukları elastik modül ve çekme dayanımı değerleri dikkate alındığında yüksek özellik göstermiş ve havacılık-uzay uygulamalarında son derece hafif kompozit yapılar üretilmiştir (He, 2010). Poliakrilonitril (PAN) esaslı iplik üretilmesi bir çok işlem gerektiren bir süreçtir (Behabtu ve diğ., 2008). Bu nedenle de karbon ipliklerin maliyetleri yüksektir. Bunun yerine karbon atomlarının altıgen sıkı paketlenmiş balpeteği yapısındaki iki boyutlu hali olan grafen ile grafen iplik denemeleri yapılmıştır (Rebouillat ve diğ., 1998). Grafen, en ince malzemedir ve karbon fiberlere kıyasla daha saf ve daha uygun maliyetlerle daha ucuz elde edilebilmektedir. Esnek yapısı ve iletkenlik özellikleri grafenin, lif, iplik ve kumaş gibi esnek giyilebilir elektronik tekstil alanında maliyet avantajının olduğu bir malzeme olduğu için uygulanabilirliği artmıştır (Yun ve diğ., 2013).

Giyilebilir elektronik tekstiller pazarındaki ihtiyaç doğrultusunda spor giyim, sağlık hizmetleri, enerji depolama için gerekli cihazlar, askeri ve sivil alandaki geniş uygulama alanlarında kolaylıkla kullanılabilecek olan grafitten grafen oksit ile grafeni farklı yollarla tekstile dahil edilebilmektedir; (L. Liu ve diğ., 2015)

- Kullanılacak ipliği grafenle kaplamak
- Kullanılacak kumaşı kaplamak
- Kumaşlara baskı yapmak
- Grafen oksitten grafen iplik eldesi (Karim ve diğ., 2021)

Bu yöntemlerin hepsinin kendi içinde yaygın kullanım alanları mevcuttur. En yaygın kullanılan yöntem ipliklerin veya kumaşların kaplanmasıdır (Güzel M.,2018). Farklı alanlarda da kullanılan grafen ilk başlarda iletken ince filmler (Eda ve diğ., 2008), grafen aerojeller, formlarında kullanılmıştır (Y. Xu ve diğ., 2010). Bu çalışmada ise grafen oksit katkılı iplik üretimi için araştırmalar yapılmış olup, grafenin iplik formuyla üretimi araştırılmıştır. İlk kez 2011 yılında Çin’de grafitten elde edilen grafen oksit ile iplik formuna getirme çalışmaları gerçekleştirilmiştir (L. Chen ve diğ., 2013). Grafen ipliğin kolay üretilebilir olması, düşük maliyeti ve kullanım kolaylığı nedeniyle ilerleyen yıllardan PAN esaslı karbon ipliklerin yerini alması beklenmektedir. Halen grafen iplik çalışmaları yapılmakta olup daha seri üretime geçilememiştir.

Grafen hammaddeli iplik üretiminde esas olarak günümüzde de kullanılan sentetik iplik üretim yöntemleri denenmiştir. Bunlardan bazıları şunlardır;

- Eriyik çekim ile iplik eldesi,
- Kuru jet çekim ile iplik eldesi,
- Kuru jet yaş çekim ile iplik eldesi,
- Yaş çekim ile iplik eldesi,

olmak üzere farklı metotlar kullanılır. Grafen iplik eldesinde en yaygın kullanılan yöntem yaş çekim metodudur. Bu yöntem ile ucuz ve kolay ölçeklenebilir olması grafen ipliğin üretilmesini kolaylaştırmıştır.

Yaş çekim yönteminde teorik olarak yapılan işlemler aşağıdaki gibidir;

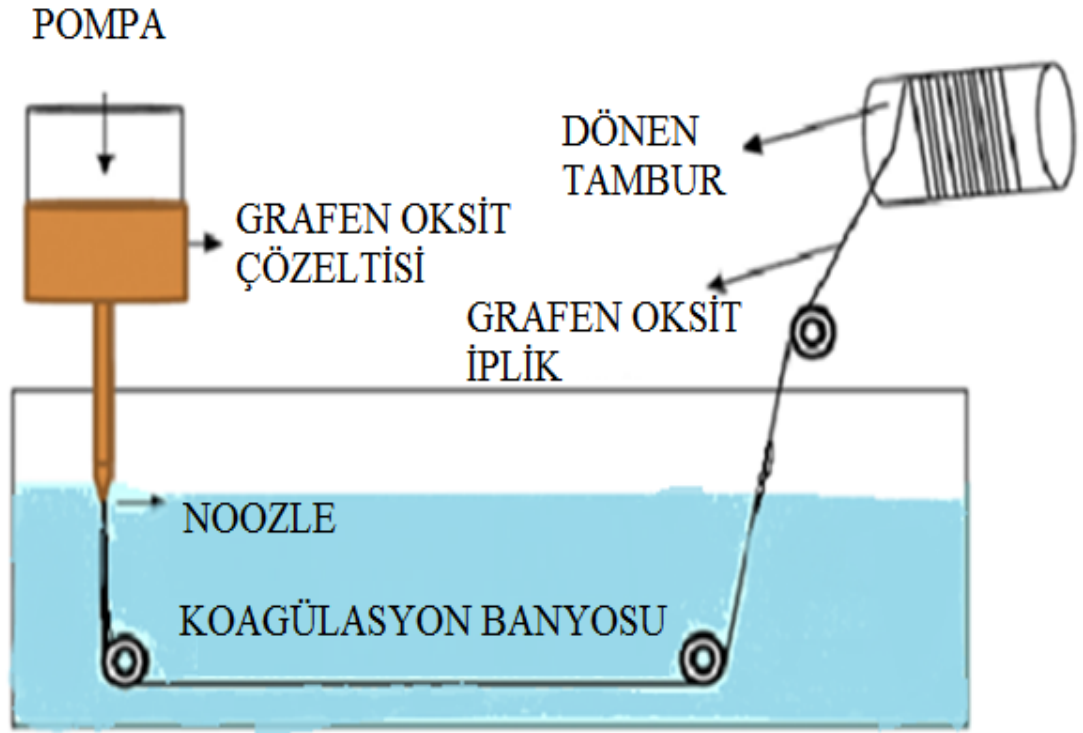
- Filament haline getirilecek olan polimer, bir çözelti formunda hazırlanır,
- Çözelti pompalar yardımıyla düzeler basılır,
- Düzeler koagülasyon banyosu içerisine daldırılır ve böylece çözünmüş haldeki polimerin düze deliklerinden geçirilerek katılaştırılması sağlanır.
- Banyo içerisinde katılaştıran lifler bir bobin yardımıyla sarılır ve iplik üretimi gerçekleşir.

Grafen oksit ile hazırlanmış çözeltilerden iplik eldesi işleminde ise grafen tabakalarının doğrudan makroskobik liflerle birleştirmek zordur, çünkü sentezlenmiş grafenlerin düzensiz boyutu ve şekli son derece karışık karbon altıgen yapı düzeneği, grafen liflerinin oluşumunu ciddi şekilde zorlaştırmaktadır (Dong ve diğ., 2012).

Üretim esnasındaki parametreler ipliğin kalitesini önemli ölçüde belirlemektedir. Bunlardan bazıları şunlardır;

- Grafen oksitin partikül boyutu,
- Hazırlanan çözelti viskozitesi,
- İğne ucu çapı,
- Besleme hızı,
- Koagülasyon banyosunda kullanılan kimyasallar,
- Grafen ipliğin indirgeme yöntemleri

Şekil 3.1’de gösterildiği gibi grafen oksitten elde edilen yaş çekim sistemi ile grafen iplik üretimi gerçekleştirilmektedir (Z. Xu ve Gao, 2015). Araştırmacılar tarafından yapılan denemelerde grafen oksit çözeltisine farklı miktarlarda katkı maddeleri, koagülasyon banyosundaki kullanılan farklı kimyasallar vb. ile ipliğin mekanik, fiziksel ve elektronik testlerdeki değerlerinde etken olmaktadır.



Şekil 3.1 : Yaş çekim (wet spinning) GO iplik üretimi (Z. Xu ve Gao, 2015)

Wang ve arkadaşları (R. Wang ve diğ., 2017) elde ettikleri grafen iplikleri giyilebilir elektronik tekstillerde kullanımı ile esnek, şeffaf, iletken kompozitlerde kullanmışlardır. Yang ve arkadaşları (Cheng ve diğ., 2014) ise ürettikleri grafen iplikleri minik dönel motorlara entegre etmiş ve motorun özellikleri rapor edilmiştir.

Farklı parametrelerle çalışılan grafen oksit iplik denemeleri ve yapılan testlerin sonuçları aşağıdaki Çizelge 3.1 'deki gibidir;

Çizelge 3.1 : Yaş çekim yöntemi ile farklı parametrelerde yapılan grafen oksit iplik üretim çalışmaları

Referans	Sentez Metodu	Koagülasyon Banyosu	Çekme Dayanımı	Young Modülü	Elektriksel İletkenlik
Zhen Xu ve Chao Gao (Z. Xu ve Gao, 2011)	Hummers Metodu	NaOH/ Methanol	145 MPa	7,7 GPa	2,5 x 10 ⁴ S/m
Huai-Ping Cong ve Xiao-Chen Ren ve Ping Wang ve Shu-Hong Yu (Cong ve diğ., 2012)	Hummers Metodu	CTAB Solüsyonu	182 MPa	8,7 GPa	0,35 x 10 ⁴ S/m
Uçar, Nuray, ve diğ.. <i>The journal of the Textile Institute</i> 109.12 (2018): 1642-1652.	Hummers Metodu	1.adım CaCl ₂ /Ethanol/Saf su 2.adım Ethanol/ Saf su 3.adım Ethanol/ Saf su	257 MPa	-	1,19 x 10 ⁴ S/m
Xianhong Zheng ve Lan Yao1 ve Xiaoxue Mei (X. Zheng ve diğ., 2016)	Kimyasal Buhar Biriktirme (CVD) Metodu	CaCl ₂ / Ethanol, CTAB/ Ethanol	309 MPa	19 GPa	3,2 x 10 ⁴ S/m
Zhen Xu ve Haiyan Sun ve Xiaoli Zhao ve and Chao Gao (Z. Xu ve diğ., 2013)	Hummers Metodu	KOH, CaCl ₂ , CuSO ₄	184,6 MPa	3,2 GPa	3,8 × 10 ⁴ S/m
Nuray, U. Ç. A. R., GÖKÇELİ, G., ve KARATEPE, N. (Textile and Apparel, 2015 25(3), 215-219.	Hummers Metodu	NaOH/Aseton/ Saf su CaCl ₂ /Ethanol+ Saf su	302 MPa	-	2,5 x 10 ⁴ S/m

