

**KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ
ANABİLİM DALI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**FARKLI METALLERLE DOPLANMIŞ GRAFEN
ELEKTROTLARIN ELEKTROOKSİDASYONLA SU
ARITIMINDA ETKİNLİĞİNİN İNCELENMESİ**

MERVE ANAÇ

KOCAELİ 2019

KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ




ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ
ANABİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

FARKLI METALLERLE DOPLANMIŞ GRAFEN
ELEKTROTLARIN ELEKTROOKSİDASYONLA SU
ARITIMINDA ETKİNLİĞİNİN İNCELENMESİ

MERVE ANAÇ

Doç. Dr. Erhan GENGEÇ
Danışman, Kocaeli Üniversitesi
Doç. Dr. İsmail ÖZBAY
Jüri Üyesi, Kocaeli Üniversitesi
Prof. Dr. Mehmet KOBYA
Jüri Üyesi, Gebze Teknik Üniversitesi


.....

.....

.....

Tezin Savunulduğu Tarih: 14.02.2019

ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR

Bu çalışma 115Y305 numaralı ‘Grafen ve Grafen-Metal Kompozit Anotların Üretimi ve Üretilen Anotların Kullanıldığı Elektrokoksasyon Prosesi ile Sudan Organik Kirleticilerin Giderimi’ Tübitak projesi kapsamında yürütülmüştür.

Tez çalışmam süresince tüm bilgi ve deneyimlerini benimle hoşgörü ile paylaşan, çalışmada en büyük payı olan saygıdeğer tez yönetici hocam Sayın Doç. Dr. Erhan GENGEÇ’e en içten duygularıyla teşekkür ederim.

Çalışmalarında desteklerini gördüğüm, bilgi ve tecrübelerini benimle paylaşan sayın hocalarım Prof. Dr. Mehmet KOBYA ve Dr. Öğr. Üyesi Nevin GENGEÇ’e gönülden teşekkür ederim.

Tez çalışmam boyunca bana destek olan ve yardım eden değerli çalışma arkadaşlarıma teşekkürü borç bilirim.

Bu tezin tamamlanması sırasında her daim destek olan sevgili aileme saygılarımı ve sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Ocak - 2019

Merve ANAÇ

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR	i
İÇİNDEKİLER	ii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	iv
TABLolar DİZİNİ	vi
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	vii
ÖZET.....	viii
ABSTRACT.....	ix
GİRİŞ	1
1. LİTERATÜR ÖZETİ.....	2
2. KURAMSAL TEMELLER	12
2.1. Elektrokimyaya Giriş	12
2.1.1. Faraday yasası	12
2.1.2. Elektrokimyasal hücre potansiyeli	13
2.2. Elektrokimyasal Arıtım Prosesleri	14
2.2.1. Elektrokoagülasyon.....	15
2.2.2. Elektroflotasyon	16
2.2.3. Elektro-oksidadasyon.....	16
2.2.3.1. Doğrudan anodik oksidadasyon	17
2.2.3.2. Dolaylı anodik oksidadasyon	18
2.2.4. Elektro-fenton prosesi	18
2.3. Elektrokimyasal Reaksiyonlar.....	20
2.3.1. Elektro-oksidadasyonu etkileyen faktörler	23
2.4. Proses Verimliliği Ölçümü	25
2.4.1. Elektro-oksidadasyonun uygulanması	26
2.5. Grafen, Özellikleri ve Kullanım Alanları.....	27
2.6. Grafen Sentez Yöntemleri	29
2.6.1. Mekanik eksfoliyasyon	31
2.6.2. Kimyasal buhar çöktürme yöntemi	32
2.6.3. Yalıtkan (SiC) yüzeyinde epitaksiyel büyüme.....	33
2.6.4. Grafit oksit ve grafit oksitin indirgenmesi ile grafen sentezi	35
3. GEREÇ VE YÖNTEM	37
3.1. Kullanılan Kimyasallar.....	37
3.2. Grafit Oksit ve Grafen Oksit Sentez ve Karakterizasyon Yöntemleri	37
3.2.1. Torr metoduna göre grafit oksit sentezi	37
3.2.2. Grafit oksitten kararlı grafen oksit dispersiyonlarının hazırlanması	39
3.2.3. Grafen oksit karakterizasyonu.....	40
3.3. Grafen ve Grafen/Metal Oksit Kararlı Dispersiyonlarının Hazırlanması.....	40
3.3.1. Kararlı grafen-metal oksit dispersiyonlarının hazırlama prosedürü	40
3.4. Grafen ve Grafen Metal Oksit Elektrot Üretim ve Karakterizasyon Yöntemleri.....	43

3.4.1. Filtrasyon yöntemi ile grafen ve grafen-metal oksit elektrot üretimi	43
3.4.2. Grafen oksit, grafen oksit-metal oksit ve grafen-metal oksit filmlerin termal indirgenme prosedürü	44
3.4.3. Grafen ve grafen-metal oksit elektrotların karakterizasyonu	45
3.4.4. Elektro katalitik çalışmalar.....	45
3.5. Grafen Elektrot Kullanarak Sulu Çözeltilerden Model Kirleticilerin Elektrooksidasyon İşlemi ile Giderimi Elektrot ve Reaktör Tasarımı	45
3.6. Acid Orange 7 Çözeltisinin Hazırlanması ve Kalibrasyon Grafiğinin Oluşturulması	47
4. BULGULAR.....	48
4.1. Grafit Oksit Sentez Yönteminin Karakterizasyon Sonuçlarına göre Belirlenmesi	48
4.2. Filtrasyon Yöntemi ile Grafen-Metal Oksit Elektrot Sentezi ve Karakterizasyonu.....	49
4.2.1. GR/TiO ₂ kompozit filmlerin sentezi ve karakterizasyonu	49
4.2.2. GR/PtO ₂ kompozit filmlerin sentezi ve karakterizasyonu	53
4.2.3. GR/SnO ₂ kompozit filmlerin sentezi ve karakterizasyonu	57
4.3. Üretilen Grafen ve Grafen-Metal Oksit Filmlerinin Elektrokatalitik Özelliklerinin İncelenmesi	61
4.3.1. Grafen - Titanyum / Kalay / Platin kompozit elektrotların elektro-katalitik özelliklerinin incelenmesi	61
4.4. Acid Orange 7'nin Elektrooksidasyonu	62
4.5. Grafen-Metal Oksit Elektrotlarla Model Kirleticilerin Arıtımı.....	64
4.5.1. Grafen-metal oksit elektrotlarla acid orange 7'nin elektrooksidasyonu	64
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER	65
KAYNAKLAR	66
KİŞİSEL YAYINLAR VE ESERLER	76
ÖZGEÇMİŞ	77

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1.	(a) Grafit, (b) Elmas, (c) Fulleren, (d) Karbon nanotüp, (e) Karbon nanofiber ve (f) Grafenin yapısı	3
Şekil 1.2.	Grafitin oksidasyon ve eksfoliasyon işlemleri sonucunda kimyasal olarak üretilen grafen oksitin indirgenmesi ile grafen eldesine ait temsili reaksiyon adımları ve kimyasal yapılar	4
Şekil 1.3.	Su ve farklı organik solventler içerisinde dispers edilmiş GO'nin, üst sırada: dispersiyon hazırlanmasından hemen sonra ve alt sırada: dispersiyon hazırlandıktan 3 hafta sonraki GO dispersiyonlarının dijital fotoğrafları	6
Şekil 2.1.	Elektrokimyasal hücre	14
Şekil 2.2.	Grafenin çeşitli özelliklerinin bilinen diğer malzemelerle karşılaştırılması.....	29
Şekil 2.3.	Yapıştırıcı bant yardımıyla HOPG'den elde edilen grafen tabakaları	32
Şekil 2.4.	SiC tabakasında ısıl işlemle gerçekleşen grafen sentez mekanizması (a) Siyah renkteki atomlar karbon, turuncu renkteki atomlar silikondur (b) Isıl işlemle üst tabakanın grafen tabakasına dönüşümü (c) grafen sentezindeki yapı kusurları	34
Şekil 2.5.	Kimyasal sentez ile grafenin şematik gösterimi	36
Şekil 3.1.	Torr metoduna göre grafit oksit sentezi prosedürü şeması	39
Şekil 3.2.	Sentezlenen GR-TiO ₂ , GR-Sb ₂ O ₃ ve GR-SnO ₂ kompozit tozlarının fotoğrafları.....	41
Şekil 3.3.	Filtrasyon yöntemi ile GO ve GR-MO film üretiminde kullanılan vakum filtrasyon sistemi fotoğrafı.....	43
Şekil 3.4.	Gaz besleme sistemli tüp fırın fotoğrafı.....	44
Şekil 3.5.	Grafen elektrodun EO reaktöründe yerleşimi	46
Şekil 3.6.	(a) Acid Orange 7'nin (0,1 mM AO7) spektrofotometre 485 nm'de hazırlanan kalibrasyon grafiği	47
Şekil 4.1.	Torr metoduna göre sentezlenen grafit oksitten elde edilen grafen oksitin XRD kırınımı.....	48
Şekil 4.2.	GO/TiO ₂ dispersiyonundan 66 mL filtrasyon sonucu elde edilen GO-TiO ₂ filmleri ve bu filmlerin 400 ve/veya 1100°C de termal indirgenmesi sonucu elde edilen GR-TiO ₂ filmlerin yüzey ve bükülme fotoğrafları.....	50
Şekil 4.3.	GO/TiO ₂ dispersiyonundan 66 mL filtrasyon sonucu elde edilen GO-TiO ₂ filmleri ve bu filmlerin 400 ve/veya 1100°C de termal indirgenmesi sonucu elde edilen GR-TiO ₂ filmlerinin yüzey ve kesit SEM görüntüleri	51
Şekil 4.4.	GO, termal indirgenmiş grafen (T-GO ₁₁₀₀) ve GR/TiO ₂ kompozitler için FTIR spektrumları	52

Şekil 4.5.	Filtrasyon yoluyla üretilmiş GO/TiO ₂ kompozit filmlerine ve F-3GO-TiO ₂ filminin 400°C’de termal indirgenmesi sonucu elde edilmiş GR/TiO ₂ kompozit filmine ait XRD kırınımları	53
Şekil 4.6.	50mL GR-PtO ₂ dispersiyonunun filtrasyonu ve 400 ve 1100°C da tavlama ile elde edilen GR-PtO ₂ filmlerinin yüzey ve bükülme fotoğrafları.....	54
Şekil 4.7.	Filtrasyon yoluyla elde edilen GR/PtO ₂ kompozit filmlerin yüzey ve kesit SEM görüntüleri	55
Şekil 4.8.	GO, 1100°C’de termal indirgenmiş grafen (T-GO ₁₁₀₀) ve GR-PtO ₂ metal kompozitlerine ait FTIR spektrumları.....	56
Şekil 4.9.	Filtrasyon yoluyla üretilmiş GR/PtO ₂ kompozit filmlerine ait XRD kırınımları.....	57
Şekil 4.10.	Filtrasyon yoluyla elde edilen GR/SnO ₂ kompozit filmlerin yüzey ve bükülme fotoğrafları.....	58
Şekil 4.11.	Filtrasyon yoluyla elde edilen GR/SnO ₂ kompozit filmlerinin yüzey ve kesit SEM görüntüleri	59
Şekil 4.12.	GO, 1100°C’de termal indirgenmiş grafen (T-GO ₁₁₀₀) ve GR/SnO ₂ kompozitlerine ait FTIR spektrumları.....	60
Şekil 4.13.	Filtrasyon yoluyla üretilmiş GR/SnO ₂ kompozit filmine ait XRD kırınımı.....	61
Şekil 4.14.	Grafen-Platin-Titanyum-Kalay kompozit elektrotların elektro-katalitik özelliklerinin incelenmesi siklik voltametre sonuçları (60 ml, 10mM K ₃ [Fe(CN) ₆] + 1,0 M KCl çözeltisi, pH’ı 3, 0,4-0,8V aralığında 10mV/s tarama oranında).....	62
Şekil 4.15.	(a) pH’ın etkisi (0,1 mM AO7, 10mA/cm ² Akım Yoğunluğu, 50 mM Na ₂ SO ₄), (b) Elektrolit konsantrasyonunun etkisi (0,1 mM AO7, pH:3, 10mA/cm ² Akım Yoğunluğu), (c) Akım yoğunluğunun etkisi (0,1 mM AO7, pH:3, 100 mM Na ₂ SO ₄).....	63
Şekil 4.16.	Akım yoğunluğunun arıtma verimi üzerine etkisi (0,1 mM AO7, pH:3, 100 mM Na ₂ SO ₄).....	64

TABLULAR DİZİNİ

Tablo 2.1.	Bazı anot elektrotlarının renk ve KOI giderim sonuçları	24
Tablo 2.2.	Karbon allotroplarının özelliklerinin kıyaslanması	28
Tablo 2.3.	Grafen sentezi ile ilgili kullanılan yöntemler	30
Tablo 2.4.	Grafen üretimde yaygın olarak kullanılan tekniklerin avantaj ve dezavantajları	31
Tablo 2.5.	KBÇ metotları.....	33
Tablo 4.1.	Filtrasyon yöntemiyle elde edilen GO/TiO ₂ ve GR/TiO ₂ filmlerin filtrasyon koşulları, iletkenlikleri ve kalınlıkları	49
Tablo 4.2.	Filtrasyon yöntemiyle elde edilen GR/PtO ₂ ve termal olarak indirgenmiş GR/PtO ₂ filmlerin filtrasyon koşulları, iletkenlik değerleri ve kalınlıkları.....	54
Tablo 4.3.	Üretilen GR/SnO ₂ filmlerinin filtrasyon koşulları, iletkenlik değerleri ve kalınlıkları.....	58

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

E° : Hücrenin Standart Potansiyeli

Kısaltmalar

BDD	: Boron Doped Diamond (Bor Katkılı Elmas)
BPA	: Bisphenol A (Bisfenol-A)
CNT	: Carbon Nanotube (Karbon Nanotüp)
COD	: Chemical Oxygen Demand (Kimyasal Oksijen İhtiyacı)
CVD	: Chemical Vapor Deposition (Kimyasal Buhar Biriktirme)
DMF	: Dimethylformamide (Dimetilformamid)
FT-IR	: Fourier Transform Infrared (Fourier Dönüşümlü Kızılötesi)
GAC	: Granular Activated Carbon (Granüler Aktif Karbon)
GO	: Grafen Oksit
GR	: Graphene (Grafen)
HOPG	: Highly Oriented Pyrolytic Graphite (Yüksek Odaklı Pirolitik Grafit)
KBÇ	: Kimyasal Buhar Çöktürme
KOİ	: Kimyasal Oksijen İhtiyacı
MTBE	: Methyl Tert-butyl Ether (Metil Tert Butil Eter)
PVC	: Polivinyllchloride (Polivinil Klorür)
THF	: Tetrahydrofuran (Tetrahidrofuran)
TOC	: Total Organic Carbon (Toplam Organik Karbon)
XRD	: X-ray Powder Diffraction (X Işını Kristalografisi)

FARKLI METALLERLE DOPLANMIŞ GRAFEN ELEKTROTLARIN ELEKTROOKSİDASYONLA SU ARITIMINDA ETKİNLİĞİNİN İNCELENMESİ

ÖZET

Bu çalışmada, grafen/metal oksit elektrotların üretimi ve üretilen elektrotların model kirleticilerin arıtımında kullanılabilirliği araştırılmıştır. Elektro-oksidadasyon işlemi için bir grafen katodu dört ana adımda üretildi; (I) grafit oksit sentezi, (II) grafit oksitten kararlı grafen metal oksit (GR/TiO₂, GR/PtO₂, Gr/SnO₂) dispersiyonlarının hazırlanması, (III) filtrasyon yöntemiyle grafen-metal oksit (GR-MO) film üretimi ve (IV) 1100°C'de GR-MO filmlerinin doğrudan termal tavlama işlemi. Bu çalışma kapsamında elde edilen ve termal olarak 1100°C'de üretilen platin katkıli elektrotlar arıtma çalışmalarında kullanılmıştır. Grafen katodunun yapısı ve özellikleri, XRD, FT-IR, SEM, potansiyostat ile ölçülmüştür. En yüksek elektrokatalitik özelliğe sahip olduğu için GR/PtO₂ elektrotlar kullanılmıştır. AO7 model kirleticisinin grafen-platin elektrot ile giderim çalışmalarında proses şartlarından akım yoğunluğunun etkisi incelenmiştir. Elde edilen arıtım verimleri birbirine çok yakın olmakla beraber maksimum giderim verimi 20,0 mA/cm²'de 180. dakika sonuna %94,2 olarak gerçekleşmiştir.

Anahtar Kelimeler: Elektrooksidadasyon, Grafen, Grafen Elektrot, Grafen Oksit.

INVESTIGATION OF THE EFFICIENCY OF GRAPHENE ELECTRODES DOPED BY DIFFERENT METALS IN WATER TREATMENT BY ELECTROOXIDATION

ABSTRACT

In this study, the production of graphene / metal oxide electrodes and the usability of produced electrodes in the treatment of model pollutants were investigated. A graphene cathode for electro-oxidation process was produced by four main steps; (I) production of graphite oxide, (II) preparation of stable graphene and stable graphene/metal oxide (GR/TiO₂, GR/PtO₂, Gr/SnO₂) dispersions from graphite oxide, (III) film production from GO and GR-MO dispersions by filtration, (IV) a direct thermal annealing process of GO and GR-MO films at 1100°C. The platinum doped electrodes obtained in this study and produced at 1100°C thermally were used in the treatment studies. The structure and properties of graphene/metal oxide electrodes were measured by XRD, FT-IR, SEM, potentiostat devices. GR/PtO₂ electrodes have been used in the purification studies because they have the highest electrocatalytic property of the prepared graphene-metal composites. The effect of current density from the process conditions in the removal of AO7 model pollutant by graphene-platinum electrode was investigated. The treatment efficiencies of the AO-7 model pollutants in the treatment with graphene-platinum electrodes were very close to each other, but the maximum removal efficiency was realized as 94,2% at the end of 180. minutes at 20,0 mA / cm².

Keywords: Electrooxidation, Graphene, Graphene Electrode, Graphene Oxide.

GİRİŞ

Teknolojide yeni bir devrime yol açması beklenen ve geleceğin malzemesi olarak görülen grafen ile ilgili teknolojik ve bilimsel çalışmalar grafenin üstün mekanik, elektriksel, termal ve optik özelliklerinden dolayı gün geçtikçe artmaktadır. Grafen, karbon atomlarının iki boyutlu altıgen yapıda (bal peteği) dizilimine sahip tek malzemedir. Ayrıca grafen bilinen en sağlam, en ince, en yumuşak ve oda sıcaklığında elektriği en iyi ileten malzeme olması gibi üstün özelliklerinden dolayı da bataryalar, biyosensörler, uçaklar, koruma ekipmanları, biyomalzeme ve biyoteknoloji cihazları gibi birçok uygulama alanı için alternatif malzeme olarak görülmektedir. Grafenin su-atıksu arıtımında elektrot olarak kullanımına dair çalışmalar son yıllarda yapılmaya başlanmıştır. Ancak grafenin elektrot olarak atıksu arıtımında kullanımına yönelik çalışmalar henüz çok yeni ve sınırlıdır. Bu nedenle bu alandaki çalışmaların daha uzun yıllar süreceği öngörülmektedir. Bu tez kapsamında; ürettiğimiz farklı iletkenlik ve katalitik özellikteki grafen elektrotlarla organik kirleticilerin elektrooksidasyon (EO) prosesi ile su-atıksu gideriminde kullanımına dair detaylı bir araştırma sunmakta ve literatüre bu yönü ile katkı sağlamaktadır. EO prosesinde en temel nokta kullanılan elektrot materyalinin yüksek katalitik etkiye sahip olmasıdır ancak bu özelliğe sahip elektrotun aynı zamanda ucuz ve erişilebilir olması gerekmektedir. Tez kapsamında grafen üretimi, ekonomik ve kolay uygulanabilir olması nedeniyle grafitten kimyasal işlemlerle sentezlenen grafen oksitinin (GO) termal olarak grafene indirgenmesi sistematığında hazırlanmıştır. Bu tez çalışmasında filtrasyon yoluyla kaplama ile grafen yüzeyler hazırlanmıştır. Hem endüstriyel uygulamasının daha kolay hem de ucuz olması nedeniyle filtrasyon yoluyla grafen levhaların üretimine öncelik verilmiştir. Bu sayede üretilen elektrotlar EO prosesinde model kirleticilerin arıtımında kullanılmıştır.

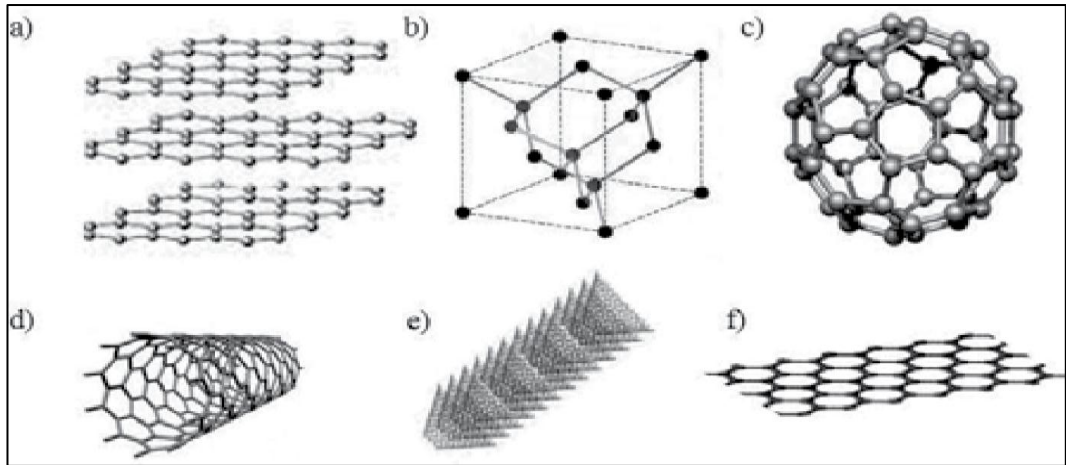
1. LİTERATÜR ÖZETİ

Çevre kirliliğini oluşturan temel unsurlar evsel ve endüstriyel atıklardan kaynaklanır. Çevre kirliliğini en aza indirmek için atıkların başka yerlerde değerlendirilmesi ya da doğaya verilebilecek aralıklarda parçalanması (degredasyonu) gerekir. Endüstriyel üretim ve üretim proseslerinin gün geçtikçe gelişmesi, bu proseslerin atıklarını bıraktıkları atıksularında birçok organik ve inorganik kirleticinin ortaya çıkmasına yol açmaktadır.

Klasik evsel ve endüstriyel arıtma teknolojileri bazı organik kirleticilerin (pestisitler, poli aromatik bileşikler, fenol ve klorlu fenol bileşikleri gibi) gideriminde yetersiz kalmaktadır. Bu yüzden klasik arıtım teknolojileri ile arıtımı zor organik bileşiklerin giderimi ancak ileri oksidasyon teknolojileri ve membran prosesler ile mümkün olabilmektedir. İleri oksidasyon proseslerinde katalizörler, kimyasal organik ve inorganik oksitleyicilerin kullanılması birçok dezavantaj doğurmaktadır. Bu proseslerde katalizörlerin arıtılan sudan ayrılması, rejenerasyonu ve katalizör kaybı gibi sorunları bulunmaktadır. Membran proseslerin ise oluşan konsantre çözeltinin bertarafı, tehlikeli atık oluşumu ve maliyeti, membran tıkanması ve deformasyonu gibi sorunları nedeniyle su ve atıksu arıtımında kullanımı sınırlıdır. Bu prosesler ile ilgili sorunların çözümü üzerine yoğun çalışmaların yürütüldüğü görülmektedir. Özellikle son yıllarda su ve atıksulardan organik ve inorganik kirleticilerin gideriminde kullanılan teknolojilerden biri de elektrokimyasal proseslerdir (elektrokoagülasyon, elektroflotasyon ve elektrooksidasyon gibi). Model kirleticilerin elektrooksidasyon (EO) ile gideriminde en yüksek giderim verimleri bor katkılı elmas (BDD) elektrotların kullanımıyla elde edilmiştir. BDD elektrotlar; sudaki organik kirleticilerin tamamen mineralizasyonunu sağlaması, yüksek derecede kararlı olması, düşük akım ve geniş bir potansiyel aralığında çalışmayı sağlaması gibi avantajlara sahiptir. Örneğin Xu ve arkadaşları, grafit ve granül aktif karbon elektrotların kullanıldığı bir yatak reaktörde AO-7'nin elektrooksidasyonu ile renk ve TOC giderim verimlerinin $>96\%$ ve $>57-46\%$ olduğu görülmüştür (Xu ve diğ.,

2008). Bu çalışmada başlangıç AO-7 konsantrasyonu 300 mg/L, uygulanan voltaj 20 V, elektrolit konsantrasyonu 3 g/L Na₂SO₄ ve elektroliz süresi 60 dakikadır.

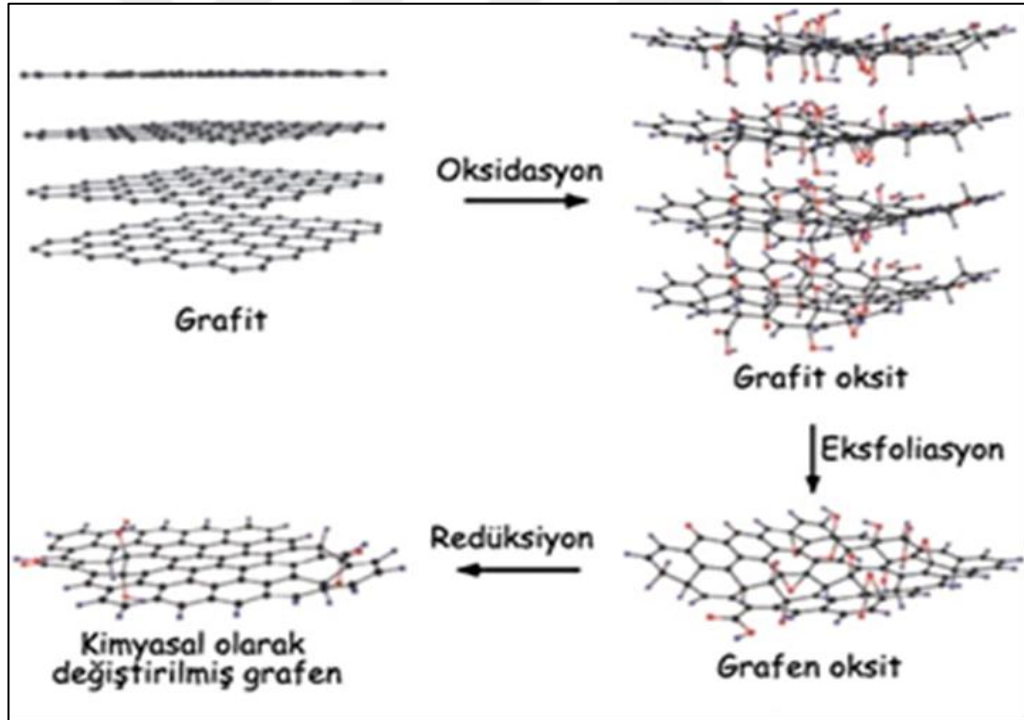
Son yıllarda üretilen karbon esaslı malzemelerden biri de grafendir. Grafen (GR) tek atom inceliğinde olduğu için iki boyutlu kabul edilen, kovalent bağ ile bağlı karbon atomlarının altılı balpeteği örgüsünde dizilmesiyle oluşan üstün özelliklere sahip karbon allotropu bir nanomateryal olarak bilinmektedir. Sentez yöntemi ve şartlarına bağlı olarak karbon; grafit, elmas, fulleren, karbon nanotüp, karbon nanofiber ve grafen gibi farklı allotroplarda bulunur (Şekil 1.1.) (Lavin-Lopez ve diğ., 2016) ve grafit, grafen tabakalarının üst üste binmesinden oluşur. 2004 yılında Geim ve Novoselov, grafitten bant aracılığıyla tek tabaka ayırarak grafen elde etmişlerdir (Novoselov ve diğ., 2004). Hollandalı Andre Geim ve Rus kökenli İngiliz vatandaşı Konstantin Novoselov'ın grafen ile ilgili yaptıkları bu çalışma sonucunda grafenin sıradışı ve üstün özelliklerini ortaya koyarak 2010 yılında nobel fizik ödülünü almışlardır ve bu süreç sonrasında grafen üzerine olan ilgi gün geçtikçe de artmaya devam etmiştir. Grafen yüksek yüzey alanı (~2630 m²/g) ve elektriksel iletkenliği (~2000 S/cm), çelikten 100 kat daha dayanıklı olma gibi birçok üstün özelliklere sahiptir. Grafen, bu üstün özellikleri nedeniyle başlıca transparan elektrotlar, alan etkili transistörler, sensörler, temiz enerji cihazları, nanokompozitler, organik fotovoltaiik cihazlar, tuzlu su arıtımı gibi bir çok uygulama alanı bulmaktadır.



Şekil 1.1. (a) Grafit, (b) Elmas, (c) Fulleren, (d) Karbon nanotüp, (e) Karbon nanofiber ve (f) Grafenin yapısı (Lavin-Lopez ve diğ., 2016)

Grafen; mikromekanik ayırma, eksfoliyasyon (tabakalandırma), epitaksiyal büyüme ve kimyasal buhar biriktirme (CVD) gibi yöntemler ile üretilmektedir (Wang ve diğ.,

2013). Bu yöntemler çoğu zaman pahalı ve düşük miktarda grafen üretimine olanak sağlamaktadır. Ayrıca grafen, grafitin polar bir çözelti içerisinde (DMF, Etanol, THF gibi) ultrases ortamında kimyasal tabakalandırması ile de üretilebilmektedir (Hernandez ve diğ., 2008). Ancak bu yöntemin verimi düşüktür ve grafen tabaka sayısının nasıl kontrol edilebileceği henüz net değildir. Yukarıda belirtilen grafen üretim yöntemlerinin pahalı, düşük miktarda üretilebilme ve tabaka sayısı kontrolündeki dezavantajlardan dolayı, büyük ölçeklerde ve düşük maliyet ile gerçekleştirilebilir olması gibi avantajlara sahip olan kimyasal yöntem ile grafen üretimi sıkça tercih edilmektedir. Kimyasal yöntem ile grafen üretimi, grafitin asit ve oksidant ortamında oksidasyonu sonucunda elde edilen grafit oksitin tabakalandırma (eksfoliyasyon) işlemi sonrasında grafen oksit (GO) eldesi ve elde edilen grafen oksitin kimyasal, termal yada kimyasal+termal olarak grafene indirgenmesi (redüksiyon) adımlarında gerçekleştirilir (Şekil 1.2.) (Bai ve diğ., 2011).



