



**BOR KATKILI GRAFEN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU: YAPI
MALZEMESİNDE UYGULANABİLİRLİĞİ**

Gökhan Mirza DOĞAN

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANA BİLİM DALI**

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

TEMMUZ 2022

ETİK BEYAN

Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Tez Yazım Kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmasında;

- Tez içinde sunduğum verileri, bilgileri ve dokümanları akademik ve etik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
- Tüm bilgi, belge, değerlendirme ve sonuçları bilimsel etik ve ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu,
- Tez çalışmasında yararlandığım eserlerin tümüne uygun atıfta bulunarak kaynak gösterdiğimi,
- Kullanılan verilerde herhangi bir değişiklik yapmadığımı,
- Bu tezde sunduğum çalışmanın özgün olduğunu, bildirir

aksi bir durumda aleyhime doğabilecek tüm hak kayıplarını kabullendiğimi beyan ederim.

Gökhan Mirza DOĞAN

22/07/2022

BOR KATKILI GRAFEN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU: YAPI MALZEMESİNDE UYGULANABİLİRLİĞİ

(Yüksek Lisans Tezi)

Gökhan Mirza DOĞAN

GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Temmuz 2022

ÖZET

Bu yüksek lisans tez çalışmasında, grafen oksit (GO), indirgenmiş grafen oksit (rGO) ve bor katkılı indirgenmiş grafen oksit (B-rGO) malzemelerinin alçı sıvasının mekanik özellikleri üzerindeki etkileri araştırılmıştır. Grafen oksit numunesi Modifiye Hummers yöntemiyle sentezlenmiş ve rGO malzemesi GO'nun termal indirgenmesi ile elde edilmiştir. Bor katkılı numuneler emdirme yöntemi ile hazırlanmıştır. Hazırlanan grafen esaslı malzemelerin yapısal ve fiziksel özelliklerini belirleyebilmek amacıyla H₂-TPR, TGA-DTA, ATR-FTIR, XRD, XPS, N₂ Adsorpsiyon-Desorpsiyonu, Raman, SEM ve TEM analizleri gerçekleştirilmiştir. H₂-TPR analizleri grafen oksitin 450°C'de indirgenebildiğini göstermiştir. XRD analiz sonuçlarında, rGO numunesinde çok katmanlı grafen yapısı ve B-rGO malzemesinde B₂O₃ kristalleri görülmüştür. Çok katmanlı grafen oluşumu, Raman analizinin I_{2D}/I_G oranından (0,1) da belirlenmiştir. XPS sonuçları, B-rGO numunesindeki B₂O₃ oluşumunu desteklemiştir. rGO ve B-rGO örneklerinin TEM görüntüleri şeffaf grafen nano tabakalarını göstermiştir. Çalışma kapsamında hazırlanan GO, rGO ve B-rGO malzemeleri ile baz alçı harmanlanarak alçı numuneleri hazırlanmıştır. Mekanik dayanım testlerinde eğilme mukavemetini ve basınç mukavemeti testleri gerçekleştirilmiştir. Alçı sıvaya rGO ilavesi malzemenin eğilme ve basınç dayanımını arttırmıştır. Ancak GO ilavesinin alçı sıvanın hem eğilme hem de basınç dayanımı üzerinde olumsuz bir etkisi olduğu belirlenmiştir. Alçı sıvaya rGO (ağırlıkça %0,1) ilavesi eğilme mukavemetini %15,1 ve basınç mukavemetini %3,70 artırmıştır. B-rGO ilavesinin sıvanın basınç dayanımına (%8,6) olumlu etkisi olmuştur. Grafen esaslı malzeme ilavesinden sonra alçı sıvadaki mikroyapısal değişiklikleri belirlemek için SEM, He Piknometre ve N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon analizleri yapılmıştır. En önemli değişiklikler rGO katkılı alçı sıva üzerinde gözlemlendi.

Bilim Kodu : 91213
Anahtar Kelimeler : GO, rGO, bor katkılı rGO, alçı sıva katkısı
Sayfa Adedi : 53
Danışman : Doç. Dr. Hüseyin ARBAĞ

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF GRAPHENE WITH BORON
ADDITIVE: APPLICABILITY IN BUILDING MATERIAL
(M. Sc. Thesis)

Gökhan Mirza DOĞAN

GAZİ UNIVERSITY
GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES
July 2022

ABSTRACT

In this study, the effect of graphene oxide (GO), reduced graphene oxide (rGO), and boron-doped reduced graphene oxide (B-rGO) samples on the mechanical properties of gypsum plaster was investigated. The graphene oxide sample was synthesized by the Modified Hummers method and rGO was obtained by thermal reduction of graphene oxide. Boron-added samples were prepared by impregnation method. The prepared graphene-based materials were characterized using H₂-TPR, TGA-DTA, ATR-FTIR, XRD, XPS, N₂ adsorption-desorption, Raman, SEM, and TEM analysis. H₂-TPR analysis showed that graphene oxide could be reduced at 450°C. In the XRD analysis results, multilayer graphene structure in rGO and B₂O₃ crystals in the B-rGO sample was observed. Multilayer graphene formation was also determined from the I_{2D}/I_G ratio of Raman analysis (0.1). XPS results supported the formation of B₂O₃ in the B-rGO sample. TEM images of rGO and B-rGO samples showed transparent graphene nanosheets. Gypsum samples were prepared by blending base plaster with GO, rGO, and B-rGO materials prepared within the scope of the study. Bending strength and compressive strength tests were carried out in mechanical strength tests. The addition of rGO to gypsum plaster increased the bending and compressive strength of the material. However, it was determined that the addition of GO had a negative effect on both the bending and compressive strength of gypsum plaster. rGO (0.1 wt %) addition into the gypsum plaster increased the bending strength and the compressive strength by 15.1% and 3.70%, respectively. The addition of B-rGO had a positive effect on the compressive strength (8.6%) of the plaster. In order to determine microstructural changes in gypsum plaster after graphene-based materials addition, SEM, He Pycnometry, and N₂ adsorption-desorption analyses were performed. Most significant changes were observed over rGO added gypsum plaster.

Science Code : 91213
Key Words : GO, rGO, boron-doped rGO, gypsum plaster additive
Page Number : 53
Supervisor : Assoc. Prof. Dr. Hüseyin ARBAĞ

TEŞEKKÜR

Lisans ve yüksek lisans öğrenimim süresince değerli bilgi ve tecrübelerini benimle paylaşarak yol gösteren, birlikte çalışmaktan onur ve mutluluk duyduğum Sayın Doç. Dr. Hüseyin ARBAĞ' a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışmam boyunca bilgilerini benimle içtenlikle paylaşan, her konu da sabırla yardımcı olan ve desteklerini esirgemeyen değerli hocam Doç. Dr. Dilşad Dolunay ESLEK KOYUNCU' ya en içten teşekkürlerimi sunarım.

Mesleki tecrübe ve deneyimleriyle bana yol gösteren saygıdeğer arkadaşım Arş. Gör. Dr. Engin ER' e en içten teşekkürlerimi sunarım.

Bugünlere gelmemi sağlayan, her zaman yanımda olan annem, babam, abim, eşim ve diğer tüm aile bireylerime desteklerinden dolayı teşekkürü borç bilirim.

Yüksek lisans hayatım boyunca yardımlarını benden esirgemeyen sevgili meslektaş ve arkadaşlarım Nazlı KEŞAN' a, Mert Yekta DOĞAN' a, Hale AKANSU' ya ve Ayşe GENÇ'e desteklerinden ötürü sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET	iv
ABSTRACT	v
TEŞEKKÜR	vi
İÇİNDEKİLER	vii
ÇİZELGELERİN LİSTESİ	ix
ŞEKİLLERİN LİSTESİ	x
SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ	xii
1. GİRİŞ	1
2. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI	3
2.1. GO ve rGO Sentezi ile İlgili Literatür Çalışmaları	3
2.2. GO ve rGO 'nun Katkılanması ve Kullanımı ile İlgili Çalışmalar	6
2.3. GO ve rGO 'nun Yapı Malzemelerine Katkılanmasıyla İlgili Çalışmalar	10
2.3.1. Alçı sıvanın mekanik mukavemeti için kullanılan katkıları ile ilgili çalışmalar	11
3. DENEYSEL	15
3.1. Grafen Oksit (GO) ve İndirgenmiş Grafen Oksit (rGO) Numunelerinin Hazırlanması	15
3.2. Bor Katkılı Numunelerin Hazırlanması (B-rGO)	16
3.3. Alçı Sıvaya Grafen Esaslı Numunelerinin Eklenmesi ve Mekanik Testler	17
3.4. Numunelerin Karakterizasyonu	19
3.4.1. Sıcaklık programlı indirgeme (H ₂ -TPR)	20
3.4.2. Termogravimetrik analiz (TGA-DTA)	20
3.4.3. X-ışını kırınım analizi (XRD)	20
3.4.4. X-ışınları fotoelektron spektroskopisi (XPS)	21
3.4.5. Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FTIR)	21

	Sayfa
3.4.6. N ₂ adsorpsiyon-desorpsiyonu analizi	21
3.4.7. Raman analizi	22
3.4.8. Taramalı elektron mikroskopisi (SEM)	22
3.4.9. Geçirimli elektron mikroskopu analizi (TEM)	22
3.4.10. Helyum piknometresi	23
4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA	25
4.1. Karakterizasyon Sonuçları	25
4.2. GO, rGO ve B-rGO Katkılarının Alçı Sıvanın Mekanik Özelliklerine Etkisinin Belirlenmesi.....	39
4.3. Katkı İlavesinden Sonra Alçıdaki Mikroyapısal Değişikliklerin Değerlendirilmesi	44
5. SONUÇ.....	47
KAYNAKLAR.....	49
ÖZGEÇMİŞ.....	53

ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 4.1. Örneklerin N ₂ adsorpsiyon-desorpsiyon sonuçları	31
Çizelge 4.2. Grafit, GO ve rGO örneklerinin raman sonuçları	33
Çizelge 4.3. Sade alçı sıva ve farklı katkı maddeleri içeren alçı sıvanın fiziksel özellikleri.....	45

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 3.1. Grafen oksit (GO) ve indirgenmiş grafen oksit sentezinin şematik gösterimi.....	16
Şekil 3.2. Bor katkılı indirgenmiş grafen oksit sentezinin şematik gösterimi.....	17
Şekil 3.3. Karışım mikseri, dökülen kalıplar, eğilme ve basınç test cihazı.....	18
Şekil 3.4. Su emme deneyi gösterimi.....	18
Şekil 4.1. GO malzemesinin H ₂ -TPR profilleri.....	25
Şekil 4.2. (a) Grafit, (b) GO, (c) rGO örneklerinin TGA-DTA profilleri	27
Şekil 4.3. (a) Grafit, (b) GO ve (c) rGO örneklerinin geniş açılı XRD desenleri. (Daha iyi anlaşılması için GO örneğinin XRD verileri 2 ile çarpılmış ve Grafitin XRD verileri 4'e bölünmüştür)	29
Şekil 4.4. Numunelerin ATR-FTIR spektrumu.....	30
Şekil 4.5. (a) N ₂ adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi ve (b) Grafit, GO ve rGO numunelerinin gözenek boyutu dağılımları	31
Şekil 4.6. Grafit, GO ve rGO örneklerinin raman spektrumları.....	33
Şekil 4.7. (a) Grafit, (b) GO ve (c) rGO numuneleri için C1s XPS analizi verileri.....	34
Şekil 4.8. Grafit, GO ve rGO örneklerinin (x 5000) SEM görüntüleri	35
Şekil 4.9. (a) 400°C, (b) 500°C ve (c) 600°C'de (▼ B ₂ O ₃ , ■ Grafitik C) indirgenmiş B-rGO örneklerinin geniş açılı XRD desenleri.....	36
Şekil 4.10. 450°C'de indirgenmiş B-rGO numunesi için (a) C1s ve (b) B1s XPS analizi verileri	37
Şekil 4.11. Farklı büyütme ölçeklerinde (a) x1000, (b) x5000 ve (c) x10000 B-rGO örneklerinin SEM görüntüleri	38
Şekil 4.12. rGO (a, b) ve B-rGO (c, d, e) örneklerinin farklı büyütme ölçeklerindeki TEM görüntüleri.....	39
Şekil 4.13. Alçı sıvanın eğilme mukavemetine farklı katkıların etkisi (a) GO ve (b) rGO	41
Şekil 4.14. Alçı sıvanın basınç dayanımına farklı katkı maddelerinin etkisi (a) GO (b) rGO	42
Şekil 4.15. Bor ilavesinin (a) eğilme mukavemeti ve (b) basınç mukavemeti üzerindeki etkisinin karşılaştırılması	43

Şekil**Sayfa**

Şekil 4.16. Grafen oksit katkılı alçı (GO+GP), indirgenmiş grafen oksit katkılı alçı (rGO+GP) gibi farklı katkı maddeleri içeren çıplak alçı sıva (GP) ve alçı kompozitinin SEM görüntüleri	46
---	----

SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ

Bu çalışmada kullanılmış simgeler ve kısaltmalar, açıklamaları ile birlikte aşağıda sunulmuştur.

Simgeler	Açıklamalar
θ	Kırınım açısının yarısı
D	Paralel düzenler arası mesafe
λ	X-ışını dalga boyu, Å
d_{002}	Tek bir grafitik kristalde iki grafen tabaka arasındaki aralık, nm
L_a	Kristal partikül boyutu, nm
N	Ortalama grafen katman sayısı
β	Maksimum yarı yükseklikteki kırınım tepe noktasının tam genişliğidir, radyan
Kısaltmalar	Açıklamalar
FTIR	Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi
H ₂ -TPR	Sıcaklık programlı indirgeme
SEM	Taramalı elektron mikroskopisi
TEM	Geçirimli elektron mikroskopu analizi
TGA-DTA	Termogravimetrik analiz
XPS	X-ışınları fotoelektron spektroskopisi
XRD	X-ışını kırınım analizi

1. GİRİŞ

Grafen, altıgen yapıdaki düzenli karbon atomlarının sp^2 hibritlendiği ve mevcut tüm karbon allotroplarının temel yapı taşı olduğu tek katmanlı, tek atom kalınlığında nano boyutlu bir parçacıktır. Grafen, esneklik [1], nispeten yüksek yüzey alanı [2], yüksek elektron hareketliliği [3], benzersiz mukavemet ve tokluk [4] gibi üstün özelliklerinden dolayı büyük ilgi görmüştür. Farklı üretim yöntemleri ile hazırlanabilir. En çok bilinen yöntemler; grafitin mikro-mekanik pul pul dökülmesi [5], kimyasal buhar birikimi [6], grafen oksitin indirgenmesi [7] ve SiC üzerinde epitaksiyel grafen büyümesi [8]. Grafen oksidin indirgenmesi, oksijen içeren grupların uzaklaştırılmasıyla grafen oksidin birkaç katmanlı grafen formuna dönüştürülmesi olarak tanımlanabilir. Termal indirgeme yönteminin ana avantajı, büyük ölçekli üretime olanak sağlamasıdır [9].

Oksijen içeren gruplar, termal indirgeme, kimyasal indirgeme ve çok aşamalı indirgeme yöntemleriyle yapıdan uzaklaştırılabilir. Kimyasal indirgeme yönteminde grafen oksidi yüksek C/O oranıyla indirgemek için hidrazin gibi oldukça toksik ve kanserojen bir kimyasal kullanmak gerekir. Ayrıca bu yöntemde istenmeyen safsızlıklar oluşmakta ve bu safsızlıkların ayrıştırılması zor olabilmekte ve ayrıca grafen yapısına zarar verebilmektedir. Bu nedenle çalışmalar termal indirgeme yöntemlerine odaklanmıştır [10]. Grafen oksitin termal indirgemesi, ya inert gaz akışı (N_2) ya da indirgeyici madde akışı (H_2) varlığında uygulanabilir. İndirgeyici ajan kullanıldığında indirgeme sıcaklığının düştüğü bildirilmektedir. Ayrıca gaz akımındaki H_2 'nin grafen oksit içindeki -OH fonksiyonel grupları ile hızlı bir şekilde reaksiyona girebileceği ve termal ayrışmayı hızlandırabileceği belirtilmektedir [11]. Pei ve arkadaşları grafen oksidin $450^\circ C$ sıcaklıkta bor katkılı grafen oksiti $Ar/H_2=1/1$ gaz oranı ile 2 saatte indirgenebileceğini belirtmiştir [12].

Grafen oksitteki fonksiyonel gruplar, sp^3 bağları ve kusur bölgeleri, bu malzemenin grafen yapısına kıyasla daha düşük termal iletkenliğe, elektrik iletkenliğine ve genç modüle sahip olmasına neden olur. Ayrıca fonksiyonelleştirme ile grafen oksidin yüzey alanını ve mezogözenek hacmini artırmak mümkündür [13]. Grafen oksit ilk olarak Brodie ve arkadaşları 1859 yılında Staudenmaier yöntemi, Hofmann yöntemi ve Hummers yöntemi gibi farklı yöntemlerle hazırlanmıştır [14]. Güvenli, düşük toksisiteli kimyasallar içeren ve zamandan tasarruf sağlayan Hummers yöntemi, 1958 yılında Hummers ve Offeman tarafından geliştirilmiştir [13]. Geleneksel Hummers yönteminden farklı olarak $NaNO_3$

içermeyen modifiye Hummers yöntemi toksik gaz salınımını önleme açısından avantajlı bir yöntem olarak bildirilmiştir [13].

Grafen oksit ve grafenin farklı özellikleri, katalitik reaksiyonlar, yapı malzemeleri, elektronik cihazlar, membran uygulamaları, adsorpsiyon gibi birçok uygulamada kullanılmalarına izin verir. Literatürde yapı malzemesi çalışmalarında çimento katkı malzemesi olarak grafen oksit ve grafen incelenmiştir. Az miktarda grafen oksit ilavesinin çimentonun mekanik özelliklerini önemli ölçüde iyileştirdiği belirtilmiştir [14]. Alçı sıvaya grafen esaslı malzemelerin eklenmesi konusunda literatürde herhangi bir çalışma bulunmamaktadır. Şimdiye kadar, yanmamış pirinç kabuğu, kalsiyum karbonat, polivinil alkol, silis dumanı, silika jel, sodyum tripolifosfat, sodyum sülfat, selüloz lifleri alçı katkı maddeleri için araştırılmıştır [20-23]. Alçı sıvanın mekanik özelliklerinin iyileştirilmesi de çok önemlidir. Kullanım alanına göre mukavemeti daha yüksek alçı sıvaya ihtiyaç duyulabilmektedir. Bu nedenle alçı sıva yapısına özel kalın kağıt ve cam elyafı kullanılabilir. Bununla birlikte, alçıya daha yüksek oranda cam elyafı ilavesi, alçının viskozitesini artırır. Bu nedenle alçı sıvanın mekanik özelliklerini artıracak yeni bir katkı maddesine ihtiyaç duyulmaktadır. Bununla birlikte, cam elyafı pahalı bir takviyedir ve biyolojik olarak parçalanamaz. Ayrıca, alçı levhaları daha ağır ve daha büyük alanlarda kullanımı daha az pratik hale getirir [24]. Bu nedenle alçı sıvanın mekanik özelliklerini iyileştirecek yeni bir çevre dostu katkı maddesi belirlenmelidir.

Bu çalışmada, alçı sıva katkı maddesi olarak grafen oksit (GO), indirgenmiş grafen oksit (rGO) ve bor katkılı indirgenmiş grafen oksit (B-rGO) numuneleri incelenmiştir. Modifiye Hummer's yöntemiyle sentezlenen GO numunesinden, rGO ve bor katkılı B-rGO numuneleri termal indirgeme yöntemiyle hazırlanmıştır. Bor katkılı numune emdirme yöntemi ile hazırlanmış ve numunelerin yapısal ve fizikokimyasal özelliklerinin belirlenmesi için karakterizasyon çalışmaları yapılmıştır. Katkısız ve modifiye alçı sıvalara mekanik testler uygulanmıştır. Bu çalışmanın yenilikçi yanlarından birisi de bor madeninin alçı sıvıda katkı malzemesi olarak incelenmesidir.

2. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI

2.1. GO ve rGO Sentezi ile İlgili Literatür Çalışmaları

Grafen 2004 yılında benzersiz termal, elektriksel ve mekanik özelliklerinden dolayı keşfedilmiştir. Yüksek termal iletkenlik ve yüksek elektriksel iletkenlik özellikleriyle son zamanlarda çok dikkat çekmiştir. Grafen türevleri olan, özellikle grafen oksit (GO) ve indirgenmiş grafen oksit(rGO) de çeşitli bir çok alanda uygulama çalışmalarında kullanılmıştır. Aşağıda bilgi vereceğimiz kapsamlı incelemede, grafen oksit ve grafen materyallerinin çeşitli alanlarda çalışmaları literatür araştırmasında verilmiştir.

