

KARADENİZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

METALURJİ VE MALZEME MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

**METAL NANOPARTİKÜL KATKILI GRAFEN ELEKTROT VE KİTOSAN
ELEKTROLİT İÇEREN AKTUATOR (EYLEYİCİ) SENTEZİ VE DİNAMİK
ANALİZİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Metalurji ve Malzeme Müh. Deha Emre KANAR

**EYLÜL 2016
TRABZON**



KARADENİZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

METALURJİ VE MALZEME MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

**METAL NANOPARTİKÜL KATKILI GRAFEN ELEKTROT VE KİTOSAN ELEKTROLİT
İÇEREN AKTUATOR (EYLEYİCİ) SENTEZİ VE DİNAMİK ANALİZİ**

Deha Emre KANAR

Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsünce
"METALURJİ VE MALZEME YÜKSEK MÜHENDİSİ"
Unvanı Verilmesi İçin Kabul Edilen Tezdir.

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 22 / 08 / 2016

Tezin Savunma Tarihi : 23 / 09 / 2016

Tez Danışmanı : Yrd. Doç. Dr. Hülya KAFTELEN

Trabzon 2016

**KARADENİZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalında
Deha Emre KANAR Tarafından Hazırlanan**

**METAL NANOPARTİKÜL KATKILI GRAFEN ELEKTROT VE KİTOSAN ELEKTROLİT
İÇEREN AKTUATOR (EYLEYİCİ) SENTEZİ VE DİNAMİK ANALİZİ**

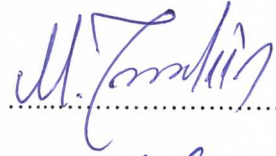


**başlıklı bu çalışma, Enstitü Yönetim Kurulunun 23 / 08 / 2016 gün ve 1666 sayılı
kararıyla oluşturulan jüri tarafından yapılan sınavda
YÜKSEK LİSANS TEZİ
olarak kabul edilmiştir.**

Jüri Üyeleri

Başkan : Doç. Dr. Murat TOMAKİN

Üye : Doç. Dr. Mehmet İTİK

Üye : Yrd. Doç. Dr. Hülya KAFTELEN


.....

.....

.....

Prof. Dr. Sadettin KORKMAZ

Enstitü Müdürü

ÖNSÖZ

Bu çalışma boyunca değerli fikirleriyle ve tecrübesiyle bana yol gösteren, çalışmaların sonuçlanması için benimle yakından ilgilenen, danışman hocam Sayın Yrd. Doç. Dr. Hülya KAFTELEN'e teşekkürü bir borç bilirim. Çalışmalarında bana destek olan Arş. Gör. Kürşat İCİN'e, Arş. Gör. Raşit Sezer'e, Arş. Gör. Sefa Emre SÜN BÜL'e, ve Arş. Gör. Hüseyin İPEK'e, çalışma arkadaşlarım Abdurrahim METOĞLU'na, Ömer ŞAHİN'e gönülden teşekkür ederim. Deneysel çalışmalarım esnasında yardımlarını benden esirgemeyen sayın Doç. Dr. Mehmet İTİK'e, sayın Doç. Dr. Murat TOMAKİN'e, Arş. Gör. Mustafa COŞKUN'a ve Arş. Gör. Caner SANCAK'a teşekkür ederim.

Hayatımın her aşamasında desteklerini her daim yanımda hissettiğim, canımdan çok sevdiğim kıymetli aileme ve Çağla AYDEMİR'e sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Bu çalışma 114M826 nolu TÜBİTAK projesi ile desteklenmektedir. TÜBİTAK kurumuna sağladıkları maddi destekten dolayı teşekkürlerimi sunarım.

Deha Emre KANAR

Trabzon 2016

TEZ ETİK BEYANNAMESİ

Yüksek Lisans Tezi olarak sunduğum “Metal Nanopartikül Katkılı Grafen ve Kitosan Elektrolit İçeren Aktuator (Eyleyici) Sentezi ve Dinamik Analizi” başlıklı bu çalışmayı baştan sona kadar danışmanım Yrd. Doç. Dr. Hlyla KAFTELEN’in sorumluluğunda tamamladığımı, verileri/örnekleri kendim topladığımı, deneyleri/analizleri ilgili laboratuvarlarda yaptığımı/yaptırdığımı, başka kaynaklardan aldığım bilgileri metinde ve kaynakçada eksiksiz olarak gösterdiğimi, çalışma sürecinde bilimsel araştırma ve etik kurallara uygun olarak davrandığımı ve aksinin ortaya çıkması durumunda her türlü yasal sonucu kabul ettiğimi beyan ederim. 23/09/2016

Deha Emre KANAR

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa No</u>
ÖNSÖZ.....	III
TEZ ETİK BEYANNAMESİ.....	IV
İÇİNDEKİLER.....	V
ÖZET.....	VIII
SUMMARY	IX
ŞEKİLLER DİZİNİ	X
TABLolar DİZİNİ.....	XIV
SEMBOLLER DİZİNİ	XV
1. GENEL BİLGİLER	1
1.1. Giriş	1
1.2. Aktif Polimerler	8
1.2.1. Non-Elektro Aktif Polimerler	9
1.2.1.1. Kimyasal Tetiklemeli Polimerler	9
1.2.1.2. Şekil Bellekli Polimerler.....	10
1.2.1.3. Şişirilebilir Yapılar.....	11
1.2.1.4. Işık Tetiklemeli Polimerler	12
1.2.1.5. Manyetik Tetiklemeli Polimerler	13
1.2.1.6. Termal Tetiklemeli Polimerler.....	14
1.2.2. Elektro Aktif Polimerler	15
1.2.2.1. Ferroelektirik Polimerler.....	15
1.2.2.2. Dielektrik Elastomerler	15
1.2.2.3. Elektro – Sınırlayıcı Elastomerler.....	16
1.2.2.4. Likit Kristal Elastomerler.....	16
1.2.2.5. İyonik Polimer Jel	17
1.2.2.6. İletken Polimerler.....	17
1.2.2.7. Karbon Nanotüpler.....	18

1.2.2.8.	İyonik Polimer – Metal Kompozitler	19
1.3.	Grafen	25
1.3.1.	Grafen Üretim Yöntemleri	28
1.3.1.1.	SiC Yüzey Üzerinde Büyütme	29
1.3.1.2.	Kimyasal Buhar Çöktürme (CVD)	30
1.3.1.3.	Grafen Nano Bant Sentezi	31
1.3.1.4.	Mekanik Eksfoliasyon	31
1.3.1.5.	Kimyasal Eksfoliasyon	32
1.3.1.6.	Grafenoksit' in İndirgenmesi	33
2.	DENEYSEL ÇALIŞMALAR	40
2.1.	Kullanılan Malzemeler	41
2.2.	GO Üretimi	42
2.3.	GO'nun İndirgenmesi	44
2.3.1.	Hidrazin Hidrat ile GO'nun İndirgenmesi	44
2.3.2.	Çift İndirgeme İşlemi ile GO'nun İndirgenmesi	45
2.3.3.	Üç İndirgeme İşlemi ile GO'nun İndirgenmesi	46
2.4.	Metal Nanopartiküllerin rGO İçerisine Katkılanması	47
2.4.1.	Ag Nanopartikül Katkılama	47
2.4.2.	Au Nanopartikül Katkılama	48
2.5.	Elektrolit Üretimi	48
2.6.	Elektrot Üretimi	49
2.7.	Eyleyici Üretimi	51
2.8.	Üretilen Toz, Elektrot ve Eyleyicilerin Morfoloji ve Mikroyapı İncelemeleri ...	51
2.9.	X-Işını Kırınımı Ölçümleri	52
2.10.	FTIR Ölçümleri	53
2.11.	Termal Gravimetrik Analiz	53
2.12.	Elektriksel İletkenlik Ölçümleri	54
2.13.	Üretilen Eyleyicilerin Performans Testi	56
3.	BULGULAR VE İRDELEME	58
3.1.	GO Tozunun XRD, TGA ve SEM Analiz Sonuçları	58
3.2.	GO ve rGO Tozlarının Karakterizasyon Sonuçları	60

3.3.	Ag NP Takviyeli Tozlar ve Elektrot Malzemelerine Ait Karakterizasyon Sonuçları	62
3.4.	Au NP Takviyeli Tozlar ve Elektrot Malzemelerine Ait Karakterizasyon Sonuçları	65
3.5.	Üretilen Elektrotların Elektriksel İletkenlik Ölçüm Verileri	67
3.6.	Üretilen Eyleyicilerin Performans Testleri ve Test Sonrası SEM Görüntüleri...	70
4.	SONUÇLAR	78
5.	ÖNERİLER.....	80
6.	KAYNAKLAR	81
ÖZGEÇMİŞ		



Yüksek Lisans Tezi

ÖZET

METAL NANOPARTİKÜL KATKILI GRAFEN ELEKTROT VE KİTOSAN
ELEKTROLİT İÇEREN AKTUATOR (EYLEYİCİ) SENTEZİ VE DİNAMİK ANALİZİ

Deha Emre KANAR

Karadeniz Teknik Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı
Danışman: Yrd. Doç. Dr. Hülya KAFTELEN
2016, 85 Sayfa

İyonik Polimer – Metal Kompozit eyleyiciler, akıllı malzeme gurubunda olan Elektro Aktif Polimerler sınıfına dahil malzemelerdir. En yaygın kullanım alanı yapay kas grubudur. Ancak metal elektrot yüzeylerinde oluşan çatlaklar eyleyici performansını etkilemektedir. Bu çalışmada metal kompozit elektrotlara alternatif olarak grafen esaslı elektrotlar geliştirilmiştir. Grafen elektrotlar içerisine gümüş ve altın nanopartikülleri katılarak elektriksel iletkenliği arttırmak amaçlanmıştır. Ayrıca grafen, grafenoksitten farklı indirgeme metodları ile üretilmiş ve bu metodların eyleyici performansına etkileri araştırılmıştır.

İletkenlik değeri ve hareket performansı en yüksek olan eyleyici, çift indirgenmiş gümüş katkılı elektrotlar ile hazırlanmıştır. Hareket kabiliyeti 17 mm'dir. Bunu gümüş katkılı hidrazinle indirgeme (6,6mm) ve gümüş katkılı üç indirgeme (1,09mm) takip etmektedir. Bir diğer grup olan altın katkılı elektrotlarda, üretim yönteminin farklılığı elektriksel iletkenlikleri düşürmüş ve eyleyici performanslarının istenilen düzeyden az olmasına sebep olmuştur. Bu grupta altın katkılı hidrazinle indirgenmiş elektrot ile hazırlanan eyleyici 0,18mm hareket ederken altın katkılı çift indirgenmiş elektrot ile hazırlanan eyleyici, eyleyici özelliği göstermemektedir.

Anahtar Kelimeler: Elektro aktif polimer, Eyleyici üretimi, Grafen, Grafenin indirgenmesi, Metal nanopartikül katkılama.

Master Thesis

SUMMARY

SYNTHESIS AND DYNAMIC ANALYSIS OF ACTUATOR WHICH CONTAIN
METAL NANOPARTICLE DOPED GRAPHENE BASED ELCTRODE AND
CHITOSAN ELECTROLYTE

Deha Emre KANAR

Karadeniz Technical University
The Graduate School of Natural and Applied Sciences
Metallurgy and Materials Engineering
Supervisor: Assistant Professor Hülya KAFTELEN
2016, 85 Pages

Ionic polymer - metal composite actuators are members of Electro Active Polymers which are part of smart devices. They are most widely used in artificial muscles. However, the cracks which are formed at the surface of metallic eletrodes, adversely affect the actuator performance. In this study, graphene based electrodes were produced as an alternative for metallic electrodes. Silver and gold nanoparticles were doped into the graphene electrodes thereby increasing their electrical conductivity. In addition, different methods were used to reduce graphene oxide and their effects on the performance of the actuator were investigated.

The actuator which had the highest conductivity value and moving performance was prepared by the double-reduced and silver doped electrodes. The mobility of this sample was 17 mm. Following that, hidrazine-reduced and silver doped actuators (with the mobility of 6,6 mm) and triple reduced silver doped actuators (with the mobility of 1,09 mm) were obtained. In another group, gold doped actuators, different manufacturing process caused lower electrical conductivity and actuator performance. In this group, the hidrazine reduced gold doped actuators had 0,18 mm mobility while the double reduced gold doped actuators showed no mobility.

Key Words: Electro-Active Polymer, Actuator Production, Graphene, Reduction of Graphene, Doping Metal Nanoparticles.

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa No

Şekil 1. Tipik bir IPMC eyleyicinin çalışma görüntüsü.	6
Şekil 2. Şekil bellekli polimer malzemenin şematik hareket döngüsü.	10
Şekil 3. Pnömatik yapay kasın şematik resmi.	12
Şekil 4. Işık tetiklemeli eyleyicinin şematik resmi.	12
Şekil 5. Manyetik tetiklemeli polimerin şematik resmi.	13
Şekil 6. Termal tetiklemeli polimerin şematik resmi.	14
Şekil 7. Dielektrik elastomer polimerin çalışmasının şematik resmi.	16
Şekil 8. İletken polimer eyleyicini ve çalışmasının şematik resmi.	18
Şekil 9. Şarj durumundaki CNT bazlı elektromekanik eyleyicinin şematik görüntüsü	19
Şekil 10. IPMC eyleyicinin durgun hali (a) ve voltaj uygulanmış hali (b).	20
Şekil 11. Tipik bir IPMC eyleyicinin SEM görüntüsü.	20
Şekil 12. IPMC eyleyicinin şematik resmi ve voltaj altındaki hareketi (katyon difüzyonu).	21
Şekil 13. IPMC üretiminde elektrot ile elektrolit birleşim bölgesi.	22
Şekil 14. IPMC eyleyicinin Au elektrot görüntüsü	23
Şekil 15. IPMC eyleyicinin çalışma mekanizması ve çatlak oluşumu ile deforme olması, IPGC eyleyicinin çalışma mekanizması ile stabil kalmasının karşılaştırılmış şematik görüntüsü	24
Şekil 16. RGO - AgNPs üretiminin şematik görüntüsü.	25
Şekil 17. Karbon atomunun allotropları olan elmasın (a) ve grafitin (b) moleküler yapılarının şematik görüntüsü.	25
Şekil 18. Grafenin (a) ve üst üste dizilmesiyle oluşan grafitin (b) kafes yapılarının şematik görüntüsü.	26
Şekil 19. Grafene (a) çeşitli işlemler uygulanarak oluşturulan yapılar: Fulleren (b), CNT (c), Grafit (d).	26
Şekil 20. Grafende hegzagonal kafes yapısındaki C atomlarının yaptığı Sigma (a) ve Pi (b) bağlarının şematik görüntüsü.	27
Şekil 21. CVD tekniğinin şematik resm.	30
Şekil 22. CVD tekniği ile Cu tabaka üzerinde grafen oluşumunun şematik resmi.	31
Şekil 23. Grafen Nano Bant sentezinin şematik görüntüsü.	31

Şekil 24. Mekanik Eksfoliasyonun şematik görüntüsü.	32
Şekil 25. Kimyasal Eksfoliasyon Yönteminin şematik görüntüsü.	33
Şekil 26. GO indirgenmesi ile grafen eldesi yönteminin akış şeması.	33
Şekil 27. GO üretiminin şematik görüntüsü.	35
Şekil 28. GO yapısının modellenmiş görüntüsü.	36
Şekil 29. Hidrazin ile epoksil grupların indirgenmesini gösteren kimyasal tepkimenin şematik görüntüsü.	38
Şekil 30. Grafen esaslı iyonik polimer eyleyici üretim aşamalarının şematik görüntüsü. ..	40
Şekil 31. Toz üretim aşamalarının akış şeması.	41
Şekil 32. (a) IKA marka manyetik karıştırıcı ve (b) ISOLAB marka ultrasonik banyo.	43
Şekil 33. TEKNOSEM Toros marka liyofilizatör cihazı.	44
Şekil 34. Termal indirgeme işlemlerinin yapıldığı fırın.	46
Şekil 35. İndirgeme işlemlerinin genel görüntüsü, (a) tartım işlemi, (b) ultrasonik banyo, (c) manyetik karıştırıcıda yağ banyosunda kondenser ile karıştırma.	47
Şekil 36. Elektrolit üretiminde kullanılan 7x5 cm 'lik teflon tabaka.	49
Şekil 37. Elektrot üretiminde kullanılan 7x4 cm'lik teflon tabaka.	50
Şekil 38. NÜVE marka EV018 model vakumlu etüv.	50
Şekil 39. ZEISS marka taramalı elektron mikroskobu (SEM).	52
Şekil 40. PANalytical X'pert Powder3 model XRD cihazı.	53
Şekil 41. Linseis marka PT1600 model TG/DSC/DTA cihazı.	54
Şekil 42. Van der Pauw metodu ile iletkenlik ölçümünün şematik görüntüsü.	55
Şekil 43. (a) Van der Pauw yöntemi ile elektriksel iletkenlik ölçümü için hazırlanmış numune ve (b) devreye bağlanmış hali.	55
Şekil 44. Van der Pauw ölçümlerinin yapıldığı deney düzeneği.	56
Şekil 45. Performans testi için hazırlanan eyleyici.	57
Şekil 46. Performans testlerinin yapıldığı deney düzeneği.	57
Şekil 47. GO tozunun XRD analiz eğrisi.	58
Şekil 48. GO tozunun TGA analiz eğrisi.	59
Şekil 49. GO tozunun farklı büyütmelelerdeki SEM görüntüleri (a) 1000x büyütme, (b) 5000x büyütme.	59
Şekil 50. Üretilen tozların FTIR analiz sonuçları (a) GO, (b) HHrGO, (c) 3rdGO, (d) LTrGO, (e) LrGO.	60

Şekil 51. (a) HH ile (b) 450 °C'de 45 dk termal yöntem ile ve (c) L-askorbik asit ve sonrasında termal işlem (çift indirgenme) ile indirgenmiş grafen oksitin XRD analizleri.	61
Şekil 52. Ag-HHrGO elektrot malzemesinin (a) ön, (b) arka kısımlarından alınan SEM görüntüleri.	62
Şekil 53. Ag-LTrGO elektrot malzemesinin (a) ön, (b) arka kısımlarından alınan SEM görüntüleri.	63
Şekil 54. Ag-3rdGO elektrot malzemesinin (a) ön, (b) arka kısımlarından alınan SEM görüntüleri.	63
Şekil 55. (a) Ag-LTrGO, (b) Ag-HHrGO ve (c) Ag-3rdGO elektrot malzemelerine ait XRD analizleri.....	64
Şekil 56. Au-HHrGO elektrot malzemesinin (a) ön, (b) arka kısımlarından alınan SEM görüntüleri.	65
Şekil 57. Au-LTrGO elektrot malzemesinin (a) ön, (b) arka kısımlarından alınan SEM görüntüleri.	66
Şekil 58. Au katkılanmış elektrot malzemesinin EDS analizi.....	66
Şekil 59. (a)Ag-LTRGO, (b)Ag-HHrGO, (c)Ag-3rdGO eyleyicilerine ait görüntü.	70
Şekil 60. (a) AuLTRGO, (b) AuRGOHH eyleyicilerine ait görüntü	70
Şekil 61. Ag-HHrGO elektrot içeren eyleyiciye ait (a) konum değişimi görüntüsü, (b) zamana bağlı yer değiştirme ve voltajın değişimi grafiği.....	71
Şekil 62. Ag-LTrGO elektrot içeren eyleyiciye ait (a) konum değişimi görüntüsü, (b) zamana bağlı yer değiştirme ve voltajın değişimi grafiği.....	71
Şekil 63. Ag-3rdGO elektrot içeren eyleyiciye ait (a) konum değişimi görüntüsü, (b) zamana bağlı yer değiştirme ve voltajın değişimi grafiği.....	72
Şekil 64. Au-HHrGO elektrot içeren eyleyiciye ait (a) konum değişimi görüntüsü, (b) zamana bağlı yer değiştirme ve voltajın değişimi grafiği.....	72
Şekil 65. Au-LTrGO elektrot içeren eyleyiciye ait (a) konum değişimi görüntüsü, (b) zamana bağlı yer değiştirme ve voltajın değişimi grafiği.....	73
Şekil 66. Ag-HHrGO kodlu eyleyicinin performans testi sonrası (a) yüzey ve (b) kesitin SEM görüntüsü.	74
Şekil 67. Ag-LTrGO kodlu eyleyicinin performans testi sonrası (a) yüzey ve (b) kesitin SEM görüntüsü.	74
Şekil 68. Ag-3rdGO kodlu eyleyicinin performans testi sonrası (a) yüzey ve (b) kesitin SEM görüntüsü.	75
Şekil 69. Au-HHrGO kodlu eyleyicinin performans testi sonrası SEM görüntüsü (2000X büyütme).	75

Şekil 70. Au-LTrGO kodlu eyleyicinin performans testi sonrası SEM görüntüsü
(1000X büyütme). 77



TABLolar DİZİNİ

	<u>Sayfa No</u>
Tablo 1. Akıllı malzemelerin sınıflandırması.....	2
Tablo 2. EAP'lerin sınıflandırılması	4
Tablo 3. EAP türlerinin avantaj ve dezavantajları.....	5
Tablo 4. Aktif polimerlerin sınıflandırılması.	9
Tablo 5. Başlıca grafen üretim yöntemleri	29
Tablo 6. GO'nun farklı indirgeme yöntemleri ve özellikleri	37
Tablo 7. Ag-HHrGO ile üretilen elektrodun iletkenlik ölçüm verileri.....	67
Tablo 8. Ag-LTrGO ile üretilen elektrodun iletkenlik ölçüm verileri.....	67
Tablo 9. Ag-3rdGO ile üretilen elektrodun iletkenlik ölçüm verileri.....	68
Tablo 10. Au-HHrGO ile üretilen elektrodun iletkenlik ölçüm verileri.....	68
Tablo 11. Au-LTrGO ile üretilen elektrodun iletkenlik ölçüm verileri.....	68
Tablo 12. Üretilmiş olan elektrotların iletkenlik değerleri.	69

SEMBOLLER DİZİNİ

EAP:	Elektro Aktif Polimerler
IPMC:	İyonik Polimer Metal Kompozit
IBMC:	İyonik Biyopolimer Metal Kompozit
IPGC:	İyonik Polimer Grafen Kompozit
CVD:	Kimyasal Buhar Çöktürme
CNT:	Karbon Nanotüp
SWNT:	Tek Çeperli Karbon Nanotüp
MWNT:	Çok Çeperli Karbon Nanotüp
GO:	Grafen
rGO:	İndirgenmiş Grafenoksit
HHrGO:	Hidrazin ile İndirgenmiş Grafenoksit
LTrGO:	Çift İndirgenmiş Grafenoksit
3rdGO:	Üç İndirgenmiş Grafenoksit
Ag-HHrGO:	Gümüş Katkılı Hidrazinle İndirgenmiş Grafenoksit
Ag-LTrGO:	Gümüş Katkılı Çift İndirgenmiş Grafenoksit
Ag-3rdGO:	Gümüş Katkılı Üç İndirgenmiş Grafenoksit
Au-HHrGO:	Altın Katkılı Hidrazinle İndirgenmiş Grafenoksit
Au-LTrGO:	Altın katkılı Çift İndirgenmiş Grafenoksit
IL:	İyonik Sıvı
CHI:	Kitosan
L-CHI:	Düşük Moleküler Ağırlıklı Kitosan
M-CHI:	Orta Moleküler Ağırlıklı Kitosan
L-asc. :	Vitamin C / Askorbik Asit

1. GENEL BİLGİLER

1.1. Giriş

Tarih boyunca insanlar, biyolojik varlıkları işlevsellik açısından taklit eden materyaller üretmeye çalışmışlardır. Bunlara örnek olarak günümüzden binlerce yıl öncesinde üretilmiş ve eksik parmakların yerine kullanılan seramik parmak kalıntıları verilebilir. İlerleyen teknolojik gelişmeler ile üretilen malzemeler de gelişmiştir. Bilim ve teknolojinin hızla geliştiği günümüz dünyasında küresel çaptaki yarış, malzeme bilimi alanında yeni üretim teknolojilerinin dolayısıyla da üstün özellikli mühendislik malzemelerinin ortaya çıkmasına neden olmaktadır. Araştırmacılar ve üretici firmalar, bu istekleri karşılamak için iki farklı yönde araştırmalarını sürdürmektedir. Bunlardan birincisi, uzun ve zahmetli bir araştırma ve geliştirme sürecini bünyesinde barındıran ve geleneksel malzemelerin yerine kullanılacak olan yeni malzemelerin üretilmesi ve özelliklerinin geliştirilmesidir. Bu yöntem, hem zaman aldığından hem de maliyetli olduğundan her zaman tercih edilmez. İkinci yöntem ise, halen kullanılmakta olan malzemelerin mevcut özelliklerinin geliştirilmesini kapsamaktadır. Firmalar ve araştırmacılar tarafından yapılan çalışmalarla geleneksel olarak kullanılan pek çok malzeme yeni tekniklerden ve süreçlerden geçirilerek mevcut özellikleri ve performansları geliştirilebilmektedir. Artık sadece basit görevleri yerine getiren malzemeler değil, tıpkı canlı varlıklar gibi tepki verebilen malzemeler üretilmektedir.

Dünya standartlarında kimya, fizik ve mühendislik alanlarının uzman kadrosunun dikkatini çekmeyi başarmış akıllı malzemeler, güncel ve geleceğin teknolojisini oluşturmaya başlamışlardır. Nano ölçekten makroskobik ölçeğe akıllı malzemeler; nanobilim, nanoteknoloji, tıp, mühendislik, biyoteknoloji, ilaç endüstrisi, askeri uygulamalar gibi birçok alanda yaygınlık kazanmaya başlamıştır. Çevresel ve harici bir uyarana kendine has tepki veren akıllı malzemeler sürekli olarak geliştirilen malzeme grubunu oluşturmaktadırlar. Akıllı malzemeler üzerinde yapılan çalışmalar iki farklı yola bölünmüştür. Bunlardan ilki makroskobik yaklaşımdan başlayarak diğeri ise moleküler boyuttan başlayarak ilerler. İlk yaklaşım genellikle fizik ve mühendislik alanlarında ele alınırken ikinci yaklaşım ise daha çok kimya dalını ilgilendirir. Günümüzde akıllı malzemelerin kendisinin ve sınırsız özelliklerinin daha iyi anlaşılabilmesi için farklı disiplinler arasında köprü kurulmaya çalışılmaktadır.

Bilim ve teknolojide kullanılan malzemelerdeki hızlı gelişmeler sayesinde, moleküler düzeye gömülü zekâ da hızla gelişmektedir. Bu akıllı malzemeler çevresel değişimleri algılayarak işler ve bu değişimlere kendilerine has yöntemler ile yanıt verebilirler (şekil bellekli alaşımlar, piezoelektrik malzemeler vb.) [1]. Tablo 1’de akıllı malzemelerin sınıflandırılması verilmiştir.

Tablo 1. Akıllı malzemelerin sınıflandırması.

Akıllı Malzemeler					
Özellik Değişimi			Enerji Dönüşümü		
Malzeme	Uyarıcı	Etki	Malzeme	Uyarıcı	Etki
Termokromik	Termal enerji	Spektrum yansıtma	Fotovoltaik	Işınım enerjisi	Elektrik akımı
Magneto-reolojik	Manyetik alan	Viskozite	Termoelektrik	Elektrik akımı	Sıcaklık farkı
Termotropik	Termal enerji	Faz dönüşümü (iletkenlik, geçirgenlik, çözünebilirlik değişimi ve hacimsel genleşme)	Elektro aktif polimer	Elektrik akımı	Gerilme, kasılma
Şekil hafızalı	Termal enerji	Kristal faz dönüşümü (şekil değişim etkisi)	Elektro-sınırlayıcı	Elektrik akımı	Gerilme, kasılma
			Fotoluminesans	Ultraviyole spektrumlu Işıma	Görünür spektrumlu ışımaya

Eyleyiciler, ışık, nem, sıcaklık, basınç ve elektrik potansiyeli gibi bir harici uyarıcı sinyal aldığı anda mekanik karşılık veren akıllı malzemelerdir [2,3]. Özellikle biyomedikal alandaki eyleyiciler yapı ve fonksiyon açısından, makro ölçekten nano ölçeğe, yeni özellikler ihtiva eden yapılara bürünme gereksinimi duymaktadırlar. Örnek olarak biyomedikal eyleyici yapılar, hücreler organeller hatta moleküler yapılarla etkileşimden uzuv değişimine kadar geniş bir alanı kapsamaktadır. Hücre manipülasyonu için gerekli aygıtlar tek kullanımlık olabilirken, yapay hücre kasları işlevlerini milyarlarca kez sorunsuz yerine getirmek zorundadır. Açıkça görülmektedir ki bu farklı uygulama alanları, mukavemet

değerleri, biyo uyumluluk, rijitlik gibi malzeme özelliklerinin de farklılık göstermesini gerektirmektedir [4].

Yeni tip malzemelerde istenen ortak özellik ise yüksek çalışma verimi, mekanik uyum, yüksek hasar toleransı, hızlı tepki süresidir. Uygulamaya bağlı olarak hafif, kolay imal edilebilir olmaları, kompakt ve basit yapıya sahip olmalarının yanında düşük maliyetli olmaları da istenmektedir. Çoğu uygulamada bu yeni teknolojiler, geleneksel sistemlerle birlikte çalışan ve tamamlayıcı bir rol üstlenen konumdadır [4].

Polimerler, akıllı malzemeler gibi yeni teknolojiler adına umut verici adaylardır. Teknolojik gelişmelere paralel olarak, geleneksel metal ve alaşımlarının yerini, otomobil, havacılık, elektronik, ev eşyaları gibi alanlarda polimerler almaktadır. Polimerik malzeme teknolojisindeki muazzam gelişmeler sonucu çeşitli işleme teknikleriyle ısmarlama özelliklere (elektrik, mekanik vb.) sahip polimer üretilmesi geliştirilmiştir [5].

Polimerler, inorganik malzemelere kıyasla çekici özelliklere sahiptir. Hafif, ucuz ve kolay işlenebilir olmaları, talebe göre uyarlanabilir karmaşık şekiller ve özelliklerde üretilebilmesine imkân tanımaktadır [6]. Elektrik alanı, ph, manyetik alan ve ışık gibi dış uyaranlara maruz kalmaları sonucu şekil veya boyut değişimi olarak karşılık veren polimerler bilinmektedir ve son yıllarda bu polimerler üzerinde çalışmalar yapılmıştır [6]. Bu tip akıllı polimerlere genellikle aktif polimer denmektedir [7]. Aktif polimerlerin en önemli uygulama alanı biyomimetik (doğayı mekanik olarak kopyalama) uygulamalarıdır. Yapay zekâ, yapay göz, yapay kas çalışmaları biyomimetik bilime dâhildir [4]. Biyomimetik (taklit) alanda kullanılan polimerler elektriksel bir uyarana karşın şekil veya boyut değişimi gösteren polimerlerdir ve kısaca Elektro Aktif Polimerler(EAP) olarak adlandırılmaktadırlar [7].

Elektro aktif polimerler, yapay kaslar ve sensörler gibi potansiyel uygulamalarından dolayı, kabul edilmiş akademik ve endüstriyel uygulamalara sahiptir [8,9]. Elektrik alan veya coulomb kuvvetleri tarafından uyarılarak boyut veya şekil değişimi gösteren EAP'ler, elektronik elektro aktif polimerler olarak adlandırılmaktadır. Dielektrik elastomer eyleyiciler, sıvı kristal elastomerler elektronik EAP'lere örnek olarak verilebilir. İyon hareketliliği veya konjuge yüzeyler arası iyon difüzyonu ile boyut veya şekil değiştiren EAP'ler ise iyonik elektro aktif polimerler olarak adlandırılmaktadır. İyonik polimer metal kompozit (IPMC) eyleyiciler bu türeden EAP'lerdir. Tablo 2'de elektro aktif polimerlerin sınıflandırılması ve örnekleri görülmektedir [4,7].

Tablo 2. EAP'lerin sınıflandırılması [4,7].

Elektro Aktif Polimerler (EAP)			
Elektronik EAP		İyonik EAP	
Tür	Örnek	Tür	Örnek
Piezoelektrik polimerler	Poly(vinylidene fluoride) (PVDF)	Polimer jeller	PAAc, PVA, PAN
Elektrosınırlayıcı polimerler	PVDF esaslı kopolimerler (PVDF-TrFE, PVDF-HFP)	İyonik polimer-metal kompozit (IPMC)	Metal ile kaplanmış iyon değişimli membranlar (Nafion/Pt)
Fleksoelektrik polimerler	Likit kristal elastomerler	Konjuge polimerler	PPy, PANi
Dielektrik polimerler	Silikon elastomerler Akrilik elastomerler Poliüretan elastomerler	Karbon nanotüpler	SWCNT, MWCNT

Elektronik EAP'ler hareket sağlayabilmeleri için genellikle yüksek uyarma seviyelerine ($>150 \text{ V}/\mu\text{m}$) ihtiyaç duyarlar. Elektronik EAP'ler yüksek enerji yoğunluğu verilisaniye aralığında bir tepki süresine sahiptirler. DC voltaj uygulandığında büyük kısıtlamalar olmaksızın hava ortamında çalıştırılabilir olmaları bu malzemeleri robotik uygulamalar için potansiyel malzeme yapmaktadır. Ancak genel olarak bu malzemeler düşük sıcaklık eyleyici uygulamalarında yetersiz camsı geçiş sıcaklıklarına sahiptirler [7].