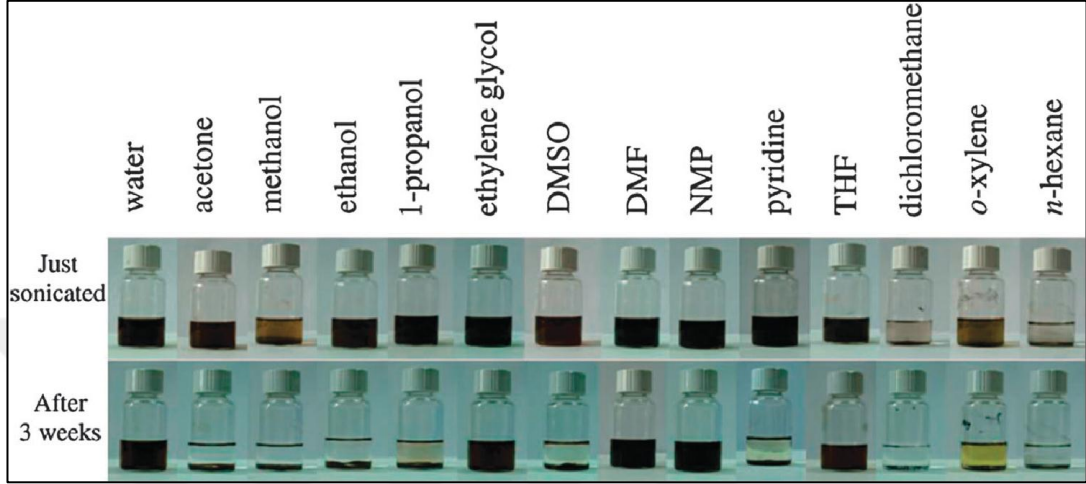
Şekil 1.2. Grafitin oksidasyon ve eksfoliasyon işlemleri sonucunda kimyasal olarak üretilen grafen oksitin indirgenmesi ile grafen eldesine ait temsili reaksiyon adımları ve kimyasal yapılar (Bai ve diğ., 2011)

Kimyasal yöntem ile üretilen grafenin özellikleri asit, oksidant ve indirgen türlere göre değişmektedir ve bu nedenle grafit oksit sentezine yönelik bugüne kadar birçok çalışma yapılmıştır. Kimyasal yöntem ile grafit oksit sentezi ilk olarak 1859 yılında

nitrik asit ve potasyum klorat kullanılarak Brodie tarafından gerçekleştirilmiştir (Brodie, 1859). Ancak bu yöntem, patlayıcı, uzun oksidasyon süresi ve çevreye zararlı klor dioksit gazının çıkması gibi dezavantajlara sahiptir ve bu nedenle tercih edilen bir yöntem değildir. Grafit oksidin en bilinen sentez yöntemi, 1958 yılında Hummers ve Offeman tarafından grafitin konsantre sülfürik asit içinde potasyum permanganat ve sodyum nitrat ile oksidasyonudur (Hummers ve diğ., 1958). Hummers yöntemi olarak da bilinen bu yöntem ile daha güvenli ve hızlı bir grafit oksit üretim yöntemi bulunmuştur. Ancak daha sonra yapılan çalışmalarda Hummers yöntemi ile sentezlenen grafit oksitin tam oksitlenmediği belirlenmiştir (Kovtyukhova ve diğ., 1999 ve Marcano ve diğ., 2010). Bu nedenle, Hummers yöntemi ile grafit oksit sentezi prosedürünün modifiye edilmesi için ön oksitleme adımı, oksidant miktarı ve oksidasyon süresi gibi parametreler değiştirilerek çeşitli araştırmacılar tarafından modifiye Hummers metodları geliştirilmiştir (Kovtyukhova ve diğ., 1999; Hirata ve diğ., 2004; Wang ve diğ., 2009). 2010 yılında Marcano ve arkadaşları Hummers metodunu değiştirerek grafit oksit sentezi gerçekleştirmişlerdir (Marcano ve diğ., 2010). Değiştirilmiş Hummers metodu olarak da bilinen bu Torr metodunda, asit olarak sülfürik asit/fosforik asit karışımı kullanılarak grafitin oksidasyon derecesi ve elde edilen grafit oksit verimi artırılmıştır. Sentezlenen grafit oksitin, inorganik maddeler (metal vs.) veya asitler gibi kalıntılarının giderilmesi için asit, alkol, su gibi solventlerle yıkama, santrifüjleme ve diyaliz gibi saflaştırma yöntemleri kullanılmaktadır (Gilje ve diğ., 2007 ve Marcano ve diğ., 2010).

GO, yapısında bulunan hidroksil ve karboksil gruplarından dolayı hidrofilik özellik gösterir ve bu nedenle su ve birçok polar solventler içerisinde ultrasonik ortamda tabakalandırma ile stabilizasyonu sonucunda haftalarca çökme olmadan kalabilir (Paredes ve diğ., 2008; Eda ve diğ., 2008) (Şekil 1.3.). Ayrıca yapılan çalışmalar sonucunda (Si ve diğ., 2008; Hong ve diğ., 2012; Valles ve diğ., 2014) su içerisinde 1-5 mg/mL konsantrasyonlarda kararlı konsantre GO dispersiyonlarının hazırlanabilir hale gelmesi sonucunda GO dispersiyonları ile yapılan çalışmalar ivme kazanmıştır. Literatürde kararlı GO dispersiyonlarından, CVD, sprej kaplama, spin kaplama, döküm yoluyla kaplama (casting) ve filtrasyon gibi metodlar ile amaca uygun farklı kalınlık ve özelliklerde GO filmler üretilmiştir (Dikin ve diğ., 2007; Stankovich ve diğ., 2007; Eda ve diğ., 2008; Kim ve diğ., 2009; Zhao ve diğ., 2010;

Bae ve diğ., 2011; Cruz-silva ve diğ., 2014; Liu ve diğ., 2014; Li ve diğ., 2016; Ning ve diğ., 2017; Yang ve diğ., 2017). Üretilen bu farklı kalınlıktaki GO filmler indirgenerek (kimyasal/termal) tek tabaka (ultra thin) grafen, ince tabaka (thin) grafen ve çok tabaka (thick) grafen filmler elde edilmiştir.



Şekil 1.3. Su ve farklı organik solventler içerisinde dispers edilmiş GO'nin, üst sırada: dispersiyon hazırlanmasından hemen sonra ve alt sırada: dispersiyon hazırlandıktan 3 hafta sonraki GO dispersiyonlarının dijital fotoğrafları (Paredes ve diğ., 2008)

GO yapısında bulunan oksijen grupları nedeniyle yalıtkan özellik gösterir ve oksijen gruplarının kimyasal, termal yada kimyasal+termal olarak indirgenmesiyle iletken özellik gösteren grafen (GR)/indirgenmiş grafen oksite (RGO) dönüşür (Dreyer ve diğ., 2010). GO araştırma ve uygulamalarında, indirgenme kilit bir konudur ve indirgenme çeşidi ve parametrelerindeki değişime göre elde edilen RGO'nun yapısı ve özellikleri değişir (Pei ve diğ., 2012). Farklı redüksiyon prosesleri, RGO'nun farklı özellikleriyle sonuçlanır ve bu da, RGO'dan oluşan materyallerin veya cihazların nihai performansını etkiler. Literatürde GO'nin RGO'ya indirgenmesi ile iletken ince filmler (Eda ve diğ., 2008; Li ve diğ., 2016), grafen köpükler (Dong ve diğ., 2012; Qiu ve diğ., 2017), grafen levhalar (Zhao ve diğ., 2010), ve grafen kağıtlar (Dikin ve diğ., 2007; Chen ve diğ., 2008; Wang ve diğ., 2009a; Liu ve diğ., 2012; Wang ve diğ., 2015) üretilmiştir. GO'nin indirgenmesinde kimyasal indirgenme ucuz ve kullanım kolaylığından dolayı sıkça kullanılmaktadır. Literatürde GO'nin kimyasal olarak indirgenmesi işlemi 2 farklı şekilde yapılabilir (Chua ve diğ., 2014). Birincisi, GO dispersiyonuna eklenecek indirgeyici kimyasallar ile grafen dispersiyonu/partikülleri elde edilebilir (Stankovich ve diğ., 2006 ve 2007). İkincisi

ise, GO dispersiyonundan çeşitli yöntemler kullanılarak (döküm, filtrasyon, sprey vs) elde edilen GO filmlerin kimyasal indirgenmesi ile grafen film elde edilebilir (Eda ve diğ., 2008). Grafen oksitin kimyasal olarak grafene indirgenmesinde, hidrazin monohidrat (Li ve diğ., 2008; Stankovich ve diğ., 2006 ve 2007), sodyum borohidrid (Cassagneau ve diğ., 1999 ve Shin ve diğ., 2009), hidrokinon (Wang ve diğ., 2008) ve kuvvetli alkali çözeltiler (Fan ve diğ., 2008) gibi kimyasal indirgeyiciler kullanılmaktadır. Ayrıca yüksek sıcaklıkta alkol buharının da grafen oksidin kimyasal olarak indirgenmesinde etkili bir indirgeyici olduğu tespit edilmiş olup, bu yöntemle elde edilen kimyasal olarak indirgenmiş grafen oksitin (K-RGO) yüksek elektriksel iletkenliğine sahip olduğu belirlenmiştir (Su ve diğ., 2010). Kimyasal indirgeyicilerden, hidrazin monohidrat çok kuvvetli bir indirgeyici olması ve sulu çözeltilerdeki yüksek stabilitesi nedeniyle grafen oksitin grafene indirgenmesinde yaygın şekilde kullanılmaktadır. GO'in termal olarak grafene indirgenmesi, kimyasal olarak grafene indirgeme işlemine iyi bir alternatif oluşturur. Çünkü termal indirgeme basit, çevre dostu, her sıcaklıkta indirgenmenin gerçekleşmesi ve yalıtkan özellik gösteren grafene benzer yapıdaki malzemelerin (grafit, GO gibi) iletken hale gelmesi gibi avantajlara sahiptir (Schniepp ve diğ., 2006; Gonzalez ve diğ., 2012; Botas ve diğ., 2013). Ayrıca kimyasal indirgeyicilerin toksik doğasından kaynaklı dezavantaj termal indirgenmede gözlenmez. Grafene benzer malzemeler termal olarak indirgenerek, hem malzemenin tabakalanması sağlanır hemde oksijen grupları indirgenerek yalıtkan grafene benzer yapılar iletken hale dönüşür. Bu bağlamda ayrıca termal indirgenme grafitin, tabakalandırılarak grafene dönüştürülmesi işleminde de kullanılmaktadır. Yapılan çalışmalarda 550 °C sıcaklığın tabakalanma için kritik sıcaklık olduğu ve sıcaklık arttıkça tabakalanmanın ve iletkenliğin arttığı belirlenmiştir (Mcallister ve diğ., 2007; Botas ve diğ., 2013). Literatürde, grafitten elde edilen grafit oksitin ultrasese tabi tutulması sonrası elde edilen GO filmin hızlı ısıtılması sonrasında 1050°C ve daha yüksek sıcaklıklarda azot-argon/argon-hidrojen gazı akışında vakum ortamında iletken termal olarak indirgenmiş grafen (T-RGO) levhalar, filmler ve kağıtlar üretilmiştir (Mcallister ve diğ., 2007, Chen ve diğ., 2008; Valles ve diğ., 2014; Rana ve diğ., 2015). Yapılan çalışmalarda GO'in termal indirgenmesi ile elde edilen RGO'in iletkenliğinin termal indirgenmesiyle elde edilenden daha yüksek olduğu bulunmuştur. En yüksek iletkenlik kimyasal ve termal indirgenmenin bir arada yapılmasıyla elde edilmiştir (Pei ve diğ., 2012).

Literatürde grafen özelliklerini etkileyen parametreler farklı çalışmalarda incelenmiştir ve aşağıda özetlenmiştir:

- Grafit oksit eldesinde kullanılan yöntemin (Hummers, modifiye Hummers gibi) grafen özelliklerine etkisi: Kullanılan yöntemle elde edilen grafenin kusur derecesi, elde edilen grafit oksitin oksidasyon derecesi ve indirgenme sonrasındaki oksijen içeriği değişmektedir (Botas ve diğ., 2013a).
- Grafit oksitten grafen oksit elde etmekte kullanılan sonikasyon işlemindeki sonikasyon süresinin grafen özelliklerine etkisi: Grafit özellikleri ve grafit oksit sentez yöntemlerindeki değişimine bağlı olarak elde edilen grafit oksit farklı oksidasyon derecelerinde ve konsantrasyonlarda olduğu için sonikasyon süresi her bir grafit oksit dispersiyonu için farklı olmaktadır ve sonikasyon süresi arttıkça elde edilen grafen oksit tabakalanma derecesi azalmaktadır. Ancak aşırı sonikasyon süreleri elde edilen grafen oksitin parçalanmasına ve dolayısıyla kusurlu olmasına neden olmaktadır (Botas ve diğ., 2013b).
- Grafit oksit sentezinde kullanılan grafitin partikül çapındaki değişimin grafen özelliklerine etkisi: Grafit partikül çapındaki değişim grafit oksitin oksidasyon derecesini değiştirmekte ve elde edilen grafit oksit tabakalanma derecesini ve kimyasal yapısını değiştirmektedir. Küçük boyutlu grafit kristallerinin kullanımı elde edilen grafen oksit tabakalarının daha küçük ve yapısında karboksil grupları içerdiği belirlenmişken, daha büyük kristalli grafitin kullanımı çok sayıda epoksi grubunun oluşumuna ve kusurlara neden olmaktadır (Botas ve diğ., 2012).
- Grafen oksitten grafen film eldesinde kullanılan yöntemin (filtrasyon, döküm gibi) grafen özelliklerine etkisi: Film eldesinde kullanılan yöntemle elde edilen grafen tabakaları arasındaki mesafe, mekanik özellikler ve grafenin yapısal özellikleri değişmektedir. Aynı film kalınlığında döküm yöntemiyle elde edilen grafen filmler filtrasyon yöntemiyle elde edilenlerden daha iyi mekanik özellikler göstermektedir. Döküm yoluyla elde edilen grafen filmleri arasındaki mesafe filtrasyon yöntemiyle elde edilenlerden daha fazladır. Filtrasyon yönteminde vakumdan kaynaklı baskıdan dolayı daha sıkı ve düzenli bir istiflenme varken döküm yönteminde durum herhangi bir baskı olmadığı için tam tersidir (Ye ve diğ., 2015).
- Grafen oksitin indirgenme yöntemindeki (kimyasal, termal gibi) değişikliğin grafen özelliklerine etkisi: Grafen oksitin indirgenme yöntemi grafenin iletkenlik özelliklerini etkiler ve en iyi iletkenlikte grafen üretimi kimyasal ve termal

indirgenmenin bir arada olduğu indirgenme ile sağlandığı bulunmuştur (Zhao ve diğ., 2014).

- Film kalınlığındaki (mono tabaka, thin film, thick film gibi) değişimin grafen özelliklerine etkisi: Grafen filmlerin kalınlıkları grafit oksit üretim yöntemine, konsantrasyonuna, film oluşturma yöntemine göre mono tabaka grafenden (iki boyutlu) multi tabaka grafene (3 boyutlu) değişmektedir. Daha ince filmler mono tabaka grafen özelliklerini daha fazla sergilerken, daha kalın filmler grafit gibi yarı metal özelliklerini gösterirler (Eda ve diğ., 2008). Nanometre ölçekteki kalınlığa sahip 2-boyutlu grafen filmlerinde film kalınlığı arttıkça iletkenlik azalmakta ve grafenin üstün özelliklerinden (iletkenlik, mekanik özellikler gibi) uzaklaşmaktadır. 3 boyutlu bir malzemenin (grafit) 2 boyutlu bir malzemeye (grafen) geçişi esnasındaki tabaka sayısı malzemenin türüne göre değişmektedir ve yapılan çalışmalarda grafen için 10 tabaka sayısına inildiğinde elektronik yapısında hızlı değişimler olduğu ve grafen için 2 boyutlu malzeme olma sınırı 10 tabaka olarak belirlenmiştir (Partoens ve diğ., 2006). Mikrometre kalınlıktaki grafen genelde indirgenmiş grafit oksit (RGO) olarak literatürde tanımlanmaktadır ve 10 tabakanın üzerindeki filmler grafitik özellikler gösterdiği belirlenmiştir (Xu ve diğ., 2010). RGO da film kalınlığı arttıkça mekanik özellikler artmaktadır (Ye ve diğ., 2015).

İleri oksidasyon yöntemlerinde elektrot seçimi kilit bir noktadır ve yukarıda bahsi geçen birçok üstün özelliğinden dolayı grafen elektrotlar kullanılarak su ve atıksulardan kirleticilerin oksidasyon yöntemiyle gideriminde kullanım potansiyelinin yüksek olduğu görülmektedir. Şu ana kadar grafen ve grafen bazlı elektrot üretimi ile su ve atıksulardan kirleticilerin giderimine dair çalışmalar aşağıda özetlenmiştir:

- Le ve arkadaşları (Le ve diğ., 2015), GO'ı elektrokimyasal olarak indirgeyerek elektroforetik depozisyon ile karbon keçe üzerine kaplamışlar ve yeni bir elektrot üretmişlerdir. Üretilen bu indirgenmiş grafit oksit kaplı elektrodu asit orange-7'nin elektro-fenton yöntemiyle arıtımında kullanmışlar ve asit orange-7 nin neredeyse tamamen mineralize olarak renk gideriminin sağlandığını belirtmişlerdir.

- Mao ve arkadaşları (Mao ve diğ., 2015), karbon kağıt (C) üzerine GO'ı elektrodepozisyon ile kapladıktan sonra kimyasal indirgenme ile grafen kaplı elektrot elde etmişlerdir. Elde edilen RGO/C elektrodun katalitik etkisini artırmak için paladyum partiküllerini elektrodepozisyon ile kaplayarak Pd-RGO/C elektrotlarını

üretmişlerdir. Ayrıca Pd-RGO/C'nın üretim yöntemine benzer şekilde karbon kağıt yerine granüler aktif karbon (GAC) kullanarak Pd-RGO/GAC partiküller elde etmişlerdir. Pd-RGO/C elektrot ve Pd-RGO/GAC partikülleri, 3 boyutlu elektrokimyasal reaktör içinde bromat (BrO_3^-) iyonunun indirgenerek sudan uzaklaştırılmasında kullanmışlardır. Pd-RGO/C elektrot ve Pd-RGO/GAC partiküllerinin sinerjik etki gösterdiği ve bromat iyonunun gideriminde GO konsantrasyonu, Pd miktarı, akım yoğunluğu, başlangıç bromat iyonu konsantrasyonunun etkin parametreler olarak belirlenmiş ve bromat iyonunun gideriminde yaklaşık % 67 giderim verimi elde etmişlerdir.

- Umukoro ve arkadaşları (Umukoro ve diğ., 2016), Ag-ZnO-RGO (Gümüş-çinko oksit-indirgenmiş GO), ZnO-RGO ve RGO elektrotlarını kullanarak orange-II boyasının fotoelektrokimyasal degradasyonunu araştırmışlardır. Ag-ZnO-RGO elektrodunun giderim veriminin (% 93) ZnO-RGO elektrodu (% 87) ve RGO elektroduna (% 73) göre daha yüksek olduğu belirlenmiştir. Ayrıca orange-II nin mineralizasyon derecesi de benzer eğilim göstermiştir. RGO elektrodunun metal oksit (ZnO) ve/veya metal-metal oksit (Ag-ZnO) ile kompozit oluşturması sonucunda elde edilen elektrotların hidroksil radikal üretim potansiyeli ve yüzey plazmon rezonans etkilerinin değişimine bağlı olarak farklı fotoelektrokimyasal performans gösterdikleri belirlenmiştir.

- Chen ve arkadaşları (Chen ve diğ., 2016), demir oksit içeren grafen/karbon nanotüp (CNT) içeren karbon aerojel (Fe-GMCA) elektrotları sol-jel yöntemiyle hazırlamışlar ve iyi katalitik özellik gösteren Fe-GMCA elektrodunu elektro fenton (EF) prosesinde metilen mavisinin gideriminde kullanmışlardır. Sonuç olarak Fe-GMCA elektrodunun porozite, yüksek yüzey alanı ve katalitik özelliklerinden dolayı metilen mavisinin neredeyse tamamen giderimini sağlaması ve tekrar tekrar kullanıma uygunluğu nedeniyle elektro-fenton prosesinde organik bileşiklerin gideriminde etkin bir elektrot olarak kullanılabilirliği belirtilmiştir.

- Mousset ve arkadaşları (Mousset ve diğ., 2016), grafen mürekkep kaplı karbon kumaş elektrot kullanarak elektro-fenton prosesinde fenolün giderim ve mineralizasyon verimini incelemişlerdir. Grafen mürekkep kaplanmış ve kaplanmamış karbon kumaş elektrotların fenol giderim verimleri yaklaşık olarak sırasıyla % 92 ve % 82 olarak belirlenmiştir. Fenolün mineralizasyon verimlerinde de daha yüksek elektro aktif yüzey alanı ve daha iyi iletkenliğinden dolayı grafen

mürekkep ile kaplanmış karbon kumaşın kaplanmamış karbon kumaştan yüksek mineralizasyon derecesine sahip olduğu belirlenmiştir. Mousset ve arkadaşlarının (Mousset ve diğ., 2016a) yaptığı başka bir çalışmada ise elektro-fenton prosesinde fenol gideriminde elektrot olarak satın aldıkları mono tabaka, multi tabaka ve köpük şeklinde pristin grafenleri kullanmışlardır. Yüksek yüzey alanlı ve iletkenlikteki köpük grafenin elektro-fenton prosesinde fenol gideriminde en yüksek degradasyon verimi (% 78, 3 saat) ve mineralizasyon verimine (% 50, 8 saat) sahip olduğunu belirlemişlerdir.

Grafenin organik kirleticilerin degradasyonunda etkileri, RGO formunda, fonksiyonelleştirilmiş grafen formunda ve grafen bazlı kompozit formunda farklı araştırmacılar tarafından araştırılmıştır (Kumar ve diğ., 2017). Ancak şu ana kadar substrat desteği olmaksızın (free-standing) pristin grafenin elektrot olarak ileri oksidasyon proseslerinde kullanımına dair tek bir çalışma vardır (Mousset ve diğ., 2016a) ve bu çalışmada kullanılan grafen üretilmemiş, ticari olarak satın alınmış ve köpük grafen formundadır. Bu nedenle tez kapsamında filtrasyon yoluyla ürettiğimiz substrat desteği olmayan RGO filmlerin elektrot olarak ileri oksidasyon yöntemlerinde kullanımı özgünlüğünü korumaktadır. Bu maksatla tez kapsamında, ticari toz grafitten grafit oksit sentezi ve grafit oksitten kararlı GO dispersiyonlarının elde edilmiştir. Kararlı GO dispersiyonlarından filtrasyon yoluyla farklı kalınlıkta ve özellikte GO filmler üretilmiştir. Üretilen GO filmler termal olarak indirgenerek RGO filmler hazırlanmıştır. Hazırlanan farklı kalınlık ve özellikteki RGO filmlerin EO mekanizması ile model kirleticilerin giderim verimi ve EO proses koşulları araştırılmıştır.

2. KURAMSAL TEMELLER

2.1. Elektrokimyaya Giriş

Elektrokimya, elektrik enerjisi oluşturan veya elektrik enerjisiyle ilerleyen yükseltgenme indirgenme (redoks) tepkimelerinin tümünü kapsayan bilim dalıdır. Elektrik akımının kimyasal tepkimelerle ilişkisini açıklamaktadır. Bir elektrokimyasal olay kesin bir redoks tepkimesidir ve elektrik oluşturur veya elektrik akımı desteğiyle tepkime gerçekleşir. Her redoks tepkimesi de indirgenme yarı tepkimesi ve yükseltgenme yarı tepkimesi olarak iki yarı tepkimeden meydana gelir. Elektrik akımı ise bir metalik iletken ve bir elektrolit iletken sayesinde iletilir (Deliktaş, 2011). Elektrik akımı oluşturan veya elektrik akımı desteğiyle kimyasal bir olayın meydana geldiği sisteme veya cihaza ‘elektrokimyasal pil’ ismi verilir. Bir pilde iyon akımının geçirildiği çözeltiye ‘elektrolit’, bu çözeltiye batırılan, elektron akışının sağlandığı metal veya grafit çubuklara ‘elektrot’ ismi verilir. Her çeşit elektrokimyasal pilde yükseltgenme yarı tepkimesinin gerçekleştiği elektrotta ‘anot’, indirgenme yarı tepkimesinin gerçekleştiği elektrotta da ‘katot’ ismi verilir. Eğer inert elektrotlar kullanılmamışsa anot metali çözünür, katot metali üzerinde birikme olur (Deliktaş, 2011). İstemli redoks tepkimelerinde, tepkimeler yazıldığı şekilde ürünler oluşturmak üzere ilerlemektedir. Eğer bu istemli redoks tepkimelerinin elektrokimyasal hücre diye adlandırdığımız uygun düzeneklerde gerçekleşmesi sağlanırsa, sahip oldukları kimyasal enerjinin bir bölümü elektrik enerjisine dönüşür. İstemsiz bir redoks tepkimesinin bir elektrokimyasal hücrede yazıldığı şekilde gerçekleşmesi, ancak tepkimeye bir dış kaynaktan elektrik enerjisi verilerek mümkün olmaktadır. İstemsiz redoks tepkimelerinin dışarıdan elektrik enerjisi verilerek gerçekleşmesi olayına ‘elektroliz’ denir (Deliktaş, 2011).

2.1.1. Faraday yasası

Elektrokimyasal tepkimelerde, hücreden geçen elektrik miktarı ile kimyasal değişim arasında nicel bir ilişkinin olduğu 1833'de M.Faraday tarafından keşfedilmiştir. Bu ilişkiye bakılırsa, elektrotlarda meydana gelen maddelerin kütleleri, hücreden geçen

elektrik miktarı ile doğru orantılıdır, bu yasaya da ‘Faraday’ın birinci elektroliz yasası’ denilmektedir. Hücreden geçen aynı miktarda elektrik yüküne karşı farklı maddelerin aynı miktarda eşdeğer kütlesi meydana gelir, bunların kimyasal eşdeğer ağırlıklarıyla orantılıdır. Bu yasaya da “Faraday’ın ikinci elektroliz yasası” denilmektedir. Faraday’ın bu ikinci yasasına dayanarak bir elektrokimyasal hücrede bir maddenin eşdeğer gramının ayrışması için gereken elektrik miktarı hesaplanabilir. (Üneri, 1988).

Elektrik yükü miktarının birimi Coulomb (C) olup, ‘1,0 C, 1,0 amperlik (A) bir akımın saniyede taşıdığı elektrik yükü’ olarak tanımlanır. Elektrik katılarda elektronlar tarafından iletildiğinden 1,0 mol elektronun taşıdığı yük 96485 C’dur ve bu miktar elektrik yükü ‘1,0 Faraday (F)’ olarak bilinmektedir (Üneri, 1988).

2.1.2. Elektrokimyasal hücre potansiyeli

Bir elektrokimyasal tepkimede, elektronların bir dış iletken sayesinde anottan katoda doğru ilerlemesi iki elektrot arasındaki gerilim farkından kaynaklanmaktadır. Şekil 2.1.’de elektrokimyasal hücre düzeneği görülmektedir. Anot, katoda göre daha yüksek negatif gerilime sahip olduğundan elektron akışı anottan katoda doğru gerçekleşmektedir (Zeren, 1999).

Bir elektrokimyasal hücreyi oluşturan iki yarı hücrenin gerilim farkına ‘elektrokimyasal hücre potansiyeli’ denir ve değeri, tepkimenin bileşenlerine, sıcaklığa ve derişime bağlıdır. Birimi volt olup, değeri elektrolit hacmine ve elektrotların boyutlarına bağlı değildir. (Türk, 2007). Elektrokimyasal hücre potansiyelinin (+) oluşu ($E^{\circ} > 0$), pilin galvanik olduğunu yani pil reaksiyonunun kendiliğinden oluşan bir reaksiyon olduğunu gösterir. Elektrokimyasal hücre potansiyelinin (-) işaretli oluşu da ($E^{\circ} < 0$) ancak dışarıdan bir potansiyel uygulandığında reaksiyonun olabileceğini yani pilin elektrolitik pil olduğunu gösterir (Demirci, 1998).