Shrivastava ve arkadaşları, aktif karbon ve farklı grafen oksit formları ile ayrıca aktifleştirilmiş karbon ve indirgenmiş azot içeren nitrojen karışımlarda adsorpsiyon performansının araştırma sonuçlarını sunmuşlardır. Bu amaçla öncelikle grafen oksit oluşumunu doğrulamak için UV görünür spektroskopisi (XRD) ve grafen oksitlerin morfolojisini belirlemek için Taramalı Elektron Mikroskobu(SEM) analizini kullanılmıştır. Grafen oksit (GO), Modifiye Hummer Yöntemi ile hazırlanmıştır. Deneyler, 15°C ile 75°C sıcaklık aralığında ve sıkıştırılmış CO₂ rezervuarından akışın uygun şekilde ayarlanmasıyla 7 bar' a kadar basınçlarda gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmada adsorbsiyon davranışını CO₂ gazı içinde değerlendirmek için, aktif karbon ve farklı grafen oksitlerin karışımlarını kullanılmıştır. Karışımların spesifik adsorbans ve adsorpsiyon özellikleri elde edilmiştir ve bu değerler saf aktif karbon ile karşılaştırılmıştır. Tüm adsorban karışımları için karakteristik adsorpsiyon parametreleri, yani toplam sınırlayıcı gözenek hacmi, karakteristik enerji, yapısal heterojenlik parametresi ve spesifik yüzey alanı belirlenmiştir. Her bir materyal için spesifik adsorbansın, spesifik yüzey alanı ile arttığı bulunmuştur. Sonuç olarak azot katkılı indirgenmiş grafen oksidin (NRGO) diğer GO formlarına kıyasla maksimum spesifik adsorbansa sahip olduğu bulunmuştur [25].

Diğer bir kapsamlı çalışmada ise Josphat Phiri ve arkadaşlarının araştırmasında, büyük ölçekli uygulamalar için geçerli olan basit bir dispersiyon karıştırma tekniğini kullanarak mikro-nano selüloz (MFC) oluşturan kompozit grafit, grafen oksit (GO) ve indirgenmiş grafen oksit(RGO) materyalleri kullanılarak mekanik donatıyı, elektriksel ve termal özellikleri nasıl etkilediklerini incelenmiştir. GO ve RGO, Modifiye Hummers Yöntemi kullanılarak hazırlanmıştır. Kompozit tabakaların yapısı ve morfolojisi, 2 kV hızlanma

voltajında bir Zeiss Sigma VP taramalı elektron mikroskobu kullanılarak ölçülmüştür. Kompozitlerin termal dayanımı ise termogravimetrik analiz ile karakterize edilmiştir. Grafit, GO ve RGO tabakalarının yüzey kimyasal bileşimi ve ağırlıkça % 9 dolgu maddesi yüklü olan MFC kompozitleri , nötralizasyon altında 100 W' da monokromatik Al-Ka ışınlamaya sahip bir AXIS Ultra spektrometre kullanılarak XPS ile analiz edilmiştir . Sonuç olarak Grafen ve MFC arasındaki uyumsuzluğa bağlı olarak MFC matrisine grafen eklenmesiyle mekanik özelliklerde önemli bir azalma gözlenmiştir. Grafenin MFC matrisindeki yayılma dağılımının, mekanik mukavemet özelliklerinde azalmaya yol açtığı sonucuna varılmıştır [28].

Diğer bir çalışmada Mustafa Yazıcı ve arkadaşları Modifiye Hummers Yöntemi' yle üretilen GO' nun kimyasal indirgeme reaksiyonları ile seri ve fazla miktarda grafen üretilmektedir. Ayrıca bu yöntemin maliyeti de daha düşük olmaktadır. Burada grafenin istenen özellikleri (iletkenlik, mekanik vb.) sergilemesi için ilk aşama olan GO sentezi çok önemlidir. Malzemeyi karakterize etmek için TGA ile termal özellikleri, XRD analizi ile malzemenin tabakaları arası değişikliği ve kristal özellikleri, SEM cihazı ile de 2 μm (x5000), 300 nm (x30000) ve 1 μm (x30000) yakınlştırılarak katmanlı GO yapılarının görüntüleri elde edilmiştir. Üretilen GO' nun elementel analiz sonuçlarındaki oksijenin varlığı ile, GO yapısı içerisinde fonksiyonel grupların oluştuğu gösterilmiştir. [32].

Mücahit Yılmaz ve arkadaşları yaptıkları çalışmada tekdüze büyük ölçekli grafen tabakaları sentezlemek için çeşitli metotlar önermişlerdir. Bunlardan en çok tercih edileni bakır veya nikel yüzey üzerine kimyasal buhar biriktirme (CVD) yöntemiyle grafen büyütme olmuştur. Çalışmada yüzey olarak kullanılan 25 μm kalınlıklı bakır folyolar standart temizleme, elektroliz ile parlatma ve tavlama gibi üç farklı ön işleminden geçirilmiştir. Daha sonra metan (CH_4) ve hidrojen (H_2) proses gazları kullanılarak grafen sentezlenmiştir. Bakır folyonun yapısı ve kalitesi XRD ve XRF ile belirlenmiştir. Büyütme işleminden sonra bakır yüzeylerin üst yüzeyleri ve alt yüzeyleri Konfokal Raman kullanılarak incelenmiş ve oluşan grafenin özellikleri tespit edilmiştir. Sonuç olarak grafen büyütmesi için elektroliz ile parlatılmış bakır yüzey, standart temizlenmiş yüzeye göre daha kusursuz ve az tabakalı grafen oluşumuna yol açarken, tavlama işlemi yapılan bakır yüzey grafen büyümesini olumsuz etkilemiştir [33].

Lyubutin ve arkadaşlarının yaptıkları araştırmada grafenin demir oksit nano tanecikleri ile etkileşim süreci incelenmiştir. Özelleştirilmiş Hummers yöntemi ile elde edilen grafen oksit tabakaları demir oksit nano yapıları ile modifiye edilmiştir. Numuneler farklı sentez şartları altında elde edilmiş grafen oksitin 500⁰C ve 900⁰C arasındaki sıcaklıklarda termal işleme tabi tutularak grafene indirgenmesiyle elde edilmiştir. Numuneler XRD, TEM, elektron kırınımı (ED) ve manyetik ölçümlerle incelenmiştir. Ek olarak Raman ve Mössbauer spektroskopisi uygulanmıştır. Raman ve Mössbauer spektroskopisi sonucunda grafen oksit ile kombinasyon halinde sentezlenen manyetit Fe₃O₄'in stokiyometrik olmadığı ve γ -Fe₂O₃ belirttiği ortaya çıkarılmıştır. Grafen oksitin ısıtıl işlem ile indirgenmesinden sonra maghemit içeriğinin fraksiyonunda bir artış gözlenmiş ve ayrıca 500⁰C'nin üzerinde tavllanmış numunede küçük bir miktar hematit fazı α -Fe₂O₃ görülmüştür. Bu hematit fazının α -Fe₂O₃ grafenle kaplanmamış partiküllerde ortaya çıktığı gözlenmiştir. Bu analiz ile grafen oksitin yüksek sıcaklıklarda indirgenirken demir nano partiküllerinin de yükseltgendiği ve bu iki durumun birbiriyle ilişkili olduğunu gösterilmiştir[26]. TEM görüntüleri ile 900⁰C'de tavllanmış γ -Fe₂O₃/G nanokompozitlerin “Çekirdek-Kabuk” yapısı açıkça gösterilmiştir. Kabuğun kalınlığı yaklaşık 3-5nm'dir ve bu kabuğun ağırlıklı olarak grafit içerdiği Raman spektroskopisi ile kanıtlanmıştır. Metal oksit nano tanecikleri ile modifiye edilen grafenin manyetik ve elektronik özelliklerinin; süper kapasitörler, lityum iyon pilleri için geliştirilmiş anot malzemeleri, fototermik terapi, manyetik rezonans görüntüleme gibi bir çok elektronik uygulamalarda potansiyele sahip olabileceği düşünülmüştür [34].

Farklı bir araştırma olarak Mendonça ve arkadaşlarının çalışmalarında, grafen oksit sentezinin arkasındaki oluşum mekanizmalarını anlamak için, sülfat türlerinin grafen tabakaları ile etkileşimlerinin teorik ve deneysel bir çalışmasını gerçekleştirmişlerdir. Bu çalışmada, genellikle Modifiye Hummers Yöntemi kullanılarak hazırlanan GO sentezi sırasında, grafitin oksidasyonu gerçekleşirken ortaya çıkan bir dizi olası kimyasal reaksiyon tartışılmıştır. Özellikle yaygın olarak kullanılan sülfürik asidin en bol bulunan reaktiflerinden birine odaklanılmıştır. DFT kullanarak kuantum hesaplamaları ile sülfat iyonlarının, bir grafen tabakasını simüle etmek için kullanılan küçük bir model olan koronen molekülü ile nasıl etkileşime girebileceği gösterilmiştir. Çalışma bulguları, “-2” yükü olan moleküler yapıların bir fonksiyonel grup olarak bir sülfat radikalinin oluşumuna yol açtığını göstermektedir. Bununla birlikte, nötr olarak yüklenmiş modeller kullanıldığında, GO'da bulunan iyi bilinen oksijenli kimyasal fonksiyon olan epoksi köprünün oluşumunu tahmin etmek mümkün olmuştur. Ayrıca, bu etkileşimlerin yeni bir türün yani sıklık sülfatın

oluşumuna yol açtığı bulunmuştur. Bu çalışma, sülfat iyonunun GO'nun oksijenli fonksiyonlarının oluşumunda önemli bir rol oynayabildiğini gösterilmiştir. Sentez sırasında kullanılan tepkime maddelerini içeren bir dizi olası kimyasal reaksiyonlar önerilmiş ve tartışılmıştır [35].

2.2. GO ve rGO 'nun Katkılanması ve Kullanımı ile İlgili Çalışmalar

Rafie ve arkadaşları vakum destekli reçine transfer kalıplamaya dayalı çok katmanlı laminatların ısı özelliklerinin artırılması için karbon nanopartiküller içerecek şekilde bir yöntem geliştirmişlerdir. Bu çalışmada grafen oksit, indirgenmiş grafen oksit, grafen nanoplakalar ve çok katmanlı karbon nanotüpler içeren çeşitli grafen bazlı nanomalzemeleri, epoksi matrisi ve camın yüzeyini modifiye etmek için kullanmışlardır. Elde edilen cam elyaf takviyeli çok katmanlı kompozitlerin termal, reolojik ve morfolojik özellikleri araştırılmıştır. Epoksi/nanoparçacık kompozitlerin termal özellikleri ve termal iletkenlik ölçümleri, diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) ve termo-gravimetrik analiz (TGA) ile inceleme altına alınmıştır. Termal karakterizasyon sonuçları, GSMH, GO, rGO ve çok katmanlı nanotüplerin (MWCNT) kullanılmasının termal iletkenliği artırdığını gözlemlenmiştir. Epoksi/fiberglas kompozit kontrol sonuçları ile karşılaştırıldığında, % 0,3 MWCNT, % 0,05 oranında GSMH ve % 2 ile % 0,042 oranında değişen fiberglas/epoksi termal iletkenlikteki iyileşme sırasıyla %8.8, %12.6, %8.2 ve %4.1 olarak belirlenmiştir. Nanopartiküllerin aynı hacim fraksiyonu için grafen nanoplakalar ile modifiye edilmiş kompozitlerin termal iletkenlik geliştirmesinin, diğer nanopartiküllere kıyasla daha belirgin olduğu sonucuna varılmıştır [26].

Shengfan Wang ve arkadaşları nitrojen içeren amino bileşiklerle fonksiyonelleştirilmiş grafen oksitin(NAGO), atık su arıtımı için adsorban olarak kullanım uygulamaları üzerinde bir çalışma yapmışlardır. Sentez işleminde, nitrojen içeren amino(NA) bileşiklerinin amino gruplarının, nükleofilik değiştirme reaksiyonu yoluyla GO'nun karboksil grupları ile reaksiyona girmesine izin verdiği görülmüştür. Elde edilen NA işlevli GO kompozitlerinde (NAGO), hem NA bileşiklerinin hem de GO'nun mükemmel emme özelliğinin olduğunu gözlemlenmiştir. Sentezlenen NAGO'lar, GO ile karşılaştırıldığında fonksiyonel gruplar, yüzey aktif bölgeler, seçicilik ve ayırma performansında gelişme göstermiştir ve bunların adsorpsiyon kapasitesini arttıracak, birikmeyi önleyecek ve kirleticilere karşı GO'nun seçiciliğini artıracak özellikler olduğu ortaya koyulmuştur. NAGO'ların mikro yapılarını

incelemek için, SEM ve FE-SEM, yüzeyde bazı kırıksıklıklar gösteren NAGO'ların morfolojilerini elde etmek için ise TEM karakterizasyon yöntemleri kullanılmıştır. Nitrojen içeren amino bileşikler ile fonksiyonelleştirilmiş grafen oksit sentezi için yöntem olarak, yerinde polimerizasyon , doğrudan bileşik , solvothermal sentez ve fotoelektrik azaltma yöntemleri kullanılmıştır. Sonuç olarak NAGO'ların atık sudaki kirleticilerin giderilmesi için verimli, uygun maliyetli ve potansiyel bir adsorban olabileceğini görülmüştür [29].

Yapılan araştırmada Kyzas ve arkadaşları grafen kompozitleriyle önemli bir uygulama yaparak çeşitli kirleticilerin atıklardan uzaklaştırılması için adsorban olarak kullanılması üzerine çalışma yapmışlardır. Adsorbanların yapısı ve morfolojisi FTIR, XRD, SEM, EDX, BET ve TGA ile karakterize edilmiştir. Değişen parametrelerin (pH, sıcaklık, adsorban yükleme ve temas süresi) etkisi de araştırılmıştır. Langmuir modeline dayanan maksimum adsorpsiyon kapasitesi 32.16 mg/g olarak bulunmuştur. Ek olarak, deneysel kinetik veriler, psuedo-birinci derece ve psuedo-ikinci derece denklem modelleri ile analiz edilmiştir. Bu araştırma sonucunda grafen kompozitlerin adsorpsiyon kapasitesinin çok yüksek olduğu (boya molekülüne bağlı olarak 1300 mg / g'a kadar) açıkça gösteren bazı ilgi çekici veriler sunulmuştur. Verilerin çoğu Langmuir izotermine başarıyla yerleştirilmiş ve modelin geniş kullanımı ortaya koyulmuştur[30].

Park ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada grafenin batarya, süperkapasitörler, iletken elektrotlar ve gaz bariyer filmleri gibi uygulamalardaki performansının, GO'nun rGO'ya indirgenirken uygulanan işlem koşullarına göre nasıl değiştiği incelenmiştir. Genel amaç, karakteristikler ile oksidasyon ve indirgeme süreçlerinin koşulları arasındaki olası ilişkileri belirlemek olmuştur. GO sentezi, Brodie , Staudenmaier ve Hummers tarafından oluşturulan klasik yöntemler kullanılarak yapılmıştır. Hummers Yöntemleri uygulanırken değişik modifikasyonlar yapılmıştır. Örneğin farklı büyüklükte ana grafit kullanımı, oksidan konsantrasyonu değişimi, reaksiyon zamanı ve sıcaklığı gibi parametreler değiştirilmiştir. Yüzey kaplaması, kırıksıklık ve çatlak olması durumlarında, bu parametreler AFM kullanılarak ölçülebilen pürüzlülük ile belirlenmiştir. Öte yandan, en boy oranı ve ara katman uzaklığı SEM'den gelen yüzey görüntüsünün analizi ile elde edilmiş veya XRD ve TEM'nin SAED'sinden difraksiyon modeli ile karakterize edilmiştir. Sonuç olarak GO ve rGO materyallerinin kullanım performansı veya GO ve rGO tabanlı cihazların performansları, sentez hazırlık veya üretim süreçlerinin koşulları ile yakından ilişkilendirilmiştir[31].

Çizelge 2.1. Literatür tablosu (GO ve rGO' nun sentez ve kullanımları)

YAZAR	MALZEME	KARAKTERİZASYON YÖNTEMLERİ	SENTEZ YÖNTEMİ	GÖZLEMLER
Shashank Shrivastava ve Diğerleri	Grafen Oksit Nitrojen Karbondioksit	SEM XRD	Modifiye Hummers Yöntemi	Sıcaklık arttıkça, grafen oksitin gözeneklerinin genişlemesine, bu da adsorpsiyonda bir artışa neden olmuştur.
M.Rafiee ve Diğerleri	Grafen Oksit İndirgenmiş Grafen Oksit, Grafen Nanoplatelet (GNP) Çok Duvarlı Karbon Nanotüpler	Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC) Ve Termo-Gravimetrik Analiz (TGA) İle İncelenmiştir.	Vakum Destekli Reçine Transfer Kalıplama (VARTM) Bazlı Yeni Bir Üretim Yöntemi	Aynı hacim fraksiyonu için, grafen nanoplatelet ile modifiye edilmiş kompozitlerin diğer nanopartiküllere kıyasla termal iletkenliklerinin daha yüksek oranda geliştirdiği ortaya konulmuştur.
Andreas Wolk ve Diğerleri	Grafen Oksit Epoksi-Amin Reçineleri	XRD (DSC) XPS	Pul Pul Dökülme	Farklı yüzey alanları ve grafen oksidin fonksiyonelliği, başlangıç malzemesi olarak farklı grafit oksitleyicileri kullanılarak üretilmiştir.
Phiri, J. ve Diğerleri	Grafen, Grafen Oksit	XRD, TGA	Hummers Yöntemi	Dispersiyon karıştırma tekniğini kullanarak mikro nano selüloz (MFC) oluşturan kompozit grafit, grafen oksit (GO) ve indirgenmiş grafen oksit (RGO) materyalleri arasında mekanik özellikleri, elektriksel ve termal özellikleri nasıl etkilediklerini karşılaştırmaktır.
Wang, S. ve Diğerleri	Grafit	SEM, TEM	Yerinde Polimerizasyon, Doğrudan Bileşik, Solvothermal Sentez, Fotoelektrik Azaltma Sentezi	Günümüzde adsorban olarak kullanılan grafen malzemesinin azot içeren amino bileşikler ile adsorban özelliğinin daha iyileşmesi ve mükemmel özellik göstermesi için yapılan çalışmalar gösterilmiştir.
Kyzas, G.Z., ve Diğerleri	Grafen	FTIR, XRD, SEM, EDX, BET, TGA	Azot Adsorbsiyon-Desorbsiyon.	Bu araştırma da en önemli dekontaminasyon yöntemlerinden biri olan absorblamanın, atık sular üzerinde uygulamalarına bakılmıştır. Atık suların büyük bir kısmını oluşturan boya ların üzerindeki etkilerini incelemişlerdir.

Çizelge 2.1. (devam) Literatür tablosu (GO ve rGO' nun sentez ve kullanımları)

YAZAR	MALZEME	KARAKTERİZASYON YÖNTEMLERİ	SENTEZ YÖNTEMİ	GÖZLEMLER
Mustafa Yazıcı ve Diğerleri	Grafen Oksit	SEM Analizi, FT-IR Analiz, TGA Analizi, XRD Analizi, RAMAN Spektroskopisi	Modifiye Hummers Metodu	Yapılan modifiye işlemler; grafitin boyutlarının küçültülmesi, kullanılan kimyasalların miktarlarının değiştirilmesi, reaksiyon sürelerinin değiştirilmesi, farklı kimyasallar kullanılması olmuştur. Avantajları; üretim miktarının fazla olması, maliyetinin düşük olması, sentez süresinin kısılması, patlamaların olmaması, zehirli gazların oluşmaması olarak gözlenmiştir.
Mücahit Yılmaz Yasin Ramazan Eker	Grafen	XRD, XRF	Kimyasal Buhar Biriktirme	Bu çalışmada 25 µm kalınlığında bakır yüzey ve reaktif gazlar olarak metan ve hidrojen kullanılarak CVD ile tek tabaka grafen sentezi bakır yüzeye uygulanacak ön işlemin etkisi araştırılmıştır. Sentez öncesi bakır yüzeye üç farklı ön işlem uygulanmıştır. Karbon atomlarının bakır yüzey içine difüzyonu sonucu, bakır yüzeyin hem üst yüzünde hem de alt yüzünde grafen oluşumu incelenmiştir.
İsmail Tiyeek ve Diğerleri.	Grafen Oksit	SEM ve EDX Analizi RAMAN Analizi FT-IR Analizi XRD Analizi	Kimyasal Yöntem ile İndirgeme	SEM görüntülerinden saydam RGO yapıları elde edilmiştir, EDX/SEM analizinde, karbon (C) oranı yaklaşık %89 olarak bulunmuştur. Raman spektroskopisinde yeni sp ² yapıların oluştuğu ve düzenli yapı miktarının arttığını görülmüştür, XRD analizinde oksidasyon işlemi sırasında oluşan fonksiyonel grupların kimyasal işlem esnasında bozunmaları sonucu RGO'nun katmanları arası d mesafesi 0,83 nm'den 0,36 nm'ye düştüğü bulunmuştur.

Çizelge 2.1. (devam) Literatür tablosu (GO ve rGO' nun sentez ve kullanımları)

YAZAR	MALZEME	KARAKTERİZASYON YÖNTEMLERİ	SENTEZ YÖNTEMİ	GÖZLEMLER
Haifeng Xu LianboMa, Zhong Jin	Azot Katkılı Grafen	Raman Spektroskopisi XPS FTIR XRD	Kimyasal Buhar Biriktirme (CVD)	Azot katkılı grafen, termal tavlama yöntemiyle sentezlenmiştir ve elde edilen malzemenin, metanol oksidasyonuna karşı Pt'den daha yüksek bir elektrokimyasal aktivite gösterdiği ortaya konulmuştur. Azot katkılı grafen, elektron-disk, yakıt hücreleri, ikincil piller, süperkapasitörler, tıbbi alan ve benzeri alanlarda yaygın olarak kullanılmaktadır ve malzemelerin çoğu beklentileri karşılayabildiği ortaya konulmuştur.
Maocong Hu ve Diğerleri	Grafen	Raman Spektroskopisi, XPS, FTIR, XRD		Grafen bazlı malzemelerin katalizörlerde kullanımı ile büyük özgül yüzey alanı, iki boyutlu yapısı, mükemmel elektriksel ve termal iletkenliği, yüksek mekanik mukavemeti, bazı moleküller için yüksek adsorpsiyon kapasitesi ve modifikasyon kolaylığı sağlandığı ortaya konulmuştur.
Mendonça, J.P.A. ve Diğerleri	Grafen Oksit, Grafen	Raman Spektroskopisi XPS FTIR XRD	Modifiye Hummers Metodu	DFT kullanarak kuantum hesaplamaları ile sülfat iyonlarının, bir rafen tabakasını simüle etmek için kullanılan küçük bir model olan koronen molekülü ile nasıl etkileşime girebileceği gösterilmiştir.

