

**KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**GRAFEN BAZLI ELEKTROTLARLA SUDAN ORGANİK
KİRLİTİCİLERİN ELEKTROOKSİDASYON İLE ARITIMI**

BURAK DURMUŞ

KOCAELİ 2019

KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ
ANABİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

GRAFEN BAZLI ELEKTROTLARLA SUDAN ORGANİK
KİRLETİCİLERİN ELEKTROOKSİDASYON İLE ARITIMI

BURAK DURMUŞ

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

Yapmış olduğum bu çalışmada tüm bilgi ve tecrübelerini esirgmeden hoşgörü ile benimle paylaşan, çalışma da en büyük payı olan danışman hocam Doç. Dr. Erhan Gengeç’e tüm içtenliğimle teşekkür ederim.

Çalışmanın her aşamasında değerli bilgilerini benimle paylaşan sayın hocalarım Prof. Dr. Mehmet Kobya ve Dr. Öğr. Üyesi Nevin Gengeç’e teşekkürü bir borç bilirim.

Laboratuvar çalışmalarında yardımlarını esirgemeyen tüm değerli arkadaşlarıma çok teşekkür ederim.

Bugüne kadar, maddi ve manevi desteklerini esirgemeyen daima yanımda olan sevgili aileme en içten teşekkürlerimi sunarım.

Ocak – 2019

Burak DURMUŞ

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. ELEKTRO – OKSİDASYON	2
1.1. Direkt Oksidasyon.....	3
1.2. İndirekt Oksidasyon	3
1.3. Elektro Oksidasyon İşlemi Tasarımı.....	4
1.3.1. Elektrot malzemesi	4
1.3.2. Hücre yapılandırması	5
1.3.3. Çalışma koşulları.....	7
1.4. Elektro Oksidasyonun Avantajları ve Dezavantajları.....	9
1.5. Fenton.....	10
1.6. Elektro Fenton Prosesi	10
1.7. Elektro Fentonun Uygulamaları.....	12
1.7.1. pH	12
1.7.2. Sıcaklık.....	13
1.7.3. Uygulanan akım yoğunluğu	13
1.7.4. Fe+2 konsantrasyonu.....	13
1.7.5. H2O2 konsantrasyonu	14
1.7.6. Elektrotlar arası mesafe.....	14
2. GRAFEN VE GRAFEN ELEKTROTLARLA YAPILAN ÇALIŞMALAR.....	15
2.1. Grafen.....	15
2.2. Grafen Sentez Yöntemleri.....	16
2.2.1. Katman ayırma yöntemi	16
2.2.2. Epitaksiyel büyütme	17
2.2.3. Kimyasal buhar biriktirme (CVD)	18
2.2.4. Kimyasal ayrıştırma Yöntemi	19
2.3. Yapılan Karakterizasyon Çalışmaları	20
2.4. Grafen Bazlı Elektrotlarla Yapılan Çalışmalar	25
3. MALZEME VE YÖNTEM	32
3.1. Kullanılan Kimyasallar	32
3.2. Grafit Oksit ve Grafen Oksit Sentez ve Karakterizasyon Yöntemleri	32
3.2.1. Torr metoduna göre grafit oksit sentezi	32
3.2.2. Grafit oksitten kararlı grafen oksit dispersiyonlarının hazırlanması	35
3.2.3. Grafen oksit karakterizasyonu.....	35
3.3. Grafen Elektrot Üretim ve Karakterizasyon Yöntemleri	35
3.3.1 Grafen oksit filmlerin termal indirgenme prosedürü.....	36

3.3.2. Grafen elektrotların karakterizasyonu.....	37
3.3.3 Elektro katalitik çalışmalar.....	38
3.4. Grafen Elektrot Kullanarak Sulu Çözeltilerden Model Kirleticilerin Elektrooksidasyon İşlemi ile Giderimi Elektrot ve Reaktör Tasarımı	38
3.4.1. Model kirleticilerin hazırlanması ve kalibrasyon grafiklerinin oluşturulması	39
4. SONUÇLAR VE ÖNERİLER	40
4.1. Grafit Oksit Sentez Yönteminin Karakterizasyon Sonuçlarına Göre Belirlenmesi	40
4.2. GO Dispersiyonundan Filtrasyon Yöntemiyle GO Film Eldesi ve GO Filmin Termal Olarak Grafene İndirgenmesi (Termal İndirgenme)	43
4.3. Üretilen Grafen Filmlerinin Elektrokatalitik Özelliklerinin İncelenmesi	46
4.4. Grafen Elektrotlarla Model Kirleticilerin Arıtımı.....	47
KAYNAKLAR	52
KİŞİSEL YAYIN VE ESERLER	55
ÖZGEÇMİŞ	56

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1.	Bir elektrokimyasal reaktörün kavramsal diyagramı	2
Şekil 1.2.	Direkt ve indirekt oksidasyon şematik gösterimi	3
Şekil 1.3.	Reaktörlerin hücre, elektrot yapılandırılmaları ve akış tipi sınıflandırılması	7
Şekil 1.4.	Elektro - Fenton prosesinin reaksiyon mekanizmasının gösterimi	12
Şekil 2.1.	Grafen [a] Buckyballs [b] , Karbon nanotüp [c] , Grafit [d]	15
Şekil 2.2.	Katman ayırma yöntemi şematik gösterimi	17
Şekil 2.3.	Silisyum karbür yöntemi şematik gösterimi	17
Şekil 2.4.	Kimyasal buhar biriktirme yöntemi şematik gösterimi	18
Şekil 2.5.	Kimyasal ayrıştırma yöntemi şematik gösterimi	19
Şekil 2.6.	SEM,/AFM görüntüleri ve tabakalar arası mesafe şematiği	20
Şekil 2.7.	Elde edilen grafen oksit SEM görüntüleri	21
Şekil 2.8.	Grafit ve GO'nun FT-IR spektrumları	22
Şekil 2.9.	Grafit ve GO'ya ait XRD	22
Şekil 2.10.	(a) grafen oksit, (b), (c) ve (d) indirgenmiş grafen oksit SEM görüntüleri	23
Şekil 2.11.	Grafen oksit ve indirgenmiş grafen oksit FTIR spektrumları	24
Şekil 2.12.	Grafen oksit ve indirgenmiş grafen oksit raman spektrumları	24
Şekil 2.13.	İndirgenmiş grafen ve grafen oksit XRD spektrumları	24
Şekil 2.14.	KDI temel gösterimi ve çalışmada kullanılan proses	25
Şekil 2.15.	Fe-GMCA'nın sentez aşamaları için şematik gösterim	26
Şekil 2.16.	N-G / CNT kompozitlerinin hazırlanması için şematik gösterim	29
Şekil 3.1.	Torr metoduna göre grafit oksit sentezi prosedürü şeması	34
Şekil 3.2.	Filtrasyon yöntemi ile GO film üretiminde kullanılan vakum filtrasyon sistemi fotoğrafı	36
Şekil 3.3.	Gaz besleme sistemli tüp fırın fotoğrafı.....	37
Şekil 3.4.	Grafen elektrodun EO reaktöründe yerleşimi	39
Şekil 3.5.	10-600 mg/L Fenol konsantrasyonları için HPLC cihazında hazırlanan kalibrasyon grafiği.....	39
Şekil 4.1.	Torr metoduna göre sentezlenen grafit oksitten elde edilen grafenin XRD kırınımları	41
Şekil 4.2.	Grafen oksit ve Grafen dispersiyonlarının farklı pH değerlerindeki zeta potansiyel değişimleri.....	42
Şekil 4.3.	Filtrasyon sonucunda elde edilen GO ve G filmlerin resmi	43
Şekil 4.4.	Elde edilen grafen oksit filminin ve bu filmin 700 ve 1100 °C grafene termal olarak indirgenmesi sonucunda elde edilen grafen filmlerinin farklı bükülme açıları ile çekilmiş dijital fotoğrafları.....	44
Şekil 4.5.	GO ve 700 ve 1000 °C'de termal olarak indirgenmiş grafen malzemelerin FT-IR spektrumları.....	45
Şekil 4.6.	Grafen oksit dispersiyonunun filtrelenmesi sonrasında 700 ve 1100 °C' de termal olarak grafene indirgenen grafen filmlerinin SEM (Scanning Electron Microscope) görüntüleri	45

Şekil 4.7. Filtrasyon yoluyla hazırlanmış GO ve farklı termal indirgeme sıcaklıklarında elde edilmiş grafen filmlerinin farklı büyütmelerdeki kesit SEM görüntüleri	46
Şekil 4.8. 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)	47
Şekil 4.9. 300 mg/L Fenol konsantrasyonunda grafen elektrot ile değişik süre ve akım yoğunluklarında yapılan arıtım denemeleri (pH=5,9-6,1, 4 gr/L Na_2SO_4 , 300 mg/L Fenol)	48
Şekil 4.10. (a) EO prosesi süresince değişik sürelerde alınan numunlerin HPLC ve (b) UV-Vis spektrum sonuçları (pH=5,9-6,1, 4 gr/L Na_2SO_4 , 300 mg/L Fenol)	49
Şekil 4.11. (a) Farklı başlangıç pH değerlerine sahip fenol çözeltilerinde arıtım verimi (AY: 20 mA/cm ² , 4gr/L Na_2SO_4 , 300 mg/L Fenol)	50
Şekil 4.12. Farklı fenol konsantrasyonlarının arıtım verimi üzerine etkisi (AY: 30 mA/cm ² , 4gr/L Na_2SO_4 , pH=5)	50

TABLULAR DİZİNİ

Tablo 1.1. Farklı anotların oksijen gelişim potansiyeli, V ve NHE.....	5
Tablo 2.1. Sentezlenen grafen oksidin element seviyesindeki sonuçları.....	21
Tablo 2.2. Grafen oksidin FT-IR spektrumunda gözlenen bağ yapıları ve dalga sayıları.....	22
Tablo 2.3. Grafit ve GO'nun XRD piklerine ait analizler.....	23
Tablo 2.4. GO ve RGO EDX analizi sonuçları.....	23
Tablo 2.5. GO ve RGO'nun XRD spektrumuna ait değerler.....	25
Tablo 4.1. Filtrasyonu sonucunda elde edilen GO filmlerin ve GO filmlerinin 700 ve 1100 C de termal olarak indirgenmesi ile elde edilen grafen filmlerinin direnç ve kalınlık sonuçları.....	43

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

i	: Akım yoğunluğu
I	: Akım şiddeti (A)
OH	: Hidroksil radikali
R	: Organik bileşikler
t	: Zaman

Kısaltmalar

CF	: Carbon Felt (Karbon Keçe)
EF	: Elektrofenton
EOI	: Elektrokimyasal Oksitlenebilirlik İndeksi
GE	: Grafen
GO	: Grafit Oksit
ICE	: Instantaneous Current Efficiency (Anlık Akım Verimi)
KDI	: Kapasitif Deiyonizasyon
KN-R	: Reaktif Parlak Mavi
LEED	: Low Energy Electron Diffraction (Düşük Enerji Elektron Kırınımı)
LSV	: Linear Scanning Voltimetry (Lineer Taramalı Voltimetri)
PTFE	: Politetrafloroetilen
RGO	: Grafen Oksit
TEM	: Transmisyon Elektron Mikroskopisi
TOC	: Toplam Organik Karbon
UHV	: Ultra High Vacuum (Ultra Yüksek Vakum)

GRAFEN BAZLI ELEKTROTLARLA SUDAN ORGANİK KİRLETİCİLERİN ELEKTRO OKSİDASYON İLE ARITIMI

ÖZET

Endüstrideki gelişmeler doğrultusunda farklı ürünler ortaya çıkmakta ve bunun doğrultusunda farklı karakteristikte atıksular oluşmaktadır. Bu nedenle alışlagelmiş arıtım yöntemleri dışında yeni arıtım yöntemleri araştırılmaya başlanmıştır. Yapılan bu çalışmada son yıllarda diğer arıtım yöntemlerine karşın işletme maliyetinin düşüklüğü ve yüksek arıtım verimliliği gibi birçok avantaja sahip olan elektrooksidasyon ile arıtım yöntemi incelenmiş ve grafen bazlı elektrot kullanılarak organik kirleticilerin sudan elektrooksidasyon yöntemi ile arıtımı yapılmıştır. Elektrooksidasyon ve elektrofentonun çalışma prensibi, uygulama alanları, elektrot tipleri, grafen bazlı elektrotlarla yapılan çalışmalar incelenerek, çalışmalar doğrultusunda organik kirleticilerin grafen bazlı elektrotlarla sudan organik kirleticilerin giderim verimleri değerlendirilmiş olup, yapılan analizler neticesinde grafen bazlı elektrotların önemli bir potansiyele sahip olduğu tespit edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Atıksu, Elektrofenton, Elektrooksidasyon, Grafen, Organik Kirleticiler.

THE TREATMENT OF ORGANIC POLLUTANTS WITH ELECTRO OXIDATION FROM WATER WITH GRAPHENE BASED ELECTRODES

ABSTRACT

Different products are produced in line with the developments in the industry and wastewater with different characteristics is formed in line with this. Thus new research has begun to investigate new treatment methods other than conventional treatment methods. In the study conducted in recent years, despite the other methods of treatment, low cost of operation and high effluent efficiency, such as the purification method with the electrooxidation method has been examined and the use of graphene-based electrode purification of organic pollutants from water by electrooxidation method has been made. The working principles of electrooxidation and electrofenton, application areas, electrode types, studies with graphene based electrodes were investigated and in light of the findings, the efficiency of the removal of organic pollutants from water with graphene based electrodes were evaluated and as a result of the analyses carried out, it is discovered that graphene based electrodes has a significant potential.

Keywords: Wastewater, Electrofenton, Electrooxidation, Graphen, Organic Pollutants.

GİRİŞ

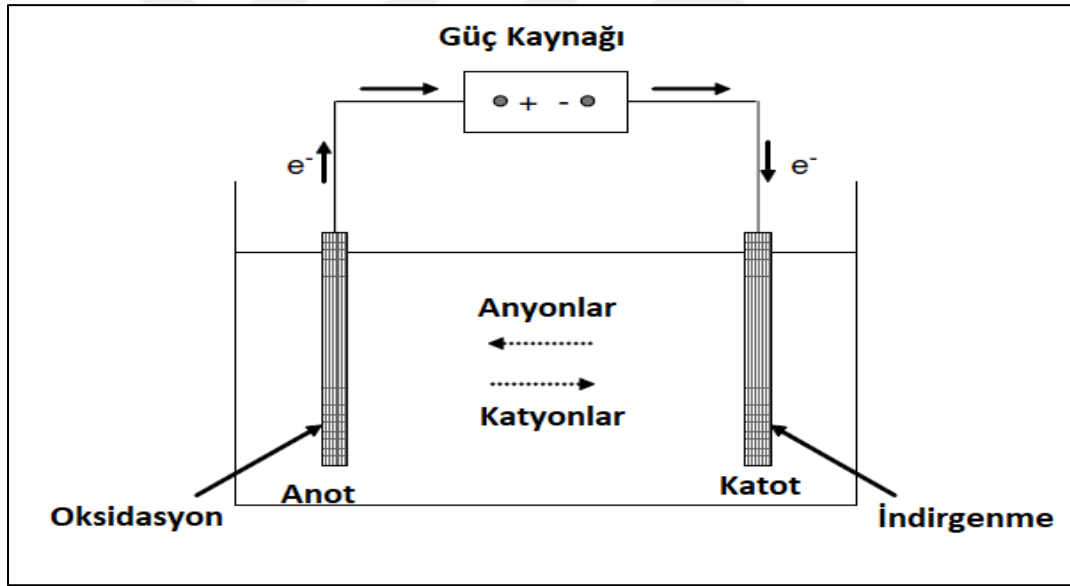
Tüm dünyada, özellikle sanayinin artmasına sebebiyle endüstri kaynaklı atıksu arıtımı gün geçtikçe daha zorlaşmaktadır. Günümüzde kullanılan atıksu arıtım yöntemlerine karşı daha az maliyetli ve yüksek verimli arıtım yöntemleri için çalışmalar devam etmektedir. Ayrıca endüstriyel atıksuların artışı nüfusa oranla daha fazla olmaktadır. Buna paralel olarak farklı tipte atıksu arıtım teknolojileri geliştirilmektedir. Yapılan çalışmalar neticesinde bu yeni arıtım teknikleri gelişen dünyaya uyum sağlayacak seviyede uygulanabilir ve yüksek verim sağlaması dikkat edilmesi gereken bir husustur. Günümüzde atıksu arıtım yöntemlerinden elektrokimyasal arıtım yöntemleri literatürde çokça kendinen söz ettirmeye başlamıştır. Diğer arıtım yöntemlerine oranla çok daha kolay işletilmesi ve yüksek arıtım verimliliği nedeniyle ülkemizde de birçok endüstri alanında tercih edilmeye başlanacaktır. Olumlu yönlerinden dolayı birçok alanda kullanımı söz konusu olacaktır.

Bu çalışmada ise elektrokimyasal arıtım yöntemlerinden biri olan elektrooksidasyon arıtım proseslerinin çalışma prensipleri incelenmiş olup, elektrooksidasyon prosesinde grafen elektrot kullanılarak organik kirleticilerin sudan giderimi incelenmiştir.

1. ELEKTRO – OKSİDASYON

Son yıllarda, yeni yasal düzenlemelerin getirdiği daha yüksek kısıtlamalarla birlikte geleneksel biyolojik ve kimyasal işlemlere karşı dayanıklı kirleticilerin ortaya çıkması, elektro oksidasyon ile atık su arıtımına odaklanmış çok fazla araştırmanın yapılmasına neden olmuştur.

Elektrokimyasal oksidasyonun, tamamen biyolojik olarak parçalanmayan organik maddeyi mineralleştirebilen, çevresel açıdan iyi bir teknoloji olduğu bulunmuştur. Şekil 1.1, Elektro oksidasyonu prosesi için bir güç kaynağı, bir anot ve bir katot içeren basit bir elektro oksidasyonu reaktörünü göstermektedir [1].



Şekil 1.1. Bir elektrokimyasal reaktörün kavramsal diyagramı [1]

Kirleticilerin elektrokimyasal oksidasyonu; Şekil 1.2'de gösterilen iki farklı oksidasyon mekanizması ile yürür. Bunlardan birincisi kirleticilerin anot yüzeyinde parçalandığı direkt oksidasyon; ikincisi ise oksidasyonu gerçekleştirmek için bir aracının (HCl, H₂S₂O₈ ve diğerleri) elektrokimyasal olarak üretildiği indirekt oksidasyondur.

Her ne kadar aktif klorun organik kirleticilerin oksidasyonundaki rolü açık olmasa da, amonyak oksidasyonunun genellikle bu mekanizma ile gerçekleştiği kabul edilmektedir. Aktif klorun yaygın kullanımı, atık sularındaki her yerde bulunan klorür varlığından ve oldukça etkili etkisinden kaynaklanmaktadır [1,2].

Elektrokimyasal olarak üretilebilecek diğer yaygın oksidanlar hidrojen peroksit, peroksodisülfürik asit ($H_2S_2O_8$) ve ozondur. Hidroksil radikallerinin oluşumu için metal katalitiklerde (Ag^{+2} , Co^{+3} , Fe^{+3} vb.) kullanılır. Bununla birlikte, metal iyonlarının kullanılması, birincil atık sudan daha yüksek toksisiteye sahip başka bir atık su ile sonuçlanabilir. Bu nedenle, bu yaklaşım metalik türleri geri kazanmak için bir ayırma basamağı gerektirir [1,2].

1.3. Elektro Oksidasyon İşlemi Tasarımı

Bir elektrokimyasal oksidasyon sistemi tasarlamak için elektrot materyali, hücrenin konfigürasyonu ve çalışma koşulları dikkate alınmalıdır.

1.3.1. Elektrot malzemesi

Elektrot malzemesinin seçimi, işlemin seçiciliği ve etkinliğini etkilediği için büyük önem taşır. Elektrot malzemesi aşağıdaki özelliklere sahip olmalıdır:

- Yüksek fiziksel ve kimyasal stabilite; aşınmaya, paslanma ve pasivasyon tabakalarının oluşumuna karşı direnç.
- Yüksek elektriksel iletkenlik.
- Katalitik aktivite ve seçicilik.
- Düşük maliyet / yaşam oranı. Ucuz ve dayanıklı elektrot malzemelerinin kullanımı tercih edilmelidir.

Bir anot malzemesinin seçiciliğini değerlendirmek için, anottaki organiklerin oksidasyonu ve oksijen oluşumu, Denklem (1.3) yan reaksiyonu arasındaki rekabet göz önünde bulundurulmalıdır.