Hücrenin standart potansiyeli standart elektrot gerilimlerinden hesaplandığından yalnızca standart basınç, derişimler ve sıcaklık için geçerlidir. Bir elektrokimyasal hücrenin standart olmayan şartlardaki potansiyeli Nernst eşitliği ile hesaplanabilir (Beşergil, 2016). Eşitlik 2.1’de Nernst denklemi gösterilmiştir;

$$E=E^0 - \frac{2.303RT}{nF} \log Q \quad (2.1)$$

Burada;

E^0 : Hücrenin standart potansiyeli,

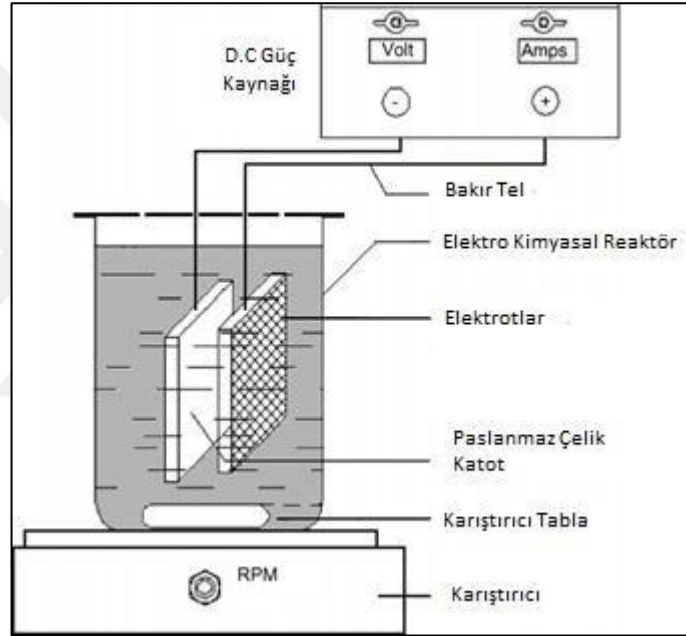
R : Gaz sabiti,

T : Mutlak sıcaklık,

F : Faraday sabiti,

n : Tepkime sırasında alınan verilen elektron sayısı,

Q : Kütlelerin etkisi göstergesidir.



Şekil 2.1. Elektrokimyasal hücre (Kaygusuz, 2013)

2.2. Elektrokimyasal Arıtım Prosesleri

Elektrokimyasal arıtım, 1990'ların başında geliştirilen yeni bir arıtım prosesidir. Katotta yük tepkimeye giren türlere geçerek oksidasyon durumunu azaltır. Anotta ise yük türlerden elektroda geçerek oksidasyon durumunu artırır. Oksidasyon durumundaki değişimler türlerin kimyasal özelliklerinin ve formlarının değişimine sebep olur.

Elektrokimyasal arıtmada kullanılan başlıca arıtma metotları; elektroflotasyon, elektrokoagülasyon ve elektro-oksidasyondur (Ihara ve diğ., 2004). Elektrokimyasal

proseslerin en önemli farklılıkları prosesin şekli ve yapısıdır (Elektrot tipi, akım miktarı, elektriksel gerilim ve prosesin tipi gibi). Özellikle elektrot tipi, sistemin elektrokoagülasyonu mu yoksa elektrooksidasyonu mu tetikleyeceğini saptayan parametrelerin başında gelmektedir. Bu elektrokimyasal prosesler tek tek çalışabildiği gibi bazı sistemlerde birden fazla elektrokimyasal proses aynı zamanda entegre halinde çalışabilmektedir.

Örneğin elektrokoagülasyon prosesi sırasında doğal olarak ortaya çıkan gazdan dolayı kısmen bir elektroflotasyon da meydana gelmektedir. Böylece elektrokimyasal arıtım metotlarında kısa zamanda daha fazla verim alınmaktadır. Elektrokimyasal metotlar, arıtmanın yanı sıra metal geri kazanımında da son senelerde kullanılmaya başlanmıştır (Gezer, 2006).

2.2.1. Elektrokoagülasyon

Koagülasyon, kimyasal madde eklenerek atık su içinde askıdaki parçacıkların çökelebilen parçacıklar haline dönüştürme prosesidir. İçme suyunun konvensiyonel arıtımında en önemli işlemlerden biridir. Buna rağmen kimyasal koagülasyonun maliyet, bakım ve çamur üretiminde bazı dezavantajları vardır. Bu nedenle su ve atık suların arıtılması için yenilikçi ve daha etkili teknikler geliştirilmesi gerekir. Böylece elektrokoagülasyon prosesleri, geleneksel koagülasyona alternatif olarak önerilmiştir (Emamjomeh ve Sivakumar, 2009).

Elektrokoagülasyon, askıda, emülsiyon haline getirilmiş veya çözünmüş kirleticilerin atık su içerisine elektrik akımı verilerek metal hidroksit floklarının oluşturulması ile gerçekleşen bir prosestir. Elektrokoagülasyon reaktörü, en basit hali ile bir anot ve katot içeren elektrolitik hücreden yapılabilir. İletken metal plakalara çoğunlukla 'kurban elektrotlar' denir ve aynı veya farklı malzemelerden yapılabilir (Mollah, 2001).

Elektrokoagülasyon işlemi; elektrot materyalinin türü (demir, alüminyum, titan, grafit vb.) akım, gerilim, akış hızı ve suyun pH 'ı gibi faktörlerden etkilenir ve bu faktörlerin kontrol edilmesi ile optimize edilebilir. Sıcaklık ve basınç gibi faktörlerin etkileri çok küçüktür (Güven, 2004).

2.2.2. Elektroflotasyon

Elektroflotasyon prosesi elektrik akımı kullanılarak, suyun elektrolizi sırasında hidrojen ve oksijen gazlarının oluşmasına bağlıdır. Elektrot yüzeyinde oluşan yağ kabarcıkları ile oluşan gaz kabarcığı yüzeye kadar yükselir. Yüzeyden sıyrılarak alınan kirleticiler, sıkıştırılarak katı atık tankında depolanır.

pH, akım yoğunluğu, elektrot cinsi ve elektrotların konumu elektroflotasyonu etkileyen faktörlerdir.(Hosny, 1996)

Elektroflotasyon yönteminde anodik olarak çözünmeyen kurşun oksit ve grafit elektrotlar en yaygın olarak kullanılmalarına karşın bu elektrotların potansiyel değerleri ve dayanıklılıkları düşüktür. Ayrıca kurşun oksit elektrotlar ortamda kurşun kirliliğine yol açmaktadır. Elektrokimyasal olarak en verimli olanı platin elektrottur fakat platinin yüksek maliyeti bu malzemeyi sanayi uygulamalarında tercih edilmez hale getirir. Son yıllarda geliştirilen ve yüksek verimleri saptanan TiO_2-RuO_2 ve $Ti/IrO_x-Sb_2O_5-SnO_2$ anotları sanayide elektroflotasyon uygulamalarında yaygın bir şekilde kullanılan kurşun oksit ve grafit elektrotların yerini almaya başlamıştır (Özdemir, 2005).

Elektroflotasyonun başlıca avantajları birçok sıvı atık türünün arıtılmasındaki kullanılabilirliği, ek pıhtılaştırıcı ve flokulant gerektirmemesi ve işlemde çıkan atık suyun temizliğidir.

2.2.3. Elektro-oksiasyon

Elektro-oksiasyon yöntemi 19.yüzyıla dayanmaktadır ve ilk olarak CN^- 'nin parçalanması üzerinde durulmuştur. Son 20 senede farklı elektrot tiplerinde farklı kirleticilerin oksiasyonuna, elektrot malzemelerinin elektrokimyasal aktivitelerinin ve elektrokimyasal kararlılıklarının geliştirilmesine, kirlilik parçalanmasının kinetiğine ve mekanizmalarına ve proses performansına odaklanılmıştır (Vlyssides ve diğ., 2004). Elektro-oksiasyon yöntemi, iletken bir çözelti ortamına iki elektrod yerleştirilerek doğru akım kaynağı sayesinde elektrik akımı yaratmak ve geçen akım aracılığıyla elektrokimyasal tepkimeleri başlatmak ve hızlandırmak üzerine kuruludur. Etkili giderim ve çamur oluşumunun çok az olması nedeniyle avantajlıdır.

Metal geri kazanımında da bu yöntem son yıllarda kullanılmaya başlanmıştır (Chmielewski ve diğ., 1997). Elektro-oksidasyon yönteminde temel ilke çözünmeyen elektrotlar (Ti, Ru, Pt, paslanmaz çelik vb.) kullanılarak anot bölgesinde oluşan gazlar (O₂ ve Cl₂) ve oluşan H₂O₂ ve OH[·] ile istenilen oksidasyonun sağlanmasıdır. Böylece birçok madde oksidasyona uğratılabilirken biyoparçalanabilirliği zor olan bileşikler, biyoparçalanabilirliği kolay olan organik bileşiklere veya CO₂ ve H₂O gibi son ürünlere dönüştürülür (Kurt, 2012).

Prosesi etki eden ana faktörlerden biri anottur ve Ti/PbO₂, Ti/SnO₂, Ti/IrO₂, nikel, grafit, demir, alüminyum, cam karbon elektrotlar ya da son zamanlarda dikkat çeken sentetik elmasla kaplanmış silikondan üretilen ve iletkenlik kazanması için boron ile kaplanmış BDD (Boron-doped diamond) anot olarak kullanılan çeşitli materyallerdir (Polcaro ve diğ., 2003). Elektro-oksidasyon prosesi, anot yüzeyinde gerçekleşen doğrudan oksidasyon ya da anotta oluşan uygun yükseltgeyiciler ile çözültüde gerçekleşen dolaylı oksidasyon olmak üzere iki şekilde ilerlemektedir (Hege, 2002).

2.2.3.1. Doğrudan anodik oksidasyon

Sistemde kullanılan elektrotların (anot-katot) yüzeyinde gerçekleşmektedir. Organik yapıları kirleticilerin, oksidasyon tepkimeleri ile giderimi sağlanmaktadır. Direkt oksidasyon prosesinde önemli kısım anottur. Anot materyali olarak Fe, Al, Pt, Ti, Ti/IrO₂, Pb/PbO₂, IrO₂, TiO₂, fiber karbon, cam karbon, poroz karbon gibi materyaller kullanılır. Katot materyali olarak ise çoğunlukla Pt, Ti, çelik kullanılır (Cominellis, 1994). Direkt oksidasyonda katalitik aktivitesi yüksek anotlar aracılığıyla suyun hidrolizi sağlanır ve aşağıda verilen tepkime gereği OH[·] radikalleri oluşturulur. Organik kirleticilerin bu radikalleri adsorplaması ile, organik kirleticilerin giderimi gerçekleşir (Panizza ve diğ., 1999);



Bunun yanı sıra bir diğer oksidasyon mekanizması yüksek klorür konsantrasyonlarında gözlenir. Klorür tepkimeleri anotta yüksek elektrokatalitik aktivite ile meydana gelir. Anot yüzeyinde serbest klorun su ile tepkimesinde hipokloröz asit (ClOH) ile H⁺ iyonları oluşur. Bu sayede hipokloröz asit organik maddelerin parçalanmasında oldukça etkilidir (Israilides, 1997). Direkt oksidasyon

oranı, akım yoğunluğuna, organik kirliliğin türüne, difüzyon oranına ve katalitik aktiviteye bağlıdır.

2.2.3.2. Dolaylı anodik oksidasyon

İndirekt oksidasyon prosesi elektrotlar arasındaki su ortamında gerçekleşmektedir (Rajkumar ve Palanivelu, 2004). Burada organik maddelerin daha küçük bileşenlere parçalanması, direkt oksidasyonda oluşan radikallerin bozunması sonucunda meydana gelen birincil (Cl_2 , O_2 gibi) ve ikincil (ClO_2 , O_3 ve H_2O_2 gibi) oksidantların su ortamına difüze olması ile meydana gelir. İndirekt oksidasyon oranı pH'ına, sıcaklığa ve difüzyon oranına bağlıdır (İsrailides ve diğ.,1997).

2.2.4. Elektro-fenton prosesi

1894 senesinde İngiliz kimyager H.J. Fenton, H_2O_2 'in Fe(II) tuzları tarafından aktive edilerek tartarik asidi oksitleyebildiğini görmüş, 1934 senesinde ise fenton tepkimelerinde baskın oksidant türünün $\bullet OH$ radikali olduğu Haber ve Weiss tarafından bulunmuştur. (Ulucan, 2011).

Elektro-fenton prosesi toksisite, renk ve KOİ giderimi gibi avantajlara sahipken proses floklaşma işlemini de kapsadığından çamur sorununa neden olur (Robinson ve diğ., 2001).

Fenton reaktanı, demir (II) iyonu tarafından katalizlenen H_2O_2 oksidasyonu olarak tanımlanmaktadır. Fenton oksidasyonu, demir(II) tuzları (genellikle $FeSO_4 \cdot 7H_2O$) ve H_2O_2 birlikte bulunduğu, asidik ($pH = 2-5$) ortamlarda oluşmaktadır. H_2O_2 ve Fe (II) iyonları kuvvetli asit ortamda oldukça kararlıdır. Zincirleme tepkimeler sonucu oksitleme oranı fazla hidroksil radikalleri oluşmaktadır. Oksidasyonla yüksek molekül ağırlıklı maddeler daha düşük ağırlıklı moleküllere dönüşürken Fe^{+2} 'den Fe^{+3} 'e yükseltgenmektedir. Organik madde ve Fe (II) iyonları bulunan kuvvetli asit bir ortama H_2O_2 eklendiğinde kompleks bir redoks tepkimesi oluşmaktadır (Şahin, 2006);





Kimyasal Fenton prosesinde H_2O_2 ve Fe^{2+} dışarıdan eklenirken elektro-fenton işleminde elektrokimyasal olarak yerinde üretilmektedir. H_2O_2 , çözülmüş oksijenin indirgenmesi, Fe^{2+} ise Fe^{3+} 'nın indirgenmesi ya da çözünen demir anodun oksidasyonu ile aşağıdaki tepkimelere göre meydana gelmektedir (Chen, 2004; Oturan ve diğ, 2001; Qiang ve diğ., 2003);



Elektro-fenton işlemi UV ışınması ile birlikte kullanıldığında anilin arıtım verimi % 95 civarında bulunmuştur. Sisteme oksijen verilmesi de anilin arıtımını desteklemektedir (Chen, 2004).

Metil tert-butil eter, 1979 yılından itibaren Amerika'da kurşun yerine oktan arttırıcı olarak kullanılmaktadır (Johnson ve diğ., 2000). MTBE, adsorblanması zor, kimyasal ve biyolojik olarak stabil ve suda iyi çözünebilen özelliklere sahiptir. Bundan dolayı, MTBE çevrede çok dirençlidir (Xu ve diğ., 2004). Fenton proses ile MTBE'nin % 90-99 oranında parçalandığı incelenmiştir (Xu ve diğ., 2004; Burbano ve diğ., 2005).

Poliester ve asetat fiber boyaların fenton prosesle optimum şartlarda renk giderimi % 94 ve KOİ giderim verimi % 96 olarak bulunmuştur (Azbar ve diğ., 2004). Biyolojik olarak ön arıtmadan geçirilmiş kağıt endüstrisi atıksularının fenton proses ile % 95 renk ve % 83 KOİ giderim verimi elde edilmiştir (Sevimli, 2005).

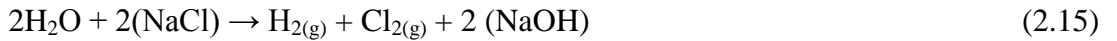
Klorlama yaygın olarak kullanılan dezenfeksiyon yöntemidir. Bununla beraber, klor kullanımıyla ilgili ciddi güvenlik ve büyük ekolojik riskler bulunmaktadır. Fenton proses ile % 99,8 bakteri giderim verimi elde edilmiştir (Diao ve diğ., 2004).

2.3. Elektrokimyasal Reaksiyonlar

Elektrokimyasal bir reaksiyon elektron kaynağından yeni elektronlar sağlandığı ve çözültide bu elektronlarla birleşecek artı iyon bulunduğu sürece devam eder. Tepkime hızı elektron sağlama hızı ile doğru orantılıdır. Elektrokimyasal reaksiyonun gerçekleşebilmesi ancak elektrik akımının varlığında mümkündür (Mert, 2008). İletken olmayan kimyasalların elektrokimyasal olarak parçalanması için ortama iletkenliği sağlayan tuzlar ilave edilmelidir (Özdemir, 2005). Genel olarak kullanılan NaCl elektrolitinin varlığında katot ve anotta gerçekleşen temel elektrolit tepkimeleri aşağıda gösterilmiştir;



Eşitlik 2.12 ve 2.13'teki tepkimeler katot ve anotta gerçekleşen temel elektrolit tepkimeleridir. Katotta ilk önce su molekülleri indirgenir; su moleküllerinin elektron alma eğilimlerinin daha yüksek olması sebebiyle sodyum iyonu çözültide herhangi bir değişime uğramaz ve Eşitlik 2.15'teki tepkime gerçekleşir;



Anotta ortaya çıkan klor gazı sulu sistemde çözünerek yeniden reaksiyonlara katılır ve sistem içinde yeni ürünlerin oluşmasına neden olur. Klor gazının ve hipokloritin katıldığı denge tepkimeleri ve reaksiyon denge sabitleri Eşitlik 2.16, 2.17, 2.18, 2.19'da verilmiştir;



$$K_h = \frac{[\text{HOCl}][\text{H}^+][\text{Cl}^-]}{[\text{Cl}_2]} \cong 4,5 \cdot 10^{-4} \quad (2.17)$$

İyonizasyon reaksiyonunun tepkime mekanizması ve denge sabiti aşağıda verilmektedir;



$$K = \frac{[H][OCl]}{[HOCl]} = 2,9 \cdot 10^{-8} \quad (2.19)$$

Eşitlik 2.17'deki denge sabitinin büyüklüğünden dolayı sulu ortamda klor gazı fazla miktarda çözünebilir. Bu sayede elektrolitik iletkenlik sürekli olarak yüksek tutulur ve iyi bir oksitleyici ajan olan hipoklorit (HOCl) KOİ giderimine katkı sağlar (Özdemir, 2005);



Bu tepkimenin asit çözeltisinde yüksek akım yoğunluğunda meydana gelebileceği tahmin edilmektedir (Vlyssides ve diğ., 1997);



Asit çözeltisinin içindeki oksijen, serbest klor, ozon ve klordioksit gibi bileşenler doğrudan oksidasyon prosesinin ara ürünleri olarak temel ikincil oksitleyicileri oluşturmaktadırlar.

Zayıf alkali çözeltilerinde klor - klorür - hipoklorür – klor döngüsüyle OCl^- , oksijen, hidrojen peroksit ve ozon gibi ürünler oluşmaktadır. Güçlü alkali çözeltilerinde ise klor-klorür-klor döngüsü kararlı klorat anyonu ClO_3^- 'ün oluşmasından dolayı indirgenmektedir. Bundan dolayı elektroliz işlemi düşük pH değerlerinde klor, serbest klor üretilirken indirgenmektedir. Yüksek pH değerlerinde ise klor kloratlara indirgenmektedir (Vlyssides ve diğ., 1997). Tüm tepkimelerin anot yüzeyi ile etkileşimlerinin birlikte gösterimi:

Eşitlik 2.22, 2.23'te R organik maddeyi, S anot yüzeyindeki aktif merkezleri ifade etmektedir. Anot yüzeyinde suyun deşarjı ile hidroksil radikaller adsorplanmakta ve sonrasında organik maddeleri oksitlemektedir;



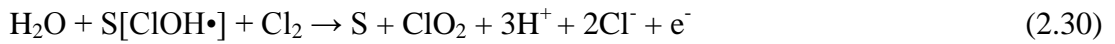
Elektroliz ortamında bulunan NaCl (klorohidroksil) radikalleri anot yüzeyinde oluşarak organik maddeleri oksitlemektedir. Asit çözeltilerinde klor, organik maddelerin oksidasyonu için temel oksitleyici bileşendir;



Eşitlik 2.25'te RO oksitlenmiş organik maddeleri gösterirken, organik maddeler sürekli bir şekilde hidroksil radikallerinin oluşmasıyla oksitlenmektedir (Vlyssides ve diğ., 1997). Eşitlik 2.22 ve 2.23'te doğrudan anodik oksidasyon sonucu oksijen, klor, hipoklorit ve hidrojen peroksit gibi birincil oksitleyicilerin oluşmasıyla atık su içinde bulunan organik maddeler oksitlenmektedir (Vlyssides ve diğ., 1997). Anoda yakın bölgede su ve radikaller tepkimeye girerek moleküler oksijen, serbest klor, hipoklorit ve hidrojen peroksit gibi ürünler oluşturmaktadır (Vlyssides ve diğ., 1997);



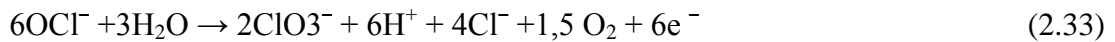
Serbest klor, klordioksit ve ozon gibi ikincil oksitleyicilerin oluşmasıyla da anottan uzak bölgede reaksiyonlar gerçekleşmektedir (Vlyssides ve diğ., 1997);



Alkali çözeltisi içinde meydana gelen tepkime Eşitlik 2.32'de verilmiştir;



Türbülent koşullarda, yüksek sıcaklık değerlerinde ve yüksek OCl^- derişimi için tepkimeler Eşitlik 2.33 ve 2.34'te verilmiştir;



2.3.1. Elektro-oksidasyonu etkileyen faktörler

Elektro-oksidasyonu etkileyen elektrod malzemesi, pH, elektrolit, akım yoğunluğu gibi parametreler incelenmiştir. Bu parametreler çeşitli şekillerde enerji tüketimini, kirletici giderim verimini ve mevcut verimliliği etkilemektedirler (Deng ve Englehardt, 2006).

Akım Yoğunluğu: Reaksiyon hızını kontrol etmek amacıyla, çoğunlukla elektro-oksidasyon prosesinde değişkenler arasında akım yoğunluğu (elektrotun birim alan başına yoğunluğu) modifiye edilir. Atık suyun karakteristiğine bağlı olarak akım yoğunluğunun giderim üzerine etkisi değişmektedir. Ancak daha yüksek akım yoğunluklarıyla çalışmak çoğunlukla daha yüksek enerji tüketimi gerektirir ve bunun sonucunda maliyet artar (Anglada ve diğ., 2009). Moraes ve Bertazzoli (2005); sızıntı suyundan renk gideriminin güçlü şekilde akım yoğunluğuna da bağlı olduğunu buldu. Moraes ve Bertazzoli burada; 116 mA/cm² akım yoğunluğu ile 180 dakika elektrokimyasal proses ile 13 mA/cm² akım yoğunluğuna nazaran 5 kat daha fazla renk giderim verimi elde etmiştir.

Sıcaklık: Doğrudan oksidasyon proseslerinin çoğunlukla sıcaklıktan etkilenmediği kabul edilir. Diğer elektrokimyasal arıtım tiplerine nazaran daha düşük bir sıcaklıkta çalışabilir fakat genellikle ortam sıcaklığında çalışmaları tercih edilmektedir (Anglada ve diğ., 2009).

pH: pH, elektro-oksidasyonda hidroksil (OH•) iyonlarının meydana gelmesinde etkilidir (İlhan ve diğ., 2007). Yapılan çalışmalarda pH'ın azalması ya da artmasının verimi artırdığı konusunda kesin bir karar bulunmamaktadır.

Chiang (1995), klor/hipoklorit üretim verimliliğine pH etkisinin, tuzlu su elektroliz deneylerinde 4–10 pH aralığında önemsiz olduğunu bildirmiştir. Wang da (2001), 8,9 ve 10 pH'lar da 7,5 pH'lara göre yaklaşık %4 daha yüksek KOİ giderimi olduğunu bildirmiştir. Ama bazı diğer araştırmacılar ise pH'ın KOİ indirgenmesinde önemli etkisinin olduğunu bulmuştur. Li (2001), 4 saat elektro-oksidasyon sonrası 4 pH ile 8 pH'a göre % 20 daha yüksek KOİ giderim verimi bulmuştur.

Elektrolit: Deney sistemine elektrolit ilave edilmesinin amacı sistemin iletkenliğini artırmak, sistemden geçen akım miktarını arttırmak ve kullanılan elektrolite bağlı olarak dolaylı oksidasyonu desteklemektir. Elektrokimyasal parçalanmayı ve KOI giderimini etkilediği için elektrolit miktarı sisteme etki eden faktörlerden biridir (Uğurlu, 2004).

Sisteme çeşitli elektrolitler (sülfat, hidrojen peroksit ve demir iyonu gibi) eklenebilir. Bunlardan sülfatın kendisi, elektrotlar üzerinde oksidasyon reaksiyonlarında yer almaz, ama bir destek elektrolit olarak elektro-oksidasyonu artırabilir (Deng ve Englehardt, 2006). Elektro-oksidasyon sırasında; H_2O_2 , hidroksil radikallerine ayrışabilir. (Wang ve diğ., 2001), 200 mg/L H_2O_2 eklemenin KOI giderimini %36'dan %47'e artırdığını ve NH_3-N giderimini %47'den %53'e artırdığını bildirdi. Elektro-oksidasyon sistemine klor iyonu takviyesi yapıldığında ise çoğunlukla daha yüksek klor/hipoklorit üretimi sayesinde sistemin verimi artsa da çıkışta klorlu organik madde oluşumu tehlikelere sebep olabilir (Deng ve Englehardt, 2006). Naumczyk ve diğ., (1996), yüksek konsantrasyonda Cl^- içeren tekstil atık suyunun elektro-oksidasyonu sırasında yüksek konsantrasyonlarda kloroorganiklerin varlığını gözlemledi. Chiang ve diğ., (1995), da koka bitkisi atık suyunun elektrolizi sırasında fazla miktarda klorlu yan ürünün meydana geldiğini bildirdi.

Elektrot Malzemesi: Elektrot malzemesinin seçimi büyük önem taşır. Elektrot materyali aşağıdaki özelliklerde olmalıdır:

- Yüksek fiziksel ve kimyasal kararlılık ile korozyona karşı dirençli olmalıdır.
- Yüksek elektriksel iletkenliğe sahip olmalıdır.
- Katalitik aktivitesi ve seçiciliği olmalıdır.
- Ucuz maliyetli ve dayanıklı olanları seçilmelidir (Anglada ve diğ., 2009).

Tablo 2.1. Bazı anot elektrotlarının renk ve KOI giderim sonuçları (Scott, 1995, Rajeshwar ve diğ., 1997)

Anot Materyali	Renk Giderimi (%)	KOI Giderimi (%)
Ti/Pt	40	9
Ti/RuO ₂ -TiO ₂	42	26
Ti/SnO ₂ -Sb ₂ O ₅	45	23
Ti/Pt-Ir	50	39
Ti/MnO ₂ -RuO ₂	46	10
TiRhO _x -TiO ₂	47	29
TiPdO-Co ₃ O ₄	48	25
Ti/RuO ₂	99	90
Ti/Pt	99	99
Ti/Pt/Ir	99	82

Bejankiwar (2002), elektro-oksidasyon esnasında anot yüzey alanının etkilerini araştırmış; elektrot yüzey alanı arttıkça akım şiddetinin arttığını, akım yoğunluğunun sabit kaldığını, KOI gideriminin arttığını, reaksiyon süresinin kısaldığını ve enerji ihtiyacının azaldığını belirlemiştir.

Ayrıca Ti ve Pt elektrotlar kullanıldığında, kontrol kolaylığını, geniş yüzey alanları ve yüksek kütle transferlerin sağlandığını, katı atık sorununun oluşmadığını belirtmiştir.

2.4. Proses Verimliliği Ölçümü

Atık suların elektro-oksidasyonunda ekonomik fizibilitesi, spesifik enerji tüketimiyle belirlenirken; sürecin teknik uygunluğu için çoğunlukla kirletici giderim yüzdesine bakılmaktadır. Atık suyun elektro-oksidasyonunda kirletici konsantrasyonundaki azalma, proses sırasında parametre değişiminin zamana karşı ya da belirli bir elektrik yükü fonksiyonu olarak gösterilmesi;

$$Q = \frac{J.A.t}{v} \quad (2.35)$$

2.35 denkleminde;

Q = elektrik yükü (kAh.m^{-3}),

J = akım yoğunluğu (A.m^{-2}),

A = elektrot alanı (m^2),

t = zaman (s) ve

v = elektrolit hacmi (L) olarak ifade edilmektedir.

Proses verimliliğini değerlendirmek için spesifik enerji parametreleri (anlık akım verimliliği (ICE), ortalama akım verimi (ACE), elektro-oksidasyon indeksi (EOI) ve spesifik enerji tüketimi (W) kullanılmaktadır. Bunların arasından, ICE sıklıkla kullanılır ve hedef kirleticilerin giderilmesinde kullanılan akım yoğunluğu miktarını ölçer.

ICE değeri uygulanan yoğunluğun tamamen hedef kirletici maddenin oksitleme için kullanıldığını gösterir;

$$ICE = nFv \frac{([P]_t - [P]_{t+\Delta t})}{I\Delta t} \quad (2.36)$$

Son olarak, enerji tüketimi (W) doğrudan belirli bir elektrik yükü (Q, kAhm⁻³) ve hücre potansiyeli (v) ile ilgilidir. Eşitlik 2.37’de enerji tüketimi denklemi verilmiştir;

$$W \text{ (kWhm}^{-3}\text{)} = Q \cdot V \quad (2.37)$$

F = Faraday sabiti (96487 C mol⁻¹)

v = Elektrolit hacmi (L)

n = Değiştirilen elektron sayısı (1 mol kirleticiyi gidermek için kullanılan elektron molü)

[P]_t = t zamanında kirletici konsantrasyonu (mol.L⁻¹)

[P]_{t + Δ t} = t + Δ t zamanında kirletici konsantrasyonu (mol.L⁻¹)

I = Akım yoğunluğu (A)

Q = Elektrik yükü (kAhm⁻³)

W = Spesifik enerji tüketimi (kWh m⁻³)

V= Hücre potansiyeli (V) (Anglada ve diğ., 2009).

2.4.1. Elektro-oksidasyonun uygulanması

Genel olarak, elektro-oksidasyon çalışmalarının amacı, biyolojik olarak parçalanamayan ve/veya toksik organik kirleticilerinin ve atık suların içerdiği amonyak azotlarının giderilmesidir. Ayrıca atık sulardan nitrit ve nitrat giderilmesi ile ilaç ve endokrin bozucu kimyasallar gibi mikro-kirleticilerin uzaklaştırılması için de yakın zamanda çeşitli denemeler yapılmıştır. Elektro-oksidasyon; ozonlama ve fenton-oksidasyon gibi diğer ileri oksidasyon işlemlerinin aksine, dirençli atıkların arıtılmasında organik madde birikimine sebep olmadığı için önerilen bir prosestir. Yüksek enerji tüketimi, çoğunlukla tam ölçekli bir ticari uygulamayı sınırlamaktadır. Arıtma maliyetlerini azaltmak için 2 yol belirlenmiştir:

- (1) Bir ön arıtma olarak diğer tekniklerle beraber bu teknolojinin kullanımı,
- (2) Elektro-oksidasyon için yenilenebilir enerji kaynaklarının kullanımınıdır.