Literatürde görüldüğü gibi, araştırmacılar genel olarak Hummers metodu ile grafitten grafen oksit sentezi yapmıştır. Grafen oksit iplik üretimi esnasında birçok parametre ipliğin cinsini mekanik ve fiziksel özelliklerini etkilemektedir. Bu doğrultu da Zhen Xu ve Chao Gao arkadaşları, Hummers metoduyla grafen oksit eldesinden sonra NaOH/Methanol koagülasyon banyosunda deneme yapmıştır. Elde edilen ipliğin mekanik özelliklerine bakılmıştır. Elde edilen sonuçlar ile grafen oksit ipliğin enerji depolama, yüksek performanslı lifler gibi alanlarda kullanılabileceğini göstermişlerdir (Z. Xu ve Gao, 2011). Grafen oksit iplik elde etme amacıyla Huai-Ping Cong ve arkadaşları, Hummers methoduyla sentezledikleri grafen oksit ile iplik elde etmişlerdir. Koagülasyon banyosunda CTAB çözeltisi kullanılmıştır. CTAB molekülleri arasında pozitif yüklü elektrostatik etkileşimler ile tabakaların birleşmesi hızlı bir şekilde olmaktadır. Bu yöntem ile büyük ölçüde yüksek verimli iplik elde edilmiştir. Elde edilen ipliğin yüksek performanslı sensörlerde, enerji depolama alanındaki kullanımının mümkün olduğu görülmüştür (Cong ve diğ., 2012). Grafen oksit iplik eldesi çalışmalarından Nuray Uçar ve çalışma arkadaşları, Hummers metoduyla grafitten grafen oksit sentezlemiş ve yaş çekim yöntemiyle iplik elde etmişlerdir. Yaş çekim sisteminde kullanılan koagülasyon banyosunda 3 aşamada gerçekleştirilmiştir. İlk koagülasyon banyosunda CaCl_2 /Ethanol/Saf su, ikinci ve üçüncü koagülasyon banyosunda Ethanol/ Saf su kullanarak iplik denemelerini yapmışlardır. Elde edilen ipliklere mekanik ve fiziksel testler yapılmıştır (Uçar, Nuray, ve diğ. The journal of the Textile Institute (2018)). Başka bir çalışma olarak Xianhong Zheng ve arkadaşları, grafitten grafen oksit eldesinde alışılmış Hummer methodu yerine Kimyasal Buhar Biriktirme (CVD) methodu ile grafen oksit üretimi sonrasında yaş çekim sistemi ile CaCl_2 /Ethanol, CTAB/Ethanol gibi iki farklı koagülasyon banyosunda denemeler yapmış ve grafen oksit iplikler elde edilmiştir. Bu çalışmada diğer çalışmalardan farklı olarak grafen oksit ipliğe termal tavlama yapılmış ve yüksek mukavemetli grafen oksit iplikler elde edilmiştir (X. Zheng ve diğ., 2016). Son olarak yine Nuray Uçar ve çalışma arkadaşları, Hummers metoduyla grafitten grafen oksit sentezlemiş ve yaş çekim yöntemiyle iplik elde etmişlerdir. Koagülasyon banyosunda iki farklı banyo çeşidi denenmiş ve elde edilen ipliklere fiziksel ve mekanik testler yapılmıştır (Nuray, U. Ç. ve diğ., Textile And Apparel, 2015).

4. MALZEME ve YÖNTEM

4.1 Malzeme

Çalışma kapsamında üretilecek iplerde, grafen oksit eldesi için grafit (Aldrich), sülfirik asit (%98, Merck), fosforik asit (%85, Sigma-Aldrich), potasyum permanganat (%99, Sigma), hidrojen peroksit (%35, Sigma-Aldrich), hidroklorik asit (%37, Fischer Chemicals) ve etil alkol (ISOLAB) kullanılmıştır.

Grafen oksit katkılı iplik eldesi için ise koagülasyon banyosunda kalsiyum klorür (CaCl_2 , %98, Merck), etil alkol (%99,9, Lepus) ve saf su kullanılmıştır.

Katkılı grafen oksit iplik çalışmasında aşağıdaki Çizelge 4.1’de özellikleri verilen termoplastik poliüretan (TPU) (Ravago) kullanılmıştır.

Çizelge 4.1 : Çalışmalarda kullanılan termoplastik poliüretan fiziksel ve kimyasal bilgileri

Polimer	Yoğunluk (g/cm^3)	Kopma Uzaması (%)	Aşınma Direnci (mm^3)	Çekme Dayanımı (MPa)
TPU	1,16	850	40	30

4.2 Yöntem

4.2.1 Grafen oksit (GO) sentezi

Grafen oksit katkılı iplik eldesinde, kullanılacak olan grafen oksitin, üretim maliyetinin diğer yöntemlere göre düşük olması, işlemin kolay olması, ve toksik gaz çıkışının en az seviyede olmasından dolayı, Geliştirilmiş Hummers metoduna göre gerçekleştirilmiştir (Bedeloğlu, A., ve Mahmut T., (2016)). Buna göre, 2 gram grafit tozu, 240 ml sülfirik asit ve 26,6 ml fosforik asit ile hazırlanmış asit çözeltisine alınarak, manyetik karıştırıcıda 30 dakika karışması sağlanmıştır. Karışım görsel olarak homojenliğe ulaştıktan sonra, 12 gram potasyum permanganat ilave edilmiştir. Balon jodede hazırlanan bu süspansiyon, bir yağ banyosuna alınarak sıcaklık $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ ’ye ayarlanmıştır, reaksiyon 12 saat boyunca sürdürülmüştür.

12 saat sonunda elde edilen kahverengi reaksiyon karışımı, 300 ml saf su buzunun üzerine dökülmüş ve 2 ml %30'luk hidrojen peroksit ilave edilerek 30 dakika karıştırılmıştır. Son olarak, grafen oksit ile sıvı fazın ayrıştırılması için karışım, santrifüj tüplerine doldurulmuş ve 9000 rpm'de 10 dakika santrifüj edilmiştir. Katı-sıvı ayrışmasından sonra GO bulunan tüplere 50 mL çizgisine kadar etil alkol doldurulmuş ve vortex karıştırıcı ile GO, etanol içerisinde dağıtılmıştır. Karışım yine 9000 rpm'de 10 dakika santrifüj edilmiştir (Tas, M., Altın, Y., ve Bedeloglu, A. (2019)., Chen, J., ve diğ. (2013) (Şekil 4.1)



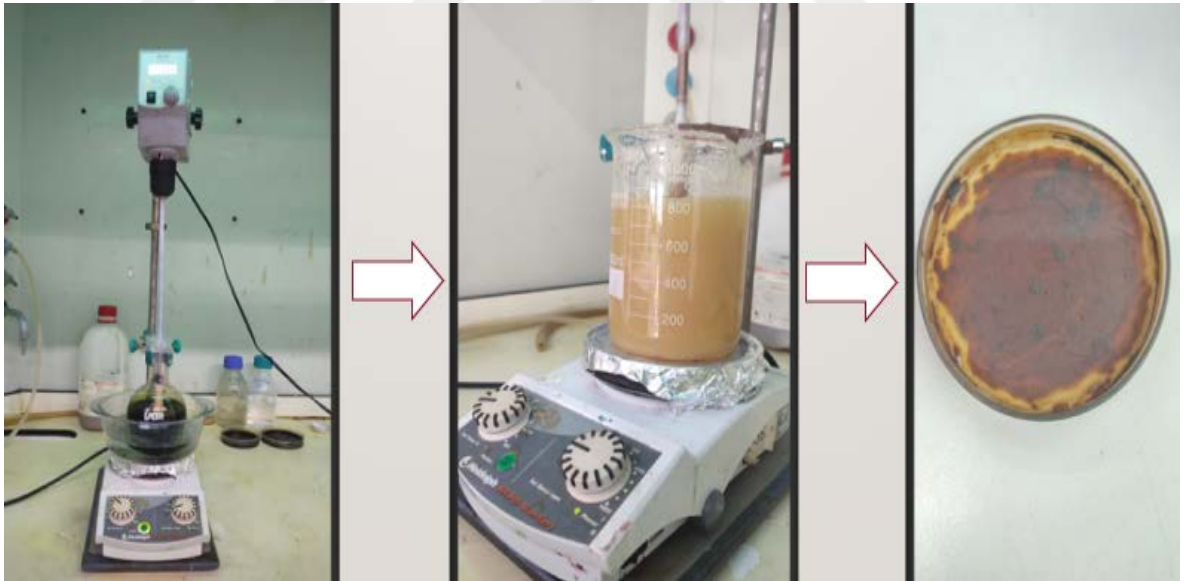
Şekil 4.1 : Geliştirilmiş Hummers metoduyla sentezlenen grafen oksit çözeltisinin 12 saat sonraki hali

Bu aşamadan sonra, araştırmalar ve denemeler sonunda literatürde anlatılan klasik grafen oksit sentezinden farklı olarak Uçar ve çalışma arkadaşlarının, yıkama aşamasındaki prosedürle devam edilmiştir (Uçar, N., ve diğ. (2018). Buna göre etil alkol ile yıkamadan sonra 3 kez saf su ile yıkama yapılmış ve pH 4,5-5 arasında solüsyon sarı renkte bırakılmıştır. Grafen oksit sentezi sırasında oluşan birincil ve ikincil bağlar, saf su ile yıkama yapıldıkça kopmakta ve lif oluşturması için gerekli bağlar olan hidrojen bağları ve karboksil bağları zayıflamaktadır (Compton ve Nguyen, 2010). Bu nedenle grafen oksit sentezlerken ipliksi formu oluşturmak için bu yıkama yöntemi geliştirilmiştir.

Yıkama esnasında bağların hidroksil ve karboksil bağlarını uzaklaştırmamak adına, saf su ile yıkama işlemi 3 kez tekrar edilmiş ve grafen oksit kurumaya bırakılmıştır. Grafen oksit sentezi sonrasında çözelti rengi, açık sarı ve daha homojen bir yapıdadır. İşlem sonrasında grafen oksit petri kaplarına alınmış ve 35 °C ‘de 2 gün kurumaya bırakılmıştır. Şekil 4.2 ve Şekil 4.3’ te grafen oksitin eldesi süreci gösterilmiştir.



Şekil 4.2: Üretilen grafen oksit çözeltisi ve kuruyan film

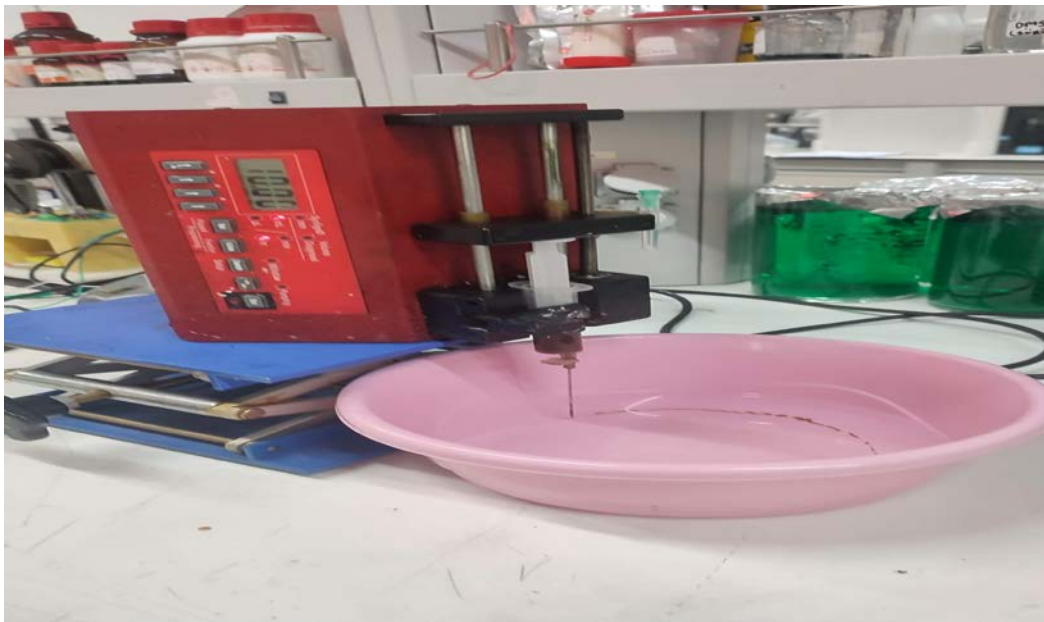


Şekil 4.3: Geliştirilmiş Hummers metoduyla sentezlenen grafitten grafen oksit eldesi süreci

4.2.2 Grafen oksit katkı iplik eldesi

Bu çalışma kapsamında yukarıda verilen bilgiler ve belirlenen işlemler doğrultusunda farklı katkı oranlarıyla TPU + GO iplik denemeleri yapılmış ve grafen oksit katıklı ipliklerin üretimi için optimum koşullar belirlenmiştir. Geliştirilmiş Hummers metoduyla üretilen grafen oksit ile kademeli artan bir konsantrasyon oranı belirlendikten sonra çözeltinin sonike edilmesiyle denemeler yapılmıştır. İpliksi formun oluşması için yardımcı polimer olarak TPU (termoplastik poliüretan) seçilmiştir. Farklı oranlarda denenen çözeltiler ile elde edilen ipliklerin mikroskop görüntüleri, elektriksel iletkenlik ölçümleri, boy ve kalınlık ölçümleri ile FT-IR analizleri yapılmıştır. Sentezlenen grafen oksit ile belirlenen konsantrasyonda hazırlanan çözeltilerin 90 dk. sonike edilmesinden sonra farklı TPU katkı oranlarında, farklı iğne çaplarında ve farklı koagülasyon banyolarında üretim ön denemeleri yapılmıştır, sonrasında seçilen parametrelerle asıl numuneler üretilmiştir. Altta malzemeler kullanılarak Şekil 4.4'te gösterildiği gibi laboratuvar tipi yaş çekim hattı oluşturulmuştur:

- Besleme cihazı
- İğne ucu (250 μ m, 360 μ m, 440 μ m)
- 1 mt. ince boru
- Koagülasyon banyosunda kullanılacak kimyasallar
- Hazırlanan grafen oksit çözeltisi



Şekil 4.4 : Yaş çekim hattı ile grafen oksit iplik denemesi

4.2.3 İğne çapının etkisinin ön denemelerle değerlendirilmesi

Grafen oksit katkılı ipliklerin yaş çekim sisteminde etkili parametrelerinden biri olan iğne ucu çapı için 3 farklı çapa sahip iğne seçilmiş ve literatürdeki içerikte olan koagülasyon banyosunda ve 3.Deneme parametreleriyle denemeler yapılmıştır. Şekil 4.5' de ilk deneme olarak 250 µm iç çaplı ve 10 ml'lik normal iğne ucuna göre daha uzun formda olan iğne ile iplik denemesi yapılmıştır. Şekilde görüldüğü gibi çok ince ve kırılkan yapıda bir form gözlemlendiği için ipliksi form oluşmamıştır.