Suyun oksijene oksidasyonu, NHE'ye (normal hidrojen elektrotu) karşılık yaklaşık 1,2 V'da meydana gelir. Bununla birlikte, aslında, anotta suyun elektrokimyasal oksidasyonu için daha yüksek bir voltaj uygulanması gerekmektedir [1].

Tablo 1.1. Farklı anotların oksijen gelişim potansiyeli, V ve NHE [1]

Anot	Potansiyel (V)	Şartlar
Pt	1,3	0,5 mol L ⁻¹ H ₂ SO ₄
Pt	1,6	0,5 mol L ⁻¹ H ₂ SO ₄
IrO ₂	1,6	0,5 mol L ⁻¹ H ₂ SO ₄
Grafit	1,7	0,5 mol L ⁻¹ H ₂ SO ₄
PbO ₂	1,9	1 mol L ⁻¹ H ₂ SO ₄
SnO ₂	1,9	0,5 mol L ⁻¹ H ₂ SO ₄
TiO ₂	2,2	1 mol L ⁻¹ H ₂ SO ₄
Si/BDD	2,3	0,5 mol L ⁻¹ H ₂ SO ₄
Ti/BDD	2,7	0,5 mol L ⁻¹ H ₂ SO ₄

Suyun oksidasyonunun gerçekleşmeye başladığı voltaj değeri ve termodinamik değer arasındaki fark, oksijen değişiminin aşırıgerilimidir. Tablo 1.1'de, birkaç elektrot malzemesinin aşırıgerilimi olan oksijen değişimi sunulmaktadır [1].

Düşük oksijen aşırı gerilim anotları, oksijen oluşumuna karşı yüksek elektrokimyasal aktivite ve organiklerin oksidasyonuna karşı düşük kimyasal reaktivite ile karakterize edilir. Bu anotlarda kirleticilerin etkili oksidasyonu düşük akım yoğunluklarında meydana gelebilir; yüksek akım yoğunluklarında, oksijen üretiminden dolayı akım verimliliğinde önemli bir düşüş beklenir.

Buna karşılık, yüksek oksijen aşırı gerilim anotlarında, oksijen oluşumu yan reaksiyonundan minimum katkı ile daha yüksek akım yoğunlukları uygulanabilir. Yukarıda belirtilen gerçekler ışığında, genellikle yüksek oksijen aşırı gerilim anotları tercih edilir. Özellikle, bor katkılı elmas (BDD) anotlarının, PbO₂ ve Ti / SnO₂ Sb₂O₅ gibi yaygın olarak kullanılan diğer metal oksitlerden yüksek organik oksidasyon oranları ve daha yüksek akım verimleri sağladığı bilinmektedir [1].

1.3.2. Hücre yapılandırması

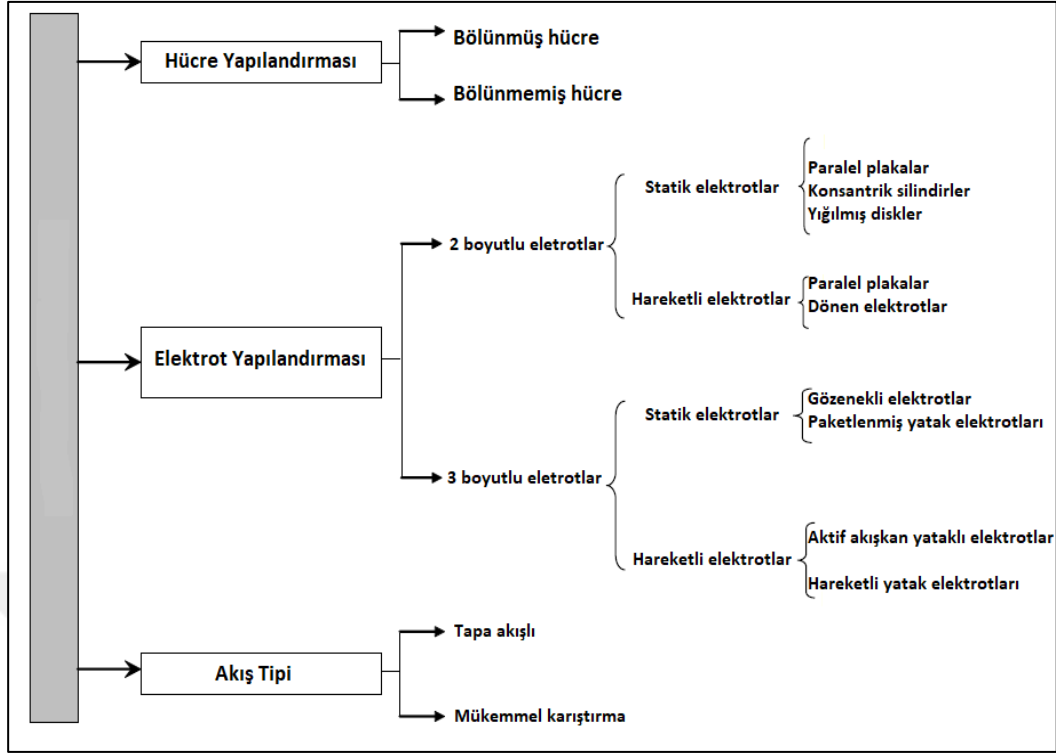
En basit şekli ile elektrooksidasyon reaktörü bir anot ve katottan oluşur. Elektrotlar harici bir güç kaynağına bağlandığında, katot pasifleşmeye maruz kalır.

Anot malzemesi yükseltgenme sebebi ile zamanla elektrotun yüzeyi aşınır ve etkinliğini kaybeder. Fakat anot çözünme hızını en aza indirmek için daha büyük yüzey alanına sahip elektrotlar gerektiğinden yukarıda anlatıldığı şekilde bir düzenleme çoğu zaman uygun değildir. Bu handikap, elektrotların tek kutuplu modda seri yada paralel bağlanması ile aşılmıştır.

Şekil 1.3'te, bir elektrokimyasal reaktör tasarımında göz önünde bulundurulması gereken çeşitli yönler genel bir bakış gösterilmektedir. Elektrotlarda esas olarak iki-boyutlu ve üç-boyutlu bir yapı mevcuttur.

Hücrelerin seri olarak düzenlenmesi durumunda tüm elektrotlardan aynı akım geçmesine rağmen seri bağlanan hücreler sistemin toplam direncini artırdığı için belirli bir akım şiddetini sağlamak için daha yüksek potansiyel fark uygulanması zorunluluğu vardır. Öte yandan, paralel bağlamada ise elektrik akımı tüm elektrotlara, oluşturulan hücrelerin direnci ile ilişkili bir şekilde dağılır [1,2].

Doğru akım elektrooksidasyon tekniğinde, yükseltgenme sebebi ile anodun etkinliğinin azalması kadar, katot yüzeyinde oluşan geçirimsiz oksit tabakası oluşumu da bu teknikte sıklıkla rastlanan bir problemdir. Bu olaylar elektrooksidasyon hücresinin etkinliğini kaybetmesine sebep olur. Bu problemlerin azaltılmasında alternatif akım elektrooksidasyon tekniğinin kullanımı da bir seçenek olarak sunulmaktadır. Alternatif akım kullanımının, elektrotların anot ve katot sıralamasını belirli periyotlarda değiştirmesi sebebiyle yukarıda bahsedilen pasifleşme sorununu önleyeceği ve bunun bir sonucu olarak da kabul edilebilir bir elektrot ömrü sağlayacağına inanılmaktadır [1,2].



Şekil 1.3. Reaktörlerin hücre, elektrot yapılandırmaları ve akış tipi sınıflandırılması [1]

1.3.3. Çalışma koşulları

Elektrokimyasal arıtımda önemli işletme şartlarından biri de akım yoğunluğudur. Çünkü akım yoğunluğu reaksiyon hızını kontrol eden en önemli parametredir. Akım yoğunluğunun optimizasyonu elektrokimyasal arıtım yöntemi için çok önemlidir. Gerekenden fazla akım yoğunluğu uygulandığında maliyet artışı oluşabilir. Ayrıca arıtım çalışmalarında akım yoğunluğu ile arıtım süresi yakından ilişkilidir. Yüksek akım yoğunluğu uygulandığında daha kısa süreli bir arıtım gerçekleşmektedir [1]. Akım yoğunluğunun aksine, elektro-oksidasyon işleminin genel verimliliği üzerindeki sıcaklığın etkisi geniş bir şekilde çalışılmamıştır. Direkt oksidasyon işlemlerinin, indirekt oksidasyon işlemlerinde olmadığı gibi sıcaklıktan neredeyse hiç etkilenmediği genel olarak kabul edilmektedir.

Anot malzemesi elektrooksidasyonu etkileyen en önemli faktörlerden biridir. Anotların katalitik aktivitesi ve korozyona karşı olan direnci elektrooksidasyonu etkileyen en önemli faktörlerdir [2].

Yüksek organik içerikli atıksuların elektrooksidasyonunda çeşitli anot malzemeler çalışılmıştır. Üçlü Sn-Pd-Ru oksit kaplı titanyum (SPR), titanyum üzeri karışık metal oksit kaplı titanyum (Ti/IrO₂/RuO₂), titanyum üzeri rutenyum oksit kaplama (Ti/RuO₂), titanyum üzeri iridyum oksit kaplama (Ti/IrO₂), PbO₂ ile kaplı titanyum (Ti/PbO₂), grafit, SnO₂ kaplı titanyum (Ti/SnO₂), platin kaplı titanyum (Ti/Pt), bor kaplı elmas (BDD) bunlardan bazılarıdır.

Elektrooksidasyondan önce uygulanabilecek ön arıtım yöntemi bu prosesin verimini artıracaktır. Katı madde ayrımı iyi yapılmış olan bir atıksuya elektrooksidasyon uygulandığında anotların pasivizasyonu engellendiğinden aynı akım yoğunluklarında daha yüksek artıma verimleri elde etmek mümkündür. Atıksuyun içinde bulunabilecek katı maddeler ortam direncini artırarak akım yoğunluğunun verimini düşürmekte ve buna bağlı olarak verilen akım ısıya dönüşerek hem elektrik maliyetlerini artırmakta hemde arıtma verimlerini düşürmektedir [2].

pH, ortamda oluşan elektrolitik reaksiyonları direkt olarak etkilediği için büyük öneme sahiptir. Elektrooksidasyon için hidroksil radikallerinin oluşumu için pH birinci dereceden etkilidir. Belli pH değerleri dışında hidroksil radikallerinin oluşum yüzdesi büyük oranda azalacaktır. Ayrıca proses sonucunda pH'nın değişimi de söz konusudur. Elektrooksidasyonda pH giderek düşme eğilimi göstermektedir. Giderim verimleri başlangıç pH'ına bağlı olduğu kadar son durumdaki pH değerlerine de bağlıdır [2].

Bazı çalışmalarda anot malzemesi türüne göre asidik şartlarda en iyi giderim verimleri elde edilirken, bazı çalışmalarda bazik veya nötral pH değerlerinde en yüksek arıtma verimlerine ulaşılmıştır. Bu farklılıklar, muhtemelen atıksuların kompozisyonlarının kompleks olmasından ve kullanılan farklı pH aralıklarından kaynaklanmaktadır. Prensip olarak, kuvvetli asidik koşullarda işlem en iyi seçenek olarak kabul edilir çünkü klor, HClO tarafından takip edilen en güçlü oksidandır. Bununla birlikte, atık suların elektrokimyasal oksidasyonunda kullanılan sistem kurulumu desorpsiyonunu artırır, oksitleyici bir ajan olarak hareketini engeller.

Sonuç olarak, daha yüksek pH değerleri teorik olarak kirleticilerin elektrooksidasyonunu artırır, çünkü HCl ve ClO gazların desorpsiyonundan neredeyse hiç etkilenmez ve toplam atık su hacminde oksitleyici reaktifler olarak işlev görebilirler [2].

1.4. Elektro Oksidasyonun Avantajları ve Dezavantajları

Elektrokimyasal oksidasyon, kirlilik sorunlarının önlenmesi ve giderilmesi için çeşitli avantajlar sağlar.

Kimyasalların eklenmesine çok az ihtiyaç duyulduğu ya da hiç gerekmediği için çevresel uyumluluk açısından büyük önem arz eder. Benzer şekilde, elektrokimyasal oksidasyon prosesinde genellikle ekipmanların kullanımı basit ve kolay, işletim süresi kısa belli avantajlardandır. Ayrıca diğer avantajlar şunlardır:

- **Dayanıklılık:** Reaksiyon, elektriksel güç kesilerek saniyeler içinde kolayca sonlandırılabilir ve sonra da hızlı bir şekilde yeniden başlatılabilir.
- **Çok yönlülük:** Proses birçok kirletici madde giderimi için kullanılabilir ve mikro litreden milyonlarca litreye kadar olan miktarları işleyebilir.
- **Elektrokimyasal işlemler genellikle yakma ve süper kritik oksidasyon gibi eşdeğer elektrokimyasal olmayan benzerlerinden daha düşük sıcaklık ve basınç gereksinimlerine sahiptir.** Sonuç olarak, reaksiyona girmemiş ürünlerin buharlaşması ve boşaltılması önlenmiş olur [2].
- **Otomasyona uygunluk:** Elektrokimyasal işlemlerde kullanılan elektriksel değişkenler özellikle veri toplama, proses otomasyonu ve kontrol işlemlerini kolaylaştırmak için uygundur.

Bu işlemin ana dezavantajı, yüksek enerji tüketimi nedeniyle yüksek işletme maliyetidir. Ek olarak, aktif klorinin indirekt oksidasyonu sırasında klorlu organiklerin girişim oluşturması göz önünde bulundurulmalıdır. Ayrıca, bu teknolojiyi uygulamak için, atık suyun iletken olması gerekir. Ne yazık ki, tüm atık suların yeterli iletkenliğe sahip olmaması ve prosese bir elektrolit ilavesi gerekebilir. Ayrıca, elektrot yüzeyinde malzemenin birikmesinden dolayı elektrot kirlenmesi oluşabilir [2].

1.5. Fenton

İleri oksidasyon proseslerinde, fenton reaktifini kullanarak yapılan oksidasyon en iyi, etkili, alternatif, güçlü ve çevre dostu tekniklerden biridir.

Bu yöntem çok sayıda tehlikeli ve organik kirleticinin ayrıştırılması için kullanılır. İlk olarak fenton kimyası olarak adlandırılan fenton reaktifi, fenton kimyası organik substratın demir(II) tarafından oksidasyonu ve hidrojen peroksittir. İlk olarak 1890'da Henry John Horstman Fenton tarafından tanımlanmıştır. Fenton tarafından bildirilen ilk fenton işlemi Maleik asit oksidasyonuydu. Yükseltgenme, nötralizasyon, flokülasyon ve çökertme, fenton prosesinde yer alan ana adımlardır. Organik kirleticilerin fenton reaksiyonu ile parçalanma mekanizması, Denklem (2.1) ile Denklem (2.4)'te verilmiş ve RH organik kirleticileri gösterir [2].



Fenton prosesi bazı dezavantajlara sahiptir, çünkü yüksek konsantrasyonda Fe^{2+} gerektirir ve büyük miktarda Fe çamuru oluşur böylece atık su arıtımının pahalı olması ve çok miktarda kimyasal ve insan gücüne ihtiyaç duyulmasına sebep olur. Fentonun tepkisi sadece az aralıkta pH ile sınırlıdır, çünkü demir iyonları daha yüksek pH değerlerinde çökecektir ve H_2O_2 'nin depolanması ve taşınması zordur. Yukarıdaki problemin üstesinden gelmek için, fenton reaksiyonuna dayalı elektrokimyasal ileri oksidasyon işlemleri bulunmuştur [2].

1.6. Elektro Fenton Prosesi

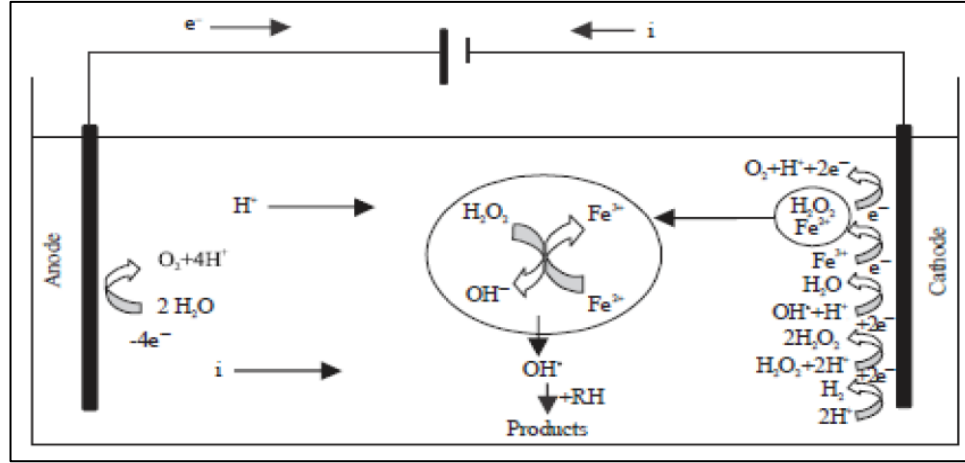
İleri arıtım teknolojileri çevre dostu yöntemlerdir ve son günlerde suyun arıtılmasında daha fazla dikkat çekmiştir. Elektro-Fenton, ileri arıtım teknolojilerinde en popüler süreçtir [3].

Elektro - Fenton prosesi, atıksu arıtma işlemi için umut vaat eden bir teknolojidir ve organik maddelerin arıtılması ve uzaklaştırılması için geleneksel teknolojilere kıyasla daha ekonomik, verimli ve çevre dostudur [4]. Bu teknoloji, fenton tepkimesiyle kütlede oksidan OH üretmek için işlenmiş çözeltiliye bir demir katalizör ilavesi edilir. Bununla birlikte çözünmüş oksijenin veya havanın indirgenmesi yoluyla uygun bir katotta sürekli H₂O₂ elektronu üretimine dayanmaktadır, Denklem (2.5) ile (2.7).



Elektro-fenton prosesi, geleneksel fenton prosesinden kaynaklanan bazı problemleri çözer; örneğin, katottaki sürekli Fe²⁺ rejenerasyonu nedeniyle organik kirleticilerin degradasyonu artar ve H₂O₂ yerinde üretilir ve böylece depolama ve taşıma problemlerini önler [2]. Elektro fenton prosesi, hem elektrokimyasal hem de fenton yöntemlerini içerir ve her yöntem için güçlü ve etkilidir.

Geleneksel fenton reaktifi veya diğer arıtma teknolojisi ile karşılaştırıldığında, çeşitli atıksu arıtmaları için elektro fenton prosesine (EFP) daha fazla dikkat edilmiştir [5]. EFP konvansiyonel fenton reaktif maddesi ile karşılaştırıldığında etkili, çevre dostu, kullanımı kolay, organiklerle iyi reaksiyona girebilir ve oksidasyon sırasında ikincil kirletici maddeler ve toksik bileşikler üretmez, fakat aynı zamanda fenton gibi bazı dezavantajlara sahip, asidik koşullarda muhafaza edilmelidir, H₂O₂ varlığı mikroorganizmalara zararlı olabilir, fenton sürecinde, büyük miktarlarda küçük flokların oluştuğu, bu flokların yerleşmek için çok uzun zaman aldığı, bazı kalıntı şeklindeki H₂O₂ nedeniyle atıksuların biyolojik olarak çözünebilirliğini etkileyen 1000 mg/l'den daha yüksek H₂O₂ konsantrasyonu oluştuğu görülmüştür.



Şekil 1.4. Elektro - Fenton prosesinin reaksiyon mekanizmasının gösterimi [2]

1.7. Elektro Fentonun Uygulamaları

Son günlerde elektro-fenton prosesinin uygulanması daha çok boyalar, böcek ilacı, herbisitler, fenolik bileşikler, sızıntı suları, ilaçlar vb. gibi çeşitli organik kirleticiler tarafından kirlenen suyun ve atıksuyun arıtılmasına odaklanmaktadır [3,4]. Elektro fenton prosesi koku bileşenlerinin iyi enerji verimliliği ile giderilmesi ve renksizleştirme işlemi için uygulanabilir. EFP, toksik atıkların ve biyolojik olarak parçalanamayan atık maddelerin parçalanması için uygulanır ve ikincil biyolojik arıtma için daha uygundur. Yapılan çalışmalardan örnek vermek gerekirse kâğıt atıksuyu arıtımında ve sudan krom giderimi gibi çalışmalar yapılmıştır.