Atık su ilk önce elektro-oksidasyona ardından biyolojik prosese tabi tutulduğunda, organik kirletici maddelerin biyolojik olarak bozunabilirliği artırılır. Aksine atık sular önce biyolojik prosese, sonrasında ise elektro-oksidasyona tabi tutulduğunda ise arıtmaya karşı dirençli organik maddelerin tamamı mineralize edilir (Wang ve diğ., 2007).

2.5. Grafen, Özellikleri ve Kullanım Alanları

Karbonun çalışılması, bakır ve çinko madenlerinin kullanımını azaltmak olduğu için M.Ö. 3750'ye dayanabilir. 18. asrın sonlarına kadar karbonun aslında tanınmış kişi Fransız kimyager Antoine Lavoisier tarafından bir element olarak tanımlanmıştır. Sentezlenecek olan üçüncü allotrop, Buckminsterfullerene idi, 1985 senesinde Kroto ve Rice Üniversitesi'nde çalışanlar tarafından yapıldı. Bu mühim bulgu, araştırmacıların tek tek grafiksel karbon tabakalarını kimyevi olarak üretme konusundaki dikkatini çekti ve nihayet 1991'de karbon nanotüpler (CNT'ler) olarak da bilinen lijima ve diğerleri tarafından sonlu, karbonlu tübüler yapıların bulgusuna sebep oldu (Mathkar, 2013).

İlk grafen çalışması, 1947 yılında P. R. Wallace tarafından "tek tabakalı yapı" olarak söz edilmiş ve bu çalışmada grafenin elektronik özellikleri incelenmeye çalışılmıştır. 2004 senesinde Manchester Üniversitesi araştırmacılarından, Andre Geim, Konstantin Novoselov ve arkadaşları, yapıştırıcı bantla HOPG'yi (Oldukça düzenli pirolitik grafit) tekli tabakalara ayırarak grafeni yalıtmayı başarmışlardır. Bu yayımla beraber grafenin sentezinin ve özelliklerinin incelenmesi hız kazanmış, 2010 senesinde Andre Geim ve Konstantin Novoselov'a Nobel fizik ödülü layık görülmüştür (Er, 2013).

2008 senesinden sonra ise kompozit yapı içerisinde destek elemanı olarak kullanımına başlanmıştır. Bilimsel çalışmalar, grafenin kompozit yapı içerisinde kullanımının kompozitin mekanik özelliklerini iyileştirdiğini göstermiştir. Kompozit yapı içerisinde ağırlıkça kullanılan grafen takviyesi % 0,1-3 aralığındaki değerlerde, ağırlıkça % 0,5 civarını aştıktan sonra grafenin topaklanma eğilimi gösterdiği ve Al_4C_3 gibi istenmeyen ikincil fazları oluşturabileceği belirlenmiştir (Şenel ve diğ., 2015).

Grafen, kovalent bağ ile bağlı karbon atomlarının düzgün, tek tabakalı olarak sp^2 hibritli bal peteği görünümünde bir araya gelmelerinden oluşan iki boyutlu petek kafes içine paketlenmiş ve farklı boyutlarda bulunan diğer tüm grafitik malzemelerin temel yapı taşıdır (Tiyek ve diğ., 2016). Grafen temelli malzemeler içerisinde en çok bilinenleri grafit, karbon nanotüp ve fullerendir. Grafen kendi içinde küp oluşturacak şekilde katlanırsa fulleren elde edilir. Fullerenler sıfır boyutlu yapılar olarak

bilinmektedirler. Eğer grafen kendi eksenini etrafında sarılır ise nanotüpler elde edilir. Nanotüpler bir boyutlu yapılardır. Birden fazla grafen tabakası üst üste dizilirse grafit oluşur. Grafit üç boyutlu bir malzemedir. Karbon allotroplarının özellikleri Tablo 2.2.'de kıyaslamalı olarak verilmiştir (Doğan, 2014).

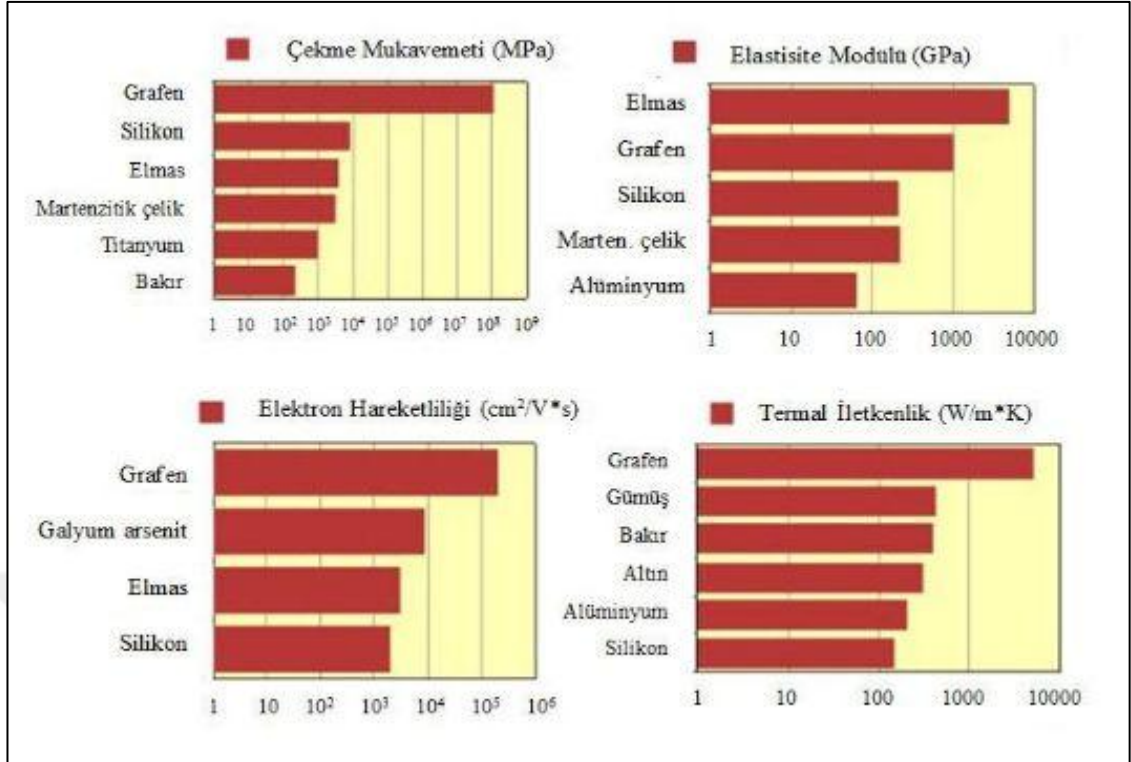
Tablo 2.2. Karbon allotroplarının özelliklerinin kıyaslanması (Doğan, 2014)

Özellik	Grafen	Karbon Nanotüp	Grafit	Fulleren
Yüzey alanı (m ² /g)	2630	1315	10	5
Termal iletkenlik (W/mK)	5000	>3000 (çok duvarlı knt)	3000	0,4
Mobility (cm ² /Vs)	15000 SiO üzerinde 200.000 serbest halde	100000	13000	0,56
Young modülü (TPa)	1	0,64	1,06	0,01
Optik geçirgenlik (%)	97,7	-	-	-

Grafen tabakasında iki karbon atomu arasındaki mesafe 1,42 Å (0,42 nm) olup, bu sayede tek tabakada saydam olabilmektedir ve iletkenlik özelliğinin mükemmel düzeyde olmasını sağlamaktadır.

Grafen, oda sıcaklığında 15000 cm²V⁻¹s⁻¹ iletkenliğe ve 5000 Wm⁻¹K⁻¹ termal iletkenliğe sahip olup takriben 2630 m²g⁻¹ gibi geniş yüzey alanına sahiptir. Tek tabakalı grafen ise 1000 GPa Young modülüne, 130 GPa çekme direncine, %97,7 optik geçirgenliğe ve iyi bir kimyasal dayanıma sahiptir (Choi ve diğ., 2012).

Dijital teknolojide önemli bir noktada yer alan silisyum, grafen ile karşılaştırıldığında, elektronların silisyum içindeki hızlarının, grafen içindeki hızlarına göre 100 kere daha yavaş olduğu saptanmıştır. Şekil 2.2.'de verildiği gibi, grafenin elastisite modülü, çelikten yaklaşık 100 kat daha fazla olup, ısıyı iyi iletmediği düşünölen diğer bir karbon allotropu olan elmasdan daha iyi bir ısı iletkenidir. Ayrıca grafen, kolayca esneyebilmekte ve farklı formlardaki birçok malzemenin yüzeyine kolayca kaplanabilmektedir. Tüm bu sebeplerden dolayı grafen, dünyada çok önemli değişikliklere yol açabilecek bir malzeme olarak görölmektedir (Savage, 2012).



Şekil 2.2. Grafenin çeşitli özelliklerinin bilinen diğer malzemelerle karşılaştırılması (Adams ve diğ., 2011)

Grafenin uygulama alanlarına polimer destekleri, kompozit malzemeler, gaz sensörleri, biyolojik sensörler, alan etkili transistörler, hidrojen depolama aletleri, şeffaf dokunmatik ekranlar, ışık panelleri ve lityum iyon bataryaları gibi örnekler verilebilir (Temel ve diğ., 2017).

Grafen tabakaların yüksek dayanıklılığa sahip olmalarının yanı sıra standart bir kağıttan yaklaşık 1000 kat daha hafif olmaları (0,77 mg/m²) da eşsiz özelliklerinden bir diğeridir. Söz edilen bu özelliklerinden dolayı nano-elektro-mekanik sistemlerde sıkça kullanılmaktadır. Bu uygulamalara nano sensör, nano rezonatör ve nano aktuatör örnek verilebilir. Ayrıca, karbon nanotüpe benzer olarak tek veya çok tabakalı yapıda bulunabilirler.

2.6. Grafen Sentez Yöntemleri

Grafen sentez yöntemleri, elde edilmek istenilen tabaka sayısına göre değişiklik göstermektedir. Grafen sentezi ile ilgili kullanılan yöntemler Tablo 2.3.'te gösterilmiştir.

Tablo 2.3. Grafen sentezi ile ilgili kullanılan yöntemler (Rao ve diğ., 2010)

Tek Tabaka	Çift Tabaka
Mekanik Eksfoliyasyon	Askıda kalmış grafit oksitin kimyasal indirgenmesi (2-6 tabaka)
Kimyasal Buhar Çöktürme	Grafit oksitin termal askıda kalması (2-7 tabaka)
Yalıtkan (SiC) Yüzeyinde Epitaksiyel Büyütme	H ₂ varlığında indirgenme (2-4 tabaka)
Grafen Oksitin İndirgenmesi	Aerosol Piroлиз (2-40 tabaka)
Grafitin İnterkalasyonu	
NMP, Su içinde grafenin dağılması	

İstenilen tabaka sayısında grafen sentezi önemli olduğu kadar grafen yapısının fiziksel olarak büyüklüğü yani ölçüsü, düzenlenmesi ve başka atomlarla katkılanmasına bağlı olarak da yöntemler değişmektedir. Örneğin düzenlenmeye yönelik kendi kendine biriken tabakaların veya Langmuir-Blodgett film oluşumunun uygulanması ile farklı grafen yapıları elde edilebilmektedir.

Bugüne kadar grafen hakkındaki çoğu araştırma grafit oksitin (GO) kimyasal indirgenmesi, mikromekanik ayrıştırma, epitaksiyel büyüme, grafitin sıvı faz ayrılması ve GO'ın kimyasal ya da termal dağılması gibi yöntemleri içeren tek grafen tabakasının üretimi için etkili sentez teknikleri geliştirme üzerine odaklanmıştır. Belirtilen üretim metotları arasında grafitin oksitleyicilerle etkileştirilmesiyle üretilen GO'ın kimyasal ya da termal indirgenmesi en popüler yöntemlerden biri olarak düşünülmektedir. Bu metot bir veya birkaç grafen tabakasının üretilmesinde de başarılıdır.

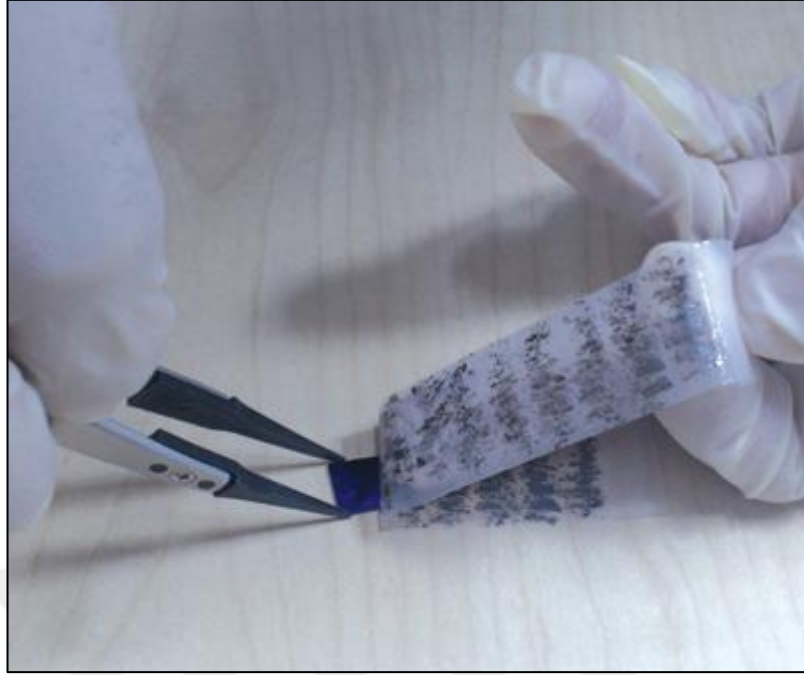
Temel olarak grafen üretmede en çok kullanılan üç yöntem kendi içerisinde karşılaştırılmıştır (Tablo 2.4.). Bu yöntemler birbirleri ile kıyaslandığında belirli avantaj ve dezavantajlara sahiptirler. Ancak GO kullanılarak grafen elde edilmesinde indirgenmenin kontrolünün sağlanması ve herhangi bir sıcaklık ve basınç uygulamasını gerektirmemesi bu tekniği daha ön plana çıkarmaktadır.

Tablo 2.4. Grafen üretimde yaygın olarak kullanılan tekniklerin avantaj ve dezavantajları (Doğan, 2014)

Teknik	Avantajları	Dezavantajları
Mekanik Ayrıştırma	Düşük maliyet ve uygulama kolaylığı, Özel ekipmana ihtiyaç duyulmaması, SiO ₂ kalınlığının en iyi geçirgenlik için ayarlanabilmesi	Pürüzlü, düz olmayan filmler oluşması, Büyük ölçekli üretim için uygun olmaması
Epitaksiyel Büyütme	Çoğunlukla düzenli filmlerin oluşması, Büyük yüzey alanlı sentez yapılabilmesi	Morfolojisi ve adsorpsiyon enerjisinin kontrol edilme zorluğu, Yüksek sıcaklık gerektirmesi
Grafen Oksit	Basit olarak pul halinde dökülebilmesi, Süspansiyonun çok yönlü kullanılabilmesi, Hızlı uygulanabilmesi	Kolloidal dağılımlarının kırılğan olması, Grafene indirgenmesinin sadece kısmen olması

2.6.1. Mekanik eksfoliyasyon

2004 senesinde Andre Geim, Kostya Novoselov ve proje arkadaşları sıradan bir yapışkan selobantı grafit üzerine tekrar tekrar yapıştırıp kaldırarak tekil grafen tabakasını ayırmışlardır. Andre Geim ve Kostya Novoselov geliştirdikleri bu yöntemle, boyutları 10 µm'ye varan tek tabaka veya birkaç tabakadan oluşan grafen filmler elde etmiş ve bu filmleri Si/SiO₂ alttaşlar üzerine transfer ederek, elektriksel özelliklerini çalışmışlardır. Birkaç tabakadan oluşan grafen filmlerde yük taşıyıcıların oda sıcaklığında balistik özelliğe sahip olduklarını deneysel olarak göstermiş ve bu filmlerin mobiliteleri 15000 cm²/V.s olarak ölçmüşlerdir (Babayiğit, 2013). Mekanik eksfoliyasyon ismi verilen bu uygulama kolay ve düşük fiyatlı olmasına karşın büyük boyutta imalat için uygun olmayıp bu arada aynı yapının tekrar üretilmesi ile ilgili de tekrarlanabilirliği düşük bir metottur. Mekanik eksfoliyasyon metodu ile yüksek kalitede imalat sağlanabilir, ancak metot oldukça uğraştırıcı olup elde edilen grafen verimi de çok düşüktür. Bundan dolayı büyük boyutlarda imalat elde edilemez. Bu yüzden endüstriyel boyutta bir imalat için kimyasal bir metodun kullanılması en uygundur (Allen ve diğ., 2010).



Şekil 2.3. Yapıştırıcı bant yardımıyla HOPG'den elde edilen grafen tabakaları (Er, 2013)

2.6.2. Kimyasal buhar çöktürme yöntemi

Kimyasal buhar çöktürme metodu (KBÇ) ile 1990'ların başında, Johansson ve arkadaşları, birkaç katmanlı grafiti başarıyla ürettiler (Wei ve diğ., 2009). Uygulama alanının büyük çoğunluğunu yüzeylere katı ince film kaplama oluşturulmasının yanı sıra yüksek saflıkta toz malzemelerin sentezlenmesi için kullanılmaktadır. Periyodik cetveldeki birçok elementin yüksek saflıkta elde edilmesi, KBÇ ile olasıdır. KBÇ metodunda, dairesel bir sistemde ortam reaktif bir gaz veya birden fazla gaz bileşenine maruz bırakılarak, ısıtılmış bir alt tabaka üzerine malzemenin çöktürülmesi şeklinde açıklanabilir. Yüzeyde ince bir film tabakası oluşması için gerekli reaksiyonlar yüzeyde veya yüzeye çok yakın bir mesafede gerçekleşir. KBÇ metodunda her ürün için aktivasyon koşulları farklılıklar gösterir. Bu şartlar, ortam basıncı ve sıcaklığı, taşıyıcı gazlar, süreç, kullanılan reaktör gibi parametrelere bağlıdır. KBÇ yöntemleri, Tablo 2.5.'de gösterilmektedir.

Tablo 2.5. KBÇ metotları (Er, 2013)

Reaksiyon basıncına göre	Gazın fiziksel durumuna göre	Plazma metotları
Atmosferik basınçta KBÇ	Sıvı/gaz aerosol destekli KBÇ	Mikrodalga plazma destekli KBÇ
Düşük basınçta KBÇ	Doğrudan sıvı enjeksiyonlu KBÇ	Geliştirilmiş plazma destekli KBÇ
Ultra yüksek vakum KBÇ		Geliştirilmiş uzaktan kontrollü KBÇ

Bu metotların dışında istenen film ve malzeme özelliğine göre çok çeşitli metotlar da geliştirilmiştir. Li ve arkadaşları, Si/SiO₂ substrat üzerine Cu polikristal folyo yüzey oluşturarak düşük basınçta veya atmosfer basıncında KBÇ yöntemiyle, metan-hidrojen taşıyıcı gaz karışımı ortamında ve 1000°C de geniş yüzey alanına sahip grafen sentezlemeyi başarmışlardır (Er, 2013).

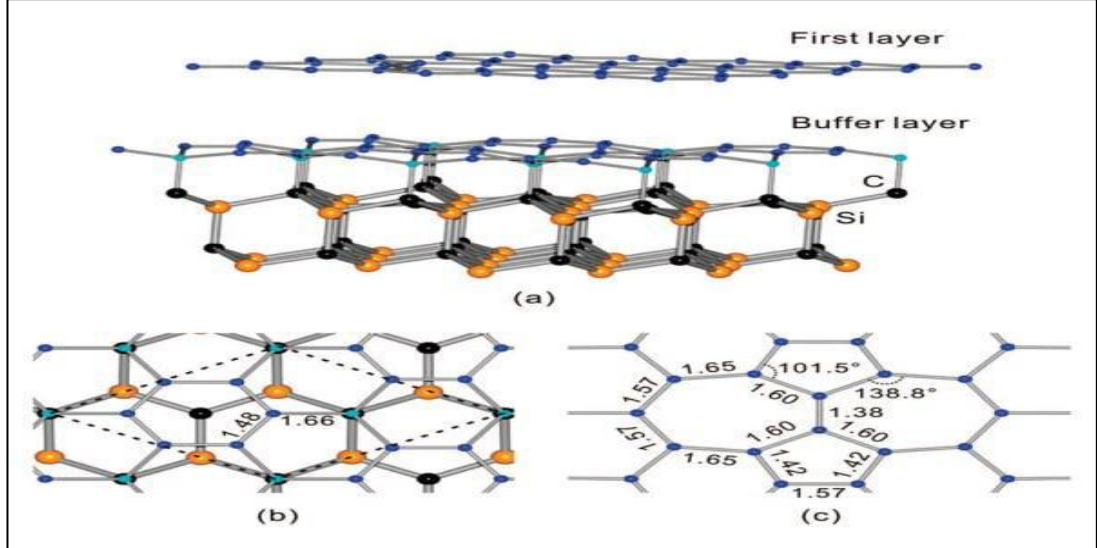
2.6.3. Yalıtkan (SiC) yüzeyinde epitaksiyel büyütme

Grafen sentezi ile ilgili metotlardan birisi de literatürde tek kristal SiC'ün grafitlenmesi ve metal alttaşlar üzerinde büyütülmesi olduğu bildirilmiştir (Li ve diğ., 2009). SiC ve metal alttaşlar üzerinde oluşturulan sentetik grafen sayesinde üretilen alan etkili transistörler elektronik cihazlar için oda sıcaklığında potansiyel gösterirler. Bu durumda yüksek mobiliteli cihazlar üretilir ancak elektron hareketliliği hala askıda kalan doğal grafitten elde edilen grafen kadar yüksek değildir.

1970 yıllarında grafenin katı alttaş yüzeyinde doğrudan büyümesi bilinmektedir ve iki farklı mekanizma ile gerçekleşebileceği önerilmiştir. Bu iki mekanizmadan birisi karbidlerin ısı ile bozunması diğeri ise hidrokarbonların kimyasal buhar depozisyonuyla metalik veya metal karbid alttaş yüzeyinde grafenin epitaksiyel büyümesidir. Vakum altında yaklaşık 1300°C'de silisyum karbid ısı ile etkileştirildiğinde silisyum atomlarının süblimleşmesi sonucunda yüzeyde karbon ile zengin bölgeler kalır ve yeteri kadar yüksek sıcaklıklarda bu bölgelerin yeniden düzenlenmesi ile grafitlenme gözlenir. Süblimleşmenin dikkatli bir şekilde kontrol edilmesi SiC tabakası yüzeyinde çok ince grafenin oluşmasına imkan verir. Ultra yüksek vakumda argon atmosferinde 1500°C'de silikonun süblimleşmesi meydana geldiği için çok daha yüksek tavlama sıcaklığında (1650°C) grafenin kalitesi artmaktadır. Bu metotla elde edilen büyük ölçekli tek tabaka grafen ~10¹³ cm⁻²

taşıma yük yoğunluğu için 27 K'de 2000 cm²/Vs taşıma hızına sahiptir. Bu değer alttaş yüzeyi üzerinde askıda kalandan (exfoliated) beş kat daha azdır. Bir başka şekilde diğer karbidler grafen destekli ürün geliştirmek için kullanılmışlardır. Özellikle titanyumun (100), (111) ve (410) ve tantalın (111) karbidleri yüzeyleri üzerinde etilen gazının bozundurulması ile grafen tek tabakası üretilmiştir. İlginç olarak TiC yüzeyinin morfolojisi grafen şeklinin belirlenmesinde etkilidir. Özellikle 200x200 nm'den daha geniş tek tabaka kristaller TiC(111) basamaklarının dışında oluşurken, tersine tek tabaka grafen nanoşeritler TiC(410)'ın 0,886 nm genişliğindeki basamakları üzerinde oluşmaktadır (Doğan, 2014).

Isıl işlemle SiC bileşiği bozularak geniş yüzey alana sahip grafen elde edilebilmektedir. Ancak sentez esnasında yüksek sıcaklıklar kullanıldığından elde edilen grafende yapı kusurları olmaktadır. Bu yüzden, yüksek kalitede grafen sentezi sağlanamamış olması metodun bir dezavantajıdır (Emtsev ve diğ., 2009). Şekil 2.4.'te Peng ve arkadaşları tarafından, yüksek sıcaklık uygulanarak SiC tabaka üzerinde gerçekleştirilen grafen sentezi gösterilmektedir.



Şekil 2.4. SiC tabakasında ısıl işlemle gerçekleşen grafen sentez mekanizması (a) Siyah renkteki atomlar karbon, turuncu renkteki atomlar silikondur (b) Isıl işlemle üst tabakanın grafen tabakasına dönüşümü (c) grafen sentezindeki yapı kusurları (Peng, 2008)

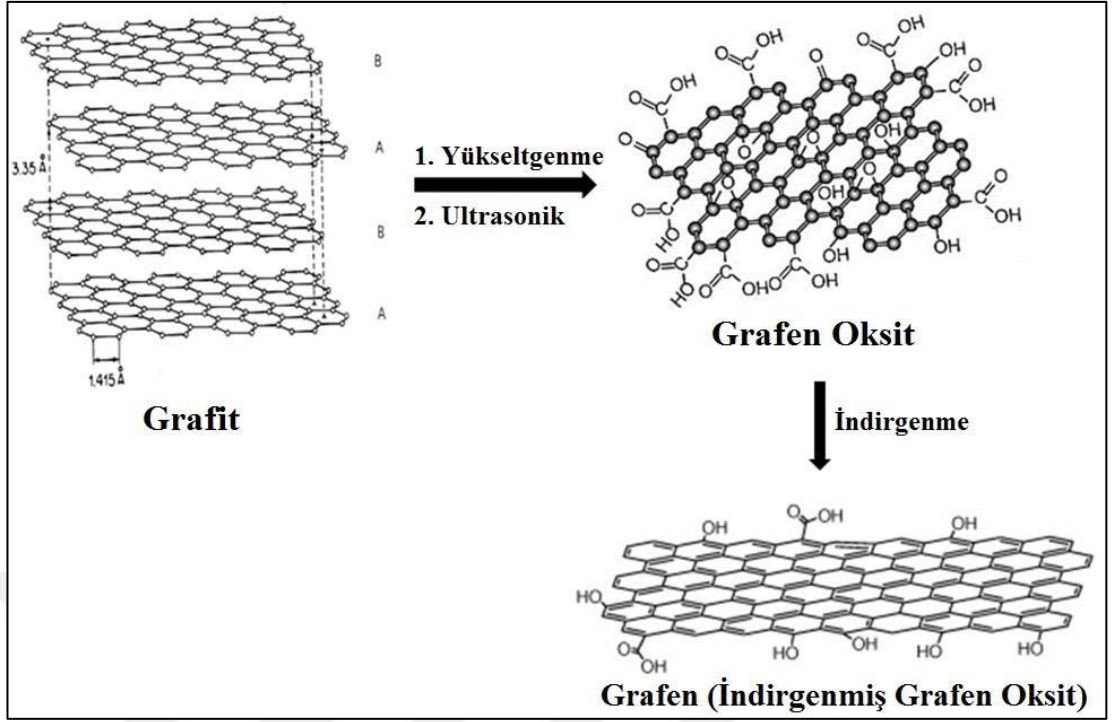
Emtsev ve arkadaşlarının SiC bileşiğinin ısıtılması için UYV yerine, basıncı atmosferik basınç değerine yakın (900 mbar) argon atmosferi kullanmaları,

sentezlenen grafen filmlerin kalitesini ve mobilitesini ($\mu = 2000 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$) arttırmıştır (Babayiğit, 2013).

2.6.4. Grafit oksit ve grafit oksitin indirgenmesi ile grafen sentezi

Grafit oksit ilk kez 1859 yılında Brodie B.C. tarafından toz haldeki grafitin nitrik asit ve potasyum nitratla yükseltgenmesi sonucu elde edilmiştir (Brodie, 1859). Literatürde genellikle tercih edilen grafitten grafen oksit sentezi, Hummers metodu ile gerçekleştirilmektedir (Hummers ve Offeman, 1957). Hummers metodu ile karbon atomlarına bağlı alkol, epoksi ve karboksilik asit grupları içeren grafen oksit tabakaları oluşmaktadır. Grafit tabakalarının yükseltgenip oksijence zengin hale gelmesi tabakaların arasını açmakta ve açılan bu tabakalar ultrasonik işlemle birlikte grafen oksit tabakalarına ayrılmaktadır. Bu iki metot dışında grafitten grafen oksit, Hoffman, Staudenmaier gibi metotlarla da sentezlenebilmektedir.

Grafen oksit sentezinin ardından ultrasonik etki ve indirgeyiciler sayesinde grafen elde edilir. Grafen sentezinde literatürde belirtildiği gibi hidrazin ve türevleri, NaBH_4 , aminoasit, l-glutasyon, askorbik asit, hidroiyodik asit, sülfür içeren bileşikler, kitosan, okzalik asit, üre, metal tuzları gibi pek çok indirgeyici reaktifler kullanılmaktadır. Kimyasal yoldan indirgenerek elde edilen grafen sentezinde, hidrazin ve NaBH_4 sıkça kullanılan indirgeyici reaktifler arasında yer alırlar. Kimyasal sentez sonucunda, nano boyutlardan mikro boyutlara kadar grafen elde etmek mümkündür. Grafenin tabaka kalınlığının kontrol edilememesi yöntemin dezavantajlarından biridir. Sentez sonucunda ayrışmamış grafit tabakaları, indirgenmemiş grafen oksit tabakaları ve katlanmış grafen tabakalarından dolayı grafen tabaka kalınlığının 1 nm'ye kadar çıktığı bilinmektedir (Tung ve diğ., 2009) (Tek grafen tabakasının kalınlığı: 0,34 nm'dir.).