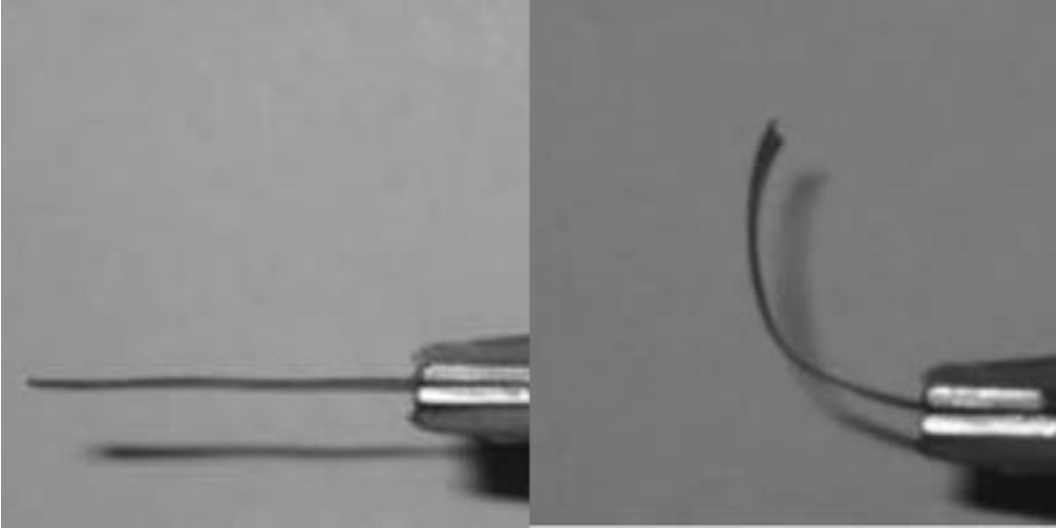
Elektronik EAP'lerin aksine İyonik EAP'ler düşük aktive gerilimine (1-5 V) ihtiyaç duyarlar yani daha düşük gerilimler altında eyleyici özelliklerini kazanabilirler. Ancak bu malzemelerin kısıtlamalarından birisi ıslak veya katı elektrolit olarak çalıştırılabilir olmalarıdır. Genellikle sulu sistem operasyonlarında ise suyun hidrolizi tarafından olumsuz etkilenmektedirler. Ayrıca iyonik EAP'ler elektronik olanlar ile karşılaştırıldığında düşük yanıt verme hızına sahiptirler. Buna rağmen iyonik olanların deformasyon miktarları elektronik olanlara göre daha fazladır ve bu deformasyon mekanizması biyolojik kas deformasyonuna, elektronik olanlara göre daha fazla benzerlik taşımaktadır.

Tablo 3’de iyonik ve elektronik EAP’lerin avantaj ve dezavantajları verilmiştir[10].

Tablo 3. EAP türlerinin avantaj ve dezavantajları [10].

EAP tipi	Avantaj	Dezavantaj
Elektronik EAP	<ul style="list-style-type: none"> - Oda koşullarında uzun süre çalışabilirler. - Hızlı tepki süresine sahiptirler. - DC uygulaması esnasında gerilimlerini tutabilirler. - Nispeten büyük eyleyici kuvvetleri 	<ul style="list-style-type: none"> - Aktivasyonları yüksek voltaj gerektirir. - Gerilim ve stres arası uyum gereklidir aksi halde malzeme deforme olabilir. - Düşük camsı geçiş sıcaklığı.
İyonik EAP	<ul style="list-style-type: none"> - Aktivasyonları düşük voltajda gerçekleşebilir. - Çoğunlukla bükülme aktivasyonu gösterirler. - Bükülme aktivasyonları oldukça iyidir. 	<ul style="list-style-type: none"> - DC altında gerilimlerini koruyamazlar. - Yavaş tepki süresine sahiptirler - Nispeten düşük eyleyici kuvvetleri. - İstisnalar dışında tutarlı bir malzeme üretmek zordur. - Sulu sistemlerde çalışma çok zordur.

İyonik polimer metal kompozit (IPMC) ve karbon polimer kompozitler gibi elektro aktif polimerler, hafiflik, düşük voltajlara hızlı ve yumuşak tepkileri ve büyük yer değiştirmeleri sayesinde son yıllarda büyük ilgi çekmişlerdir. Genellikle bir IPMC, bir elektrolit membranın iki adet altın, platin, paladyum gibi metalik elektrot arasına sıkıştırılmasıyla oluşturulur [11]. Bu tip yapay kas malzemeleri, iyon ihtiva eden ve bu iyonların hareketine imkân tanıyan bir polimerik elektrolitin, iki esnek ve geniş yüzey alanına sahip metal elektrot arasında sıkıştırılmasıyla oluşturulur. Metal elektrotlar genellikle Platin veya Altındır [12,13]. Dış katmanları oluşturan iki elektroda gerilim uygulandığı zaman, iç kısımdaki polimer elektrolitin içerdiği iyonlar, karşıt yüklü elektroda doğru harekete geçerler. İhtiva edilen iyonların (anyonlar ve katyonlar) boyutları birbirinden farklıdır. Boyutu farklı olan iyonların karşılıklı zıt hareketleri ile bir elektrot yüzeyinde şişme diğer yüzeyde ise çekme gerçekleşmektedir. Tüm bu hareketlerin dışa vurumu, üç tabakalı IPMC eyleyicide, eğilme (bending) etkisi olarak gözlemlenmektedir [14]. Şekil 1 de bir IPMC eyleyicinin voltaj uygulanmadan önceki şeklinin voltaj altında nasıl değiştiği görülmektedir [7].



Şekil 1. Tipik bir IPMC eyleyicinin çalışma görüntüsü [7].

Jang Woo Lee ve Kiwon Park önderliğinde yapılan çalışmalarda IPMC eyleyicinin çalışma çevrimlerinden sonra metalik elektrot yüzeylerinde çatlaklar oluştuğu gözlemlenmiştir. Elektrot yüzeyinde çatlak oluşumu IPMC eyleyicinin hidrasyon düzeyini etkiler. Çatlak bölgeden dışarıya sıvı kaçması durumunda eyleyicinin enerji tüketimine neden olarak hareket performansını düşürebilir [15,16]. Bu nedenle iyi elektriksel özelliklere sahip ve çatlak oluşumu daha az olan malzemeden yapılmış bir elektrot eyleyiciler için önemli bir avantaj sağlamaktadır [11]. Son zamanlarda tek çeperli karbon nano tüpler (SWNT), iyi elektriksel özelliklerinden dolayı elektrot malzemesi olarak kullanılmaya başlanmıştır. Ken Mukai ve arkadaşlarının yapmış olduğu çalışmada polimer katkısız ikinci nesil tek çeperli karbon nano tüp (SG-SWNT) ile üretilen elektrotların, daha önceleri üretilen kuru EAP eyleyicilerden çok daha iyi bir performans sergiledikleri ortaya konmuştur [17]. Viljar Palmre önderliğinde yapılan bir çalışmada karbürleşmiş SWNT ile üretilmiş elektrot malzemesinin eyleyici üzerindeki etkileri incelenmiştir ve SWNT yüksek elektrik iletkenliği, elektrokimyasal stabilite, mezogözeneklilik ve yeterli özellikli yüzey alanı nedeniyle elektrot yapımında öncelikli olarak seçilmiştir [11]. Buna karşın SG-SWNT üretimi ve eşit dağılımı zor ayrıca pahalı bir yöntemdir. Grafen tabakalar, kendilerine özgü olağan üstü mekanik termik ve elektrik özelliklerinden dolayı ve doğada bol bulunan grafitten imal edilebilir olması, SG-SWNT yerine kullanılabilir alternatif bir madde olarak gösterilebilir. Ayrıca grafen, SG-SWNT'den daha ucuza üretilebilir bir malzemedir [18]. Jaehwan Kim önderliğinde yapılan çalışmada hidrofobik ve lazer çizimli indirgenmiş grafen oksit (rGO) tabakalarından üretilmiş elektrotlar kullanılarak yapılan dayanıklı bir iyonik

polimer grafen kompozit eyleyici üretilmiştir. Hem üretilen eyleyicinin bütünü hem de su ve iyonik sıvı ile üretilen elektrolit membran belirgin bir deformasyona uğramadan son derece dayanıklı bir çalışma sergilemiştir [19]. Taeseon Hwang önderliğinde yapılan çalışmada ise birkaç katmanlı grafen tabakası ile yönlendirilmiş şeffaf dielektrik elastomer eyleyicinin eğilme (bending) performansı incelenmiştir. Frekans ve voltaja bağlı olarak eğilme performansının 29µm ile 946µm arası değiştiği gözlemlenmiştir [20].

Elektronik tekstil ürünleri, cerrahi aletler, biyomedikal cihazlar, yapay kaslar gibi akıllı malzeme uygulamaları, biyolojik olarak parçalanabilen veya biyo-uyumlu polimer kullanımını gerektirmektedir. Son yıllarda araştırılan ve biyo-bozunurluk, biyo-uyumluluk, biyo-aktivite yönünden olumlu özellikler sergileyen kitosan (CHI) yukarıda sıralanan akıllı malzeme uygulamalarında önemli bir rol üstlenmektedir. Moleküler düzeyde iyonik sıvılar ile uyumlu kitosan ile yapılan araştırmalarda bu maddenin biyosensör olarak kullanılacağı görülmüştür [21,22]. Jinzhu Li önderliğinde yapılan çalışmada SWNT elektrotlar ve kitosan ve iyonik sıvı ile üretilen elektrolit membran yapılı bimorf elektromekanik yapılı bir eyleyici üretmeyi başarmışlardır [23]. Luhua Lu önderliğinde yapılan çalışmalarda çok çeperli karbon nanotüp (MWNT) elektrot ile kitosan ve iyonik sıvı tabanlı elektrolit membrandan üretilmiş çok moleküllü eyleyiciyi geliştirmişlerdir [24]. Grafen film ve kitosan - iyonik sıvı ile daha az yüzey çatlakları içeren iyonik elektro aktif polimer üretimi mümkündür [11].

Grafen, hegzagonal kafes yapısında dizilmiş grafit tabakalarının tek bir tanesine verilen isimdir. İki boyutlu bir malzeme olan grafen üstün mekanik, termal, optik ve elektrik özelliklerine sahiptir. Ancak üretim yöntemlerinden biri olan kimyasal oksidasyon sonucu ortaya çıkan oksitlenmiş grafit veya grafen oksit, iletkenliğinin çok düşük olduğundan dolayı indirgeme işlemine tabi tutulmadan eyleyici üretiminde kullanılamaz. Grafen oksit indirgenip, yapısındaki oksijenli bileşikler uzaklaştırıldıktan sonra iletkenliği, iyonik polimer eyleyici üretiminde dış elektrot olarak kullanılacak düzeyde olan grafen (indirgenmiş grafen oksit) elde edilir.

Bu tez çalışması kapsamında, modifiye edilmiş Hummers [72] metodu kullanılarak doğal grafit tozundan grafen oksit (GO) üretimi gerçekleştirilmiş ve üretilen GO'nun karakterizasyon çalışmaları yapılmıştır. Üretilen GO Hidrazin Hidrat, Askorbik Asit ve termal indirgenme yöntemleri kullanılarak, indirgenmiş grafen oksit (rGO) üretimi gerçekleştirilmiştir. FTIR ölçümleri alınarak farklı indirgeme yöntemlerinin oksit uzaklaştırmadaki etkileri incelenmiştir. İndirgenen grafen oksit içerisine farklı metal nano

partiküller katkılanarak iletkenliği arttırmak amaçlanmıştır. Üretilen metal nano partikül katkılı rGO, CHI içeren süspansiyon içerisinde disperse edilerek elektrot malzemesi dökülmüş ve kurutulmuştur. Van der Pauw yöntemi kullanılarak elektrotların direnç ölçümleri yapıldı. Farklı indirgeme ve farklı metal katkılama işlemlerinin elektrot malzemesinin iletkenliğine olan etkileri gözlemlenmiştir. Elektrolit tabakası için CHI ve İyonik Sıvı (IL) ihtiva eden süspansiyon hazırlanarak dökülmüş kurutulmuştur. Hazırlanan elektrolit membran iki adet elektrot arasına sıkıştırılarak oluşturulan eyleyici etüv içinde, ağırlık altında, tam yapışma ve tam kuruma için belirli bir süre bekletilmiştir. Kurutma işlemlerinin ardından grafen esaslı iyonik polimer eyleyiciye gerilim uygulanmış ve işlevselliği ile çalışma durumları gözlemlenmiştir. Tüm basamaklarda Taramalı Elektron Mikroskop (SEM) görüntüleri alınmıştır.

1.2. Aktif Polimerler

Polimer araştırma alanları, pasif polimer araştırmalarından çevresel uyaranlara tepki veren aktif polimerlere doğru hızlı bir ilerleme içerisinde. Aktif polimer araştırmaları özellikle biyo medikal ve havacılık uygulamalarındaki akıllı malzeme ihtiyacı ile daha da artmıştır. Sentez, analiz ve moleküler modellemedeki ilerlemeler, araştırmacılara aktif polimer sistemleri geliştirmeleri için gerekli temel bilgi ihtiyacını karşılamaktadır. Biyolojik sistemler de biyomimetik ve biyonik çözüm planları için ortaya çıkan bu yeni ve yenilikçi malzemeleri anlamamızda yardımcı olmaktadır. Ortaya çıkan aktif polimerler pH, ısı, ışık, elektrik alan, manyetik alan, elektrik gerilimi gibi uyaranlara karşı yanıt verirler. Uyarıcı sistem ve verilen yanıt malzemedan malzemeye çeşitlilik göstermektedir. Aktif polimerler yapı ve çalışma şekli bakımından farklılıklar göstermektedir. Şekil bellekli polimerler; şekil değiştirebilen polimerler ve hidrojellerdir. Biyolojik sistemler; polimerik eyleyiciler, sensörler ve anahtarlardır. Aktif yüzeyler; doku rejenerasyonu ve kontrollü ilaç salınımı için kullanılan polimerik sistemlerdir.

Aktif polimerleri daha geniş kapsamda sınıflandıracak olursak, Elektro aktif ve Elektro olmayan (non-elektroaktif) olmak üzere iki ana başlıkta incelemek mümkündür.

Tablo 4. Aktif polimerlerin sınıflandırılması.

Aktif Polimerler		
Non-Elektroaktif polimerler	Elektroaktif polimerler	
	Elektronik EAP	İyonik EAP
• Kimyasal Tetiklemeli Polimerler		
• Şekil Bellekli Polimerler	• Ferroelektrik Polimerler	• İyonik Polimer Jel
• Şişirilebilir Yapılar	• Dielektrik Elastomerler	• İletken Polimerler
• Işık Tetiklemeli Polimerler	• Elektro - Sınırlayıcı Elastomerler	• Karbon Nanotüp Eyleyiciler
• Manyetik Tetiklemeli Polimerler	• Likit Kristal Elastomerler	• İyonik Polimer-Metal Kompozit
• Termal Tetiklemeli Polimerler	• Elektro-viskoelastik Elastomerler	

1.2.1. Non-Elektro Aktif Polimerler

Yapay kas malzemesi olarak ilk kullanılan polimerik malzeme pH duyarlı olup 1950 yılında geliştirilmiştir. O zamandan bu yana pH, ısı, kimyasal, termal ve ışık gibi uyarılara şekil ve boyut değişimi duyarlı birçok polimerik jel geliştirilmiştir [7].

1.2.1.1. Kimyasal Tetiklemeli Polimerler

Kimyasal aktifleşmiş polimerler, nispeten yavaş bir süreçte olsa, kimyasal malzemeler ile etkileşerek boyut değiştirebilen malzemelerdir. Örneğin bir lastik parçası yağ içine bırakılırsa zamanla çözücü ile etkileşerek şişebilir. Polimerik jel yapay kaslar ile yapılan ilk çalışmalarda daha çok pH etkileşimi araştırılmıştır. Çapraz bağlı poliakrilik jeli en çok çalışılan kimyasal tetiklemeli polimerdir. Bu jel asidik ortamdan bazik ortama alındığında artan bir boyut değişimi sergilemektedir ancak mekanik yönden zayıftır. Farklı ve mukavemeti yüksek polimerler bulmak için araştırmacılar son 20 yıldır çalışmalarını sürdürmektedirler [7].

Yoshida önderliğinde yapılan bir çalışmada araştırmacılar, pH duyarlı ve şişme – büzülme salınımı yapan bir polimerik jel geliştirmişlerdir. Ritmik şişme – büzülme

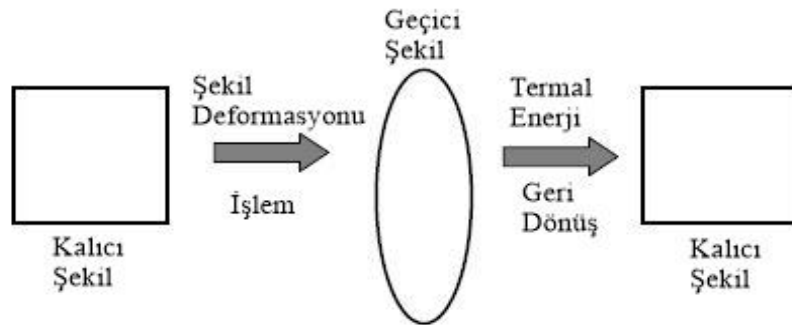
salınımları birleştirme ısı ve pH duyarlı Poli(N-izopropilakrilamid-ko-akrilik asit-ko-bütülmetakrilat) polimerik jeli ile sağlanmıştır [25].

pH salınım reaksiyonları, sürekli akış tank reaktöründe belirli zaman araklıkları ile sistemin pH'ı değiştirilerek yapılır. Reaktör tankındaki polimerik jel pH ile aktif hale geldiğinde şişme – büzülme salınım tepkisi gösterir [7].

Bu gruba mensup bir diğer polimerik jel, Poliakrilonitril (PAN) oksidize edilip sabunlaştırıldığında tıpkı poliakrilik asit jeller gibi davranış sergiler [26]. PAN fiberler daha yüksek mukavemete sahiptir ve tepki süreleri daha kısadır. Reaktör tankı içerisinde hızlı asit baz ortam değişimi sonucu %70 oranındaki boyut değişimini birkaç saniye içinde gerçekleştirirler [27]. Ayrıca PAN lifler, mevcut polimer esaslı eyleyici türünde ticari olarak kullanılmasının yanı sıra tekstil üretiminde ve karbon elyaf üretiminde ön bileşik olarak kullanılmaktadır [26]. Tipik olarak PAN lifler, akrilamid, metil akrilat, metil metakrilat gibi polimerlerin az miktarları ile polimerize edilir ve bu yüzden PAN modifikasyonları arasında mekanik kuvvet farkı gözlemlenebilir. Eyleyici ve yapay kas uygulamalarında kullanılan PAN liflerin mukavemet özelliklerini geliştirmek için çalışmalar yapılmaktadır. Örneğin laboratuvar ortamında aktive edilmiş bir PAN lif ağırlığının 30-750 kat fazlasını taşıyabilmektedir [7].

1.2.1.2. Şekil Bellekli Polimerler

Şekil hafızalı malzemeler dış uyaranlara tepki olarak şekil değiştiren ve uyaran varlığı ortadan kalkınca eski şekline dönen malzemelerdir. Termal olarak tetiklenmiş şekil hafıza etkisi en yaygın kullanılan türdür. Şekil hafıza etkisi gösteren polimerler şekilleri deforme olduğunda belirli bir sıcaklığın üzerine ısıtıldığında kalıcı şekillerine geri dönerler (Şekil 2). Kalıcı şekil, çekme ve enjeksiyon döküm gibi tekniklerle üretilebilir [7].



Şekil 2. Şekil bellekli polimer malzemenin şematik hareket döngüsü [7].

Şekil bellekli polimerler, servis ortamında işlevlerine göre bir şekil deformasyonuna uğrarlar. Daha sonra ısı ile tetiklendiklerinde eski kalıcı şekil formlarına dönerler. Bu şekil döngüsü moleküler boyuttaki çapraz bağlar ile sağlanır [7].

1930’lu yıllarda bilim insanları, belirli bir geçiş sıcaklığı üzerine ısıtıldığında şekil hafıza etkisi gösteren metalik bileşikler keşfetmişlerdir. O zamandan bu yana Nikel – Titanyum şekil bellekli metalik malzemesi, üstün biyo uyumluluğu nedeniyle, ortodonti, kardiyovasküler stent, askeri uygulamalar gibi birçok alanda ve eyleyici yapımında kullanılmıştır [28]. Şekil hafızalı polimerler de kendilerine dinamik uzay aracı parçaları gibi birçok uygulama alanı bulmuşlardır. Gelecek için umut vadeden bu polimerlerin biyo uyum ve biyolojik olarak parçalanabilir olmaları sebebiyle insan vücudu içerisinde birçok uygulama alanı geliştirilmektedir [29,30].

1.2.1.3. Şişirilebilir Yapılar

Mc Kibben kası olarak adlandırılan pnömatik yapay kaslar, bir motor tarafından yönlendirilen gaz basıncı ile kasılabilen yapılardır. Basit tasarımları, her iki uçtan (giriş ve çıkış) bağlantı elemanları ile kapatılmış esnek membran bir çekirdekten oluşmaktadır. Membran iç kısmında oluşan gaz basıncı nedeniyle şişerek dışa doğru radyal bir çıkıntı oluşturur. Genellikle yüksek basınçlarda çalıştırılan sistemde elde edilen hareket miktarı hacim değişikliği ile dolayısıyla basınç kuvveti ile doğru orantılıdır [7].

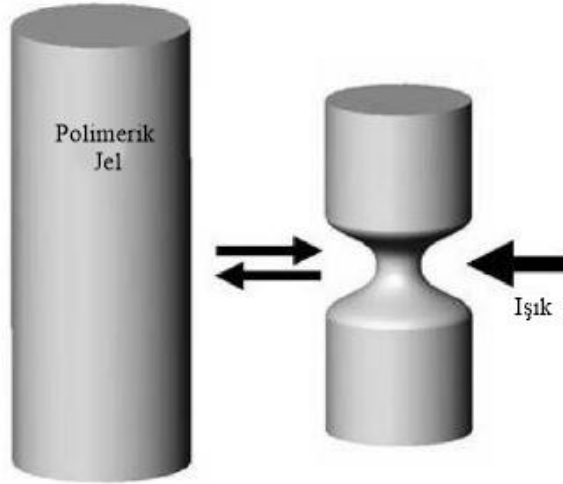
Biyolojik kas gibi hareket kontrolü için karşıt çiftler halinde kullanılan bu yapılar pozisyon ve uygulanan kuvvetlerin farklılıkları ile farklı eklem açlarına imkân tanıyan yapay kas olarak kullanılmaktadırlar (Şekil 3). Robotik uygulamalarda yapay kas olarak kullanılan bu yapıların dizaynı 1929’lara dayanmaktadır. Ancak ilk üretilen numuneler zayıf ve çok karmaşık yapıda olduklarından istenilen ilgiyi çekmemişlerdir. Gelişen teknoloji ile birlikte geliştirilen yeni özellikler kazanan pnömatik yapay kaslar günümüzde ki konumu; 60gr ağırlığındaki bir eyleyici 3500N yüke dayanabilmektedir [7].



Şekil 3. Pnömatik yapay kasın şematik resmi [7].

1.2.1.4. Işık Tetiklemeli Polimerler

Kimyasal bir uyarı ile tetiklenmiş polielektrolit jellerin deformasyonu mekano-kimyasal etki olarak adlandırılırken ışık ile indüklenen polielektrolit jellerin deformasyonu mekano-fotokimyasal etki olarak adlandırılmıştır [31]. Işık tetiklemeli polimerik jellerin hareket mekanizması ultraviyole ışık ile aktive olur. Ultraviyole ışık eyleyici üzerine gönderildiğinde jel içerisinde bir iyonizasyon reaksiyonu başlatarak iç ozmotik basınçta değişikliğe neden olur ve jelin deforme olmasını sağlar. Işın kaldırıldığında jel yavaşça eski haline geri döner (Şekil 4) [32].



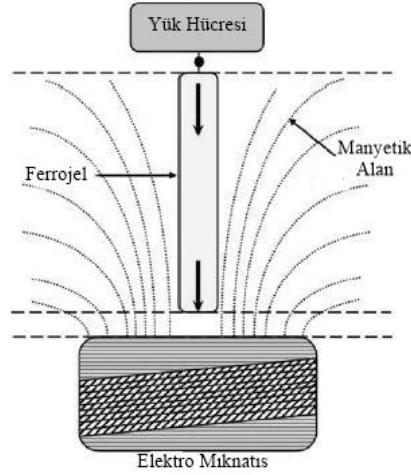
Şekil 4. Işık tetiklemeli eyleyicinin şematik resmi [7].

Geliştirilen yeni malzemeler ultraviyole gibi zararlı ışınlar yerine lazer ışınlar ile aktive edilebilirler. Polarize bir lazer ışını ile tetiklenen azobenzen polimerler ve oligomerler yüzeysel kabarma sergilemektedirler [33].

1.2.1.5. Manyetik Tetiklemeli Polimerler

Manyetik alan değişikleri nedeniyle gerilim gösteren polimerler ferrojel olarak adlandırılmaktadırlar [1]. Ferrojeller çapraz bağlanmış polimer ağı içerisinde dağılmış monodomein ferro sıvılar içerirler. Bu manyetik partiküller, polimer zincirlerine güçlü adhesif bağlar ile bağlanmışlardır. Düzgün bir manyetik alan içerisinde jel üzerinde Einstein-de Haas etkisi haricinde net bir kuvvet görülmemektedir. Manyetik alan gradyanı uygulandığında, manyetik partiküller üzerinde yüksek manyetik alan tarafına doğru net vektörel kuvvetler gözlemlenmiştir. Jel içerisine dağılmış partiküller makroskobik ölçekte bir deformasyona sebebiyet vermektedirler (Şekil 5). Hızlı çalışma ve hassas kontrol edilebilirlik ile birlikte, uzama, kasılma, bükülme gibi geniş hareket yönü yelpazesi, manyetik tetiklemeli polimerler için eyleyici üretiminde umut vadetmektedir [34].

Manyetik parçacıklar, poli (N-izopropil akrilamid) ve poli (vinil alkol) jel boncukları, polimerik jel içerisine dahil edilerek manyetik alan altında hizalandığında hızlı ve kontrol edilebilir birer yapı ortaya çıkmaktadır. Kas kasılmalarını taklit edebilen bu yapı ile hızlı ve güvenli bir eyleyici sistemi geliştirmek kolaylaşmıştır [7].



Şekil 5. Manyetik tetiklemeli polimerin şematik resmi [7].

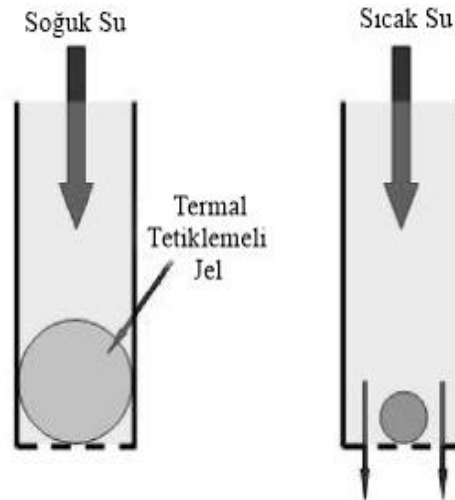
Elektro mıknatısın eksenini boyunca asılı bir ferrojela uzama hareketi için manyetik alan uygulanmış ve küçük bir histerisiz gözlenmiştir. Tek eksenli uzama miktarı akım yoğunluğu ile orantılı iken uzama ve akım şiddeti ilişkisi çapraz bağlanmaların miktarının fonksiyonudur [34]. Tepki süresi saniyenin sadece onda biridir ve parçacık boyutundan bağımsızdır. Ferrojeller aktivasyon sırasında genellikle hacimsel değişme göstermezler [6].

1.2.1.6. Termal Tetiklemeli Polimerler

Termal olarak aktive olan polimerler, genellikle 20 – 40 °C sıcaklık aralığında, ısıl faz geçişleri nedeniyle hacimsel değişimler göstermektedirler. Bu polimerler genellikle 20 – 90 saniye tepki süresi aralığında 100 kPa kasılma kuvveti üretebilirler (Şekil 6) [6].

Poli(vinil metil eter) ,PVME, en çok kullanılan polimer çeşididir ve 38 °C sıcaklıkta faz geçişine uğrar. Bu sıcaklık altında suda tamamen çözünen PVME, sıcaklık artışı ile hidrofilik yapıdan hidrofobik yapıya dönüşerek bir polimer ağı oluşturur. PVME gama ışını radyasyonu ile çapraz bağlı hidrojele dönüşür ve sıcaklık artışı ile oluşan hacim değişikliği sonucu küçülme su moleküllerinin jel ağından dışarı atılmasına sebep olur. Sıcaklık değişiminin yol açtığı hacim değişimi thermoresponsive olarak adlandırılır ve bu durumdan dolayı PVME, yumuşak eyleyici üretimine uygundur [35].

Bir thermoresponsive hidrojinin deformasyon tepkileri polimer ağının içerisine dahil edilmiş yüzey aktif maddeler veya iyonik gruplar ile kontrol edilebilir ve eklenen madde konsantrasyonuna bağlı olarak değişir. Hızlı ve duyarlı hidrojeller, homojen dağılımlı poroziteli PVME kullanılarak geliştirilmektedir. 1 cm³'lük bir PVME poroz jel 10 – 40 °C sıcaklık aralığındaki ısı değişikliğine 20 – 90 saniyelik tepki süresinde karşılık vermiştir [35].



Şekil 6. Termal tetiklemeli polimerin şematik resmi [7].

Şekilde görülen termal tetiklemeli polimer valf bu sınıfın en çok üretilen ve geliştirilen uygulamasıdır. Isı değişimi nedeniyle hacimce küçülen polimer valf görevi görerek ısı akışına izin verir [36].

1.2.2. Elektro Aktif Polimerler

Son on yılda büyük gelişme kaydeden elektro aktif polimerler, tetikleme mekanizması olarak, elektronik elektro aktif polimerler ve iyonik elektro aktif polimerler olmak üzere iki ana grupta incelenmektedir.

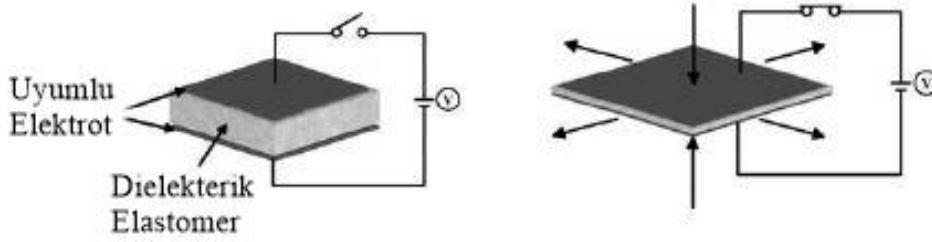
1.2.2.1. Ferroelektirik Polimerler

Yaygın olarak kullanılan ferroelektrik polimer Poli(viniliden florür-trifloroetilen)'dir. Flor atomlarının yüksek elektronegatifliği sebebiyle polimer omurgası üzerinde yerel dipoller oluşur. Polimer bir elektrik alanına girdiğinde dipollerin hizalanması ile polarize bölgeler oluşur. Elektrik alanı uzaklaştırıldıktan sonra bu polarize etki devam eder ve yeniden düzenleme ile geri dönüşümlü üç boyutlu moleküler değişiklikler olur. Bu değişiklikler farklı hareket doğrultuları için kullanılır [37].

Ferroelektrik polimerlerin üretimi ve işlenmesi kolay, karmaşık şekilde üretime uygun ayrıca ucuz ve hafiftirler. Ancak düşük gerilim düzeyleri ve düşük gerilim enerjileri bu polimerlerin pratik uygulamalarını sınırlar [38]. Kimyasal, termal ve mekanik etkilere karşı savunmasız olmalarına rağmen çeşitli yüzeylere uygun olarak üretilebilir ve bir elektronik devreye kolayca entegre olabilirler [39]. Hava, vakum veya su ortamında çalışabilen ferroelektrik polimerlerin en büyük sınırlamaları üretilen elektrotların yorulma dayanımlarının düşük olmasıdır [7].

1.2.2.2. Dielektrik Elastomerler

Dielektrik elastomerler, elektrik enerjisi girişi ve mekanik enerji çıkışı arasında çok etkili bir bağlaşım gösterirler [37]. Dielektrik elastomer eyleyiciler, sıkıştırılmaz ve son derece deforme olabilen dielektrik ortam ile yapılır. Elektrik alan, bir kapasitörün paralel plakalarına uygulandığında plakalar arası Maxwell stresi adı verilen bir stres oluşturur. Bu hareket elastomeri sıkıştırarak genişlemesine yol açar (Şekil 7) [40]. Ayrıca ön gerilme uygulayarak istenilen yönde hareket kısıtlama ve hareket yönlendirme yapmak mümkündür. Eyleyici ve sensör yapımı için uygun olan dielektrik elastomerler genellikle elektrostatik sert polimerler olarak adlandırılırlar [6].



Şekil 7. Dielektrik elastomer polimerinin çalışmasının şematik resmi [7].

1.2.2.3. Elektro – Sınırlayıcı Elastomerler

Elektro – Sınırlayıcı Elastomerler, NASA Langley Araştırma Merkezinde 1999 yılında geliştirilen bir elektro aktif polimer türüdür. Bu elastomer iki bileşenden oluşmaktadır: bunlardan ilki esnek ve makromoleküler bir omurgadır, ikincisi ise bu omurgaya bağlı, aşıl olarak adlandırılan yan zincirlerdir. Bu aşıl, üç boyutlu elastomer ağ ve elektrik alan duyarlı polar kristal bölgeleri oluşturmak için omurga üzerinde kristalize olmuş çapraz bağlar olarak bulunurlar. Bu malzemeler bir elektrik alana maruz kaldığında net dipoller oluşturarak ve dipoller tarafından oluşturulan itici güç ile omurga zinciri hizalanır. Bu hizalanma omurganın deformasyonuna ve şekil değişimine sebebiyet verirken elektrik alan kaldırıldığında omurga tekrar eski haline dönebilmektedir [41].

1.2.2.4. Likit Kristal Elastomerler

Likit kristal elastomerler, monodomainlerden oluşan ve nematik ağ yapısına dağılmış iletken polimerlerden oluşan kompozit malzemelerdir ve uygulanan elektrik enerjisi veya termal enerji sonucu aktif hale gelebilirler [6]. Termal yada elektrostatik değişiklikler ile uyarılan likit kristaller yan zincirlerinin yeniden düzenlenmesi ve hizalanması ile aktive olurlar [37]. Hareketleri hızlı ancak geri dönüşleri nispeten daha yavaştır. Soğutma ile orijinal boyutlarına geri dönebilirler [7].