Şekil 4.5 : 250 µm iç çaplı iğne ucu denemesi

İkinci deneme iğne ucu olan 360 µm iç çaplı ve 10 ml'lik normal iğne ucuna göre daha uzun formda olan iğne iplik denemesinde bir önceki iç çap değerine göre daha kalın fakat ipliksi form için gerekli kalınlığa ulaşamamıştır. Bu nedenle elde edilen ipliksi form koagülasyon banyosundan alınamadan kırılmıştır.

Şekil 4.6 'da denemede oluşan iplik formu görülmektedir.



Şekil 4.6 : 360 µm iç çaplı iğne ucu denemesi

Son deneme olarak ise 440 µm iç çapa sahip iğne ucu ile deneme yapılmış ve ipliksi formun kalın olduğu ve sürekli bir halde iplik oluştuğu görülmüştür. Şekil 4.7'de ki denemede oluşan iplik formu görülmektedir.



Şekil 4.7 : 440 µm iç çaplı iğne ucu denemesi

4.2.4 Farklı koagülasyon banyolarının etkisinin ön denemelerle değerlendirilmesi

Yaş çekim sisteminde kullanılan koagülasyon banyosu, ipliğin oluşumundaki yapıyı belirleyen önemli parametrelerdendir (Jalili ve diğ., 2013). Çalışma kapsamında yaş çekim prosesindeki araştırmalara dayanarak iki farklı koagülasyon banyosu hazırlanmış ve TPU + Grafen Oksit katkılı iplikler elde edilmiştir. Grafen oksit katkılı iplik elde edilmesi çalışmalarında CaCl_2 kullanımının yanı sıra alternatif olarak saf su ve NaOH ile de çalışmalar yapılmıştır. Bu doğrultuda ilk olarak NaOH (Park ve diğ., 2008) ile yapılan çalışmalarda grafen oksitin hidrojen gruplarının ayrılmasına sebep olduğu için grafen oksit lifinin mukavemetinin azaldığı görülmüştür. Bu, literatüre benzer olarak ipliksi formda daha az mukavemete yol açmıştır (Park ve diğ., 2008). Diğer banyo tipi ise sadece saf sudan (Cong, ve diğ., (2012)) oluşan bir koagülasyon banyosudur. Sadece saf su kullanılan banyoda, TPU katkısının suda daha kolay koagüle olması nedeniyle iplik formunun daha kısa sürede oluştuğu görülmüştür, ancak grafenin oksitin oluşan lif yüzeyinde kalmayıp, bağ yapmayan grafen oksitin dağıldığı görülmüştür. Bunun üzerine literatürde de yaygın olan koagülasyon banyosu (Xu, ve diğ.,(2016)) ile denemeler yapılmıştır. CaCl_2 + saf su+ etil alkol hazırlanmış ve deneme yapılmıştır. CaCl_2 , kalsiyum ve klorun tuz formudur. İyonik halojenür elektronegatif radikal veya element olan ikili bileşik oluştururlar. CaCl_2 , Ca^{+2} değerlikli katyonlar, iyonik çapraz bağlanma nedeniyle, grafen oksitin yapısında bulunan karboksilat fonksiyonlarıyla reaksiyona girer ve daha iyi mekanik sonuçlar verdiği görülmüştür (Zheng, ve diğ.,(2016)). Buna göre 15 gr CaCl_2 + 300 ml saf su karışımı manyetik karıştırıcıda homojenize olduktan sonra, ilave olarak etil alkol 70 ml ve 30 ml saf su eklenmiştir. Hazırlanan karışımdan sonra denemeler bu banyoda gerçekleştirilmiştir. Ağırlıkça %5 CaCl_2 kullanıldığı durumda Ca^{+2} iyonunun grafen iplik üzerinde elektriksel ve mekanik özelliklerine etkisi üzerinde testler yapılmıştır. Fakat mekanik ve elektriksel iletkenlik özelliklerinde önemli ölçülerde katkısı olmadığı saptanmıştır (Cong ve diğ.,2012).

4.2.5 Farklı katkı oranlarında takviye edici polimerin ön değerlendirme denemesi

Grafen oksit katkılı iplik eldesinde, literatür araştırmaları doğrultusunda grafen oksit konsantrasyonu için, 0,3 gr. büyük partikül boyutlu ($\sim 500 \mu\text{m}$) grafitten sentezlenmiş olan grafen oksit ile 20 ml dimetilformamid ilave edilerek konsantrasyon 15 mg/ml belirlenmiştir (Öksüz M.,2018). İlk aşamada, saf grafen oksit ile iplik denemeleri yapılmış, fakat ipliksi rijit bir form oluşmamıştır. Bu nedenle, iplik formu almasına yardımcı olmak adına, bağlayıcı polimer olarak poliüretan (TPU) seçilmiş ve denemeler yapılmıştır.

Termoplastik poliüretan, poliol ve diizosiyanatların kondenzasyon polimerizasyonu ile üretilen polimerlerdir. TPU, sert ve yumuşak yapılardan oluşurlar. Mekanik özelliklerinin iyi olması hafif bir polimer olması nedeniyle büyük avantaja sahiptir (Andrady A. L., 2003; Ionescu M., 2005). Seçilen polimer poliüretan, çalışmada çözücü olarak kullanılan dimetilformamitte (DMF) çözünabilirliğinin yanı sıra çapraz bağ yapabilmesi nedeniyle de, grafen oksit katkılı iplik eldesinde yardımcı polimer olarak seçilmiştir (Zhao ve diğ., 2010). Seçilen TPU polimeri için en düşük katkı oranı olan 0,5 gr ile başlanarak 1 gr, 2 gr, 3 gr ve 5 gr olmak üzere farklı katkı oranları belirlenmiştir. Belirlenen poliüretan ile 10 ml dimetilformamid içinde 80°C manyetik karıştırıcıda homojen olana kadar karıştırılmış sonrasında 0,3 gr. grafen oksit ile 20 ml dimetilformamid 90 dk sonikasyon yapılmıştır. Daha sonra hazırlanan solüsyonlar manyetik karıştırıcı da 80°C 'de 1 saat homojenize olana kadar karıştırılmıştır. Bölüm 4.2.4 Farklı koagülasyon banyolarının etkisinin ön denemelerle değerlendirilmesi'nde belirlenen koagülasyon banyosunda yaş çekim yöntemiyle iplik denemeleri yapılmıştır.

Yapılan denemelerin ayrıntılı bilgileri Bölüm 5.1 TPU miktarlarının iplik oluşumuna etkisinin değerlendirilmesi bölümünde ayrıntılı olarak anlatılmıştır.

4.3 Karakterizasyon

4.3.1 FT-IR analizleri

Farklı konsantrasyonlarda denemeleri yapılan TPU katkılı grafen oksit ipliklere Bursa Teknik Üniversitesi Polimer Malzeme Mühendisliği Bölümü Laboratuvarı'nda bulunan NİCOLET - İS50 FT-IR spektrofotometre ile FT-IR analizleri uygulanmıştır. Denemelerin FT-IR analizi absorbans ölçüm değeri aralığı 400 nm ile 4000 nm arasındadır.

4.3.2 Elektriksel analizler

Tez çalışması kapsamında TPU katkılı grafen oksit katkılı ipliklerin elektriksel ölçümleri alınmıştır. Bursa Teknik Üniversitesi Polimer Malzeme Mühendisliği Bölümü Laboratuvarı'nda bulunan KEITLEY-Direnç Ölçer-8009 ile 5 ölçüm alınıp ortalaması hesaplanarak sunulmuştur.

4.3.3 Optik mikroskop analizleri

Tez çalışması kapsamında TPU katkılı grafen oksit ipliklerin optik mikroskop analizleri alınmıştır. Bursa Teknik Üniversitesi Polimer Malzeme Mühendisliği Bölümü Laboratuvarı'nda bulunan Leica - BM2500 cihaz kullanılmıştır.

4.3.4 Fiziksel analizler

İplik haline getirilen TPU katkılı grafen oksit iplik kalınlık ölçümleri Bursa Teknik Üniversitesi Polimer Malzeme Mühendisliği Bölümü Laboratuvarı'nda bulunan ASIMETO-Dijital kumpas ile 5 farklı değeri alınıp ortalaması yazılarak hesaplanmıştır.

5. BULGULAR VE TARTIŞMA

5.1 TPU Miktarının İplik Oluşumuna Etkisinin Değerlendirilmesi

Grafen oksit katkılı iplik denemelerinde, destekleyici polimer olarak belirlenen poliüretan polimeri, Çizelge 5.1’de belirlenen oranlarda tartılmış ve 20 ml dimetilformamid eklendikten sonra ilk aşamada 80 °C’ de manyetik karıştırıcıda homojenize olana kadar karıştırılmıştır. Poliüretanın dimetilformamid içinde tamamen çözünmesinden sonra daha önce sonike edilen grafen oksit çözeltisiyle karıştırılarak yeni bir çözelti elde edilmiştir. Yeni çözelti ile grafen oksit ve poliüretan polimerinin birbiri içinde homojen dağılması amacıyla manyetik karıştırıcı da yine 80 °C’ de 1 saat karıştırılmış ve çözelti yaş çekim hattına uygun bir şekilde hazırlanmıştır.