1.7.1. pH

pH, EF prosesinde üretilen demir ve hidroksil radikalinin varyasyonunu kontrol ettiği için önemli bir etkiye sahiptir. Çoğu çalışma düşük pH aralıklarında yapılmıştır. Reaksiyon, karmaşık demir türleri nedeniyle yavaşlar ve $[\text{Fe}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O}_5)]_2$ 'ya kıyasla yavaş yavaş peroksit ile reaksiyona girer. Düşük pH'da, EF prosesi daha verimli olabilir ve pH çözeltisi iletkenlik artışlarını azaltır [7]. pH Aralığı 3-4'te maksimum miktarda atık giderimi gözlenmiştir. 2'nin altındaki pH çözeltisi, atık degradasyonu, $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ ve $[\text{H}_3\text{O}_2]^{2+}$ oluşumu nedeniyle azalmıştır ve 4'ün üzerindeki pH çözeltisinde önemsiz miktardaki atık degradasyonu hidroksil radikali oluşumundan kaynaklanmaktadır [8].

Maksimum giderim verimliliği, pH 3 aralığında gerçekleşir ve reaksiyon süresi arttıkça pH değeri artar [5]. pH 3 aralığında, reaksiyon süresi, kullanılan elektrik gücüyle ters orantılıdır. Hidrojen peroksit üretimi için düşük bir pH daha uygundur. pH 4 değerinde demir çökelir ve çözülmüş demirin konsantrasyonunu azaltır [7]. PH 2'den azsa, H₂O₂ OH 'ye Fe²⁺ ile ayrıştırılamaz [6]. Redoks sistemi ve renksizleştirme pH 3,5'ten düşük olduğunda daha stabil sonuçlar verir. Tüm araştırmalara göre, fenton prosesinin optimum pH'nın yaklaşık 3 olduğu doğrulanmıştır [4].

1.7.2. Sıcaklık

Elektro fenton işleminde sıcaklık önemli bir rol oynar. Sıcaklık, giderim verimliliğini olumsuz yönde etkiler.

H₂O₂'nin su ve oksijene kendi kendine ayrışma hızı sıcaklıkla artar. Degradasyon hızı, sıcaklık 10 °C'ye yükseldiğinde iki katına çıkar. Yüksek giderim verimliliği sağlanması nedeniyle prosesin optimum sıcaklığı 20 °C – 30 °C arasındadır.

1.7.3. Uygulanan akım yoğunluğu

Akım yoğunluğu EF sürecinde çok önemli bir rol oynar. Enerji tüketimi, akım yoğunluğunu artırarak artar. Akım yoğunluğu, giderim verimini de artırır [7]. Mevcut akım yoğunluğu arttıkça katot üzerindeki hidrojen peroksit üretim hızı artar [9]. Uygulanan akım doğrudan EF sürecinin maliyeti ile ilgilidir.

Substratın bozulması, akım yoğunluğundaki artıştan dolayı başlangıçta artar. Elektro fenton prosesinde akım yoğunluğu daima düşüktür. EF prosesinde, yüksek akım yoğunluğundan dolayı büyük reaksiyon hızı oluşur. Bazı araştırmalara göre, EF sürecindeki mevcut yoğunluk 10 A/m² az olmalıdır [6].

1.7.4. Fe⁺² konsantrasyonu

Fe⁺² konsantrasyonu, EF sürecinde önemli bir etkileyen faktördür. Fe⁺² konsantrasyonu artarsa, hidroksil radikali fenton reaksiyonu ile ortaya çıkar. Fe⁺² konsantrasyonu artarsa, giderim oranı düşer. Fe⁺² konsantrasyonu 0,2 mM'den yüksekse, Fe²⁺ iyonlarından hidroksil radikallerinin yüzdesi artmıştır [2].

EF prosesleri, küçük ilk katalitik Fe^{+2} konsantrasyonu ile optimum koşullarda çalışabilir. Toplam organik karbon (TOK) giderim verimi artarken, Fe^{+2} konsantrasyonunda artar [12]. Degradasyon hızı, Fe^{+2} konsantrasyonunu artırarak düşer. Fe^{+2} konsantrasyonunda kinetik oranı etkiler. İlk Fe^{2+} konsantrasyonu, Fe^{+3} - H_2O_2 kompleksleri için faydalıdır [10,12].

1.7.5. H_2O_2 konsantrasyonu

H_2O_2 konsantrasyonu, EF prosesinde en önemli faktörlerden biridir ve EF işlemlerinde kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ) giderim verimliliği için önemli bir rol oynar. H_2O_2 konsantrasyon dozu artarken hidroksil radikalleri de artar. H_2O_2 konsantrasyon dozu artarsa, KOİ uzaklaştırma oranı da artar [7]. TOC'nin giderim verimliliği, H_2O_2 konsantrasyonunun artmasıyla artar.

Düşük H_2O_2 konsantrasyonu, TOC'nin çıkarılma oranını etkilemez [11]. Kirleticilerin giderim verimliliği, H_2O_2 ilavesi sonucunda hidroksil radikalinin konsantrasyonundaki artışa bağlı olarak artar. H_2O_2 konsantrasyon dozajı, H_2O_2 konsantrasyonunu ve hidroksil radikalinin rekombinasyonunu etkileyen hidroksil radikalleri nedeniyle giderim veriminde yüksektir [12]. EF prosesi H_2O_2 konsantrasyonunu artırarak artar, kromun giderim etkinliği de kaliteyi artırır ve H_2O_2 konsantrasyon varlığı Fe^{3+} 'ün daha hızlı üretilmesine yardımcı olur.

1.7.6. Elektrotlar arası mesafe

Elektrotlar arasındaki mesafeler, elektrolit içerisindeki ohmik düşüşün azalmasına neden olur ve ardından eşdeğer, elektriksel iletkenliği ve voltajı azaltır. Yakın elektrotlar daha iyi performans verir. Anot ve katot arasındaki kısa devreleri önlemek için, elektrotların arasındaki mesafeyi korumak gerekir [6].

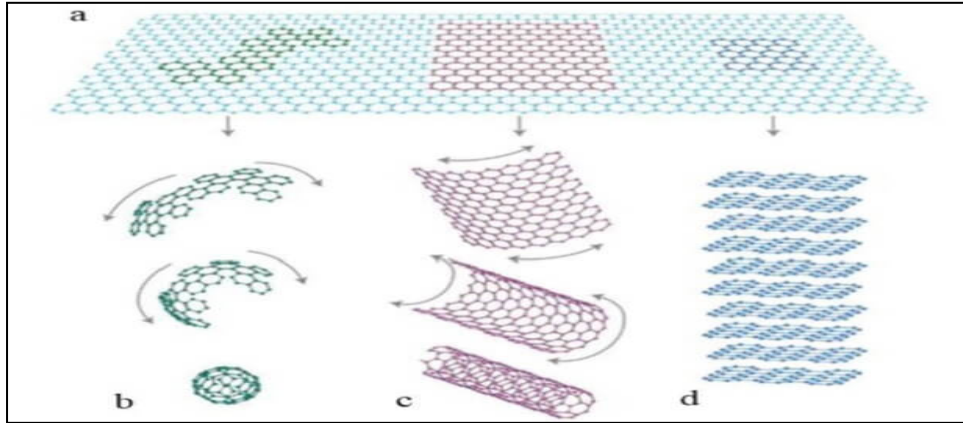
2. GRAFEN VE GRAFEN ELEKTROTLARLA YAPILAN ÇALIŞMALAR

2.1. Grafen

Grafen, yüksek yapısal ve fiziksel özelliklere sahip nano boyutta bir malzemedir. Grafen, sp, sp² ve sp³ hibritleşmesi yapabilen grafitin bal peteği yapısında gözüken ve sadece karbon atomları içerip, 2 boyutlu ve tek katmanlı bir yapıya sahiptir.

2010 yılında Manchester Üniversitesi'nde bir grup, scotch tape tekniği kullanarak grafenin tek tabakalı halini bulmuş ve Nobel ödülünü kazanmışlardır. Bu yöntem, yapışkan bir bandın grafitte yapıştırılarak hızlı bir şekilde çekilmesi ile tabakaların birbirinden ayrılması yöntemidir.

Grafen kararlı bir yapıya sahip olup iyi bir iletken malzemedir. Grafen üzerinde yapılan farklı çalışmalar sonucu grafenin karbon nanotüp ve buckyballs yapıları ortaya çıkmıştır [13].



Şekil 2.1. Grafen [a] Buckyballs [b] , Karbon nanotüp [c] , Grafit [d] [13]

Grafen içinde karbon atomları bal peteği şeklinde sp² hibritleşmesiyle kovalent bağ ile bağlanırlar. 2pz orbitalleri ise pi bağı oluştururlar. Ve pi bağları grafende elektrik iletimi görevini yapan valans elektronlarına sahiptir. Grafen kimyasal özelliklerinden bir yana yüksek fiziksel özelliklere sahiptir. Dayanım gücü bilinen birçok metalden daha yüksektir. Yapılan çalışmalar doğrultusunda young modül değeri 1000 GPa, termal iletkenlik 5000 W/Mk ve çekme dayanımı ise 130 GPa olarak tespit edilmiştir [14,15]. Tabakalarındaki elektron taşınımının 15.000 cm²/V.s gibi değerlere ulaşması Bal peteği ve 2 boyutlu yapısı sebebiyle elektriksel özelliklerinin yüksek olduğunun kanıtı sayılır [16].

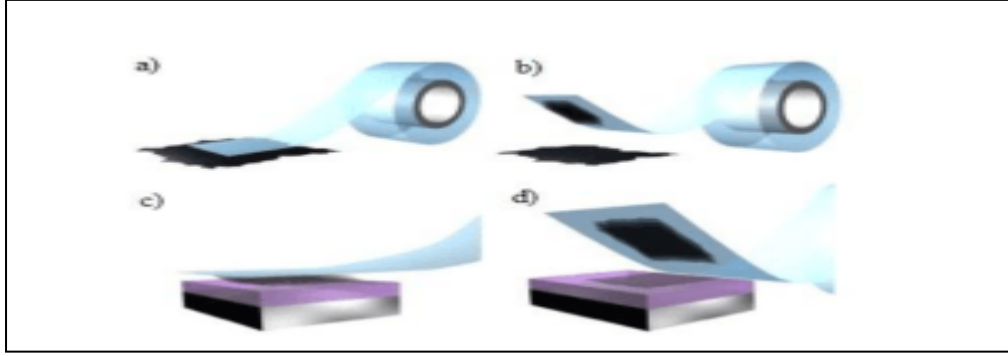
Grafen tabakalarının miktarına göre tekli, ikili, üçlü ya da çok tabakalı şeklinde olup her birinin fiziksel özellikleri farklılık gösterir. Farklı elektriksel ve optik özellikler sebebiyle birçok elektrik & elektronik alanda örneğin dokunmatik ekranlar yeni nesil elektronik devreler, lityum iyon bataryalar ve biyolojik sensörler gibi alanlarda kullanılmaya başlanmıştır [17].

2.2. Grafen Sentez Yöntemleri

Grafenin ilk bulunduğu tarihten bu yana çeşitli araştırmalar sonucunda grafenin tabaka sayısına göre farklı sentez yöntemleri geliştirilmiştir. Bu çalışmalara; grafitin sıvı fazdan ayrılması, epitaksiyel büyütme, grafit oksidin kimyasal indirgenmesi, mikromekanik ayrıştırma ve grafit oksidin kimyasal dağılması olarak örneklendirebiliriz [18].

2.2.1. Katman ayırma yöntemi

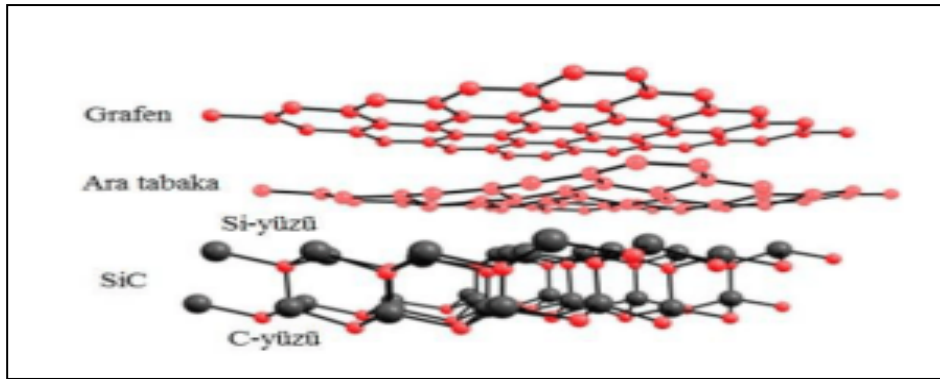
Giem ve arkadaşları ilk kez bu yöntemi kullanmışlardır. Grafit tabakası başka bir zemin üzerinde kaydırılarak grafen tabakaları grafitten ayrılır [19]. Mikro mekanik ayrıştırma, aktarım fiziği ve diğer özelliklerin temel çalışmaları için elektriksel olarak izole edilmiş 'yüksek kaliteli' grafen oluşturmak için kullanılabilir. Genellikle yanal boyutları onlarca ila yüzlerce mikrometre grafen 'parçacıklar' üretir. Aşağıda katman ayırma yöntemine örnek verilmiştir.



Şekil 2.2. Katman ayırma yöntemi şematik gösterimi [20]

2.2.2. Epitaksiyel büyüme

Bu yöntem, epitaksiyel olarak eşleşen metal yüzeylerde kimyasal buhar biriktirme (CVD) büyümesini içerir [20]. John May, 1969'da Surface Science'da yayınlanan bir makalede, atanmamış düşük enerjili elektron kırınımının (LEED) kalıplarının "grafitin tek katmanı" olarak rasyonelleştirilebileceğini açıkladı. Epitaksiyel grafenin büyümesi açısından daha yeni bir ilke, Si'nin yüksek sıcaklık ($> 1300 \text{ }^\circ \text{C}$) buharlaşmasıyla SiC katman yüzeylerinde ultra-yüksek vakumda (UHV) veya atmosferik basınçta geniş alan büyümesidir; bu yöntem yaklaşık $2000 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ taşıyıcı hareketlilik değerlerine sahip katmanlı grafen hazırlamak için uygulanan bir yöntemdir.

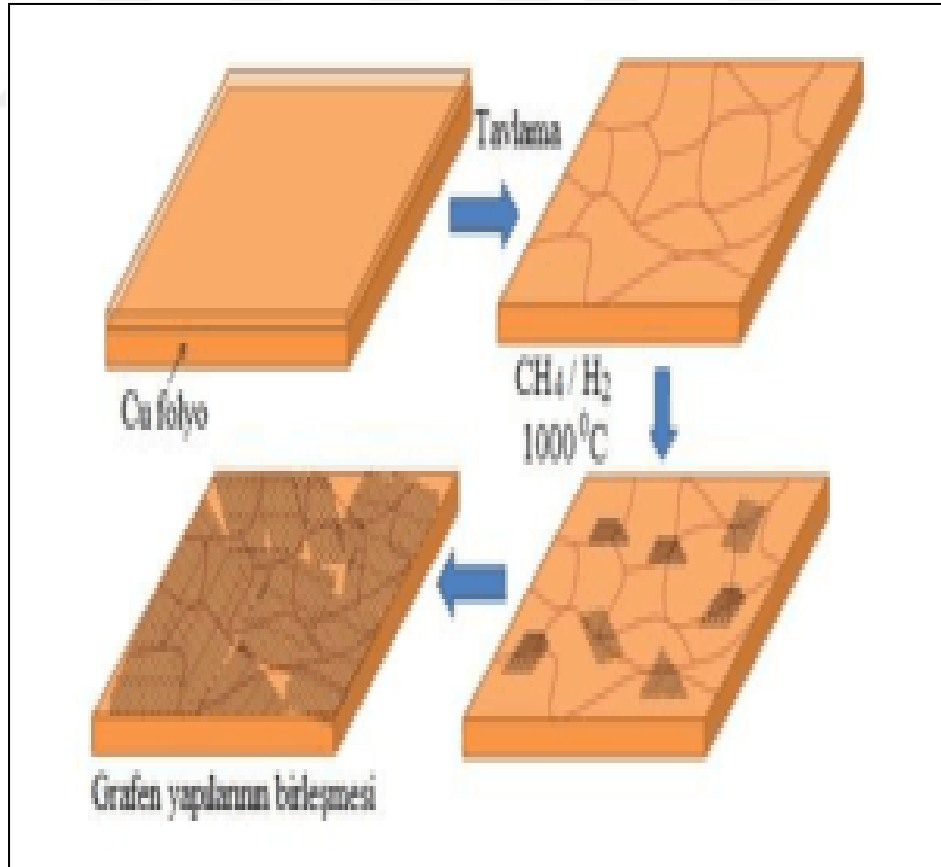


Şekil 2.3. Silisyum karbür yöntemi şematik gösterimi [20]

Atomik olarak çözülen tünel tarama mikroskobu (STM) tekli kristal SiC yüzeyinde grafenin aşağıdan yukarıya oluşumunu incelemek için kullanılır. Geniş alan tek tabakalı grafen, Cu filmlerinde elde edilir ve bu yöntem, ilke olarak, tek katmanlı veya çok tabakalı yüzey birikimi elde etmek için sadece uygun metal folyoların C'ye maruz bırakılmasıyla 'sonsuz uzunluk, çok genişlik' üretimine kadar genişletilebilir.

2.2.3. Kimyasal buhar biriktirme (CVD)

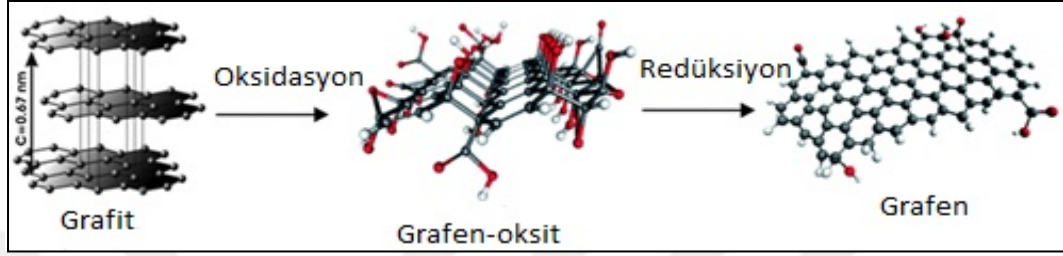
Grafenin CVD işlemi, ince film teknolojisi ile uyumlu olan çeşitli düzlemsel metalik yüzeylerde başarılabilir. CVD, ölçeklenebilir bir yöntem olduğu için, özellikle elektronik göstergeler ve sensör uygulamaları için grafenin endüstriyel üretim ihtiyaçlarını karşılayabilir. Metalik substratlar üzerinde grafen bir CVD işlemi için standart modelde, gaz halindeki prekürsör gaz fazından bir sınır bölgesi vasıtasıyla substratın katı yüzeyine yayılır. Yüzeğe adsorpsiyon yapıldıktan sonra yüzey etrafında yayılır ve substratlar ve diğer adsorbe edilen türlerle etkileşir. Bu işlem sonunda tepkimeye girer veya sonunda çökelmiş materyali üretir. Bazı ürünler yüzeyi terk edebilir ve reaktörün çıkışında toplanır. Bu model metalik yüzeylerde karbonun CVD'si için de geçerlidir. Çoğunlukla grafen büyütme işlemi için metal olarak bakır tercih edilir. Bunun sebebi diğer metallerin aksine bakır üzerindeki büyüme sadece yüzey büyümesi olduğu düşünülmektedir (grafen ile etkileşim fiziksel) [20].



Şekil 2.4. Kimyasal buhar biriktirme yöntemi şematik gösterimi [20]

2.2.4. Kimyasal ayrıştırma yöntemi

Bu yöntem, grafinin büyük ölçeklerde üretilmesi için yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu teknik grafit tabakalarının oksitlenerek grafen oksit haline dönüşmesi sağlanmaktadır. Oksitlenmeden kaynaklı olarak iletkenlik seviyesi azalacağından oksitlerin yapıdan uzaklaştırılması için indirgenme işlemi yapılır.



Şekil 2.5. Kimyasal ayrıştırma yöntemi şematik gösterimi [20]

Genel olarak, grafit oksit (GO), Brodie, Staudenmaier ya da Hummers yöntemi ya da bu yöntemlerin bazı çeşitlemeleri ile sentezlenmiştir. Her üç yöntem de grafitin çeşitli seviyelere oksidasyonu ile ilgilidir. Brodie ve Staudenmaier grafiti oksitlemek için nitrik asit (HNO_3) ile potasyum klorat (KClO_3) kombinasyonunu kullandılar ve Hummers yöntemi, grafitin potasyum permanganat (KMnO_4) ve sülfürik asit (H_2SO_4) ile işlenmesini içerir [20].