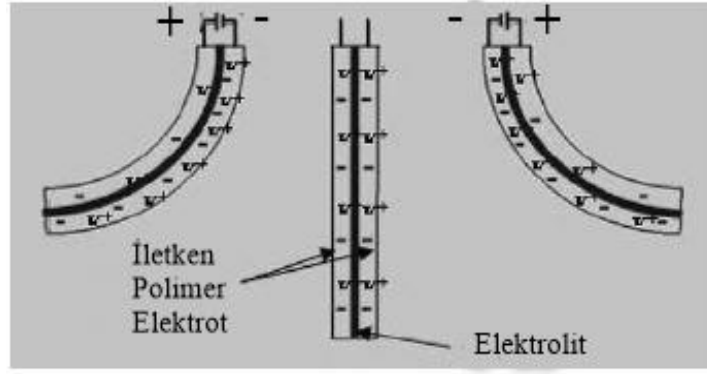
1.2.2.5. İyonik Polimer Jel

Polimerik jel olan PAN'ın elektrikle tetiklenmesi daha önceleri incelenmiş ve uygulamaya geçirilmiş bir teknolojidir. Uygulanan elektrik alan ile anot yüzey liflerin kısalması ve katot yüzeyde liflerin uzaması PAN'ın hareket mekanizmasıdır. Elektrik alanın kutupları değiştirildiğinde hareketin yönü de değişmektedir. Kontrolü oldukça basit olan bu yöntemin dezavantajı ise 3 – 4 çevrim sonrası PAN liflerin deformasyona uğrayarak işlevlerini kaybetmeleridir [42].

Daha sonraları iyonik PAN ile yapılan çalışmalarda gözlemlenen bulgular, iyon difüzyonu için gereken zamanın hareket süresini uzattığı ve elektrotlar tarafından üretilen gerilmeler ile jel yüzeylerinin büyük oranda deformasyona uğramasıdır. Ayrıca mukavemet özelliklerinin düşük olmasından dolayı ticari uygulamalar için tercih edilmezler [6].

1.2.2.6. İletken Polimerler

İletken polimerler, iletken organik maddelerdir. Bu malzemelerin hareket mekanizması ve sonucundaki şekil değişimi polimer omurgası üzerindeki iyonların hareketi veya yüzey oksitlenmeleri ile üretilir. İyon kompozisyonundaki farklılıklar ile beraber solvent akışı da gözlenebilir. Boyutsal değişimin birinci faktörü, polimer zincirleri arasındaki iyonların uzaklaştırılmasıdır, ikinci faktör olarak solvent akışı kabul edilebilir (Şekil 8) [37]. İletken polimer eyleyicinin temel yapısı iki polimer şerit arasına sıkıştırılmış elektrolit tabakadır. Polimer şeritler elektrokimyasal hücrede elektrot görevi üstlenirler. Elektrik potansiyel eyleyiciye uygulandığı zaman anot ve katotta gerçekleşen indirgenme ve oksidasyon işlemleri görülür. Yüklerin dengelenmesi için iyonlar polimerden veya elektrolitten içeri veya dışarı aktarılırlar. İyonların toplandığı bölgelerde şişme azaldığı bölgelerde ise daralma meydana gelerek hareket sağlanmış olur [43].



Şekil 8. İletken polimer eyleyicini ve çalışmasının şematik resmi [7].

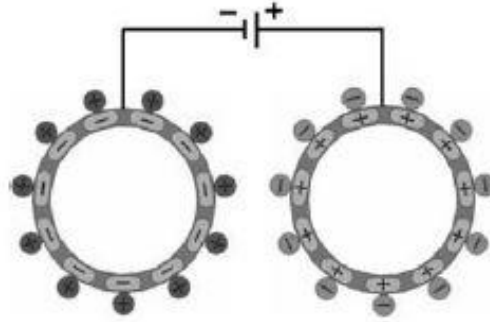
Eyleyicinin tepki süresi elektrotlar kalın olduğunda moleküler difüzyonun süresine bağlıdır. İnce olduğunda ise katmanlar arası elektrolit direnci etkilidir. Bu konuda ince elektrotlar ve yüksek iletkenliği olan elektrolit kullanılması çözüm olabilir. Bu çözümler sonrası iletken polimer eyleyicilerin mikromekanik eyleyici elemanlar olarak kullanılması ve geliştirilmesi söz konusu olmaktadır [43].

En yaygın olarak kullanılan iletken polimerler elektro-çökeltme veya kimyasal metotlar ile sentezlenen Polipirol (PPy) ve Polianilindir (PAN). Bu polimerlerin özellikleri elektro-çökeltme sentezleri sırasında kullanılan solvent ve tuzlara bağlıdır. İyonik sıvı elektrolit ile hazırlanan eyleyicilerinin ömürleri binlerce kat arttırılabilir. Birkaç milimetrelük hareketle onlarca newtonluk kuvvet üretebilirler. Yapılan çalışmalarda 100mm'lik bir yer değiştirme gözlemlenmiştir. Oluşan ufak deformasyonlar robotik uygulamalar için ihmal edilebilir ve bu tip malzemeler robotik uygulamaların vazgeçilmez malzemelerindendir [37].

1.2.2.7. Karbon Nanotüpler

Karbon nanotüpler 1999 yılında üstün elektriksel ve mekanik özelliklerinden dolayı EAP dünyasına yeni bir vizyon getirmişlerdir [6]. Tipik haliyle en bilinen nanotüpler tek duvarlı karbon nanotüplerdir ve çapları en az 1,2 nm olup eyleyici çalışmalarında kullanılanları, Van der Waals kuvvetlerinden dolayı bir araya gelerek en az 10 nm çapında demetler oluştururlar. Bu malzemelerin hareket kabiliyetleri yüzey şarjına bağlıdır, bu nedenle çok duvarlı nanotüpler erişilebilir yüzey alanlarının az olmasından dolayı verimsiz kabul edilirler (Şekil 9) [37]. Hareket mekanizması bir elektrolit içinde süspansiyon haline getirilmiş nanotüplerde gözlenir. Nanotüpler elektrik akımı ile yüklendikten sonra bağ yapılarındaki değişim hareket mekanizmasının temeli olarak kabul edilir. Bir karbon nanotüp içerisinde elektronların akış yolu karbon atomları arasındaki konjuge bağlar ile

temin edilmektedir. Elektrolit, elektrolit ile karbon nanotüp arasında iyonik bir dengesizlik yaratarak karbon nanotüp yüzeylerde çift katmanlı elektriksel ortam oluşturur. C – C arası bağların uzunluğu nedeniyle elektron çıkarılmasıyla oluşan pozitif yük itme kuvvetlerini artırır. Bu itme çekmeden oluşan kuvvetler makroskobik boyutta şekil değişimine neden olmaktadır [7].



Şekil 9. Şarj durumundaki CNT bazlı elektromekanik eyleyicinin şematik görüntüsü [44].

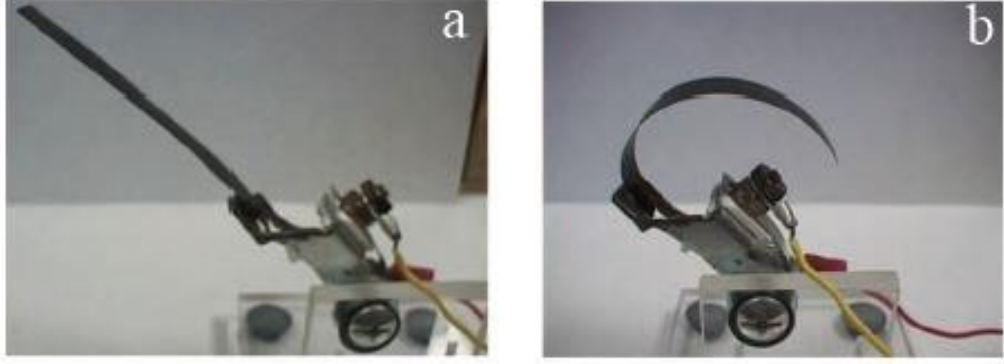
Karbon nanotüpler üstün elektriksel ve mekanik özelliklerinden dolayı gelecek teknolojisi adına umut vadetmektedirler. Ayrıca eyleyici üretiminde de büyük potansiyel taşımaktadırlar [7].

1.2.2.8. İyonik Polimer – Metal Kompozitler

İyonik Elektro Aktif Polimer ailesinin bir üyesi olan ve çok fonksiyonlu bir akıllı malzeme özelliği taşıyan IPMC malzemeler, 1997 – 98 yılları arasında NASA JPL laboratuvarında, Dr Yousef Bar – Cohen önderliğinde, New Mexico üniversitesi, Yapay Kaslar Araştırma Merkezi direktörü Mohsen Shahinpoor ile yapılan ortak çalışmada gün ışığına çıkmışlardır. Ancak ilk iyonik polimer ve polimer jel fikri 1991 – 93 yıllarında Osada tarafından ortaya atılmıştır [45].

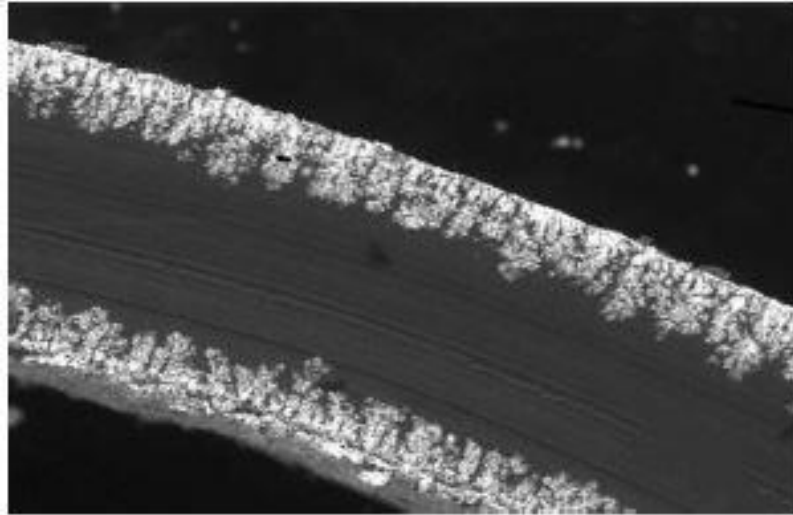
İyonik polimer – metal kompozit (IPMC) eyleyiciler, iyonik polimer olan bir polielektrolit tabakası ile metal, grafit, grafen ve sentetik metal gibi iletken elektrot tabakaları ile oluşturulan lamine kompozit yapıya sahiplerdir. Düşük voltajlara karşı büyük deformasyon oranları ile tepki göstermeleri, sensörler, eyleyiciler, enerji depolama gibi alanlarda uygulama bulmasına olanak tanımıştır. Özellikle IPMC'ler düşük voltaj gerektiren biyomimetik robotik uygulamalarında, yumuşak ve kendi kendine çalışabilmelerinden

dolayı mükemmel adaylar olarak gösterilmişlerdir. IPMC eyleyiciler biyolojik kaslar gibi davranırlar bu da yapay kas olarak kullanılmalarının da büyük rol sahibidir (Şekil 10) [45].



Şekil 10. IPMC eyleyicinin durgun hali (a) ve voltaj uygulanmış hali (b) [45].

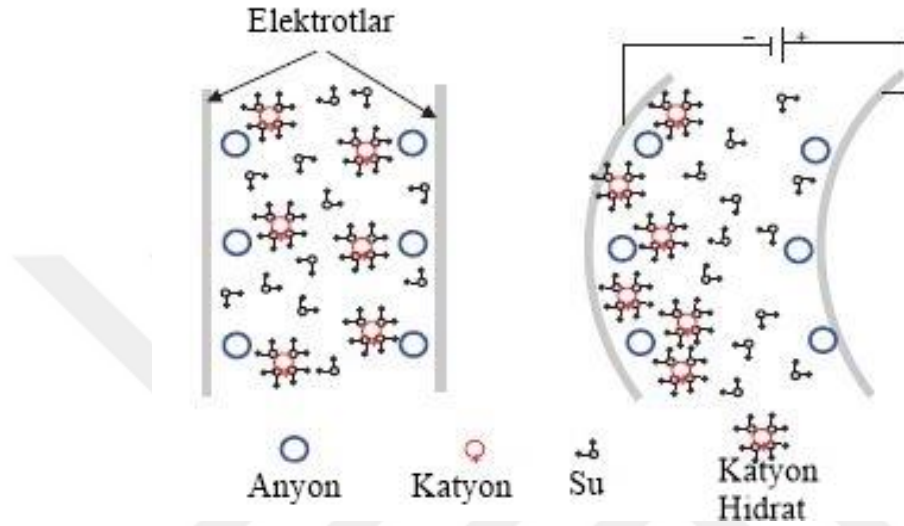
Bir IPMC'nin omurgasını iyon hareketine olanak sağlayan polimerik malzemeden yapılmış elektrolit tabaka oluşturur (Şekil 11). Farklı birçok membran elektrolit olarak kullanılabilir ancak en yaygın olarak kullanılan Nafion'dur. Bu polimer ayrıca H^+ geçişine izin verdiği için yakıt hücrelerinde de kullanılırlar [46].



Şekil 11. Tipik bir IPMC eyleyicinin SEM görüntüsü [45].

İletken elektrot tabakaları arasına sıkıştırılmış bir iyonik polimer elektrolit, ağ yapısı içerisinde çözünmüş dengeli pozitif ve negatif iyonlar barındırır. Polimer ağ yapısı küçük solvent cepleri ihtiva eder ve voltaj uygulanmasıyla iki ince sınır tabaka ağ yapısı içerisinde oluşur. Uygulanan gerilim sonucu katot tarafında katyonca zengin tabaka oluşurken anot tarafında katyonca fakir tabaka oluşmaktadır. Katot tarafındaki katyonlarca polimer ağ

yapısı genişir ve anot tarafına doğru bir eğilme meydana gelir (Şekil 12). Elde edilen hareket derecesi kullanılan polimerik malzemeye, karşıt iyon tiplerine, metalik elektrotun kalitesine ve elektrot ve elektrolitin kalınlığı ile yüzey alanına bağlıdır [37]. Kullanılan solventin –genelde su bazlı solventler kullanılmaktadır- elektroliz voltaj değeri aşıldığında elektrotlar ve elektrolitte kabarmalar gözlemlenir ve eyleyici tahrip olur [46].



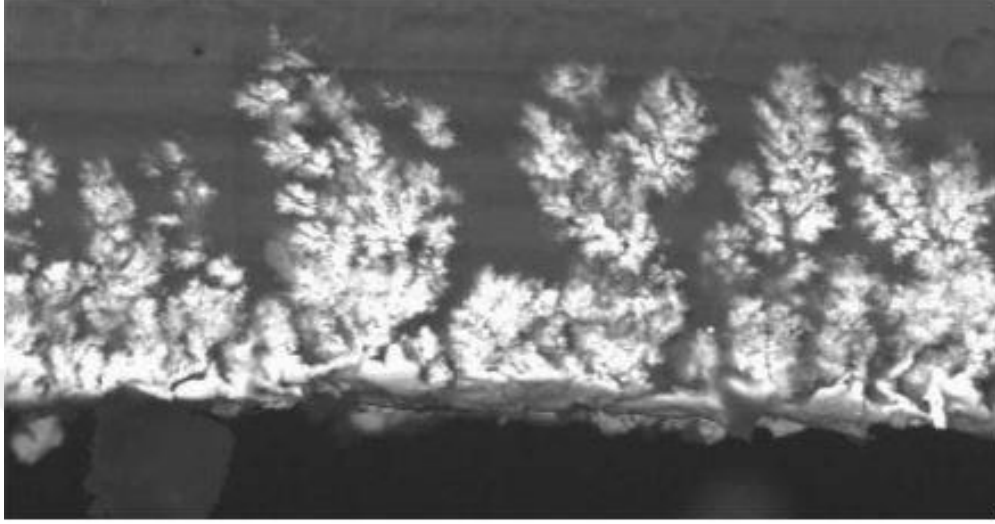
Şekil 12. IPMC eyleyicinin şematik resmi ve voltaj altındaki hareketi (kasyon difüzyonu) [45].

Basit bir ifadeyle iyonik polimer elektrolit dışında bulunan elektrotlara gerilim uygulandığında anot tarafına doğru bir eğilme gözlemlenir. Bu eğilmenin sebebi iki olaya bağlıdır. Birincisi iyon taşınması ikincisi ise solvent taşınması ki bunlar genelde su molekülleridir [45].

Bir IPMC üretimi elektrolit için uygun polimeri seçmekle başlar. Sülfonat veya karboksil gibi anyon kasyon grupları içeren perflorik alkenler, geniş polimer omurgaları sebebiyle elektrolit üretimi için uygundur. Kısa yan zincirleri su molekülü ve iyonların difüzyonuna olanak sağlar. Stiren / divinilbenzen bazlı gruplar da azot atomları ile sabitlenmiş iyonik gruplar, fenil halkalarında ikamet ederler ve bu grubu IPMC üretimi için uygun hale getirirler. Çapraz bağlı ve rijit polimerlerdir [45].

İkinci aşama elektrolit membranın iki geniş yüzeyinin metalik elektrot ile kaplanmasıdır. Bu kaplama işlemi iki ayrı süreçten oluşmaktadır. Başlangıç işlemi bir redoks işlemidir. Pt(NH₃)₄HCl veya AuCl₂ gibi metal tuzlarının LiBH₄ veya NaBH₄ gibi indirgeyici ajanların tepkimeleri ile Pt, Au gibi soy metallerin oksitlenmiş metal iyonları polimerik elektrolitin yüzeylerini kaplarlar. Daha sonra bu metal oksitler çeşitli yöntemler veya

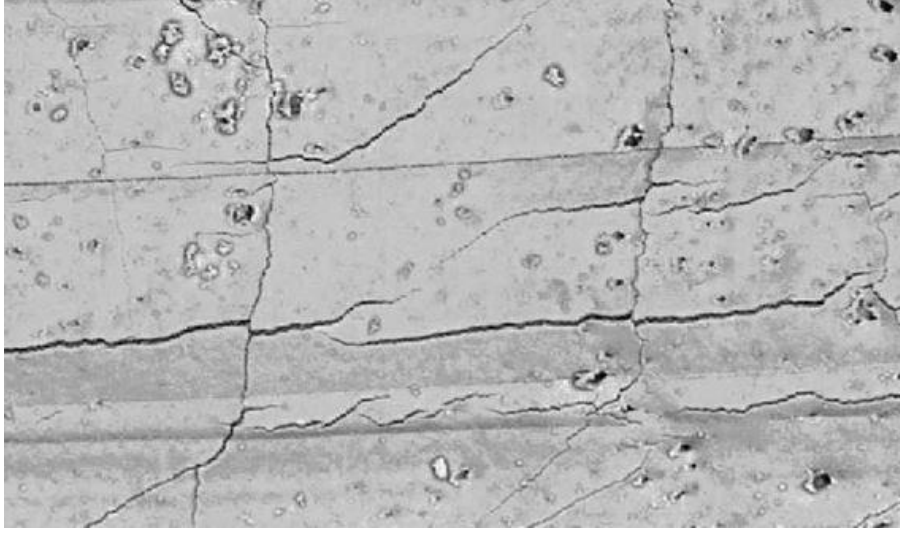
kimyasallar ile metal atomlarına indirgenirler. Bu işlem sonrası polimerik ağ içerisine ilerlemiş vaziyette metalik dentritik kollar gözlemlenir (Şekil 13). Bu işlem ile 40 – 60 nm kalınlığında elektrot tabakaları oluşturulabilmektedir [45].



Şekil 13. IPMC üretiminde elektrot ile elektrolit birleşim bölgesi [45].

Yapılan bir çalışmada Nafion ve Kitosan (CHI) iyonik polimerleri ile oluşturulan IPMC eyleyiciler başarılı olmuştur. Sonuçlar düşük voltajlarda yüksek hareket kabiliyeti göstermiş ve bu yeni polimer gelecek için umut vadetmiştir. Bu bağlamda biyoyumluluğu yüksek ve deniz canlılarının kabuklarından üretilen CHI polimerinin kullanımı eyleyici üretiminde yeni dizaynların ortaya çıkmasına sebep olmuş ve İyonik Biyopolimer – Metal Kompozit (IBMC) eyleyicilerinin üretimine başlanmıştır. CHI temel olarak katyonik polisakkarit olduğundan, Pt, Pd, Au gibi elektrotlar ile çok fonksiyonlu nanokompozit üretimine uygundur [45].

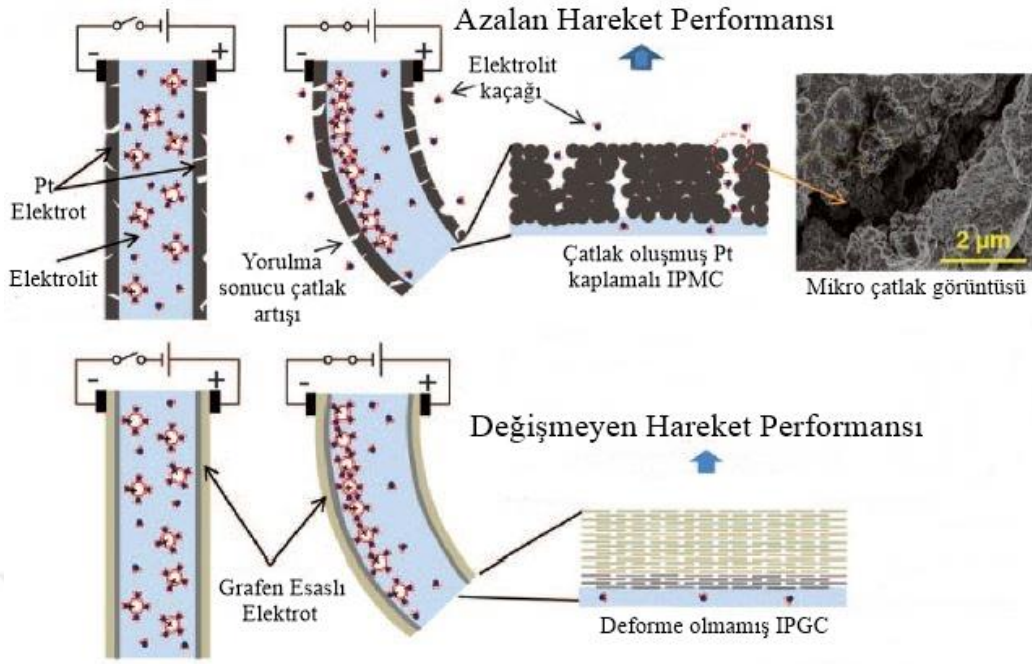
IPMC veya IBMC eyleyicilerin performanslarını etkileyen birçok parametre bulunmaktadır. Elektrolitin; iyon taşıma özelliği ve kapasitesi, elektrotların; iletkenliği, yorulma ömürleri, korozyon dayanımları gibi faktörlerinin yanında eyleyicinin çalışma koşulları ve çevrim sayısı gibi birçok faktör de eyleyici performansını ve ömrünü etkileyen durumlardandır. Ayrıca gerek elektrolitin gerek elektrotların maliyeti ve üretim aşamasındaki kimyasal ajanların çevreye olan etkileri göz önüne alındığında bu faktörler de dezavantaj olarak sınıflandırılabilir. Ancak tüm bunların yanında bu tür eyleyicilerin en büyük kısıtlamaları çalışma esnasında, çevrim sayısı arttıkça metalik elektrotların yorulması ile ortaya çıkan mikro çatlaklardır. Bu çatlaklardan su moleküllerinin ve elektrolitin dışarı sızması eyleyici performansına olumsuz yönde büyük etkiler yaratmaktadır [47,48].



Şekil 14. IPMC eyleyicinin Au elektrot görüntüsü [45].

Şekil 14 de görülen Au elektrot yüzeyindeki çatlaklar, elektrolit üzerine kaplanma sonrası oluşmuş çatlaklardır. Bu çatlaklar çalışma sonrası eğilmeler ve yorulma ile daha da büyümektedir. Büyüyen ve yeni oluşan çatlaklar, elektrotların dirençlerinin artmasına sebebiyet vermekte ve böylece iletkenliği düşen elektrot işlevini yerine getirmek için daha fazla gerilim değerine ihtiyaç duymakta veya hiç çalışmamaktadır [45].

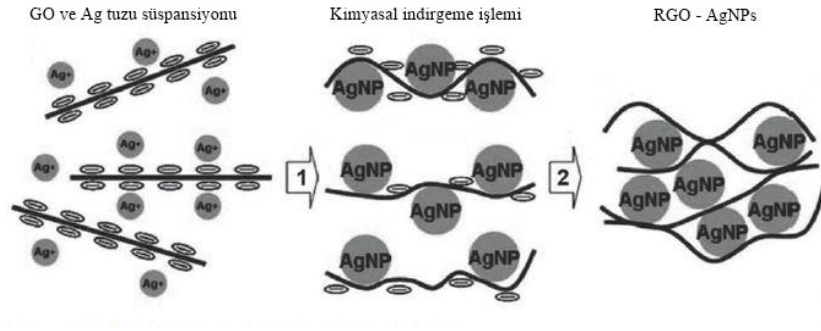
Böylece alternatif elektrot malzemelerinin arayışı başlamıştır. Yeni tasarımda aranan özellikler; yüksek iyonik iletkenlik, nano ağ kanallarına sahiplik ve mekanik uyumluluktur. Amaçlanan yüksek performanslı eyleyici üretimi için incelemeler başlamıştır [49,50]. Bu amaç çerçevesinde, özel olarak, grafen türevleri iyonik polimer membranlar üzerindeki uyumları ve üstün özelliklerinden dolayı gelişmiş eyleyici üretimine olanak tanımaktadır. Çalışma performansının üstünlüğü ve mekanik özelliklerinin iyi olmasından dolayı grafen esaslı iyonik polimer eyleyici üretimi; çatlaksız, hidrofobik ve sıvı geçişine izin vermeyen elektrotlar ile İyonik Polimer – Grafen Kompozit (IPGC) eyleyici türünün doğmasına sebep olmuştur (Şekil 15) [45].



Şekil 15. IPMC eyleyicinin çalışma mekanizması ve çatlak oluşumu ile deforme olması, IPGC eyleyicinin çalışma mekanizması ile stabil kalmasının karşılaştırılmış şematik görüntüsü [51].

Yapılan çalışmalar ile indirgenmiş grafen oksit (RGO) kullanılarak birçok hibrit elektrot üretilmiştir. Örneğin RGO – MWCNT hibrit elektrot ile eyleyici başarılı bir şekilde üretilmiştir [52]. RGO tabanlı eyleyiciler nispeten büyük gerilmeler sergilemelerine rağmen malzeme üzerinde oluşan çeşitli, kontrol edilemeyen kusurlar ile malzeme özelliklerinin bozulmasından dolayı elektrokimyasal aktivite ve elektrik iletkenliği hala istenilenden düşük seviyededir [53].

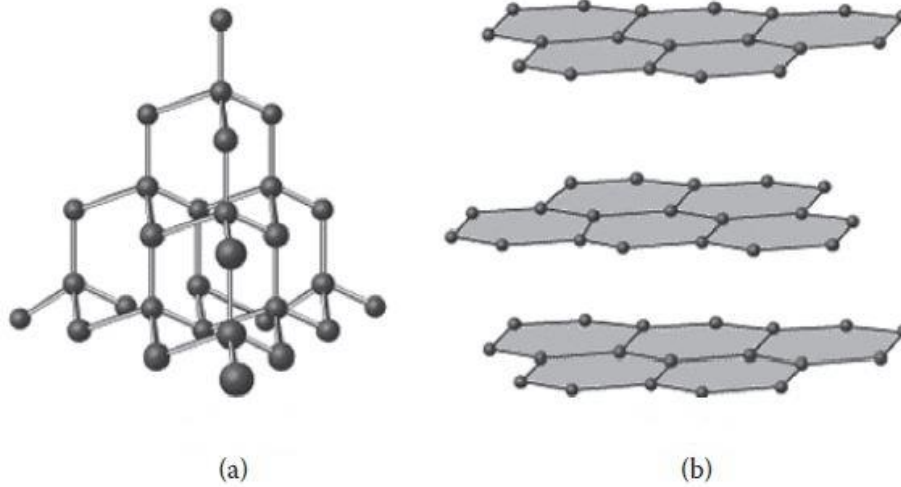
Wei Chen önderliğinde bu sorunun üstesinden gelmek için yapılan çalışmada, süspansiyon halindeki grafen oksit (GO) ve Ag tuzu kimyasal bir indirgeme ajanı ile indirgenerek, RGO tabanlı ve Ag nano partikül (AgNPs) katkılı hibrit elektrot üretilmiştir (Şekil 16). İletkenliği ve kapasitans özelliği yüksek elektrotlar ile istikrarlı elektrokimyasal performans sergileyen eyleyici üretmek mümkün olmuştur ayrıca üretilen eyleyici nispeten daha büyük yer değiştirme sağlamıştır [53].



Şekil 16. RGO - AgNPs üretiminin şematik görüntüsü [53].

1.3. Grafen

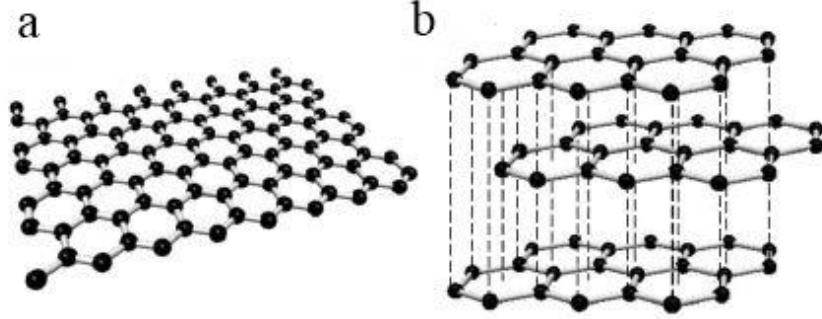
Karbon, Latince kömür anlamına gelen ‘carbo’ kelimesinden adını alır. Karbon, bilinen diğer elementlerden daha stabil yapılar oluşturabilmek için sp , sp^2 ve sp^3 hibritleşmesini yapabilen eşsiz bir elementtir. Elmas karbonun bir allotropudur ancak en yaygın allotropik formu doğada bolca bulunan grafitir (Şekil 17) [54].



Şekil 17. Karbon atomunun allotropları olan elmasın (a) ve grafitin (b) moleküler yapılarının şematik görüntüsü [55].

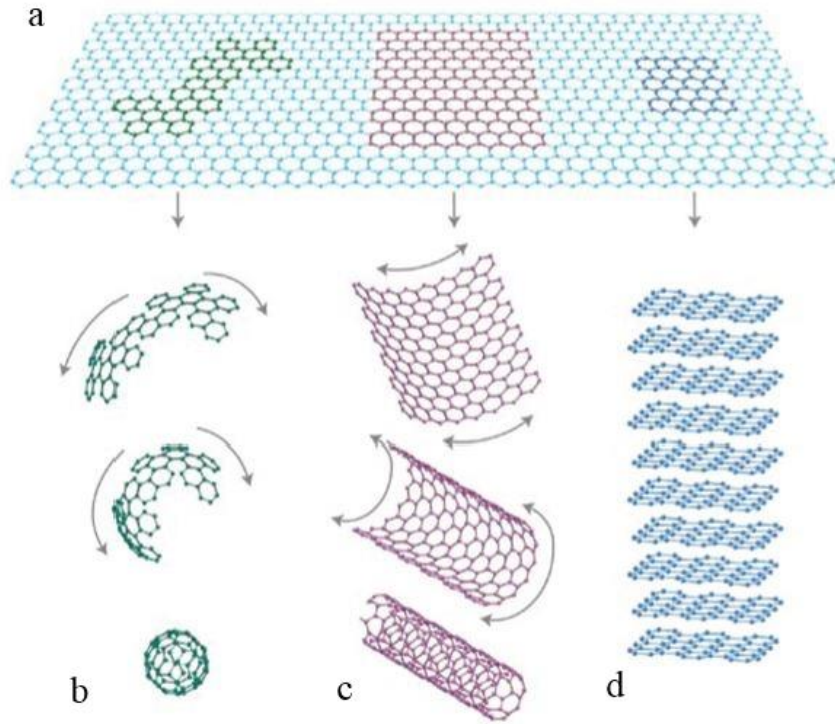
Grafit zayıf Van der Waals kuvvetlerinin bir arada tuttuğu, üst üste istiflenmiş aralarında 0,34nm boşluk bulunan tabakalardan oluşmaktadır. Bu tabakaların tek bir tanesi 2 boyutludur ve petek yapısında dizilmiş karbon atomlarının sp^2 hibritleşmesi yapması sonucu oluşmaktadır[54].Grafen, grafiti oluşturan tabakaların tek bir tanesine verilen isimdir ve bu isim ilk olarak 1994 yılında Boehm, Setton ve Stumpp tarafından literatüre tanıtılmıştır. Akademik ve endüstriyel alanın büyük ilgisini çeken grafen eşsiz mekanik,

optik ve elektrik özelliklerine sahip ve son yılların en cazip nano malzemelerinden birisidir [54].



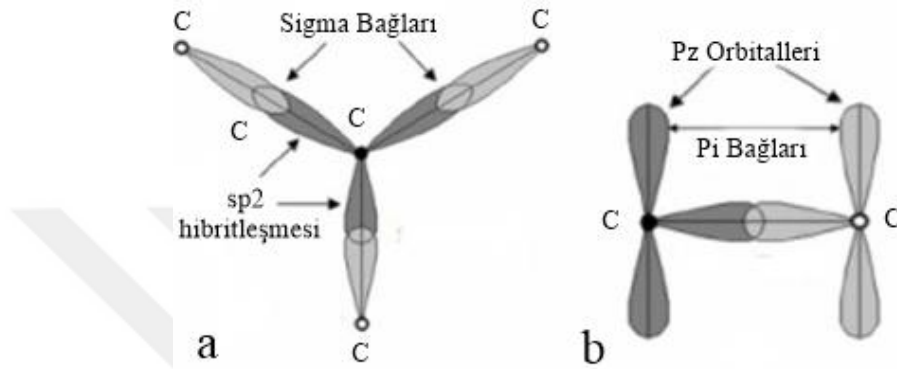
Şekil 18. Grafenin (a) ve üst üste dizilmesiyle oluşan grafitin (b) kafes yapılarının şematik görüntüsü [56].