2.3. GO ve rGO 'nun Yapı Malzemelerine Katkılanmasıyla İlgili Çalışmalar

Chintalapudi ve arkadaşları, Portland çimentosuna grafen oksit ilavesini incelemiş ve %0,03 ilavesinin basınç dayanımını %46,4 artırdığını bildirmiştir[19]. Diğer bir çalışmada Lavagna ve arkadaşları, grafenin oksijen içeriğinin çimentonun mekanik özellikleri üzerindeki etkisini araştırmışlardır. Yüksek oksijen içeriğinin agregasyona neden olduğunu ve en yüksek mukavemetin fonksiyonelleştirilmiş %5 oksijen içeren grafen ile elde edildiğini

ortaya koymuşlardır[20]. Başka bir çalışmada, Portland çimentosuna silika kaplı grafen oksit nanohibritleri eklenmiş ve bu malzemenin eklenmesinin basınç dayanımını %3,2-34,6 oranında iyileştirdiği bildirilmiştir [18]. Zhao ve arkadaşları grafen modifiyeli çimento malzemelerinin mekanik özelliklerini araştırmış ve uygun miktarda grafenin çimentonun elastik modül, basınç dayanımı ve eğilme dayanımı gibi mekanik özelliklerini arttırdığı sonucuna varmışlardır. Ağırlıkça %0,06 grafen ilavesinin basınç ve eğilme mukavemetini %10 oranında iyileştirdiğini bildirmişlerdir [4]. Bor esaslı malzemeler, çimento hidratasyon süresini uzatmak için kullanılmaktadır ve mekanik dayanıma da etki etmektedir. Davraz'ın çalışmasında, bor trioksit/çimento dozajı arttıkça numunelerin eğilme mukavemetinin düştüğünü, düşük miktarda bor trioksit ilavesinin numunelerin basınç mukavemetini arttırdığı bildirilmiştir[36]. Ayrıca, Özdemir ve Öztürk tarafından bor içeren kil atıklarının çimentonun mekanik dayanımını azalttığı bildirilmiştir [37]. Wang ve arkadaşları ise çimentonun basınç ve eğilme mukavemetinin ağırlıkça %0,05 rGO eklenerek artırıldığını ortaya koymuşlardır[41].

Literatür araştırmalarından elde edilen sonuçlar çerçevesinde, yapı malzemelerinde mekanik özellikleri geliştirmek için çıkılan bu yolda, alçı sıvanın mekanik özelliklerini geliştirmek için çevre dostu yeni bir katkı maddesinin belirlenmesi gerektiğini gözlemlenmiştir. Çizelge 2.2'de özellikle çalışmamızda kullanacağımız alçı yapı malzemesi için kullanılan katkı çalışmaları gösterilmiştir.

2.3.1. Alçı sıvanın mekanik mukavemeti için kullanılan katkılar ile ilgili çalışmalar

Yıldız ve arkadaşları silis dumanı katkılı kartonpiyer alçılarında, %15 silis dumanı kullanım oranına kadar birim ağırlıklarında bir azalma meydana gelirken %7,70 eğilme dayanımında artış olduğunu görmüşlerdir. %15'den sonraki kısımlarda ise birim ağırlıklar çok değişmezken eğilme dayanımındaki artışın %2 ye kadar azaldığı gözlemlenmiştir [46].

Yine benzer şekilde Gökçe ve arkadaşlarının çalışmalarında ise karışımda sadece öğütülmüş diatomit ve diatomite göre ağırlıkça %15, 25 ve 35 oranlarında kartonpiyer alçısı ile su kullanmışlardır. Alçı miktarı arttıkça yapıdaki boşlukların azalarak eğilme ve basınç dayanımlarının arttığı ve su tutma oranının azaldığı görülmüştür [47].

Farklı bir çalışmada Pervyshin ve arkadaşları alçı yapısının değiştirilmesinin mekanik mukavemeti değiştireceğini ve buna bağlı olarak eğilme ve basınç dayanımında %70,5 ve %138 oranında artış sağlanabileceğini belirtmişlerdir. Ayrıca suya dayanıklılıkta artış gözlenmiştir. Alçı bileşiminin kompleks katkı maddesi ile modifiye edilmesinin, alçı kristallerini birbirine bağlayan ve su erişimini azaltan birincil alçı kristal hidratlarının yüzeyinde kalsiyum hidroksisilikatlara dayalı amorf yapıların oluşumuna yol açtığına sebep olduğu görülmüştür[48].

Ciemnicka ve arkadaşları ise çalışmalarındaki katkı maddelerinin kullanımının kompozitlerin eğilme mukavemetini azalttığını gözlemlemiştir. Kütlece % 5 mikroküre ilavesi ile en düşük eğilme mukavemeti ölçülmüştür. Referansa göre %38,4 mukavemet düşüşü olmuştur. Yine kütlece %1 HEMC ve %10 mikroküre ilavesi ile alçı karışımı bileşimi, referans alçı ile karşılaştırıldığında her iki durumda da yaklaşık %10 eğilme mukavemetini azaltmıştır. Kütlece %2 HEMC ilavesi içeren numunelerde en büyük mukavemet düşüşü gözlenmiştir. Eğilme mukavemetinde olduğu gibi, kompozitlerin basınç mukavemetinde azalma gözlenmiştir. Kütlece %0.5 HEMC eklenmiş kompozit alçının basınç mukavemetinde %34,6 referansa göre düşüş gözlenmiştir. Bu çalışmada elde edilen test sonuçları, alçı üzerinde çalışması yapılan katkı maddelerinin eklenmesinin mukavemeti azalttığını göstermektedir[49].

Diğer bir çalışmada ise Jara ve arkadaşları alçı sıvaya %0,1 oranında grafen tozu ekleyerek eğilme mukavemetinde %22,42 artış elde etmişlerdir.[38]

Serna ve arkadaşları çalışmalarında lastiklerin geri dönüşümlerinden elde edilen kauçuk parçalarının alçı sıvaya katkılanması ile, alçı sıvanın mekanik mukavemetinin nasıl etkileneceğini aratırmışlardır. Çalışmaları sonucunda elde ettikleri verilerden alçı sıvanın eğilme mukavemetinin ortalama %16, basınç mukavemetinin ise ortalama %18.3 düştüğü sonuçlarına varılmıştır[50].

Farklı bir çalışmada Khalil ve arkadaşları alçı sıva katkısı olarak cüruf, polivinil asetat ve kalsiyum karbonat kullanarak alçının suya dayanıklılığını ve basınç dayanımını geliştirip morfolojisi modifiye edilmiş alçı kompozit elde etmeye çalışmışlardır. Bu çalışmalar sonucunda silika jelin yüksek su tutuculuğu yüzünden alçının su tutmasında artma, cüruf-sıva kompozitinde ağırlıkça %10 su ile kürlenmiş numunelerin basınç dayanımında 30%

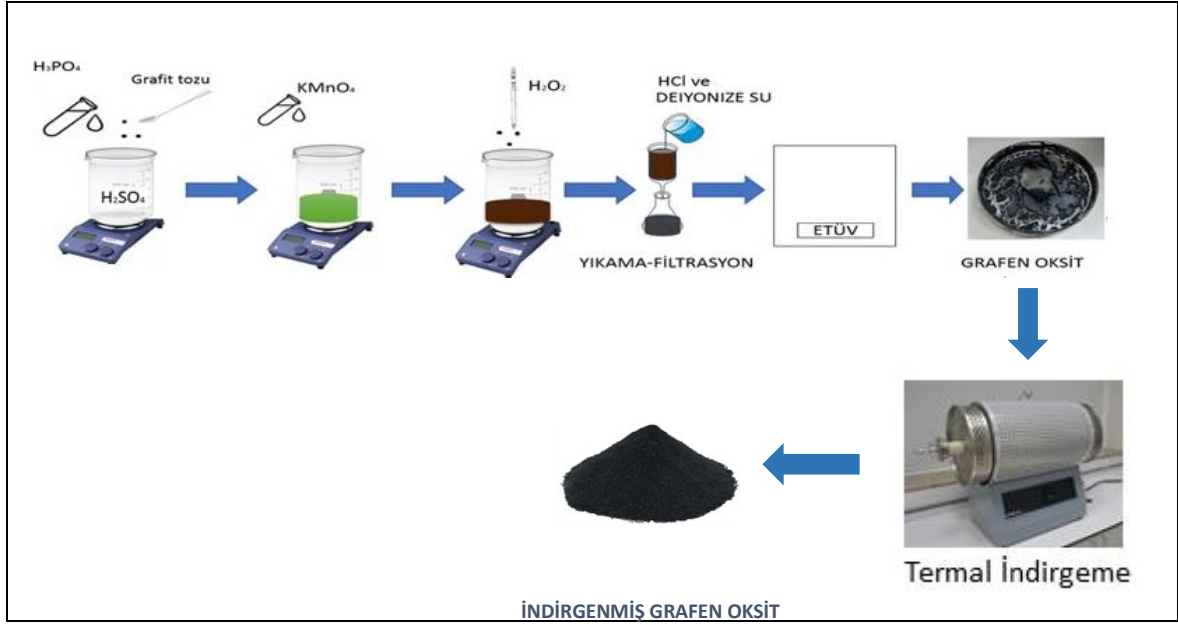
civarı artma, ayrıca ağırlıkça %3 kalsiyum karbonat veya PVA ile karıştırılan alçılarda yaklaşık %14 ve %19 kadar basınç dayanımını artması gözlemlenmiştir [23-24].

3. DENEYSEL

Yüksek lisans tez çalışması kapsamında Modifiye Hummers Metodu kullanılarak grafitten ilk olarak grafen oksit (GO) elde edilmiş daha sonra bu grafen oksitin termal indirgenmesiyle indirgenmiş grafen oksit (rGO) ve bor katkılı indirgenmiş grafen oksit (B-Rgo) malzemeleri elde edilmiştir. Hazırlanan malzemelerin yapısal ve fiziksel özelliklerinin belirlenmesi için H₂-TPR, TGA-DTA, XRD, XPS, FT-IR, N₂ Adsorpsiyon-Desorpsiyonu, Raman, SEM, TEM analizleri gerçekleştirilmiştir. Yapılan deneysel çalışmalar ve analizler hakkındaki daha detaylı bilgiler aşağıda verilmiştir.

3.1. Grafen Oksit (GO) ve İndirgenmiş Grafen Oksit (rGO) Numunelerinin Hazırlanması

Çalışmanın ilk aşamasında Modifiye Hummers Yöntemi ile grafen oksit (GO) hazırlanmıştır [13]. Sentezde ilk olarak 54 mL H₂SO₄ ve 6mL H₃PO₄ 9:1 hacim oranında karıştırılarak asidik karışım hazırlanmıştır. Bu karışım yaklaşık 5 dakika 200 devir/dakika karıştırma hızında oda sıcaklığında karıştırılarak homojen hale getirilmiştir. Ardından 0,45 g grafit (<20 µm, %99, Aldrich) ilave edilerek oda sıcaklığında 10 dakika daha 200 devir/dakika'da karıştırma işlemi uygulanmıştır. Oksitleyici olarak bu karışıma yavaş yavaş 2,64 g KMnO₄ ilave edilmiştir. 6 saat 200 devir/dakika karıştırma hızında karıştırıldıktan sonra kahverengi-yeşil renkli karışım elde edilmiştir. Daha sonra bu karışım çeker ocağa alınarak üzerine damla damla ve yavaş bir şekilde reaksiyonu durdurmak için 1,35 mL H₂O₂ eklenmiştir. Hacimce 1/4 oranında HCl (%37, Sigma-Aldrich) ve deiyonize sudan oluşan bir çözelti kullanılarak 4 kez yıkama uygulanmıştır. Katı-Sıvı karışımı halindeki GO numunesi 0,22 mikron vakum filtrasyon sistemi ile süzülerek katı kısımları ayrılmış ve 90°C'de 24 saat kurutulmuştur. Hazırlanan GO numunesinin indirgenmesi 20 mL/dakika H₂ akışı altında 450°C'de, 10°C/dakika'lık bir ısıtma hızıyla 1 saat süreyle termal yöntem ile yatay fırında yapılmıştır. Grafen oksit ve indirgenmiş grafen oksit sentezinin şematik gösterimi Şekil 3.1'de verilmiştir.



Şekil 3.1. Grafen oksit (GO) ve indirgenmiş grafen oksit sentezinin şematik gösterimi

3.2. Bor Katkılı Numunelerin Hazırlanması (B-rGO)

Bu çalışmada, emdirme yöntemi ile bor içeren (ağırlıkça %5) indirgenmiş grafen oksit numunesi (B-rGO) hazırlanmıştır. Önceden hazırlamış olduğumuz 2 g GO oda sıcaklığında 20ml deiyonize su ile karıştırılmıştır. Daha sonra belirli miktarda borik asit (H_3BO_3 , Sigma-Aldrich, %99.5) deiyonize su içinde çözülmüştür. Borik asit çözeltisi damla damla yavaş bir şekilde manyetik karıştırıcıda 200 devir/dakika hızda GO süspansiyonuna ilave edilmiştir. Dehidrasyon, oda sıcaklığında 200 devir/dakika karıştırma hızında karıştırılarak 12 saatte gerçekleştirilmiştir. Borik asit emdirilmiş GO numunesi, fonksiyonel grupların yapısını uzaklaştırmak ve B-rGO numunesi elde etmek için 20 mL/dakika Ar gazı kullanılarak farklı sıcaklıklarda (400-600°C) 1 saat süreyle yatay fırında indirgeme yapılmıştır. Grafen oksit ve indirgenmiş grafen oksit sentezinin şematik gösterimi Şekil 3.1’de verilmiştir.

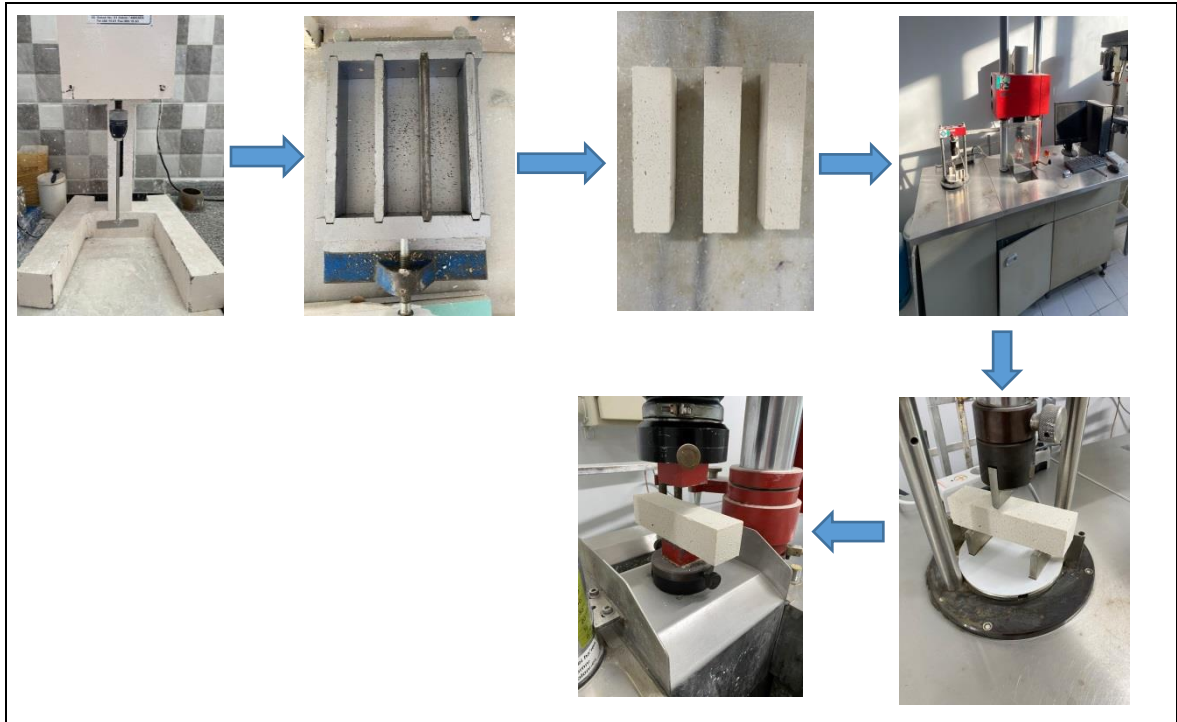


Şekil 3.2. Bor katkılı indirgenmiş grafen oksit sentezinin şematik gösterimi

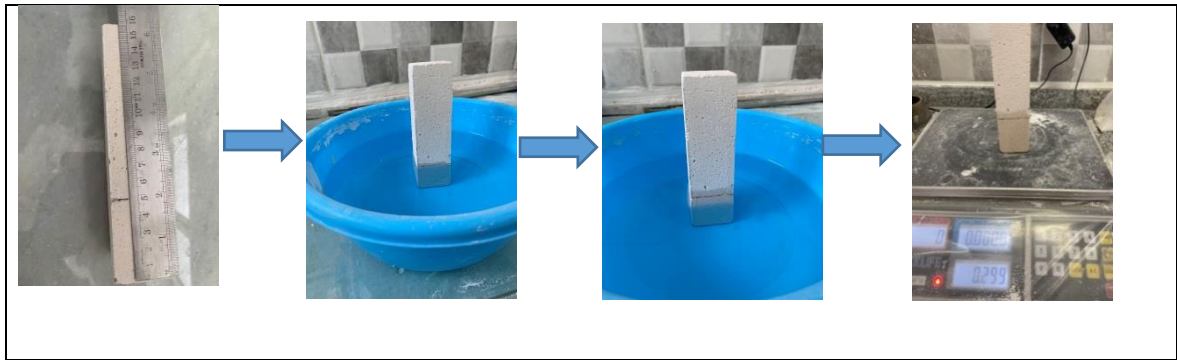
3.3. Alçı Sıvaya Grafen Esaslı Numunelerinin Eklenmesi ve Mekanik Testler

Bu çalışmada, farklı miktarlarda katkı maddeleri (GO, rGO veya B-rGO) ile baz alçı harmanlanarak alçı numuneleri hazırlanmıştır. Numunelerin hazırlanmasında alçı fabrikasında seperatör çıkışından alınan 1 kg ince baz alçı ile kütlece %0,027 ile %0,4 aralığında farklı gramajlarda havanda dövülerek tozlaştırılmış GO, rGO ve B-rGO karışımı hazırlanmıştır. Daha sonra kuru toz alçı/katkı karışımı kütlece %72 su ile 215 devir/dakika olacak şekilde mikserde 2 dakika boyunca karıştırılmıştır. Karışım 4x4x16cm olacak şekilde TSE standartlarına uygun alçı kalıplarına dökülerek donmaya bırakılmıştır. Tamamen dondurulduktan sonra 40°C'de 7 gün fırında kür uygulanmış ve son olarak mekanik testler gerçekleştirilmiştir. Mekanik testler (eğilme mukavemeti ve basınç mukavemeti) TS EN 13279-2 standardına göre ön çalışmalar Ortadoğu Teknik Üniversitesi'nde İnşaat Mühendisliği Bölümü'nde eğilme ve basma test cihazı(utest) ile yapılarak tez çalışmasında kullanılacak katkı oranına karar verilmiş ve ardından tezde kullanılan tüm veriler ABS Alçı ve Blok San. A.Ş. Gölbaşı Fabrikası'nda bulunan eğilme ve basma test cihazı(Toni Teknik TonicompII) ile yapılmıştır. Eğilme testi için eğilme-basma makinesinin eğilme mukavemeti kısmı kullanılarak yanal kuvvet ile kalıbın eğilme mukavemeti, basma testi için ise basınç mukavemeti kısmı kullanılarak malzemenin basma(basınç) mukavemeti testleri yapılmıştır. Su emme testi için ise TS-EN 196-1/2009 standardına göre testler yapılmıştır. 4 adet farklı kalıba döküm yapılarak bu kalıplardan her birinin toplam su emmeleri analiz edilmiştir. İlk önce 4x4x16cm şeklinde mukavemet için döktüğümüz kalıplardan hazırlanmıştır. Daha sonra bu kalıplar alttan 5cm olacak şekilde işaretlenmiş ve kuru tartımları alınmıştır. Bu

kalıplar dikine olacak şekilde bir kaba yerleştirilmiştir. Bu kap 5cm yüksekliğe kadar su doldurulup zaman başlatılmıştır. Her 5 dakikada bir her kalıbın zedelenmeden kurularak tartımı alınıp ne kadar su çektiği tayin edilmiş ve aynı şekilde her tartım alındığında kaptaki su 5cm çizgisine kadar tamamlanmıştır. Her kalıp sabit tartıma gelene kadar bu işleme devam edilmiştir. Yapılan su emme deneylerinde yaklaşık %3 gibi bir su emme azalışı görülmüştür. Eğilme ve basma testlerinde kullanılan cihazlar Şekil 3.3'te gösterilmiştir. Su emme deneyi testleri Şekil 3.4'te gösterilmiştir.