Şekil 2.5. Kimyasal sentez ile grafenin şematik gösterimi (Er, 2013)

Bu çalışmada, grafitten, grafit oksit sentezi literatür derlemeleri sonucunda belirlenmiş olan Marcano ve arkadaşlarının metodu olan Torr metodu esas alınarak yapılmıştır.

3. GEREÇ VE YÖNTEM

3.1. Kullanılan Kimyasallar

Tez kapsamında grafit oksit sentezinde kullanılan sülfirik asit, fosforik asit, hidroklorik asit, etanol, potasyum permanganat, hidrojen peroksit, kimyasalları Sigma Aldrich'den satın alınmıştır ve hepsi yüksek saflıkta ürünlerdir. Ayrıca grafit oksit sentezinde $< 20\mu\text{m}$, grafit tozu kullanılmıştır. GO dispersiyonlarının hazırlanmasında ultra saf su cihazında üretilen de-iyonize su (DI-su; elektrik direnci 18,2 Megaohm-cm olan) kullanılmıştır. GO, azot (% 99,999) gazı ile sağlanan inert ortamda indirgenmiştir ve gaz Linde gaz AŞ Türkiye'den temin edilmiştir.

3.2. Grafit Oksit ve Grafen Oksit Sentez ve Karakterizasyon Yöntemleri

Grafit oksit sentezi ve grafen oksit dispersiyonlarının hazırlama detayları aşağıda ayrı başlıklar altında verilmiştir.

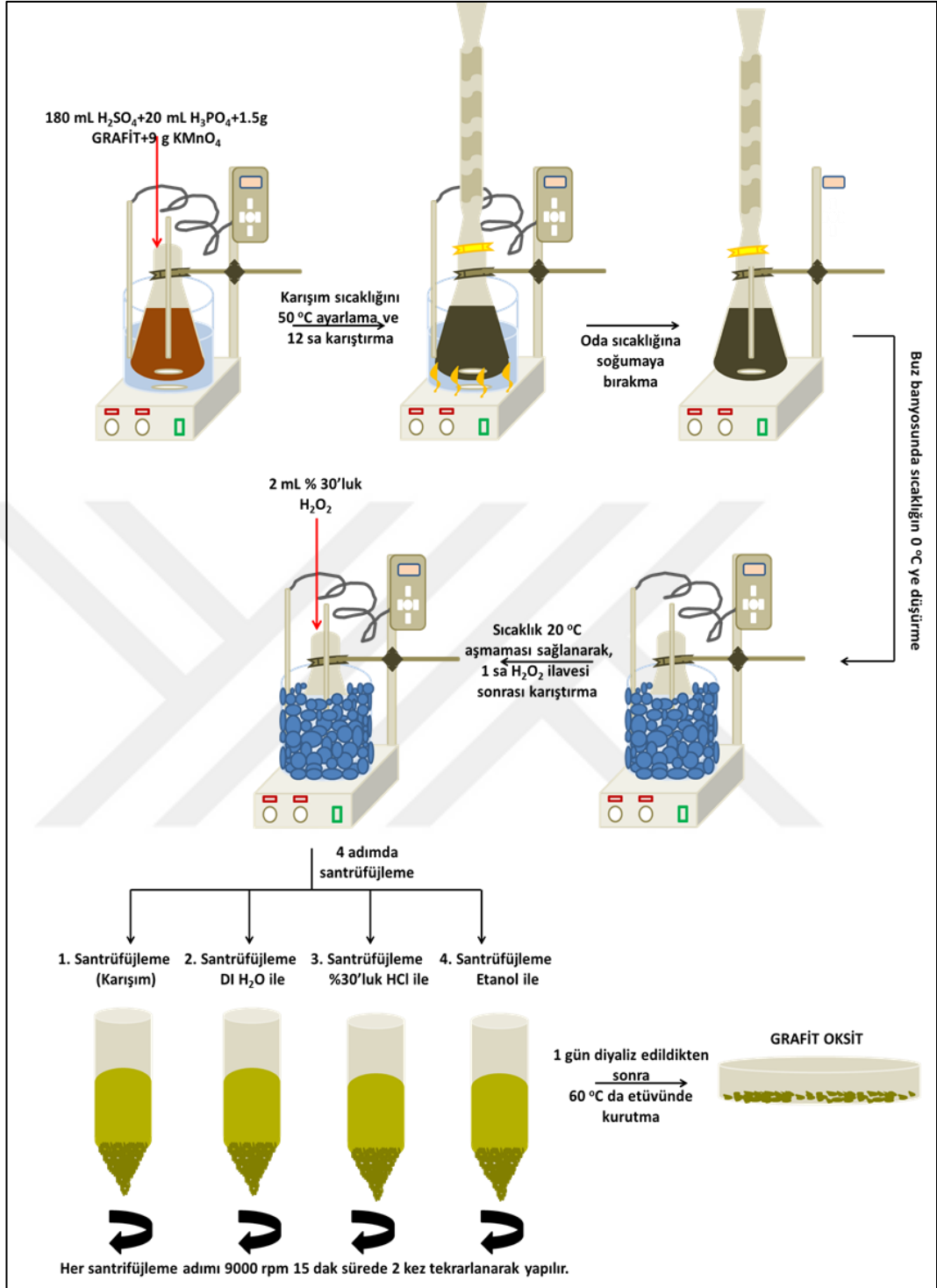
3.2.1. Torr metoduna göre grafit oksit sentezi

250 mL'lik erlen içerisine sırasıyla 180 mL H_2SO_4 , 20 mL fosforik asit (H_3PO_4), 1,5 g Grafit ve 9 gram KMnO_4 700 rpm'de karıştırılarak eklenmiştir. Bu esnada karışımın sıcaklığı yaklaşık olarak $35\text{-}40^\circ\text{C}$ arasında olduğu görülmüştür. Karışım, karıştırma işlemi devam edecek şekilde su banyosuna yerleştirilmiş ve sıcaklığın 50°C 'ye gelmesi sağlandıktan sonra, 50°C de 12 sa karıştırılarak bekletilmiştir. Bu sırada karışımın renginin kahverengi-gri olduğu görülmüştür. 12 saatin sonunda karıştırma işlemi devam ederken ısıtıcı kapatılmış ve karışım oda sıcaklığına gelene kadar beklenmiştir. Karışım oda sıcaklığına geldiğinde karıştırma işlemi devam ettirilerek buz banyosuna alınmış ve sıcaklığın 0°C 'ye düşünceye kadar beklenmiştir. Sıcaklık 0°C 'ye düştüğünde, sıcaklığın 20°C 'yi aşmayacağı şekilde yavaş yavaş 2 mL % 30'luk H_2O_2 eklenmiştir. Ekleme sırasında köpük oluştuğu ve renk değişimi olmadığı görülmüştür.

H₂O₂ ilavesi sonrasında karıştırma işlemi devam ettirilerek 1 saat karışım bekletilmiş ve ardından 4 farklı adımda santrifüjlenmiştir.

- Birinci Santrifüjleme İşlemi: Karışım 9000 rpm’de 15 dak santrifüjlenmiş ve üstte kalan supernant atılmıştır.
- İkinci Santrifüjleme İşlemi: Birinci santrifüjleme sonunda elde edilen çökelek üzerine DI-su eklenerek karıştırılmış ve 9000 rpm’de 15 dak santrifüjlenmiştir. Santrifüjleme sonrasında supernant atılarak çökelek üzerine tekrar DI-su ilave edilip karıştırılmış ve 9000 rpm’de 15 dak santrifüjlenmiştir.
- Üçüncü Santrifüjleme İşlemi: İkinci santrifüjleme sonunda elde edilen tüpe % 30’luk HCl eklenmiş ve 9000 rpm’de 15 dak santrifüjlendikten sonra supernant atılmış ve tekrar %30’luk HCl eklenerek 9000 rpm’de 15 dakika santrifüjlenmiş ve supernant atılmıştır.
- Dördüncü Santrifüjleme İşlemi: Üçüncü santrifüjleme işleminden elde edilen çökelek üzerine etanol eklenerek karıştırılmış ve 9000 rpm’de 15 dakika santrifüjlenerek supernant atılmıştır. Tekrar çökelek üzerine etanol eklenerek 9000 rpm’de 15 dakika santrifüjlenmiş ve supernant atılmıştır.

Santrifüjleme işlemleri sonrasında elde edilen çökelek (grafit oksit) asit ve tuzun uzaklaştırılması için 1 gün diyaliz edilmiş ve etüvde 60°C da 3 gün kurutulmuştur. Yaklaşık 3,0 g grafit oksit elde edilmiş ve verim %32 olarak hesaplanmıştır. Torr yöntemine (Marcano ve diğ., 2010) göre sentezlenen grafit oksit sentezlenme aşamaları Şekil 3.1.’de şematik olarak verilmiştir.



Şekil 3.1. Torr metoduna (Marcano ve diğ., 2010) göre grafit oksit sentezi prosedürü şeması

3.2.2. Grafit oksitten kararlı grafen oksit dispersiyonlarının hazırlanması

Torr yönteminde 2'şer kez su, %30'luk HCl ve etanol ile santrifüjleme işlemi tamamlandıktan sonra elde edilen grafit oksit çökeleğinin kurutulması sonrası

yıkama işlemi yapılarak ve kurutulmadan yıkama işlemi yapılarak gerçekleştirilmiştir. Tüm yıkama işlemleri beher içindeki grafit oksit üzerine deiyonize su (DI-su) ilavesi sonrasında mekanik karıştırıcıda 5 dakika karıştırma ve ardından 1 gece bekletilerek supernantın dekante edilip atılması silsilesine göre istenilen pH (yaklaşık 5) değerine ulaşılan kadar gerçekleştirilmiştir. Ayrıca tüm stok çözeltiler için kararlı GO dispersiyonları, grafit oksit karışımının ultrasese tabi tutulması sonrasında 3000 rpm de 30 dakika santrifüjlenmesi ile elde edilmiştir.

3.2.3. Grafen oksit karakterizasyonu

Üretilen GO dispersiyonları oda koşullarında kurutulmak suretiyle elde edilen GO tozlarının X-ray kaynağı ($\lambda_{Cu K\alpha} = 1,54\text{\AA}$) olarak Cu tüp kullanılarak 40 kV tüp voltajında, X-ışını kırınım yöntemi (Bruker D8 Advance diffractometer; XRD) ile yapısal analizleri yapılmıştır. XRD kırınımından ayrıca Bragg's eşitliği kullanılarak GO yada grafen filmlerinin tabakalar arası mesafesi (d) $n\lambda = 2d \sin(\theta)$ formülü kullanılarak hesaplanmıştır. Formülde $n=1$ ve $\lambda=1,5$ 'dir. Ayrıca Torr yöntemine göre hazırlanmış grafen oksit (GO) dispersiyonunun farklı pH değerlerinde GO'nun tabakalarının yüzey yükünü belirlemek için Zeta potansiyeli ölçümleri yapılmıştır. Zeta potansiyeli ölçümleri 25°C'de Nano ZS system (Malvern, UK) ile ölçülmüştür. FT-IR spektroskopisi (Perkin Elmer Spectrum 100) analizleri ile Torr yöntemine göre hazırlanmış GO tozlarının fonksiyonel grupları incelenmiştir.

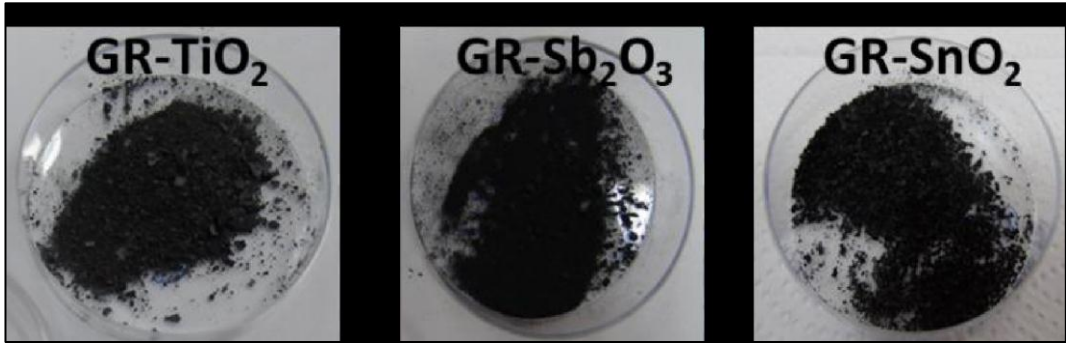
3.3. Grafen ve Grafen/Metal Oksit Kararlı Dispersiyonlarının Hazırlanması

Tez kapsamında, GR-MO dispersiyonlarının hazırlanma prosedürü aşağıda verilmiştir.

3.3.1. Kararlı grafen-metal oksit dispersiyonlarının hazırlama prosedürü

Tez kapsamında Grafen/TiO₂ (GR/TiO₂), grafen/SnO₂ (GR/SnO₂) ve grafen/Sb₂O₃ (GR/Sb₂O₃) kompozit tozlar başarılı şekilde üretilmiştir ve üretilen grafen-metal/metal oksit kompozit tozlarının fotoğrafları Şekil 3.2.'de verilmiştir. Ayrıca ultrases ortamında hazırlanan GO/TiO₂ ve GO/PtO₂ dispersiyonları kararlı olması nedeniyle elektrot üretiminde kuru kompozit toz elde edilmeksizin direkt kullanılmıştır. GR/MO tozların üretimi ve kararlı metal oksit doplanmış grafen veya

grafen oksit dispersiyonların hazırlanma prosedürleri her bir kompozit malzeme için aşağıda detaylandırılmıştır.



Şekil 3.2. Sentezlenen GR-TiO₂, GR-Sb₂O₃ ve GR-SnO₂ kompozit tozlarının fotoğrafları

- GR/TiO₂ kompozit tozların sentezi ve kararlı dispersiyonun hazırlanma prosedürü:

Kararlı GO/TiO₂ dispersiyonu, Liang ve arkadaşlarının (Liang ve diğ., 2012) yöntemine benzer şekilde TiO₂ kullanılarak ultrases aracılığıyla hazırlanmıştır. GO dispersiyonunun konsantrasyonu 0,8 mg/mL olacak şekilde DI-su ile seyreltildi ve 5 dakika ultrasese tabi tutulmuştur. 250 mL kararlı GO dispersiyonu içerisine 0,1 g TiO₂ eklenerek 8 saat ultrasese tabi tutulmuştur. Ultrasese tabi tutulan GO/TiO₂ dispersiyonunun rengi sütlü kahve olmuştur. Hazırlanan dispersiyon 3000 rpm de 30 dakika santrifüjlenerek açık kahverengi supernant alınmıştır. Katı madde analizi sonucunda santrifüjleme sonrasında GO/TiO₂ dispersiyonunun konsantrasyonu 1,1 mg/mL olarak bulunmuştur. Elde edilen GO/TiO₂ dispersiyonu 2 hafta boyunca kararlı olarak kalabilmektedir ve GR/TiO₂ elektrotlarının üretiminde kullanılmıştır.

- GR/Sb₂O₃ kompozit tozların sentezi ve kararlı dispersiyonun hazırlanma prosedürü:

1,38 wt % Sb/GO içeren GR/Sb₂O₃ kompozit tozlar Li ve arkadaşlarının (Li ve diğ., 2009) metoduna benzer şekilde hazırlanmıştır. 1,95 mg/mL konsantrasyonlu GO dispersiyonundan 200 mL alınıp üzerine sırasıyla 1,0064 g SbCl₃, 0,6 mL HCl ve 0,4 g üre eklenerek karışım 60°C'de geri soğutucu altında karıştırarak 6 saat bekletilmiştir. Başlangıçta karışımın rengi sütlü kahve iken 6 saat sonunda rengi koyu kahverengiyeye döndüğü görülmüştür. 6 saat sonunda karışım 9000 rpm de 30

dak santrifüjlenerek supernant atılmış ve çökelek 3 kez DI-su ile santrifüjlenerek yıkanmıştır. Yıkama işlemi sonrasında 120°C’de vakum etüvünde 1 gece kurutulmuş ve 1,26 g GR/Sb₂O₃ kompozit toz elde edilmiştir. Elde edilen GR/Sb₂O₃ kompozit toz ile 2 mg/mL konsantrasyonda DMF içinde karışım hazırlanmıştır. Hazırlanan karışım 8 saat ultrasese tabi tutulduktan sonra 3000 rpm’de 30 dak santrifüjlenmiştir. Santrifüjleme sonrası en az 2 hafta kararlı kalabilen kararlı GR/Sb₂O₃ dispersiyonu hazırlanmıştır.

- GR/SnO₂ kompozit tozların sentezi ve kararlı dispersiyonun hazırlanma prosedürü:

1,38 wt % Sn/GO içeren GR-SnO₂ kompozit tozlar Li ve arkadaşlarının (Li ve diğ., 2009) metoduna benzer şekilde hazırlanmıştır. 1,95 mg/mL konsantrasyonlu GO dispersiyonundan 200 mL alınıp üzerine sırasıyla 0,858 g SnCl₂.2H₂O, 0,585 mL HCl ve 0,39 g üre eklenerek karışım 60°C de geri soğutucu altında karıştırılarak 6 saat bekletilmiştir. 6 saat sonunda karışım 9000 rpm de 30 dak santrifüjlenerek supernant atılmış ve çökelek 3 kez DI-su ile santrifüjlenerek yıkanmıştır. Yıkama işlemi sonrasında 120°C de vakum etüvünde 1 gece kurutulmuş ve 0,7781 g GR/SnO₂ kompozit toz elde edilmiştir. Elde edilen GR/SnO₂ kompozit toz ile konsantrasyonu 2 mg/mL olacak şekilde DMF ile karışım hazırlanmış ve karışım 8 saat ultrasese tabi tutulduktan sonra 3000 rpm de 30 dak santrifüjlenmiştir. Santrifüjleme sonrası en az 2 hafta kararlı kalabilen GR/SnO₂ dispersiyonu hazırlanmıştır.

- GR/PtO₂ kararlı dispersiyonun hazırlanma prosedürü:

1,38 wt % Pt/GO içeren GR/PtO₂ kompozit tozlar Li ve arkadaşlarının (Li ve diğ., 2009) metoduna benzer şekilde hazırlanmıştır. 1,95 mg/mL konsantrasyonlu GO dispersiyonundan 100 mL alındı ve üzerine sırasıyla 0,56 g ClH₂Pt, 0,15 mL HCl ve 0,1 g üre eklenerek karışım 60°C de geri soğutucu altında karıştırılarak 6 saat bekletilmiştir. 6 saat sonunda karışım oda sıcaklığına gelene kadar karıştırılarak bekletilmiş ve herhangi bir çökme olmaksızın kararlı GR/PtO₂ dispersiyonu elde edilerek elektrot üretiminde direkt kullanılmıştır.

3.4. Grafen ve Grafen Metal Oksit Elektrot Üretim ve Karakterizasyon Yöntemleri

Tez kapsamında grafen metal oksit elektrotlar filtrasyon yöntemi ile elde edilmiş ve karakterizasyon sonuçları aşağıda verilmiştir.

3.4.1. Filtrasyon yöntemi ile grafen ve grafen-metal oksit elektrot üretimi

Filtrasyon yöntemiyle GO ve GR-MO dispersiyonlarından kalın film eldesinde filtre kağıdı olarak Anodisc membran filtre kağıdı (47 mm çapında, 0,2µm por çapında, Whatman) kullanılmıştır. GO ve GR-MO dispersiyonları vakum filtrasyon setinde filtre edilmiştir. Filtrasyon işlemi tamamlandıktan sonra vakum filtrasyon setinden GO ve GR-MO filmlerinin oluştuğu Anodisc membran filtre kağıdı alındı ve desikatörde bir gün kurumaya bırakılmıştır. Bir gün sonunda kuruyan film Anodisc membran üzerinden cımbız yardımıyla alınmıştır. Vakum filtrasyon sisteminde GO ve GR-MO dispersiyonlarından filtrasyon yöntemiyle film eldesine yönelik sistemin fotoğrafı Şekil 3.3.'da verilmiştir.



Şekil 3.3. Filtrasyon yöntemi ile GO ve GR-MO film üretiminde kullanılan vakum filtrasyon sistemi fotoğrafı

3.4.2. Grafen oksit, grafen oksit-metal oksit ve grafen-metal oksit filmlerin termal indirgenme prosedürü

GR-MO filmler farklı termal indirgeme sıcaklıklarında (400-1100°C) gaz besleme sistemli tüp fırında tavlانarak termal olarak indirgenmiş grafen metal oksit (T-GR-MO) elektrotlar üretilmiştir. Termal olarak indirgenmede kullanılan inert ortam sağlayan tüp fırın Protherm firmasından temin edilmiştir. Üretilen numunelerin yüksek sıcaklık ve vakum/basınç altında deforme olmaması önemlidir. Bu nedenle numuneler 10x10 cm olarak kestirilen 4 mm kalınlığında kuvarz cam levhalar arasına yerleştirilerek tüp fırının içine konulmuştur. Ardından tüp fırınının flanşları kapatılarak ortamda 0,550 kPa vakum oluşacak şekilde vakum pompası çalıştırılmıştır. İstenilen vakuma gelindiğinde 0,1 L/dk akış hızında tüp fırına azot gazı (yüksek saflıkta azot 6,0) beslenmiştir. Azot gazının beslenmesi esnasında tüp fırının çıkış ucunda bulunan çek valf sayesinde ortamın basıncı en fazla 0,060 kPa'a çıkmaktadır. Ortamda mevcut bulunan diğer gazların tam uzaklaştırılması için bu prosedür iki defa tekrarlanmıştır. Ardından azot gazının beslenmesine yarım saat daha devam edilmiş ve daha sonra fırının ısıtma sistemi çalıştırılmıştır. Termal indirgeme işleminde fırın sıcaklığı istenilen dereceye (400 veya 1100°C) yükseltilmiş, bu sıcaklıkta 15 dakika bekletilmiş ve sonra soğumaya geçilecek şekilde fırın programlanmıştır. Soğuma aşamasında da azot gazı beslemeye devam edilmiş ve fırın iç sıcaklığı 80°C veya daha düşük (genelde oda koşullarına) bir sıcaklığa geldiğinde azot gazı beslemesi kesilerek numuneler fırından çıkarılmıştır. Gaz besleme sistemli tüp fırına ait fotoğraf Şekil 3.4.'de verilmiştir.



Şekil 3.4. Gaz besleme sistemli tüp fırın fotoğrafı

3.4.3. Grafen ve grafen-metal oksit elektrotların karakterizasyonu

Sentezlenen GO, GO-MO ve GR-MO elektrotlarının yapısal analizleri için X-ışını kırınımı (XRD), fonksiyonel grupların incelenmesi için FTIR, dispersiyon özelliklerinin belirlenmesi için bulanıklık ölçer ve piknometre, film kalınlıklarının belirlenmesi için mikrometre ve iletkenliklerinin belirlenmesi için de Gamry marka Interface 1000 Potansiyostat-Galvanostat potansiyostat kullanılmıştır.

Elektrotların yüzey morfolojilerinin belirlenmesi amacıyla SEM (Scanning Electron Microscope) cihazı kullanılmıştır. Grafen katmanları arasındaki mesafe ve katman sayısını belirlemek için elektrot kesitlerinin de SEM görüntüleri alınmıştır. Kesitlerin SEM görüntüsünün alınabilmesi için elektrotlar sıvı azot içinde yaklaşık 10 saniye bekletilerek dondurulmuş, ardından cımbız yardımıyla kırılmış ve kırılan kesitin SEM görüntüsü alınmıştır. GO-MO ve GR-MO elektrotlarının yüzeylerindeki metal bileşiminin belirlenmesi için SEM-EDX ölçümleri gerçekleştirilmiştir.

3.4.4. Elektro katalitik çalışmalar

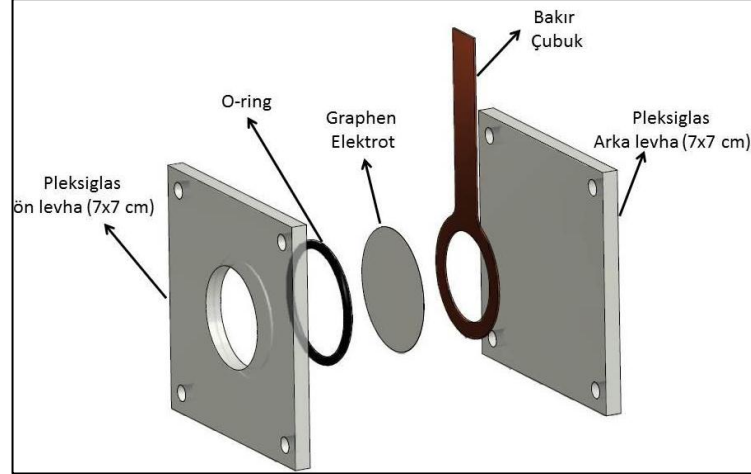
Siklik voltametre (CV) ve elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) ölçümleri Gamry marka Interface 1000 Potansiyostat ile gerçekleştirilmiştir. Çalışmalarda üretilen grafen tabanlı elektrotlar working elektrot olarak, platin parçası counter elektrot olarak ve doygun kalomel elektrot (SCE) ise referans elektrot olarak kullanılmıştır. Çalışma kapsamında 60 ml, 10mM $K_3[Fe(CN)_6]$ ve 1,0 M KCl çözeltisi hazırlanmış ve pH'ı 1,0 M HCl ile 3'e ayarlanmıştır. CV ölçümleri üretilen elektrotların elektroaktif yüzeyini karakterize etmekte kullanılmış olup 0,4-0,8 V aralığında 10 mV/s tarama oranında SCE elektroda karşı çalışılmıştır. Öte yandan EIS ölçümleri elektrotun empedans spektrumunu, direncini ve iletkenliği ölçmek için açık devre geriliminde (OCV) 1 Hz ile 10 mHz aralığında ölçülmüştür.

3.5. Grafen Elektrot Kullanarak Sulu Çözeltilerden Model Kirleticilerin Elektrooksidasyon İşlemi ile Giderimi Elektrot ve Reaktör Tasarımı

Bu çalışma kapsamında elde edilen ve termal olarak 1100°C'de üretilen $T_{1100} C-(GO)_C-13$ ve $F-2G-PtO_{2-1100}$ elektrotlar arıtma çalışmalarında kullanılmıştır. Bu

çalışma kapsamında kullanılan grafen elektrotların yerleştirildiği reaktör tasarımı ve uygulanan deneysel prosedüre aşağıda detayları ile yer verilmiştir.

Üretilen grafen bazlı elektrotlar Şekil 3.5.'te görülen haliyle iki pleksiglas levha arasına yerleştirilmiştir. O-ring kullanılarak bakır çubuğun su ile teması kesilmiş ve üretilen elektrotun bakır çubuk ile tam teması sağlanmıştır. Bununla beraber 3,9 cm çapa sahip olan grafen bazlı elektrotun kullanılan o-ring'den dolayı elektrooksidasyon (EO) prosesindeki etkin çapı 3,5 cm olarak gerçekleşmiştir. Söz konusu elektrot sıcaklığının sabit tutulabilmesi için toplam hacmi 400 ml olan cam hücreye yerleştirilmiştir. Çalışma elektrodu (working) ve karşıt elektrot (counter) arasındaki mesafe 4 cm olarak ayarlanmıştır. Daha sonra reaktöre istenilen konsantrasyonda model kirletici içeren sentetik su, grafen elektrotun içine yerleştirildiği pleksiglass levha boyalarını aşmayacak şekilde (250 ml) konulmuştur. Reaktör alt tabanına konulan manyetik balık sayesinde model kirletici 300 rpm sabit hızda karıştırılmaya başlanmıştır. Gerekli olan şartlarda model kirleticinin pH'ı 0,1 M H₂SO₄ ve NaOH ile ayarlanmıştır.

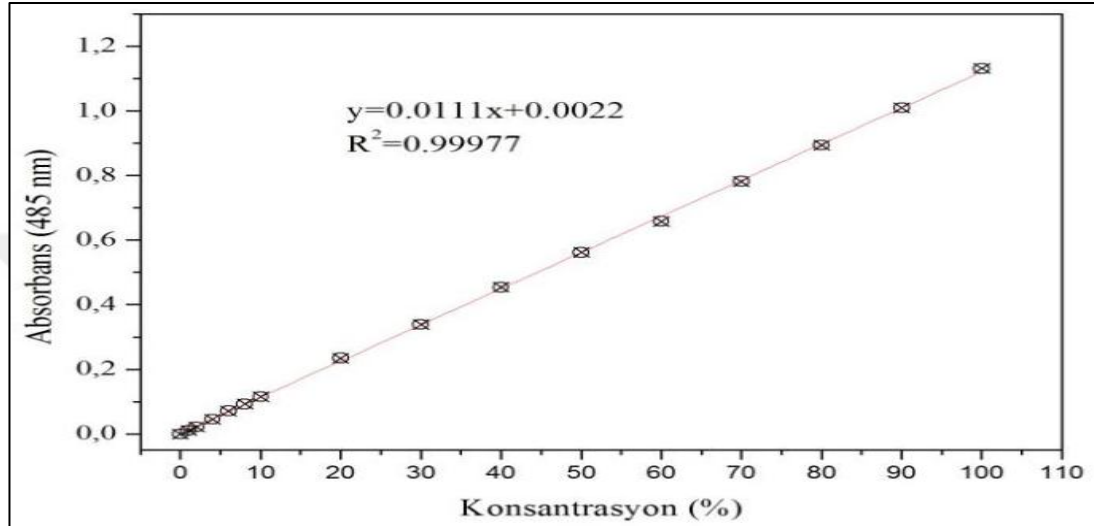


Şekil 3.5. Grafen elektrodun EO reaktöründe yerleşimi

pH ayarlamasından sonra sisteme potansiyel uygulanmış ve belirli aralıklarla sistemden 2 ml numune çekilerek analiz edilmiştir.

3.6. Acid Orange 7 Çözeltisinin Hazırlanması ve Kalibrasyon Grafiğinin Oluşturulması

Acid Orange 7 (AO7) konsantrasyonu spektrofotometrede 485 nm’de 1 cm’lik ışık yolu olan quartz hücre kullanılarak takip edilmiş ve deneysel çalışma başlangıcında hazırlanan kalibrasyon grafiği aşağıda sunulmuştur (Şekil 3.6.).