Grafen, genel olarak karbon esaslı bazı malzemeler için yapı taşı olarak görülmektedir. İstiflenen grafenler 3 boyutlu grafiti oluştururken katlanarak 1 boyutlu CNT'yi oluştururlar ayrıca paketlenme işlemi ile 0 boyutlu C_{60} 'ı bir diğer adıyla fulleren yapıyı oluşturmaktadır (Şekil 19) [57].



Şekil 19. Grafene (a) çeşitli işlemler uygulanarak oluşturulan yapılar: Fulleren (b), CNT (c), Grafit (d) [57].

Grafit, termal ve elektrik iletkenliği olarak belirgin bir anizotropik davranış sergiler. Grafen tabakalarına paralel yönde son derece yüksek iletkenlik sergileyen grafit, dikey yönde tabakalar arası Van der Waals etkileşimlerinden dolayı zayıf iletkenlik sergilemektedir. Grafen tabakasındaki karbon atomları, üç komşu atom ile sp^2 hibritleşmesi yaparak σ bağı oluştururken kalan p_z orbitalleri π bağı oluştururlar ki bu bağlar elektrik iletiminden sorumlu valans elektronları içermektedir (Şekil 20) [58].



Şekil 20. Grafiende hegzagonal kafes yapısındaki C atomlarının yaptığı Sigma (a) ve Pi (b) bağlarının şematik görüntüsü [59].

Grafen bazı istisnai fiziksel özelliklere sahiptir. Bu güne kadar ölçülen en dayanımlı malzeme olan grafen, çelikten 100 kat daha dayanımlıdır ve Young Modülü 1 TPa iken çekme dayanımı 130 GPa'dır [60]. Termal iletkenliği $5000 \frac{W}{mK}$ 'dir [61]. Teorik özgül yüzey alanı $2630 \frac{m^2}{g}$ olan grafenin, mükemmel derecedeki elektriksel özellikleri 2 boyutlu malzeme olmasından kaynaklı ambipolar elektrik özellikleri ve kuantum Hall etkisidir. Grafen üzerindeki elektron taşınımı, kütsüz relativistik parçacıklardaki gibidir ve $200.000 \frac{cm^2}{Vs}$ olan yüksek değerlere ulaşır [62]. Gelecek teknolojisinde devrim yaratması beklenen grafen, fizikçiler, kimyagerler ve mühendisler tarafından disiplinler arası çalışmaya layık görülmüş ve mucize malzeme olarak adlandırılmıştır [63].

Grafenin keşfinden önce 2 boyutlu malzemelerin var olamayacağı konusunda bir inanış vardı. Var olsalar bile bu kristaller termodinamik olarak kararsız yapıda olmaları gerekliydi. 2004 yılına gelindiğinde Manchester Üniversitesinde iki fizikçi bu teoriyi yıktılar. Nobel Fizik Ödüllü kazanan bu bilim insanları, Andre GEİM ve Konstantin NOVOSELOV, selo bant (Scotch tape) kullanarak tek tabaka grafeni izole etmeyi başarmışlardır. Grafenin içerdiği sp^2 C – C bantları, karbon atomunun dislokasyonuna veya

diğer kristal kusurlarına karşı yüksek bir sıcaklıktaki ısı dalgalanmalarına rağmen dayanıklıdır. Bir diğer ilginç gözlem ise süspansiyon haline alınan askıdaki grafen tabakaları tam anlamıyla düz değildir ve bu düzlem dışı deformasyonlar 1 nm civarında olmuştur. Üçüncü boyutta olan bu yüzey dalgalanmaları veya yüzey pürüzlülükleri, 2 boyutlu grafen için termodinamik stabilite sağlamıştır [63].

Bilim dünyası grafen esaslı malzemelerin kullanım alanları ile ilgili birçok fikir ortaya atarken gelecek uygulamalar için endişelerin varlığı ortaya çıkmıştır. Bu endişelerin başında düşük maliyetli ve seri üretim ve arzu edilen karmaşık yapıların içerisine grafeni katkılanmak gelmektedir. En çok endişe verici uygulama ise süspansiyon haline getirilmiş grafendir. Süspansiyon haline getirilebilmesine rağmen bu haldeki grafen kararsız ve birbirine yapışma eğilimindedir. Kimyasal veya fiziksel yollarla grafen yüzeyini işlevselleştirerek kararlı grafen süspansiyonları oluşturulabilir [63].

Tek bir grafit tabakası yani grafen, monoatomik veya tek tabakalı (monolayer) grafen olarak da adlandırılmaktadır. Tabaka sayısı iki olduğunda iki tabakalı (bilayer) grafen, üç olduğunda ise üç tabakalı (trilayer) grafen adını almaktadır. Tabaka sayısı 5 – 10 arası olduğunda birkaç tabakalı (few layer) grafen olarak adlandırılırken tabaka sayısı 20 – 30 arası olduğunda çok tabakalı (multilayer) grafen, kalın grafen veya nano kristalin ince grafit denmektedir. Grafenin fiziksel özellikleri tabaka sayısı ile değişmektedir [64].

Olağan üstü elektriksel özelliklere sahip olmasından dolayı grafen, balistik transistörler, alan vericileri, entegre devre bileşenleri, iletken elektrotlar gibi uygulama alanlarının yanında şeffaf olmasından dolayı da dokunmatik ekranlar, fotovoltaiik hücre uygulamaları, ışık yayan diyotlar, likit kristal ekranlar gibi uygulama alanlarında da uygulamalara sahiplerdir [64].

1.3.1. Grafen Üretim Yöntemleri

Birçok uygulama alanı bulunan grafenin uygulamalarının çoğunda tek tabakalı grafen olması gerekmektedir. Uygun yüzey üzerinde tek tabakalı grafen üretmek, kontrolü zor bir işlemdir. Grafen sentezi üzerine birçok rapor bulunmaktadır. Fakat grafitin mekanik eksfoliasyonu (katman, tabaka kaldırma) en çok kullanılan yöntem olmakla birlikte, Kimyasal Buhar Çöktürme (CVD), SiC yüzey üzerinde büyütme, GO redüksiyonu gibi yöntemler de sıkça kullanılmaktadır. CNT açılımı (unzipping), mikrodalga sentezi gibi teknikler de rapor edilmiştir ancak bu tekniklerin daha fazla araştırılması gerekmektedir [64].

Tüm üretim yöntemlerinin kendilerine özgü avantaj ve dezavantajları bulunmaktadır. Örneğin mekanik eksfoliasyon yöntemi ile birkaç tabaka veya tek tabaka grafen elde etmek mümkün iken benzer yapıların elde edilebilirliği düşüktür. Ayrıca bu yöntem ile geniş alanlara sahip grafen tabakası veya tabakaları elde etmek ciddi bir sorundur. GO sentezini içeren kimyasal sentez yöntemi nispeten daha kolaydır. Düşük sıcaklıklarda GO üretimi prosesin avantajı iken büyük alanlı grafen üretimi ve bunun homojenliğini sağlamak dezavantajıdır. Bununla birlikte GO'nun redüksiyon işlemi sırasında kullanılan kimyasal ajanların çevreye olan etkileri ve indirgenme derecesine bağlı olarak grafenin özelliklerinin değişmesi bu yöntemin dezavantajları içinde en göze çarpanlarıdır. CVD veya SiC yüzey üzerinde büyütme işlemleri daha geniş yüzey alanına sahip grafen oluşturmak için kullanılan yöntemlerdir. Ancak yüksek işlem sıcaklığı ve üretilen grafenin bir başka yüzeye aktarım zorluğu bu yöntemlerin dezavantajlarıdır. Üretim yöntemleri seçilirken maliyet ve nihai grafenin kullanım alanı göz önüne alınmaktadır [64].

Grafen üretim yöntemlerini, grafitik olan ve olmayan olarak iki grupta inceleyebiliriz. Grafitik olan üretim yöntemlerinde grafit hammadde olarak kullanılırken, diğer yöntemlerde grafit varlığı yoktur.

Tablo 5. Başlıca grafen üretim yöntemleri [56].

Başlıca Kullanılan Grafen Üretim Yöntemleri	
Grafitik Olmayan Üretim Yöntemleri	Grafitik Üretim Yöntemleri
- SiC Yüzey Üzerinde Büyütme	- Mekanik Eksfoliasyon
- Kimyasal Buhar Çöktürme (CVD)	- Kimyasal Eksfoliasyon
- Grafen Nano Bant Sentezi	- Grafen Oksit' in İndirgenmesi

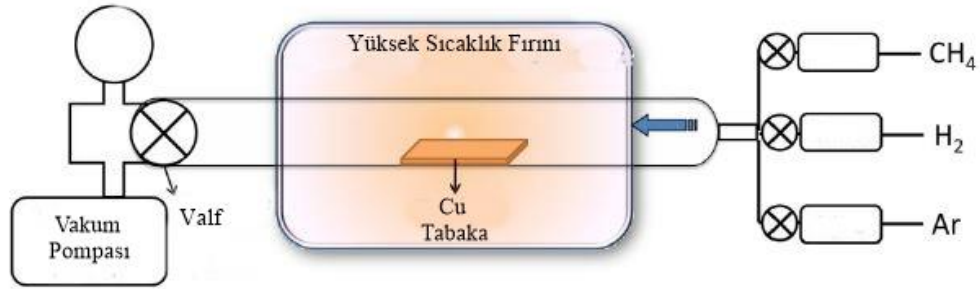
1.3.1.1. SiC Yüzey Üzerinde Büyütme

Tek kristalli SiC yüzey üzerinde ısıl grafen büyütmesi prensibine dayanan yöntem en beğenilen üretim yöntemlerinden birisidir, yüksek sıcaklık ve yüksek vakum altında gerçekleştirilen işlem son 7 – 8 yıl içerisinde kuvvetli şekilde incelenip geliştirilmiştir. İlk kez 1975 yılınca SiC yüzey üzerinde grafit oluşumu rapor edilmiştir. Büyütme işlemi yüksek sıcaklıklarda (1000 – 1500 °C) ve yüksek vakumda (10^{10} mbar) gerçekleştirilmektedir [58].

Bu yöntemde SiC tabakadan yüksek sıcaklık ve vakum etkisiyle Si atomları süblimleştirilerek tek tabaka veya birkaç tabakalı grafen oluşturulmaktadır [58].

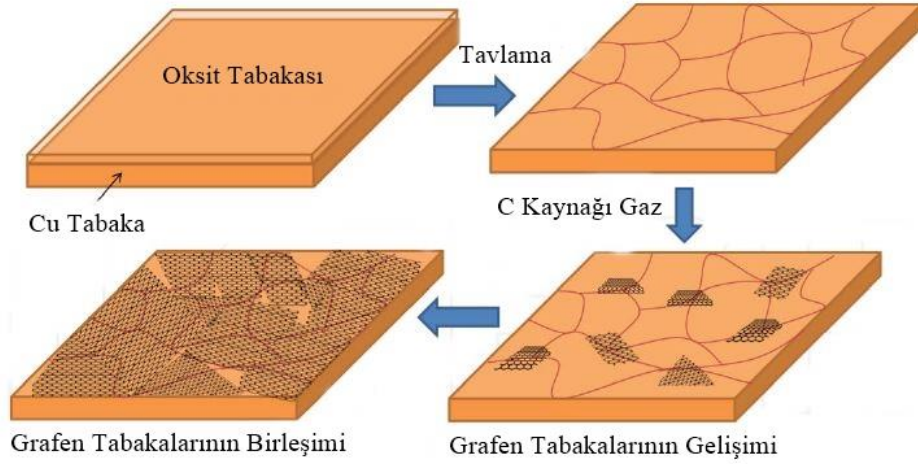
1.3.1.2. Kimyasal Buhar Çöktürme (CVD)

Bu teknik yüksek sıcaklıklar ile atomlarına ayrılmış bir gaz hammaddenin istenen nihai ürüne göre bir alt tabaka üzerine çöktürülmesi işlemine dayanmaktadır. CVD tekniği ile ilk grafitik malzeme üretimi 1975 yılında raporlansa da 2006, 2008 ve takip eden yıllarda Cu ve Ni tabakaları üzerinde yüksek kaliteli grafen üretimi gerçekleştirilmiştir. Karbon kaynağı olarak genelde metan gazı veya hidrokarbonlar kullanılmaktadır. Yüksek sıcaklık pek çok durumda istenmeyen etkiler yarattığı için plazma destekli ayrışma da kullanılmaktadır. Bu nedenle CVD yöntemi iki ana gruba ayrılmaktadır. Termal CVD ve Plazma CVD olmak üzere iki farklı üretim yönteminde Ni, Pd, Ru, İr, ve Cu alt tabakalar kullanılmaktadır. Tek veya birkaç tabakalı grafen üretimine imkan veren teknikte son yıllarda yapılan incelemeler ile birlikte Cu kendi içerisinde ki sınırlamalarından dolayı daha çok tercih edilmeye başlanmıştır [56].



Şekil 21. CVD tekniğinin şematik resmi[56].

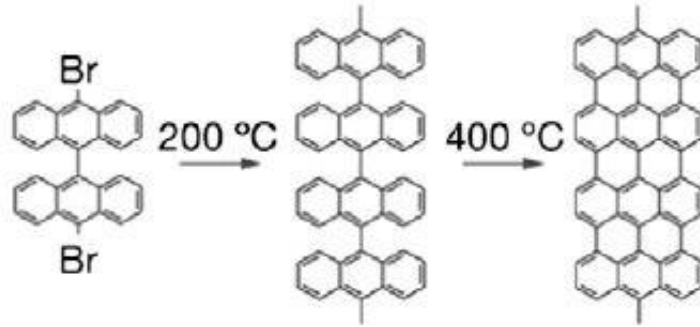
Prensip olarak grafen, 1000 °C üzerindeki sıcaklıklarda, seyreltilmiş H ve Ar gazları ortamında metan gazının ayrışması ve Cu tabaka üzerine çöktürülmesi ile oluşturulur. Tipik büyüme sürecinin öncesinde Cu tabakasının önceden H₂ ortamında tavlama gerekmektedir. Daha sonra C kaynağı gaz ortama ilave edilir. Belirli bir süre sonrasında fırın oda sıcaklığına soğutulurarak grafen, Cu tabaka üzerine çöktürülen C atomlarından oluşur (Şekil 22) [65].



Şekil 22. CVD tekniği ile Cu tabaka üzerinde grafen oluşumunun şematik resmi [65].

1.3.1.3. Grafen Nano Bant Sentezi

Grafen sentezinin ilgi çekici ve geliştirilmeye açık yöntemlerinden biri olan nano bant sentezi aslında bir nano polimerizasyon işlemidir. Basit aromatik öncüller içeren grafen nano yapıları sıcak Au yüzey üzerinde kimyasal işlem ile bir araya getirilerek bantlar oluşturulmakta ve bu grafen bantları büyütülmektedir (Şekil 23) [66].

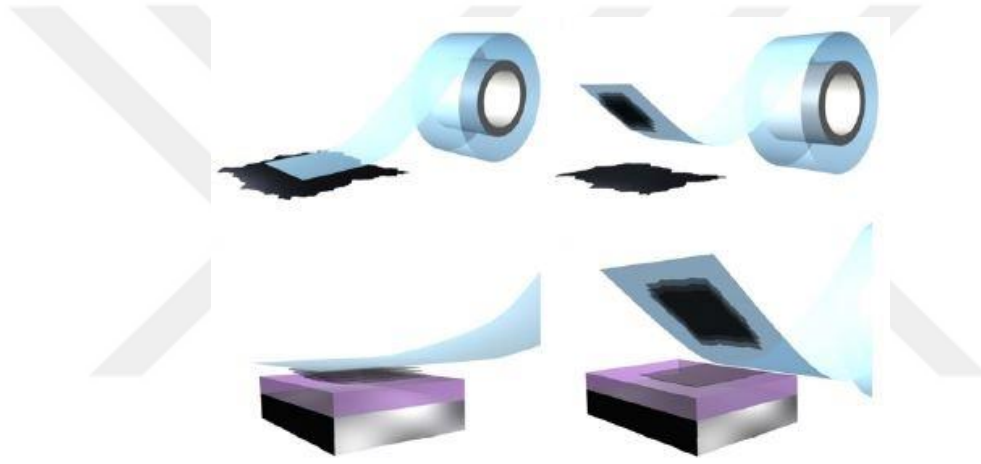


Şekil 23. Grafen Nano Bant sentezinin şematik görüntüsü [66].

1.3.1.4. Mekanik Eksfoliasyon

Eksfoliasyon, yapraklanma, soyulma pul pul dökülme anlamına gelmektedir. Daha önce de belirttiğimiz gibi 2004 yılında Novoselov ve Geim tarafından üretilen tek tabakalı grafen bu yöntem ile elde edilmiştir. Bu mikro mekanik bölünme, mekanik eksfoliasyon, ardından yöntem daha bilindik hali ile selo bant yöntemi olarak adlandırılmıştır. Bu yöntem

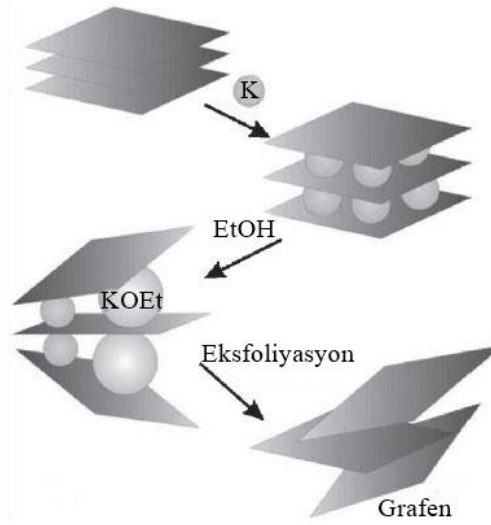
yıllardır AFM ve STM incelemelerinde kullanılacak uygun yüzeyler elde etmek için kullanılmaktadır. Yöntem basittir ve her hangi bir özel ekipman kullanılmadan da gerçekleştirilebilmektedir. Bir parça adhesiv yapıştırıcı ihtiva eden bant, grafit bulk numune üzerine yapıştırılarak sıyrılır. Adhesiv bant grafit üzerinden sıyrılırken, grafit tabakaları arası bağlar kopar ve bir miktar grafit bant üzerinde kalır. Bant üzerindeki grafit tabakasının alt yüzeyine bir kez daha bant yapıştırılarak grafit tabakası daha da inceltilmektedir. Bu şekilde incelme birkaç tabakalı grafen üretimine hatta tek tabakalı grafen üretimine kadar devam edebilmektedir. Bu işlem zaman alan ve sabır gerektiren bir yöntemdir. Adhesiv bant üzerindeki grafen, SiO_2 tabaka üzerine aktarılabilir veya adhesiv maddenin çözündürülmesi ile serbest kalabilir (Şekil 24) [67,68].



Şekil 24. Mekanik Eksfoliasyonun şematik görüntüsü [68].

1.3.1.5. Kimyasal Eksfoliasyon

Mekanik eksfoliasyon gibi kimyasal eksfoliasyon da grafen üretimi için başvurulan yöntemlerden biridir. Kimyasal eksfoliasyon yöntemi alkali metallerin grafit tabakalarının arasına girerek çözelti haline alınmış grafen tabakaları elde etmeye dayanmaktadır. Grafit tabakaları arası boşluktakinden daha küçük iyonik yarıçapa sahip olan alkali metaller bu tabakalar arasına girerler. Alkali metaller daha sonra çözelti içerisinde kimyasal tepkimeye girdirilerek yarıçaplarının büyümesi sağlanır ve grafit tabakaları arası boşluk artarak Van der Waals kuvvetlerini kırılmaktadır (Şekil 25) [64].



Şekil 25. Kimyasal Eksfoliyasyon Yönteminin şematik görüntüsü [69].

Bir alkali metal olan Potasyum 200 °C’de Helyum atmosferinde grafit ile etkileşime sokularak KC_8 bileşiği oluşturulur. Sulu etanol çözeltisi ile süspansiyon edildiğinde KC_8 ekzotermik bir reaksiyona maruz kalarak K iyonlarının sıvı formda KOEt olarak çözeltiye karışması sağlanır. Bu reaksiyon esnasında H_2 gazı açığa çıkmaktadır. Tüm bu işlemler esnasında grafit tabakaları ayrılarak grafen oluşmaktadır. Alkali metal, su ve etanol reaksiyona girerken ısı açığa çıktığı için üretim buz banyosu içerisinde yapılmalıdır. Son olarak elde edilen birkaç tabakalı grafen süzme işlemi ile toplanır.

Kimyasal eksfoliyasyona bir diğer örnek grafitin Flor gazı ile etkileşime sokulmasıdır. Grafitin florlanması ile kovalent bağlı flor gazı grafit tabakalarının 0,8 – 0,9 nm genişliğe büyümesine sebebiyet vermektedir [64].

1.3.1.6. Grafenoksit’ in İndirgenmesi

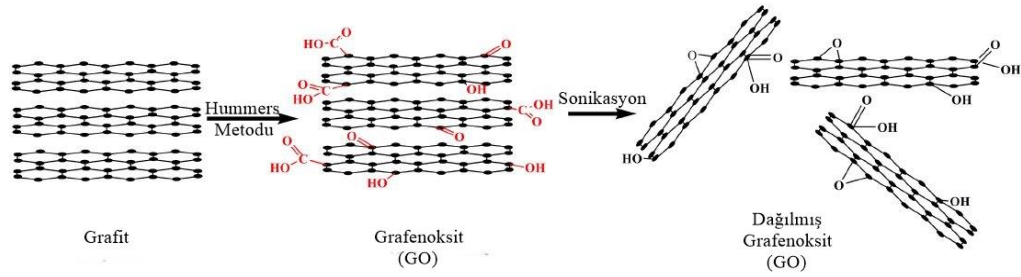
Yöntem, grafitin oksitlenmesi, sonikasyon işlemi ile grafen oksit dağıtılması ve indirgeme işlemi ile grafen kazanımı adımlarından oluşmaktadır.



Şekil 26. GO indirgenmesi ile grafen eldesi yönteminin akış şeması.

Grafenoksit (GO) sentezi için üç önemli yöntem mevcuttur. Brodie yöntemi (1859), Staudenmaier yöntemi (1898) ve Hummers ve Offeman yöntemi (1958) GO sentezi için başvurulan yöntemlerdir. Üç yöntemde, güçlü asitler ve oksitleyiciler kullanılarak grafitin oksitlenmesi temelinde birleşmiştir. Ancak oksidasyon derecesi, reaksiyon koşulları (sıcaklık, basınç vs.), stokiyometri ve başlangıçta kullanılan, oksitlenecek grafitin türüne bağlı olarak değişebilir [64]. 1859 yılında Brodie, HNO₃ ile 1:3 oranında grafit ve KClO₃ karışımını 60 °C'de 4 gün süreyle oksitleyerek ilk GO sentezini gerçekleştirdi [70]. Ardından 1898 yılında Staudenmaier bu yöntemi geliştirerek H₂SO₄ ve HNO₃ karışımı kullanmıştır. Üretimdeki bu küçük değişimin grafitin oksidasyonunu arttırdığı gözlemlenmiştir [71]. 1958 yılına gelindiğinde, bugün halen geçerliliğini korumakta olan Hummers metodu geliştirilmiştir. Bu metotta KMnO₄, NaNO₃ ve konsantre H₂SO₄ kullanılarak grafit oksitlenmiştir. Ancak o yıllarda üretilen malzeme grafit oksit veya grafitik asit olarak adlandırılmıştır [72].

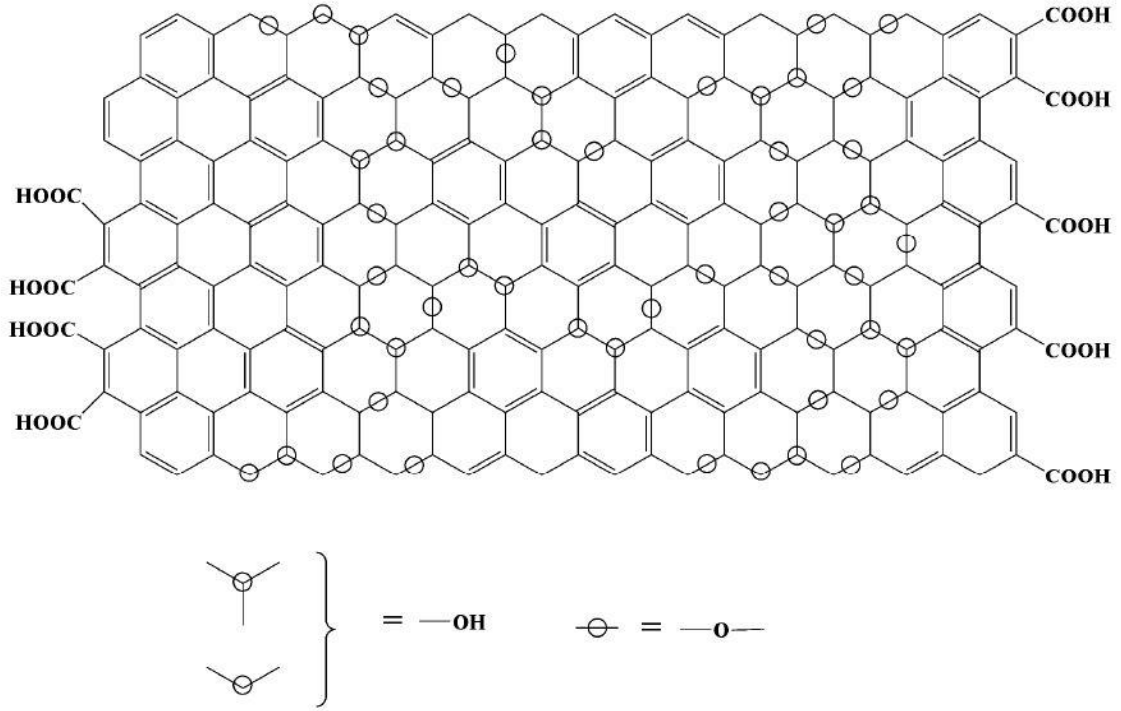
GO sentezi temel olarak güçlü oksidan kimyasallar ile grafit tabakalarını oksitleyerek tabakalar arası mesafenin artmasına ve bu tabakaların arasındaki bağın daha kolay kırılır hale gelmesi prensibine dayanır. Grafit tabakalarının düzlem ve kenarlarına, karboksil, epoksil ve hidroksil gibi oksijence zengin gruplar bağlandığında, tabakalar arası mesafe saf grafitte oranla 2 – 3 kat daha fazladır. 1 saatlik oksidasyon sonucu tabakalar arası mesafe 0,35 nm' den 0,56 nm'ye, 24 saatlik oksidasyon sonucu ise 0,7 nm mesafeye ulaştığı gözlemlenmiştir. Bu mesafe bazı polar sıvıların eklenmesiyle daha da arttırılabilmektedir. Ancak oksitlenen grafitin büyük bir çoğunluğu bulk malzeme olarak kalmaktadır. Oksitlenme sonrası tabakalar arası Van der Waals kuvvetleri değişir, yapı hidrofilik hale gelir ve tabakaların ayrışması kolaylaşmış olur. 2006 yılına gelindiğinde Hummers metodu bir adım öteye taşınarak sentezlenen GO sulu ortamda ultrasonikasyon işlemine tabi tutulmuştur. Bu işlem ile suyun GO yapısına bağlanması ve ses dalgalarının etkisiyle GO tabakalarının bir birinden ayrışması sağlanmıştır. Böylelikle katman sayısı azaltılmıştır (Şekil 27) [64].



Şekil 27. GO üretiminin şematik görüntüsü [73].

Hummers yöntemi yüksek verimlilik ve reaksiyon güvenliği nedeniyle en çok dikkat çeken ve üzerinde çalışılan yöntemdir ki bu geçerliliğini hala koruduğunun bir kanıtıdır. Ancak Hummers metodunun 2 kusuru vardır: ilki oksidasyon süresince NO_2 ve N_2O_4 gibi zehirli gazların açığa çıkışı ikincisi ise sentez boyu varlığı artan atık Na^+ ve NO_3 iyonlarını, sentez sonrası saflaştırma temizliği sırasında uzaklaştırmanın zorluğudur [74].

Günümüzde Hummers metodunun birçok modifikasyonu bulunmaktadır. Modifikasyonlar arası ufak farklılıklar gözlemlenmektedir. Örneğin kimyasalların oranları ve farklı kimyasal eklenmesi gibi farklılıklar olsa da temelde yöntem aynıdır. Yöntem, H_2SO_4 ve NaNO_3 karışımı ve grafit tozu ile başlamaktadır. Bu karışım grafit tabakalarının arasında 'kimyasal matkap' ve 'kimyasal makas' olarak görev alır böylece oksitleyici solüsyonun tabakalar arasına penetrasyonu kolaylaşır. Bu şekilde karışım belirli bir süre oda sıcaklığında ardından KMnO_4 eklemek için buz banyosunda karıştırılmaktadır. Asidik ortamda çok güçlü bir oksitleyici olan KMnO_4 , patlayıcı olduğu için düşük sıcaklıklarda (buz banyosunda, $20\text{ }^\circ\text{C}$ altında), genellikle ağırlıkça grafitin üç katı olacak şekilde solüsyona eklenir ve belirli bir süre bu şartlar altında karıştırılmaya devam edilmektedir. Daha sonra karışımın sıcaklığı yağ banyosu içine alınarak arttırılır böylece her bir grafit katmanı kenarına ve düzlemine bisülfat, nitrit ve nitratlar bağlanmaktadır. Artan süre ile nüfuz derecesi de artar. Reaksiyon durdurucu olarak karışımın içerisine H_2O ve H_2O_2 den oluşan çözelti yavaşça eklenmektedir. Bu işlem sırasında karışımın rengi koyu kahverengiden sarıya döner. Karışım içerisindeki metal iyonlarını uzaklaştırmak için HCl çözeltisi ile birkaç kez yıkanmaktadır. Daha sonra karışım içerisindeki katı GO, santrifüj, diyaliz membran veya filtreleme yöntemi ile ayrıştırılarak elde edilir. Karışım ultrasonik banyoya ister $\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{O}_2$ çözeltisi eklendikten sonra ister HCl ile yıkandıktan sonra alınabilir. Bu sayede GO tabakaları arasındaki zayıf bağ kırılır ve tabakalar birbirinden ayrılır[58,64,74].



Şekil 28. GO yapısının modellenmiş görüntüsü [73].

Şekil 28, Nükleer Manyetik Rezonans (NMR) tekniği ile modellenmiş ve en iyi model olarak kabul görülmüş GO yapısıdır. Bu yapıda, oksitlenmemiş aromatik benzen halkaları ve alifatik, oksitlenmiş, karboksil, epoksil, hidroksil ve karbonil yapılar görülmektedir [73].

Grafenin iletkenliği, uzun menzilli ve konjuge grafitik latis ağına dayanmaktadır. İşlevselleştirme yani GO üretimi, bu konjuge yapıyı kırar elektrik iletiminden sorumlu elektronları bağlayarak (oksijen veya diğer atomlar ile) bu elektronların konsantrasyonunu ve hareketliliğini azaltır. GO içerisindeki bu bağlanmış elektronlar, lokal bölgelerde olsa dahi uzun menzilli bölgede sp^2 hibritleşmesi yapan C atomları ile aralarında bir iletim sözü konusu olamayacağından, elektriksel iletkenliği ciddi oranlarda düşürürler. Sonuçta sentezlenmiş GO tabakası $10^{12} \Omega/\text{sq}$ veya daha fazla bir tabaka direncine sahip olarak tipik bir yalıtkan malzeme gibi davranmaktadır [75]. Bu durum GO'nun elektriksel iletkenlik gerektiren uygulamalarda kullanımını ortadan kaldırmıştır. Buna ek olarak, kimyasal yollar ile GO içerisindeki oksijen içeren yapıların indirgenebilir olması ve böylece elektriksel iletkenlikte artış olacağı bilinmektedir. Ayrıca artan sıcaklık ile bu grupların stabilliği daha da azalmaktadır böylece termal olarak (vakum veya gaz atmosferinde) indirgeme olanağı oluşmuştur [58].

Çeşitli kimyasal ve termal indirgeme yöntemleri mevcuttur.

Tablo 6. GO'nun farklı indirgeme yöntemleri ve özellikleri [58].

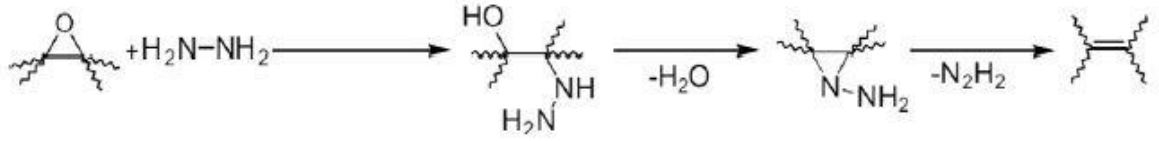
İndirgeme Ajanı	İndirgeme Sıcaklığı (°C)	İndirgeme Süresi (saat)	İndirgeme Sonrası İletkenlik ($\frac{S}{m}$)
Hidrazin Hidrat (N ₂ H ₄ .H ₂ O)	100	24	$\sim 2 \times 10^2$
Sodyum Borohidrat (NaBH ₄)	25	2	$\sim 4,5 \times 10^1$
Askorbik Asit (L-asc, Vitamin C)	95	24	$\sim 7,7 \times 10^3$
Hidro İyodik Asit (HI)	100	1	$\sim 3 \times 10^4$
HI + Asetik Asit (AA)	40	40	$\sim 3 \times 10^4$
Al tozu + HCl	25	0,5	$\sim 2,1 \times 10^3$
Fe tozu + HCl	25	6	$\sim 2,3 \times 10^3$
Dimetilformamid (DMF)	153	1	$\sim 1,4 \times 10^3$
Termal İndirgeme (Farklı Atmosferler veya Vakum)	Değişken	Değişken	Süre ve Sıcaklığa Bağlı

GO'nun kimyasal indirgeme işlemi genellikle oda sıcaklığında veya orta sıcaklıklarda yapılmaktadır. Termal indirgeme ile karşılaştırıldığında daha ucuzdur ve özel donanım gereksinimi yoktur. Ayrıca kimyasal indirgeme işlemi, seri üretim için termal indirgemedenden daha uygundur [75].