Şekil 3.3. Karışım mikseri, dökülen kalıplar, eğilme ve basınç test cihazı



Şekil 3.4. Su emme deneyi gösterimi

3.4. Numunelerin Karakterizasyonu

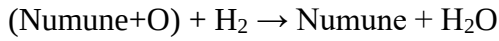
Çalışma kapsamında hazırlanan mazlemelerin yapısal ve fiziksel özelliklerinin belirlenmesi için H₂-TPR, TGA-DTA, XRD, XPS, FT-IR, N₂ Adsorpsiyon-Desorpsiyonu, Raman, SEM, TEM ve He piknometre analizleri gerçekleştirilmiştir.

GO numunesinin H₂ atmosferi altında indirgenme davranışı, Sıcaklık Programlı İndirgeme (H₂-TPR) analizi (Quantachrome-ChemBET 3000) ile incelenmiştir. H₂-TPR analizi, %5 H₂-%95 N₂ içeren bir gaz karışımı ile 10°C/dk ısıtma hızında ve 25°C ile 700°C sıcaklık aralığında gerçekleştirilmiştir. Analizden önce numuneye 150°C'de 90 dakika boyunca degaz işlemi gerçekleştirilerek ortamdaki diğer gazlar uzaklaştırılmıştır. Numunelerin termal davranışı Termogravimetrik-Diferansiyel Termal analiz (TGA-DTA) ile belirlenmiştir. TGA-DTA analizleri, Setaram Labsys Termogravimetri Analizi ve Diferansiyel Termal Analiz Sistemi ile hava atmosferinde (45mL/dk), 10°C/dk ısıtma hızında ve 25°C - 900°C sıcaklık aralığında gerçekleştirilmiştir. Hazırlanan numunelerin katı kristal fazları Cu-K α radyasyonu ($\lambda=0.15406$ nm, 40 kV ve 30 mA) ile geniş açılı (10°-90°) X-ışını kırınım (XRD) analizi 2°/dk tarama hızında (Rigaku Ultima-IV kırınım ölçer) belirlenmiştir. Örneklerin yapısal bağları ve fonksiyonel grupları, Jasco 4700 ATR/FT cihazında yüksek çözünürlüklü (4cm⁻¹) 4000-400 cm⁻¹ orta kızılötesi bölgede Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FT-IR) ile araştırılmıştır. Numunelerin gözenek yapısı ve yüzey alanı değerleri, 77 K'de (Quantachrome Autosorb-1C) elde edilen N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi ile belirlenmiştir. N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon analizinden önce numuneler 120°C'de 3 saat süreyle degaz işlemi ile diğer gazlardan arındırılmıştır. Gözenek boyutu dağılımlarını belirlemek için Barrett-Joyner-Halenda (BJH) yöntemi kullanılmış ve spesifik yüzey alanları Brunauer-Emmett-Teller (BET) yöntemiyle desorpsiyon verileri kullanılarak 0.05-0.30 N₂ bağıl basınç aralığında ölçülmüştür. Numunelerin karakteristik morfolojik yapısı ve kimyasal bileşimi, QUANTA 400F Alan Emisyon Taramalı Elektron Mikroskobu (FE-SEM, 30kV) ekipmanı kullanılarak Taramalı Elektron Mikroskobu ve Enerji Dağıtıcı X-ışını Spektroskopisi analizi (SEM-EDS) ile belirlenmiştir. Örneklerin Raman spektrumları, 532 nm lazer kullanılarak bir Bruker FRA 106/S spektrometresinde kaydedilmiştir. X-ışını Fotoelektron Spektroskopisi (XPS) analizleri ise SPECS EA300 cihazında gerçekleştirilmiştir. Toplanan veriler, grafitin O 1s bağ enerjisine (532.32 eV) göre kayma hesabı yapılarak düzeltilmiştir.

3.4.1. Sıcaklık programlı indirgeme (H₂-TPR)

Bu analiz yönteminde, N₂ gazı içinde seyreltilmiş olan H₂ gazı numune üzerinden belirli bir akış hızında geçirilir. Başlangıç sıcaklığı, numunenin en düşük indirgenme sıcaklığından düşük olmalıdır. Sıcaklık sabit bir artış hızı ile yükseltilir ve numune, N₂-H₂ gaz karışımı içindeki H₂'yi tüketmeye başlar. İndirgemedeki kullanılan H₂ gazındaki miktarındaki değişim, gazın termal iletkenlik değişimi olarak bir termal iletkenlik dedektörü (TCD) tarafından elektrik sinyali olarak okunup kayıt altına alınır. İndirgenme işlemi bittiği zaman artık H₂ tüketimi durduğu için iletkenlik farkı oluşmaz ve TCD çıktısı ilk görüntüsünü alır. İndirgeme esnasında birden fazla indirgenme piki görülebilir. Bu piklerin herbirinin ayrı bir oksite karşılık geldiği düşünülebilir.

Genel indirgeme reaksiyonu;



3.4.2. Termogravimetrik analiz (TGA-DTA)

Sıcaklığın sabit olarak yükseltildiği belli bir zaman aralığında analiz edilen numunenin (örneğin) ağırlığını ölçmeye dayanan bir karakterizasyon yöntemidir. Sıcaklığın değişmesine karşılık gelen numunenin ağırlık değişimini karşılaştırarak bir grafik elde edilir. Bu şekilde sıcaklık ve ağırlık arasında çizilen grafik termogram olarak adlandırılır. Bu karakterizasyon yöntemi numunenin ağırlık kaybı yaşadığı sıcaklığı saptar. Bu ağırlık kaybı, numunenin bozunmaya başladığını veya buharlaştığını gösterir.

3.4.3. X-ışını kırınım analizi (XRD)

X-ışını Kırınım analizi (XRD), katı maddelerin kristal yapılarının belirlenmesinde kullanılan bir yöntemdir. Bu yöntemin temelinde, her kristalin kendine özgü bir yapısının olması ve X ışınlarını yansıtmasından dolayı yapısal bir kırınım şekli oluşturması vardır. Bir kristalin kırınım şekli Bragg açılarından yansıyan X-ışınlarının oluşturduğu tepecikleri içerir. Her tepecik için yansıyan X-ışını şiddeti (I) ve yansıyan Bragg açısı (2θ), kırınım şekillerini belirleyen veri dizisi oluştururlar. Kırınım şeklinin belirlenmesinde kullanılan X-ışınının dalga boyu bilindiğinden tepeciklerin bulunduğu Bragg açıları, Bragg Yasası'na göre ($n\lambda = 2d \sin \theta$) düzlemler arasındaki mesafe olan d verilerine dönüştürülürler ve kullanılan

düzeneğe bağı veriler olmaktan çıkarılarak kullanılabilecek veriler haline gelmiş olurlar. Ayrıca her 2θ ya da d değeriindeki X-ışını yansıma şiddeti (I), kırınım şeklinin en yüksek yansıma şiddetine (I_1) oranlanır. Bu işlemden sonra kırınım verisi, d ve I/I_1 veri çiftlerinden oluşan bir veri dizisi oluşturur. Bu veri dizileri her kristal yapı için eşsiz ve özeldir.

3.4.4. X-ışınları fotoelektron spektroskopisi (XPS)

X-ışınları Fotoelektron Spektroskopisi (XPS), katı örnek yüzeyinde bulunan atomların kimyasal durumu hakkında bilgi sağlar. İncelenen yüzeydeki atom ya da moleküllerin X-ışını bombardımanına tutulmasıyla yüzeyden saçılan elektronların kinetik enerjisinin ölçülmesi prensibine dayanır. XPS analizi sonucunda numune yüzeyinde hangi elementlerin bulunduğu, bu elementlerin hangi seviyelerinin mevcut olduğu, farklı seviyelerde bulunan farklı elementlerden ne kadar mevcut gibi bilgilere ulaşılabilir.

3.4.5. Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FTIR)

Bu yöntem ile moleküler bağ karakterizasyonu yapılarak; katı, sıvı, gaz veya çözelti halindeki organik bileşiklerin yapısındaki fonksiyonel gruplar, iki bileşiğin aynı olup olmadığı, yapıdaki bağların durumu, bağlanma yerleri ve yapının aromatik ya da alifatik olup olmadığı belirlenebilir. Bu yöntemin temeli, molekül içi bağlar üzerine düşürülen kızılötesi ışınların, bağların titreşim ve dönme hareketleri ile soğurulmasına dayanır. Matematiksel Fourier dönüşümü spektroskopisinde ışın şiddeti, zamanın bir fonksiyonu olarak alınır. Her boyunu ayrı ayrı tarama gerekmeksizin hızlı ve yüksek çözünürlükte spektrumlar elde edilebilir.

3.4.6. N₂ adsorpsiyon-desorpsiyonu analizi

Bu analiz yöntemi N₂ gazının katı yüzeylerdeki adsorpsiyonu tekniğine dayanır. Sentezlenen malzemelerin yüzey alanlarının, gözenek hacimlerinin, boyutlarının, ve dağılımlarının belirlenebilmesi için bu yöntem kullanılır. Analizin başlatılması ile dolu olarak bulunan sıvı azot kabı yukarıya çıkarak numune kabını içerisine alır ve numune sıvı azot kabının içinde bulunurken gaz karışımı gönderilir. Bu şekilde gaz karışımındaki N₂ gazı malzemenin yüzeyine adsorplanır. Bu işlemin tamamlanmasıyla sıvı azot kabı aşağıya iner. Bu işlemde sonra cihaz numunenin bulunduğu kaba sıcak hava üfleyerek numune yüzeyinde

adsorplanmış azotun desorpsiyonunu sağlar. Böylece desorplanan azotun miktarına bağlı olarak yüzey alanı da cihaz tarafından belirlenmiş olur. Elde edilen yüzey alanı değeri, degaz işlemi gerçekleştirilen malzemenin ağırlığına bölünerek yüzey alanı m^2/g olarak hesaplanır.

3.4.7. Raman analizi

Raman spektroskopisi; tipik olarak moleküllerin titreşim modlarını belirlemek için kullanılan spektroskopik bir tekniktir. Raman spektroskopisi moleküldeki bağların ışıgı esnek olmayan şekilde saçmasıyla çalışır. Uyarıcı foton ile kristal örgüsü üzerinde uyarılan fononlar etkileşimde bulunarak, uyarıcı fotondan bir fonon kadar düşük ya da yüksek enerjili bir foton açığa çıkararak saçılırlar. Raman saçılımı ancak titreşim sırasında değişen bağ kutuplaşmasıyla gerçekleşir. Bu yüzden kızılötesi-aktifliği olmayan moleküller eğer kutuplaşma değişimi gerçekleştirebiliyorlarsa Raman-Aktif özellik gösterirler.

3.4.8. Taramalı elektron mikroskopisi (SEM)

Taramalı elektron mikroskobu veya SEM, odaklanmış elektron demetleri sayesinde malzeme yüzeyini tarayarak görüntü oluşturan bir elektron mikroskobu tipidir. SEM analizi yüzey topografyasını, yüzeyin kimyasal kompozisyonunu, faz geçişlerini ve yabancı maddelerin tortulaşmasını belirlemek için kullanılan bir analizdir. Elektronlar malzeme yüzeyindeki atomlarla etkileşime girerek numune yüzeyindeki topografi ve kompozisyon ile ilgili bilgiler içeren farklı sinyaller üretir.

3.4.9. Geçirimli elektron mikroskopu analizi (TEM)

Geçirimli elektron mikroskobu (TEM), yüksek enerjiye sahip elektronların çok ince şekilde hazırlanmış bir malzeme (<100 nm) ile etkileştirilmesi sonucu numuneden geçirilerek veya kırınımına uğrayarak görüntü elde edebilen yüksek çözünürlüklü sistemlerdir. Numuneden geçen ve kırınımına uğrayan elektronlar hem malzemenin atom yapısı hem de malzemede mevcut olan kusurları hakkında bilgi verir. Geçirimli elektron mikroskopu çalışma prensibi yüksek potansiyel fark sayesinde hızlandırılmış elektronlar, numune hazırlama koşullarına uygun şekilde hazırlanmış ve yeterince geçirgen numuneden geçerek, objektif ve projeksiyon lensler aracılığı ile floresans ekrana malzemenin büyütülmüş halde görüntüsü

elde edilir. Yüksek oranda büyütülmüş numune görüntüsü CCD kamera yolu ile aktararak görüntü bilgisayarda işlenir.

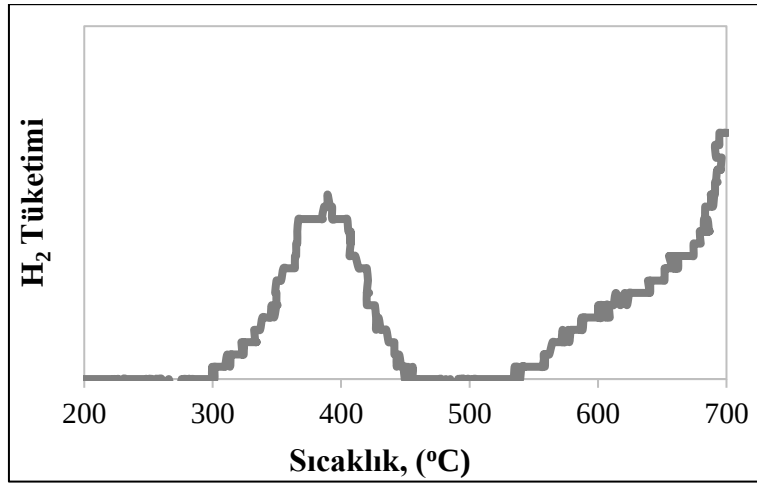
3.4.10. Helyum piknometresi

Helyum piknometresi, Arşimet'in akışkan taşması prensibini ve Boyle Kanunu'nu kullanarak hacim ve gerçek yoğunluğu bulmayı amaçlar. Ölçümlerin doğruluğunun maksimum olması için taşan akışkan, en küçükleri dışındaki tüm gözeneklere girebilen bir tesirsiz gaz olmalıdır. Bu nedenle, ölçümler için küçük atomik boyutları 0.25 nm çapındaki girinti ve gözeneklere yaklaşan Helyum gazı uygun görülmektedir. Helyum'un ideal gaz olarak davranışları da tercih nedenidir. Başka gazlar kullanıldığında da (azot gibi), genellikle ölçülebilir bir fark meydana gelmemektedir. Helyum geçirgenliğine sahip yapılar için (düşük yoğunluklu polimerler ve bitki kökenli malzemeler gibi) azot veya SF₆ gazı kullanılması gereklidir.

4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

4.1. Karakterizasyon Sonuçları

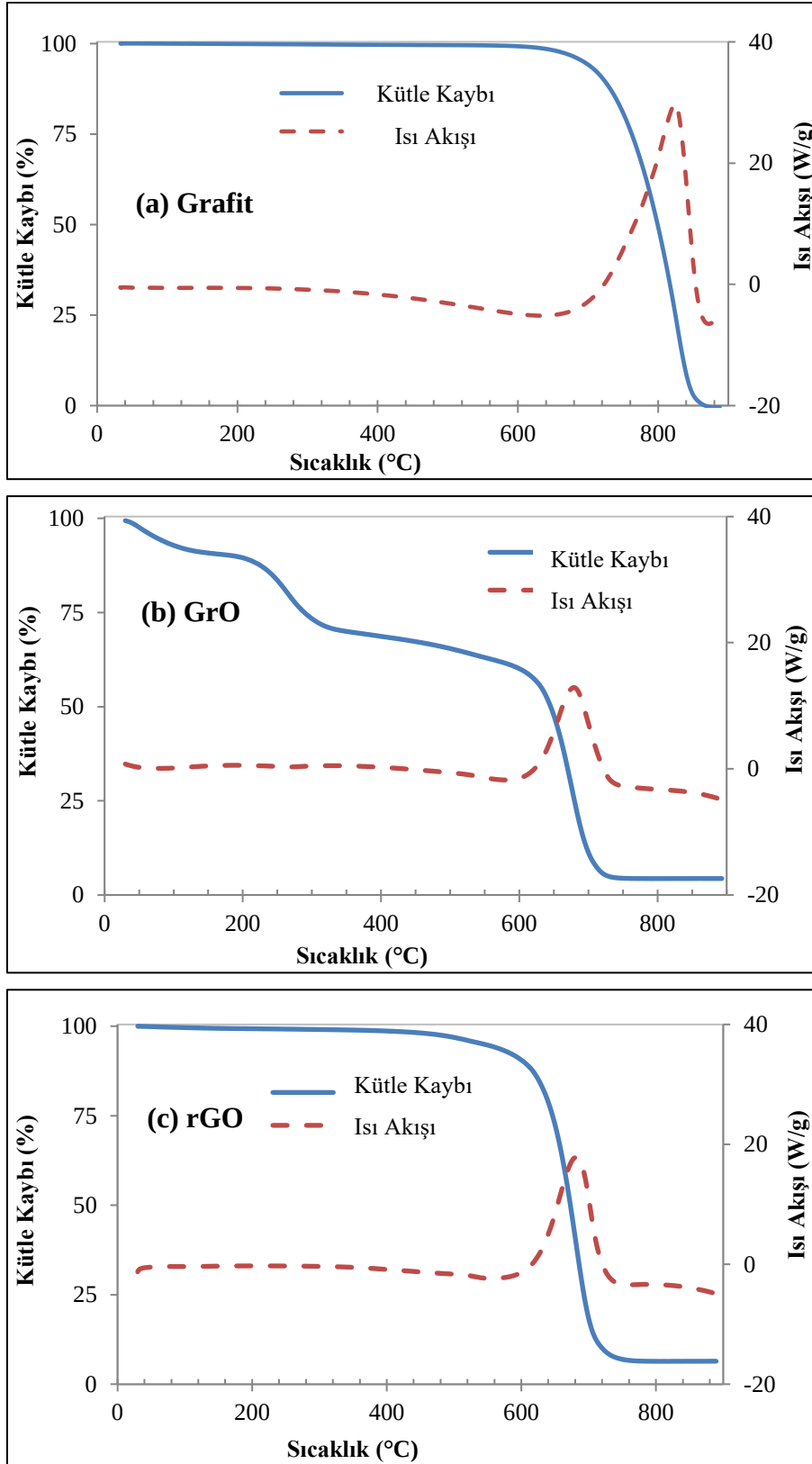
Bu çalışmada, ilk olarak grafen oksit malzemesi (GO) Modifiye Hummers Yöntemi ile sentezlenmiş ve GO numunesinin H_2 akışında termal indirgemesi yoluyla rGO hazırlanmıştır. İndirgeme sıcaklığına karar vermek için GO numunesine, H_2 akışı (20 ml/dakika) altında $25^\circ C$ ile $700^\circ C$ sıcaklık aralığında H_2 -TPR analizi yapılmıştır. GO örneğinin H_2 -TPR profilleri, indirgeme işleminin $300^\circ C$ 'de başladığını, $390^\circ C$ 'de maksimum değere ulaştığını ve yaklaşık $450^\circ C$ 'de sona erdiğini ortaya koymuştur (Şekil 4.1). Grafen oksitin $450^\circ C$ 'de H_2 akışında 2 saatte indirgenebildiği bildirilmiştir [12]. Başka bir çalışmada, Modifiye Hummers Yöntemi kullanılarak hazırlanan grafen oksit, $550^\circ C$ 'de %5 H_2/N_2 akışında indirgenmiştir [25]. $500^\circ C$ 'de başlayan pikin, grafen oksit yapısının bozulmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Bu nedenle çalışma kapsamında hazırlanan GO malzemesi $450^\circ C$ 'de H_2 akışı altında indirgenerek indirgeniş grafen oksit (rGO) malzemesi elde edilmiştir.



Şekil 4.1. GO malzemesinin H_2 -TPR profilleri

Şekil 4.2'de grafit, GO ve rGO numunelerinin sıcaklığa bağlı ağırlık kaybını ve ısı akış profillerini (TGA-DTA) göstermektedir. Tüm numuneler hava atmosferinde tamamen bozunmuştur. Şekil 4.2-a ve c'de gösterildiği gibi, Grafit ve rGO numuneleri tek adımda bozunmaktadır. Literatürde grafitin $800-1000^\circ C$ civarında tamamen bozunduğu bildirilmiştir [26]. Şekil 4.2-a'da grafitin $600^\circ C$ 'ye kadar oldukça kararlı olduğu, grafitin bozunmasının $650^\circ C$ civarında başladığı ve $860^\circ C$ 'de bittiği görülmektedir[27]. Jiang ve

arkadaşları 2µm ile 40µm arasında değişen farklı partikül boyutlarına sahip grafitin bozunma davranışını araştırmıştır. Parçacık boyutunun bozunma sıcaklığında büyük önem taşıdığı ve 20 µm parçacık boyutuna sahip grafit kullanıldığında bozunmanın yaklaşık 660°C'de başladığı sonucuna varmışlardır [28]. Bununla birlikte, GO numunesi daha düşük sıcaklıklarda da (200 ile 750°C arasında) bozunmaktadır. Çalışma kapsamında hazırlanan grafen oksit (GO) malzemesi ise üç aşamada bozunmuştur (Şekil 4.2c). Yaklaşık %10'luk (200°C'ye kadar) ilk ağırlık kaybı, fiziksel olarak adsorbe edilen suyun buharlaşmasından kaynaklanmaktadır [26,30]. Bunun, grafen oksit malzemesinin hidrofilik doğası ile ilgili olabileceği düşünülmektedir. 200-500°C arasında oluşan ikinci bölge %30 kütle kaybı ile oksijen içeren kararsız fonksiyonel grupların uzaklaştırılmasına bağlanmıştır [26,29]. Son aşamada ise tam karbon bozunması 500°C'den sonra başlamış ve 700°C'den önce sona ermiştir [29]. Wang ve arkadaşlarının çalışmasında da benzer gözlemler elde edilmiştir[30]. Bu sonuçlardan GO'nun yapısında bulunan işlevselliklerden dolayı 500°C'den önce daha zayıf kararlılığa sahip olduğu sonucuna varılabilir. Bununla birlikte, rGO 500 °C 'ye kadar daha iyi kararlılık göstermiştir ve 700 °C de tamamen bozunmuştur [29].