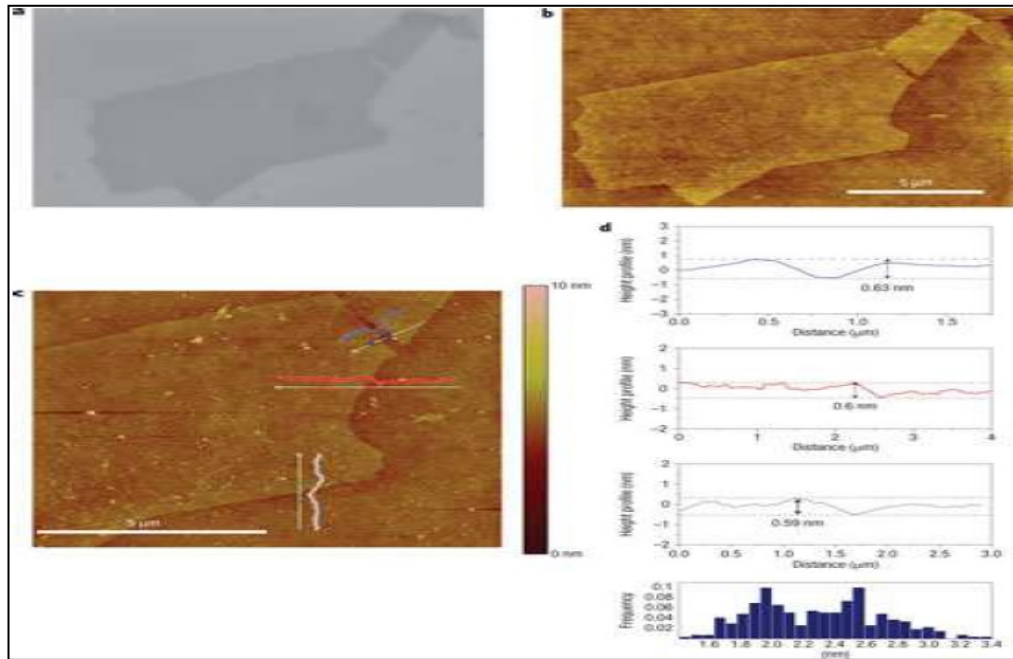
Hummers metodunda temelde, güçlü yükseltgenler ve karıştırma işlemleri uygulanarak grafitten grafen oksit (GO) elde edilir ve daha sonra indirgenler yardımıyla grafen elde edilir [21, 22, 23-24]. İndirgeyici reaktif olarak hidrazin ve türevleri gibi birçok kimyasal kullanılmaktadır. Ancak bu işlemler sebebiyle grafende olumsuz sonuçlar çıkabilmektedir. Örneğin grafen tabakalarının istenilen düzlükte olmaması kıvrılması veya istenilen kalınlıkta olmaması gibi dezavantajlar ortaya çıkmaktadır. Grafen eldesinde kullanılan grafit tozlarının geniş yüzey alanına sahip olması sebebiyle yükseltgenler ve oksidantlarla göstermiş oldukları reaksiyonlar sonucu tahmin edilemeyen ısı ve istenmeyen zararlı gazlar ortaya çıkmaktadır. Bu nedenle Hummers metoduna modifiye işlemler uygulanarak Modifiye Hummers Metodu geliştirilmiştir. Modifiye Hummers Metodun'da kullanılan grafitin boyutlarının küçültülmesi, kullanılan kimyasalların miktarıyla oynanması ve reaksiyon sürelerinin değiştirilmesi gibi işlemler mevcuttur.

2.3. Yapılan Karakterizasyon Çalışmaları

Sentezleme işlemlerinden sonra elde edilen ürünlerin yapısındaki fonksiyonel gruplar için fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FTIR) ve ürünler arasındaki düzenli ve düzensiz yapıları incelemek için taramalı elektron mikroskopunda (SEM) analizleri yapılmaktadır. Tabakalar arası değişikliklere ve kristal özelliklerine bakılabilmesi amacıyla XRD (x-ışını kırınımı) analizi kullanılır. Grafen ve grafen oksit için yapılan karakterizasyon çalışmalarından birkaç örnek aşağıda verilmiştir.

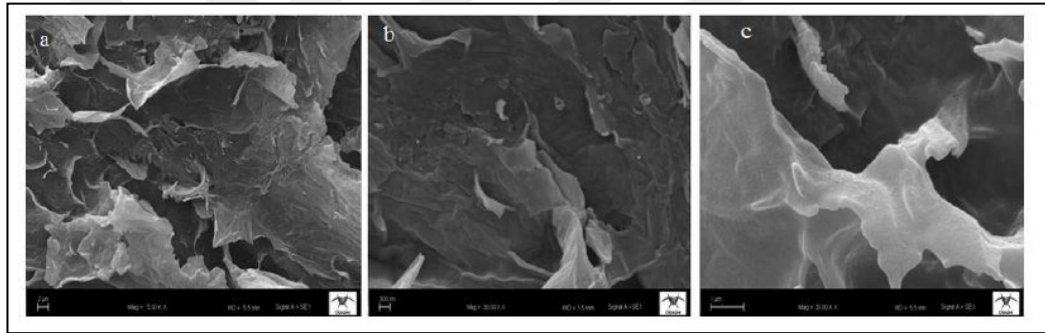
Vincent C.Tung ve arkadaşlarının yaptığı bir çalışmada; Hummers yöntemiyle elde edilen grafit oksit üzerindeki fonksiyonel gruplar hidrazin ilavesiyle indirgenir. İndirgenmiş grafen bünyesinde karboksilik asit ve alkol türevleri kalır. Bu gruplar karbonun kendi boyutundan daha büyük olduğu için tabakalar arası mesafeyi açıp ayrışmayı kolaylaştırıyorlar (20-40 μm) [25].

Grafit oksit tabakalarını birbirinden ayırmak için sonikasyon işlemi uygulanır. Ayrılan tabakalar termal ve kimyasal yöntemlerle tekrar indirgeme işlemi yapılır. Ancak indirgenemeyen epoksi, alkol ya da karboksilik asit gruplarından dolayı grafen içindeki çapraz bölümlerin kalınlaşmasına sebep vererek grafenin elektronik özelliklerine zarar verir.



Şekil 2.6. SEM/AFM görüntüleri ve tabakalar arası mesafe şematifi [25]

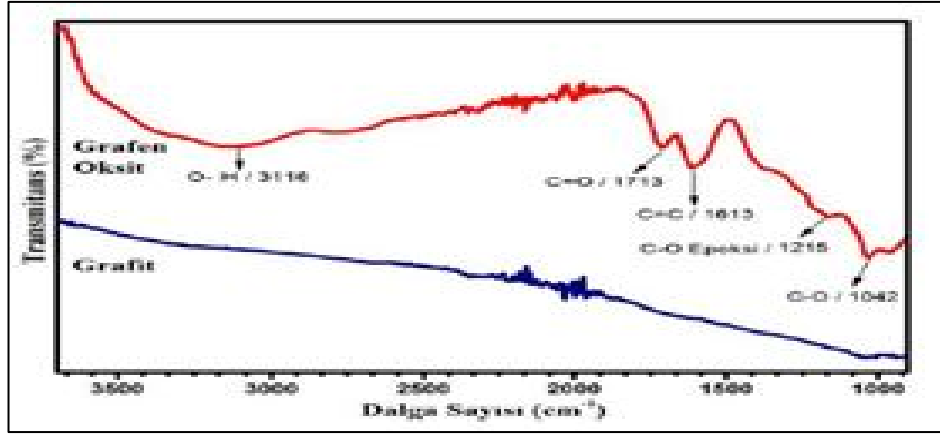
Mustafa Yazıcı ve arkadaşlarının yaptığı bir çalışmada modifiye Hummers metodu uygulanarak grafitten grafen oksit (GO) elde edilmiştir [26]. Yapılan araştırmalar sonucunda grafen oksit sentezlenmesinde modifiye hummers metodu diğer yöntemlere göre daha pratik, maliyeti az ve zararlı gaz salınımı olmamaktadır. Elde edilen GO yapısı SEM görüntülerine bakılmış ve farklı katmanlarda çok ince yapıya sahip GO gözlemlenmiştir. EDX/SEM elementel analizinde alınan sonuca göre de oksijen (O) oranı yaklaşık %23,60 çıkmış buda oksidasyon işleminin tamamlandığını açıklamaktadır. TGA analizi sonucuna göre de grafen oksidin termal kararlılığı görülebilmektedir. Ayrıca FT-IR spektroskopisi, Raman spektroskopisi ve XRD analizinde grafen okside ait karakteristik pikler görülmüştür. Tüm sonuçlar neticesinde literatürdeki verilere göre modifiye hummers yöntemiyle istenilen seviyede grafen oksit sentezlenmiştir [26].



Şekil 2.7. Elde edilen grafen oksitin SEM görüntüleri [26]

Tablo 2.1. Sentezlenen grafen oksidin element seviyesindeki sonuçları [26]

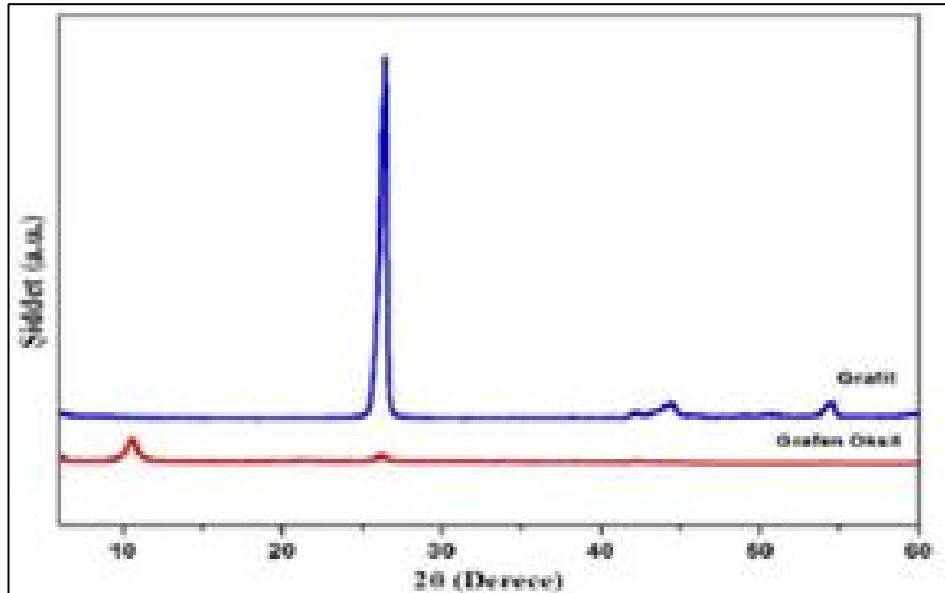
Elementler	Ortalama (% Ağırlık)	Standart Sapma
Karbon (C)	48,35	± 6,12
Oksijen (O)	23,60	± 6,40
Diğer Elementler (H, N, S)	28,05	± 12,50
C/O	2,11	± 0,34



Şekil 2.8. Grafit ve GO'nun FT-IR spektrumları [26]

Tablo 2.2. Grafit oksidin FT-IR spektrumunda gözlenen bağ yapıları ve dalga sayıları [26]

Fonksiyonel Grup	Bağ Yapısı	Dalga Sayıları cm^{-1}
Hidroksil	O-H	3116
Karbonil (Karboksil)	C=O	1713
Aromatik	C=C	1613
Epoksi	C-O	1215
Alkoksi	C-O	1042

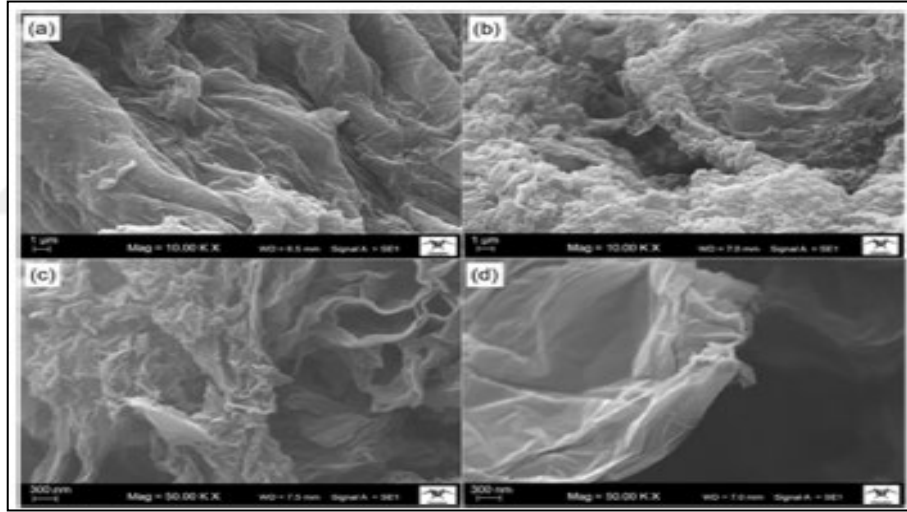


Şekil 2.9. Grafit ve GO'ya ait XRD [26]

Tablo 2.3. Grafit ve GO'nun XRD piklerine ait analizler [26]

Materyal	Pik Pozisyonu	Pik Yüksekliği (cts)	Yarı Yükseklik Genişliği	d-mesafesi (nm)	Kristal Kalınlığı (nm)	Grafen Katman Sayısı
Grafit	26,4636	3791,97	0,3542	0,334	2,27756	67,70
Grafen Oksit	10,5524	252,21	0,5510	0,838	1,431283	17,09

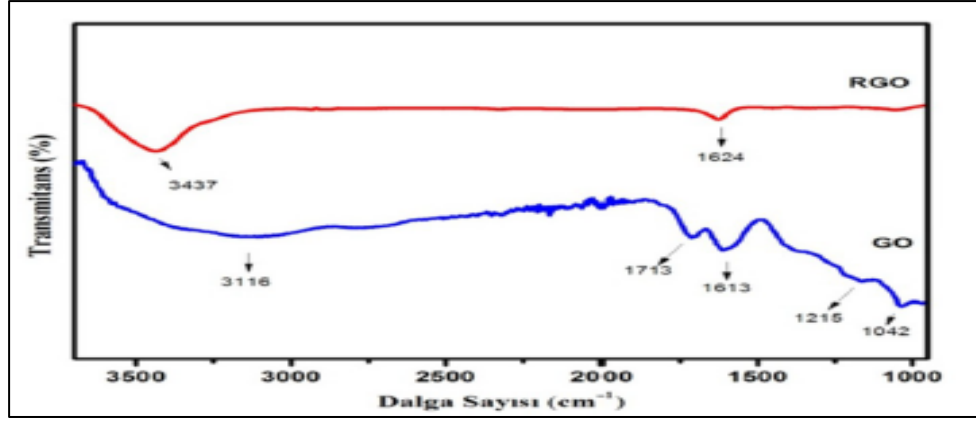
İsmail Tiyek ve arkadaşlarının yaptığı bir çalışmada ise modifiye Hummers yöntemi kullanılarak grafit oksit sentezlenmiş. Ve bu sentezlenen grafen oksitler indirgenerek indirgenmiş grafit oksit elde etmişlerdir. EDX/SEM analizi yaparak karbon oranını ölçmüş, FTIR ölçümleri sonunda grafit oksit yapısındaki karbonil, hidroksil, alkoksi ve epoksi bağlarının indirgenmiş grafit oksit yapısında olmadığını fark etmişlerdir. XRD verilerine göre ise de oksidasyon sırasında oluşan fonksiyonel gruplar kimyasal işlemlerden dolayı bozunarak indirgenmiş grafit oksitin katmanları arasındaki mesafesinin azaldığını tespit etmişlerdir [27].



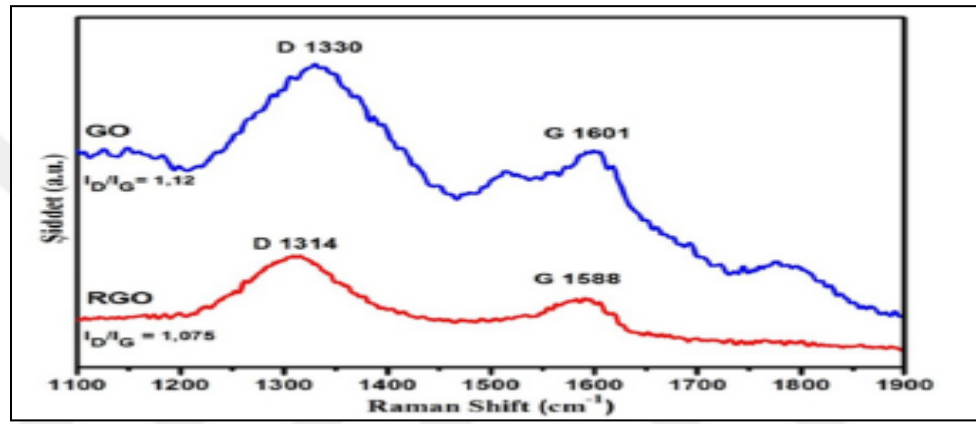
Şekil 2.10. (a) grafen oksit, (b), (c) ve (d) indirgenmiş grafen oksit SEM görüntüleri [27]

Tablo 2.4. GO ve RGO EDX analizi sonuçları [27]

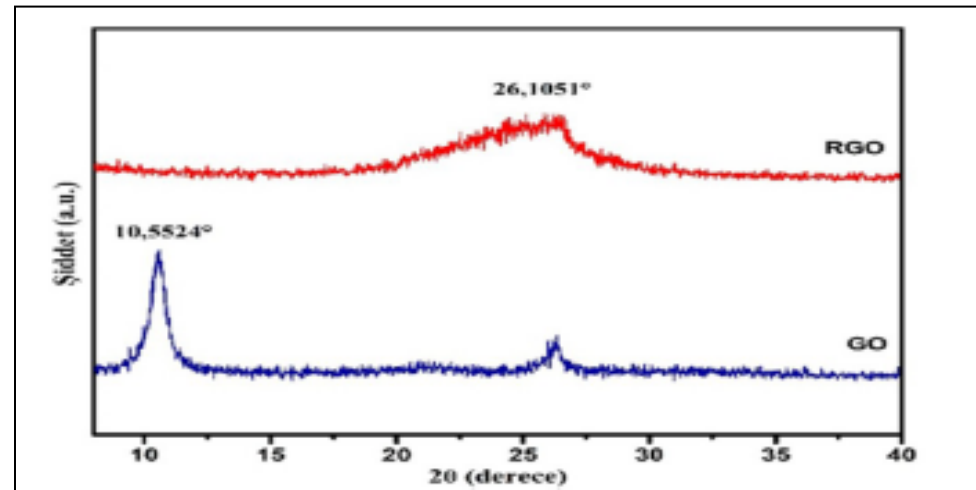
Elementler	GO (% Ağırlık Ortalama)	GO Standart Sapma (α)	RGO (% Ağırlık Ortalama)	RGO Standart Sapma (α)
Karbon (C)	48,35	$\pm 6,12$	89,68	$\pm 1,94$
Oksijen (O)	23,60	$\pm 6,40$	6,72	$\pm 1,06$
Diğerleri (H, S, N)	28,05	$\pm 12,50$	3,6	$\pm 1,33$
C/O	2,11	$\pm 0,34$	13,73	$\pm 2,74$



Şekil 2.11. Grafen oksit ve indirgenmiş grafen oksit FTIR spektrumları [27]



Şekil 2.12. Grafen oksit ve indirgenmiş grafen oksit raman spektrumları [27]



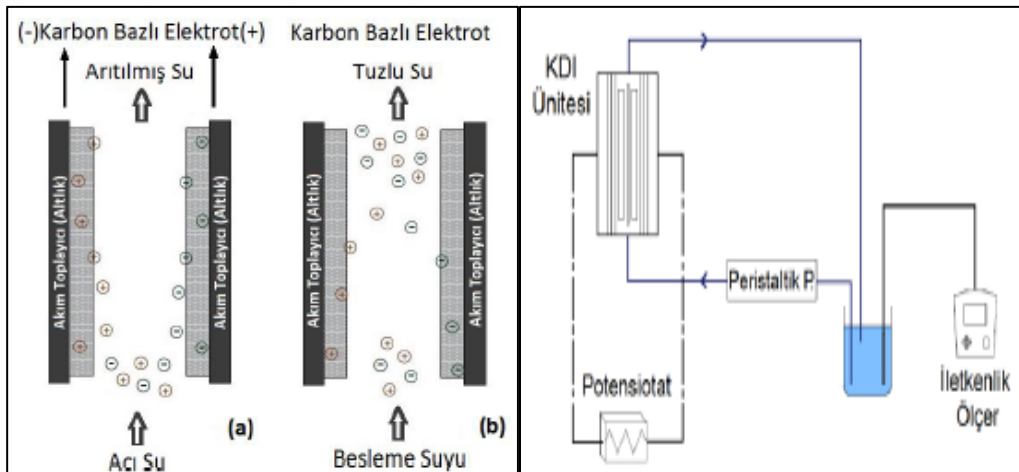
Şekil 2.13. İndirgenmiş grafen ve grafen oksit XRD spektrumları [27]

Tablo 2.5. GO ve RGO'nun XRD spektrumuna ait değerler [27]

XRD Verileri ve Hesaplamalar	GO	RGO
Pik Pozisyonu	10,5524	26,1051
Pik Yüksekliği (cts)	252,21	70,36
Yarı Yükselik Genişliği	0,5510	0,9446
d-mesafesi (nm) (002)	0,838364	0,366434
Kristal Kalınlığı (nm)	14,31283	8,53402
Grafen Katman Sayısı	17,09	23,29

2.4. Grafen Bazlı Elektrotlarla Yapılan Çalışmalar

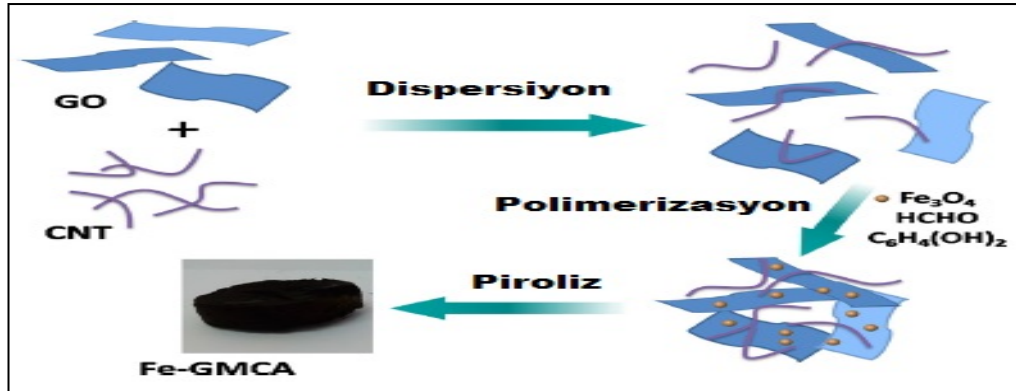
Dursun ve arkadaşları kapasitif deiyonizasyon (KDI) sisteminin geliştirilmesi için yaptıkları çalışmada normal kapasitörler yerine süper kapasitörler geliştirmek istemiş ve denemeleri gerçekleştirmişlerdir. Ve bu doğrultuda grafen bazlı süperkapasitör elektrotlar geliştirilmişler ve grafen bazlı elektrotlarla deiyonizasyon için denemeler yapmışlardır. Elektrotların farklı debilerde ve farklı elektrik potansiyellerinde çalışmaları gözlemlenmiş ve sonuçlara göre 20 mL/dakika akış hızı ve 2,0V elektrik potansiyel uygulanarak geliştirilen grafen elektrotlar ile 12,5 $\mu\text{mol/g}$ iyon adsorpsiyon kapasitesine ulaşılmıştır [28].