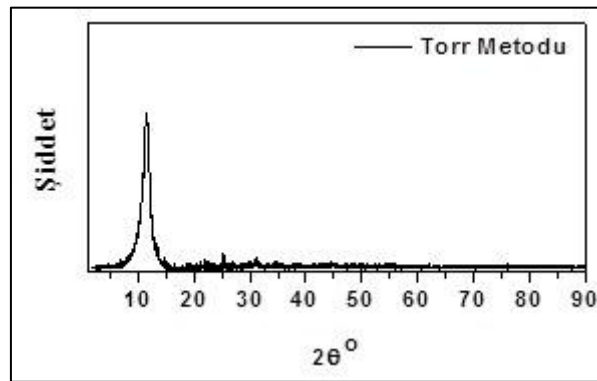


Şekil 3.6. (a) Acid Orange 7'nin (0,1 mM AO7) spektrofotometre 485 nm'de hazırlanan kalibrasyon grafiği

4. BULGULAR

4.1. Grafit Oksit Sentez Yönteminin Karakterizasyon Sonuçlarına göre Belirlenmesi

Grafitten, grafit oksit sentezi literatür derlemeleri sonucunda belirlenmiş olan Torr (Marcano ve diğ., 2010) yöntemine göre yapılmıştır. Sentezlenen grafit oksit tozu, ekfoliyasyon (tabakalandırma) işlemi için 1 mg/mL konsantrasyonlarda deiyonize su ile dispersiyonları hazırlanmış ve 15 saat sonikasyona tabi tutulmuştur. Sonikasyon sonrasında hazırlanan grafen oksit (GO) dispersiyonu 3000 rpm'de 30 dakika santrifüjlenerek supernant alınmış ve çökelek atılmıştır. Böylece kararlı GO dispersiyonları hazırlanmıştır. Hazırlanan GO dispersiyonları oda koşullarında kurutulmuş ve X-Işını kırınım yöntemi (X-Ray Diffractometer; XRD) ile yapısal analizleri yapılmıştır. XRD kırınımları Şekil 4.1.'de verilmiştir. Literatüre göre (Zhang ve diğ., 2010; Zhao ve diğ., 2014) toz grafit yaklaşık olarak $2\theta=27^\circ$ 'de kırınım gösterirken, grafen oksit $2\theta=11^\circ$ civarında kırınım gösterir. Şekil 4.1.'den de görüldüğü Torr metoduna göre elde edilen grafen oksit kırınımları literatürle uyumludur.



Şekil 4.1. Torr metoduna göre sentezlenen grafit oksitten elde edilen grafen oksitin XRD kırınımı

4.2. Filtrasyon Yöntemi ile Grafen-Metal Oksit Elektrot Sentezi ve Karakterizasyonu

Tez kapsamında GR/TiO₂, GR/PtO₂, Gr/SnO₂ ve GR/Sb₂O₃ dispersiyonlarından filtrasyon yöntemi ile grafen-metal oksit (GR-MO) film üretimi çalışmaları yapılmıştır. Ancak GR/Sb₂O₃ dispersiyonundan elektrot olarak kullanılabilen film elde edilememiştir. Bu nedenle bu çalışmada sadece GR/TiO₂, GR/PtO₂ ve Gr/SnO₂ kompozit filmlerinin üretim şartları ve karakterizasyon sonuçları verilmiştir.

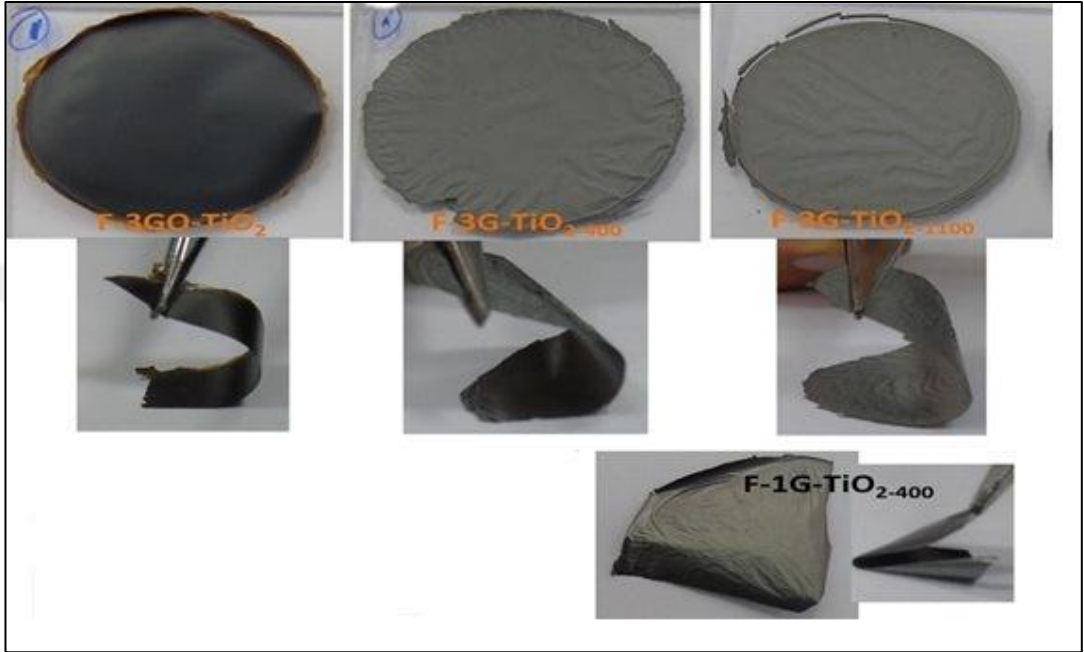
4.2.1. GR/TiO₂ kompozit filmlerin sentezi ve karakterizasyonu

GR/TiO₂ kompozit filmler GO-TiO₂ dispersiyonunun farklı miktarlarda hazırlanmıştır. Hazırlanan GO/TiO₂ filmler 400 ve 1100°C da termal olarak GR/TiO₂ metal kompozit filmlerine indirgenmiştir. Filtrasyon yöntemiyle elde edilen GO/TiO₂ ve GR/TiO₂ filmlerin filtrasyon şartları, iletkenlik ve kalınlıkları değerleri Tablo 4.1.'de verilmiştir. Tablo 4.1.'den görüldüğü gibi filtre edilen GO/TiO₂ miktarına bağlı olarak film kalınlığı 9'dan 14 µm'ye kadar artmıştır. 400 ve 1100°C de termal indirgenme sonrasında oksijen içeren grupların termal indirgemeye azalmasından dolayı film kalınlıkları her bir film için düşmüştür. İletkenlik değerleri film kalınlığının artması ile 400°C da termal indirgenme için 198'den 5,07 S/cm'ye düşerken, 1100°C de termal indirgenmede ise 740'dan 326 S/cm'ye azalmıştır. F-3G-TiO₂₋₁₁₀₀ kompozit filmi, F-1G-TiO₂₋₄₀₀ filmine göre yaklaşık 2 kat kalınlıkta olmasına rağmen beklendiği gibi termal indirgeme sıcaklığının artması ile GR/TiO₂ kompozit filminin tabakalanma derecesinin artmasından dolayı daha iletken GR/TiO₂ filmleri elde edilmiştir.

Tablo 4.1. Filtrasyon yöntemiyle elde edilen GO/TiO₂ ve GR/TiO₂ filmlerin filtrasyon koşulları, iletkenlikleri ve kalınlıkları

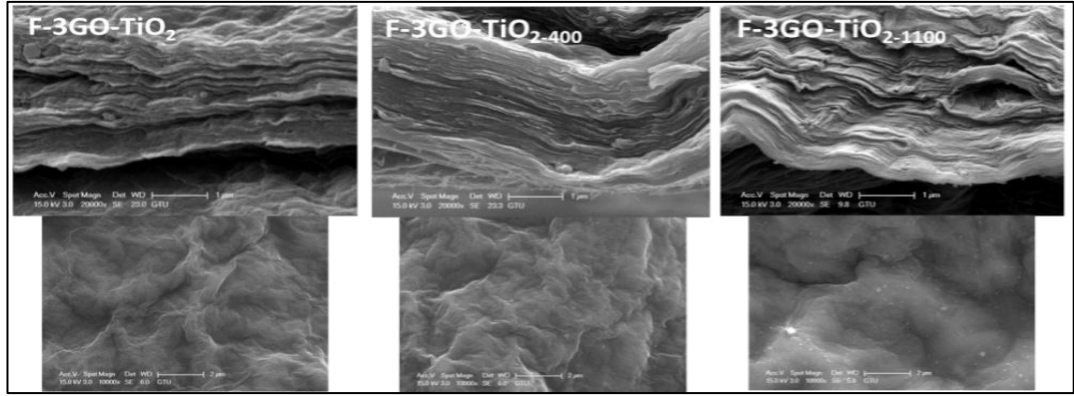
Termal İndirgenme Öncesi			Termal İndirgenme Sonrası			
Numune kodu	GO/TiO ₂ miktarı (mL)	Film kalınlığı (µm)	Numune kodu	Termal indirgenme sıcaklığı (°C)	Film kalınlığı (µm)	İletkenlik (S/cm)
F-1GO-TiO ₂	33	9	F-1G-TiO ₂₋₄₀₀	400	7	198
F-2GO-TiO ₂	50	14	F-2G-TiO ₂₋₄₀₀	400	12	65
F-3GO-TiO ₂	66	19	F-3G-TiO ₂₋₄₀₀	400	15	5.07
F-1GO-TiO ₂	33	9	F-1G-TiO ₂₋₁₁₀₀	1100	6	740
F-2GO-TiO ₂	50	14	F-2G-TiO ₂₋₁₁₀₀	1100	11	432
F-3GO-TiO ₂	66	19	F-3G-TiO ₂₋₁₁₀₀	1100	14	326

Şekil 4.2.'de 66 mL GO/TiO₂ dispersiyonunun filtrasyonu ve 22 mL dökümü sonucu elde edilen GO/TiO₂ filmleri ve bu filmlerin 400 ve 1100°C' de termal indirgenmesi sonucu elde edilen GR/TiO₂ filmlerinin yüzey ve bükülme fotoğrafları yer almaktadır. Şekil 4.2.'den görüldüğü gibi GO/TiO₂ ve GR/TiO₂ filmleri elastiktir ve bükülebilir.



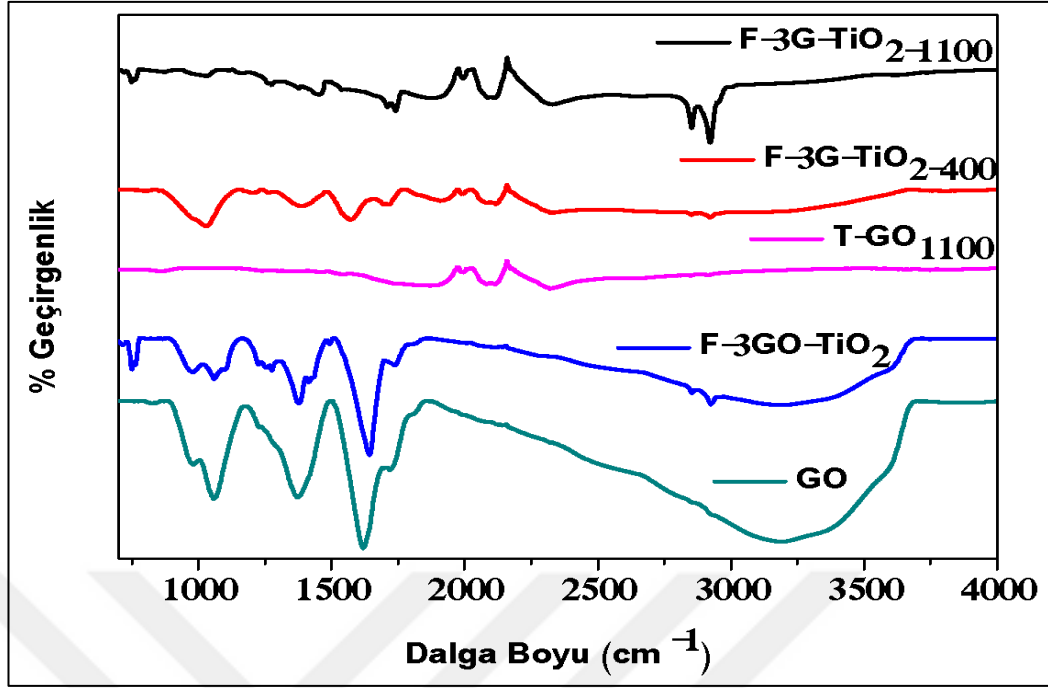
Şekil 4.2. GO/TiO₂ dispersiyonundan 66 mL filtrasyon sonucu elde edilen GO-TiO₂ filmleri ve bu filmlerin 400 ve/veya 1100°C de termal indirgenmesi sonucu elde edilen GR-TiO₂ filmlerin yüzey ve bükülme fotoğrafları

Şekil 4.3.'de GO/TiO₂ dispersiyonundan 66 mL filtrasyon sonucu elde edilen GO/TiO₂ filmleri ve bu filmlerin 400 ve/veya 1100°C' de termal indirgenmesi sonucu elde edilen GR/TiO₂ filmlerinin yüzey ve kesit SEM görüntüleri yer almaktadır. Şekil 4.3.'ten görüldüğü gibi, filtrasyon sonucu elde edilen GO/TiO₂ filmleri ve bu filmlerin 400 ve/veya 1100°C de termal indirgenmesi sonucu elde edilen GR/TiO₂ filmlerinin yüzeylerinde TiO₂ partikülleri yer almaktadır ve TiO₂ doplaması başarılı şekilde yapılmıştır. Ayrıca kesit SEM görüntülerinden görüldüğü gibi, TiO₂ partikülleri film ara yüzeylerinde de vardır ve termal indirgeme sıcaklığının artması GR/TiO₂ kompozit filmlerinde tabakalanma derecesini artmıştır.



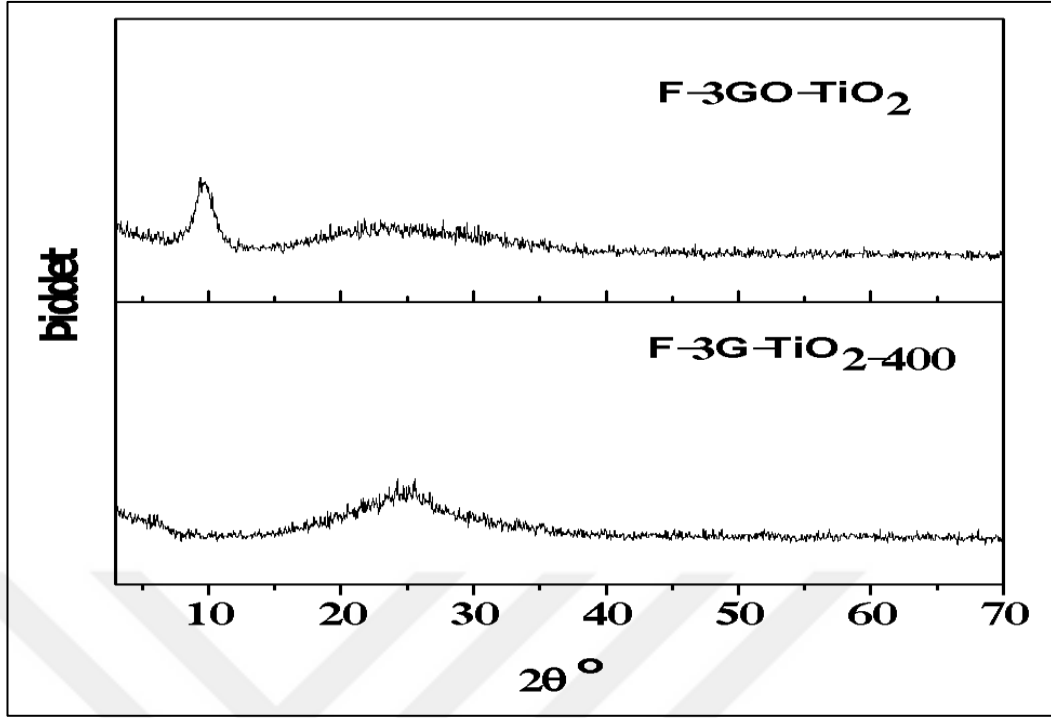
Şekil 4.3. GO/TiO₂ dispersiyonundan 66 mL filtrasyon sonucu elde edilen GO-TiO₂ filmleri ve bu filmlerin 400 ve/veya 1100°C de termal indirgenmesi sonucu elde edilen GR-TiO₂ filmlerinin yüzey ve kesit SEM görüntüleri

Şekil 4.4.'te GO ile TiO₂'den elde edilen GO/TiO₂ dispersiyonunun filtrasyonu sonucunda elde edilen F-3GO-TiO₂ filmi ve bu filmin 400 ve 1100°C'de termal indirgenmesi ile elde edilen F-3G-TiO₂₋₄₀₀ ve F-3G-TiO₂₋₁₁₀₀ filmlerine ait FTIR spektrumları yer almaktadır. GO'in FTIR spektrumunda; 3300-3600 cm⁻¹ bölgesindeki -OH titreşim gerilimi -OH ve -COOH gruplarından, 1700-1720 cm⁻¹ bölgesindeki C=O titreşim gerilimi karbonil veya karboksil gruplarından, 1600-1620 cm⁻¹ bölgesinde pikler okside olmamış C=C bağlarından, 1360-1380 arasındaki bölgede C-O-C titreşim gerilimlerinin varlığı epoksi gruplarından ve 1040-1060 cm⁻¹ bölgesinde yer alan C-O titreşim gerilimleri karbonil gruplarının varlığından kaynaklanmaktadır (Chen ve diğ., 2013). GO'nun termal olarak indirgendiği T-GO₁₁₀₀ filminde oksijen fonksiyonel gruplarından sorumlu tüm piklerin (-OH, -COOH, C=O, C-O, C-OH, C-OC) şiddetinin önemli oranda azaldığını yani GO'in etkin şekilde termal olarak grafene indirgendiğini ve grafene özgü karakteristik piklerin ortaya çıktığı görülmektedir. F-3GO-TiO₂ filminin FTIR spektrumu incelendiğinde, yukarıda GO için belirtilen oksijen içeren fonksiyonel grupların yer aldığı bölgelerde pik şiddetlerinde kısmen azalma vardır. Ancak 1000 cm⁻¹'in altındaki bölgede Ti-O-Ti titreşim geriliminden ve 2400-3400 cm⁻¹ aralığında TiO₂ yüzeyinde var olan -OH grupları arasındaki H-bağından kaynaklı yeni piklerin oluştuğu görülmektedir. F-3G-TiO₂₋₄₀₀ ve F-3G-TiO₂₋₁₁₀₀ FTIR spektrumlarında ise 400°C'de GO'ye özgü karakteristik pik gerilimlerinin önemli ölçüde azaldığı, 1100°C'de GO'ye özgü karakteristik pik gerilimlerinin ortadan kalktığı ve grafen ve TiO₂'e özgü karakteristik piklerin ortaya çıktığı gözlenmektedir. FTIR sonuçları literatürle uyumludur (Dong ve diğ., 2012 ve Hasan ve diğ., 2015).



Şekil 4.4. GO, termal indirgenmiş grafen (T-GO₁₁₀₀) ve GR/TiO₂ kompozitler için FTIR spektrumları

Şekil 4.5.'te filtrasyon yoluyla üretilmiş GO/TiO₂ kompozit filmlerine ve F-3GO-TiO₂ filminin 400°C'da termal indirgenmesi sonucu elde edilmiş GR/TiO₂ kompozit filmine ait XRD kırınimleri yer almaktadır. Şekil 4.5.'te yer alan XRD kırınımında bulunan titanyum için karakteristik piklerin gölgesinde kalmıştır (Raja ve diğ., 2017) ve bu nedenle tek bir pik olarak görülmemektedir. Ancak F-3G-TiO₂₋₄₀₀ kompozit filmi için 400°C da termal indirgenme ile GO'ye ait $2\theta=11$ civarındaki karakteristik pikin yok olduğu ve pik şiddetlerinin düşük olmasından dolayı tavlama öncesinde de kısmen indirgenmenin gerçekleştiği görülmektedir.



Şekil 4.5. Filtrasyon yoluyla üretilmiş GO/TiO₂ kompozit filmlerine ve F-3GO-TiO₂ filminin 400°C’da termal indirgenmesi sonucu elde edilmiş GR/TiO₂ kompozit filmine ait XRD kırınımları

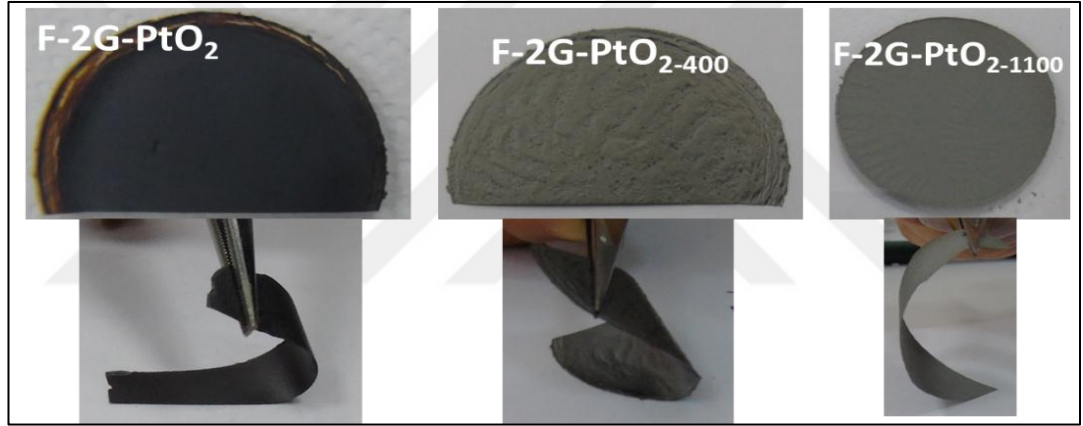
4.2.2. GR/PtO₂ kompozit filmlerin sentezi ve karakterizasyonu

GR/PtO₂ kompozit filmler GR/PtO₂ dispersiyonunun farklı miktarlarda filtrasyonu ile hazırlanmıştır. Filtrasyon yöntemiyle hazırlanan GR-PtO₂ filmler 400 ve 1100°C da termal olarak GR/PtO₂ metal kompozit filmlerine indirgenmiş ve kalsinasyonu sağlanmıştır. Filtrasyon yöntemiyle elde edilen GR/PtO₂ ve bu filmin termal olarak indirgenmesiyle elde edilen GR/PtO₂ filmlerin filtrasyon koşulları, iletkenlik değerleri ve kalınlıkları Tablo 4.2.’de verilmiştir. Tablo 4.2.’den görüldüğü gibi filtre edilen GR/PtO₂ miktarına bağlı olarak film kalınlığı 31’den 45 µm’ye kadar artmıştır. 400 ve 700°C de termal indirgenme sonrasında oksijen içeren grupların azalmasından ve kalsinasyondan dolayı film kalınlıkları termal indirgenme sonrası neredeyse 2 kat azalmıştır. İletkenlik değerleri film kalınlığının artması azalmış ve tavlama sıcaklığının artması ile artmıştır.

Tablo 4.2. Filtrasyon yöntemiyle elde edilen GR/PtO₂ ve termal olarak indirgenmiş GR/PtO₂ filmlerin filtrasyon koşulları, iletkenlik değerleri ve kalınlıkları

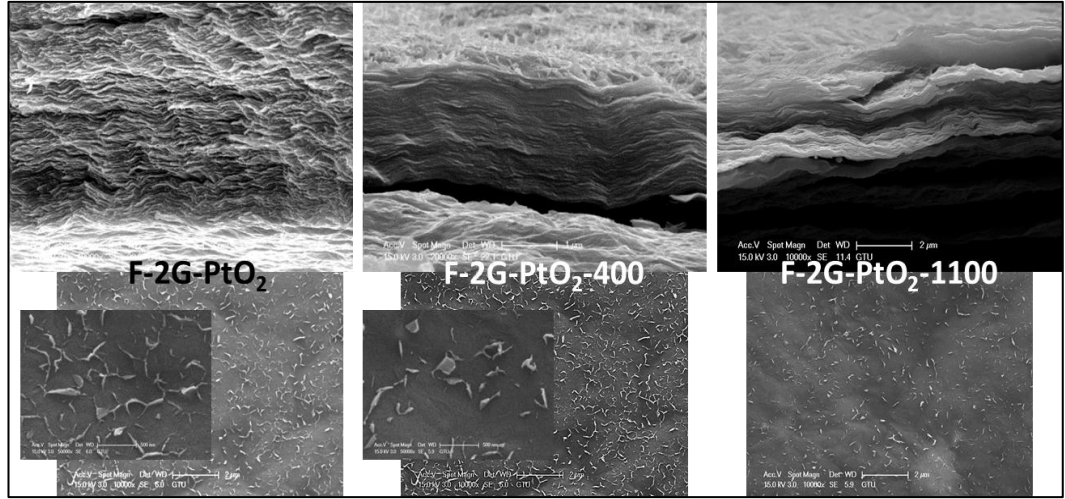
Termal indirgenme öncesi			Termal indirgenme sonrası			
Numune kodu	Filtre edilen GR-PtO ₂ miktarı (mL)	Film kalınlığı (μm)	Numune kodu	Termal indirgenme sıcaklığı (°C)	Film kalınlığı (μm)	İletkenlik (S/cm)
F-1G-PtO ₂	33	31	F-1G-PtO ₂₋₄₀₀	400	16	7.02
F-2G-PtO ₂	50	45	F-2G-PtO ₂₋₄₀₀	400	21	2.88
F-1G-PtO ₂	33	31	F-1G-PtO ₂₋₁₁₀₀	1100	14	38.83
F-2G-PtO ₂	50	45	F-2G-PtO ₂₋₁₁₀₀	1100	22	24.71

Şekil 4.6.'da filtrasyon yoluyla elde edilen GR/PtO₂ kompozit filmlerin yüzey ve bükülme fotoğrafları verilmiştir. Şekil 4.6.'dan görüldüğü gibi 50 mL GR/PtO₂ dispersiyonunun filtrasyonu sonucu elde edilen GR/PtO₂ filmi ve bu filmin 400 ve 1100°C de termal indirgenmesi sonucu elde edilen filmler elastiktir ve bükülebilir.



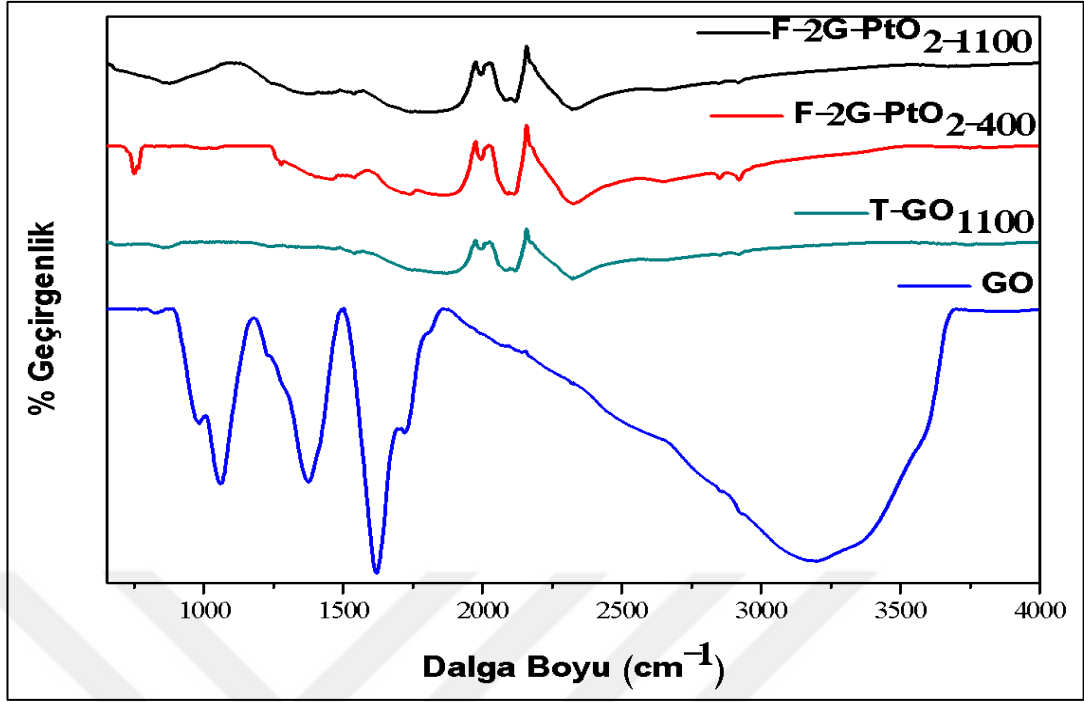
Şekil 4.6. 50mL GR-PtO₂ dispersiyonunun filtrasyonu ve 400 ve 1100°C da tavlama ile elde edilen GR-PtO₂ filmlerinin yüzey ve bükülme fotoğrafları

Şekil 4.7.'de SEM yüzey görüntülerinden görüldüğü gibi GR/PtO₂ ve 400 ve 1100°C da termal olarak indirgenmiş GR/PtO₂ filmlerinde heterojen dağılımlı PtO₂ partikülleri yer almaktadır ve grafen yüzeylerine PtO₂ metal doplaması başarılı bir şekilde yapılmıştır. Ayrıca kesit SEM görüntülerinde görüldüğü gibi, tüm GR/PtO₂ filmlerinde tabakalı yapılar elde edilmiştir ve termal indirgeme sıcaklığı arttıkça GR/PtO₂ filmlerinin tabakalanma derecesi artmıştır.