Çizelge5.1 : Grafen oksit katkılı iplik çözeltisi hazırlanmasında kullanılan malzemeler ve miktarları

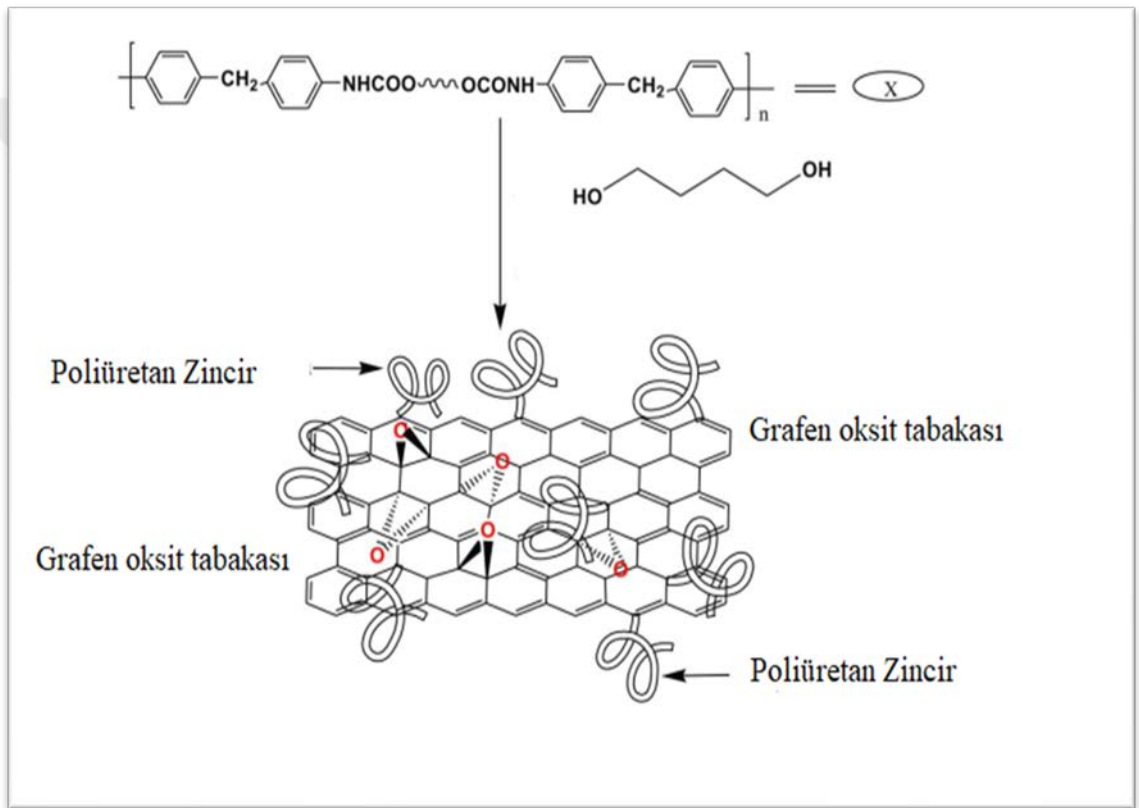
Deneme	Grafen Oksit	DMF	TPU (mg)	DMF	Koagülasyon Banyosu
Katkısız	0,3 gr	10 ml	-	10 ml	CaCl ₂ +Ethanol+Saf su
1.Deneme	0,3 gr	10 ml	0,5 gr	10 ml	CaCl ₂ +Ethanol+Saf su
2.Deneme	0,3 gr	10 ml	1 gr	10 ml	CaCl ₂ +Ethanol+Saf su
3.Deneme	0,3 gr	10 ml	2 gr	10 ml	CaCl ₂ +Ethanol+Saf su
4.Deneme	0,3 gr	10 ml	3 gr	10 ml	CaCl ₂ +Ethanol+Saf su
5.Deneme	0,3 gr	10 ml	5 gr	10 ml	CaCl ₂ +Ethanol+Saf su

1.Deneme ve 2.Deneme’de elde edilen iplik formu mekanik özellikler açısından yeteri kadar mukavemet göstermemiş ve kopmalar olmuştur. 3.Deneme’de, ipliksi form oluşmaya başladığı görülmüştür. 4.Deneme’de ipliksi formun daha fazla oluştuğu görülmüştür. 5.Deneme’de daha iyi görünümlü ve daha sağlam bir iplik oluşumu elde edilmiş ve elde edilen ipliklerin analizleri yapılmıştır.

5.2 FT-IR Analizleri

FT-IR analizi kapsamında, grafen oksitın yüzeyinde C=O karboksil grupları, C=C bağları yaklaşık olarak 1370 cm^{-1} ve C-O bağlarının da yaklaşık değerlerinin 1050 cm^{-1} karbonil gruplarının olduğu görülmüştür (Marcano ve diğ., (2010), Tas, M., Altin, Y., ve Bedeloglu, A. (2019)).

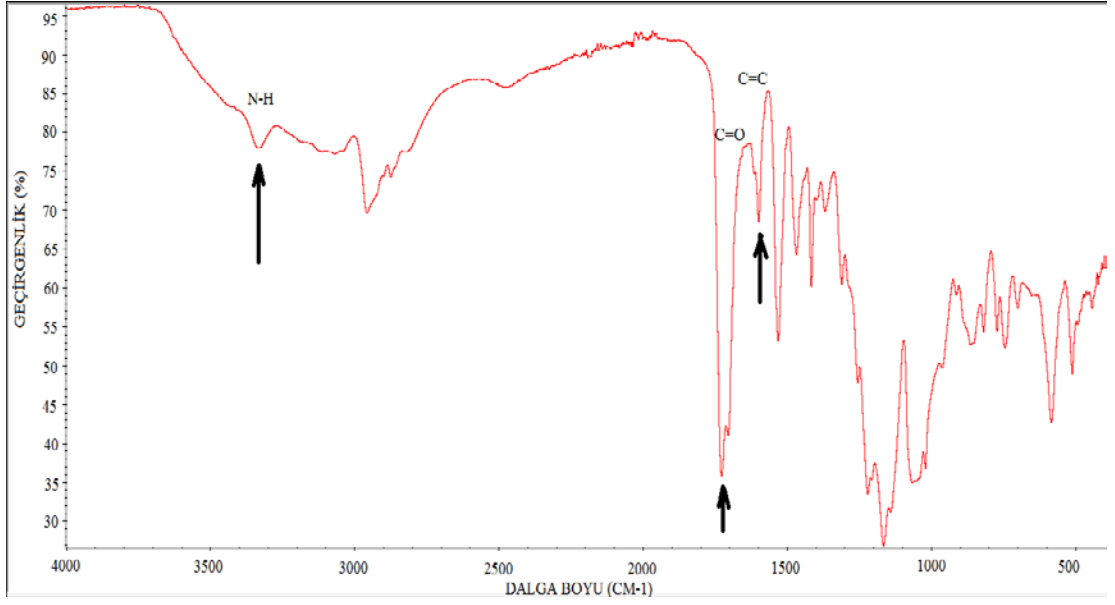
Litaratür çalışmalarında TPU ve GO katkılarıyla kompozitler yapılmış ve birbirleri arasındaki bağların oluşumu aşağıdaki Şekil 5.1’de gösterilmiştir (S. I. Lee, ve diğ.,2005).



Şekil 5.1 : TPU-GO arasında kimyasal bağların gösterimi (Bera, ve diğ.,2007)

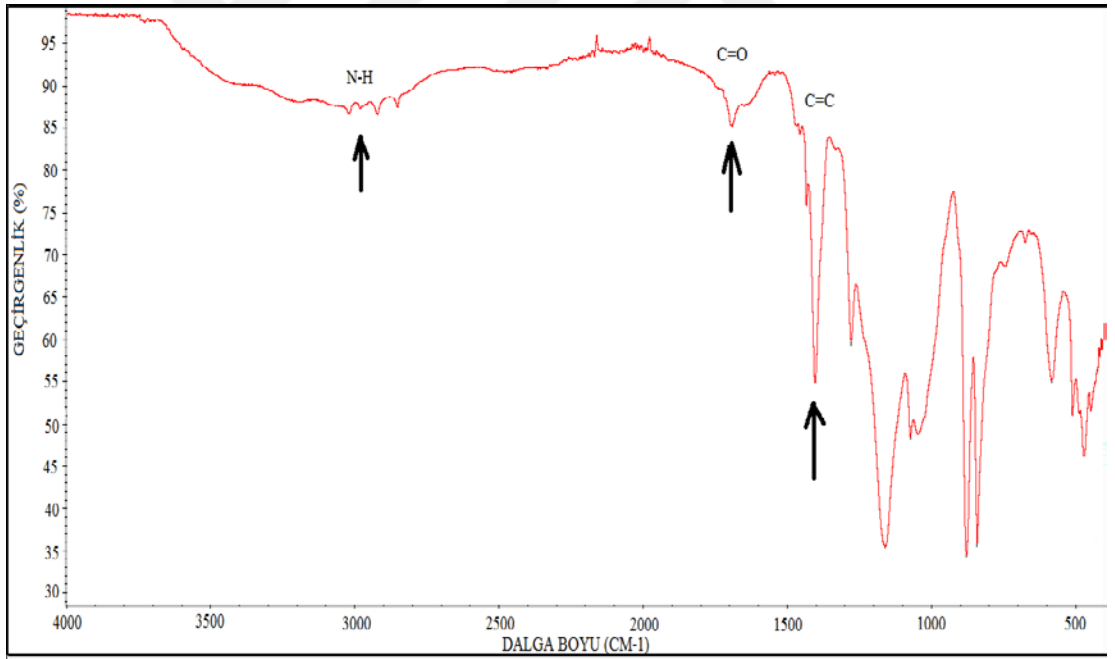
3.Deneme’ye ait Şekil 5.2’deki FT-IR sonuçları incelendiğinde, TPU ve GO partikülleri arasında N-H üretan bağının 3300 cm^{-1} dalga boyunda oluştuğu görülmüştür.

1730 cm^{-1} karbonil gruplarının C=O oluştuğu daha sonra ise okside olmamış C=C grupları olduğunu 1620 cm^{-1} bölgesi, epoksi gruplarının olduğu $1000\text{-}1050\text{ cm}^{-1}$ bağlarına ait karakteristik pikler olduğu gözlemlenmiştir (Jeong, H. ve diğ., (2010)).



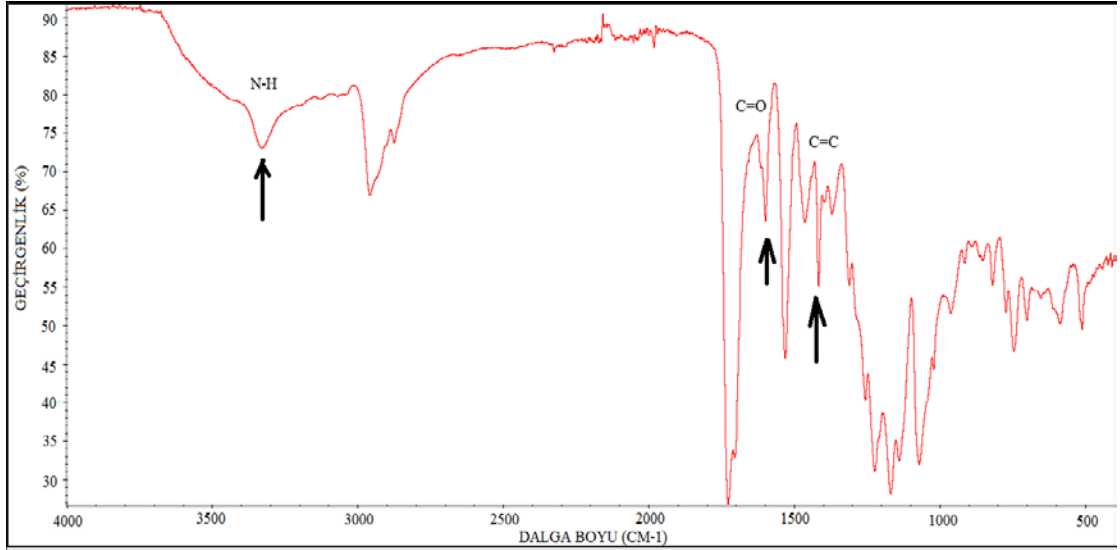
Şekil 5.2 : 3.Deneme iplik eldesinin FT-IR sonucu

4.Deneme'e ait FT-IR sonuçları Şekil 5.3 'de incelendiğinde 2.Deneme'de olduğu gibi ürethan bağı, karboksil grupları ve epoksi gruplarının olduğu görülmüştür.