Şekil 2.14. KDI temel gösterimi ve çalışmada kullanılan proses [28]

Xu ve arkadaşlarının, grafen doplu gaz difüzyon katodu kullanılarak reaktif brilliant mavinin homojen elektro-fenton oksidatif degradasyonu çalışmasında; Başlangıç malzemeleri olarak grafit tozu ve politetrafloroetilen (PTFE) ile bu çalışmada yeni bir grafen (GE) katkılı gaz difüzyon elektrotu (GE / grafit-PTFE GDE) hazırlandı.

GE / grafit-PTFE GDE'nin H₂O₂ elektron üretimi için aktivitesini değerlendirmek için bu kendi kendine yapılan GDE'yi katotla bölünmemiş bir elektro-Fenton sistemi oluşturulmuştur. Yalın grafit-PTFE GDE ile karşılaştırıldığında, GE / grafit-PTFE GDE üzerinde elektrolit yolla üretilen H₂O₂ konsantrasyonu üç defa geliştirildi ve yaklaşık 3 saatlik elektroliz sonrası erişilen değer 187 mg / L olmuştur. H₂O₂ 'nin maksimum üretimi, pH 3,0'da, akım yoğunluğu 2,0 mA / cm² ve Mg grafit: MGE: MPTFE = 8: 1: 2'de elde edildi. Çözeltideki pH ve Fe konsantrasyonu dâhil olmak üzere işletim parametrelerinin etkileri, önerilen elektro-Fenton oksidasyon işlemi ile reaktif parlak mavi (KN-R) giderilmesi üzerine araştırıldı. En uygun koşullar altında, 180 dakika elektrolizden sonra yaklaşık %80 KN-R ve 33,3% toplam organik karbon (TOC) giderildi; bu, GE / grafit / PTFE GDE'nin H₂O₂ elektron üretiminde etkili olduğunu ve önerilen homojen elektro -Fenton sistemi KN-R oksidatif bozunmasında etkili olmuştur [29]. Chen ve arkadaşlarının, metil mavisinin bozunması için etkili bir elektro-fenton katot olarak demir oksit içeren grafen / karbon nanotüp esaslı karbon aerogeli kullanımı çalışmasında; geleneksel elektro-Fenton sisteminin düşük katalitik aktivitesinin ve zayıf stabilitesinin kusurlarının üstesinden gelmek için elektro-Fenton sisteminin katodu olacak şekilde yüksek verimli bir hibrid aerogelin oluşturulması üzerine yoğunlaşmıştır.



Şekil 2.15. Fe-GMCA'nın sentez aşamaları için şematik gösterim [30]

Katalizör olarak demir oksit nanoparçacıklarını birleştiren, grafen ve karbon nanotüpün her ikisinde de (GMCA) bulunan karbon aerogelli malzeme, bir sol-jel yöntemi ile başarılı bir şekilde hazırlandıktan sonra karbonlaştırıldı. Elde edilen katodun morfolojisi ve S_{BET}'i (yüzey alanı) , grafinin ve karbon nanotüpün bir arada bulunmasının, yüzey alanını ve GMCA'nın kuvvetini artırabildiğini göstermektedir.

Optimum çalışma koşullarını belirlemek için işletme parametrelerinin H₂O₂ üretimi ve metil mavisinin bozunumu (MB) üzerindeki etkisi de araştırılmıştır. Bozulma sonuçları, başlangıç pH değeri 3, uygulanan 15 mA akım ve katot olarak %5 Fe-GMCA ile 60 dakika sonra MB'nin % 99 giderim verimliliğine ulaşabileceğini göstermektedir [30].

Le ve arkadaşlarının, grafen bazlı bir katot kullanarak elektro-fenton prosesi ile boyar madde giderimi çalışmasında yüksek giderim verimleri elde edilmiştir. Bu çalışmada özetle; elektro-fenton işlemi için yeni bir katot, karbon keçenin (CF) yüzeyinde indirgenmiş grafen oksidin (rGO) elektrokimyasal birikimi ile oluşturulmuş ve modifiye elektrodun yapısı ve özellikleri araştırılmıştır. Kullanılan farklı redüksiyon yöntemleri arasında sabit potansiyel tekniği önemli avantajlar ortaya koymuştur. GO'nun rGO'ya dönüşümünü etkileyen parametreler, örneğin pH, uygulanan potansiyel ve indirgeme sürecinin süresi araştırılmıştır. RGO modifiyeli katot, redoks akımının artışı gibi gelişmiş elektrokimyasal özellikleri ve [Fe(CN)₆]³⁻/[Fe(CN)₆]⁴⁻ redoks probunun varlığında şarj transfer direncinin azalmasını sunar ve ham CF'ye kıyasla daha iyi kinetik özellikler gösterir. Bu iyileştirme, lineer taramalı voltametri (LSV) analizi ile teyit edilen elektro-Fenton (EF) işleminde önemli bir parametre olan hidrojen peroksit üretimini belirgin şekilde arttırdı.

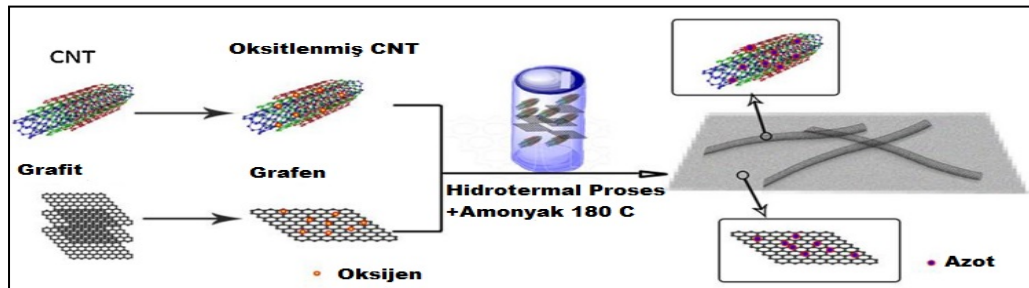
Bu nedenle, grafen modifiyeli katot kullanımı, sadece 5 dakika içinde bir model azo boyar molekülü olan Asit Orange 7'yi renksiz bir şekilde renklendirebilir ve optimum akım yoğunluğu uygulanarak 8 saatlik işleme tabi tutulurken neredeyse tamamen mineralize olur (% 94,3). Yeni katot, 10 devir bozunmasından sonra hala 2 saat içinde mineralizasyon oranı olarak iyi kararlılık sergilemiş, bu rGO-CF'nin EF teknolojisi kullanan boya kirleticilerinin giderim verimliliğini artırmak için güçlü ve umut verici bir elektrot olduğunu göstermiştir. Sonuç olarak bu çalışmada, elektro-Fenton işleminin performansını arttırmak için, indirgenmiş grafen oksit (rGO) ile karbon keçe (CF) elektrodunun farklı modifikasyon yöntemlerini araştırılmış. Uygulanan indirgeme yöntemine göre, sabit potansiyel indirgeme (CPR-CF elektrot), kimyasal indirgeme (CR-CF elektrodu) ve termal indirgeme (TR-CF elektrotu) ile optimum elektrokimyasal özelliklere sahip yeni yapılandırılmış elektrotlar elde edilebilir. Termal indirgeme yöntemi (TR-CF), geliştirilen elektrokimyasal özellikler bakımından en iyi sonuç verir, ancak bu yöntem daha az ekonomik görünmektedir.

Bu nedenle, CPR-CF, basitliği, düşük maliyeti, daha fazla ekolojik (kimyasal ilave içermeyen) ve azo boyayı EF prosesi ile mineralize etmek için etkili bir performansı nedeniyle modifikasyon için en iyi yol olarak seçildi. GO'nun elektroforetik birikimi ve bunu takiben 40 dakika süreyle -0,45 V'ta sabit bir potansiyel indirilmesi ile imal edildi. Bu yeni katot, siklik voltametri ve empedans analizleri ile belirgin olağanüstü elektrokimyasal özellikleri sergiledi: redox probu $[Fe(CN)_6]^{3-} / [Fe(CN)_6]^{4-}$ ile karşılaştırıldığında bu materyal üzerinde 10 kat daha yüksek bir pik alan akımı elde edildi. CPR-CF üzerindeki H2O2'nin önemli ölçüde daha yüksek üretimi, ham CF'ye kıyasla EF işlemi ile AO7'nin bozunma oranını artırabilir. Dahası, 8 saatlik arıtmadan sonra AO7'nin mineralizasyonu neredeyse tamamlanmıştır (% 94,3 TOK giderimi). Ayrıca modifiye edilmiş katodun iyi bir stabilitesi de kontrol edildi ve 10 döngü kullanımdan sonra performans düşüşünün sadece % 9,4'ünün görüldüğünü gösterdi. Elde edilen tüm sonuçlar ışığında, bu çalışma karbon keçesi malzemesinin kolay ve basit modifikasyon yöntemi ile kalıcı organik kirleticiler ile ilişkili olarak atık su kirliliği sorunlarına özel elektro-Fenton süreçlerinin performansını optimize edebileceğini vurgulamıştır [31].

Umukoro ve arkadaşlarının, orange II boyası atıksuyunun bir gümüş-çinko oksit / indirgenmiş grafen oksit nanokompozit foto-anodunda fotoelektrokimyasal olarak bozunması çalışmasında özetle; fotoelektrokimyasal bozunma ve su arıtımındaki organik kirleticilerin mineralizasyonu için elektrot olarak yeni ve etkili elektrokimyasal materyallerin araştırılmasında, gümüş (Ag), çinko oksit (ZnO) ve indirgenmiş grafen oksit (rGO) kompozisyonundan oluşan bir foto-anot sentezlendi, bir su arıtım prosesinde organik kirleticilerin bozunumunda ve olası mineralizasyonunda karakterize edilmiş ve fotoelektrokimyasal olarak uygulanmıştır. ZnO ve Ag-ZnO nanoparçacıkları, kolay bir aşamalı birlikte çökeltme yöntemi ile ardından 400 ° C'de kalsinasyonla sentezlenmiştir.

Nanopartiküller ayrıca, indirgenmiş grafen oksiti metanolde dispersiyon haline getirmek için kullanıldı, sonikasyona tabi tutuldu ve kurutuldu. Hazırlanan malzemeler, Fourier dönüşümlü infrared spektroskopisi (FTIR), Raman spektroskopisi, X ışını kırınımı (XRD), UV görünür spektroskopisi, transmisyon elektron mikroskopisi (TEM), taramalı elektron mikroskopisi (SEM) ve enerji dispersiyonlu röntgen spektrometresi (EDX) de karakterize edildi.

Elde edilen Ag-ZnO-rGO nanokompozit sıkıştırılmış ve elektrot haline getirilmiştir. Bir foto-anot materyali olan Ag-ZnO-rGO'nun fotoelektrokimyasal uygulanabilirliği, 0,1 m Na₂S₀₄ solüsyonunda 15 mA cm² akım yoğunluğunda hedef organik kirletici olarak orange II boyasının fotoelektrokimyasal degradasyonu ile test edilmiştir. Sonuçlar fotoelektrokimyasal işlemin pH ve akım yoğunluğuna bağlı olduğunu ortaya koydu ve Ag-ZnO-rGO elektrotunun ZnO-rGO elektroduna (% 87 giderim verimi) ve rGO'ya (% 73 giderim verimi) kıyasla daha yüksek bir fotoelektrik kimyasal performansa (% 93 giderim verimi) sahip olduğu gözlenmiştir. Boyanın mineralizasyon derecesi, toplam organik karbon (TOC) ölçümü kullanılarak belirlenmiş ve ZnO-rGO (% 58,7) ve rGO (% 45,3) elektrotlara göre Ag ZnO-rGO elektrotu (% 67,9) daha iyi bir giderim verimi elde etti [32]. Liu ve arkadaşlarının, azotla doplanmış grafen/karbon nanotüp kompozit malzemelerine dayalı yeni elektro-fenton gaz difüzyon katodu oluşturulması çalışmasında özetle; Oldukça aktif ve enerji açısından etkin bir elektro-fenton prosesinin geliştirilmesi için, oksijen indirgeme reaksiyonu (ORR) için araştırılan ve nitrojen katkılı yeni bir grafen / karbon nanotüp kompozit malzeme (NG / CNT) hazırlanmış, karakterize edilmiştir ve sulu çözeltide dimetil ftalat (DMP) degradasyonu için kullanılmıştır.



Şekil 2.16. N-G / CNT kompozitlerinin hazırlanması için şematik gösterim [33]

N-G /CNT'nin H₂O₂ üretimine yönelik ORR etkinliğinin artan akım yoğunluğu ve daha pozitif başlangıçlı potansiyel açısından önemli ölçüde iyileştiği bulunmuştur. Dahası, DMP'nin NG / CNT GDE (gaz difüzyon elektrotu) üzerinde daha fazla bozunum yaptığı en düşük katodik potansiyel, -0,2 V (SCE'e karşı) 'dur, i) grafit GDE ii) grafen GDE iii) CNT GDE ye göre. DMP bozunumunun görünür hız sabitinin 0,0322 -1 dakika olduğu bulunmuştur, sırasıyla yukarıdaki üç GDE tipinde ölçülenlerden 14, 19 ve 54 kat daha yüksektir.

Çalışılan GDE'ler üzerinde DMP'nin yarılanma ömrü süresince bozulması için daha düşük potansiyelde ($\sim 0,2$ V) enerji tüketiminin (EC) şu şekilde olduğu görülmektedir ($J\ mg^{-1}$): NG / CNT = 2,56 < grafit = 10,61 < grafen = 12,23 < CNT = 38,35. Düşük başlangıçlı potansiyel, hem grafen hem de CNT arasındaki köprüye ve azot dopingine atfedilebilir. Hazırlanan N-G / CNT, yüksek etkinlik ve arzu edilen kararlılığı sergiler ve enerji etkin atıksu arıtımı için elektro-Fenton katot olarak potansiyel bir aday malzemeyi temsil eder [33]. Mousset ve arkadaşları, saf grafenin fiziko-kimyasal özellikleri ve elektro-Fenton atıksuların arıtılması için elektrot malzemesi olarak performansını incelemişlerdir. Bu çalışmada, atıksu arıtımı için elektro-fenton (EF) olarak bilinen bir elektrokimyasal gelişmiş oksidasyon işleminde grafen tek tabakalı (Gmono), grafen çok katmanlı (Gmulti) ve grafen köpük (Gfoam) şeklindeki saf grafenin katot malzemesi olarak ilk kez performansını bildirmektedir. Bu çalışma üç büyük bulguyu sağlamıştır: (i) H_2O_2 'nin elektrojenelleşmesinin, diğer karbon bazlı katotlarla elde edilenle karşılaştırılabilir optimum katodik potansiyelde (Ecat) ($-0,6$ V vs Ag / AgCl) üç grafen materyali ile mümkün olduğu kanıtlanmıştır. Grafit ve karbon keçesi gibi (Cfelt); (ii) grafenin her formu için, Fe^{+2} rejenerasyon hızı ve H_2O_2 üretim verimi, fenton reaksiyonu yoluyla OH oluşumunu sürdürmek için yeterliydi ve bu da bir model kirletici olarak kullanılan fenolün bozunmasına ve mineralizasyonuna neden olmuştur.

Ayrıca (iii) üç grafen materyali üzerinde Gfoam en yüksek H_2O_2 elektrojenasyon verimi sağlamış , bozunma hızı ve verim, mineralleşme hızı ve verim (8 saat sonra % 50) olarak bulunmuştur. Gfoam'ın üstünlüğü, yüksek saflık derecesine, düşük ara yüzeyli şarj transfer direncine , yüksek elektroaktif yüzey alanına ve üç boyutlu gözenekli yapı sunarken, verimlilik ve enerji gereksinimleri açısından geleneksel 3B karbon esaslı katot malzemelerinden daha iyi çıkış yapabilmesine olanak tanır [34].

Sonuç olarak, farklı grafen katot materyalleri ile EF muamelesi, örn. Gmono, Gmulti ve köpük, bozulmamış grafenin kirleticileri indirgemek ve mineralize etme yeteneğini ilk kez sergiledi. Gfoam, toplam yüksek spesifik yüzey alanı ve üstün elektrik iletkenliği kombinasyonu ile H_2O_2 elektrokatalitik üretim verimliliği açısından ve ayrıca bozunma ve mineralizasyon etkinliği açısından en iyi performansı elde etti.

Katodun eşdeğer hacminde köpük, felt gibi klasik 3D karbon bazlı katot malzemelerine karşı rekabetçi olduğunu kanıtladı. EF literatüründe bulunan en popüler materyaldir. Köpük iletkenliği daha yüksek olduğunda, keçeyi enerji gereksinimleri ve mineralizasyon verimliliği açısından bile aşabilir. Bu sonuçlar, atıksuların arıtılması için EF'de Gfoam kullanma imkânını ortaya çıkarmaktadır [34]. Wang ve arkadaşlarının yaptığı Pd / Grafen gaz difüzyon elektroduyla 4-klorofenol parçalanmasının tepki yüzey metodu ile elektroliz koşulları optimizasyonu çalışmasında, 4-klorofenol bozunması için en iyi elektroliz koşullarını bulmak için akım yoğunluğu, elektrolit konsantrasyonu, başlangıç pH ve reaksiyon süresini araştırmak için tepki yüzeyi metodolojisi (RSM) ve merkezi kompozit tasarım (CCD) kabul edilmiştir. 4-klorofenolün bozunma verimi için temel iki dereceli denklem, bireysel değişkenlerin bir fonksiyonu olarak ifade edildi. Sonuçlar, bireysel değişkenlerin (R^2 0,8062 ve 0,8230'a ulaşmış ve 1'e yakın) doğrusal etkileri ve kuadratik etkilerinin istatistiksel olarak anlamlı olduğunu ortaya koymuştur. Model aşağıdaki gibi optimum koşulları sağlamıştır: başlangıç pH değeri 7, elektrolit (Na_2SO_4) konsantrasyonu 0,02 mol / L, akım yoğunluğu 23 mA / cm² ve reaksiyon süresi 120 dakika idi. Katodik bölmenin bozunma verimi% 95,4, anodik bölmenin bozunma verimi % 91,1 idi. Ve, 4-klorofenol, mevcut sistemdeki indirgeme ve oksidasyonun sinerjik etkisi altında etkili bir şekilde bozundu [35].