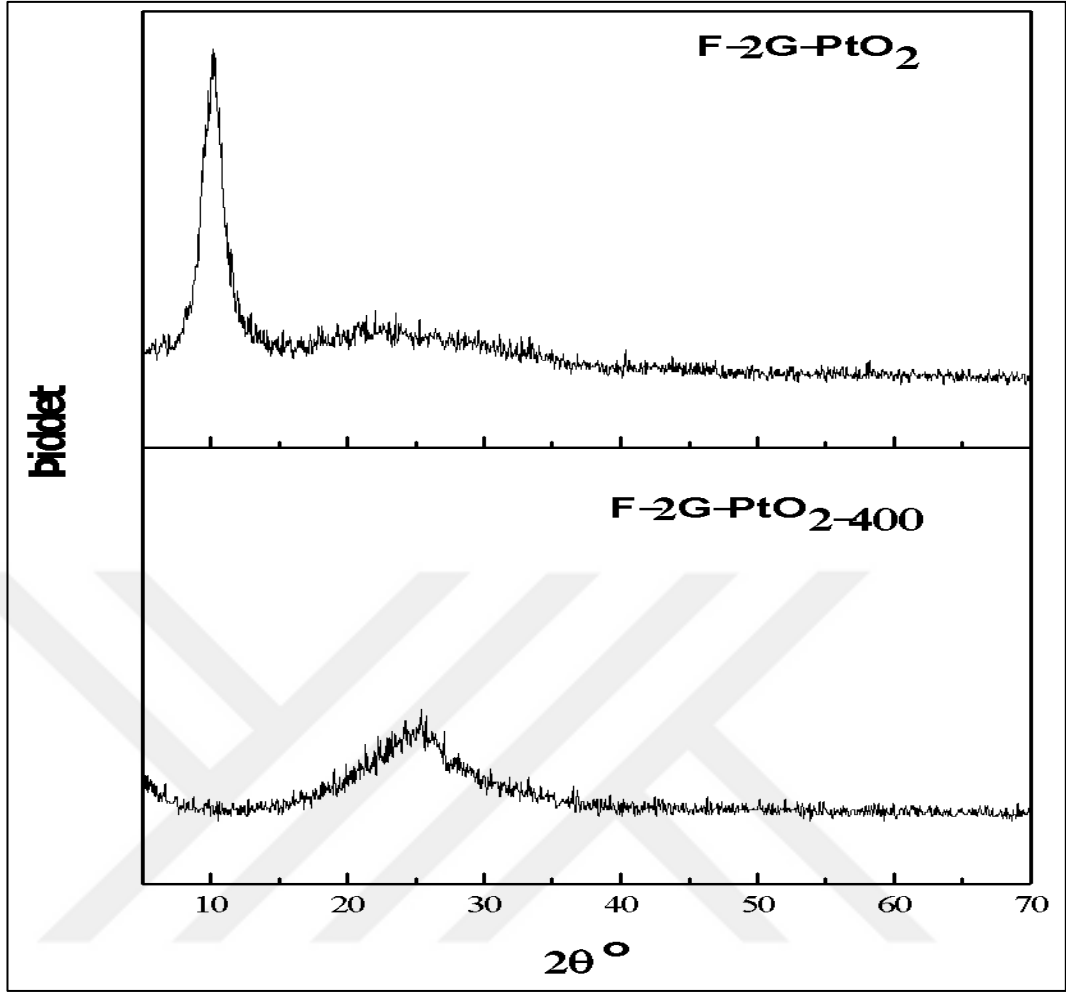
Şekil 4.7. Filtrasyon yoluyla elde edilen GR/PtO₂ kompozit filmlerin yüzey ve kesit SEM görüntüleri

Şekil 4.8.'de GO, 1100°C'de termal indirgenmiş grafen (T-GO₁₁₀₀) ve GR-PtO₂ kompozitlerine ait FTIR spektrumları yer almaktadır. Şekil 4.8.'den görüldüğü gibi, hem 400 hemde 1100 °C'de kalsinasyon ve termal indirgenmeye maruz kalmış GR-PtO₂ kompozit filmlerinde GO'ye özgü tüm karakteristik pikler ortadan kalkmıştır ve grafene özgü karakteristik pikler oluşmuştur. Ayrıca 400°C da kalsinasyon ve 1100 °C'de termal indirgenmenin sağlandığı GR/PtO₂ kompozit filmlerinin FTIR spektrumu incelendiğinde, 1637 cm⁻¹ civarında oluşan yeni pik Pt varlığını göstermektedir ve bu sonuç literatürle uyumludur (Jiang ve diğ., 2010). FT-IR sonuçları SEM görüntülerinde yer alan partiküllerin PtO₂'den kaynaklandığını desteklemektedir.



Şekil 4.8. GO, 1100°C’de termal indirgenmiş grafen (T-GO₁₁₀₀) ve GR-PtO₂ metal kompozitlerine ait FTIR spektrumları

Şekil 4.9.’da filtrasyon yoluyla üretilmiş GR/PtO₂ kompozit filmlerine ait XRD kırınımları yer almaktadır. Şekil 4.9.’da yer alan XRD kırınımlarında, grafen düşük yoğunluğa sahip olduğu için aynı kırınımda bulunan platin için karakteristik piklerin gölgesinde kalmıştır (Raja ve diğ., 2017) ve bu nedenle tek bir pik olarak görülmemektedir. Ancak GR/PtO₂ kompozit filmin 400°C de termal olarak indirgenmesi sonucunda $2\theta=11^\circ$ civarındaki karakteristik GO pikinin yok olduğu görülmektedir. Ayrıca termal indirgeme öncesinde $2\theta=25^\circ$ civarındaki grafene ve platine özgü karakteristik pikin düşük şiddette de olsa var olduğu görülmektedir.



Şekil 4.9. Filtrasyon yoluyla üretilmiş GR/PtO₂ kompozit filmlerine ait XRD kırınımları

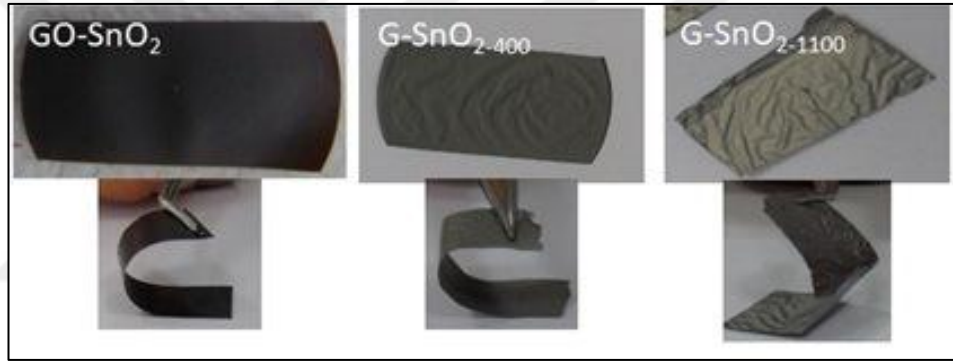
4.2.3. GR/SnO₂ kompozit filmlerin sentezi ve karakterizasyonu

GR/SnO₂ kompozit filmler GR/SnO₂ dispersiyonunun farklı miktarlarda filtrasyonu ile hazırlanmıştır. Filtrasyon yöntemiyle hazırlanan GR/SnO₂ filmler 400 ve 1100°C da termal olarak GR/SnO₂ metal kompozit filmlerine indirgenmiş ve kalsinasyonu sağlanmıştır. Filtrasyon yoluyla elde edilen GR/SnO₂ ve bu filmin termal olarak indirgenmesiyle elde edilen GR/SnO₂ filmlerin iletkenlik değerleri ve kalınlıkları Tablo 4.3.'te verilmiştir. Tablo 4.3.'ten görüldüğü gibi GR/SnO₂ miktarına bağlı olarak film kalınlığı 16' den 23µm'ye kadar artmıştır. 400 ve 1100°C de termal indirgenme sonrasında oksijen içeren grupların azalmasından ve kalsinasyondan dolayı film kalınlıkları termal indirgenme sonrası azalmıştır. İletkenlik değerleri film kalınlığının artması ile azalmış ve termal indirgenme sıcaklığının artması ile artmıştır.

Tablo 4.3. Üretilen GR/SnO₂ filmlerinin filtrasyon koşulları, iletkenlik değerleri ve kalınlıkları

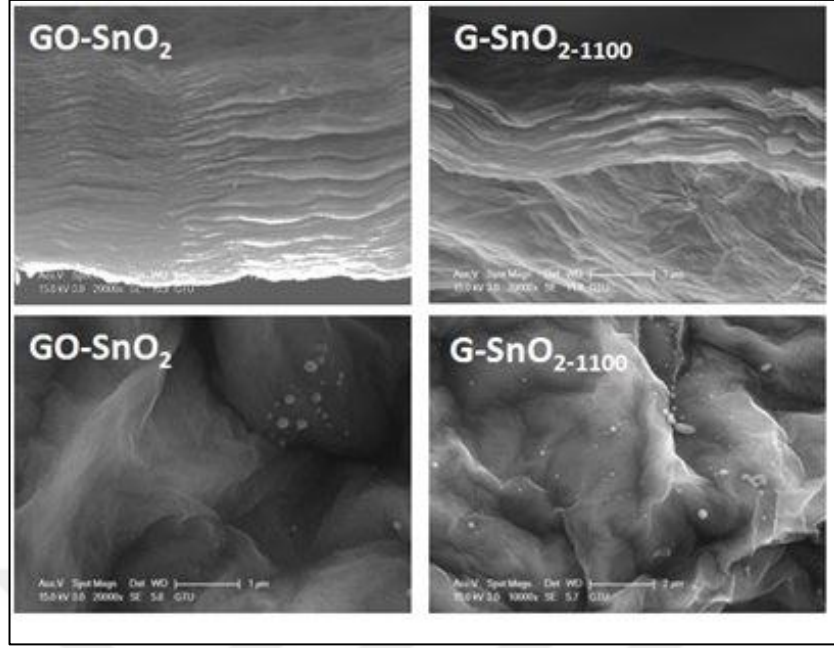
Termal indirgenme öncesi			Termal indirgenme sonrası			
Numune kodu	Dökülen GR/SnO ₂ miktarı (mL)	Film kalınlığı (µm)	Numune kodu	Termal indirgenme sıcaklığı (°C)	Film kalınlığı (µm)	İletkenlik (S/cm)
F-1G-SnO ₂	30	16	F-1G-SnO ₂₋₄₀₀	400	10	214.47
F-2G-SnO ₂	50	23	F-2G-SnO ₂₋₄₀₀	400	18	46.86
F-1G-SnO ₂	30	16	F-1G-SnO ₂₋₁₁₀₀	1100	9	513.22
F-2G-SnO ₂	50	23	F-2G-SnO ₂₋₁₁₀₀	1100	15	420.25

Şekil 4.10.'da filtrasyon yoluyla elde edilen GR/SnO₂ kompozit filmlerin yüzey ve bükülme fotoğrafları verilmiştir. Şekil 4.10.'dan görüldüğü gibi 100 mL GR/SnO₂ dispersiyonunun filtrasyonu sonucu elde edilen GR/SnO₂ filmi ve bu filmin 400 ve 1100°C de termal indirgenmesi sonucu elde edilen filmler elastiktir ve bükülebilir.



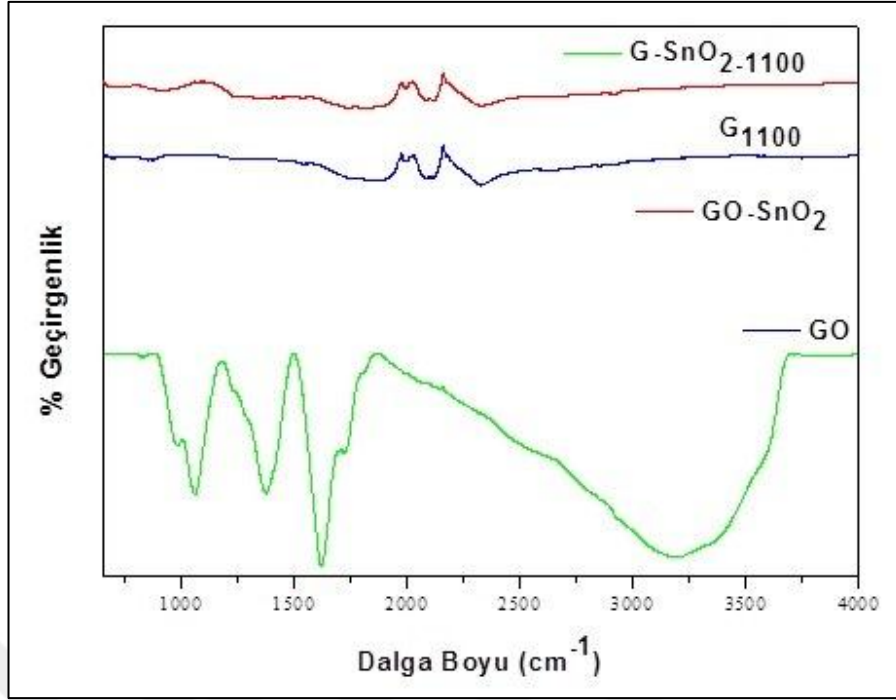
Şekil 4.10. Filtrasyon yoluyla elde edilen GR/SnO₂ kompozit filmlerin yüzey ve bükülme fotoğrafları

Şekil 4.11.'de filtrasyon yoluyla elde edilen GR/SnO₂ kompozit filmlerinin yüzey ve kesit SEM görüntüleri yer almaktadır. Şekil 4.11.'den görüldüğü gibi GR/SnO₂ filmlerinin hem yüzeylerinde hemde kesitlerinde heterojen dağılımlı boncuk şeklinde SnO₂ partikülleri yer almaktadır ve grafen yüzey ve tabakalar arasında SnO₂ metal doplaması başarılı bir şekilde yapılmıştır. Ayrıca kesit SEM görüntülerinde görüldüğü gibi, tüm GR/SnO₂ filmlerinde tabakalı yapılar elde edilmiştir ve 1100°C termal indirgeme sıcaklığında tabakalanma derecesi artmıştır.



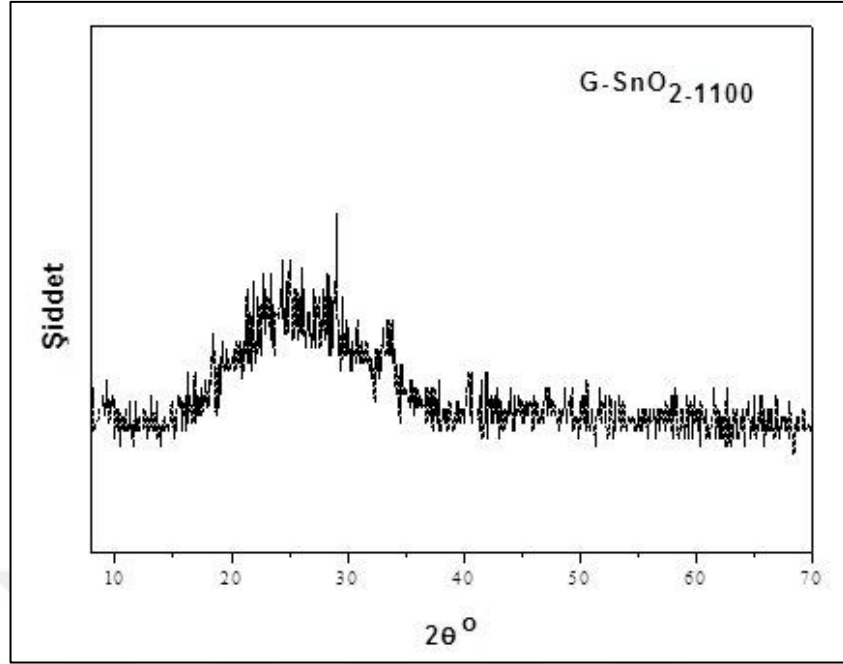
Şekil 4.11. Filtrasyon yoluyla elde edilen GR/SnO₂ kompozit filmlerinin yüzey ve kesit SEM görüntüleri

Şekil 4.12.'de GO, 1100°C'de termal indirgenmiş grafen (T-GO₁₁₀₀) ve GR/SnO₂ kompozitlerine ait FTIR spektrumları yer almaktadır. Şekil 4.12.'den görüldüğü gibi, termal indirgenmeye maruz kalmış GR/SnO₂ kompozit filminde GO'ye özgü tüm karakteristik pikler ortadan kalkmıştır ve grafene özgü karakteristik pikler oluşmuştur. Ayrıca 1100°C'de termal indirgenmenin sağlandığı GR/PtO₂ kompozit filminin FTIR spektrumu incelendiğinde, 840-1100 cm⁻¹ pik geriliminde SnO₂'ye özgü karakteristik yeni pikler oluşmuştur ve bu sonuç literatürle uyumludur (Tan ve diğ., 2011). FT-IR sonuçları SEM görüntülerinde yer alan partiküllerin SnO₂'den kaynaklandığını desteklemektedir.



Şekil 4.12. GO, 1100°C’de termal indirgenmiş grafen (T-GO₁₁₀₀) ve GR/SnO₂ kompozitlerine ait FTIR spektrumları

Şekil 4.13.’te filtrasyon yoluyla üretilmiş GR/SnO₂ kompozit filmine ait XRD kırınımı yer almaktadır. Şekil 4.13.’te yer alan XRD kırınımında, grafen düşük yoğunluğa sahip olduğu için aynı kırınımında bulunan kalay için karakteristik piklerin gölgesinde kalmıştır (Raja ve diğ., 2017) ve bu nedenle tek bir pik olarak görülmektedir. Ancak 1100°C de termal olarak indirgenmiş GR/SnO₂ kompozit filminin 2θ=11° civarındaki karakteristik GO pikinin yok olduğu dolayısıyla GO’ın grafene indirgenmesinin başarılı şekilde gerçekleştiği görülmektedir.



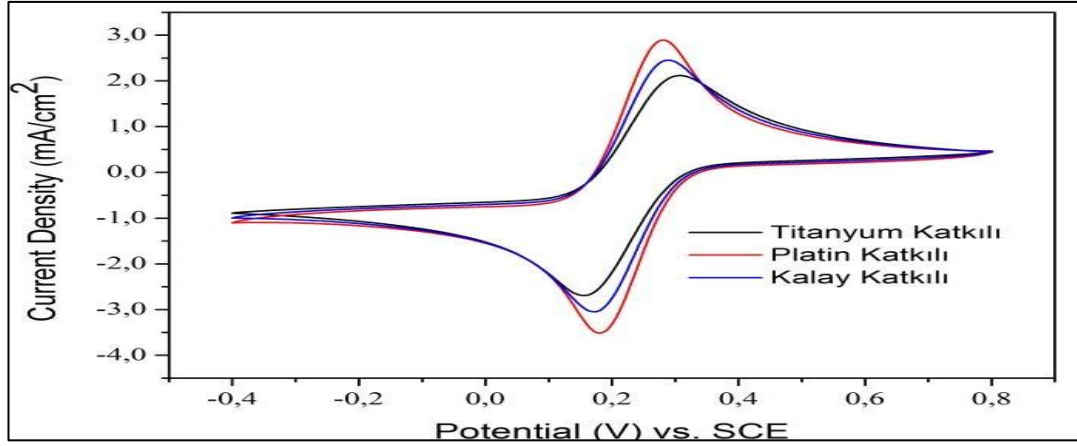
Şekil 4.13. Filtrasyon yoluyla üretilmiş GR/SnO₂ kompozit filmine ait XRD kırınımı

4.3. Üretilen Grafen ve Grafen-Metal Oksit Filmlerinin Elektrokatalitik Özelliklerinin İncelenmesi

Tez kapsamında üretilen grafen bazlı elektrotların siklik voltametre (CV) ve elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) ölçümleri farklı indirgenme türleri, Potansiyostat ile gerçekleştirilmiştir.

4.3.1. Grafen - Titanyum / Kalay / Platin kompozit elektrotların elektrokatalitik özelliklerinin incelenmesi

Çalışmanın bu bölümünde platin, titanyum ve kalay katkılı olarak üretilen elektrotlar üretim aşamasından 1100°C'de termal indirgenmeye tabi tutulmuştur. Sonuçlar (Şekil 4.14.) platin>kalay>titanyum sıralamasıyla metallerin grafene elektroaktiflik kazandırdığını göstermektedir. Ancak elde edilen sonuçlar; metal doplamının grafenin elektroaktifliğine olan katkısının oldukça düşük kaldığını göstermektedir.



Şekil 4.14. Grafen-Platin-Titanyum-Kalay kompozit elektrotların elektro-katalitik özelliklerinin incelenmesi siklik voltametre sonuçları (60 ml, 10mM $K_3[Fe(CN)_6]$ + 1,0 M KCl çözeltisi, pH'ı 3, 0,4-0,8V aralığında 10mV/s tarama oranında)

4.4. Acid Orange 7'nin Elektrooksidasyonu

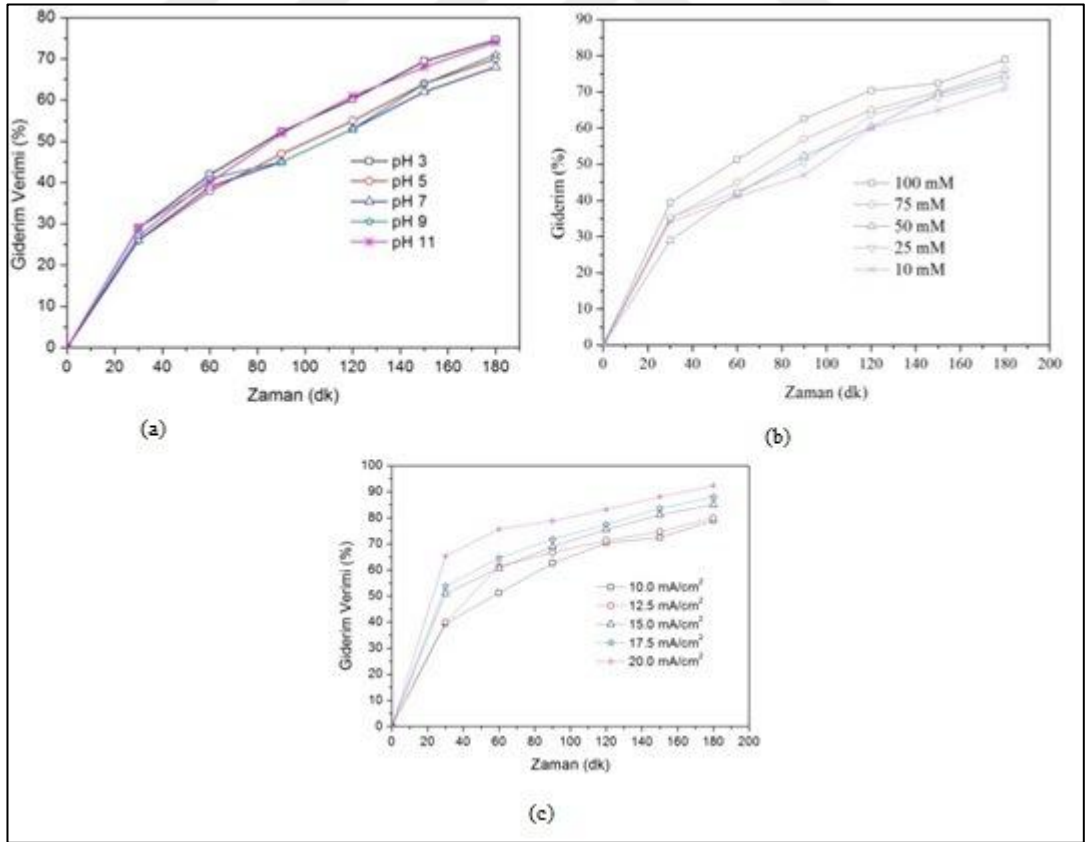
AO7 model kirleticisinin platin katkılı grafen elektrot ile giderim çalışmalarında proses şartlarının (pH, akım yoğunluğu ve elektrolit miktarı) artırım verimi üzerine etkileri incelenmiştir. Bu çalışmalar kapsamında ilk önce pH 3,0, 4,0, 5,0, 7,0, 9,0 ve 11,0'de artırım çalışmaları yapılmıştır (Şekil 4.15a). 180. dakika sonundaki artırım verimleri söz konusu pH değerleri için sırasıyla 74,6, 70,2, 68,1, 71,4 ve 74,0 olarak gerçekleşmiştir. Elde edilen artırım verimleri birbirine çok yakın olmasına rağmen çalışmanın kalan kısımları pH= 3'te gerçekleştirilmiştir.

Bilindiği gibi elektrooksidasyonda elektrolit konsantrasyonunun artırım çalışmaları üzerine iki önemli etkisi bulunmaktadır. Bunlardan biri artırım verimi üzerine etkileri diğeri ise maliyet üzerine etkileridir. Bu nedenle üretilen grafen elektrot ile AO7 arıtma çalışmaları elektrolit konsantrasyonunun (Na_2SO_4) arıtma verimi üzerine etkilerinin incelenmesi ile başlatılmıştır. Çalışma kapsamında 0,1 mM AO7 konsantrasyonunda, pH= 3'te ve $10mA/cm^2$ akım yoğunluğunda 10, 25, 50, 75 ve 100 mM konsantrasyonlarında elektrolit ilavesi yapılmıştır (Şekil 4.15b.). Her deney 180 dakika sürdürülmüş ve her 30 dakikada bir numune alınarak analiz edilmiştir. Çalışma sonucunda 180. dakikalarda 10, 25, 50, 75 ve 100 mM Na_2SO_4 varlığında arıtma verimleri sırasıyla %79,0, 76,0, 74,6, 73,2 ve 71,0 olarak gerçekleşmiştir (Şekil 4.15c.). Sonuçlar artan elektrolit ilavesine bağlı olarak artırım veriminin yükseldiğini göstermektedir. Na_2SO_4 ilavesine bağlı olarak artırım verimlerinde elde

edilen giderim veriminin nedeni genellikle sülfat tabanlı radikallerin oluşumu ve bu radikallerin indirekt oksidasyon yoluyla kirletici giderimini sağladıkları şeklinde açıklanır (Eşitlik 4.1).



Yukarıda da bahsedildiği gibi elektrolit konsantrasyonunun ikincil en önemli etkisi tüketilen elektrik enerjisi üzerinedir. Elektrokimyasal arıtım proseslerinde uygulanan akım yoğunluğu ve au/atıksuyun iletkenliğine bağlı olarak sistemden elektrik akar ve bu esnada potansiyel tüketilir ki bu da sistemin elektrik enerjisi maliyetine tekabül eder. Bu nedenle elektrokimyasal arıtma proseslerinde arıtım verimi kadar elektrik enerjisi tüketim boyutu da önemlidir. Yapılan çalışma kapsamında 10, 25, 50, 75 ve 100 mM konsantrasyonlarında elektrolit ilavesinde ortalama potansiyel tüketimi sırasıyla 10,2, 9,5, 9,2, 8,5 ve 8,0 Volt olarak gerçekleşmiştir. Bu durum elektrolit ilavesi ile enerji tüketiminin ciddi boyutlarda azaldığını göstermektedir.



Şekil 4.15. (a) pH'in etkisi (0,1 mM AO7, 10mA/cm² Akım Yoğunluğu, 50 mM Na₂SO₄), (b) Elektrolit konsantrasyonunun etkisi (0,1 mM AO7, pH:3, 10mA/cm²

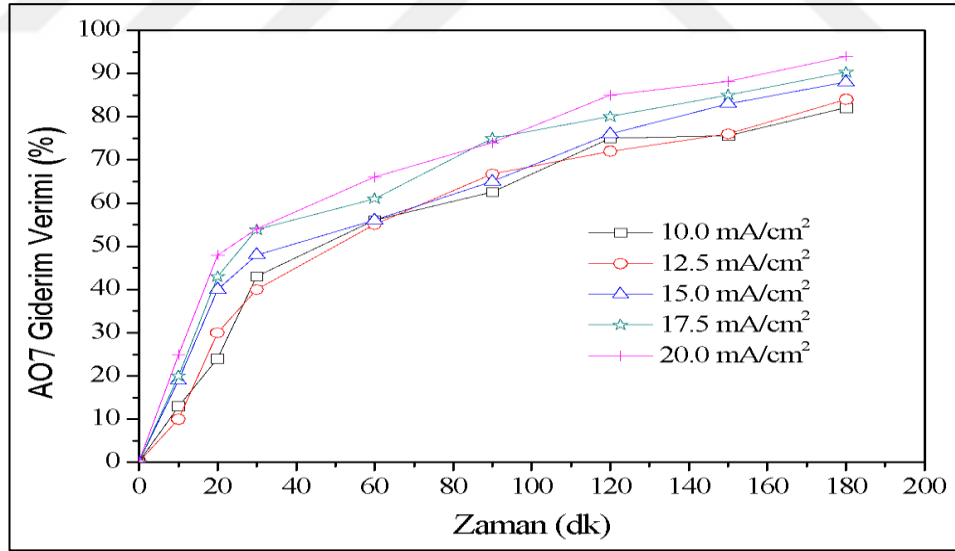
Akım Yoğunluğu), (c) Akım yoğunluğunun etkisi (0,1 mM AO7, pH:3, 100 mM Na₂SO₄)

4.5. Grafen-Metal Oksit Elektrotlarla Model Kirleticilerin Arıtımı

Arıtma çalışmalarında, hazırlanan grafen-metal kompozitlerden “4.3.1 Grafen - Titanyum / Kalay / Platin Kompozit Elektrotların Elektro-katalitik Özelliklerinin İncelenmesi” bölümünde açıklandığı gibi en yüksek elektrokatalitik özelliğe sahip olduğu için Grafen - Platin elektrotlar kullanılmıştır. Çalışma kapsamında grafen-platin kompozit elektrotlarla, sadece grafen elektrotlarla yapılan çalışmalar ışığında tespit edilen en önemli proses parametresi olan akım yoğunluğunun etkisi incelenmiştir.

4.5.1. Grafen-metal oksit elektrotlarla acid orange 7'nin elektrooksidasyonu

AO7 model kirleticisinin grafen-platin elektrot ile giderim çalışmalarında proses şartlarından akım yoğunluğunun etkisi incelenmiştir. Elde edilen arıtım verimleri birbirine çok yakın olmakla beraber maksimum giderim verimi 20,0 mA/cm²'de 180.



Şekil 4.16. Akım yoğunluğunun arıtma verimi üzerine etkisi (0,1 mM AO7, pH:3, 100 mM Na₂SO₄)

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu çalışmanın amacı substrat desteği olmayan (free-standing) grafen/metal oksit elektrotların üretimi ve üretilen elektrotların model kirleticilerin arıtımında kullanılabilirliğinin sağlanmasıydı.