Şekil 5.3 : 4.Deneme katkılı iplik denemesi FT-IR sonucu

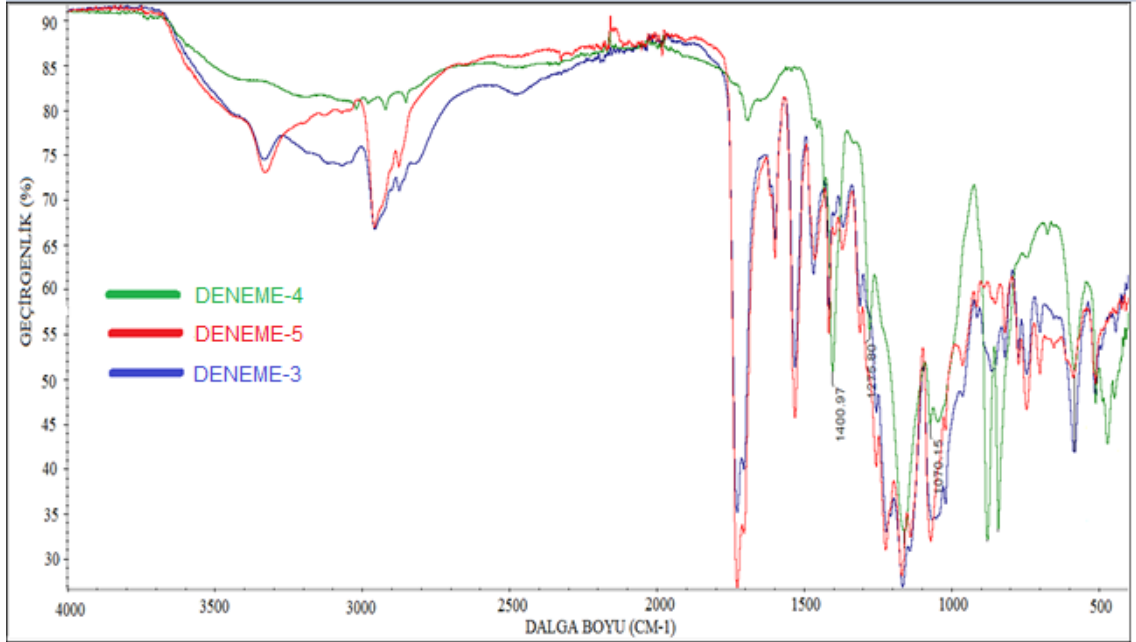
Son olarak 5.Deneme'ye ait FT-IR sonuçları Şekil 5.4'te görülmektedir.



Şekil 5.4 : 5.Deneme TPU / GO katkılı iplik denemesi FT-IR sonucu

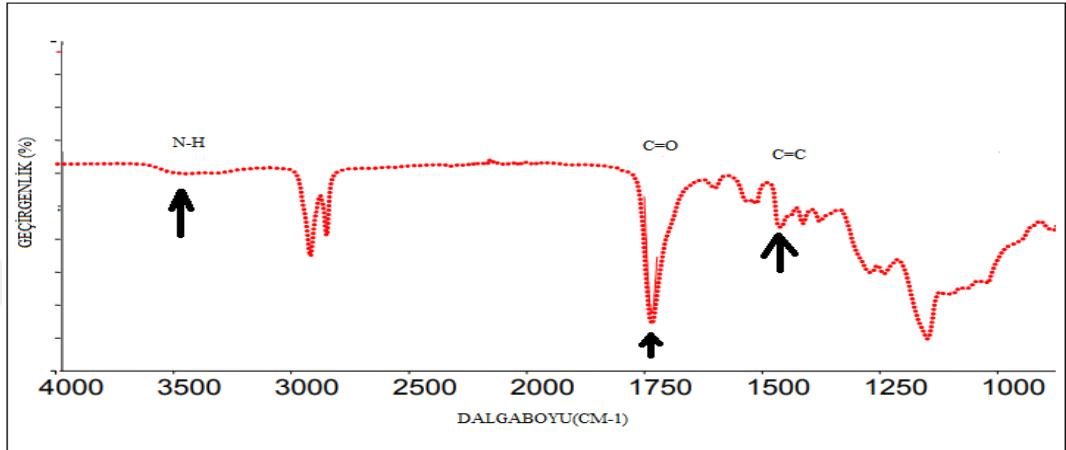
FTIR test sonuçları Şekil 5.5'te toplu olarak verilen sonuçlara göre, üretilen ipliklerin termoplastik poliüretan ve grafen oksit tabakaları yüzeyde üretan bağı, karboksil grupları ve epoksi gruplarının varlığını kanıtlamıştır.

Tüm bu yapılan grafen oksit katkılı iplik eldesi çalışmalarına göre 5.Deneme'de olan konsantrasyonlarındaki çalışma ile grafen oksitin yüzeyinde üretan bağının varlığı belirlenen ölçülerde artıkça pik şiddetinde artış olduğu bu sayede ipliksi forma daha rahat ulaştığı saptamıştır.



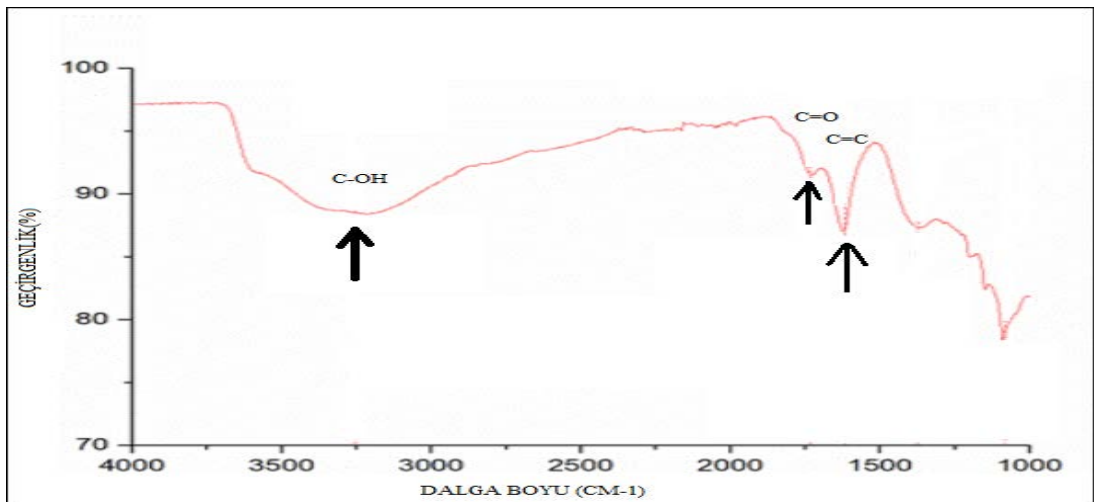
Şekil 5.5 : TPU / GO katkılı iplik toplu haldeki FT-IR sonucu

Tez çalışması kapsamında, TPU katkılı grafen oksit iplikler için çekilmiş olan FT-IR sonuçlarına ek olarak saf poliüretan ve grafen oksit FT-IR sonuçları alınmıştır. Saf su termoplastik poliüretanın FT-IR sonucu aşağıdaki Şekil 5.6’da ki gibidir. Termoplastik poliüretan içerisinde 3394 cm^{-1} ’de NH üretan bağı, 1729.35 cm^{-1} ’de C=O karbonil bağı, 1596.61 cm^{-1} ’de aromatik halkaya ait C=C grupları gibi karakteristik pikler görülmüştür.



Şekil 5.6: Saf TPU’nun FT-IR sonucu

Saf haldeki grafen oksitin FT-IR sonucu aşağıdaki Şekil 5.7’de ki gibidir. Grafen oksit sentezi sonrası GO tabakaları yüzeyinde genel olarak hidroksil, karbonil ve epoksi gruplarının olduğu görülmüştür. 3200 cm^{-1} O-H titreşim gerilimlerinin hidroksil gruplarının varlığına, 1720 cm^{-1} bölgesinde yer alan C=O karakteristik pikin karbonil veya karboksil gruplarının varlığına, yaklaşık olarak 1620 cm^{-1} bölgesinde yer alan keskin pikin okside olmamış C=C bağlarına işaret ettiği görülmektedir.



Şekil 5.7: Saf Grafen Oksit’in FT-IR sonucu

5.3 İplik Kalınlığı Ve Elektriksel Ölçüm Sonuçları

Çizelge 5.1’de 5.Denemeye göre üretilen ipliklere ait kalınlık ve elektriksel ölçüm sonuçları sunulmuştur. Çizelge 5.1’de yer alan sonuçlar değerlendirildiğinde, grafen oksit oranı sabit kalıp poliüretan oranının artmasıyla, iplik çaplarında artış gözlemlenmiştir. İplik kalınlığının artmasıyla daha rijit ve görünüş itibariyle homojen dağılım gösteren bir iplik formu gözlemlenmiştir. Bunun yanısıra ölçülen elektriksel iletkenlik değerlerinde poliüretan artışıyla elektrik iletkenliğinde düşme gözlenmektedir. Bunun sebebi ise poliüretan polimerinin yalıtkan özellik göstermesidir (Lamba, ve diğ., 1998).

Çizelge 5.1 : Farklı katkı oranlarıyla denenmiş grafen oksit ipliklerin kalınlık ve elektriksel iletkenlik özellikleri

DENEME	TPU+GO Katkısı	Kalınlık (Ortalama Değer)	Elektriksel İletkenlik (Ortalama Değer) (S/m)
Grafen iplik	2 gr TPU / 0,3 gr GO	0,31 mm $\pm 0,062$	$0,62 \times 10^{-4} \pm 0,098$
Grafen iplik	3 gr TPU / 0,3 gr GO	0,55 mm $\pm 0,146$	$0,55 \times 10^{-4} \pm 0,165$
Grafen İplik	5 gr TPU / 0,3 gr GO	0,61 mm $\pm 0,069$	$0,42 \times 10^{-4} \pm 0,117$

5.4 Optik Mikroskop Görüntüleri

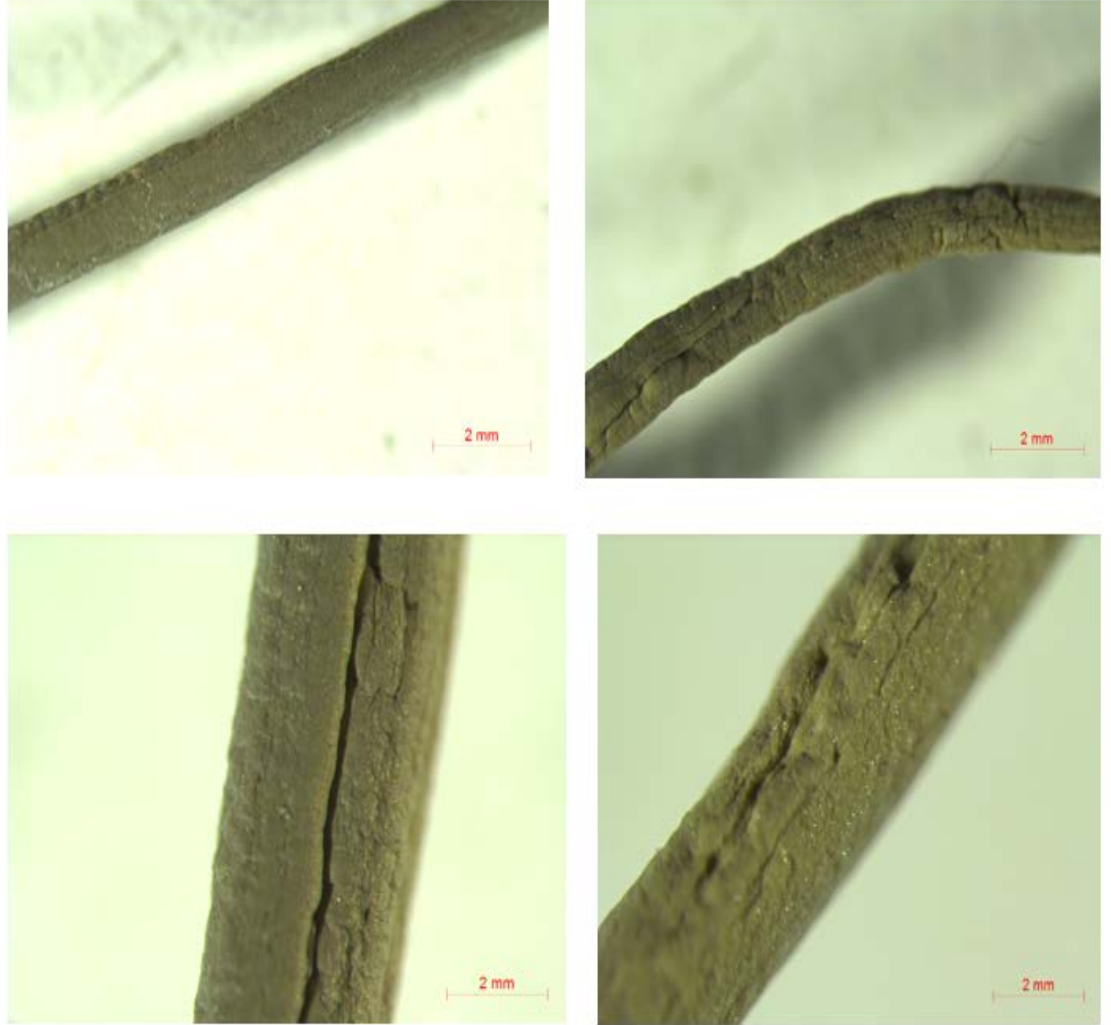
Çalışma başlangıcında TPU katkı oranları 0,5 gr ile başlamış daha sonra 1 gr, 2 gr, 3 gr ve 5 gr olarak belirlenmiştir. 0,5 gr ve 1 gr TPU katkılı grafen oksit iplik denemelerinde ipliksi form gözlenemediği için denemeler başarısız olmuştur.