(i) Hidrazin Hidrat (HH) ile İndirgeme

HH kullanılarak grafit oksitinin indirgenmesi, Stankovich önderliğinde yapılan çalışma ile, grafenin keşfinden önce rapor edilmiştir. Grafenoksitin indirgenmesi için kolay bir yol olarak sunulan HH kullanımı, grafenin seri üretimine de katkıda bulunmuştur. Hidrazin ve türevleri ile indirgeme GO'nun sulu süspansiyonuna eklenerek indirgeme işlemi yapar, hidrofob ve aglomere grafen bazlı tabakaların elde edilmesiyle sonuçlanır. Kurutulduğunda C oranı ve elektriksel iletkenliği yüksek ($\sim 99,6 \frac{S}{m}$) siyah renkli grafen tozu elde edilir [75].

Hidrazin ile indirgeme mekanizması epoksil grupların halkalarının açılması ve hidrazino alkol oluşumu ile başlar. Epoksil açılması ile üretilen ilk türev, ısı ile uzaklaştırılabilen di-imid çift bağlı yapıyı oluşturmak üzere aminoaziridin oluşturur. Böylelikle reaksiyonlar sonucu konjuge grafen ağı yeniden kurulur [75].



Şekil 29. Hidrazin ile epoksil grupların indirgenmesini gösteren kimyasal tepkimenin şematik görüntüsü [75].

(ii) Hidro İyodik (HI) Asit ile İndirgeme

Pei ve Moon önderliğinde yapılan çalışmalardan raporlanan bilgilere göre GO indirgemesinde kullanılan bir diğer güçlü indirgeyici Hidro İyodik (HI) asittir. İki çalışmadan da ayrı ayrı raporlanan ortak bilgilere göre indirgenen tozların ya da filmlerin iletkenliği ve C/O oranı diğer kimyasal yöntemlere göre daha yüksektir [75]. HI ile indirgeme, oda sıcaklığında bile, gaz yada kolloidal sıvı ortamında toz ya da film şeklinde olabilmektedir. Ayrıca HI ile indirgeme sonrası yüksek mukavemet değerlerine rağmen esnek filmler elde edilebilirken, hidrazin buharı ile indirgenmiş filmlerde kalınlığın arttığı kıvrılmaların olduğu ve filmlerin sertleştiği gözlenmiştir. Aynı zamanda HH ve NaBH₄ ile yapılan indirgemelerde GO filmlerin parça parça dağıldığı gözlemlenmiştir. Sonuç olarak HI'nın hidrazinden daha iyi bir redüksiyon etkisi vardır ve film şeklindeki malzemelerin indirgenmesi için uygundur [76].

(iii) Termal İndirgeme

Redüksiyon yöntemlerinin birbirinden farklı olmasına rağmen doğası gereği barındırdığı ortak özellik oksijen içeren grupların veya oksijenin kendisinin yapı içerisinde uzaklaştırılmasıdır. Oksijen içeren farklı fonksiyonel grupların kendi aralarındaki ve C atomları ile kurdukları bağların farklı enerjilere sahip olmaları, özellikle termal proseslerde, her grubun indirgenebilir olmasını gösteren bir etmendir [75].

Sıcaklık artışı ile fonksiyonel grupların uzaklaştırması daha kolay hale gelmektedir. Gao önderliğindeki çalışmada GO katmanlarının kenarına tutunmuş hidroksil yapıların 650 °C ayrışmaları rapor edilmiştir ayrıca herhangi bir yapı kusuru oluşumu gözlemlenmemiştir [77]. Deneysel çalışmalar sonucu 200 °C ve üzeri sıcaklıklarda, yeterli zaman verildiğinde, gaz atmosferi ve vakum atmosferinde fonksiyonel grupların büyük bir bölümünün uzaklaştığı kanıtlanmıştır. Ancak tam redüksiyon işlemi 1200 °C gibi yüksek sıcaklıklarda bile tam verimle gerçekleştirilememektedir [75].

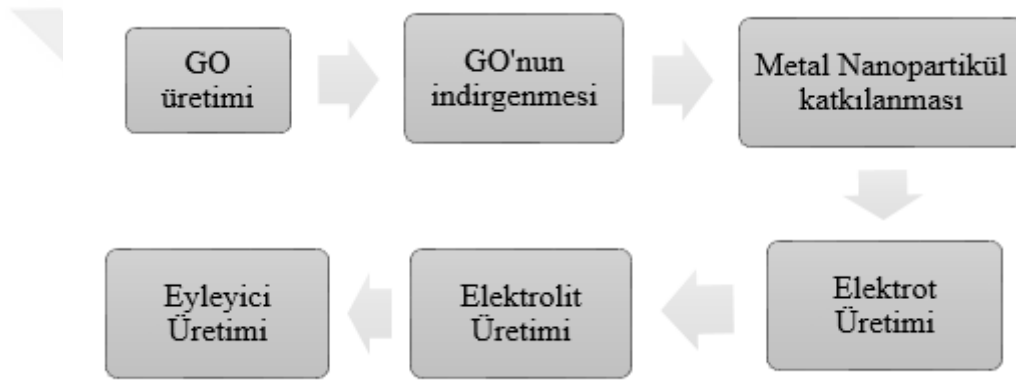
(iv) Diğer İndirgeme Yöntemleri

NaBH_4 gibi metal hidratlar organik kimya uygulamalarında güçlü indirgeyiciler olarak kullanılmaktadırlar ancak bu kimyasallar GO üretiminin ana çözücüsü olan su ile aşırı reaktif malzemelerdir. Son zamanlarda yapılan araştırmalar NaBH_4 'ün hidrazinden daha etkili olduğunu ortaya koymuştur ancak su ile hidrolize olmaktadır. C = O türevlerinin indirgenmesindeki etkisi yüksek iken karboksil ve alkol grupları indirgeme sonrası yapıda kalmaya devam etmektedir. İndirgeme etkisini arttırmak için sistem sıcaklığı 180 °C'ye ısıtılabilir ve yapıya H_2SO_4 ilavesi yapılabilir [75].

Askorbik Asit (Vitamin C) yeni belirlenen bir indirgeme ajanı olup hidrazinin yerine kullanılabilir. Buna ek olarak Askorbik Asit, Hidrazin gibi zehirli bir madde değildir ve topaklanma etkisi yaratmamaktadır ayrıca NaBH_4 'ün aksine su ile kararlı kimyasal stabiliteye sahiptir [75].

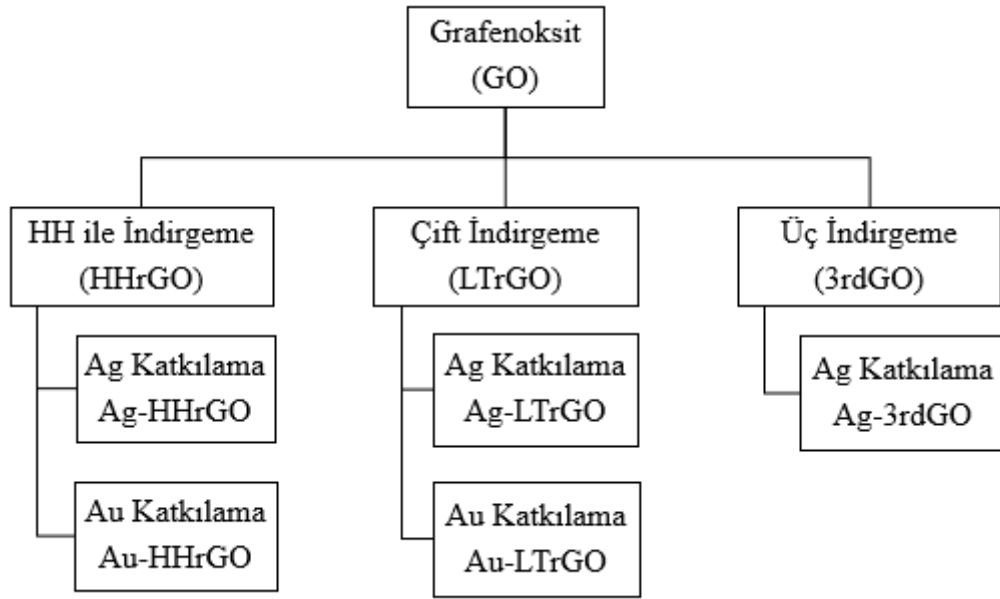
2. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Grafen esaslı iyonik polimer eyleyici üretimi farklı işlem adımlarıyla gerçekleştirilen bir prosestir (Şekil 30). Birinci adım, grafit tozundan Hummers metodu ile GO üretimini, ardından ikinci adım da çeşitli indirgeme yöntemleriyle GO'dan indirgenmiş grafen yani rGO tozu üretimini kapsamaktadır (Şekil 31). Üçüncü adımda rGO tozlarının içerisine elektriksel iletkenliği arttırmak için metal nanopartikül tozlarının katkılanması işlemi vardır. Sonraki adım üretilen tozlardan elektrot malzemesi üretimini, CHI/IL ile elektrolit üretimini ve üretilen membranların birleştirilerek nihai eyleyicinin üretimini kapsamaktadır.



Şekil 30. Grafen esaslı iyonik polimer eyleyici üretim aşamalarının şematik görüntüsü.

Belirtilen her bir üretim adımı sonunda üretilen toz ve hacimsel parçaların (elektrot, elektrolit ve eyleyici) karakterizasyonu kapsamında SEM incelemeleri yapılmıştır. Birinci adım sonrası üretilen GO tozlarının yapısının belirlenmesi için X-ışını analizi (XRD) yöntemine başvurulmuştur. Birinci ve ikinci adımlar sonrası üretilen tozların FTIR analizi, tozların içerisinde bulunan oksijen içeren fonksiyonel grupların belirlenmesi ve indirgeme işleminin kalitesinin ölçümü için kullanılmıştır. Ayrıca TGA analizi, üretilen GO tozunun indirgeme işlemi sıcaklığının anlaşılması için kullanılmıştır. Bu analizlerden elde edilen bulgulara göre çalışmalar yönlendirilerek en optimum değerlere ulaşılmaya çalışılmıştır.



Şekil 31. Toz üretim aşamalarının akış şeması.

2.1. Kullanılan Malzemeler

(i) GO Üretiminde Kullanılan Malzemeler

Doğal grafit tozu (%99,8 saflıkta, -325 mesh) Alfa Aesar'dan temin edilmiştir. Sodyum Nitrat (NaNO_3 , %98 saflıkta), Potasyum permanganat (KMnO_4 , analitik saflıkta) ve Hidroklorik asit (HCl , %38 saflıkta) Sigma – Aldrich'den temin edilmiştir. Sülfürik asit (H_2SO_4 , %95 - 98 saflıkta) ve Hidrojen peroksit (H_2O_2 , %50 saflıkta) Merck'ten alınmıştır.

(ii) İndirgeme İşleminde Kullanılan Malzemeler

Hidrazin Hidrat (HH, N_2H_4 , %50 – 60 saflıkta) Sigma – Aldrich'den temin edilmiştir. Askorbik Asit (L-asc, $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$, %99 saflıkta) Alfa Aesar'dan alınmıştır.

(iii) Elektrolit Üretiminde Kullanılan Malzemeler

Düşük moleküler ağırlıklı kitosan (L-CHI), Asetik Asit (AA, %99,8 saflıkta), Gliserol (%99,5 saflıkta) ve iyonik sıvı 1-Bütül 3-Metilimidazolium tetraflorborat (IL, BMIMBF_4 , %99 saflıkta) Sigma – Aldrich'den temin edilmiştir.

(iv) Elektrot Üretiminde Kullanılan Malzemeler

Orta moleküler ağırlıklı kitosan (M-CHI) ve Gümüş Nitrat (AgNO_3 , %99,5 saflıkta) Sigma – Aldrich'den alınmıştır. Altınklorat tetrahidrat ($\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, %99,99 saflıkta) Alfa Aesar'dan temin edilmiştir. Dimetilformamid (DMF, analitik saflıkta) Merck'ten

alınmıştır. Oleylamine Sigma – Aldrich'den alınmıştır. Ayrıca elektrot üretiminde menşeleri daha önce belirtilen AA ve gliserol kullanılmıştır.

Üretim aşamasında su kullanılması gerek tüm analizlerde ultra saf su kullanılmıştır. Ultra saf su KTÜ Farabi Hastanesinden temin edilmiştir. Ayrıca santrifüj işlemleri için kullanılan etil alkol (EtOH) ve aseton yüksek saflıkta olacak şekilde TEKKİM, Sigma – Aldrich, Merck gibi farklı tedarikçilerden temin edilmiştir.

2.2. GO Üretimi

Tüm üretim işlemleri güvenlik açısından çeker ocak altında yapılmıştır.

Eyleyici üretimi için gerekli olan elektrot, grafen bazlı ve metal nano partiküller içeren bir malzemedir. Gerekli olan grafen, GO'nun indirgenmesi işlemi ile elde edilmiştir. Tüm işlemlerin ilk basamağı GO üretimidir.

Grafenoksit, modifiye edilmiş Hummers metodu ile sentezlenmiştir. Başlangıç olarak grafit, NaNO_3 ve H_2SO_4 , 500ml hacimli beher içerisinde, oda sıcaklığında, manyetik karıştırıcıda karıştırılmıştır. Daha sonra beher buz banyosu içerisinde alınarak sıcaklığının düşmesi için 1 saat süreyle karıştırılmıştır. Sıcaklık kontrolü yapılırken KMnO_4 yavaşça çözelti içerisinde eklendi. KMnO_4 eklemesi bittikten sonra çözelti su banyosuna alınmıştır ve çözelti sıcaklığı $35\text{ }^\circ\text{C}$ 'de stabil hale geldikten sonra 2 saat daha karıştırılmıştır. 2 saat sonunda beher içerisindeki çözelti içerisinde 138 ml saf su eklenerek viskozitesi artan çözelti su banyosunda $35\text{ }^\circ\text{C}$ sıcaklıkta 12 – 15 saat karıştırılmaya devam edildi.

12 saat sonra çözelti içerisindeki KMnO_4 ve MnO_2 kalıntılarını Mn^{+2} iyonlarına indirgemek için saf su ve H_2O_2 çözeltisi eklenmesi için buz banyosuna alınarak 1 saat karıştırıldı. Sıcaklığı düşen çözelti içerisinde %1,5'lik saf su ve H_2O_2 karışımı, sıcaklığın $80\text{ }^\circ\text{C}$ altında kalması için, yavaşça eklendi. İşlem sonrası çözeltinin renginin koyu kahverengiden parlak sarı bir hal aldığı gözlemlenmiştir.

Oksitlenmiş grafit tabakalarının dağılması ve için çözelti 30 dk boyunca ultrasonik buz banyosuna alındı. Ultrasonik banyodan alınan çözelti santrifüj işlemleri öncesi içerisindeki katı partiküllerin çökmesi için belli bir süre bekletilmiştir.

Çökelen katı partikülleri ayrıştırmak için süspansiyon santrifüj tüplerine doldurularak 4000 rpm hızda 5 dk santrifüj işlemine tabi tutuldu ve üstte kalan sıvı atık deposuna alındı. Ardından tüp içerisindeki katı çökelti saf su ile yıkanarak aynı hızda aynı sürede santrifüj edilerek üstte kalan sıvı uzaklaştırıldı. Katı çökelti içerisindeki metal iyonlarının uzaklaştırılması için katı çökelti HCl ile yıkandı. Yıkama işlemleri %37'lik saf su ve HCl

çözültüsü ile yapıldı. Yıkama işlemi sonrası çökeltiye 4000 rpm hızında 3 dk santrifüj süresi uygulanmıştır.



Şekil 32. (a) IKA marka manyetik karıştırıcı ve (b) ISOLAB marka ultrasonik banyo.

Temizlik işlemi bittikten sonra katı çökelti 1:1 oranında saf su ve EtOH ile yıkanarak santrifüj edildi. Ardında katı çökelti santrifüj tüpleri içerisinde kristalizasyon kabına alınarak liyofilizatör cihazına (Şekil 33) kondu ve $-55\text{ }^{\circ}\text{C}$ sıcaklıkta 1 gün boyunca donduruldu. Donan süspansiyon liyofilizatör içerisinde vakum altına alınarak kurutuldu. Bu cihazın çalışma prensibi yüksek vakumda (1×10^{-3} bar) süspansiyon içerisindeki sıvının süblimleşerek soğutma tüplerinin üzerinde yoğunlaştırılmasıdır. İşlem 48 saat sürmüştür ve işlem sonrası kuru GO farklı proseslerde ve analizlerde kullanılmak üzere elde edilmiştir.



Şekil 33. TEKNOSEM Toros marka liyofilizatör cihazı.

2.3. GO'nun İndirgenmesi

GO içerisinde bulundurduğu fonksiyonel gruplar sebebiyle elektriksel iletkenlik yönünden zayıf bir malzemedir ve eyleyici üretiminde kullanılan elektrotların iletken olması istenmektedir. İletkenliği arttırmak için GO'nun indirgenmesi gerekmektedir. İndirgeme işlemi farklı yöntemler ile yapılmış ve bu yöntemlerin karşılaştırılması yapılmıştır.

2.3.1. Hidrazin Hidrat ile GO'nun İndirgenmesi

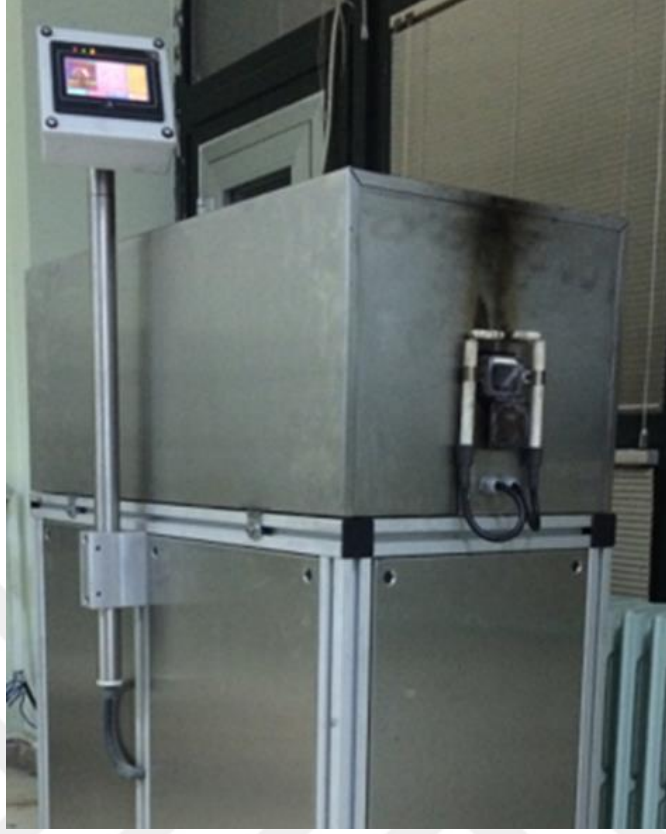
Grafen oksitin indirgenmesi işlemi ilk olarak HH ile yapılmıştır. Proses GO'nun 200 ml saf su ile birlikte erlen içerisinde karıştırılmasıyla başlamıştır. Süspansiyon halindeki GO'nun dağılması ve süspansiyonun homojen hale gelmesi için erlen ultrasonik banyoda 30 dk tutulmuştur. İşlem, sıcaklığın artmaması için buz banyosunda yapıldı. Daha sonra 242 mg L-asc. erlen içerisine yavaşça eklendi ve bir süre daha ultrasonik buz banyosunda tutuldu. Ardından erlen içerisine manyetik balık atılarak buz banyosuna alındı ve burada 15 dk karıştırıldı. Sonrasında 10ml HH, süspansiyon içerisine yavaşça (damla damla) eklendi. 30 dk daha buz banyosunda manyetik karıştırıcıda karıştırılan süspansiyon yağ banyosuna alındı ve erlen ağzına kondanser bağlandı. Manyetik karıştırıcıda 95 °C'lik yağ banyosunda 24 saat boyunca tutulan süspansiyon 24 saatin ardından soğutulmak üzere manyetik karıştırıcı üzerinden alındı. Soğuduktan sonra santrifüj tüpleri içerisine alınarak 4000 rpm hızında 5 dk işlem gören süspansiyon içerisinden katı HHrGO çöktürülmüştür. HHrGO

çökeltisi, saf su ile yıkanmış ve satrifüjde çöktürülmüştür. Yıkama işlemleri sonrası indirgenmiş GO kristalizasyon kabına alınarak liyofilizatör cihazında kurutulmuştur.

2.3.2. Çift İndirgeme İşlemi ile GO'nun İndirgenmesi

Çift indirgeme işleminde GO, HH ile indirgeme sonucu ortaya çıkan çevreye zararlı atıkları tolere etmek için, L-asc. ve termal olarak N₂/H₂ ortamında indirgenmiştir. İşlem GO ve saf suyun erlen içerisinde karıştırılmasıyla başlayarak GO'nun dağılması ve süspansiyonun homojen hale gelmesi için erlen ultrasonik banyoda 30 dk tutulması ile devam etmiştir. İşlem, sıcaklığın artmaması için buz banyosunda yapıldı. Daha sonra 242 mg L-asc. erlen içerisine yavaşça eklendi ve bir süre daha ultrasonik buz banyosunda tutuldu. Ardından erlen içerisine manyetik balık atılarak manyetik karıştırıcıya alınan süspansiyon yağ banyosu içerisine daldırılarak erlen ağzına kondanser bağlandı. Manyetik karıştırıcıda 95 °C'lik yağ banyosunda 24 saat boyunca tutulan süspansiyon 24 saatin ardından soğutulmak üzere manyetik karıştırıcı üzerinden alındı. Soğuduktan sonra santrifüj tüpleri içerisine alınarak 4000 rpm hızında 5 dk işlem gören süspansiyon içerisinden katı LrGO tozları çöktürülmüştür. Çökelti, saf su ile yıkanmış ve satrifüjde çöktürülmüştür. Yıkama işlemleri sonrası LrGO kristalizasyon kabına alınarak liyofilizatör cihazında kurutulmuştur.

Kuruyan LrGO tozları alümina kayıkçık içerisine alınmış ve kayıkçık bakır folyo ile sarılarak kapatılmıştır. Ardından termal indirgeme işlemi için fırın (Şekil 34) içerisine konulmuştur. İşlem 450 °C sıcaklıkta 45 dk boyunca fırın içerisinden N₂ ve H₂ gazları geçirilerek yapılmıştır. 45 dk sonunda bakır folyo ile sarılı kayıkçık fırının soğutma bölgesine alınarak 5 dk boyunca soğutulmuş ve çift indirgenmiş LTrGO tozları kayıkçık içerisinden alınarak sonraki proseslerde kullanılmak üzere desikatör içerisinde bekletilmiştir.

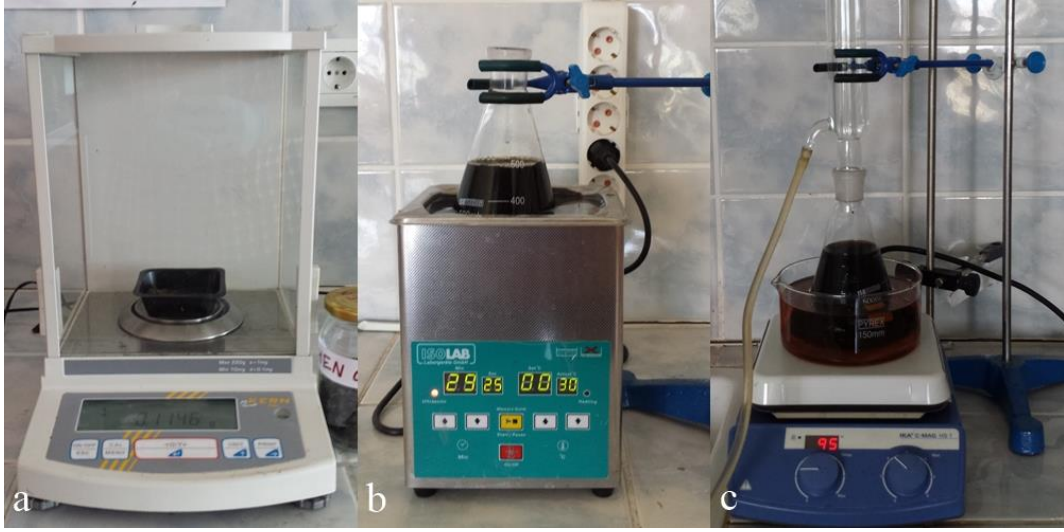


Şekil 34. Termal indirgeme işlemlerinin yapıldığı fırın.

2.3.3. Üç İndirgeme İşlemi ile GO'nun İndirgenmesi

GO'nun üç indirgeme işlemi esas olarak LTrGO tozlarının tekrar L-asc. ile indirgenmesidir (3rdGO).

LTrGO tozları, indirgeme fırınından alındıktan sonra 110 mg tartılarak saf su içerisinde ultrasonik buz banyosunda 30 dk dağıtılmış ardından 242mg L-asc eklenmiş ve bir süre daha dağıtılmıştır. Ardından erlene kondanser bağlanarak manyetik karıştırıcıya alınmış ve 95 °C sıcaklıkta 24 saat karıştırıldıktan sonra LTrGO tozlarına uygulanan temizlik işlemi uygulanarak liyofilizatörde kurutulmuştur.



Şekil 35. İndirgeme işlemlerinin genel görüntüsü, (a) tartım işlemi, (b) ultrasonik banyo, (c) manyetik karıştırıcıda yağ banyosunda kondenser ile karıştırma.

2.4. Metal Nanopartiküllerin rGO İçerisine Katkılanması

İndirgenmiş GO tozları (rGO) içerisine Ag ve Au nanopartikülleri katılarak üretilen elektrotların elektriksel iletkenliklerinin artırılması amaçlanmıştır. Ag nanopartikülleri, HHrGO, LTrGO ve 3rdGO tozları içerisine katılırken Au nanopartikülleri HHrGO ve LTrGO tozları içerisine katılmıştır.

2.4.1. Ag Nanopartikül Katılama

Gümüş nanopartikül tozları HHrGO içerisine, GO tozlarının HH ile indirgenmesi sırasında katılmıştır. 5 g AgNO_3 ek olarak GO tozu ile birlikte saf su erlen içerisine katılarak GO'nun indirgenmesi sırasında L-asc. ve HH ile AgNO_3 'ünde indirgenmesi sağlanmıştır.

Ag nanopartiküllerin LTrGO içerisine katılması için GO'nun ayrı AgNO_3 'ün ayrı indirgenmesi gerekmektedir. 5g AgNO_3 ve 242 mg Lasc. saf su içerisinde ultrasonik banyoda çözülmüş ardından erlen içerisine 10 ml HH eklenerek yağ banyosunda kondanser ile 3 saat 95°C sıcaklıkta karıştırılmıştır.

Gümüş, 3rdGO içerisine katılırken öncelikle LTrGO üretilmiş ardından üçüncü indirgeme sırasında LTrGO tozlarının içerisine AgNO_3 eklenerek indirgeme askorbik asit kullanılarak tamamlanmıştır.

2.4.2. Au Nanopartikül Katkılama

Au/NP üretimi literatürde yapılan Grabar ve ark [79] ile Fang ve ark. [80] 'nın yapmış olduğu çalışmalar gözönüne alınarak yapılmıştır.

Au nanopartikül üretimi esnasında GO indirgenmiş bir şekilde çözelti içerisinde.

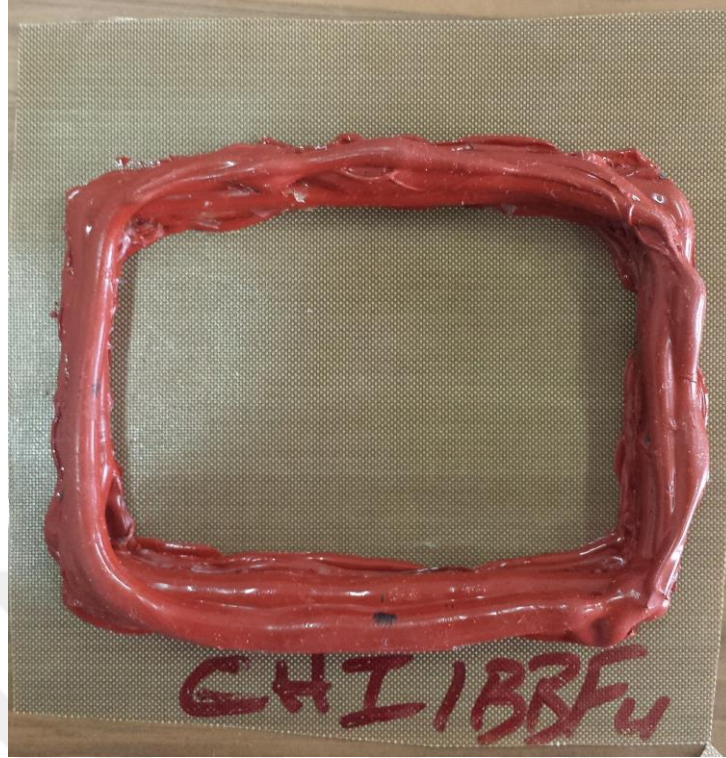
1 g $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ tozu saf su içerisinde çözündürülmüş ve manyetik karıştırıcı üzerine alınmıştır. Yaklaşık $100\text{ }^\circ\text{C}$ sıcaklıkta kaynayan çözelti içerisinde saf su içerisinde dağıtılmış 20 mg rGO (HHRGO veya LTrGO) eklenmiştir. Bir süre daha kaynamaya bekletilen çözelti içerisinde hızlı karıştırma esnasında 250 ml saf su içerisinde çözündürülmüş 2,7 g $\text{C}_6\text{H}_5\text{Na}_3\text{O}_7$ hızlı bir şekilde eklenmiştir. Çözelti rengi altın sarısından siyaha ardından şarap rengine döndükten sonra 10 dk daha kondanser bağlanarak kaynamaya bırakılmış ardından manyetik karıştırıcı üzerinden alınarak soğutulmuştur.

Soğuyan çözelti içerisinde 300 ml toluen ve 57 damla oleylamine eklenmiştir. Ardından çözelti santrifüj tüplerine konarak 4000 rpm hızda 15 dk döndürülerek çökmesi sağlanmıştır. Çökelen Au nanopartikül katkılı rGO tozları EtOH ile yıkanarak kurutulmuştur.

2.5. Elektrolit Üretimi

Elektrolit, iyonik polimer eyleyicinin ara katmanıdır. İçerdiği iyonik sıvı (IL) eyleyicinin elektrik gerilimi altında hareket kabiliyetini sağlar.

Elektrolit üretimi 250 mg L-CHI tozunu %1'lik 25 ml AA çözeltisi içerisinde manyetik karıştırıcıda $60\text{ }^\circ\text{C}$ sıcaklıkta karıştırılması ile başlar. 30 dk karışan çözelti içerisinde BMIMBF_4 eklenir ve ardından 1 saat daha aynı sıcaklıkta karıştırılır. Karıştırmanın son 30 dakikasında çözelti içerisinde 1 ml gliserol eklenir. Karıştırma işlemi bittikten sonra çözelti oda sıcaklığında 1 gün boyunca dinlendirilir. Ardından çözelti $7 \times 5\text{ cm}$ 'lik sıvı conta ile çevrilmiş teflon tabaka üzerine (Şekil 36) dökülerek $40\text{ }^\circ\text{C}$ sıcaklıkta etüv içerisinde 48 saat süre ile kurutulmuştur. Kurutulan elektrolit tabakası daha sonra elektrotlar ile birleştirilmek üzere desikatöre alınmıştır.



Şekil 36. Elektrolit üretiminde kullanılan 7x5 cm 'lik teflon tabaka.

2.6. Elektrot Üretimi

Elektrotlar elektrolit yüzeylerinde olan ve elektrolit yüzeyi boyunca uygulanan gerilimi iletmekle yükümlü olan malzemelerdir.

Elektrot üretimi 45,7 mg M-CHI tozunu %2'lik 10 ml AA çözeltisi içerisinde manyetik karıştırıcıda 60 °C sıcaklıkta karıştırılması ile başlar. 30 dk karışan çözelti içerisinde 1 – 2 damla gliserol eklenerek aynı sıcaklıkta biraz daha karıştırılır. Ardından elektrot üretimi için üretilmiş tozlardan çözelti içerisinde eklenerek aynı şartlarda 10 dk daha karıştırılır ve süspansiyon DMF eklemek için buz banyosuna alınır. Buz banyosunda 15 dk karıştırılan süspansiyon içerisinde 4 ml DMF eklenerek 15 dk daha karıştırılır. Süspansiyon tip sonikatöre alınarak 45 dk (0,5 sn on – 5 sn off) boyunca dağıtılan süspansiyon ardından 7x4 cm'lik sıvı conta ile çevrilmiş teflon tabakası (Şekil 37) üzerine dökülerek 60 °C sıcaklıkta 14 saat kurutulmuştur. Kurutulan elektrotlar, elektrolit membranlar ile birleştirilmek üzere desikatör içerisinde saklanmıştır.



Şekil 37. Elektrot üretiminde kullanılan 7x4 cm'lik teflon tabaka.



Şekil 38. NÜVE marka EV018 model vakumlu etiv.

2.7. Eyleyici Üretimi

Üretilen elektrot ve elektrolitler eyleyici üretmek üzere birleştirme işlemine tabi tutulmalıdır.

Yarı yaş durumdaki elektrolit membran, Ag/Au-NP/RGO elektrotlar arasına konularak sandviç şeklinde birleştirme işlemi gerçekleştirilmiştir. Üzerine cam lamel kapanan eyleyici 1 gün boyunca desikatörde bekletilmiş ardından 60 °C sıcaklıkta vakum atmosferindeki etüv içerisinde 1 hafta süre ile kurutulmuştur. Hazırlanan eyleyiciler önceden ısıtılmış (70 °C) metal bloklar arasında preslenerek (150 N) vakum etüvde fosfor pentaoksit kullanılarak 1 hafta süre ile kurutulmuşlardır. Kuruyan eyleyiciler performans testleri uygulanmak üzere 3cm x 0,5cm boyutlarında kesilmiştir.