Şekil 4.2. (a) Grafit, (b) GO, (c) rGO örneklerinin TGA-DTA profilleri

Çalışma kapsamında hazırlanan malzemelerin geniş açılı XRD desenleri Şekil 4.3'de verilmiştir. Grafit malzemesinin XRD grafiğindeki şiddetli pikler, grafit yapısının yüksek kristallliği ile ilişkilendirilmiştir. $2\theta=26.5^\circ$ 'de gözlemlenen pik, (002) kristal fazına tekabül eden grafit yapısının karakteristik X-ışını kırınım pikidir [31]. Bragg yasası tarafından 0,33 nm olarak bulunan ara katman d-aralığı ($n\lambda = 2d\sin(\theta)$) literatür değerleri ile doğrulanmıştır[32].

Ana pike ek olarak, $2\theta=44.2^\circ$ ve $2\theta=55.0^\circ$ 'de gözlenen küçük pikler, sırasıyla altıgen grafit yapının (100) ve (004) yansımaları olarak belirlenmiştir [33]. Oksidasyondan sonra grafitle ilgili piklerin daha geniş hale geldiği ve $2\theta=12.27^\circ$ 'da 0,72 nm'lik bir d-aralığı ile ek bir küçük pik gözlemlendiği görülmektedir [34,35]. Ancak, GO'nun XRD deseninde $23,20^\circ$ civarındaki pik, oksidasyonun tamamlanmadığını göstermiştir. Bu sonuç, grafen oksit yapısının oluşumu ile ilgilidir ve bu sonuçlar Khan ve arkadaşlarının sonuçları ile uyumludur. [32]. Bu çalışmada, Hummers yöntemiyle sentezlenen grafen oksit malzemesinin indirgenmesiyle rGO numunesi hazırlanmıştır. rGO malzemesinin XRD deseninde, GO malzemesinin XRD deseninde gözlenen $2\theta=12.27^\circ$ 'deki ana pik, $2\theta=25.04^\circ$ 'ye kaymıştır. Pikin kırınım açısındaki bu değişimin, grafen oksitin indirgenmesinin bir göstergesi olduğu bildirilmiştir [3,36]. Ek olarak, rGO örneğinin d_{002} aralığı, GO örneğinin d_{002} aralığından (0,39 nm) daha küçük olan 0,33 nm olarak bulunmuştur. Bu azalma, oksijen fonksiyonel gruplarındaki azalmanın bir başka göstergesidir [37]. Ayrıca rGO'nun d-aralığı değeri Grafit (0,33 nm) ile aynı bulunmuştur. Bunun nedeni oksijen fonksiyonel gruplarının çoğunun yapıdan uzaklaştırılmasıdır. [38]. Yığın yüksekliği (düzlem dışı kristalit boyutu), D ve düzlem içi kristal boyutu (L_a), rGO numunesinin (002) ve (100) düzlemleri için aşağıdaki denklemlerden (Eşitlik 4.1 ve Eşitlik 4.2) hesaplanmıştır. [39].

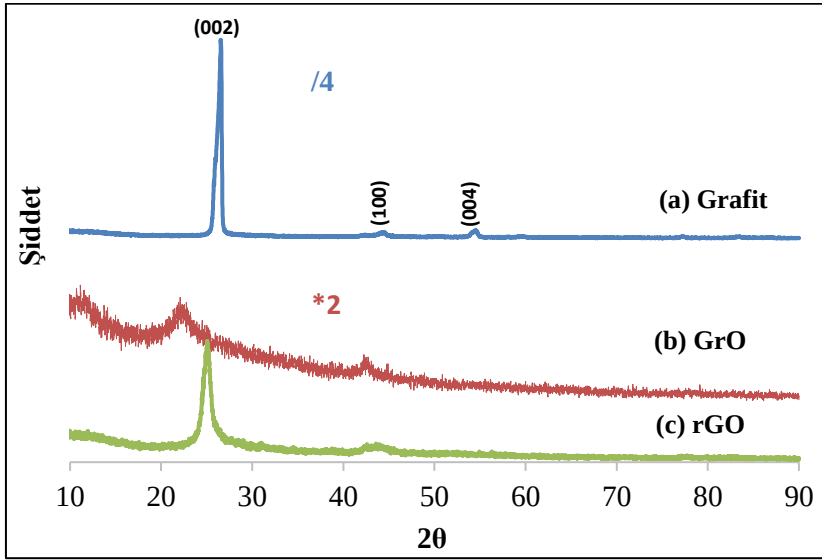
$$\text{Scherrer Denklemi, } D = \frac{0.89\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (4.1)$$

$$\text{Scherrer Denklemi, } L_a = \frac{1.84\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (4.2)$$

Burada λ , X-ışını kaynağının dalga boyudur (Cu K α $\lambda=0.15406$ nm), θ , ilgili kırınım açısının yarısıdır ($2\theta/2$) ve β , maksimum yarı yükseklikteki kırınım pikinin radyan cinsinden tam genişliğidir. D ve L_a değerleri 8,3 nm ve 58 nm olarak hesaplanmıştır. Ortalama grafen katman sayısı (N), Scherrer denklemi ile Bragg yasasının (Eşitlik 4.3) birleşimi olan

denklemden 26 olarak hesaplanmıştır. Bu sonuçlar, rGO örneğinde çok katmanlı grafen yapısının varlığını doğrulamıştır [40].

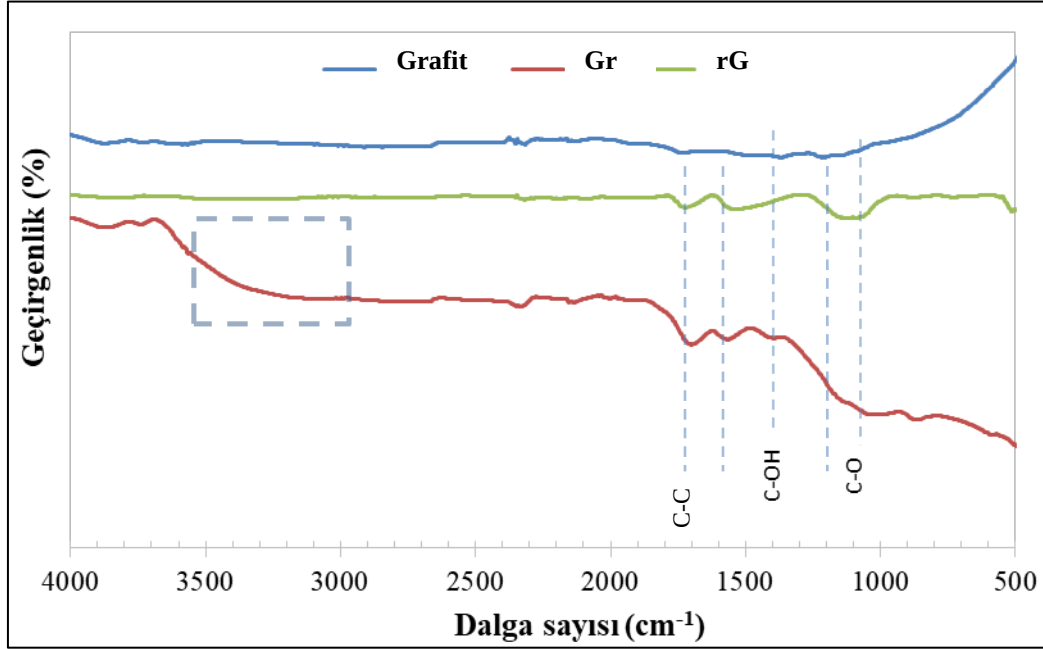
$$D = (N - 1)d_{002} \quad (4.3)$$



Şekil 4.3. (a) Grafit, (b) GO ve (c) rGO örneklerinin geniş açılı XRD desenleri. (Daha iyi anlaşılması için GO örneğinin XRD verileri 2 ile çarpılmış ve Grafitin XRD verileri 4'e bölünmüştür)

Şekil 4.4, Grafit, GO ve rGO örneklerinin ATR-FTIR spektrumlarını göstermektedir. Grafitin ATR-FTIR spektrumunda önemli bir pik gözlemlenmemiştir. GO örneğinde, 1715cm^{-1} ve 1570cm^{-1} civarındaki ana bantlar, sırasıyla C=O (karboksil) gerilme titreşimlerine ve grafen omurgasının iskeletsel C=C titreşimlerine atfedilmiştir [39,41,42]. 1050cm^{-1} 'deki bant, C-O (epoksi) germe titreşimlerine atanmış ve 1376cm^{-1} 'deki bant, C-OH germe titreşimleri ile ilişkilendirilmiştir. 3400 ve 3000cm^{-1} arasında bulunan geniş bir bant, OH germe titreşimlerinden kaynaklanmıştır [41-43]. Bu, grafen oksit yapısının hidrofilik doğası nedeniyle beklenen bir sonuçtur. rGO örneğinde, 1540cm^{-1} ve 1140cm^{-1} civarındaki ana bantlar, grafen omurgasının iskelet C=C titreşimlerine ve C-O gerilme titreşimlerine [2,41,42] atıfta bulunan tipik bantlardır. 1540cm^{-1} 'deki tepe noktasının, grafen oksit yapısının indirgenmesinden sonra sp^2 kafesinin geri kazanıldığının bir göstergesi olduğu bildirilmiştir [1]. Ek olarak, 1724cm^{-1} civarında küçük bir tepe noktası, C=O bağının gerilme titreşimlerine bağlı olduğu görülmüştür [41]. Bu bantların dalga sayılarının biraz daha yüksek enerjiye kaydığı görülmüştür. Bunun π ağının yenilendiğini gösterdiği

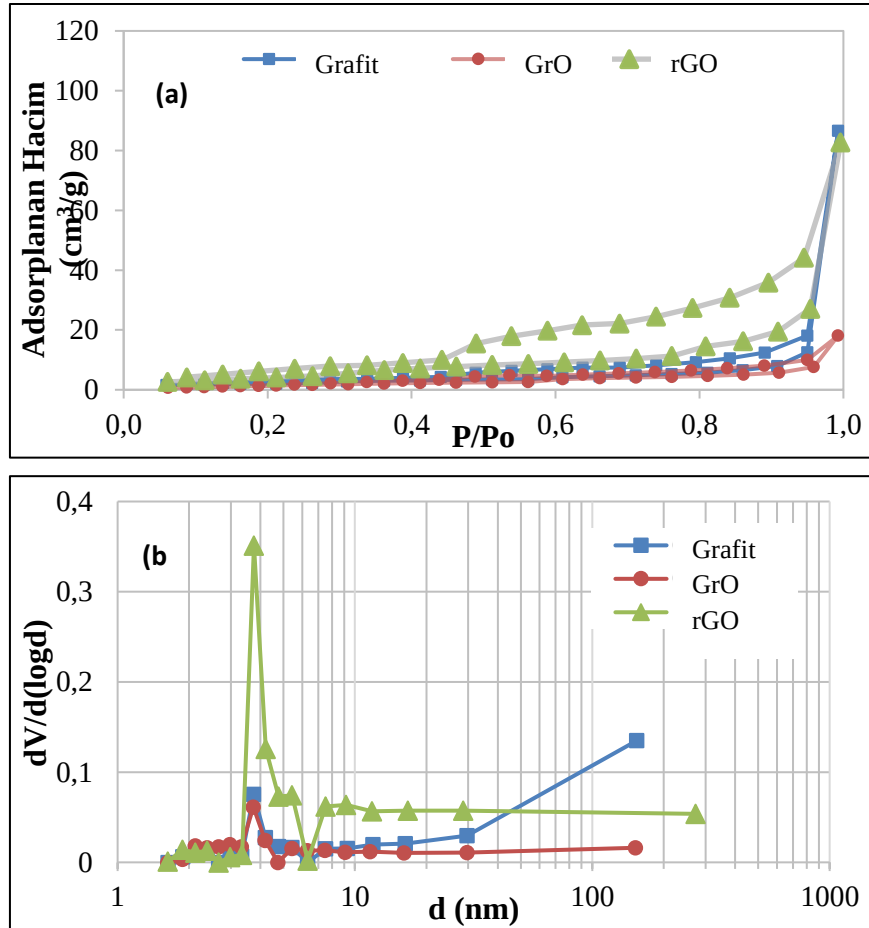
bildirilmiştir [42]. Deoksijenasyon nedeniyle, rGO örneğinde 3400 cm^{-1} 'deki OH germe titreşimleri tamamen kaybolmuştur [41]. 1900 cm^{-1} ile 2400 cm^{-1} arasında gözlenen küçük titreşimler ATR cihazının karakteristik titreşimleridir.



Şekil 4.4. Numunelerin ATR-FTIR spektrumu

Grafite, GO ve rGO numunelerinin Barrett-Joyner-Halenda (BJH) yöntemi kullanılarak analiz edilen N_2 adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi ve gözenek boyutu dağılımları sırasıyla Şekil 4.5 a ve b'de verilmiştir. İzoterm davranışını net bir şekilde anlamak için, GO örneğinin N_2 adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi ek olarak verilmiştir. Tüm numuneler, farklı bağıl basınç aralıklarında ($P/P_0=0.25-0.95$) kapiler yoğuşma ile H_3 histerezis döngüsü eşliğinde Tip IV izoterm sergilemiştir [37]. GO numunesinin karakteristik N_2 adsorpsiyon-desorpsiyon davranışı, literatürde bildirildiği gibi gözlemlenmiştir [42]. rGO örneğinde histerezis döngüsü sağ tarafa kaymıştır. Histerezis döngüsündeki daha yüksek nispi basınçlarda kayma, gözenek genişlemesi ile sonuçlanmıştır. Numunelerin gözenek boyutu dağılımlarında homojen olmayan gözenek boyutu dağılımı gözlemlenmiştir. (Şekil 4.5-b). Şiddetli pik, mezogözenek aralığında (2-50 nm) 3.8 nm'de elde edilmiş ve 50 nm'den büyük gözenekler makro gözeneklerin varlığı ile ilişkilendirilmiştir. Şekil 4.5-b'de rGO örneğinin gözenek genişlemesi görülmüş ve sonuçlar Çizelge 4.1'de verilmiştir. Grafite ve GO örneklerinde benzer gözenek hacmi ve BET yüzey alanı değerleri görülürken, en yüksek değerler rGO örneğinde elde edilmiştir ($48\text{ m}^2/\text{g}$ ve $0,139\text{ cm}^3/\text{g}$). Literatürde de benzer

sonuçlar bildirilmiştir [39,45]. Deng ve arkadaşları indirgenmiş grafen oksit numunesinin yüzey alanını ve gözenek hacmini sırasıyla $134.31 \text{ m}^2/\text{g}$ ve $0.029 \text{ cm}^3/\text{g}$ olarak bulmuşlardır [45]. rGO örneğinin yüzey alanının, grafenin teorik yüzey alanı değerinden daha küçük olduğu ve rGO'nun birden fazla nano tabakanın ($2630 \text{ m}^2/\text{g}$) varlığını gösterdiği bildirilmiştir [39].



Şekil 4.5. (a) N_2 adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi ve (b) Grafit, GO ve rGO numunelerinin gözenek boyutu dağılımları

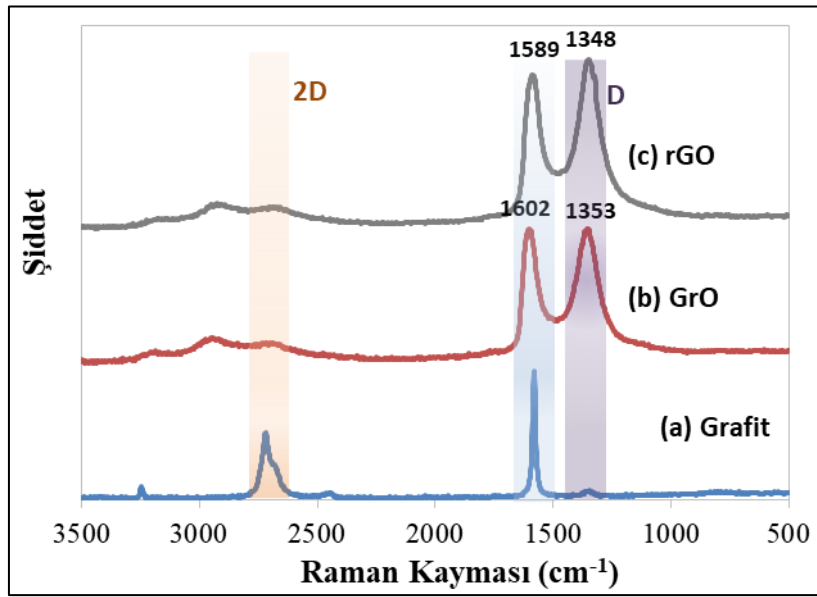
Çizelge 4.1. Örneklerin N_2 adsorpsiyon-desorpsiyon sonuçları

Numune	BET Yüzey Alanı * m^2/g	Boşluk Hacmi * cm^3/g
Grafit	17	0,031
GrO	15	0,032
rGO	48	0,139

Grafen oksit yapısının oluşumundaki ve indirgenmesindeki yapısal değişiklikleri tanımlamak için Raman ölçümleri yapılmıştır (Şekil 4.6). Örneklerin Raman spektrumlarında, sırasıyla D, G ve 2D bantlarına karşılık gelen yaklaşık 1345 cm^{-1} , 1590 cm^{-1} ve 2700 cm^{-1} 'de üç Raman bandı gözlenmiştir [46]. Grafitte 1581 cm^{-1} 'de gözlenen pik, oksidasyondan sonra 1602 cm^{-1} 'e kaymıştır. Bunun nedeni çift bağların oluşmasıdır[2]. Ayrıca 1345 cm^{-1} 'de gözlenen grafitin D-bandı GO örneğinde daha belirgin hale gelmiştir. Bu bandın belirgin hale gelmesinin sp^2 kafesinin bozulması (sp^3 kusurları) ve grafit yapı üzerinde fonksiyonel grupların oluşması ile ilişkili olduğu bildirilmiştir [2,32]. Ancak, GO'nun Raman spektrumundaki $2700\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$ aralığındaki pikler, grafen oksit sentezi sırasında grafitin tam olarak oksitlenmediğini göstermiştir. rGO numunesinin spektrumlarında, pik şiddetinde gözlemlenen değişiklikler ve Raman piklerinin pozisyonundaki kaymalar, grafen oksit yapısının azalmasına bağlanmıştır[40]. İndirgemenin sona ermesi G bandı daha düşük değere (1589 cm^{-1}) kaymış ve 1348 cm^{-1} 'de gözlenen D bandı, G bandına göre daha yüksek yoğunlukta olmuştur. G-bandındaki bu kayma, grafit yapının “kendi kendini iyileştirmesine” bağlanmıştır [2]. Çizelge 4.2 numunelerin Raman sonuçlarını göstermektedir. D ve G bantlarının oranı, grafen yapısı hakkında bilgi verir [32]. I_D/I_G yoğunluk oranı, kusur bölgeleriyle ilişkilidir ve I_{2D}/I_G oranı, katman sayısını belirlemektedir. Beklendiği gibi, GO örneğinin I_D/I_G oranı 0,91'den 1,08'e yükselmiştir. Bunun nedeni grafen oksit yapısının azalması ve küçük boyutlu sp^2 alanlarının oluşmasıdır [2,12]. “1”den küçük olan I_{2D}/I_G oranı, çok katmanlı grafen yapısının göstergesidir [32]. Bu sonuç XRD analizi ile de doğrulanmıştır.