Çalışmalar sonucunda, ilk defa 3.Deneme’de yaş çekim yöntemiyle iplik oluşumu gözlenmiştir. İpliğin yapısında Şekil 5.8’de görüldüğü gibi grafen oksit ve poliüretan polimerinin ipliğin dış ve iç kısımlarında dağılımıyla kopmadan sürekli form oluşturduğu görülmektedir.



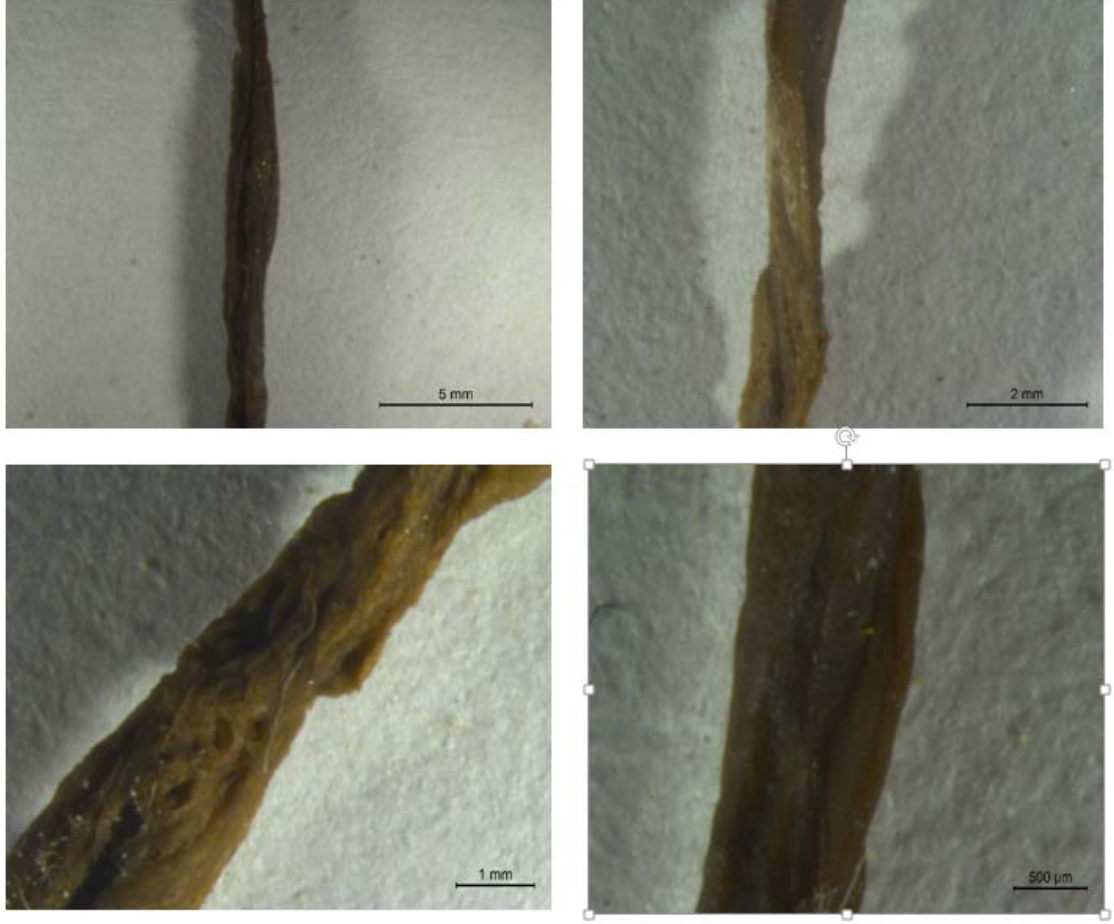
Şekil 5.8 : 3.Deneme iplik denemesi mikroskop görüntüleri

4.Deneme’de ipliğin yapısında da Şekil 5.9’ da deneme yapılmıştır. Bu ipliksi formda daha homojen ve rijit bir yapıda olduğu görülmektedir. Ancak, ipliklerin üzerinde bazı yarıklar ve çatlaklar görülmektedir. TPU’nun kendi kırılabilirliği ve eskime özellikleri nedeniyle, TPU polimerin işleme ve kullanım sırasında yüzeyde ve iç kısımda mikro çatlaklar oluşturduğu, bunun da kullanım ömrü boyunca keskin bir düşüş ve kolay hasar ile sonuçlandığı literatürde bildirilmiştir. Bu problemler, TPU’nun uygulama alanı kısıtlayabilmektedir (Zhou, ve diğ. (2018)).



Şekil 5.9 : 4.Deneme iplik denemesi mikroskop görüntüleri

Son olarak Şekil 5.10' de 5.Denemede yapılan çalışmalara ait ipliklerin resimleri sunulmuştur. Deneyler sırasında, iplik formunun daha hızlı ve homojen olduğu görülmüştür.



Şekil 5.10 : 5.Deneme iplik denemesi mikroskop görüntüleri

Aşağıdaki Şekil 4.8'de gösterilen denemede 5 gr TPU ve 30 mg grafen içeren 20 ml çözelti ile üretilen grafen oksit ipliklerin %5 CaCl_2 +70 ml ethanol + 30 ml saf su oranlarında hazırlanan koagülasyon banyosundaki, yağ çekim hattı ile 440 μm iç çapa sahip iğne ucu kullanılarak üretilen TPU katkılı grafen oksit iplik denemesi gösterilmiştir.



Şekil 5.11 : Yaş çekim ile yapılan deneme sonrasında grafen iplikler

6. SONUÇLAR

Bu tezin amacı, giyilebilir elektroniklerde kullanılabilecek, grafen oksit katkı ipliklerin geliştirilmesidir. Grafen oksit, geniş bir spesifik yüzey alanına ve epoksi, hidroksil, karboksil ve karbonil grupları gibi çok sayıda oksijen içeren fonksiyonel gruplara sahip olması nedeniyle, tek başına veya polimerlere yönelik fonksiyonel dolgu maddeleri olarak farklı uygulamalar için kullanılabilmektedir. Oksijen içeren fonksiyonel grupları sayesinde, GO polimerlerle iyi bir uyumluluğa sahiptir. Diğer yandan termoplastik poliüretan (TPU), yumuşak ve sert bölümlerden oluşan ana zincir olarak üretan gruplarına sahip bir blok kopolimerdir. Yumuşak bölüm, polimere esneklik sağlayan polieter veya polyester poliolden oluşur; ve sert bölüm diizosiyanat, diol, diamine ve aromatik gruplar, ikame ediciler, üretanlar vb. içeren diğer zincir genişleticiler/çapraz bağlama ajanlarından oluşur ve bunlar esas olarak polimer için dolgu, güçlendirme ve çapraz bağlama işlevlerini sağlar. Özel blok moleküler zincir yapısı nedeniyle TPU, son derece yüksek gerilme mukavemeti, yağ direnci, kolay işlenme vb. özelliklere sahiptir ve ulaşım, biyomedikal, elektronik cihazlar ve gıda ambalajlarında yaygın olarak kullanılmaktadır.

Bu tez çalışmasında, grafen oksit, büyük partikül boyutlu (500 µm) grafit kullanılarak literatürde iyi bilinen, Geliştirilmiş Hummers metoduna göre üretilmiştir. Sentezlenen grafen oksit ile farklı konsantrasyonlarda çözeltiler hazırlanmış fakat tek başına grafen oksit iplik formuna dönüştürülemedi. Sonrasında, iplik oluşumu sağlayacak şekilde mekanik özelliklerini daha iyi forma getirmek için TPU (termoplastik kpoliüretan) polimeri (beş farklı katkı miktarında) karışıma eklenmiştir, ancak 0,5 gr. ve 1 gr. TPU katkı iplik denemeleri başarısız olmuştur. TPU polimerinin düşük gramajlarda hazırlanması nedeniyle, TPU ve grafen oksit moleküler boyutta bağ kuramamış ve bu da iplik formunun oluşmasında yetersiz kalmıştır. Grafen oksit konsantrasyonları için literatür araştırmaları doğrultusunda farklı oranlar denenmiş, sonuçta 15 mg/ml konsantrasyon oranı seçilmiştir ve yağ çekim methodu ile iplik denemeleri yapılmıştır. CaCl_2 +Etil Alkol+ Saf su içeren koagülasyon banyosunda, kopmadan iplik elde edilebilmiştir.

Grafen oksit katkılı iplik üretiminde araştırmacıların yaptığı denemeler doğrultusunda enjektör iğnesinin de ipliğin mekanik özelliklerine etkisi doğrulanmıştır. İplik formunun homojen oluşumunda önemli katkısı olan iğne ucu çapı parametresinde üç farklı iç çapa sahip iğneler kullanılmış ve 0,440 µm iç çapa sahip iğneden elde edilen iplik en iyi formda olduğu gözlemlenmiştir.

TPU oranı arttıkça, daha kalın, sıkı ve stabil iplik oluşumu sağlanabilmiştir. Grafen oksitin dağılımı, grafen oksit tabakalarının poliüretan ile bağ oluşturması sayesinde daha homojen olmuştur. 5.Deneme'ye ait ipliklerin mikroskop görüntülerinin de doğrulaması ile, grafen oksit ve poliüretan tabakaları arasında bağların oluşmasıyla mekanik özellikler daha iyi hale gelmiş, daha rijit ve uzun bir iplik elde edilmiştir.

Yapılan FT-IR testi sonuçları da göstermiştir ki, poliüretan ve grafen oksit yüzeyleri arasında moleküler boyutta üretan bağı, karboksil, hidroksil ve epoksi gibi bağların oluştuğu ve ipliksi formun oluşumunda katkı sağladığı görülmüştür.

Elektriksel ve fiziksel özelliklerinin sonuçlarına bakıldığında, TPU oranı arttıkça, yalıtkan bir polimer olmasından dolayı, elektriksel iletkenlik değerlerinde azalma olduğu görülmüştür. En yüksek iletkenlik değeri 3. Denemede elde edilmiştir ($0,62 \times 10^{-4} \pm 0,098$ S/m). 5.Deneme'ye ait elektriksel iletkenlik değeri, en düşük olarak ölçülmüştür ve $0,42 \times 10^{-4}$ S/m olarak elde edilmiştir.

İleride yapılması gereken çalışmalar için, grafen oksitin çözeltideki oranlarında artış yapmak, iplik oluşumu için daha otomotize bir sistem kurmak, iplik oluşmasına katkı sağlayacak ve ipliklerin özelliklerini iyileştirecek diğer polimerleri (PVA, PS, PVDF vb.) denemek önerilebilir. Özellikleri geliştirilmiş, grafen oksit katkılı iplikler, uygun maliyetli, esnek, çevre dostu olması ve iletkenlikleri sayesinde, elektronik tekstillerle birleştirerek esnek/giyilebilir ürünlerin geliştirilmesinde, enerji üreten veya depolayan cihazlarda ve teknik tekstillerde kullanım alanı bulabilir.