2.8. Üretilen Toz, Elektrot ve Eyleyicilerin Morfoloji ve Mikroyapı İncelemeleri

Üretilen toz, elektrot ve eyleyicilerin morfoloji ve mikroyapı incelemeleri ile bu eyleyicilerin çalışma sonrası morfoloji incelemeleri KTÜ Metalurji ve Malzeme Mühendisliği bünyesinde bulunan ZEISS EVO LS10 (Şekil 39) model taramalı elektron mikroskopunda (SEM) gerçekleştirilmiştir. İncelemeler, ikincil elektron (SE) ve geri saçılımlı elektron (BSE) modu kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Morfoloji ve mikroyapı incelemeleri için numuneler çift taraflı karbon bandı üzerine yapıştırılmış ardından incelenecek yüzeyler altın ile kaplanmıştır. Altın kaplanan numuneler SEM incelemeleri için hazır hale gelmiştir ve değişik büyütme ölçeklerinde görüntüler alınmıştır.



Şekil 39. ZEISS marka taramalı elektron mikroskobu (SEM).

2.9. X-Işını Kırınımı Ölçümleri

Hummers metoduyla üretilen GO tozunun yapısını incelemek ve üretilen tozun saflığını analiz etmek amacıyla XRD incelemeleri yapılmıştır. Bu işlemler, KTÜ Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü laboratuvarında bulunan PANalytical X'pert Powder3 model XRD cihazında (Şekil 40) $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda=1,5418$) ışınımı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Tüm kırınım desenleri oda sıcaklığından $5 \leq 2\theta \leq 55$ derece aralığında 0.02° 'lik adımlar ile tek kristal silikon numune tutucu kullanılarak yapılmıştır.



Şekil 40. PANalytical X'pert Powder3 model XRD cihazı.

2.10. FTIR Ölçümleri

Fourier Dönüşüm Kızılötesi (FTIR) spektroskopisi incelenmek istenen örnek makro molekülleri fonksiyonel gruplarının titreşimlerinden kaynaklanan yapısal, kompozisyonel ve fonksiyonel bilgilerin elde edilmesini sağlayan bir tekniktir. Üretilen GO ve rGO tozlarının içerisinde bulunan fonksiyonel grupların tanımlanması ve indirgenme işlemlerinin veriminin anlaşılması için FTIR analizleri yapılmıştır. FTIR ölçümleri için Karadeniz Teknik Üniversitesi Kimya Bölümü bünyesinde bulunan Perkin Elmer cihazı kullanılmıştır.

2.11. Termal Gravimetrik Analiz

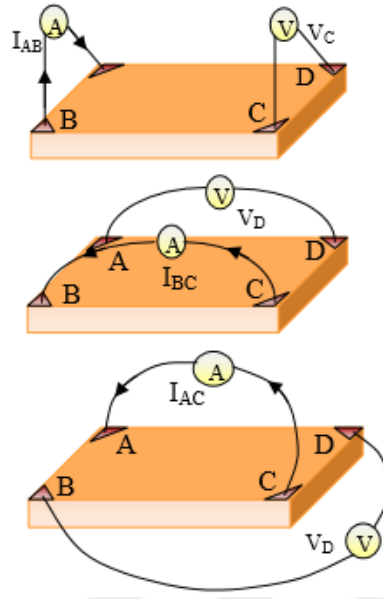
Üretilen GO tozunun sıcaklığa bağlı ağırlık değişimini ortaya çıkarmak amacıyla TGA analizi yapılmıştır. Bu amaçla, KTÜ Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü laboratuvarında bulunan Linseis PT1600 model TG/DSC/DTA cihazı (Şekil 41) kullanılmıştır. Termal analizlerin gerçekleştirildiği bu yöntemde, numune ve termal olarak kararlı referans numuneyle aynı sıcaklık programı uygulanarak numunedeki sıcaklığa bağlı değişimler incelenmiş ve değişim grafikleri elde edilmiştir. TGA analizleri 5 °C/dk ısıtma hızında ve %99,99 saf argon gazı atmosferi altında gerçekleştirilmiştir.



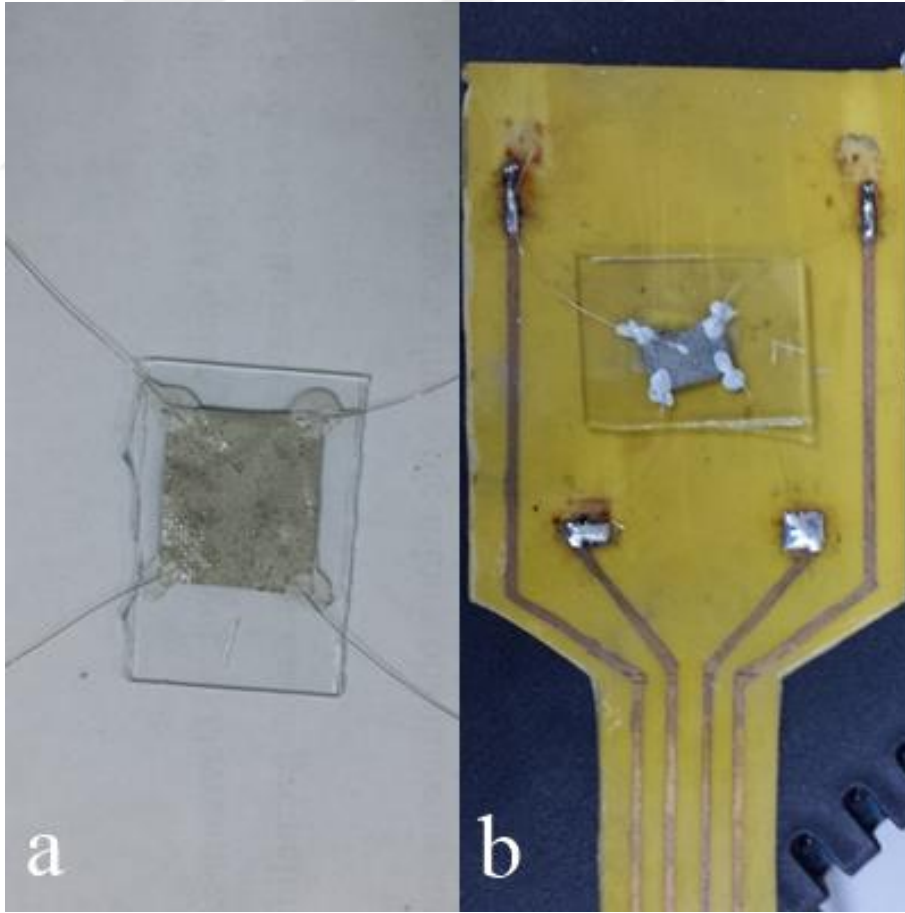
Şekil 41. Linseis marka PT1600 model TG/DSC/DTA cihazı.

2.12. Elektriksel İletkenlik Ölçümleri

Üretilen elektrot malzemelerinin elektriksel iletkenlikleri daha sonra üretilecek olan eyleyicinin performansı için oldukça etkili bir parametredir. Üretilen elektrotların elektriksel ölçümleri, Recep Tayyip Erdoğan Üniversitesi Fizik Bölümünde bulunan Van der Pauw iletkenlik ölçüm cihazında (Şekil 44) yapılmıştır. Van der Pauw yönteminde kare veya dikdörtgen şeklindeki düzlemsel levhanın köşelerine dört noktadan omik kontaklar yapılır (Şekil 43). Bu kontakların ikisine akım uygulanırken diğer ikisindeki potansiyel fark ölçülür. Van der Pauw metoduyla dört nokta kontak ölçümünde, öz direnci hesaplamak için, A, B, C ve D noktalarından elektrotlar numune yüzeyine temas ettirilir. $R_{AB,CD}$ direnci, A ve B noktaları arasındaki akıma karşılık gelen D ve C noktaları arasındaki $V_D - V_C$ potansiyeli olarak tarif edilir. $R_{BC,DA}$ direnci de benzer şekilde tarif edilir (Şekil 42). Ölçüm sonucu bilgisayar destekli program otomatik olarak öz direnç değerini verir [81]. Öz direnç değerinin tersi ise iletkenliktir.



Şekil 42. Van der Pauw metodu ile iletkenlik ölçümünün şematik görüntüsü [81].



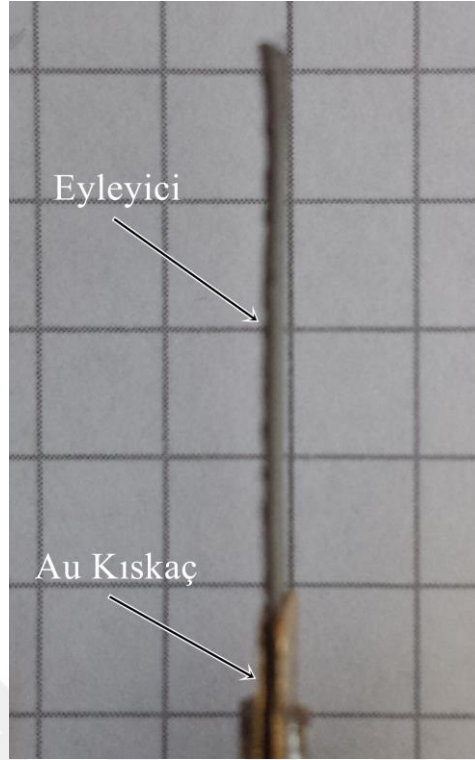
Şekil 43. (a) Van der Pauw yöntemi ile elektriksel iletkenlik ölçümü için hazırlanmış numune ve (b) devreye bağlanmış hali.



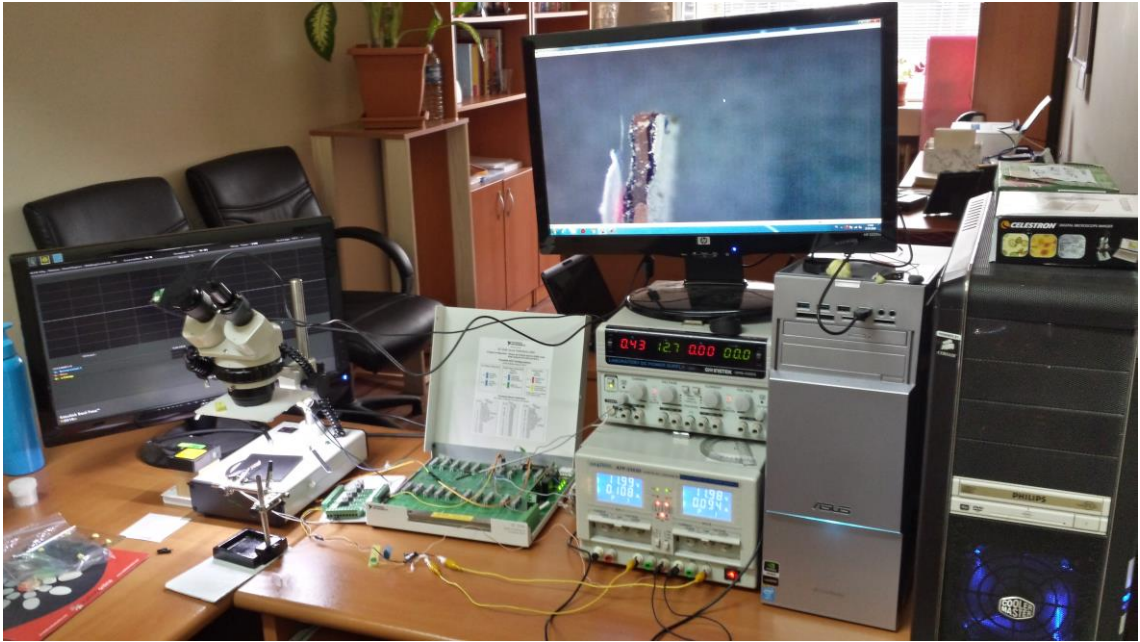
Şekil 44. Van der Pauw ölçümlerinin yapıldığı deney düzeneği.

2.13. Üretilen Eyleyicilerin Performans Testi

Üretilen eyleyicilerin konum ölçümleri için kullanılan deney düzeneği Şekil 46'da verilmiştir. Burada eyleyicilerin bir ucu kısaç yardımı ile sabitlenerek diğer ucu serbest bırakılmıştır (Şekil 45). Sabitlenen uca 1V'luk doğru akım (DC) elektrik gerilimi basamak girdisi uygulanarak eyleyicilerin basamak cevabı incelenmiştir. Serbest uç deplasmanı 5 μm çözünürlüğe sahip Baumer OADM 20I6460/S14F lazer mesafe ölçer ile ölçülmüştür. Lazer mesafe ölçerden elde edilen 0-10 V aralığındaki analog sinyal National Instruments NI 6251 veri toplama kartı ile MATLAB / Simulink ortamına xPC Target platformu kullanılarak aktarılmıştır. Uygulanan gerilim kademeli olarak (0,5 V) 4V'a kadar çıkarılmıştır. Her kademedede 45 sn beklenecek eyleyicinin hareket etmesine olanak sağlanmıştır. Test sonunda voltaj tekrar 0 V olacak şekilde ayarlanmış ve eyleyici üzerindeki gerilimin boşaltılması sağlanmıştır.



Şekil 45. Performans testi için hazırlanan eyleyici.

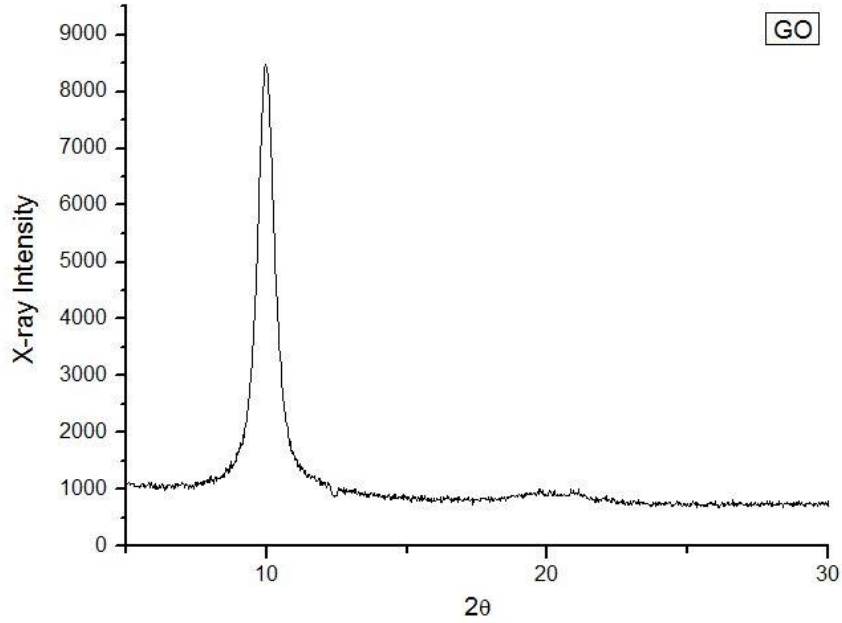


3. BULGULAR VE İRDELEME

Bu bölümde, modifiye edilmiş Hummers metodu ile üretilen GO tozunun, farklı indirgeme yöntemi kullanılarak hazırlanan ve farklı metal nanopartikülleri (Ag, Au) katkılanan tozların ve bu tozlardan hazırlanan elektrotlar ve bu elektrotlar ile üretilen eyleyicilerin; mikroyapıları, XRD verileri, FTIR verileri, TGA verileri, elektriksel iletkenlik ölçüm sonuçları verilmiştir. Ayrıca eyleyicilerin performans testlerinin sonuçları verilmiştir.

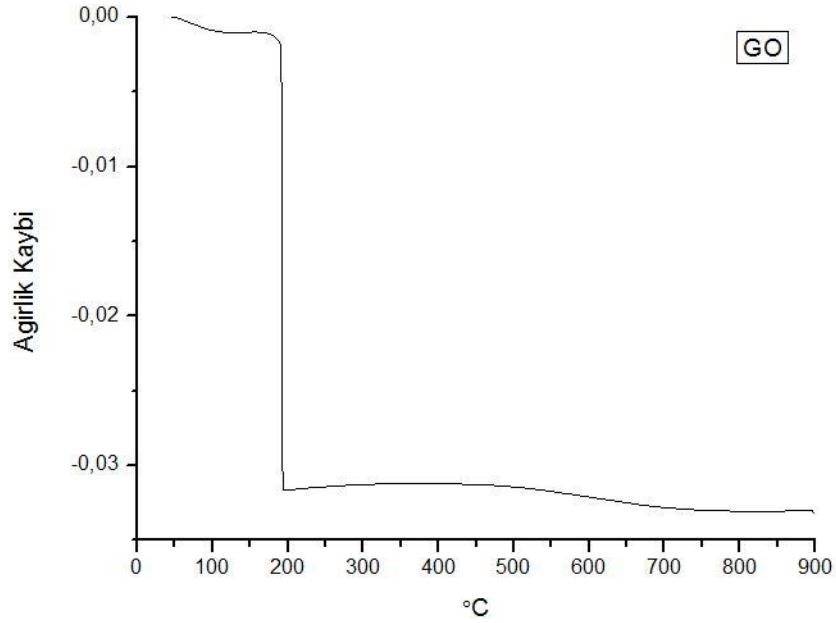
3.1. GO Tozunun XRD, TGA ve SEM Analiz Sonuçları

Modifiye Hummers metodu ile üretilen GO tozları üretim sonrası ilk olarak XRD analizine tabi tutulmuştur. GO'nun saflığı ve üretimin kalitesinin anlaşılması için yapılan analizden sonra TGA incelemesi uygulanan tozların ardından SEM görüntüleri alınmıştır.



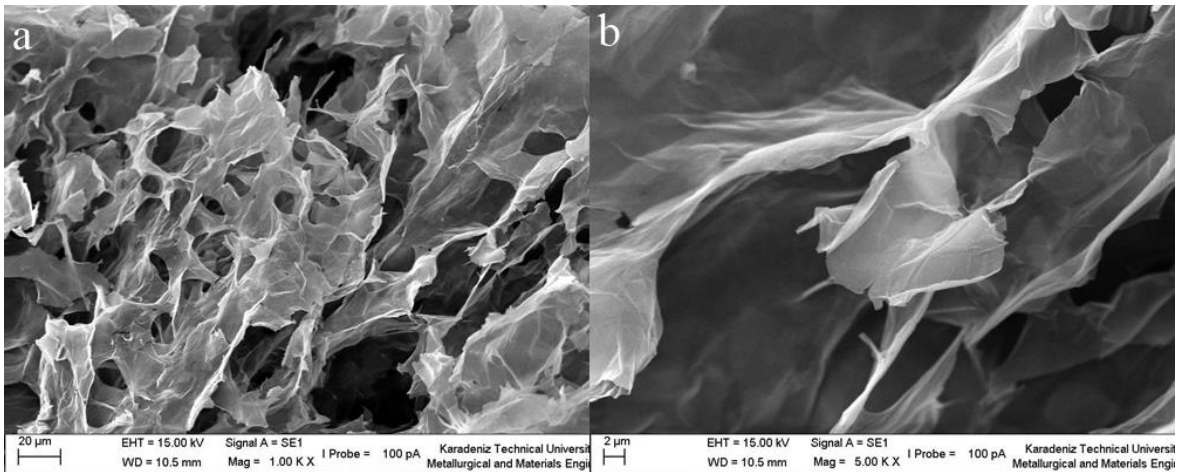
Şekil 47. GO tozunun XRD analiz eğrisi.

Şekil 47'de görülen XRD eğrisi literatür ile karşılaştırılmıştır ve sadece grafen oksit $2\theta = 9.56^\circ$ 'de XRD piki görülmektedir [78]. Bu analizden ve saf GO üretiminin gerçekleştirildiği söylenebilir.



Şekil 48. GO tozunun TGA analiz eğrisi.

Şekil 48’da görülen TGA analiz eğrisi literatür ile karşılaştırılmıştır ve yaklaşık 100 °C sıcaklıktaki hafif bir ağırlık kaybının GO içerisine absorblanmış su moleküllerinin uzaklaşması olduğu anlaşılmıştır. 200 °C civarı olan yaklaşık %34 oranındaki ağırlık kaybı ise GO içerisindeki oksijen içeren fonksiyonel grupların uzaklaşması sonucu olmuştur [78].

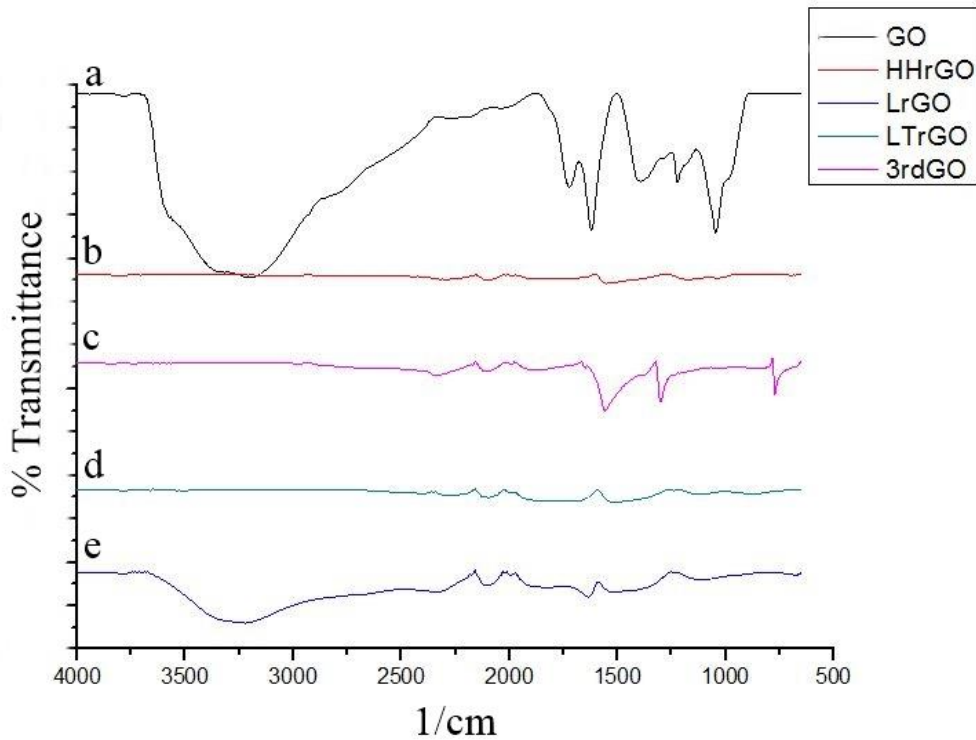


Şekil 49. GO tozunun farklı büyütmelerdeki SEM görüntüleri (a) 1000x büyütme, (b) 5000x büyütme.

Hummers metodu ile üretilen GO tozlarının SEM görüntüleri (Şekil 49) incelendiğinde tabakalar arası ayrılma, yapraklanma ve geniş yüzey alanına sahip tabakalar gözlemlenmektedir.

3.2. GO ve rGO Tozlarının Karakterizasyon Sonuçları

GO ve rGO tozları içerisindeki fonksiyonel grupları belirlemek ve yapılan indirgemelerin etkisini gözlemlemek amacı ile FTIR analizleri yapılmıştır.



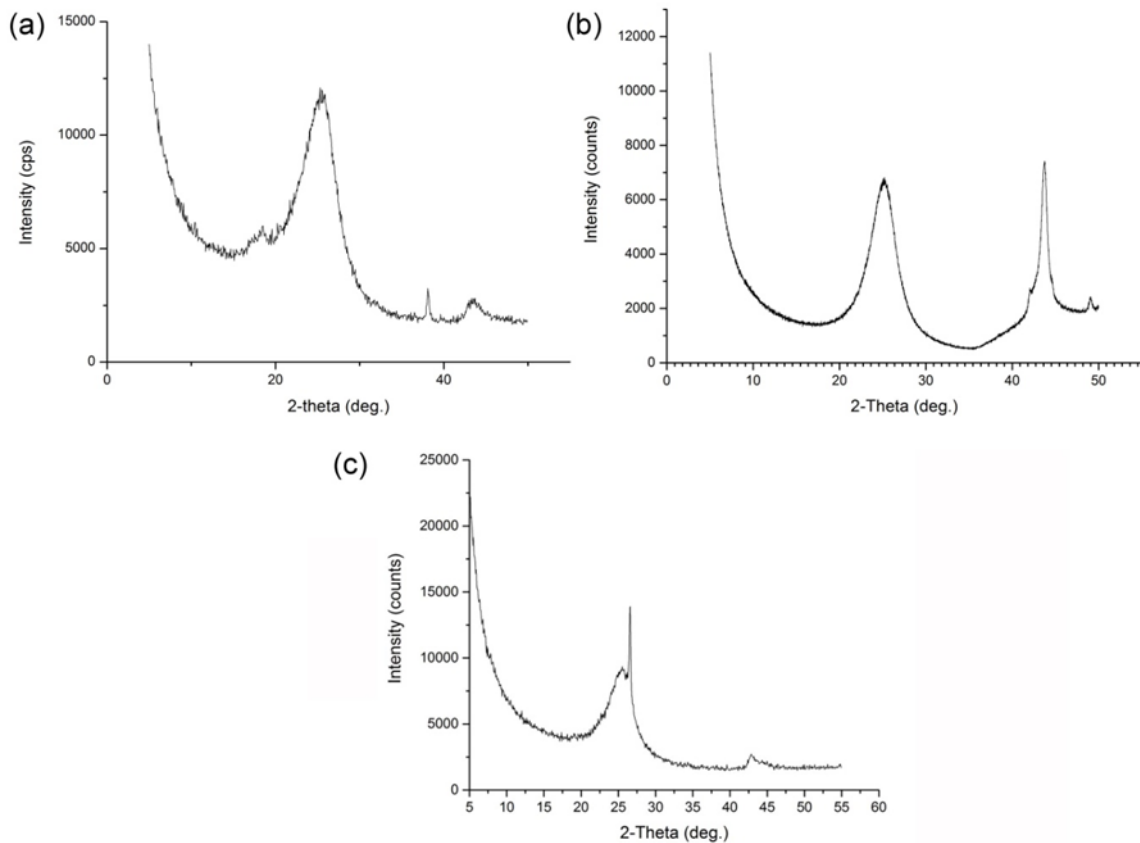
Şekil 50. Üretilen tozların FTIR analiz sonuçları (a) GO, (b) HHrGO, (c) 3rdGO, (d) LTrGO, (e) LrGO.

Şekil 50’de görülen FTIR analiz eğrisinde yapılan literatür araştırması sonucu ~ 3200 cm^{-1} ’de görülen pik O – H etkisiyle oluştuğu anlaşılmıştır. ~ 1600 cm^{-1} ’de oluşan okside olmamış grafitin iskelet yapısından kaynaklanan geçirgenlik pikine aittir, ~ 1700 cm^{-1} ’deki pik epoksi grubuna ait ve ~ 1200 cm^{-1} ’deki pik C-OH titreşimleri kaynaklıdır. Ayrıca C-O gerilme titreşimlerinden kaynaklanan yüzde geçirgenlik değerleri 1045 cm^{-1} ’deki dalga sayısında görülmektedir [78].

HH ile indirgenmiş GO tozlarının FTIR analiz eğrisinden anlaşılacağı gibi GO içerisindeki fonksiyonel gruplar uzaklaşmış böylece grafiten oksit yüksek kalite ile grafene indirgenmiştir.

Çift indirgeme işlemi ile GO daha önce de anlatıldığı gibi önce askorbik asit ile (LrGO) daha sonra termal yöntem (LTrGO) ile indirgenmiştir. Askorbik asit ile indirgeme işlemi GO'nun indirgenmesinde HH kadar etkili olmamıştır ve GO içerisindeki O – H bağlı grupların epoksil grupların ve uzaklaştırılması sağlanamamıştır. Çift indirgemenin ikinci adımı olan termal indirgeme işlemi sonrası ilk adımdan kalan O – H bağlı grupların ve epoksil grupların uzaklaştırılması sağlanmıştır.

Üç İndirgeme işleminin ilk iki basamağı olan Çift indirgenmiş (LTrGO) tozları termal indirgemediği sonra tekrar askorbik asit ile indirgenmiş ve indirgeme kalitesinin artması amaçlanmıştır. Ancak FTIR analiz eğrisinden anlaşılacağı gibi indirgeme işlemi sonrasında C=O titreşimleri, C-OH titreşimleri 1220 cm^{-1} ve C-O gerilme titreşimlerinden kaynaklanan pikler görülmektedir. İndirgeme işleminin üçüncü adımında yapı içerisinde kalıntı su molekülleri adsorplanmış ve C, O bağlı gruplar oluşmuştur. Üç İndirgeme işlemi beklenenin aksine, üçüncü adımda, indirgenen grafenin kalitesini düşürmüştür.

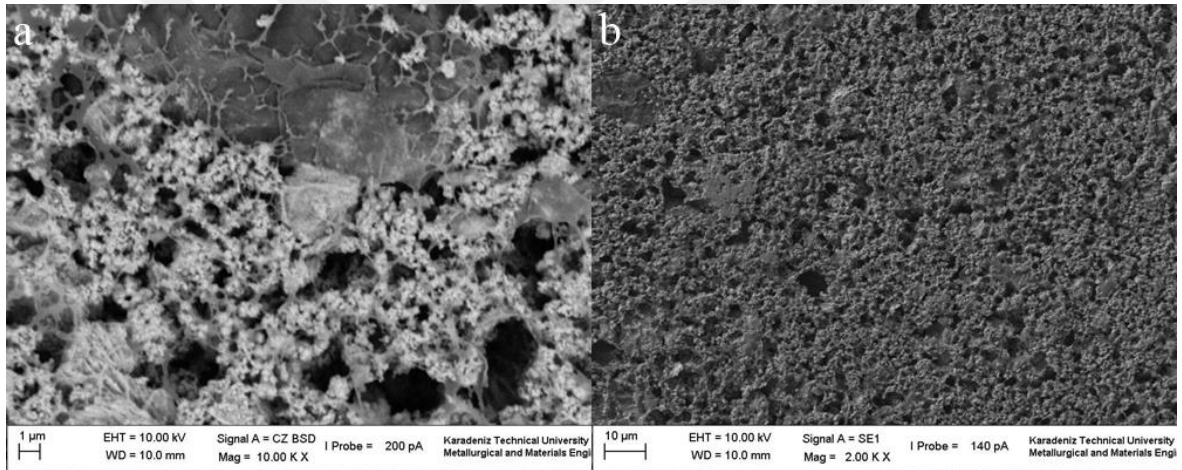


Şekil 51. (a) HH ile (b) 450 °C'de 45 dk termal yöntem ile ve (c) L-askorbik asit ve sonrasında termal işlem (çift indirgenme) ile indirgenmiş grafen oksitin XRD analizleri.

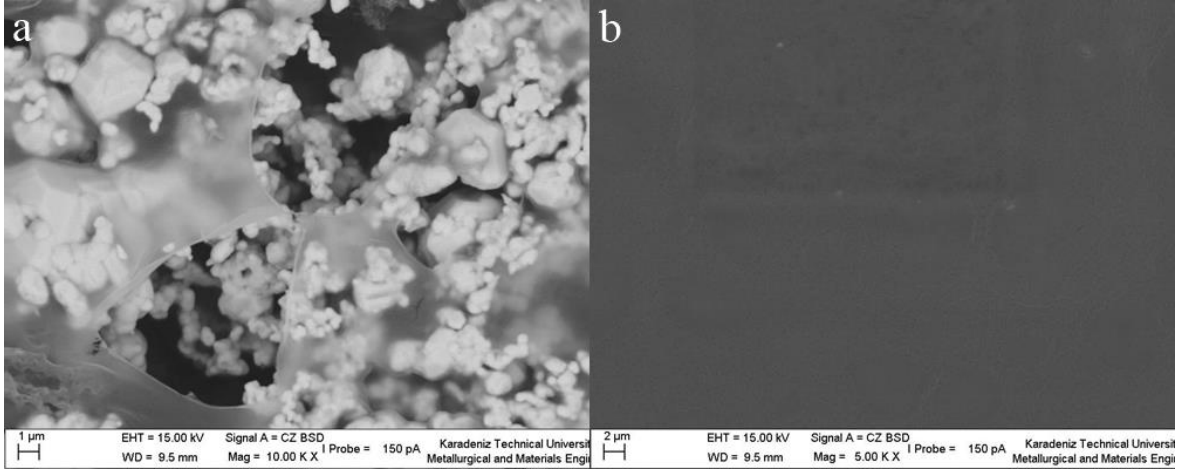
Şekil 51'de bu üç yöntemle üretilen indirgenmiş grafen oksite ait XRD analizleri verilmektedir. XRD analizleri sonucunda indirgenmiş grafen oksite ait ana pik (d002) $2\theta=24-25^\circ$ de geniş bir pik şeklinde görülmektedir. 38° ve 43° de görülen pikler kısa mesafeli düzende (short range order) istiflenmiş grafen tabakalarından kaynaklanmaktadır ve literatürde verilen XRD analizleri ile uyumluluk göstermektedir. Ayrıca, HH yöntemiyle elde edilen toza ait XRD grafiğinde, 18.5° de görülen küçük pik indirgenmiş grafen oksitteki tabakalar arası çok fonksiyonlu karakterinden kaynaklandığı rapor edilmiştir.