3. MALZEME VE YÖNTEM

3.1. Kullanılan Kimyasallar

Proje 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 powder kullanılmıştır. Filtrasyon yöntemiyle grafit oksit/grafen film elde etme işleminde filtre kâğıdı olarak membran filtre kâğıdı (47 mm çapında, $0,2\mu\text{m}$ por çapında, Whatman) kullanılmıştır. Ayrıca ultra saf su cihazında üretilen de-iyonize su (DI-su; elektrik direnci $18,2 \text{ Megaohm-cm}$ olan) kullanılmıştır. GO filmlerinin indirgenme/kalsinasyon işlemleri azot (% 99,999) gazı ile sağlanan inert ortamda yapılmıştır ve gaz Linde gaz AŞ Türkiye'den temin edilmiştir.

3.2. Grafit Oksit ve Grafen Oksit Sentez ve Karakterizasyon Yöntemleri

Grafitten, grafit oksit sentezi literatür derlemeleri sonucunda seçilmiş olan Torr yöntemine göre yapılmıştır [14]. Grafit oksit sentezi ve grafen oksit dispersiyonlarının hazırlama detayları aşağıda ayrı başlıklar altında verilmiştir.

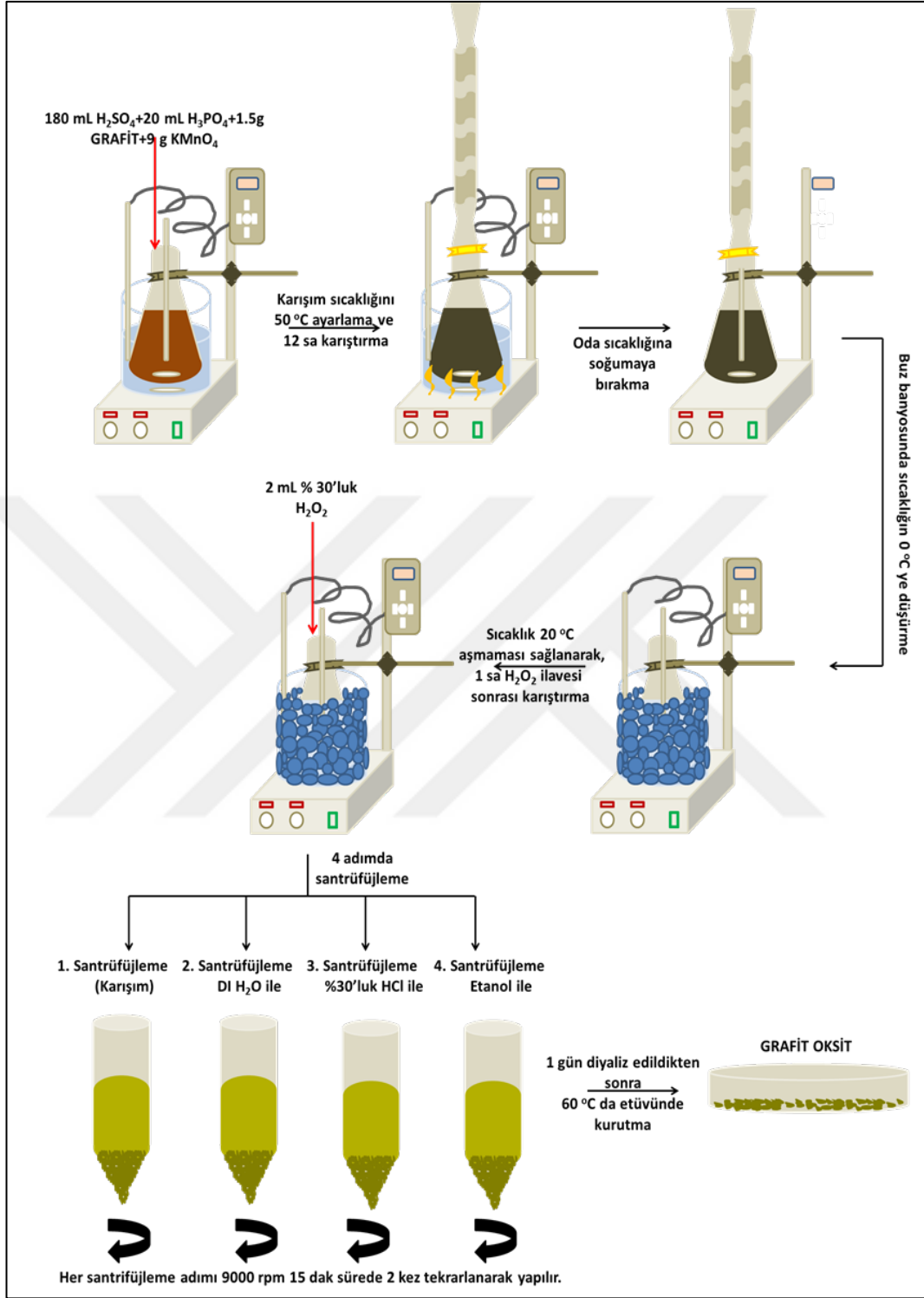
3.2.1. Torr metoduna göre grafit oksit sentezi

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 $35-40 \text{ }^\circ\text{C}$ arasında olduğu görülmüştür. Karışım, karıştırma işlemi devam edecek şekilde su banyosuna yerleştirilmiş ve sıcaklığın $50 \text{ }^\circ\text{C}$ 'ye gelmesi sağlandıktan sonra, $50 \text{ }^\circ\text{C}$ de 12 sa karıştırılarak bekletilmiştir. Bu sırada karışımın renginin kahverengi-gri olduğu görülmüştür. 12 saatin sonunda karıştırma işlemi devam ederken ısıtıcı kapatılmış ve karışımın oda sıcaklığına gelene kadar beklenmiştir. Karışım oda sıcaklığına geldiğinde karıştırma işlemi devam ettirilerek buz banyosuna alınmış ve sıcaklığın $0 \text{ }^\circ\text{C}$ 'ye düşünceye kadar beklenmiştir.

Sıcaklık 0 °C'ye düştüğünde, sıcaklığın 20 °C'yi aşmayacağı şekilde yavaş yavaş 2 mL % 30'luk H₂O₂ 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: Birincisantrifüjleme 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 göre sentezlenen grafit oksit sentezlenme aşamaları Şekil 3.2. de şematik olarak verilmiştir [14].



Şekil 3.1. Torr metoduna göre grafit oksit sentezi prosedürü şeması [14]

3.2.2. Grafit oksitten kararlı grafen oksit dispersiyonlarının hazırlanması

Grafit oksitten kararlı grafen oksit dispersiyonlarının hazırlanması denemeleri 2 aşamalı yürütülmüştür.

Hazırlanmış grafit oksit ve DI-su erlen içerisine konulmuş ve 6 saat ultrasese (100W, KUDOS) tabi tutulmuştur. Sonikasyon sonrasında hazırlanan grafen oksit (GO) dispersiyonu 3000 rpm de 30 dakika santrifüjlenerek supernant alınmış, çökelek atılmıştır. Böylece kararlı GO dispersiyonu hazırlanmıştır. Hazırlanan kararlı GO dispersiyonunun konsantrasyonu katı madde analizi ile belirlenmiştir.

3.2.3. Grafen oksit karakterizasyonu

Üretilen GO dispersiyonları oda koşullarında kurutulmak suretiyle elde edilen GO powderlar 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 kırınım desenlerinden ayrıca Bragg's eşitliği kullanılarak GO ya da grafen filmlerinin tabakalar arası mesafesi (d) $n\lambda = 2d \sin(\theta)$ formülü kullanılarak hesaplanmıştır. Formülde $n=1$ ve $\lambda=1,54$ '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 powderların fonksiyonel grupları incelenmiştir.

3.3. Grafen Elektrot Üretim ve Karakterizasyon Yöntemleri

Filtrasyon yöntemiyle GO dispersiyonundan kalın film eldesinde filtre kağıdı olarak Anodisc membran filtre kağıdı (47 mm çapında, 0,2 μ m por çapında, Whatman) kullanılmıştır. 100 ml GO dispersiyonları vakum filtrasyon setinde filtre edilmiştir. Filtrasyon işlemi tamamlandıktan sonra vakum filtrasyon setinden Anodisc membran filtre kağıdı alındı ve desikatörde bir gün kurumaya bırakılmıştır. Bir gün sonunda kuruyan film Anodisc membran üzerinden cımbız yardımıyla alınmıştır. Vakum filtrasyon sisteminin fotoğrafı Şekil 4.2.'de verilmiştir.



Şekil 3.2. Filtrasyon yöntemi ile GO film üretiminde kullanılan vakum filtrasyon sistemi fotoğrafı

3.3.1. Grafen oksit filmlerin termal indirgenme prosedürü

GO filmler farklı termal indirgeme sıcaklıklarında (400-1100 °C) gaz besleme sistemli tüp fırında tavlanarak termal olarak indirgenmiş grafen (T-GR) elektrotlar üretilmiştir. GO filmlerinin termal olarak indirgenmesinde kullanılan inert ortam sağlayan tüp fırın proje kapsamında proterm firmasından temin edilmiştir. Üretilen numunelerin yüksek sıcaklık ve vakum/basınç altında deforme olmaması önemlidir. Bu nedenle numuneler 10x10 cm olarak kestirilen 4 mm kalınlığında kuartz 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 ile beslenmiştir. Gazın 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 gazının beslenmesine bir saat daha devam edilmiş ve daha sonra fırının ısıtma sistemi çalıştırılmıştır. Tez kapsamında kullanılan fırın programlanabilme özelliğine sahiptir. Termal indirgeme işleminde fırın sıcaklığı istenilen dereceye (400, 700 veya 1100 °C) yükseltilmiş, bu sıcaklıkta 15 dakika bekletilmiş ve sonra soğumaya geçilecek şekilde fırın programlanmıştır. Soğuma aşamasında da gazı beslemeye devam edilmiş ve fırın iç sıcaklığı 80 °C veya daha düşük (genelde oda koşullarına) bir sıcaklığa geldiğinde gazın beslemesi kesilerek numuneler fırından çıkarılmıştır. Gaz besleme sistemli tüp fırına ait fotoğraf Şekil 4.3.'de verilmiştir.



Şekil 3.3. Gaz besleme sistemli tüp fırın fotoğrafı

3.3.2. Grafen elektrotların karakterizasyonu

Sentezlenen 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.

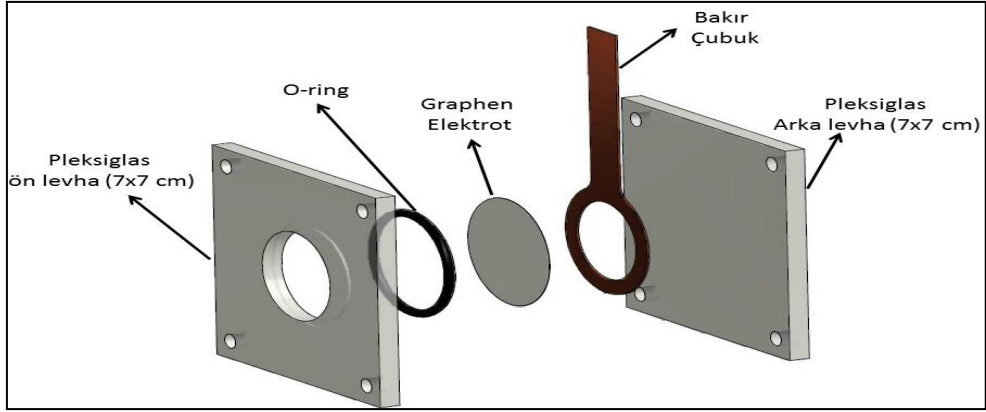
3.3.3. Elektro katalitik çalışmalar

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, 10 mM $K_3[Fe(CN)_6]$ ve 1 M KCl çözeltisi hazırlanmış ve pH'ı 1 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.

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

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

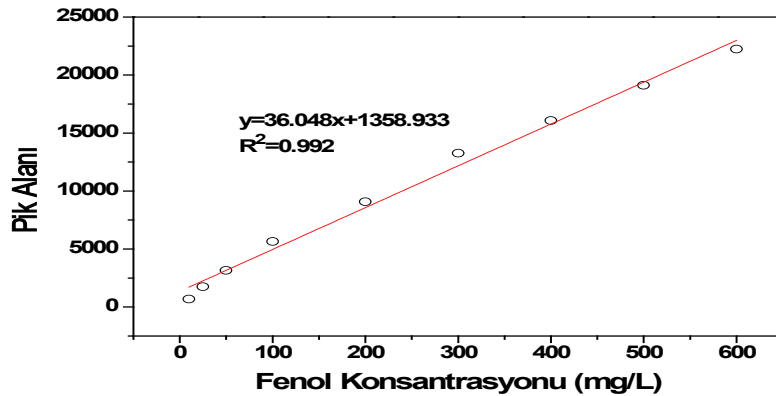
Üretilen grafen bazlı elektrotlar Şekil 4.4'da görülen haliyle iki pleksiglas levha arasına yerleştirilmiştir. O-ring kullanılarak bakır çubuğun su ile teması kesilmiş ve üretilen elektrotun bakır çubuk ile tam teması sağlanmıştır. Bununla beraber 3,9 cm çapa sahip olan grafen bazlı elektrotun kullanılan 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 boylarını 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 H_2SO_4 ve NaOH ile ayarlanmıştır. pH ayarlamasından sonra sisteme potansiyel uygulanmış ve belirli aralıklarla sistemden 2 ml numune çekilerek analiz edilmiştir.



Şekil 3.4. Grafen elektrodun EO reaktöründe yerleşimi

3.4.1. Model kirleticilerin hazırlanması ve kalibrasyon grafiklerinin oluşturulması

Tez kapsamında fenol'un grafen bazlı elektrot ile giderimi hedeflenmektedir. Fenol ölçümleri; HPLC cihazında Su+asetik asit (%1)/metanol (88:12 v/v) mobil faz ile 0,8 ml/dk akış hızında ve 280 nm dalga boyunda 40,0 °C sabit kolon sıcaklığında Poroshell 120 EC-C18 kolon (Agilent 4,6x50mm; 2,7 mikron, dayanma basıncı: 600bar) kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Çalışma kapsamında ultrasafsu ile 600 mg/L fenol konsantrasyonuna sahip stok çözelti hazırlanmış ve fenol kalibrasyon grafiği 10-600 mg/L konsantrasyonları için hazırlanmıştır (Şekil 3.5). Fenol yukarıda detaylarına yer verilen metot kullanıldığında HPLC cihazında 3,250'ıncı dakikada pik vermektedir.

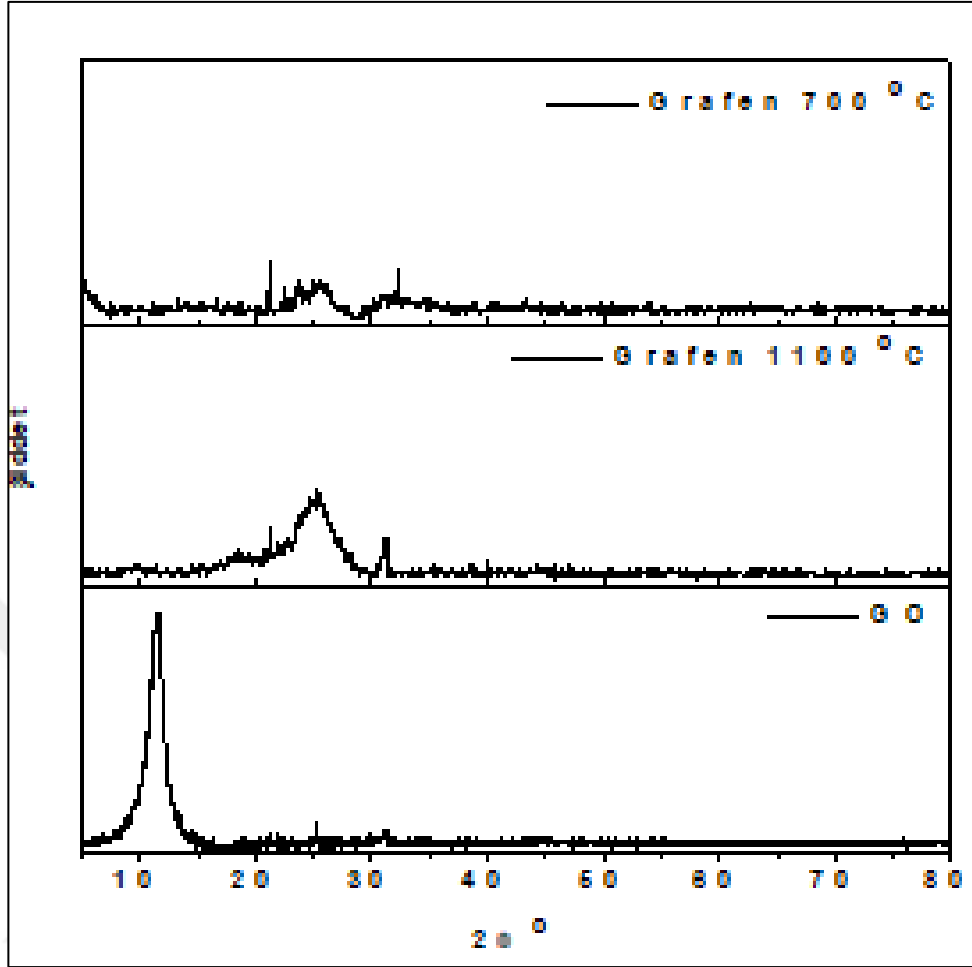


Şekil 3.5. 10-600 mg/L Fenol konsantrasyonları için HPLC cihazında hazırlanan kalibrasyon grafiği

4. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

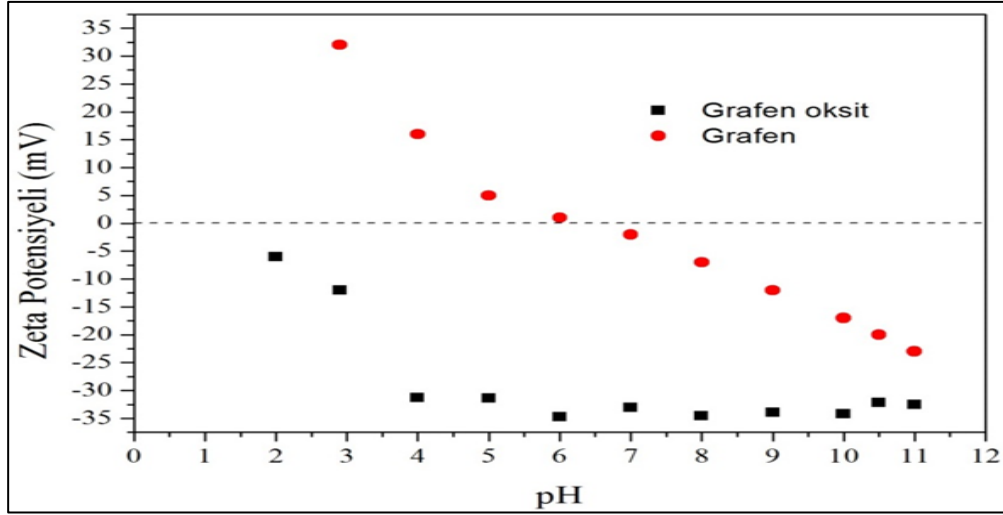
4.1. Grafit Oksit Sentez Yönteminin Karakterizasyon Sonuçlarına Göre Belirlenmesi

Grafitten, grafit oksit sentezi literatür derlemeleri sonucunda belirlenmiş olan Torr yöntemine göre yapılmış olup hazırlanan GO dispersiyonları oda koşullarında kurutulmuş ve X-Işını kırınım yöntemi (X-Ray Diffractometer; XRD) ile yapısal analizleri yapılmıştır [14]. XRD kırınımını Şekil 4.1.'de verilmiştir. Literatüre göre toz grafit yaklaşık olarak $2\theta=27^\circ$ 'de kırınım gösterirken, grafen oksit $2\theta=11^\circ$ civarında kırınım gösterir [21,22]. Şekil 4.1.'den de görüldüğü gibi hem 700 hem de 1100 °C da grafene indirgenmiş filmlerde karakteristik grafen oksit piki ($2\theta=11^\circ$) yoktur ve literatürde yer alan $2\theta=25^\circ$ civarındaki grafene özgü karakteristik pikler yer almaktadır [21,22]. Bragg's eşitliğinden hesaplanan tabakalar arası mesafe (d) GO, 700 hem de 1100 °C da grafene indirgenmiş filmler için sırasıyla 0,74, 0,35 ve 0,34'dir ve tabakalar arası mesafenin en düşük olduğu 1100 °C'de termal olarak indirgenmiş grafen filminin daha ileri özellikte olduğu öngörülebilir. Ayrıca tavlama sıcaklığının 700 den 1100 °C'ye çıkması ile pik şiddeti artmıştır. Pik şiddetindeki artışı bilindiği gibi grafenin daha yüksek iletkenlikte olduğunu göstermektedir ve bu sonuçta Tablo 4.1.'de verilen iletkenlikle ters orantılı olarak değişen direnç değerleriyle ve XRD kırınımından hesaplanan tabakalar arası değerle örtüşmektedir.