Çizelge 4.2. Grafit, GO ve rGO örneklerinin raman sonuçları

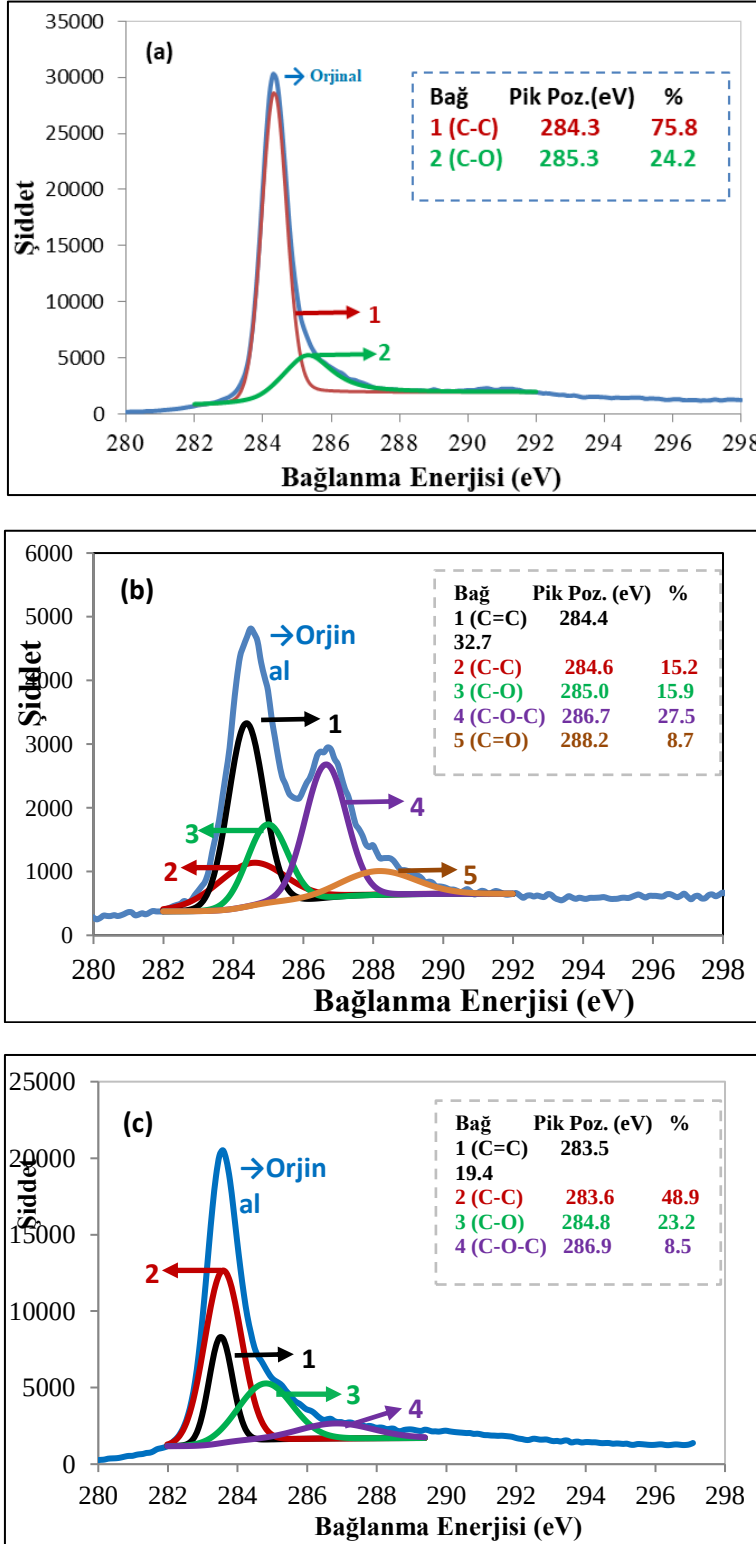
Numune	I_D/I_G	I_{2D}/I_G
Grafit	0,06	0,519
GrO	0,91	0,087
rGO	1,08	0,100



Şekil 4.6. Grafit, GO ve rGO örneklerinin raman spektrumları

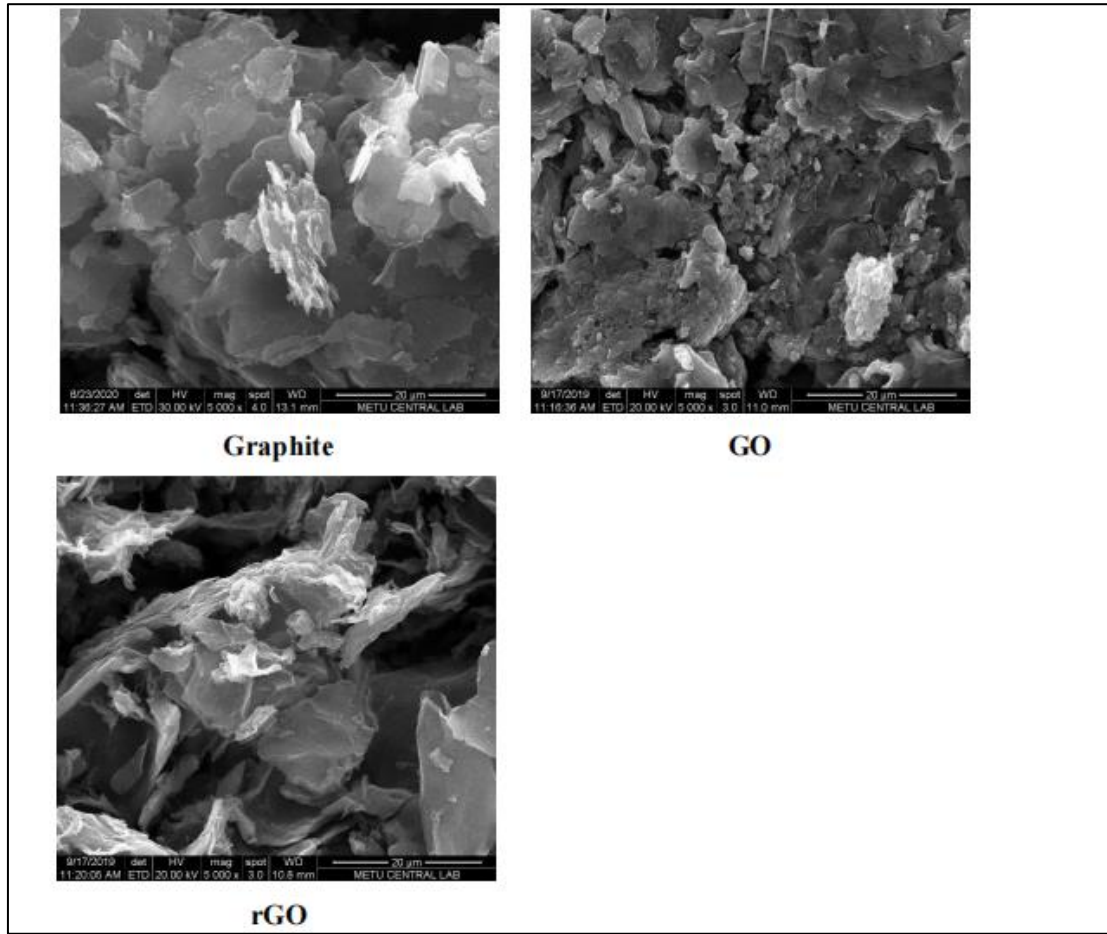
Numunelerin yüzey kimyasal bileşimi ve indirgeme işleminin etkinliği XPS analizi ile değerlendirilmiştir. Numunelerdeki C 1s bölgesine ait spektrumları ve bunların bileşimleri Şekil 4.7'de verilmiştir. Grafit numunesi, sırasıyla C-C ve C-O ile ilgili olan 284,3 ve 285,3 eV'lik tepe bağlanma enerjileri göstermiştir [47]. Şekil 4.7-b ve c, GO ve rGO numunelerinde bulunan beş seçilmiş C 1s ürününün XPS spektrumlarını göstermektedir. GO malzemesinde, 284.4, 284.6, 285.0, 286.7 ve 288.2 eV'deki ayrıştırılmış pikler sırasıyla C=C, C-C, C-O, C-O-C ve C=O'ya karşılık gelmektedir [48,49]. rGO'da gözlemlenen 283.5, 283.6, 284.8 ve 286.8 eV'deki pikler sırasıyla C=C, C-C, C-O ve C-O-C bağları ile ilgilidir[47]. GO ve rGO'nun XPS spektrumlarındaki şekil ve yoğunluk arasındaki fark, azalmanın sağlandığını gösterir. XPS analizi taramasından GO ve rGO örneklerinin C/O oranı sırasıyla 1.68 ve 9.8 olarak bulunmuştur. Grafit numunesi için bu oran 65.7 dir. Bu sonuçlar, EDS sonuçlarıyla yakından uyumludur ve indirgemenin rGO numunesinde oksijen fonksiyonel gruplarının varlığını doğrulanmıştır. Ek olarak, 285 eV (C-O), 286.7 eV (C-O-

C) ve 288.2 eV'de (C=O) oksijen içeren grupların yoğunluğu indirgemenen sonra azalmıştır. Bu azalma, oksijen-fonksiyonel grupların çoğunun GO yapısından çıkarıldığını göstermiştir [38].



Şekil 4.7. (a) Grafit, (b) GO ve (c) rGO numuneleri için C1s XPS analizi verileri

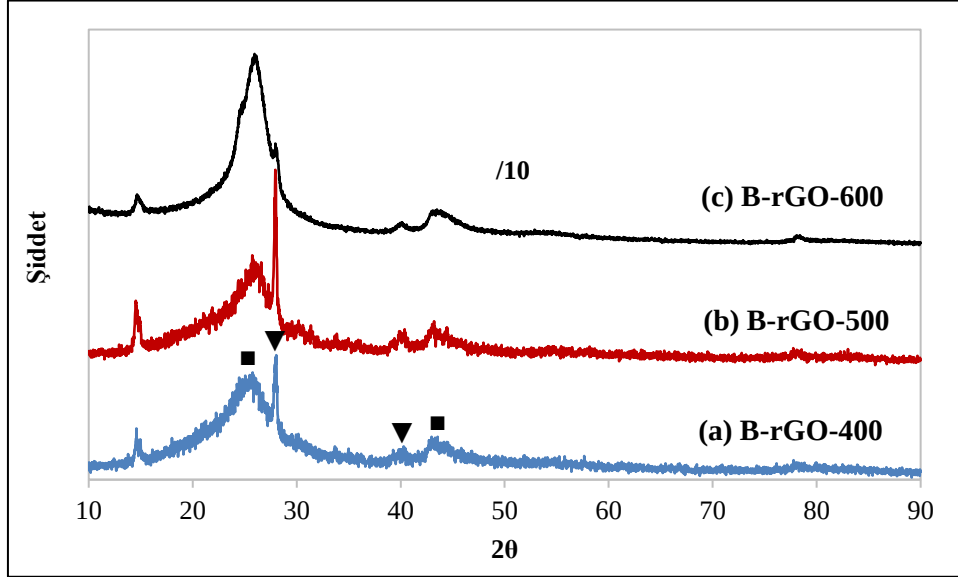
Grafit örneğinin SEM görüntüsünde grafitin karakteristik morfolojik düzensiz, pul pul, yaprak benzeri yapısı gözlenmiştir (Şekil 4.8)[32]. Oksidasyon sonrası yüzey buruşuk ve kıvrımlı alanlar içeren düzgün pürüzsüz bir yapıya kavuşmuştur. Bunun nedeni, grafen oksit yapısındaki oksijen fonksiyonel gruplarının ve kusurlu bölgelerin oluşumudur [49]. Beklendiği gibi, rGO örneğinin SEM görüntülerinde kümelenmiş, pul benzeri, düzensiz şekilli tabakalar gözlenmiştir [47,50].



Şekil 4.8. Grafit, GO ve rGO örneklerinin (x 5000) SEM görüntüleri

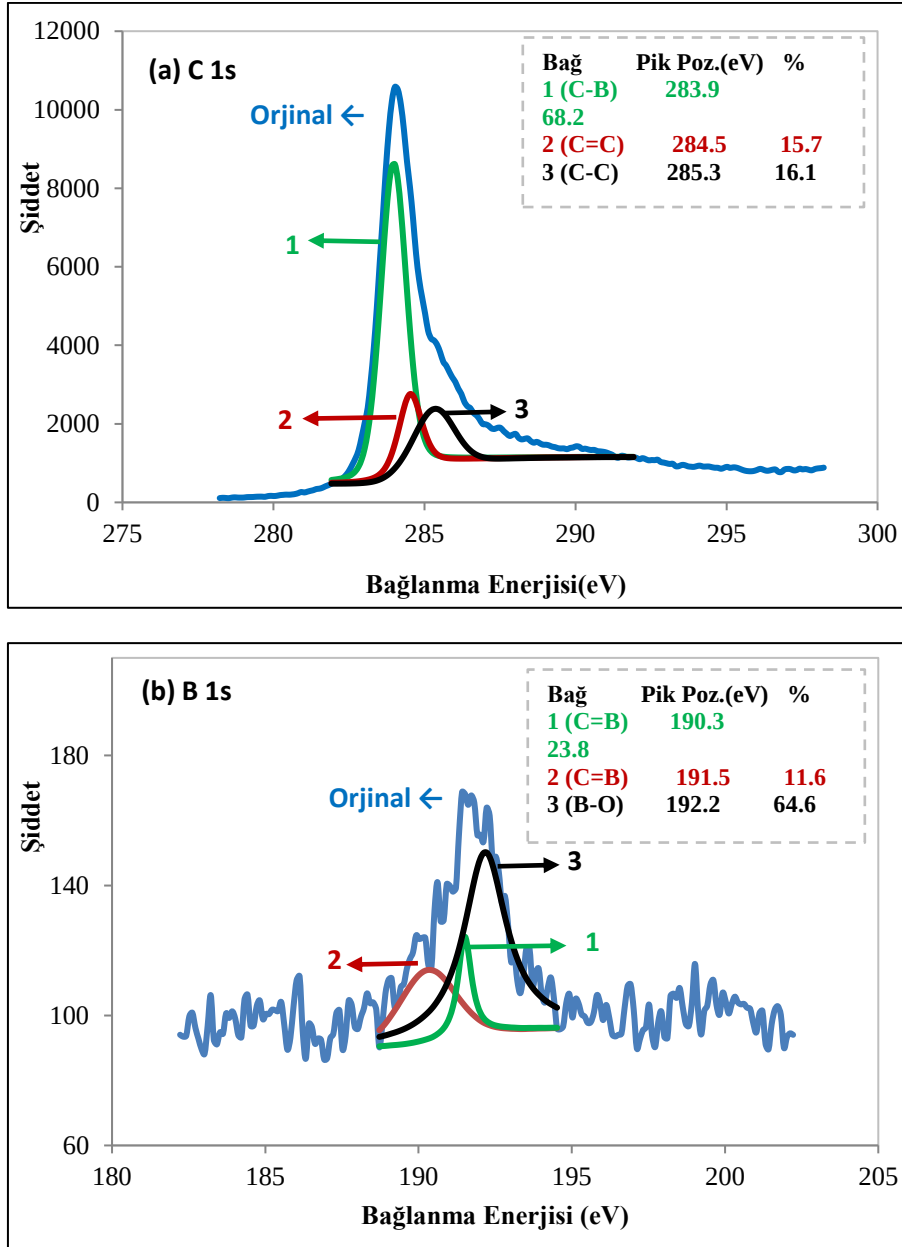
Bu çalışmada bor ilaveli GO numuneleri farklı sıcaklıklarda ısıtılarak tabi tutularak bor ilaveli rGO malzemeleri sentezlenmiştir. XRD desenlerinde, rGO'ya bor ilavesinden sonra, yaklaşık $2\theta=26^\circ$ ve $2\theta=44.2^\circ$ 'da gözlenen grafit karbon piklerine ek olarak kristalin bor oksit (B_2O_3) yapısı da gözlenmiştir (Şekil 4.9)[51,52]. Isıl işlem sıcaklığı arttıkça pik şiddetlerinin önemli ölçüde arttığı görülmüştür. Daha önce tartışıldığı gibi, H_2 -TPR sonuçları, grafen oksitin bozunmasının yaklaşık $500^\circ C$ 'de başladığını ortaya koymuştur (Şekil 4.1). Ek olarak, TGA-DTA sonuçları, $500^\circ C$ 'den sonra rGO örneğinin bozunmasını doğrulamıştır (Şekil 4.2-

c). Saf B_2O_3 'ün 450-500°C'nin üzerindeki sıcaklıklarda eridiği bildirilmiştir [53]. Bu sonuçlar göz önünde bulundurularak, daha sonraki mekanik deneyler için bor içeren numunelerin 450°C'de indirgenmesine karar verilmiştir.



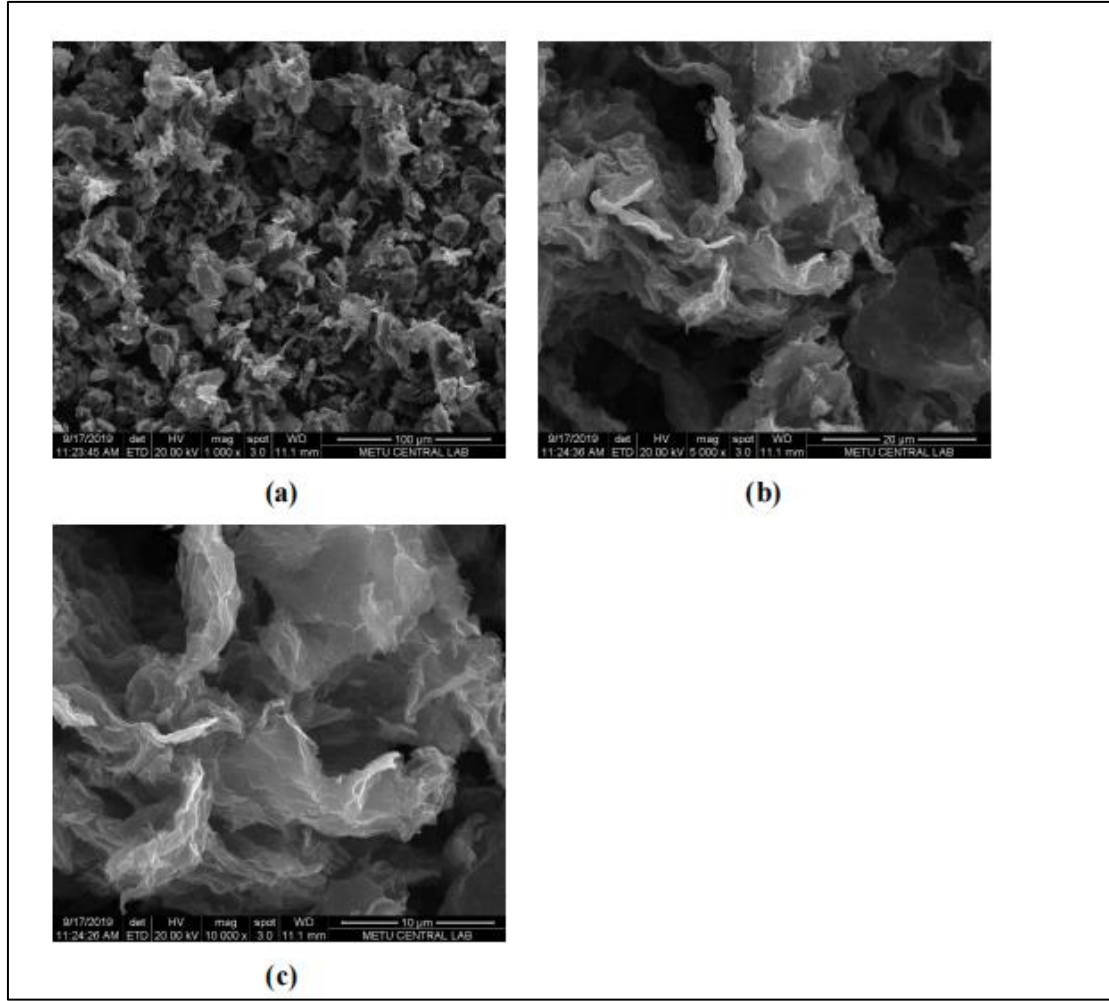
Şekil 4.9. (a) 400°C, (b) 500°C ve (c) 600°C'de (▼ B_2O_3 , ■ Grafitik C) indirgenmiş B-rGO örneklerinin geniş açılı XRD desenleri

B-rGO numunesinin yüzey kimyasal bileşimi, XPS analizi ile belirlenmiştir. Ayrıştırılmış C 1s ve B 1s pikleri ve bunların bileşimleri Şekil 4.10'da verilmiştir. B-rGO'nun C 1s spektrumu, yaklaşık 283.9, 284.5 ve 285.3 eV'de üç pik ile yerleştirilmiştir. 283.9 eV'deki pik, C-B bağı ile ilgilidir ve 284.5 eV ve 285.3'te gözlenen pikler, sırasıyla C=C ve C-C bağlarına atfedilmiştir. B 1s XPS spektrumlarında, spektrum yaklaşık 190.3, 191.5 ve 192.2 eV'de üç pike ayrılmıştır. 190.3 eV ve 191.5 eV'deki pikler, sp² kafesindeki C=B bağına bağlı olduğu düşünülmüştür. Bu pikler, bor elementinin yapıya dahil edildiğinin göstergesidir. 192.2 eV'de gözlemlenen tepe noktası, BO bağına atfedilmiştir [54]. Bu beklenen bir sonuçtur. Çünkü daha önce bahsedildiği gibi B-rGO örneğinin XRD desenlerinde B_2O_3 kristal yapısı gözlenmiştir. XPS sonuçlarına göre, borun büyük bir kısmının oksijene bağlanarak B_2O_3 oluşturduğu ve bir kısmının da sp² kafesine bağlandığı sonucuna varılmıştır. XPS sonuçlarından, B-rGO numunesinin B içeriği ağırlıkça %1.5 olarak belirlenmiştir.