3.3. Ag NP Takviyeli Tozlar ve Elektrot Malzemelerine Ait Karakterizasyon Sonuçları

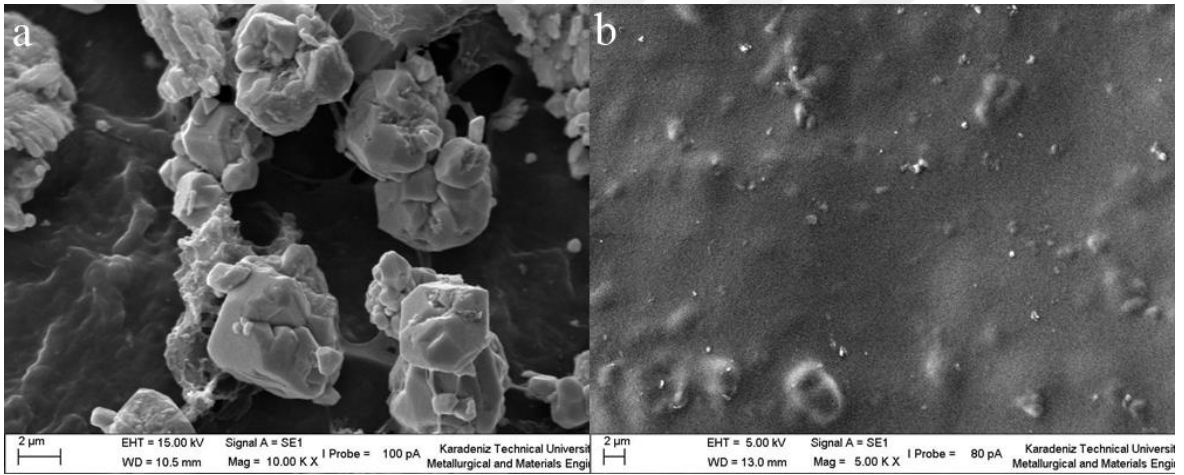
Üretilen elektrotların içerisine katılanmış olan Ag metal nanopartiküllerin dağılımı ve morfolojileri SEM görüntüleri ile verilmiştir.



Şekil 52. Ag-HHrGO elektrot malzemesinin (a) ön, (b) arka kısımlarından alınan SEM görüntüleri.



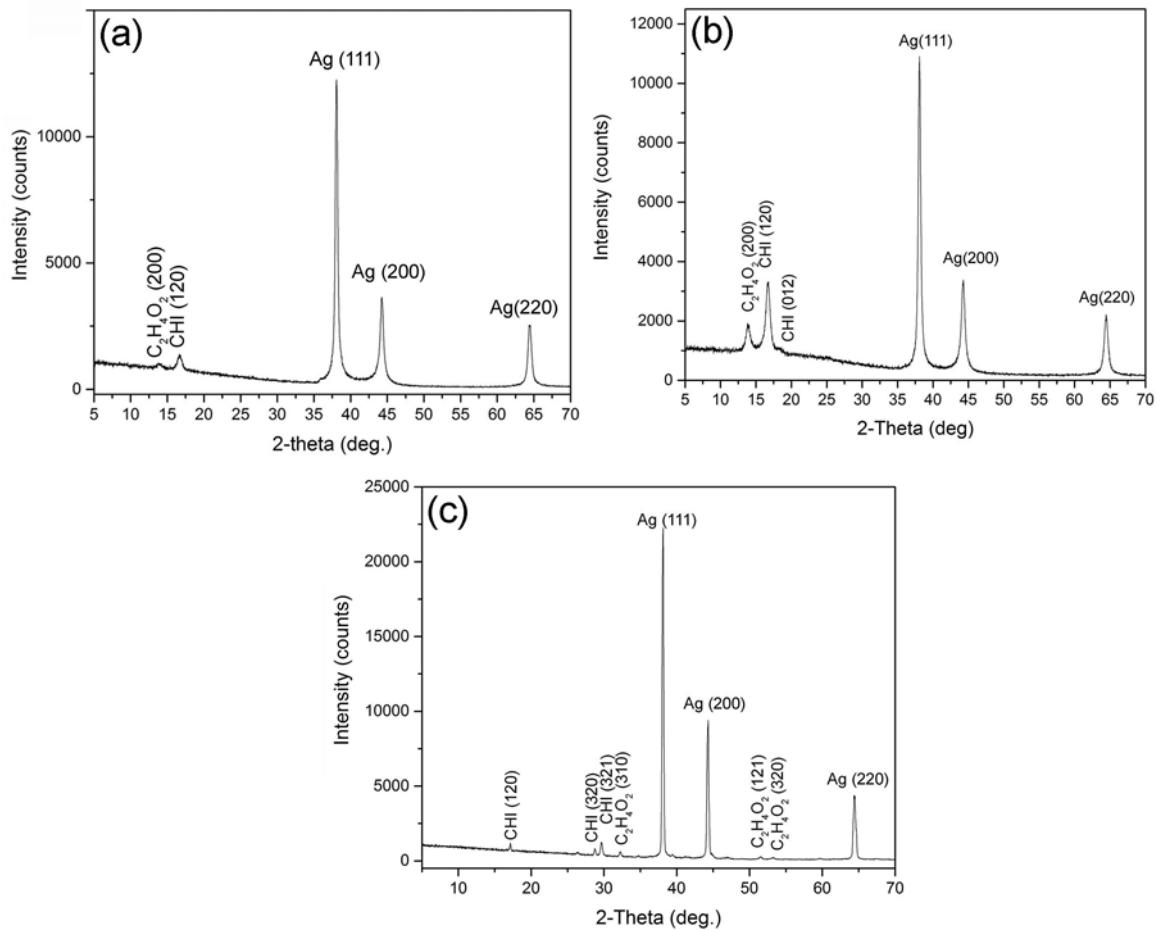
Şekil 53. Ag-LTrGO elektrot malzemesinin (a) ön, (b) arka kısımlarından alınan SEM görüntüleri.



Şekil 54. Ag-3rdGO elektrot malzemesinin (a) ön, (b) arka kısımlarından alınan SEM görüntüleri.

Ag nanopartikül katkılanmış ve farklı indirgeme yöntemleri ile üretilmiş elektrotların hepsinde görülen özellik indirgenme sonucu dağılan ve parçalanmış rGO yaprakları ve bu yaprakların üzerine yapışmış Ag nanopartikülleridir (açık renkli partiküller). Partikül dağılımları homojendir ancak partikül boyutları metotlara göre değişim göstermektedir. HH ile indirgenen tozlardan üretilen elektrotlarda (Şekil 52) Ag partikülleri daha küçük ($0,1 - 0,3\mu$), buna karşın L-asc. ile indirgenen tozlardan üretilen elektrotlarda (Şekil 53) partikül boyutları daha büyüktür ($0,5 - 2\mu$). Bunun nedeni HH yalnızca GO tozlarına değil aynı zamanda $AgNO_3$ tozlarına da etki ederek Ag nanopartikül üretimine de katkı sağlamaktadır. $AgNO_3 - Ag$ dönüşümünde L-asc.'dan daha etkili olan HH daha küçük boyutlu Ag nanopartikülleri üretimine sebebiyet vermektedir.

Ag-LTrGO ve Ag-3rdGO tozlarından üretilmiş elektrotların ön yüzeylerinde Ag nanopartiküllerinin yoğun olduğu görülmektedir. Bunun nedeni üretim esnasında teflon tabaka üzerine döküldüklerinde Ag partiküllerinin grafen tabakalarından daha yoğun olması sebebiyle çökmesidir. Eyleyici üretimi esnasında bu gümüşçe fakir bölge elektrolit yüzeyine denk getirilmiştir. Böylece gümüşçe fakir yüzeyel iletkenlikleri düşük bu bölgelerin altta kalması amaçlanmıştır. Ag-HHrGO tozlarından üretilmiş elektrotta bu etkinin görülmemesinin nedeni HH ile indirgeme sırasında, yerinde indirgenme yapılarak aynı anda Ag NP'leri çöktürülmesi ve GO'nun indirgenmesi sağlanmıştır. İndirgenen GO tozlarının içerisine Ag partiküllerinin yerleşmesi ve yapışarak yerlerini koruduğu görülmüştür. Ag-HHrGO tozu üretimi esnasında GO indirgenmesi ve $\text{AgNO}_3 - \text{Ag}$ dönüşümünün aynı anda olması bu yapışmayı kuvvetlendirerek Ag nanopartiküllerinin elektrot üretimi esnasında grafen yaprakları arasından ayrılarak çökmesini engellemektedir.

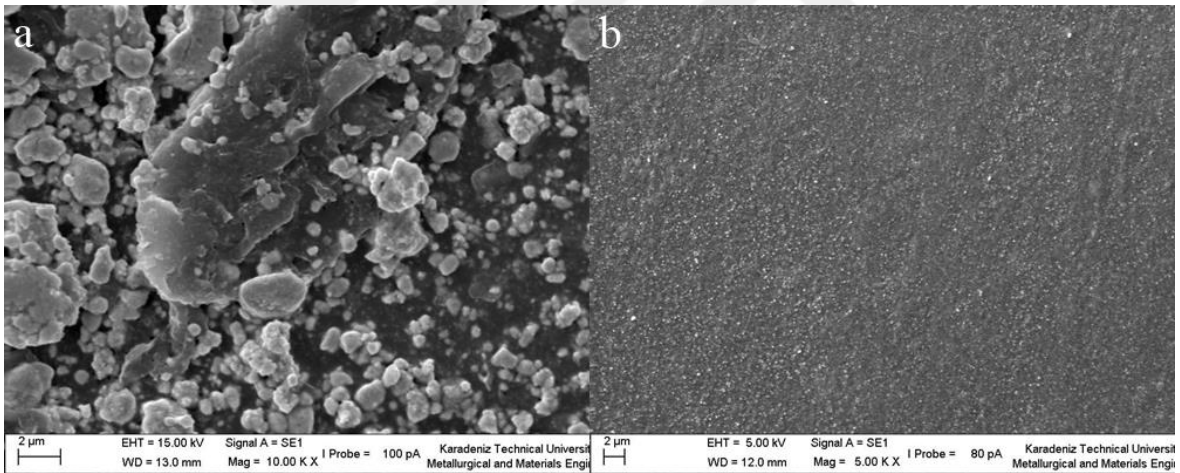


Şekil 55. (a) Ag-LTrGO, (b) Ag-HHrGO ve (c) Ag-3rdGO elektrot malzemelerine ait XRD analizleri.

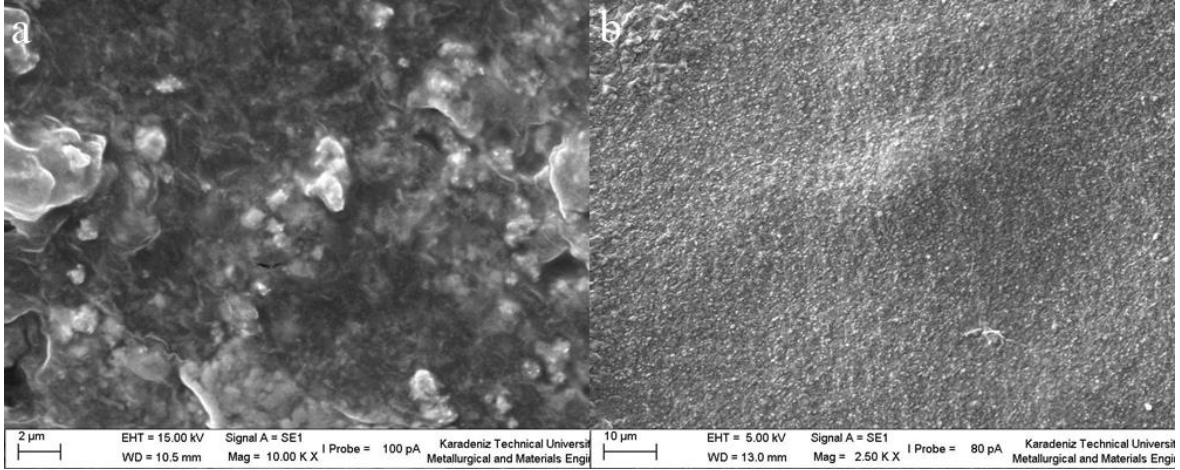
Ag takviyeli 3 farklı elektrot malzemesine ait XRD analizleri Şekil 55'de verilmektedir. Elektrot malzemelerinin XRD analizlerinde ana pikler, kübik kristal yapısına sahip Ag (JPDS no. 001-1172)'e aittir. Yaklaşık 38° , 44° ve 64° 'de bulunan pikler sırasıyla (111), (200) ve (220) düzlemlerini göstermektedir. Ag pikleri yanında ayrıca minor faz olarak asetik asit ($C_2H_4O_2$) (JPDS no. 037-1615) pikleri ile ($C_{12}H_{21}NO_{11}$)n formülüne sahip monoklinik kristal yapısına sahip kitosan (CHI) (JPDS no. 054-1952) polimerine ait pikler de bulunmaktadır. Kitosan polimerini çözmek için kullanılan asetik asit fazının XRD analizlerinde görülmesinin sebebi, elektrot malzemesinin kurutulması sırasında asetik asitin tamamının buharlaşmamasından kaynaklanmaktadır.

3.4. Au NP Takviyeli Tozlar ve Elektrot Malzemelerine Ait Karakterizasyon Sonuçları

Üretilen elektrotların içerisine katılanmış olan Ag metal nanopartiküllerin dağılımı ve morfolojileri SEM görüntüleri ile verilmiştir.

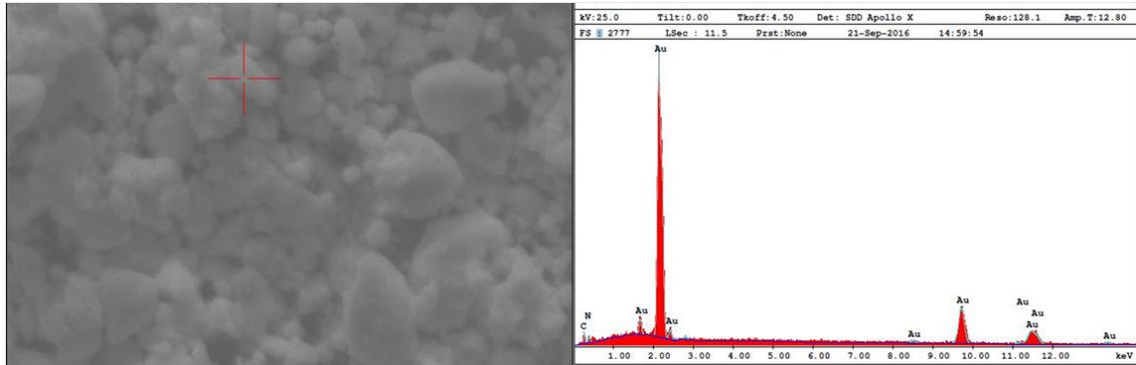


Şekil 56. Au-HHrGO elektrot malzemesinin (a) ön, (b) arka kısımlarından alınan SEM görüntüleri.



Şekil 57. Au-LTrGO elektrot malzemesinin (a) ön, (b) arka kısımlarından alınan SEM görüntüleri.

Au nanopartikülleri, Ag nanopartiküllerinden farklı metodlarla üretildikleri için boyutları daha küçüktür. Elektrot yüzeylerinin alt kısımlarında metal partiküllerince fakir bölge oluşumunun nedeni üretim esnasında teflon tabaka üzerine döküldüklerinde Au partiküllerinin grafen tabakalarından daha yoğun olması sebebiyle çökmesidir. Eyleyici üretimi esnasında bu altınca fakir bölge elektrolit yüzeyine denk getirilmiştir. Böylece altınca fakir, yüzeysel iletkenlikleri düşük bu bölgelerin altta kalması amaçlanmıştır.



Şekil 58. Au katkılanmış elektrot malzemesinin EDS analizi.

Au katkılanmış elektrotların EDS analizi sonucu elde edilen veriler ışığında partiküllerin imprüte içermeyen altın nanopartiküller olduğu anlaşılmıştır.

3.5. Üretilen Elektrotların Elektriksel İletkenlik Ölçüm Verileri

Farklı yöntemlerle indirgenip içerisinde metal nanopartikül katkılanarak hazırlanan elektrotların iletkenlikleri, eyleyicinin performansına etki etmektedir. İletkenliklerinin anlaşılması için yapılan Van der Pauw ölçümlerinin sonuçları Tablo 7-11’de verilmiştir.

Tablo 7. Ag-HHrGO ile üretilen elektrodun iletkenlik ölçüm verileri.

Ag-HHrGO		
Ölçüm No	Uygulanan Akım (A)	Özdirenç (Ω .cm)
Ölçüm 1	1×10^{-5}	0,59832
Ölçüm 2	0,0001	0,06934
Ölçüm 3	0,001	0,01509
Ölçüm 4	0,01	0,00926
Ortalama Özdirenç	0,14013 Ω.cm	

Tablo 8. Ag-LTrGO ile üretilen elektrodun iletkenlik ölçüm verileri.

Ag-LTrGO		
Ölçüm No	Uygulanan Akım (A)	Özdirenç (Ω .cm)
Ölçüm 1	0,001	0,06818
Ölçüm 2	0,0005	0,07616
Ölçüm 3	0,003	0,06191
Ölçüm 4	0,004	0,06105
Ortalama Özdirenç	0,06682 Ω.cm	

Tablo 9. Ag-3rdGO ile üretilen elektrodun iletkenlik ölçüm verileri.

Ag-3rdGO		
Ölçüm No	Uygulanan Akım (A)	Özdirenç (Ω .cm)
Ölçüm 1	0,0005	0,1965
Ölçüm 2	0,0006	0,1899
Ölçüm 3	0,001	0,1832
Ölçüm 4	0,005	0,1679
Ortalama Özdirenç	0,1843 Ω.cm	

Tablo 10. Au-HHrGO ile üretilen elektrodun iletkenlik ölçüm verileri.

Au-HHrGO		
Ölçüm No	Uygulanan Akım (A)	Özdirenç (Ω .cm)
Ölçüm 1	0,0003	0,70262
Ölçüm 2	0,0001	0,77043
Ölçüm 3	0,00005	0,85541
Ölçüm 4	0,0005	0,68291
Ortalama Özdirenç	0,75284 Ω.cm	

Tablo 11. Au-LTrGO ile üretilen elektrodun iletkenlik ölçüm verileri.

Au-LTrGO		
Ölçüm No	Uygulanan Akım (A)	Özdirenç (Ω .cm)
Ölçüm 1	0,00005	526,9149
Ölçüm 2	0,00001	521,1818
Ölçüm 3	0,000005	517,81483
Ölçüm 4	0,000001	518,8585
Ortalama Özdirenç	521,1925 Ω.cm	

Özdirenç değerinin tersi S/cm cinsinden iletkenliği vermektedir. Üretilen elektrotların iletkenlik değerleri Tablo 12’de verilmiştir.

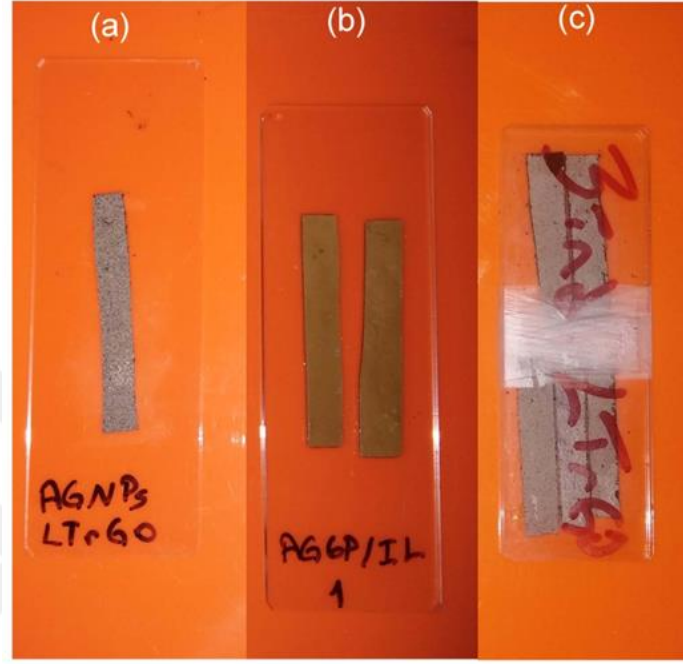
Tablo 12. Üretilmiş olan elektrotların iletkenlik değerleri.

Elektrot cinsi	İletkenlik Değeri (S/cm)
Ag-HHrGO	7,14
Ag-LTrGO	14,9655
Ag-3rdGO	5,4259
Au-HHrGO	1,3283
Au-LTrGO	0,002

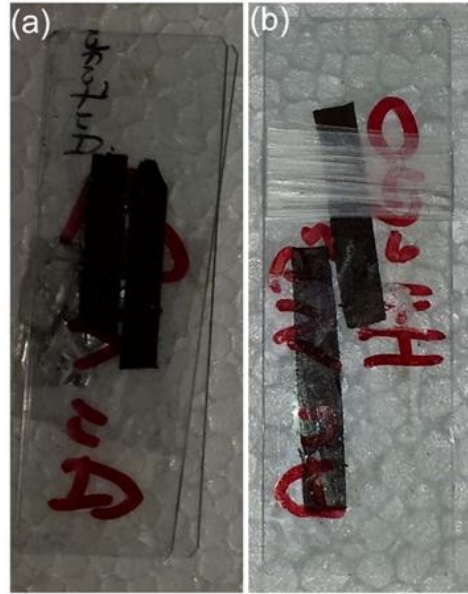
Elektrotların iletkenlik değerleri direkt olarak grafenin indirgenme kalitesine ve katılan metal nanopartiküllerin iletkenliklerine bağlıdır. Gümüş ($16 \text{ n}\Omega.\text{m}$), Altından ($23 \text{ n}\Omega.\text{m}$) daha iletken bir malzeme olması sebebiyle gümüş katılanmış elektrotların elektriksel iletkenlikleri altın katılanmış olanlardan daha fazladır. Ayrıca FTIR verilerinden anlaşılacağı gibi HH ile indirgeme işlemi diğer işlemlerden daha kalitelidir. Daha sonra çift indirgeme daha sonra da üç indirgeme işlemi gelmektedir. Dolayısıyla elektrotların iletkenlikleri de bu sıralamaya bağlı kalarak azalmaktadır.

3.6. Üretilen Eyleyicilerin Performans Testleri ve Test Sonrası SEM Görüntüleri

Eyleyiciler uzunlukları en az 3 cm olacak şekilde bisturi yardımıyla kesildikten sonra kurutulmuş ve ölçüm öncesi desikatörde depolanmıştır.

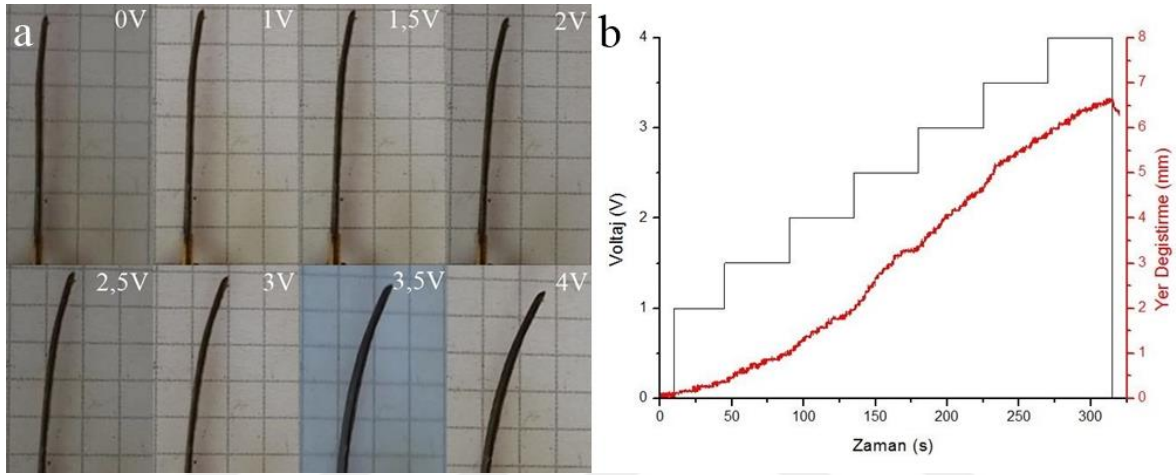


Şekil 59. (a)Ag-LTRGO, (b)Ag-HHrGO, (c)Ag-3rdGO eyleyicilerine ait görüntü.

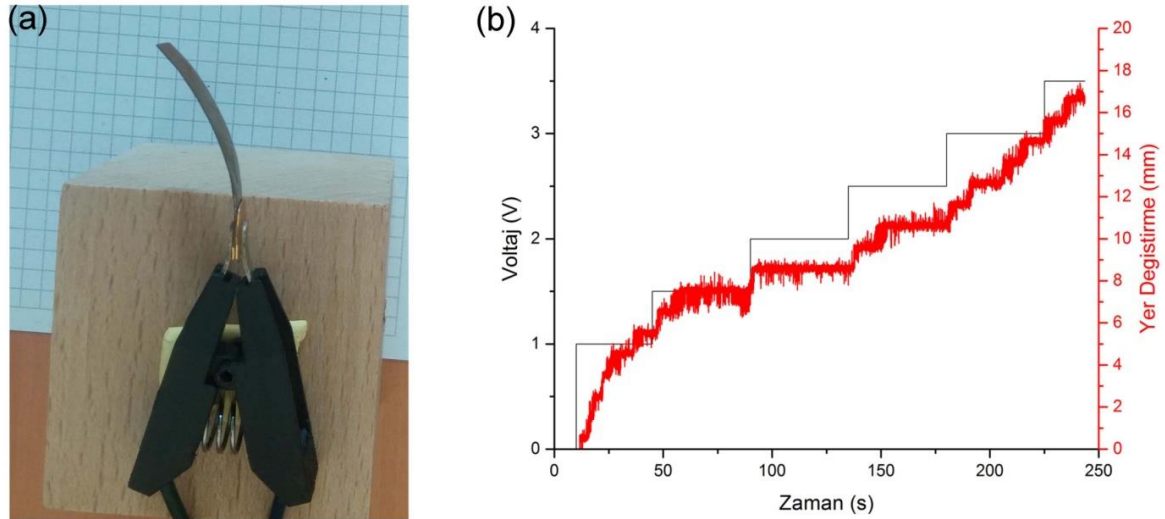


Şekil 60. (a) AuLTRGO, (b) AuRGOHH eyleyicilerine ait görüntü .

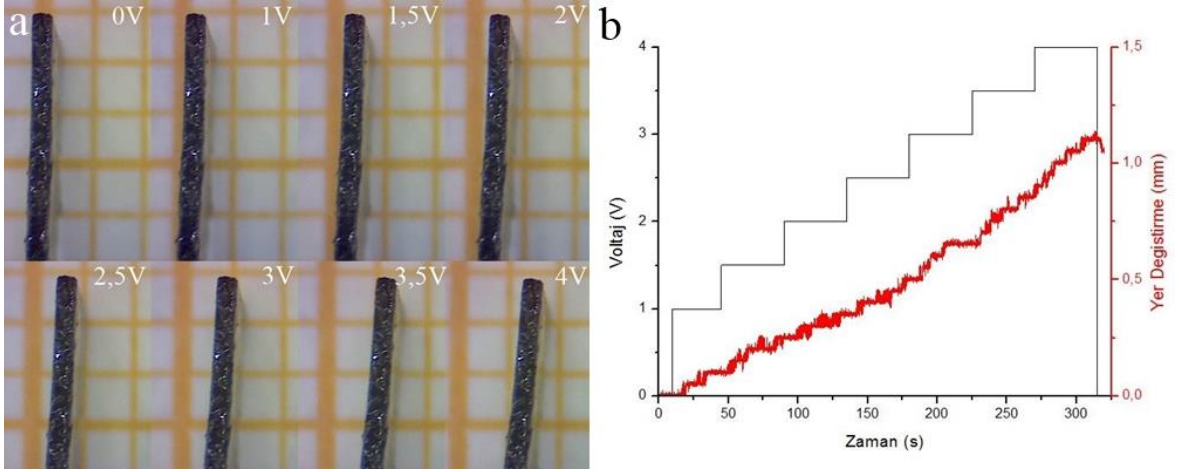
İletkenlikleri ölçülen elektrotlar ile elektrolitlerin birleştirilmesiyle oluşturulan eyleyiciler (Şekil 59Şekil 60) performans testlerine tabi tutulmuştur. Performans testlerinde eyleyicilere 0V'den başlayarak 1V'ye çıkılmış ardından 4V'ye kadar 0,5V artış ile uygulanan gerilim arttırılmıştır. Her bir basamakta 45 sn durulmuştur. Bu işlem sırasında eyleyicinin hareket miktarı lazer ile ölçülmüştür. Performans testlerinin ardından eyleyici yüzeylerinde çatlak oluşumunun olup olmadığını belirlemek amacıyla SEM görüntüleri alınmıştır.



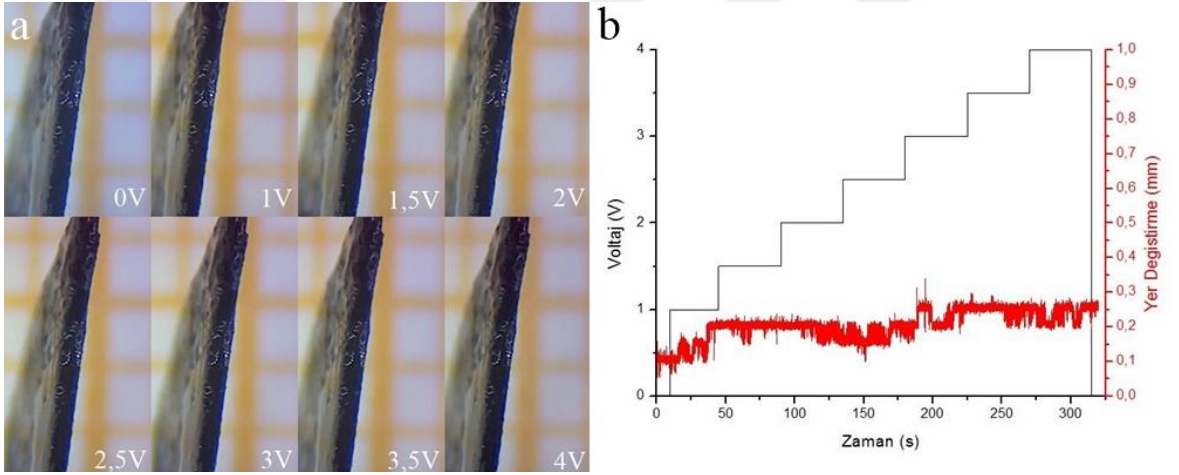
Şekil 61. Ag-HHrGO elektrot içeren eyleyiciye ait (a) konum değişimi görüntüsü, (b) zamana bağlı yer değiştirme ve voltajın değişimi grafiği.



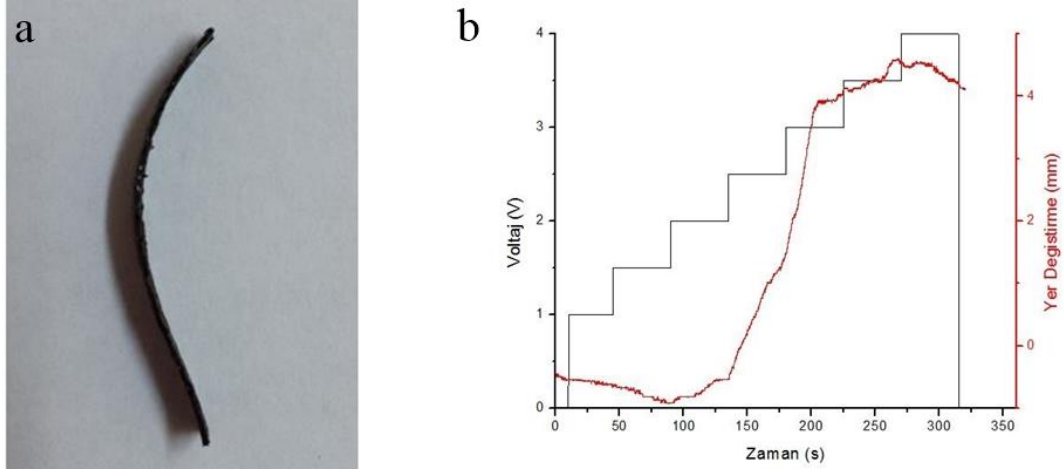
Şekil 62. Ag-LTrGO elektrot içeren eyleyiciye ait (a) konum değişimi görüntüsü, (b) zamana bağlı yer değiştirme ve voltajın değişimi grafiği.



Şekil 63. Ag-3rdGO elektrot içeren eyleyiciye ait (a) konum değişimi görüntüsü, (b) zamana bağlı yer değiştirme ve voltajın değişimi grafiği.



Şekil 64. Au-HHrGO elektrot içeren eyleyiciye ait (a) konum değişimi görüntüsü, (b) zamana bağlı yer değiştirme ve voltajın değişimi grafiği.

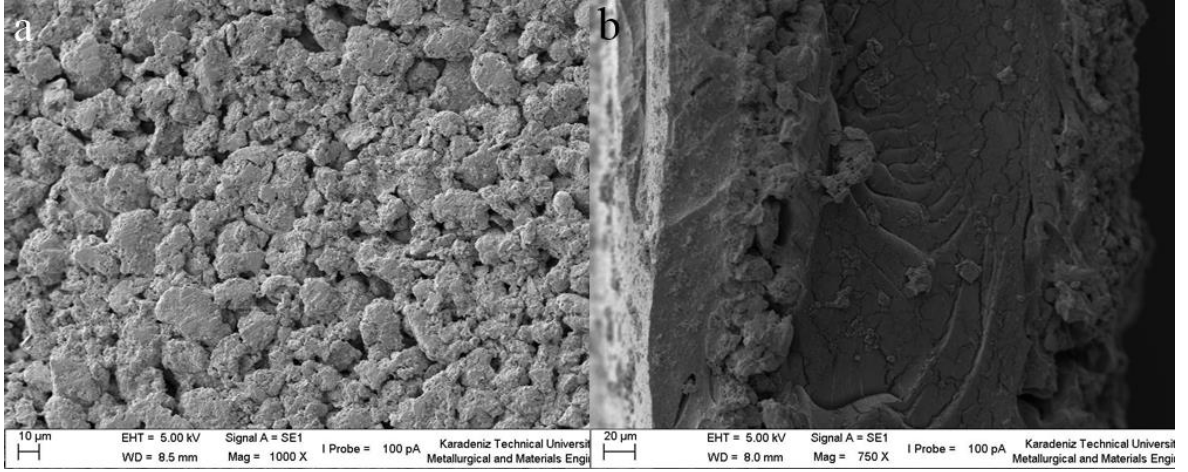


Şekil 65. Au-LTrGO elektrot içeren eyleyiciye ait (a) konum değişimi görüntüsü, (b) zamana bağlı yer değiştirme ve voltajın değişimi grafiği.