KAYNAKÇA

- Andrady A. L., (2003),** Common plastics materials. *Plastics and the Environment*, 77-121.
- Bedeloğlu, A., ve Mahmut, T. A. Ş. (2016).** Grafen ve grafen üretim yöntemleri. *Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen ve Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 16(3), 544–554.
- Behabtu, N., Green, M. J., ve Pasquali, M. (2008).** Carbon nanotube-based neat fibers. *Nano Today*, 3(5–6), 24–34.
- Bera, Madhab, and Pradip K. Maji. (2017).** Effect of structural disparity of graphene-based materials on thermo-mechanical and surface properties of thermoplastic polyurethane nanocomposites. *Polymer*, 119, 118-133.
- Bianco, A., Cheng, H. M., Enoki, T., Gogotsi, Y., Hurt, R. H., Koratkar, N., ... & Zhang, J. (2013).** All in the graphene family–A recommended nomenclature for two-dimensional carbon materials. *Carbon*, 65, 1-6.
- Bonaccorso, F., Lombardo, A., Hasan, T., Sun, Z., Colombo, L., & Ferrari, A. C. (2012).** Production and processing of graphene and 2d crystals. *Materials Today*, 15(12), 564–589.
- Brodie, B. C. (1860).** Sur le poids atomique du graphite. *Ann. Chim. Phys*, 59(466), e472.
- Burke, K. L. (2016).** Graphene takes flight: single layers of carbon atoms give airplane wings a boost in strength and performance. *American Scientist*, 104(6), 326–327.
- Butz, B., Dolle, C., Halbig, C. E., Spiecker, E. & Eigler, S. (2016).** Citation for: Highly Intact and Pure Oxo-Functionalized Graphene: Synthesis and Electron-Beam-Induced Reduction. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 55, 15771. <https://doi.org/10.1002/anie.201608377>
- Callister Jr, W. D., & Rethwisch, D. G. (2020).** *Fundamentals of materials science and engineering: an integrated approach*. John Wiley & Sons.
- Cao, Y., Fatemi, V., Fang, S., Watanabe, K., Taniguchi, T., Kaxiras, E., & Jarillo-Herrero, P. (2018).** Unconventional superconductivity in magic-angle graphene superlattices. *Nature*, 556(7699), 43–50.
- Chang, H., Sun, Z., Ho, K. Y.-F., Tao, X., Yan, F., Kwok, W.-M., & Zheng, Z. (2011).** A highly sensitive ultraviolet sensor based on a facile in situ solution-grown ZnO nanorod/graphene heterostructure. *Nanoscale*, 3(1), 258–264.
- Chen, L., He, Y., Chai, S., Qiang, H., Chen, F., & Fu, Q. (2013).** Toward high performance graphene fibers. *Nanoscale*, 5(13), 5809–5815

- Chen, J., Yao, B., Li, C., & Shi, G. (2013).** An improved Hummers method for eco-friendly synthesis of graphene oxide. *Carbon*, 64, 225–229.
- Chen, S., Ma, W., Cheng, Y., Weng, Z., Sun, B., Wang, L., Chen, W., Li, F., Zhu, M., & Cheng, H.-M. (2015).** Scalable non-liquid-crystal spinning of locally aligned graphene fibers for high-performance wearable supercapacitors. *Nano Energy*, 15, 642–653.
- Cheng, H., Hu, Y., Zhao, F., Dong, Z., Wang, Y., Chen, N., Zhang, Z., & Qu, L. (2014).** Moisture-activated torsional graphene-fiber motor. *Advanced Materials*, 26(18), 2909–2913.
- Chung, D. D. L. (1987).** Exfoliation of graphite. *Journal of Materials Science*, 22(12), 4190–4198.
- Ciesielski, A., & Samorì, P. (2014).** Graphene via sonication assisted liquid-phase exfoliation. *Chemical Society Reviews*, 43(1), 381–398.
- Compton, O. C., & Nguyen, S. T. (2010).** Graphene oxide, highly reduced graphene oxide, and graphene: versatile building blocks for carbon-based materials. *small*, 6(6), 711–723.
- Cong, H.-P., Ren, X.-C., Wang, P., & Yu, S.-H. (2012).** Wet-spinning assembly of continuous, neat and macroscopic graphene fibers. *Scientific Reports*, 2(1), 1–6.
- Contreras, E. M. C., Oliveira, G. A., & Bandarra Filho, E. P. (2019).** Experimental analysis of the thermohydraulic performance of graphene and silver nanofluids in automotive cooling systems. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 132, 375–387.
- Das, T., Sharma, B. K., Katiyar, A. K., & Ahn, J.-H. (2018).** Graphene-based flexible and wearable electronics. *Journal of Semiconductors*, 39(1), 11007.
- Dong, Z., Jiang, C., Cheng, H., Zhao, Y., Shi, G., Jiang, L., & Qu, L. (2012).** Facile fabrication of light, flexible and multifunctional graphene fibers. *Advanced Materials*, 24(14), 1856–1861.
- Dresselhaus, M. S., Jorio, A., Hofmann, M., Dresselhaus, G., & Saito, R. (2010).** Perspectives on carbon nanotubes and graphene Raman spectroscopy. *Nano Letters*, 10(3), 751–758.
- Ebbesen, T. W. (1994).** Carbon nanotubes. *Annual Review of Materials Science*, 24(1), 235–264.
- Eda, G., Fanchini, G., & Chhowalla, M. (2008).** Large-area ultrathin films of reduced graphene oxide as a transparent and flexible electronic material. *Nature Nanotechnology*, 3(5), 270–274.
- Ferrari, A. C., & Basko, D. M. (2013).** Raman spectroscopy as a versatile tool for studying the properties of graphene. *Nature nanotechnology*, 8(4), 235–246.
- Ferrari, A. C., Bonaccorso, F., Fal'Ko, V., Novoselov, K. S., Roche, S., Bøggild, P., Borini, S., Koppens, F. H. L., Palermo, V., & Pugno, N. (2015).** Science and technology roadmap for graphene, related two-dimensional crystals, and hybrid systems. *Nanoscale*, 7(11), 4598–4810.

- Güzel, M. (2021).** Grafen oksit ve tekstil uygulamaları (*Master's thesis, BTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü*), (29-33), 63.
- Gan, T., & Hu, S. (2011).** Electrochemical sensors based on graphene materials. *Microchimica Acta*, 175(1), 1–19.
- Geim, A. K., & Novoselov, K. S. (2010).** The rise of graphene. In *Nanoscience and technology: a collection of reviews from nature journals* (pp. 11–19). World Scientific.
- Girishkumar, G., Hall, T. D., Vinodgopal, K., & Kamat, P. V. (2006).** Single wall carbon nanotube supports for portable direct methanol fuel cells. *The Journal of Physical Chemistry B*, 110(1), 107–114.
- He, F. (2010).** Carbon fiber and graphite fiber. *Chemical industry press Beijing*.
- Hernandez, Y., Nicolosi, V., Lotya, M., Blighe, F. M., Sun, Z., De, S., McGovern, I. T., Holland, B., Byrne, M., & Gun'Ko, Y. K. (2008).** High-yield production of graphene by liquid-phase exfoliation of graphite. *Nature Nanotechnology*, 3(9), 563–568.
- Huang, T., Zheng, B., Kou, L., Gopalsamy, K., Xu, Z., Gao, C., Meng, Y., & Wei, Z. (2013).** Flexible high performance wet-spun graphene fiber supercapacitors. *RSC Advances*, 3(46), 23957–23962.
- Hummers Jr, W. S., & Offeman, R. E. (1958).** Preparation of graphitic oxide. *Journal of the American Chemical Society*, 80(6), 1339.
- Jalili, R., Aboutalebi, S. H., & Esra, D. (2013).** Izadeh, RL Shepherd, J. Chen, S. Aminorroaya-Yamini, K. Konstantinov, AI Minett, JM Razal and GG Wallace. *Adv. Funct. Mater*, 23, 5345-5354.
- Jeong, H. Y., Kim, J. Y., Kim, J. W., Hwang, J. O., Kim, J. E., Lee, J. Y., ... & Choi, S. Y. (2010).** Graphene oxide thin films for flexible nonvolatile memory applications. *Nano letters*, 10(11), 4381-4386.,
- K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Yiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, A. A. Firsov (2004).** "Nomenclature and terminology of graphite intercalation compounds". *Science*. Cilt 306. s. 666
- Karim, N., Afroj, S., Leech, D., & Abdelkader, A. M. (2021).** Flexible and Wearable Graphene-Based E-Textiles. *Oxide Electronics*, 21–49.
- Kinloch, I. A., Suhr, J., Lou, J., Young, R. J., & Ajayan, P. M. (2018).** Composites with carbon nanotubes and graphene: An outlook. *Science*, 362(6414), 547–553.
- Lamba, N.M.K., Woodhouse, K.A. and Cooper, S.L., (1998).** Polyurethanes in Biomedical Applications, *CRC, New York*.
- Li, J., Niu, L., Zheng, Z., & Yan, F. (2014).** Photosensitive graphene transistors. *Advanced Materials*, 26(31), 5239–5273.
- Li, Z., Wu, P., Wang, C., Fan, X., Zhang, W., Zhai, X., Zeng, C., Li, Z., Yang, J., & Hou, J. (2011).** Low-temperature growth of graphene by chemical vapor deposition using solid and liquid carbon sources. *ACS Nano*, 5(4), 3385–3390.

- Liu, L., Yu, Y., Yan, C., Li, K., & Zheng, Z. (2015).** Wearable energy-dense and power-dense supercapacitor yarns enabled by scalable graphene-metallic textile composite electrodes. *Nature Communications*, 6(1), 1–9.
- Liu, M., Zhang, R., & Chen, W. (2014).** Graphene-supported nanoelectrocatalysts for fuel cells: synthesis, properties, and applications. *Chemical Reviews*, 114(10), 5117–5160.
- Marcano, D. C., Kosynkin, D. V, Berlin, J. M., Sinitskii, A., Sun, Z., Slesarev, A., Alemany, L. B., Lu, W., & Tour, J. M. (2010).** Improved synthesis of graphene oxide. *ACS Nano*, 4(8), 4806–4814.
- McAllister, M. J., Li, J.-L., Adamson, D. H., Schniepp, H. C., Abdala, A. A., Liu, J., Herrera-Alonso, M., Milius, D. L., Car, R., & Prud'homme, R. K. (2007).** Single sheet functionalized graphene by oxidation and thermal expansion of graphite. *Chemistry of Materials*, 19(18), 4396–4404.
- Meng, F., Lu, W., Li, Q., Byun, J., Oh, Y., & Chou, T. (2015).** Graphene-based fibers: a review. *Advanced Materials*, 27(35), 5113–5131.
- Mete, O. H., Güler, M. O., Bulut, E., & Akbulut, H. (2018).** Grafen Sentezinde Yeni Bir Yaklaşım ve Yeni Nesil Grafen Esaslı Li-Pil Elektrotları. 19-32, 110
- Mittal, G., Dhand, V., Rhee, K. Y., Park, S.-J., & Lee, W. R. (2015).** A review on carbon nanotubes and graphene as fillers in reinforced polymer nanocomposites. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 21, 11–25.
- Norimatsu, W., & Kusunoki, M. (2014).** Epitaxial graphene on SiC {0001}: advances and perspectives. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 16(8), 3501–3511.
- Novoselov, K. S., Colombo, L., Gellert, P. R., Schwab, M. G., & Kim, K. (2012).** A roadmap for graphene. *Nature*, 490(7419), 192–200.
- Nuray, UÇAR., GÖKÇELİ, G., & KARATEPE, N. (2015).** The Effect of dispersion preparation type and last coagulation bath on graphene oxide fibers produced by wet spinning technique. *Textile and Apparel*, 25(3), 215-219.
- Oertel, E.G. ,(1993).** Polyurethane Handbook, Second edition, Hanser, New York
- Öksüz, M. (2018).** *Grafitten sentezlenen grafen oksit üzerinden grafen iplik eldesi ve karakterizasyonu.*(Yüksek lisans tezi) Bursa Teknik Üniversitesi, Bursa. 62-65,158.
- Palmieri, V., Perini, G., De Spirito, M., & Papi, M. (2019).** Graphene oxide touches blood: In vivo interactions of bio-coronated 2D materials. *Nanoscale Horizons*, 4(2), 273–290.
- Park, S., An, J., Potts, J. R., Velamakanni, A., Murali, S., & Ruoff, R. S. (2011).** Hydrazine-reduction of graphite-and graphene oxide. *Carbon*, 49(9), 3019–3023.