Şekil 4.1. Torr metoduna göre sentezlenen grafit oksitten elde edilen grafenin XRD kırınımları

Grafen ve grafen oksit dispersiyonlarının farklı pH değerlerinde elde edilmiş Zeta potansiyel ölçümleri, GR ve GO'nun tabakalarının yüzey yük yoğunluğunu belirlemek için kullanılmıştır (Şekil 4.2). Zeta potansiyeli ölçümleri 25 °C'de Nano ZS system (Malvern, UK) ile yapılmıştır. Elde edilen sonuçlar, GO tabakalarının, pH 4-11 aralığında -30 ile -35 mV arasında değişen negatif yüklere sahip olduğunu göstermektedir. Bilindiği gibi eğer GO dispersiyonu içindeki elektrostatik güçler, yerçekimi ve Van der Waals güçlerine eşit veya daha fazla olması durumunda dispersiyonda stabilite sağlanır. Bu yüksek negatif yük değerleri, GO yüzeyinde oksijenli fonksiyonel grupların varlığından kaynaklanmaktadır. Hazırlanan GO dispersiyonlarının sahip oldukları yüksek negatif yük çözelti içerisindeki GO birimlerinin elektrostatik olarak birbirlerini itmelerine böylelikle sulu çözeltinin daha stabil olmasına ve bu sayede daha uzun süreler çökmeden kalmasına neden olmaktadır.



Şekil 4.2. Grafen oksit ve Grafen dispersiyonlarının farklı pH değerlerindeki zeta potansiyel değişimleri

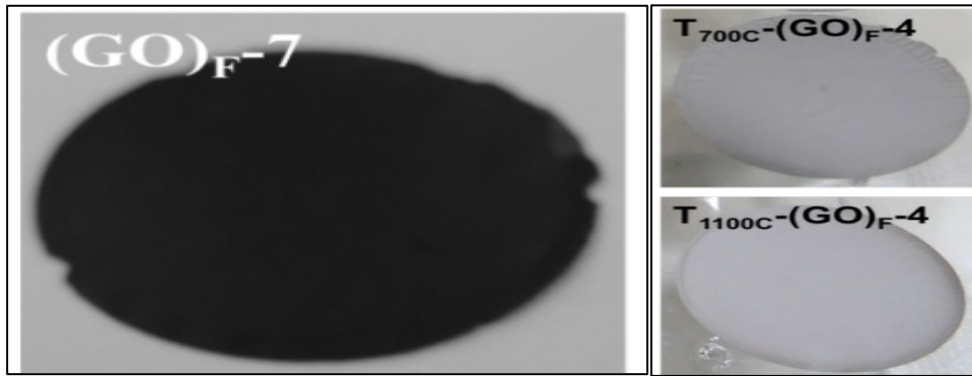
Diğer taraftan GO dispersiyonunun pH 3'ün altındaki potansiyel değerinin negatif yönde ancak izoelektrik noktaya (zeta potansiyelinin sıfır olduğu pH değeri) oldukça yakın olduğu görülmektedir. Bu durum düşük pH değerlerinde (düşük potansiyel değerlerinde) GO dispersiyonlarının stabiliteilerinin düşük olmasına neden olmaktadır. Çünkü itici güç olan elektrostatik kuvvetler zayıflamıştır. Bu durum grafen ile ilgili yapılan çalışmalarda karşılaşılan en büyük sorunlardan biri olan yüksek konsantrasyonlarda çalışamama sorununun temel nedenlerinden biridir. Zayıf elektrostatik itici güçlere karşın yüksek konsantrasyon nedeniyle GO'nun tabakalanma düzeyi düşmektedir. Bu nedenle genellikle GO DI-su ile defalarca yıkanarak yüksek pH değerlerine sahip olması sağlanır. Diğer taraftan GO dispersiyonunun pH değerlerinin bazlarla yükseltilmesi ise GO'nun kullanım özelliklerini değiştirdiği için genellikle tercih edilmeyen bir durumdur. Ayrıca, yine Şekil 4.2.'de görülebileceği gibi grafen, düşen pH değerine paralel olarak negatif yükünü kaybetmekte, pH 6 civarında zeta potansiyeli sıfıra yakın ve daha düşük değerlerde ise pozitif değerler almaktadır. Bu durum GO'nun indirgenmesi esnasında, yüzeydeki oksijenli fonksiyonel grupların azaldığını ve/veya hemen hemen tamamen ortadan kaldığını göstermektedir. GO yüzeyindeki oksijenli fonksiyonel grupların varlığı GO'nun hidrofilik karakterde olmasına neden olmaktadır. Benzer bir şekilde indirgenme prosesi esnasında kaybedilen fonksiyonel gruplar ise GR'nin hidrofobluğundan sorumludur. Öte yandan grafenin düşük pH'lar da izoelektrik noktasında olması veya pozitif yüke sahip olması doğal olarak agglomere olmasına neden olmaktadır.

4.2. GO Dispersiyonundan Filtrasyon Yöntemiyle GO Film Eldesi ve GO Filmin Termal Olarak Grafene İndirgenmesi (Termal İndirgenme)

GO filmlerin filtrasyon şartları ve film kalınlıkları Tablo 4.1’de verilmiştir. Tablo 4.1.’de verilen GO filmine ait dijital fotoğraflar Şekil 4.3.’de verilmiştir. Üretilen tüm GO filmler elastiktir ve bükülebilir.

Tablo 4.2. Filtrasyonu sonucunda elde edilen GO filmlerin ve GO filmlerinin 700 ve 1100 C de termal olarak indirgenmesi ile elde edilen grafen filmlerinin direnç ve kalınlık sonuçları

GO Film Kodu	Filtre Edilen GO Miktarı (mL)	Filtrasyon Süresi (sa)	GO Film Kalınlığı (μm)	GR Film Kodu	GR Film kalınlığı (μm)	GR Direnç (Ω)
(GO) _F -	100	38	42	T _{700C} -(GO) _F -7	29	7360
(GO) _F -	100	38	42	T _{1100C} -(GO) _F -7	28	260

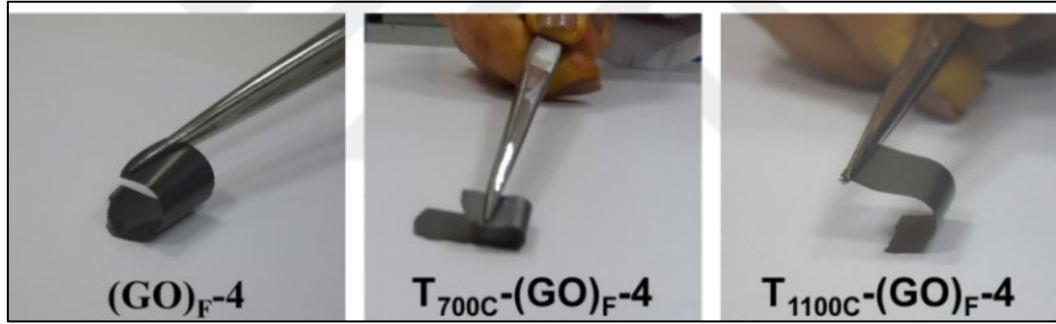


Şekil 4.3. Filtrasyon sonucunda elde edilen GO ve G filmlerin resmi

GO filmlerin termal olarak grafene indirgenmesinde tavlama sıcaklığının grafen filmin iletkenliği ve elastik/dayanıklılığı üzerine etkisini görebilmek için 700 ve 1100 °C olmak üzere 2 farklı tavlama sıcaklığında denemeler yapılmıştır. Direnç değerleri ovametre kullanılarak ölçülmüştür. Tablo 4.1’den görüldüğü gibi 700 °C’de termal olarak indirgenen grafen filmlerinin dirençleri 1100 °C’de tavlananlara göre yaklaşık 20 kat daha büyüktür.

Direnç ve iletkenlik ters orantılı değişen kavramlardır ve bu nedenle direncin artması ile iletkenlik değerlerinin azaldığı söylenebilir. Ayrıca GO filmler indirgenğinde oksijen gruplarının uzaklaşmasına bağlı olarak film kalınlıklarında azalmakta, buna bağlı olarak da tabakalanmanın arttığı söylenebilir. Sonuç olarak grafen filmlerinin tavlama sıcaklığı azaldıkça iletkenliğinin azaldığı belirlenmiştir.

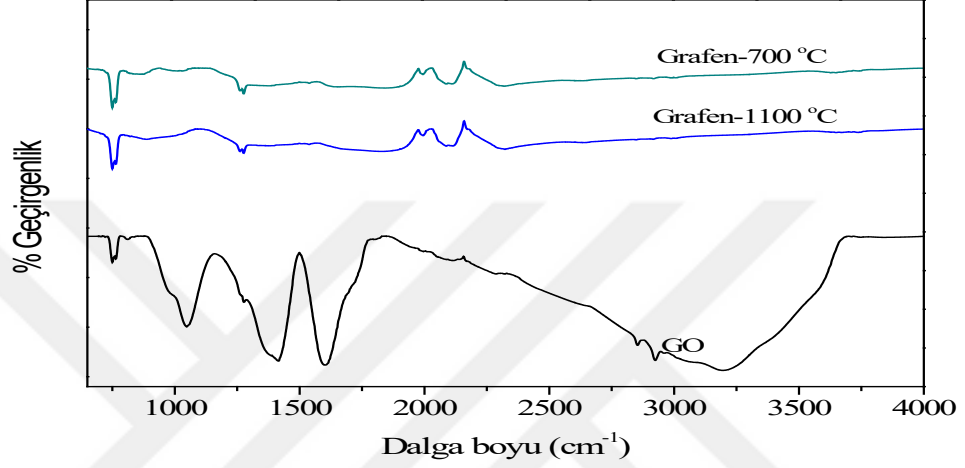
Şekil 4.3.'den görüldüğü gibi 1100 °C da termal olarak indirgenmiş grafen filmler, 700 °C'da elde edilenlere göre daha açık renkte ve 1100 °C'daki grafen filmlerinin yüzeyleri daha rijiddir. Grafen oksit filmlerinde olduğu gibi grafen filmlerde elastiktir ve bükülebilir. Grafen oksit filmin 700 ve 1100 °C'de grafene termal olarak indirgenmesi sonucunda elde edilen grafen filminin cımbızla tutularak bükülme fotoğrafları Şekil 4.4.'de verilmiştir. Şekil 4.4.'den görüldüğü gibi hem grafen oksit hemde 700 ve 1100 °C'da termal olarak indirgenen grafen filmlerinin hepsi elastiktir ve kırılmadan bükülebilir.



Şekil 4.4. Elde edilen grafen oksit filminin ve bu filmin 700 ve 1100 °C Grafene termal olarak indirgenmesi sonucunda elde edilen grafen filmlerinin farklı bükülme açıları ile çekilmiş dijital fotoğrafları

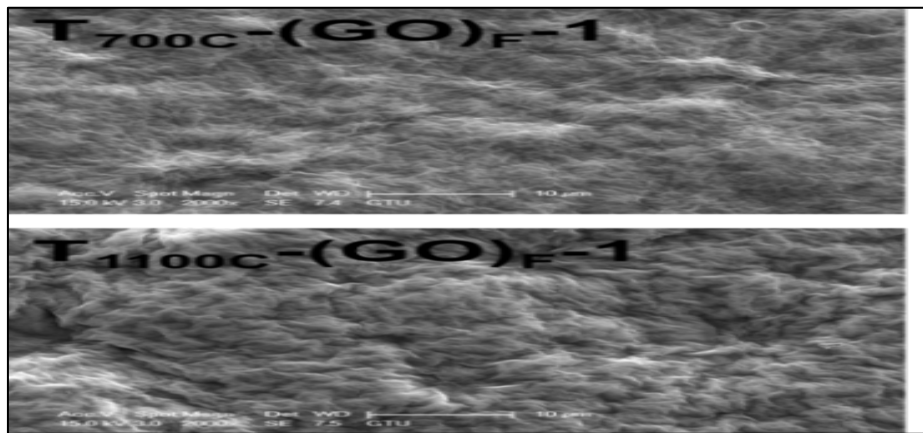
GO ve 700 ve 1000 °C'de termal olarak indirgenmiş grafen malzemelerin fonksiyonel grupları FT-IR spektroskopi analizleri ile incelenmiş ve Şekil 4.5.'de FT-IR spektrumları verilmiştir. GO'in epoksi, hidroksil ve karbonil ve/veya karboksil gruplarından oluştuğu literatürde belirtilmiştir [2]. GO'in FT-IR 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} bölgesindeki pikler okside olmamış C=C bağlarından, 1360-1380 cm^{-1} arasındaki bölgedeki C-O-C titreşim gerilimleri epoksi gruplarından ve 1040-1060 cm^{-1} bölgesinde yer alan C-O titreşim gerilimleri karbonil gruplarının varlığından kaynaklanmaktadır [3].

Şekil 4.5’de GO’in 700 ve 1000 °C’de termal olarak indirgenmiş grafen numunelerinde 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 indirgendiği ve grafene özgü karakteristik piklerin oluştuğu görülmektedir. Yapılan FT-IR spektroskopisi analizleri ile GO’in grafene indirgendiği desteklenmiştir.



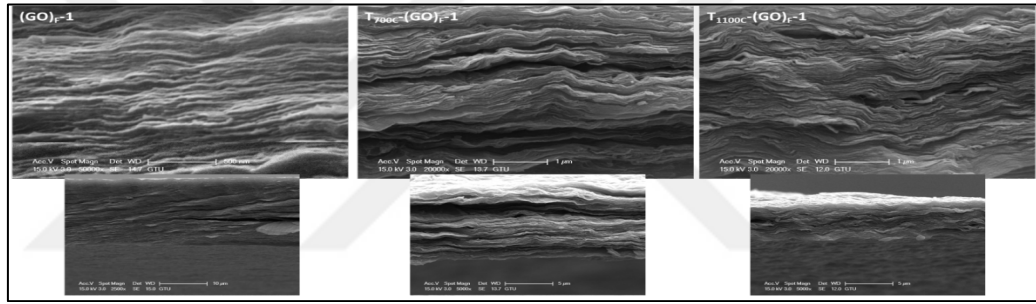
Şekil 4.5. GO ve 700 ve 1000 °C’de termal olarak indirgenmiş grafen malzemelerin FT-IR spektrumları

Şekil 4.6.’den görüldüğü gibi hem 700 hem de 1100 °C’de termal olarak indirgenmiş grafen filmlerinde kalınlık ve sıcaklıktaki artışa bağlı olarak nano boyuttaki pürüzlülükleri artmıştır.



Şekil 4.6. Grafen oksit dispersiyonunun filtrelenmesi sonrasında 700 ve 1100 °C de termal olarak grafene indirgenen grafen filmlerinin SEM (Scanning Electron Microscope) görüntüleri

Şekil 4.6.'de filtrasyon yoluyla hazırlanmış GO ve farklı termal indirgeme sıcaklıklarında elde edilmiş grafen filmlerinin farklı büyütmelelerdeki kesit SEM görüntüleri yer almaktadır. Şekil 4.7.'dan görüldüğü GO ve grafen numunelerin kesitleri tabakalı yapıya sahiptir. GO filmlerinde kalınlık arttıkça tabakalar arası mesafe artmaktadır ve daha heterojen dizimli tabakalar oluşmaktadır. GO filmin termal indirgenmesi sonucunda indirgenme sıcaklığının artması ile (700'den 1100 °C'ye) tabakalanma artmakta ve tabakalar arasındaki mesafe azalmaktadır. Ayrıca GO filmlerinin termal olarak indirgenmesi ile oksijen gruplarının uzaklaşmasından dolayı film kalınlığı azalmaktadır ve bu nedenle, termal indirgeme sıcaklığı arttıkça film kalınlığı azalmaktadır. 1100 °C'de termal olarak indirgenmiş grafen filmlerinde ise GO filmlerine benzer şekilde film kalınlığı arttıkça tabakalar arası boşluklarda artış görülmektedir.

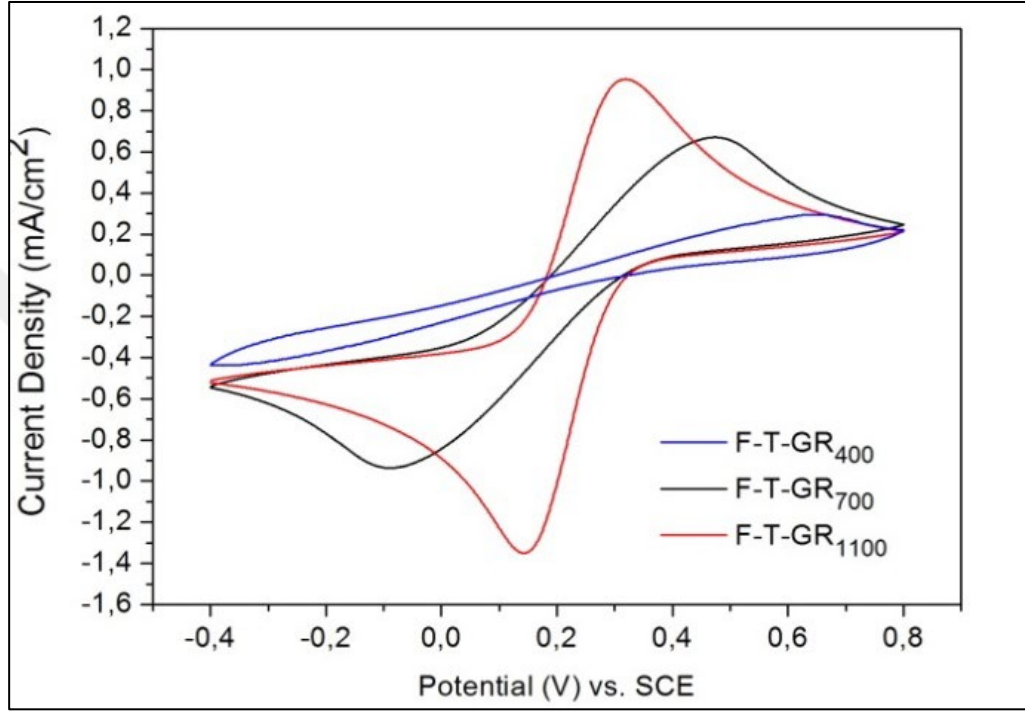


Şekil 4.7. Filtrasyon yoluyla hazırlanmış GO ve farklı termal indirgeme sıcaklıklarında elde edilmiş grafen filmlerinin farklı büyütmelelerdeki kesit SEM görüntüleri

4.3. Üretilen Grafen Filmlerinin Elektrokatalitik Özelliklerinin İncelenmesi

$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-} / [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ redoks çiftinin karbon temelli elektrotların elektrokimyasal katalitik özelliklerinin incelenmesinde önemli olduğu bilinmektedir. Bu nedenle filtrasyon çalışmaları kapsamında elde edilmiş ve 400, 700 ve 1100 °C'de indirgenmiş grafen elektrotların CV sonuçları (Şekil 4.10) $\text{Fe}^{\text{III}}/\text{Fe}^{\text{II}}$ redoks çifti kullanılarak incelenmiştir. Ferro-siyanat sisteminin siklik voltametre sonuçlarında akım pikindeki artış; elektroaktif yüzey alanının arttığını göstermektedir. Filtrasyon ile elde edilen grafen elektrotlar 400, 700 ve 1100 °C'de azot gazı varlığında termal indirgenmeye tabi tutulmuşlardır. Sonuçlardan (Şekil 4.8) çok açık sekildiği görüldüğü gibi indirgenme sıcaklığının artışı ile elde edilmiş elektrotların elektrokimyasal olarak aktif yüzeylerin arttığı görülmektedir.

Bu durumun iki temel nedeni vardır: (I) grafen oksidin fonksiyonel gruplarının iletkenliği azaltması ve elektrokimyasal olarak aktif olmaması ancak sıcaklığın artması ile fonksiyonel grupların azalması ve böylece elektrokimyasal olarak aktif elektrot alanının artması (II) sıcaklıkla indirgenme esnasında grafen oksidin tabakalanma miktarının artması ve bu durumun aktif yüzey alanını arttırmasıdır.