Grafen ve grafen metal oksit elektrotların üretiminde temel malzeme grafit oksittir ve Torr yöntemine göre ticari grafitten, grafit oksit sentezlenmiş ve tabakalandırılarak kararlı grafen oksit dispersiyonları hazırlanmıştır.

GR/TiO₂, GR/PtO₂, Gr/SnO₂ ve GR/Sb₂O₃ dispersiyonlarından filtrasyon yöntemi ile grafen-metal oksit (GR-MO) film üretimi çalışmaları yapılmıştır. Ancak GR/Sb₂O₃ dispersiyonundan elektrot olarak kullanılacak film elde edilememiştir. Bu nedenle sadece GR/TiO₂, GR/PtO₂ ve Gr/SnO₂ kompozit filmlerinin elektrot olma potansiyelleri araştırılmıştır. Karakterizasyon sonuçlarına göre üretilen tüm GR/MO filmler için metal oksit doplamalar başarılı bir şekilde gerçekleştirilmiştir. Grafen filmlerinde olduğu gibi düşük kalınlıkta ve yüksek termal indirgeme sıcaklığında, daha yüksek iletkenlikte ve daha fazla tabakalanma derecesine sahip GR/MO filmler elde edilmiştir. Metal oksit doplama sonrası hem yüzey hemde kesit filmleri arasında metal oksit dağılımının olduğu belirlenmiştir.

KAYNAKLAR

Adams J., Pendlebury D., Global Research Report Materials Science and Technology, *Thomsons Reuters*, 2011, **3**(16), 1-904431-29-1.

Allen M.J., Tung V.C., Kaner V.B., Honeycomb Carbon: A Review of Graphene, *Chem. Rev.*, DOI: 10.1021/cr900070d.

Anglada A., Urtiaga A., Ortiz I., Contributions Of Electrochemical Oxidation To Waste-water Treatment: Fundamentals and Review Of Applications, *J Chem Technol Biotechnol*, 2009, **84**(12), 1747–1755.

Babayiğit M., Polikristalin Bakır Folyo Üzerinde Büyütülmüş Grafenin Elektriksel Karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, Hacettepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 2013, 346119.

Bae S.Y., Jeon I.Y., Yang J., Park N., Shin H.S., Park S., Ruoff R.S., Dai L., Baek J.B., Large-Area Graphene Films by Simple Solution Casting of Edge- Selectively Functionalized Graphite, *Acs Nano*, DOI: 10.1021/nn201072m.

Bai H., Li C., Shi G., Functional Composite Materials Based on Chemically Converted Graphene, *Adv Mater.*, DOI: 10.1002/adma.201003753.

Botas C., Alvarez P., Blanco C., Santamaria R., Granda M., Ares P., Rodriguez-Reinoso F., Menendez R., The Effect of the Parent Graphite on the Structure of Graphene Oxide, *Carbon*, DOI: 10.1016/j.carbon.2011.08.045.

Botas C., Alvarez P., Blanco C., Santamaria R., Granda M., Gutierrez M.D., Rodriguez-Reinoso F., Menendez R., Critical Temperatures in the Synthesis of Graphene-like Materials by Thermal Exfoliation-reduction of Graphite Oxide, *Carbon*, DOI: 10.1016/j.carbon.2012.09.059.

Botas C., Alvarez P., Blanco P., Granda M., Blanco C., Santamaria R., Romasanta L.J., Verdejo R., Lopez-Manchado M.A., Menendez R., Graphene Materials with Different Structures Prepared from the Same Graphite by the Hummers and Brodie Methods, *Carbon*, 2013a, **65**, 156-164.

Botas C., Perez-Mas A.M., Alvarez P., Santamaria R., Granda M., Blanco C., Menendez R., Optimization of the Size and Yield of Graphene Oxide Sheets in the Exfoliation Step, *Carbon*, 2013b, **63**, 562 -592.

Brodie B.C., On the Atomic Weight of Graphite, *Philos. Trans. R. Soc.*, 149, London, 249-259, 1859.

Cassagneau T., Fendler J.H., Preparation and Layer-by-Layer Self-Assembly of Silver Nanoparticles Capped by Graphite Oxide Nanosheets, *J Phys Chem B.*, DOI: 10.1021/jp984690t.

Chen G., Electrochemical Technologies in Wastewater Treatment, *Separation and Purification Technology*, 2004, **38**(1), 11–41.

Chen H., Muller M.B., Gilmore K.J., Wallace G.G., Li D., Mechanically Strong, Electrically Conductive, and Biocompatible Graphene Paper, *Adv. Mater.*, 2008, **20**(18), 3557-3561.

Chen W., Yang X., Huang J., Zhu Y., Zhou Y., Yao Y., Li C., Iron Oxide Containing Graphene/carbon Nanotube Based Carbon Aerogel as an Efficient E-Fenton Cathode for the Degradation of Methyl Blue, *Electrochimica Acta*, 2016, **200**, 75-83.

Chmielewski A.G., Urbański Migdal W., Separation Technologies for Metals Recovery from Industrial Wastes, *Hydrometallurgy*, 1997, **45**(3), 333-344.

Choi H.J., Jung S.M., Seo J.M., Chang D.W., Daic L., Baek L.B., Graphene for Energy Conversion and Storage in Fuel Cells and Supercapacitors, *Nano Energy*, 2012, **1**, 534-551.

Comninellis Pulgarin C., Adler N., Peringer P. and C., Electrochemical Detoxification of a 1,4-benzoquinone Solution in Waste-water Treatment, *Water Research*, 1994, **28**(4), 887-893.

Cruz-Silva R., Morelos-Gomez A., Kim H.I., Jang H.K., Tristan F., Vega-Diaz S., Rajukumar L.P., Elias A.L., Perea-Lopez N., Suhr J., Endo M., Terrones M., Superstretchable Graphene Oxide Macroscopic Fibers with Outstanding Knotability Fabricated by Dry Film Scrolling, *Acs Nano*, DOI: 10.1021/nn501098d.

Deliktaş E., Kağıt Endüstrisi Atıksularının Elektro-fenton Prosesi ile Arıtılması, Yüksek Lisans Tezi, Selçuk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya, 2011, 291213.

Demir Ç., Akgöz B., Erdinç M.C., Mercan K., Civalek Ö., Elastik Bir Ortamdaki Grafen Tabakanın Titreşim Hesabı, *Gazi Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi Dergisi*, 2017, **32**(2), 551-562.

Deng Y., Englehardt D., Electrochemical Oxidation for Landfill Leachate Treatment, *Waste Management*, 2006, **27**(3), 380-388.

Dikin D.A., Stankovich S., Zimney E.J., Piner R.D., Dommett G.H.B., Evmenenko G., Nguyen S.T., Ruoff R.S., Preparation and Characterization of Graphene Oxide Paper, *Nature*, 2007, **448**, 457-460.

Doğan H.Ö., Grafite Oksitinin Elektrokimyasal İndirgenmesi ile Grafen ve Metal-Grafen Kompozit Sentezi, Doktora Tezi, Atatürk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum, 2014, 361150.

Dong X.C., Wang X., Wang L., Song H., Zhang H., Huang W., Chen P., 3D Graphene Foam as a Monolithic and Macroporous Carbon Electrode for Electrochemical Sensing, *CS Appl. Mater. Interfaces*, 2012, **4**(6), 3129-3133.

Dreyer D.R., Park S., Bielawski C.W., Ruoff R.S., The Chemistry of Graphene Oxide, *Chem. Soc. Rev.*, 2010, **39**, 228-240.

Eda G., Fanchini G., Chhowalla M., Large-area Ultrathin Films of Reduced Graphene Oxide as a Transparent and Flexible Electronic Material, *Nature Nanotechnology*, 2008, **3**, 270-274.

Emamjomeh M., Sivakumar M., Review of Pollutants Removed by Electrocoagulation and Electrocoagulation/flotation Processes, *Journal of Environmental Management*, 2009, **90**, 1663–1679.

Emtsev K.V., Bostwick A., Horn K., Jobst J., Kellogg G.L., Ley L., McChesney J.L., Ohta T., Reshanov S.A., Rohrl J., Rotenberg E., Schmid A.K., Waldmann D., Weber H.B., Seyller T., Towards Wafer-size Graphene Layers by Atmospheric Pressure Graphitization of Silicon Carbide, *Nature Materials*, 2009, **8**, 203-207.

Er E., Grafen Oksidin Sülfürik ve Fosforik Asit Varlığında İndirgenmesi ve Elektroanalitik Uygulamalarının Araştırılması, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 2013, 354211.

Fan X., Peng W., Li Y., Li X., Wang S., Zhang F., Deoxygenation of Exfoliated Graphite Oxide Under Alkaline Conditions: a Green Route to Graphene Preparation, *Adv Mater.*, 2008, **20**, 4490-4493.

Gilje S., Han S., Wang M., Wang K., Kaner R., A Chemical Route to Graphene for Device Applications, *Nano Lett.*, 2007, **7**(11), 3394-3398.

Gonzalez Z., Botas C., Alvarez P., Roldan S., Blanco C., Santamaria R., Granda M., Menendez R., Thermally Reduced Graphite Oxide as Positive Electrode in Vanadium Redox Flow Batteries., *Carbon*, 2012, **50**, 828-834.

Güven G., Peyniraltı Atık suyunun Arıtılması, Yüksek Lisans Tezi, Hacettepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 2004.

Hasan R., Hamida S.B.A., Basirunb W.J., Suhaimya S.H.M., Mat A.N.C., A Sol–gel Derived, Copper-doped, Titanium Dioxide–reduced Graphene Oxide Nanocomposite Electrode for the Photoelectrocatalytic Reduction of CO₂ to Methanol and Formic Acid, *RSC Adv.*, 2015, **5**, 77803-77813.

Hege V., Bottlenecks of Sustainable Water Reuse: Advanced Treatment Of Municipal Wastewater And Membrane Concentrates, Doctor's (Ph.D.) Thesis, Ghent University, Applied Biological Sciences, Ghent, 2002, 1874195.

Hernandez Y., Nicolosi V., Lotya M., Blighe F.M., Sun Z.Y., De S., McGovern I.T., Holland B.B., Byrne M., Gunko Y.K., Boland J.J., Niraj P., Duesberg G., Krishnamurthy S., Goodhue R., Hutchison J., Scardaci V., Ferrari A.C., Coleman

J.N., High-yield Production of Graphene by Liquid-phase Exfoliation of Graphite, *Nature Nanotechnology*, 2008, **3**, 563-568.

Hirata M., Gotou T., Horiuchi S., Fujiwara M., Ohba M., Thin-film Particles of Graphite Oxide 1: High-yield Synthesis and Flexibility of the Particles, *Carbon*, 2004, **42**, 2929-2937.

Hong J.Y., Jang J., Highly Stable, Concentrated Dispersions of Graphene Oxide Sheets and Their Electro-responsive Characteristics, *Soft Matter*, 2012, **8**, 7348-7350.

Hummers J.W.S., Offeman R.E., Preparation of Graphitic Oxide, *J Am Chem Soc.*, 1958, **80**(1937), 1339.

Ihara I., Kanamura K., Shimada E., High Gradient Magnetic Separation Combined With Electrocoagulation and Electrochemical Oxidation for the Treatment of Landfill Leachate, *Ieee Transactions On Applied Superconductivity*, 2004, **14**(2), 1558-1560.

Israilides C.J., Vlyssides A.G., Mourafeti V.N., Karvouni G., Olive Oil Wastewater Treatment with the use of an Electrolysis System, *Bioresource Technology*, 1997, **61**, 163-170.

İlhan F., Kurt U., Apaydın Ö., Arslankaya E., Gönüllü M.T., Elektrokimyasal Arıtım ve Uygulamaları. Katı Atık Sızıntı Suyu Çalışması, *AB Sürecinde Türkiye’de Katı Atık Yönetimi ve Çevre Sorunları Sempozyumu*, İstanbul, Türkiye, 28–31 Mayıs 2007.

Jiang Y., Zhu X., Li H., Ni J., Effect of Nitro Substituent on Electrochemical Oxidation of Phenols at Boron-doped Diamond Anodes, *Chemosphere*, 2010, **78**(9), 1093-1099.

Kaygusuz T., Elektrokimyasal Oksidasyon Yönteminin Tekstil Atıksularının Arıtılabilirliğine Etkilerinin Tam Ölçekli Araştırılması, Yüksek Lisans Tezi, Namık Kemal Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Tekirdağ, 2013, 332313.

Kim K.S., Zhao Y., Jang H., Lee S.Y., Kim J.M., Kim K.S., Ahn J.H., Kim P., Choi J.Y., Hong B.H., Large-scale Pattern Growth of Graphene Films for Stretchable Transparent Electrodes, *Nature*, 2009, **457**, 706-710.

Kovtyukhova N.I., Ollivier P.J., Martin B.R., Mallouk T.E., Chizhik S.A., Buzaneva E.V., Gorchinskiy A.D., Layer-by-Layer Assembly of Ultrathin Composite Films from Micron-Sized Graphite Oxide Sheets and Polycations, *Chemistry of Materials*, 1999, **11**, 771-778.

Kumar V., Kim K.H., Park J.W., Hong J., Kumar S., Graphene and its Nanocomposites as a Platform for Environmental Applications, *Chemical Engineering Journal*, 2017, **315**, 210-232.

Kurt E., Koseoglu-Imer D.Y., Dizge N., Chellam S., Koyuncu I., Pilot-scale Evaluation of Nanofiltration and Reverse Osmosis for Process Reuse of Segregated Textile Dye Wash Wastewater, *Desalination*, 2012, **302**, 24-32.

Lavin-Lopez M.P., Valverde J.L., Sanchez-Silva L., Romero A., Solvent-based Exfoliation via Sonication of Graphitic Materials for Graphene Manufacture, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2016, **55**, 845-855.

Le T.X.H., Bechelany M., Lacour S., Oturan N., Oturan M.A., Cretin M., High Removal Efficiency of Dye Pollutants by Electron-Fenton Process Using a Graphene Based Cathode, *Carbon*, 2015, **94**, 1003-1011.

Li D., Müller M.B., Gilje S., Kaner R.B., Wallace G.G., Processable Aqueous Dispersions of Graphene Nanosheets, *Nat Nanotechnol.*, 2008, **3**(2), 101-105.

Li F., Song J., Yang H., Gan S., Zhang Q., Han D., Ivaska A., Niu L., One-step Synthesis of Graphene/SnO₂ Nanocomposites and its Application in Electrochemical Supercapacitors, *Nanotechnology*, 2009, **20**, 455602-455608.

Li X., Zhu Y., Cai W., Borysiak M., Han B., Chen D., Piner R.D., Colombo L., Ruoff R.S., Transfer of Large-area Graphene Films for High-performance Transparent Conductive Electrodes, *Nano Lett.*, 2009, **9**(12), 4359-4363.

Li X., Yang T., Yang Y., Zhu J., Li L., Alam F.E., Li X., Wang K., Cheng H., Lin C.T., Fang Y., Zhu H., Large-Area Ultrathin Graphene Films by Single-Step Marangoni Self-Assembly for Highly Sensitive Strain Sensing Application, *Adv. Funct. Mater.*, 2016, **26**, 1322-1329.

Liang J., Zhao Y., Guo L., Li L., Flexible Free-Standing Graphene/SnO₂ Nanocomposites Paper for Li-Ion Battery, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2012, **4**, 5742-5748.

Liu F., Song S., Xue D., Zhang H., Folded Structured Graphene Paper for High Performance Electrode Materials, *Adv. Mater.*, 2012, **24**, 1089-1094.

Liu Z., Li Z., Xu Z., Xia Z., Hu X., Kou L., Peng L., Wei Y., Gao C., Wet-Spun Continuous Graphene Films, *Chem. Mater.*, 2014, **26**, 6786-6795.

Mao R., Zhao X., Lan H., Liu H., Qu J., Graphene-modified Pd/C Cathode and Pd/GAC Particles for Enhanced Electrocatalytic Removal of Bromate in a Continuous Three-dimensional Electrochemical Reactor, *Water Research*, 2015, **77**, 1-12.

Marcano D.C., Kosynkin D.V., Berlin J.M., Sinitskii A., Sun Z., Slesarev A., Alemany L.B., Lu W., Tour J.M., Improved Synthesis of Graphene Oxide, *ACS Nano*, 2010, **4**(8), 4806-4814.

Mathkar A., Surface Functionalization of Graphene-based Materials, Doctor of Philosophy, Rice University, Mechanical Engineering and Materials Science Engineering, Texas, 2013,

- McAllister M.J., Li J.L., Adamson D.H., Schniepp H.C., Abdala A.A., Liu J., Herrera-Alonso M., Milius D.L., Car R., Prudhomme R.K., Aksay I.A., Single Sheet Functionalized Graphene by Oxidation and Thermal Expansion of Graphite, *Chem Mater*, 2007, **19**, 4396-4404.
- Mert B., Kağıt ve Karton Fabrikası Atık Suyunun Elektrokimyasal Olarak Arıtılması, Yüksek Lisans Tezi, Hacettepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 2008, 216463.
- Mollah Y., Schennach R., Parga J., Cocks D., Electrocoagulation (EC) — Science and Applications, *Journal of Hazardous Materials*, 2001, **84**, 29-41.
- Mousset E., Ko Z.T., Syafiq M., Wang Z., Lefebvre O., Electrocatalytic Activity Enhancement of a Graphene Ink-coated Carbon Cloth Cathode for Oxidative Treatment, *Electrochimica Acta*, 2016, **222**, 1628-1641.
- Mousset E., Wang Z., Hammaker J., Lefebvre O., Physico-chemical Properties of Pristine Graphene and its Performance as Electrode Material for Electro-Fenton Treatment of Wastewater, *Electrochimica Acta*, 2016a, **214**, 217-230.
- Ning J., Hao L., Jin M., Qiu X., Shen Y., Liang J., Zhang X., Wang B., Li X., Zhi L., A Facile Reduction Method for Roll-to-Roll Production of High Performance Graphene-Based Transparent Conductive Films, *Adv. Mater.*, DOI: 10.1002/adma.201605028.
- Novoselov K.S., Geim A.K., Morozov S.V., Jiang D., Zhang Y., Dubonos S.V., Grigorieva I.V., Firsov A.A., Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films, *Science*, 2004, **306**, 666-669.
- Oturan M.A., Oturan N., Lahitte C., Trevin S., Production of Hydroxyl radicals by Electrochemically Assisted Fenton's Reagent: Application to the Mineralization of an Organic Micropollutant, Pentachlorophenol, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2001, **507**, 96 – 102.
- Özdemir K., Meyve suyu Fabrikası Atıksularının Elektrokimyasal Olarak Arıtılması, Yüksek Lisans Tezi, Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 2005.
- Panizza M., Cerisola G., Electrochemical Process for Wastewater Treatment, *Environ. Sci. Technol.*, 2004, **15**(38), 20, 5470-5.
- Paredes J.I., Villar-Rodil S., Martinez-Alonso A., Tascon J.M.D., Graphene Oxide Dispersions in Organic Solvents, *Langmuir*, 2008, **24**, 10560-10564.
- Partoens B., Peeters F.M., From Graphene to Graphite: Electronic Structure Around the K Point, *Phys. Rev. B*, 2006, **74**(7), 075404-1-11.
- Pei S., Cheng H.M., The Reduction of Graphene Oxide, *Carbon*, 2012, **50**, 3210-3228.
- Peng X., Ahuja R., Symmetry Breaking Induced Bandgap in Epitaxial Graphene Layers on SiC, *Nano Lett.*, 2008, **8**(12), 4464-4468.

Polcaro A.M., Palmas S., Renoldi F., Mascia M., On the Performance of Ti/SnO₂ and Ti/PbO₂ Anodes in Electrochemical Degradation of 2-Chlorophenol for Wastewater Treatment, *J. Appl. Electrochem*, 1999, **29**, 147-151.

Qiang Z., Chang J.H., Huang C.P., Electrochemical Regeneration of Fe²⁺ in Fenton Oxidation Processes, *Water Research*, 2003, **37**, 1308 – 1319.

Qiu H.J., Guan Y.X., Luo P., Wang Y., Recent Advance in Fabricating Monolithic 3D Porous Graphene and Their Applications in Biosensing and Biofuel Cells, *Biosensors and Bioelectronics*, 2017, **89**, 85-95.

Raja R., Govindaraj M., Antony M.D., Krishnan K., Velusamy E., Sambandam A., Subbaiah M., Rayar V.W., Effect of TiO₂/reduced Graphene Oxide Composite Thin Film as a Blocking Layer on the Efficiency of Dye-sensitized Solar Cells, *Journal of Solid State Electrochemistry*, 2017, **21**(3), 891-903.

Rajeshwar K., Ibanez J.G., *Environmental Electrochemistry*, 1, Academic Press, Cambridge, 1997.

Rajkumar D., Palanivelu K., Electrochemical Treatment of Industrial Wastewater, *Journal of Hazardous Materials*, 2004, **B113**, 123-129.

Rana K., Kim S.D., Ahn J.H., Additive-free Thick Graphene Film as an Anode Material for Flexible Lithium-ion Batteries, *Nanoscale*, 2015, **7**, 7065-7071.

Rao C.N.R., Sood A.K., Voggu R., Subrahmanyam K.S., Some Novel Attributes of Graphene, *J. Pyhs. Chem. Lett.*, 2010, **1**, 572-580.

Robinson T., McMullan G., Marchant R., Nigam P., Remediation of Dyes in Textile Effluent: A Critical Review on Current Treatment Technologies With a Proposed Alternative, *Bioresource Technology*, 2001, **77**, 247-255.

Savage N., Materials Science: Super Carbon, *Nature*, 2012, **482**, 30-31.

Schniepp H.C., Li J.L., McAllister M.J., Sai H., Herrera-Alonso M., Adamson D.H., Prudhomme R.K., Car R., Saville D.A., Aksay I.A., Functionalized Single Graphene Sheets Derived from Splitting Graphite Oxide, *Phys. Chem. C.*, 2006, **110**, 8535-8539.

Scott K., *Electrochemical Processes for Clean Technology*, 1, Royal Society of Chemistry, Cambridge, 1995.

Shin H.J., Kim K.K., Benayad A., Yoon S.M., Park H.K., Jung I.S., Jin M.H., Jeong H.K., Kim J.M., Choi J.Y., Lee Y.H., Efficient Reduction of Graphite Oxide by Sodium Borohydride and its Effect on Electrical Conductance, *Adv Funct Mater.*, 2009, **19**, 1987-1992.

Si Y., Samulski E.T., Synthesis of Water Soluble Graphene, *Nano Lett.*, 2008, **8**(6), 1679-1682.

Stankovich S., Piner R.D., Chen X., Wu N., Nguyen S.T., Ruoff R.S., Stable Aqueous Dispersions of Graphitic Nanoplatelets via the Reduction of Exfoliated Graphite Oxide in the Presence of Poly(sodium 4-styrenesulfonate), *J. Mater. Chem.*, 2006, **16**, 155-158.

Stankovich S., Dikin D.A., Piner R.D., Kohlhaas K.A., Kleinhammes A., Jia Y., Wu Y., Nguyen S.T., Ruoff R.S., Synthesis of Graphene-based Nanosheets via Chemical Reduction of Exfoliated Graphite Oxide, *Carbon*, 2007, **45**, 1558-1565.

Su C.Y., Xu Y., Zhang W., Zhao J., Liu A., Tang X., Tsai C.H., Huang Y., Li L.J., Highly Efficient Restoration of Graphitic Structure in Graphene Oxide Using Alcohol Vapors, *ACS Nano*, 2010, **4**(9), 5285-5292.

Şahin Y., Asit Boya Banyosu Atıksularının Kimyasal Prosesler ile Ön Arıtılabilirliğinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, İstanbul, 2006, 223435.

Şenel C. M., Gürbüz M., Koç E., Grafen Takviyeli Alüminyum Matrisli Yeni Nesil Kompozitler, *Mühendis ve Makina*, 2015, **56**(669), 36-47.

Tan L., Wang L., Wang Y., Hydrothermal Synthesis of SnO₂ Nanostructures with Different Morphologies and Their Optical Properties, *Journal of Nanomaterials*, DOI: 10.1155/2011/529874

Temel N.K., Sertakan K., Temel Ü.N., Grafen Oksitin Hummers Metodu ile Sentezlenmesine Etki Eden Parametrelerin İyileştirilmesi, *Cumhuriyet Sci. J.*, 2017, **38**(4), 674-680.

Tiyek İ., Dönmez U., Yıldırım B., Alma M.H., Ersoy M.S., Karataş Ş., Yazıcı M., Kimyasal Yöntem ile İndirgenmiş Grafen Oksit Sentezi ve Karakterizasyonu, *SAÜ Fen Bil. Der.*, 2016, **20**(2), 349-357.

Tung V.C., Allen M.J., Yang Y., Kaner R.B., High-throughput Solution Processing of Large-scale Graphene, *Nature Nanotechnology*, 2009, **4**, 25-29.

Türk H., Oxidation of 2,6-di-tert-butylphenol with Tert-butyl Hydroperoxide Catalyzed by Iron Phthalocyanine Tetrasulfonate in a Methanol-water Mixture, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 2007, **265**, 237-243.

Uğurlu M., The Removal of Some Inorganic Compounds from Paper Mill Effluents by The Electrocoagulation Method, *G.U. Journal of Science*, 2004, **17**(3), 85-99.

Ulucan K., Sintine Sularının Elektrokimyasal Olarak Arıtılabilirliğinin Araştırılması, Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 2011, 295873.

Umukoro E.H., Peleyeju M.G., Ngila J.C., Arotiba O.A., Photoelectrochemical Degradation of Orange II Dye in Wastewater at a Silver-zinc Oxide/reduced Graphene Oxide Nanocomposite Photoanode, *RSC Adv.*, 2016, **6**, 52868-52877.

Üneri S., *Elektrokimya*, 138, Ankara Üniversitesi Basımevi, Ankara, 1988.

Valles C., Young R.J., Lomax D.J., Kinloch I.A., The Rheological Behaviour of Concentrated Dispersions of Graphene Oxide, *J Mater. Sci.*, 2014, **49**, 6311-6320.

Vlyssides A., Barampouti E., Mai S., Degradation of Methylparathion in Aqueous Solution by Electrochemical Oxidation, *Environ. Sci. Technol.*, 2004, **38**, 6125-6131.

Wang P., Lau W.C.I., Fang H.P.H., Landfill Leachate Treatment by Anaerobic Process and Electrochemical Oxidation, *Environmental Science*, 2001, **22**(5), 70.

Wang B., Kong W., Ma H., Electrochemical Treatment of Paper Mill Wastewater Using Three-Dimensional Electrodes With Ti/Co/SnO₂- Sb₂O₅ Anode, *J. Hazard Mater.*, 2007, **146**, 295-301.

Wang G., Yang J., Park J., Gou X., Wang B., Liu H., Yao J., Facile Synthesis and Characterization of Graphene Nanosheets, *J. Phys. Chem. B.*, 2008, **112**, 8192-8195.

Wang H., Robinson J.T., Li X., Dai H., Solvothermal Reduction of Chemically Exfoliated Graphene Sheets, *Journal of American Chemical Society*, 2009, **131**, 9910-9911.

Wang C., Li D., Too C.O., Wallace G.G., Electrochemical Properties of Graphene Paper Electrodes Used in Lithium Batteries, *Chem. Mater.*, 2009a, **21**, 2604-2606.

Wang C., Wang X., Wang Y., Chen J., Zhou H., Huang Y., Macroporous Free-standing Sulfur/reduced graphene Oxide Paper as Cathode Electrode for Lithium-sulfur Battery, *Nano Energy*, 2015, **11**, 678-686.

Wei D., Liu Y., Wang Y., Zhang H., Huang L., Yu G., Synthesis of N-Doped Graphene by Chemical Vapor Deposition and Its Electrical Properties, *Nano Letters*, 2009, **9**(5), 1752-1758.

Xu L., Zhao H., Shi S., Zhang G., Ni J., Electrolytic Treatment of C.I. Acid Orange 7 in Aqueous Solution Using a Three-dimensional Electrode Reactor, *Dye Pigment.*, 2008, **77**, 158-164.

Xu M., Fujita D., Gao J., Hanagata N., Auger Electron Spectroscopy: A Rational Method for Determining Thickness of Graphene Films, *Acs Nano*, 2010, **4**(5), 2937-2945.

Yang H., Cao Y., He J., Zhang Y., Jin B., Sun J.L., Wang Y., Zhao Z., Highly Conductive Free-standing Reduced Graphene Oxide Thin Films for Fast Photoelectric Devices, *Carbon*, 2017, **115**, 561-570.

Ye S., Chen B., Feng J., Fracture Mechanism and Toughness Optimization of Macroscopic Thick Graphene Oxide Film, *Nature Scientific Reports*, 2015, **5**, 13102-13112.

Zeren M., *Elektrokimya: Temel Bilgiler*, Birsen Yayınevi, İstanbul, 1999.

Zhao J., Pei S., Ren W., Gao L., Cheng H.M., Efficient Preparation of Large-Area Graphene Oxide Sheets for Transparent Conductive Films, *Acs Nano*, 2010, **4**(9), 5245-5252.

Zhao N., Cheng X.N., Yang J., Yang M.X., Zheng S.H., Zhou Y.Z., Experimental Study on the Preparation, Characterization and Conductivity Improvement of Reduced Graphene-oxide Papers, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2014, **75**, 1141-1146.



KİŞİSEL YAYINLAR VE ESERLER

Gengec E., Gengec-Atalay N., **Anac M.**, Kobya M., The Removal of Phenol by Electro-Oxidation Process Using Graphene Cathode, *III International Conference on Engineering and Natural Sciences (ICENS)*, Hungary, Budapest, 3-7 May 2017.



ÖZGEÇMİŞ

1994 yılında Balıkesir'de doğdu. İlk, orta, lise ve üniversite öğrenimini Kocaeli'de tamamladı. 2012 yılında başladığı Kocaeli Üniversitesi Çevre Mühendisliği Bölümü'nden 2016 yılında mezun olarak aynı yıl Kocaeli Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı'nda Yüksek Lisans öğrenimine başladı.