- Park S., Lee K. S., Bozoklu G., Cai W., Nguyen S. T., Ruoff R. S., (2008),** “Graphene oxide papers modified by divalent ions-enhancing mechanical properties via chemical cross-linking”, *ACS Nano*, 2 (3), 572–578.
- Park, S., & Ruoff, R. S. (2009).** Chemical methods for the production of graphenes. *Nature Nanotechnology*, 4(4), 217–224.
- Phiri, J., Gane, P., & Maloney, T. C. (2017).** General overview of graphene: Production, properties and application in polymer composites. *Materials Science and Engineering: B*, 215, 9–28.
- Pumera, M. (2013).** Electrochemistry of graphene, graphene oxide and other graphenoids. *Electrochemistry Communications*, 36, 14–18.
- Rebouillat, S., Peng, J. C. M., Donnet, J.-B., & Ryu, S. K. (1998).** Carbon fiber applications. *Carbon Fibers*, 463–541.
- Schniepp, H. C., Li, J.-L., McAllister, M. J., Sai, H., Herrera-Alonso, M., Adamson, D. H., Prud’homme, R. K., Car, R., Saville, D. A., & Aksay, I. A. (2006).** Functionalized single graphene sheets derived from splitting graphite oxide. *The Journal of Physical Chemistry B*, 110(17), 8535–8539.
- S. I. Lee, Y. B. Hahn, K. S. Nahm, Y. S. Lee, (2005)** Synthesis of polyether-based polyurethane-silica nanocomposites with high elongation property, *Polymer. Adv. Tech.* 16(4) 328-331
- Shin, S. R., Li, Y.-C., Jang, H. L., Khoshakhlagh, P., Akbari, M., Nasajpour, A., Zhang, Y. S., Tamayol, A., & Khademhosseini, A. (2016).** Graphene-based materials for tissue engineering. *Advanced Drug Delivery Reviews*, 105, 255–274.
- Song, W.-L., Guan, X.-T., Fan, L.-Z., Cao, W.-Q., Wang, C.-Y., & Cao, M.-S. (2015).** Tuning three-dimensional textures with graphene aerogels for ultra-light flexible graphene/texture composites of effective electromagnetic shielding. *Carbon*, 93, 151–160.
- Song, J., Wang, X., & Chang, C. T. (2014).** Preparation and characterization of graphene oxide. *Journal of Nanomaterials*, 2014(1), 276143.
- Stankovich, S., Dikin, D. A., Dommett, G. H. B., Kohlhaas, K. M., Zimney, E. J., Stach, E. A., Piner, R. D., Nguyen, S. T., & Ruoff, R. S. (2006).** Graphene-based composite materials. *Nature*, 442(7100), 282–286.
- Staudenmaier, L. (1898).** Verfahren zur Darstellung der Graphitsäure. *Ber Dtsch Chem Ges* 31: 1481–1487.
- Su, S., Wang, J., Wei, J., Martínez-Zaguilán, R., Qiu, J., & Wang, S. (2015).** Efficient photothermal therapy of brain cancer through porphyrin functionalized graphene oxide. *New Journal of Chemistry*, 39(7), 5743–5749.
- Sun, P. Z., Yagmurcukardes, M., Zhang, R., Kuang, W. J., Lozada-Hidalgo, M., Liu, B. L., Cheng, H.-M., Wang, F. C., Peeters, F. M., & Grigorieva, I. V. (2021).** Exponentially selective molecular sieving through angstrom pores. *Nature Communications*, 12(1), 1–7.

- Tamer, K. Y. M. N., Kaşgöz, A., & Gürkaynak, M. A. (2007).** Termoplastik poliüretan hazırlanması ve polimer harmanlarında kullanımı. *Doktora tezi* 240, 46.
- Tang, X., Tian, M., Qu, L., Zhu, S., Guo, X., Han, G., Sun, K., Hu, X., Wang, Y., & Xu, X. (2015).** Functionalization of cotton fabric with graphene oxide nanosheet and polyaniline for conductive and UV blocking properties. *Synthetic Metals*, 202, 82–88.
- Tas, M., Altin, Y., & Bedeloglu, A. (2019).** Graphene and graphene oxide-coated polyamide monofilament yarns for fiber-shaped flexible electrodes. *The journal of the Textile Institute*, 110(1), 67-73.
- Tung, V. C., Allen, M. J., Yang, Y., & Kaner, R. B. (2009).** High-throughput solution processing of large-scale graphene. *Nature Nanotechnology*, 4(1), 25–29.
- Uçar, N., Ölmez, M., Kayaoğlu, B. K., Önen, A., Karatepe Yavuz, N., & Eksik, O. (2018).** Structural properties of graphene oxide fibers: From graphene oxide dispersion until continuous graphene oxide fiber. *The journal of the Textile Institute*, 109(12), 1642-1652.
- Ucar N., Can E., Yuksek İ.O., Olmez M., Onen A., Yavuz N. K., (2017),** “The effect of exfoliation and plasma application on the properties of continuous graphene oxide fiber”, *Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures*, 25 (10), 570-575.
- Wang, G., Shen, X., Yao, J., & Park, J. (2009).** Graphene nanosheets for enhanced lithium storage in lithium ion batteries. *Carbon*, 47(8), 2049–2053.
- Wang, Q., Wang, C., Zhang, M., Jian, M., & Zhang, Y. (2016).** Feeding single-walled carbon nanotubes or graphene to silkworms for reinforced silk fibers. *Nano Letters*, 16(10), 6695–6700.
- Wang, R., Xu, Z., Zhuang, J., Liu, Z., Peng, L., Li, Z., Liu, Y., Gao, W., & Gao, C. (2017).** Highly stretchable graphene fibers with ultrafast electrothermal response for low-voltage wearable heaters. *Advanced Electronic Materials*, 3(2), 1600425.
- Wang, S., Zhang, Y., Abidi, N., & Cabrales, L. (2009).** Wettability and surface free energy of graphene films. *Langmuir*, 25(18), 11078–11081.
- Wang, Y., Shi, Z., Huang, Y., Ma, Y., Wang, C., Chen, M., & Chen, Y. (2009).** Supercapacitor devices based on graphene materials. *The Journal of Physical Chemistry C*, 113(30), 13103–13107.
- Woods, G., (1990)** The ICI Polyurethane Book, Second edition, John Wiley and Sons, USA
- Xin, G., Yao, T., Sun, H., Scott, S. M., Shao, D., Wang, G., & Lian, J. (2015).** Highly thermally conductive and mechanically strong graphene fibers. *Science*, 349(6252), 1083–1087.
- Xin, G., Zhu, W., Deng, Y., Cheng, J., Zhang, L. T., Chung, A. J., De, S., & Lian, J. (2019).** Microfluidics-enabled orientation and microstructure control of macroscopic graphene fibres. *Nature Nanotechnology*, 14(2), 168–175.

- Xin, Z., Jianjun, Z., & Zhong-Can, O.-Y. (2000).** Strain energy and Young's modulus of single-wall carbon nanotubes calculated from electronic energy-band theory. *Physical Review B*, 62(20), 13692.
- Xu, Y., Li, Z., & Duan, W. (2014).** Thermal and thermoelectric properties of graphene. *Small*, 10(11), 2182–2199.
- Xu, Y., Sheng, K., Li, C., & Shi, G. (2010).** Self-assembled graphene hydrogel via a one-step hydrothermal process. *ACS Nano*, 4(7), 4324–4330.
- Xu, Z., & Gao, C. (2011).** Graphene chiral liquid crystals and macroscopic assembled fibres. *Nature Communications*, 2(1), 1–9.
- Xu, Z., & Gao, C. (2015).** Graphene fiber: a new trend in carbon fibers. *Materials Today*, 18(9), 480–492.
- Xu, Z., Liu, Y., Zhao, X., Peng, L., Sun, H., Xu, Y., Ren, X., Jin, C., Xu, P., & Wang, M. (2016).** Ultrastiff and strong graphene fibers via full-scale synergetic defect engineering. *Advanced Materials*, 28(30), 6449–6456.
- Xu, Z., Sun, H., Zhao, X., & Gao, C. (2013).** Ultrastrong fibers assembled from giant graphene oxide sheets. *Advanced Materials*, 25(2), 188–193.
- Yalçın, Mesut (2020).** Elektro Eğirme Yöntemiyle Üretilen TiO₂-RGO Kompozit Tabanlı Kuantum Nokta Duyarlı Güneş Pilleri. *Bitlis Eren Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi*, 9.3: 1171-1179
- Yin, S., Ibrahim, H., Schnable, P. S., Castellano, M. J., & Dong, L. (2021).** A Field-Deployable, Wearable Leaf Sensor for Continuous Monitoring of Vapor-Pressure Deficit. *Advanced Materials Technologies*, 6(6), 2001246.
- Yu, H., Zhang, B., Bulin, C., Li, R., & Xing, R. (2016).** High-efficient synthesis of graphene oxide based on improved hummers method. *Scientific reports*, 6(1), 1-7.
- Yun, Y. J., Hong, W. G., Kim, W., Jun, Y., & Kim, B. H. (2013).** A novel method for applying reduced graphene oxide directly to electronic textiles from yarns to fabrics. *Advanced Materials*, 25(40), 5701–5705.
- Zan, R., Utku, G., & Altuntepe, A. (2019).** Kimyasal buhar biriktirme yöntemi ile grafen sentezine tavlama ve büyütme sürelerinin etkisi. *Selçuk University Journal of Engineering, Science & Technology/Selçuk Üniversitesi Mühendislik, Bilim ve Teknoloji Dergisi*, 7(2).
- Zhao, J., Pei, S., Ren, W., Gao, L., & Cheng, H.-M. (2010).** Efficient preparation of large-area graphene oxide sheets for transparent conductive films. *ACS Nano*, 4(9), 5245–5252.
- Zhen, Z., & Zhu, H. (2018).** Structure and properties of graphene. In *Graphene* (pp. 1–12). Elsevier.
- Zheng, W., & Wong, S.-C. (2003).** Electrical conductivity and dielectric properties of PMMA/expanded graphite composites. *Composites Science and Technology*, 63(2), 225–235.
- Zheng, X., Yao, L., Mei, X., Yu, S., Zhang, W., & Qiu, Y. (2016).** Comparing effects of thermal annealing and chemical reduction treatments on properties

of wet-spun graphene fibers. *Journal of Materials Science*, 51(21), 9889–9901.

Zhu, Y., Murali, S., Stoller, M. D., Velamakanni, A., Piner, R. D., & Ruoff, R. S. (2010). Microwave assisted exfoliation and reduction of graphite oxide for ultracapacitors. *Carbon*, 48(7), 2118–2122.

Zhu, Y., Sun, Z., Yan, Z., Jin, Z., & Tour, J. M. (2011). Rational design of hybrid graphene films for high-performance transparent electrodes. *ACS Nano*, 5(8), 6472–6479.

Zhou, X.; Hu, B.; Xiao, W.Q.; Yan, L.; Wang, Z.J.; Zhang, J.J.; Lin, H.L.; Bian, J.; Lu, Y. (2018) Morphology and properties of shape memory thermoplastic polyurethane composites incorporating graphene-montmorillonite hybrids. *J. Appl. Polym. Sci.*, 135, 135.

ÖZGEÇMİŞ

Ad-Soyad : Kübra Nur KORKMAZ

Doğum Tarihi ve Yeri :

E-posta

ÖĞRENİM DURUMU:

- **Lisans** : 2019, Uludağ Üniversitesi, Tekstil Mühendisliği Bölümü
- **Yüksek Lisans** : 2024, Bursa Teknik Üniversitesi, Lif ve Polimer Mühendisliği Anabilim Dalı

MESLEKİ DENEYİM:

- 2021- TÜBİTAK 1001 Projesi- Yüksek lisans bursiyerliği, Polimer Malzeme Mühendisliği, Bursa Teknik Üniversitesi
- 2023-Proje Mühendisi -Aunde Teknik Fabrikası
- 2023-Proje Mühendisi –Rekor Dokumacılık

TEZDEN TÜRETİLEN ESERLER, SUNUMLAR VE PATENTLER:

BİLDİRİLER

- **Korkmaz, K. N. ve Çelik Bedeloğlu A. (2021).** Grafen İplik Üretimi. INCOHIS 2022 AUTUMN.