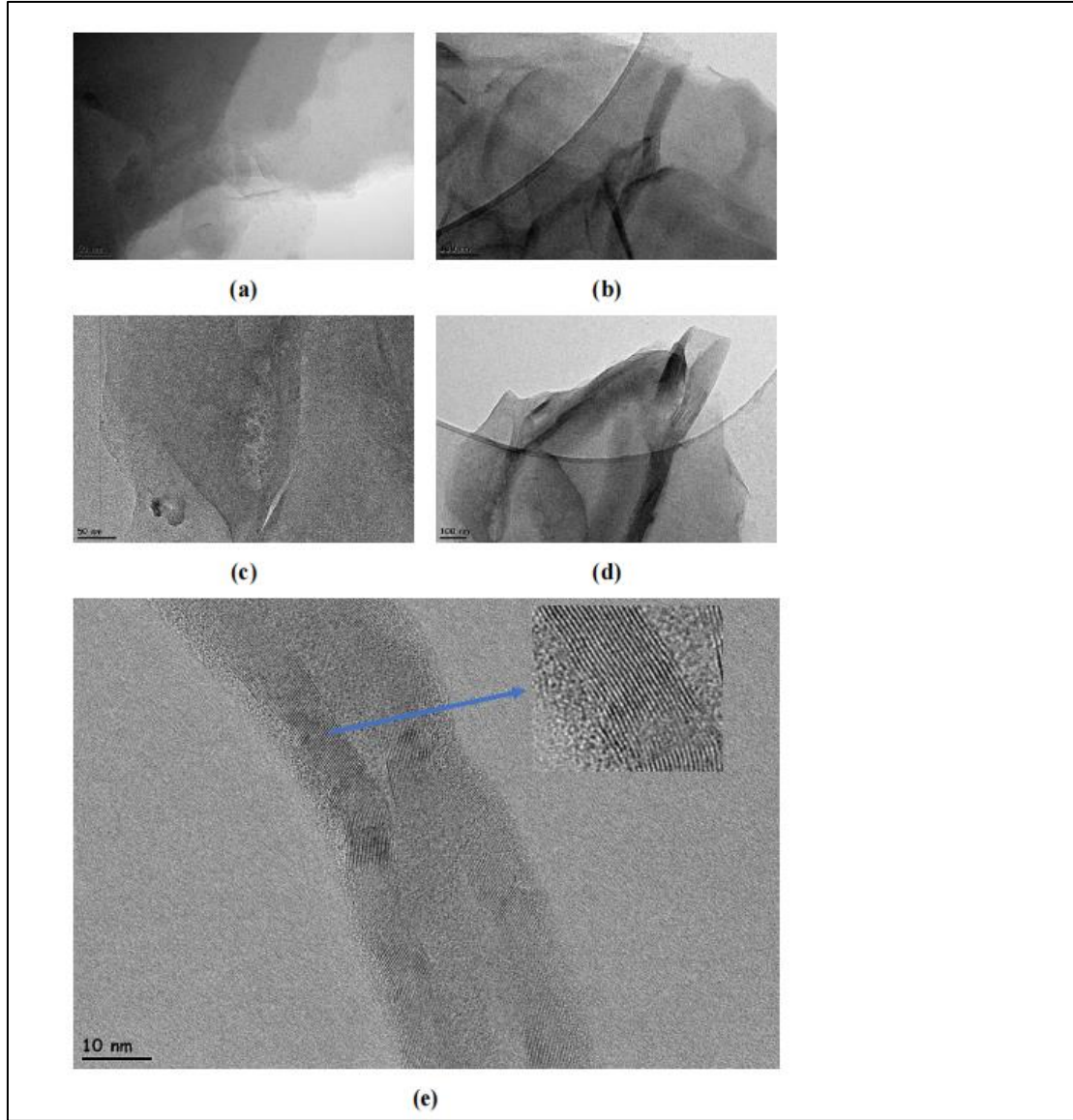
Şekil 4.10. 450°C'de indirgenmiş B-rGO numunesi için (a) C1s ve (b) B1s XPS analizi verileri

Şekil 4.11 450°C'de indirgenmiş B-rGO örneğinin farklı büyütme ölçeklerinde SEM görüntülerini göstermektedir. Yüzeyin homojenliği ve kümelenmiş parçacıklar olmaması Şekil 4.11-a'da görülebilir. Daha yüksek büyütme ölçeklerindeki SEM görüntülerinde, bor ilavesinden sonra grafenin karakteristik pul benzeri, düzensiz şekilli tabaka yapısının korunduğu fark edilmiştir.



Şekil 4.11. Farklı büyütme ölçeklerinde (a) x1000, (b) x5000 ve (c) x10000 B-rGO örneklerinin SEM görüntüleri

rGO ve B-rGO örneklerinin TEM görüntüleri Şekil 4.12'de verilmiştir. Farklı büyütme ölçeklerinde (50 nm ve 200 nm), hem rGO hem de B-rGO şeffaf grafen nano tabakalarını temsil etmektedir (Şekil 4.12-a,b ve Şekil 4.12- c,d,e). Ancak grafenin yapısına bor ilavesi, grafen tabakalarında çok az bozulmaya neden olmuştur. Şekil 4.12-e'de, bir pul içindeki grafen katmanlarına atfedilen koyu ve açık çizgiler görülmektedir. Bu pul, 10 nm'ye eşit olan yaklaşık 20 katman kalınlığındadır.



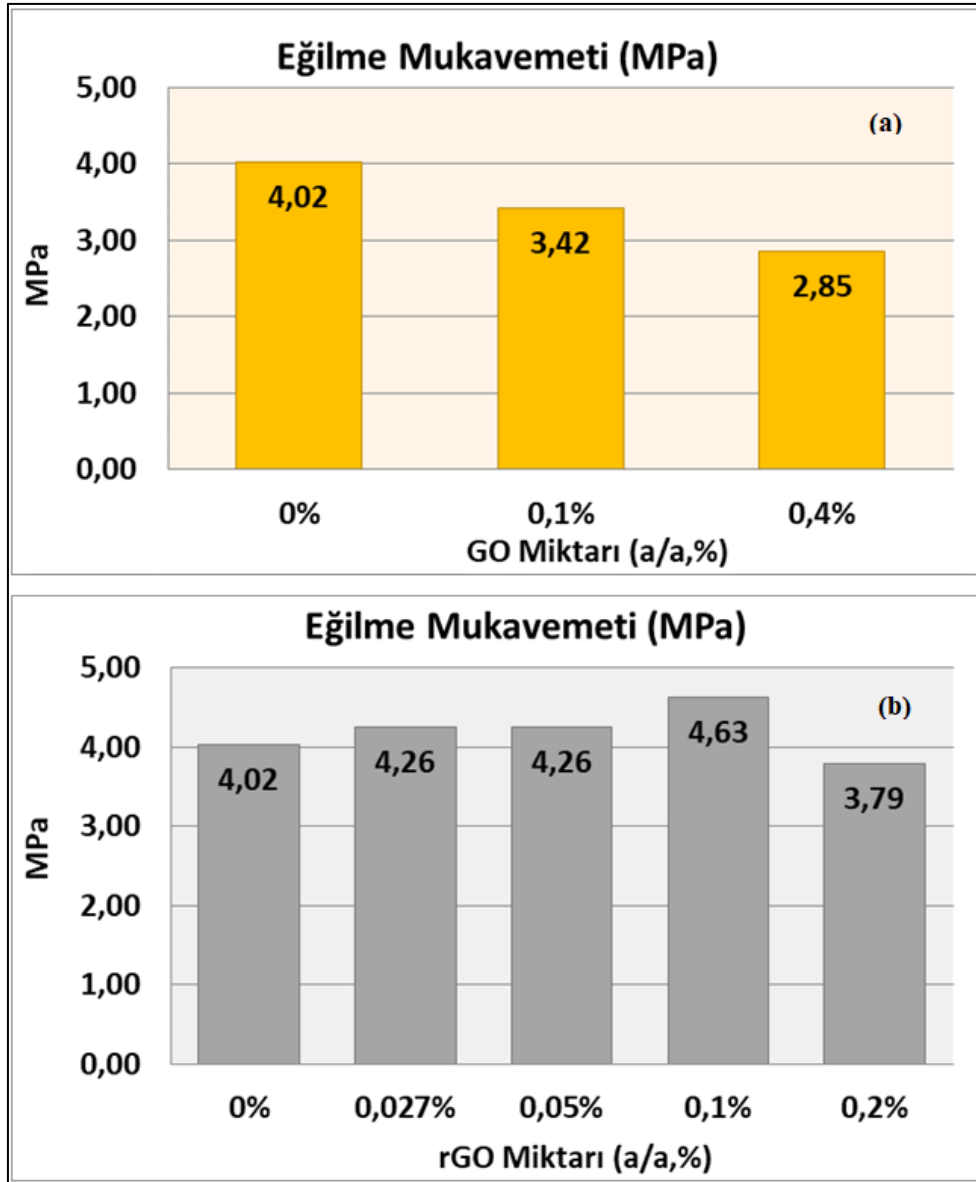
Şekil 4.12. rGO (a, b) ve B-rGO (c, d, e) örneklerinin farklı büyütmelerdeki TEM görüntüleri

4.2. GO, rGO ve B-rGO Katkılarının Alçı Sıvanın Mekanik Özelliklerine Etkisinin Belirlenmesi

Şekil 4.13, GO ve rGO katkı maddelerinin alçı sıvanın eğilme mukavemeti üzerindeki etkisini göstermektedir. Alçı sıva içerisine GO ilavesinin alçı sıvanın hem eğilme hem de basınç dayanımını azalttığı görülmüştür (Şekil 4.13-a, Şekil 4.14-a). Literatürde GO ilavesinin çimentonun mekanik dayanımını arttırdığı bildirilse de bu çalışmada alçı üzerinde olumsuz etkisi olduğu bildirilmiştir [39-40]

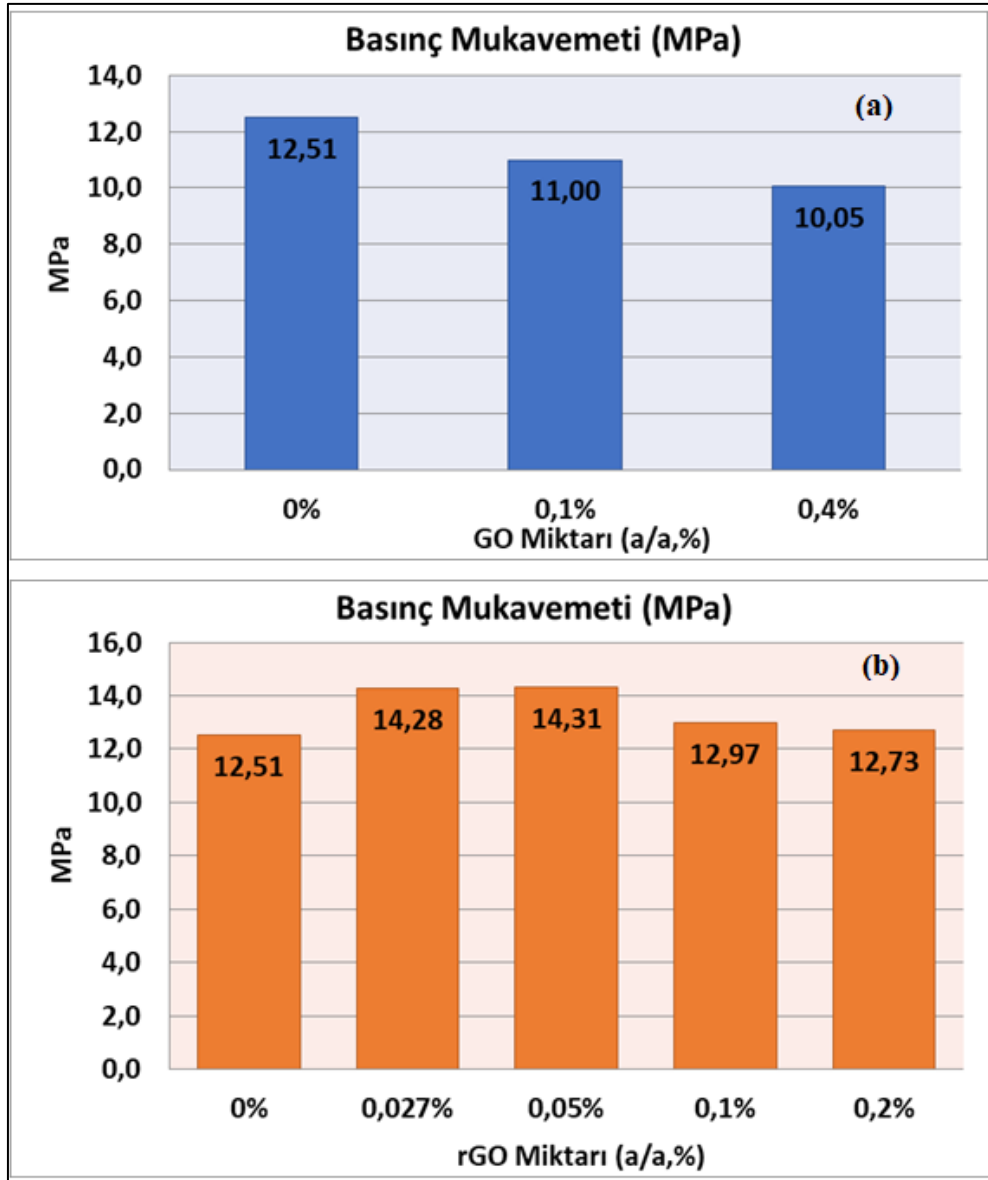
Bununla birlikte, rGO ilavesi durumunda, ağırlıkça %0,1'e kadar rGO ilavesi, alçı sıvanın eğilme mukavemetini ve basınç mukavemetlerini arttırmıştır (Şekil 4.13-b, Şekil 4.14-b). rGO miktarındaki daha fazla artış, eğilme mukavemetini biraz azaltmıştır. Katkısız numune ile karşılaştırıldığında, %0,1 rGO ilavesinin alçı sıvanın eğilme mukavemetini %15,1 arttırdığı sonucuna varılmıştır. Jara ve arkadaşları %0,10 grafen tozu ilavesinin alçı sıvanın eğilme mukavemetini %22,42 arttırdığına benzer bir sonuç elde etmişlerdir [38].

Eğilme mukavemeti sonuçlarına benzer olarak, GO ilavesi alçının basınç mukavemetini azaltırken, rGO ilavesi basınç mukavemetini arttırmıştır (Şekil 4.14). En yüksek basınç dayanımı değeri, ağırlıkça %0,05 rGO ilaveli numune ile elde edilmiştir. Bu numune, katkı maddesi içermeyen numuneye kıyasla %14,4'lük bir basınç mukavemeti artışı sergilemiştir. Benzer şekilde Wang ve arkadaşları çimentonun basınç ve eğilme mukavemetinin ağırlıkça %0,05 rGO eklenerek arttırıldığını göstermiştir[41]. Eğilme ve basınç dayanımı sonuçları göz önüne alındığında, sonraki deneyler için %0,1 rGO ilave oranı seçilmiştir.



Şekil 4.13. Alçı sıvanın eğilme mukavemetine farklı katkıların etkisi (a) GO ve (b) rGO

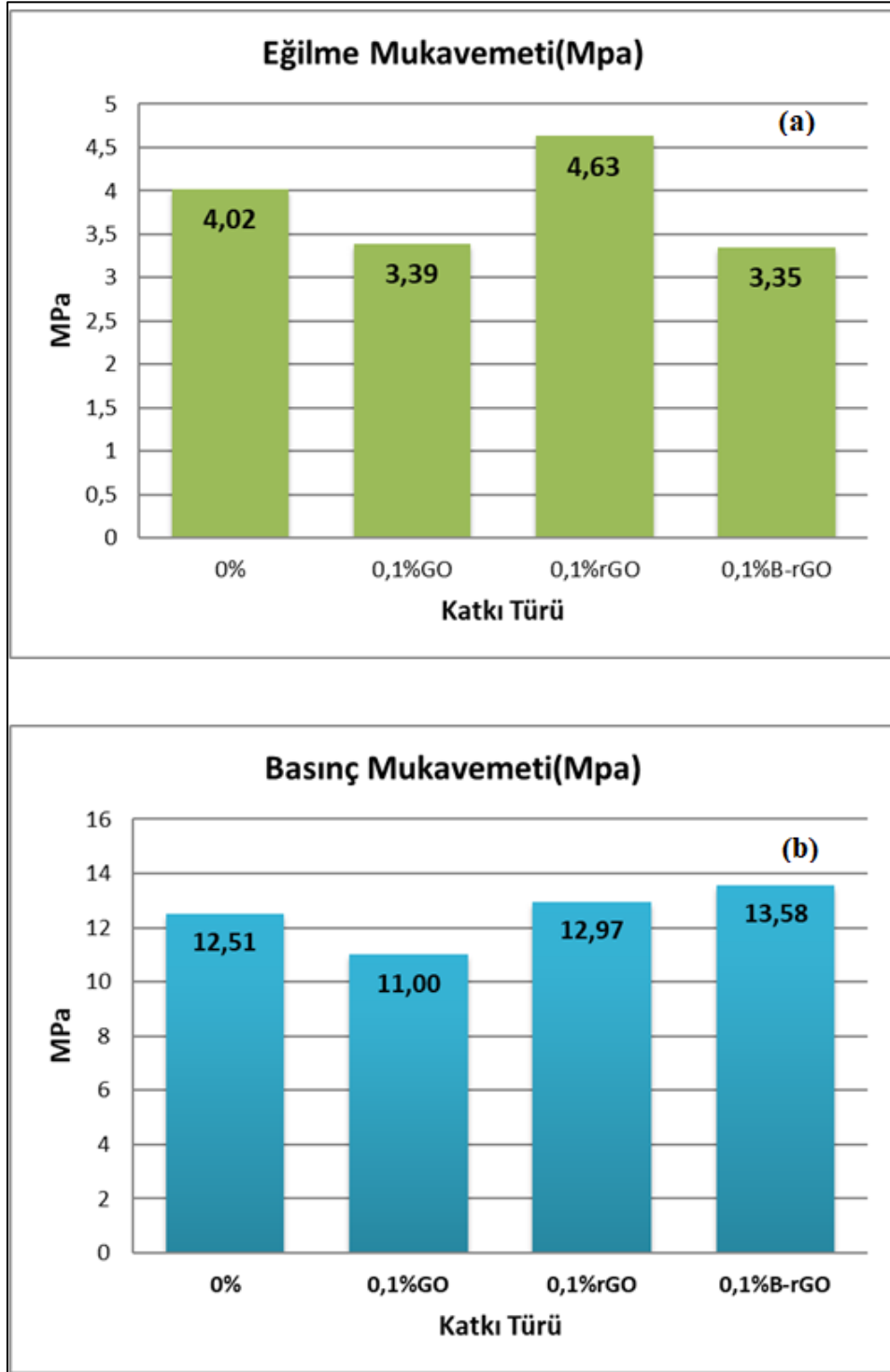
Alçı sıvanın basınç dayanımına GO ve rGO ilavesinin etkisi Şekil 4.14'te verilmiştir. Katkısız alçıya göre %0,2 GO ilavesinden sonra basınç dayanımı %7,45 arttığı görülmüştür. GO miktarının daha da artması sıvanın basınç dayanımını azaltmıştır. GO ilavesinden daha az miktarda rGO, sıvanın basınç dayanımını çok artırmıştır (Şek. 4.14-b).



Şekil 4.14. Alçı sıvanın basınç dayanımına farklı katkı maddelerinin etkisi (a) GO (b) rGO

Bor ilavesinin sıvanın mekanik özelliklerine etkisini anlamak için emdirme yöntemiyle ağırlıkça %5 bor içeren rGO numunesi (B-rGO) hazırlanmış ve 450°C'de indirgenmiştir. Bu B-rGO numunesi alçı sıvaya ağırlıkça %0,1 oranında eklenmiştir. Şekil 4.15, GO, rGO ve B-rGO katkı maddelerinin alçı sıvanın mekanik özellikleri üzerindeki etkisinin bir karşılaştırmasını göstermektedir. rGO ilavesinin eğilme mukavemetini arttırdığı görülmüştür. Ancak B-rGO ilavesi eğilme mukavemetini olumsuz etkilemiştir (Şekil 4.15-a). Basınç dayanımı sonuçları Şekil 4.15-b'de verilmiştir. rGO ve B-rGO numunelerinin eklenmesinin sıvanın basınç dayanımını arttırdığı açıkça görülmüştür. En yüksek artış %8,6 ile B-rGO örneğinde elde edilmiştir. Davraz ve arkadaşları, B₂O₃ ilavesinin numunelerin basınç dayanımlarını arttırdığını ve numunelerin basınç dayanımları açısından optimum

B₂O₃ miktarını bulduğunu bildirmiştir. Bununla birlikte, B₂O₃ ilavesi numunelerin eğilme mukavemetini azaltmıştır[36].



Şekil 4.15. Bor ilavesinin (a) eğilme mukavemeti ve (b) basınç mukavemeti üzerindeki etkisinin karşılaştırılması

Literatürde Rosato ve arkadaşları nano yapılı selüloz lifinin sıvanın mekanik özellikleri üzerindeki etkisini araştırmış ve selüloz lifi ilavesinin eğilme mukavemetini azalttığını bulmuştur ve %0,1 katkı eklenmesi ile basınç dayanımında yaklaşık %6 artış gözlemlenmiştir [51]. Başka bir çalışmada ise sodyum tripolifosfat (STPP) ve sodyum sülfat (SS) katkı maddelerinin etkisi araştırılmıştır. STTP ilavesinin eğilme mukavemetini önemli ölçüde azalttığı ve SS ilavesinin ise yaklaşık %60 oranında arttığı belirlenmiştir [20]. Khalil ve arkadaşları pirinç kabuğu, polivinil asetat (PVA), kalsiyum karbonat, silika jel gibi farklı katkı maddelerinin alçı sıvanın mekanik özellikleri üzerindeki etkisini araştırmışlardır [23-24]. Ağırlıkça %3 polivinil asetat (PVA) ve kalsiyum karbonat ilavesinin basınç dayanımını sırasıyla %14 ve %19 artırdığı sonucuna varmışlardır.

Bu çalışmada en yüksek eğilme mukavemeti artışı (%15,1) ağırlıkça %0,1 rGO katkılı numune ile elde edilmiştir. Bu artış basınç dayanımında %3,70 gibi daha düşük bir seviyede kalsa da özellikle eğilme dayanımının önemli olduğu alçı levhalar için büyük önem taşımaktadır. Alçı malzemelerde mikroyapısal değişiklikler ve bunların alçı sıvanın mekanik mukavemeti üzerindeki etkisi bölüm 4.3 de detaylı şekilde incelenmiştir.