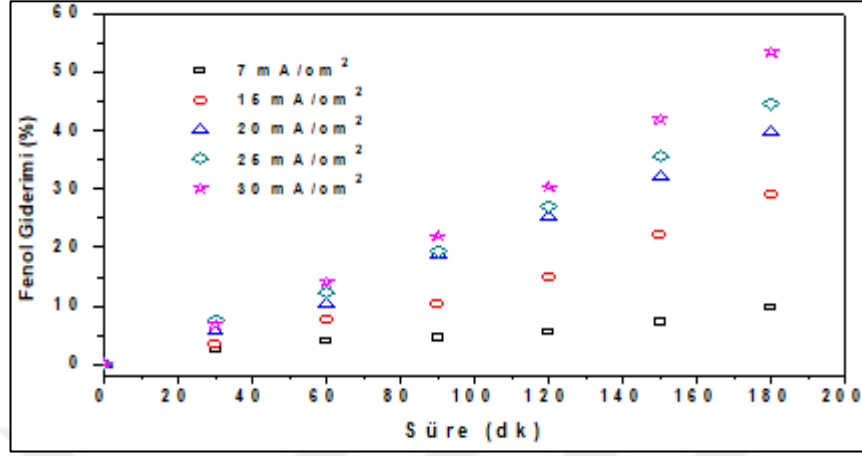
Şekil 4.8. Siklik voltametre sonuçları (60 ml, 10Mm $K_3[Fe(CN)_6]$ + 1,0 M KCl çözeltisi, pH'ı 3, 0,4-0,8V aralığında 10mV/s tarama oranında)

4.4. Grafen Elektrotlarla Model Kirleticilerin Arıtımı

Çalışma kapsamında üretilen grafen elektrot ($3,14 \text{ cm}^2$) katot olarak kullanılmıştır. Anot olarak ise platin levha seçilmiştir. Bu kapsamda akım yoğunluğu, başlangıç pH değerleri ve fenol konsantrasyonlarının giderim verimi üzerine etkileri incelenmiştir. Çalışmalar üç tekrarlı olarak yapılmış ve ortalama değerler raporlanmıştır.

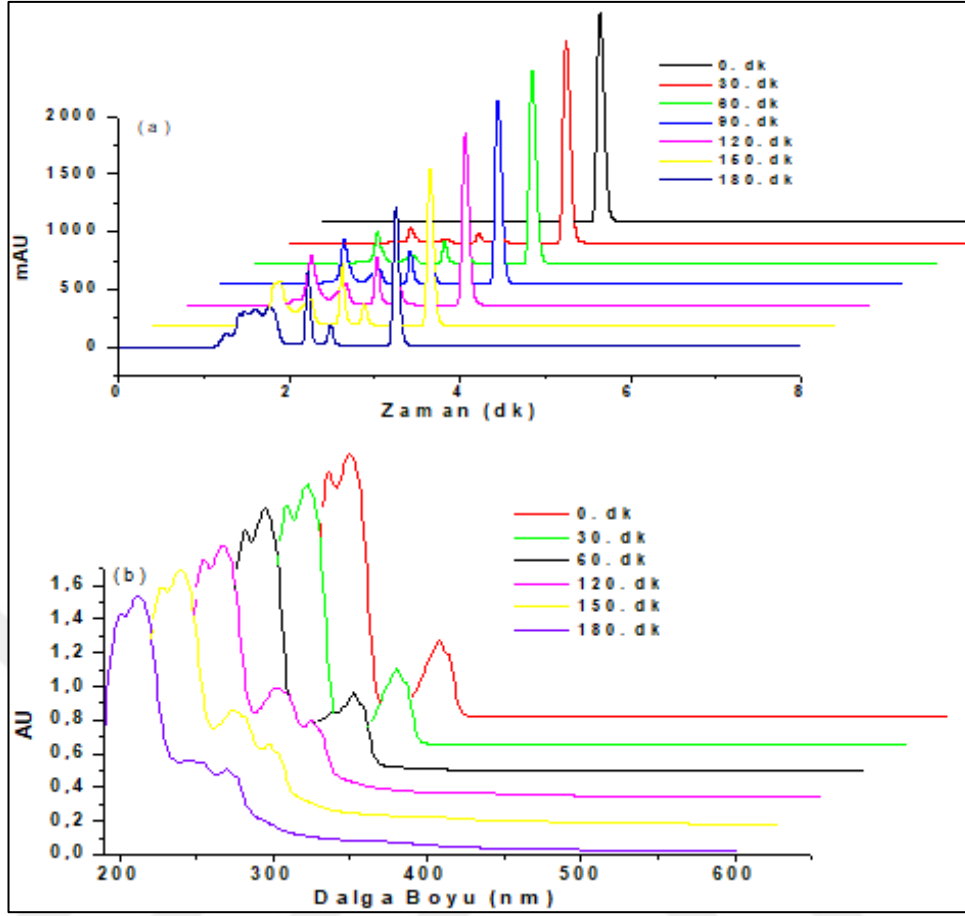
Üretilen grafen elektrot ile 250 ml'lik reaktörde, fenol çözeltisinin orijinal pH değerinde (5,9-6,1), 4 gr/L Na_2SO_4 varlığında 7, 15, 20, 25 ve 30 mA/cm^2 akım yoğunluklarında arıtım çalışmaları gerçekleştirilmiştir. EO çalışmalarından önce fenolün grafen elektrot üzerine adsorpsiyonla tutunum miktarının belirlenmesi için herhangi bir potansiyel uygulanmadan deneme gerçekleştirilmiştir.

Deneme sonunda grafen elektrot üzerinde adsorpsiyonla fenol gideriminin üç saat sonunda $< \%1,5$ olduğu tespit edilmiştir.



Şekil 4.9. 300 mg/L Fenol konsantrasyonunda grafen elektrot ile değişik süre ve akım yoğunluklarında yapılan arıtım denemeleri (pH=5,9-6,1, 4 gr/L Na₂SO₄, 300 mg/L Fenol)

Şekil 4.9'de görüldüğü gibi akım yoğunluğu ve süre arttıkça EO prosesinde fenol giderim verimi artmakta ve 30 mA/cm² akım yoğunluğunda 180. dakikada % 53'lük giderim verimi elde edilmektedir. Bununla beraber EO prosesi başlatılmadan reaktörden alınarak analiz edilen numunenin (0. dakika) HPLC cihazında 3,25'inci dakikada oldukça keskin bir pik verdiği, EO prosesi başlatılarak belirli zaman aralıklarında (30, 60, 90, 120, 150 ve 180) alınan numunelerin ölçümünde ise yeni piklerin oluştuğu, söz konusu piklerin alanının fenole ait pik (3,25 dakikadaki pik) alanı küçülürken artan EO süresi ile doğru orantılı olarak arttığı gözlenmiştir (Şekil 4.10a).



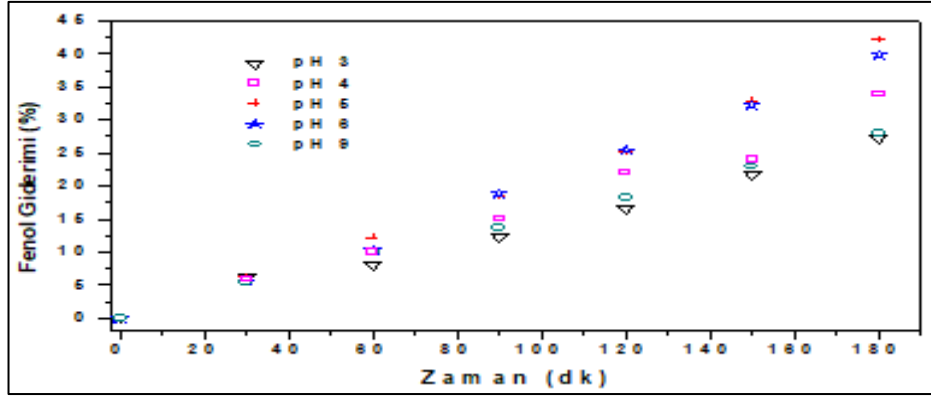
Şekil 4.10. (a) EO prosesi süresince değişik sürelerde alınan numunelerin HPLC ve (b) UV-Vis spektrum sonuçları (pH=5,9-6,1, 4 gr/L Na_2SO_4 , 300 mg/L Fenol)

Ayrıca HPLC’de analiz edilen numunelerin 1/10 oranında seyreltilmesi sonrasında (okunan absorbans değerlerinin 2 AU’yu aşmaması için) UV-Vis spektrofotometrede 600-190 nm arasında spektrumları ultra safsu ile baseline oluşturularak çekilmiştir.

HPLC sonuçlarına paralel olarak UV-Vis spektrumlarında da 0. dakikada elde edilen piklerin şiddetinin düşmesine paralel olarak artan EO sürelerinde yeni piklerin (240-270 nm aralığında) oluştuğu görülmektedir (Şekil 4.10 b).

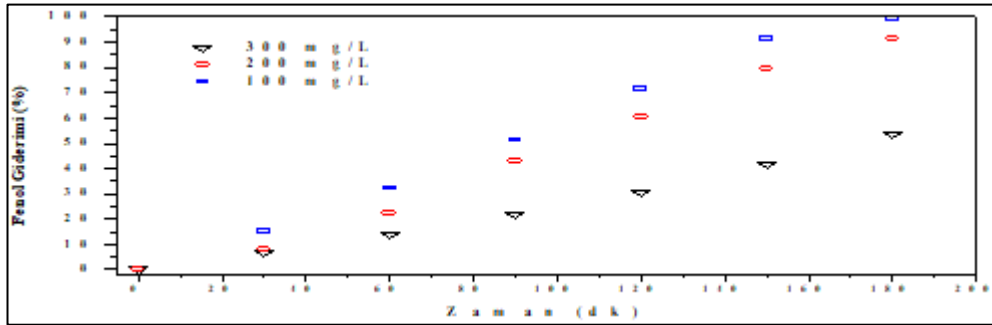
HPLC ve UV-Vis sonuçları fenolün grafen bazlı elektrot kullanılarak yapılan arıtım çalışmaları esnasında ara ürünlerine parçalandığını göstermektedir. Su/atıksu arıtımında pH’ın önemli bir faktör olduğu bilinmektedir.

Bu nedenle orjinal pH’ı 5,9-6,1 aralığında değişen fenol çözeltisinin başlangıç pH değeri değiştirilerek arıtım verimleri üzerine etkisi incelenmiştir.



Şekil 4.11. (a) Farklı başlangıç pH değerlerine sahip fenol çözeltilerinde arıtım verimi (AY: 20 mA/cm², 4gr/L Na₂SO₄, 300 mg/L Fenol)

Değişik başlangıç pH'larının arıtım verim üzerine etkisi incelendiğinde pH 5'te en yüksek arıtım veriminin (%42) elde edildiği görülmektedir. Bu nedenle bundan sonraki deneysel çalışmalar en yüksek arıtım veriminin sağlandığı pH 5 ve 30 mA/cm² şartlarında gerçekleştirilmiştir. Su/atıksu içerisinde bulunan kirletici miktarı ile elektrotların performansı arasında direkt bir ilişki söz konusudur. Bu ilişki genelde kirletici miktarlarının artmasına paralel olarak arıtım veriminin düşmesi şeklinde gerçekleşmektedir. Çalışma kapsamında elde edilen fenol konsantrasyonunun arıtım verimi üzerine etkileri Şekil 4.12'de gösterilmiştir. Çalışma sonuçlarında 300, 200 ve 100 mg/L fenol konsantrasyonlarında 180. dakika sonunda sırasıyla % 53,6, % 91 ve % 99,9 giderim verimleri elde edilmiştir.



Şekil 4.12. Farklı fenol konsantrasyonlarının arıtım verimi üzerine etkisi (AY: 30 mA/cm², 4gr/L Na₂SO₄, pH=5)

KAYNAKLAR

- [1] Anglada A., Urtiaga A., Ortiz I., Contributions Of Electrochemical Oxidation To Waste-water Treatment: Fundamentals And Review Of Applications, *Journal of Chemical Technology And Biotechnology*, 2009, **84**(12), 1747–1755.
- [2] Fil B. A., Antep Fıstığı İşleme Atıksularının Elektrokoksiasyon Yöntemiyle Arıtılması, Doktora Tezi, Atatürk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum, 2014, 10050202.
- [3] Nidheesh. V. P., Gandhimathi. R. Trends In Electro – Fenton Process For Water and Wastewater Treatment: An Overview., *Desalination*, 2012, **299**(1), 1-15.
- [4] Dios. M. Dios. d. F. Iglesias. O. Pazos. M. Sanroman.A.M., Application Of Electro – Fenton Technology To Remediation of polluted effluent By Self – Sustaining Process., *The Scientific World Journals*, 2014, **2014**(1), 1-8.
- [5] Rahmani.R.A., Hossieni. E., Poormohammadi. A., Removal of Cr(VI) From Aqueous Solution Using Electro – Fenton Process., *Environmental Process*, 2015, **2**(2), 419-428.
- [6] Jiang. L., Mao. X., Degradation of Phenol – Containing Wastewater Using An Improved Electro – Fenton Process., *International Journal Electrochemical Science*, 2012, **7**(5), 140-147.
- [7] Un T., Topal U., Oduncu S., Ogutveren E., Treatment Of Tissue Paper Wastewater: Application Of Electro – Fenton Method., *International Journal Of Environmental Science and Development*., 2015, **6**(6), 415-418.
- [8] Mandal T., Dasgupta D., Mandal S., Datta S., Treatment Of Leather industry Wastewater By Aerobic Biological And Fenton Oxidation process, *Journals of Hazardous Materials*, 2010, **180**(3), 204-211.
- [9] Wang T. C., Hu L. J., Chou L. W., Kuo. M. Y., Removal Of Colour From Real Dyeing Wastewater by Electro – Fenton Technology Using Three – Dimensional Graphite Cathode., *Journal of Hazardous Material*, 2008, **152**(2), 601-606.
- [10] Panizza M., Mehmet. A., Degradation Of Alizarin Red By Electro – Fenton Process Using Graphite – Felt Cathode., *Electrochimica Acta*, 2011, **56**(20), 7084-7087.

- [11] Brillas E., Mur E., Sauleda R., Sanchez L., Peral J., Domenech X., Casado J., Aniline Mineralization By AOP's: Anodic Oxidation, Photocatalysis, Electro – Fenton And Photoelectron–Fenton Processes, *Applied Catalysis B: Environmental*, 1998, **16**(1), 31-42.
- [12] Ting P. W., Lu C. M., Huang H. Y., Kinetics Of 2,6 – Dimethylaniline Degradation By Electro – Fenton Process, *Journals of Hazardous Materials*, 2009, **161**(3), 1484-1490.
- [13] Geim A. K., Novoselov K., The Rise Of Graphane, *Nature Materials*, 2007, **6**(1), 183-191.
- [14] 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.
- [15] Chen, X., Chen, X., Zhang, F., Yang, Z., Huang, S., One-pot Hydrothermal Synthesis Of Reduced Graphene Oxide/Carbon Nanotube/a-Ni(OH)₂ Composites For High Performance Electrochemical Supercapacitor, *Journal Of Power Sources*, 2013, **243**(2), 555-561.
- [16] Du X., Skachko I., Barker A., Andrei E., Approaching Ballistic Transport In Suspended Graphene , *Nature Nanotechnology*, 2008, **3**(1), 491-495.
- [17] Choi W., Lee J. W., *Graphene Synthesis and Applications*, 1st ed., CRC Press, USA, 2012.
- [18] Zhu Y., Murali S., Cai W., Li X., Suk JW., Potts JR., Ruoff RS., Graphene and Graphene Oxide: Synthesis, Properties, And Applications, *Advanced Materials*, 2010, **22**(46), 3906-3924.
- [19] Novoselov K.S., Geim A.K., Jiang D., Morozov V., Zhang Y., Dubonos S., Grigorieva I.V., Firsov A.A., Electric Field Effect In Atomically Thin Carbon Films, *Science*, 2004, **306**(5696), 666-669.
- [20] Li Y., Tang L., Li J., Preparation and Electrochemical performance for Methanol Oxidation Of Pt/graphene Nanocomposites, *Electrochemistry Communications*, 2009, **11**(4), 846-849.
- [21] Zhang J., Yang H., Shen G., Cheng P., Zhang J., Guo S., Reduction Of Graphene Oxide Via L-ascorbic Acid, *Chemistry Communications*, 2010, **46**(7), 1112-1114.
- [22] 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**(10), 1141-1146.

- [23] Sirés I., Brillas E., Oturan M. A., Rodrigo M. A., Panizza M., Electrochemical Advanced Oxidation Processes: Today And Tomorrow. A Review. *Environmental Science and Pollution Research*, 2014, **21**(14), 8336-8367.
- [24] 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**(2), 1003-1011.
- [25] Tung V. C., Allen M. J., Yang Y., Kaner R. B., High-Throughput Solution Processing Of Large-Scale Graphene, *Nature Nanotechnology*, 2009, **4**(2), 25-29.
- [26] Yazıcı M., Tiyek İ., Ersoy M. S., Alma M. H., Dönmez U., Yıldırım B., Salan T., Karataş Ş., Uruş S., Karteri İ., Yıldız K., Modifiye Hummers Yöntemiyle Grafen Oksit (GO) Sentezi Ve Karakterizasyonu, *Gazi University Journal Of Science*, 2016, **4**(2), 613-623.
- [27] Tiyek İ., Dönmez U., Yıldırım B., Alma M. H., Ersoy M. S., Karataş Ş., Yazıcı M., Kimyasal Yöntem İle İndirgenmiş Grafen Oksit Sentezi Ve Karakterizasyonu, *SAÜ Fen Bilimleri Dergisi*, 2016, **20**(2), 349-357.
- [28] Dursun D., Özkul S., Yüksel R., Ünalın H. E., Su Arıtımı İçin Etkili Bir Yöntem Olarak Kapasitif Deiyonizasyon Teknolojisinin Geliştirilmesi, *Dokuz Eylül Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Fen Ve Mühendislik Dergisi*, 2017, **19**(56), 633-643.
- [29] Xu X., Chen J., Zhang G., Song Y., Yang F., Homogeneous Electro-Fenton Oxidative Degradation of Reactive Brilliant Blue Using A Graphene Doped Gas-Diffusion Cathode, *International Journal Of Electrochemical Science*, 2014, **9**(2), 569 – 579.
- [30] 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**(12), 75-83.
- [31] Le T. H. X., 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**(2), 1003-1011.
- [32] Umukoro E. H., Peleyeju M. G., Ngilaab J. C., Arotiba O. A., Photoelectrochemical Degradation Of Orange II Dye In Wastewater At A silver-zinc Oxide/Reduced Graphene Oxide Nanocomposite Photoanode , *RSC Advances*, 2016, **58**(6), 52868-52877.
- [33] Liu T., Wang K., Song S., Brouzgou A., Tsiakaras P., Wang Y., New Electro-Fenton Gas Diffusion Cathode Based On Nitrogen-doped Graphene@Carbon Nanotube Composite Materials, *Electrochimica Acta*, 2016, **194**(2), 228-238.

- [34] 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*, 2016, **214**(1), 217-230.
- [35] Wang F., Qi W., Liu S., Wang L., Bian Z., Electrolysis Conditions Optimization Of 4-Chlorophenol Degradation With Pd/graphene Gas Diffusion Electrode By Response Surface Methodology, *International Journal Of Electrochemical Science*, 2016, **11**(2), 1172 – 1183.



KİŞİSEL YAYIN VE ESERLER

- [1] Gengec E., Kobya M., **Durmus B.**, Treatment of Acid Orange 7 Dye By Electro-Fenton: Optimization Through Response Surface Methodology, *Frontiers International Conference On Wastewater Treatment*, Budapest - Hungary, 03-07 May 2017.
- [2] Gengec E., Anac M., **Durmus B.**, Kobya M., Electrooxidation Of Cardboard Plant Wastewater By Ti/Ru-Ir-Sn And Ti/Ru-Ir Electrodes, *International Conference On Civil And Environmental Engineering*, Cesme - Turkey, 24-27 April 2018.



ÖZGEÇMİŞ

Burak Durmuş 28 Şubat 1992’de Kocaeli’nde doğdu. İlk, orta ve lise öğrenimini Kocaeli’nde tamamladı. 2010 yılında girdiği Kocaeli Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Çevre Mühendisliği Bölümü’nden 2015 yılında Çevre Mühendisi olarak mezun oldu. 2016 yılında Kocaeli Üniversitesi Çevre Mühendisliği programında yüksek lisans öğrenimine ve 2018 yılında Kocaeli Üniversitesi İş Sağlığı ve Güvenliği programında yüksek lisans öğrenimine başladı.