Performans testlerinden alınan veriler ışığında, elektrotların elektriksel iletkenliklerinin doğrudan eyleyicilerin performanslarını etkilediği gözlemlenmektedir. Bu veriler ışığında, Au-HHrGO kodlu eyleyici (Şekil 61) gerilim uygulaması sonucu 6,6mm yer değiştirme sergilemiştir. İletkenliği en yüksek olan Ag-LTrGO kodlu eyleyici (Şekil 62) en yüksek iletkenliğe ve en yüksek hareket kabiliyetine sahip eyleyicidir, hareket mesafesi toplamda 17mm'dir. Ancak eyleyici performans testleri sırasında 3,5 V uygulandığı sırada yüksek akım çektiği için eyleyici içerisindeki elektrolit ısınmış ve eyleyici içerisinden başlayan bir yanma meydana gelmiştir. 240 s süre sonunda performans testini durdurmak zorunda kalınmıştır. Ag-3rdGO kodlu eyleyici (Şekil 63) gümüş katkılı en düşük iletkenliğe sahip olup toplamda 1,09mm hareket göstermiştir. Au-HHrGO kodlu eyleyici (Şekil 64) ise gümüş katkılı olan eyleyicilere oranla oldukça düşük iletkenliğe sahip olmasından dolayı 0,18mm gibi düşük yer değiştirmeye sahiptir. Au-LTrGO kodlu eyleyicinin (Şekil 65) yüksek direnç sebebiyle, eyleyici özelliğine sahip olmadığı gözlemlenmiştir. Voltaj uygulaması başladıktan sonra önce hareket etmesi gerektiğinin tersi yönüne hareket etmiş ardından diğer yöne doğru aşırı bir kıvrılma göstererek kalıcı deformasyona uğramıştır.

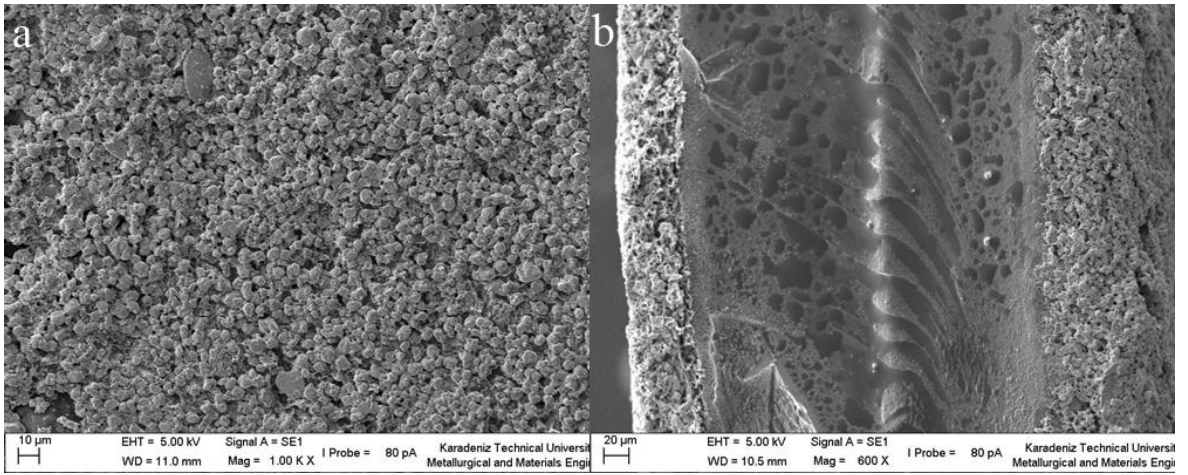
Au-LTrGO kodlu eyleyici harici üretilen tüm eyleyiciler performans testleri sonrası voltaj uygulaması kaldırıldığında eski konumlarına geri dönüş gerçekleştirmişlerdir. Ayrıca uygulanan voltajın kutupları değiştirildiğinde hareketin yönü de değişmektedir.

Au-HHrGO kodlu eyleyiciye test sonrası deneme amaçlı 10 V uygulanmış ve hareket kapasitesi gözlemlenmiştir. 10 V uygulanan eyleyicide nispeten hareket gözlemlense de uygulanan voltaj kabul edilebilir değerlerden yüksek olduğu için test sonuçları değerlendirmeye alınmamıştır.



Şekil 66. Ag-HHrGO kodlu eyleyicinin performans testi sonrası (a) yüzey ve (b) kesitinin SEM görüntüsü.

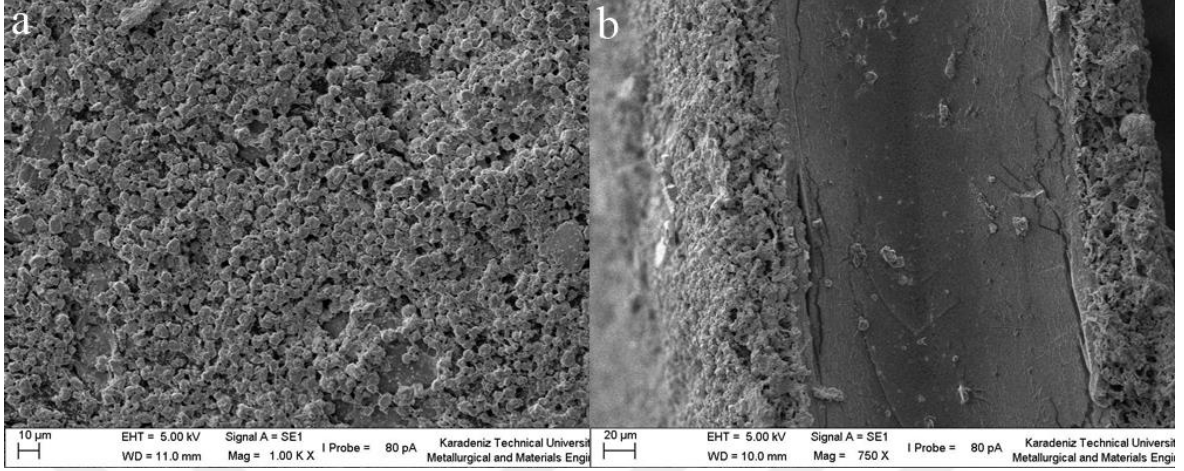
Performans testi sonrası Ag-HHrGO kodlu eyleyici (Şekil 66) yüzeylerinde herhangi bir çatlak ve deformasyon oluşumu ayrıca elektrotlar ile elektrolitin yapışma yüzeylerinde bir açılma gözlenmemektedir. SEM görüntüsündeki kesit deformasyonları eyleyicinin SEM incelemesi için hazırlanması sırasında meydana gelmiştir. Dalgalı yüzey görüntüsü bistüri izleridir. Elektrolit üzerinde görülen çatlaklar eyleyicinin performans testinden sonra uzun süre vakum altında saklanması sonucu oluşmuş aşırı kurumlardan kaynaklanmaktadır.



Şekil 67. Ag-LTrGO kodlu eyleyicinin performans testi sonrası (a) yüzey ve (b) kesitinin SEM görüntüsü.

Performans testi sonrası Ag-LTrGO kodlu eyleyici (Şekil 67) yüzeylerinde herhangi bir çatlak ve deformasyon oluşumu ayrıca elektrotlar ile elektrolitin yapışma yüzeylerinde bir açılma gözlenmemektedir. Ancak Ag-LTrGO kodlu eyleyicinin test sırasında yanması

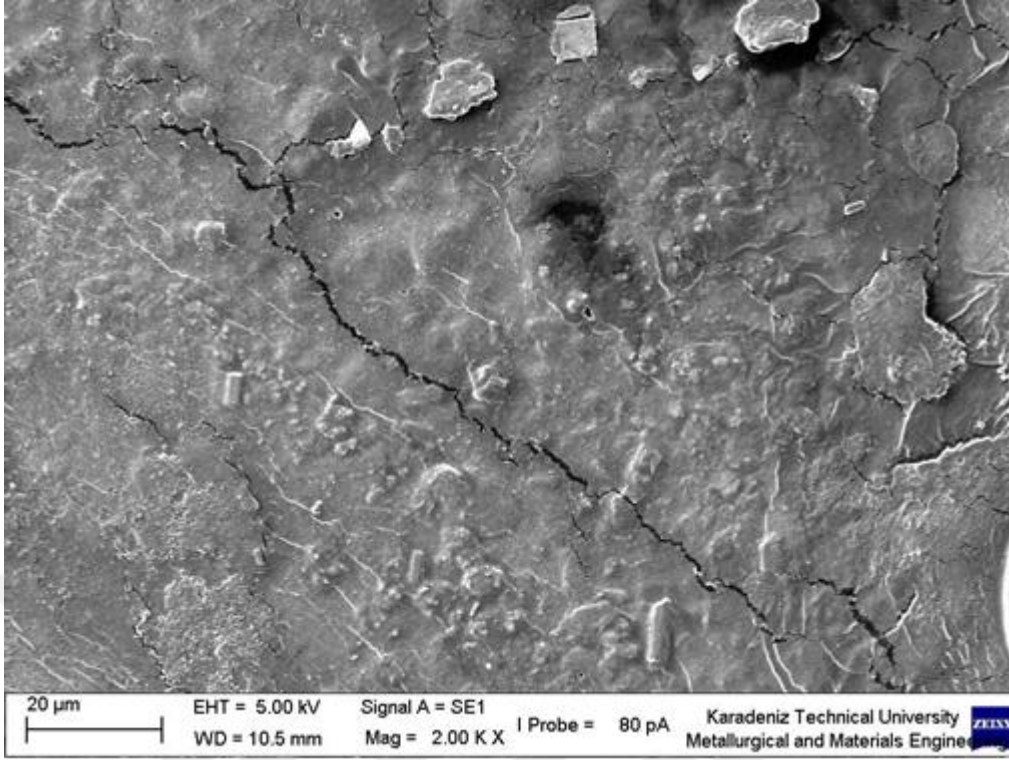
sonucu oluşan etkiler, elektrolit içerisinde görülmektedir. Bu durum eyleyicinin performansını etkilemiştir.



Şekil 68. Ag-3rdGO kodlu eyleyicinin performans testi sonrası (a) yüzey ve (b) kesitinin SEM görüntüsü.

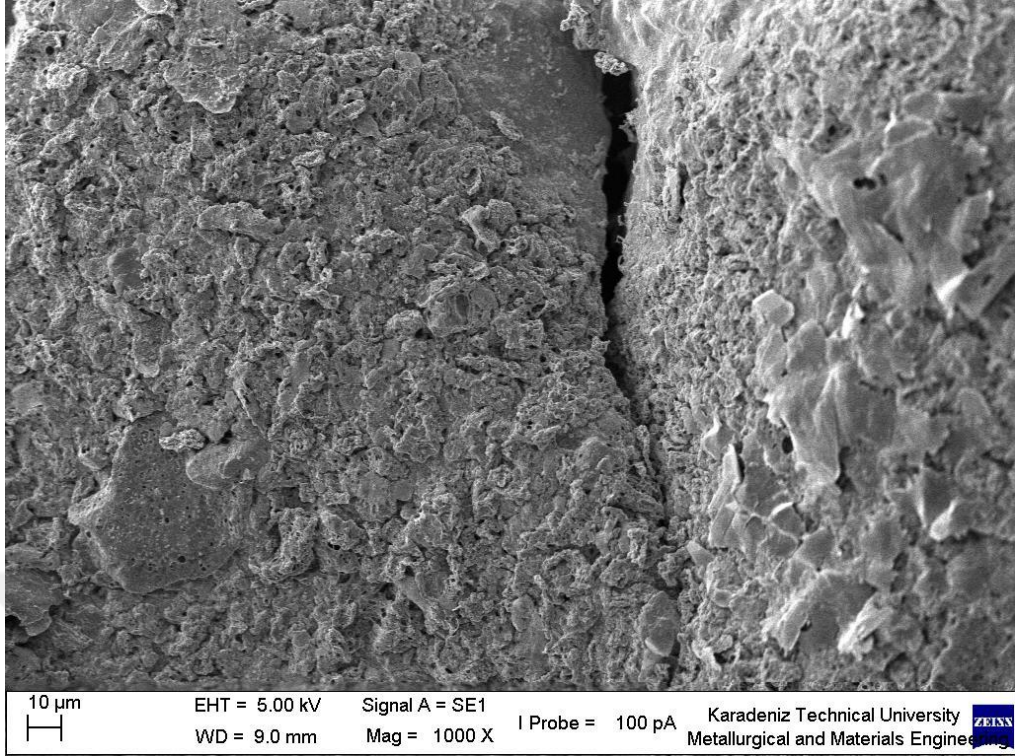
Ag-3rdGO kodlu eyleyici (Şekil 68) yüzeylerinde uygulanan test sonrası herhangi bir çatlak ve deformasyon görülmemektedir ancak yüksek direnç sebebiyle oluşan yerel ısınmaların sonucu oluştuğu düşünülmekte olan elektrotlar ve elektrolit yüzeyleri arasında lokal ayrılmalar görülmektedir. Bu lokal ayrılmalar eyleyicinin hareket kapasitesini de azaltmaktadır.

Ag katkılı RGO elektrot içeren eyleyicilerin voltaja karşı yer değiştirmeleri literatürde benzer şekilde yapılan çalışmalarla karşılaştırılmıştır. Qinsong He ve ark. [11] yapmış olduğu bir çalışmada hidrazin ile indirgenmiş monolayer grafen elektrotlar ve kitosan elektrolit kullanılarak eyleyici üretilmiştir. Bu eyleyicinin hareket kapasitesi 4 V gerilim altında 0,3053 mm iken yapmış olduğumuz çalışmalarda gümüş katkılı hidrazin ile indirgenmiş elektrot ve aynı tip elektrolit ile hazırladığımız eyleyicinin hareket kapasitesinin aynı voltaj değerinde (4 V) 6,6 mm olduğu gözlenmiştir. Dolayısıyla Ag katkısının elektrot malzemesinin iletkenliğini artırması böylelikle üretilmiş olduğumuz eyleyicilerin hareket kabiliyetinin literatürle karşılaştırıldığında daha iyi olduğu görülmüştür.



Şekil 69. Au-HHrGO kodlu eyleyicinin performans testi sonrası SEM görüntüsü (2000X büyütme).

Au-HHrGO kodlu eyleyicinin (Şekil 69) yüzeyinde, performans testi sonrasında uygulanan 10 V gerilim sonucu oluşmuş çatlaklar görülmektedir. Çatlak uzunlukları bazı bölgelerde nispeten daha fazla olsa da genelde 15 – 20 µm'dir. 10 V uygulamanın bir diğer etkisi de eyleyiciyi oluşturan elektrotlar ve elektrolit tabakalarının birleşim yerlerinin zayıflayarak ayrılmaların gerçekleşmesidir. Ayrılmalar nedeniyle eyleyici kesitinin SEM görüntüleri alınamamıştır.



Şekil 70. Au-LTrGO kodlu eyleyicinin performans testi sonrası SEM görüntüsü (1000X büyütme).

Au-LTrGO kodlu eyleyicinin, eyleyici özelliği göstermemesi ve performans testi sırasında kalıcı deformasyona uğraması sonucu yüzeyde derin yarıklar oluşmuştur (Şekil 70). Bu yarıkların derinliği bazı bölgelerde elektrolit tabakasına kadar ilerlemektedir. Ayrıca elektrotlar ve elektrolit arası yapışma zayıflayarak ayrılmalar meydana gelmiştir.

4. SONUÇLAR

1. Üretilen GO'nun TGA analizi sonucu elde edilen veriler ışığında 200 °C üzeri sıcaklıklarda termal indirgeme işlemi uygulanabilir.

2. FTIR analizleri sonucu ortaya çıkan bulgular, GO'nun indirgeme işlemleri içerisindeki en etkin yöntemlerin, HH ile indirgeme yöntemi ile çift indirgeme yöntemi olduğunu göstermektedir. Daha sonra üç indirgeme işlemi gelmektedir.

3. Üç İndirgeme işlemi düşünülenin aksine işlemin son adımında grafen kalitesini düşürmüştür. İlk iki adımda indirgenen grafenin içerisine son adımda tekrar fonksiyonel gruplar dahil olmuş böylece indirgeme işlemleri içerisinde verimi en düşük olan yöntem olarak gözlemlenmiştir.

4. İndirgeme işlemlerinin verimi, üretilen elektrotların elektriksel iletkenliklerini etkilemektedir. Elektriksel iletkenlikler ise üretilen eyleyicilerin hareket performanslarına etkide bulunmaktadır.

5. Üretilen elektrotların iletkenlikleri indirgeme işlemi ile birlikte katılan metal nanopartiküllerin iletkenlikleri de elektrotların iletkenliklerini etkilemektedir. Gümüş katkılı elektrotlar altın katkılı olanlardan daha fazla iletkenliğe sahiptir.

6. Azalan indirgeme verimi ile iletkenlik azalmıştır. Elektrotların iletkenlikleri çoktan aza doğru sırası ile; Ag-LTrGO 14,96 S/cm, Ag-HHrGO 7,14 S/cm, Ag-3rdGO 5,42 S/cm, Au-HHrGO 1,3 S/cm ve Au-LTrGO 0,002 S/cm'dir.

7. Azalan iletkenlik ile birlikte hareket kabiliyeti azalmıştır. Hareket kabiliyeti çoktan aza doğru sırasıyla; Ag-LTrGO 17mm, Ag-HHrGO 6,6mm, Ag-3rdGO 1,09mm, Au-HHrGO 0,18mm, Au-LTrGO (veri yok).

8. Metal nanopartikül katkılı grafen ile üretilen elektrotlarda, klasik bir IPMC'de görülen yüzey mikro çatlakları gözlemlenmemiştir. Au-HHrGO kodlu eyleyicideki yüzey çatlaklarının sebebi 10V gibi yüksek bir değer olan voltaj uygulamasıdır.

9. Au-HHrGO kodlu eyleyicinin yüksek elektrik direnci sebebiyle gümüş katkılı eyleyicilere oranla daha düşük bir hareket kapasitesine sahip olduğu gözlemlenmiştir.

10. Au-LTrGO kodlu eyleyici çok yüksek elektrik direnci sebebiyle eyleyici özelliği göstermemiştir ayrıca test esnasında kalıcı deşormasyona uğramıştır.



5. ÖNERİLER

1. Üç İndirgeme işlemi yerine Çift İndirgemenin ikinci adımı olan termal indirgemenin süresi ve sıcaklığı artırılarak indirgeme verimi artırılabilir.
2. Üretilen elektrotların Metal Nanopartikül / Grafen oranı artırılarak elektrot iletkenliği artırılabilir. Örneğin, Au NP içeren eyleyicilerde yeterli konum değişimlerinin gözlenebilmesi yüksek Au miktarına sahip elektrot malzemesi kullanılarak sağlanabilir.
3. Elektrotların içerisine iletkenlik değerini artırma amacı ile farklı Metal Nanopartiküller katkılanabilir.
4. Elektrolit içerisindeki iyonik sıvının miktarı ve türü değiştirilerek hareket kabiliyetindeki değişimler incelenebilir.

6. KAYNAKLAR

1. Zrinyi, M., Intelligent Polymer Gels Controlled by Magnetic Fields, Colloid & Polymer Science, 278 (2000) 98 - 103.
2. Okuzaki, H., Kuwabara, T., Funasaka, K. ve Saido, T., Humidity sensitive polypyrrole films for EAP actuators, Advanced Functional Material, 23,36 (2013) 4400-4407.
3. Park, S., AN, J., Suk, J., W. ve Ruoff, R., S., Graphene based actuators, Small, 6,2 (2010) 210-212.
4. Biomedical Applications of Electroactive Polymer Actuators, Ed: Carpi, F., Smela, E., Wiley, UK, 2009.
5. Grunathan, K., Murugan, A. V., Marimuthu, R., Mulik, U. P. ve Amalnerkar, D. P., Electrochemically synthesized conducting polymeric materials for applications towards technology in electronics, optoelectronics and energy storage devices., Materials Chemistry and Physics, 61 (1999) 173 - 191.
6. Bar-Cohen, Y., Electroactive Polymer (EAP) Actuator as Artificial Muscles (Reality, Potential and Challenges), SPIE Press, USA 2001.
7. Electroactive Polymers for Robotic Applications : Artificial Muscles and Sensors, Ed: Kim, K. J., Tadokoro, S., Springer, London, 2007.
8. Gaihre, B., Alici, G., Spinks, G., M. ve Cairney, J., M., Synthesis and performance evaluation of thin film PPy-PVDF multilayer electroactive polymer actuators, Sensors and Actuator A: Physical, 165 (2011) 321-328.
9. Otero, T., F. ve Cortes, M., T., A sensing muscle, Sensors and Actuators B: Chemistry, (2003) 152-156.
10. Bar-Cohen, Y., Electroactive Polymer Actuator as Artificial Muscles- Reality and Challenges, AIAA, (2001) 1492.
11. He, Q., Yu, M., Yang, X., Kim, K., J., Dai, Z., An ionic electro-active actuator made with graphene film electrode, chitosan and ionic liquid, Smart Materials and Structures, 2015, 24, 1-9.
12. Nemat-Nasser, S., Li, J., Y., Electromechanical response of ionic polymer-metal composites, J. Applied Physics, (2000) 3321-3331.
13. Bar-Cohen, Y., Electroactive Polymer Actuators and Devices, Conf., 6th Smart Structures and Materials Symposium, March 1999, USA, 1-414.
14. Bar-Cohen, Y., Leary, S., Oguro, K., Tadokoro, S., Harrison, J., Smith, J. ve Su, J., Challenges to the Transition of IPMC Artificial Muscle Actuators to Practical Application, Proceedings of the 1999 Fall MRS Symposium, March 1999, USA 600.

15. Lee, J., W. ve Yoo, Y., T., Preparation and performance of IPMC actuators with electrospun Nafion-MWNT composite electrodes, Sensors Actuators B: Chemistry, 159 (2011) 11-103.
16. Park, K., Yoon, M., K., Lee, S. ve Choi, J., Thubrikar, M., Effects of electrodes degradation oan solven evaporation on theperformance of IPMC sensors, Smart Materials and Structure, (2010) 19.
17. Mukai, K., Asaka, K., Sugino, T., Kiyohara, K., Takeuchi, I., Terasawa, N., Futuba, D., N., Hata, K., Fukushima, T. ve Aida, T., Highly conductive sheets from millimeter-long singlewalled carbon nanotubes and ionic liquids: application to fast-moving, low-voltage electromechanical actuators operable in air, Advanced Materials, 21 (2009) 1582-5.
18. Wang, S., J., Geng, J., Zheng, Q., B. ve Kim, J., K., Fabrication of highly conducting and transparent graphene films, Carbon, 48 (2009) 1815-23.
19. Kim, J., Jeon, J., H., Kim, H., J., Lim, H. ve Oh, I., K., Durable and water-floatable ionic polymer actuator with hydrophobic and asymmetricly laser-scribed reduced graphene oxide paper electrodes, ACS Nano, 8 (2014) 2986-97.
20. Hwang, T., Kwon, H., Y., Oh, J., S., Hong, S., C., Lee, Y., Choi., H., R., Kim., K., J., Bhuiya, M., H. ve Nam, J., D., Transparent actuator made with few layer graphene electrode and dielectric elastomer, for variable focus lens, Application Physics Letter, 103 (2013) 23106.
21. Lu, L., Liu, J., Hu, Y., Zhang, Y., Randriamahazaka, H. ve Chen, W., Highly stable air working bimorph actuator based on a graphene nanosheet/carbon nanotube hybrid electrode, Advanced Materials, 24 (2012) 4317-21.
22. Jeon, J., H., Cheedarala, R., K., Kee, C., D. ve Oh, I., K., Dry-type artificial muscles based on pendent sulfonated chitosan and functionalized graphene oxide for greatly enhanced ionic interactions and mechanical stiffness, Advanced Functional Materials, 23 (2013) 6007-18.
23. Li, L., Superfast-response and ultrahigh-powerdensity electromechanical actuators based on hierarchal carbon nanotube electrodes and chitosan, Nano Lett., 11 (2011) 4636-4641.
24. Lu, L. ve Chen, W., Biocompatible composite actuator: a supramolecular structure consisting of the biopolymer chitosan, carbon nanotubes, and an ionic liquid, Advanced Material, 22 (2010) 3745-8.
25. Yoshida, R., Yamaguchi, T. ve Ichijo, H., Novel oscillating swelling-deswelling dynamic behavior of pH-sensitive polymer gels, Materials Science and Engineering, C4 (1996)107 - 113.
26. Umemoto, S., Okui, N. ve Sakai, T., Contraction behavior of poly(acrylonitrile) gel fibers, Polymer Gels, (1991) 257 - 270.
27. Salehpoor, K., Shahinpoor, M. ve Mojarrad, M., Electrically controllable artificial PAN muscles, SPIE 1996, 2716 (1996) 116 - 124.
28. <http://www.azom.com/details.asp?ArticleID=1542>, 05.07.2016

29. <http://www.crgpr.net/shapememorypolymer/smp.html>, 05.07.2016
30. Lendlein, A. ve Langer, R., Biodegradable, elastic shape-memory polymers for potential biomedical applications, Science, 296 (2002) 41-50.
31. Aviram, A., Mechanophotochemistry, Macromolecules, 11, 6 (1978) 1275-1280.
32. Suzuki, A. ve Tanaka, T., Phase transition in polymer gels induced by visible light, Nature, 346 (1990) 345-347.
33. Holme, N., C., R., Nikolova, L., Hvilsted, S., Rasmussen, P., H., Berg, R., H. ve Ramanujam, P., S., Optically induced surface relief phenomena in azobenzene polymers, Applied Physics Letters, 74, 4 (1999) 519-521.
34. Zrinyi, M., Barsi, L. ve Büki, A., Deformation of ferrogels induced by nonuniform magnetic fields, Journal of Chemical Physics, 104, 21 (1996) 8750-8756.
35. Ichijo, H., Hirasa, O., Kishi, R., Oowada, M., Sahara, K., Kokufuta, E. ve Kohno, S., Thermo-responsive gels, Radiation Physics and Chemistry, 46, 2 (1995) 185-190.
36. Folk, C., Ho, C-M., Chen, X. ve Wudl, F., Hydrogel microvalves with short response time, ACS National Meeting, (2003) 226.
37. Madden, J., D., W., Vandesteeg, A., N., Anquetil, P., A., Madden, P., G., A., Takshi, A., Pytel, R., Z., Lafontaine, S., R., Wieringa, P., A. ve Hunter, I., W., Artificial muscle technology: Physical principles and naval prospects, IEEE Journal of Oceanic Engineering, 20, 3 (2004) 706-728.
38. Zhang, Q., M., Bharti, V. ve Zhao, X., Giant electrostriction and relaxor ferroelectric behavior in electron-irradiated poly(vinylidene fluoride-trifluoroethylene) copolymer, Science, 280 (1998) 2101-2104.
39. Ducharme, S., Palto, S., P., Blinov, L., M. ve Fridkin, V., M., Physics of two-dimensional ferroelectric polymers, Proceedings of the Workshop on First-Principles Calculation for Ferroelectrics, February 2000, USA, 13-20.
40. Kofod, G., Dielectric Elastomer Actuators, (2001), The Technical University of Denmark.
41. Su, J., Harrison, J., S. ve Clair, T., St., Novel polymeric elastomers for actuation, Proceedings of IEEE International Symposium on Application Of Ferroelectrics, 2 (2000) 811-819.
42. Choe, K., Polyacrylonitrile as an Actuator Material: Properties, Characterizations and Applications, MS Thesis, University of Nevada, Reno, 2004.
43. Baughman, R., H., Conducting polymer artificial muscles, Synthetic Metals, 78 (1996) 339-353.
44. Baughman, R., H., Cui, C., Zakhidov, A., A., Iqbal, Z., Barisci, J., N., Spinks, G., M., Wallace, G., G., Mazzoldi, A., Rossi, D., D., Rinzler, A., G., Jaschinski, O., Roth, S. ve Kertesz, M., Carbon nanotube actuators, Science, 284 (1999) 1340-1344.

45. Ionic Polymer Metal Composites Smart Multi-Functional Materials and Artificial Muscles, Volume 1, Ed: Shahinpoor, M., RCS Smart Materials No: 17, 2016, USA.
46. Kim, K., J. ve Shahinpoor, M., Development of three dimensional ionic polymer-metal composites as artificial muscles, Polymer, 43, 3 (2002) 797-802.
47. Kuhn, W., Hargitay, B., Katchalsky, A. ve Eisenberg, H., Nature, 165 (1950) 514-516.
48. Kuhn, W. ve Hargitay, B., Experientia VII, 1951, 1-11.
49. Jeon, J., H., Kang, S., P., Lee, S. ve Oh, I., K., Sensor and Actuators B, 143 (2009) 357.
50. Cheedarala, R., K., Jeon, J., H., Kee, C., D. ve Oh, I., K., Advanced Functional Materials, 24 (2014) 6005.
51. Kim, J., Jeon, J., H., Kim, H., J., Lim, H. ve Oh, I., K., ACS Nano, 8 (2014) 2986.
52. Lee, B., K., Park, S., J. ve Kim, D., S., Curr. Application Physics, 13 (2013) 1520.
53. Lu, L., Liu, J., Hu, Y., Zhang, Y. ve Chen, W., Advanced Materials, 25 (2013) 1270.
54. Boehm, H., P., Setton, R. ve Stumpp, E., Pure Application Chemistry, 66 (1994) 1893.
55. Graphite, Graphene and Their Polymer Nanocomposites, Ed: Mukhopadhyay, P., Gupta, R., K., CRC Press, 2013, USA.
56. Kumar, A. ve Lee, C., H., Synthesis and Biomedical Application of Graphene: Present and Future Trends, Advanced In Graphene Science, (2013) 55-75.
57. Geim, A., K. ve Novoselov, K., S., Nature Materials, 6 (2007) 183.
58. Functionalization of Graphene, Ed: Georgakilas, V., Wiley, 2014.
59. https://www.researchgate.net/figure/265053363_fig1_FIGURE-1-Structure-of-graphene-a-Honeycomb-lattice-of-carbon-atoms-the-dark-circles, 14.07.2016.
60. Lee, C., Wei, X., Kysar, J., W. ve Hone, J., Science, 321 (2008) 385.
61. Saito, K., Nakamura, J. ve Natori, A., Physics Review B, 76 (2007) 115409.
62. Du, X., Skachko, I., Barker, A. ve Andrei, E., Y., Nature Nanotechnology, 3 (2008) 491.
63. Polymer-Graphene Nanocomposites, Ed: Mittal, V., RCS Publishing, 2012, UK.
64. Graphene Synthesis and Applications, Ed: Choi, W., Lee, J., W., CRC Press, 2012, USA.
65. Mattevi, C., Kim, H. ve Chhowalla, M., A review of chemical vapour deposition of graphene on copper, Journal of Materials Chemistry, 21, 10 (2011) 3324.

66. Cai, J., Ruffieux, P., Jaafar, R., Bieri, M., Braun, T., Blankenburg, S., Atomically precise bottom-up fabrication of graphene nanoribbons, Nature, 466 (2010) 470-473.
67. Keith, E., Whitener, J. ve Sheehan, P., E., Graphene synthesis, Diamond and Related Materials, 46 (2014) 26-34.
68. Novoselov, K., S. ve Neto, A., H., C., Two-dimensional crystal-based heterostructures: materials with tailored properties, Physica Scripta, (2012) 1-6.
69. Viculis, L., M., Julia, J., M., Oren, M., M., Hahn, T., H. ve Kaner, R., B., Intercalation and exfoliation routes to graphite nanoplatelets, Journal of Materials Chemistry, 15 (2005) 974-978.
70. Brodie, B., C., On the atomic weight of graphite, Philosophical Transactions of the Royal Society, 14 (1859) 249-259.
71. Staudenmaier, L., Verfahren zur Darstellung der Graphitsäure, Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft, 31 (1898) 1481-1487.
72. Hummers, W., S. ve Offeman, R., E., preparation of graphitic oxide, J Am Chemical Society, 80 (1958) 1339-1339.
73. Li, J., Zeng, X., Ren, T. ve Heide, E., The preparation of graphene oxide and its derivatives and their application in bio-tribological system, Lubricants, 2 (2014) 137-161.
74. Chen, J., Yao, B., Li, C. ve Shi, G., An improved Hummers method for eco-friendly synthesis of graphene oxide, Carbon, 64 (2013) 225-229.
75. Pei, S. ve Cheng, H., M., The reduction of graphene oxide, Carbon, 50 (2012) 3210-3228.
76. Moon, K., Lee, J., Ruof, R., S. ve Lee, H., Reduced graphene oxide by chemical graphitization, Nature Common, 2010, 609, 137.
77. Gao, X., Jang, J., Nagase, S., Hydrazine and thermal reduction of graphene oxide: reaction mechanisms, product structures, and reaction design, J Physics Chemistry C, (2006) 1355.
78. <http://www.nanoinnova.com/uploads/features/5774308.pdf>, 10.08.2016
79. Grabar, K., C., Freeman, R., G., Hommer, M., B. ve Natan, M., J., Preparation and characterization of Au colloid Monolayers, Analytical Chemistry, 67 (1995) 735-743.
80. Fang, Y., Zhang, Y., Guo, Y. ve Chen, Q., Simple one-pot preparation of chitosan reduced graphene oxide Au nanoparticles hybrids for glucose sensing, sensors and actuators, Chemical B, 221 (2015) 265-272.
81. Berger, L.I., Van Der Pauw, Philips Research Reports, 13 (1958) 1-18.

ÖZGEÇMİŞ

Deha Emre KANAR, 1991 yılında Kartal'da doğdu. 2009 yılında Tekirdağ Anadolu Lisesi'ni bitirdi ve 2009 yılında Karadeniz Teknik Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği'nde lisans eğitimine başladı. 2013 yılında Karadeniz Teknik Üniversitesinden 'Metalurji ve Malzeme Mühendisi' ünvanı ile mezun oldu. 2014 yılında K.T.Ü Fen Bilimleri Enstitüsü Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı'nda yüksek lisans eğitimine başladı. 2014 yılında başlayan ve halen devam eden TÜBİTAK araştırma ve geliştirme projesinde burslu yüksek lisans öğrencisi olarak yer almaktadır.