4.3. Katkı İlavesinden Sonra Alçıdaki Mikroyapısal Değişikliklerin Değerlendirilmesi

Alçının yapısına grafen oksit, indirgenmiş grafen oksit ve bor katkılı indirgenmiş grafen oksit gibi katkı maddelerinin eklenmesi, mikro yapısında bazı fiziksel değişikliklere yol açabilir. Alçının yapısına farklı grafen esaslı malzemeler ekleyerek mikroyapısal değişiklikleri belirlemek için kompozit alçı malzemeler N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon analizi, helyum piknometresi ve taramalı elektron mikroskobu analizleri kullanılarak analiz edilmiştir. Çizelge 4.3, sade alçı sıva (GP) ve grafen oksit katkılı alçı (GO+GP), indirgenmiş grafen oksit katkılı alçı (rGO+GP) ve bor katkılı indirgenmiş grafen oksit katkılı alçı sıva (B-rGO + GP) gibi farklı katkı maddeleri içeren alçı kompozitin fiziksel özelliklerini göstermektedir. Sade alçı, toplam gözenek hacmi 0.11 cm³/g olan 46,1 m²/g'lik bir spesifik yüzey alanına sahiptir. Farklı grafen bazlı katkı maddelerine sahip alçılar arasında, indirgenmiş grafen oksit katkılı alçı ile fiziksel özelliklerde önemli bir değişiklik gözlenmiştir. İndirgenmiş grafen oksit, gözenek hacmini yani alçının gözenekliliğini azalttı ve yoğunluğunu da artırmıştır. Sonuçlar, indirgenmiş grafen oksit katkısının, alçı matrisindeki açık gözenek ve birbirine bağlı gözenekleri değiştirerek alçıdaki mikroyapısal fiziksel özellikleri değiştirdiğini göstermiştir. Bu nedenle, rGO ilavesi alçının mekanik

mukavemetini arttırdığı düşünülmektedir. Durgun ve arkadaşları, cam tozu, kolemanit cevheri atığı ve bor endüstrisinin bir yan ürünü gibi farklı atık ilavesinin, matrisin gevşek mikro yapısı ve agrega-macun arayüzü nedeniyle alçı sıvanın mekanik mukavemetini azalttığını bildirmiştir[42]. Zhou ve arkadaşları toplam gözeneklilik artışının çimentonun eğilme mukavemetinde bir azalmaya yol açtığını göstermek için değiştirilmiş bir görüntü Photoshop Pro-plus yöntemini kullanmıştır[43]. Ciemnicka arkadaşları yoğunluk ve gözeneklilikteki değişikliklerin mukavemet üzerindeki etkisinin önemli ölçüde olduğunu bildirmiş ve alçı kompozitinin yoğunluğu arttıkça numunelerin mekanik mukavemetinin arttığını göstermişlerdir [44].

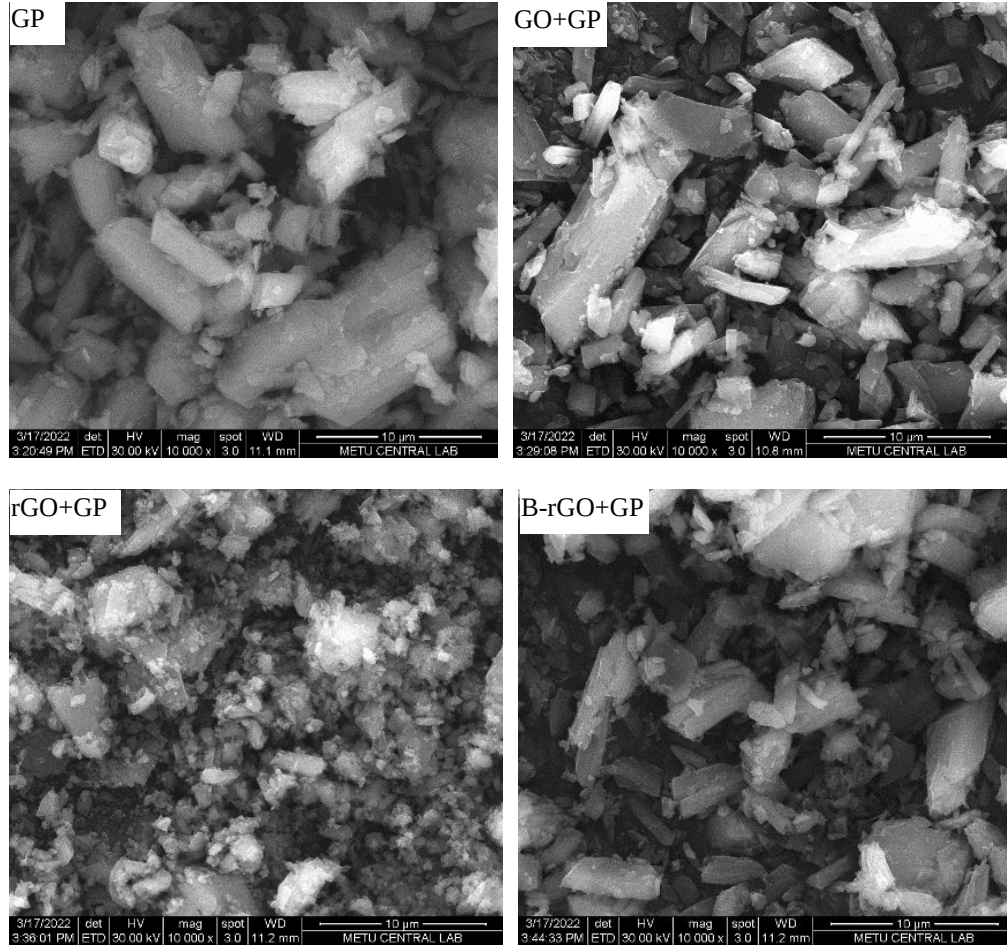
Çizelge 4.3. Sade alçı sıva ve farklı katkı maddeleri içeren alçı sıvanın fiziksel özellikleri

Numune	Belirlenen Yüzey Alanı (m ² /g)*	Toplam Boşluk Hacmi (cm ³ /g)*	İskelet Yoğunluğu (g/cm ³)**
GP	46,1	0,11	2,35
GO + GP	43,5	0,11	2,35
rGO + GP	28,6	0,07	2,60
B-rGO + GP	42,9	0,09	2,35

* Sonuçlar N₂ adsorpsiyon – desorpsiyon analizi ile elde edilmiştir.

** Sonuçlar Helyum piknometresi ile elde edilmiştir.

Sade alçı sıva ve alçı kompozitlerin SEM görüntüleri, fiziksel analiz sonuçlarını desteklemiştir (Şekil 4.16). Genel olarak, 28 gün kürlenmiş alçıların SEM görüntülerinde iğne şeklinde alçı kristalleri görülür[45]. Bizim sonuçlarımızda ise 7 günlük düşük süreli hava kürlenmesi nedeniyle iyi olmayan iğne benzeri alçı kristalleri elde edilmiştir. Alçı nanokompozitler arasında rGO+GP kompozitinin SEM görüntülerinde önemli bir boyut küçülmesi ve şekil değişikliği görülmektedir. Bu küçük parçacıklara sahip olmak, kompozitin gözenekliliğinde bir azalmaya yol açmış ve alçı parçacıklarının mekanik mukavemetini arttırmış olabilir.



Şekil 4.16. Grafen oksit katkılı alçı (GO+GP), indirgenmiş grafen oksit katkılı alçı (rGO+GP) gibi farklı katkı maddeleri içeren çıplak alçı sıva (GP) ve alçı kompozitinin SEM görüntüleri

5. SONUÇ

Bu çalışmada, alçı sıva katkı maddesi olarak grafen bazlı (GO, rGO ve B-rGO) numuneler test edilmiştir. TPR, XRD, XPS ve Raman sonuçları, grafen oksidin indirgendiğini, rGO numunesinde çok katmanlı grafen yapısının varlığını ve bor ilavesinden sonra B_2O_3 kristal fazının oluşumunu doğrulamıştır. Mekanik test sonuçlarından GO ilavesinin alçı sıvanın mekanik mukavemetini azalttığı sonucuna varılmıştır. rGO ilavesi, alçı sıvanın eğilme ve basınç dayanımını arttırmıştır. Bor katkılı rGO basınç dayanımını arttırırken eğilme dayanımını olumsuz yönde etkilemiştir. Ağırlıkça %0.1 rGO ilavesi, sıvanın eğilme mukavemetini (%15.1) ve basınç mukavemetini (%3.7) iyileştirmiştir. Basınç dayanımındaki en yüksek artış %0,05 rGO numunesinde %14,4 ile elde edilmiştir. %0,1 B-rGO ilavesi basınç dayanımını %8,6 artırırken eğilme dayanımını olumsuz yönde etkilemiştir. Hazırlanan numunelerin mekanik testleri, rGO'nun alçı sıva için yeni bir çevre dostu takviye katkısı olarak kullanılabileceğini göstermiştir.

- Kullanılacak olan grafitin tanecik boyutları farklı boyutlar alınarak daha farklı bir çalışma yapılarak kullanılan grafitin tanecik boyutunun etkisi görülebilir.
- Eğilme mukavemetlerindeki artışlar değerlendirilerek ve ileride bu malzemelerin üretimi arttığı zaman daha ucuz maliyetlerde olacağı düşünülerek bu katkılar alçı plaka ürünlerinde kullanılabilir. Alçı plakalarda kullanılan elyaf yerine daha çevre dostu ve doğaya karışabilecek bir katkı olacaktır.

KAYNAKLAR

1. Andrijanto E., Shoelarta S., Subiyanto G., Rifki S.,(2016). Facile synthesis of graphene from graphite using ascorbic acid as reducing agent, *AIP Conference Proceedings* 1725
2. Kartick B., Srivastava S.K., Srivastava I.,(2013) Green synthesis of graphene, *Journal of Nanoscience and Nanotechnol.* 13, 4320–4324.
3. Siburian R., Sihotang H., Lumban Raja S., Supeno M., Simanjuntak C.,(2018). New route to synthesise of graphene nano sheets, *Oriental Journal of Chemistry* 34, 182–187.
4. Zhao Y., Liu Y., Shi T., Gu Y., Zheng B., Zhang K., Xu J., Fu Y., Shi S.,(2020). Study of mechanical properties and early-stage deformation properties of graphene-modified cement-based materials, *Construction and Building Materials* 257, 119498.
5. Liu S.Q., Zhang K., Yuen M.M.F., Fu X.Z., Sun R., Wong C.P.,(2016). Effect of reduction temperatures on the thermal and electrical conductivities of reduced graphene oxide films on the Cu foils, *17th The International Conference on Electronic Packaging Technology (ICEPT)* 310–312.
6. Zhang Y., Zhang L., Zhou C.,(2013). Review of chemical vapor deposition of graphene and related applications, *Accounts of Chemical Research* 46, 2329–2339.
7. Syama S. , Cherian R.S. , Poulose A.C., Maekawa T., Sakthikumar D., Mohanan P. V.,(2016). Synthesis and characterization of pegylated reduced graphene oxide: determination of toxicity using bone marrow mesenchymal stem cells. *Journal of Applied Chemical Science International* 5(1): 1-11
8. Huang H., Chen S., Wee A.T.S., Chen W.,(2014). Epitaxial growth of graphene on silicon carbide (SiC), *Graphene: Properties, Preparation, Characterisation and Devices* 3–26.
9. Aunkor M.T.H., Mahbubul I.M., Saidur R., Metselaar H.S.C.,(2016) The green reduction of graphene oxide, *RSC Advances* 6, 27807–27825.
10. Jankovský O., Lojka M., Nováček M., Luxa J., Sedmidubský D., Pumera M., Kosina J., Sofer Z.,(2016). Reducing emission of carcinogenic by-products in the production of thermally reduced graphene oxide, *Green Chemistry* 18, 6618–6629.
11. Qiu Y., Guo F., Hurt R., Külaots I.,(2014). Explosive thermal reduction of graphene oxide-based materials: mechanism and safety implications, *Bone Journal* 23, 1–7.
12. Pei S., Cheng H.M.,(2012). The reduction of graphene oxide, *Carbon* 50, 3210–3228.
13. Zaaba N.I., Foo K.L., Hashim U., Tan S.J., Liu W.W., Voon C.H.,(2017). Synthesis of Graphene Oxide using Modified Hummers Method: Solvent Influence, *Procedia Engineering* 184, 469–477.
14. Singh R.K., Kumar R., Singh D.P.,(2016). Graphene oxide: Strategies for synthesis, reduction and frontier applications, *RSC Advances* 6, 64993–65011.

15. Devrim Y., Albostan A.,(2016). Graphene-Supported Platinum Catalyst-Based Membrane Electrode Assembly for PEM Fuel Cell, *Journal of Electronic Materials* 45, 3900–3907.
16. Hack R., Correia C.H.G., Zanon R.A.D.S., Pezzin S.H.,(2018). Characterization of graphene nanosheets obtained by a modified hummer's method, *Revista Materia* v:23 n:1.
17. Liu X., Shi L., Jiang W., Zhang J., Huang L.,(2018). Taking full advantage of KMnO₄ in simplified hummers method: A green and one pot process for the fabrication of alpha MnO₂ nanorods on graphene oxide, *Chemical Engineering Science* 192, 414–421.
18. Chintalapudi K., Pannem R.M.R.,(2020). An intense review on the performance of graphene oxide and reduced graphene oxide in an admixed cement system, *Construction and Building Materials*, 259, 120598.
19. Chintalapudi K., Rao Pannem R.M.,(2020). Strength properties of graphene oxide cement composites, *Materials Today Proceedings*, 369
20. Lavagna L., Massella D., Priola E., Pavese M.,(2020). Relationship between oxygen content of graphene and mechanical properties of cement-based composites, *Cement and Concrete Composites*, 103851
21. Mowlaei R., Lin J., Basquiroto de Souza F., Fouladi A., Habibnejad Korayem A., Shamsaei E., Duan W.,(2021). The effects of graphene oxide-silica nanohybrids on the workability, hydration, and mechanical properties of portland cement paste, *Construction and Building Materials* 266, 121016.
22. Ahmadi Moghadam H., Mirzaei A.,(2020). Comparing the effects of a retarder and accelerator on properties of gypsum building plaster, *Journal of Building Engineering* 28, 101075.
23. Khalil A.A., Tawfik A., Hegazy A.A.,(2018). Plaster composites modified morphology with enhanced compressive strength and water resistance characteristics, *Construction and Building Materials* 167, 55–64.
24. Khalil A.A., Tawfik A., Hegazy A.A., El-Shahat M.F.,(2014). Effect of some waste additives on the physical and mechanical properties of gypsum plaster composites, *Construction and Building Materials* 68, 580–586.
25. Shrivastavaa S., Thomasb S., Sobhanc C.B., Petersond G.P.,(2018). An experimental investigation of the CO₂ adsorption performance of graphene oxide forms. *International Journal of Refrigeration* 18, 30251-2
26. Rafiee M., Nitzsche F., Laliberte J., Hind S.,(2019). Thermal properties of doubly reinforced fiberglass/epoxy composites with graphene nanoplatelets, graphene oxide and reduced-graphene oxide, *Elsevier* 164, 1-9.
27. Wolk A., Rosenthal M., Weib J., Voigt M., Wesendahl J.-N., Hartmann M., Grundmeier G., Wilhelm R., Meschut G., Tiemann M., Bremser W.,(2018). Graphene oxide as flexibilizer for epoxy amine resins, *Progress in Organic Coatings* 280–289.

28. Phiri J., Johanson L.S., Ganem P., Maloney T.,(2018). A comparative study of mechanical, thermal and electrical properties of graphene-, graphene oxide- and reduced graphene oxide-doped microfibrillated cellulose nanocomposites. *Elsevier* 147, 104-113.
29. Wang S., Li X., Liu Y. , Zhang C., Tan X., Zeng G., Song B., Jiang L.,(2018). Nitrogen-containing amino compounds functionalized graphene oxide: Synthesis, characterization and application for the removal of pollutants from wastewater: A review, *Elsevier*, 342, 177-191.
30. Kyzas G.Z., Deliyanni E.A., Bikiaris D.N., Mitropoulos A.C.,(2018). Graphene composites as dye adsorbents: Review, *Elsevier* 129, 75-88.
31. Shin H.J., Kim K.K., Benayad A., Yoon S.M., Park H.K., Jung I.S., Jin M.H., Jeong H.K., Kim J.M., Choi J.Y., Lee Y.H.,(2009). Efficient reduction of graphite oxide by sodium borohydride and its effect on electrical conductance. *Advanced Functional Materials*, 19(12), 1987-1992.
32. Yazıcı M., Tiyek İ., Ersoy M.S., Alma H.M., Dönmez U., Yıldırım B., Salan T., Karataş Ş., Uruş S., Karteri İ., Yıldız K.,(2016). Modifiye hummers yöntemiyle grafen oksit (GO) sentezi ve karakterizasyonu, *Gazi University Journal of Science*, 4, 41-48.
33. Yılmaz M., Eker Y.R.,(2016). Bakır alttaşa yapılan ön işlemin tek tabaka grafen film kalitesine etkisi. *Dokuz Eylül Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Fen ve Mühendislik Dergisi*, 18, 548-561.
34. Lyubutin I.S., Baskakov A.O., Starchikov S.S., Shih K.Y., Lin C.R., Tseng Y.G., Yang S.S., Han Z.Y., Ogarkova Y.L., Nikolaichik V.I., Avilov A.S.,(2018). Synthesis and characterization of graphene modified by iron oxide nanoparticles, *Materials Chemistry and Physics*, 219, 411-420.
35. Mendonça J.P.A., Lima A.H., Roldao J.C., Martins J.S., Junqueira G.M.A., Quirino W.G., Sato F.,(2018). The role of sulfate in the chemical synthesis of graphene oxide, *Materials Chemistry and Physics* 215, 203-210.
36. Davraz M.,(2010). Bor bileşiklerinin çimentolu kompozitlerin özelliklerine etkileri, *Kompozit Malzemelerin Bilimi ve Mühendisliği* 17, 1
37. Özdemir M., Uygan Öztürk N.,(2003). Bor içeren kil atıklarının çimento katkısı olarak kullanılması, *Cement and Concrete Research*, 33, 1659-1661.
38. Serna Jara L. M., Flores Yepes J.A., Pastor J.J.,(2021). Analysis of the resistance to bending of gypsum with added graphene, *Coatings*, 11, 650.
39. Lü S., Ma Y., Qiu C., Sun T., Liu J., Zhou Q.,(2013). Effect of graphene oxide nanosheets of microstructure and mechanical properties of cement composites, *Construction and Building Materials* 49, 121-127
40. Wang Q., Wang J., Lu C., Liu B., Zhang K., Li C.,(2015) Influence of graphene oxide additions on the microstructure and mechanical strength of cement, *New Carbon Materials*, 30, 4,

41. Wang X., Feng D., Zhong J., Shi X.,(2022). Reinforcement of cement paste by reduced graphene oxide: effect of dispersion state, *Materials and Structures*, 55:25.
42. Durgun M.Y., (2019). Investigating the utilization of waste glass powder, colemanite ore waste and sugar factory filter cake in gypsum-lime based mortars, *European Journal of Technique* 9, 2.
43. Zhou S. B., Shen A. Q., Li X., Li G. F.,(2015). A relationship of mesoscopic pore structure and concrete bending strength, *Materials Research Innovations* 19, 10-101.
44. Ciemnicka J., Prałat K., Koper A., Makomaski G., Majewski L., Wójcicka K., Buczkowska K.E.,(2009). Mechanical strength and thermal conductivity of low-porosity gypsum plates, *Materials Research* 12, 1, 95-99.
45. Singh N.B., Middendorf B.,(2007). Calcium sulphate hemihydrate hydration leading to gypsum crystallization, *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials* 53, 57-77.
46. Yıldız S., Yalınbaş M., Keleştemur O.,(2005). Silis dumanı katkılı yapı alçılarında eğilmede çekme dayanımının araştırılması, *Gazi Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi Dergisi* 20, 3, 395-399.
47. Gökçe M.V., Akçaözoğlu S.,(2017). Alçı katkısının diatomit esaslı hafif yapı elemanının mekanik özelliklerine etkisi, *Ömer Halisdemir Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi* 6, 1, 283-289.
48. Pervyshin G.N., Yakovlev G., Gordina A., Keriene J., Fischer H.B., Rachimova N.R., Buryanov A.F.,(2017). Water-resistant gypsum compositions with man-made modifiers, *Procedia Engineering*, 172, 867 – 874
49. Ciemnicka J., Prałat K., Koper A., Makomaski G., Majewski T., Wojcicka K., Buczkowska K.E.,(2021). Changes in the strength properties and phase transition of gypsum modified with microspheres, aerogel and HEMC polymer, *Materials* 14, 3486.
50. Serna A., Del Río M., Palomo J.G., Gonzalez M.,(2012). Improvement of gypsum plaster strain capacity by the addition of rubber particles from recycled tyres. *Construction and Building Materials* 35, 633–641.
51. Rosato L., Stefanidou M., Milazzo G., Fernandez F., Livreri P., Muratore N., Terranova L.M.,(2017). Study and evaluation of nano-structured cellulose fibers as additive for restoration of historical mortars and plasters, *Materials Today: Proceedings* 4, 6954–6965.



GAZİ GELECEKTİR..